

# THÈSE DE DOCTORAT de l'ENPC et de l'ÉTS

## OPTIMISATION DE MORTIERS D'IMPRESSION 3D À FAIBLE IMPACT ENVIRONNEMENTAL

École doctorale N°531 SIE

Science des matériaux

Thèse préparée au sein du laboratoire Navier (UMR 8205) et du département de génie de la construction de l'ÉTS

Dépôt le 05/08/2025, par  
**Willy JIN**

Composition du jury :

Alexandre, PIERRE

*Rapporteur*

Maître de conférences, CY Cergy Paris Université

Nordine, LEKLOU

*Rapporteur*

Professeur, Nantes Université

Sébastien, RÉMOND

*Président du jury*

Professeur, Université d'Orléans

Lucas, HOF

*Examineur*

Professeur associé, ÉTS, Université du Québec

Ahmed, LOUKILI

*Examineur*

Professeur, École Centrale de Nantes

Claudiane, OUELLET-PLAMONDON

*Co-directrice de thèse*

Professeure, ÉTS, Université du Québec

Jean-François, CARON

*Co-directeur de thèse*

Professeur, ENPC, Laboratoire Navier

Charlotte, ROUX

*Co-encadrante*

Chargée de recherche, École des Mines Paris – PSL

Nicolas, DUCOULOMBIER

*Invité*

Spécialiste R&D, XtreeE

---



# RÉSUMÉ

La crise climatique impose à toute la chaîne de valeur du secteur de la construction d'entamer une transition vers des pratiques plus vertueuses. Ce projet de recherche doctoral s'inscrit dans un mouvement nécessaire d'industrialisation du domaine de la construction, qui doit s'accompagner d'une baisse de son impact environnemental. L'impression 3D de mortier par extrusion se développe de manière spectaculaire dans les milieux académiques et industriels, dévoilant des avancées remarquables au niveau du procédé. En parallèle, peu de stratégies existent pour la formulation de matériaux adaptés à ces systèmes exigeants du point de vue rhéologique, notamment concernant des liants alternatifs. Pourtant, une des pistes les plus accessibles pour une décarbonation significative ( $> 30\%$ ) de l'impression 3D est l'optimisation des constituants et dosages de mortiers, maximisant ainsi la résistance par unité de volume de ciment, principale contributeur des émissions de gaz à effet de serre dans les mortiers. Dans ce contexte, des méthodologies de formulation spécifiques à l'impression 3D doivent être explorées sous le prisme de la performance environnementale. Ainsi, cette thèse propose deux solutions d'optimisation de mortiers à très faible teneur en ciment, pour la réduction des impacts environnementaux. La première approche permet d'associer un calcul d'analyse de cycle de vie contextualisé et la capacité de prédiction des réseaux de neurones artificiels pour l'optimisation multi-objectifs d'un mortier contenant trois types d'ajouts cimentaires. La deuxième approche exploite un modèle physique d'empilement granulaire pour faciliter la formulation de mortiers de type LC3 destinés à être accélérés. Une analyse critique sur la contribution pouzzolanique de l'argile calcinée à la microstructure, par rapport à son effet délétère sur la compacité globale est émise pour plusieurs gammes d'application. Finalement, ce travail contribue à confirmer le potentiel encore peu exploré des liants ternaires et quaternaires pour l'impression 3D bas-carbone.

# ABSTRACT

Climate change is compelling the entire construction industry to adopt more sustainable practices. This thesis contributes to the ongoing industrialization of the sector, which must be concurrent with a reduction in its environmental footprint. Extrusion-based 3D printing is rapidly advancing in both academic and industrial fields, showcasing significant technical progress throughout the process. However, mix design strategies for materials that meet the rheological requirements of these systems are still lacking, particularly when it comes to alternative binders. Yet, one of the most promising avenues for achieving substantial decarbonization (over 30%) in 3D printing lies in optimizing mortar constituents and proportions, thus maximizing strength per unit volume of cement, known to be the primary contributor to greenhouse gas emissions in mortars. In this context, mix design procedures tailored specifically to 3D printing must be explored, with a strong emphasis on environmental performance. This thesis introduces two optimization strategies for mortars with very low cement content. The first approach associates a contextualized life cycle assessment model with the prediction abilities of artificial neural networks for the multi-objective optimization of a mortar containing three types of supplementary cementitious materials. The second approach utilizes a granular packing model to guide the design of LC3-type mortars, destined for acceleration with aluminium sulfates. This provides a critical analysis of the pozzolanic contribution of calcined clay in regard to its negative effect on overall packing density across various application ranges. Finally, this research highlights the largely unexplored potential of ternary and quaternary binders for sustainable 3D printing.

# REMERCIEMENTS

Je souhaite remercier chaleureusement toutes les personnes qui ont contribué à ce que les travaux et la soutenance de cette thèse se passent dans les meilleures conditions. Aussi, je souhaite exprimer ma gratitude envers le modèle social français, qui m'a permis de faire des études gratuitement.

Merci aux membres du jury d'avoir pris le temps de lire mon manuscrit, et en particulier à Alexandre Pierre et Nordine Leklou, pour leurs rapports détaillés et enrichissants, qui m'ont permis de préparer au mieux la soutenance.

Merci à Claudiane et Jean-François pour leur confiance, leurs encouragements et pour les innombrables visioconférences de ces dernières années. C'est assurément une tâche à part entière de garder le lien à distance, merci à toi, Jean-François, d'avoir fait l'effort dans les moments importants. Merci également à Charlotte, sans qui j'aurais mis un temps fou à rédiger mes travaux sur l'ACV et à Adélaïde pour son soutien toujours volontaire et désintéressé. Merci à Mauricio, pour son aide précieuse et son professionnalisme. À Richard et Hocine aussi, d'être autant disponibles malgré le nombre d'étudiants à accompagner. Merci aussi à Marie et Marine qui ne sont pas en reste vis-à-vis du volume d'élèves à gérer.

Bien sûr, je voudrais remercier les camarades de l'ÉTS, qui m'ont tant appris avec toutes ces discussions rhéologie, compacité, robot et "tu bouffes quoi toi?". Malo, bien plus qu'un tech, et Victor, l'encyclopédie des matériaux de construction multifonctionnels durables, vous m'avez évité pas mal d'ennuis (dans tous les sens du terme) durant ces deux années. Merci aussi à Vasilis, pour tes travaux et tes conseils, ainsi qu'à Silvia, Élodie et Johnson pour leur implication, je l'espère de bon gré, dans mes manips qui n'en finissent pas. Un grand merci à l'équipe MSA, des débuts comme de la fin, pour l'accueil sensationnel. La team béton, Léo et Victor, l'équipe ultra-trail, Sarah, Hugo et Chloé (la prochaine fois, c'est sûr), les anciens, Julien, Alma, Pierre(s), Nicolas, Thibault (tu as ta place ici), et tous les autres. Merci à Romane, heureusement que tu étais là avant, pendant et après la soutenance.

Merci à mes chers amis et amies, en France et au Québec, qui ont fourni un équilibre certain à ce projet épineux, avec une petite pensée particulière pour Anaïs, Arthur, Maud, Séverine, Eugénie, Eliot et toutes les équipes de volley et de musique. Merci à Maryse, pour sa générosité et à

---

tous les Jin, de l'est comme de l'ouest, qui seront toujours là pour moi. Mes parents, qui me soutiennent toujours malgré les difficultés, ma tata qui s'occupe de moi comme d'un fils, Sophie, qui a eu le culot de soutenir sa thèse un mois avant moi, Davy et Victor, les ancres et Tony, qui m'impressionnera toujours par sa passion pour la science. Enfin, merci à ma petite Juliette, qui a rendu possible ce périple, et qui me pousse chaque jour à sortir et profiter de la vie.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>Résumé</b>	<b>3</b>
<b>Remerciements</b>	<b>5</b>
<b>1 Introduction générale</b>	<b>10</b>
1.1 Généralités . . . . .	10
1.2 Vers un nouveau mode de construction digitale : l'impression 3D . . . . .	13
1.3 Énoncé des problématiques . . . . .	20
1.4 Objectifs et déroulé du manuscrit . . . . .	21
<b>2 Mortiers d'impression 3D : Physique, diversité et impacts</b>	<b>24</b>
2.1 Potentiel environnemental de l'impression 3D . . . . .	24
2.1.1 Efficacité du procédé . . . . .	25
2.1.2 Potentiel d'économie de matière . . . . .	27
2.2 Comportement spécifique à l'impression 3D . . . . .	30
2.2.1 Généralités . . . . .	30
2.2.2 Propriétés de cisaillement et leviers de formulation . . . . .	31
2.2.3 Moyens de caractérisation des matériaux d'impression 3D . . . . .	44
2.3 L'ACV pour l'impression 3D . . . . .	46
2.4 Les alternatives au ciment Portland . . . . .	50
2.4.1 Phases liantes alternatives . . . . .	51
2.4.2 Solutions de substitution significative . . . . .	54
2.4.3 Zoom sur le ciment calcaire argile calcinée (LC3 pour <i>Limestone Calcined Clay Cement</i> ) . . . . .	58
2.5 Conclusions et discussions . . . . .	64
2.6 Résumé et question de recherche . . . . .	65
<b>3 Vers la formulation de mélanges non-standards</b>	<b>67</b>
3.1 Méthodologies de formulation communes . . . . .	69
3.1.1 Méthodes prescriptives et essai-erreur . . . . .	70
3.1.2 Surface de réponse avec régressions linéaires et non-linéaires . . . . .	71
3.1.3 Modèles d'interactions physicochimiques et optimisation de la compacité . . . . .	73
3.1.4 Zoom sur l'apprentissage machine . . . . .	76

3.2	L'optimisation multi-objectifs : un outil prometteur pour l'imprimabilité . . . . .	79
3.2.1	Formulation du problème . . . . .	79
3.2.2	Algorithmes stochastiques multi-objectifs pour la formulation . . . . .	81
3.3	Conclusions . . . . .	85
3.4	Résumé et question de recherche . . . . .	86
<b>4</b>	<b>Couplage des outils d'ACV et de réseaux de neurones pour l'optimisation multi-objectifs</b>	<b>87</b>
4.1	Introduction . . . . .	87
4.2	Matériaux . . . . .	88
4.3	Méthodologie générale et besoins de l'étude . . . . .	91
4.3.1	Approche d'optimisation ajustée . . . . .	93
4.3.2	Réponses aux besoins en quatre phases . . . . .	94
4.4	Phase 1 : Imprimabilité et formulation essai-erreur . . . . .	96
4.4.1	Méthodes . . . . .	96
4.4.2	Définition des seuils d'imprimabilité et identification d'une zone d'optimi- sation . . . . .	105
4.4.3	Conclusions . . . . .	110
4.5	Phase 2 : Analyse de cycle de vie d'un mortier quaternaire destiné à l'impression 3D	110
4.5.1	Introduction . . . . .	110
4.5.2	Objectifs et cadre de l'étude . . . . .	111
4.5.3	Matériaux : Hypothèses et modélisation . . . . .	113
4.5.4	Outils et méthodes de calcul d'impacts . . . . .	114
4.5.5	Résultats . . . . .	117
4.5.6	Analyse et discussions . . . . .	123
4.5.7	Conclusions et suite de l'étude . . . . .	130
4.6	Phase 3 : Base de données et apprentissage machine . . . . .	131
4.6.1	Collecte des données et premières conclusions . . . . .	131
4.6.2	Protocole d'apprentissage . . . . .	136
4.6.3	Conclusion et suite de l'étude . . . . .	137
4.7	Phase 4 : Minimisation de l'impact carbone pour des mélanges quaternaires impri- mables . . . . .	138
4.7.1	Résultats : Minimisation de l'impact carbone sans considération mécanique	139
4.7.2	Résultats : Minimisation de l'impact carbone pour un mélange de 40 MPa .	143
4.7.3	Analyse des résultats : Qualité des prédictions et convergence . . . . .	145
4.8	Discussions . . . . .	148
4.8.1	Entraînement des NN . . . . .	148
4.8.2	Réduction de la charge expérimentale . . . . .	148
4.8.3	Minimisation du score de changement climatique . . . . .	149
4.8.4	Comparaison avec la littérature . . . . .	149
4.8.5	Interactions des variables indépendantes . . . . .	151
4.8.6	Rôle spécifique de l'argile calcinée . . . . .	153
4.8.7	Limitations de l'approche . . . . .	154

4.9	Conclusion et perspectives . . . . .	155
<b>5</b>	<b>Intégration du métakaolin dans le <i>Compressible Interaction Packing Model</i> : Détermination d'un optimum d'éco-efficacité</b>	<b>156</b>
5.1	Introduction . . . . .	156
5.1.1	Motivations de l'étude . . . . .	156
5.1.2	Définition et lien avec l'imprimabilité . . . . .	157
5.2	Méthodologie . . . . .	158
5.2.1	Historique et théorie . . . . .	158
5.2.2	Intégration d'argile calcinée . . . . .	160
5.2.3	Objectif et méthodologie . . . . .	162
5.3	Matériaux . . . . .	163
5.4	Méthodes de caractérisation . . . . .	164
5.4.1	Paramètres du modèle CIPM . . . . .	164
5.4.2	Caractérisation sur mortier . . . . .	170
5.5	Résultats de la caractérisation . . . . .	171
5.5.1	Granulométrie . . . . .	171
5.5.2	Taux de saturation des poudres . . . . .	172
5.5.3	Compacités des poudres à saturation en SP . . . . .	176
5.5.4	Compacité du sable . . . . .	178
5.5.5	Résumé de la caractérisation et discussions . . . . .	178
5.6	Calibration du CIPM . . . . .	179
5.6.1	Mesures de compacité sur mortiers . . . . .	180
5.6.2	Calibration des indices de compaction . . . . .	183
5.6.3	Analyse de l'intervalle correspondant à l'état de pâte . . . . .	184
5.6.4	Effet de l'argile calcinée . . . . .	185
5.6.5	Tendance d'éco-efficacité . . . . .	187
5.7	Détermination d'un optimum d'éco-efficacité . . . . .	187
5.7.1	Ajout des scores de changement climatique . . . . .	187
5.7.2	Résistances en compression et éco-efficacité . . . . .	189
5.7.3	Démonstration d'impression et complément de caractérisation . . . . .	194
5.8	Conclusion . . . . .	197
<b>6</b>	<b>Conclusion générale</b>	<b>199</b>
	<b>Perspectives</b>	<b>206</b>
<b>7</b>	<b>Annexe A : Installation d'impression 3D</b>	<b>208</b>
7.1	Illustration du matériel disponible à l'ÉTS pour la définition des critères d'imprimabilité (chapitre 4) . . . . .	208
7.2	Équipement du laboratoire Navier relatif au chapitre 4 . . . . .	211

# CHAPITRE 1

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

### 1.1 GÉNÉRALITÉS

Le secteur de la construction représente en 2018 35% de l'énergie finale consommée et 40% des émissions de gaz à effet de serre (GES) dans l'Union Européenne. Pour ce qui est de la seule production du ciment Portland, la production mondiale augmente de 9% par an [9] et représente jusqu'à 7% des émissions de gaz à effet de serre [182]. En France, le secteur de la construction correspond à 16% des émissions de CO<sub>2</sub>. Parallèlement, la construction reste l'un des secteurs économiques les plus importants avec plus de 9% du PIB de l'Union Européenne et 18 millions d'emplois directs [66]. Au Québec, ce secteur représente 12.2% du PIB en 2019 en termes d'investissements [253].

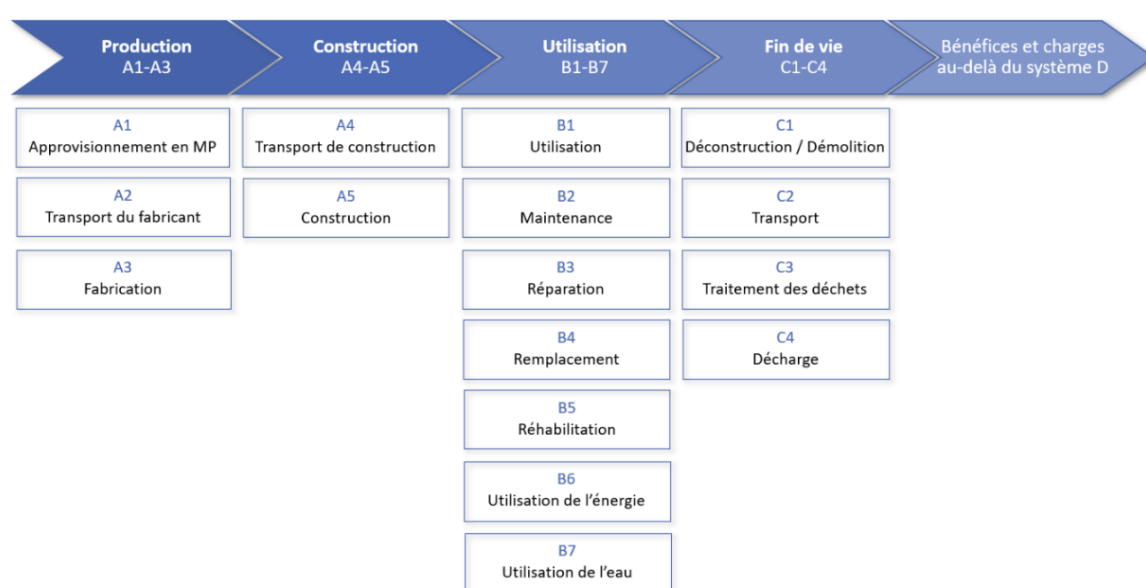
L'objectif pour la France et le Québec est d'atteindre la carboneutralité en 2050 dans le cadre de la campagne Objectif zéro des Nations Unies, espérant ainsi limiter le réchauffement global à 1.5°C [223]. Ce plan a pour but de limiter le réchauffement climatique, et par la même occasion tous ces effets sur la biodiversité et les écosystèmes terrestre, aquatique et marin, mais également de contrôler les coûts économiques et sociaux qui y sont largement associés [260]. Dans le contexte du secteur de la construction, un tel objectif paraît difficilement atteignable étant donné la nature des travaux du domaine de la construction, des infrastructures et du génie civil en général. Cette nature forcément anthropocentrique nécessite de prélever, transformer et mettre en œuvre des matières premières naturelles, usant de procédés à fort intensité énergétique. En prenant en compte les projections de croissance des Nations Unies qui estiment une population mondiale de l'ordre de 8.8 à 9.9 milliards d'individus en 2050 [64], la perspective d'atteindre la neutralité carbone nécessite une rupture avec les procédés traditionnels.

Les objectifs de réduction des impacts environnementaux nécessitent d'optimiser les moyens et procédés à chaque étape du cycle de vie d'une structure. Ce dernier inclut l'extraction des matières premières et leur transformation, la conception, la mise en œuvre, le transport, la phase d'utilisation, la maintenance ainsi que la démolition et la fin de vie (réemploi, réutilisation, recyclage et élimination). Le cadre de travail de cette quantification nécessaire des impacts est l'analyse de cycle de vie (ACV), qui représente une aide à la décision multi-critères et multi-étapes



ayant pour objectif de privilégier les matériaux et procédés les plus vertueux. L'ACV est une méthode qui permet d'évaluer et quantifier l'impact environnemental d'un produit, service ou système pendant l'ensemble de son cycle de vie. Cet impact environnemental est associé à une fonction particulière et permet notamment la comparaison entre plusieurs produits, services ou systèmes ayant la même fonction. L'étude de toutes les étapes du cycle de vie se base sur la collecte d'informations sur tous les flux entrants et sortants depuis l'extraction des matières premières, énergétiques et non-énergétiques, au traitement des déchets. Ces flux sont quantifiés à chaque étape du cycle et influent sur des indicateurs d'impacts potentiels. Les normes internationales ISO 14040 et ISO 14044 favorisent une formalisation de la méthodologie et ont démocratisé son usage [106].

Finalement, le cycle de vie d'une structure peut être représenté par les phases A1 à C4, illustrées sur la figure 1.1. Dans le contexte de cette thèse, les phases A1 à A3, qui sont relatives aux matériaux de construction, nous intéressent particulièrement. Nous verrons dans ce chapitre le fonctionnement général de l'impression 3D béton, le potentiel que ce procédé représente pour la construction durable et les problématiques qu'impliquent chacune de ses composantes d'un point de vue environnemental.

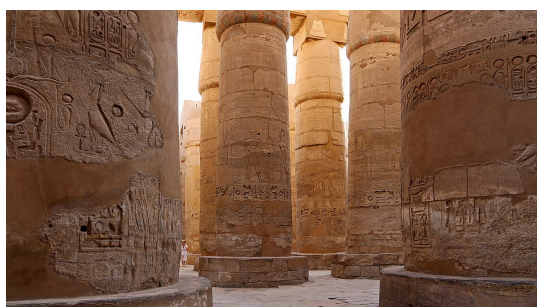


**Figure 1.1** | Cycle de vie d'une structure ou infrastructure, de l'extraction des matières premières (MP) à la fin de vie [164]

En évaluant les pistes prometteuses en matière de progression vers la carboneutralité, nous voyons que la nature du secteur de la construction nécessite de mobiliser des économies de matières et d'énergie à chaque étape du processus. Cela passe inévitablement par une évolution de la conception vers une architecture centrée sur la performance énergétique et la frugalité structurelle [181]. Ainsi, une palette de nouvelles méthodes constructives permettent de tirer le meilleur parti de ces nouvelles considérations environnementales, encore que le bénéfice que procure ces procédés sont nécessairement à évaluer projet par projet, sachant que la pertinence des techniques digitales tend à augmenter drastiquement avec la complexité de la mise en œuvre

[5].

Parmi ces modes constructifs, le plus répandu est celui qui met en forme des mortiers. Depuis l'année 3000 avant Jésus-Christ, les Égyptiens, les Chinois et les Mayas construisent à partir de chaux servant de liant à maçonner, de stabilisateur pour des sols ou bien pour composer des blocs de calcaire ré-agglomérés (figures 1.2a et 1.2b) [324, 339].



**a.** Temple de Karnak, Luxor - Photographie *Banja-Frans Mulder*



**b.** Grande muraille de Chine (utilisation de chaux pour la restauration durant la dynastie Ming) - <https://theconstructor.org/case-study/the-great-wall-of-china-construction/79208/>

**Figure 1.2** | Exemples de constructions antiques usant de chaux hydraulique

La grande innovation pour ce type de construction a été l'invention du ciment Portland par Louis Vicat en 1818. Son amélioration par Joseph Aspdin en 1824, l'accélération de son industrialisation dans la seconde moitié du XIX<sup>ème</sup> siècle et l'invention du béton armé en 1852 par François Coignet, ont permis l'aboutissement de la technologie mais depuis les méthodes de mise en œuvre ont peu évolué. La transformation du secteur de la construction doit s'inspirer maintenant des autres industries dont la productivité a augmenté de manière exponentielle depuis l'introduction des principes de l'industrie 4.0. Ces technologies reposent sur la gestion de données pour supporter la prise de décision en temps réel, mais aussi sur l'automatisation des tâches, la modélisation ou la mise en place de l'intelligence artificielle. La fabrication additive est l'un des procédés nouveaux apparus dans l'industrie, initié dans les années 1980 et consistant à créer des pièces volumiques par ajout de matière couche par couche. Avec le développement de l'automatisation, de la modélisation 3D et des systèmes de contrôle-commande, la fabrication additive connaît un rapide essor, notamment pour le prototypage mais aussi dans la production de pièces de petites séries ou de formes complexes. Les matériaux applicables à cette technologie, initialement des polymères, sont maintenant nombreux : plastiques, céramiques, métaux. Récemment, l'impression 3D a fait son entrée dans le domaine de la construction, exploitant les propriétés rhéologiques et physicochimiques des matériaux cimentaires [180].

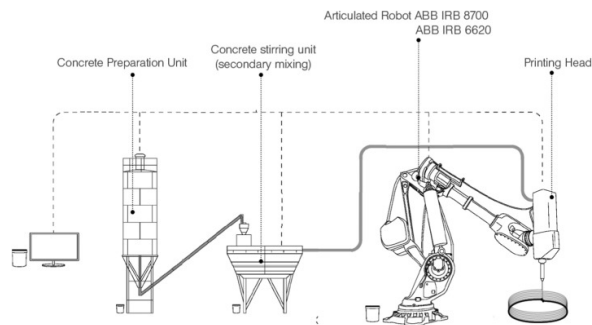
## 1.2 VERS UN NOUVEAU MODE DE CONSTRUCTION DIGITALE : L'IMPRES- SION 3D

La technologie qui nous intéresse est le robocasting [42] qui consiste à déposer un filament continu de béton extrudé à travers une buse suivant un parcours modélisé à l'avance. Cette méthode est plus communément désignée par impression 3D béton. Selon *Mordor Intelligence*, ce secteur devrait enregistrer un taux de croissance annuel composé de 65%, stimulé par l'urbanisation accélérée et l'augmentation des investissements dans les infrastructures, notamment en Asie-Pacifique et en Europe.

La figure 1.3 montre un exemple d'une installation permettant d'imprimer une structure en béton, composée d'un poste de contrôle, un malaxeur, une pompe, un robot et une tête d'extrusion. Dans la construction, l'immense majorité des projets sont des prototypes, empêchant le recours à des modèles de conception standardisés. De plus, la pénurie de main-d'œuvre qualifiée, amenée à s'intensifier, diminue la productivité tout en amplifiant les risques d'accidents et les défauts de fabrication. Nous détaillons dans cette section le principe du procédé d'impression 3D, ainsi que ses principales implications et utilités.



a. Cellule d'impression 3D usant d'un robot industriel 6 axes - <https://xtreee.com/>



b. Schéma du procédé XtreeE [161]

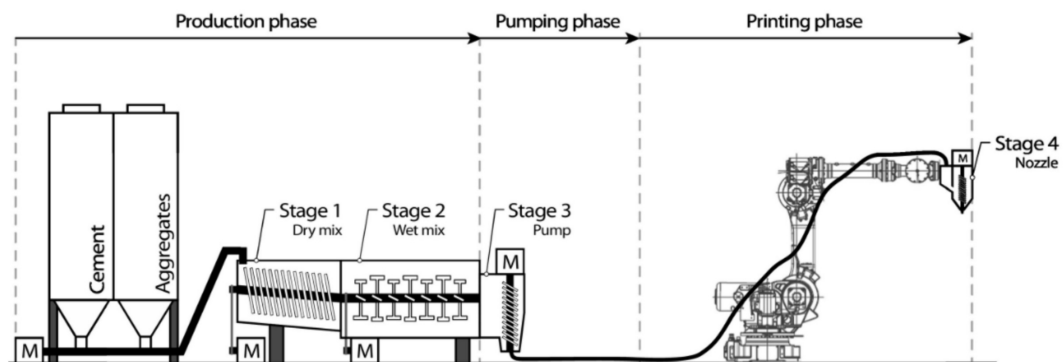
**Figure 1.3** | Illustration d'un système d'impression 3D béton

### DESCRIPTION DU PROCÉDÉ D'IMPRESSIION 3D

La technologie d'impression 3D béton développée ces dernières années est un vecteur d'automatisation des modes constructifs qui permet d'augmenter la productivité. En déposant la matière de manière sélective, la flexibilité architecturale est importante et les formes sont aisément programmables afin d'adapter les structures aux besoins réels, avec une résolution fine. En particulier, la fabrication additive permet de prévenir l'utilisation de coffrages, dont le coût peut être important, notamment pour des pièces complexes et non-destinées à la fabrication en série.

Le procédé consiste à extruder du béton à l'état frais à travers une conduite dont le parcours est modélisé à l'aide d'un ordinateur. Contrairement à l'impression 3D de polymères, qui repose

de manière primordiale sur le chauffage de la conduite entraînant une fusion du matériau, l'impression 3D béton s'appuie sur le contrôle des propriétés intrinsèques du béton à l'état frais. Un système d'impression classique comporte généralement un malaxeur, une pompe, un système robotique qui peut être un portique (3 axes cartésien) ou un bras (4 à 6 axes articulés) ainsi qu'une tête d'extrusion qui inclut ou non des dispositifs de dosage et d'adjuvantation. Ainsi on peut différencier deux principales catégories de préparation du béton avant le passage dans le système d'acheminement jusqu'à la tête. D'une part, le malaxage par gâchée, généralement effectué dans un malaxeur rotatif classique. Les constituants du béton sont mélangés pour constituer un volume important qui est transféré dans un réservoir en attente d'être pompé jusqu'au système d'extrusion. Dans ce cas, le matériau doit présenter un temps ouvert contrôlé et constant, afin d'éviter le blocage de la pompe. Il est généralement agité durant tout l'intervalle entre le malaxage et le pompage pour casser les phénomènes de floculation et de formation des hydrates dans la période dormante. L'autre paradigme consiste à malaxer le matériau en continu. Cela permet de s'affranchir des contraintes de structuration du matériau et de garantir que son âge soit toujours le même en sortie de buse. Cette approche nécessite un système de dosage en continu des matières solides et liquides, souvent intégré à une pompe. Dans ce cas de figure, le temps et l'énergie de malaxage sont moins contrôlés et la possibilité de réaliser un test rhéologique de contrôle qualité est réduite. Ce procédé est représenté sur la figure 1.4, qui souligne l'importance de l'homogénéisation des solides et du dosage des liquides.



**Figure 1.4** Schéma d'un système de malaxage continu [350]

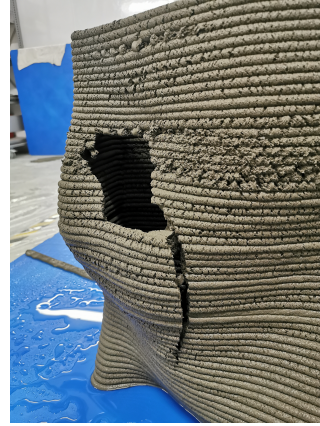
Globalement, les deux approches font face aux mêmes problématiques du point de vue du matériau. Le malaxage doit respecter une énergie et un temps suffisants afin d'assurer l'homogénéité du matériau composite. Après le malaxage, le béton doit observer une faible viscosité dynamique et un faible seuil de cisaillement, contrainte limite à partir de laquelle le matériau se liquéfie. Il peut donc être pompé dans un tuyau relié à la tête d'impression. Lors de cette étape, les pertes de charges sont concentrées à l'interface entre le matériau et la surface intérieure du tuyau, désignée comme la couche de lubrification [265]. En sortie de buse, le béton doit présenter un seuil de cisaillement optimal, assez important pour supporter le poids propre du cordon, mais limité pour éviter les défauts d'extrusion (fissuration, déchirement, discontinuité) illustrés sur la figure 1.5. Les contraintes auxquelles le matériau est soumis à ce moment précis dépendent également de paramètres procédé tels que la vitesse et l'angle de déposition ou la stratégie de pressage du cordon. Après la déposition, le cordon doit présenter une augmentation de son seuil de cisaillement et de



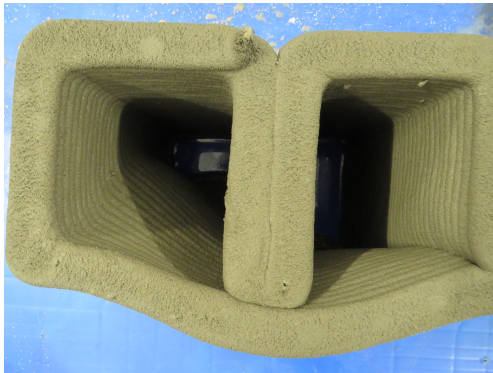
sa rigidité, afin de supporter le poids des couches successives, qui dépend là aussi de variables procédé (largeur des couches, temps entre couches, élanement de la structure, etc). Les spécificités des bétons d'impression 3D, ainsi qu'une revue de littérature des moyens de caractérisation à différentes étapes du procédé sont plus amplement explicitées dans la section 2.2.



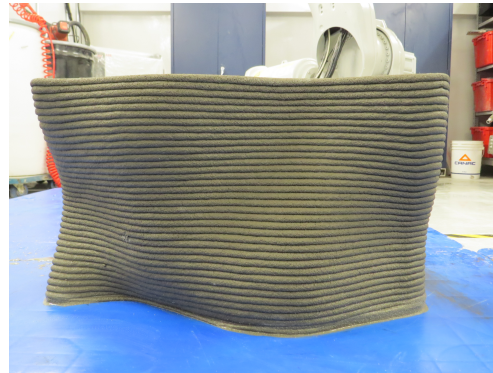
**a.** Exemple d'extrusion présentant un phénomène de déchirement du cordon - ÉTS



**b.** Exemple de conséquence d'une impression 3D réalisée avec un matériau inadéquat - ÉTS



**c.** Exemple d'un matériau adéquat pour l'impression 3D - ÉTS



**d.** Mur à double courbure imprimé avec un matériau adéquat - ÉTS

**Figure 1.5** | Exemples de défaut d'extrudabilité (a et b) d'un cordon imprimé dû à un seuil de cisaillement trop élevé en sortie de buse. Exemples d'un matériau adéquat (c et d)

Il est important de noter que deux concepts principaux dominent la technologie d'impression 3D béton. D'une part le système monocomposant (1K ou *one-stage*) et d'autre part le système bicomposant (2K ou *two-stage*). Le premier consiste à pomper, extruder et empiler des couches de matériau sans ajout extérieur à la formulation. Dans ce cas, la capacité de mise en forme et la structuration repose uniquement sur la cinétique chimique interne du matériau. Cela implique des contraintes rhéologiques plus importantes car le matériau doit être à la fois pompable, extrudable et constructible dans la même temporalité. Ce procédé est plus adapté pour un système de malaxage en continu, c'est-à-dire un système qui contient une arrivée de premix (ciment et sable) et une arrivée de liquide (eau et superplastifiant) et qui possède un contrôle précis de l'introduction de ces composants dans un système de malaxage qui envoie par la suite le mélange dans une pompe à destination de la tête d'extrusion.

Quant à lui, le système bicomposant repose sur l'accélération du béton dans la tête d'extrusion. Cela permet d'effectuer des gâchées à faible taux de structuration et faible seuil d'écoulement en comptant sur l'accélération chimique du ciment pour la capacité de mise en forme et la constructibilité. Ainsi, le risque d'enjeux liés à la pompabilité est drastiquement réduit car le béton peut être saturé en superplastifiant. De plus, le taux de structuration exponentiel du matériau en sortie de buse, supérieur à un matériau 1K d'un ordre de grandeur, permet une meilleure flexibilité d'impression. Cela permet par exemple de profiter de la capacité d'un robot 6 axes à orienter son outil dans toutes les directions, autorisant alors l'impression sur une surface non-planaire, là où un matériau 1K ne supporte généralement pas les efforts liés à la gravité lors de l'empilement des couches. Néanmoins, il est nécessaire pour ce procédé de disposer d'une technologie spécifique adaptée qui permet de doser l'ajout d'accélérateur de manière très précise à l'intérieur de la tête d'extrusion. L'acquisition d'un tel système représente un coût important et peut être un frein à son utilisation. Dans ce contexte, il est intéressant d'étudier les deux axes de formulation pour développer des solutions de réduction de l'impact environnemental de ces matériaux adaptées aux deux dispositifs.

Finalement, ces procédés, en plus de fournir plus de liberté architecturale, possèdent un fort potentiel de réduction de l'utilisation de matières premières via l'absence de coffrage et les possibilités d'optimisation topologique structurelle [5], notamment pour des structures complexes. Les figures 1.6 et 1.7 illustrent les possibilités offertes par l'impression 3D. Dans ces cas-là, les économies de poids, qui constituent globalement des économies de béton, sont chiffrés à plus de 50%. Avec des méthodes de construction conventionnelles, des coffrages uniques, une épaisseur de paroi plus importante ainsi qu'une main d'œuvre plus élevée auraient été requis.



**Figure 1.6** | Poutre renforcée optimisée topologiquement grâce à l'impression 3D d'argile présentant une réduction du poids estimée à 48% par rapport à une poutre classique [198]



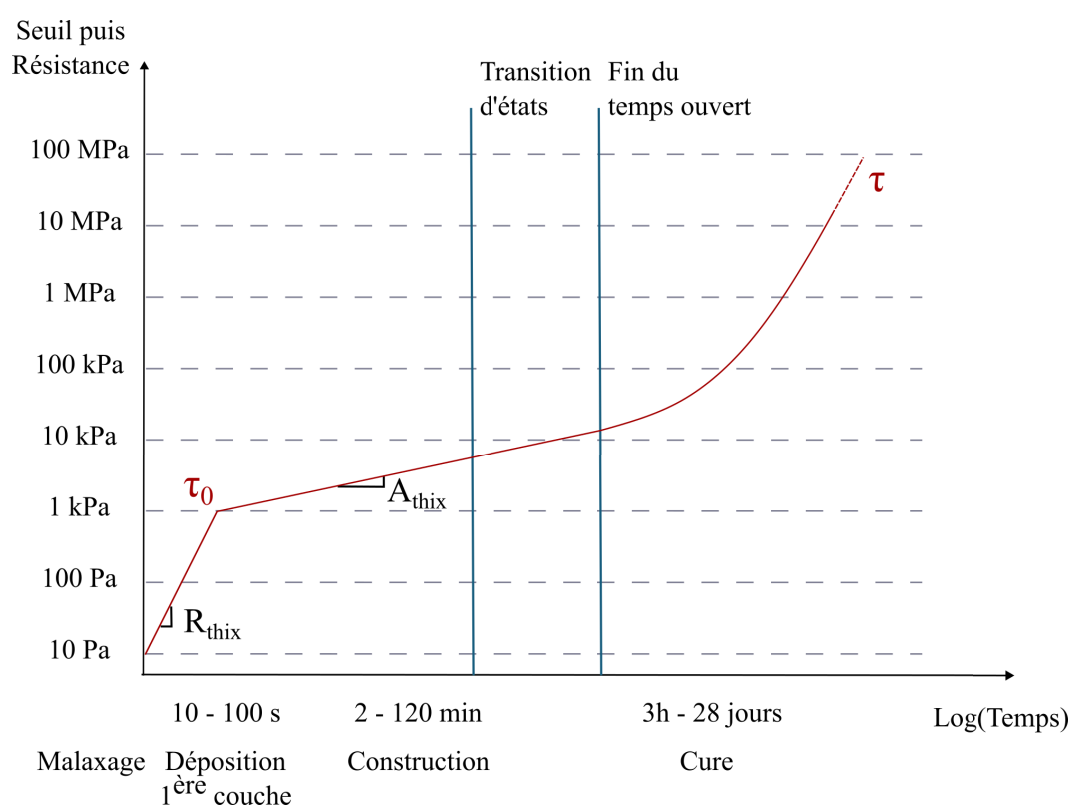
**Figure 1.7** | Dalle optimisée topologiquement permettant une réduction du poids de la structure allant jusqu'à 70% [142]

Bien que ces projets présentent des économies de matières ponctuelles lors de la fabrication, les impacts environnementaux sont distribués sur tout le cycle de vie, si bien que la réduction du poids des structures n'entraîne pas automatiquement une réduction des impacts. Selon les émissions engendrées par les procédés digitaux et les matériaux sur-mesure, ou bien la durée de vie possiblement réduite par rapport à du béton coulé, la rentabilité environnementale peut être débattue. Nous verrons au long de ce manuscrit les éléments clés quant au cycle de vie d'une structure imprimée, ainsi que les moyens de limiter les impacts environnementaux. Nous introduisons succinctement dans la section suivante, les considérations de l'impression 3D du point de vue du matériau, afin d'identifier les problématiques majeures qui seront traitées dans ce manuscrit.

## UN MATÉRIAU SUR-MESURE

Le béton appartient à la famille des matériaux cimentaires, granulaires polydisperses. Ces matériaux sont composés de particules de ciment, d'ajouts cimentaires et d'eau, formant une pâte plus ou moins liquide qui durcit au cours du temps, permettant de figer une matrice granulaire. La composition chimique du ciment et des granulats ainsi que leur morphologie varient en fonction de la disponibilité locale des matières premières. Les deux caractéristiques d'intérêt principale des matériaux cimentaires sont d'une part leur capacité à transitionner d'un état de fluide visqueux à un pseudo-solide à l'état frais, et d'autre part leur capacité à développer une microstructure au repos. Cela les place dans la catégorie des **fluides à seuil à caractère thixotropique**. Pendant longtemps, la caractérisation mécanique des matériaux cimentaires

s'est divisée en deux champs distincts. Le premier s'intéresse à l'état durci et considère donc les propriétés de résistance, de module élastique, de perméabilité, de fissuration ou de fluage [154]. Le deuxième champ s'intéresse à l'état frais, plutôt dans un cadre de rhéologie d'une suspension granulaire non-newtonienne. Alors que la transition d'un état à l'autre est relativement lent dans la construction conventionnelle, elle est beaucoup plus rapide et d'importance première dans le cadre de l'impression 3D et il est important de la caractériser afin de garantir la constructibilité. Cette transition se produit lorsque le seuil de cisaillement du béton atteint les 8-10 kPa et implique des comportements de rupture différents en-dessous et au-dessus de cette valeur. La structuration complète d'un matériau d'impression 3D est représentée sur la figure 1.8 qui souligne d'une part la transition d'un régime de rupture vers l'autre, et d'autre part la fin du temps ouvert (début de la prise) qui signifie une forte progression de la résistance jusqu'à des dizaines de jours. Dans le cas de l'impression 3D, la fenêtre qui nous intéresse particulièrement est celle du très jeune âge, c'est-à-dire de 0 à 2h.



**Figure 1.8** | Évolution de la contrainte de cisaillement  $\tau$  d'un mortier.  $\tau_0$  est le seuil de cisaillement initial,  $R_{thix}$  est le taux de structuration dans les premières secondes après le malaxage,  $A_{thix}$  est le taux de structuration dans la période dormante

Ces propriétés rhéologiques et cet aspect dépendant du temps sont plus amplement décrits dans le chapitre 2. L'objet de la présente section est plutôt de mettre en lumière la problématique environnementale qu'implique l'impression 3D au niveau du matériau.

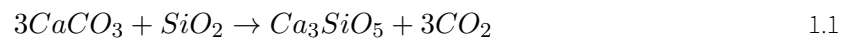
La calcination de calcaire argileux ou schisteux comme matériau liant naturel remonte à l'antiquité. Le ciment artificiel que nous connaissons aujourd'hui prend ses racines dans les décou-



vertes de Louis Vicat en 1818, puis de Joseph Aspdin (brevet de 1824). La majorité du ciment produit aujourd'hui est du ciment Portland, dont la part réactive est formée de 80% de pierre calcaire et de 20% d'argile. Le mélange est broyé, calciné à 1450°C et refroidi pour former le clinker. Ce dernier est constitué de quatre principales phases cristallines :

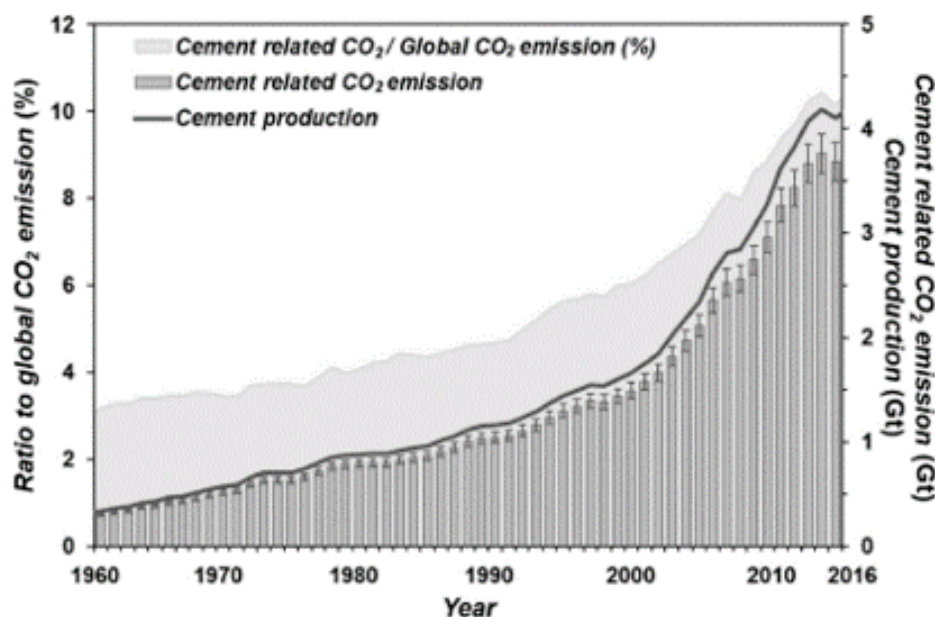
- Alite : Silicate tricalcique ( $Ca_3SiO_5$  ou  $C_3S$ ).
- Belite : Silicate bicalcique ( $Ca_2SiO_4$  ou  $C_2S$ ).
- Aluminate : Aluminate tricalcique ( $Ca_3Al_2O_6$  ou  $C_3A$ ).
- Ferrite : Ferro-aluminate tétracalcique ( $Ca_4Al_2Fe_2O_{10}$  ou  $C_4AF$ ).

Afin d'éviter une prise flash, le clinker est cobroyé avec 5% de gypse pour former le ciment de type Portland. Ce dernier est un liant hydraulique qui réagit avec l'eau pour former un hydrate stable solide avec un ratio molaire  $CaO/SiO_2$  inférieur à 3.0 appelé phase C-S-H, principal responsable de la solidification de la phase cimentaire [131]. Lors de la fabrication du clinker, les minéraux sources subissent une calcination qui entraîne la réaction suivante (équation 1.1) [131] :



Cette réaction est appelée décarbonatation et émet 60 à 70% des émissions de gaz à effet de serre pour la production du ciment [47, 298], si l'on considère une méthode sèche dans un four rotatif équipé d'un pré-calculateur. La demande en énergie de la calcination représente 30 à 40% des émissions et a atteint une efficacité énergétique globale importante (63 à 80%) [280]. La production de ciment représente 36% des émissions liées à l'industrie de la construction et 8% du total des émissions de gaz à effet de serre anthropogéniques [209]. De plus, la trajectoire d'augmentation de la production de ciment est constante, comme le montre la figure 1.9 et amenée à le rester [43]. Ainsi, l'impact carbone de la production d'une tonne de béton varie de 0.08 à 0.32 tonnes de  $CO_2$ -eq en fonction de sa classe et de sa résistance [249] mais plus de 70% provient de la production de ciment [208].

Finalement, nous constatons que la majorité des impacts environnementaux pour les bétons (traditionnels et digitaux) provient de la production de ciment Portland. Nous observerons dans le chapitre suivant qu'il est présent en proportion accrue dans les matériaux d'impression 3D pour les propriétés rhéologiques et la robustesse qu'il confère dans les procédés d'impression 1K et 2K.



**Figure 1.9|** Évolution des émissions de gaz à effet de serre de la production de ciment : Valeurs absolue et relative de 1960 à 2016 [43]

### 1.3 ÉNONCÉ DES PROBLÉMATIQUES

Ce chapitre introduit le travail de revue de la littérature scientifique, ainsi que les propositions de méthodes d'optimisation de matériaux d'impression 3D présentés dans les chapitres suivants. Ainsi, en ayant relaté le fonctionnement du procédé, et notamment les différences qui peuvent exister en termes de paradigmes (malaxage continu/gâchées, extrusion mono/bicomposant), nous pouvons déceler plusieurs problématiques qui affectent particulièrement la formulation de mortiers d'impression 3D à faible empreinte écologique :

- Premièrement, l'impression 3D comporte des spécificités rhéologiques uniques, qui impliquent une redéfinition des règles de formulation des matériaux cimentaires. Ces spécificités ainsi que les leviers de formulation correspondant sont explicités dans la section 2.2.
- Deuxièmement, le ciment Portland, principal contributeur des impacts environnementaux dans les bétons, est voué à être remplacé par des alternatives davantage respectueuses de l'environnement, dans le cadre de la campagne Objectif Zéro des Nations Unies. La section 2.4 présente un inventaire exhaustif de ces solutions et ce qu'elles impliquent du point de vue de la formulation pour des objectifs rhéologiques et mécaniques spécifiques.
- Troisièmement, ce nouveau paradigme de matériaux sur-mesure implique des méthodes de formulation qui performant malgré de nombreux objectifs et de nombreuses variables indépendantes. Nous recensons dans le chapitre 3, les différentes classes de méthodologies de formulation afin de cibler les améliorations potentielles, notamment dans le cadre de l'impression 3D pour la construction durable.

## 1.4 OBJECTIFS ET DÉROULÉ DU MANUSCRIT

Habert et al. [125] font état de cinq pistes majeures pour la réduction des impacts dans le secteur de la construction : 1) la substitution du ciment, 2) l'optimisation des mélanges, 3) la réduction des déchets, 4) l'éco-conception (notamment l'optimisation structurelle) et 5) l'amélioration des procédés dans la chaîne de valeur de la production des matériaux cimentaires. Ainsi, il est essentiel, pour atteindre les objectifs climatiques du domaine de la construction, de réduire les volumes de matières premières utilisés, ainsi que de minimiser les impacts environnementaux des matières qui sont effectivement utilisées. Le développement de l'impression 3D s'inscrit dans les objectifs 3 et 4, mais nécessite des avancées majeures dans les objectifs 1 et 2. Ce dernier point constitue l'objectif principal de cette thèse qui est de **réduire la quantité de ciment et donc l'impact environnemental des bétons d'impression 3D. Il faut préciser que les mortiers d'impression doivent être très réactifs pour une prise très rapide et sont par donc essence très chargés en ciment (clinker). Pour atteindre cet objectif, nous jugeons qu'il est important de proposer des méthodologies de formulation destinés aux matériaux bas-carbone, ou plutôt éco-efficaces, qui soient reproductibles avec des matières premières locales et des tests de caractérisation personnalisables.** Cette notion d'éco-efficacité, centrale dans cette thèse, caractérise l'impact environnemental par unité de résistance en compression, ce qui permet de comparer des matériaux de classes de résistance différentes.

Une première approche d'optimisation multi-objectifs, faisant usage de réseaux de neurones artificiels, a été introduite dans le cadre du doctorat de Vasileios Sergis [287] à l'ÉTS. Elle a été appliquée de manière prometteuse à des mortiers d'impression 3D haute-performance dans le but de maximiser la pompabilité à 15 min, la constructibilité à 90 min et la résistance en compression à 28 jours. Nous choisissons de reprendre cette méthodologie en apportant plusieurs éléments (explicités en détails dans la section 4.3 :

- Ajouter un critère environnemental, c'est-à-dire un objectif de minimisation de l'impact carbone, en considérant un modèle ACV contextualisé au Québec et en France;
- Revoir les critères d'imprimabilité jugés peu représentatifs du système d'impression disponible à l'ÉTS;
- Appliquer la méthodologie à un mortier quaternaire avec des variables indépendantes continues, avec le défi de prendre en compte la rhéologie plus complexe due à l'ajout d'argile calcinée.

Cette méthodologie implique de disposer d'un modèle d'analyse de cycle de vie permettant de quantifier l'impact de mélanges aléatoires. Nous commençons donc par effectuer une analyse de cycle de vie **contextualisée** pour deux raisons. Premièrement nous souhaitons justifier le choix de privilégier la catégorie des émissions de gaz à effet de serre. Il est alors essentiel de s'assurer que, dans le contexte de notre étude, notre solution de substitution présente des scores raisonnables dans d'autres catégories d'impacts. Deuxièmement, nous jugeons essentiel d'appliquer une estimation précise de ces émissions servant de fonction objectif pour l'optimisation. En effet, de nombreux auteurs agrègent des estimations d'empreintes carbone issues d'études

impliquant des limites différentes, des localisations différentes, des bases de données variées ou des méthodes de calcul diverses. En considérant plutôt des paramètres de quantification contextualisés et identiques pour tous les constituants du mortier, les résultats de l'optimisation reflètent plus fidèlement la réalité. La démarche d'optimisation est mise en oeuvre à l'ÉTS. Les essais préliminaires d'impression sont réalisés avec un système 1K à gâchées disponible du 01/09/2022 au 23/03/2023. Cependant, ce dernier étant voué à être remplacé par un système 2K à gâchées au cours du doctorat, l'optimisation a pour objectif de formuler un mortier 1K **adapté à un système de malaxage-pompage continu** disponible à l'ENPC et considéré comme davantage compatible avec la technologie 1K.

Par la suite, après avoir obtenu des résultats satisfaisants pour cette démarche d'optimisation, une deuxième approche est sélectionnée, toujours dans le but de formuler des mortiers d'impression 3D éco-efficaces et hautement substitués. Cette fois-ci, le choix est porté sur une méthodologie d'optimisation de l'empilement granulaire portée par l'ENPC [80] et destinée à un système d'impression bicomposant. En effet, un système XtreeE (<https://xtreee.com/>) est installé à l'ÉTS à partir d'avril 2023 et opérationnel en août 2024. La décision de considérer, par rapport à la première approche, une méthodologie différente pour un procédé différent est due à deux raisons principales. D'une part, la première approche est multi-matériaux et multi-tests. La reproduire pour un matériau différent (2K) et avec des objectifs différents (temps ouvert, seuil de cisaillement en sortie de malaxeur, réactivité avec un accélérateur) aurait apporté peu de nouveauté en termes de méthodologie de formulation. D'autre part, le but étant de confirmer l'imprimabilité des matériaux optimisés, le choix du procédé est nécessairement contraint par la disponibilité des équipements. Dans notre cas, l'installation d'un système bicomposant à l'ÉTS, particulièrement adapté à ce type d'optimisation granulaire, a justifié la direction de la deuxième approche. Cette dernière consiste à maximiser la compacité du squelette granulaire afin de bénéficier à plusieurs composantes de l'impression 3D, de l'imprimabilité à l'application. Les motivations de cette stratégie sont plus amplement explicitées dans la section 5.1.1.

Ainsi, le déroulé du manuscrit est le suivant.

- Dans le chapitre 2, nous décrivons la physique des matériaux d'impression 3D et les moyens de caractérisation qui existent à ce jour. Également, une revue exhaustive des alternatives au ciment Portland pour l'impression 3D est effectuée et une solution particulièrement prometteuse est approfondie.
- Dans le chapitre 3, nous réalisons un état de l'art des méthodologies de formulation appliquées aux bétons et plus spécifiquement à l'impression 3D, dans le but de justifier les approches choisies.
- Dans le chapitre 4, la méthodologie de la première approche est d'abord exposée. Puis les outils impliqués dans l'optimisation sont décrits, c'est-à-dire le modèle ACV paramétrique, la base de données expérimentale constituée à l'aide d'un plan d'expériences optimal, et les réseaux de neurones. Les résultats de l'optimisation ainsi que les enseignements du point de vue du matériau bas-carbone sont finalement exposés.

- Dans le chapitre 5, l'approche d'optimisation d'empilement granulaire pour les formulations bicomposant est d'abord décrite. S'ensuit la caractérisation précise des matériaux utilisés et les résultats de maximisation de l'éco-efficacité de mortiers bicomposants.
- Dans le chapitre 6, les principales conclusions sont présentées et un bilan des résultats transverses, notamment les recommandations de stratégies d'optimisation en fonction des matériaux et des procédés, ainsi que les effets de l'argile calcinée sur les propriétés à l'état frais et durci sont rapportés.

Finalement, cette thèse prétend à constituer un travail original pour plusieurs raisons. Avant tout, nous nous intéressons à un nouveau type de liant alternatif qui est encore peu étudié dans le cadre de l'impression 3D, notamment du point de vue de la formulation. De plus, nous introduisons une méthode d'optimisation pour un matériau 1K, prenant pleinement en considération l'impact environnemental. D'ailleurs, nous verrons que ce dernier est peu caractérisé dans les contextes franco-qubécois, et proposons donc une analyse environnementale poussée impliquant des analyses de sensibilité et l'évaluation de potentiels transferts d'impacts. Finalement, une deuxième approche, basée sur une optimisation purement physique est explorée pour l'application de ce liant alternatif à la technologie 2K, pour laquelle il existe pour l'instant peu de littérature.

## CHAPITRE 2

# MORTIERS D'IMPRESSION 3D : PHYSIQUE, DIVERSITÉ ET IMPACTS

L'objectif de ce chapitre est d'établir une revue des différents matériaux qui ont été appliqués à l'impression 3D grande échelle. Dans un premier temps, une revue exhaustive des études ACV appliquées au procédé d'impression 3D nous permet de décrire son potentiel environnemental (section 2.1). Ensuite, il est nécessaire d'expliciter succinctement le comportement mécanique de mortiers de ciment Portland à l'état frais (section 2.2). Par la suite, nous faisons état des analyses de cycle de vie appliquées à des mortiers d'impression 3D, afin de mettre en lumière la problématique environnementale (section 2.3). Finalement, ce qui nous intéresse est principalement l'état des lieux des matériaux d'impression 3D disponibles dans la littérature scientifique, et particulièrement ceux présentant des forts potentiels de réduction des impacts environnementaux (section 2.4). L'accent est mis sur les solutions basées sur l'ajout de quantités significatives d'argiles calcinées dans les mortiers d'impression 3D, ce qui fait l'objet de cette thèse.

### 2.1 POTENTIEL ENVIRONNEMENTAL DE L'IMPRESSION 3D

Les émissions de GES relatives au bâtiment peuvent se découper en deux sections :

- Le carbone intrinsèque lié à la construction et déconstruction de la structure. Cela comprend donc les choix de conception, de matériaux, de mises en oeuvre et de déconstruction et représente jusqu'à 40% des émissions pour un bâtiment chauffé au gaz naturel [110] au Québec. En France, cette ensemble construction/déconstruction génère 60% des GES [17]. Cette valeur est fonction des différentes réglementations nationales pour l'encadrement de la performance énergétique des bâtiments.
- Le carbone opérationnel, c'est-à-dire les émissions liées au fonctionnement du bâtiment (le chauffage, la climatisation, l'éclairage, etc.).

Bien que les possibilités offertes par les méthodes de construction digitale influent grandement sur la phase de fonctionnement du bâtiment par le biais de structures creuses, plus légères, ou de formes plus complexes favorisant la circulation de l'air, la présente section s'intéresse à la quantification de l'impact environnemental lors de fabrication, ce qui est compris dans la première des catégories d'émissions citées (phases A1 à A5 sur la figure 1.1). Néanmoins, le sujet

sera traité brièvement car il ne constitue pas le cœur du travail de thèse.

L'analyse de cycle de vie permet de quantifier et comparer les impacts environnementaux de plusieurs stratégies de construction, de l'acquisition des matières premières au transport sur site des structures produites. Malgré les nombreuses avancées technologiques, le domaine de l'impression 3D béton fait toujours l'objet de débats quant à sa rentabilité environnementale et économique. Généralement, les comparaisons entre la construction conventionnelle et l'impression 3D se focalisent sur deux principales composantes de la phase de construction. D'une part, il est important de quantifier la consommation de ressources et d'énergie associée au nouveau procédé en lui-même (section 2.1.1). D'autre part, les économies de matières et la flexibilité architecturale et de prototypage doivent être évaluées en termes d'empreinte écologique (section 2.1.2). On ne s'attardera pas ici sur l'intérêt environnemental que représente l'absence de coffrage lié à la technologie 3D, qui pourtant est très important mais à mettre en regard de la structure étudiée. On estime en effet que de 35% à 70% des déchets de chantier sont dus aux déchets de bois, c'est à dire essentiellement les coffrages [128].

### 2.1.1 EFFICACITÉ DU PROCÉDÉ

L'efficacité environnementale du procédé d'impression 3D béton peut être évaluée en deux phases, qui sont la production de la cellule d'impression et la consommation énergétique opérationnelle. Ces deux éléments peuvent ainsi être comparés à une méthode de fabrication plus conventionnelle. Pour cette dernière, il est admis que la grande majorité des émissions de GES proviennent du matériau utilisé, la méthode de mise en oeuvre constituant moins de 1% de l'impact total de la structure considérée, que ce soit pour la préparation du matériau [160, 218], ou sa mise en forme [132, 175]. Sur tout le cycle de vie d'une structure, comprenant les phases d'utilisation et de fin de vie, le matériau contribue à plus de 80% [270]. Néanmoins, la question est posée pour le nouveau procédé d'impression 3D. De nombreux auteurs se sont penchés sur la consommation électrique de procédés de fabrication additive [97, 138]. Cependant, l'efficacité du procédé d'impression 3D béton est à évaluer de manière indépendante en raison de la spécificité du matériau et de l'échelle du système.

Une variété importante de procédés de fabrication additive existe. Si l'on se concentre sur le procédé d'extrusion de béton, de la même manière, une diversité de cellules d'impression existe, mais comporte généralement les mêmes éléments fonctionnels : une station de commande, un malaxeur, une pompe et un robot (figure 1.3b). La figure 2.1 présente l'inventaire de cycle de vie d'un procédé d'impression, excluant le béton en lui-même [266]. Cela illustre une décomposition possible des procédés liés à l'impression 3D dans le référentiel de l'analyse de cycle de vie, chaque cellule représentant un élément du procédé, situé dans un contexte géographique donné (GLO pour *global* ou mondial, ou FR pour France par exemple).



**Figure 2.1** | Inventaire de cycle de vie d'un procédé d'impression 3D [266]

Kuzmenko et al. [162] expriment une unité fonctionnelle représentant un volume de béton imprimé, et l'impact associé (équation 2.1), ce qui associe un impact lié au volume de matériau à un impact lié à la temporalité du procédé.

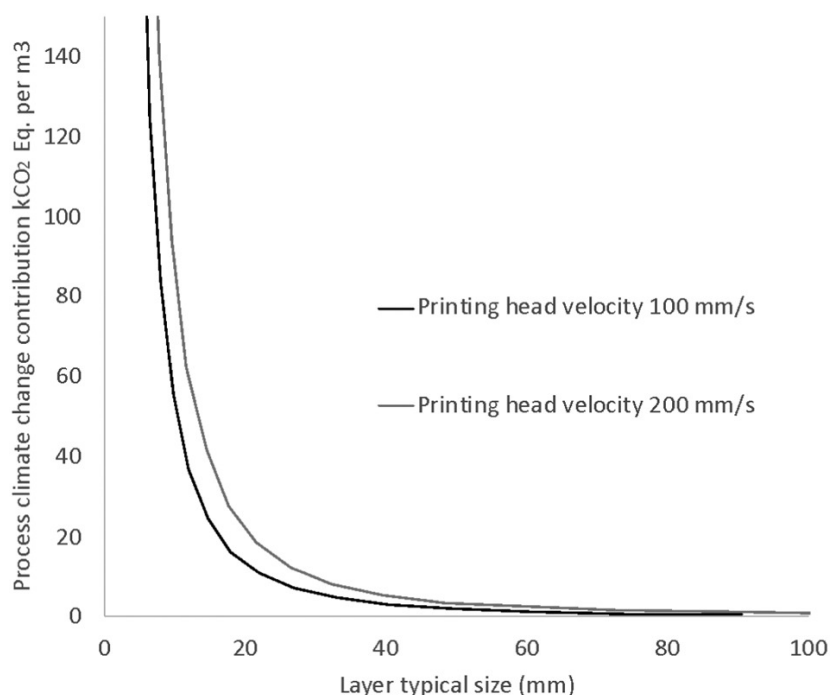
$$I_{m^3} = I_{mat} + I_{proc} = I_{mat/m^3} + \frac{I_{proc/h}}{3600VS} \quad 2.1$$

Où  $I_{m^3}$  représente l'impact total d'un mètre cube imprimé,  $I_{proc}$  l'impact du procédé associé,  $V$  la vitesse d'impression ( $m/s$ ) et  $S$  la section du cordon ( $m^2$ ). Ainsi, l'analyse effectuée pour le procédé considère les hypothèses suivantes :

- Le score de changement climatique du mix électrique est la moyenne mondiale estimée à 0.75 kg CO<sub>2</sub>-eq/kWh.
- La puissance nécessaire pour déplacer le bras robotique articulé (1 tonne) est de 1 kW.
- La durée de vie du robot est fixée à 30000 h de fonctionnement.
- La vitesse du robot a une influence négligeable sur la consommation électrique.
- Une augmentation claire de la puissance nécessaire pour agiter et pomper le matériau est observée lorsque le débit augmente.

L'impact de fonctionnement du bras robotique est donc évalué entre 1.8 et 2 kg CO<sub>2</sub>-eq/h, ce qui constitue seulement 5% de l'impact total d'un mètre cube de béton (300 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>) imprimé à 10  $cm/s$ ). Il ressort que le paramètre de premier ordre est la résolution d'impression (figure 2.2), étant donné que la durée d'impression en dépend directement. En considérant une consommation électrique de 3 à 5 kWh pour toutes les composantes du procédé, Roux et al. [266] indiquent que ce dernier représente 5% des émissions de GES, mais plus de 76% de l'impact dans la catégorie déplétion des ressources minérales et métalliques, ce qui est non-négligeable. Dans la majorité des catégories d'impact, l'activité prépondérante dans le cadre du procédé est la station de commande, notamment le contrôleur du robot qui concentre les pièces électroniques les plus avancées.



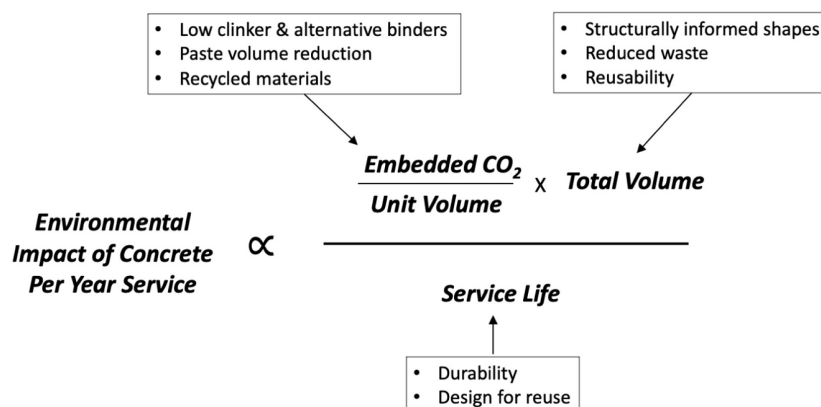


**Figure 2.2** | Variation du score de changement climatique du procédé d'impression 3D en fonction de la résolution du cordon [162]

Si l'on se concentre sur l'empreinte carbone, la part du procédé peut atteindre des proportions importantes lorsque des matériaux bas-carbone tels que de la terre (77%) [18] ou de la bauge (83%) [8] sont utilisés. Cependant, pour des matériaux plus communs, tel que le béton de ciment Portland, la contribution du matériau à l'empreinte carbone d'une structure s'élève à plus de 80-95% [161, 266]. Dans ce cas-là, une piste majeure pour la réduction des émissions de la construction digitale est la formulation de matériaux bas-carbone [109, 326].

### 2.1.2 POTENTIEL D'ÉCONOMIE DE MATIÈRE

Flatt et al. [109] introduisent une équation qui résume les principales considérations du point de vue environnemental pour le matériau d'impression 3D (figure 2.3) :

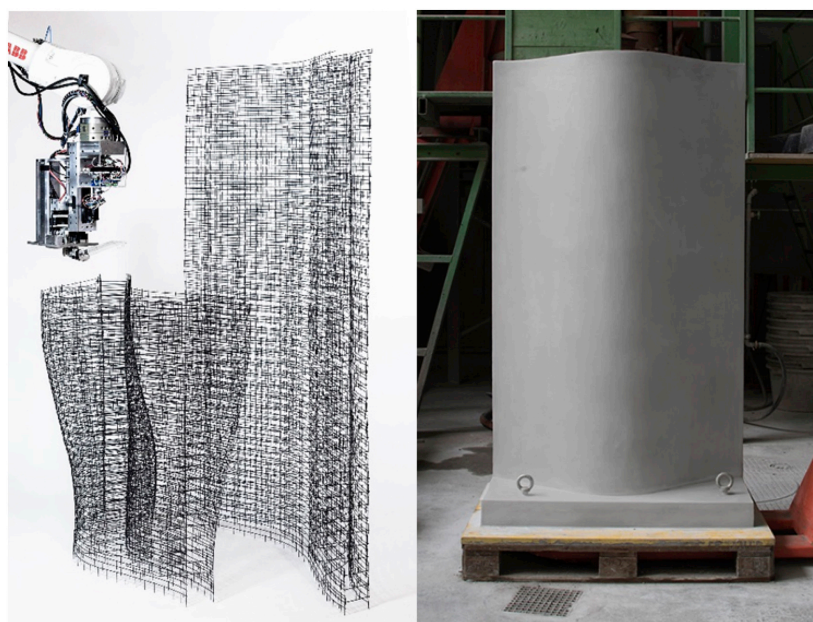


**Figure 2.3** | Illustration des principaux facteurs d'impact environnemental d'une structure [109]

Dans cette relation, le procédé d'impression 3D intervient dans la réduction potentielle de

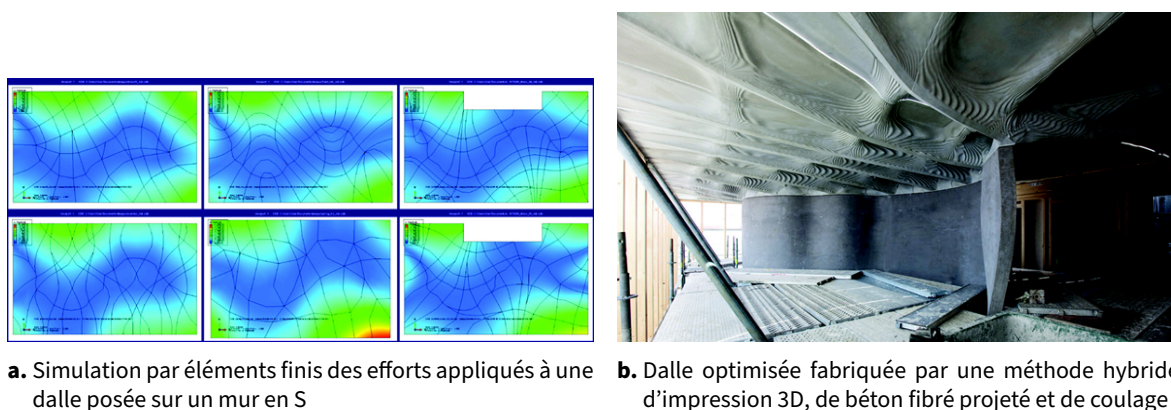
matière utilisée. La plupart des études ACV réalisées dans le but d'évaluer les gains en termes de matière ou d'écologie considèrent des unités fonctionnelles différentes, qui peuvent être un mur à double courbure, une dalle optimisée, ou une colonne, remplissant une fonction précise.

Ainsi, Agusti-Juan et al. [6] avancent un chiffre de 33% de réduction d'émissions de GES dans un scénario favorable de construction d'un mur courbe (complexité accrue) avec une technique de fabrication additive de moules en treillis (figure 2.4).



**Figure 2.4** Illustration du procédé de construction digitale de moule en treillis (*mesh mold*) comparé à une méthode conventionnelle en termes d'empreinte écologique [6]

En concevant des planchers funiculaires non-renforcés sollicités seulement en compression Ranaudo et al. [255] rapportent une économie de 50% de béton par rapport à une dalle traditionnelle d'épaisseur 200 mm. Quant à eux, Meibodi et al. [205] constatent une économie de poids de 70% pour une dalle dont l'épaisseur varie en fonction des contraintes attendues, par rapport à une dalle standard pleine de 240 mm d'épaisseur, comme illustré sur la figure 2.5.

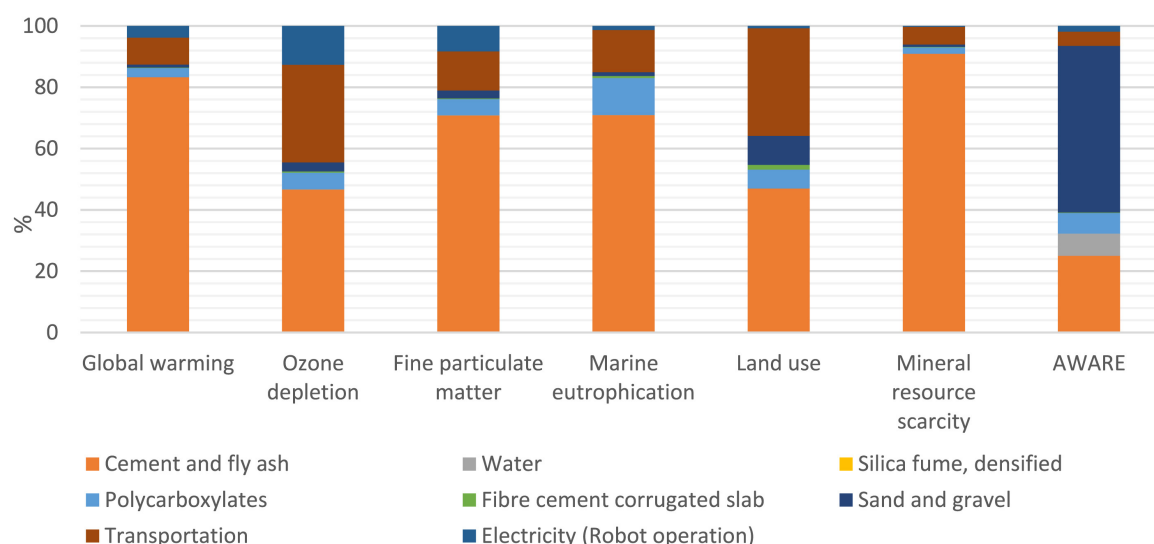


**a.** Simulation par éléments finis des efforts appliqués à une dalle posée sur un mur en S

**b.** Dalle optimisée fabriquée par une méthode hybride d'impression 3D, de béton fibré projeté et de coulage

**Figure 2.5** Exemple de dalle dont l'épaisseur est optimisée en fonction du champ de contraintes - ETH Zürich [205]

Ainsi, pour les dalles, qui absorbent 40 à 60% des volumes de béton dans la construction de bâtiments, l'optimisation structurelle, grandement facilitée par la transition digitale, est un levier important de réduction des GES [204]. D'autre part, Mohammad et al. [211] compare quatre scénarios de construction digitale par rapport à une méthode conventionnelle pour la fabrication d'un mur. Les résultats indiquent un avantage considérable pour l'impression 3D, de 20% pour les émissions de GES et de 50% dans les catégories d'impact d'acidification, d'eutrophisation et de formation d'ozone photochimique. Pour la fabrication d'1 m<sup>2</sup> de mur structurel, en comparant l'impression 3D pour du béton et de la construction en bauge, Alhumayani et al. [8] estiment que la technologie d'impression 3D béton génère 27% d'émissions de GES supplémentaires par rapport à une mise en oeuvre par coulage. Dans les autres catégories étudiées, l'impression 3D est avantageuse. La figure 2.6 indique que le matériau prend une place prépondérante dans la catégorie du changement climatique pour la technologie d'impression 3D. Weng et al. [332] considèrent de leur côté une salle de bain préfabriquée comme unité fonctionnelle et présentent une économie de poids de 26%. Abu-ennab et al. [2] relèvent une réduction de 55% pour le score de changement climatique pour l'impression 3D quand Munoz et al. [218] indiquent une réduction de 38% pour la fabrication d'objets uniques.



**Figure 2.6** | Analyse des contributions pour un mur imprimé [8]. Les catégories d'impact sont décrites dans la méthode d'évaluation ReCiPe Midpoint (H) v1.03 [135]

De manière générale, il existe un consensus en faveur de l'impression 3D quant à l'économie de matière réalisable, et plus généralement à la réduction de l'empreinte écologique de structures spécifiques. Cependant, ce constat est conditionné de manière primordiale par l'utilisation d'un matériau d'impression 3D avec un impact limité. En effet, de manière similaire à la construction conventionnelle préfabriquée, les contributions relatives les plus importantes pour l'impression 3D sont attribuées au ciment Portland, puis au transport, accentuant le besoin de privilégier les matériaux locaux [152].

## CONCLUSIONS

Finalement, nous pouvons effectuer deux constats majeurs. Premièrement, l'impression 3D est destinée à des usages spécifiques, plutôt sur-mesure, dont la complexité génère des difficultés de mise en œuvre par voie traditionnelle. Cela peut concerner des applications complexes, mais aussi des applications standards qui présentent un potentiel important d'optimisation structurelle. Deuxièmement, à l'échelle d'une structure ou d'un bâtiment, le levier d'action le plus important pour la réduction des impacts environnementaux réside dans l'optimisation du matériau, que ce soit en construction conventionnelle ou en impression 3D. Notre attention se porte donc sur les matériaux d'impression 3D, et en particulier leur impact environnemental.

Dans l'optique de proposer des solutions pour réduire ces impacts environnementaux, il est nécessaire d'explicitier d'où ils proviennent et en quoi le procédé d'impression 3D les accentue. C'est pourquoi nous détaillons dans les sections suivantes les principales considérations relatives aux matériaux. Dans un premier temps, nous décrivons le comportement des matériaux cimentaires dans le contexte de l'impression 3D et les moyens de caractérisation dont nous disposons jusqu'à présent pour l'évaluer dans le cadre d'une démarche d'optimisation. Ensuite, nous établissons une revue des études quantifiant les impacts environnementaux des matériaux d'impression 3D, puis les voies potentielles de réduction de ces impacts dans la perspective de la formulation.

## 2.2 COMPORTEMENT SPÉCIFIQUE À L'IMPRESSION 3D

### 2.2.1 GÉNÉRALITÉS

Notre étude porte sur les matériaux d'impression 3D et plus précisément sur le contrôle de la rhéologie, des performances mécaniques et de durabilité ainsi que de l'impact environnemental. Les critères que doit respecter un matériau optimisé pour l'impression 3D sont multiples et dépendent de l'avancement du processus [347]. Au début du processus, le béton doit être **pompable** afin d'être acheminé depuis le malaxeur vers la tête d'impression : il doit donc observer une faible viscosité plastique et un faible seuil d'écoulement dynamique, adapté au système de pompe, sans pour autant présenter de la ségrégation. Le matériau doit ensuite être **extrudable**, c'est-à-dire sortir de la buse de manière continue et sans fissures : il doit présenter un seuil d'écoulement dynamique optimal et une faible viscosité plastique afin de ne pas couler par gravité sans toutefois obstruer la buse. Le cordon extrudé doit alors observer une **capacité de mise en forme** suffisante pour garder sa forme. Le seuil d'écoulement statique doit être important et la viscosité plastique maximale. Enfin, la cinétique de **structuration (constructibilité)** du matériau doit être importante et adaptée au temps de parcours afin de supporter mécaniquement le poids des couches successives tout en assurant une bonne cohésion de l'interface entre couches. Ces concepts et ce qu'ils impliquent en termes de propriétés intrinsèques du matériau sont plus amplement décrits dans la section suivante.

Afin de préciser plus en détail le comportement de matériaux d'impression 3D, cette sous-

section 2.2 identifie les différences qu'impliquent les matériaux 1K et 2K en termes de contraintes rhéologiques, puis relate le comportement particulier des mortiers à l'état initial et les origines de la structuration. Aussi, puisque c'est le sujet de cette thèse, nous présentons les différents leviers de formulation disponibles pour influencer sur l'état initial du matériau (après malaxage) ainsi que sur sa structuration au jeune âge (première heures), puis sur sa résistance mécanique. Nous omettons volontairement les aspects de durabilité qui sortent du champ de cette étude. Finalement, nous listons les différents moyens de caractérisation en fonction du type de rupture (écoulement ou fissuration), afin de pouvoir en sélectionner dans les études subséquentes.

## 2.2.2 PROPRIÉTÉS DE CISAILLEMENT ET LEVIERS DE FORMULATION

Nous nous intéressons à la composition des mortiers pour l'impression 3D. Afin de s'assurer de caractériser toutes les étapes de l'impression, mais aussi de spécifier des valeurs critiques d'imprimabilité cohérentes, nous détaillons d'abord les contraintes liées à l'impression 3D en général, puis spécifiquement pour la technologie 1K et 2K.

### Pompabilité

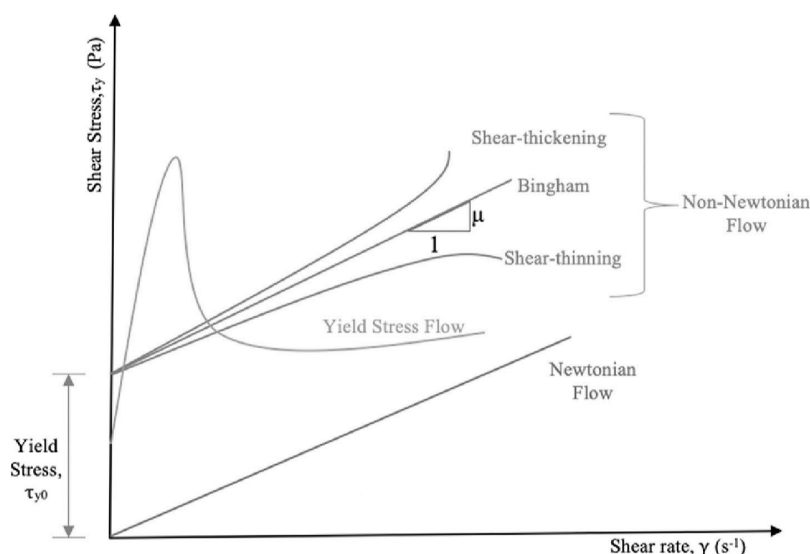
Dans un premier temps, le matériau doit pouvoir être pompé du malaxeur (ou réservoir d'agitation intermédiaire) vers la tête d'impression. A cet instant, la fluidité du matériau doit être supérieure à une valeur critique qui dépend de la puissance de la pompe, de la géométrie des conduites et du débit. Cette fluidité est définie en premier ordre par le seuil de cisaillement du matériau (Pa) et la viscosité plastique (Pa.s) selon le modèle de Bingham (équation 2.2).

$$\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma} \quad 2.2$$

Avec  $\tau$  la contrainte de cisaillement (Pa),  $\tau_0$  le seuil d'écoulement initial (Pa),  $\eta$  la viscosité plastique (Pa.s) et  $\dot{\gamma}$  le taux de cisaillement ( $s^{-1}$ ).

Plus le seuil d'écoulement et la viscosité sont faibles, plus il est facile de pomper le matériau. Comme il est plus difficile d'ajuster la viscosité sans modifier fortement les constituants du mortier et que la viscosité des mortiers est relativement faible [222, 348], les seuils d'écoulement statique et dynamique sont les principaux paramètres à affiner pour garantir la pompabilité. La valeur de seuil à respecter dépend de plusieurs facteurs tels que la proportion de solide, le volume de pâte, la morphologie des fines et des granulats ou la réactivité du ciment. Quand le modèle de Bingham présente une forme linéaire, toutes ces composantes peuvent induire des tendances non-linéaires, par exemple un comportement rhéo-épaississant (augmentation du seuil de cisaillement avec augmentation de la contrainte appliquée) qui complique le pompage, ou bien un comportement plus rhéo-fluidifiant (fluidification sous contrainte) qui le facilite (illustré sur la figure 2.7). Néanmoins, en moyenne, un mortier sera pompable en-dessous d'un seuil d'environ 1000 Pa, bien sûr dépendamment de la puissance de la pompe. A l'inverse, afin de prévenir une séparation de phases dans le matériau, il doit présenter un seuil de cisaillement suffisant pour résister à la ségrégation dynamique sous l'effet de la gravité dans la conduite, ce qui entraîne une hétérogénéité du matériau et potentiellement des concentrations d'agrégats.

Pour cela, le mortier doit présenter un seuil d'écoulement d'au moins 70 Pa.



**Figure 2.7** | Illustration de différentes réponses d'écoulement linéaires (Newtonian, Bingham) et non-linéaires (shear thickening - rhéo-épaississant, shear thinning - rhéo-fluidifiant) [347]

De nombreux auteurs notent la formation d'une couche de lubrification à l'interface avec la conduite pour l'écoulement d'un matériau hétérogène polydisperses comme un mortier. En régime permanent, les gros granulats se concentrent au centre de la conduite (faible taux de contrainte) en formant un écoulement bouchon. A l'interface avec la conduite (taux de contrainte plus élevé), on observe davantage de particules fines qui forment une couche favorisant l'écoulement [163, 241, 265, 284]. Cette considération est primordiale dans l'évaluation de la pompabilité, si bien qu'elle peut réduire d'un facteur 3 la pression nécessaire au pompage [103]. Dans le cas des bétons auto-plaçants ou des mortiers d'impression 3D, nous n'observons pas un écoulement bouchon complet pour des systèmes d'impression, si bien que les propriétés de cisaillement au centre de la conduite impactent également la pompabilité [213]. Ainsi, on peut déterminer plusieurs facteurs de formulation qui influent en premier ordre sur la pompabilité, c'est-à-dire sur le seuil de cisaillement, la viscosité, la linéarité de la déformation et la formation d'une couche lubrifiante.

La nature des constituants du mortier définissent les modalités d'écoulement. L'utilisation de superplastifiant, par un processus d'adsorption et d'encombrement stérique sur les particules de ciment, diminue grandement la quantité d'eau nécessaire pour atteindre une ouvrabilité donnée. L'addition d'adjuvant retardateur de prise peut aussi faciliter la pompabilité et augmenter le temps ouvert. L'usage d'ajouts cimentaires, que ce soit pour substituer une part du ciment ou pour améliorer les performances du mortier, influent également sur la pompabilité. Par exemple, le filler calcaire fluidifie la pâte quand l'argile calcinée provoque une augmentation du seuil d'écoulement statique [54, 186] (détaillé dans la section 2.4.3). Panda et al. [236] ont remplacé jusqu'à 80% du ciment Portland dans le liant par des cendres volantes de classe F (siliceuse) pour un matériau d'impression 3D et d'autres auteurs constatent une amélioration de la pompabilité



[29, 141]. Cela est dû à la forme très sphérique des particules ainsi qu'à leur surface lisse, amenant un effet de roulement à billes qui favorise l'écoulement. De la même manière, la substitution de ciment par du laitier de haut-fourneaux à caractère hydraulique permet d'améliorer l'ouvrabilité (diminution de la viscosité plastique et du seuil de cisaillement) en amenant une quantité d'eau libre additionnelle dans la pâte [7, 353].

Les proportions de chaque constituant influent également en premier ordre sur la pompabilité. Cette dernière bénéficie de l'augmentation de la teneur en particules de ciment généralement sphériques [326, 346], favorisant aussi la formation de la couche lubrificatrice [104]. La quantité de superplastifiant est déterminante et limitée par la saturation des particules, qui varient selon le type de ciment ou autres ajouts cimentaires (de 0.25% pour du laitier de haut-fourneaux ou du filler calcaire, à 0.35% pour du ciment, à 1% pour du métakaolin, jusqu'à 2% pour de la fumée de silice). Bien sûr, le ratio eau/liant est également un facteur déterminant pour l'écoulement du fluide, et détermine aussi la concentration de solides. Finalement, un des facteurs les plus cruciaux est le ratio pâte/agrégats, qui a d'une part une influence déterminante sur la formation d'une couche de lubrification. Plusieurs auteurs définissent une quantité de pâte minimale pour l'existence de cette couche [44, 143] d'environ 34% en volume (vol%). D'autre part, le volume de pâte détermine le comportement d'écoulement. Dans le cas où le volume de pâte est important, le fluide est une suspension qui peut être décrit par des interactions hydrodynamiques. A l'inverse, le mortier est considéré comme un sol granulaire dominé par les phénomènes de friction interparticulaire [104]. La concentration solide critique  $\Phi_{cr}$  qui implique la transition du premier régime vers le deuxième est estimé à  $0.79 * \Phi_{max}$  où  $\Phi_{max}$  représente la compacité maximale théorique de sphères monodispersées [338].

La morphologie des solides a une importance non-négligeable. Particulièrement la taille des agrégats ne doit pas dépasser une certaine valeur qui dépend du diamètre de la conduite afin d'empêcher la formation de ponts granulaires [312]. Il est montré que pour des particules sphériques monodispersées, le ratio entre le diamètre de la conduite et la taille maximale des agrégats doit rester au-dessus de 4. La forme des grains et des agrégats peut également affecter la pression nécessaire au pompage. Plus les particules sont anguleuses, plus leur enchevêtrement est amplifié, intensifiant les interactions frictionnelles.

## Extrudabilité

Garantir l'extrudabilité regroupe plusieurs aspects de la déposition du cordon. Premièrement, le mortier doit sortir de la buse sans fissuration ou déchirement à la surface, notamment dans les parcours courbes. L'apparition de ces phénomènes impacte l'esthétique de la structure, l'homogénéité de l'extrusion et les propriétés mécaniques. Deuxièmement, lors de la déposition, le matériau doit présenter un seuil d'écoulement statique suffisant pour supporter l'effet de la gravité. Ce seuil initial critique, introduit dans l'équation 2.3, dépend de la hauteur de la couche, de la densité du matériau, mais aussi de la stratégie de déposition. Dans un contexte de pressage du cordon [41] que nous utilisons, un seuil minimum d'environ 100 Pa est nécessaire pour assurer

la capacité de maintien de la forme. L'équation 2.3 indique qu'un seuil d'écoulement de 100 Pa limite la hauteur de la première couche à 7.7 mm, quant un seuil de 1000 Pa permet d'empiler jusqu'à 10 couches de 8 mm. Cependant, un seuil d'écoulement trop important ( $> 1500$  Pa) provoque l'apparition de fissures, de non-conformité des dimensions prévues, ainsi que d'une qualité de surface du cordon variable. Le seuil optimal dépend fortement du procédé (1K ou 2K) utilisé et du temps entre couches programmé, comme détaillé ci-après. Les considérations de déposition non-planaire ne sont pas explorées dans cet état de l'art, mais affecteraient considérablement les propriétés d'écoulement critiques nécessaires.

$$\tau_0 \geq \frac{\rho g H}{\sqrt{3}} \quad 2.3$$

avec  $\tau_0$  le seuil initial,  $g$  l'accélération de la pesanteur,  $\rho$  la densité du mortier et  $H$  la hauteur de la couche.

On s'intéresse pour l'instant au dépôt de la première couche. En ce qui concerne les leviers de formulation, des considérations similaires sur la nature et la proportion des constituants peuvent être émises. L'ajout de fumée de silice [147] peut accroître le seuil d'écoulement statique initial en affectant peu l'ouvrabilité. En effet, la fumée de silice, de granulométrie très fine ( $d_{50} < 1 \mu\text{m}$ ), de forme sphérique et avec une grande surface spécifique, améliore la cohésion et la compacité du mélange [141, 184, 192]. Néanmoins, certains auteurs indiquent des diminutions des paramètres de rétention de forme [7, 351]. L'utilisation d'une fraction d'argile (attapulгите, bentonite, kaolinite, sepiolite) et d'argile nanométrique peut également améliorer le seuil d'écoulement initial [146, 251] en amenant par la même occasion un comportement rhéo-fluidifiant de par leurs charges de surface opposées [233], ce qui est favorable à la pompabilité. L'utilisation de nanosilice peut également améliorer la contrainte de cisaillement seuil initiale [295]. L'ajout d'argile calcinée augmente le seuil d'écoulement en raison de sa demande en eau et de la morphologie des particules en feuillets [24, 221]. De la même manière, l'addition d'adjuvant modificateur de viscosité est une solution souvent explorée pour les matériaux d'impression 3D 1K [53, 210, 322]. Cela permet d'augmenter la viscosité du mortier, et donc son extrudabilité, en procurant un comportement rhéo-fluidifiant, mais peut impacter le taux de structuration. Une autre solution pour adapter la capacité de mise en forme est de diminuer la densité du matériau (jusqu'à  $1200 \text{ kg/m}^3$ ) en explorant les possibilités d'imprimer des mortiers mousse [96, 203]. Dans ces cas-là, les taux de structuration sont faibles, de l'ordre de  $0.05 \text{ Pa/s}$ . En ce qui concerne les proportions de chaque constituant, la concentration de solides et le volume d'agrégats ont un impact important sur la capacité de rétention de forme du cordon.

## Constructibilité

Après la déposition du cordon, la couche de mortier est dans un état statique. Le mortier démontre alors une structuration, qui peut être définie comme l'accroissement de son seuil d'écoulement statique et de son module élastique. Cela résulte principalement de la réaction des particules de ciment avec l'eau. Le béton à l'état frais est une suspension subissant des chan-



gements chimiques et physiques au cours du temps qui dépendent d'une multitude de facteurs environnementaux ainsi que des efforts appliqués sur le matériau. Après le malaxage, la première étape de structuration du béton frais résulte majoritairement des interactions colloïdales (floculation) et des liaisons hydrogènes/ioniques qui induisent une augmentation progressive de la rigidité. Cela se traduit par l'observation d'un comportement élastique immédiatement après le malaxage (particules de ciment dispersées). Simultanément à la formation de ce réseau colloïdal et si le matériau n'est pas soumis à un effort de cisaillement limite appelé seuil de cisaillement, un premier processus d'hydratation (nucléation) forme des ponts rigides entre les particules de ciment sous la forme de produits d'hydratation ettringite et C-S-H (pour *calcium silicate hydrate*). Enfin, en restant toujours sous le seuil de cisaillement du matériau, la rigidification des liens se poursuit grâce à l'augmentation de la taille et du nombre de ponts d'hydratation entre les particules de ciment percolées. Cela entraîne une structuration durable comprenant des liens irréversibles au niveau microscopique qui confère des résistances importantes au niveau macroscopique [264].

Pour un mortier de ciment Portland, cet accroissement peut être considéré comme linéaire dans la période dormante, c'est-à-dire avant le début de la prise et l'augmentation exponentielle de la contrainte limite de ruine plastique ou fragile. Au très jeune âge (premières heures) qui nous intéresse dans le cadre de l'impression 3D, le seuil de cisaillement  $\tau_{cr}$  peut donc être exprimé [264] :

$$\tau_{cr}(t) = \tau_0 + A_{thix} * t \quad 2.4$$

Où  $\tau_0$  est le seuil d'écoulement au moment de la déposition (Pa) et  $A_{thix}$  dénote le taux de structuration (Pa/s).

La première couche subit le chargement le plus important lors de la construction, cette contrainte de chargement  $\tau$  ne doit pas dépasser la contrainte de cisaillement  $\tau_{cr}$  du matériau. Avec  $h$  la hauteur de la structure :

$$\tau_{cr} > \tau = \frac{\rho g h}{\sqrt{3}} \quad 2.5$$

Durant la construction, c'est-à-dire l'empilement des couches successives, le chargement  $\tau$  dépend de l'épaisseur des couches, du seuil d'écoulement initial et de la vitesse d'élévation. Ainsi, on peut écrire la contrainte suivante pour le taux de structuration de la première couche, avec le ratio  $\frac{h}{t}$  désignant l'élévation au cours du temps d'impression :

$$A_{thix} > \frac{\tau_0 + \rho g h}{\sqrt{3} t} \quad 2.6$$

Ces considérations sont attenantes à la première des deux causes majeures d'échec d'une impression 3D : la ruine plastique de la première couche. L'autre cause commune de dysfonctionnement d'une impression est le flambement élastique de la structure, qui correspond à une déflexion hors plan évaluée dans la direction verticale. Le critère de flambement dépendra alors de l'évolution du module élastique  $\hat{E}_*(t) = \hat{g}_*(t) E_0$  où  $\hat{g}_*(t)$  est une fonction de durcissement adimension-

nelle dont la forme dépend des propriétés du matériau et  $E_0$  est la rigidité élastique initiale, et ce par rapport à l'élancement de la structure. Roussel [265] dénote par exemple une hauteur critique de transition entre les deux critères de ruine (plastique ou flambement) pour une colonne verticale élancée de section rectangulaire. Une explication détaillée est disponible dans [300]. Les deux causes principales d'échec sont illustrées sur la figure 2.8.



**a.** Effondrement plastique d'un mur de 250 mm de périmètre



**b.** Flambement élastique d'un mur de 500 mm de périmètre

**Figure 2.8** | Illustrations des problèmes liés à un dimensionnement du parcours inadapté à la structuration du matériau [301]

Si l'on se place du point de vue de la formulation, qui nous intéresse dans cette étude, plusieurs facteurs induisent des évolutions concomitantes plus ou moins rapides des seuils d'écoulement statique et du module élastique. Quand l'évolution du module élastique est peu étudiée, de nombreux auteurs définissent un critère d'échec d'impression dépendant de l'évolution du seuil de cisaillement [84, 139, 245]. On définit donc dans cette étude le critère de taux de structuration  $A_{thix}$  comme l'évolution du seuil de cisaillement et  $A_{thix}^{cr}$  comme le taux limite pour garantir l'intégrité de la première couche (équation 2.6). Cette valeur dépend de la formulation initiale, notamment de l'addition ou non d'ajouts cimentaires réactifs, de la présence de plastifiants et superplastifiants ou retardateurs, de l'ajout d'accélérateurs de prise ou de durcissement ou encore du ratio liquide/solide. Nous pouvons citer les effets de quelques éléments sur ce taux de structuration.

Le type de ciment et sa réactivité jouent un rôle prépondérant dans le taux de structuration du mortier. Un ciment à prise rapide comme un ciment à haute résistance initiale (avec du gypse modifié ou du chlorure de calcium) [288] (*ciment HE Ciment Québec* <https://www.cimentquebec.com/ciment/gamme-de-ciment/ciment-portland/>), un ciment de calcium sulfo-alumineux [150], un ciment aluminat de calcium [77, 227] ou bien un ciment de phosphate de potassium magnésium [331] peuvent améliorer le taux de structuration jusqu'à un certain point. De la même manière des ciments à prise ultra-rapide (*Ciment Prompt Vicat*) pourraient drastiquement augmenter la structuration à très jeune âge mais sont des voies peu explorées en raison des difficultés que cela entraîneraient pour manipuler le mortier. En général, peu d'études portent sur des ciments dérivés du ciment Portland pour l'amélioration du taux de structuration. Une revue plus détaillée concernant les matériaux alternatifs à comporte-

ment cimentaire pour la réduction de l'impact environnemental est réalisée dans la section 2.4. Concernant le ciment Portland seul, une proportion accrue intensifie les phénomènes de floculation colloïdales [264] et les réactions d'hydratation [133] mais un  $A_{thix}$  de plus de quelques Pa/s est difficilement atteignable. De plus, l'augmentation de la quantité de ciment génère une amplification des retraits autogène et de séchage, qui est un problème majeur en impression 3D (absence de coffrage).

L'utilisation d'ajouts cimentaires est également un point d'importance concernant le taux de structuration. Les cendres volantes de classe F (taille plus importante que le ciment, densité plus faible) peuvent amener une dilution des particules de ciment, impactant la prise initiale [141]. Au contraire, la fumée de silice ou microsilice est largement utilisée pour améliorer le taux de structuration [169, 226, 352], de par son affinement du squelette granulaire ou son caractère pouzzolanique. L'ajout de fines inorganiques même inertes peut avoir un effet sur la structuration. Par exemple, la présence de poudre de calcaire ne présente ni pouzzolanité ni hydraulité mais a un effet *filler*. Les particules fournissent des points de nucléation additionnels pour la formation d'hydrates et les particules de poudre de calcaire peuvent également combler les porosités de la suspension [27]. De plus, ce type de matériaux permet d'augmenter le volume de pâte sans augmenter la quantité de ciment pour des bétons qui nécessitent une grande ouvrabilité (bétons auto-plaçants ou impression 3D). De plus amples détails sur l'impact du filler calcaire et de l'argile calcinée sont disponibles dans la section 2.4.3.

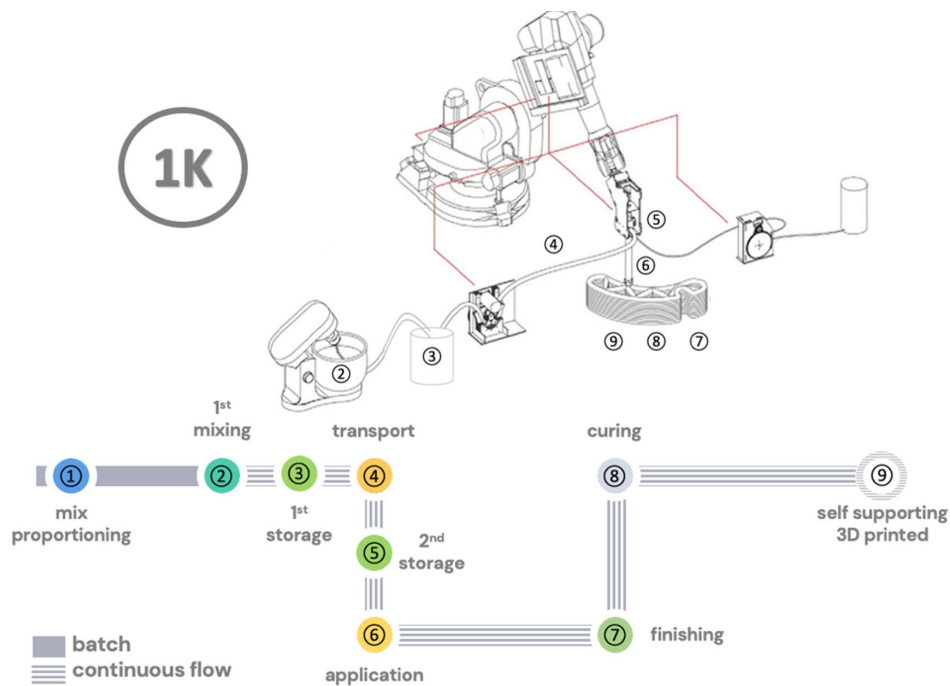
Naturellement, une des solutions majeures pour augmenter considérablement le taux de structuration à des dizaines de Pa/s, ce qui permet de construire rapidement des structures élancées, est d'ajouter un accélérateur de prise [269, 271] ou de durcissement [83, 328]. Le premier accélère la prise en impactant principalement la phase aluminée  $C_3A$ , c'est-à-dire en stimulant la dissolution des silicates et aluminates [271]. Le deuxième a un effet sur la transition d'une suspension plastique vers un solide granulaire, sans impacter le temps de début de la prise. Par exemple, un additif non-alcalin à base de sulfate d'aluminium, largement utilisé en impression 3D 2K, précipite la formation de cristaux d'ettringite autour des grains de ciment, rigidifiant rapidement le matériau [328].

### 2.2.2.1 Spécificités du procédé 1K

Les enjeux sont multiples pour un matériau 1K. D'une part, les contraintes de pompabilité et de capacité de rétention de forme doivent être satisfaites dans la même temporalité. **D'autre part, le contrôle des propriétés du matériau est effectué durant le malaxage. Cela implique que tout changement aura des conséquences sur toutes les phases de l'impression citées ci-avant.** Ainsi, une augmentation du ratio superplastifiant/liant améliorera la pompabilité, mais réduit également le seuil d'écoulement à la déposition et le taux de structuration. De la même manière, l'usage d'accélérateurs augmente le taux de structuration mais n'est en général pas possible en raison des problèmes évidents que cela engendrerait sur la pompabilité. Cette recherche de compromis constitue la difficulté majeure de formulation pour les matériaux d'impression 3D

1K. Le développement de méthodes de formulation qui convergent rapidement pour un nombre élevé d'objectifs contradictoires est donc crucial pour ce procédé.

Communément, les installations d'impression 3D 1K présentent un malaxeur (2 sur la figure 2.9) et une pompe (3) distincts, ou bien un malaxeur-pompe (2 et 3 combinés) qui permet une fabrication continue matériau. Cette pompe est raccordée à un tuyau (4) pour transporter le mortier jusqu'à la tête d'impression (5). Sur la figure 2.9, un second réservoir est schématisé dans la tête d'extrusion. Cela permet potentiellement, par la présence d'une pompe additionnelle, de contrôler le débit de déposition. Cependant, ce deuxième réservoir n'est pas toujours présent, et la tête peut consister en une simple conduite, le débit étant alors directement contrôlé par le débit de la pompe (3). Après la déposition, la cinétique d'hydratation suit la même tendance qu'un béton conventionnel, c'est-à-dire que les réactions sont similaires (floculation, nucléation, accroissement des hydrates) et que le taux de structuration est de l'ordre de quelques Pa/s au très jeune âge (premières heures) [333]. La viscosité d'un mortier 1K est généralement plus faible qu'un mortier 2K. En effet, les contraintes d'extrudabilité et de constructibilité impliquent nécessairement des quantités de superplastifiant plus faibles, et des quantités d'eau plus importantes, ce qui réduit la viscosité.



**Figure 2.9** | Schéma d'un système classique d'impression 3D 1K [327]

Nous pouvons donc résumer les contraintes d'imprimabilité pour un matériau 1K destiné à un système de malaxage-pompage en continu :

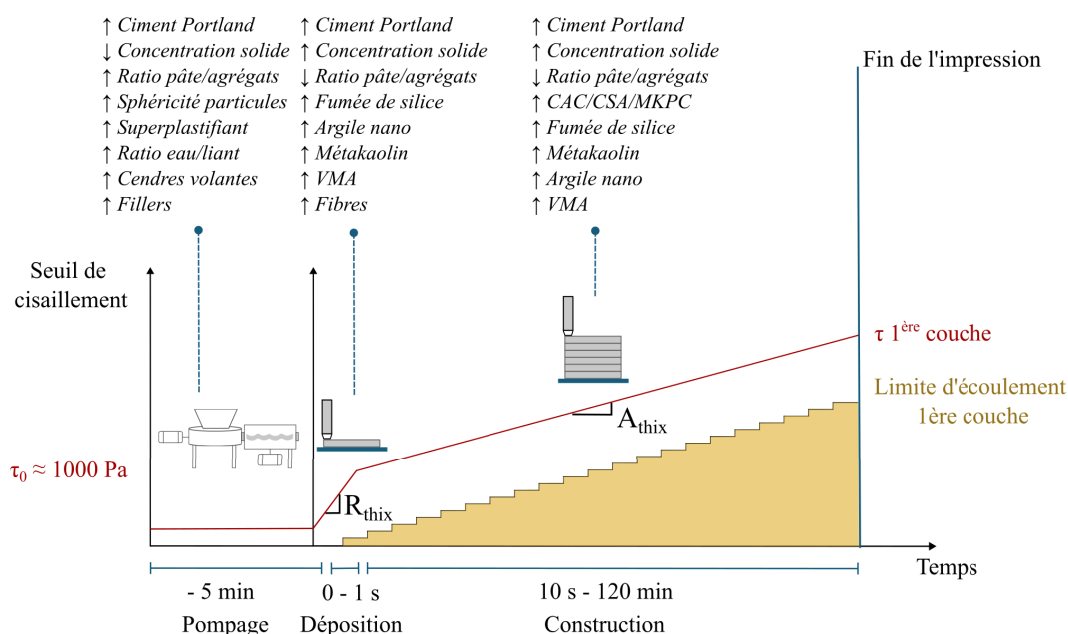
$$\begin{cases} (\tau_i, \eta) < \tau_{icr}, \\ \tau_0 \geq \frac{\rho g h}{\sqrt{3}} \text{ avec } \tau_0 = \tau_i + R_{thix} + C_{thix} * T_p, \\ A_{thix} > \frac{\tau_0 + \rho g h}{\sqrt{3} t}. \end{cases} \quad 2.7$$

Où  $\tau_i$  est le seuil d'écoulement apparent initial après le malaxage et soumis au taux de cisaillement de la pompe,  $\eta$  la viscosité plastique,  $\tau_{icr}$  la contrainte de cisaillement initiale critique au-delà de laquelle le fluide n'est pas pompable,  $R_{thix}$  le taux de refloculation,  $C_{thix}$  le taux de structuration du matériau dans le système de transport jusqu'à la tête (en cisaillement continu) et  $T_p$  le temps de transport.  $C_{thix}$  est un paramètre complexe qui dépend du cisaillement exercé sur le matériau dans la conduite, c'est-à-dire de la manière dont s'écoule un fluide polydisperse auto-plaçant. La formation d'un écoulement bouchon entraîne un fort taux de cisaillement dans la zone à l'interface entre le fluide et la conduite, qui contient des particules plus fines (pâte). Au contraire, il se forme une zone de faible taux de cisaillement au centre de la conduite. Ainsi, un gradient de taux de structuration existe dans la conduite et influe sur le seuil d'écoulement initial  $\tau_0$ . Pour les mortiers d'impression 3D, le matériau au centre de la conduite est tout de même cisailé [213], donc  $C_{thix}$  est généralement faible. Par conséquent,  $\tau_i$  est similaire à  $\tau_0$ .

En termes de formulation, les considérations évoquées ci-dessus sur la nature des matières premières, les proportions des constituants, la distribution granulométrique du mortier ou la morphologie des particules s'appliquent aux matériaux 1K. Par exemple, augmenter la concentration en solides et réduire le ratio pâte/agrégats améliore la constructibilité mais réduit la pompabilité.

L'usage de certains types d'adjuvants est très courant pour les matériaux 1K. En particulier, des agents de floculation tels que des polymères à haute masse molaire ( $> 1000 \text{ g.mol}^{-1}$ ), plus communément des agents modificateurs de viscosité souvent à base d'ether de cellulose, permettent de contrôler le transport de l'eau et la structure des pores dans le mortier. Cela réduit les risques de séparation de phases pour les mortiers auto-plaçants, et augmente le taux de floculation qui contribue à l'extrudabilité et la constructibilité [35, 53, 56, 202]. L'ajout d'argiles nanométriques, modifié par exfoliation [274] ou dispersion avec des tensioactifs [276] permet également de modifier la rhéologie des mortiers à l'état frais. Par des effets concomitants d'absorption d'eau et de réorganisation du squelette granulaire au repos, cet ajout accroît la cinétique de refloculation, le seuil d'écoulement initial ainsi que le taux de structuration [15, 147]. Finalement, l'ajout de fibres courtes (cellulose, polypropylène, polyéthylène, etc) peut améliorer le seuil d'écoulement statique après déposition en raison de l'alignement de celles-ci dans la direction d'écoulement. Seulement, la longueur ( $< 10 \text{ mm}$ ) et la quantité de fibres ( $< 2\%$ ) restent limitées en raison de l'impact sur la pompabilité [15, 89, 174].

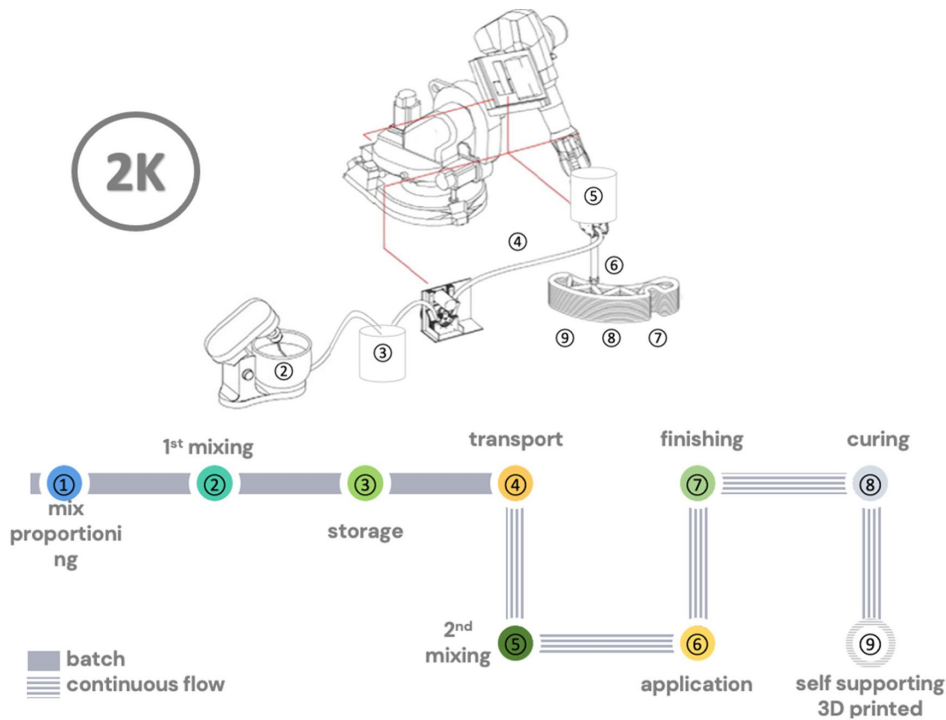
La figure 2.10 illustre le critère d'évolution du seuil d'écoulement statique requis pour éviter l'effondrement plastique de la première couche lors d'une impression 3D 1K avec un système de malaxage continu. Aussi, les leviers de formulation les plus utilisés pour chacune des trois étapes de l'impression 3D sont cités sans les détails sur l'intensité des influences.



**Figure 2.10** | Illustration de l'évolution du seuil de cisaillement requis pour la première couche lors d'une impression 3D 1K. Principaux leviers de formulation explorés dans la littérature pour chaque phase de l'impression (pompage, déposition de la première couche et construction).

### 2.2.2.2 Spécificités du procédé 2K

L'impression 3D 2K implique une seconde étape de malaxage avec un accélérateur de prise ou de durcissement dans la tête d'impression juste avant la déposition. Un système classique est schématisé sur la figure 2.11 [327]. Généralement, ce type de système comporte un malaxeur (2), une pompe permettant de garder le fluide en agitation (3), une deuxième pompe doseuse dans la tête d'impression, une pompe d'adjuvantation volumétrique et un système de malaxage dynamique (5) à la fin de la conduite. Ces deux derniers éléments permettent de disperser l'accélérateur en ligne pour modifier le taux de structuration du mortier de deux voire trois ordres de grandeur. Dans ce cas de figure, la structuration après déposition (durant la période dormante) est accélérée par la formation rapide d'ettringite dans le cas d'adjuvants à base de sels d'aluminium, et par l'hydratation rapide de phases tricalcium silicate ( $C_3S$ ) et tricalcium aluminat ( $C_3A$ ) dans le cas d'accélérateurs à base de calcium (chlorure, nitrate, nitrite, formate) [202]. Une revue détaillée des solutions de contrôle de la rhéologie est effectuée par Marchon et al. [202] et des informations sur les mécanismes d'accélération sont détaillées par Tao et al. [308].

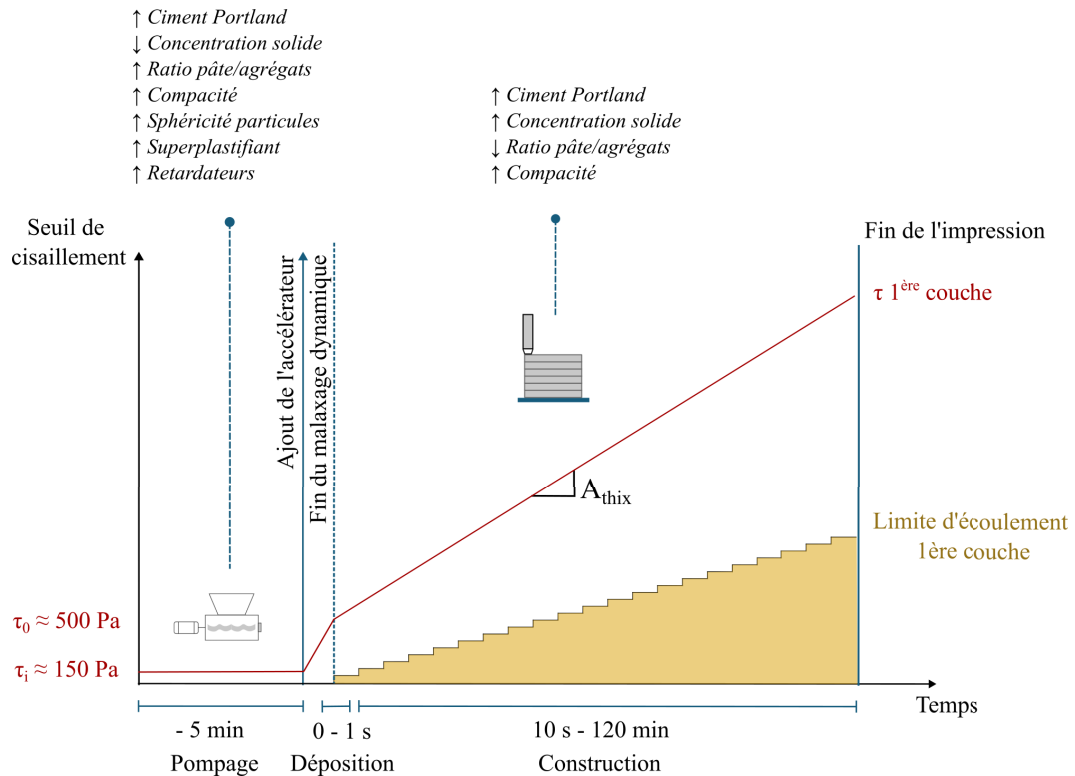


**Figure 2.11** | Schéma d'un système classique d'impression 3D 2K [327]

En ce qui concerne les particularités du système 2K liées au matériau, notamment en opposition au système 1K, les différentes étapes peuvent être résumées de la manière suivante pour une séance d'impression par gâchées - figure 2.12 :

- Lors du pompage, le mortier démontre un seuil de cisaillement faible ( $\tau_i$ ), de l'ordre de 100-400 Pa, et préserve cette fluidité durant son temps ouvert, qui doit être adapté au volume de la gâchée. Aussi, un seuil initial minimum (70 Pa) doit être observé pour éviter les phénomènes gravitaires tels que la séparation des phases (granulats, pâte) dans la conduite de pompage, ou bien l'apparition de variations de pression cycliques en sortie de buse.
- Après le pompage, un adjuvant accélérateur est ajouté et dispersé en ligne juste avant la déposition. À ce moment, le dosage de l'accélérateur doit être réglé en fonction du seuil de cisaillement du mortier en sortie de buse, idéalement dans la fenêtre des 500-1000 Pa ( $\tau_0$ ). Dans ce contexte, il faut noter que le paramètre unique du dosage d'accélérateur a un effet sur l'augmentation du seuil apparent en conditions de malaxage dynamique dans la conduite, mais également sur l'augmentation du seuil d'écoulement statique en chargement progressif lors de l'empilement des couches. Ces deux phénomènes sont liés aux mêmes réactions (formation d'ettringite ou hydratation des  $C_2S$  et  $C_3S$ ) mais peuvent observer des cinétiques différentes en fonction de variables telles que la composition du ciment, les conditions environnementales ou le taux de cisaillement du malaxage dynamique.
- Après la déposition, le mortier est dans un état statique et le taux de structuration doit respecter l'équation 2.4 qui dépend du taux d'élévation. Dans le contexte 2K, l'effet des mécanismes de floculation et d'hydratation sont négligeables devant celui de l'accélérateur pour l'augmentation de la rigidité.





**Figure 2.12** | Illustration de l'évolution typique du seuil de cisaillement pour la première couche lors d'une impression 3D 2K. Principaux leviers de formulation explorés dans la littérature pour chaque phase de l'impression (pompage, extrusion-construction).

À la différence d'un matériau 1K, le seuil initial après malaxage  $\tau_i$  est faible devant le seuil apparent à la déposition  $\tau_0$ , car le taux de structuration  $A_{thix}$  dans la conduite après accélération est largement supérieur au taux de structuration  $C_{thix}$  (structuration dans le système de transport) défini précédemment. Ainsi, cela élimine l'exigence de satisfaire, sans ajout extérieur, les équations 2.7 dans la même temporalité. L'autre différence majeure avec le système 1K réside dans l'ordre de grandeur des taux de structuration atteints. En effet, le système 2K propose des  $A_{thix}$  de l'ordre de 100 Pa/s, ce qui permet de construire plus rapidement et de manière plus flexible (non-planaire, hybride avec insertion d'éléments pendant l'impression, etc.).

Finalement, si l'on se place du point de vue de la formulation, les considérations citées précédemment (nature et morphologie des solides, fraction volumique solide, ratios pâte/granulats, etc.) sont également applicables. Pour le pompage, la limitation des matériaux 1K ( $\tau_i \approx \tau_0$ ) n'est plus applicable, ce qui signifie que les mortiers 2K peuvent être plus facilement saturés en superplastifiant. De la même manière, des retardateurs (en fonction de leur compatibilité avec l'accélérateur) peuvent être plus couramment employés pour garantir le temps ouvert du mortier, sans impacter sa constructibilité. À cela s'ajoute les paramètres qui influencent la réactivité avec l'accélérateur. Cette composante est principalement influencée par la proportion de ciment et la distance interparticulaires entre les grains de ciment. Aussi, comme l'accélérateur ne réagit pas avec les granulats, un volume de pâte minimisé permet d'en consommer moins. Finalement, ces derniers points sont principalement influencés par la compacité du mélange, notamment dans le cas



où des proportions importantes d'ajouts cimentaires sont utilisées.

### 2.2.2.3 Conclusions

Nous avons décrit dans cette sous-section les différentes contraintes d'imprimabilité liées aux procédés 1K et 2K en fonction de l'avancement de l'impression. Pour un système 1K, le mortier doit avoir des propriétés d'écoulement optimales dans la fenêtre de pompage-déposition du matériau, c'est-à-dire un seuil d'écoulement statique assez faible pour permettre la déformation plastique par la pompe, mais assez important pour directement soutenir son poids propre après la déposition. De plus, il est presque impératif d'inclure des ajouts (cimentaires ou adjuvants) pour améliorer les taux de structuration après la déposition à quelques Pa/s. Cela implique de développer des formulations très fines avec un nombre de variables indépendantes élevé, ce qui justifie le développement de méthodologies de formulation qui permettent de diminuer le nombre de mélanges à réaliser. En termes de leviers de formulation, les ajouts cimentaires, réactifs ou inertes, permettent de densifier la matrice en absorbant de l'eau, d'augmenter la concentration de solides et la compacité, et de fournir des sites de nucléation pour l'hydratation du ciment Portland. Cela peut augmenter le taux de structuration jusqu'à quelques Pa/s, selon le dosage et les propriétés de l'ajout (composition chimique, réactivité, morphologie des particules). Mis à part ce point, les solutions d'amplification de l' $A_{thix}$  restent rares pour des matériaux 1K. Il est à noter que toutes ces contraintes à l'état frais, qui doivent être satisfaites en priorité, impliquent souvent de négliger les propriétés à l'état durci (surdimensionnement, éco-inefficacité) [347]. Une revue des effets de différents ajouts cimentaires sur la rhéologie est disponible dans [354], [316] ou [257].

Pour un système 2K, la flexibilité de formulation est plus importante en raison du découplage des contraintes de pompabilité et d'extrudabilité-constructibilité. Le mortier peut être formulé pour se liquéfier sous des pressions relativement faibles et le dosage en accélérateur (réalisé en ligne) contrôle le seuil d'écoulement initial et le taux de structuration. Dans ce cas-là, une importance décisive réside dans l'efficacité du procédé, c'est-à-dire la précision du dosage en accélérateur et surtout sa dispersion avant la déposition. Ces deux éléments régissent la plasticité du cordon en sortie de buse, donc son homogénéité et son état de surface. Ainsi, les leviers de formulation influencent plutôt la réactivité avec l'accélérateur, le temps ouvert et les performances à l'état durci. Il est donc rare d'utiliser des adjuvants autres que des superplastifiants ou des retardateurs. Pour ce procédé, certains ajouts cimentaires améliorent la pompabilité (filler calcaire, fumée de silice, cendres volantes) et l'usage de retardateur permet de garantir le temps ouvert pour de l'impression par gâchées. Également, l'optimisation du squelette granulaire est un levier important pour la pompabilité et la réactivité avec l'accélérateur [80].

Afin de profiter de ces leviers de formulation, il est nécessaire de pouvoir caractériser leur influence sur les propriétés d'imprimabilité citées. Alors que pour le béton conventionnel, un simple test d'affaissement suffit à juger de l'ouvrabilité du matériau pour une mise en oeuvre classique, les mortiers d'impression 3D doivent être caractérisés sur une gamme plus étendue de seuil de cisaillement qui vont de la dizaine de Pa jusqu'à la centaine de kPa. Ainsi, une méthode unique qui

couvre cette étendue et qui reste simple à réaliser en ligne n'existe pas encore. Plusieurs tests sont proposés dans la littérature, que nous décrivons brièvement dans la section suivante 2.2.3.

### 2.2.3 MOYENS DE CARACTÉRISATION DES MATÉRIAUX D'IMPRESSION 3D

Toutes les réactions hydrauliques et pouzzolaniques à jeune âge provoquent un accroissement du seuil de cisaillement (et de la rigidité) du matériau appelé structuration, si bien qu'il passe d'un état de fluide visco-plastique à un pseudo-solide pouvant s'écouler, caractéristique du critère de plasticité de Von Mises, puis à un solide fragile visco-élastique dont la ruine peut être décrite par le critère de Mohr-Coulomb. Les deux états de ruine d'un mortier (écoulement et fissure) sont illustrés sur la figure 2.13. Le premier critère permet d'estimer une limite d'élasticité pour un matériau ductile, en ramenant l'état de contraintes à un cas simple de traction uniaxiale. Le deuxième critère s'applique aux matériaux cohésifs, ou granulaires, pour lequel la contrainte de cisaillement maximale sur un plan dépend de la contrainte normale sur le même plan, de la cohésion du matériau et de l'angle de frottement interne. Dans le cas d'un mortier 1K, dans lequel nous nous plaçons dans un premier temps, cette structuration implique de pouvoir mesurer un seuil de cisaillement sur une gamme de plusieurs dizaines de kPa. De plus, une évaluation de la pompabilité est préconisée étant donné les contraintes de cisaillement initiales importantes (1000 Pa) de ce type de mortiers.



**Figure 2.13** | Illustration des types de déformations pour un fluide à seuil plastique (gauche) et un solide fragile (droite) [83]

Alors que le test d'affaissement reste le seul essai réalisé à très jeune âge pour le béton conventionnel, l'impression 3D implique un contrôle qualité beaucoup plus exigeant, dont les multiples facettes sont exposées dans [334]. Nous reprenons les moyens de caractérisation évoqués en fonction de leur mode de sollicitation mécanique et de leur gamme de contraintes de cisaillement afin de sélectionner une procédure de caractérisation pour les matériaux que nous formulons. La caractérisation n'étant pas le sujet de cette thèse, nous ne détaillerons pas tous les tests listés, mais nous ajoutons des estimations de coûts et de simplicité de mise en œuvre pour évaluer leur attractivité. Le coût de l'équipement est estimé dans le contexte de l'ÉTS, de sorte que du matériel déjà présent n'engendre pas de frais. La simplicité de mise en œuvre fait référence à une estimation globale de la facilité à exécuter le test, en prenant en compte le temps de réalisation, le volume de matériau nécessaire ou le degré d'incertitudes liées aux conditions expérimentales. Cette estimation est effectuée dans la perspective de réaliser un grand ( $> 50$ ) nombre de mélanges. Les essais qui peuvent être considérés comme une appréciation globale de propriétés intrinsèques concomitantes sont en rouge. Autrement dit, ces tests ne permettent pas de remonter à une valeur spécifique de contrainte de cisaillement mais fournissent une indication sur le comportement du matériau au type de sollicitation étudié.

Concernant la pompabilité, alors que pour les mortiers 2K, une évaluation de la contrainte de cisaillement statique apparente (plus faible) peut être suffisante pour évaluer la pompabilité, une estimation plus précise (dynamique et statique) est recommandée pour les mortiers 1K. Les tests proposés, peu nombreux, sont listés dans le tableau 2.1.

Essai	Type de sollicitation	Coût	Mise en œuvre en série	Références
Rhéométrie cône-plan ou plan-plan	Cisaillement rotatif dynamique	+++	+	[108, 184, 262]
Table d'étalement	Cisaillement dynamique Impacts	0	+++	[54, 186, 288, 309]
Pompage in-situ	Écoulement complexe sous pression Gradient de taux de cisaillement	++	+	[309]

**TABLE 2.1** | Liste des essais de caractérisation pour la pompabilité : Le coût est estimé de 0 à +++, la simplicité de mise en œuvre en série est estimé de + à +++

Pour l'extrudabilité et la constructibilité, nous recherchons des estimations de la contrainte de cisaillement statique à la déposition (état plastique) et au long du très jeune âge (état plastique à frictionnel). Roussel et al. [229] répertorient les essais qui démontrent un potentiel pour cette tâche et les séparent en types de sollicitation : gravitaire, cisaillement rotationnel ou droit, pénétrométrie lente ou rapide et compression uniaxiale. Des détails sont fournis dans le tableau 2.2 où la colonne  $\tau_{min}-\tau_{max}$  représente une approximation de la gamme de contrainte de cisaillement mesurable.

En réalisant cette revue des tests de caractérisation disponibles dans la littérature, nous remarquons qu'ils sont plus ou moins adaptés à l'évaluation de la pompabilité, l'extrudabilité et la constructibilité de mortiers 1K ou 2K. La sélection d'essais de caractérisation pour une campagne expérimentale comportant un nombre important de mélanges peut s'effectuer en considérant les critères ci-dessous :

1. La pertinence pour l'évolution du mortier 1K à travers les étapes d'une impression d'environ 1h. Notamment, l'extrudabilité (100 - 2000 Pa) et la constructibilité (2000 - 20000 Pa).
2. La disponibilité et la facilité de mise en œuvre pour une série de mélanges.
3. La qualité du test, c'est-à-dire la dispersion des résultats et la corrélation avec par exemple de la rhéométrie.

Finalement, pour une série d'essais, nous voyons que les tests qui combinent un coût faible (0 ou +) et une facilité de mise en œuvre forte (++ ou +++) sont les tests de cône gravitaires, le test de cisaillement direct, déjà employé par Sergis et al. [290] au sein de l'ÉTS et le test du scissomètre portatif de Demont et al. [84]. Toutes ces méthodes seront détaillées dans les chapitres suivants.

Essai	Type de sollicitation	Coût	Mise en œuvre en série	$\tau_{min}-\tau_{max}$	Références
Rhéométrie cône-plan ou plan plan	Cisaillement rotatif quasistatique	+++	+	0-100 kPa	[108, 184, 262]
Cône d'Abrams	Gravité	0	++	500-4000 Pa	[263]
Cône d'Abrams miniature (/2)	Gravité	0	+++	50-1900 Pa	[46, 195, 289]
Mini-cône	Gravité	0	+++	20-620 Pa	[262, 263]
Slugs test	Gravité	0	+	200-2000 Pa	[90]
Compression	Compression uniaxiale non-confinée	++	++	1000-10000 Pa	[313, 333]
Pénétration lente	Cisaillement quasistatique	++	++	0-100 kPa	[258]
Pénétration rapide	Cisaillement dynamique	++	++	0-100 kPa	[187, 207]
Scissomètre rotatif	Cisaillement rotatif	+	+++	200-100000 Pa	[84]
Test de cisaillement direct	Cisaillement droit	0	++	2000-100000 Pa	[290, 333]

**TABLE 2.2** | Liste des essais de caractérisation pour le seuil de contrainte de cisaillement : Le coût est estimé de 0 à ++, la simplicité de mise en œuvre en série est estimé de + à +++

## CONCLUSIONS

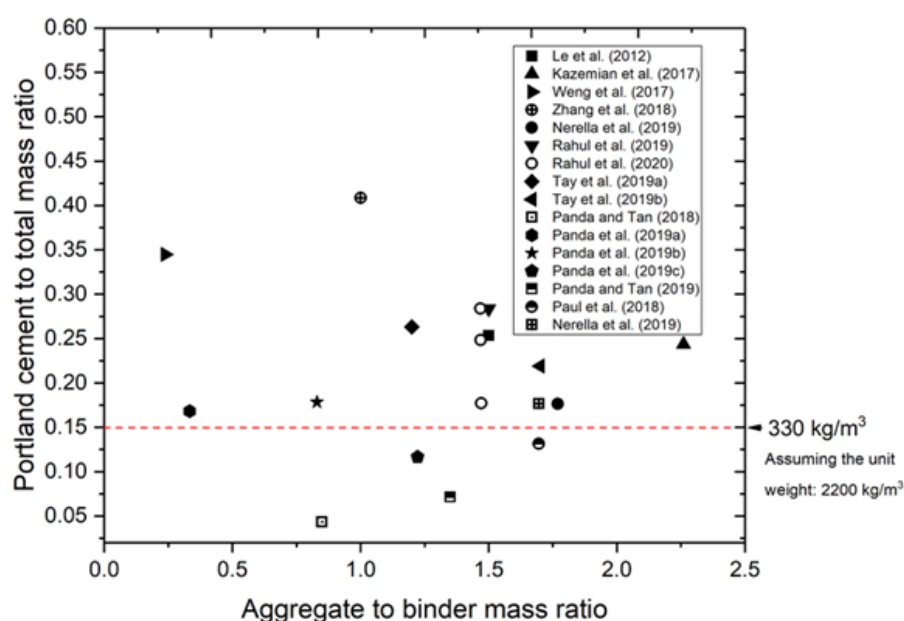
Nous voyons dans la présente section que les mortiers d'impression 3D, qu'ils soient 1K ou 2K, présentent des comportements rhéologiques complexes à très jeune âge (< 2 heures). Les différentes phases de l'impression requièrent des contraintes de cisaillement qui peuvent varier de deux à trois ordres de grandeur, ce qui implique une grande complexité de formulation. Nous avons également vu que ces phases étaient toutes favorisées par l'augmentation du volume de ciment et du volume de pâte. Ainsi, avec des contraintes procédées aussi exigeantes, il paraît inévitable qu'une grande majorité des systèmes d'impression usent de mortiers qui comportent plus de ciment et plus d'eau que nécessaire. C'est l'objet de la prochaine section, qui détaille dans un premier temps les origines des émissions de gaz à effet de serre pour les bétons, puis établit une revue des mélanges d'impression 3D de la littérature avec un accent sur leur impact environnemental.

## 2.3 L'ACV POUR L'IMPRESSION 3D

Nous avons brièvement rapporté dans la section 1.2 les ordres de grandeurs des GES émis par le ciment Portland. Nous explicitons dans cette section l'augmentation de son utilisation dans les bétons d'impression 3D par rapport aux bétons conventionnels, et la conséquence sur les indicateurs environnementaux. Lorsqu'on parle de béton d'impression 3D, la très grande majorité des matériaux trouvés dans la littérature scientifique fait état d'agrégats de moins de 4 mm, ce qui en fait plutôt des mortiers [109]. Cela a pour conséquence de diminuer la polydispersion

du squelette granulaire, réduisant la compacité du mélange. Par conséquent, l'ajout de fines est nécessaire pour assurer une compacité acceptable nécessaire à l'amélioration de la pompabilité et de la réactivité. Concernant ce dernier point, une proportion accrue de ciment Portland (et un ratio eau/liant inférieur) favorise la formation des hydrates à très jeune âge, qui est essentiel notamment pour la technologie 1K. De la même manière, une quantité de ciment plus élevée garantit la réactivité avec l'accélérateur dans le procédé 2K. Les explications de ces phénomènes sont détaillées dans la section 2.2.2 pour la pompabilité, l'extrudabilité et la constructibilité.

D'autre part, l'usage de ratios eau/liant plus élevés que nécessaire est courant en raison de la diminution de viscosité plastique. Cet élément contribue également à la décompaction du mélange et l'augmentation du volume de pâte. Ainsi, les mortiers d'impression 3D contiennent généralement un volume de pâte important ( $> 600 \text{ kg/m}^3$  [8, 213]) et une quantité de ciment accrue dans le liant ( $> 60\%$  [51]). Ces facteurs favorisent la satisfaction de toutes les contraintes rhéologiques liées à l'impression 3D [326]. Ainsi, comme le montre la figure 2.14, la majorité des proportions de ciment (16 études) pour des mélanges d'impression 3D se situe à plus de  $330 \text{ kg/m}^3$ , la moyenne étant plutôt de  $440 \text{ kg/m}^3$ . Pour des bétons standards, la moyenne en termes de proportion de ciment se situe plutôt autour des  $250 \text{ kg/m}^3$  [109].

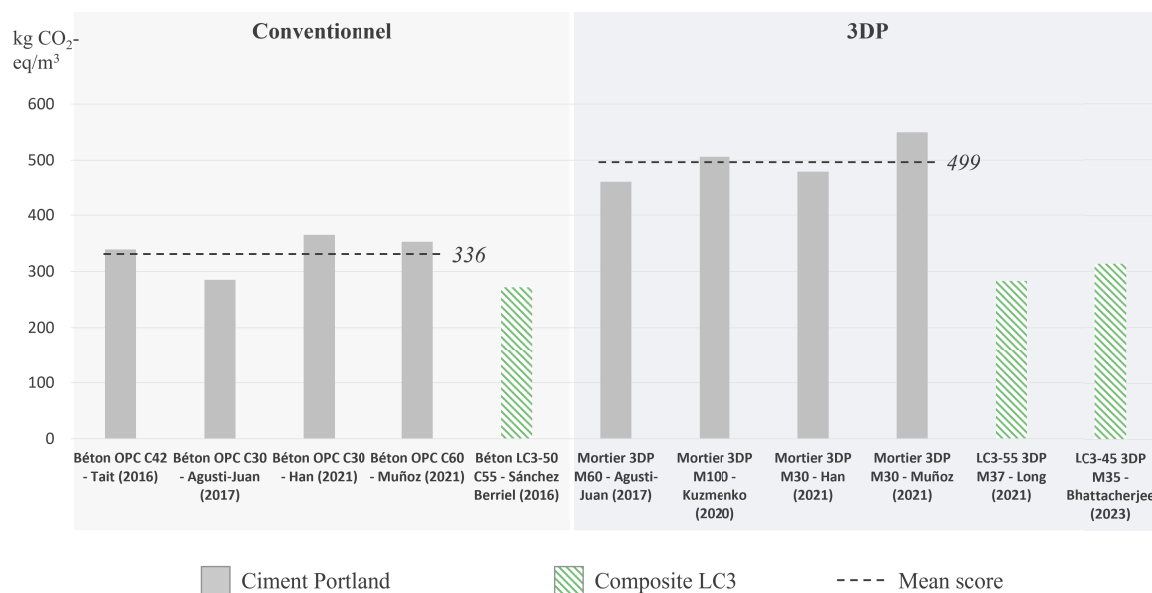


**Figure 2.14** | État de l'art des proportions de ciment pour des mortiers d'impression 3D [50]

Dans cette section, nous confirmerons que cela a une influence sur les impacts aux niveaux de plusieurs indicateurs environnementaux. Nous effectuons une revue de littérature complémentaire à celle de Chen et al. [50] qui répertorie cette fois les émissions de gaz à effet de serre pour plusieurs études sur l'impression 3D et plusieurs études sur des bétons standards. Cette revue recense uniquement les études faisant état d'une évaluation des émissions de gaz à effet de serre via la méthode de l'ACV. Le tableau 2.3 résume les données collectées pour les scores

de changement climatique (ChCl), repris directement ou extrapolé selon les hypothèses de la colonne *Commentaires*. La colonne *Composition* se réfère uniquement au liant. Les colonnes *ChCl* et *Rcomp* représentent respectivement le score de changement climatique et la résistance à la compression à 28 jours pour un mètre cube de mortier d'impression 3D. La colonne *Tests* décrit les méthodes de caractérisation de l'imprimabilité rapportées dans chaque étude. La colonne *Commentaires* se réfère aux cadres de chaque étude ACV, c'est-à-dire aux hypothèses notables faites par les auteurs et à la méthode d'extrapolation si le score de changement climatique est dérivé d'un résultat partiel. Les méthodes de calcul d'impact, ainsi que les tests de caractérisation varient largement entre les études. Cependant, une tendance générale peut être observée, et des certaines valeurs peuvent être utilisées comme points de référence.

Une visualisation des scores de ChCl par mètre cube de matériau est présentée sur la figure 2.15. Pour les bétons de construction conventionnelle, la variabilité est relativement faible et les scores de ChCl collectés pour des résistances en compression de 30 à 60 MPa restent autour de 300 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>. Cette valeur est confirmée dans le contexte québécois par la déclaration environnementale de produit de l'Association Béton Québec pour des mélanges prêts à l'emploi à l'échelle de l'industrie. Cette déclaration estime que le score de ChCl pour un béton avec une résistance en compression de 30 MPa sans entraîneur d'air (classe N, N-CF, C4) est de 311 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> [252]. En ce qui concerne les mortiers d'impression 3D exclusivement à base de ciment Portland, **les scores de changement climatique sont généralement supérieurs de 40% aux bétons conventionnels, ce qui correspond exactement à la quantité additionnelle de ciment Portland rapportée pour plusieurs mélanges d'impression 3D** dans [354]. Zunino et al. [358] rapporte une valeur médiane similaire de 452 ± 98 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> pour 20 matériaux d'impression 3D de la littérature.



**Figure 2.15** | État de l'art des scores de changement climatique pour des bétons conventionnels et des mortiers d'impression 3D

Type	Composition	ChCl (kg CO <sub>2</sub> -eq)	Rcomp (MPa)	Tests	Références	Commentaires
Béton	OPC	339	42.5		Tait (2016) [305]	
Béton	OPC	285	30		Agusti-Juan (2017) [5]	
Béton	OPC	365	30		Han (2021) [126]	
Béton	OPC	353	60		Muñoz (2021) [218]	
Béton LC3-50	OPC argile calcinée Calcaire	272	55		Sánchez Berriel (2016) [275]	Score de ChCl présenté pour le liant Le score de ChCl pour le béton est calculé en fonction de l'impact d'un béton C60 [218], en prenant en compte une contribution de 76,4% du liant au score total [317].
Mortier 3DP	OPC Fumée de silice	459	60	3DP grande échelle	Agusti-Juan (2017) [6]	
Mortier 3DP	OPC Fumée de silice	506	100	3DP grande échelle	Kuzmenko (2020) [161]	
Mortier 3DP	OPC	480	30	3DP grande échelle	Han (2021) [126]	
Mortier 3DP	OPC	550	30	3DP grande échelle	Muñoz (2021) [218]	
Mortier LC3-55 3DP	OPC argile calcinée Calcaire Fumée de silice	283	37	3DP petite échelle Test d'étalement	Long (2021) [186]	
Mortier LC3-45 3DP	OPC argile calcinée Calcaire	314	35	3DP grande échelle Test d'étalement Squeeze test / Step load	Bhattacharjee (2023) [31]	Score de ChCl calculé à partir des scores indiqués pour chaque constituant

**TABLE 2.3** | Revue de littérature : scores de changement climatique, résistances en compression et tests de caractérisation. Les abréviations sont : 3DP pour impression 3D, OPC pour ciment Portland, ChCl pour changement climatique, LC3 pour *limestone calcined clay cement*.

Lorsque nous prenons en compte d'autres catégories d'impact, le nombre d'études sur l'impression 3D de béton est très limité. En comparant la construction conventionnelle et l'impression 3D de béton, Han et al. [126] indiquent que, dans la phase d'acquisition des matériaux pour l'acidification et l'eutrophisation, les scores sont généralement plus élevés (respectivement 22% et 11,3%) pour la seconde technique de construction. En revanche, l'impression 3D de béton performe 7,3% mieux dans la catégorie de la pollution photochimique. Ces valeurs moyennes sont considérées pour plusieurs mélanges à base de ciment Portland incluant plus ou moins des granulats recyclés. Alhumayani et al. [8] présentent une analyse de contribution pour un mur imprimé en 3D de 1  $m^2$ . Une analyse de sensibilité réalisée sur plusieurs matériaux d'impression 3D issus de la littérature indique une contribution du ciment et des cendres volantes d'environ 90% des impacts globaux, incluant la déplétion de la couche d'ozone, la formation de particules fines, l'eutrophisation marine, l'utilisation des sols ou la rareté des ressources minérales.

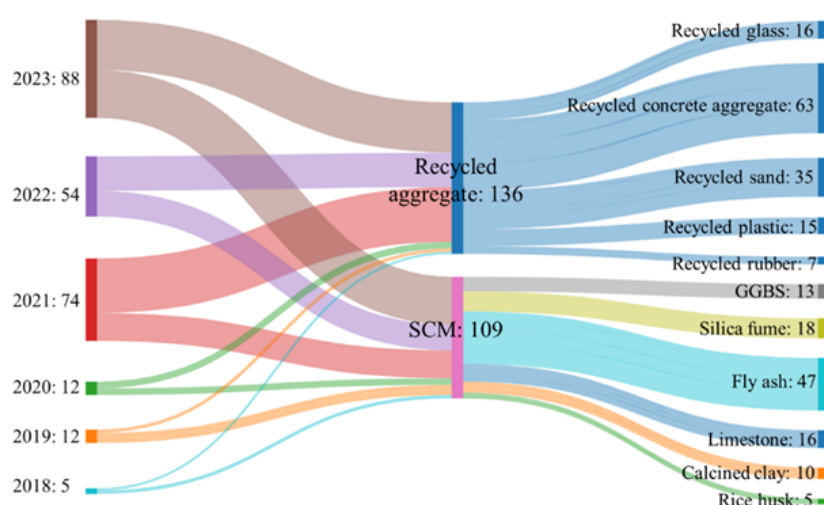
Après avoir démontré le potentiel de l'impression 3D pour l'adaptation aux changements climatiques dans la section 2.1, nous voyons qu'il est nécessaire de réduire les impacts environnementaux des matériaux d'impression 3D afin de limiter les barrières à son adoption à l'échelle industrielle. Cela passe nécessairement par l'usage de matériaux dont la teneur en clinker est réduite, voire supprimée. La prochaine section fait état de plusieurs solutions pour y parvenir. Notamment, nous répertorions les alternatives au ciment Portland pour l'impression 3D et décrivons plus amplement le liant ternaire *limestone calcined clay cement*, qui présente un potentiel important pour l'impression 3D durable. Il est à noter qu'une part considérable de la littérature académique se concentre sur la revalorisation de déchets industriels (agrégats de béton recyclé, résidus de bauxite, poudre de brique, brasques traitées, etc). Ce thème ne sera pas abordé dans cette revue.

## 2.4 LES ALTERNATIVES AU CIMENT PORTLAND

Les émissions de gaz à effet de serre et de consommation de ressources de l'industrie de la construction ont atteint respectivement 40% des émissions globales [356] et 36% du total des déchets produits [10]. Dans un objectif de mettre à profit le potentiel de l'impression 3D pour réduire les impacts environnementaux, plusieurs voies sont explorées du point de vue du matériau. De nombreux auteurs s'intéressent à l'utilisation d'agrégats recyclés (béton, sable, verre, etc) pour promouvoir l'économie circulaire. L'autre piste majeure est de substituer une part ou la totalité du clinker dans les bétons d'impression 3D pour réduire les émissions de gaz à effet de serre. La figure 2.16 met en évidence les volumes de publications sur ces deux voies de réduction des impacts. Nous nous concentrerons dans ce manuscrit sur la substitution du clinker par des phases liantes alternatives d'une part, et un fort volume d'ajouts cimentaires d'autre part. Ces perspectives ont le plus fort potentiel de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour les bétons d'impression 3D avec l'optimisation de l'éco-efficacité des mélanges [125]. Ces deux points sont bien sûr très liés, tout l'objectif de cette thèse étant de développer des méthodologies d'optimisation de mélanges à fort taux de substitution lorsque ce dernier complexifie l'imprimabilité pour



une application donnée.



**Figure 2.16** | Revue systématique des études portant sur la réduction de l'empreinte écologique de bétons d'impression 3D [356]

## 2.4.1 PHASES LIANTES ALTERNATIVES

Nous répertorions dans cette section différents liants alternatifs au ciment Portland présentant un potentiel environnemental pour l'impression 3D. Ces liants ont d'abord été proposés pour du béton conventionnel et plusieurs études portent sur leur potentielle adaptation à l'impression 3D.

### Ciment MgO/MKPC (ciment à l'oxyde ou phosphate de magnésium)

Les ciments à base de magnésium font partie de la catégorie des ciments à impact carbone potentiellement négatif, c'est-à-dire capable de séquestrer du dioxyde de carbone pendant leur durée de vie opérationnelle. Plusieurs types de ciments à base de magnésium existent, mais nécessitent de plus amples développements pour présenter un réel potentiel pour l'impression 3D durable. Un mélange à base de magnésite, de cendres de volantes de classe F (60% en masse), de fumée de silice (10% en masse), de phosphate de potassium, de borax (retardateur) et de sable démontre une imprimabilité à petite échelle [331]. Aussi, un ciment à base d'oxyde de magnésium peut remplacer une partie ou la majorité du ciment Portland dans un liant. Il nécessite une cure contrôlée avec un taux de CO<sub>2</sub> élevé et une humidité contrôlée pour exploiter le potentiel d'absorption de CO<sub>2</sub>. Une application à l'impression 3D [149] fait usage de plusieurs additifs et ajouts cimentaires pour obtenir une formulation adéquate à des applications structurales (30 MPa). Cette application reste à l'échelle du liant et nécessite de plus amples recherches, en premier lieu sur l'impact environnemental du matériau. En effet, bien que la magnésite soit calcinée à des températures moins hautes que le clinker (700 °C), sa décomposition émet davantage de CO<sub>2</sub> (1.1 vs. 0.78–0.83 t/t [243]), qui ne peut être réabsorbé que de manière limitée [293]. Cela mène à des émissions de gaz à effet de serre potentiellement doublées par rapport au ciment Portland en considérant tout le cycle de vie. Nous pouvons également citer le ciment d'oxysulfate de magnésium [70], encore une fois appliqué à petite échelle, potentiellement instable au contact de l'eau et sans démonstration d'un potentiel environnemental.

### Ciment CSA (ciment sulfoalumineux)

Les ciments de calcium sulfoalumineux sont un mélange de clinker alumineux et de sulfate de calcium (pour activer la prise). Généralement produit à base de calcaire, de bauxite et de gypse, le ciment CSA est composé d'une phase cimentaire de ye'elinite (sulfoaluminate de calcium  $Ca_4(AlO_2)_6SO_4$ ) (30 à 70%). La température de production du clinker CSA est de 1250°C, 200°C de moins que pour le ciment OPC. De plus, le clinker CSA est plus facile à broyer en raison de sa structure poreuse, et ainsi moins énergivore. Hanein et al. [127] suggèrent une réduction de 25 à 35% des émissions de CO<sub>2</sub> par rapport à la production de ciment Portland. Mohan et al. [215] rapportent une empreinte carbone de sa production à 599 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>, donc une réduction de 24% par rapport à un ciment Portland (788 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>), mais un impact supérieur dans d'autres catégories tels que la déplétion d'ozone, l'acidification ou l'eutrophisation. La nécessaire utilisation d'adjuvants supplémentaires, dont les impacts sont généralement mal quantifiés, peut aussi être une source d'inadéquation pour l'impression 3D durable. Toutefois, plusieurs auteurs explorent les possibilités d'impression 3D [49, 212, 215]. En particulier, Mohan et al. [214] font état d'une possibilité d'imprimabilité à grande échelle en utilisant un retardateur (borax) pour contrôler le temps ouvert, et en introduisant de l'hydroxyde de calcium au niveau de la tête d'impression pour réactiver les réactions d'hydratation flash.

### Géopolymères et matériaux alcali-activés

Les géopolymères sont des chaînes ou réseaux de molécules minérales liées par des liaisons covalentes. Le processus de géopolymérisation se produit en présence d'un précurseur aluminosilicate et d'une solution alcaline silicatée. Le précurseur aluminosilicate doit nécessairement avoir une structure amorphe très réactive en milieu alcalin afin de développer des propriétés mécaniques adaptées à des applications structurales. L'intérêt des géopolymères réside dans le fait qu'ils polymérisent et durcissent à température ambiante vers un réseau tridimensionnel d'alumine et silicate qui possède des propriétés mécaniques équivalentes voire supérieures au ciment portland. La réaction chimique, qui dépend principalement de la composition de la matrice géopolymère, des charges et renforts potentiels et du procédé de mélange, suit les étapes suivantes : [79] :

- **Alcalination** : Dissolution de la source aluminosilicate - Dépolymérisation des silicates, les liaisons covalentes Si-O-Si, Si-O-Al et Al-O-Al sont brisées par la concentration élevée en ions  $OH^-$  ;
- **Formation du gel oligo-silates** : Formation d'oligomères - tétraèdres silica-oxygène  $[SiO_4]^{4-}$  et aluminium-oxygène  $[AlO_4]^{5-}$  ;
- **Polycondensation** : Interaction des monomères - Précipitation d'un gel de structure tridimensionnelle ;
- **Réticulation et solidification** : Formation des réseaux - des ponts sont créés entre les macromolécules.

Les matériaux aluminosilicates incluent les cendres volantes (coproduit de l'industrie du charbon), le laitier de haut-fourneaux (coproduit de l'industrie de l'acier), ou le métakaolin qui est une argile calcinée disposant d'ions aluminates réactifs. La structure particulière du réseau,

constitué de tétraèdres  $SiO_4$  et  $AlO_4$  liés par des atomes d'oxygènes partagés dépend du ratio  $SiO_2/Al_2O_3$  et présente une microstructure aluminosilicate semi-cristalline tridimensionnelle dont la charge négative des ions Al tétracoordonnés est équilibrée par des ions alcali provenant de la solution alcaline silicatée. Ainsi, la formule générale empirique des géopolymères est  $M_n\{-(SiO_2)_z - AlO_2\}.wH_2O$ , où M est un cation métallique; n est le degré de polycondensation; z est 1, 2 ou 3; w est l'eau structurale [178]. Par exemple pour un géopolymère de métakaolin, la formule chimique simplifiée est (Na,K)-(Si-O-Al-O-Si-O) pour un ratio Si :Al=2.

Il est important de noter que selon la quantité de calcium présent dans la source aluminosilicate, la réactivité ainsi que le processus de prise diffèrent. Pour une source à teneur faible en calcium (métakaolin, cendres volantes de classe F, ...), une solution silicate faiblement alcaline suffit à provoquer une réaction de géopolymérisation. Le résultat est un liant composé d'un réseau polymère tridimensionnel d'alumine et silicate bénéficiant d'une prise rapide (1h) à température ambiante. Pour une source à teneur haute en calcium, (cendres volantes de classe C, laitier de haut fourneau), une solution silicate hautement alcaline, qui nécessite donc l'ajout de NaOH (ou KOH) permet la précipitation d'un hydrate C-(N,K)-A-S-H de structure unidimensionnelle (température de cure > 70°C). Dans cette revue, nous considérerons qu'ils sont similaires pour l'évaluation de leur imprimabilité et leur potentiel environnemental, bien que les propriétés de durabilité soient différentes [30].

Dans une optique de formuler des mortiers à faible impact environnemental, ce type de matériau est intéressant car il démontre un comportement de fluide à seuil thixotropique sans la présence de clinker. En effet, les matières premières utilisées sont des minéraux ne nécessitant pas de décarbonatation et/ou des coproduits d'autres industries : métakaolin, cendres volantes, laitier de haut-fourneau, fumée de silice ou bien balles de riz. Ainsi de très nombreux auteurs étudient les propriétés de cisaillement à l'état frais, les propriétés mécaniques et l'impact environnemental de ces matériaux, presque exclusivement pour la technologie 1K. Comme ces matériaux démontrent généralement d'excellentes propriétés de durabilité [79], notamment de bonnes résistances au feu et à l'acide, ils peuvent être particulièrement adaptés à des applications niches telles que le stockage de matières dangereuses [13].

Au niveau des propriétés rhéologiques, l'index thixotropique des mortiers géopolymères est haut, ce qui justifie une potentielle application à l'impression 3D. Ces propriétés dépendent de la nature et proportion des précurseurs, agent d'activation et éventuels renforcements dont l'influence est détaillée dans [256] :

- La forme et la taille des particules aluminosilicate influent sur la viscosité plastique et le seuil d'écoulement dynamique, ainsi que sur le seuil d'écoulement statique. Ainsi, la forme sphérique des cendres volantes permet une meilleure lubrification et réduit la viscosité. A l'inverse, les feuillets de métakaolin augmentent la viscosité apparente de la formulation.
- Le ratio entre précurseur et solution alcaline a une influence importante sur la rhéologie du matériau, mais également sur les performances mécaniques car l'augmentation de

la concentration en ions alcalins accélère la dissolution de la source aluminosilicate. Au contraire, l'augmentation de la proportion d'eau dans le mélange dilue la solution alcaline et réduit la viscosité du mélange.

- La nature du cation alcalin a également une influence, notamment en raison de leur taille. Les cation  $K^+$  étant plus gros que les cation  $Na^+$ , le seuil d'écoulement statique des géopolymères de potassium est généralement plus haut. Le ratio molaire de l'agent d'activation influence également la pompabilité et la capacité de mise en forme. Une augmentation du ratio molaire induit une augmentation de la viscosité et du seuil d'écoulement.
- La prise est influencée principalement par le ratio liquide/solide et la présence ou non d'oxyde de calcium  $CaO$  dans le mélange.

Les propriétés de structuration des géopolymères justifient les nombreuses études effectuées sur leur potentiel d'imprimabilité [12, 33, 111, 238, 239, 302]. Seulement, les phénomènes complexes et l'interdépendance des paramètres d'impression font que le sujet reste dans un stade de développement et de nombreuses problématiques restent à résoudre. L'avantage environnemental des géopolymères repose principalement sur l'impact réduit du précurseur. Néanmoins la production de l'agent d'alcalination, incluant la dissolution, le traitement et la filtration de silicate de sodium/potassium reste très émettrice de  $CO_2$  et constitue le principal contributeur aux différentes catégories d'impact, précisément 34 à 99% des émissions de GES [342]. Ainsi, l'utilisation d'un précurseur aluminosilicate à la place du ciment dans une matrice géopolymère confère un avantage considérable, la diminution des émissions de  $CO_2$  peut être estimée à 9-16 % pour un béton géopolymère par rapport à un béton classique [317], mais une augmentation de l'ordre de 20% peut aussi être constatée [267]. De plus, les contributions liées au transport des matières premières, dont la production est bien moins implantée que le ciment, constituent une part majeure de l'impact environnemental des géopolymères (de l'ordre de 30%). Enfin, l'utilisation d'activateurs chimiques affecte fortement certaines catégories d'impact telles que la toxicité humaine ou l'écotoxicité aquatique. Des études portant sur des alternatives à ces solutions alcalines existent [206] et ont été testées dans le cadre de liants alcali-activés ou géopolymères en donnant en général des résistances en compression satisfaisantes pour des applications structurales. Cependant ces alternatives sont encore peu utilisées en raison de la compréhension encore limitée de leur influence sur la rhéologie et la durabilité du liant résultant. De plus, des études d'analyse de cycle de vie sont nécessaires pour évaluer précisément le potentiel de ces alternatives. Finalement, le niveau de qualité des matières premières (minéraux ou coproduits) nécessaire pour la formulation est important, l'empreinte environnementale dépend donc de la zone géographique considérée, des hypothèses de mix énergétique et carburant utilisés [294]. En l'état, l'impression 3D de géopolymères n'a pas un avantage clair en terme d'impact environnemental par rapport au ciment Portland, notamment pour les catégories d'impact autres que l'émission de gaz à effet de serre [267].

#### 2.4.2 SOLUTIONS DE SUBSTITUTION SIGNIFICATIVE

Depuis plusieurs années, sous la contrainte économique, puis écologique, le domaine de la construction emploie des ajouts cimentaires, qui constituent, mélangés au ciment, des liants à

moindre impact environnemental. Les questions de recherche reposent alors sur la capacité des différents ajouts cimentaires à substituer une partie du ciment, sans pour autant diminuer la qualité du liant (mise en œuvre, mécanique, durabilité). Ainsi, les principaux ajouts cimentaires sont issus de matières résiduelles d'autres industries, ou bien de matières minérales, le plus souvent calcinées. Deux catégories d'ajouts cimentaires peuvent être identifiés [131] :

- Les ajouts réactifs : de nature pouzzolanique, ils réagissent avec l'eau et la portlandite (CH) afin de former des hydrates (silicates de calcium) qui contribuent à la matrice durcie. On peut citer la fumée de silice, nano-particule issue de la production de silicium, les cendres volantes, coproduits de la combustion du charbon, ou bien le laitier de haut-fourneaux, scories formées au cours de la fusion d'acier par voie liquide. En ce qui concerne les ajouts d'origine minérales, on peut citer l'argile/schiste calciné, dont la réactivité dépend fortement de la pureté et du type d'argile considéré (le minéral argileux est de la famille des phyllosilicates : kaolin, illite, montmorillonite, smectites et autres).
- Les ajouts de type filler : ils sont très peu réactifs mais peuvent accélérer la prise en constituant des points de nucléation supplémentaires pour la croissance de C-S-H [27]. L'ajout le plus commun de ce type est le filler calcaire, la même matière première servant à produire du clinker. Ce matériau est disponible en grandes quantités mais est généralement utilisé à hauteur de 10-15% de substitution en raison de l'impact négatif sur la résistance [191].

Cette stratégie est largement répandue et fait l'objet de normes et standards qui permettent sa démocratisation. Un remplacement de plus de 45% de clinker est couramment employé pour du béton conventionnel. Cependant, ce niveau de substitution est rare dans le secteur de l'impression 3D en raison des contraintes rhéologiques importantes, ainsi que de la complexité accrue des mortiers d'impression 3D. Nous établissons ci-dessous une revue des taux de substitution possibles pour les ajouts cimentaires classiques, puis nous verrons dans la section 2.4.3 une solution particulièrement prometteuse pour aller au-delà de ce taux de substitution. Comme établi de manière systématique dans la section 2.3, les mortiers d'impression 3D ont une teneur en ciment importante (20% en masse du mortier [55], 60% en volume du liant [51]). Nous pouvons récapituler brièvement les taux de substitution pratiqués pour l'impression 3D et leur limitation pour chaque ajout cimentaire, après avoir spécifié leurs avantages du point de vue de la formulation dans la section 2.2.2.

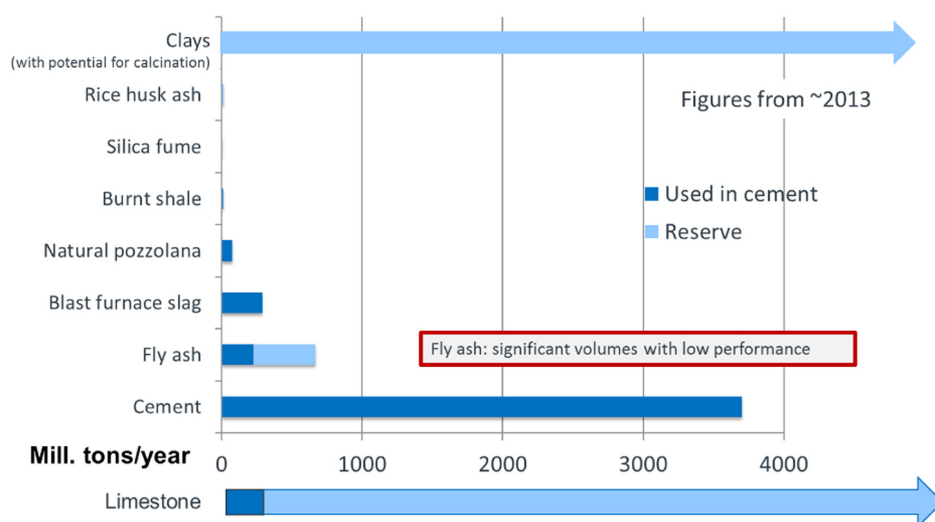
Les cendres volantes sont un coproduit de la production de charbon. La morphologie sphérique et lisse des particules (10-150  $\mu\text{m}$ ) aluminosilicate réduit les viscosité plastique et seuil d'écoulement statique et dynamique des mélanges binaires. Les taux de substitution utilisés sont généralement inférieurs à 50 vol% et plutôt de l'ordre de 20 vol% pour l'impression 3D [254, 340]. Cette substitution est limitée par l'effet sur la constructibilité, de par la diminution de la contrainte seuil de cisaillement et la dilution des particules de ciment (retardateur de l'hydratation) [141]. Une quantité importante ( $> 50\%$ ) de cendres volantes pourraient alors nécessiter une alcalinisation pour déclencher la précipitation d'hydrates C-(N,K)-A-S-H afin de préserver la thixotropie pour l'impression 3D. Les cendres volantes sont souvent considérées comme un déchet sans allocation d'impact dans les études ACV. Lorsque l'on considère

d'autres types d'allocation (économique, massique), l'empreinte carbone de ce matériau peut se ressentir fortement dans le remplacement du ciment. Par exemple, le score de changement climatique d'un mélange 50/50 ciment/cendres volantes varie de 43% entre une allocation nulle et une allocation massique [291]. Avec le même ratio pour l'ACV d'une colonne en béton conventionnel, Van den Heede et De Belie [320] constatent une augmentation de 93% du score de changement climatique ou une diminution de 11% selon une allocation massique ou économique.

La fumée de silice est un coproduit de la production de silicium. La morphologie des particules est également sphérique, et sa granulométrie est généralement fine ( $0.01-0.5\ \mu\text{m}$ ). Sa finesse permet de combler les porosités interparticulaires et améliorer la cohésion. Cette augmentation de la compacité et la grande surface spécifique de la fumée de silice provoquent une augmentation de la viscosité et du seuil d'écoulement [141, 183, 184, 193], donc une augmentation de la constructibilité (diminution de la pompabilité). Toutefois, d'autres auteurs observent une diminution des propriétés de constructibilité [7, 272]. Ces différences pourraient être expliquées par les morphologies des matières premières ou bien par les proportions utilisées, qui influencent énormément la compacité. La fumée de silice est utilisée seule en proportion relativement faible (1-20%) [183, 186, 193, 242] et plutôt adaptée à des solutions de ciments ternaires avec par exemple des cendres volantes. Les remplacements sont alors de l'ordre de 30% en masse (10% de fumée de silice) [177, 184] et peuvent aller jusqu'à 67% en volume pour une étude (9% de fumée de silice) [184]. Encore une fois, le type d'allocation pour l'ACV est une considération de première importance qui influe énormément sur la pertinence environnementale de l'usage de fumée de silice, surtout dans le contexte de l'impression 3D. Premièrement, Timm et al. [311] indiquent que le score de changement climatique peut varier de -80 à +938  $\text{kgCO}_2/\text{t}$  si l'on considère respectivement un évitement de traitement du déchet couplée à la non-consommation de ciment ou une allocation massique. Deuxièmement, la disponibilité de fumée de silice ( $< 1.5$  millions de tonnes annuel) est très limitée par rapport à la production de ciment ( $> 4$  milliards de tonnes), ce qui implique que la consommation de fumée de silice pour l'impression 3D empêcherait théoriquement sa consommation dans du béton conventionnel. Cela signifie qu'il y a simplement un transfert de l'impact en fonction du marché.

Le laitier de haut-fourneaux est un coproduit de la production d'acier primaire. Afin d'être efficace en tant qu'ajout cimentaire, le laitier doit être broyé à une finesse proche de celle du ciment (surface spécifique  $> 400\ \text{m}^2/\text{kg}$ ), ce qui nécessite plus d'énergie que d'autres ajouts cimentaires [129]. Sa surface est alors lisse et le laitier possède des propriétés hydrauliques. Cela peut permettre de diminuer la viscosité plastique et le seuil d'écoulement de liant binaire en préservant leurs propriétés mécaniques [141]. Si l'on s'intéresse au cadre spécifique de l'impression 3D, la grande majorité des publications porte sur l'utilisation de laitier en tant que précurseur aluminosilicate pour la production de mortiers géopolymères ou alcali-activés, seul [296], ou couplé à des cendres volantes [69, 237, 238, 240, 337]. Les liants binaires ciment/laitier sont peu étudiés en raison du faible potentiel de ces derniers pour des remplacements importants si l'on considère la nécessité d'utiliser des activateurs alcalins pour favoriser la réactivité [235, 250].

Enfin, les ajouts cimentaires restants qui sont couramment utilisés dans l'impression 3D sont l'argile calcinée, généralement le métakaolin et le filler calcaire inerte. Ces deux matières premières sont employées exclusivement ensemble dans les bétons d'impression 3D [243]. Étant donné que le filler calcaire fluidifie la pâte et le métakaolin augmente sa contrainte de cisaillement, un contrôle fin de la rhéologie pour l'impression 3D est théoriquement possible en ajustant les ratios entre ciment, métakaolin et filler calcaire. De nombreuses études font état du flux tendu auquel est soumis le marché des ajouts cimentaires les plus utilisés [282]. La figure 2.17 illustre la disponibilité des différents ajouts cimentaires à l'échelle mondiale. Il est bon de noter que le Québec dispose d'une électricité provenant en grande majorité de l'hydro-électrique (94% en 2019 <https://www.cer-rec.gc.ca/fr/donnees-analyse/marches-energetiques/profils-energetiques-provinces-territoires/profils-energetiques-provinces-territoires-quebec.html>), ce qui implique une faible disponibilité de cendres volantes. De la même manière, les laitiers de haut-fourneaux sont majoritairement importés de la Chine qui concentre 50% de la production mondiale d'acier primaire. Les ressources disponibles localement sont la fumée de silice, en quantité limitée par le volume de production, et le filler calcaire. En ce qui concerne l'argile kaolinique, la grande majorité est importée des États-Unis, qui disposent de gisements importants le long de la région du Piedmont, associée à la chaîne des Appalaches. Une utilisation dans le contexte québécois fait l'objet d'une analyse dans la section 4.5.6. Nous explicitons dans la section suivante les mécanismes d'hydratation et le potentiel de réduction des émissions de gaz à effet de serre pour l'impression 3D.



**Figure 2.17** | Utilisation et disponibilité du ciment et des ajouts cimentaires pour la construction [282]

Nous avons décrit les opportunités de liants alternatifs pour l'impression 3D (section 2.4.1) et les perspectives de substitution du ciment Portland (section 2.4.2). Aujourd'hui, une des pistes les plus prometteuses pour diminuer le volume de clinker utilisé à une échelle mondiale semble être l'usage d'argile calcinée en association avec du filler calcaire afin de maximiser les taux de substitution pour des matériaux dont la rhéologie est optimisée.



### 2.4.3 ZOOM SUR LE CIMENT CALCAIRE ARGILE CALCINÉE (LC3 POUR *LIMESTONE CALCINED CLAY CEMENT*)

En ce sens, l'adoption massive de ciments binaires et ternaires représente la solution à moyen terme la plus envisageable pour réduire l'impact carbone des bétons et mortiers. Dans cette catégorie, le LC3 se démarque pour deux raisons principales : la disponibilité des matières premières et les taux de substitution qu'il permet de réaliser sans dégradation des performances mécaniques et de durabilité. Ainsi, il est nécessaire pour entreprendre une étude sur ce matériau, d'explicitier ses mécanismes d'hydratation, les bénéfices qu'il apporte en termes de propriétés à l'état durci, son potentiel environnemental et les applications existantes à l'impression 3D. Nous pourrions enfin nous pencher sur les quelques études qui s'intéressent à des taux de substitution élevés pour l'impression 3D.

#### Composition

Ce type de liant a initialement été proposé par Antoni et al. [11] en 2012 et porté par Scrivener et al. [282, 283]. Ces études suggèrent qu'un remplacement de 50% du ciment est possible pour du béton conventionnel avec des caractéristiques mécaniques similaires, par rapport au 30-35% permis par l'argile calcinée pouzzolanique seul ou autres ajouts cimentaires [189]. Le LC3 est composé de ciment Portland ( $C_3S$ ,  $C_2S$ ,  $C_3A$ ,  $C_4AF$ ), d'argile calcinée en large majorité de type kaolinique ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$  abrégé en  $AS_2$ ), et de filler calcaire ( $CaCO_3$  abrégé en  $C\bar{C}$ ). Ces trois éléments sont dans la grande majorité utilisés avec le ratio 50%/30%/15% en masse avec 5% de gypse pour contrôler la prise flash [231] lors du contact avec l'eau ( $H$ ).

Le métakaolin ( $Si_2O_5$ ,  $Al_2O_2$ ) est un oxide aluminosilicate qui provient de la déshydroxylation à environ 850 °C du kaolin ( $Si_2O_5$ ,  $Al_2(OH)_4$ ). Ce dernier est une argile blanche friable et réfractaire composée principalement de kaolinite, soit des silicates d'aluminium. Ce minéral est formé de l'empilement d'un feuillet tétraédrique et d'un feuillet octaédrique, ce qui en fait une phyllite 1 :1 ou structure argileuse de type TO. Il est démontré que la kaolinite calcinée est le minéral argileux le plus efficace pour la formulation de LC3, comparé par exemple à une illite ou une montmorillonite (type 2 :1 TOT) [102]. Cela est expliqué d'une part par la quantité et localisation de ses groupes hydroxyl  $OH$ , qui permettent une meilleure décomposition thermique, c'est-à-dire une meilleure amorphisation des phases cristallines, et par conséquent une meilleure réactivité pouzzolanique. D'autre part, les phyllites de types 1 :1 ont généralement une meilleure tolérance au gonflement, qui impacte sévèrement l'intégrité de bétons durcis. Le filler calcaire est simplement la matière première du clinker, non-calcinée et broyée à différentes granulométries.

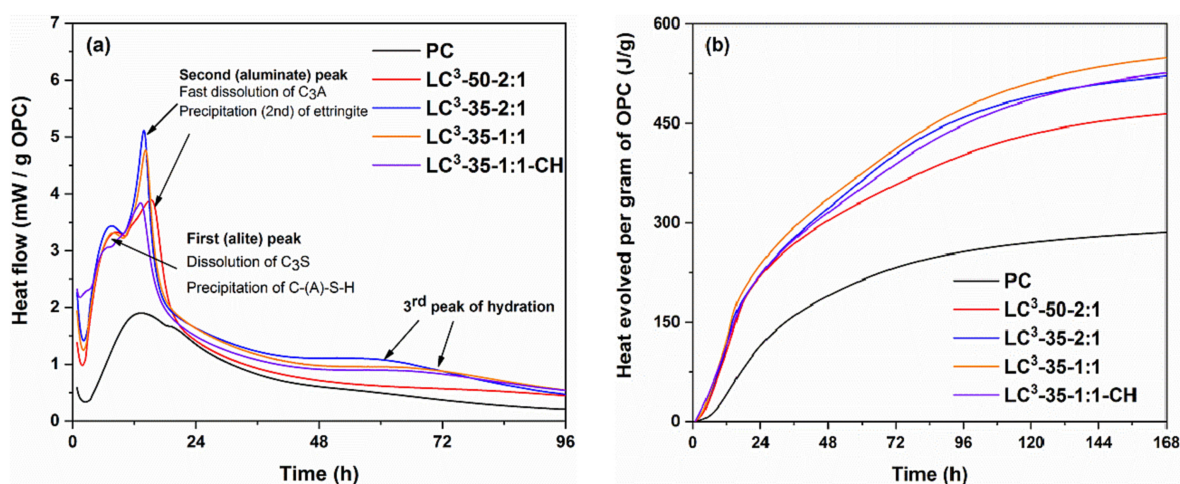
#### Mécanismes d'hydratation

Les mécanismes d'hydratation sont les suivants [292] et peuvent être identifiés sur la figure 2.18 qui représente les résultats de calorimétrie isotherme pour des LC3-50 (50% de substitution) et LC3-35 (65% de substitution) :

- Réaction d'hydratation du clinker - Dissolution du  $C_3S$  et précipitation de la phase C-S-H : Formation d'alite et premier pic de chaleur;

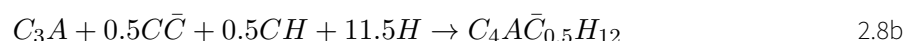
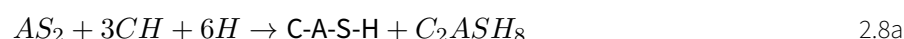


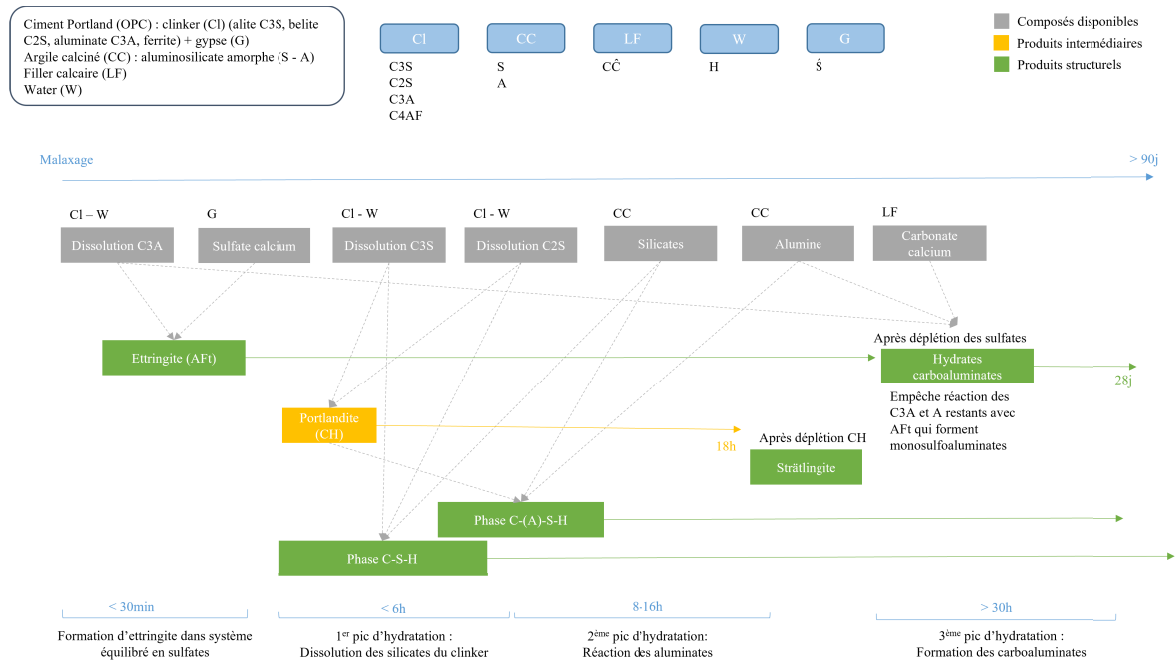
- Réaction du calcaire avec les aluminates du clinker et le gypse : Dissolution du  $C_3A$ , précipitation d'ettringite ( $(C_6AS_3H_{32})$  abrégé en  $AFt$ ) et deuxième pic de chaleur ;
- Réaction de l'argile calcinée avec le calcaire et troisième pic de chaleur :
  - Réaction du métakaolin avec la portlandite (CH) : Formation d'une phase C-A-S-H (et strätlingite après épuisement de la portlandite) ;
  - Réaction du calcaire avec les aluminates du clinker : Formation de carboaluminates (monocarboaluminate et hemicarboaluminate) ;
  - Réaction du calcaire avec les aluminates de l'argile calcinée : Formation d'hemicarboaluminate.



**Figure 2.18** | Calorimétrie isotherme pour plusieurs LC3 : 50% de substitution (LC3-50), 35% de substitution avec un ratio métakaolin/filler calcaire de 2 :1, 1 :1, et 1 :1 avec ajout de portlandite (respectivement LC3-35 2 :1, LC3-35 1 :1, LC3-35 1 :1 CH) [303]

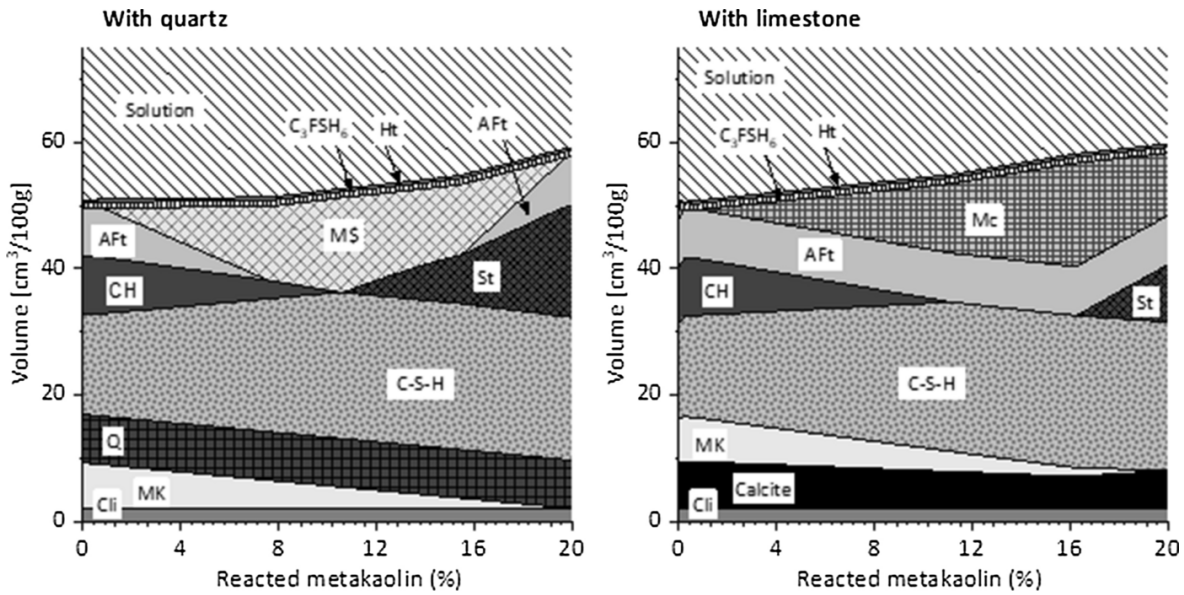
La cinétique de réaction est représentée sur la figure 2.19 décrivant les composés réactifs des matières premières, la temporalité des mécanismes de dissolution et formation des produits d'hydratation ainsi que les pics de chaleur correspondants. Les réactions chimiques peuvent être écrites sous la forme ci-dessous (équation 2.8). Nous voyons que la présence de portlandite est essentielle pour la formation d'hydrates C-A-S-H (équation 2.8a), mais aussi pour la formation de carboaluminates (hemi et mono  $C_4A0.5H_{12}$ , équation 2.8b et 2.8c) [11], ce qui conditionne la réactivité de l'argile à la quantité de  $C_3S$  et  $C_2S$  en solution. Cette considération est importante pour la perspective de formuler des matériaux avec des taux de substitution élevés.





**Figure 2.19** | Processus d'hydratation du LC3 : avancement de l'hydratation et produits résultants

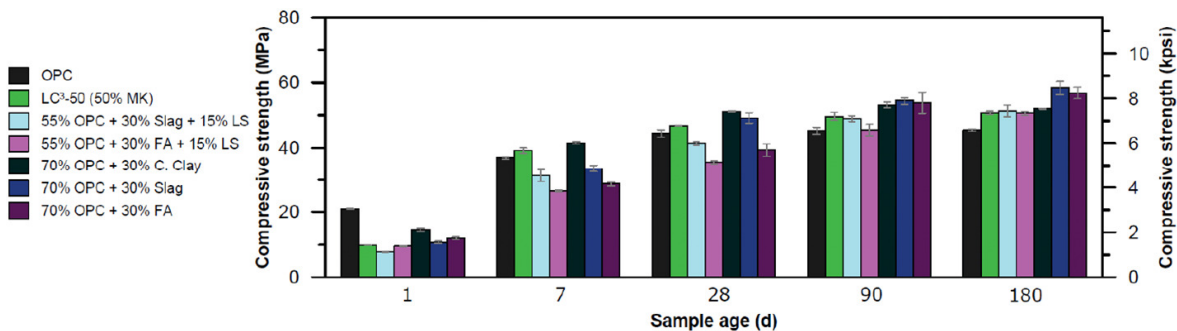
Pour illustrer l'influence de la synergie des trois constituants, l'assemblage de phases pour un système composé de 60% de ciment Portland, 20% de métakaolin et 20% de filler calcaire est modélisé sur la figure 2.20 [363] et comparé à un système sans filler calcaire. On distingue clairement la présence de Mc (monocarbonates) et un maintien de la phase AFt (ettringite) pour le LC3. Ces différentes phases formées (ettringite, C-S-H, C-(A)-S-H) contribuent à la structure du réseau durci. Dans le même temps, le filler calcaire agit principalement comme un liant de remplissage inerte. Seule une petite proportion du calcaire réagit avec la phase  $C_3A$  du clinker ainsi qu'avec les aluminates de l'argile calcinée, conduisant à la formation de carboaluminates qui combler les porosités et empêchent en même temps la conversion d'ettringite primaire en monosulfoaluminates [360]. Plus précisément, les ions carbonates induisent la formation de monocarbonate au lieu de monosulphate [159] et permettent de maintenir l'ettringite [363]. La présence d'une quantité plus importante de carboaluminates dans les systèmes LC3 par rapport aux systèmes de ciment Portland est essentielle pour expliquer l'intérêt des LC3 au niveau mécanique.



**Figure 2.20** Modélisation thermodynamique des assemblages de phase pour un mélange avec 60% de ciment, 20% de métakaolin et à gauche 20% de quartz, à droite 20% de filler calcaire [363]

### Bénéfices sur la résistance et la durabilité

Plusieurs études relèvent des augmentations des résistances en compression pour des substitutions de 50% de ciment [88, 156] par rapport à des liants composés entièrement de ciment Portland. D'autres suggèrent des résistances similaires à 28 jours [221, 357] et des résistances inférieures avant 7 jours, comme en atteste la figure 2.21. Cette résistance est influencée par la granulométrie des solides, la composition chimique du clinker, notamment sa teneur en alcalis [155]. Il est important de noter qu'au delà d'un certain palier de proportion d'argile calcinée, sa contribution à la résistance mécanique est régie par la disponibilité de portlandite [157], elle-même liée à la proportion de clinker. Cela dit, des auteurs suggèrent que pour atteindre différentes gammes de résistance mécanique, la composition LC3 nécessite moins de ciment qu'un béton de ciment binaire composé de 30% de cendres volantes [88].



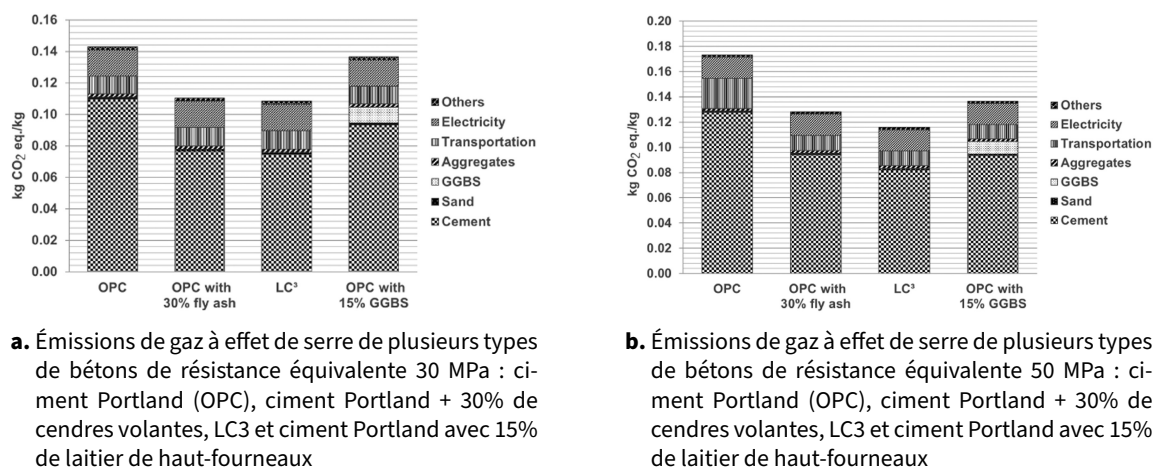
**Figure 2.21** Résistances en compression à 1, 7, 28, 90, 180 jours pour plusieurs types de liants : Comparaison avec des ajouts cimentaires à des différents taux de substitution [357]

En raison de la réduction de la taille des pores et leur distribution plus uniforme dans le LC3 [87], il présente une plus faible perméabilité et une plus grande résistivité [87]. Le LC3 présente également une migration des ions chlorures plus lente, ce qui entraînerait une corrosion plus faible [247], aidée par une légère augmentation des liaisons entre aluminine et ions chlorure [200] qui li-

mitent la disponibilité de ces derniers. Les propriétés d'absorption d'eau capillaire sont également améliorées par la synergie entre le ciment, l'argile calcinée et le calcaire [292]. Ces avantages sont principalement liés aux hydrates qui réduisent la taille des pores dans le LC3 [87]. Ces éléments sont attendants à l'utilisation de LC3-50, c'est-à-dire avec 50% de substitution dans le liant. Relativement peu d'études existent sur la durabilité de matériaux imprimés, ou de matériaux à plus haut taux de substitution. Bien que la durabilité soit un enjeu majeur pour prendre en compte tous les aspects du cycle de vie des LC3, ce n'est pas l'objet de ce manuscrit et pourra être discuté dans les perspectives. Néanmoins, le LC3 présente un potentiel environnemental conséquent pour des bétons conventionnels, que nous présentons ci-dessous.

### Une solution environnementale

La majorité des évaluations de l'impact des LC3 a été réalisée dans le contexte de la construction conventionnelle [40, 119, 275]. Ainsi, concernant le potentiel de réchauffement climatique du LC3, des études rapportent une réduction des émissions de gaz à effet de serre de 30 à 50% par rapport au béton Portland conventionnel [40, 119, 275]. La figure 2.22 issue de [119, 282] révèle par exemple un score de changement climatique similaire pour un béton LC3-50 et un béton avec 30% de cendres volantes ( $250 \text{ kg CO}_2\text{-eq/m}^3$ ) de 30 MPa, mais une amélioration significative pour un béton de 50 MPa. À ce jour, une seule étude sur un LC3 imprimable [186] indique une réduction de 50% des émissions de GES par rapport à un mortier d'impression à base de ciment Portland, mais ne considère que les impacts des matières premières non-contextualisées (chiffres agrégés de la littérature). Si l'on s'intéresse à d'autres catégories d'impact pour le LC3, Huang et al. [134] observent, dans le cadre de béton conventionnel, une augmentation des scores pour le potentiel de déplétion de la couche d'ozone, le potentiel d'écotoxicité des eaux douces, le potentiel d'eutrophisation des eaux douces et le potentiel d'eutrophisation marine, principalement en raison de la production d'argile calcinée. Dans les autres catégories, le LC3 a des résultats similaires ou améliorés par rapport à un béton standard. Dans l'ensemble, les études ont comparé les méthodes conventionnelles et d'impression 3D avec des matériaux à base de ciment Portland ou bien ils ont abordé des matériaux LC3 conventionnels. Cependant, aucune étude ne traite d'une gamme complète de méthodes d'analyse de cycle de vie contextualisée pour un LC3 d'impression 3D.



**Figure 2.22** | Illustrations du potentiel environnemental pour des bétons avec ajouts cimentaires [119, 282]

Malgré la littérature peu fournie sur l'analyse de cycle de vie de mortiers LC3 d'impression 3D, ce type de matériau montre un potentiel important de réduction des émissions de gaz à effet de serre, confirmé par la prise en compte de ce type de liant dans les standards européens comme ciments de type II/C-M selon la norme EN 197-5 :2021 [92] pour la construction conventionnelle.

### Application à l'impression 3D

Une revue bibliométrique rapporte 18 publications sur l'utilisation du LC3 en impression 3D entre 2019 et 2023, dont 7 en 2023 [225]. Si l'on considère également les nombreuses publications sur le béton LC3 conventionnel, cela démontre un intérêt notable mais relativement peu d'études existent pour l'impression 3D, en particulier sur les méthodes de formulation.

En ce qui concerne les propriétés à l'état frais, l'addition d'une fraction d'argile calcinée provoque une augmentation du seuil d'écoulement statique et de la viscosité plastique, ainsi qu'une augmentation de la cohésion [221, 315]. Cela s'explique par la granulométrie généralement plus fine des particules d'argile métakaolitique, leur structure en feuillets (type 1 :1 TO), et une demande en eau plus élevée que le ciment. Ces éléments, couplés à la plus grande réactivité des aluminates et la grande surface spécifique des particules de métakaolin, intensifient également le taux de structuration du mortier [24]. Ce phénomène semble être lié à la proportion de métakaolin, mais surtout à sa pureté [157] ou autrement dit sa teneur en aluminates amorphes. Cependant, des taux de substitution supérieurs à 35% sont difficilement atteignables en raison de l'influence sur la pompabilité et la dégradation des performances mécaniques.

Au contraire, l'ajout, seul, de filler calcaire d'une granulométrie similaire à celle du ciment Portland diminue la contrainte seuil de cisaillement d'un mortier [310, 321]. Leur influence principale est néanmoins d'augmenter le volume de pâte sans augmenter le volume de ciment Portland, et d'induire un effet de remplissage ou *filler*. Ce dernier raffine le squelette granulaire (en fonction de la distribution de tailles de particules) et fournit des points de nucléation additionnels pour la formation d'hydrates [28] en-dessous d'un certain taux de substitution. Seul, le filler calcaire est utilisé en proportion maximale de 10-15% [189, 191], et encore moins dans les mortiers d'impression 3D. En effet, Tao et al. [307] observent par exemple pour des remplacements allant de 0 à 50% que le filler calcaire limite la capacité de rétention de forme, probablement en raison de la dilution des particules de ciment (diminution des interactions colloïdales). Bien sûr, la réduction de la résistance est également un facteur limitant, étant donné qu'elle est corrélée linéairement à l'ajout de filler calcaire après 15% de substitution [325].

Finalement, en plus de la synergie dont bénéficie la résistance et la durabilité à long terme, l'inclusion des deux ajouts cimentaires est une solution pour contrôler les propriétés au très jeune âge. Dans le cadre de l'impression 3D, plusieurs applications [25, 186] indiquent un comportement rhéologique favorable à la constructibilité à l'état frais. Dans ce contexte, des auteurs [31, 54, 344] indiquent que des remplacements pouvant aller jusqu'à 75% sont possibles pour des mortiers de 30 MPa de résistance en compression à 28 jours. En ce qui concerne les méthodologies de formu-



lation, les auteurs indiquent systématiquement les proportions des constituants en suivant des ratios fixes, sans détailler le cheminement des mélanges. Comme ces matériaux impliquent généralement un plus grand nombre de paramètres et différentes réactions chimiques encore mal connues, les méthodes traditionnelles de formulation sont plus complexes à mettre en œuvre.

### **Développement de la résistance : taux de substitution plus importants**

De nombreuses études suggèrent un ratio argile calcinée : filler calcaire de 2 : 1 [11, 282, 292] et un taux de substitution de 50%, mais le véritable ratio optimal dépend des propriétés physiques et chimiques du clinker [155] et surtout des caractéristiques finales recherchées. De plus en plus d'études s'intéressent à des taux de substitution plus élevés [268, 344, 362] de manière empirique. Dans le cadre de ces substitutions élevées, la disponibilité de portlandite devient le facteur limitant. Une solution est de rajouter de la portlandite mais le gain de résistance en compression peut être occulté par l'augmentation concomitante des émissions de CO<sub>2</sub>, compte tenu de l'impact unitaire élevé de la portlandite (0.96 kgCO<sub>2</sub>/kg) [362]. Encore une fois, ces études, rarement appliquées à l'impression 3D [54], ne proposent pas de méthodologies de formulation, qui sont d'autant plus critiques dans ces espaces de formulation où la proportion de métakaolin optimale est souvent inférieure à celle recommandée par la littérature.

## **2.5 CONCLUSIONS ET DISCUSSIONS**

La présente section 2 rapporte plusieurs points d'intérêt pour les matériaux d'impression 3D en termes de formulation et d'impacts environnementaux.

- Dans la section 2.2, nous avons résumé les propriétés de cisaillement des mortiers d'impression 3D et les contraintes rhéologiques qu'impliquent ce procédé spécifique, pour la technologie 1K et 2K. A chaque fois, nous avons également proposé les principaux leviers de formulation en fonction des phases de l'impression. Enfin, les différents moyens de caractérisation adaptés à l'impression 3D ont été résumés dans l'optique d'effectuer une campagne expérimentale comportant un grand nombre de mélanges.
- Dans la section 2.3, nous avons rappelé les points d'intérêt concernant les impacts environnementaux des bétons et établi une revue des différents mortiers d'impression 3D de la littérature afin de conclure sur une tendance globale pour les matériaux d'impression 3D.

Ainsi dans la section 2.2, nous mettons en lumière la réponse non-linéaire des mortiers face à des contraintes complexes (pompage, déposition avec pressage, empilement de couches fines). De plus, cette réponse dépend du temps et de la capacité du mortier à former une microstructure rigide au repos, provoquant une transition entre un régime d'écoulement plastique (critère de Von Mises) et une déformation fragile granulaire (critère de Mohr-Coulomb). Les leviers de formulation pour satisfaire aux contraintes de l'imprimabilité sont donc la nature des constituants du mortier, par exemple le type de ciment, l'usage d'ajouts cimentaires, l'usage d'adjuvants superplastifiant, retardateur, accélérateur ou modificateur de viscosité, le type d'agréats (recyclés ou non) ou encore l'usage de fibres ou de nano-technologies (argiles nanométriques, graines C-S-H, etc).

Également, les proportions de chaque constituant sont décisives pour les propriétés des mortiers d'impression 3D. Étant donné les exigences rhéologiques, ceux-ci contiennent souvent une part importante de ciment Portland ( $> 30\%$  en masse), ce qui accentue leurs impacts environnementaux.

En effet, dans la section 2.3, nous montrons que les mortiers d'impression 3D ont généralement des scores de changement climatique importants ( $\approx 450\text{-}500 \text{ kg CO}_2\text{-eq/m}^3$ ), vu que la majorité de l'empreinte carbone provient du clinker dans les bétons et mortiers (80-95%). Nous exposons notamment les effets des différentes proportions d'ajouts cimentaires sur les propriétés rhéologiques au très jeune âge. Il en ressort que les solutions de substitution du ciment Portland sont relativement limitées en ce qui concerne les ajouts cimentaires traditionnels, par exemple les cendres volantes ( $\approx 20\%$ ), le laitier de haut-fourneaux sans activation alcaline ( $\approx 15\%$ ), la fumée de silice ( $\approx 10\%$ ), le métakaolin ( $\approx 30\%$ ) ou le filler calcaire ( $\approx 10\%$ ). Dans ce contexte, le LC3, qui est un liant ternaire profitant de la synergie de réaction entre le ciment Portland, le métakaolin et le filler calcaire, est prometteur pour la réduction des impacts environnementaux, notamment des émissions de gaz à effet de serre car il permet une substitution plus importante, tout en assurant des performances remarquables à l'état durci. De plus, le filler calcaire et l'argile, sont disponibles en grandes quantités dans la majorité des zones géographiques. En outre, cette alternative ne crée pas de coupures avec les méthodes traditionnelles, les normes de sécurité ou les principes d'hydratation. Pour autant, relativement peu d'études traitent du LC3 pour l'impression 3D, particulièrement pour des taux de substitution supérieurs à 50%. Cela est encore plus rare dans le cadre d'études holistiques comportant des analyses ACV contextualisées. Avec cette revue de littérature, nous mettons également le doigt sur les méthodes de formulation quasi-systématiquement heuristiques (notamment essai-erreur) des matériaux recensés. Les auteurs fixent la plupart des paramètres de formulation (teneur en ciment, ratio métakaolin/filler calcaire, ratio eau/liant, ratio agrégats/liant, proportion de superplastifiant, etc) et font varier une ou deux variables d'intérêt. Cela restreint l'espace de formulation, notamment si l'on s'intéresse à des LC3 avec peu de clinker.

## 2.6 RÉSUMÉ ET QUESTION DE RECHERCHE

La section 2.2 résume les principales contraintes rhéologiques attenantes aux procédés d'impression mono et 2K. En particulier, nous constatons une importante contradiction des propriétés requises au très jeune âge pour l'impression 3D 1K. Ces complexités sont amplifiées par l'absence de standardisation dans la caractérisation. **Finalement, les principaux leviers de formulation pour des matériaux imprimables reposent sur les ajouts cimentaires et les adjuvants.** Ce dernier point est important, car la section 2.3 révèle que la problématique environnementale pour les mortiers d'impression 3D résulte en très grande majorité de leur teneur en ciment Portland importante, compte tenu de l'intensité carbone substantielle de ce dernier. **Une opportunité émerge des sections de ce chapitre pour exploiter pleinement le potentiel de l'impression 3D. En se concen-**



trant sur la partie matériau, qui reste la plus critique en termes d'impacts environnementaux, nous voyons qu'il est nécessaire d'augmenter leur efficacité environnementale, ce qui est d'autant plus compliqué avec la multiplicité des contraintes rhéologiques et l'émergence de nouveaux matériaux avec davantage de paramètres et moins de connaissances. Ainsi, la prochaine section porte sur les méthodologies de formulation existantes, et comment elles sont adaptées à l'impression 3D dans la perspective de diminuer les impacts environnementaux.

## CHAPITRE 3

# VERS LA FORMULATION DE MÉLANGES NON-STANDARDS

Le secteur de la construction repose sur une multitude d'acteurs, de procédés, d'outils et de matériaux hétérogènes qui tendent le plus possible vers la standardisation afin de favoriser la production en série, le transport ou la mise en œuvre. Or, la nécessité d'améliorer les performances de l'environnement bâti amène des défis d'optimisation des propriétés des matériaux utilisés, d'abord pour la mise en œuvre, puis pour l'application d'usage. La quantité totale de béton et mortier utilisée dans le secteur de la construction se chiffre à 35 milliards de tonnes par an, ce qui représente plus du double de tous les autres matériaux industriels du même secteur (bois, acier, aluminium, plastique) [283, 319]. Cependant, même si le béton est le matériau manufacturé le plus utilisé dans le monde, il reste l'un des plus complexes à formuler et une méthode universelle n'existe pas, surtout pour la calibration de propriétés optimales. Ainsi, dans un nombre important de cas d'usages, les bétons sont sur-dimensionnés (plus résistants que nécessaire) et sur-utilisés (contraint par le coulage). Or, en considérant les nouveaux impératifs environnementaux, le fait de maximiser l'efficacité du ciment dans les bétons, c'est-à-dire la performance apportée par unité de volume de ciment peut amener une réduction de la quantité de ciment d'un facteur 2 [329] à 3 [76]. L'optimisation des matériaux d'impression 3D est un sujet de recherche actif et nécessite encore davantage de flexibilité de formulation en raison des contraintes rhéologiques additionnelles (section 2.2.2).

La formulation de béton classique a historiquement reposé sur l'expérimentation essai-erreur, puis sur la théorie (mécanique, thermodynamique, etc), puis sur les modèles informatiques (dynamique moléculaire, simulations physiques, etc). De plus en plus, des méthodes basées sur les données sont appliquées à la formulation de béton afin de combler certaines complexités liées aux méthodes précédentes. Pour la technologie d'impression 3D, le défi est bel et bien de développer des outils qui peuvent faciliter la formulation de matériaux pertinents du point de vue de leurs performances techniques et environnementales et satisfaisant des contraintes rhéologiques précises à l'état frais. Cela dit, la définition d'imprimabilité est à préciser pleinement pour chaque installation d'impression 3D. De même, les conditions d'utilisation varient pour chaque projet, amenant idéalement une variation des propriétés matériaux pour chaque cas d'applica-

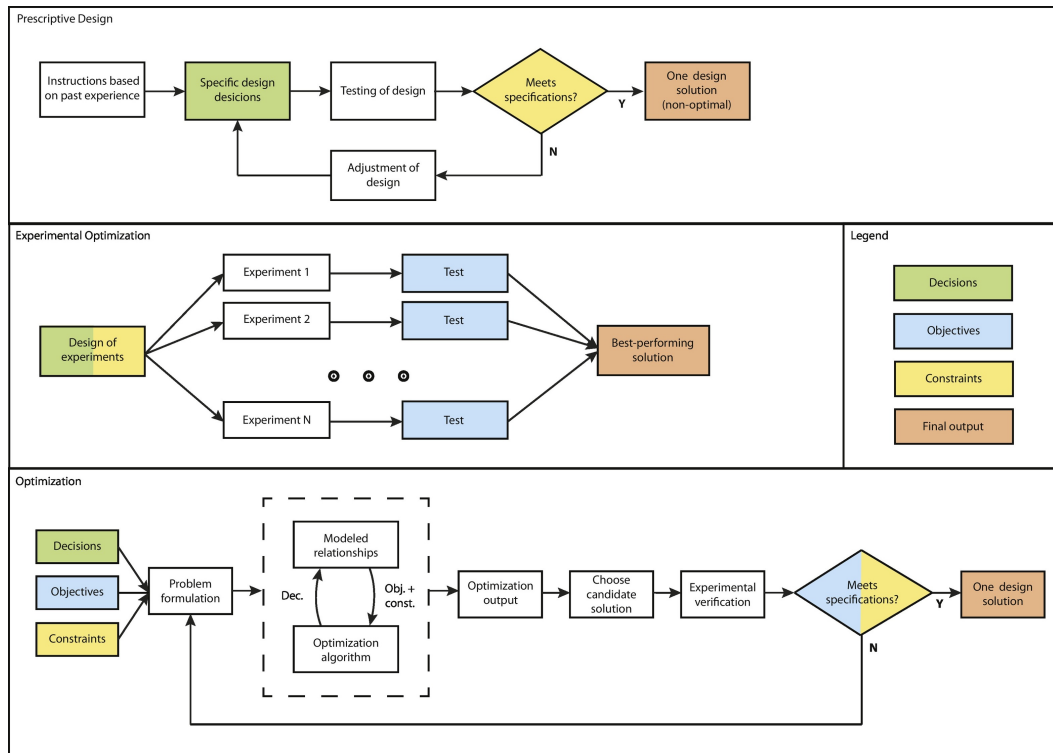
tion. Ces considérations mettent en lumière l'importance de développer des méthodologies de formulation qui favorisent l'adaptabilité aux enjeux locaux. En d'autres termes, l'émergence d'une impression 3D béton réellement bas-carbone à l'échelle industrielle implique nécessairement le développement de méthodes de formulation facilement adaptables aux matériaux locaux, mais aussi aux tests de caractérisation (simples d'usage) et systèmes d'extrusion locaux.

Formuler consiste, dans le contexte des matériaux cimentaires, à examiner l'influence de paramètres indépendants sur la réponse (rhéologique, mécanique, de durabilité, environnementale, économique, etc.) du mélange et d'ajuster ces paramètres pour obtenir les propriétés souhaitées. Les variables principales sont listées dans la table 3.1. Il existe plusieurs approches de formulations : les méthodes expérimentales empiriques, celles qui sont basées sur des modèles physiques et/ou chimiques et les méthodes orientées données. La figure 3.1 résume les grandes catégories de formulation pour les matériaux cimentaires. La formulation de matériaux cimentaires fait usage de ces techniques pour trouver une solution satisfaisante (cas en haut de la figure 3.1), une solution empiriquement optimisée (cas au centre de la figure 3.1) ou une solution optimisée à l'aide d'un ordinateur (cas au bas de la figure 3.1).

Variables indépendantes	Type	Variables dépendantes
Quantité de ciment	Continu	Résistance en compression
Rapport eau/liant	Continu	Résistance en flexion
Rapport agrégats/liant	Continu	Impacts environnementaux
Rapport adjuvants/liant	Continu	Perméabilité aux ions chlorure
Rapport ajouts cimentaires/ciment	Continu	Résistance aux sulfates
Types d'adjuvants	Discret	Résistance au gel-dégel
Types d'ajouts cimentaires	Discret	Pompabilité après malaxage
Taille et forme des agrégats	Discret	Taux de structuration

**TABLE 3.1** Exemples de variables indépendantes et dépendantes pour la formulation de béton

Nous répertorions brièvement dans cette section les différentes méthodes de formulation existantes sous le prisme de l'impression 3D. A chaque fois, les limites des méthodes citées seront soulignées afin de se concentrer sur les stratégies choisies pour cette thèse, qui sont l'optimisation multi-objectifs de propriétés prédites via l'apprentissage machine (matériau 1K), puis l'optimisation d'une propriété purement physique appelée compacité (matériau 2K). Il faut noter que l'on distingue bien les méthodes de prédiction des propriétés physiques, qui peuvent constituer en elles-même des méthodes de formulations pour des cas simples, et les méthodes d'optimisation qui interviennent de manière la plus pertinente lorsque de nombreux objectifs ou variables indépendantes sont impliqués, c'est-à-dire lorsque la complexité augmente. Dans le premier cas, les expérimentations, modèles et données permettent de prédire les propriétés considérées



**Figure 3.1** | Catégories et principes des méthodologies principales de formulation pour le béton [85]

et d'ajuster les paramètres d'entrée en fonction de l'objectif recherché. Dans le deuxième cas, les méthodes d'optimisation peuvent par exemple prendre en entrée plusieurs prédictions de propriétés et fournir une réponse qui améliore l'une d'entre elles sans pénaliser les autres. Ainsi, dans le cas des matériaux cimentaires, une méthode de prédiction peut être un modèle physique qui évalue la résistance en compression ou un algorithme d'apprentissage machine qui prévoit une certaine résistance au gel-dégel. Quant à elle, une méthode d'optimisation peut être un modèle thermodynamique complet qui prévoit plusieurs propriétés à l'étude, une optimisation par essais particuliers, ou bien une combinaison de régressions multivariées.

### 3.1 MÉTHODOLOGIES DE FORMULATION COMMUNES

Nous passons en revue les méthodologies de formulation pour les mortiers d'impression 3D, nous pouvons citer entre autres :

- Les méthodes empiriques, telles que les approches prescriptives et essai-erreur, qui constituent la majorité des cas ou les approches de surfaces de réponses;
- Les modèles de prédiction, physique, chimique ou multiphysique;
- Les méthodes d'optimisation d'une propriété intrinsèque spécifique;
- Les modèles d'apprentissage machine.

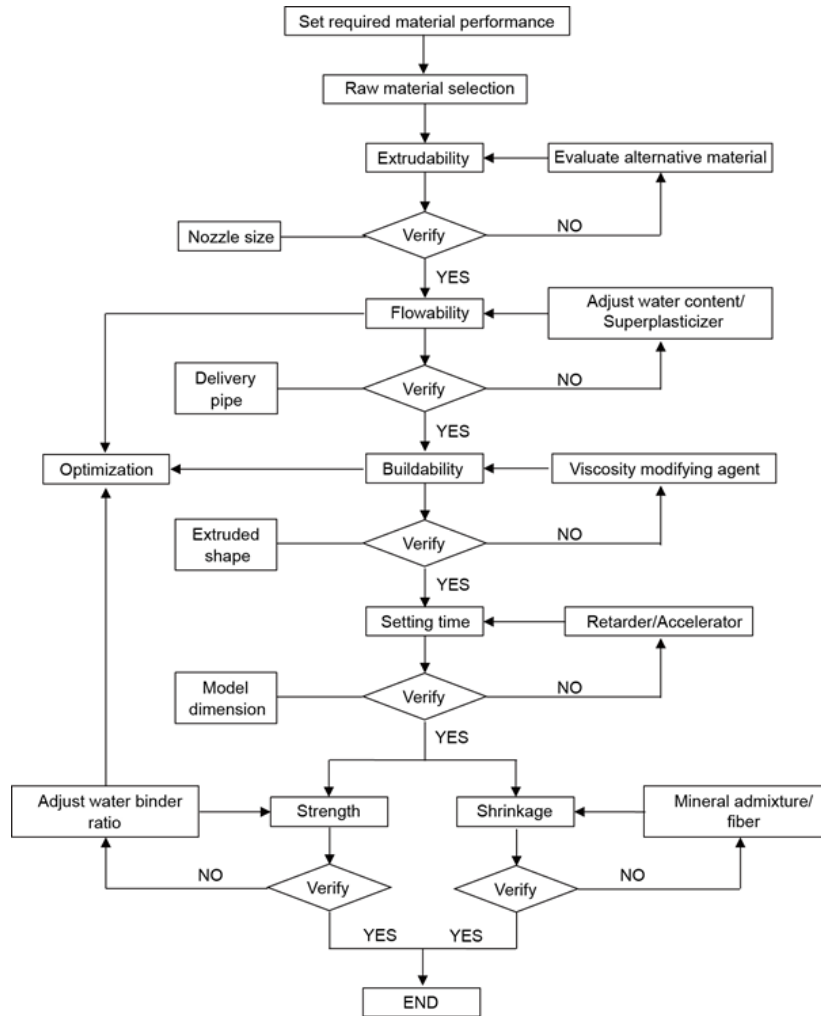
Chacun de ces outils possède des avantages et des inconvénients, mais l'ensemble reste efficace pour la formulation de bétons conventionnels bien connus pour des applications standards.

Cependant, lorsque le nombre d'objectifs augmente, alors l'utilisation de méthodes d'optimisation computationnelles peut permettre de faciliter grandement la progression de la formulation.

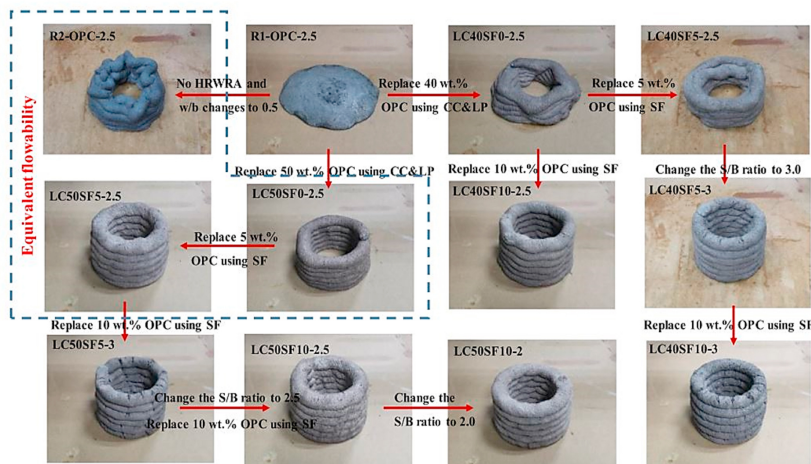
### 3.1.1 MÉTHODES PRESCRIPTIVES ET ESSAI-ERREUR

Après avoir déterminé une cible de résistance en compression ainsi que le degré d'exposition, les étapes de formulation des méthodes prescriptives consistent à déterminer le ratio eau/liant, la quantité d'eau, la quantité de ciment, le volume d'agréats, la quantité d'adjuvants. Ces méthodes sont efficaces dans le cadre de bétons standards pour lesquels les matériaux sont communs dans l'objectif de formuler des matériaux fonctionnels mais non-optimisés. On peut citer dans ce cas les directives de l'*American Concrete Institute* [1], divisées en 8 étapes comportant chacune des recommandations fixes (ratio eau/ciment de 0.41 pour une résistance de 41.4 MPa, proportion de ciment minimale de 300-360 kg/m<sup>3</sup>, etc), adaptées récemment aux bétons projetés de type *shotcrete* [36]. On peut également citer en Europe les recommandations de l'EFNARC pour les bétons auto-plaçants [93]. Ces ratios nominaux sont très rarement applicables pour la formulation de mortiers d'impression 3D, notamment avec des liants ternaires ou quaternaires.

Les méthodes empiriques heuristiques peuvent consister à chercher par essai-erreur une formulation adéquate, en fixant un critère d'arrêt, ou à faire varier un facteur à la fois afin d'identifier son influence. La méthode essai-erreur reste la plus populaire dans la littérature, ce qui implique que la plupart des mélanges étudiés sont simplement présentés sans dévoiler le cheminement de formulation. Cela implique également que le manipulateur soit expert dans la formulation de matériaux cimentaires. Nous voyons sur la figure 3.2, qui représente un exemple de processus itératif essai-erreur pour la formulation de mortiers d'impression 3D, que les étapes peuvent être très nombreuses, impliquant souvent un nombre important de mélanges. Un exemple d'itérations heuristiques est présenté sur la figure 3.3, qui illustre la quantité de décisions semi-arbitraires effectuées par l'utilisateur.



**Figure 3.2** Exemple de flowchart décisionnel pour la formulation d'un mortier imprimable [196]



**Figure 3.3** Exemple de processus itératif heuristique pour la détermination d'un optimal d'imprimabilité [186]

### 3.1.2 SURFACE DE RÉPONSE AVEC RÉGRESSIONS LINÉAIRES ET NON-LINÉAIRES

La régression est une méthode statistique qui modélise de façon empirique les relations entre des variables indépendantes et dépendantes. Les modèles de régression pour l'analyse prédictive

dans le domaine du béton sont majoritairement linéaires ou linéaires régularisés (prise initiale [259], affaissement/résistance [45, 60, 62]) mais peuvent être des généralisations non-linéaires diverses (affaissement [341], résistance [278]). En ce qui concerne les données sur lesquelles se basent les modèles, nous voyons que deux approches se confrontent : collecter et harmoniser des données de publications scientifiques ou réaliser un nombre conséquent de mélanges, généralement via des plans d'expériences [116].

Pour ce dernier cas, le nombre d'expériences, souvent très prenantes en temps et ressources, augmente exponentiellement avec le nombre de paramètres et de propriétés considérés. En effet, avec les nombreuses contraintes de l'impression 3D et le nombre très important de paramètres de formulation de nature continue, le nombre de combinaisons possibles augmente rapidement. Si l'on considère  $n$  paramètres (facteurs), chacun pouvant prendre  $k_i$  valeurs différentes (niveaux), le nombre total de combinaisons possibles est :

$$N = \prod_{i=1}^n k_i \quad 3.1$$

Qui revient à  $N = k^n$  lorsque le nombre de niveaux est identique pour tous les facteurs. Si on prend l'exemple des modèles de régression empiriques pour l'impression 3D, l'échantillonnage de toutes les combinaisons possibles pour un mélange de six constituants pouvant prendre trois valeurs nécessiterait donc  $3^6 = 729$  expériences distinctes pour un plan factoriel. Ce nombre peut être réduit par l'utilisation de plans d'expériences optimisés ou de techniques de régression pénalisées, mais constitue tout de même un frein important à leur utilisation massive.

Une application très courante est par exemple la prédiction de la résistance en compression à 28 jours selon le ratio eau/liant, la quantité de ciment ou le volume d'agréats. Par ailleurs, un exemple de modèle couramment utilisé d'ajustement multi-linéaire peut s'écrire, en considérant les variables aléatoires  $Y_j$  et  $X_i$ , respectivement les  $j$  réponses dépendantes et les  $i$  variables explicatives, ainsi que  $\beta_i$  les paramètres à estimer et  $\epsilon$  l'erreur du modèle :

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i X_i + \epsilon \quad 3.2$$

Par exemple, Chithra et al. [60] utilisent ce modèle pour prédire la résistance en compression à 28 jours de béton conventionnel comportant de la nanosilice, des agrégats fins, du laitier de cuivre et du superplastifiant. Avec plus de 260 points de données issus de la littérature, le coefficient de régression  $R^2$  est de 0.67. Si plusieurs variables dépendantes sont modélisées, la technique de visualisation des surfaces de réponses est souvent utilisée avec des modèles polynomiaux du second ordre, de la forme :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad 3.3$$

Avec  $\beta_{ii}$  les coefficients quadratiques et  $\beta_{ij}$  les coefficients d'interaction.



Ferdosian et Camoes [101] utilisent ainsi cette stratégie avec un plan d'expériences composite centré pour trois variables indépendantes et deux réponses, ce qui donne un total de 28 mélanges à réaliser. Ils démontrent avec ces modèles, de bonnes prédictions pour la formulation de bétons conventionnels ultra-haute performance. Dans le cadre de l'impression 3D, Xu et al. [336] étudient l'effet de trois adjuvants sur les seuils d'écoulement statique et dynamique, la viscosité ou la résistance en compression sans pour autant valider les modèles sur des points de données généralisés. De leur côté, Gao et al. [115] utilisent par exemple des régressions polynomiales pour la prédiction du seuil d'écoulement statique et dynamique ainsi que de la viscosité plastique en considérant une base de données de 366 mélanges de la littérature. Un autre exemple est l'usage de modèles empiriques multi-linéaires pour la prédiction de la résistance à l'écoulement, la viscosité et l'index thixotropique [330]. Dans ce cas de figure, 32 mélanges ont été réalisés pour étudier l'effet de 5 paramètres, incluant la proportion de cendres volantes, de fumée de silice et de fibres. Nous voyons que ces prédictions peuvent présenter des erreurs relatives significatives (25%) pour des mélanges supplémentaires. Nous voyons avec ces exemples :

- Lorsque les données sont collectées depuis la littérature, elles nécessitent une harmonisation importante et les prédictions présentent des erreurs notables. Nous pouvons noter que lorsque les paramètres dévient des variables couramment employées dans la littérature, le volume de données diminue fortement (par exemple pour des nouveaux types de liants).
- Pour les données collectées à l'aide de plans d'expériences, le nombre de paramètres étudiés est souvent limité à trois, ou s'il est plus important, le nombre de niveaux est limité à deux. Ces contraintes limitent l'espace de recherche des formulations, les valeurs des niveaux étant fixes.

Depuis l'émergence de l'apprentissage machine, les auteurs comparent souvent la performance de ces modèles de régression avec différents paradigmes d'apprentissage machine [63, 121, 199, 216, 224, 232]. Les deux approches nécessitent généralement un grand volume de données pour représenter des interactions non-linéaires. Malgré une meilleure interprétabilité et un temps de calcul faible, il en ressort une plus faible robustesse et une moindre capacité à généraliser pour les modèles de régression linéaires et non-linéaires ( $R^2 = 0.2 - 0.7$ ). Ainsi, pour cette approche empirique, cela implique très souvent que l'utilisateur choisisse d'étudier l'effet de seulement une partie des paramètres indépendants [347]. Finalement, la méthode des surfaces de réponse, bien que relativement simple à mettre en oeuvre, est peu utilisée dans le domaine de l'impression 3D, et jamais, à notre connaissance, pour optimiser plusieurs propriétés rhéologiques, mécaniques et surtout environnementales.

### 3.1.3 MODÈLES D'INTERACTIONS PHYSICOCHIMIQUES ET OPTIMISATION DE LA COMPACTITÉ

Une approche de formulation consiste à modéliser les interactions entre les particules à plusieurs échelles (nano-micro-méso-macroscopique) et avec l'environnement pour prédire le comportement, souvent mécanique des structures en béton. La simulation des couplages mécanique, hydraulique, thermique et chimique dans une solution poreuse réactive peut permettre

d'identifier les proportions optimales pour ces mélanges hétérogènes. Nous aborderons très brièvement cette approche, qui est peu appliquée pour l'instant à l'impression 3D dans le cadre de la formulation.

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles d'hydratation thermodynamiques pour représenter l'évolution des phases d'assemblage solides durant la prise [168, 190, 261]. La cinétique d'hydratation, qui est le pilier de l'évolution des changements de propriétés du matériau, repose sur une multitude de facteurs tels que la température, l'humidité relative, le degré de saturation ou les contraintes appliquées. Les produits d'hydratation se forment avec différentes densités et fractions volumiques, ce qui rend leur modélisation complexe. De nombreux auteurs ont entrepris d'élaborer des modèles constitutifs simplifiés pour la prédiction des volumes de clinker non-hydraté, de produits d'hydratation et de porosité capillaire [68, 158, 318]. L'enjeu principal est de traduire ces modèles constitutifs thermoporomécaniques, dont les paramètres sont bien les constituants du mélange, en propriétés macroscopiques d'élasticité, plasticité et critères de rupture à l'état frais puis consolidé [168, 246]. Pour cela, des modèles physiques prenant par exemple en compte l'arrangement des agrégats (dont dépend le volume de pâte) ou leur liaison avec la pâte sont nécessaires pour formuler des hypothèses de comportement macroscopique.

Prenons un exemple qui modélise simplement la résistance en compression en démontrant des résultats fiables [230]. Le modèle de Chidiac et al. [59] exploite quatre modèles différents pour prédire la résistance en compression de bétons :

- L'hydratation du ciment : Dépend de la composition chimique du ciment utilisé et du degré d'hydratation;
- L'épaisseur de pâte moyenne (APT) : Dépend de la compacité et donc des proportions de chaque constituant ainsi que de leur nature;
- La qualité de liaison entre la pâte et les agrégats : Dépend du type d'agrégat;
- La résistance de la matrice cimentaire à 28 jours : Dépend du type de ciment.

Le modèle d'hydratation de Schindler et Folliard [279] dépend du temps et nécessite la caractérisation chimique du ciment (proportions de  $C_3S$ ,  $C_3A$ ,  $SO_3$ ) et des ajouts cimentaires, ici limités à du laitier (*Slag*) et des cendres volantes (*FA*). L'évolution de la résistance en compression est quasiment nulle avant un degré d'hydratation critique  $\alpha_{cr}$  et suit la cinétique :

$$\alpha = \alpha_u \cdot \exp \left( - \left[ \frac{\tau}{t_e} \right]^\beta \right) \quad 3.4$$

$$\tau = 66.78 \cdot p_{C_3A}^{-0.154} \cdot p_{C_3S}^{-0.401} \cdot Blaine^{-0.804} \cdot P_{SO_3}^{-0.758} \cdot \exp(2.187 \cdot p_{Slag} + 9.5 \cdot p_{FA} \cdot p_{FA-CaO}) \quad 3.5$$

$$\beta = 181.4 \cdot p_{C_3A}^{0.146} \cdot p_{C_3S}^{0.227} \cdot Blaine^{-0.535} \cdot p_{SO_3}^{0.558} \cdot \exp(-0.647 \cdot p_{Slag}) \quad 3.6$$

$$\alpha_u = \frac{1.031 \cdot w/c}{0.194 + w/c} + 0.50 \cdot p_{FA} + 0.30 \cdot p_{Slag} \leq 1.0 \quad 3.7$$

$$t_e = \sum_0^t \exp \left( \frac{E}{R} \left( \frac{1}{293} - \frac{1}{T + 273} \right) \right) \cdot \Delta t \quad 3.8$$

Où  $\tau$  est le paramètre de temps d'hydratation (h),  $\beta$  est la pente d'hydratation,  $w/c$  le ratio eau/ciment et  $\alpha_u$  est le degré ultime d'hydratation.  $p_{FA}$  est la proportion massique de cendres volantes,  $p_{FA-CaO}$  est le pourcentage massique de  $CaO$  dans les cendres volantes,  $p_{slag}$  est la proportion massique de laitier dans le mélange et  $Blaine$  est la finesse Blaine du ciment ( $m^2/kg$ ).  $E$  est l'énergie d'activation,  $R$  est la constante universelle des gaz ( $8.3144 J/mol/K$ ) et  $T$  la température du béton.

Le modèle APT de Chidiac et al. [59] dépend de la compacité et de la taille maximale des différents agrégats ainsi que de la compacité maximale correspondant à l'empilement granulaire formulé par De Larrard [167] :

$$APT \approx -\frac{1}{2} \left( D_s + \frac{\Phi_{ca} D_s^2}{\Phi_s D_{ca}} + \frac{\Phi D_s^2 (1 - \Phi_{max})}{\Phi_s \Phi_{max} D} \right) + \frac{1}{2} \sqrt{\left( D_s + \frac{\Phi_{ca} D_s^2}{\Phi_s D_{ca}} + \frac{\Phi D_s^2 (1 - \Phi_{max})}{\Phi_s \Phi_{max} D} \right)^2 + \frac{4}{3} \frac{(\Phi_{max} - \Phi) D_s^2}{\Phi_{max} \Phi_s}} \quad 3.9$$

Le modèle de Popovics [248] décrit l'évolution de la résistance en compression en fonction de la porosité :

$$f'_c \propto B^{(w+V_a)/c} \quad 3.10$$

Avec  $f'_c$  la résistance du composite,  $B$  une constante définie par la nature de l'échantillon,  $w$  le volume d'eau,  $V_a$  le volume d'air et  $c$  la quantité de ciment.

Enfin, un modèle dépendant d'un paramètre  $K$  défini par la nature des granulats et du type de ciment de manière empirique [167] ainsi que la résistance de la matrice cimentaire  $R_{c28}$  complètent le modèle exhaustif de Chidiac et al.. Un granulat ayant une surface plus rugueuse présentera une meilleure liaison pâte/agrégat.

En prenant en compte ces modèles, la formulation de la résistance en compression est de la forme :

$$f'_c(t) = \begin{cases} 0 & \text{si } \alpha(t) \leq \alpha_{cr} \\ KR_{c28} \left( \frac{APT}{D} \right)^A B^{(w+V_a/c)} (\alpha(t) - \alpha_{cr}) & \text{si } \alpha(t) \geq \alpha_{cr} \end{cases} \quad 3.11$$

Nous voyons bien que ce modèle requiert de nombreux paramètres qu'il faut caractériser précisément, en présentant de plus des limites pour son application en impression 3D. Si l'on s'intéresse par exemple à sa mise en œuvre pour des mortiers accélérés, le modèle d'hydratation doit être modifié pour tenir compte de l'ajout de sulfates d'aluminium ( $Al_2O_3$  et  $SO_4^{2-}$ ). Également, le modèle ayant été validé sur des mélanges dont les ratios eau/ciment étaient compris entre 0.4 et 0.7, il faudrait également valider la pertinence de ce modèle sur des mélanges potentiellement saturés en superplastifiant et dont les ratios eau/ciment peuvent descendre jusqu'à 0.1. Enfin, l'ajout de matériaux qui ne sont pas destinés à avoir une réaction pouzzolanique mais qui servent de charge inerte dans la pâte cimentaire n'est pas prise en compte dans le modèle d'hydratation, et son effet sur la liaison pâte/agrégat n'est pas décrite. Finalement, cet exemple, qui décrit uni-

quement la résistance en compression à l'état durci, démontre la complexité de cette approche pour la formulation de mortiers d'impression 3D.

Une autre approche consiste à proportionner les constituants du béton en suivant une règle prédéfinie, qui se résume finalement systématiquement à ajuster le squelette granulaire. Cela peut être via des méthodes simples de chantier comme celle de la densité maximale, avec une relation simple entre la proportion de fines et la taille maximale des agrégats. Plus généralement, plusieurs techniques analytiques ont été développées pour quantifier la porosité d'un mélange granulaire polydisperse en fonction de la distribution de tailles des particules. La compacité, qui est la fraction volumique solide du volume total, est inversement proportionnelle au volume de vide. Ainsi, maximiser la compacité réduit la quantité de vides entre les particules de différentes classes granulaires, qui sont remplis par de la pâte cimentaire. En arrangeant les volumes de chaque classe granulométrique, pour minimiser les vides, ces modèles purement physiques peuvent donc permettre de réduire la quantité de pâte (donc de ciment) pour une maniabilité donnée et d'exploiter pleinement la résistance des agrégats. Ainsi, pour la formulation de bétons éco-efficaces qui est le sujet de cette étude, De Grazia et al. [81] recommandent premièrement d'user d'ajouts cimentaires et notamment de filler calcaire, et deuxièmement d'augmenter la compacité de la matrice.

Dans les années 1900, des auteurs remarquent que la densité des constituants du béton joue un rôle sur les propriétés à l'état durci [100]. Puis les premières approches d'optimisation de distribution continue des tailles de particules apparaissent avec notamment les travaux de Fuller en 1907 [113], dont le modèle est toujours utilisé de nos jours. Finalement, avec le développement de bétons ultra-haute performance et auto-plaçants, l'élaboration de modèles discrets pour augmenter la compacité de mélanges d'abord binaires (Furnas, 1928 [355]), puis avec  $n$  classes granulaires (Furnas 1931 [100] ou De Larrard, 1992 [167]). Le but est alors de calculer la compacité théorique d'un mélange, en se basant sur la distribution granulométrique et la compacité des différents constituants du matériau composite, en prenant en compte les effets géométriques d'empilement des particules (desserrement, effet de mur) dépendant de la taille et morphologie des particules. Cette approche est efficace pour l'optimisation de bétons et mortiers et constitue un des axes explorés dans cette thèse. Le chapitre 5 établit une description d'un modèle d'empilement granulaire [166] utilisé pour l'optimisation de mortiers 2K.

### 3.1.4 ZOOM SUR L'APPRENTISSAGE MACHINE

L'apprentissage automatique (ML) est une approche basée sur les données, massivement exploitée dans le domaine du béton et dévoilant des résultats prometteurs depuis un certain nombre d'années. Ces techniques permettent de prédire la réponse d'un système de plusieurs variables indépendantes sans déterminer de relations explicites entre ces paramètres. Elles peuvent être catégorisées en trois types majeurs d'apprentissage : supervisé, non-supervisé, et par renforcement [145]. De nombreuses méthodes d'apprentissage machine ont été appliquées à la prédiction des propriétés du béton [199, 216, 232] pour de nombreuses applications, dont

l'impression 3D par extrusion. On peut citer notamment les machines à vecteur de support ou les réseaux de neurones artificiels qui sont régulièrement présentés comme efficaces [216], ou bien les arbres de décision [78] et forêts d'arbres décisionnels [71], les processus de régression gaussien [234], ou l'apprentissage profond [75].

Nous nous concentrerons sur la technique éprouvée des réseaux de neurones artificiels (NN) pour l'impression 3D de mortiers. Ce sont des modèles d'apprentissage machine qui reposent sur le fonctionnement des neurones biologiques, c'est-à-dire qu'ils sont composés de couches de neurones interconnectés par des poids ajustables. Ainsi, leur structure est définie par une couche d'entrée, où chaque neurone correspond à un paramètre d'entrée, une ou plusieurs couches cachées, où l'ajustement des poids s'effectue, et une couche de sortie, qui donne une prédiction en fonction d'un procédé de classification ou de régression. Pour chaque couche, l'opération effectuée par un neurone est :

$$z^{(l)} = W^{(l)}a^{(l-1)} + b^{(l)} \quad 3.12$$

Avec :

- $z^{(l)}$  le vecteur des sommes pondérées des activations de la couche précédente;
- $W^{(l)}$  la matrice des poids entre la couche  $l - 1$  et  $l$ ;
- $a^{(l-1)}$  le vecteur des activations de la couche précédente;
- $b^{(l)}$  le biais associé à la couche  $l$ ;

Généralement, une fonction d'activation  $g$  est ensuite appliquée pour introduire la non-linéarité :

$$a^{(l)} = g(z^{(l)}) \quad 3.13$$

Le procédé d'apprentissage se matérialise alors par une boucle de rétropropagation qui ajuste les poids en fonction d'une fonction coût, par exemple l'erreur entre la sortie attendue et obtenue de la régression. Cet ajustement est réalisé en utilisant par exemple une descente de gradient, avec  $\eta$  le taux d'apprentissage :

$$W^{(l)} = W^{(l)} - \eta \frac{\partial \text{coût}}{\partial W^{(l)}} \quad 3.14$$

Cette approche permet de représenter des relations entre les paramètres d'entrée de manière totalement empirique, en considérant le caractère non-linéaire des interactions entre les constituants d'un mortier. Nous voyons que la vitesse de convergence de ces modèles dépendra fortement des paramètres intrinsèques au réseau, appelés hyperparamètres, c'est-à-dire le nombre de couches, le nombre de neurones par couches ou le taux d'apprentissage parmi d'autres. Nunez et al. [232] résument les avantages et désavantages de ce type d'approche pour la prédiction de la résistance en compression. Ainsi, les NN démontrent une précision satisfaisante, prennent en compte les non-linéarités, s'adaptent automatiquement aux différentes conditions environnementales (dépendantes de chaque étude), et ont une bonne capacité de généralisa-

tion. A l'inverse, ils ont un coût de calcul important, une convergence qui dépend fortement des hyperparamètres, une difficulté à généraliser pour les faibles volumes de données et un fonctionnement *boîte noire*, qui ne fournit pas de relations explicites. Finalement, il est souligné que l'homogénéité des données est un point central pour les bases de données agrégées de la littérature, qui constituent la majorité des études.

Par exemple, Mohtasham Moein et al. [216] rapportent de nombreuses études pour la prédiction de la résistance en compression avec des bases de données de 421 points en moyenne, et rarement en-dessous de 100 points [306]. En complément, Malik et al. [199] relèvent des coefficients de régression de 0.81 à 0.99 pour la prédiction de la résistance en compression pour des bases de données relativement petites (74 à 150 points). En ce qui concerne le domaine de l'impression 3D, plusieurs auteurs appliquent les NN à la prédiction des propriétés rhéologiques à l'état frais [114, 115, 173, 199, 224]. Charrier et Ouellet-Plamondon [46] prédisent par exemple l'impact de plusieurs adjuvants sur le seuil de cisaillement critique et le seuil d'écoulement dynamique et arrivent à des résultats concluants avec un faible volume de données (16 mélanges). Pour cette étude, quatre adjuvants sont étudiés avec un dosage fixe pour chacun. Czarnecki et al. [71] évaluent quant à eux les performances d'un NN, machine à vecteur de support et forêt d'arbres décisionnels pour la prédiction de la liaison intercouches et démontrent un avantage des NN. Finalement, un nombre conséquent d'études portent sur la prédiction des propriétés mécaniques de mortiers imprimés ou sur le contrôle qualité du procédé (géométrie du cordon, défauts de surface, etc) mais peu d'auteurs proposent des méthodes de formulation holistiques reposant sur les NN [118]. On peut néanmoins citer Geng et al. [117] qui comparent plusieurs types d'apprentissage machine pour l'optimisation multi-objectifs de mortiers d'impression 3D bas-carbone en considérant des propriétés à l'état frais et durci. Ils agrègent respectivement 206, 210 et 219 valeurs de la littérature pour prédire les propriétés rhéologiques (seuil d'écoulement dynamique, viscosité plastique), l'imprimabilité (erreur sur la hauteur de couche, erreur sur l'épaisseur de couche) et la résistance (compression et adhésion des couches). En utilisant un algorithme génétique pour l'optimisation multi-objectifs de 2 puis 4 objectifs contradictoires, ils démontrent des résultats de formulation remarquables, avec des erreurs relatives de prédiction de moins de 10%. Également, l'étude sur laquelle se base cette thèse (Sergis et Ouellet-Plamondon [290]) dévoile des résultats satisfaisants pour la formulation de mortiers haute-performance imprimables. Cette dernière use de NN pour converger vers des mélanges optimisés en adoptant une stratégie d'apprentissage actif (détaillée dans la section 4.3).

Pour résumer cette revue de littérature, les méthodes d'apprentissage automatique, plus particulièrement les réseaux de neurones et les machines à vecteur de support, démontrent une qualité de prédiction supérieure aux méthodes classiques de formulation (prescriptives, surfaces de réponses). Cependant, la majorité des études mettent l'accent sur le volume de données nécessaires pour obtenir des résultats de généralisation satisfaisants. La disponibilité des données est donc un enjeu majeur, étant donné la variabilité des matières premières (composition chimique, morphologie, granulométrie, etc) et l'absence de standards de caractérisation. Dans le cas de ma-

tériaux émergents tels que le LC3, la quantité de données disponibles dans le contexte de l'impression 3D est limitée et ne correspond pas aux besoins de l'outil tel qu'employé communément. Les démarches de Geng et al. [117] et Sergis et Ouellet-Plamondon [290] soulignent néanmoins une avenue prometteuse pour le développement d'une méthode de formulation holistique, faisant un usage éclairé de l'apprentissage machine et d'algorithmes d'optimisation multi-objectifs. Cette opportunité est également préconisée par De Rousseau et al. [85] dans une revue systématique des méthodes de formulation computationnelles. Nous décrivons donc dans cette prochaine section le fonctionnement de l'optimisation multi-objectifs et leur application aux bétons et mortiers d'impression 3D.

## 3.2 L'OPTIMISATION MULTI-OBJECTIFS : UN OUTIL PROMETTEUR POUR L'IMPRIMABILITÉ

Chacune des méthodes de prédiction citées ci-dessus permet d'estimer la qualité d'un mélange vis-à-vis d'un objectif (physique, économique, environnemental). Lorsque deux ou plus objectifs contradictoires sont en jeu, ce qui est largement le cas pour la formulation de matériaux imprimables, les techniques d'optimisation multi-objectifs sont un outil pour la recherche de formulations optimales. De manière générale, cela consiste à rechercher dans un ensemble de solutions admissibles, un sous-ensemble de solutions satisfaisant à une condition de non-domination. Ainsi, il est possible d'utiliser les modèles (régression, apprentissage machine, physique, etc) cités pour constituer des fonctions objectifs, ce qui sera l'objet de la première approche d'optimisation (chapitre 4).

### 3.2.1 FORMULATION DU PROBLÈME

L'optimisation de nombreux problèmes d'ingénierie et de recherche impliquent plusieurs objectifs souvent conflictuels ainsi que des phénomènes de nature non-linéaire. Cette branche de la recherche opérationnelle est dénommée l'aide à la décision multicritère. Dans cette branche, l'optimisation multi-objectifs (MOO) a pour but de simultanément minimiser plusieurs ( $n \geq 2$ ) fonctions qui représentent le comportement de telle ou telle propriété. Dans ce cas, une solution unique permettant d'optimiser tous les objectifs existe rarement. Afin de répondre à ce type de problème, l'utilisateur doit définir les variables décisionnelles (vecteurs)  $x_i$  et leurs modèles de réponses (fonctions objectifs scalaires)  $f_k$ , les objectifs et les contraintes ainsi que l'algorithme permettant de sélectionner les solutions optimales. Les fonctions  $f_k$  composent un vecteur de fonctions objectifs (fitness)  $F(X)$  qui est considéré comme optimal lorsqu'aucune de ses composantes ne peut être améliorée sans en pénaliser une autre.

Ainsi, un problème de MOO implique un ensemble continu infini  $\chi \subseteq \mathbb{R}^n$  de solutions non-prédéterminées, qui sont des vecteurs décisionnels  $X_j = (x_1, x_2, \dots, x_n)$  où  $x_i$  sont les variables du problème limitées par des bornes  $x_i^{min}$  et  $x_i^{max}$  représentant les bornes de l'espace de recherche et  $n$  le nombre de variables. Le vecteur  $F(X)$  est composé de  $k$  fonctions objectifs  $f_k$  dans



un ensemble  $Z \subseteq \mathbb{R}^k$ . Le problème peut avoir des contraintes d'inégalités  $g_i(x)$  avec  $i = 1, \dots, m_1$  et  $m_1$  le nombre de contraintes et/ou des contraintes d'égalités  $h_i(x)$  avec  $i = 1, \dots, m_2$  et  $m_2$  le nombre de contraintes. Avec ces notations, un problème d'optimisation multi-objectifs peut être formulé mathématiquement :

$$\begin{aligned} &\text{Minimiser } \{f_1(X_j), f_2(X_j), \dots, f_k(X_j)\} \quad \text{pour } X_j = [x_1, x_2, \dots, x_n] \in \chi \\ &\text{Avec } g_i(x) \leq 0 \text{ et } h_i(x) = 0 \\ &x_i^{\min} \leq x_i \leq x_i^{\max} \end{aligned} \quad 3.15$$

Un vecteur décisionnel  $X_j$  correspondant à un vecteur objectif optimal est alors appelé une solution non-dominée car aucun autre vecteur décisionnel dans l'espace de recherche ne permet d'améliorer une fonction objectif sans en compromettre une autre. Ce concept, appelé domination de Pareto, s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} &\text{Pour deux vecteurs } u, v \in \mathbb{R}^n : \\ &u \text{ domine } v \text{ (} u \prec v \text{) si } \forall i \in \{1, 2, \dots, n\} : u_i \leq v_i, \text{ et } \exists i \in \{1, 2, \dots, n\} : u_i < v_i \end{aligned} \quad 3.16$$

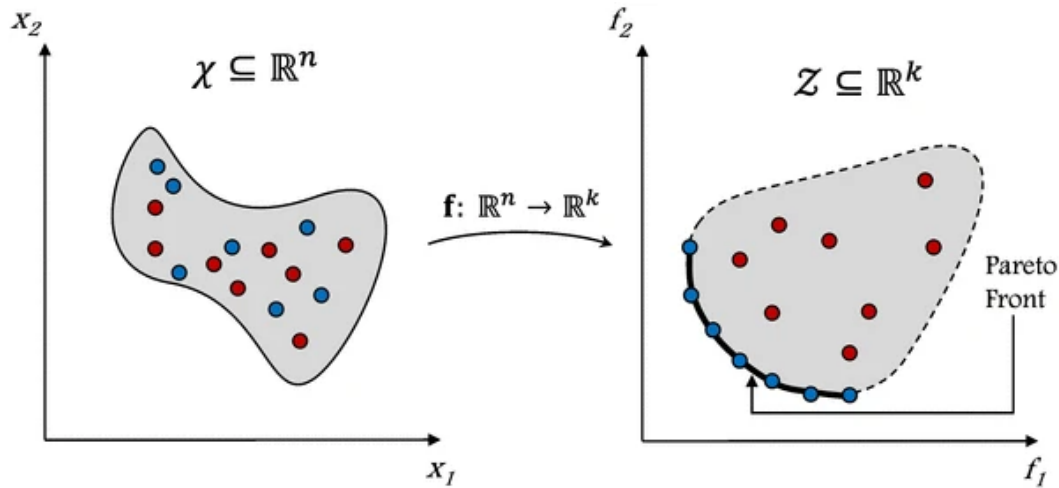
Pour un ensemble de vecteurs  $\Gamma \subset \chi_x$ , une solution est appelée non-dominée lorsque pour  $x^* \in \Gamma$ , il n'existe pas de  $x \in \Gamma$  pour lequel  $F(x) \prec F(x^*)$  (équation 3.17).

$$P_\Gamma = \{x^* \in \Gamma, \nexists x \in \Gamma : F(x) \prec F(x^*)\} \quad 3.17$$

Cet ensemble de solutions est Pareto-optimal  $P_\chi$  lorsque l'espace décisionnel est généralisé à  $\chi_x$ . Ainsi, le **front de Pareto** est défini comme l'ensemble des vecteurs objectifs  $F(X)$  correspondant à  $P_\chi$ . Les ensembles  $\mathbb{R}_n$  et  $\mathbb{R}_k$  sont respectivement l'espace de décision et l'espace des fonctions objectifs. La figure 3.4 illustre la domination de Pareto pour deux variables décisionnelles et deux fonctions objectifs à minimiser simultanément. Ainsi, les points bleus sont équivalents du point de vue de l'équation 3.16. De fait, les solutions résultant de cette sélection sont une approximation d'optima théoriques.

Les variables décisionnelles, dont des exemples sont donnés dans la première colonne de la table 3.1, peuvent être discrètes ou continues. Ainsi, un utilisateur peut décider de minimiser les fonctions objectifs [résistance en compression, score de changement climatique] en fonction de variables décisionnelles [quantité de ciment, ratio eau/ciment].

De nombreuses méthodes énumératives et déterministes existent pour résoudre les problèmes de MOO [94]. Cependant, ces méthodes heuristiques nécessitent de nombreuses exécutions de l'algorithme pour générer plusieurs solutions de l'ensemble Pareto-optimal, requièrent souvent des connaissances de l'espace décisionnel et sont souvent sensibles à la forme et la continuité des fronts de Pareto [188]. Ainsi, des alternatives stochastiques ont été développées pour générer plus rapidement une bonne approximation de l'ensemble des solutions



**Figure 3.4** | Illustration de la projection des vecteurs décisionnels dans l'espace des fonctions objectifs : Les points bleus représentent les solutions Pareto-optimales [244]

Pareto-optimales, notamment pour les problèmes non-linéaires, discontinus et avec un grand nombre de dimensions.

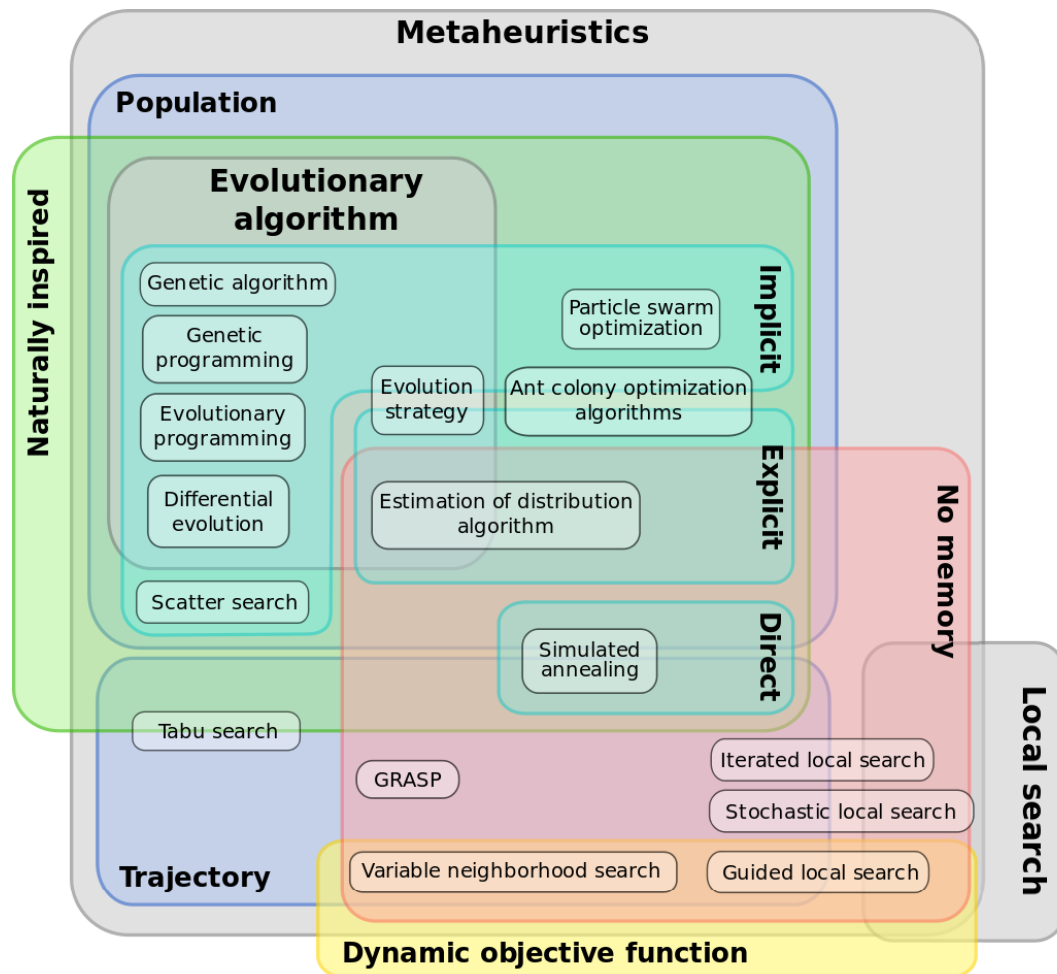
### 3.2.2 ALGORITHMES STOCHASTIQUES MULTI-OBJECTIFS POUR LA FORMULATION

Un algorithme de MOO est un processus itératif qui permet de déterminer à partir de variables décisionnelles, de fonctions objectifs, d'objectifs et de contraintes, un ensemble de solutions Pareto-optimales dans un espace décisionnel donné. Dans la littérature, les algorithmes stochastiques appliqués aux problèmes multi-objectifs sont en majorité des métaheuristiques, c'est-à-dire qu'ils sont inspirés par des phénomènes naturels. Ils peuvent être issus des mécaniques de l'évolution, de phénomènes physiques, de relations humaines ou d'essaims [244]. Ainsi, ce type d'algorithme permet de rechercher des solutions dans des espaces de hautes dimensions et d'éviter davantage les optima locaux.

Les méthodes d'optimisation algorithmiques métaheuristiques de la figure 3.5 sont classées selon la globalité de la recherche, le nombre de solutions, la trajectoire ou l'inclusion d'aléatoire. Tous ces algorithmes consistent à trouver une approximation du front de Pareto en considérant un problème bi-objectif : minimiser la distance entre les vecteurs objectifs générés et le front de Pareto ; maximiser la diversité du front de Pareto déterminé. Parmi ces catégories, les algorithmes évolutionnaires (en gris sur la figure 3.5) nous intéressent dans cette étude car ils ont démontré des bons résultats pour les problèmes multi-objectifs et la formulation de béton en général [65, 153, 179]. Les algorithmes génétiques sont une sous-catégorie des algorithmes évolutionnaires, visant à proposer une solution approchée en un temps raisonnable en s'inspirant de l'évolution des espèces. Ainsi, l'idée est de faire évoluer un ensemble de solutions possibles, appelées individus, afin de converger vers une solution optimale dans un espace de recherche donné.

Un algorithme génétique procède généralement en 6 étapes :

- Génération d'une population aléatoire de  $N$  mélanges (solutions). On représente chacun des



**Figure 3.5** Classification des méthodes d'optimisation métaheuristiques - <https://commons.wikimedia.org/w/index.php?curid=16252087>

mélanges (individu), pour  $i = [1, \dots, N]$ , par un vecteur  $X_j = [x_1, x_2, \dots, x_n]$  où  $x_i$  est une proportion à optimiser et  $n$  le nombre de variables indépendantes. L'espace des proportions possibles est bornée par des limites données.

- Évaluation de chaque solution par plusieurs fonctions objectifs  $f_k(\chi)$  où  $k$  est l'indice des objectifs. La fonction d'évaluation (*fitness*)  $F(X_j) = [f_1(X_j), f_2(X_j), \dots, f_m(X_j)]$  représente la qualité d'une solution, où  $m$  est le nombre d'objectifs.
- Classement des solutions selon leur domination de Pareto, notée  $X_j \prec X_{j+1}$  si  $X_j$  domine  $X_{j+1}$ , via un procédé de roulette proportionnelle ou de tournoi [123], qui sont les plus fréquents.
- Application des opérations génétiques introduisant la diversité :
  - Croisement unipoint ou multipoints de deux solutions pour former une nouvelle solution. Deux solutions  $X_u = [x_1^u, x_2^u, \dots]$  et  $X_v = [x_1^v, x_2^v, \dots]$  forment un individu  $X_w = [x_1^u, x_2^u, x_3^v, \dots]$ .
  - Mutation d'un individu avec une probabilité  $p_{mut}$ . Cela peut être via l'ajout d'une perturbation  $\epsilon$  à un des paramètres de l'individu où  $\epsilon$  peut être issu d'une distribution gaussienne ou non-uniforme, ou bien par le remplacement d'un ou plusieurs paramètres

par une valeur issue de distributions uniformes.

- Création d'une nouvelle population avec les meilleurs individus, en fonction de leur classement (*fitness*) dans le front de Pareto. Répétition des étapes jusqu'à un certain critère d'arrêt, qui peut être un nombre de générations, une certaine valeur de  $F$  atteinte ou un critère de convergence (nombre de générations sans amélioration de  $F$ ).
- Avec un ensemble de solutions Pareto-optimales, sélection des meilleurs individus pour l'utilisateur.

L'application de cette approche à la formulation de mortiers d'impression 3D requiert des fonctions modèles de propriétés du mortier qui relient la nature et les proportions des constituants à des caractéristiques à l'état frais et durci. Cela permet en théorie de 1) prédire le comportement d'une composition spécifique et 2) sélectionner les mélanges qui tendent vers des optima. Le tableau 3.2 recense quelques exemples d'application du MOO pour des bétons conventionnels, puis les rares explorations dans le contexte de l'impression 3D.

Pour l'instant, de nombreux auteurs ont appliqué le MOO, très souvent usant d'algorithmes stochastiques, pour la formulation de bétons conventionnels. Seulement, peu d'études l'ont employé pour la formulation de mortiers d'impression 3D. Nous voyons dans la revue de la section 3.1.4 que l'apprentissage machine est largement exploité pour la prédiction de propriétés du béton, et nous constatons dans cette section que cela est encore davantage le cas pour l'usage d'algorithmes MOO. Ainsi, pour l'impression 3D, Liu et al. [184] analysent le potentiel d'une optimisation bi-objectifs avec 5 paramètres de formulation, dont les interactions sont modélisées avec des régressions non-linéaires effectuées à partir des résultats d'un plan d'expériences (niveaux fixes) de 22 points de données. Nous avons déjà cité les études de Geng et al. [117] et Sergis et Ouellet-Plamondon [290] dans la section 3.1.4. La première démontre un potentiel important de l'algorithme MOO *NSGA-II* pour l'optimisation d'un nombre important d'objectifs et paramètres (4 et 10 respectivement). En se basant sur un volume de 210 points de données de la littérature, cette approche démontre de bons résultats de convergence. Les deuxième étude use plutôt d'une base de données locales et adopte une stratégie d'apprentissage actif pour converger rapidement vers des mélanges améliorés.

Finalement, dans le cadre spécifique de l'impression 3D, étant donné que les données de propriétés à l'état frais et durci ne sont pas aussi abondantes que pour le béton conventionnel, les études sont plus rares mais démontrent tout de même un potentiel de formulation important pour des objectifs divers, notamment la prise en compte de l'impact environnemental, ce qui n'est justifié par aucune autre méthode à ce jour.

Matériau	Auteur - Référence	Objectifs	Nombre de paramètres	Méthodes	Données	Remarques
Béton	Young et al. [343]	Résistance en compression Coût	5 continus	NN <i>Fonction de désirabilité</i>	10000 - Chantier	Hyperparamètres fixes SP fixe
Béton	Derousseau et al. [86]	Résistance en compression Coût Émissions	4 continus - 1 discret	RF ACV <i>Borg</i>	311	2 contraintes
Béton UHP	Zhang et al. [349]	Résistance en compression Coût Affaissement	6 continus	NN/SVR/RF/KNN <i>PSO</i>	1030	Optimisation hyperparamètres
Mortier 3DP	Liu et al. [184]	Seuil d'écoulement statique Seuil d'écoulement dynamique	5	DOE/Régressions non-linéaires <i>Diagramme ternaire</i>	22	Niveaux fixes
Mortier 3DP	Geng et al. [117]	Seuil d'écoulement dynamique Viscosité plastique Coût Émissions	10 continus	NN/SVR/DT/RF/KNN/GPR <i>NSGA-II</i>	210	Bi-objectifs résistance
Mortier 3DP	Sergis et Ouellet-Plamondon [290]	Seuil d'écoulement statique 90 min Étalement Résistance en compression	2 continus - 4 discrets	NN <i>NSGA-II</i>	18	Boucles d'apprentissage actif

**TABLE 3.2** | Liste de quelques études d'optimisation multi-objectifs pour des bétons conventionnels et des mortiers d'impression 3D. La colonne Méthodes contient les modèles de prédiction (NN pour *Artificial neural networks*, SVR pour *Support vector regression*, DT pour *Decision tree*, RF pour *Random forest*, KNN pour *k-nearest neighbor*, GPR pour *Gaussian process regression*) et les algorithmes MOO (*Borg*, *NSGA-II* pour *Non-dominated sorting genetic algorithm II*).

### 3.3 CONCLUSIONS

La formulation de bétons conventionnels s'effectue historiquement à partir de méthodes heuristiques basées sur la performance sans recherche d'optimal. L'impression 3D et les impératifs environnementaux amènent de nouveaux défis pour la formulation de mortiers, dont les réponses macroscopiques sont très sensibles aux paramètres de formulation (principalement nature et proportion des constituants) et hautement non-linéaires. La très importante variabilité dans la composition des matières premières complexifie la modélisation des propriétés macroscopiques, ce qui explique l'absence de modèle standard généralisé. La formulation de mélanges non-standards requiert donc l'application de méthodes plus complexes, souvent computationnelles pour la modélisation des interactions entre variables indépendantes et dépendantes. Nous voyons dans cette section les limites de la méthode de surface de réponse, communément utilisée dans d'autres industries lorsque les réponses sont davantage linéaires et la collecte de données moins chronophage. Aussi, nous voyons la difficulté de représenter une approche de formulation holistique avec les méthodes de simulation physicochimiques, surtout pour des mélanges d'ajouts cimentaires, et pour des teneurs en clinker faibles [26]. Cela étant dit, nous voyons également que l'optimisation de la compacité, et notamment le modèle d'empilement compressible, exhibe un fort potentiel pour la maximisation de l'éco-efficacité, ce qui sera exploré dans le chapitre 5. Finalement, cette revue de littérature nous permet d'affirmer que l'apprentissage machine a un réel potentiel pour la prédiction des propriétés liées à l'impression 3D, malgré les limites connues (volume et homogénéité des données, temps de calcul, relations non-explicites, etc).

Ainsi, Derousseau et al. [85] résument bien les problématiques et enjeux de la formulation de mortiers par des méthodes computationnelles dans une revue systématique. Quand la majorité des formulations de béton conventionnel prend en compte seulement la résistance et le coût, des procédés comme l'impression 3D sont beaucoup plus exigeants en termes de nombre d'objectifs, surtout dans une perspective de réduction des impacts environnementaux. La présence de nombreux objectifs concomitants implique l'utilisation d'une démarche de compromis, telle que l'optimisation multi-objectifs, en prenant en compte l'énergie de calcul et les défis de visualisation pour cette approche. Pour des objectifs hautement non-linéaires et des besoins de modélisation fidèle, la combinaison de méthodes d'optimisation métaheuristique et d'apprentissage machine est prometteuse. La meilleure approche d'apprentissage dépend alors la plupart du temps du problème et des données considérés. Deux paradigmes se confrontent à ce moment-là : d'une part, l'agrégation d'un grand volume de données issues de la littérature. Ce point de vue est limité pour les propriétés d'imprimabilité du LC3 par exemple, pour lequel un volume de données suffisant n'est pas encore disponible. D'autre part, la constitution de plans d'expériences pour la collecte de données spécifiques aux matières premières locales. Dans ce cas-là, le volume de données est faible, donc les prédictions manquent de fiabilité. Pour la formulation d'un LC3 imprimable à faible impact environnemental, une méthode d'apprentissage actif [290] basée sur un plan d'expériences optimal présente ainsi un potentiel significatif pour des matériaux novateurs.

### 3.4 RÉSUMÉ ET QUESTION DE RECHERCHE

Nous avons vu le potentiel important des ajouts cimentaires pour le contrôle de la rhéologie des mortiers 1K et la réduction des impacts environnementaux des pâtes cimentaires. Mais la conséquence est que leur formulation en est complexifiée. Néanmoins, le procédé d'impression 3D a bien besoin de matériaux sur-mesure, encore plus exigeants en termes de rhéologie à l'état frais et de cinétique de structuration. Dans ce chapitre, nous voyons que pour maximiser l'écocapacité de mortiers d'impression 3D LC3, deux approches d'optimisation principales s'offrent à nous. D'une part, la combinaison de l'apprentissage machine avec un algorithme d'optimisation multi-objectifs métaheuristique sera le sujet du chapitre 4. D'autre part, l'optimisation de la compacité fera l'objet d'une analyse dans le chapitre 5.



## CHAPITRE 4

# COUPLAGE DES OUTILS D'ACV ET DE RÉSEAUX DE NEURONES POUR L'OPTIMISATION MULTI-OBJECTIFS

### 4.1 INTRODUCTION

Afin de répondre aux problématiques de formulation explicitées dans la section 3, notamment la multiplicité des variables indépendantes pour les nouvelles alternatives à comportement cimentaire, la naturelle variabilité régionale des matières premières, et la complexité accrue des matériaux destinés à l'impression 3D, une nouvelle méthodologie de formulation prenant en compte l'impact environnemental est proposée dans cette étude.

La revue effectuée dans la section 2.1 souligne que la majorité de l'impact carbone lié à la production dans la construction digitale résulte des phases A1 et A2 (figure 1.1) correspondant à la production et l'approvisionnement des matériaux. Ainsi, nous avons fait le choix d'appliquer la méthodologie d'optimisation proposée à un nouveau type de liant ternaire qui permet d'être plus ambitieux sur la réduction de GES, en amenant toutefois plus de complexité de formulation. **L'objectif global de ce chapitre est de proposer une méthodologie reproductible, guidée par une trajectoire d'optimum, dans le but de concevoir des mélanges d'impression 3D 1K qui minimisent l'impact environnemental pour une application donnée.** Ainsi, ce chapitre est constitué de sept sections principales :

- La première section 4.2 présente les matières premières utilisées pour les expérimentations.
- La deuxième section 4.3 détaille d'abord les ajustements méthodologiques effectués par rapport à l'étude sur laquelle se base cette approche [290], puis identifie les phases qui permettent de mettre en place l'optimisation. Ces dernières sont la définition d'imprimabilité, l'analyse du potentiel environnemental de notre solution, l'identification des fonctions objectifs, et l'optimisation multi-objectifs.
- La troisième section 4.4 met donc en lumière les expérimentations essai-erreur pour concevoir une définition d'imprimabilité adaptée au système d'extrusion de l'École de Technologie Supérieure (ÉTS).

- La quatrième section 4.5 révèle le fort potentiel des matériaux LC3 pour l'impression 3D bas-carbone.
- La cinquième section 4.6 présente la collecte de données qui permet d'entraîner des réseaux de neurones à prédire le comportement rhéologique et mécanique de mortiers.
- La sixième section 4.7 dévoile les résultats de l'optimisation et la convergence vers des mortiers bas-carbone.
- Finalement, la dernière section 4.8 identifie les points clés concernant cette approche d'optimisation.

Nous notons que, pour des raisons de lisibilité, le terme LC3 est utilisé dans ce chapitre pour désigner notre matériau, bien qu'il s'agisse d'un système quaternaire comportant de la fumée de silice.

## 4.2 MATÉRIAUX

Notre mortier est composé d'un liant, mélange de ciment, d'argile calcinée métakaolinique et de filler calcaire, ainsi que de sable, d'eau et de superplastifiant. Les matériaux choisis pour cette étude sont en partie imposés par l'approvisionnement de l'École de Technologie Supérieure et sa localisation géographique. Nous choisissons d'utiliser seulement un superplastifiant, essentiel aux matériaux auto-plaçants, et de s'abstenir d'utiliser d'autres adjuvants, qui ajoutent des variables et ont souvent un impact environnemental élevé. Cela dit, le but est de privilégier au maximum des matériaux locaux, produits dans la province de Québec.

### Ciment binaire

Le ciment binaire utilisé est composé de ciment *General Use* (GU) cobroyé avec 8.3% de fumée de silice, coproduit de la production d'alliages de silicium et ferrosilicium. Estimé à 42.5 MPa de résistance en compression caractéristique à 28 jours, le ciment binaire est conforme aux exigences de la norme CSA A3000-13 section A3001-13 type GUb-8SF et communément utilisé dans les projets d'infrastructures au Québec. Le fournisseur est *Ciment Québec*, situé à 223 km de l'ÉTS. La densité relative de la poudre est de 3.2.

### Argile calcinée

De nombreux types d'argiles existent avec des qualités variables. L'argile choisie dans cette étude provient du fournisseur *Whitemud Resources* situé à *Wood mountains, Saskatchewan*, à 2900 km de l'ÉTS. Cette argile est composée d'environ 80% de métakaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), le reste étant du quartz cristallin. Il provient d'un kaolin naturel calciné à 750°C dans un four rotatif, catégorisé comme une pouzzolane naturelle de classe N conformément aux standards CSA A3000 et ASTM C618. Sa densité relative est de 2.45.

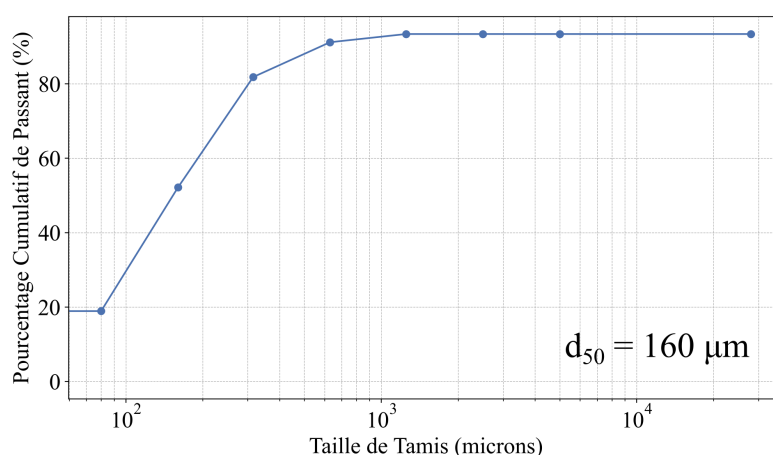
### Filler calcaire

La poudre de calcaire, ou pierre à chaux (carbonate de calcium  $CaCO_3$ ) provient de la compagnie *Graymont* situé à Portneuf, Québec, à 209 km de l'ÉTS. Sa densité relative est de 2.72.

### Sable

Étant donné que le procédé d'impression 3D implique un pompage et une extrusion à travers une buse, la grande majorité des matériaux cimentaires utilisés dans ce contexte sont des mortiers ( $D_{max} < 5mm$ ). La taille de la buse d'extrusion limite le diamètre maximal des agrégats. Ainsi, la probabilité de former une arche granulaire bloquant le flux de mortier dépend du diamètre maximal des particules  $D$  et d'un éventuel angle de réduction de diamètre d'extrusion  $\phi$ . Dans notre cas, disposant à l'ÉTS d'une buse de diamètre  $R = 20$  mm sans réduction de diamètre, le ratio  $d = \frac{R}{D}$  doit être supérieur à 5.5 afin d'assurer une probabilité de formation d'arche proche de zéro [312], ce qui signifie un diamètre maximal de 3.6 mm. Cette hypothèse est valide pour des particules sphériques monodisperses mais donne un ordre de grandeur de la limite imposée par le système d'extrusion.

Le sable choisi est naturel, commun, séché en four et tamisé, provenant de *Bomix*. Sa courbe granulométrique est représentée sur la figure 4.1. Sa granulométrie continue, qui ne dépasse pas 2.5 mm assure une meilleure compacité. Sa densité relative est de 1.625.



**Figure 4.1** | Courbe granulométrique du sable *Bomix* : Pourcentage de cumulatif passant en fonction du tamis

### Superplastifiant

Le SP sélectionné provient du fournisseur *Master Builders Solutions* situé à 10 km de l'ÉTS, sous le nom de MasterGlenium 7925. Conformément au standard ASTM C494 pour les adjuvants de type A, réducteurs d'eau, et de type F, réducteurs d'eau à haute efficacité, ce superplastifiant est formulé à base de polycarboxylate d'ether afin de disperser les particules fines dans un béton. L'usage d'un SP pour la formulation de bétons et mortiers est essentiel, permettant notamment de réduire le seuil d'écoulement à un volume solide donné, et de réduire la proportion de ciment nécessaire à une gamme de résistance donnée [122]. Le SP s'adsorbe sur les particules de ciment, réduisant ou éliminant les forces d'attraction interparticules (électrostatiques, Van der Waals) et inhibant les mécanismes de croissance des cristaux C-S-H [107]. La densité relative du SP choisi

est de 1.07.

Les matériaux utilisés pour cette première étude d'optimisation sont détaillés dans le tableau 4.1 et la composition chimique des constituants du liant (ciment binaire, argile calcinée, filler calcaire) est décrite dans le tableau 4.2.

Matériau	Type	Abréviation	Nom original	Fournisseur	Distance d'approvisionnement
Ciment binaire	<i>General Use</i> (CEM I) avec 8.3% de fumée de silice	GUbSF	GUB-8SF	Ciment Québec	223 km
Argile calcinée	Métakolin	CC	EnviroPozz	Whitemud Resources	2900 km
Filler calcaire	Pierre à chaux	LF	Calco XtraFin	Graymont Portneuf	209 km
Eau		W			
Sable	Séché tout usage < 2.5 mm	Sa	Bomix Sable sec	Bomix	17 km
Superplastifiant	PCE	SP	MG 7925	MasterBuilders Solutions	10 km

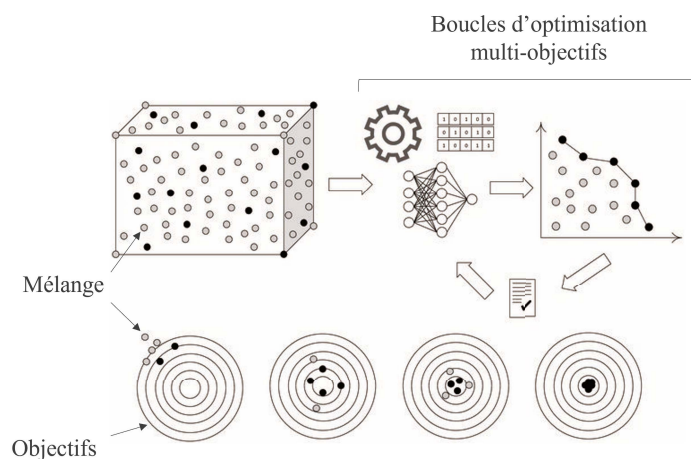
**TABLE 4.1** | Description des matériaux utilisés dans cette étude

(m%)	GUbSF	CC	LF
$SiO_2$	27.0	62.5	2.21
$Al_2O_3$	4.2	31	0.37
$Fe_2O_3$	1.6	1.1	0.14
$CaO$	57.5	0.4	53.6
$MgO$	1.6	0.3	0.51
$SO_3$	3.6	0	0.1
$TiO_2$	0	0.6	0.01
$Na_2O$	0	0.16	0.02
$K_2O$	0	1.81	0.13
Perte au feu	3	0.95	42.9

**TABLE 4.2** | Compositions chimiques des constituants du liant

### 4.3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE ET BESOINS DE L'ÉTUDE

La présente section détaille l'origine de la méthodologie choisie et les adaptations nécessaires pour inclure l'objectif environnemental dans l'optimisation. L'approche multi-objectifs est dérivée de l'étude de Sergis et Ouellet-Plamondon [290] qui concerne l'automatisation de la formulation de mélanges d'impression 3D haute performance. Cette étude s'intéresse déjà aux concepts de pompabilité et de constructibilité attendant à l'impression 3D en considérant des paramètres d'entrée discrets tels que le type de ciment, le type de sable, le ratio eau/liant, le ratio sable/liant, le type de superplastifiant (types A et F) et le type d'adjuvant supplémentaire (type S). Ainsi, il a été démontré qu'il est possible de réduire significativement le nombre de mélanges à réaliser pour formuler des mortiers atteignant des objectifs rhéologiques et mécaniques fixés - étalement de 60% à 5 min, seuil d'écoulement statique de 16 kPa à 90 min, résistance en compression de 80 MPa à 28 jours. Surtout, l'article montre que la stratégie d'optimisation multi-objectifs comportant une composante d'apprentissage actif performe rapidement de mieux en mieux au fil des itérations d'optimisation. Le concept d'optimisation de Sergis et Ouellet-Plamondon est représenté sur la figure 4.2, et globalement repris pour cette partie du manuscrit. Sur ce schéma, une base de données limitée est utilisée pour entraîner des réseaux de neurones à prédire les propriétés citées. Un algorithme d'optimisation multi-objectifs propose ensuite des mélanges qui optimisent les propriétés selon les objectifs cités. Certains de ces mélanges sont reproduits, puis réintroduits dans la base de données. Ces étapes sont ensuite répétées jusqu'à déterminer un ou plusieurs mélanges optimaux.



**Figure 4.2** | Schéma du concept d'optimisation mis en place par Sergis et Ouellet-Plamondon [290]

Cette approche prometteuse comporte plusieurs axes d'amélioration :

- Elle concerne les mortiers de haute performance, sans considération pour les impacts environnementaux des mélanges.
- Les critères d'imprimabilité à l'état frais manquent d'exhaustivité. La propriété d'étalement à 5 min donne une indication sur la pompabilité du mélange après le malaxage (seuil d'écoulement dynamique apparent), mais ne fournit pas d'information sur la capacité de rétention de forme (seuil d'écoulement statique) au moment supposé de la déposition. Le critère de

constructibilité proposé offre une estimation du seuil d'écoulement de la première couche à 90 min, dépendant fortement du seuil d'écoulement initial. Une propriété plus intrinsèque du matériau, et indépendante du test d'étalement effectué à 5 min, serait de considérer le taux de structuration.

- Les objectifs choisis sont basés sur la littérature et peu représentatifs des contraintes liées au système d'impression installé à l'ÉTS. Un étalement après 25 coups à la table à percussion de 60% à 5 min est illustré sur la figure 4.3, pour lequel on distingue des fissures apparentes et aucun affaissement lors de la levée du cône. Cela préfigure d'un régime d'écoulement frictionnel dans le système de pompage, prompt à générer un cordon de mauvaise qualité ainsi que des blocages. Pour la pompabilité, cette évaluation du seuil d'écoulement dynamique est bien sûr à coupler avec l'estimation de la capacité du matériau à former une couche lubrifiante dans une conduite [284], mais l'objectif de 60% préfigure bien d'une mauvaise qualité d'extrusion en sortie de buse.

L'objectif de 16 kPa à 90 min ne donne pas d'indication sur la structuration de la première couche dans le début de l'impression. Un critère de taux de structuration incluant une mesure du seuil d'écoulement statique avant 90 minutes permettrait de confirmer que le mortier ne se structure pas de manière exponentielle seulement après la première heure.

- La méthode est satisfaisante sur un mortier de ciment Portland, mais peut être élargie à des matériaux qui présentent une cinétique d'hydratation plus complexe, et comporte davantage de variables indépendantes.



**Figure 4.3|** Illustration d'un étalement de 60% après 25 chocs de la table à percussions (norme ASTM C1437 [21])

Par conséquent, il est envisagé d'adapter cette méthode d'optimisation pour prendre en compte l'impact environnemental des mélanges ainsi que des objectifs plus fidèles au système d'extrusion disponible à l'ÉTS. Ainsi, nous décrivons tout d'abord l'approche d'optimisation, adaptée pour prendre en compte les axes d'amélioration cités (section 4.3.1). Ensuite, les besoins de l'étude sont présentés, ainsi que la manière d'y répondre en plusieurs étapes (section 4.3.2).

### 4.3.1 APPROCHE D'OPTIMISATION AJUSTÉE

Afin de répondre aux problématiques soulevées dans la section précédente, la méthodologie est adaptée de la manière suivante :

- Un calcul d'impact environnemental est ajouté comme fonction objectif et nous faisons le choix de travailler sur des mortiers à très faibles proportions de clinker. De manière générale, comme ce type de matériaux est plus sensible aux paramètres d'entrée que les mortiers haute-performance, il est plus complexe de les optimiser. En effet, les effets non-linéaires des variations de composition à de faibles proportions de clinker seront plus marqués sur les propriétés de résistance, de taux de structuration et d'écoulement. Néanmoins, ces mortiers dégradés sont pleinement nécessaires pour des applications requérant de faibles résistances.
- Nous choisissons d'appliquer la méthodologie à un matériau qui se rapproche du LC3 (section 2.4.3), ce qui permet d'une part d'être plus ambitieux sur la réduction des émissions de GES et le taux de structuration, et d'autre part de confirmer le potentiel de cette approche à des plans expérimentaux comportant de nombreux facteurs.
- Nous choisissons de considérer un espace de recherche continu, c'est-à-dire des variables indépendantes continues, afin de ne pas exclure de solutions.
- Une mesure du seuil d'écoulement statique au moment de la déposition est ajoutée sous la forme d'un test d'affaissement.

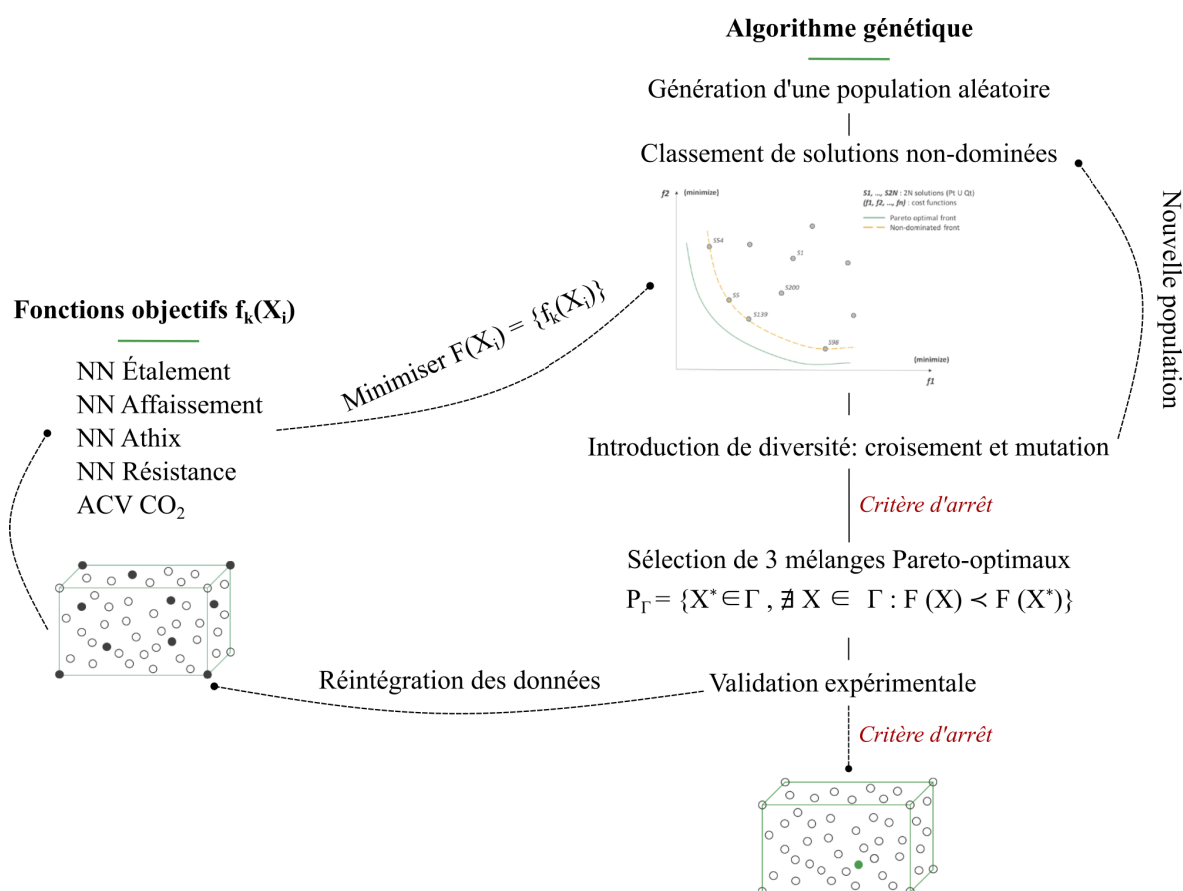
Le critère de constructibilité est modifié afin de considérer plutôt un taux de structuration dans la première heure. Deux mesures supplémentaires à 30 min et 60 min permettent de calculer cette vitesse de structuration supposée de la première couche ainsi que de vérifier la supposée linéarité du taux de structuration dans la période dormante du mortier [264].

Ainsi, l'approche d'optimisation adaptée est représentée sur la figure 4.4. La première phase consiste à définir les objectifs rhéologiques en fonction de la littérature, mais aussi de tests d'extrusion à échelle réelle. Aussi, il est nécessaire d'identifier un espace de recherche adapté à la formulation de mortiers d'impression 3D à faible empreinte carbone. La deuxième phase est de construire un modèle d'analyse de cycle de vie représentatif du cadre de l'étude et de vérifier si la focalisation sur la catégorie d'impact "émissions de gaz à effet de serre" est justifiée. La troisième phase consiste à constituer une base de données dans le but d'entraîner des réseaux de neurones artificiels à prédire les propriétés d'imprimabilité choisies ainsi que la résistance en compression de mélanges générés aléatoirement. La phase finale consiste à procéder à l'optimisation expérimentale, qui comporte un aspect itératif, et qui peut être décrite de la manière suivante.

- Optimisation des hyperparamètres des réseaux de neurones tel que dans [290] et entraînement de ces derniers.
- Définition des bornes de l'espace de recherche.
- Application de la routine d'optimisation multi-objectifs prenant en entrée les résultats du calcul d'impact et des prédictions des réseaux de neurones.
- Sélection de trois mélanges Pareto-optimaux et validation des propriétés rhéologiques et mécaniques en laboratoire.



- Analyse de la réponse aux objectifs d'imprimabilité, de résistance et de minimisation de l'impact carbone, et réintroduction dans la base de données.
- Répétitions des étapes ci-dessus jusqu'à l'obtention d'une réponse satisfaisante.



**Figure 4.4** | Schéma des phases de l'approche d'optimisation ajustée

L'objectif global n'est pas d'obtenir des prédictions présentant un très haut coefficient de corrélation par rapport aux mesures. L'objectif est plutôt de pouvoir, à l'aide de l'outil proposé, rapidement (significativement plus rapidement qu'une procédure essai-erreur) converger vers une zone d'optimisation présentant un mélange proche de l'optimum, puis de continuer le procédé itératif jusqu'à déterminer un mélange approprié.

En résumé, cette approche permet théoriquement de répondre à tous les enjeux décrits dans la revue de littérature sur la formulation de mélanges non-standards (section 1.3).

#### 4.3.2 RÉPONSES AUX BESOINS EN QUATRE PHASES

Ainsi, la méthodologie d'optimisation peut être découpée en quatre phases distinctes présentées dans le tableau 4.3, dont les trois premières offrent les outils nécessaires à l'algorithme d'optimisation multi-objectifs (MOO) pour effectuer la quatrième phase, ie. la séquence d'optimisation avec apprentissage actif. Le tableau reprend ces phases (décomposées en étapes) en explicitant plus précisément les objectifs et surtout les outils et méthodes nécessaires.

Phase	Étape	Description	Besoins
<i>1/ Étapes Préliminaires</i>	Étape 1	Définition des seuils d'imprimabilité selon la littérature et des tests d'impression 3D	- Définition des méthodes de caractérisation - Impression 3D
	Étape 2	Campagne essai-erreur : Identification d'une zone de formulation à faible proportion de clinker dans laquelle les propriétés physiques sont mesurables	
<i>2/ Définition de la fonction objectif environnementale</i>	Étape 3	Constitution d'un modèle ACV paramétrique	- Librairie python pour le calcul ACV et base de données ACV - Contextualisation du modèle
	Étape 4	Analyse des résultats de ce modèle	
<i>3/ Définition des fonctions objectif d'imprimabilité et de résistance</i>	Étape 5	Constitution d'une base de données d'entraînement	- Définition d'un plan d'expériences faisable (nombre de points limité)
	Étape 6	Détermination des hyperparamètres les plus performants et entraînement	- Routine d'optimisation des hyperparamètres - Librairie python pour la gestion des réseaux de neurones
<i>4/ Optimisation</i>	Étape 7	Définition de l'espace de recherche, ie. les bornes des variables indépendantes	
	Étape 8	Application d'un algorithme d'optimisation multi-objectifs : Minimisation de l'impact d'un mortier imprimable (éventuellement d'une certaine résistance)	- Choix d'un algorithme d'optimisation (librairie python)
	Étape 9	Sélection de trois solutions pour validation expérimentale et intégration des résultats dans la base de données expérimentale	- Critères de sélection des mélanges
	Étape 10	Répétition des étapes 6 à 10 jusqu'à satisfaction des contraintes d'imprimabilité (éventuellement de résistance) avec minimisation du score de changement climatique	- Critère d'arrêt de l'optimisation

**TABLE 4.3** | Résumé complet de la méthodologie d'optimisation

Ainsi dans la suite, la section 4.4 présente la première phase (étapes 1 et 2), la section 4.5 décrit la deuxième phase (étapes 3 et 4), la section 4.6 présente la troisième phase (étapes 5 à 6) et la section 4.7 présente les résultats de la quatrième phase (étapes 7 à 10).

## 4.4 PHASE 1 : IMPRIMABILITÉ ET FORMULATION ESSAI-ERREUR

Cette section décrit les équipements disponibles à l'ÉTS et au laboratoire Navier et précise le système d'extrusion envisagé pour l'impression 3D. De plus, elle détaille les choix concernant les méthodes de caractérisation employées dans cette étude, en expliquant notamment leur lien avec le procédé d'impression 3D (étape 1 du tableau 4.3). Enfin, les résultats de formulation préliminaires à l'optimisation, essentiels pour déterminer un espace d'optimisation sont présentés (étape 2).

### 4.4.1 MÉTHODES

Cette thèse étant réalisée en cotutelle entre le laboratoire Navier (École Nationale des Ponts et Chaussées) et l'École de Technologie Supérieure, des systèmes d'extrusion différents sont présentés. **Le système de l'ÉTS est utilisé pour calibrer les critères d'imprimabilité, alors que l'optimisation sera entreprise en vue d'imprimer avec le système du laboratoire Navier.** Ainsi, les deux installations sont décrites dans la section suivante.

#### 4.4.1.1 Systèmes d'extrusion

##### École de technologie supérieure

L'installation d'impression 3D disponible à l'ÉTS comporte un malaxeur IMER MIX 120+ d'une capacité de 120 L, avec un moteur de 2 chevaux (110 volts) et une vitesse de rotation des pâles de 38 rpm. La cellule d'impression comprend une pompe fixée au sol, composée d'une trémie avec une vis sans fin emportant le matériau dans une pompe à cavités progressives. Le débit nominal est de 1 à 4 L/min et la pression maximale est de l'ordre de 10 bars. Cette pompe est composée d'un stator en élastomère sans excentricité et d'un rotor hélicoïdal en acier avec une excentricité  $E_{cc}$ . Lorsque le rotor effectue une rotation, une série de cavités se forme, emmenant un fluide vers un tuyau relié à la tête d'impression. Dans le cas de cette installation, le débit est contrôlé par un variateur de fréquence qui impose la vitesse de rotation du rotor. Ce débit imposé par la pompe sera directement le débit d'extrusion.

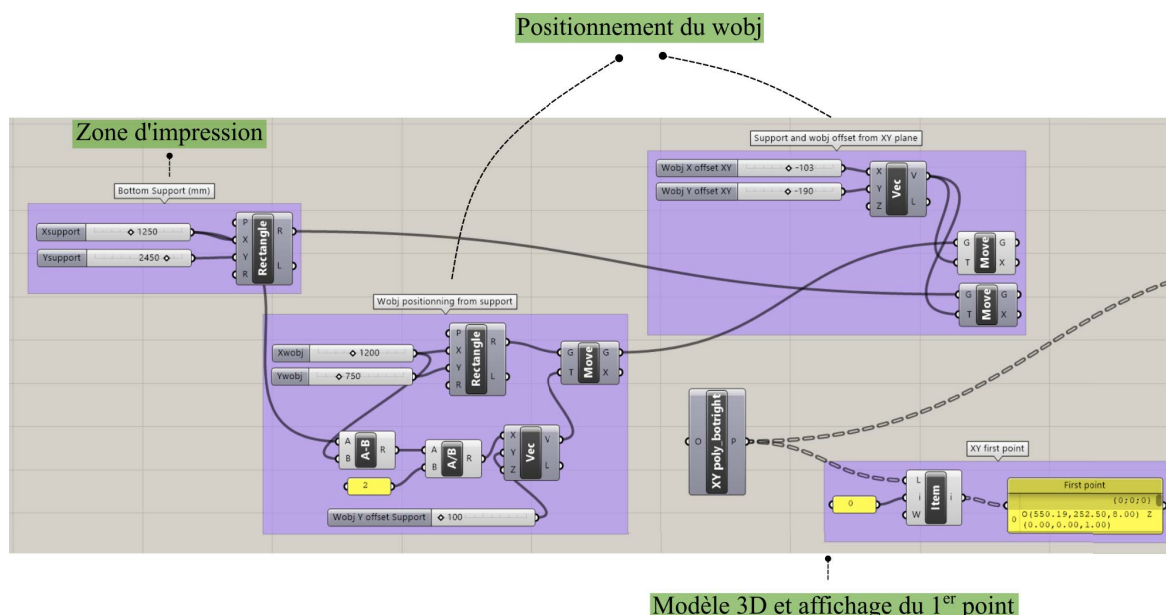
En ce qui concerne la déposition du matériau, le laboratoire de l'ÉTS est équipé d'un robot 6 axes *ABB IRB6700* associé à un contrôleur *ABB IRC5*, qui dispose d'une enveloppe de 3.2 m. Les dimensions (longueur x largeur x hauteur) de la zone d'impression, limitées par les murs du laboratoire sont de 3.8 m x 2.5 m x 2.2 m. Sur ce robot est fixé une tête d'impression personnalisée conçue par Vasileios Sergis durant son doctorat [287]. Elle est composée d'une vis sans fin contrôlée par un variateur de fréquence et de plusieurs boîtiers de roulements à billes axial et conique. Le tuyau contenant le mortier se fixe au niveau du fût dans lequel tourne la vis sans fin. Il est à noter que ce système a été modifié afin de se passer de la vis sans fin

en contrôlant directement le débit avec le variateur de la pompe. Pour cela, un bouchon en élastomère a été imprimé afin de se fixer à la place de la vis sans fin afin d'empêcher le matériau de remonter dans l'arbre de transmission. Les photos sont disponibles dans l'annexe A (chapitre 7).

Équipement	Fonction	Détails
Robot 6 axes	Réalisation d'un parcours en 3 dimensions	Modèle ABB IRB6700
Malaxeur	Malaxage de gâchées de mortier	Capacité minimale 20 L
Pompe	Acheminement du mortier jusqu'à la tête d'extrusion	Vis sans fin Pompe à cavités progressives
Tuyau	Liaison entre la pompe et la tête d'extrusion	Diamètre intérieur 33 mm
Tête d'extrusion	Tête fixée au robot : guidage du mortier jusqu'à la déposition	Buse diamètre 20 mm

**TABLE 4.4** | Récapitulatif du système d'impression 3D disponible à l'ÉTS

En ce qui concerne la partie logiciel, un slicer personnalisé est utilisé pour convertir un modèle 3D de *Grasshopper* en code *RAPID*, langage utilisé par les robots ABB. Un premier groupe de modules, illustrés sur la figure 4.5 permet de représenter la zone d'impression, les supports (*work objects* ou *wobj*), et l'objet à imprimer. Cet objet est une liste de coordonnées représentant les courbes du parcours.

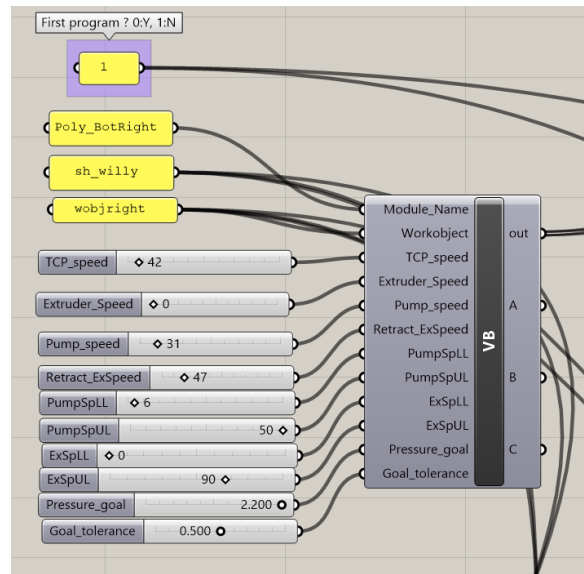


**Figure 4.5** | Modules de placement de la zone d'impression, du wobj et de l'objet

Puis, un cluster (figure 4.6) permet de définir les variables de l'impression :

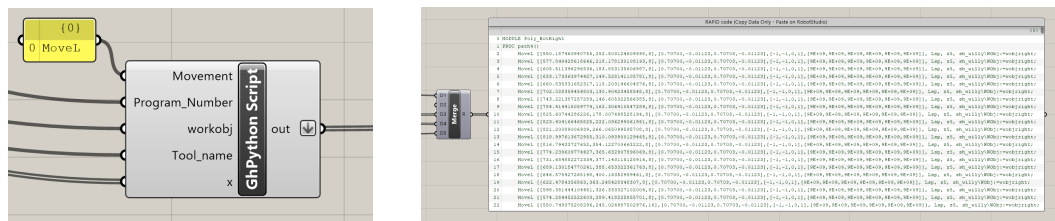
- Nom de l'objet;
- Nom du wobj.
- Vitesse du TCP (*tool center point*);
- Vitesse de rotation de la vis sans fin de la tête (si utilisée);

- Vitesse de rotation de la pompe à cavités progressives;
- Limites inférieure et supérieure pour les vitesses de rotation;
- Pression ciblée et tolérance.



**Figure 4.6|** Cluster pour la définition des variables

Finalement, un module python convertit le parcours et les informations de l'impression en format *RAPID*, exportable vers le contrôleur du robot (figure 4.7).



**a.** Module python pour la conversion des coordonnées et informations du parcours en code RAPID

**b.** Exemple de code RAPID converti

**Figure 4.7|** Conversion en code RAPID

Ces outils permettent d'extruder du mortier qui a été malaxé par gâchées. Bien que l'objectif de l'optimisation soit de formuler un matériau adapté à du malaxage continu, ce système d'extrusion permet de tester des matériaux à grande échelle pour établir une corrélation avec les résultats de tests de caractérisation à l'échelle de la paillasse. Le déroulement d'une impression avec ce système fonctionne de la manière suivante :

- Un modèle 3D est produit et tranché grâce au slicer personnalisé. Le logiciel *Robotstudio* fait l'interface entre le code et le contrôleur du robot ABB.
- Le premix, constitué du sable, du ciment, de l'argile calcinée et du calcaire pulvérulent est inséré dans le malaxeur.
- Le malaxeur est mis en marche en vitesse 1 et les constituants liquides (eau et superplastifiant) sont graduellement versés dans le malaxeur.

- En parallèle du ciment seul (type GU) est mélangé à la main avec de l'eau afin de former une pâte cimentaire liquide. Ce mélange est inséré dans la pompe et acheminé vers la tête d'extrusion afin de créer une couche de lubrification, permettant ainsi de minimiser les risques d'enjeux liés au pompage du mortier.
- A la fin des 8 minutes de malaxage, une partie du mortier est versé dans la pompe, le reste est conservé dans le malaxeur afin de maintenir un taux de cisaillement continu, empêchant la structuration trop rapide du matériau. Le matériau est acheminé vers la tête, qui est maintenue au-dessus d'un récipient jusqu'à ce que le matériau en sortie de buse soit homogène (non-influencé par la pâte cimentaire liquide pompée auparavant).
- Lorsque le matériau sort de la buse de façon homogène, le parcours préalablement généré est lancé à partir du terminal de programmation.
- Le robot effectue le parcours en empilant les couches de mortier jusqu'à la fin du modèle 3D, ou jusqu'à la mise en défaut de la pompe. Durant l'impression, la pompe est continuellement alimentée en mortier, depuis le malaxeur. Si nécessaire, des gâchées successives sont mélangées et introduites dans la pompe par incréments.
- Une fois l'impression terminée, tous les équipements sont démontés et toutes les surfaces étant rentrées en contact avec du mortier sont nettoyées.

#### **École Nationale des Ponts et Chaussées - Laboratoire Navier**

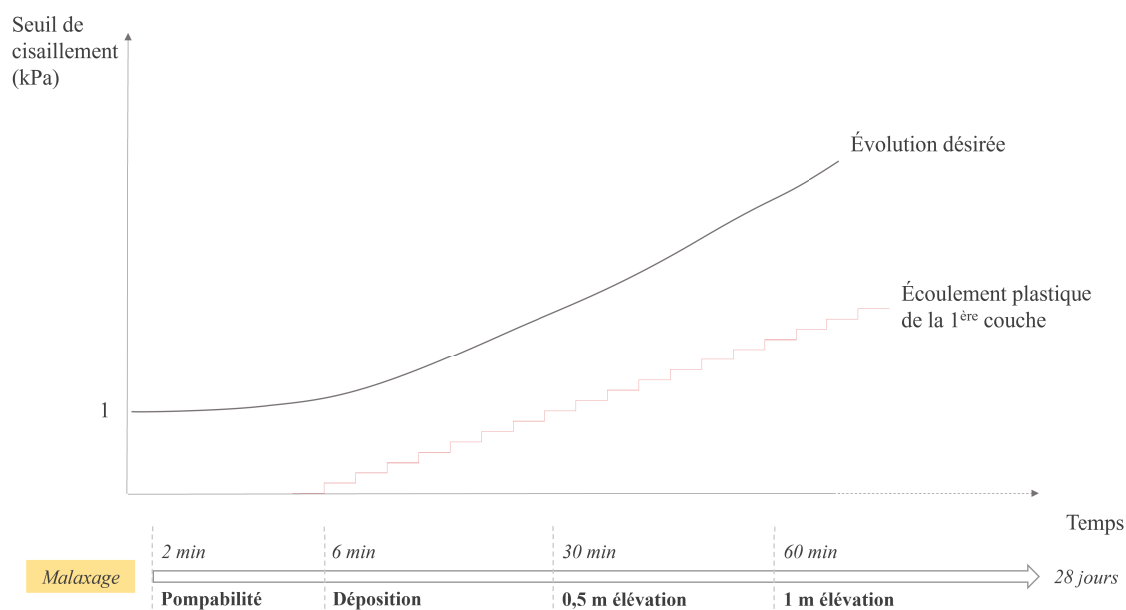
La plateforme Build'in <https://www.buildin-enpc.fr/> dispose d'un robot *ABB IRB6620* destiné à l'impression 3D de béton installé dans une cellule d'impression dédiée. L'élément qui distingue les installations de l'ÉTS et de l'ENPC est le système de malaxage-pompage continu qui nous intéresse dans cette étude, car particulièrement adapté à l'extrusion de matériau 1K. En effet, les choix d'imprimabilité effectués dans la section 4.4.2.1 seront basés sur les contraintes qu'impliquent cette machine, composée d'une trémie de 45 L pour le déversement des solides (liant et agrégats), d'une pompe reliée au réseau d'eau (2 bar), d'un système de malaxage et d'une pompe à cavités progressives allant jusqu'à 30 L/min.

#### **4.4.1.2 Choix de la procédure de caractérisation**

La sélection d'une procédure de caractérisation complète pour l'évaluation de l'imprimabilité en considérant une séance d'impression d'une heure est contrainte par plusieurs facteurs :

- Il est nécessaire de caractériser l'ensemble des propriétés de pompabilité, extrudabilité et constructibilité définies dans la section 2.2.2.
- Il n'existe pour l'instant pas de standardisation des tests de caractérisation pour l'impression 3D, comme mis en lumière dans la section 2.2.3.
- La disponibilité d'équipements à l'ÉTS influence le choix des méthodes de caractérisation.

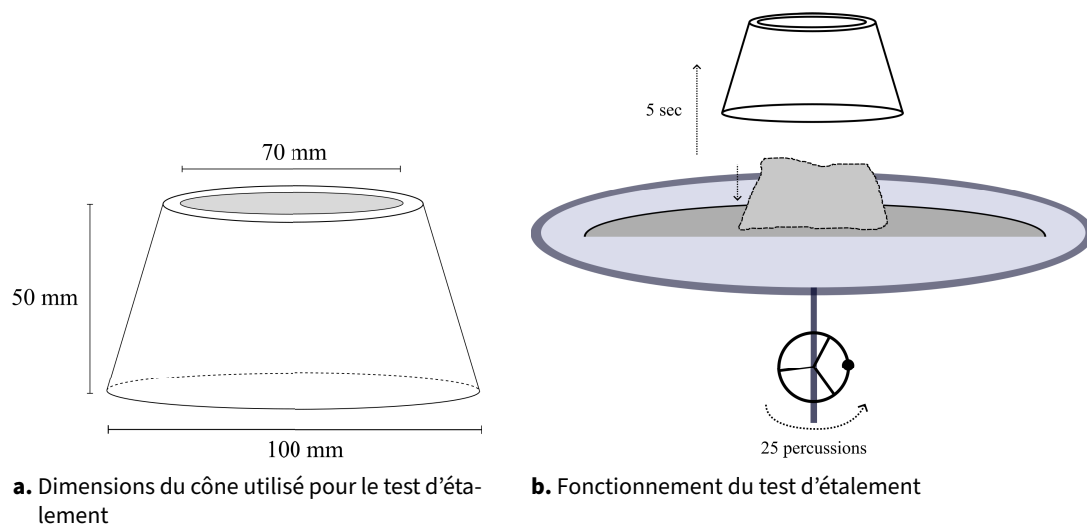
Le profil d'évolution du seuil d'écoulement statique est représenté sur la figure 4.8. Ainsi, la caractérisation doit s'effectuer de manière simple pour un grand nombre de mélanges et sur plusieurs gammes de contraintes de cisaillement. Dans notre cas, nous décidons de caractériser séparément la pompabilité et la capacité de rétention de forme du mortier afin d'avoir une vision plus fine de notre matériau, sous sollicitation dynamique et statique.



**Figure 4.8** | Évolution du seuil d'écoulement statique désiré dans la première heure d'impression

Dans un premier temps, il est nécessaire de mesurer la capacité de la microstructure à rompre ses liaisons sous une sollicitation dynamique (similaire au pompage) juste après le malaxage. Un test disponible à l'ÉTS et utilisé dans le domaine des mortiers selon la norme ASTM C1437 [21] est le test d'étalement. Un cône tronqué représenté sur la figure 4.9a est rempli de deux couches, chacune tamponnée 20 fois avec un bourroir en caoutchouc. Le cône est ensuite soulevé et la table est percutée 25 fois en 15 secondes à un rythme régulier, comme illustré sur la figure 4.9b. La somme des quatre mesures le long des lignes de diamètre constitue notre valeur d'étalement en pourcentage, qui est l'augmentation du diamètre en proportion du diamètre initial de la base du cône. Le test a été réalisé à 2 minutes afin d'évaluer la pompabilité de chaque mélange juste après le malaxage. Des exemples de différents étalements sont montrés sur la figure 4.10. Ce test est utilisé abondamment dans la littérature scientifique et à plusieurs reprises corrélé avec la pompabilité [54, 309, 346], comme en atteste la figure 4.11 qui montre que le débit (conditionné par le seuil de cisaillement dynamique et la viscosité) évolue linéairement avec l'étalement du matériau [54].

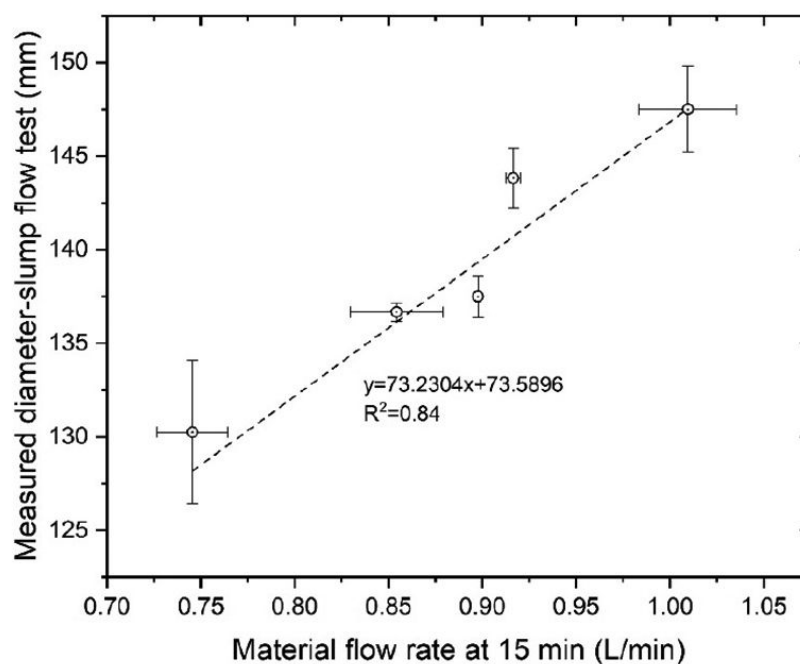




**Figure 4.9** | Schémas relatifs au test d'étalement

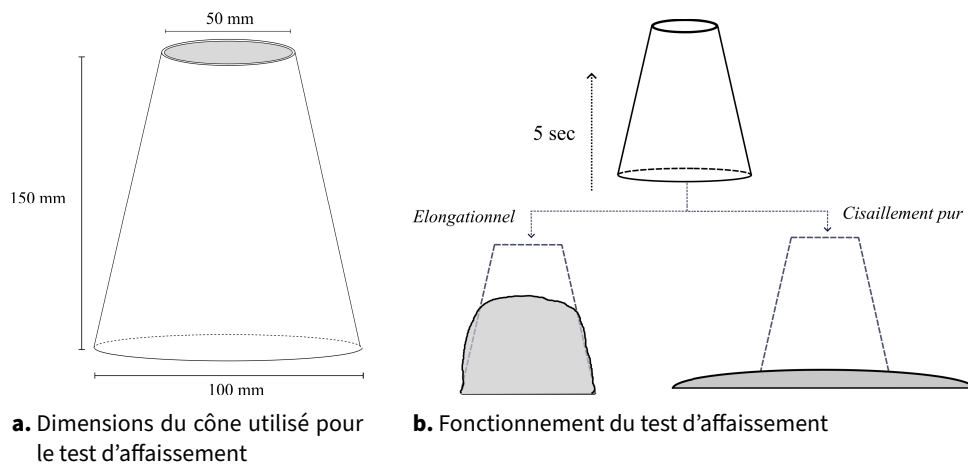


**Figure 4.10** | Exemples de différentes valeurs d'étalement de gauche à droite : 150% - 120% - 82%



**Figure 4.11** | Corrélation de l'étalement avec le débit d'une pompe - Modifié de [54]

Dans un deuxième temps, il est nécessaire de caractériser la capacité de rétention de la forme du cordon au moment de la déposition. Pour cela, un test simple, abondamment exploité pour des bétons sur chantiers, comme pour des mortiers [58, 262], est le test d'affaissement au cône d'Abrams (norme ASTM C143 [20]). A l'échelle de la paillasse et pour des mortiers, nous effectuons ce test avec un cône d'Abrams miniature ayant un diamètre de base de 100 mm, un diamètre supérieur de 50 mm et une hauteur de 150 mm, comme schématisé sur la figure 4.12a. Le moule est rempli de trois couches de mortier, chacune tassée 25 fois avec un bourroir métallique. Le moule est ensuite soulevé verticalement en 5 secondes à 6 minutes après la fin du malaxage, laissant le mortier s'affaisser sous son propre poids et l'effet de la gravité, tel qu'illustré sur la figure 4.12b.



**Figure 4.12** | Schémas relatifs au test d'affaissement

On distingue alors deux régimes d'écoulement quasistatiques (élongationnel ou cisaillement pur - figure 4.12b), pour lesquelles on peut estimer des seuils d'écoulement statiques en ignorant le caractère thixotropique des matériaux. Dans le cas spécifique de notre mini-cône d'Abrams, au-dessus d'environ 650 Pa, la hauteur de l'échantillon est largement supérieure à son rayon. Ainsi, on considère que la contrainte normale à une hauteur  $z$  dépend seulement du poids du matériau au-dessus de ce point. En considérant que le chargement est une compression uniaxiale, l'affaissement s'arrête lorsque le critère de plasticité de Von Mises est exactement atteint [262]. Dans ce régime de déformations, le seuil d'écoulement statique peut être estimé avec l'équation 4.1.

$$\tau_0 = \frac{\rho g (H_0 - s)}{\sqrt{3}} \quad 4.1$$

Avec  $\tau_0$  le seuil de cisaillement au moment de la déposition,  $\rho$  la densité,  $g$  la constante gravitationnelle,  $H_0$  la hauteur initiale de l'échantillon et  $s$  l'affaissement.

Si le seuil de cisaillement du matériau est inférieur à environ 650 Pa, on se place pour cette géométrie de cône dans un régime d'écoulement hydrodynamique et l'affaissement est plutôt un étalement, décrit en détail dans [67]. Dans ce cas de figure, l'équation 4.2 permet de retrouver un seuil de cisaillement initial en négligeant le coefficient d'effet de tension de surface pour la prise en compte de très faibles seuils [34, 263]. Finalement, cela nous donne un moyen de caractériser le seuil d'écoulement dans la gamme 150-1700 Pa, ce que le mini-cône ASTM C230 ne permet pas.

$$\tau_0 = \frac{1}{4} \frac{D_f^2}{V_c} \left( \frac{225}{\pi^2} \frac{g \rho V_c^3}{D_f^7} \right) \quad 4.2$$

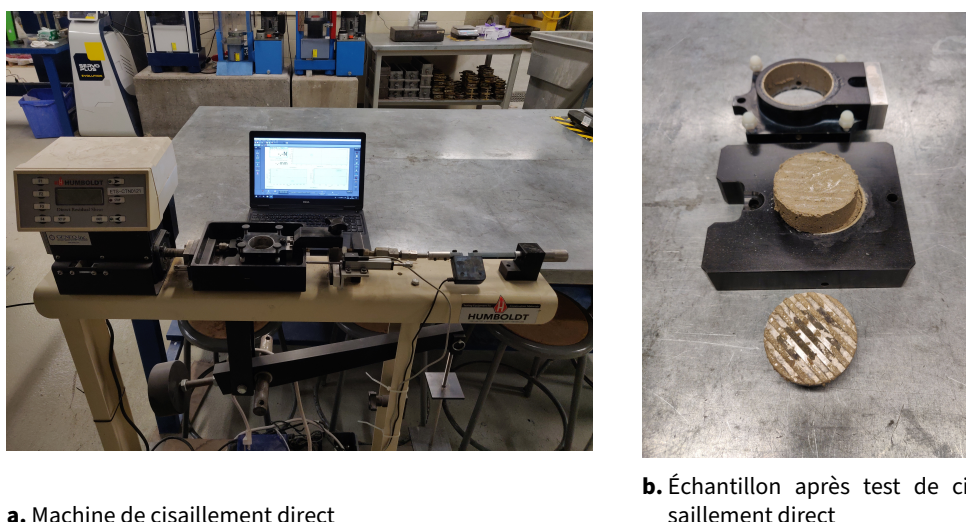
Où  $D_f$  est l'étalement mesuré (mm),  $V_c$  le volume de l'échantillon ( $m^3$ ) et  $\lambda$  le coefficient de tension de surface du fluide et de l'angle de contact (0.005 pour les conditions reportées dans [263]).

Finalement, afin de caractériser la constructibilité de notre matériau 1K, il est nécessaire de pouvoir mesurer des seuils de cisaillement qui s'étendent de plusieurs milliers de Pa à plus de 20 kPa. Le choix de cette gamme de seuil de cisaillement est en partie régi par les limites du matériau, ce qui est approfondi dans la section suivante 4.4.2.1. Parmi les tests recensés dans la section 2.2.3, le test de cisaillement direct permet de caractériser les paramètres du critère de rupture de Von Mises en-dessous d'un certain seuil de cisaillement et les paramètres du critère de Mohr-Coulomb au-dessus de ce seuil [140, 333].

Cette méthode, généralement utilisée en géotechnique, permet d'obtenir des mesures discrètes de la force nécessaire pour provoquer un écoulement ou un déchirement du matériau en **cisaillement pur**. L'échantillon de mortier est placé dans une boîte de cisaillement circulaire composée de deux parties, qui restreint la déformation horizontale mais permet le cisaillement sur le plan où les deux parties de la boîte sont en contact. L'appareil suit la norme ASTM D3080 [22] et la méthodologie est similaire à [288], adaptée de [333]. La boîte est remplie en deux couches d'environ 80g et compactée sur une table vibrante pendant 10 secondes. Les échantillons sont ensuite chargés sur une machine de cisaillement direct Humboldt équipée d'un capteur de déplacement, d'un capteur de force, d'un moteur de déplacement linéaire et d'une cellule de charge de 100 kN (figure 4.13). Une charge normale de 1.5 N correspondant au poids de la moitié de l'échantillon et du couvercle est prise en compte dans les données collectées. Le test a été réalisé sur trois échantillons à 30 et 60 minutes avec une vitesse de déplacement de 12,7 mm/min. Chaque test dure moins d'une minute, ce qui permet de négliger les effets de structuration au sein d'un essai. Le plan de rupture de l'échantillon est prédéterminé par le plan horizontal séparant les deux parties de la boîte de cisaillement circulaire.

Pendant l'essai, la section du plan de cisaillement change et correspond à l'intersection des parties haute et basse de la boîte. Cette section corrigée est calculée avec l'équation 4.3 où  $A_c$  est la section corrigée,  $A_i$  la section initiale,  $\delta_h$  le déplacement horizontal et  $D$  le diamètre de la boîte de cisaillement.

$$A_c = A_i \left[ \frac{1}{90} \cos^{-1} \left( \frac{\delta_h}{D} \right) - \frac{2}{\pi} \frac{\delta_h}{D} \sqrt{1 - \left( \frac{\delta_h}{D} \right)^2} \right] \quad 4.3$$

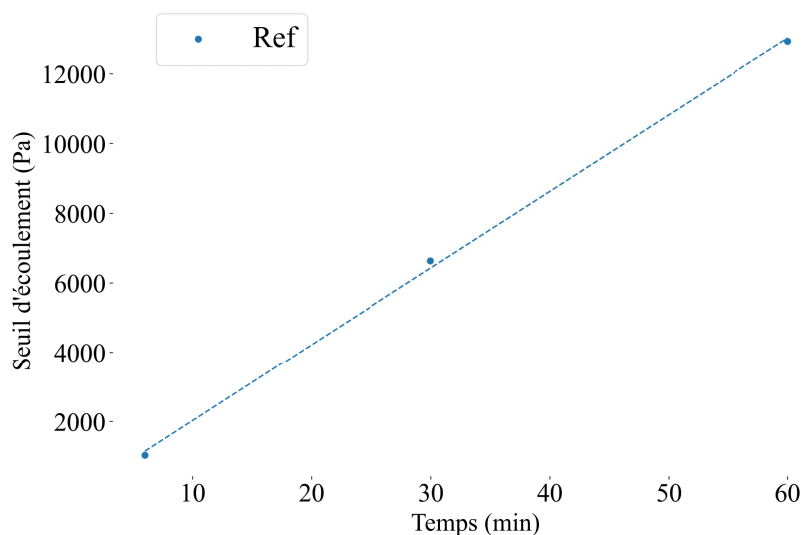


**Figure 4.13** | Photos de l'équipement du protocole de cisaillement direct

La contrainte de cisaillement  $\tau$  est donc obtenue à partir de l'équation 4.4 avec  $F$  la force mesurée par le capteur.

$$\tau = \frac{F}{A_c} \quad 4.4$$

Finalement, l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du déplacement de la partie supérieure de la boîte de cisaillement peut être illustrée sur la figure 4.14, qui représente les deux mesures de seuil d'écoulement effectuées avec l'essai de cisaillement direct pour le mélange de référence formulé dans la section suivante 4.4.2.



**Figure 4.14** | Évolution du seuil de cisaillement dans la première heure pour le mélange de référence déterminé ci-après (tableau 4.8)

Pour en tirer un taux de structuration, nous considérons que l'évolution du seuil de cisaillement de nos mortiers est linéaire durant la période dormante, conformément au modèle proposé par Roussel et al. [264] (équation 2.4). Ce modèle est confirmé à posteriori par les mesures de seuil réalisées au cours de l'étude. Avec cette hypothèse, le critère de taux de structuration en supposant

un taux d'élévation constant  $h_z$  est le suivant :

$$\tau_0 + (A_{thix} - \frac{\rho g h_z}{\sqrt{3}})t > 0 \quad 4.5$$

Nous utilisons donc le test de cisaillement direct pour mesurer des seuils de cisaillement à 30 min et 60 min après le malaxage, ce qui nous donne avec le seuil d'écoulement initial estimé avec l'affaissement à 6 min, trois valeurs avec lesquelles nous pouvons effectuer une régression linéaire. Le taux de structuration  $A_{thix}$  en Pa/s correspond donc à la pente de la régression.

Finalement la résistance à la compression est déterminée suivant la norme ASTM C109 [19]. Des échantillons cubiques de 50 mm sont moulés en deux couches, chacune compactée avec un bourroir en caoutchouc. Pour chaque mélange, trois cubes sont préparés pour assurer la reproductibilité. Après un jour dans le moule, les cubes sont démoulés et placés dans une chambre de cure avec une humidité relative de 97,5% et une température de 22°C pendant 28 jours. Pour le test, une machine de compression équipée d'un piston hydraulique est utilisée à un taux de charge constant de 1 kN/s jusqu'à ce que l'échantillon atteigne la rupture. La contrainte maximale atteinte constitue notre valeur de résistance en compression. Un échantillon testé est représenté sur la figure 4.15



**Figure 4.15** Exemple d'un cube de 50 mm après rupture lors d'un test de résistance à la compression

#### 4.4.2 DÉFINITION DES SEUILS D'IMPRIMABILITÉ ET IDENTIFICATION D'UNE ZONE D'OPTIMISATION

Avec les méthodes de caractérisation sélectionnées dans la section précédente, nous entamons l'étape 1 du tableau 4.3 qui consiste à définir des objectifs rhéologiques pour l'imprimabilité. Une revue de la littérature a été effectuée afin de définir des critères initiaux de la manière suivante grâce à l'expérience de Vasileios Sergis sur le même système d'impression [287] :

- Pompabilité : étalement avec un minimum de 120% à 5 min après le malaxage ;
- Capacité de mise en forme : affaissement de moins de 80 mm à 15 min ;
- Taux de structuration : seuil d'écoulement statique supérieur à 16 kPa à 90 min ;

- Résistance mécanique : critère initial fixé à 30 MPa.

Les premières formulations réalisées sont issues de [11, 282], avec un taux de substitution de 50% en masse. Ces mélanges sont testés avec les procédures décrites dans la section précédente, et une approximation de l'empreinte carbone est obtenue grâce à un modèle ACV représentant l'inventaire de cycle de vie contextualisé au Québec. Les détails de ce modèle sont explicités plus tard dans la section 4.5. Trois observations en découlent :

- Les deux premiers mélanges sont réalisés avec un ratio argile calcinée/filler calcaire (CC :LF) de 2 :1 et ne présentent pas la rhéologie appropriée, tout en présentant un score de changement climatique considérable.
- Le taux de structuration d'un mortier LC3 étant significativement plus important que celui de mortier à base ciment portland, il a été décidé de se concentrer, pour la partie rhéologique, sur la pompabilité et la capacité de mise en forme dans un premier temps, en faisant l'hypothèse que l'augmentation du seuil d'écoulement est satisfaisante.
- Les formulations LC3 de la littérature ne permettent pas de réduire de manière drastique les émissions de CO<sub>2</sub> dans le cadre de l'impression 3D, étant donné que le score de changement climatique de l'argile calcinée est non-négligeable dans notre contexte. Par conséquent, il est nécessaire de réduire davantage la part cimentaire et de limiter la part d'argile calcinée. Une analyse complète de l'influence de l'argile calcinée est effectuée dans la section 4.5.

Ainsi, la première série de 10 mélanges est exposée dans le tableau 4.5. Nous employons une méthode essai-erreur en fixant le ratio sable/liant et en faisant varier les ratios de substitution ainsi que les ratios eau/liant et superplastifiant/liant. À la suite des 2 premiers mélanges, en constatant les résistances obtenues et les scores de changement climatique, le ratio eau/liant est peu à peu abaissé et les ratios de substitution incluent progressivement plus de filler calcaire. Ainsi, le mélange GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0,36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1</sub> satisfait aux critères mentionnés ci-dessus. Nous voyons que la substitution de plus de 75% du ciment est possible en conservant des résistances mécaniques dans la gamme souhaitée. De plus, les formulations réalisées avec ces taux de substitution affichent des propriétés rhéologiques satisfaisantes.

Nous décidons de tester cette formulation à grande échelle afin d'affiner les critères d'imprimabilité. Pour cela, nous formulons un mélange avec un étalement plus important afin de s'assurer que le mélange soit pompable. Cela correspond au mélange GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0,36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1,2</sub>, qui pourra donner une bonne indication de la pompabilité et de la capacité de mise en forme pour une gâchée imprimée en 30 min. Le modèle 3D consiste simplement en un cadre rectangulaire de dimensions 1000\*500\*175 mm avec une paroi de deux épaisseurs, ce qui donne une longueur de couche de 5760 mm. La hauteur de couche est réglée à 8 mm et l'épaisseur de couche à 30 mm, la hauteur totale correspondant donc à 22 couches superposées. La vitesse du TCP (*tool center point* pour point de référence de l'outil robot) est fixée à 42 mm/s, ce qui donne un taux d'élévation de 3.5 mm/min. Les sections de cette pièce sont destinées à être coupées pour former des éprouvettes de tests en compression et durabilité (pénétration des ions chlorures) dans le



Mélange	Étal. 5 min (%)	Affais. 15 min (mm)	Résis. 28 jours (MPa)	kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup>
GU-CC <sub>30</sub> LF <sub>20</sub> /W <sub>0.38</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>0.3</sub>	0	0		402
GU-CC <sub>30</sub> LF <sub>20</sub> /W <sub>0.55</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>0.5</sub>	116	36		383
GU-CC <sub>45</sub> LF <sub>30</sub> /W <sub>0.5</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	124	60	24.1	325
GU-CC <sub>54</sub> LF <sub>36</sub> /W <sub>0.5</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	109	104	4.9	291
GUbSF-CC <sub>30</sub> LF <sub>45</sub> /W <sub>0.4</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	0	0	28.4	287
GUbSF-CC <sub>30</sub> LF <sub>40</sub> G <sub>3</sub> /W <sub>0.4</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	112	80	27.9	287
GUbSF-CC <sub>20</sub> LF <sub>55</sub> /W <sub>0.4</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	152	150	30.1	247
GUbSF-CC <sub>20</sub> LF <sub>55</sub> /W <sub>0.35</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	124	115	39.9	253
GUbSF-CC <sub>16</sub> LF <sub>59</sub> /W <sub>0.36</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	123	52	37.1	250
GUbSF-CC <sub>16</sub> LF <sub>59</sub> /W <sub>0.36</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1.2</sub>	140	110	30.7	254

**TABLE 4.5** Première campagne essai-erreur pour approcher les objectifs physiques et environnemental : Un mélange GU ou GUbSF-CC<sub>a</sub>LF<sub>b</sub>/W<sub>c</sub>/Sa<sub>d</sub>/SP<sub>e</sub> est composé de ciment GU ou GUbSF, de a% de CC et b% de LF en masse de liant avec les ratios eau/liant, sable/liant et superplastifiant/liant de respectivement c, d et e

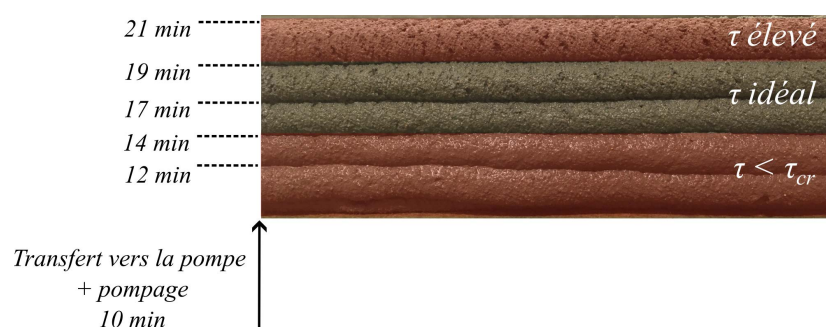
cadre d'une étude inter-laboratoires organisée par la *RILEM* <https://www.rilem.net/>.

Lors de l'impression de GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1.2</sub>, nous constatons dans les 15 premières minutes de la gâchée, et ce malgré une capacité de mise en forme adéquate à la déposition, un seuil d'écoulement et taux de structuration trop faibles pour empiler plusieurs couches de mortier, ce qui s'est traduit par un affaissement des couches inférieures. Entre 15 et 22 min après la fin du malaxage, un seuil d'écoulement optimal combinant une bonne pompabilité, une excellente extrudabilité et une constructibilité adéquate est observée. Dans les minutes suivantes, l'embouchure de la vis sans fin emmenant le matériau dans la pompe s'est partiellement bouchée, ce qui a induit l'entraînement d'air dans la pompe à cavités progressives et par conséquent la fin de l'impression. La figure 4.16 montre la structuration rapide du matériau durant l'impression, c'est-à-dire l'évolution de son seuil d'écoulement. En reproduisant la formulation GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1.2</sub> sur paillasse et en effectuant les tests de caractérisation lorsque le mortier a l'âge correspondant au seuil optimal, nous pouvons affiner les critères d'imprimabilité. Les valeurs correspondantes d'étalement et d'affaissement pour un âge de 18 min après malaxage sont respectivement de 104% et de 65 mm. Nous considérons une marge pour la valeur d'étalement en raison de la sensibilité des systèmes de pompage. Le tableau 4.6 résume les modifications apportées aux critères d'imprimabilité initiaux.

Critère initial	Critère affiné
Étalement > 125% à 5 min	Étalement ≥ 120% à 2 min
Affaissement < 80mm à 15 min	Affaissement ≈ 65 mm à 6 min
Seuil d'écoulement statique > 16 kPa à 90 min	Taux de structuration ≥ à 3.5 Pa/s

**TABLE 4.6** Révision des critères d'imprimabilité





**Figure 4.16** | Photo du matériau GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1,2</sub> imprimé en gâchée. Structuration visible durant l'impression et identification de la fenêtre de seuil d'écoulement optimale

Avec ces nouveaux critères, une deuxième campagne de formulation essai-erreur permet de déterminer des dosages adéquats (tableau 4.7), ce qui correspond à l'étape 2 du tableau 4.3. Les proportions exactes de la formulation GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1</sub> sont présentées dans le tableau 4.8 et constituent le mélange de référence, étudié en termes d'impacts environnementaux dans la section 4.5, et autour duquel nous collectons les données d'entraînement des réseaux de neurones dans la section 4.6.

Mélange	Étal. 5 min (%)	Affais. 15 min (mm)	Résis. 28 jours (MPa)	kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup>
GUbSF-CC <sub>16</sub> LF <sub>59</sub> /W <sub>0.35</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1.2</sub>	137	116	34.079	255
GUbSF-CC <sub>16</sub> LF <sub>59</sub> /W <sub>0.36</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1.12</sub>	140	111	-	251
GUbSF-CC <sub>16</sub> LF <sub>59</sub> /W <sub>0.36</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1.05</sub>	132	103	-	251
GUbSF-CC <sub>16</sub> LF <sub>59</sub> /W <sub>0.35</sub> /Sa <sub>2</sub> /SP <sub>1</sub>	120	67	30.539	251

**TABLE 4.7** | Deuxième campagne essai-erreur pour identifier un mélange de référence : Un mélange GUbSF-CC<sub>a</sub>LF<sub>b</sub>/W<sub>c</sub>/Sa<sub>d</sub>/SP<sub>e</sub> est composé de ciment GUbSF, de a% de CC et b% de LF en masse de liant avec les ratios eau/liant, sable/liant et superplastifiant/liant de respectivement c, d et e

Composant	Proportions (kg/m <sup>3</sup> )
GUbSF	165
CC	130
LF	362
W	237
Sa	1317
PCE SP	6.59

**TABLE 4.8** | Formulation pour 1m<sup>3</sup> du mortier de référence GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1</sub> issu de la deuxième campagne essai-erreur

#### 4.4.2.1 Validation des critères d'étalement et d'affaissement et choix du taux de structuration

Une revue de littérature fait état de corrélation entre le test d'étalement et la pompabilité, et place le seuil de pompabilité à des valeurs très différentes. Plusieurs études mentionnent une valeur comprise entre 150 et 210 mm [61, 195, 213, 309] quand d'autres spécifient des valeurs inférieures à 110 mm [220, 226, 288]. Nous considérons dans cette étude la valeur de 120% (220 mm) qui est une valeur conservatrice et se base sur les résultats de notre impression 3D à grande échelle, en tenant compte d'une marge en raison de la sensibilité des pompes. Le choix du critère d'extrudabilité est confirmé par Khan [151], Chen et al. [52], Cho et al. [61] et Liu et al. [183], qui spécifient un seuil d'écoulement statique optimal de respectivement 300-2500 Pa, 590-895 Pa, 940-6802 Pa et 1113-1658 Pa. La valeur de 1059 Pa déterminée par le test d'impression 3D à grande échelle se trouve dans ces intervalles. Cette valeur de seuil de déformation plastique permet de garantir la stabilité de plus de 10 couches de mortier d'une épaisseur de 8 mm selon l'équation 2.5, sans même prendre en compte la structuration du matériau après déposition. Cela assure une constructibilité dans les premières minutes d'impression, qui nécessite tout de même une adaptation du parcours par la suite. Finalement, le choix de la valeur minimale de taux de structuration est basé sur des hypothèses arbitraires mais réalistes pour une séance d'impression d'une heure. Nous considérons un objectif d'élévation de 0.5 m à 30 min et 1 m à 60 min. En considérant une densité de 2.2, une longueur de couche de 2 m, un débit de 1 L/min et une vitesse de 69 mm/sec, le taux d'élévation est de 0.276 mm/sec. Ainsi, grâce à l'équation 2.3, on peut déterminer les seuils d'écoulement (Pa) nécessaires à 30 et 60 min et ainsi calculer l'objectif de taux de structuration en Pa/s. Finalement, le critère déterminé de 3.5 Pa/s caractérise un fluide extrêmement thixotropique pour des bétons auto-plaçants [16, 264] (catégorisation fixée à 0.5 Pa/s).

#### 4.4.2.2 Choix de l'algorithme d'optimisation

Nous avons vu dans la section 3.2.2, et notamment via la revue de littérature de Pereira et al. [244], que les méthodes d'optimisation classiques telle que la descente de gradient ont laissé la place à des méthodes stochastiques plus performantes pour un nombre de variables plus important. Ces auteurs affirment que les algorithmes les plus courants dans la littérature sont de type évolutionnaire, parmi lesquels l'algorithme *Non-dominated Sorting Genetic Algorithm 2 (NSGA-II)* [82] est le plus fréquemment employé. Nous avons décrit le fonctionnement d'un algorithme d'optimisation multi-objectifs (MOO) génétique dans la section 3.2.2, et fait état de son application dans le domaine de l'impression 3D. Finalement les deux études qui sont mises en lumière par cette revue [117, 290] exploitent toutes deux l'algorithme *NSGA-II*. Par conséquent, ce dernier est sélectionné pour les routines d'optimisation mono-objectif (ajustement des hyperparamètres) et multi-objectifs (formulation).

Il intègre l'élitisme, un mécanisme explicite de préservation de la diversité et une valeur de *fitness* basée sur la distance de *crowding*. Cela permet de résoudre plus rapidement des problèmes non-linéaires contraints avec de nombreux objectifs. Son fonctionnement est exposé dans le tableau 4.9. La qualité de chaque individu d'une population générée aléatoirement dans l'espace de recherche est évaluée. Les individus sont triés via un tournoi binaire de sélection et

une population enfant est créée à l'aide des mécanismes de croisement et mutation. Les deux populations sont fusionnées et un sous-ensemble subit les mêmes opérations de manière répétée jusqu'à l'atteinte d'un critère d'arrêt.

Algorithm Step	Description
$R_t = P_t \cup Q_t$	Combine parent and offspring population
$\mathcal{F} = \text{fast-non-dominated-sort}(R_t)$	$\mathcal{F} = (\mathcal{F}_1, \mathcal{F}_2, \dots)$ , all non-dominated fronts of $R_t$
$P_{t+1} = \emptyset$ and $i = 1$	
until $ P_{t+1}  +  \mathcal{F}_i  \leq N$	until the parent population is filled
crowding-distance-assignment( $\mathcal{F}_i$ )	Calculate crowding-distance in $\mathcal{F}_i$
$P_{t+1} = P_{t+1} \cup \mathcal{F}_i$	Include $i$ th nondominated front in the parent population
$i = i + 1$	Check the next front for inclusion
Sort( $\mathcal{F}_i, \prec_n$ )	Sort in descending order using $\prec_n$
$P_{t+1} = P_{t+1} \cup \mathcal{F}_i[1 : (N -  P_{t+1} )]$	Choose the first $(N -  P_{t+1} )$ elements of $\mathcal{F}_i$
$Q_{t+1} = \text{make-new-pop}(P_{t+1})$	Use selection, crossover, and mutation to create a new population $Q_{t+1}$
$t = t + 1$	Increment the generation counter

**TABLE 4.9** | Non-dominated sorting genetic algorithm II (NSGA-II) [82]

#### 4.4.3 CONCLUSIONS

Dans cette section 4.4, nous avons premièrement décrit le système d'extrusion disponible à l'ÉTS, avec lequel nous établissons les critères d'imprimabilité. Deuxièmement, les méthodes de caractérisation pour la pompabilité, l'extrudabilité et la constructibilité sont définies. Ensuite, des critères d'imprimabilité initiaux sont dérivés de la littérature et une première campagne essai-erreur est réalisée pour déterminer une formulation de LC3 bas-carbone imprimable. Lors de l'impression de cette dernière, les propriétés optimales d'étalement et d'affaissement sont déterminées. Finalement, une deuxième campagne essai-erreur permet d'identifier un mélange satisfaisant les critères affinés et constituant donc le point de référence de l'étude d'optimisation.

### 4.5 PHASE 2 : ANALYSE DE CYCLE DE VIE D'UN MORTIER QUATERNAIRE DESTINÉ À L'IMPRESSION 3D

#### 4.5.1 INTRODUCTION

La revue de littérature de la section 2.3 est claire. Les économies de matériaux permises par l'impression 3D doivent aller de pair avec une atténuation de l'impact du volume unitaire des matériaux, c'est-à-dire une diminution de la teneur en ciment. La synergie de l'argile calcinée, du calcaire et du ciment permet un découplage partiel entre la teneur en ciment et les propriétés mécaniques ou le taux de structuration, ce qui rend le LC3 prometteur pour l'impression 3D à faible émission de CO<sub>2</sub>. Toutefois, pour étayer cette affirmation, une évaluation contextualisée

d'un ensemble complet d'indicateurs environnementaux dans la phase d'acquisition des matériaux est nécessaire. Effectivement, comme relaté dans la section 2.4.3, des études ont comparé la construction conventionnelle et l'impression 3D avec des matériaux à base de ciment Portland ou se sont penchées sur les bétons LC3 conventionnels. Cependant, aucune étude n'aborde une gamme complète d'indicateurs environnementaux pour un mortier LC3 imprimable à faible teneur en clinker. Parallèlement, la grande majorité des auteurs considèrent pour leur analyse environnementale des facteurs d'impacts par matières premières agrégés de la littérature [186, 345]. Ces facteurs ne prennent pas en compte les potentiels changements dans les modalités d'approvisionnement, qui peuvent avoir une influence considérable sur la formulation de mélanges bas-carbone.

Afin de combler ce manque d'exhaustivité, notamment dans le contexte du Québec, cette section propose un modèle générique d'ACV open-source et l'applique à deux cas originaux d'utilisation avec des paramètres de chaîne d'approvisionnement distincts et des hypothèses robustes. Ainsi, nous démontrons les principales considérations en termes d'impacts environnementaux avec une analyse des contributions. En outre, une évaluation des impacts sur un ensemble exhaustif d'indicateurs met en évidence les effets de l'ajout d'argile calcinée et le transfert potentiel de l'impact est évalué par le biais d'une évaluation des indicateurs *endpoint*. Finalement, l'opportunité que représente le LC3 pour l'industrie de l'impression 3D est étayée par une perspective sur l'influence de la production d'argile calcinée. Nous pouvons résumer les objectifs de cette analyse en quatre points :

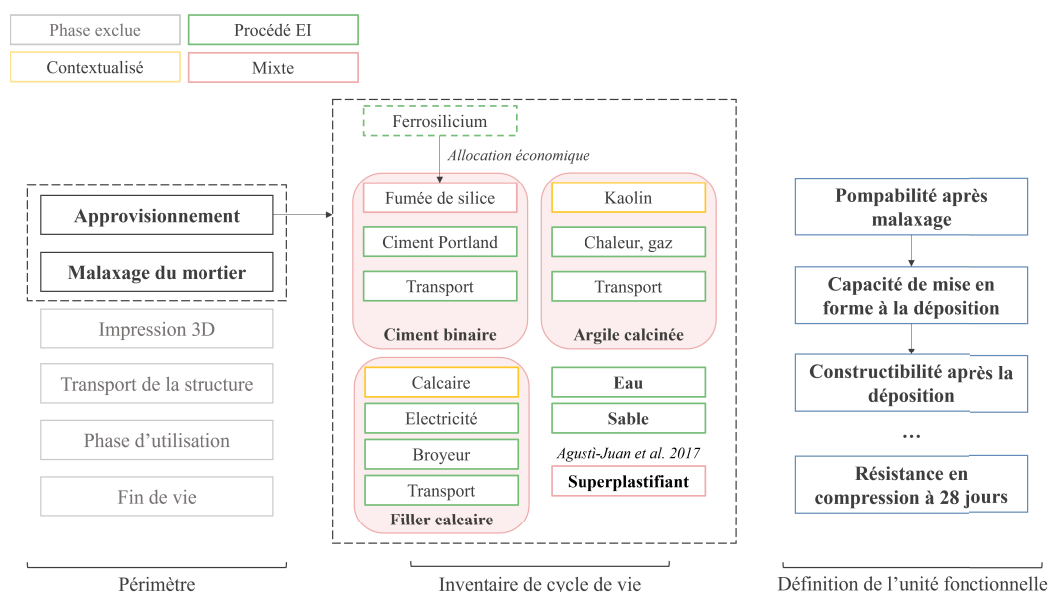
- Générer un modèle pertinent, paramétrique, pour l'évaluation des impacts environnementaux de mélanges à base de LC3.
- Quantifier le potentiel de réduction des impacts environnementaux pour le LC3 par rapport au ciment Portland.
- Identifier les transferts d'impacts potentiels entre catégories d'impact pour les mortiers d'impression 3D à base de ciment Portland et de LC3.
- Fournir des hypothèses fondées de contextualisation, ainsi qu'une analyse de sensibilité, pour évaluer leur influence sur les scores totaux.

#### 4.5.2 OBJECTIFS ET CADRE DE L'ÉTUDE

L'objectif de cette étude est d'évaluer le potentiel d'un LC3 pour l'impression 3D bas-carbone. Cette étude est divisée en quatre sous-objectifs détaillées dans le tableau 4.10. Les trois premiers consistent à mettre en place un modèle d'ACV, les suivants décrivent la pertinence du LC3 pour l'impression 3D bas-carbone au Québec et en France, en tenant compte d'un catalogue exhaustif de catégories d'impact *midpoint*. La contextualisation de notre modèle ACV à deux scénarios de production et de distribution contrastés, le Québec (CA-QC) et la France (FR), constitue une analyse nécessaire pour progresser vers l'utilisation de matières premières d'origine plus locale à l'échelle mondiale.

Le champ d'application de l'étude, les composants de l'inventaire du cycle de vie et les considérations de l'unité fonctionnelle sont représentés sur la figure 4.17.

Sous-objectif 1	Constitution du modèle générique : Identification des procédés contextualisables
Sous-objectif 2	Évaluation du score de changement climatique : Comparaisons entre un mortier de la littérature et les modèles LC3 contextualisés en CA-QC et en FR
Sous-objectif 3	Analyse du transfert d'impacts : Évaluation sur une gamme exhaustive de méthodes <i>midpoint</i> (LCIA) et conversion en impacts <i>endpoint</i>
Sous-objectif 4	Analyse de sensibilité : Influence des paramètres principaux pour la modélisation

**TABLE 4.10** | Déroulé de l'analyse**Figure 4.17** | Périmètre de l'étude, inventaire de cycle de vie générique du mortier LC3 et contraintes de l'unité fonctionnelle. EI désigne la base de données *Ecoinvent 3.7 Cutoff*

La structure du modèle ACV suit la norme ISO 14040 [106]. Nous effectuons une analyse du berceau à la porte, correspondant aux phases A1-A3 de la norme EN 15804 [228] (approvisionnement en matières premières, transport et fabrication) car la mise en œuvre, le transport de la structure, la phase d'utilisation et la fin de vie après l'impression dépendent de chaque application. Les intrants liés à l'infrastructure de recherche sont exclus. L'ACV est réalisée dans les contextes québécois et français. En outre, l'influence des propriétés rhéologiques (viscosité plastique, seuil d'écoulement) sur la contribution du procédé de fabrication du mortier, principalement la consommation d'énergie est négligée dans cette analyse, car l'impact des matériaux est largement plus important que la contribution du procédé de malaxage. L'effet des propriétés matériau sur la demande énergétique du pompage pourrait faire l'objet d'une étude ultérieure.

L'inventaire de cycle de vie (LCI) est constitué grâce à des activités directement issues de la base de données *Ecoinvent 3.7 Cutoff* (EI) [112], à des procédés EI contextualisés manuellement et à des activités mixtes construites à partir de références bibliographiques. Les informations relatives au LCI, y compris l'approvisionnement, la contextualisation et les propriétés physiques sont précisées dans la section suivante.

La définition de l'unité fonctionnelle implique le cadre d'imprimabilité, c'est-à-dire la caractérisation pour les trois phases de l'impression 3D (pompage, déposition, constructibilité) ainsi qu'un critère de résistance en compression. Ces méthodes sont décrites dans la section 4.4.1.2. Finalement, l'unité fonctionnelle est la production d'un mètre cube de mortier d'impression 3D avec une résistance en compression à 28 jours de 30 MPa. Ce critère structurel est choisi en raison des références disponibles pour comparaison [126, 252].

### 4.5.3 MATÉRIAUX : HYPOTHÈSES ET MODÉLISATION

La formulation de mortier étudiée est celui déterminé dans la section 4.4.2. Nous rappelons ici les considérations relatives à l'approvisionnement des matériaux et les dosages du mortier de référence.

#### **Ciment de type GUb-8SF**

Le ciment binaire GUb-8SF 42,5 MPa est fourni par *Ciment Québec* et composé de 92% de ciment Portland et de 8% de fumée de silice, sous-produit de la production d'alliages de silicium et de ferrosilicium. Ce mélange commercial est couramment utilisé pour les infrastructures au Québec, car l'utilisation de fumée de silice améliore la résistance et la durabilité [48]. Ce dernier est inclus dans le modèle ACV avec une allocation économique basée sur Agusti-Juan et al. [6]. L'unité de production est située à Saint-Lambert-de-Lauzon (CA-QC), à une distance de 223 km de l'ÉTS. Dans le contexte français, le produit est composé du même modèle de fumée de silice ainsi que de l'activité européenne de production et transport de ciment Portland (disponible dans EI). Dans les deux cas, la fumée de silice est considérée comme incorporée au ciment lors du cobroyage, ce qui signifie qu'aucune énergie d'homogénéisation n'est nécessaire.

#### **Argile calcinée**

L'argile calcinée est fournie par *Whitemud Resources Inc.* et composée d'environ 80% de méta-kaolin, le reste étant du quartz cristallin. Elle est produite à partir de kaolin naturel, calciné à 750°C dans un four rotatif, le rendant ainsi amorphe, telle une pouzzolane naturelle de classe N conformément aux normes CSA A3000 et ASTM C618. Le scénario CA-QC inclut une distance de transport de 2900 km en provenance de Wood Mountain (Saskatchewan, Canada - CA-SK) vers Montréal (CA-QC). L'énergie de calcination est fixée à 2,6 MJ/kg [120] d'après une revue de littérature exposée dans les discussions (section 4.5.6). Dans le contexte français, une distance de transport de 535 km est choisie, correspondant à une livraison depuis l'un des principaux producteurs d'argile calcinée en France, *Imerys*, situé à Clérac (17270, France), et destinée à l'École Nationale des Ponts et Chaussées où une installation d'impression 3D en béton est disponible. Pour ce matériau, une analyse de sensibilité sur le transport et le mix électrique, fonction de la localisation de l'usine de production, est réalisée pour CA-QC dans la section 4.5.6.

### Filler calcaire

Le filler calcaire provient de la compagnie *Graymont* basée à Portneuf (CA-QC), ce qui représente un trajet de 209 km jusqu'à l'ÉTS. Les données relatives au broyage proviennent du procédé de production de chaux vive disponible dans EI. Dans le scénario français, les données d'approvisionnement sont dérivées du transport du ciment Portland en Europe, sans la Suisse (EI).

### Superplastifiant

Le superplastifiant fourni par *Master Builders Solutions* à Montréal (CA-QC) est à base d'éther de polycarboxylate et sa modélisation est basée sur [6]. Dans le contexte français, la modélisation est identique.

### Autres matériaux

Les autres constituants sont directement sélectionnés dans la base de données EI avec la version québécoise lorsque cela est possible, ou la version du reste du monde (RoW) lorsqu'aucune version canadienne n'est disponible. De même, ils sont sélectionnés avec leur version française si possible, européenne sinon dans le cas de la contextualisation française.

### Hypothèses de modélisation

Pour la contextualisation française, les valeurs de flux dans les procédés de premier plan sont identiques à celles du Québec, mais les activités ont été contextualisées en France lorsque cela était possible, et en Europe lorsqu'aucune donnée française n'est disponible dans EI. En ce qui concerne les distances de transport des matières premières en France, les données du marché français ou européen sont utilisées pour tous les procédés puisque l'étude est hypothétique, à l'exception de l'argile calcinée. Pour cette dernière, une focalisation particulière est accordée car sa modélisation influe considérablement sur les résultats. Finalement, le sable et le superplastifiant sont modélisés à l'échelle mondiale (RoW) étant donné que leur impact est faible devant celui du liant et que les conditions d'approvisionnement sont plus uniformes que celles des composants du liant. Cela étant dit, cette hypothèse est conservatrice, donc les impacts présentés sont sur-estimés.

Le tableau 4.11 rappelle les informations d'intérêt pour l'inventaire de cycle de vie du mortier GUBSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1</sub>, noté LC3 pour cette analyse.

#### 4.5.4 OUTILS ET MÉTHODES DE CALCUL D'IMPACTS

Le concept d'ACV repose sur l'hypothèse que tout produit  $f$  de la technosphère  $A$  (matrice des coefficients de procédés industriels) peut s'exprimer comme une combinaison linéaire de procédés, qui génèrent chacun des flux en provenance (extractions) et vers (émissions) l'écosphère  $B$  (domaine du vivant et des processus naturels). L'ensemble des flux nécessaires à la production de  $f$  est l'inventaire de cycle de vie  $g$ , avec lequel on peut calculer les impacts sur l'environnement, selon des indicateurs *midpoint* (changement climatique, écotoxicité, eutrophisation, etc.) ou *end-point* (santé humaine, écosystèmes, ressources). Ce calcul passe par la matrice de caractérisation



Matériau	Abréviation	Hypothèses de modélisation	Distance d'approvisionnement	Proportion (kg/m <sup>3</sup> )
Ciment GUBSF	GUBSF	Ciment Portland EI Fumée de silice basée sur [5]	CA-QC : 223 km FR : 135 km	165
Argile calcinée	CC	Argile EI Four rotatif Gaz naturel : 2.6 MJ/kg [119]	CA-QC : 2900 km FR : 535 km	131
Filler calcaire	LF	Calcaire concassé EI Modélisation du broyage similaire à la chaux vive EI	CA-QC : 209 km FR : 135 km	362
Eau	W	Eau du robinet EI		237
Sable	Sa	Sable EI	120 km	1317
Superplastifiant	SP	Basé sur [5]	1141 km	6.59

**TABLE 4.11** | Résumé des hypothèses du modèle ACV contextualisé au Québec (CA-QC) et en France (FR)

$C$ , qui contient les coefficients entre les flux élémentaires et leurs impacts sur chaque indicateur. Le vecteur des impacts *midpoint*  $c$  peut alors s'écrire de la manière suivante, puis être transformé en vecteur des impacts *endpoint*  $h$  si besoin grâce à la matrice de conversion  $D$ , dépendante de la méthode d'évaluation d'impact choisie ( $h = D \cdot c$ ) :

$$c = C \cdot B \cdot A^{-1} \cdot f \quad 4.6$$

C'est la structure de calcul de l'outil open-source *Brightway2* [219], la réalisation d'une analyse de cycle de vie passe donc par la définition de  $A$ , le modèle de la chaîne de valeur dont les colonnes sont des processus et les lignes sont des produits. Étant donné que seul un flux élémentaire de la biosphère peut causer un impact environnemental, il est aussi nécessaire de définir  $B$ , la matrice des interactions avec l'environnement, qui contient des processus en colonnes (même dimension que  $A$ ) et des flux élémentaires en lignes (liens ou échanges entre  $A$  et  $B$ ). Finalement, en obtenant  $C$  d'une méthode de calcul d'impacts (*ReCiPe*, *IPCC*, *IMPACT World+*, etc), et en définissant  $f$  le vecteur de demande finale, on peut calculer les composantes du vecteur  $c$ , impacts *midpoint*.

Le modèle est donc construit avec ce logiciel open-source *Brightway2* [219], ainsi que son interface graphique *Activity browser* [299] et s'appuie sur la base de données *Ecoinvent 3.7 Cutoff* [112]. Pour la constitution de l'inventaire caractérisé et l'évaluation de l'impact, les méthodes sélectionnées sont *Environmental Footprint 3.0* (EF 3.0) recommandées par l'organisme *International Reference Life Cycle Data System* [277]. Bien que l'accent soit mis sur le score de changement climatique, les autres indicateurs *midpoint* (tableau 4.12) sont évalués afin d'analyser le potentiel transfert d'impacts des mortiers à base de ciment Portland aux mortiers à base de LC3.

Catégorie d'impact	Abréviation	Unité
Changement climatique	ChCl	kg CO <sub>2</sub> -eq
Potentiel de destruction de la couche d'ozone	ODP	kg CFC-11-eq
Toxicité humaine, effets cancérigènes	CE	CTUh
Toxicité humaine, effets non cancérigènes	nCE	CTUh
Matières particulaires / Inorganiques respiratoires	RE	Disease incidences
Rayonnements ionisants, santé humaine	IR	kBq U <sup>235</sup>
Formation d'ozone photochimique	PCOF	kg NMVOC eq
Acidification	Ac	mol H <sup>+</sup> - eq
Eutrophisation terrestre	TEu	mol N-eq
Eutrophisation d'eau douce	FEu	kg P-eq
Eutrophisation d'eau marine	MEu	kg N-eq
Écotoxicité d'eau douce	FEx	CTUe
Utilisation des terres	LU	Soil Quality Index
Consommation d'eau	WU	kg world eq. deprived
Utilisation des ressources, minéraux et métaux	RMM	kg Sb-Eq
Utilisation des ressources, porteurs d'énergie	RF	MJ

**TABLE 4.12** | Liste des catégories d'impact *midpoint* EF 3.0

Afin de quantifier l'influence du transfert d'impacts au niveau (*endpoint*), nous considérons les méthodes LCIA de ReCiPe (H,A) 2016 [135] pour une estimation des dommages à la santé humaine, aux écosystèmes et à la disponibilité des ressources sur une temporalité de 100 ans. Les facteurs de conversion constants des impacts *midpoint* à *endpoint* utilisés pour calculer les scores conformément à l'équation 4.7 sont énumérés dans le tableau 4.13. Les indicateurs *midpoint* de ReCiPe 2016 qui diffèrent par rapport à ceux de EF 3.0 sont d'une part la distinction entre les dommages pour la santé humaine (PCOFhh) et les écosystèmes (PCOFeco) pour la formation d'ozone, et d'autre part l'absence d'eutrophisation terrestre et la présence d'écotoxicité terrestre (TEx) et d'écotoxicité marine (MEx).

$$CF_{e_{x,a}} = CF_{m_x} \times F_{M \rightarrow E,a} \quad 4.7$$

Où  $CF_e$  et  $CF_m$  représentent respectivement les facteurs de caractérisation *midpoint* et *endpoint*,  $c$  la perspective culturelle,  $a$  la zone de protection,  $x$  le facteur de pression préoccupant et  $F_{M \rightarrow E,a}$  le facteur de conversion.

Les outils et les méthodes utilisées pour caractériser les impacts environnementaux sont définis. La présentation des résultats est effectuée dans les sections suivantes. Tout d'abord, les résultats du score de changement climatique sont détaillés, y compris une analyse de contribution. Puis les résultats des autres indicateurs *midpoint* sont détaillés pour les deux contextes et les transferts d'impact entre ciment Portland et LC3 sont explicités.

Catégorie d'impact	Unité	$F_{M \rightarrow E,a}$
ChCl	kg CO <sub>2</sub> -eq/kg GES	$9.3 \times 10^{-7}$
ODP	kg CFC <sub>11</sub> -eq/kg ODP	$5.3 \times 10^{-4}$
IR	kBq Co-60 à air eq/kBq	$8.5 \times 10^{-9}$
RE	CTUhkg PM <sub>2.5</sub> -eq/kg	$6.3 \times 10^{-4}$
PCOFhh	kg NO <sub>x</sub> -eq/kg	$9.1 \times 10^{-7}$
CE	eq. 1,4-DCB émis à l'air urbain	$3.3 \times 10^{-6}$
nCE	eq. 1,4-DCB émis à l'air urbain	$6.7 \times 10^{-9}$
WU	m <sup>3</sup> -eq	$2.2 \times 10^{-6}$
	kg CO <sub>2</sub> eq/kg GES	$2.8 \times 10^{-9}$
PCOFeco	kg NO <sub>x</sub> -eq/kg	$1.3 \times 10^{-7}$
Ac	kg SO <sub>2</sub> -eq/kg	$2.1 \times 10^{-7}$
TE <sub>x</sub>	eq. 1,4-DCB émis au sol industriel	$5.4 \times 10^{-8}$
	m <sup>3</sup> -eq	$1.4 \times 10^{-8}$
LU	m <sup>2</sup> -eq de culture annuelle	$8.9 \times 10^{-9}$
	kg CO <sub>2</sub> eq/kg GES	$6.8 \times 10^{-13}$
FE <sub>u</sub>	kg P-eq. à l'eau douce/kg	$6.1 \times 10^{-7}$
FE <sub>x</sub>	eq. 1,4-DCB émis à l'eau douce	$7.0 \times 10^{-10}$
	m <sup>3</sup> -eq	$6.0 \times 10^{-13}$
ME <sub>x</sub>	eq. 1,4-DCB émis à l'eau de mer	$1.1 \times 10^{-10}$
ME <sub>u</sub>	kg N-eq à l'eau marine/kg	$1.7 \times 10^{-9}$
RMM	kg Cu-eq/kg minerais	0.23
RF	kg pétrole-eq/unité de ressource	Pétrole brut : 0.46 Charbon dur : 0.03 Gaz naturel : 0.30

**TABLE 4.13** | Facteurs de conversion constants *midpoint* à *endpoint* pour la méthode ReCiPe 2016, perspective hiérarchiste - La rareté des ressources fossiles n'a pas de facteur constant. GES signifie gaz à effet de serre

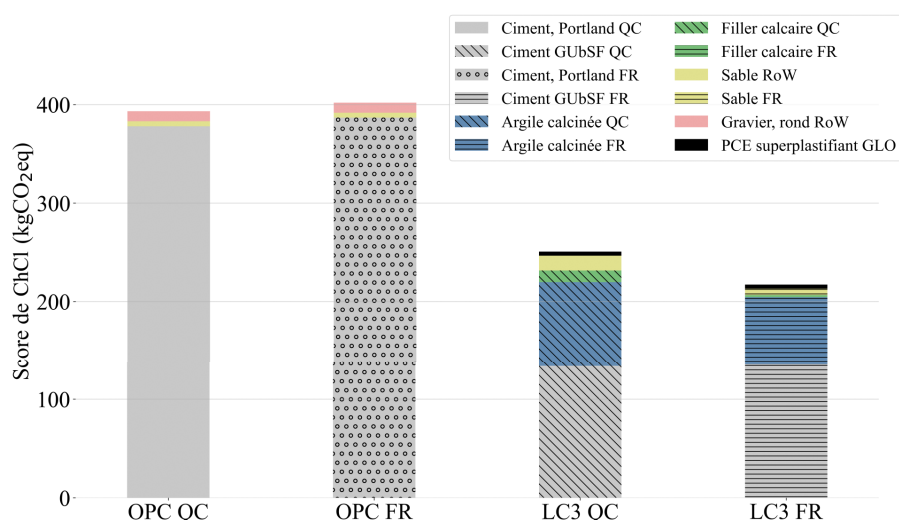
## 4.5.5 RÉSULTATS

Tout au long de l'étude, les modèles présentés sont comparés à un mortier à base de ciment Portland (OPC) issu de la littérature [126]. Ce dernier a été sélectionné à partir de la liste de mélanges du tableau 2.3 comme démontrant une imprimabilité et une résistance en compression de 30 MPa. Il a ensuite été modélisé dans les contextes québécois et français selon les hypothèses ci-dessus afin de fournir des points de référence en termes d'impacts environnementaux.

### 4.5.5.1 Changement climatique et analyse de contributions

Les contributions de chaque constituant dans les mortiers à base d'OPC ainsi que notre mélange LC3 contextualisés au Québec et en France (respectivement OPC QC, OPC FR, LC3 QC et LC3 FR) sont représentées sur la figure 4.18. Les modèles contenant seulement du ciment Portland présentent des émissions comparables de CO<sub>2</sub> au Québec ou en France. Pour une résistance en compression similaire de 30 MPa à 28 jours, le LC3 démontre une diminution de 36% du score de ChCl dans le contexte CA-QC et de 46% dans le contexte FR. Comme prévu, la majeure partie du

ChCl estimé du LC3 provient du GUbSF dans le mélange (54%), bien qu'il ne représente que 6,8% en poids. En ce qui concerne l'impact de l'argile calcinée, qui constitue la spécificité des LC3, la figure 4.18 révèle une contribution de 34% au score total de LC3 QC. Si l'on considère LC3 FR, alors que le score de ChCl du GUbSF reste similaire, les principales différences résident dans les scores du CC et du LF. Une baisse de 81% est observée pour l'approvisionnement du LF, principalement en raison de la réduction de l'impact lié au transport. Pour le CC, la production de kaolin et la production de gaz naturel génèrent significativement plus d'émissions de GES dans le contexte canadien, et plus précisément dans le contexte du Saskatchewan (respectivement 2,4 et 2,3 fois plus que la version française). En revanche, le ChCl lié au transport du CC est divisé par deux au Canada puisqu'il est modélisé par un transport ferroviaire, contrairement au transport par poids lourd dans le contexte français. Au final, les 130 kg de CC induisent respectivement 86 et 69 kg CO<sub>2</sub>-eq dans les contextes québécois et français selon les modèles LC3 QC et LC3 FR utilisés dans cette étude.

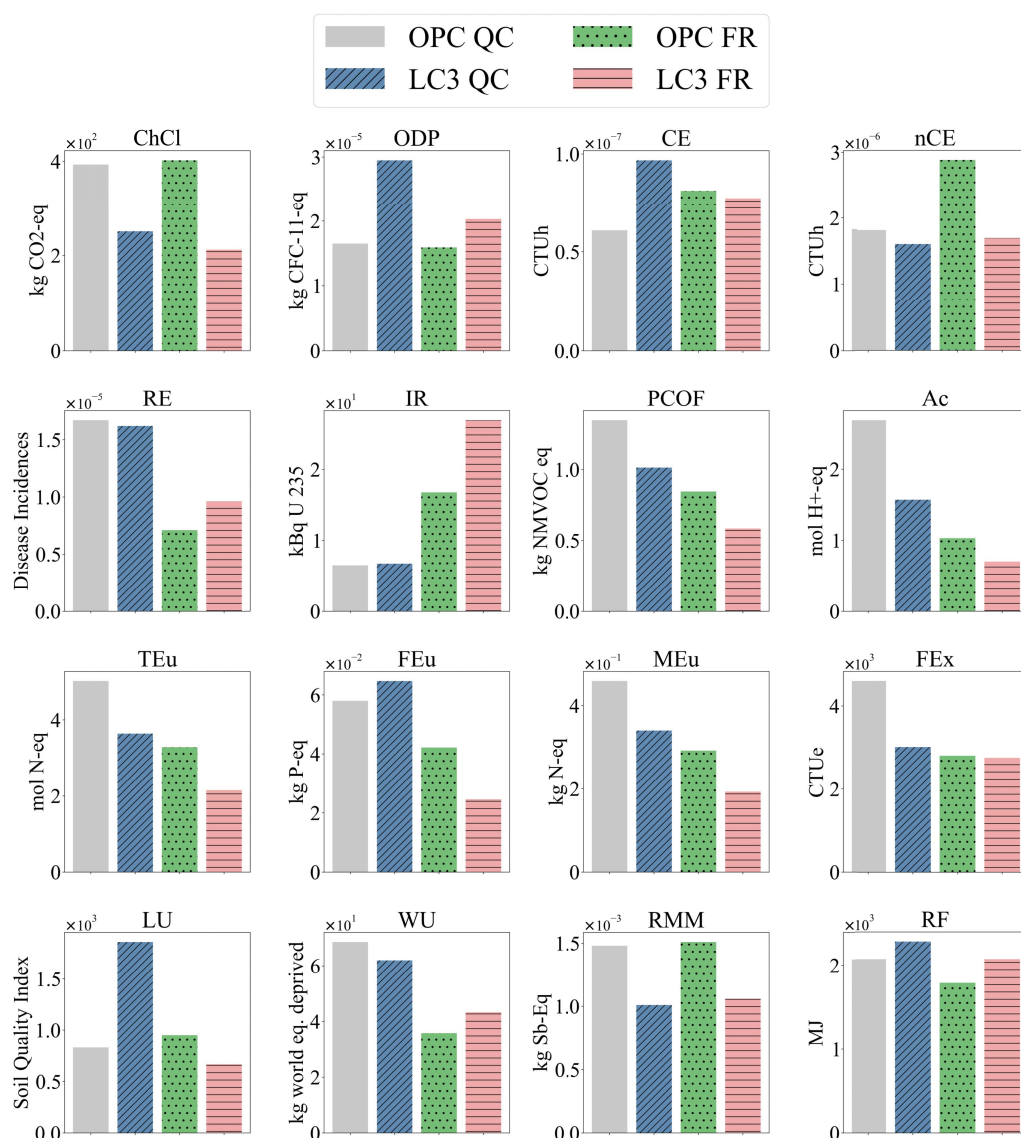


**Figure 4.18** | Analyse de contributions des modèles. De gauche à droite : Modèle de la littérature [126] reproduit dans les contextes québécois (OPC QC) et français (OPC FR) ; modèle LC3 contextualisé au Québec (LC3 QC) et en France (LC3 FR)

#### 4.5.5.2 Évaluation des transferts d'impacts

Cette section fournit des résultats sur un ensemble complet de catégories d'impact pour les quatre modèles afin d'évaluer la pertinence de prioriser la réduction du score de ChCl dans le cadre d'une méthodologie d'optimisation ultérieure. Les scores pour chaque indicateur *midpoint* figurant dans le tableau 4.12 sont représentés sur la figure 4.19 pour les modèles OPC QC (gris), OPC FR (bleu), LC3 QC (vert) et LC3 FR (rouge). Au total, le scénario LC3 QC montre une augmentation de l'impact pour 6 des 16 indicateurs par rapport au modèle OPC QC de la littérature, à savoir le potentiel d'appauvrissement de la couche d'ozone, les effets cancérigènes, les rayonnements ionisants, l'eutrophisation de l'eau douce, l'utilisation des terres et l'utilisation des ressources énergétiques. Les autres catégories affichent un score similaire ou réduit, avec une atténuation substan-

tielle pour le changement climatique, la formation photochimique d'ozone, l'acidification, l'eutrophisation terrestre, l'eutrophisation marine, l'écotoxicité d'eau douce ainsi que l'utilisation des minéraux et des métaux.



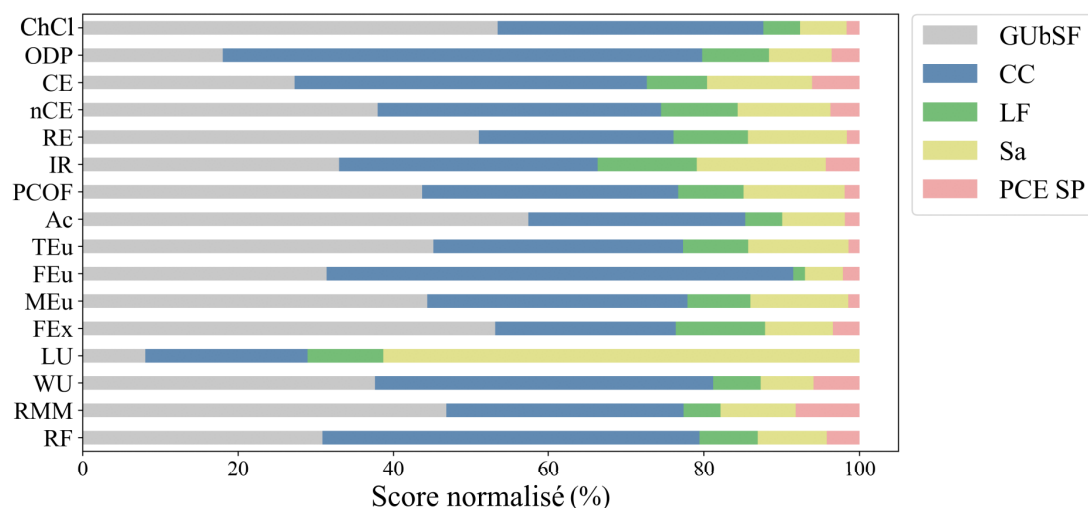
**Figure 4.19** Résultats des catégories d'impact EF 3.0 (tableau 4.12) pour les modèles de mortiers imprémissibles à base de ciment Portland et de LC3 dans les contextes CA-QC et FR

Dans le cas FR, le LC3 affiche une augmentation du score pour 5 des 16 indicateurs par rapport au modèle OPC FR. Trois d'entre eux sont identiques au cas QC (ODP, IR, RF) et deux sont différents (RE, FEu). Lorsque l'on compare le LC3 dans les deux contextes, le modèle LC3 FR présente un impact réduit pour 13 des 16 indicateurs par rapport au LC3 QC. En outre, sur ces 13 indicateurs, 11 présentent un score considérablement réduit (> 10%).

Pour chaque indicateur affecté négativement par l'utilisation du LC3 dans l'un ou l'autre des contextes, les procédés prédominants entraînant un score supérieur par rapport aux modèles OPC peuvent être identifiés :

- **ODP** : la contribution du transport longue distance de gaz naturel par pipeline est le principal contributeur (34%), suivi par la production de gaz naturel, haute pression. Ce gaz naturel servant à calciner l'argile explique le score plus élevé du LC3 dans le contexte CA-QC ;
- **CE** : le traitement du laitier de fourneaux à arc électrique et la production de coke impliqués dans la construction de voies ferrées en acier faiblement allié contribuent au score plus élevé du modèle LC3 QC (transport du CC) ;
- **RE** : la contribution de la production de fumée de silice explique l'augmentation de l'incidence des maladies pour le LC3 par rapport à l'OPC dans le contexte FR ;
- **IR** : la contribution des résidus de traitement de l'uranium est responsable du score légèrement plus élevé de LC3 QC par rapport à OPC QC. Si l'on compare LC3 FR à LC3 QC, l'augmentation de 300% est due à la large prédominance de l'énergie nucléaire dans le mix électrique français ;
- **FEu** : la contribution des déblais provenant de l'exploitation du lignite (56%) est en grande partie responsable de la légère augmentation du score de FEu au QC ;
- **LU** : contrairement au mélange OPC QC qui contient du gravier et du sable, le mélange LC3 ne contient que du sable et en quantité plus importante. L'exploitation de la carrière de sable, extrait de lits de rivières, explique l'augmentation du score de LU pour notre modèle LC3 ;
- **WU** : la production de kaolin représente 16% du score de WU pour LC3 FR, ce qui explique l'augmentation par rapport au modèle OPC FR ;
- **RF** : un ensemble de procédés relatifs au CC contribue au score plus élevé du LC3. Cela dit, la production de gaz naturel, haute pression est la source majeure de déplétion des ressources énergétiques (18% du score total dans le contexte QC).

En affichant la répartition des contributions pour le modèle LC3 QC dans toutes les catégories d'impact *midpoint* sur la figure 4.20, nous pouvons observer que mis à part l'indicateur LU pour lequel une majorité du score est attribuée au sable, les autres catégories d'impact sont principalement affectées par le GUbSF et le CC. L'influence significative du CC représentée en bleu explique le transfert d'impact pour certaines catégories. Finalement, la modélisation du CC est une considération primordiale.



**Figure 4.20** Analyse de contributions pour toutes les catégories d'impact dans le tableau 4.12 pour le modèle LC3 QC

#### 4.5.5.3 Évaluation *endpoint*

L'étude des transferts d'impact révèle le rôle majeur joué par la quantité de gaz naturel impliquée dans la calcination de l'argile, en particulier pour les indicateurs ODP et RF. Une comparaison des différentes valeurs recensées dans la littérature [14, 40, 120] est effectuée dans la section suivante.

Afin de déterminer si le score supérieur observé dans 6 des 16 catégories constitue un obstacle à l'utilisation du LC3 pour l'impression 3D, ces résultats sont analysés au niveau des dommages (*endpoint*). Les résultats agrégés pour la santé humaine, les écosystèmes et les ressources sont détaillés dans le tableau 4.14.

Modèle	Santé humaine (DALY)	Écosystèmes (espèces.an)	Ressources (USD 2013)
OPC QC	$7.4 \times 10^{-4}$	$1.7 \times 10^{-6}$	$1.3 \times 10^1$
LC3 QC	$5.1 \times 10^{-4}$	$1.2 \times 10^{-6}$	$1.9 \times 10^1$
OPC FR	$5.3 \times 10^{-4}$	$1.4 \times 10^{-6}$	$1.2 \times 10^1$
LC3 FR	$3.3 \times 10^{-4}$	$8.2 \times 10^{-7}$	$1.5 \times 10^1$

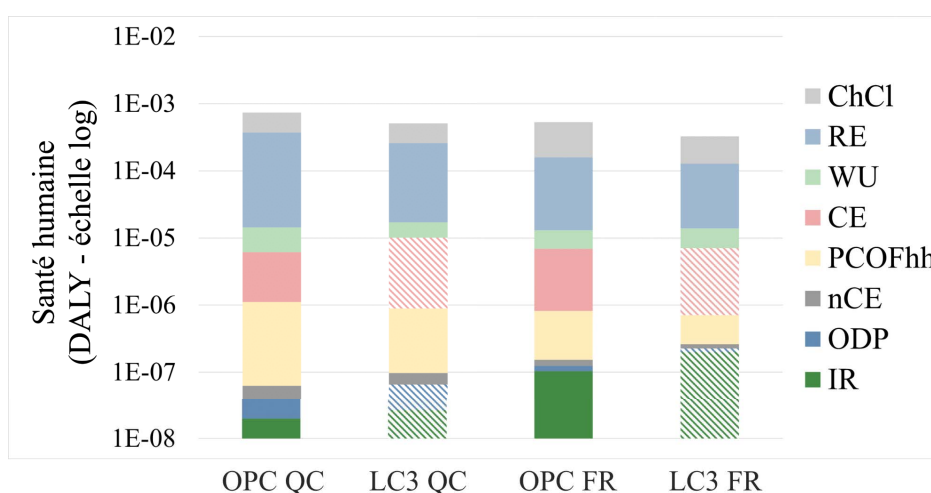
**TABLE 4.14** Agrégation des résultats de la méthode ReCiPe 2016 au niveau *endpoint* pour tous les modèles

Ce tableau montre la diminution des incidences sur la santé humaine (QC : -31%; FR : -39%) et sur les écosystèmes (QC : -30%; FR : -43%) pour le LC3 par rapport au ciment Portland. En revanche, l'impact sur les ressources est plus élevé (QC : +54%; FR : +24%). Si l'on considère le score unique, agrégation des catégories *endpoint* de ReCiPe 2016, le LC3 améliore considérablement les scores environnementaux dans les contextes QC et FR (QC : -22%; FR : -33%). Bien que ce score unique soit à prendre avec précaution, cela met en évidence la prédominance des catégories présentant une réduction de l'impact sur les catégories indiquant un score plus élevé dû à la production d'argile

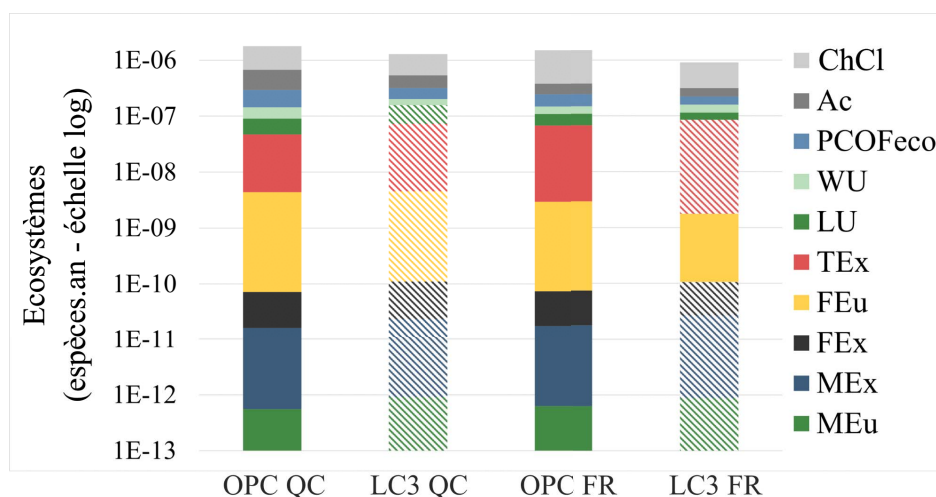


calcinée. Pour étayer cette affirmation, une ventilation des contributions des catégories d'impact *midpoint* aux indicateurs *endpoint* est représentée pour la santé humaine, les écosystèmes et les ressources respectivement dans les figures 4.21, 4.22 et 4.23, qui affichent les tendances suivantes :

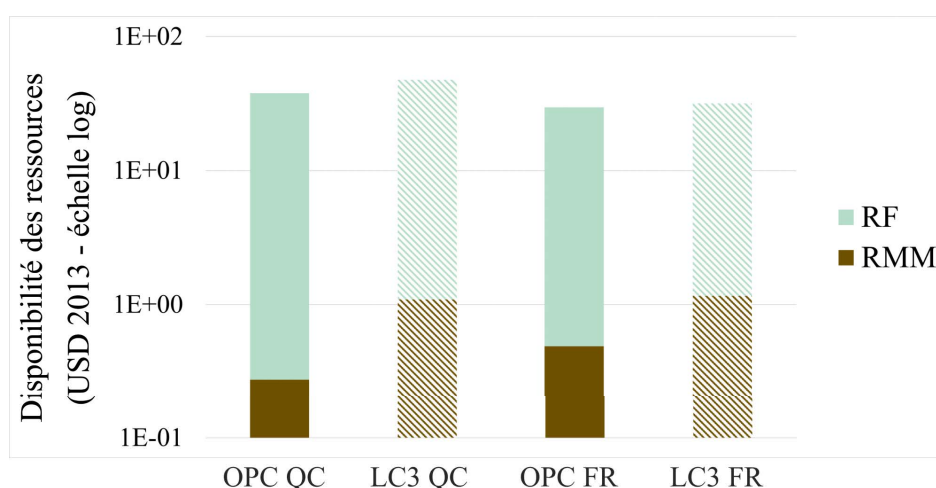
- **Santé humaine** : 49% de l'impact est attribué au changement climatique dans le contexte QC (60-70% FR), qui subit une réduction de 36% (46% dans le contexte FR) pour le LC3 par rapport au ciment Portland. La majeure partie de l'impact restant est attribuée à la catégorie RE, pour laquelle on observe également une diminution pour le LC3. Ainsi, les augmentations d'impact observées pour le LC3 représentent moins de 0.7% des dommages causés à la santé humaine.
- **Écosystèmes** : les impacts terrestres et sur l'eau douce sont plus faibles pour le LC3, tandis que les catégories liées à l'impact sur le milieu marin présentent des impacts plus importants. Cependant, la figure 4.22 montre une contribution mineure des indicateurs marins à l'empreinte totale des écosystèmes, ce qui explique la baisse du score global des écosystèmes du LC3 par rapport à au ciment Portland dans les deux contextes géographiques.
- **Disponibilité des ressources** : le score du LC3 est supérieur à celui de l'OPC dans les deux contextes. Si l'on considère un niveau d'agrégation plus élevé, cette augmentation est globalement compensée par l'amélioration d'autres catégories d'impact, en particulier dans le champ de la santé humaine.



**Figure 4.21** | Contributions des impacts *midpoint* aux dommages sur la santé humaine pour les modèles OPC QC, LC3 QC, OPC FR et LC3 FR : les sections rayées représentent les catégories pour lesquelles LC3 > OPC



**Figure 4.22** Contributions des impacts *midpoint* aux dommages sur les écosystèmes pour les modèles OPC QC, LC3 QC, OPC FR et LC3 FR : les sections rayées représentent les catégories pour lesquelles LC3 > OPC



**Figure 4.23** Contributions des impacts *midpoint* aux dommages sur les ressources pour les modèles OPC QC, LC3 QC, OPC FR et LC3 FR : les sections rayées représentent les catégories pour lesquelles LC3 > OPC

## 4.5.6 ANALYSE ET DISCUSSIONS

### 4.5.6.1 Comparaison avec d'autres LC3 de la littérature

Quatre études, contenant des proportions pour des mélanges LC3 imprimables, ont été analysées à l'aide de notre modèle ACV CA-QC, comme le montre le tableau 4.15. Avec 251 kg de kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> pour un mortier de 31 MPa de résistance en compression à 28 jours, les résultats de score de changement climatique qui ressortent de cette section sont largement inférieurs à ceux des matériaux 1K imprimables répertoriés dans la littérature. Cela est aussi le cas lorsque l'on examine les kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa. Il va sans dire que la durabilité est un facteur crucial pour une évaluation complète du cycle de vie, tandis que les paramètres géographiques influencent fortement les résultats.

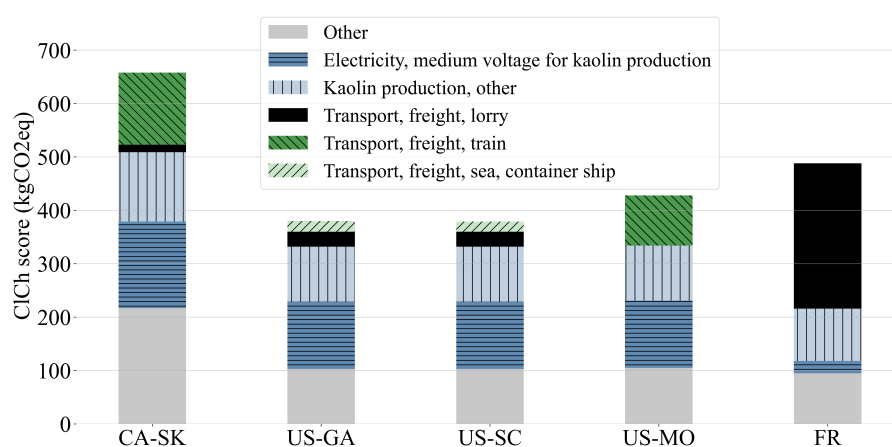
Auteurs	Composition	Résistance en compression à 28 jours (MPa)	Score de ChCl indiqué (kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup> )	Score de ChCl calculé dans le contexte CA-QC (kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup> )
Ibrahim et al. [136]	LC3	30		534
Bhattacharjee et al. [31]	LC3	35	314	364
Long et al. [186]	LC3 + SF	37	283	366
Chen et al. [54]	LC3	40		554

**TABLE 4.15** | Comparaison avec d'autres LC3 imprimables rapportés dans la littérature : Les scores calculés excluent les adjuvants autres que les superplastifiants

#### 4.5.6.2 Analyse de sensibilité

Les résultats relatifs à la contribution de l'argile calcinée mettent en exergue l'impératif de minimiser la teneur en ciment tout en optimisant la proportion de CC afin de garantir à la fois un procédé de mise en forme optimal et des propriétés mécaniques adéquates. Le cheminement d'essai-erreur mis en œuvre pour définir une unité fonctionnelle a confirmé cette observation, puisque les ajustements apportés au GUbSF et à la teneur en CC ont été réalisés à partir des recommandations disponibles dans la littérature, qui préconisent une formulation de liant composée de 50% de ciment, 30% d'argile calcinée, 15% de filler calcaire et 5% de gypse [11, 282].

Les paramètres présentant une variabilité significative selon le lieu de l'étude sont les modes et les distances de transport ainsi que le mix électrique pour la production de CC. Afin de représenter cette variabilité, nous analysons l'influence des conditions d'approvisionnement d'argile calcinée. Les différentes hypothèses d'approvisionnement sont présentées dans le tableau 4.16 et les scores de changement climatique résultants pour chaque scénario d'approvisionnement sont représentés sur la figure 4.24 pour une tonne de CC.



**Figure 4.24** | Analyse de sensibilité sur les conditions d'approvisionnement de différents métakaolins

La figure 4.24 met en évidence l'impact significatif de l'approvisionnement en CC, puisqu'une

Localisation	Mix électrique	Modes de transport : distances (km)	Commentaires
Wood Moun- tains, SK, CA	Charbon et coke : 41% Gaz naturel : 40% Hydro : 15% Autres renouvelables : 4%	Poids lourd : 68 Train : 2800	2017 SK mix électrique Transport vers ÉTS Montréal
Sandersville, GA, USA	Charbon et coke : 32% Gaz naturel : 34% Nucléaire : 12% Hydro : 8% Autres non-renouvelables : 10% Autres renouvelables : 4%	Poids lourd : 207 Cargo : 2088	2014 région SERC mix électrique [185] Distances de fret marin basé sur [3] Transport vers ÉTS Montréal
Aiken County, SC, USA	Charbon et coke : 32% Gaz naturel : 34% Nucléaire : 12% Hydro : 8% Autres non-renouvelables : 10% Autres renouvelables : 4%	Poids lourd : 203 Cargo : 2014	2014 région SERC mix électrique [185] Distances de fret marin basé sur [3] Transport vers ÉTS Montréal
High Hill, MO, USA	Charbon et coke : 32% Gaz naturel : 34% Nucléaire : 12% Hydro : 8% Autres non-renouvelables : 10% Autres renouvelables : 4%	Poids lourd : 20 Train : 1660	2014 région SERC mix électrique [185] Transport vers ÉTS Montréal
Clerac, 17270, France	Charbon et coke : 3% Gaz naturel : 7% Nucléaire : 72% Hydro : 10% Autres renouvelables : 9%	Poids lourd : 535	2017 FR mix électrique [95] Transport vers École des Ponts ParisTech

**TABLE 4.16** | Liste des kaolins calcinés disponibles à la vente à proximité du Québec, Canada, et pour un cas français.

diminution de 42% du score ChCl est observée dans le cas des fournisseurs basés en Géorgie (États-Unis) ou en Caroline du Sud (États-Unis). Pour ces deux sites de production, l'impact lié au transport et à l'électricité de moyenne tension pour la production de kaolin diminue respectivement de 68% et de 22%. Finalement, le cas réel de cette étude (CA-SK) est celui qui génère le plus d'émissions de GES. Une baisse considérable de ces émissions est observée dans le cas français, en raison de la part importante du nucléaire dans le mix énergétique français. Inversement, l'impact lié au transport est beaucoup plus élevé car il est modélisé avec un poids lourd sur toute la distance de transport (531 km).

Ces différences dans les émissions liées au CC, en fonction des conditions d'approvisionnement, se traduisent par une variabilité allant jusqu'à 15% du score total des mélanges LC3. En rappelant que le CC représente moins de 6% de la masse totale du mortier, ces paramètres sont effectivement des facteurs déterminants pour le score total. Ainsi, en mettant l'accent sur l'utilisation de matériaux locaux, il est possible de réaliser des économies significatives en termes d'émissions de GES. Cela indique que dans le cas d'une forte augmentation de l'utilisation de

LC3, les emplacements des usines de production de CC devraient être déterminés de manière à minimiser les distances de transport moyennes tout en évitant autant que possible les territoires dépendant principalement des combustibles fossiles pour la production d'électricité. À l'avenir, et en fonction de la disponibilité des ressources en kaolin, une analyse paramétrée de la distance de transport et de l'emplacement de l'usine de production pourrait permettre de réduire les impacts totaux en fonction de chaque lieu d'utilisation.

Afin de renforcer la validité de cette évaluation environnementale, une source française de données ACV est prise en compte. Le projet DIOGEN, initié par l'*Association Française de Génie Civil* rassemble des acteurs académiques et industriels dans le but d'établir une base de données identifiant les impacts environnementaux des matériaux utilisés dans l'industrie de la construction. Provenant directement de partenaires industriels opérant des procédés réels, les valeurs des impacts environnementaux sont estimées selon la norme française NF EN 15804/CN. Si l'on considère uniquement la production de CC, le modèle inclus dans DIOGEN, qui implique la production de métakaolin calciné dans un four rotatif par *Imerys*, le score total de ChCl est évalué à 239 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne alors que la présente étude estime le score du CC à respectivement 508 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne et 210 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne dans les contextes québécois et français. Dans le contexte français, les résultats sont similaires, ce qui valide les hypothèses liées à la production et à la calcination de l'argile kaolinitique dans cette étude.

#### 4.5.6.3 Mise à l'échelle et disponibilité de l'argile kaolinitique

En termes d'application industrielle, le calcaire et l'argile sont mondialement disponibles et le LC3 est économiquement viable [283]. Cependant, la conception du mélange est plus complexe et l'utilisation de ciment Portland est si largement répandue que des incitations économiques sont essentielles pour généraliser l'adoption de liants alternatifs. Néanmoins, l'industrie de l'impression 3D étant en plein essor, ce type de matériaux est bien adapté car les volumes sont réduits et la norme reste encore l'usage de mortiers conçus sur-mesure (fonction du système d'extrusion, des matériaux locaux).

Dans le cas d'une forte augmentation de l'utilisation du LC3, la disponibilité des matériaux (argile kaolinitique) et de l'énergie (électricité pour l'extraction de l'argile kaolinitique, gaz naturel pour la calcination) alloués à la production d'argile calcinée, qui constitue le composant le plus critique, doit être évaluée. La présente étude pourrait être complétée par la modélisation de la demande supplémentaire en énergie et en matériaux en fonction des échanges sur les marchés adéquats (nord-américain, européen). Enfin, l'effet rebond doit être évalué, car la production supplémentaire de LC3 pourrait s'ajouter au volume de matériaux d'impression 3D à base de ciment Portland plutôt que de la remplacer.

La distribution des minéraux de taille argileuse sur les terres est représentée dans [137]. Elle indique une abondance d'argile kaolinitique dans les régions de Chine, d'Afrique et d'Amérique

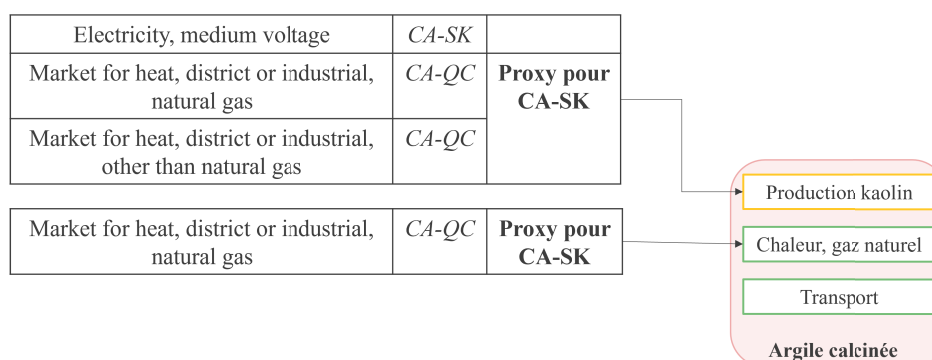
du Sud, ainsi que des quantités considérables aux États-Unis (est et centre) et en Europe de l'Est. Au Canada, les régions de la Cordillère intérieure, de l'Arctique et des Appalaches comportent des gisements de kaolin. Cependant, les exploitations minières signalées sont généralement situées en SK. Dans les environs du Québec, la production d'argile kaolinitique la plus active est située en Géorgie (USA), mais des gisements de kaolin ont été signalés dans les états de Pennsylvanie (USA) autour de la province physiographique du Piémont, de Virginie occidentale (USA) associée à la région des Appalaches, ou en Virginie (USA). L'utilisation d'argile kaolinitique de qualité inférieure (< 40%) est adéquate pour la production de LC3 [157], ce qui accroît le volume d'argile disponible. Cependant, dans le cadre de l'impression 3D, les argiles kaolinitiques de qualité supérieure offrent un meilleur taux de structuration.

#### 4.5.6.4 Qualité des données

Dans cette étude, les technologies considérées pour la production des différentes matières premières sont reprises de la base de données Ecoinvent 3.7 Cutoff. La modélisation de la production de ciment Portland au Québec est basée sur des données correspondant aux stocks, à la production et au taux d'utilisation de 2007. En outre, la production de kaolin est modélisée à l'aide de données datant de 2007 et provenant d'une seule entreprise en Europe, dont la méthode de calcination est le four rotatif. Compte tenu de ces informations, des incertitudes quant à la pertinence des données apparaissent. En effet, les procédés ont évolué depuis 2007 et des techniques de production plus efficaces ont été développées. Par exemple, *Ciment Québec* intègre un précalcinateur allongé et un four rotatif court qui génèrent moins de GES par rapport à la production moyenne de ciment au Québec. De même, selon la base de données DIOGEN et le producteur de CC *Imerys*, la calcination flash de l'argile kaolinitique permet une réduction significative de la consommation d'énergie, ce qui se traduit par un score de ChCl de 139 kgCO<sub>2</sub>-eq/tonne par rapport aux 239 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne estimés pour le métakaolin en four rotatif. Naturellement, le procédé de calcination affecte également d'autres propriétés du matériau, telles que la réactivité ou l'absorption d'eau. Aussi, la chaleur utilisée pour la calcination de l'argile est modélisée avec les parts de la production des secteurs industriels au Québec (ou en Europe dans le contexte français). Si l'on considère à la place que la chaleur provient d'une cogénération dans une centrale électrique conventionnelle en SK, la contribution au score de ChCl de la chaleur industrielle provenant du gaz naturel pourrait être trois fois plus faible. On peut imaginer des scénarios encore plus favorables avec l'utilisation de biogaz provenant de déchets agricoles. Ces exemples montrent l'influence des conditions technologiques et pourraient faire l'objet d'une analyse plus approfondie en considérant les meilleurs et les pires cas de figure à ce jour.

Dans ce modèle, la production de CC est composée de diverses sources d'énergie, allouées d'une part à l'excavation de kaolin, et d'autre part à sa calcination. Les hypothèses relatives aux lieux de génération d'énergie sont illustrées sur la figure 4.25, mettant en lumière les approximations effectuées.

L'évolution du mix énergétique pour la production d'argile kaolinitique représente un facteur



**Figure 4.25** | Sources d'énergie (procédés EI) pour la production d'argile calcinée

non-négligeable, mais la principale consommation d'énergie dans la production de CC provient de l'utilisation du gaz naturel lors de la déshydroxylation, ce procédé représentant 33% du score de ChCl total, transport compris. Dans ce contexte, la quantité d'énergie considérée dans cette étude est issue de [120] et estimée à 2,6 MJ/kg de métakaolin. Selon l'analyse de Gettu et Anusha, l'énergie requise pour la déshydroxylation du kaolin peut varier entre 1 et 3,5 MJ/kg dans le contexte indien, tandis qu'Arruda Junior et al. [14] évaluent cette demande à 1,88 GJ/tonne dans le contexte brésilien. Dans le contexte cubain, Cancio Diaz et al. [40] estiment cette demande énergétique entre 2,7 MJ/kg et 4,2 MJ/kg. Nous considérons dans le tableau 4.17 plusieurs scénarios tenant compte de variations dans la demande de gaz naturel pour la calcination du kaolin.

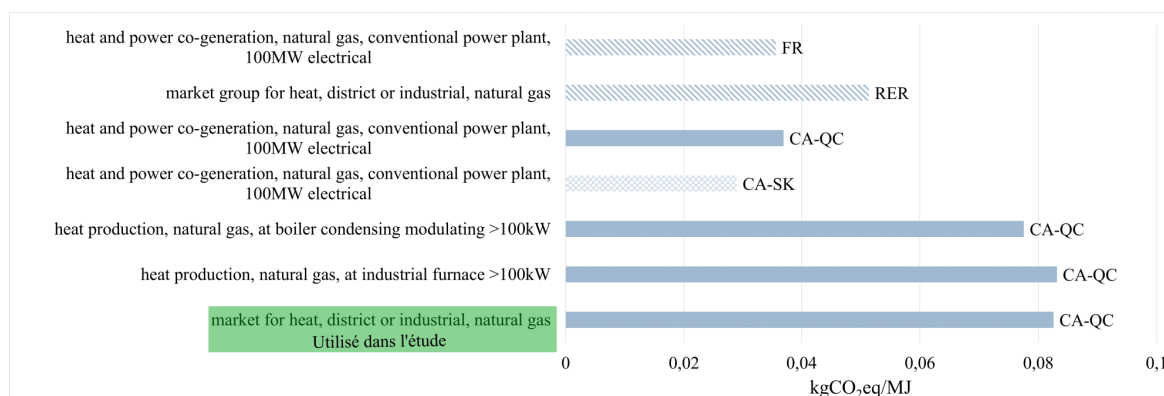
Ainsi, même en considérant une proportion réduite de CC (20% du liant) par rapport aux références de la littérature (30%), l'estimation de la chaleur nécessaire à la calcination de l'argile, comprise entre 1 et 4,2 MJ/kg, influence de manière significative le score total de changement climatique, qui varie de 234 à 268 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>. Cela équivaut à un facteur d'impact de 10,6 kg CO<sub>2</sub>-eq/MJ/kg pour une proportion massique de CC de 5,9% dans le mélange quaternaire québécois. Dans les autres catégories d'impact, la variation liée à la quantité de gaz naturel consommée pour la calcination de l'argile fluctue de 0 à 46%. Les résultats détaillés sont présentés dans le tableau 4.17.

Finalement, rappelons que la chaleur de calcination a été modélisée dans cette étude en utilisant une activité de marché de Ecoinvent 3.7 Cutoff, ce qui conduit à une estimation relativement conservatrice du score de changement climatique. Comme souligné ci-dessus, si la chaleur industrielle provenait d'autres sources, l'impact associé à l'utilisation du gaz naturel pourrait être significativement réduit. Ce facteur est illustré par la variation du score de changement climatique en fonction des différentes sources de chaleur et régions géographiques sur la figure 4.26.



Valeur d'énergie (MJ/kg)	1	1.8	2.6	3.4	4.2
ChCl	$2.3 \times 10^2$	$2.4 \times 10^2$	$2.5 \times 10^2$	$2.6 \times 10^2$	$2.7 \times 10^2$
ODP	$2.4 \times 10^{-5}$	$2.7 \times 10^{-5}$	$3.0 \times 10^{-5}$	$3.2 \times 10^{-5}$	$3.5 \times 10^{-5}$
CE	$9.2 \times 10^{-8}$	$9.4 \times 10^{-8}$	$9.7 \times 10^{-8}$	$9.9 \times 10^{-8}$	$1.0 \times 10^{-7}$
nCE	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$	$1.6 \times 10^{-6}$
RE	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.6 \times 10^{-5}$	$1.7 \times 10^{-5}$
IR	6.7	6.7	6.7	6.8	6.8
PCOF	$9.8 \times 10^{-1}$	$1.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^0$	$1.0 \times 10^0$
Ac	$1.5 \times 10^0$	$1.5 \times 10^0$	$1.6 \times 10^0$	$1.6 \times 10^0$	$1.6 \times 10^0$
TEu	$3.6 \times 10^0$	$3.6 \times 10^0$	$3.6 \times 10^0$	$3.7 \times 10^0$	$3.7 \times 10^0$
FEu	$6.4 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$	$6.5 \times 10^{-2}$
MEu	$3.3 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-1}$	$3.4 \times 10^{-1}$	$3.5 \times 10^{-1}$
FEx	$3.0 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$	$3.0 \times 10^3$
LU	$1.9 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$	$1.9 \times 10^3$
WU	$6.1 \times 10^1$	$6.2 \times 10^1$	$6.2 \times 10^1$	$6.2 \times 10^1$	$6.3 \times 10^1$
RMM	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$	$1.0 \times 10^{-3}$
RF	$2.0 \times 10^3$	$2.2 \times 10^3$	$2.3 \times 10^3$	$2.4 \times 10^3$	$2.5 \times 10^3$

**TABLE 4.17** Scores des indicateurs *midpoint* pour le modèle LC3 QC pour cinq valeurs de demande en énergie de calcination du kaolin. Les unités sont dans le tableau 4.12



**Figure 4.26** Intensité du changement climatique pour la calcination de l'argile en fonction de la source de chaleur et de la région géographique (SK, Europe et QC)

#### 4.5.6.5 Limitations du cadre de l'étude

Afin de pouvoir évaluer les impacts environnementaux du matériau à faible teneur en clinker développé dans cette étude, le procédé d'impression, la phase de distribution, la phase d'utilisation et la fin de vie doivent être pris en compte. Plus précisément, des tests de durabilité tels que la résistance à la pénétration des ions chlorures, à l'attaque des sulfates ou au gel-dégel doivent être réalisés et comparés à la performance de mortiers à base de ciment Portland. En outre, le potentiel de modularité de l'impression 3D doit également être pris en compte au stade de la fin de vie pour la réutilisation ou le réemploi. Dans l'ensemble, l'application à plusieurs cas d'études tels que les poutres structurellement optimisées, les façades ou les coffrages perdus [326] sur l'ensemble de leur cycle de vie est nécessaire afin d'envisager une approche holistique pour la comparaison entre le béton conventionnel et imprimé, mais aussi entre les matériaux OPC et LC3.

#### 4.5.7 CONCLUSIONS ET SUITE DE L'ÉTUDE

Finalement, nous pouvons conclure sur les différents objectifs formulés dans l'introduction de cette section, c'est-à-dire les étapes 3 et 4 du tableau 4.3, concernant le modèle ACV. Premièrement, nous avons construit un modèle paramétrique interopérable (python), dont les hypothèses sont validées par d'autres sources de données existantes, au Québec et en France, provenant de la littérature scientifique, mais aussi d'acteurs industriels. Deuxièmement, nous confirmons le potentiel que représente le liant alternatif hautement substitué LC3 pour l'impression 3D bas-carbone (36% de réduction des émissions de GES dans le contexte QC, 46% dans le contexte FR). Troisièmement, nous affirmons, en évaluant nos modèles sur une gamme exhaustive d'indicateurs, que les transferts d'impacts environnementaux entre ciment Portland et LC3 sont minimes. En effet, 50 à 70% des incidences sur la santé humaine est attribuée à l'indicateur de changement climatique. L'argile calcinée provoque un transfert d'impacts seulement sur la disponibilité des ressources (minérales et énergétiques), qui est largement compensé (20 à 30% d'amélioration si l'on considère un score unique). Finalement, nous voyons que les hypothèses de modélisation, notamment sur la production et l'approvisionnement de l'argile calcinée (demande énergétique, mix énergétique, distances et modes de transport), influent significativement sur le résultat final (jusqu'à 15%). Ainsi, il est nécessaire pour l'optimisation de mortiers bas-carbone, de considérer un modèle réaliste, basé sur des hypothèses fondées. Sans cette réflexion, l'impact de l'argile calcinée est souvent sous-estimé. Si l'on se place dans le cadre d'une optimisation multi-objectifs, cela revêt une importance particulière car sous-estimer l'impact de l'argile implique une fonction d'évaluation  $F(X) = f_k(X)$  différente, donc des solutions classées différemment.

Suite à cette analyse environnementale, qui permet de considérer un modèle cohérent, contextualisé et avec une contribution minimale des transferts entre catégories d'impacts, l'objectif est d'intégrer ce calcul ACV en tant que fonction objectif pour l'évaluation des solutions proposées par l'algorithme génétique *NSGA-II*. Ainsi, on peut noter  $f_1(X)$  la fonction d'évaluation du score de changement climatique en fonction des  $x_i$  paramètres du mélange (GUbSF, CC, LF, W, Sa, SP). Cette fonction est écrite dans le contexte québécois, en considérant les hypothèses exposées dans cette section :

$$f_1(X) = GUbSF * 8.20 \times 10^{-1} + CC * 6.58 \times 10^{-1} + LF * 3.28 \times 10^{-2} + W * 2.01 \times 10^{-4} + \\ Sa * 1.15 \times 10^{-2} + SP * 6.47 \times 10^{-1} + Elec * 2.87 \times 10^{-2}$$

4.8

Avec (GUbSF, CC, LF, W, Sa, SP) les proportions massiques du mélange (kg/m<sup>3</sup>) et Elec la consommation électrique liée au malaxage (évalué à 0.007 kWh).

## 4.6 PHASE 3 : BASE DE DONNÉES ET APPRENTISSAGE MACHINE

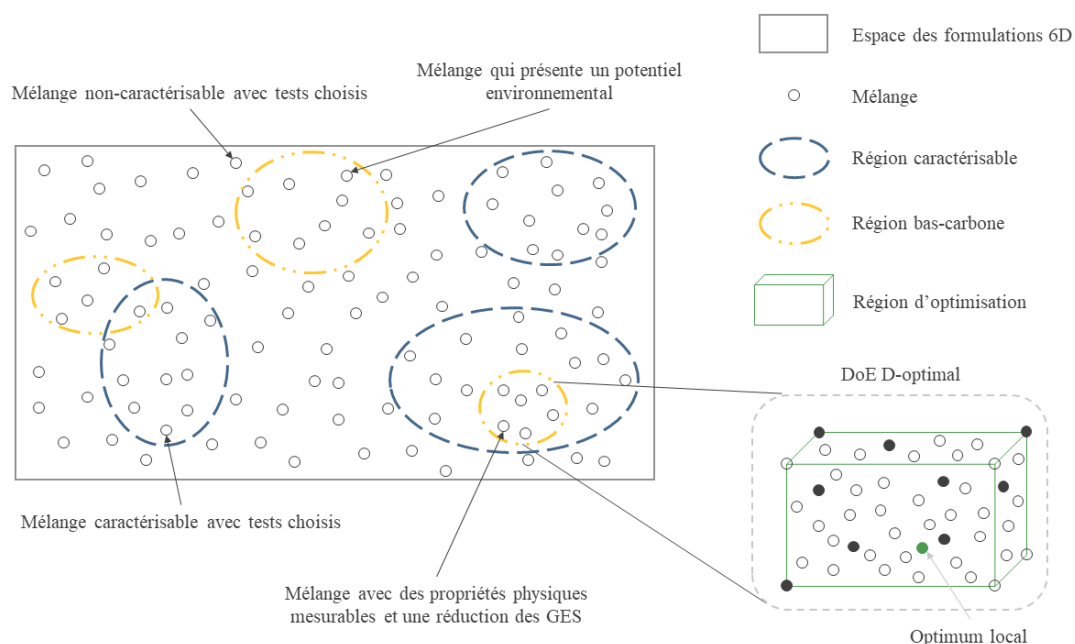
Nous avons déterminé dans la section précédente un modèle qui nous permet d'évaluer l'empreinte carbone d'une population de mélanges. Les étapes 5 et 6 du tableau 4.3 représentent les prérequis à la formulation de fonctions objectifs pour les propriétés physiques de mortiers générés par l'algorithme génétique. Afin de disposer de réseaux de neurones fonctionnels, nous explicitons dans cette section ces deux étapes, la constitution de la base de données d'entraînement et la routine d'optimisation des hyperparamètres appliquée à chaque entraînement.

### 4.6.1 COLLECTE DES DONNÉES ET PREMIÈRES CONCLUSIONS

L'élaboration d'un plan d'expériences (DoE) a pour but de collecter des données d'entraînement pour les réseaux de neurones artificiels, ce qui correspond à l'étape 5 du tableau 4.3. Les plans factoriels sont les plus simples à mettre en oeuvre et permettent de mettre en évidence rapidement les facteurs les plus influents ou l'existence d'interactions. Cependant, avec l'augmentation du nombre de facteurs et de niveaux, et pour les modèles non-linéaires, le nombre d'expériences peut rapidement devenir trop important pour une campagne expérimentale. C'est le cas pour notre étude qui comporte six facteurs.

En considérant la formulation GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1</sub> du tableau 4.8 comme point de départ d'un plan d'expériences D-optimal, le nombre de formulations à réaliser est drastiquement réduit [124]. Cette méthode sélectionne itérativement le meilleur plan d'expériences en minimisant la variance de l'estimation des paramètres d'un modèle donné, c'est-à-dire en maximisant le déterminant  $D = |X^T X|$  de la matrice d'information  $X^T X$ . Autrement dit, les mélanges sélectionnés représentent le plus grand volume possible dans la région expérimentale pour un modèle et un nombre de points donnés. La qualité de ce plan d'expériences peut être estimée avec une fonction de la moyenne géométrique des valeurs propres de la matrice d'information. Une qualité optimale du plan d'expériences correspond à un plan équilibré et orthogonal s'il existe, c'est-à-dire si  $(X^T * X)^{-1}$  est diagonale et égale à  $\frac{1}{N_D} I$ . L'utilité du protocole essai-erreur et du plan d'expériences est représentée sur la figure 4.27 en termes de points dans l'espace des formulations possibles. Cette figure illustre la nécessité de procéder à une campagne essai-erreur afin d'identifier une zone présentant à la fois des propriétés physiques mesurables avec les tests de caractérisation sélectionnés et un potentiel de réduction des émissions de GES. La collecte des données d'entraînement s'effectue autour de la zone identifiée.

Pour constituer ce plan d'expériences, la boîte d'outils *Matlab* "Statistics and machine learning toolbox" contient la fonction *rowexch* qui fait usage d'un algorithme d'échange de lignes pour réduire de manière itérative la variance qui est estimée avec une série de plans d'expériences. Le résultat brut obtenu à partir des trois niveaux (1, 2, 3) pour chacun des six facteurs (GUbsF, CC, LF, W, Sa, SP) est présenté dans la table 4.18. Le nombre de points est fixé à 18, ce qui constitue la valeur minimale pour générer un plan orthogonal et équilibré dans notre cas. Nous pouvons noter que ce plan d'expériences peut varier tout en respectant le critère de D-optimalité.



**Figure 4.27** | Représentation de l'espace d'optimisation à 6 dimensions

Mélange	GUbSF	CC	LF	W	Sa	SP
DoE-1	1	1	1	1	1	3
DoE-2	1	1	3	2	3	2
DoE-3	1	2	1	3	1	2
DoE-4	1	2	2	2	3	1
DoE-5	1	3	2	3	2	3
DoE-6	1	3	3	1	2	1
DoE-7	2	1	1	2	2	1
DoE-8	2	1	2	3	3	3
DoE-9	2	2	2	1	2	2
DoE-10	2	2	3	3	1	1
DoE-11	2	3	1	1	3	2
DoE-12	2	3	3	2	1	3
DoE-13	3	1	2	1	1	1
DoE-14	3	1	3	3	2	2
DoE-15	3	2	1	2	2	3
DoE-16	3	2	3	1	3	3
DoE-17	3	3	1	3	3	1
DoE-18	3	3	2	2	1	2

**TABLE 4.18** | Plan d'expériences D-optimal pour 6 facteurs (GUbSF, CC, LF, W, Sa, SP) et 3 niveaux (1, 2, 3)

Les niveaux choisis dans le cadre de cette étude correspondent à des variations de proportions massiques, de  $\pm 5\%$  pour les constituants solides (GUbSF, CC, LF, Sa) et  $\pm 2.5\%$

pour les constituants liquides (W, SP), par rapport aux dosages du mélange de référence GUbSF-CC<sub>16</sub>LF<sub>59</sub>/W<sub>0.36</sub>/Sa<sub>2</sub>/SP<sub>1</sub>. Ces valeurs sont arbitraires mais elles permettent d'obtenir des variations de comportement physique tout en maintenant les mélanges dans une zone de formulation où les propriétés physiques sont mesurables. Finalement, les résultats de caractérisation pour les mélanges générés grâce à ce plan d'expériences sont présentés dans le tableau 4.19. Ces 18 mélanges, combinés aux 22 mélanges réalisés pour les campagnes essai-erreur de la section 4.4, représentent la base de données d'entraînement.

Mélange	GUbSF (kg/m <sup>3</sup> )	CC (kg/m <sup>3</sup> )	LF (kg/m <sup>3</sup> )	W (kg/m <sup>3</sup> )	Sa (kg/m <sup>3</sup> )	SP (kg/m <sup>3</sup> )	Étal. (%)	Affais. (mm)	Athix (Pa/s)	Résis. (MPa)
DoE-1	162	130	357	243	1300	7.088	152	120	3.32	31.524
DoE-2	148	118	367	226	1334	6.293	106	51	3.57	26.689
DoE-3	161	137	354	253	1288	6.851	141	100	3.13	27.551
DoE-4	149	127	348	228	1342	6.173	99	35	3.94	26.78
DoE-5	153	138	358	240	1303	6.679	128	85	3.44	25.778
DoE-6	152	138	378	228	1298	6.326	78	24	4.03	28.837
DoE-7	165	124	342	238	1323	6.452	132	87	3.37	30.335
DoE-8	158	119	347	233	1337	6.466	126	78	3.06	29.84
DoE-9	164	131	360	230	1309	6.546	99	42	3.43	29.871
DoE-10	167	134	390	247	1256	6.516	116	62	3.35	30.607
DoE-11	159	135	329	223	1348	6.358	77	20	3.56	30.347
DoE-12	167	141	389	240	1255	6.843	104	61	3.88	31.397
DoE-13	180	127	373	238	1275	6.613	116	73	3.56	34.559
DoE-14	171	121	376	238	1288	6.442	122	69	3.32	32.682
DoE-15	174	131	339	236	1313	6.727	120	77	3.6	34.494
DoE-16	165	125	363	219	1321	6.389	76	0	3.48	33.821
DoE-17	167	133	326	232	1335	6.141	90	34	3.6	29.831
DoE-18	178	142	369	242	1262	6.713	118	73	3.71	32.793

**TABLE 4.19** | Résultats de caractérisation pour les mélanges du plan d'expériences (tableau 4.18). Étal., Affais., Athix et Résis. correspondent respectivement aux tests d'étalement à 2 min, d'affaissement à 6 min, de taux de structuration dans la première heure, et de résistance en compression à 28 jours

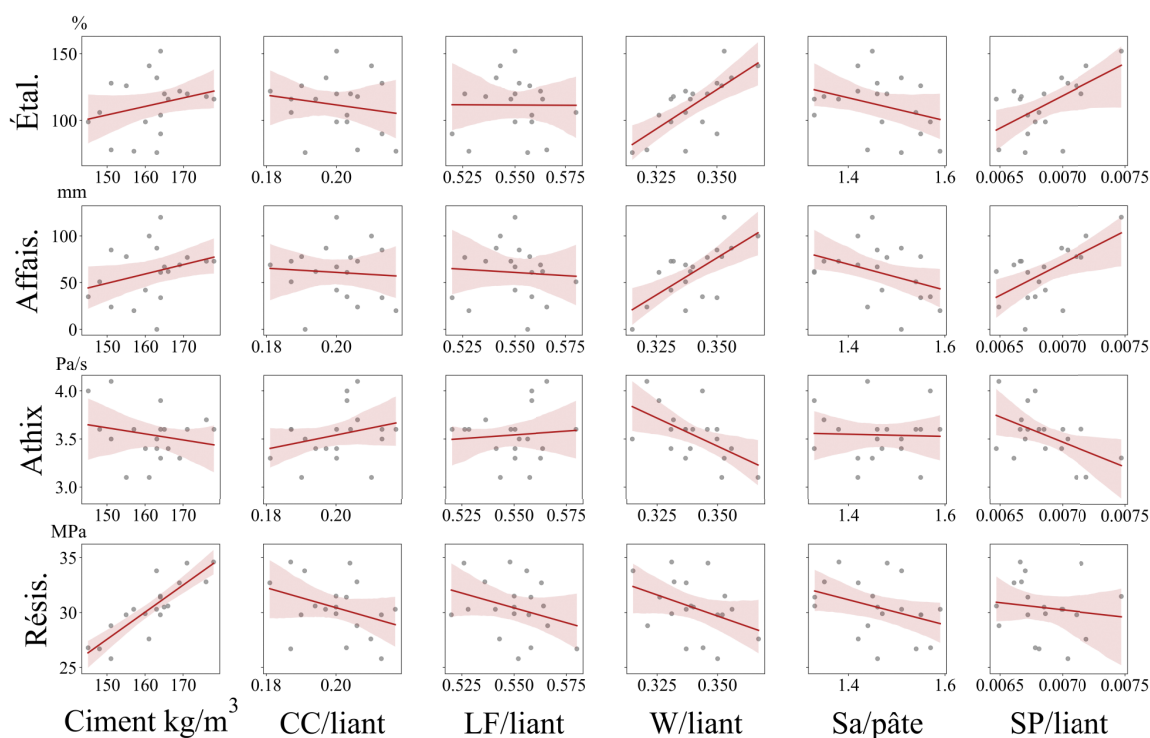
Avant de passer aux étapes 6 à 10 du tableau 4.3, nous pouvons déjà analyser les résultats de ce plan d'expériences. En effet, des premières conclusions sur les interactions entre nos six paramètres peuvent faciliter la sélection de solutions non-dominées lors de l'étape 9.

### Hypothèse de linéarité des taux de structuration

Ce premier échantillon de résultats pour les taux de structuration nous permet de vérifier l'hypothèse de linéarité du taux de structuration dans la période dormante.

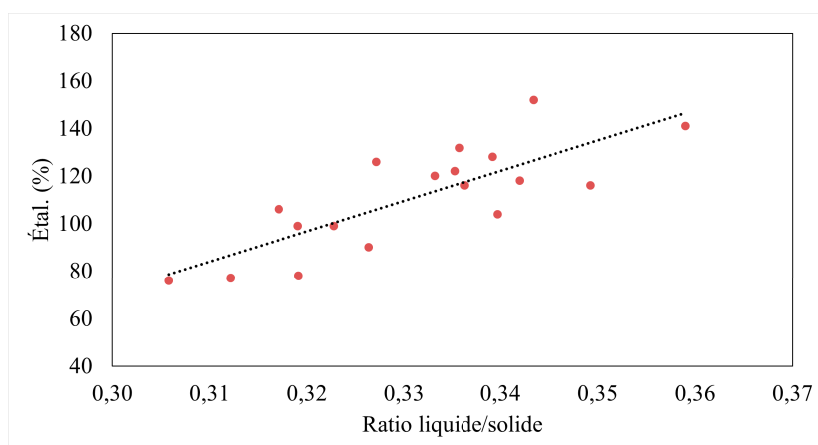
### Analyse des interactions

Nous pouvons tracer les quatre réponses physiques (étalement, affaissement, Athix et résistance) en fonction de plusieurs variables de formulation. La figure 4.28 représente ces réponses en fonction de la quantité de ciment binaire GUBSF dans le mélange ( $\text{kg/m}^3$ ), du ratio CC/liant, LF/liant, W/liant, Sa/pâte et SP/liant, le liant étant le mélange quaternaire (GUBSF, CC, LF), la pâte étant le mélange du liant et des matières liquides (W, SP) et les ratios étant massiques. Sur la figure, les régressions linéaires sont représentées par les lignes rouges et la zone autour représente l'intervalle de confiance de 95%.



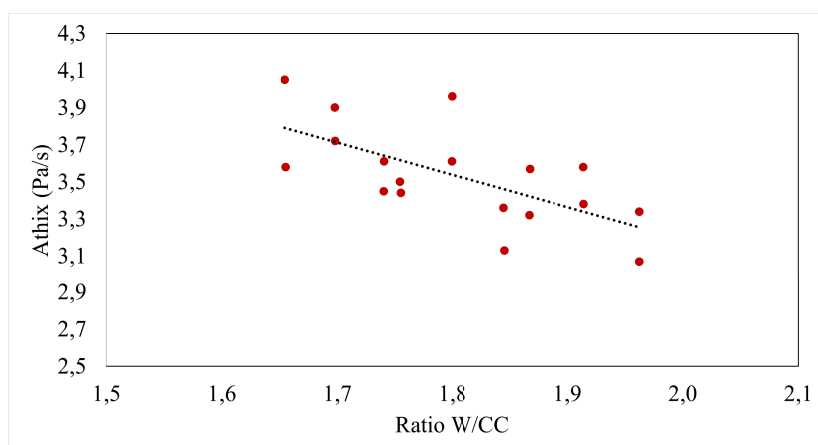
**Figure 4.28** | Réponses des mélanges du plan expérimental 4.19 à différents ratios de formulation

Pour l'étalement, on observe que les facteurs influents semblent être les quantités d'eau et de superplastifiant dans le mélange. La figure 4.29 illustre la relation linéaire entre le ratio liquide/solide et l'étalement, ce qui est bien sûr confirmé par la littérature [309, 346]. De manière contre-intuitive, la proportion d'argile calcinée ne semble pas avoir une influence considérable sur l'étalement, tout comme la quantité de filler calcaire. Nous observons également que les résultats d'étalement en fonction du ratio Sa/pâte présentent une importante dispersion. En ce qui concerne l'affaissement, les observations sont similaires. En effet, pour des régimes de sollicitation différents (statique vs dynamique), les critères de déformation du mortier sont semblables dans cette fenêtre de caractérisation ( $< 8$  min).



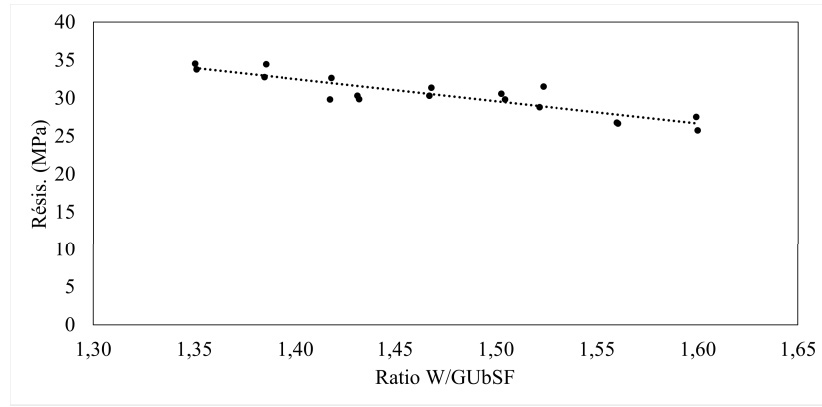
**Figure 4.29** Influence du ratio liquide/solide sur les résultats d'étalement (tableau 4.19)

Concernant le taux de structuration, nous pouvons déjà observer une dépendance au ratio W/liant, ou plutôt au ratio W/CC, comme le montre la figure 4.30. Le facteur le plus influent concernant la résistance en compression est nettement la quantité de ciment GUbSF. Dans le cas de notre étude où la quantité de ciment est très faible, la considérable influence de ce facteur est attendue. Au contraire, la quantité de CC ne semble pas avoir un impact significatif (dispersion importante) sur la résistance en compression, ce qui démontre qu'à ces faibles teneurs en ciment, la contribution des hydrates d'aluminium à la microstructure durci dépend de la disponibilité de portlandite (section 2.4.3). Pour finir, comme attendu, le ratio W/liant, et plus particulièrement le ratio W/GUbSF semble avoir une influence sur la résistance en compression. La figure 4.31 montre la relation linéaire entre ce ratio et la résistance en compression pour les essais du plan d'expériences.



**Figure 4.30** Influence du ratio eau/argile calcinée sur les résultats de taux de structuration (tableau 4.19)





**Figure 4.31** | Influence du ratio eau/GUbSF sur les résultats de résistances en compression (tableau 4.19)

#### 4.6.2 PROTOCOLE D'APPRENTISSAGE

En considérant la base de données de la section précédente, nous pouvons entraîner des réseaux de neurones à prédire les propriétés de mélanges hypothétiques. Dans ce contexte, et étant donné la taille limitée de la base de données, l'optimisation des hyperparamètres tels que la fonction d'activation, le nombre de couches cachées et le nombre de neurones dans chaque couche permet d'améliorer les capacités de prédiction. Pour cela, nous utilisons un algorithme stochastique d'optimisation mono-objectif, qui est en fait le même que celui sélectionné pour l'optimisation multi-objectifs (*NSGA-II*). Seulement, au lieu de minimiser plusieurs fonctions objectifs simultanément, la seule fonction considérée pour l'optimisation des hyperparamètres est le ratio de l'erreur quadratique moyenne normalisée (*RMSE*) et du coefficient de corrélation ( $R^2$ ), évalués sur l'ensemble des données d'entraînement et de validation. Les équations 4.9 et 4.10 décrivent *RMSE* et  $R^2$  respectivement, avec  $\hat{y}_i$  la valeur prédite,  $y_i$  la valeur réelle,  $\bar{y}$  la moyenne des données observées et  $n$  le nombre de points de données.

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2} \quad 4.9$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad 4.10$$

Cela permet de sélectionner les meilleurs paramètres, qui peuvent varier en fonction de la propriété prédite. Finalement, pour l'entraînement, les données sont divisées en groupes d'entraînement et de test avec respectivement 80% et 20% des données. Le nombre maximum de cycles d'entraînement (*epochs*) est fixé à 400. Les fonctions d'activation incluent les fonctions suivantes, disponibles dans la librairie python *Keras* : *Exponential linear unit (elu)*, *scaled exponential linear unit (selu)*, *rectified linear unit (relu)*, *hyperbolic tangent activation function (tanh)*, *sigmoid activation function (sigmoid)*, *softmax activation function (softmax)*, *softplus activation function (softplus)*, *softsign activation function (softsign)* et *exponential activation function (exponential)*. Le taux d'apprentissage, le nombre de couches et le nombre de neurones varient respectivement

entre [0.001 - 0.003], [1 - 5] et [1 - 400]. La fonction objectif maximise simultanément le coefficient de détermination et l'inverse de la racine de l'erreur quadratique moyenne. Cette méthode est déjà utilisée par Sergis et Ouellet-Plamondon [290] pour un mortier d'impression 3D. La figure 4.32 illustre les résultats d'entraînement obtenus avec les données issues des expériences essai-erreur et du plan d'expériences pour la prédiction de l'affaissement. La ligne *Best solution found* récapitule les hyperparamètres optimisés par l'algorithme génétique, la fonction d'activation *act\_f* correspondant dans cet exemple à la fonction *relu* avec la forme mathématique suivante :

$$\begin{aligned} f(x) &= \lambda x \text{ si } x \geq 0 \\ f(x) &= \lambda \alpha (\exp x - 1) \text{ si } x < 0 \end{aligned} \quad 4.11$$

```
Date: August 01, 2023, Time: 09:16:16

Results for: Slump_6m

R^2 and RMSE for ALL data: [0.9409069, 13.8972025]

R^2 and RMSE for TEST data: [0.98225856, 7.4799223]
|
TEST data predictions:
|
  x      y
0  26.281828  23.0
1  65.663345  50.0
2  120.986168  111.0
3  110.433746  120.0
4  59.546803  61.0
5  69.792976  73.0
6  70.426956  77.0
7  75.913071  86.0
8  -0.225350  0.0
9  -0.198284  0.0
10 159.467438 150.0
11 -0.315784  0.0
12 -0.293566  0.0
13 136.937820 150.0
14 155.471725 150.0
15 -0.153889  0.0

ANN model summary:

Best solution found:
[{'act_f': 1, 'n_hidden': 5, 'lay_1': 394, 'lay_2': 332, 'lay_3': 221, 'lay_4': 325, 'lay_5': 237, 'lay_6': 379, 'learn_r': 0.0022306408228827093}, array([7.615])]
```

**Figure 4.32** Exemple des performances du réseau de neurones entraîné à partir des résultats de la campagne essai-erreur et DoE (40 mélanges) : Erreurs, prédictions du groupe test et hyperparamètres optimisés

### 4.6.3 CONCLUSION ET SUITE DE L'ÉTUDE

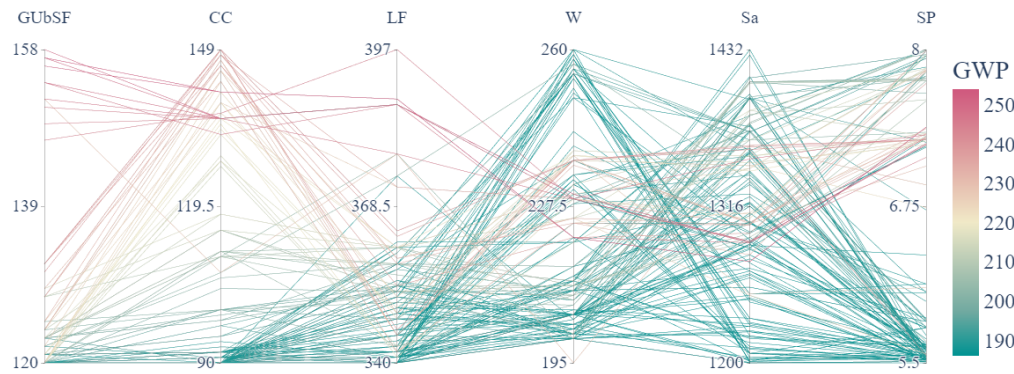
Finalement, nous avons défini des moyens de caractérisation sur des gammes appropriées de seuil d'écoulement dans la section 4.4. Dans la même section, nous avons déterminé des critères d'imprimabilité correspondant à nos tests et identifié une zone de formulation dans laquelle les propriétés physiques sont mesurables tout en démontrant un fort potentiel de réduction du score de changement climatique. Ensuite, nous avons établi dans la section 4.5 un modèle paramétrique capable de quantifier les émissions de GES de mélanges LC3 quaternaires dans le contexte québécois, en analysant les potentiels transferts d'impacts et l'influence de l'approvisionnement en argile calcinée. De plus, nous avons construit dans cette section 4.6 une base de données locale grâce à un plan d'expériences D-optimal autour du mélange de référence déterminé par essai-erreur. Finalement, en ce qui concerne l'entraînement de réseaux de neurones pour la prédiction des propriétés rhéologiques et mécaniques, nous avons identifié une routine d'optimisation mono-

objectif des hyperparamètres afin de maximiser la performance des prédictions. Avec ces outils, nous disposons de toutes les fonctions objectifs nécessaires pour entamer la phase d'optimisation multi-objectifs qui a pour but de minimiser l'impact carbone de mélanges LC3 imprimables. La prochaine section 4.7 détaille donc la phase 4, à savoir les étapes 7 à 10 du tableau 4.3.

## 4.7 PHASE 4 : MINIMISATION DE L'IMPACT CARBONE POUR DES MÉLANGES QUATERNAIRES IMPRIMABLES

Une méthode d'apprentissage actif est choisie pour obtenir des prédictions de meilleure qualité au fur et à mesure que l'étude progresse. Suite à l'application de l'algorithme génétique, trois solutions Pareto-optimales sont sélectionnées pour validation expérimentale. Les résultats physiques obtenus pour ces mélanges sont ensuite réintégrés dans l'ensemble de données d'apprentissage, permettant ainsi une amélioration significative des prédictions dans les zones de formulation précédemment explorées. Ce processus est itérativement répété jusqu'à l'identification d'un mélange satisfaisant. Par la suite, la région de formulation est progressivement élargie, ce qui facilite la détermination d'un optimum. En particulier, l'expansion de cette région est justifiée lorsque les résultats les plus prometteurs de l'algorithme génétique approchent des limites fixées des paramètres, suggérant ainsi que l'espace de recherche pourrait être trop restrictif. Cela correspond aux étapes 7 (définition des bornes des paramètres), 8 (routine d'optimisation MOO), 9 (validation expérimentale) et 10 (répétition des étapes 6 à 10), jusqu'à obtention d'un mélange satisfaisant.

L'identification des solutions non-dominées est réalisée grâce à la librairie Python *pymoo*, qui intègre l'algorithme génétique *NSGA-II*. Un exemple de résultats de solutions suggérées par une itération de la routine d'optimisation MOO est illustré sur la figure 4.33. Cette dernière présente la population de 200 solutions suggérées par l'algorithme génétique après 200 générations de la procédure du tableau 4.9. Chaque ligne représente un mélange et sa couleur reflète son score de changement climatique. Par exemple, sur cette figure, nous observons que les solutions tendent plutôt vers des proportions de GUbSF et de SP faibles. Des interventions manuelles sont nécessaires pour établir les bornes des variables indépendantes ainsi que pour sélectionner les solutions les plus performantes.



**Figure 4.33** Exemple d'un ensemble de solutions suggérés après optimisation MOO (200 individus, 200 générations). La représentation en axes parallèles permet la représentation d'un espace de recherche en 6D, seul l'objectif du changement climatique (GWP) est montré ici

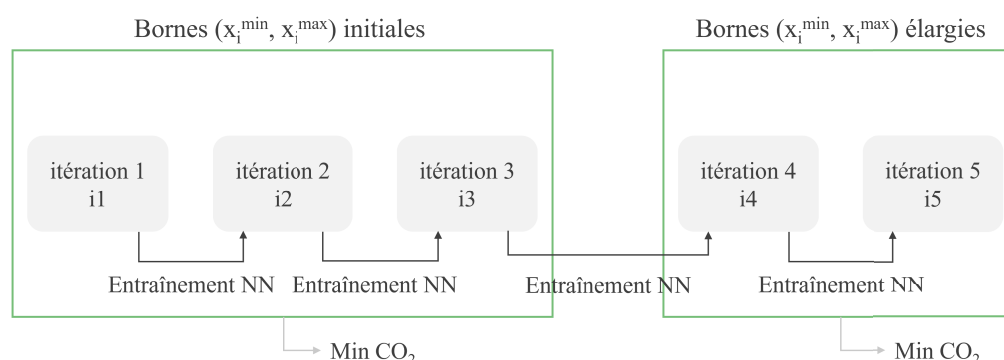
#### 4.7.1 RÉSULTATS : MINIMISATION DE L'IMPACT CARBONE SANS CONSIDÉRATION MÉCANIQUE

Dans cette section, nous présentons les résultats de convergence pour un premier ensemble d'objectifs (tableau 4.20). Si nous nommons  $ChCl$  le résultat de score de changement climatique donné par le modèle ACV de la section 4.5, puis  $NN_{etal}$ ,  $NN_{affais}$ ,  $NN_{athix}$  respectivement les modèles de prédiction de l'étalement, l'affaissement et l'Athix, nous pouvons établir les fonctions objectifs à minimiser  $f_k(X)$ . Finalement, pour la première série d'essais présentée ci-dessous, l'objectif est de diminuer significativement le score de changement climatique d'un mélange imprimable, **sans considération de résistance mécanique pour l'instant**. En effet, nous mettons en évidence dans un premier temps la capacité de cette approche d'optimisation à contrôler quatre objectifs simultanés.

Modèle	Fonction objectif $f_k(X)$	Objectif réel
$ChCl$	$ChCl$	Minimisation du score de changement climatique
$NN_{etal}$	$abs(NN_{etal} - 120)$	Étalement de 120% à 2 min
$NN_{affais}$	$abs(NN_{affais} - 65)$	Affaissement de 65 mm à 6 min
$NN_{athix}$	$abs(NN_{athix} - 3.5)$	Taux de structuration de 3.5 Pa/s dans la première heure

**TABLE 4.20** Modèles d'estimation des réponses, fonctions objectifs de l'algorithme *NSGA-II* et objectifs réels pour la première série d'essais

Pour ce faire, 9 mélanges ont été formés dans les trois premières itérations expérimentales (étapes 6 à 10 du tableau 4.3), nommées i1 à i3. Ensuite, l'espace de formulation a été élargi et 6 mélanges supplémentaires ont été formés dans les itérations i4 et i5. La séquence d'optimisation est représentée sur la figure 4.34 et les bornes des paramètres sont énumérées dans le tableau 4.21.



**Figure 4.34** | Illustration du premier objectif d'optimisation. L'élargissement de l'espace de formulation est représenté par le changement des bornes des paramètres. Les objectifs explicites sont d'atteindre 120% d'étalement, 65 mm d'affaissement, 3.5 Pa/s d'Athix et de minimiser le score de changement climatique

Paramètre	Bornes initiales (kg/m <sup>3</sup> )	Bornes élargies (kg/m <sup>3</sup> )
GUbSF	140-180	120-180
CC	110-150	90-150
LF	340-380	340-400
W	210-250	200-260
Sa	1200-1400	1200-1450
SP	5.5-7.5	5.5-8

**TABLE 4.21** | Bornes des variables indépendantes pour le premier objectif d'optimisation : Itérations i1-i3 et i4-i5

Finalement, les résultats des itérations i1 à i5 sont présentés dans le tableau 4.22. Les 3 mélanges pour chaque itération sont désignés par ix-1, ix-2 et ix-3, avec  $x = 1, \dots, 5$ . Les colonnes pF, pS, pA sont respectivement l'étalement, l'affaissement et l'Athix prédits. Les colonnes mF, mS, mA sont l'étalement, l'affaissement et l'Athix mesurés. Par la suite, les résultats de chaque itération expérimentale sont décrits. A chaque fois, les coefficients de corrélation  $R^2$  pour les prédictions de chaque réseau de neurones sont mentionnés (qualité du modèle sur l'ensemble des données).

Pour la **première itération i1**, les réseaux de neurones (NN) pour l'étalement, l'affaissement et l'Athix sont entraînés à partir d'un jeu de données de 27 mélanges ( $R^2_{\text{étal}} = 0.96$ ,  $R^2_{\text{affais}} = 0.94$ ,  $R^2_{\text{Athix}} = 0.70$ ), combinant les résultats des sections 4.4 et 4.6. Nous constatons que l'algorithme génétique explore des zones de formulation inédites. Or, la capacité de généralisation des NN est limitée par la taille restreinte du jeu de données, ce qui entraîne des écarts significatifs entre les valeurs observées et les prédictions / objectifs d'imprimabilité, malgré une réduction modérée du score de ChCl. Les NN ont tendance à sous-estimer l'étalement et l'affaissement, avec des erreurs moyennes de 23% et 43 mm respectivement pour les trois mélanges. En revanche, l'Athix est légèrement surestimé, avec une erreur moyenne de 0.3 Pa/s. Ces erreurs devraient diminuer au fur et à mesure des itérations, à mesure que la région de formulation optimale est identifiée.

Mix		CC	LF	W	Sa	SP	ChCl	pF	pS	pA	mF	mS	mA
	GUBSF												
		kg/m³					kg CO₂-eq	%	mm	Pa/s	%	mm	Pa/s
i1-1	148	131	348	239	1346	7.27	239	113	66	3.3	148	114	3.4
i1-2	169	112	352	223	1347	6.68	240	116	42	3.5	128	95	3.3
i1-3	171	111	343	240	1352	6.59	243	121	75	3.0	144	102	2.4
i2-1	148	113	366	248	1318	5,67	225	118	64	1,8	136	83	2,9
i2-2	141	111	373	249	1346	6,46	219	110	65	1,2	152	115	2,2
i2-3	142	137	368	248	1329	7,19	241	111	65	3,3	152	125	3,0
i3-1	143	113	344	238	1372	6.88	222	120	65	2,6	148	105	2,5
i3-2	143	127	379	212	1331	7.33	233	115	43	3,7	111	73	4,1
i3-3	140	138	342	249	1298	5.57	236	122	55	3,3	120	64	3,5
i4-1	127	95	367	249	1381	7.24	198	105	68	1,2	152	119	1,8
i4-2	121	132	385	215	1330	7.45	219	101	44	3,7	96	39	4,5
i4-3	126	143	345	237	1314	6.32	231	108	65	3,3	99	41	3,7
i5-1	122	112	365	211	1393	8.07	204	108	47	4,0	87	34	3,2
i5-2	126	120	368	229	1368	7.98	212	127	78	3,6	139	110	3,5
i5-3	126	140	376	232	1324	7.37	226	120	62	3,6	119	66	4,3

**TABLE 4.22** | Résultats de la première optimisation sans considération de résistance mécanique. Les bornes des paramètres sont dans le tableau 4.21, chaque itération inclut 3 mélanges notés ix-1 à ix-3

Pour la **deuxième itération i2**, les NN sont entraînés avec un volume de données de 30 mélanges ( $R^2_{\text{étal}}$ ,  $R^2_{\text{affais}}$ ,  $R^2_{\text{Athix}}$  = 0.96, 0.92, 0.76). Nous avons choisi d'explorer des régions où une réduction plus importante du score de ChCl pouvait être atteinte (jusqu'à 13% par rapport au mélange de référence), en concevant des mélanges avec des proportions de produits réactifs plus faibles, ce qui a conduit à des prédictions d'Athix n'atteignant pas l'objectif de 3.5 Pa/s. Néanmoins, cette sélection est opérée dans le but de fournir aux NN des points de données dans cet espace expérimental, qui représente la zone minimisant le score de ChCl. Comme le montre le tableau 4.22, les erreurs dans cette région encore inexplorée sont importantes, avec des erreurs moyennes de 34%, 43 mm et 0.8 Pa/s respectivement pour l'étalement, l'affaissement et l'Athix. Avec ces NN, ces derniers sont sous-estimés dans les mélanges à faibles proportions d'argile calcinée. En fin de compte, le critère d'Athix n'est pas atteint dans cette itération.

Pour la **troisième itération i3**, les NN sont entraînés avec un jeu de données de 36 mélanges ( $\{R^2_{\text{étal}}, R^2_{\text{affais}}, R^2_{\text{Athix}}\} = \{0.96, 0.85, 0.79\}$ ). Différentes combinaisons de dosages en CC, LF, W, Sa et SP sont explorées. Une amélioration notable des performances de prédiction est observée, avec des erreurs moyennes de 11 %, 26 mm et 0.2 Pa/s respectivement pour l'étalement, l'affaissement et Athix. Le mélange i3-1 confirme la difficulté à atteindre un Athix de 3.5 Pa/s lorsque la teneur en CC est proche de la borne inférieure du tableau 4.21 (110 kg/m<sup>3</sup>). Le mélange i3-2, bien que n'atteignant pas le critère d'étalement de 120%, démontre un Athix conséquent avec une teneur en CC inférieure à 5.8% en poids. À l'inverse, le mélange i2-3 n'atteint que 3.0 Pa/s avec 6.2 % de CC. Cette différence s'explique par la réduction du rapport W/liant (0,313), et plus spécifiquement

du rapport W/CC (1.79) pour i3-2, comparé à i2-3 (0.370 W/liant, 1.93 W/CC). Par ailleurs, le mélange i3-3 satisfait à toutes les exigences d'imprimabilité, avec une réduction de 6 % du score de ChCl. Ce mélange constitue un optimum local, bien qu'il implique un rapport W/liant élevé (0.388) et une teneur en GUbSF proche de la limite inférieure définie pour ce premier cycle d'optimisation.

En tenant compte de ces résultats, la région de conception est élargie dans le but d'améliorer la minimisation du score de ChCl pour ce mélange quaternaire. Une borne inférieure de 120 kg/m<sup>3</sup> de GUbSF est fixée, ce qui permet d'étendre l'espace de recherche tout en garantissant une résistance minimale. Pour la **quatrième itération i4**, les NN sont entraînés avec un ensemble de 39 mélanges ( $\{R^2_{\text{étal}}, R^2_{\text{affais}}, R^2_{\text{Athix}}\} = \{0.95, 0.85, 0.80\}$ ), et les bornes des paramètres sont listées dans le tableau 4.21. Afin d'identifier un espace de recherche pertinent, plusieurs régions de formulation à faible teneur en GUbSF (< 5.3% en masse) sont explorées dans cette itération : une région avec une faible teneur en CC (4.3 m%) et un rapport W/liant élevé (0.407), une autre avec une teneur moyenne en CC (6 wt%) et un rapport W/liant faible (0.323), et enfin une région avec une teneur élevée en CC (6.6 wt%) et un rapport W/liant moyen (0.372). Des erreurs moyennes de 20 %, 26 mm et 0.6 Pa/s sont observées pour l'étalement, l'affaissement et l'Athix, plus élevées que dans l'itération précédente, en raison du changement d'espace de recherche. Finalement, les trois dernières itérations, ainsi que les essais du DoE montrent qu'une certaine proportion de CC est nécessaire pour atteindre critère d'Athix spécifié dans le tableau 4.6. De plus, malgré une augmentation du SP, le mélange i4-2 se situe dans un régime d'écoulement frictionnel (rapport W/liant de 0.323, rapport Sa/pâte de 1.56), tandis que le mélange i4-3 n'obtient pas non plus un étalement suffisant, en raison de sa teneur plus élevée en CC.

Pour la **cinquième itération i5**, les NN sont entraînés avec un jeu de données de 42 mélanges ( $\{R^2_{\text{étal}}, R^2_{\text{affais}}, R^2_{\text{Athix}}\} = \{0.94, 0.92, 0.75\}$ ). Une amélioration des capacités de prédiction est observée par rapport à l'itération précédente, avec des erreurs moyennes de 11%, 16 mm et 0.6 Pa/s respectivement pour l'étalement, l'affaissement et l'Athix. Le mélange i5-1 se rapproche des bornes inférieure et supérieure pour l'eau et le SP respectivement. Dans ce cas, l'étalement, l'affaissement et l'Athix sont surestimés, ce qui conduit à un mélange trop sec. À l'inverse, le mélange i5-2 présente un affaissement élevé (110 mm). Enfin, le mélange i5-3 satisfait aux critères d'imprimabilité, avec une réduction de 10% du score ChCl par rapport au mélange de référence. Dans ce dernier cas, l'Athix dépasse largement l'objectif fixé, ce qui améliore la constructibilité mais induit un score de changement climatique non-optimal. Un mélange avec une teneur en CC plus faible pourrait donc constituer un optimum local. Néanmoins, l'objectif de réduire significativement les émissions de GES sans compromettre l'imprimabilité du système quaternaire est atteint.

Afin de fournir un outil de conception de mélange holistique, un critère lié à l'application, ici la résistance en compression à 28 jours, est ajouté comme objectif. La section suivante présente donc les résultats de la minimisation du score de ChCl pour un mélange imprimable possédant une résistance de 40 MPa.

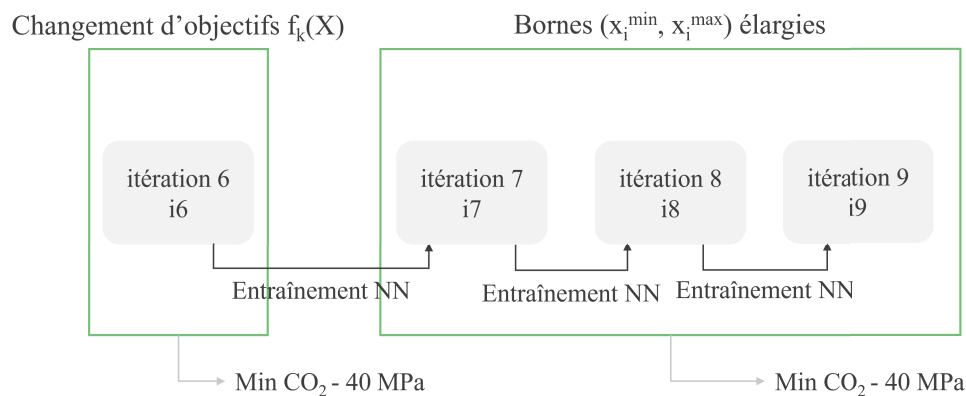


#### 4.7.2 RÉSULTATS : MINIMISATION DE L'IMPACT CARBONE POUR UN MÉLANGE DE 40 MPA

Pour justifier une réduction significative du score de ChCl, il est essentiel de prendre en compte la résistance en compression. Le deuxième cycle d'optimisation intègre donc une fonction objectif qui consiste simplement en un NN prédisant la résistance en compression à 28 jours. De manière similaire à la section précédente, nous présentons d'abord l'ensemble d'objectifs mis à jour dans le tableau 4.23, puis l'illustration de la séquence d'optimisation réalisée sur la figure 4.35, et enfin les bornes de l'algorithme génétique sont explicités dans le tableau 4.24.

Modèle	Fonction objectif $f_k(X)$ à minimiser	Objectif réel
$ChCl$	$ChCl$	Minimisation du score de changement climatique
$NN_{etal}$	$abs(NN_{etal} - 120)$	Étalement de 120% à 2 min
$NN_{affais}$	$abs(NN_{affais} - 65)$	Affaissement de 65 mm à 6 min
$NN_{athix}$	$abs(NN_{athix} - 3.5)$	Taux de structuration de 3.5 Pa/s dans la première heure
$NN_{resis}$	$abs(NN_{resis} - 40)$	Résistance en compression à 28 jours de 40 MPa

**TABLE 4.23** | Modèles d'estimation des réponses, fonctions objectifs de l'algorithme *NSGA-II* et objectifs réels pour la deuxième série d'essais



**Figure 4.35** | Illustration du deuxième objectif d'optimisation. L'élargissement de l'espace de formulation est représenté par le changement des bornes des paramètres. Les objectifs explicites sont d'atteindre 120% d'étalement, 65 mm d'affaissement, 3.5 Pa/s d'Athix, 40 MPa de résistance et de minimiser le score de changement climatique

Paramètre	Bornes initiales (kg/m <sup>3</sup> )	Bornes élargies (kg/m <sup>3</sup> )
GUBSF	120-180	120-220
CC	90-150	90-170
LF	340-400	320-420
W	200-260	180-250
Sa	1200-1450	1200-1450
SP	5.5-8	5.5-10

**TABLE 4.24** Bornes des variables indépendantes pour le deuxième objectif d'optimisation : Itérations i6 et i7-i9

Avec cette configuration, le tableau 4.25 présente les résultats des mélanges suggérés, les trois mélanges pour chaque itération étant désignés par ix-1, ix-2 et ix-3, où x = 6, ..., 9. Les propriétés prédites et mesurées de ces solutions Pareto-optimales incluent désormais un critère de résistance (pR prédit et mR mesuré).

Mix	GUBSF	CC	LF	W	Sa	SP	ChCl	pF	pS	pA	pR	mF	mS	mA	mR
	kg/m <sup>3</sup>						kg CO <sub>2</sub> - eq	%	mm	Pa/s	MPa	%	mm	Pa/s	MPa
i6-1	180	96	334	212	1395	5.85	242	133	27	2.7	37.9	33	X	X	31.7
i6-2	176	131	331	231	1291	6.86	267	116	85	3.3	37.4	102	37	3.5	34.0
i6-3	173	145	370	218	1279	7.65	276	114	54	3.8	39.9	63	12	4.3	34.5
i7-1	186	134	335	230	1289	7.64	279	113	54	3.5	37.7	122	60	4.1	37.2
i7-2	195	150	321	242	1304	8.84	298	120	61	3.8	38.3	142	120	2.8	38.4
i7-3	199	139	413	234	1233	8.09	283	139	96	1.1	39.2	152	126	3.2	43.5
i8-1	212	145	368	208	1292	8.86	300	123	64	4.1	45.6	116	105	4.0	46.2
i8-2	215	145	362	213	1287	8.67	303	124	61	4.1	46.1	122	112	4.1	46.3
i8-3	194	112	397	210	1304	7.81	261	130	87	3.5	39.9	124	113	3.0	42.1
i9-1	200	123	366	237	1285	7.48	270	116	66	2.7	39.6	126	68	2.7	40.0
i9-2	199	128	360	232	1291	6.86	280	125	55	3.4	40.2	127	70	3.5	40.0
i9-3	205	127	371	227	1278	6.83	286	124	69	3.5	42.1	118	60	3.1	40.2

**TABLE 4.25** Résultats de la deuxième optimisation avec objectif de 40 MPa. Les bornes des paramètres sont dans le tableau 4.24, chaque itération inclut 3 mélanges notés ix-1 à ix-3

Pour la **sixième itération i6**, les bornes des paramètres demeurent identiques à celles des itérations i4 et i5, et les NN sont entraînés avec un ensemble de 45 mélanges ( $\{R^2_{\text{étal}}, R^2_{\text{affais}}, R^2_{\text{Athix}}, R^2_{\text{résis}}\} = \{0.97, 0.90, 0.75, 0.73\}$ ). Les résultats indiquent une résistance insuffisante par rapport à l'objectif de 40 MPa et une surestimation des prédictions. De plus, des erreurs moyennes de 55%, 39 mm, 1.1 Pa/s et 5.0 MPa sont observées pour ces mélanges, respectivement pour l'étalement, l'affaissement, l'Athix et la résistance en compression. Ces écarts significatifs sont attribués à l'introduction du nouvel objectif. En effet, l'algorithme propose des solutions avec une teneur en GUBSF plus élevée, ce qui entraîne des régions de formulation sous-représentées dans le jeu de données d'apprentissage. Dans l'ensemble, il est clair qu'il est nécessaire d'élargir la région de conception pour obtenir des résistances plus importantes. Ainsi, la borne supérieure du GUBSF

est fixée à 220 kg/m<sup>3</sup> pour les itérations suivantes.

Les NN sont entraînés avec un ensemble de 48 mélanges lors de la **septième itération i7** ( $\{R^2_{\text{flux}}, R^2_{\text{slump}}, R^2_{\text{Athix}}, R^2_{\text{résistance}}\} = \{0.90, 0.90, 0.78, 0.77\}$ ). Cette itération examine à nouveau trois gammes de rapports W/liant (0.339, 0.351 et 0.300 pour les mélanges i7-1, i7-2 et i7-3 respectivement), avec une augmentation considérable du volume de pâte pour le mélange i7-3. Des erreurs moyennes de 15%, 32 mm, 1.2 Pa/s et 1.6 MPa sont observées pour l'étalement, l'affaissement, l'Athix et la résistance, ce qui est globalement inférieur à l'itération précédente. Pour le mélange i7-1, les NN parviennent à capturer correctement les interactions entre les variables, bien que le critère de résistance ne soit pas atteint pour l'application souhaitée. En revanche, les NN pour les mélanges i7-2 et i7-3 surestiment les propriétés d'écoulement.

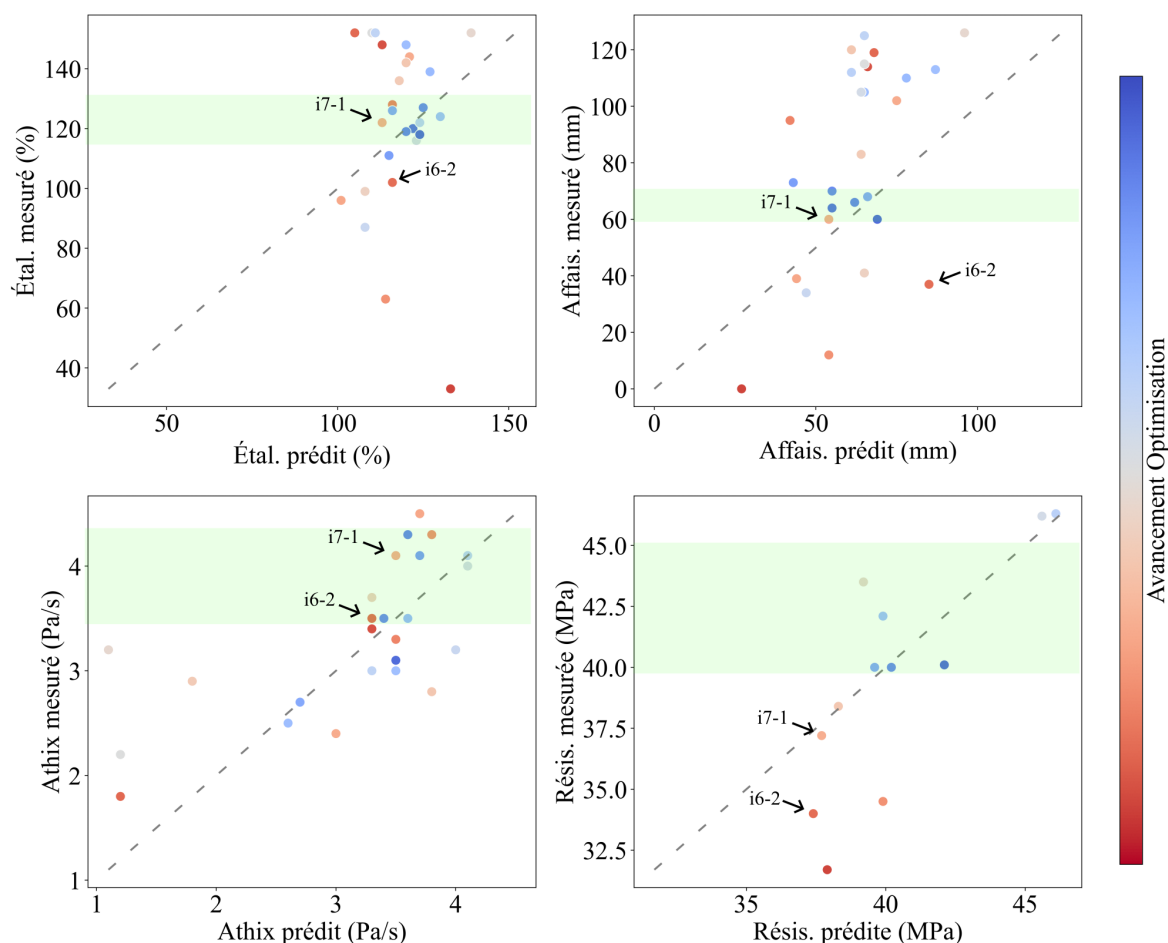
Concernant la **huitième itération i8**, les NN sont entraînés avec un jeu de données de 51 mélanges ( $\{R^2_{\text{étal}}, R^2_{\text{affais}}, R^2_{\text{Athix}}, R^2_{\text{résis}}\} = \{0.91, 0.82, 0.65, 0.78\}$ ), et des rapports W/liant plus faibles sont examinés. Les erreurs moyennes pour les quatre procédures expérimentales sont de 5%, 39 mm, 0.2 Pa/s et 1.0 MPa, ce qui indique qu'il est difficile de prédire les résultats d'affaissement dans cet espace de formulation. Dans l'ensemble, cette itération révèle qu'il est complexe de découpler les résultats d'étalement et d'affaissement dans ces régions de faible rapport W/liant (0.275 à 0.286), où des teneurs en SP plus élevées sont nécessaires.

Enfin, la **neuvième itération i9** est réalisée avec un ensemble de 54 mesures ( $\{R^2_{\text{étal}}, R^2_{\text{affais}}, R^2_{\text{Athix}}, R^2_{\text{résis}}\} = \{0.84, 0.86, 0.88, 0.71\}$ ). Les trois mélanges proposés affichent des erreurs moyennes de 6%, 8 mm, 0.2 Pa/s et 0.9 MPa entre les prédictions et les mesures expérimentales. Les prédictions sont précises et démontrent la capacité des NN à s'adapter aux résultats antérieurs, permettant à l'algorithme *NSGA-II* de découpler les propriétés d'étalement et d'affaissement en proposant des solutions avec un rapport W/SP plus élevé. En particulier, le mélange i9-2 satisfait à tous les critères fixés (tableau 4.23) tout en maintenant le score de ChCl en dessous de 280 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>. Étant donné que les proportions proposées ne se rapprochent d'aucune borne de paramètre, il n'est pas nécessaire d'élargir davantage l'espace de recherche.

#### 4.7.3 ANALYSE DES RÉSULTATS : QUALITÉ DES PRÉDICTIONS ET CONVERGENCE

La figure 4.36 illustre les valeurs mesurées par rapport aux prédictions des NN pour l'étalement, l'affaissement, l'Athix et la résistance. Les couleurs indiquent la progression au cours des itérations, les points rouges signalant le début d'un cycle (changement d'objectifs ou d'espace de recherche) et les points bleus marquant la fin d'une séquence (i3, i5 ou i9). Dans l'ensemble, ces figures révèlent que les prédictions sont relativement imprécises, ce qui est attendu pour de petits jeux de données d'apprentissage. Néanmoins, à mesure que le processus itératif avance, les points bleus tendent vers les zones vertes représentant les objectifs physiques. En revanche, lorsqu'un point rouge affiche un résultat favorable pour un test rhéologique, il est souvent associé à des résultats inadéquats pour d'autres objectifs. Cela est illustré par le mélange i6-2, qui présente un Athix

approprié mais un étalement, un affaissement et une résistance inappropriée. De même, le mélange i7-1 démontre des valeurs satisfaisantes pour l'étalement, l'affaissement et l'Athix, mais une résistance insuffisante. Malgré tout, cette approche génère des mélanges imprimables et répond à notre objectif de construire un outil de conception de mélanges, sans pour autant développer des modèles prédictifs généralisés. On le rappelle, cette dernière considération, qui est souvent le but des modèles d'apprentissage machine étudiés dans la littérature scientifique, nécessiterait un grand volume de données homogènes représentatif de tout l'espace de recherche, ce qui n'est pas disponible pour les LC3 (ou systèmes quaternaires) appliqués à l'impression 3D.



**Figure 4.36** | Résultats mesurés vs prédits pour les itérations i1 à i9 : les couleurs (du rouge au bleu) représentent l'avancement des itérations pour un espace de recherche et un ensemble d'objectifs donnés, les zones vertes représentent les objectifs physiques pour l'imprimabilité (tableau 4.6). Sur le graphique en bas à droite, la zone verte représente l'objectif de résistance de 40 MPa fixé pour les itérations i6 à i9

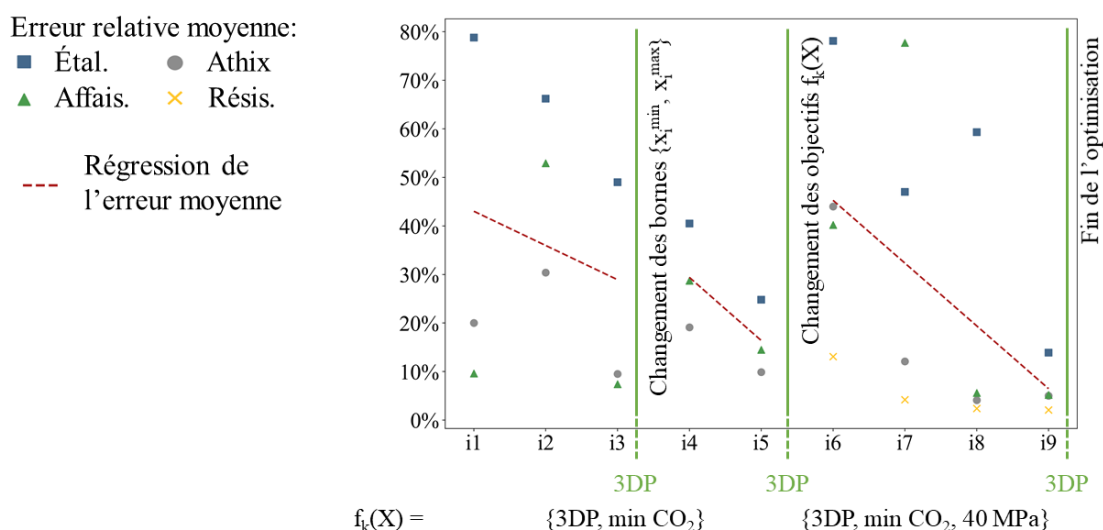
Au total, nous avons réalisé 9 itérations expérimentales, avec 3 mélanges par itération. Afin de visualiser l'évolution de la qualité des mélanges au fil des itérations, le tableau 4.26 présente l'erreur relative moyenne des 3 mélanges de chaque itération par rapport aux prédictions des NN, et par rapport aux objectifs physiques. Les colonnes *Étal-pred*, *Affais-pred*, *Athix-pred* et *Résis-pred* sont normalisées en fonction des valeurs prédites par les NN. Les erreurs par rapport aux objectifs (*Étal-obj*, *Affais-obj*, *Athix-obj* et *Résis-obj*) sont normalisées par rapport aux critères du tableau 4.23 (120%, 65 mm, 3.5 Pa/s, 40 MPa). Les erreurs moyennes par rapport aux prédictions des NN

(*moy-pred*) et aux objectifs physiques (*Moy-obj*) sont également reportées.

La figure 4.37 illustre les erreurs relatives moyennes (*Étal-pred*, *Affais-pred*, *Athix-pred*, *Résis-pred*) entre les prédictions et les mesures pour chaque itération, ainsi que les régressions linéaires des erreurs globales (*Moy-pred*).

Itération	Étal-pred	Affais-pred	Athix-pred	Résis-pred	Moy-pred	Étal-obj	Affais-obj	Athix-obj	Résis-obj	Average-obj
i1	20	79	10	7	36	0	59	13		24
i2	30	66	53	27	50	0	66	23		30
i3	10	49	7	15	22	3	25	10		12
i4	19	40	29	43	29	13	53	16		27
i5	10	25	15	25	16	9	39	4		17
i6	44	78	40	13	44	45	75	0	17	34
i7	12	47	78	4	35	0	59	10	4	18
i8	4	59	6	2	18	1	69	5	0	19
i9	5	14	5	2	7	1	0	11	0	3

**TABLE 4.26 | Erreurs moyennes relatives agrégées par itération** en % des 3 mélanges comparé aux prédictions (pred) et aux objectifs physiques (obj) pour l'étalement (Étal), l'affaissement (affais), l'Athix et la résistance en compression (Résis). Moy-pred et Moy-obj sont les moyennes pour tous les tests par itération



**Figure 4.37 | Erreurs relatives moyennes des prédictions par itération :** les points représentent l'erreur moyenne des 3 mélanges validés expérimentalement. Les tirets rouges correspondent aux régressions linéaires des erreurs moyennes sur l'ensemble des tests. Les divisions en vert indiquent le changement dans l'espace de recherche ou dans l'ensemble d'objectifs

Sur la figure 4.37, comme attendu, les changements d'espace de recherche (i4) ou d'objectifs (i6) entraînent une augmentation marquée de l'erreur, car l'algorithme génétique explore des zones de formulation inédites. Cependant, la ligne rouge représentant l'erreur moyenne sur l'ensemble des tests démontre une réduction rapide de l'erreur. Bien que les erreurs individuelles

puissent sembler élevées, notamment pour les essais d'affaissement, le résultat principal est la réduction de l'erreur globale pour un nombre important d'objectifs contradictoires.

À mesure que l'optimisation progresse, l'ajout de données pour l'entraînement contribue logiquement à une réduction des erreurs de prédiction. Cette étude montre que cette approche méthodologique permet une convergence rapide vers une erreur relative moyenne de moins de 10%, et de manière plus cruciale, vers la satisfaction de plusieurs objectifs contradictoires pour un mortier d'impression 3D. Les profils d'erreur observés dans les itérations i1-i3, i4-i5, et i6-i9 montrent que les NN peuvent, en l'espace de quatre à cinq itérations, s'adapter à un nouvel espace de recherche et identifier une région de formulation propice à la production d'un matériau imprimable.

## 4.8 DISCUSSIONS

### 4.8.1 ENTRAÎNEMENT DES NN

En ce qui concerne les hyperparamètres, leur efficacité varie selon le test. La fonction d'activation *selu* s'avère la plus performante pour prédire les résultats d'étalement et d'affaissement, tandis que les fonctions *tanh* et *softsign* se distinguent alternativement pour l'Athix. Le nombre optimal de couches dans les NN est généralement compris entre 4 et 5, et le taux d'apprentissage fluctue de manière significative dans les limites fixées. En termes de performance, les coefficients de corrélation moyens des NN sur l'ensemble des itérations sont de 0.93 pour l'étalement, 0.88 pour l'affaissement, et 0.76 pour l'Athix. À partir de la sixième itération, avec l'intégration de la résistance en compression, le coefficient de corrélation moyen est de 0.75.

### 4.8.2 RÉDUCTION DE LA CHARGE EXPÉRIMENTALE

Cette méthodologie permet de prédire efficacement trois propriétés rhéologiques pour un mélange à six paramètres dans un espace de recherche local. Comparée à un plan d'expériences classique à six facteurs et trois niveaux, qui exigerait 729 mélanges pour un plan factoriel complet ou 243 pour un plan semi-factoriel, cette approche permet d'obtenir des tendances fiables et des résultats imprimables avec seulement 36 à 54 mélanges. Cela se révèle particulièrement pertinent dans le cadre de l'impression 3D, où le découplage des propriétés d'étalement (élevé) et d'affaissement (faible) peut rendre contre-intuitive une approche classique de cheminement essai-erreur. En intégrant également le taux de structuration et la résistance en compression, les solutions générées par l'algorithme génétique simplifient significativement le processus de formulation. Finalement, l'objectif principal de cette démarche n'est pas de développer des modèles prédictifs généralisés pour tous les mortiers d'impression 3D, mais plutôt de guider rapidement l'utilisateur vers une zone de formulation dans laquelle les prédictions sont précises, facilitant ainsi la recherche de matériaux adaptés à l'impression 3D.

### 4.8.3 MINIMISATION DU SCORE DE CHANGEMENT CLIMATIQUE

Pour les itérations i1 à i5, l'optimalité est définie par la minimisation du score de ChCl pour un matériau qui respecte les critères d'imprimabilité établis. Analysons les résultats obtenus dans cette séquence, c'est-à-dire les mélanges i3-3 (236 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>) et i5-3 (226 kg kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>). Les scores de ChCl minimaux correspondant aux bornes du tableau 4.21 sont respectivement de 214 et 186 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>, mais les mélanges associés à ces minima ne sont pas imprimables. De plus, toutes les données expérimentales indiquent qu'un minimum de 120 kg/m<sup>3</sup> (avec une moyenne de 133 kg/m<sup>3</sup>) d'argile calcinée est nécessaire pour obtenir simultanément un étalement de 110% et un Athix de 3.5 Pa/s. Avec cette considération, les scores minimaux pour la première séquence d'optimisation atteignent respectivement 221 et 206 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>. Ainsi, les mélanges i3-3 et i5-3 peuvent être considérés comme proches des optima locaux, en tenant compte des contraintes imposées par les rapports sable/pâte qui permettent une ouvrabilité adéquate.

Concernant le mélange i9-2 (imprimable, 40 MPa), plusieurs éléments indiquent qu'il peut être considéré comme optimal. Les valeurs d'Athix et de résistance pour ce mélange sont respectivement de 3.5 Pa/s et 40 MPa, répondant ainsi de manière très précises aux critères fixés. Cela implique qu'il serait difficile de réduire les volumes de GUBSF et d'argile calcinée sans réduire fortement le rapport eau/liant. Cependant, l'itération i8 met en évidence la complexité de découplage des propriétés d'étalement et d'affaissement, notamment avec des rapports eau/liant (et liquide/solide) plus faibles. De plus, le mélange i9-1, qui contient une proportion de SP plus élevée que i9-2 (0.34 contre 0.31% en poids), affiche une faible valeur d'Athix (2.7 Pa/s). Ainsi, étant donné que les teneurs en GUBSF et en CC constituent les principaux contributeurs pour le score de changement climatique (section 4.5), ce dernier est considéré comme étant minimisé dans cette gamme de résistance en compression.

### 4.8.4 COMPARAISON AVEC LA LITTÉRATURE

Si l'on reprend la revue de littérature effectuée dans la section 4.5.6 pour les mortiers d'impression 3D contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire en proportions conséquentes, nous pouvons comparer les mélanges résultants de notre optimisation en termes d'éco-efficacité (kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa). Le tableau 4.27 recense les mêmes études en calculant les scores d'éco-efficacité et met en perspective les résultats de cette étude.

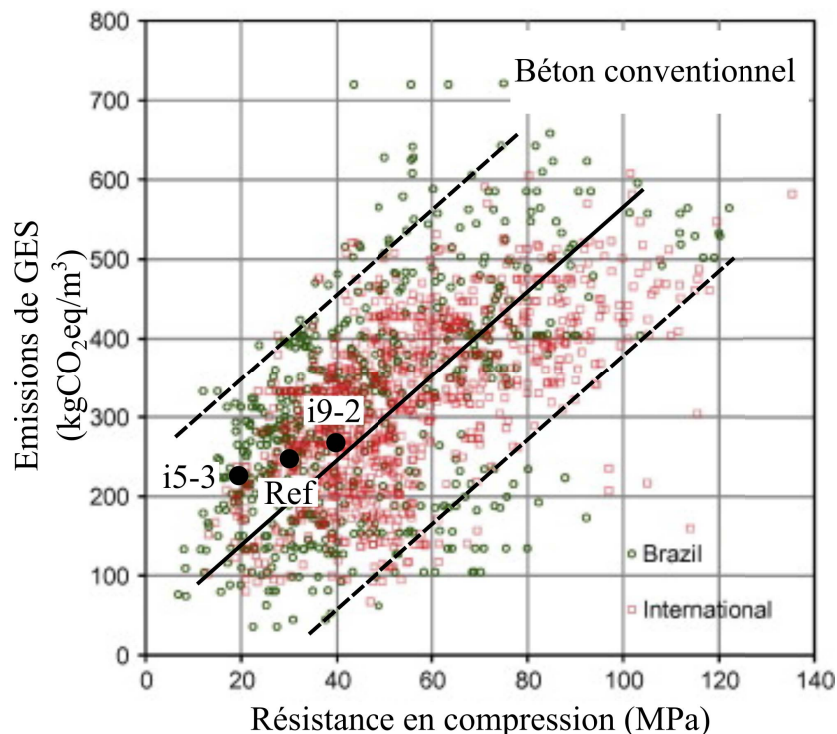
Nous savons depuis les études de Damineli et al. [76], puis Scrivener et al. [283] qu'il est plus aisé de maximiser le score d'éco-efficacité dans les gammes de résistances les plus hautes. Cela est d'autant plus le cas lorsque des contraintes rhéologiques importantes doivent être satisfaites à l'état frais. Ainsi, sur la figure 4.38, adaptée d'une étude d'envergure de Damineli et al. [76] menée sur des bétons conventionnels, nous voyons que les mélanges de cette étude se situent généralement dans la moyenne en terme de rapport émissions de GES / résistance en compression. Nous pouvons conclure que les mélanges déterminés via l'approche proposée rivalisent avec les bétons conventionnels, alors même que ces derniers présentent une mise en place simplifiée. Cette com-



Mélange	Composition	Résistance en compression à 28 jours (MPa)	Score de ChCl calculé dans le contexte CA-QC (kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup> )	Éco-efficacité (kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup> /MPa)
Ibrahim et al. [136]	LC3	30	534	17.8
Bhattacharjee et al. [31]	LC3	35	364	10.4
Long et al. [186]	LC3 + SF	37	366	9.9
Chen et al. [54]	LC3	40	554	13.85
i5-3	LC3 + SF	20	226	11.3
Ref	LC3 + SF	31	251	8.1
i9-2	LC3 + SF	40	280	7.0

**TABLE 4.27** | Comparaison des scores d'éco-efficacités de nos mélanges avec la littérature : Les scores calculés pour les mélanges issus de la littérature excluent les adjuvants autres que les superplastifiants

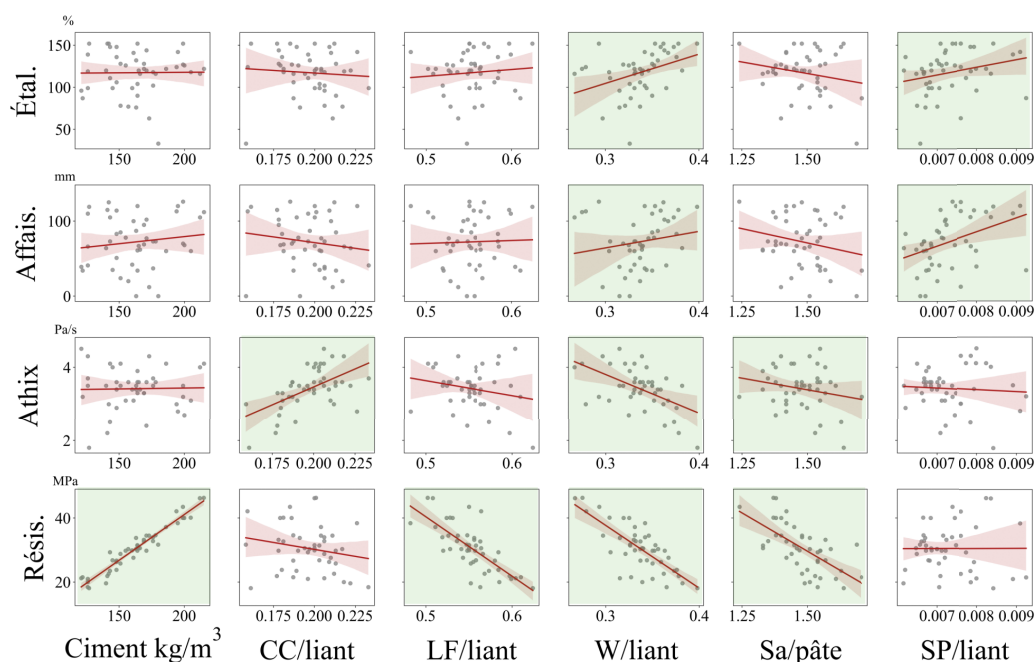
paraison est à prendre avec précaution car elle considère deux unités fonctionnelles distinctes. Néanmoins, l'argument offert par l'impression 3D de réduction de la quantité de matière peut dans notre cas être associé à un matériau présentant un impact carbone similaire, voire plus faible que du béton conventionnel. Bien sûr, l'approche d'optimisation pourrait être également appliquée à des bétons conventionnels afin de maximiser leur éco-efficacité tout en respectant différents critères de mise en œuvre ou de durabilité.



**Figure 4.38** | Intensité carbone de bétons conventionnels issus de données brésiliennes et internationales en fonction de la résistance en compression (adapté de [76])

#### 4.8.5 INTERACTIONS DES VARIABLES INDÉPENDANTES

Dans cette section, nous mettons en évidence les principaux facteurs qui influencent les réponses de nos mortiers quaternaires. La figure 4.39 illustre les effets des différents paramètres (teneur en ciment GUbSF, ratio CC/liant, ratio LF/liant, ratio W/liant, ratio Sa/pâte, ratio SP/liant) sur l'étalement, l'affaissement, l'Athix et la résistance en compression. Le liant est constitué de GUbSF, CC et LF. La pâte comprend le liant, l'eau, et le superplastifiant. La courbe rouge montre la régression linéaire de l'ensemble des données collectées, avec une zone rouge représentant l'intervalle de confiance à 95%. Par ailleurs, les graphiques en vert mettent en avant les interactions statistiquement significatives.



**Figure 4.39** Effets de la teneur en GUbSF ( $\text{kg/m}^3$ ) ainsi que des ratios CC/liant, LF/liant, W/liant, Sa/pâte et SP/liant sur l'étalement (%), l'affaissement (mm), l'Athix (Pa/s) et la résistance (MPa) pour l'ensemble des données collectées : Les courbes rouges indiquent les régressions linéaires pour chaque graphique, accompagnées d'un intervalle de confiance de 95% (zone en rouge). Les sous-figures en vert mettent en évidence les contributions statistiquement significatives ( $p\text{-value} < 0.05$ )

Pour identifier les contributions significatives, une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée à partir de simples modèles de régression multilinéaire. L'effet d'une variable indépendante sur une réponse est considéré comme statistiquement significatif lorsque la  $p\text{-value}$  est inférieure à 0.05. En tenant compte de ces critères, les résultats montrent que l'étalement et l'affaissement sont principalement influencés par les rapports W/liant et SP/liant. En revanche, l'Athix est majoritairement impacté par les rapports W/liant et CC/liant, avec une contribution moindre du rapport Sa/pâte. Pour ce qui est de la résistance, la teneur en GUbSF s'avère être le facteur le plus déterminant, comme attendu, avec un impact significatif également du rapport W/liant, ou plutôt W/GUbSF. De plus, étant donné qu'il y a une conservation de la densité pour tous les mélanges, les rapports LF/liant et Sa/pâte se révèlent être significatifs en raison de la répercussion automatique

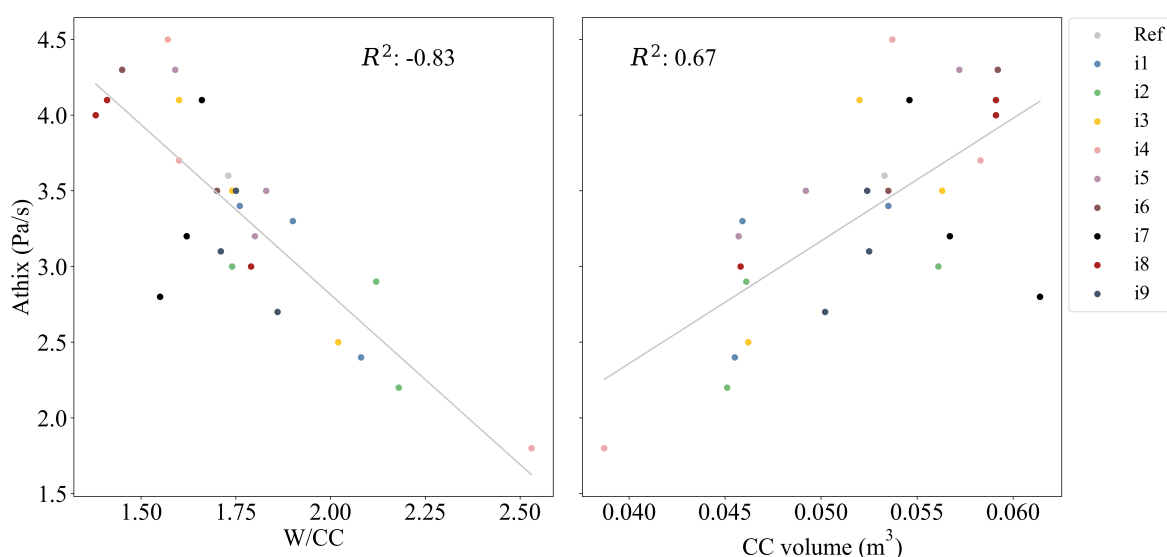
sur la teneur en ciment et le volume de pâte.

Dans cette étude, aucun composant du mortier n'est fixe, ce qui élargit l'espace de formulation pour identifier les optima. En conséquence, la réponse physique de chaque mélange est influencée par l'ensemble des paramètres simultanément. Cela rend l'évaluation conjointe des valeurs d'étalement, d'affaissement et d'Athix parfois contre-intuitive. Par exemple, en observant les variations du rapport W/CC et du volume de CC entre les mélanges DoE-1 et DoE-2 ainsi que DoE-7 et DoE-8 (tableau 4.19), bien que les dosages suivent une même tendance, elles entraînent respectivement une augmentation et une diminution de l'Athix. Ce résultat inattendu s'explique par un ratio W/CC absolu plus élevé dans le mélange DoE-8. Ces mélanges appartiennent en effet à des espaces de formulation différents, où les variations des paramètres d'entrée peuvent provoquer des réponses divergentes. Un autre exemple est le mélange DoE-10, qui montre une tendance différente : l'Athix ne diminue pas lorsque l'étalement et l'affaissement augmentent. Si l'on compare avec le mélange DoE-3, qui présente un rapport W/CC similaire et une teneur légèrement plus élevée en CC, l'Athix reste stable. Cependant, l'étalement et l'affaissement des deux mélanges diffèrent, indiquant que d'autres variables influencent les résultats du taux de structuration.

De même, les résultats d'étalement et d'affaissement en fonction des proportions de SP peuvent sembler imprévisibles. Par exemple, le mélange i5-1 présente un faible affaissement (34 mm) malgré une proportion élevée de SP (0.37% en poids). Cependant, le rapport liquide/solide (L/S) est parmi les plus bas de tous les mélanges. Il est bien établi que l'effet de la teneur en eau sur l'ouvrabilité n'est pas linéaire. Au-delà d'une certaine valeur du ratio L/S (et de volume de liant), la pâte enrobe suffisamment les agrégats, ce qui favorise un régime d'écoulement hydrodynamique plutôt que granulaire frictionnel. Si l'on examine les valeurs d'affaissement avec de faibles ratios L/S dans les mélanges i8-1, i8-2 et i8-3, elles sont supérieures à celles de i5-1 (respectivement 116, 122 et 124 mm). Cela s'explique par un volume de pâte beaucoup plus important ( $\approx 258$  contre  $218 \text{ cm}^3$ ) dans la région de formulation explorée lors de l'itération 8. Ces exemples soulignent la complexité des interactions en jeu pour notre système de mortier quaternaire d'impression 3D, ce qui justifie l'application de cette méthodologie d'optimisation basée sur un apprentissage actif.

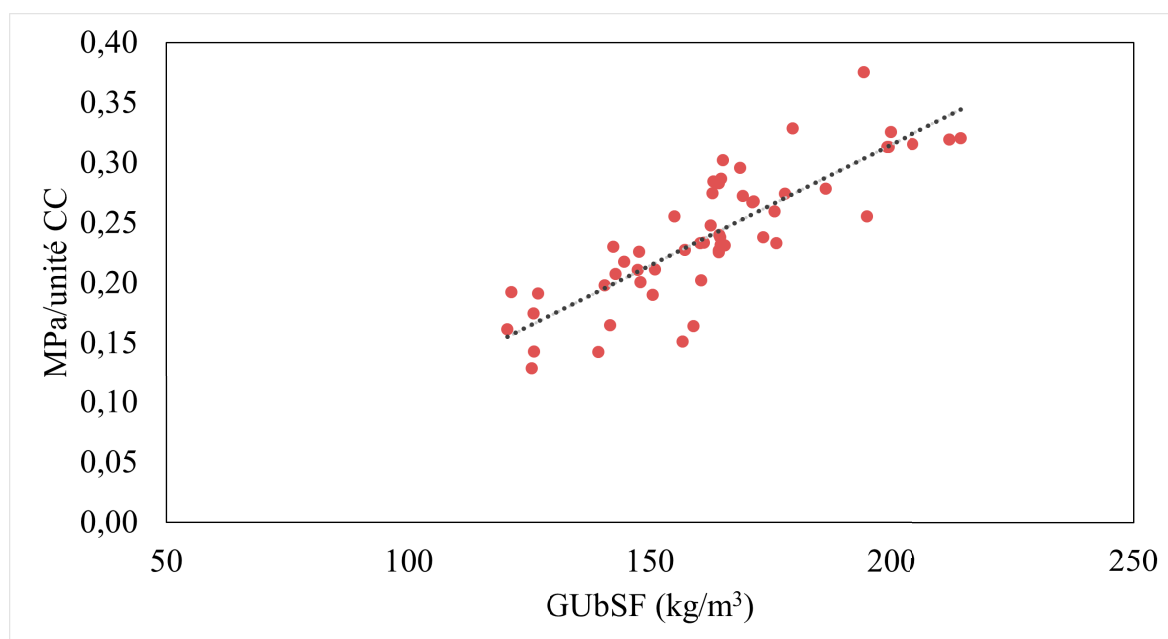
#### 4.8.6 RÔLE SPÉCIFIQUE DE L'ARGILE CALCINÉE

Les taux de structuration obtenus dans cette étude confirment le potentiel des matériaux contenant une combinaison d'argile calcinée et de filler calcaire pour l'impression 3D 1K. Cette section met en lumière l'influence spécifique de l'argile calcinée sur les propriétés physiques des mélanges, le CC étant l'élément distinctif des matériaux LC3. La figure 4.40 présente l'ensemble des résultats expérimentaux relatifs à l'Athix en fonction du rapport W/CC à gauche, et du volume d'argile calcinée à droite. Bien que ce dernier semble avoir un effet sur la valeur du taux de structuration, celle-ci est davantage déterminée par le rapport W/liant, et plus précisément par le rapport W/CC.



**Figure 4.40** | Taux de structuration Athix en fonction du rapport eau/argile calcinée (à gauche) et du volume d'argile calcinée (à droite) pour tous les résultats expérimentaux

De façon contre-intuitive, la proportion de CC ne constitue pas un facteur déterminant pour la résistance en compression ( $R^2 = 0.34$ ), surtout en comparaison avec le volume de GUbSF ( $R^2 = 0.94$ ). Cela pourrait s'expliquer par la faible teneur en clinker, qui entraîne une limitation de portlandite disponible [157], empêchant ainsi la formation complète des produits d'hydratation C-(A)-S-H. Ainsi, la teneur en GUbSF influence clairement la résistance apportée par la pouzzolanité de l'argile calcinée. La figure 4.41 illustre la résistance en compression (MPa) fournie par unité de volume de CC en fonction de la teneur en GUbSF. Elle démontre que la contribution de l'argile calcinée à la résistance est liée à la proportion de clinker. Par ailleurs, la réduction de l'hydratation de l'alite dans un système sous-sulfaté, comme nos mélanges à faible teneur en clinker, limite le développement de la résistance, surtout en présence accrue d'aluminium [197]. Un ajustement en sulfate par ajout de gypse ou d'anhydrite améliore à la fois la vitesse de prise (après la période dormante) et la résistance finale [39, 359, 361]. Cependant, cela impacterait la structuration rapide requise pour l'impression 3D pour un système de malaxage continu. Ce paramètre pourrait être intégré dans le processus d'optimisation afin de trouver un bon équilibre des sulfates tout en conservant la vitesse de structuration souhaitée.



**Figure 4.41** | Résistance (MPa) fournie par l'hydratation de l'argile calcinée en fonction de la teneur en GUbSF

#### 4.8.7 LIMITATIONS DE L'APPROCHE

Dans cette étude, les mélanges formés sont sélectionnés par l'utilisateur à chaque itération. Ces solutions représentent des régions de formulation jugées intéressantes au vu des résultats de prédictions des NN, ainsi que de l'expérience de l'utilisateur. Au fur et à mesure que l'étude progresse, la sélection des solutions est orientée vers la région de formulation optimale. Bien que la sélection des solutions Pareto-optimales à valider expérimentalement reste une responsabilité de l'utilisateur, le choix des solutions non-dominées est considérablement facilité par rapport à une progression essai-erreur. Ce processus pourrait être amélioré en utilisant la technique TOPSIS (*Technique for Order of Preference by Similarity to Ideal Solution*) [323] ou en attribuant des poids et en sélectionnant automatiquement la meilleure solution globale ainsi que les deux solutions les plus performantes pour une partie des objectifs.

Sur la figure 4.37, les erreurs moyennes sont significatives. Dans ce cas de figure, nous avons choisi de clore chaque cycle d'optimisation dans un espace de recherche défini dès qu'un mélange satisfaisait tous les objectifs physiques fixés au préalable. Si le premier cycle d'optimisation (i1-i5) avaient été prolongé, nous estimons que l'erreur globale sur la figure 4.37 aurait pu être réduite à moins de 10% en l'espace d'une ou deux itérations supplémentaires, comme observé pour le deuxième cycle d'optimisation (section 4.7.2). Comme mentionné précédemment, l'objectif principal n'est pas de proposer un outil prédictif généralisé, mais plutôt une stratégie d'optimisation pour la conception de mélanges complexes, comportant plus de trois variables indépendantes et plusieurs objectifs de sortie.

En ce qui concerne le choix des algorithmes d'apprentissage machine, les réseaux de neurones dominent la science des matériaux depuis 1992 et sont largement utilisés pour les tâches de classi-

fication [176]. Toutefois, les algorithmes de forêt aléatoire pourraient être plus précis pour les données discrètes [349]. Pour les algorithmes stochastiques appliqués aux problèmes multi-objectifs complexes, la principale différence réside dans les opérateurs de sélection. Le *NSGA-II* reste l'option la plus couramment employée [244], mais d'autres méta-heuristiques, telles que l'optimisation par essaim particulaire multi-objectifs, l'algorithme évolutif Pareto à force, ou encore la stratégie d'évolution archivée de Pareto, pourraient être testées afin de faciliter la sélection parfois complexe des mélanges suggérés.

## 4.9 CONCLUSION ET PERSPECTIVES

Avec l'émergence de techniques de construction de plus en plus sophistiquées, la formulation de matériaux adaptés devient également plus complexe. Les exigences en matière de rhéologie et de performance mécanique sont souvent priorisées, et les études utilisant des méthodes traditionnelles de conception de mélanges tendent à négliger les impacts environnementaux. La présente étude démontre l'efficacité de la combinaison de l'optimisation stochastique multi-objectifs, de l'ACV paramétrique et des réseaux de neurones artificiels pour minimiser l'impact environnemental de composites quaternaires comportant du LC3 pour l'impression 3D. Comparée aux approches classiques, cette méthode permet une convergence rapide vers une zone de formulation à 6 dimensions optimale, produisant des mélanges imprimables en seulement 3 à 5 itérations expérimentales (soit 9 à 15 mélanges). En tenant compte du grand nombre de variables indépendantes et des objectifs contradictoires, nous estimons que cette stratégie réduit significativement la charge de travail et la consommation de ressources. Finalement, nous proposons une méthodologie reproductible compatible avec l'utilisation de matières premières locales et l'application de tests de caractérisation personnalisés.

Le mélange de référence imprimable et avec une résistance en compression de 30 MPa à 28 jours 6.8% en poids de ciment, 251 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> a nécessité 22 mélanges à travers une progression essai-erreur. Comme dans tous les protocoles essai-erreur, certains constituants du mortier sont fixés et les décisions et modifications des dosages sont arbitraires. En revanche, les mélanges contenant 5.3% en poids de ciment, 226 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> et 8.3% en poids de ciment, 280 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> (respectivement i5-3 et i9-2) ont été déterminés en utilisant notre approche d'optimisation. Ces formulations sont proches des solutions optimales et représentent des mortiers à faible empreinte carbone pour l'impression 3D 1K. En analysant les relations entre paramètres indépendants et réponses macroscopiques, nous voyons que la faible empreinte carbone, combinée à un taux de structuration élevé, est possible grâce à la présence d'argile calcinée et le juste dosage en eau et superplastifiant. Ce matériaux composite comportant plusieurs types d'ajouts cimentaires est donc particulièrement adapté à la réduction de l'empreinte carbone (donc de la teneur en ciment) pour l'impression 3D 1K.

## CHAPITRE 5

# INTÉGRATION DU MÉTAKAOLIN DANS LE *COMPRESSIBLE INTERACTION PACKING* *MODEL* : DÉTERMINATION D'UN OPTIMUM D'ÉCO-EFFICACITÉ

### 5.1 INTRODUCTION

Dans l'optique d'élargir le champ d'application des matériaux de type LC3 et de formuler un mélange adapté au procédé d'extrusion 2K installé en cours de doctorat à l'ÉTS, une deuxième approche d'optimisation est explorée dans ce chapitre, toujours dans l'objectif de minimiser l'empreinte environnementale d'une ou plusieurs classes de résistance de mortiers d'impression 3D.

Les résultats expérimentaux de ce chapitre ont été obtenus grâce à l'aide de Élodie Schabo, étudiante en maîtrise à l'ÉTS, Silvia Castillo Sotelo, étudiante au doctorat à l'ÉTS, Johnson Silva Santana, étudiant au doctorat à l'ÉTS, et Victor Brial, chercheur post-doctoral à l'ÉTS.

#### 5.1.1 MOTIVATIONS DE L'ÉTUDE

Notre objectif est le même que celui du chapitre précédent : maximiser l'éco-efficacité de mortiers d'impression 3D. Pour cela, nous considérons le même type de matériau que dans la chapitre précédent, c'est-à-dire un mortier LC3 avec une substitution potentiellement importante du clinker. Comme démontré dans le chapitre précédent, ainsi que par les études [31, 54, 186], le LC3 présente un potentiel pour l'impression 3D 1K bas-carbone. Pour l'impression 2K, Chen et al. ont récemment dévoilé une approche visant à développer des LC3 activés par des nitrates de calcium  $Ca(NO_3)_2$  avec des proportions de mélanges fixes (donnés sans explication) et une teneur en superplastifiant variable [57]. Cette étude est limitée par la méthode de mesure de la constructibilité (construction jusqu'à 240 mm seulement) ainsi que la méthode de dispersion de l'accélérateur (malaxeur statique en ligne). Finalement, cela reste la seule étude sur le sujet à ce jour, possiblement en raison de la difficulté de formulation de tels matériaux.



Ainsi, proposer une méthodologie de formulation pour des LC3 2K éco-efficaces, dont les propriétés mécaniques peuvent être aisément ajustés favoriserait une utilisation massive de ce liant alternatif pour l'impression 3D. De plus, le procédé 2K permet de surmonter l'une des principales limitations du LC3, à savoir le développement plus lent de la résistance [23, 363], car les adjuvants accélérateurs fournissent des taux de structuration élevés au jeune âge. Dans ce contexte, une approche qui permet à la fois de favoriser la pompabilité, la constructibilité et la minimisation de la quantité de ciment réside dans l'optimisation de la compacité pour des mélanges qui contiennent une grande part d'ajouts cimentaires. Nous verrons dans la section 5.2.1 le lien entre la compacité et l'imprimabilité, puis le modèle analytique employé pour déterminer les propriétés de mortiers polydisperses.

Finalement un dernier argument de poids justifie l'exploration menée dans ce chapitre. Contrairement au procédé 1K, la technologie 2K exige un niveau de contradiction des propriétés plus faible. Cela ouvre la possibilité de concevoir des liants avec une teneur en ciment inférieure à 50%, ce qui représente un grand potentiel pour les applications nécessitant une résistance réduite [362]. Dans ces systèmes, l'assemblage des phases reste similaire [363], mais la disponibilité de la portlandite est limitée, réduisant ainsi la contribution de l'argile calcinée à la microstructure durcie [157]. Par conséquent, bien que la plupart des études recommandent un rapport de 2 :1 pour les paramètres argile calcinée :filler calcaire (que nous dénommons respectivement MK :LF dans ce chapitre) [231], la teneur en MK pourrait être diminuée pour atteindre une compacité plus élevée dans les systèmes à faible teneur en clinker (faible teneur en portlandite). Une approche de formulation systématique pour ces systèmes permettrait de véritablement minimiser les impacts environnementaux pour une classe de mortiers donnée.

### 5.1.2 DÉFINITION ET LIEN AVEC L'IMPRIMABILITÉ

La compacité d'un béton ou mortier est une mesure de son degré de remplissage volumétrique. Plus précisément, cette mesure se rapporte au ratio du volume solide occupé par les particules sur le volume total du matériau. La compacité est une grandeur adimensionnelle qui peut être exprimée sous la forme  $\Phi = \frac{V_s}{V_t}$ , avec  $V_s$  le volume de solides et  $V_t$  le volume total (solide, liquide, air). Ainsi, une compacité plus élevée signifie de meilleures liaisons entre les particules et une porosité plus faible, se traduisant par une densité apparente plus importante, une meilleure résistance et une perméabilité plus faible.

Nous avons montré dans la section 2.2.2 que les leviers de formulation pour les mortiers 2K sont assez limités. Si nous résumons les conclusions dans le contexte de ce procédé, en considérant qu'un mortier est une suspension de sable solide dans une pâte de ciment fluide :

- La pompabilité est principalement affectée par la nature des constituants et leur dosage (concentration solide, volume de pâte), ainsi que la morphologie des particules. Particulièrement, l'utilisation de filler calcaire fluidifie le mortier, quand l'argile calcinée provoque une augmentation du seuil de cisaillement à concentration solide constante [54, 186]. Finale-

ment, si l'on se place à des concentrations solides appropriées et des matériaux locaux donnés, nous voyons que la maximisation de la compacité est un des leviers majeurs qui permet d'améliorer la pompabilité sans modifier la nature des réactions chimiques de structuration. En effet, si l'on se place dans le cadre de la théorie de l'excès de pâte [335], on considère que la pâte cimentaire comble les vides entre les granulats. La pâte en excès disperse les particules et fournit la capacité d'écoulement du mélange. On observe donc une relation entre l'étalement (mm) et le rapport  $\frac{\Phi}{\Phi_{max}}$  ( $m^3$ ), avec  $\Phi$  la fraction volumique des granulats et  $\Phi_{max}$  la fraction volumique maximale du sable (proportion maximale théorique si chaque grain était placé manuellement de façon à minimiser les vides) [98]. En d'autres termes, la réduction des vides entre les granulats accroît la pâte en excès (ou l'eau en excès), ce qui améliore la pompabilité à une concentration solide donnée.

- L'extrudabilité et le taux de structuration sont influencés en premier ordre par le dosage d'accélérateur. Dans le contexte spécifique des mortiers à faible teneur en clinker, la distance entre les grains de ciment influence également la réactivité avec l'accélérateur dépendamment du paramètre  $(\frac{\phi}{\phi_{max}})^{-1/3}$  [80].
- L'objectif de maximisation de l'éco-efficacité est influencé par les constituants du mortier (utilisation d'ajouts cimentaires ou de matériaux recyclés) et leur dosage. Notamment, la minimisation de la quantité de ciment, qui représente plus de 80% de l'impact carbone du matériau est l'enjeu central. Dans ce contexte, l'optimisation de la compacité permet de minimiser la teneur en ciment pour une résistance donnée en profitant de deux effets : la compacité indique la quantité d'eau minimale pour atteindre une certaine ouvrabilité ; la maximisation de la compacité signifie la minimisation des pores.

Finalement, maximiser la compacité permet à la fois d'optimiser les propriétés rhéologiques et la résistance du mortier par unité volumique de ciment. Cela représente une opportunité considérable pour l'optimisation de mortiers LC3 pour réduire la teneur en clinker tout en maintenant des performances définies.

## 5.2 MÉTHODOLOGIE

### 5.2.1 HISTORIQUE ET THÉORIE

L'optimisation de la compacité pour le développement de bétons et mortiers est une approche largement employée dans le domaine de la formulation, que ce soit avec des modèles continus comme celui de Fuller Thompson [113], ou bien des modèles discrets tel que celui de De Larrard [165]. Ce dernier a développé successivement trois approches de formulation (compacité linéaire, suspension solide, empilement compressible), dont le dernier est le plus avancé des modèles d'empilement discrets pour des mélanges polydisperses [286]. Il inclut conjointement les concepts de compacité virtuelle  $\beta$ , qui est la compacité maximale atteinte lorsque les grains sont placés un par un à leur position optimale, et d'indice de compaction scalaire  $K$  (ou indice de serrage), représentatif de l'énergie utilisée pour le compactage. Ainsi, lorsque  $K$  tend vers l'infini, la compacité réelle  $C$  d'un constituant tend vers sa compacité virtuelle  $\beta$ . La valeur de  $K$  varie de

4.1 pour le versage de particules sèches, à 12.2 pour le compactage de particules humides [99, 166].

Ce modèle d'empilement compressible (CPM pour *Compressive Packing Model*) prend en compte les variables suivantes pour le calcul de la compacité réelle d'un mélange composé de  $m$  matériaux dispersés en  $n$  classes granulaires :

- La compacité propre virtuelle  $\beta_{m,i}$  de la classe  $i$  du matériau  $m$ ;
- La proportion volumique  $y_{m,i}$  de la classe  $i$  du matériau  $m$ ;
- La proportion volumique  $p_m$  du matériau  $m$ ;
- Le coefficient de desserrement (*loosening*)  $a_{ij}$  entre les classes  $i$  et  $j$ ;
- Le coefficient d'effet de parois (*wall effect*)  $b_{ij}$  entre les classes  $i$  et  $j$ .

Ainsi la compacité virtuelle du mélange  $\gamma_{m,i}$  si la classe  $i$  du matériau  $m$  est dominante s'écrit :

$$\gamma_{m,i} = \frac{\beta_{m,i}}{1 - \sum_{k=1}^M \left[ \sum_{j=1}^i \left( 1 - \beta_{m,i} + b_{ij}\beta_{m,i} \left( 1 - \frac{1}{\beta_{k,j}} \right) \right) y_{k,j} p_k - \sum_{j=i+1}^n \left( 1 - \frac{a_{ij}\beta_{m,i}}{\beta_{k,j}} \right) y_{k,j} p_k \right]} \quad 5.1$$

$$K = \sum_{i=1}^n K_i = \sum_{i=1}^n \frac{\left( \sum_{m=1}^M \frac{y_{m,i} p_m}{\beta_{m,i}} \right)}{\left( \frac{1}{C} - \frac{1}{\gamma_{m,i}} \right)} \quad 5.2$$

Comme le souligne Sedran [286], mesurer les compacités de chaque classe granulaire de chaque matériau est très complexe, on considère donc que les compacités virtuelles des classes granulaires sont uniformes pour un matériau donné ( $\beta_{m,i} = \beta_i$ ). Les équations 5.1 et 5.2 deviennent donc :

$$\gamma_i = \frac{\beta_i}{1 - \sum_{j=1}^{i-1} \left[ 1 - \beta_i + b_{ij}\beta_i \left( 1 - \frac{1}{\beta_j} \right) \right] y_i - \sum_{j=i+1}^n \left( 1 - a_{ij} \frac{\beta_i}{\beta_j} \right) y_j} \quad 5.3$$

$$K = \sum_{i=1}^n \left( \frac{\frac{y_i}{\beta_i}}{\frac{1}{C} - \frac{1}{\gamma_i}} \right) \quad 5.4$$

Nous voyons avec l'équation 5.4 que les entrées nécessaires pour le calcul de la compacité virtuelle  $\beta$  d'un constituant sont l'indice de compaction (ou serrage)  $K$ , la proportion volumique pour chaque classe granulaire  $y_i$  (courbe granulométrique), et une mesure de la compacité réelle  $C$ . Si l'on considère plusieurs constituants, le calcul de la compacité du mélange nécessite donc, pour chaque matériau  $m$ , les compacités  $C_m$ , les proportions volumiques  $y_{m,i}$  des classes granulaires  $i$ , les indices de compaction pour les mesures de compacité ( $K_{mesure}$ ), et l'indice de compaction pour le malaxage du mélange des  $m$  constituants ( $K_{malaxage}$ ). À cela s'ajoute la calibration des coefficients d'interaction géométrique  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$ .

Ce modèle a déjà été utilisé et mis en œuvre pour l'impression 3D au laboratoire Navier avec le langage de programmation python par De Bono et al. [80], et il est repris ici à l'ÉTS pour son application à des LC3. Les coefficients d'interaction  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  sont calculés en considérant la modi-

fication du CPM par Fennis et al. [98] qui inclue les phénomènes d'agglomération de particules de diamètre inférieur à 125  $\mu\text{m}$  (CIPM pour *Compressible-Interaction packing model*). Dans ce cas-là, une fonction intégrant les effets de facteur de forme, de forces de surface et de l'usage d'un superplastifiant est comprise dans la définition de l'effet de bord (desserrement) et des effets de paroi. Ainsi, les coefficients  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  deviennent :

$$a_{ij} = \begin{cases} 1 - \frac{\log\left(\frac{d_i}{d_j}\right)}{w_{0,a}} & \text{si } \log\left(\frac{d_i}{d_j}\right) < w_{0,a} \\ 0 & \text{si } \log\left(\frac{d_i}{d_j}\right) \geq w_{0,a} \end{cases} \quad 5.5$$

$$w_{0,a} = \begin{cases} w_a \cdot C_a \text{ si } d_j < d_c \\ w_a \text{ si } d_j \geq d_c \end{cases} \quad 5.6$$

$$b_{ij} = \begin{cases} 1 - \frac{\log\left(\frac{d_j}{d_i}\right)}{w_{0,b}} & \text{si } \log\left(\frac{d_j}{d_i}\right) < w_{0,b} \\ 0 & \text{si } \log\left(\frac{d_j}{d_i}\right) \geq w_{0,b} \end{cases} \quad 5.7$$

$$w_{0,b} = \begin{cases} w_b \cdot C_b \text{ si } d_i < d_c \\ w_b \text{ si } d_i \geq d_c \end{cases} \quad 5.8$$

Avec  $d_i$  et  $d_j$  les tailles de particules des classes  $i$  et  $j$ ,  $w_a$ ,  $w_b$ ,  $C_a$ ,  $C_b$  et  $d_c$  des paramètres constants du modèles. Ces paramètres sont fixés respectivement à 1, 1, 1.5, 0.2 sans unité, et 25  $\mu\text{m}$ . Cela signifie que  $a_{ij} = b_{ij} = 0$  lorsqu'il y a peu d'interaction entre les classes  $i$  et  $j$ , et  $a_{ij} = b_{ij} = 1$  lorsque  $d_i = d_j$ , c'est-à-dire en cas d'interaction complète.

### 5.2.2 INTÉGRATION D'ARGILE CALCINÉE

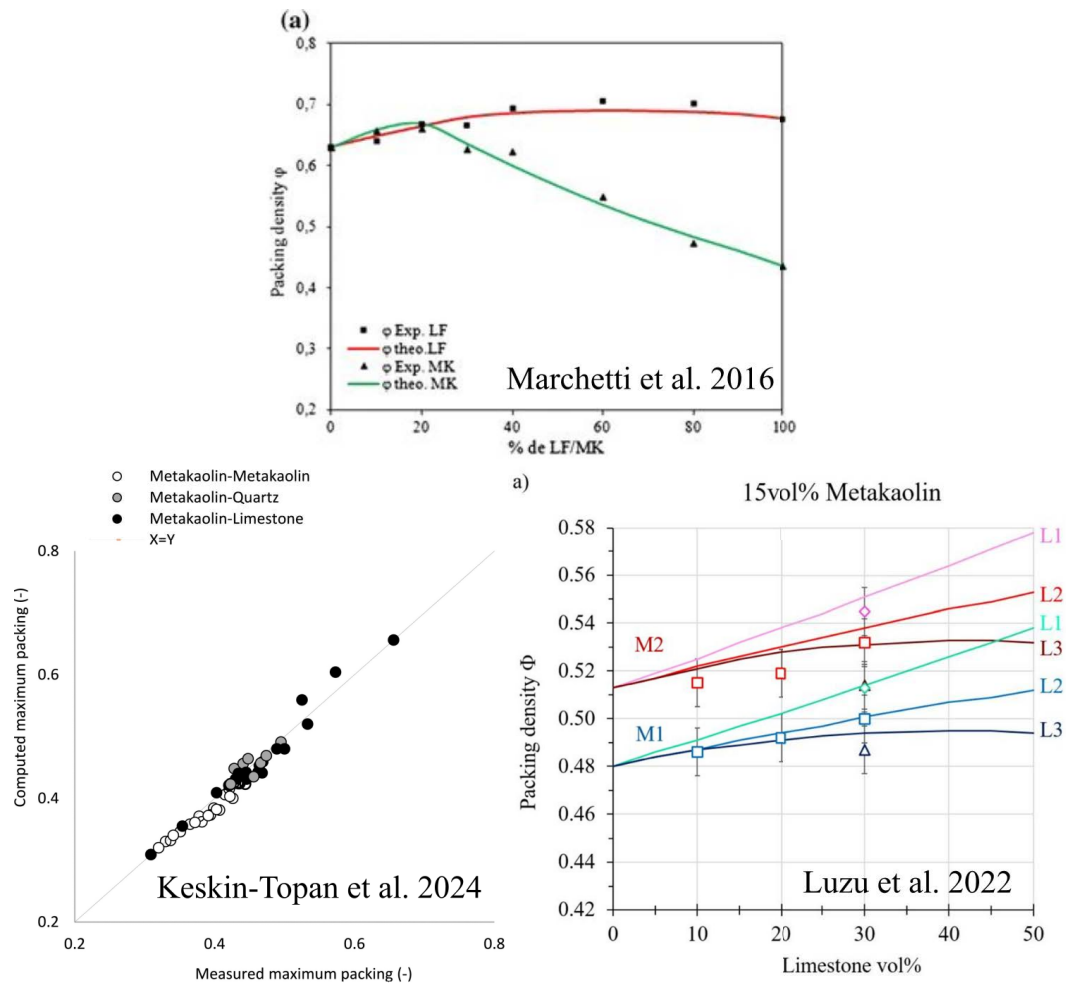
Le CIPM est un modèle semi-théorique et semi-empirique, ce qui signifie que des paramètres sont calibrés avec des matériaux et des équipements expérimentaux, comme décrit dans [286]. En particulier, si l'on s'interroge sur la prise en compte du métakaolin dans le modèle, certaines hypothèses sont sujet à discussion. Premièrement, la détermination de la granularité des poudres, généralement par la diffraction laser, suppose la sphéricité des grains pour déduire leur diamètre en fonction de l'angle et de l'intensité de diffusion. Deuxièmement, le CIPM est construit à partir de valeurs de **diamètres** de particules associées à des sphères [286]. Troisièmement, les coefficients  $a_{ij}$  et  $b_{ij}$  sont empiriquement calibrés sur des mélanges de particules de ciment et de granulats (roulés ou concassés). Nous verrons ce que cela implique sur les résultats du CIPM pour des matériaux LC3, et comment ajuster le modèle.

Long et al. [186] considèrent des mortiers LC3 contenant de la fumée de silice pour l'impression 3D. En particulier, ils analysent l'effet de variations du ratio sable/liant et de variations discrètes de proportions de fumée de silice à rapport argile calcinée / filler calcaire fixe. En calculant la compacité de chaque mélange via le CPM, ils démontrent qu'un optimum de proportion de sable (ratio sable/pâte de 2.5) est bénéfique pour la compacité de ces composites quaternaires. Cependant, la plupart des paramètres de formulation sont fixes et le CPM n'est pas utilisé comme un outil de formulation systématique, mais plutôt comme une manière d'expliquer les différences rhéologiques et mécaniques entre les différents mélanges.

Luzu et al. [194] calculent et mesurent les compacités de pâtes et de mortiers LC3 pour des quantités variables de deux métakaolins différents et trois fillers calcaire différents. Ils montrent que l'étalement est réduit par le métakaolin mais peut être contrôlé par le filler calcaire. Aussi, ils observent que le type de métakaolin a une influence considérable sur les valeurs de compacité (du constituant, de la pâte et du mortier). En effet, un métakaolin plus fin ( $d_{50} = 6.6$  vs  $19.9 \mu\text{m}$ , avec une surface spécifique plus grande ( $2.3$  vs  $0.56 \text{ m}^2/\text{g}$ ), donne une compacité virtuelle significativement inférieure ( $0.257$  vs  $0.353$ ). Keskin-Topan et al. [148] formulent des géopolymères avec une grande variété de métakaolins en prédisant la compacité des mélanges via le CPM. Enfin, Marchetti et al. [201] analysent également la précision du modèle CPM sur la prédiction des compacités de mélanges ternaires contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire.

Finalement, toutes les études parviennent aux mêmes conclusions :

- Le métakaolin provoque une diminution de la compacité de mélanges binaires ou ternaires en raison de la morphologie en feuillets des particules.
- Le filler calcaire présente une compacité élevée en raison de la forme sphérique de ses particules.
- Le modèle CPM parvient à capturer les effets du métakaolin dans la prédiction de la compacité pour des mélanges ternaires (pâte et mortier). Ces bonnes performances du modèle sont conditionnées par la définition de l'indice de compaction pour les mélanges, ce qui est finalement assez peu discuté dans les études mentionnées. Néanmoins, nous voyons sur la figure 5.1, que les mesures de compacités via une méthode humide (points) sont généralement assez proches des prédictions (courbes) pour [148, 194, 201].



**Figure 5.1|** Comparaisons des compacités prédites et mesurées pour [148, 194, 201]. Les points sont les mesures et les courbes sont les prédictions

### 5.2.3 OBJECTIF ET MÉTHODOLOGIE

Comme De Bono et al. [80] le démontrent, il est possible d'utiliser ce modèle pour formuler des mortiers éco-efficaces à base de ciment et filler calcaire pour l'impression 3D. L'objectif de cette étude est d'aller vers des taux de remplacement encore plus élevés en incluant du métakaolin. Nous voyons que le métakaolin apporte d'une part des produits d'hydratation C-A-S-H contribuant à la microstructure, et d'autre part une diminution de la compacité au détriment de la résistance. Le présent chapitre tente donc de répondre à la question :

**Pour une classe de résistance, quelle proportion de métakaolin est optimale en termes d'émissions de gaz à effet de serre ?**

Ainsi, les contributions apportées par ce chapitre seront multiples :

- Premièrement, nous nous écarterons du ratio 2 :1 pour MK/LF , qui prédomine, peut-être à tort dans la littérature.
- Deuxièmement, nous apporterons des éclaircissements sur les contributions chimique (hydratation) et physique (compacité) en termes de maximisation de l'éco-efficacité de liants ternaires.

- Troisièmement, nous confirmerons par des mesures expérimentales, les capacités de prédiction de compacité de mélanges granulaires contenant de l'argile, à l'échelle du mortier.
- Enfin, nous fournirons un outil systématique de formulation pour des mortiers LC3 d'impression 3D 2K.

Les paramètres à considérer dans la mise en œuvre du CIPM sont listés dans le tableau 5.1. Ces paramètres nous permettent de calculer les compacités virtuelles propres d'une classe  $\beta_i$ , ce qui nous donne la compacité virtuelle du mélange pour une classe granulaire  $\gamma_i$ , et donc la compacité totale  $C$  d'un mélange de  $n$  classes granulaires. En calculant  $C$  pour de nombreuses proportions  $y_i$ , il est donc possible de déterminer un maximum de compacité pour des matériaux donnés.

Paramètre	Matériau	Test	Référence
Masse volumique	Poudres et granulats	Mesure de densité	[32, 37]
Proportion volumique d'une classe granulaire $y_i$	Poudres	Granulométrie laser	[281, 304]
Proportion volumique d'une classe granulaire $y_i$	Granulats	Tamissage	[72]
Taux de saturation en superplastifiant	Poudres	Mesures de demande en eau	
Compacité expérimentale $C_i$	Poudres	Mesures de demande en eau	
Compacité expérimentale $C_i$	Granulats	Mesure de compacité sèche	[166]

**TABLE 5.1** Paramètres à caractériser pour calculer la compacité totale  $C$  d'un mélange granulaire

Les sections suivantes détaillent donc d'abord les méthodes de caractérisation des matériaux dans le cadre de l'exécution du modèle CIPM, en approfondissant la méthodologie d'une part en proposant un test de mesure de la compacité automatisé, et d'autre part en proposant une approche systématique pour l'ajustement de la rhéologie. Ensuite, les tests de caractérisation sur mortiers seront détaillés, puis les résultats de l'étude.

## 5.3 MATÉRIAUX

Les matériaux sont globalement les mêmes que dans le chapitre 4, à l'exception du ciment et du sable, nous les décrivons à nouveau dans cette section. Notre mortier est composé d'un liant, mélange de ciment, de métakaolin et de filler calcaire, ainsi que de sable, d'eau et de superplastifiant.

### Ciment GU

Le ciment utilisé est de la gamme *General Use* (GU), fourni par *Ciment Québec*. Estimé à 37.8 MPa de résistance en compression caractéristique à 28 jours, le ciment binaire est conforme aux exigences de la norme CSA A3000-13 section A3001-13 type GU. La densité relative de la poudre est de 3.17.

### Argile calcinée MK

L'argile est la même que dans le chapitre précédent, composée d'environ 80% de métakaolin ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), le reste étant du quartz cristallin. Il provient d'un kaolin naturel calciné à 750°C



dans un four rotatif, catégorisé comme une pouzzolane naturelle de classe N conformément aux standards CSA A3000 et ASTM C618. Sa densité relative est de 2.45.

#### **Filler calcaire LF**

La poudre de calcaire est la même que dans le chapitre précédent (carbonate de calcium  $CaCO_3$ ) et provient de la compagnie *Graymont*. Sa densité relative est de 2.72.

#### **Sable AS00**

Le sable AS#00 provient de la compagnie *Atlantic Silica Inc.*. Il est naturel et tamisé pour être calibré entre 0 et 0.425 mm. Sa densité relative est de 2.65.

#### **Superplastifiant SP**

Le superplastifiant est le même que dans le chapitre précédent, à base d'ether de polycarboxylate avec une densité relative de 1.07 et une concentration solide de 0.385 m%.

## **5.4 MÉTHODES DE CARACTÉRISATION**

Nous expliquons dans un premier temps (section 5.4.1) comment déterminer tous les paramètres du modèle CIPM (pour *Compressible-Interaction Packing Model*) qui permettent de mettre en œuvre les équations 5.3 et 5.4. Dans un deuxième temps, les deux tests de mortier que nous utilisons pour caractériser la consistance du matériau après malaxage (pompabilité) et sa résistance en compression sont explicités dans la section 5.4.2.

### **5.4.1 PARAMÈTRES DU MODÈLE CIPM**

Parmi les propriétés qui sont essentielles à la mise en œuvre du modèle, certaines sont déterminées par des méthodes normées. Au contraire, la mesure de la compacité n'est pas standardisée, nous faisons donc le choix d'un protocole décrit ci-après, qui sera décliné pour déterminer le taux de saturation en superplastifiant des poudres, puis la compacité des poudres et la compacité expérimentale de mortiers.

#### **5.4.1.1 Essai de demande eau**

La mesure de la compacité des poudres ( $< 125 \mu\text{m}$  ne peut être réalisée à sec, étant donné les phénomènes de floculation en présence d'eau, ainsi que l'effet défloculant des superplastifiants [285]. Cette mesure s'effectue donc avec un essai de demande en eau développé par Sedran [167] et employé par de nombreuses études [80, 148, 201, 335]. Cela consiste à évaluer la quantité minimale d'eau permettant d'occuper l'espace interstitiel entre les particules dans un empilement, en négligeant l'air entraîné dans la pâte. Pour cela, on malaxe une masse de poudre  $M_p$  avec une quantité d'eau croissante. La masse d'eau critique  $M_e$  est alors celle qui fait transitionner le mélange d'un état de grumeaux humides à celui de pâte homogène. On considère que cette quantité d'eau correspond à la porosité entre les grains, la compacité est donc, avec  $\rho$  la masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ ) :

$$C = \frac{1000}{1000 + \rho \frac{M_e}{M_p}} \quad 5.9$$

La qualification d'un état de pâte est donc essentielle à l'estimation de la compacité et représente l'enjeu de cette méthode. Plusieurs auteurs jugent de cette transition visuellement [80, 148, 285] ou bien avec la profondeur de pénétration d'une aiguille Vicat [144, 171, 194], supposée arbitrairement à  $34 \pm 1$  mm à l'état de pâte (consistance standard) [335]. Une troisième méthode consiste à malaxer le matériau à différents rapports eau/liant et à mesure la teneur en vides et concentration solide en utilisant la densité apparente des granules [335].

Dans cette étude, nous adoptons une quatrième méthode basée sur la mesure de la puissance du malaxeur lors du malaxage de pâte ou mortier lors de l'ajout graduel d'eau, similairement à [314]. Pour ce protocole, nous disposons de l'équipement suivant :

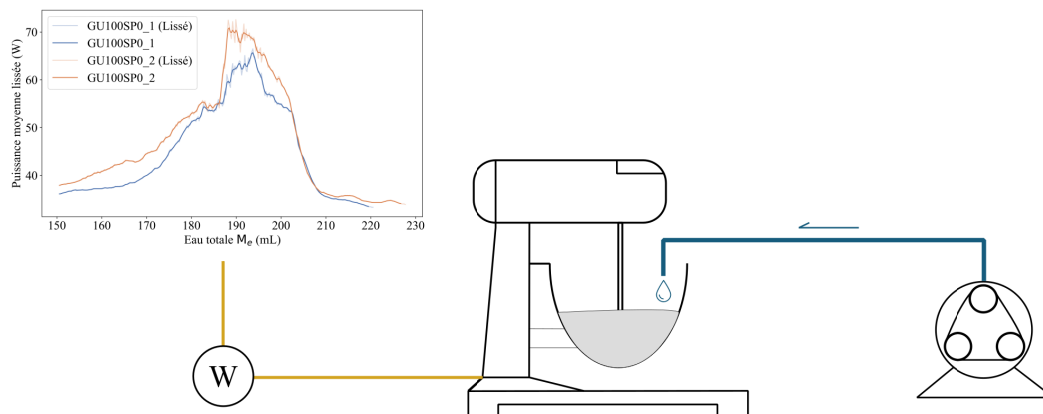
- Malaxeur Humboldt H-3858 4.73 L (235 x 396 x 568 mm), équipé de 2 vitesses de malaxage (140-285 rpm);
- Enregistreur de puissance électrique *Fluke 1730* équipé du logiciel *Energy Analyze Plus* pour l'analyse en temps réel de la consommation d'énergie.
- Pompe péristaltique *Masterflex Console Drive 77521-40*.

Le protocole est le suivant, le schéma de l'essai étant représenté sur la figure 5.2 :

- La pompe péristaltique est alimentée en eau et son débit réel est mesuré à un réglage de débit donné en effectuant une mesure de la masse d'eau obtenue après 5 min d'écoulement. La calibration est effectuée 2 fois et la moyenne est prise comme débit de pompe, usuellement comprise entre 14.6 et 15 mL/min.
- L'enregistreur de puissance (DL) est connecté en série au malaxeur et prêt à être activé.
- Un volume de poudres  $V_p$  adapté au volume du bol de malaxage, qui est dans notre cas 850 cm<sup>3</sup>, est pesé. La masse correspondante  $M_p$  est insérée dans le bol et homogénéisée à l'aide d'une cuillère.
- Un volume d'eau initial  $V_e$  (masse  $M_e$ ), correspondant environ à 70% du volume d'eau associé à l'état de pâte est pesée et introduit dans le malaxeur.
- Le malaxeur est enclenché en vitesse 1 (140 rpm) pendant 30 s, puis arrêté pour racler le fond et les bords du bol à l'aide d'une cuillère.
- Le malaxeur est remis en route en vitesse 1, puis le DL et la pompe péristaltique sont mis en marche simultanément, de sorte que le début de l'ajout d'eau corresponde à l'origine temporelle du DL.
- Une fois que le pic de puissance du malaxage est dépassé et que l'état du mélange est fluide (stabilisation de l'énergie de malaxage), l'essai est terminé et l'historique de puissance est transféré vers un ordinateur.

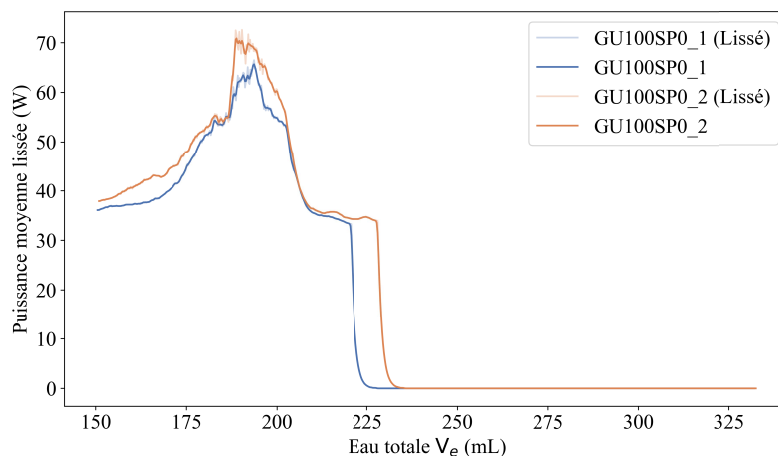
Chaque mesure prend environ 2 min, répétée au moins 2 fois. La répétabilité est avérée lorsque le coefficient de variation, défini comme le rapport entre l'écart-type et la moyenne, est inférieur à 2%. La durée totale d'un essai, incluant la préparation du matériel, la pesée des

constituants, l'essai en lui-même, ainsi que le nettoyage de l'équipement, est environ de 20 min. Ce temps réduit permet de réaliser une campagne expérimentale plus rapidement que les trois autres méthodes de demande en eau mentionnées.



**Figure 5.2** | Schéma de l'essai de demande en eau : de gauche à droite le wattmètre, le malaxeur et la pompe péristaltique

Finalement, le profil de puissance pour des pâtes (poudres et eau) a généralement l'allure illustrée sur la figure 5.3. Nous pouvons identifier sur cette courbe plusieurs points d'intérêt qui sont le début du pic de puissance, le pic de puissance en lui-même, et la fin du pic de puissance. Ces points, qui correspondent à des quantités d'eau dans le mélange, peuvent être interprétés comme des changements d'état du mélange, ce qui sera discuté dans la section 5.6.3.



**Figure 5.3** | Puissance du malaxeur durant un essai de demande en eau sur deux échantillons de GU sans superplastifiant. L'eau totale  $V_e$  correspond au volume d'eau initiale + ajoutée via la pompe péristaltique à un débit calibré

Pour l'instant, afin de simplifier l'analyse des résultats de cet essai, nous considérons qu'une quantité d'eau d'intérêt est atteinte pour la valeur maximale de puissance mesurée. À ce point, une valeur de compacité est déterminée par l'équation 5.9. Nous notons que ce point ne correspond pas à la transition vers l'état de pâte (consistance standard) dans la mesure où l'ajout d'eau est

continu, alors qu'une certaine énergie (temps) de mélange est nécessaire pour voir son effet. Nous considérons néanmoins ce point, qui représente l'état à une consistance arbitraire donnée. La valeur de compacité réelle du matériau pourra être extrapolée en ajustant l'indice de compaction en fonction des résultats du modèle CIPM (détaillé dans la section 5.5.3).

Grâce à ce point de référence, nous pouvons effectuer cet essai sur plusieurs matériaux afin de déterminer des compacités dans plusieurs objectifs :

- Une série d'essais pour chaque poudre, à plusieurs proportions de superplastifiant afin d'identifier son taux de saturation (taux de SP à partir duquel la compacité atteint un plateau) (section 5.4.1.2).
- Un essai pour chaque poudre afin de déterminer sa compacité expérimentale à 100% de saturation en superplastifiant (section 5.4.1.3).
- Un essai pour chaque mélange de mortier afin de déterminer sa compacité expérimentale, et la comparer à la compacité prédite (section 5.4.2.1).

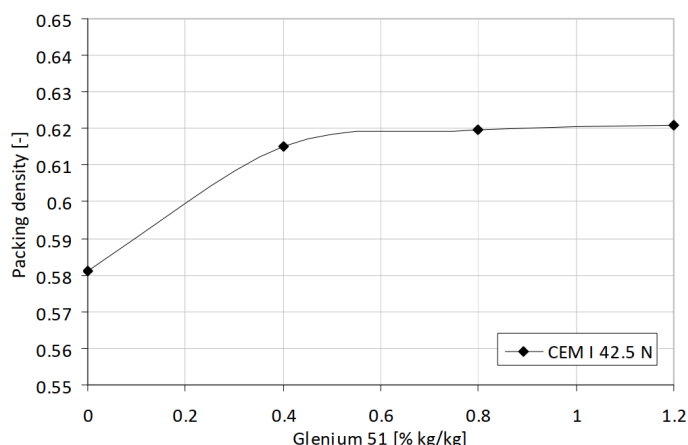
Cet essai a plusieurs avantages, par rapport aux procédures reportées dans la littérature. Premièrement, le protocole est entièrement automatisé; deuxièmement, l'évaluation de l'état de pâte de nécessite pas d'appréciation visuelle subjective; troisièmement, la mesure peut être effectuée sur des pâtes comme sur des mortiers, contrairement aux essais de pénétration; finalement, la durée d'un essai est significativement plus courte que pour une addition d'eau graduelle par palier.

#### 5.4.1.2 Taux de saturation des poudres

Le taux de saturation des poudres correspond à la proportion de superplastifiant (SP) pour une masse de matériau (GU, MK, LF) donnée, à partir de laquelle le gain d'ouvrabilité est négligeable. Nous rappelons que le SP s'adsorbe sur les particules de ciment, réduisant ou éliminant les forces d'attraction interparticules (électrostatiques, Van der Waals) et inhibant les mécanismes de croissance des cristaux C-S-H [107]. En ce sens, la quantité de SP pouvant s'adsorber et provoquer un effet défloculant est limitée par la surface spécifique des particules de ciment (ou autres poudres). Déterminer cette quantité limite de SP est l'objet de cet essai.

Plusieurs méthodes sont disponibles pour mesurer ce taux de saturation, parmi lesquelles le cône de Marsh [4] évalue par exemple le temps que met un coulis de mortier à s'écouler le long d'un entonnoir. Dans le cadre de ce manuscrit, nous employons le test de demande en eau pour mesurer le point de saturation. En effet, pour une poudre donnée (ciment, filler calcaire ou autres ajouts cimentaires), l'augmentation de la proportion de SP provoque une augmentation de la compacité [99, 285], jusqu'à un plateau, tel qu'illustré sur la figure 5.4. Le début de ce plateau représente donc une diminution nette de l'effet défloculant d'une augmentation de SP, signifiant une saturation du liant.

Pour résumer, la mesure du taux de saturation en SP d'un matériau dont la granulométrie est  $< 125 \mu\text{m}$  est effectuée grâce à une série d'essais de demande en eau, pour des proportions de SP variant de 0% à 2% en masse. Le protocole est défini dans la section 5.9. Les proportions de SP, fixés par la littérature, puis par l'expérience, sont {0, 0.25, 0.5, 1, 2} % avec des points additionnels



**Figure 5.4** Évolution de la compacité d'un ciment CEM I pour plusieurs quantités d'un superplastifiant (*Glenium 51*) [99]

à 0.75% ou  $> 2\%$  si nécessaire. Le volume de poudre est fixé à  $225 \text{ cm}^3$ , valeur appropriée pour le malaxeur de paillasse Humboldt H-3858 4.73 L. Les résultats sont détaillés dans la section 5.5.2.

#### 5.4.1.3 Compacités des poudres

La mesure des compacités apparentes pour les poudres ( $< 125 \mu\text{m}$ ) est réalisée grâce à l'essai de demande en eau détaillé dans la section 5.4.1.1. Pour le ciment, la mesure est effectuée directement sur environ  $225 \text{ cm}^3$  de matériau. En ce qui concerne les ajouts cimentaires (LF et MK), la présence de ciment dans l'échantillon de test est nécessaire afin de ne perturber ni l'adsorption du superplastifiant, ni le comportement du phénomène de transition à l'état de pâte. Sedran [285] préconise donc d'extrapoler la valeur de compacité apparente d'un ajout cimentaire à partir de mesures effectuées sur des mélanges binaires (avec 10, puis 20% de ciment). C'est ce que nous réalisons, les résultats sont présentés dans la section 5.5.3.

#### 5.4.1.4 Compacités des granulats

Comme mentionné dans la section 5.2.1, la valeur de compacité d'un matériau dépend des propriétés du matériau (morphologie, état de surface, tailles de particules), mais aussi de la mise en place. Cette dernière peut être simplement un versement ( $K = 4.1$ ), un piquage ( $K = 4.5$ ), une vibration ( $K = 4.75$ ), ou une vibration sous compression ( $K = 9$ ) [285]. Dans cette étude, la compacité du sable est mesurée à sec, en le soumettant à une vibration sous contraintes, tel que le stipule la convention [167, 170]. L'essai consiste à placer un échantillon de granulats dans un moule sous la compression d'un piston. La vibration provoque un réarrangement des grains, donc une modification du volume occupé dans le moule. La mesure de la masse volumique apparente de l'échantillon permet alors de déduire une compacité expérimentale.

Les spécifications du moule et de la table vibrante sont présentées dans la norme ASTM D4253 [73]. Le protocole est détaillé dans [167, 172] et résumé comme suit :

- Un sac de sable AS00 de 25 kg est échantillonné pour constituer deux éprouvettes d'une masse  $M_a$  d'environ 3.5 kg.

- Le moule est fixé sur la table vibrante et la profondeur à vide est mesurée.
- Une première fraction de l'échantillon est versée dans le moule, puis vibrée pendant 10 s. Ensuite, la deuxième fraction puis la troisième sont versées selon le même protocole. Finalement, le piston est appliqué et la vibration est activée pendant 20 s.
- À l'aide de la jauge de profondeur, on mesure la profondeur du piston via deux comparateurs mécaniques à cadran diamétralement opposés (précision 25  $\mu\text{m}$ ). On peut en déduire un volume de sable apparent  $V_a$ , sachant que la masse volumique  $\rho_{00}$  de notre sable est de 2.65 g/cm<sup>3</sup>.
- Finalement, la compacité peut être exprimée comme :

$$C = \frac{M_a}{V_a \rho_{00}} \quad 5.10$$

#### 5.4.1.5 Granulométrie des poudres

L'analyse granulométrique des poudres est menée avec un granulomètre laser *Master Sizer 3000*. L'appareil fonctionne en émettant un rayonnement laser à travers une poudre en suspension dispersée dans un liquide. Il mesure ensuite la lumière diffusée, diffractée et absorbée par la poudre. L'angle de diffraction et l'intensité lumineuse permet de remonter au rayon de la particule, en connaissant l'intensité du rayon incident et la longueur d'onde du laser.

La distribution granulométrique est obtenue en faisant correspondre le diagramme de diffraction à des diagrammes théoriques, ici basées sur la théorie de Mie [130]. Cette dernière prédit l'intensité et la distribution angulaire de la lumière diffusée en fonction de la taille des particules, de l'indice de réfraction complexe de la poudre et du fluide, et de la forme des particules. Ces éléments dépendent également de la forme des particules, la théorie de Mie étant parfaite pour des particules sphériques.

Ainsi, l'échantillon est dispersé dans de l'eau ou de l'isopropanol pendant 5 min à l'aide du mélangeur intégré à l'appareil. L'échantillon varie généralement de 1 à 5 grammes en fonction de l'obturation désirée. Le système génère ensuite un flux continu pour maintenir les particules dans une suspension homogène. Les mesures sont ensuite effectuées et analysées en temps réel jusqu'à la stabilisation des résultats de distribution granulométrique. Les paramètres utilisés dans cette étude sont listés dans le tableau 5.2. Les indices optiques (réel, imaginaire) pour l'eau et l'isopropanol sont respectivement (1.33, 0) et (1.38, 0). Les paramètres pour les poudres sont tirées de [281, 304].

Matériau	Indice de réfraction	Indice d'absorption	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Dispersant	Obturation (%)
Ciment GU	1.68	0.01	3.15	Isopropanol	5-10
Filler calcaire LF	1.59	0.001	2.74	Isopropanol	5-10
Métakaolin MK	1.56	0.1	2.64	Isopropanol	5-10

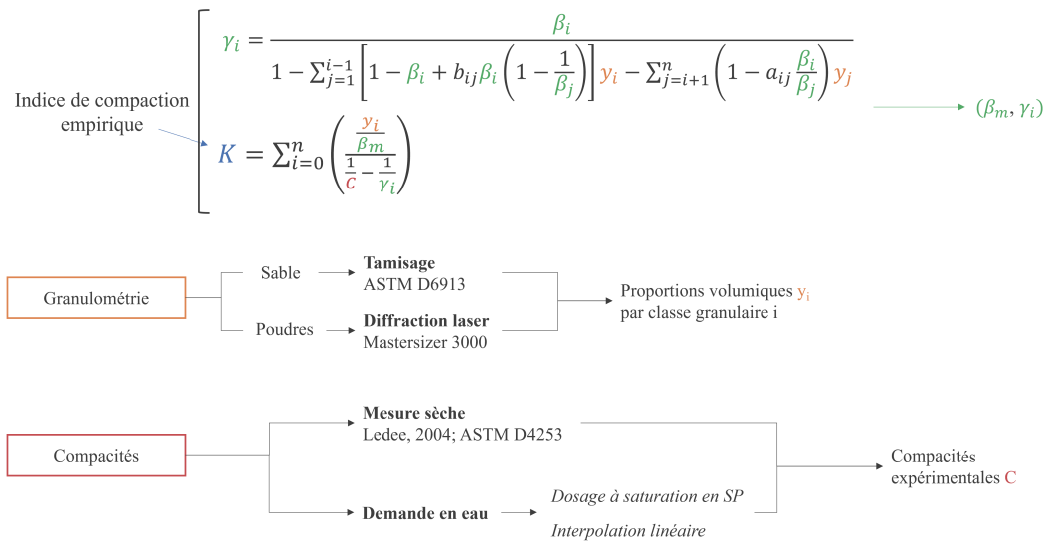
**TABLE 5.2** Paramètres de mesure des tailles de particules par diffraction laser à l'aide du *Mastersizer 3000*

#### 5.4.1.6 Granulométrie des granulats

La distribution granulométrique du sable est déterminée par tamisage selon la norme ASTM D6913 [72] en considérant les tailles de tamis spécifiées dans la norme ASTM C33/C33M [38].

#### 5.4.1.7 Résumé des composantes du CIPM

En ayant caractérisé la compacité expérimentale  $C$  pour chaque matériau, ainsi que les proportions volumiques  $y_i$  pour chaque classe granulaire  $i$ , nous disposons de deux équations avec deux inconnues  $\beta_m$  et  $\gamma_i$ , qui, nous le rappelons, sont respectivement la compacité virtuelle d'un matériau en considérant des classes granulaires uniformes au sein d'un matériau, et la compacité virtuelle du mélange pour une classe granulaire. Les équations ainsi que les méthodes de caractérisation du CIPM sont illustrées sur la figure 5.5.



**Figure 5.5** Rappel des paramètres du CIPM (section 5.2.1) et des méthodes de caractérisation associées

#### 5.4.2 CARACTÉRISATION SUR MORTIER

Après avoir caractérisé les matières premières et mis en place le modèle, les tests sur mortiers permettent de valider les résultats du modèle, mais aussi de calibrer des coefficients tels que les indices de compaction des essais.



#### 5.4.2.1 Compacité des mortiers

L'essai de demande en eau sur des mortiers est effectué de la même manière que pour les poudres afin de déterminer la compacité expérimentale du mélange. Seul le volume de matériau diffère, le test est effectué avec environ 600 cm<sup>3</sup> dans le même malaxeur.

#### 5.4.2.2 Test d'étalement et calibration de l'indice de compaction

À la fin du malaxage, le test d'affaissement au minicône est effectué. La procédure est similaire au test explicité dans la section 4.4.1.2, seulement, la géométrie du cône n'est plus une version miniature du cône d'Abrams (figure 4.12a), mais correspond plutôt au cône utilisé pour le test d'étalement à la table percussive (figure 4.9a), c'est-à-dire des dimensions de 100 x 50 x 70 mm pour respectivement le diamètre de la base, le diamètre supérieur et la hauteur. Cette géométrie est plus couramment utilisée dans le cas de mortiers autoplacants [80, 262]. Le principe reste le même, le cône est rempli et soulevé en 5 secondes, puis le diamètre de l'étalement est mesuré. En effet, dans le cas des mortiers 2K (autoplacants), le régime d'écoulement est plutôt hydrodynamique, si bien que la largeur de l'échantillon est largement supérieure à sa hauteur. Finalement, la valeur de l'étalement nous donne une indication sur la pompabilité et l'ouvrabilité du matériau.

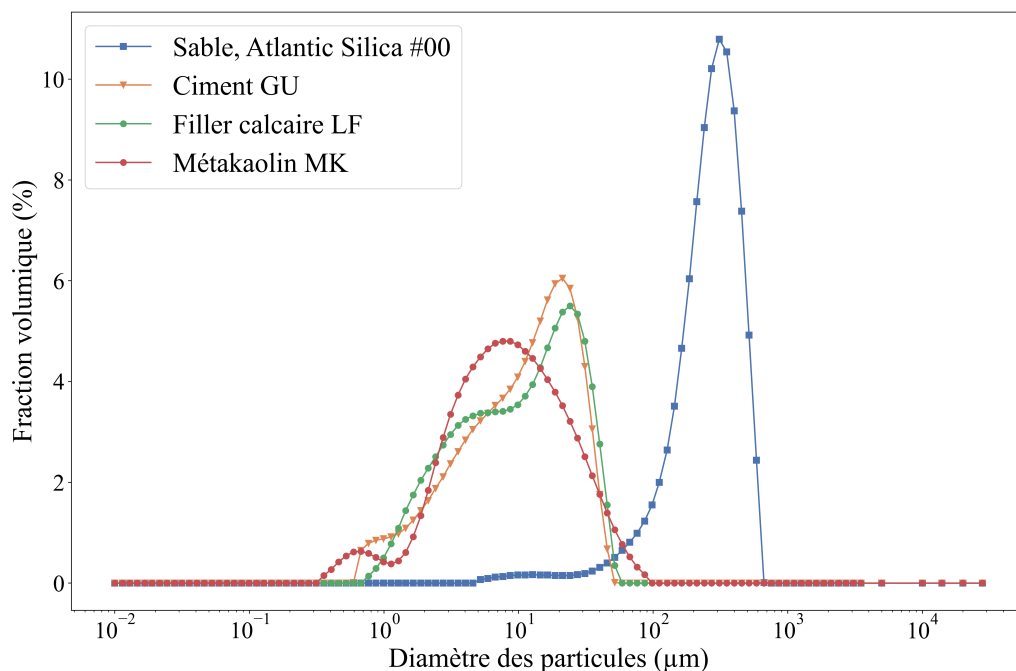
#### 5.4.2.3 Résistance en compression

Le test de résistance en compression est similaire à celui effectué dans la section 4.4.1.2, c'est-à-dire qu'il est réalisé selon la norme ASTM C109 [19] sur des cubes de 50 mm<sup>3</sup> après une cure de 28 jours en chambre humide (température 22°C, humidité relative 97.5%).

## 5.5 RÉSULTATS DE LA CARACTÉRISATION

### 5.5.1 GRANULOMÉTRIE

Les profils granulométriques des poudres (GU, MK, LF), ainsi que du sable Atlantic Silica #00 sont représentés sur la figure 5.6. Nous constatons que le ciment et le filler calcaire ont des tailles de particules très similaires. De la même manière, le diamètre des particules de métakaolin est du même ordre de grandeur que ceux du ciment ou du filler calcaire. Seul le sable se distingue par des particules plus larges, comme attendu. Ces profils ne sont pas idéals pour la maximisation de la compacité, qui bénéficie de tailles de particules s'étendant sur une plage importante. Cependant, l'objectif est également de démontrer que cette approche d'optimisation fonctionne avec des matières premières locales, qui n'ont pas forcément les caractéristiques optimales.



**Figure 5.6** | Courbes granulométriques du sable AS00 (tamisage) et des poudres (granulométrie laser)

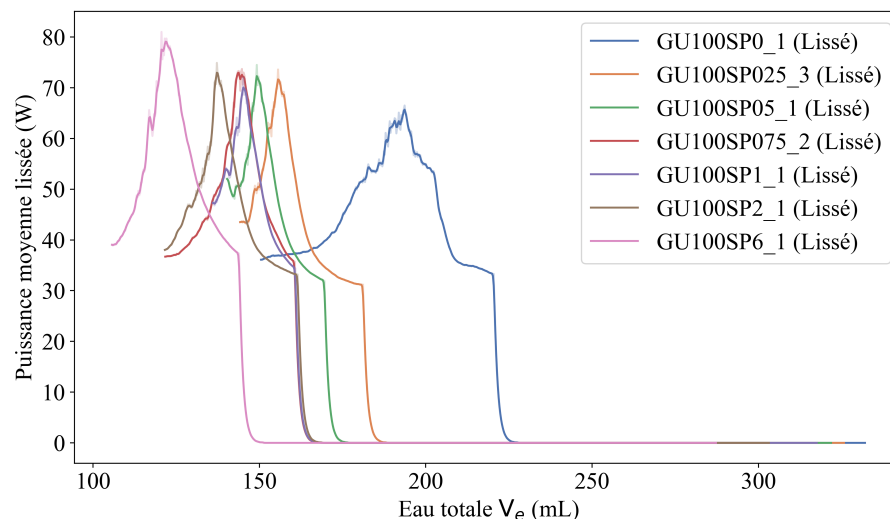
## 5.5.2 TAUX DE SATURATION DES POUDRES

### Ciment GU

Le taux de saturation du ciment GU seul est déterminé en effectuant plusieurs essais de demande en eau à différentes teneurs en superplastifiant. On rappelle que cet essai permet de quantifier la proportion d'eau nécessaire pour atteindre un état de pâte, qu'on considère correspondre au pic de puissance du malaxeur. Ainsi, la compacité est déterminée à chaque proportion de SP grâce à l'équation 5.9, qu'on peut aussi écrire  $C = \frac{V_e}{V_e + V_p}$ , avec  $C$  la compacité du ciment si l'on néglige la quantité d'air dans le mélange,  $V_e$  le volume d'eau au pic de puissance du malaxeur, et  $V_p$  le volume de ciment.

On présente ici les résultats détaillés : une illustration des courbes de puissance mesurées pour différentes proportions de SP, le tableau des compacités déduites et la détermination graphique du taux de saturation. Premièrement, les mesures de puissance lissées sont affichées sur la figure 5.7. Nous constatons que le pic intervient avec de moins en moins d'eau ajoutée à mesure que le taux de SP initialement présent augmente.

Les quantités d'eau limite déduites de ces courbes, ainsi que les compacités résultantes, considérant un volume de poudre initial de 225 cm<sup>3</sup>, sont présentées dans le tableau 5.3. Finalement, la figure 5.8 indique une tendance de fonction sigmoïde de la forme  $y = \frac{1}{1 + e^{-x}}$ , similaire à celle observée par les autres auteurs, avec l'existence d'un taux de saturation. Ce taux peut-être fixé de plusieurs manières à partir des résultats. Dans notre cas, nous choisissons de considérer l'intersection des droites créées d'une part à partir des deux premiers points, et d'autre part des deux derniers points. Cette approche suppose que l'état de saturation est atteint pour les deux



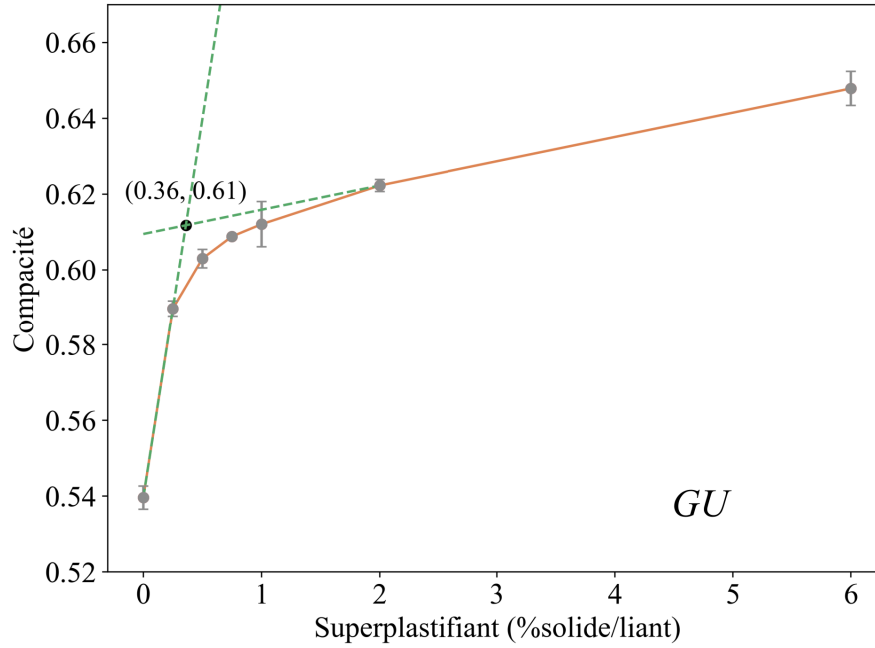
**Figure 5.7** | Puissance moyenne mesurée par le wattmètre en fonction de l'eau totale du mélange durant un essai de demande en eau pour plusieurs proportions de SP

derniers points et non-atteint pour les deux premiers. Si ces conditions ne sont pas respectées, des mesures pour d'autres proportions de SP sont nécessaires. Une autre approche est de déterminer ce point d'intersection par la méthode des tangentes de Newton-Raphson, en considérant un ajustement sigmoïde. Le calcul de la dérivée permet dans ce cas d'approcher itérativement une valeur limite de compacité (par exemple 95% de la valeur à saturation).

SP (m% solide)	Eau limite $V_e$ (mL)	Compacité $\gamma$	Écart-type $\sigma_\gamma$
0.00	192.0	0.54	0.003
0.25	156.5	0.59	0.002
0.50	148.1	0.60	0.002
0.75	144.6	0.61	0.000
1.00	142.6	0.61	0.006
2.00	136.6	0.62	0.002
6.00	122.3	0.65	0.005

**TABLE 5.3** | Résultats des mesures de demande en eau sur GU pour plusieurs proportions de SP

La saturation est évaluée à 0.36% en masse de SP solide par rapport à la masse de GU. Nous voyons sur la figure 5.8 que l'effet défloculant du SP continue de s'accroître même au-delà de 2%, et même jusqu'à 6%, ce qui constituent des valeurs extrêmes par rapport à la littérature et les recommandations du fabricant de SP. Néanmoins, nous constatons une diminution drastique de l'effet du SP entre 0.2% et 0.5%, ce qui représente une fenêtre plus raisonnable. Si nous comparons les pentes des deux droites (0.20 vs 0.002) sur la même figure, nous constatons que le taux de saturation peut bien être défini à leur intersection. Luzu et al. [194] définissent plutôt le taux de saturation comme le dosage correspondant à 95% de la compacité maximale atteinte. Cependant,



**Figure 5.8** | Compacités mesurées à proportions de SP croissantes : détermination du taux de saturation du ciment GU

nous voyons bien que dans notre cas, cela indiquerait un dosage à saturation de plus de 5%, ce qui paraît surestimé. Notre approche des droites semble indiquer un taux de saturation plus réaliste, qui reste robuste pour les autres matériaux étudiés.

### Filler calcaire LF

Pour la mesure du taux de saturation sur les additions minérales, la présence de ciment est nécessaire afin d'assurer les conditions d'alcalinité. Ainsi, nous effectuons pour le filler calcaire une série d'essais de demande en eau à différentes proportions de SP, pour un mélange binaire (GU :LF → 10 :90), afin d'extrapoler un dosage de saturation pour le filler calcaire seul, tel que proposé dans [285]. La figure 5.9 présente les résultats de mesure des compacités à différentes proportions de SP (0 à 2%). Le dosage à saturation est fixé à 0.29% de la masse de liant (GU + LF). Si l'on note  $Sp_c^*$  le taux de saturation du ciment GU,  $Sp_c$  le dosage de SP attribué au ciment GU,  $Sp_{lf}^*$  le dosage de saturation du filler calcaire,  $Sp_{lf}$  le SP attribué au filler calcaire et  $Sp^*$ ,  $Sp$  respectivement le dosage de SP à saturation du mélange et le dosage en SP du mélange, on peut écrire les relations 5.11 et 5.12 :

$$\frac{Sp}{Sp^*} = \frac{Sp_c}{Sp_c^*} = \frac{Sp_{lf}}{Sp_{lf}^*} \quad 5.11$$

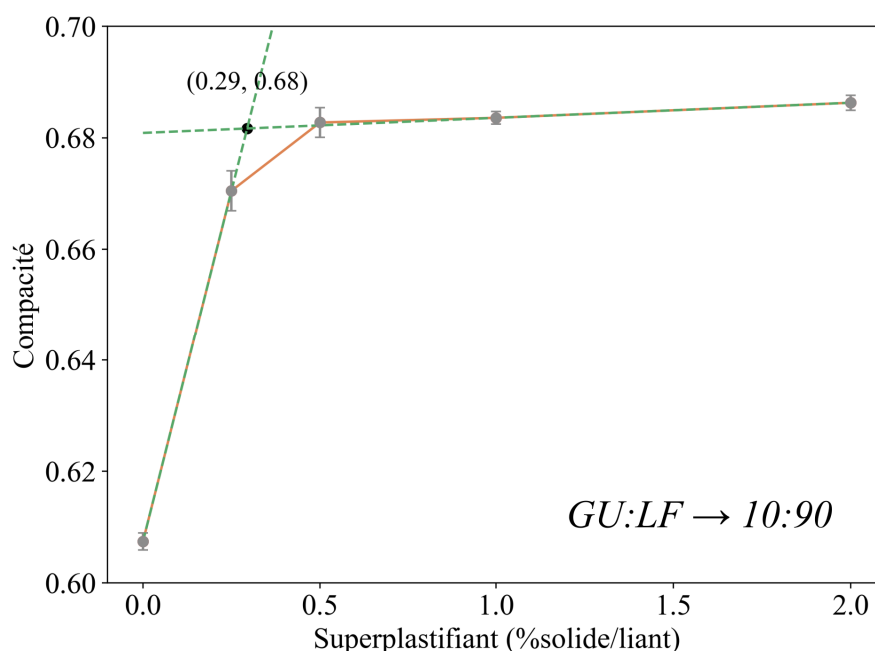
$$Sp^* = m\%c Sp_c^* + (1 - m\%c) Sp_{lf}^* \quad 5.12$$

L'équation 5.12 en particulier nous permet d'identifier  $Sp_{lf}^*$ , le taux de saturation du LF. En considérant les mesures réalisées, l'équation devient :

$$0.29 = 0.1 * 0.36 + 0.9 * Sp_{lf}^*$$

$$Sp_{lf}^* = 0.28$$

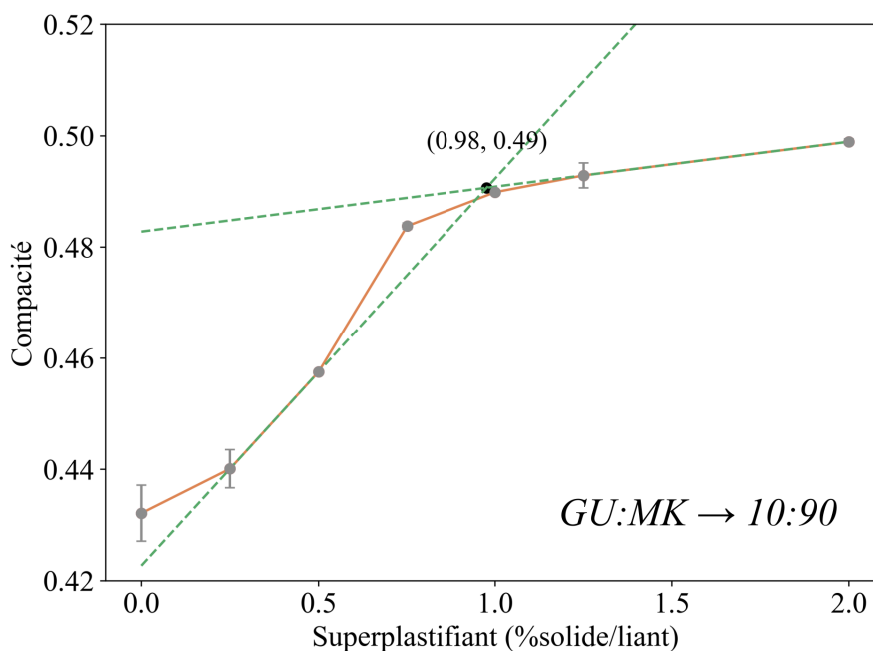
Nous constatons que ce dosage est plus faible que pour le GU, pour une augmentation similaire de la compacité expérimentale (13%). Cela est également observé par d'autres auteurs [194, 285] et signifie qu'une quantité inférieure de SP est nécessaire pour une ouvrabilité donnée. En d'autres termes, plus la substitution de GU par du LF est importante, plus la quantité de SP nécessaire est faible. Nous voyons donc que la substitution de GU par du LF est d'autant plus bénéfique d'un point de vue environnemental.



**Figure 5.9** | Compacités mesurées à proportions de SP croissantes pour un mélange binaire GU :LF → 10 :90

### Métakaolin MK

De manière similaire au filler calcaire, nous effectuons une série d'essais de demande en eau à différentes proportions de SP pour un mélange binaire (GU :MK → 10 :90). Les résultats sont exposés sur la figure 5.10. Dans ce cas de figure précis, les dosages à 0.25% et 0.5% sont considérés pour la construction de la première droite étant donné l'allure de la compacité. Finalement, avec la même équation 5.12, le dosage à saturation du MK est estimé à 0.98%, ce qui est significativement plus élevé que les autres constituants du liant (GU, LF). Cette observation est partagée par Luzu et al. [194].



**Figure 5.10** | Compacités mesurées à proportions de SP croissantes pour un mélange binaire GU :MK → 10 :90

### 5.5.3 COMPACITÉS DES POUDRES À SATURATION EN SP

En ayant déterminé les dosages à saturation pour chaque poudre, il est possible d'estimer les compacités expérimentales  $C_m$  de chaque constituant à ce dosage en SP.

#### Ciment GU

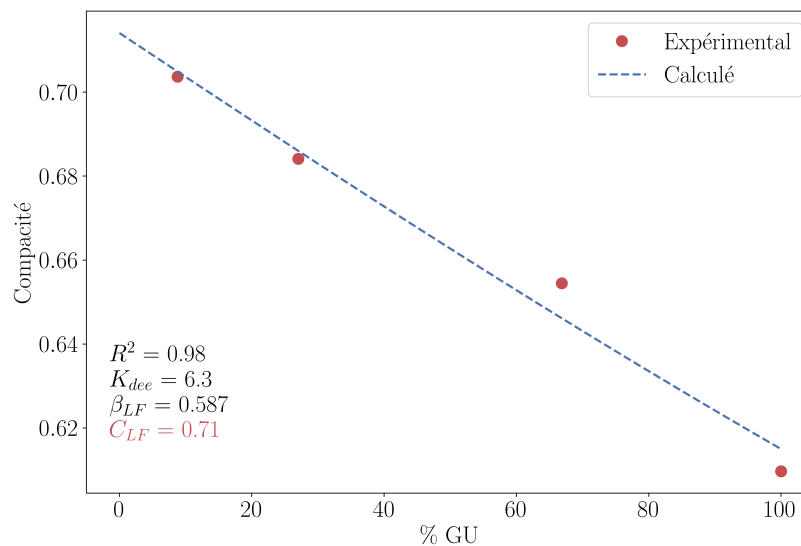
Pour le ciment seul, la compacité expérimentale est directement dérivée des mesures de demande en eau effectuées pour le calcul du dosage à saturation. Nous voyons sur la figure 5.8 que ce dosage est de 0.36%, ce qui correspond à une compacité expérimentale de 0.61, en interpolant linéairement entre les valeurs de compacité à 0.25 et 0.5% de SP.

#### Filler calcaire LF

En ce qui concerne les ajouts cimentaires, comme la présence de ciment est nécessaire pour garantir l'alcalinité du fluide, nous réalisons des mesures de demande en eau à plusieurs teneurs en ciment afin d'extrapoler une compacité expérimentale pour l'ajout seul. Dans le cas du filler calcaire, la figure 5.11 représente les valeurs de demande en eau mesurées (rouge) et la courbe ajustée (bleu) via la fonction *curve\_fit* de la librairie *scipy*. Nous employons la méthode *lm* (Levenberg-Marquardt), qui combine les approches de moindres carrés et descente de gradient, efficace pour les problèmes non-linéaires. La valeur de l'indice de compaction  $K_{dee}$  utilisé dans le cadre de cet essai de demande en eau est fixé à 6.3. Nous verrons dans la section 5.6.2, que nous avons calibré les indices de compaction, d'une part du test de demande en eau sur les poudres, et d'autre part du test de demande en eau pour les mortiers, dans l'objectif d'aligner les compacités prédites par le modèle CIPM avec les compacités réelles mesurées sur les mortiers.

Cette approche nous permet de valider les résultats de compacités calculés par le modèle.

Finalement, en considérant la courbe et son intersection avec l'origine, nous fixons la compacité expérimentale du filler calcaire à 0.71. Comme observé par d'autres auteurs, la compacité du LF est bien supérieure à celle du ciment, de par la sphéricité des particules, comme documenté dans la section 5.2.2.

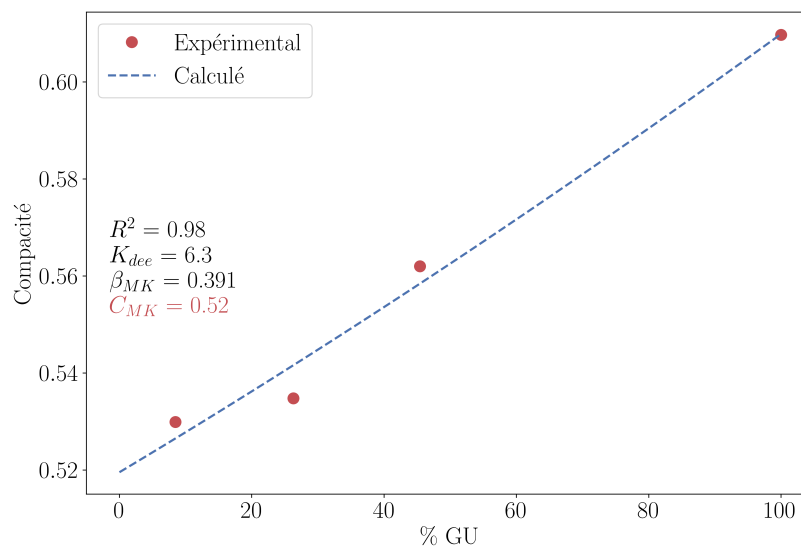


**Figure 5.11** | Compacités mesurées pour des mélanges LF / proportions de ciment croissantes, pour un dosage en SP à saturation

### Métakaolin MK

De manière similaire au LF, nous réalisons plusieurs mesures de demande en eau à différentes teneurs en ciment pour le MK. La figure 5.12 présente les résultats de compacités obtenues et la courbe ajustée dont l'intersection avec l'origine génère une compacité expérimentale de 0.52. Le calcul des compacités virtuelles  $\beta_m$  du LF et du MK sont explicités dans la section qui suit 5.5.5.





**Figure 5.12** | Compacités mesurées pour des mélanges MK / proportions de ciment croissantes, pour un dosage en SP à saturation

#### 5.5.4 COMPACITÉ DU SABLE

Les résultats pour les mesures de compacité du sable AS00 via la méthode sèche sont listés dans le tableau 5.4. L'équation 5.10 nous permet de calculer la compacité expérimentale du sable en considérant, après vibration de l'échantillon, une masse apparente  $M_a$  et un volume apparent  $V_a$ . Cela nous donne une moyenne de 0.628 pour deux répétitions de l'essai.

Essai	$M_{moule}$ (g)	Comp 1 (in)	Comp 2 (in)	$M_a$ (g)	$\delta_{comp}$ (mm)	H (mm)	$V_a$ (cm <sup>3</sup> )	C
1	6957	0,739	0,836	3981	14,16	128,4	2344	0,628
2	6955	0,739	0,836	3983	14,16	128,4	2344	0,627

**TABLE 5.4** | Résultats des deux répétitions de mesure de compacité du sable AS00.  $M_{moule}$  est la masse du moule et de la plaque, Comp 1 et 2 sont les lectures des deux comparateurs,  $M_a$  est la masse de sable,  $\delta_{comp}$  est la différence entre les profondeurs avant et après vibration, H est la profondeur en charge,  $V_a$  le volume de sable et C la compacité

#### 5.5.5 RÉSUMÉ DE LA CARACTÉRISATION ET DISCUSSIONS

Les résultats de caractérisation (dosages à saturation des poudres, compacité expérimentale) des matériaux disponibles à l'ÉTS sont rapportés dans le tableau 5.5. À cela s'ajoute les compacités virtuelles calculées grâce aux équations 5.3 et 5.4.  $K_{dee}$  et  $K_{vib}$  représentent les indices de serrage pour l'essai de demande en eau sur les poudres et la mesure de compacité sèche pour le sable respectivement.

Ces paramètres nous permettent par la suite de prédire les compacités de mélanges LC3, mais nous pouvons déjà effectuer plusieurs observations. Premièrement, la valeur de  $\beta_i$  du ciment est comparable aux compacités virtuelles propres classiques observées dans la littérature (0.41 - 0.44)

Paramètre	GU	LF	MK	AS00
Masse volumique (kg/m <sup>3</sup> )	3170	2740	2638	2650
d50 (μm)	12.2	11.7	8.91	293.1
Dosage saturation (m%)	0.36	0.29	0.98	
Compacité expérimentale	0.546	0.610	0.439	0.628
Compacité expérimentale à saturation	0.612	0.714	0.520	
Compacité virtuelle propre uniforme - $K_{dee} = 6.3$	0.422	0.476	0.321	
Compacité virtuelle propre uniforme à saturation - $K_{dee} = 6.3$	0.482	0.587	0.391	
Compacité virtuelle propre uniforme - $K_{vib} = 9$				0.591

**TABLE 5.5** | Résultats des paramètres du CIPM et calcul des compacités virtuelles

[166]. Deuxièmement, bien que la granulométrie du LF soit similaire à celle du GU, sa compacité virtuelle est significativement supérieure, encore une fois dans des gammes observées dans la littérature (0.47 - 0.51) [166]. La substitution du GU par du LF devrait donc améliorer la compacité du mélange, de façon réduite via un phénomène de remplissage des vides entre les particules de GU, mais plus sensiblement via la sphéricité accrue des particules de LF. Troisièmement, le sable possède une grande compacité virtuelle, ce qui indique que les compacités des mortiers seront supérieures à celles des pâtes. Enfin, le  $\beta_i$  du MK est significativement plus faible que pour les autres poudres, en raison de la morphologie en feuillets des particules. De plus, la surface spécifique importante du MK implique une demande en eau plus importante, ainsi qu'un dosage à saturation nettement supérieur par rapport aux GU et LF. L'ajout de MK provoquera donc une diminution de la compacité pour des mélanges LC3. Les tendances évoquées pour le LF et le MK peuvent être visualisées respectivement sur les figures 5.11 et 5.12, qui présentent des allures linéaires (absence d'optimum).

Dans la section suivante, les résultats de mesures de compacité sur les mortiers sont présentés, ainsi que leur utilisation pour la calibration du modèle CIPM. Cette calibration consiste à définir les indices de serrage des différentes compactions en jeu lors des tests (demande en eau des poudres, demande des eau des mortiers, vibration), dans l'objectif d'améliorer les prédictions de compacité du modèle CIPM sur des mélanges LC3.

## 5.6 CALIBRATION DU CIPM

Le tableau 5.5 nous permet de calculer les compacités de mélanges LC3 hypothétiques. Nous choisissons dans cette étude de travailler à une proportion volumique de sable constante dans les mortiers, ce afin de faciliter la comparaison entre les mélanges sur la base des ratios GU/MK/LF dans le liant. **Par conséquent, tous les mélanges générés, puis évalués par le modèle, comportent 50% de sable en volume.** Nous avons vu dans la section 2.2.2 que le ratio pâte/granulats est un paramètre crucial pour la pompabilité, si bien qu'au delà d'une concentration solide critique, les phénomènes de friction interparticulaire perturbent l'écoulement du mortier. Nous

avons évoqué la valeur de  $\Phi_{cr} = 0.79 * \Phi_{max}$  où  $\Phi_{cr}$  représente la concentration critique et  $\Phi_{max}$  la compacité maximale théorique [338]. Il faut noter que la proportion de 50 vol% de sable est choisie arbitrairement et ne correspond pas à la valeur maximale qui permettrait de minimiser la proportion de liant dans le mortier. En revanche, elle permet de s'assurer que les concentrations solides de nos mortiers demeurent en-dessous de  $\Phi_{cr}$ .

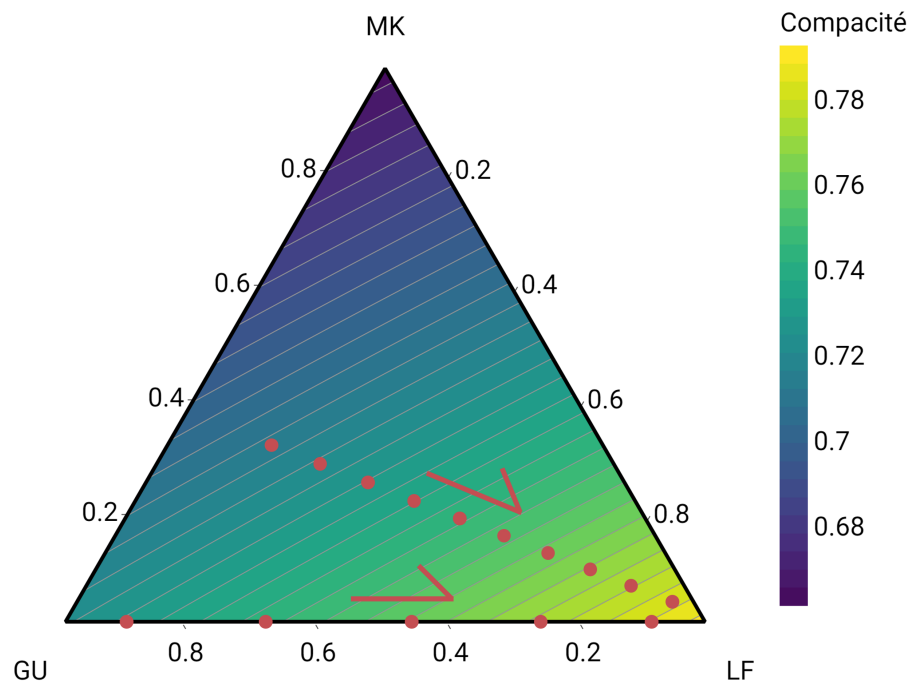
Finalement, cette section rapporte d'abord les résultats d'essais de demande en eau pour une série de mélanges LC3 représentative de l'espace de formulation. Grâce à ces résultats de mesures de compacité, il est possible de calibrer les paramètres du modèle CIPM qui sont empiriques dans les cas de Sedran, Fennis et De Bono [80, 98, 285], c'est-à-dire les énergies de compaction lors des différents procédés de mélange. Ces paramètres sont dans notre cas les indices de compaction  $K_{dee}$ ,  $K_{vib}$  et  $K_{mix}$  liés respectivement aux procédés de mesure de la compacité sur des poudres, la mesure de compacité sèche sur le sable, et la mesure de compacité sur des mortiers.

Les figures 5.13 et 5.14 représentent le diagramme ternaire des formulations possibles, à 50 vol% de sable, l'eau et le superplastifiant étant définis par respectivement la compacité (vides à combler) et le dosage à saturation des poudres.

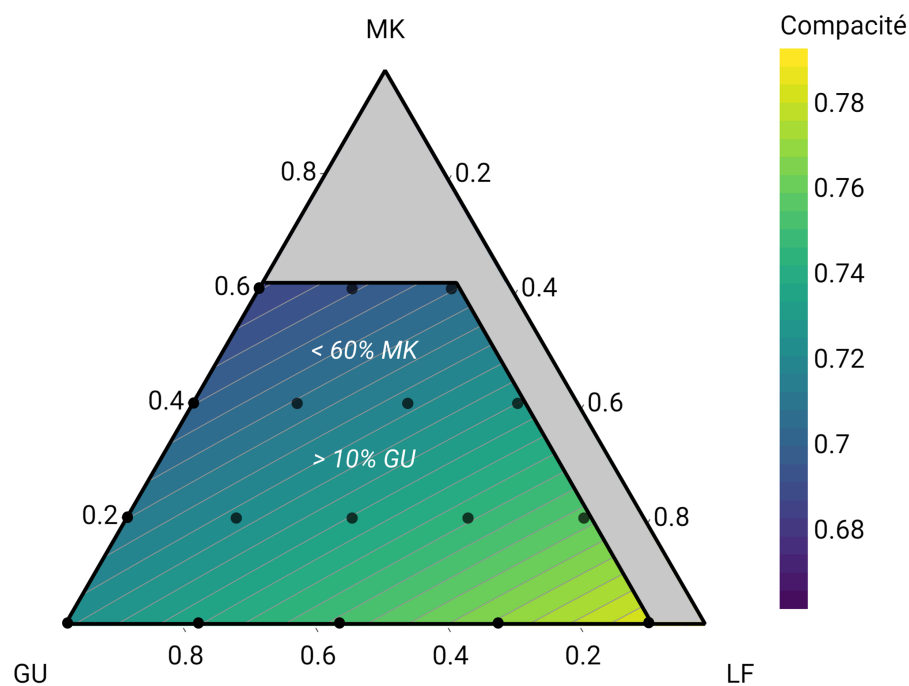
Ainsi, sur ces figures, les lignes de contour représentent les compacités des mortiers (0.68 à 0.80), les zones en gris représentent les espaces de formulation exclus de l'étude (trop de GU ou de MK) et les points désignent deux campagnes d'essais de demande en eau sur mortiers : une première campagne d'essais (points rouges sur la figure 5.13) pour confirmer les prédictions du modèle sur des compacités ascendantes, et pour tenter d'isoler l'influence du MK; une deuxième campagne (points noirs sur la figure 5.14) pour cartographier l'espace des formulations possibles. Ces résultats nous permettront de mettre en place une routine de calibration des  $K_{dee}$ ,  $K_{vib}$  et  $K_{mix}$ , afin de prédire des compacités fiables lors de l'optimisation de mélanges LC3 pour l'impression 3D.

### 5.6.1 MESURES DE COMPACITÉ SUR MORTIERS

Les compacités expérimentales mesurées via l'essai de demande en eau sur les mortiers sont listées dans le tableau 5.6. Ces mélanges correspondent aux points identifiés sur les diagrammes ternaires 5.13 et 5.14. Dans ce tableau, les quantités d'eau utilisées dans le calcul des compacités correspondent au pic de puissance du malaxeur lors de l'ajout progressif d'eau durant l'essai. Cette valeur est probablement surestimée si l'on souhaite considérer la quantité d'eau minimale permettant de transitionner d'un état de grumeaux vers un état de pâte [285], cependant, cela impacte peu la qualité de prédiction du modèle car la calibration des indices de compaction prend en compte cette perspective.



**Figure 5.13** Première campagne : choix des mélanges à compacité ascendante pour la validation du modèle CIPM appliqué à des mélanges LC3 à 50 vol% de sable



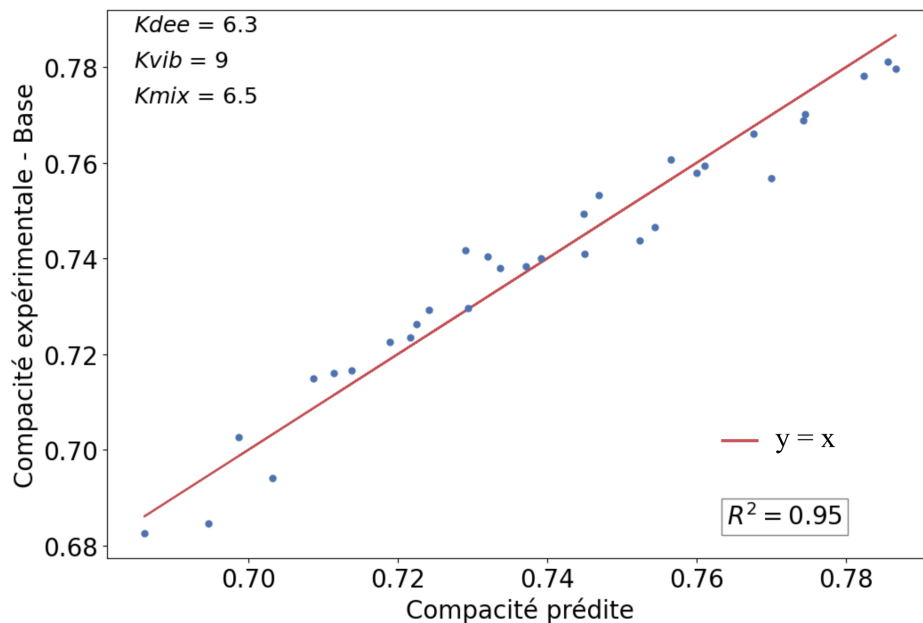
**Figure 5.14** Deuxième campagne : cartographie du diagramme pour la calibration du modèle CIPM appliqué à des mélanges LC3 à 50 vol% de sable

Mélange	GU (vol%)	MK (vol%)	LF (vol%)	Compacité	Écart-type
LC3-1	51	32	17	0.717	$1.45 \times 10^{-3}$
LC3-2	45	29	26	0.723	$4.95 \times 10^{-5}$
LC3-3	40	26	35	0.730	$1.37 \times 10^{-3}$
LC3-4	34	22	43	0.738	$9.58 \times 10^{-5}$
LC3-5	29	19	52	0.749	$2.58 \times 10^{-3}$
LC3-6	24	16	60	0.744	$4.93 \times 10^{-4}$
LC3-7	19	13	68	0.758	$4.12 \times 10^{-4}$
LC3-8	14	10	76	0.766	$2.59 \times 10^{-3}$
LC3-9	9	8	83	0.770	$5.76 \times 10^{-4}$
LC3-10	4	5	91	0.778	$3.88 \times 10^{-4}$
LC-1	88	0	12	0.740	$5.37 \times 10^{-3}$
LC-2	66	0	34	0.753	$1.32 \times 10^{-3}$
LC-3	45	0	55	0.759	$3.28 \times 10^{-4}$
LC-4	26	0	74	0.769	$8.27 \times 10^{-4}$
LC-5	8	0	92	0.780	$1.46 \times 10^{-3}$
LC3-11	100	0	0	0.729	
LC3-12	78	0	23	0.740	
LC3-13	55	0	45	0.747	
LC3-14	33	0	68	0.757	
LC3-15	10	0	90	0.781	
LC3-16	80	20	0	0.716	
LC3-17	63	20	18	0.726	
LC3-18	45	20	35	0.738	
LC3-19	28	20	53	0.741	
LC3-20	10	20	70	0.761	
LC3-21	60	40	0	0.703	
LC3-22	43	40	17	0.715	
LC3-23	27	40	33	0.722	
LC3-24	10	40	50	0.742	
LC3-25	40	60	0	0.683	
LC3-26	25	60	15	0.685	
LC3-27	10	60	30	0.694	

**TABLE 5.6** Résultats des mesures de compacités sur mortiers en considérant que l'état de pâte intervient au pic de puissance du malaxeur. Les mélanges LC3-1 à LC-5 correspondent à la première campagne d'essais (figure 5.13), les mélanges LC3-11 à LC3-27 représentent les résultats de la deuxième campagne (figure 5.14).

## 5.6.2 CALIBRATION DES INDICES DE COMPACTION

Les trois indices de compaction peuvent être calibrés en fonction des résultats de compacités expérimentales. Ainsi, sur la figure 5.15, nous constatons que, dans le cas où nous considérons le pic de puissance du malaxeur comme point d'intérêt, les prédictions de compacité du modèle s'approchent des compacités expérimentales pour des indices de compaction  $K_{dee}$ ,  $K_{vib}$  et  $K_{mix}$  de respectivement 6.3, 9 et 6.5 ( $R^2 = 0.95$ ). Ce coefficient de corrélation  $R^2$  indique une excellente capacité du modèle à prédire les compacités de mortiers affichant des ratios LC3 très différents.

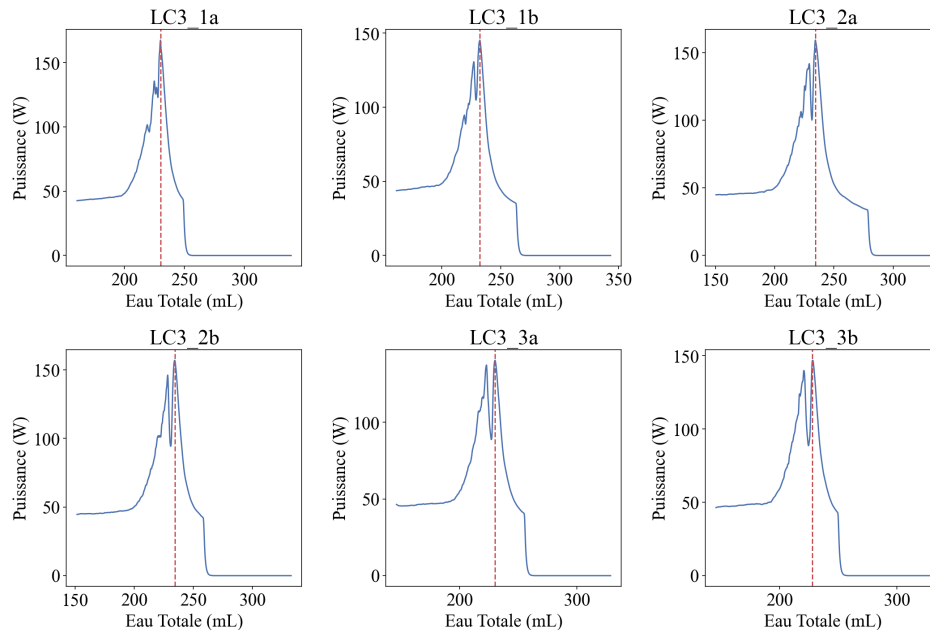


**Figure 5.15** | Compacités expérimentales en fonction des compacités prédites par le modèle

Nous voyons ainsi qu'en ajustant simplement les indices de compaction, qui correspondent à des énergies de mise en place, il est possible de prendre en compte les différences de protocoles expérimentaux entre par exemple l'essai de demande en eau sur des poudres ou sur des mortiers (différence de volume dans le malaxeur, interaction avec le sable). Dans notre cas, nous constatons que la différence de volume dans le malaxeur (poudres : 225 cm<sup>3</sup>, mortier : 600-650 cm<sup>3</sup>) provoque une différence d'énergie de compaction ( $K_{dee}$  vs  $K_{mix}$ ) de 0.2. Cela s'explique par le fait que pour un volume plus important, une plus grande surface de la pâle du malaxeur est en contact avec les particules du mortier, augmentant l'efficacité et l'homogénéité du mélange. De plus, la présence d'une densité plus importante de particules favorisent un transfert d'énergie plus efficace ainsi que la désagglomération des grains par frottement interparticulaire. Nous verrons dans la section suivante que cette calibration de l'indice de serrage du malaxage de mortier peut également refléter l'intervalle d'eau limite correspondant à l'état de pâte, tel que défini par De Larrard et Sedran [167, 285].

### 5.6.3 ANALYSE DE L'INTERVALLE CORRESPONDANT À L'ÉTAT DE PÂTE

L'état de pâte correspond à la quantité d'eau minimale permettant de transitionner d'un aspect de terre humide vers une pâte homogène. Dans le cas de nos mesures sur des mortiers, il est aisé d'un point de vue de traitement des données, de considérer le pic de puissance du malaxeur, facile à identifier. Plusieurs exemples de valeurs de pics sont représentés sur la figure 5.16.

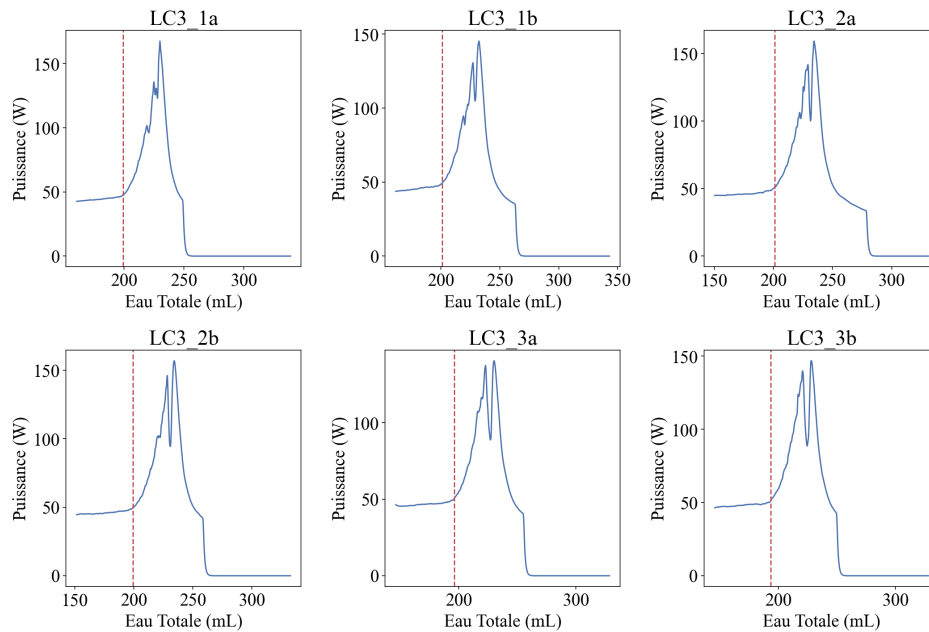


**Figure 5.16** | Identification du pic de puissance du malaxeur pour les essais de demande en eau sur mortiers : mélanges LC3-1 à LC3-3

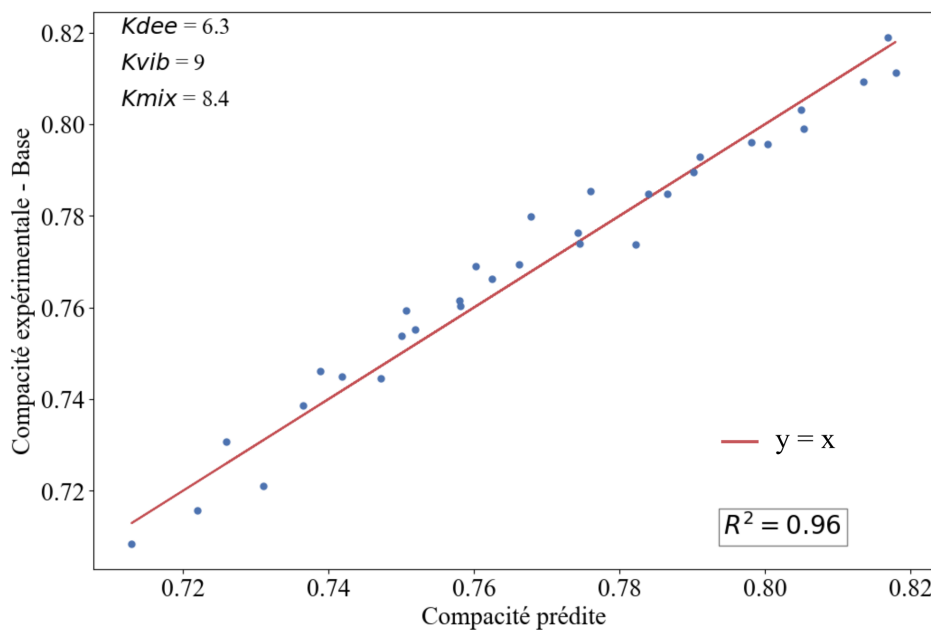
Cependant, nous pouvons aisément observer que la quantité d'eau correspondant à ce pic de puissance ne traduit pas exactement le point de transition de grumeaux vers une pâte homogène. En effet, en constituant des mélanges d'une formulation de mortier via un malaxage classique, avec différentes proportions d'eau pour des proportions solides données, nous voyons que la quantité d'eau qui permet de passer à un état de pâte (présence d'un étalement lors de l'essai d'étalement) correspond plutôt à la base du pic de puissance.

Pour trouver ce point, il suffit de dériver les données de puissance et de définir une limite pour l'augmentation de cette dérivée, qui correspond à une augmentation significative de la puissance. Pour une valeur limite de 0.25, l'identification de la base du pic est illustrée sur la figure 5.17.

Dans ce cas-là, la calibration des indices de serrage est illustrée sur la figure 5.18. Les  $K_{dee}$  et  $K_{mix}$  sont alors ajustables en fonction des résultats d'essais de demande en eau et en fonction de l'emplacement de la quantité d'eau d'intérêt (base, pic, ou autres). Finalement, il est important de noter que, bien que cette différence de perspective influe sur le résultat absolu de compacité (considérer la base du pic plutôt que le pic accroît la compacité, tel qu'illustré sur la figure 5.18), cela a peu d'impact dans le contexte d'une maximisation de la compacité, ce qui est notre objectif dans cette étude. Ainsi, nous prenons en compte la valeur maximale du pic de puissance pour la suite de l'étude.



**Figure 5.17** Identification de la base du pic de puissance du malaxeur pour les essais de demande en eau sur mortiers : mélanges LC3-1 à LC3-3



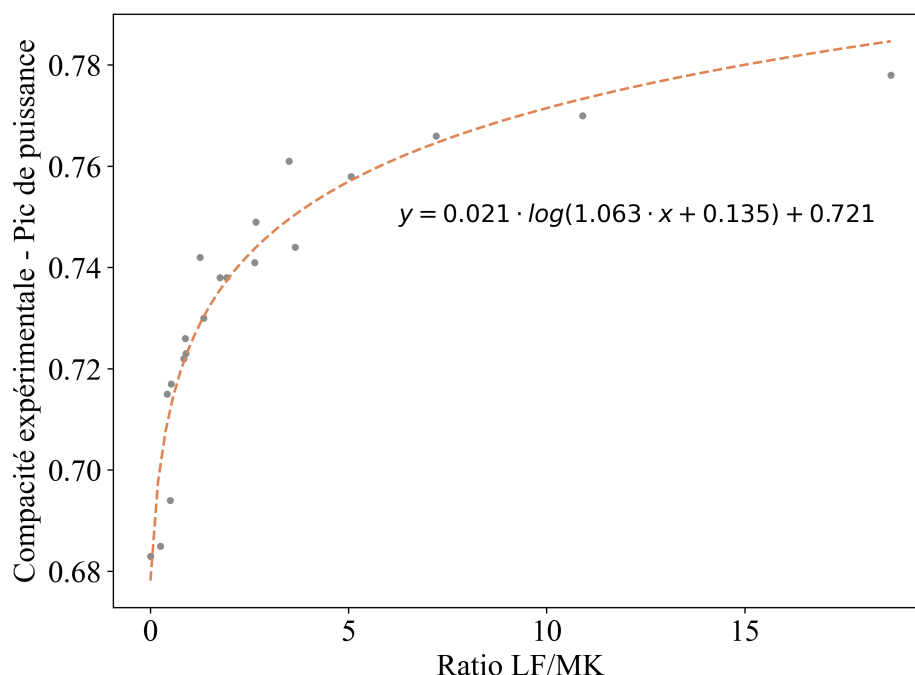
**Figure 5.18** Compacités expérimentales des mortiers (en considérant la base du pic de puissance) en fonction des compacités prédites par le modèle

#### 5.6.4 EFFET DE L'ARGILE CALCINÉE

Nous voyons dans le tableau 5.6 que la compacité de nos mélanges varie de 0.683 (mélange LC3-25 - 60 vol % de MK) à 0.781 (mélange LC3-15 - 90 vol% de LF). En visualisant la compacité expérimentale en fonction du ratio LF/MK, nous déduisons sur la figure 5.19, une tendance logarithmique. Cela indique qu'à partir d'un rapport d'environ 2.5 entre les proportions volumiques de LF et MK, l'augmentation du LF ou la diminution du MK a beaucoup moins d'impact sur la compacité. Cette observation est une première composante dans la recherche d'un optimum d'éco-efficacité.

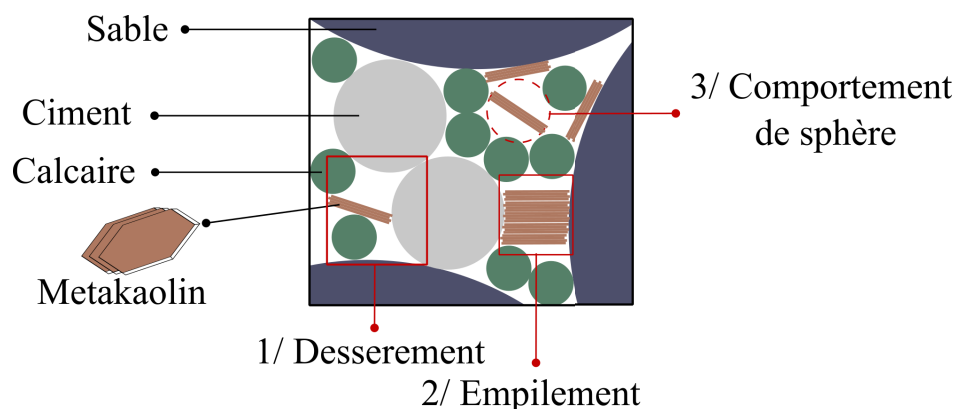


En effet, cela démontre que, bien qu'une proportion croissante de MK diminue la compacité du mélange de manière quasi-linéaire, un optimum existe pour la constitution du ratio LF/MK en termes de compacité.



**Figure 5.19** | Compacités expérimentales en fonction du ratio LF/MK

En ce qui concerne l'empilement des particules de MK, nous voyons sur la figure 5.15, que le CIPM parvient à estimer avec précision l'effet sur la compacité réelle. Nous avons vu dans la section 5.2.2, que le MK était considéré à tort comme une sphère dans le CIPM, ainsi que lors de la mesure de granulométrie laser. La figure 5.20 montre plusieurs scénarios d'empilement possibles (1 à 3), qui peuvent expliquer comment les erreurs liées à la non-sphéricité des particules peuvent se compenser. D'une part, les particules de MK peuvent impliquer un desserrement accru (scénario 1) qui diminue la compacité. D'autre part, les grains de MK, selon l'énergie de compaction, peuvent s'aligner dans une même direction et provoquer un empilement favorable à la compacité (scénario 2). Ces deux scénarios peuvent se produire en même temps, compensant donc les erreurs du modèle CIPM. Finalement, les particules de MK peuvent également induire un comportement similaire à une sphère, ce qui serait alors pris en compte dans la mesure de distribution de tailles de particules basée sur la théorie de Mie (scénario 3). Finalement, nous voyons que les compacités des mélanges du tableau 5.6, qu'ils soient très chargés (LC3-25 à LC3-27), peu chargés (LC3-8 à LC3-10), ou non-chargés (LC-1 à LC3-15) en MK, sont très bien représentés par le modèle CIPM.



**Figure 5.20** | Phénomènes possibles d'empilement des particules de MK compensant les erreurs liées à leur morphologie non-sphérique. Le diamètre des poudres est exagéré pour illustrer les effets d'empilement

### 5.6.5 TENDANCE D'ÉCO-EFFICACITÉ

Dans un premier temps, les mélanges LC3-1, LC3-6 et LC3-9 du tableau 5.6 sont testés en compression après 28 jours de cure. D'après les résultats présentés dans le tableau 5.7, nous constatons que des résistances en compression de l'ordre de 60 MPa sont atteignables avec des proportions de ciment GU d'environ 12% de la masse totale de mortier (27 m% du liant), loin des 50-55 m% recommandés par la littérature. Aussi, le mélange LC3-9, qui contient 4.7% de GU par rapport à la masse totale atteint 27 MPa. Ces tendances indiquent la possibilité de formuler des mortiers extrêmement éco-efficaces pour l'impression 3D pour de nombreuses gammes de résistances visées.

Mélange	GU (m% total)	Résistance en compression 28 j (MPa)	Écart-type (MPa)
LC3-1	25.1	76	0.6
LC3-6	12.2	61	1.3
LC3-9	4.7	27	0.2

**TABLE 5.7** | Résistances en compression à 28 jours pour 3 mélanges LC3

Afin d'aller plus loin dans ces réflexions, nous proposons dans la prochaine section d'ajouter le score de changement climatique comme critère de sélection sur le diagramme ternaire. De plus, plusieurs mélanges représentatifs du diagramme ternaire seront testés en compression. Ces deux éléments nous permettront de calculer des scores d'éco-efficacité, tel qu'introduit dans la section 4.8.4 du chapitre 4.

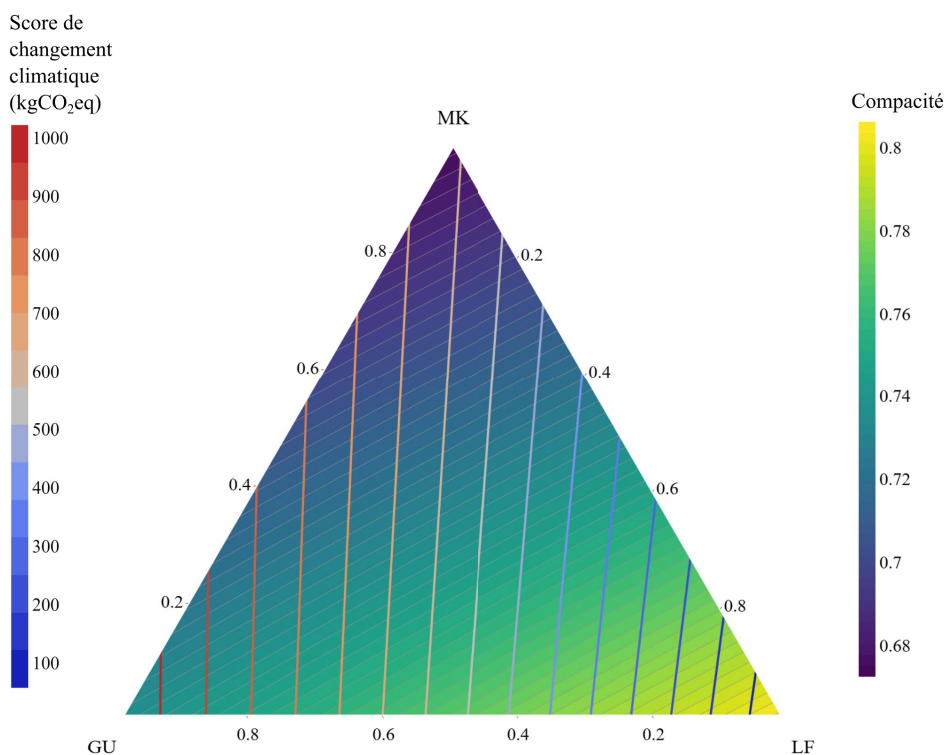
## 5.7 DÉTERMINATION D'UN OPTIMUM D'ÉCO-EFFICACITÉ

### 5.7.1 AJOUT DES SCORES DE CHANGEMENT CLIMATIQUE

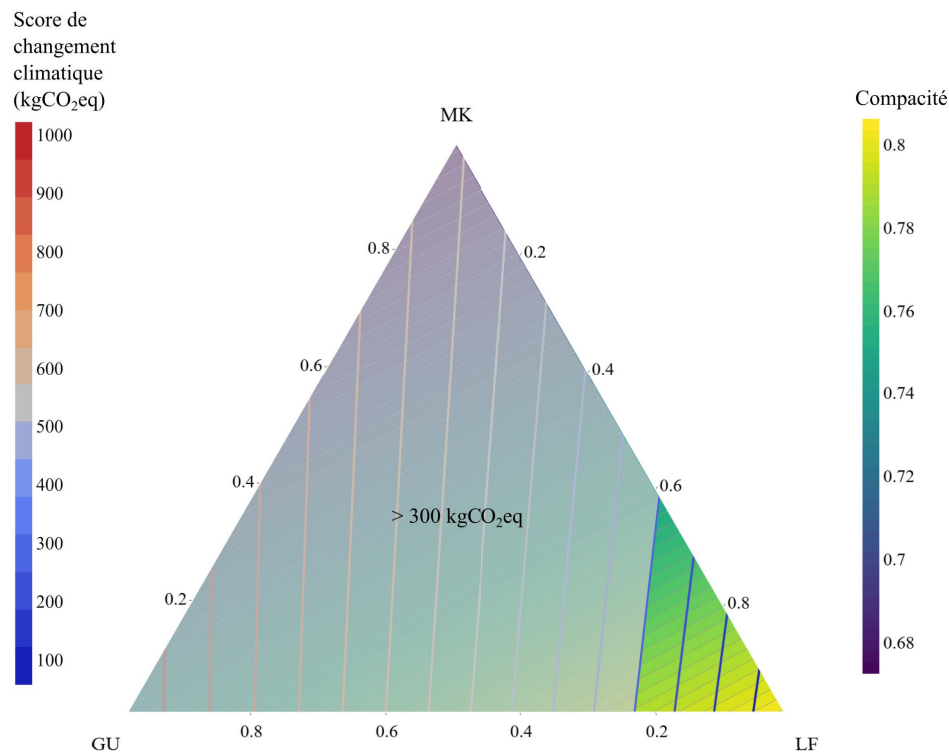
Afin d'analyser l'éco-efficacité de nos mélanges, nous reprenons le modèle de la section 4.5 (chapitre 4), en supprimant la fumée de silice du modèle. Ainsi, ce dernier nous permet de calculer des scores de changements climatiques régionalisés (au Québec), ce afin de pouvoir les comparer

à des mélanges de la littérature. Nous rappelons que le score de changement climatique considéré pour le MK dans cette étude est relativement important (658 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne), notamment par rapport à la littérature (base de données française DIOGEN [105] : 139 - 239 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne; Canco Diaz et al. [40] : 196 - 393 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne; Scrivener et al. [282] : 200 - 300 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne; Malacarne et al. [273] : 184 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne; Pillai et al. [247] : 127 kg CO<sub>2</sub>-eq/tonne).

Ainsi, nous pouvons ajouter sur le diagramme ternaire, une représentation des scores de changement climatique des mélanges possibles (figure 5.21). De cette manière, il est possible de définir visuellement, dans le futur, une zone de formulations possibles pour une application donnée. Par exemple, si l'on souhaite limiter le score de changement climatique d'un matériau à 300 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>, la figure 5.22 définit alors le domaine de mélanges admissibles, dans lequel l'objectif sera de trouver un compromis entre augmentation de la compacité et diminution de poudres réactives. Nous constatons que l'augmentation de la compacité du mélange coïncide avec la diminution du score de changement climatique, ce qui est doublement bénéfique pour l'éco-efficacité.



**Figure 5.21** | Diagramme ternaire incluant les compacités calculées (fond jaune à bleu foncé), ainsi que les scores de changements climatiques (lignes bleu à rouges)

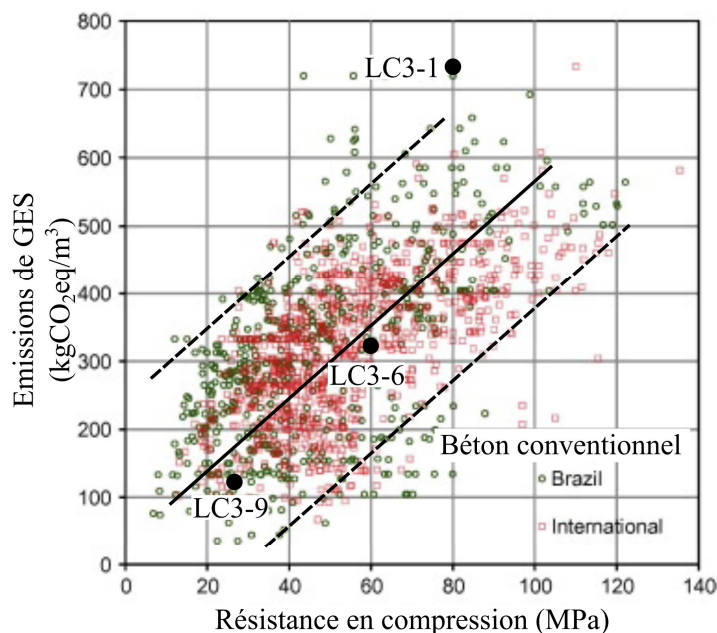


**Figure 5.22** | Diagramme ternaire incluant les compacités calculées (fond jaune à bleu foncé), ainsi que les scores de changements climatiques (lignes bleues à rouges) : Exemple de domaine de formulation limité à 300 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>

Trouver ce compromis est l'objet de la prochaine section, qui met en évidence les tendances de résistances en compression en fonction de la quantité de MK et la compacité.

## 5.7.2 RÉSISTANCES EN COMPRESSION ET ÉCO-EFFICACITÉ

Si l'on considère dans un premier temps les mélanges LC3-1, LC3-6 et LC3-9 (tableau 5.7), les valeurs d'éco-efficacité sont respectivement de 9.5, 5.4 et 4.8 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa. Par conséquent, nous voyons en représentant les données de Damineli et al. [76] sur la figure 5.23, que particulièrement pour les mélanges LC3-6 et LC3-9, les scores de changement climatique de nos LC3 2K demeurent réduites. La diminution de la quantité de ciment implique généralement une réduction au premier ordre de la résistance en compression, puis au second ordre du score de changement climatique. Cependant, dans notre cas, la baisse de résistance semble compensée par l'augmentation de la compacité (LC3-1 < LC3-6 < LC3-9), qui joue donc un rôle clé dans le score d'éco-efficacité. Par ailleurs, nous voyons que le mélange LC3-1 qui présente un ratio GU/MK/LF de 55/30/15, comme recommandé dans la littérature, présente un score d'éco-efficacité élevé et potentiellement un surdosage en ciment GU et métakaolin MK. Encore une fois, cette comparaison est réalisée entre deux unités fonctionnelles différentes et les résultats de scores de changement climatique émanent d'hypothèses hétérogènes. Néanmoins, cela permet de mettre en perspective le potentiel des LC3 2K pour l'impression 3D bas-carbone.



**Figure 5.23** | Représentation des scores de changement climatique de nombreuses formulations brésiliennes et internationales de béton conventionnel : Positionnement des mortiers d'impression 3D LC3 testés dans ce chapitre (adapté de [76])

Dans un deuxième temps, et pour aller plus loin, les essais de résistance en compression pour tous les points noirs de la figure 5.14 ont été réalisés en respectant les proportions suggérées par notre implémentation du CIPM. Nous rappelons que la quantité d'eau calculée par le CIPM correspond théoriquement à la teneur minimale pour remplir les pores macroscopiques des constituants du mélange, en tenant compte de l'absorption des matériaux. Cette définition implique que l'étalement soit plus ou moins constant peu importe les dosages en matières solides considérées. Dans la réalité, plusieurs dosages en eau peuvent être surévalués ou sous-évalués, impliquant alors des étalements différents de  $20 \pm 2$  cm. Ce phénomène peut être dû à :

- Un effet d'échelle entre les mesures de compacité sur poudres (volume =  $225 \text{ cm}^3$ ) et le malaxage de mélanges LC3 (volume =  $850 \text{ cm}^3$ ).
- Une interaction d'empilement entre les matériaux solides, qui ne peut être capturée par des mesures de compacité sur les poudres ou granulats seuls.
- La méthode de mesure du taux de saturation des poudres en SP, qui doit également être mesurée sur plusieurs matériaux en même temps, pour prendre en compte les interactions entre les particules de GU, MK et LF.

Néanmoins, nous décidons dans un premier temps de réaliser les tests de résistances en compression à 28j ( $R_{c28}$ ) à étalement variable, en prenant strictement en compte les proportions du CIPM. Les essais sur les mélanges LC3-11 à LC3-27 du tableau 5.6, correspondant aux points noirs de la figure 5.14, sont présentés dans le tableau 5.8.

Mélange	GU (vol%)	MK (vol%)	LF (vol%)	Étalement (cm)	Rc28 (MPa)	$\sigma$ (MPa)	Rc28
LC3-11	100	0	0	20	90	9.2	
LC3-12	78	0	23	19	88	5.0	
LC3-13	55	0	45	21	85	2.4	
LC3-14	33	0	68	19	56	1.3	
LC3-15	10	0	90	23	11	0.1	
LC3-16	80	20	0	14	100	1.6	
LC3-17	63	20	18	14	97	2.5	
LC3-18	45	20	35	19	83	2.2	
LC3-19	28	20	53	12	71	4.9	
LC3-20	10	20	70	26	29	0.4	
LC3-21	60	40	0	15	85	12.5	
LC3-22	43	40	17	13	66	14.5	
LC3-23	27	40	33	24	54	8.2	
LC3-24	10	40	50	11	25	1.6	
LC3-25	40	60	0	10	64	4.9	
LC3-26	25	60	15	10	56	0.5	
LC3-27	10	60	30	10	22	0.2	

**TABLE 5.8** | Résultats des mesures d'étalement et résistances en compression (Rc28) sur mortiers. Les mélanges LC3-11 à LC3-27 représentent les points noirs sur la figure 5.14.

Ces résultats de résistances en compression nous permettent de calculer les scores d'éco-efficacité de chaque mélange, reportés dans le tableau 5.9, grâce à l'équation suivante :

$$ci = \frac{PRG_{100}}{Rc28} \quad 5.13$$

Où ci est le score d'éco-efficacité (kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa),  $PRG_{100}$  le potentiel de réchauffement global à 100 ans (kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>), et Rc28 la résistance en compression à 28 jours (MPa).

On peut ainsi tracer sur le même diagramme ternaire de l'espace de conception du liant LC3 que précédemment (pour des mélanges contenant 50 vol% de sable), les scores d'éco-efficacité en fonction des proportions de GU, LF et MK. Sur la figure 5.24, la taille des bulles représente la résistance mesurée pour le mélange, tandis que les lignes de contour correspondent au score d'éco-efficacité (l'objectif étant de le minimiser).

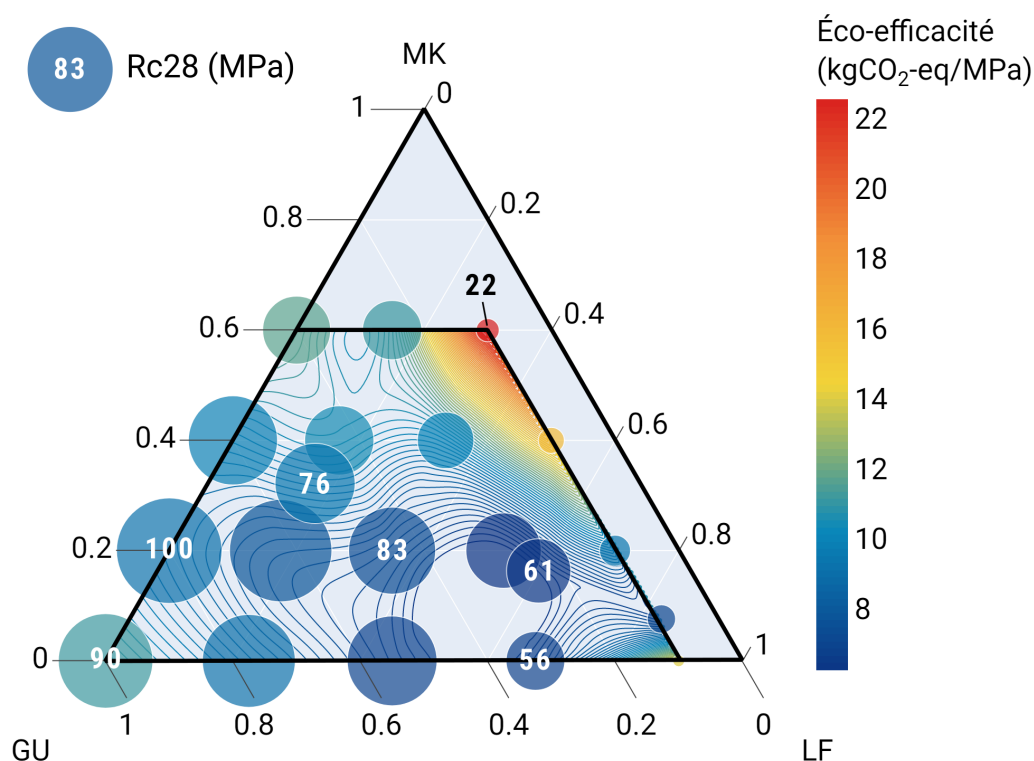
Mélange	Éco-efficacité ci (kg CO <sub>2</sub> -eq/m <sup>3</sup> /MPa)
LC3-11	11.2
LC3-12	9.1
LC3-13	7.0
LC3-14	6.9
LC3-15	14.0
LC3-16	9.2
LC3-17	7.9
LC3-18	7.4
LC3-19	6.2
LC3-20	9.4
LC3-21	9.9
LC3-22	10.5
LC3-23	10.1
LC3-24	15.8
LC3-25	11.7
LC3-26	11.2
LC3-27	22.5

**TABLE 5.9** | Résultats d'éco-efficacité (ci) pour la cartographie de l'espace de conception de mélanges à 50 vol% de sable. Les mélanges LC3-11 à LC3-27 représentent les points noirs sur la figure 5.14.

Sur cette figure, nous pouvons effectuer plusieurs constats :

- Les plus hautes résistances ne présentent pas les scores d'éco-efficacité les plus bas.
- Les mélanges présentant les quantités de ciment GU les plus hautes (proches de 100%) ne possèdent pas les résistances les plus importantes.
- Comme reporté dans la littérature [282, 292], le dosage de 20 à 30% en volume de MK dans le liant semble être optimal pour la résistance en compression. L'ajout de LF est également recommandé, étant donné que le mélange LC3-16, dont le liant est constitué de 80% de GU et 20% de MK, présente une résistance similaire au mélange LC3-1, qui contient seulement 55 vol% de GU dans le liant.
- Le score d'éco-efficacité semble diminuer au-delà de 20 vol% de MK dans le liant, et au-delà de 50 vol% de LF dans le liant. Finalement, la zone d'éco-efficacité minimale est située autour du ratio GU/MK/LF = 30/20/50 vol%.

Les dosages pour ce ratio optimal, valable pour un volume de sable de 50%, peuvent être calculés facilement via l'algorithme du CIPM. Ces résultats sont à considérer avec précaution, étant donné que les étalements des mélanges ne sont pas constants (unités fonctionnelles différentes). Cependant, la même approche (cartographie des dosages du liant) a été appliquée à l'ÉTS à des mélanges quaternaires comportant de la fumée de silice et un sable différent, en mettant en œuvre une méthode de sursaturation en SP. Cette dernière consiste à aller au-delà du taux de saturation limite déterminé par les essais de saturation (5.4.1.2), afin d'uniformiser les



**Figure 5.24** | Représentation des scores d'éco-efficacité de l'espace de conception d'un mortier LC3 contenant 50 vol% de sable. Les lignes de contour représentent une interpolation des scores ci (équation 5.13), pour les mortiers LC3-1, LC3-6, LC3-9 et LC3-11 à LC3-27. Les bulles indiquent les résistances en compression mesurées en MPa.

étalements pour tous les mélanges, et ainsi comparer les résistances en compression. Bien que les constituants du mélange ne soient pas identiques, les mêmes tendances d'éco-efficacité sont retrouvées.

Par la suite, cette méthode de sursaturation pourra être appliquée aux mélanges LC3 de cette étude, afin de confirmer nos constats. Une fois l'optimum d'éco-efficacité identifié, les dosages du ratio correspondant sont déterminés avec l'algorithme du CIPM.

Nous avons montré avec ces résultats de caractérisation, que les ratios recommandés par la littérature (section 2.4.3) amènent d'excellentes valeurs de résistance en compression. Toutefois, lorsque l'impact carbone est pris en compte, les mélanges comportant moins de 30 vol% de ciment dans le liant sont avantageux. Étant donné que ces mortiers affichent des résistances de 50 à 70 MPa, compatibles avec la plupart des applications, cette étude implique une réflexion à l'échelle de l'industrie. Une analyse fine de l'empilement granulaire, couplée à une mesure de la réactivité des ajouts cimentaires (MK, LF) est nécessaire pour optimiser les quantités de matières réactives impactantes (GU, MK), et générer le bon matériau pour la bonne application.



### 5.7.3 DÉMONSTRATION D'IMPRESSION ET COMPLÉMENT DE CARACTÉRISATION

Afin de démontrer l'imprimabilité de matériaux LC3 formulés de cette manière pour des systèmes 2K, le mélange LC3-1 est soumis à une impression 3D via le système d'extrusion *XtreeE* opérationnel à l'ÉTS en août 2024. Les photos de l'impression pour une structure arbitraire sont présentées sur la figure 5.25. Le matériau est pompé, extrudé et empilé sans problème majeur. Le cordon présente un effet *sharkskin*, avec des fissures apparentes, mais cela n'est pas attribué à la présence de MK, étant donné que ce problème apparaît également pour des mélanges sans MK. Ce problème esthétique semble plutôt provenir de la minimisation du ratio eau/liant, couplée à une difficulté à disperser l'accélérateur de manière homogène. De ce test, nous tirons néanmoins plusieurs enseignements :

- La saturation en superplastifiant des poudres a un effet retardateur sur la prise flash du mortier, qui a été observée dans le chapitre précédent 4. Le temps ouvert du mortier LC3-1, qui contient une quantité importante de MK (30 m% du liant), est d'environ une heure, ce qui convient au procédé d'impression 2K par gâchées.
- La présence de MK ne perturbe pas le pompage ni la déposition du matériau.
- La présence de MK ne perturbe pas non plus l'accélération du mortier par des sels d'aluminium.



**Figure 5.25** | Impression 3D du mélange LC3-1

Dans le futur, plusieurs matériaux LC3 dont l'éco-efficacité est optimisée seront imprimés afin de généraliser ces affirmations à un domaine exhaustif de ratios LC3.

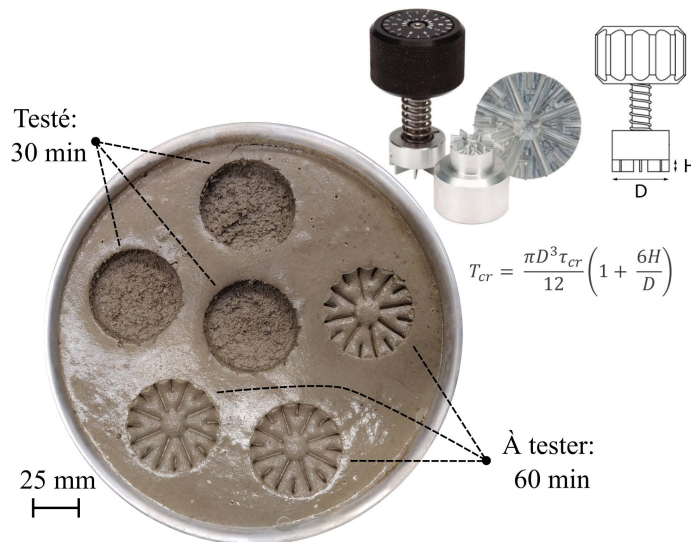
Enfin, dans l'objectif de compléter la caractérisation de nos mortiers LC3, une méthode de mesure du taux de structuration après accélération est nécessaire. Nous avons vu dans le chapitre 4 que l'essai de cisaillement direct permet de mesurer des seuils de cisaillement importants. Cependant, la mise en place du protocole nécessite que le matériau soit relativement fluide sous contraintes ( $\tau < 1500$  Pa) pendant les 15 premières minutes après homogénéisation avec l'accélérateur, ce qui n'est pas le cas pour les matériaux 2K de cette étude ( $Athix \approx 25\text{-}100$  Pa/s). Une nouvelle méthode développée au laboratoire Navier est la mesure discrète d'un cisaillement pur rotatif via un scissomètre de poche, couramment utilisé dans le domaine géotechnique [84, 334]. Le protocole détaillé est disponible dans [84], dérivé de [74], nous le résumons ici :

- Après le malaxage (avec ou sans accélérateur), le mortier est placé dans un contenant adapté, d'une profondeur d'au moins 30 mm, puis aplani à la main ou avec une spatule (via des secousses).
- Des inserts sont placés immédiatement dans le mortier, afin de faciliter la mise en place du scissomètre par la suite.
- Après un temps donné, le scissomètre est inséré dans l'empreinte laissé par l'insert et une rotation (environ 3 rpm) est appliquée sur le mortier. L'essai doit être limité à 5 - 10 secondes.
- Lorsque le matériau cède (écoulement si fluide visco-plastique vs rupture fragile si solide granulaire), le couple exercé est lu sur les graduations du scissomètre.
- Le mortier entre les palettes est nettoyé et l'essai est répété au minimum 3 fois pour assurer la répétabilité.

Les mélanges testés dans ce travail préliminaire ont pour objectif de valider ou non l'utilisation de ce test pour la suite des expériences. Ainsi, nous testons plusieurs mélanges 1K du chapitre 4, dont les résultats de cisaillement direct sont disponibles. Ainsi, trois mesures au scissomètre sont effectuées 30 min après le malaxage, puis encore 30 min après, afin de comparer les résultats de taux de structuration à ceux du chapitre 4.

Nous disposons du scissomètre de poche Humboldt H-4212MH <https://www.humboldtmg.com/pocket-shear-vane-metal.html>, conforme à la norme ASTM D8121/D8121M [74]. Nous utilisons dans cette étude préliminaire la géométrie sensible, dont le diamètre D est de 48 mm et la hauteur des palettes H de 5.2 mm. Une représentation de l'échantillon de mortier, ainsi que du scissomètre sur la figure 5.26 illustre le dispositif du protocole et l'équation 5.14 permet de retrouver le seuil de cisaillement, avec  $T_{cr}$  le couple critique mesuré lorsque le matériau cède, et  $\tau_{cr}$  le seuil de cisaillement.

$$T_{cr} = \frac{\pi D^3 \tau_{cr}}{12} \left( 1 + \frac{6H}{D} \right) \quad 5.14$$

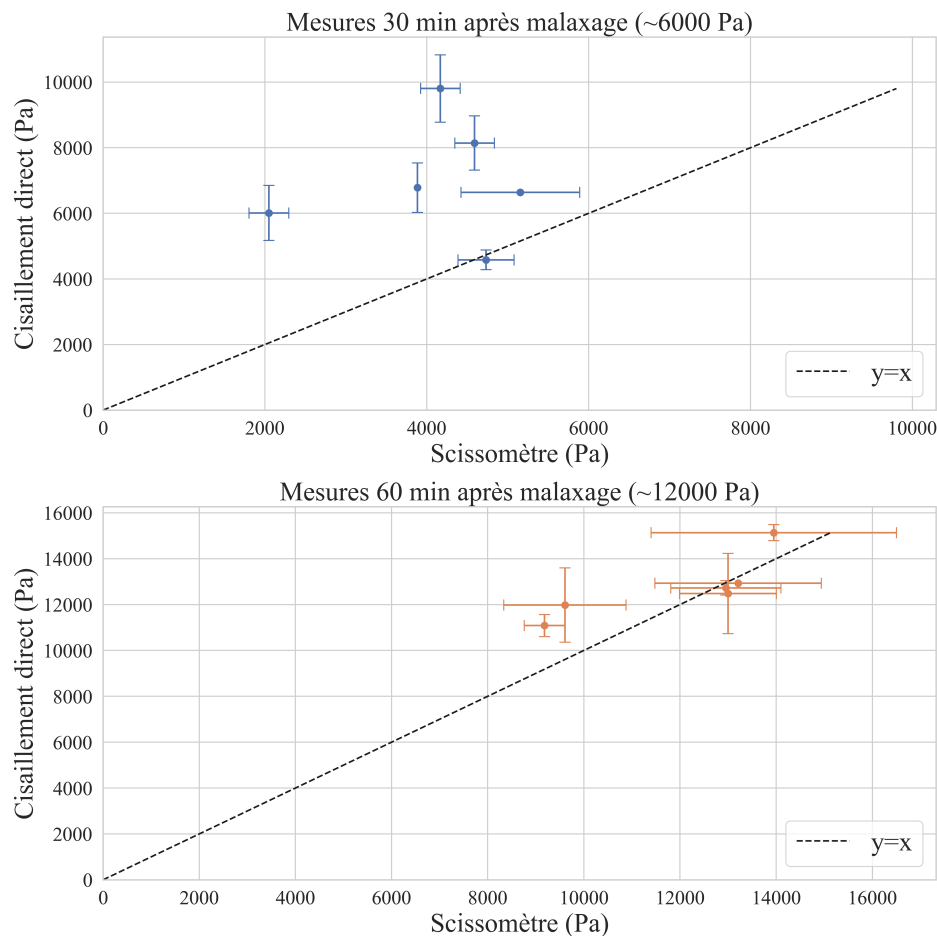


**Figure 5.26** | Photo de l'échantillon de mortier durant l'essai, schéma du scissomètre de poche

Ainsi, les résultats de seuils de cisaillement pour 6 mélanges de mortiers quaternaires sont représentés sur la figure 5.27. Les différences de seuils entre les deux essais sont importantes pour le test à 30 min après malaxage (4000 - 8000 Pa) et sont relativement réduites pour les mesures à 60 min (10000 - 16000 Pa). Deux explications sont possibles pour ces différences. Premièrement, pour des faibles seuils de cisaillement, le frottement entre les parties inférieure et supérieure de la boîte de cisaillement a une importance accrue, pouvant entraîner une surévaluation de la mesure de seuil. Deuxièmement, le scissomètre peut être davantage adapté aux matériaux présentant un critère de rupture de Mohr-Coulomb (ruine fragile). En effet, dans ces gammes de faible seuil, la sensibilité de l'outil (même avec la géométrie sensible), ainsi que l'insertion du scissomètre peuvent provoquer une sous-estimation du seuil de cisaillement. Une géométrie plus large pourrait permettre de limiter la dispersion pour des gammes de seuils plus faibles ( $< 8000$  Pa), mais impliquerait des échantillons de diamètres supérieurs (volume de matériau important) et reste limité par le poids que peut supporter le mortier peu consolidé. Aussi, les mesures de cisaillement direct reflètent davantage l'hypothèse de linéarité du taux de structuration dans la période dormante, émise dans le chapitre 4, et globalement vérifiée.

Cela étant dit, dans une perspective d'utiliser la méthode du scissomètre pour des matériaux 2K, cette constatation est rassurante, dans l'optique où les seuils de cisaillement dépassent rapidement les 10 kPa au repos (5 min après le malaxage pour un  $Athix = 25$  Pa/s). Des essais supplémentaires seront réalisés sur matériau LC3 accéléré, en laboratoire (ex-situ) et lors d'une impression (in-situ).

La caractérisation du seuil de cisaillement initial par la méthode du *slugs test* [90], puis de l'évolution du seuil de cisaillement par la méthode du scissomètre de poche permet de quantifier approximativement les chances de ruine plastique. Des méthodes de mesure du module élastique ainsi que des simulations pourront être réalisées pour compléter la caractérisation.



**Figure 5.27** | Seuils de cisaillement mesurés via l'essai de cisaillement direct (description dans la section 4.4.1.2) vs seuils de cisaillement mesurés via le scissomètre de poche

## 5.8 CONCLUSION

De Bono et al. [80] ont démontré que dans le cadre de la formulation de mortiers binaires (ciment, filler calcaire), la maximisation de la compacité permet d'optimiser à la fois les propriétés d'imprimabilité, et l'éco-efficacité. Toutefois, pour des ciments ternaires (LC3), ou contenant d'autres ajouts cimentaires **réactifs**, la recherche de l'optimum d'éco-efficacité n'implique pas systématiquement la maximisation de la compacité. Une approche critique prenant en compte la faible compacité du métakaolin était donc nécessaire pour évaluer le réel potentiel des LC3 pour l'impression 3D 2K. Dans ce chapitre, la première partie a été consacrée à la caractérisation des matières premières (granulométrie, compacité, saturation en SP), et à la calibration des indices de serrage du modèle CIPM. Les deux principales contributions pour cette partie, qui nous permettent d'obtenir de très bonnes prédictions de compacité, sont les suivantes.

- Nous proposons un essai de mesure de la compacité par voie humide, entièrement automatisé, rapide et nécessitant relativement peu de volume de matériau. Cet essai est déclinable pour des poudres et des mortiers et nécessite peu d'équipement ou de traitement des données.
- En analysant les données de compacités expérimentales sur poudres et sur mortiers, nous

proposons une démarche de calibration rapide des indices de serrage du modèle CIPM utilisés pour calculer les compacités virtuelles ( $K_{dee}$ ,  $K_{vib}$  et  $K_{mix}$ ). En particulier, l'indice de serrage lié à l'essai de demande en eau sur mortier  $K_{mix}$  est simplement calibré en fonction des résultats expérimentaux et dépend de l'indice de serrage de l'essai de demande en eau sur les poudres  $K_{dee}$ .

Finalement comme l'ont rapporté plusieurs auteurs (section 5.2.1), l'intégration du MK dans le modèle d'empilement compressible semble possible. La présente étude démontre que le modèle CIPM est capable de prédire précisément ( $R^2 = 0.96$ ) des compacités réelles à l'échelle du mortier, pour des ratios de GU/MK/LF très différents. En fonction de ces prédictions de compacité, nous avons réalisé plusieurs mélanges afin de déterminer une tendance d'éco-efficacité optimale dans la constitution des ratios LC3. Premièrement, les résultats indiquent que l'augmentation de la compacité est un élément clé pour maximiser la valeur d'éco-efficacité, si bien que des mortiers 2K imprimables (avec valeur d'étalement au minicône adéquate) présentent des résistances en compression de 30 MPa après 28 jours de cure pour un score d'éco-efficacité de seulement 5 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa. Deuxièmement, une zone de formulation optimale a été identifiée (GU/MK/LF = 30/20/50 vol%) pour des mortiers de 50 à 70 MPa, s'écartant des ratios recommandés par la littérature (GU/MK/LF = 55/30/15 vol%), et diminuant ainsi considérablement les volumes de GU et MK, principaux contributeurs au potentiel de réchauffement global.

## CHAPITRE 6

# CONCLUSION GÉNÉRALE

Le béton est omniprésent dans l'environnement bâti. Toutefois, les matériaux cimentaires affichent encore de nos jours des dispersions extrêmement importantes pour une classe de résistance donnée, que ce soit en fonction de la teneur en ciment, ou du score de changement climatique [358]. Cela est également le cas dans le domaine de l'impression 3D, comme illustré dans le chapitre 2, le phénomène étant accentué par les contraintes rhéologiques importantes au très jeune âge imposées par les systèmes d'extrusion. Pourtant, le stade de formulation du mortier reste l'étape du cycle de vie d'une structure, pour laquelle la transition vers des pratiques bas-carbone peut se mettre en place, à l'échelle, le plus rapidement. Pour cela, des méthodologies de formulation privilégiant des matières premières locales, ainsi que des équipements de caractérisation / extrusion variés, sont nécessaires. Le travail original de cette thèse consiste à combiner le potentiel de réduction des émissions de gaz à effet de serre de liants ternaires et quaternaires (contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire), avec les approches d'optimisation prometteuses identifiées dans le chapitre 3.

Dans un premier temps, nous avons décrit dans le chapitre 1 le procédé d'impression 3D et identifié les problématiques majeures liées à la formulation de matériaux cimentaires adaptés à une perspective bas-carbone. Puis, nous avons détaillé dans le chapitre 2 les contraintes rhéologiques pour un mortier destiné à l'impression 3D, et répertorié les leviers de formulation disponibles dans la littérature. En particulier, un catalogue exhaustif des liants alternatifs au ciment Portland, ainsi que des solutions de substitution significatives de clinker nous a permis d'identifier le *limestone calcined clay cement* (LC3), comme matériau adapté à l'impression 3D à faible impact environnemental. Finalement, une revue des méthodologies de formulation pour des mélanges non-standards (chapitre 3) nous permet de converger vers deux approches de formulation, orientée données d'une part [290], et basée sur le modèle physique de De Larrard [166] d'autre part.

Ainsi, nous avons construit un modèle d'analyse de cycle de vie paramétrable pour l'étude de mortiers ternaires et quaternaires, au Québec et en France. En utilisant la librairie python open-source *Brightway2* et la base de données *Ecoinvent*, chaque flux a été contextualisé, avec un accent sur les mix énergétiques et les conditions de transport. Appliqué à un mortier imprimable 1K, la comparaison avec un mortier de ciment Portland et l'analyse de sensibilité de la section 4.5 révèle les contributions originales suivantes : 1) un liant à base de LC3 présente un potentiel important pour la réduction de l'impact carbone de matériaux 1K, 2) les

transferts d'impacts liés à l'argile calcinée sont restreints, 3) les hypothèses de modélisation, notamment les conditions de transport et de mix énergétiques, influent significativement sur les résultats. Ces résultats d'évaluation environnementale pour un liant quaternaire imprimable font l'objet d'une première publication dans le journal *Sustainable Materials and Technologies* - <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2024.e01119>.

Dans un deuxième temps, nous proposons dans le chapitre 4, une méthodologie de formulation pour un nombre important de variables indépendantes et dépendantes. Cette méthodologie repose sur les capacités de prédiction de réseaux de neurones artificiels pour les propriétés rhéologiques et mécaniques de mortiers 1K. Une approche d'optimisation stochastique multi-objectifs est appliquée pour sélectionner des mélanges imprimables qui maximisent l'éco-efficacité. Le tout est intégré dans une boucle d'apprentissage actif (réentraînement des réseaux de neurones en fonction de la validation expérimentale), qui permet de converger rapidement vers des mélanges 1K imprimables à faible impact carbone. Ainsi, à partir d'un mélange de référence imprimable, nous avons pu déterminer d'autres mortiers à différentes gammes de résistance en compression, mais présentant les mêmes qualités d'imprimabilité. En outre, ces mélanges sont proches d'optima locaux, notamment en termes de scores de changement climatique. Finalement, ce type de mortier quaternaire, et plus spécifiquement la présence d'argile calcinée, permet de réduire significativement la teneur en ciment, tout en garantissant des taux de structuration adaptés à l'impression 3D. Ce travail fait l'objet d'une publication dans le journal *Cement and Concrete Composites* - <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2024.105853>.

Enfin, après l'installation d'un système d'extrusion *XtreeE* à l'ÉTS, nous avons exploré dans le chapitre 5, les possibilités d'optimisation de mortiers LC3 pour l'impression 3D 2K. En caractérisant précisément les compacités expérimentales des matières premières disponibles grâce à un essai de demande en eau automatisé, nous avons confirmé la capacité de prédiction de la compacité de mortiers granulaires polydisperses par le modèle d'empilement compressible. Notamment, nous avons validé la possibilité de prise en compte de l'argile calcinée grâce à des mesures de compacités expérimentales sur mortiers. En explorant un large domaine de formulation via ce modèle de calcul de compacité, nous montrons dans un premier temps que l'association de la technologie 2K avec des LC3 compacts génère des scores d'éco-efficacité remarquables. Des résultats complémentaires permettront de développer une analyse critique concernant la détermination d'une composition optimale pour une application donnée. Une publication est en cours de rédaction concernant les résultats de ce chapitre.

Nous rappelons également les notions centrales et transverses qui structurent le manuscrit, c'est-à-dire l'importance de l'argile calcinée pour la transition des mortiers d'impression 3D, la pertinence des méthodologies d'optimisation, ainsi qu'une comparaison entre les potentiels environnementaux des matériaux 1K et 2K.

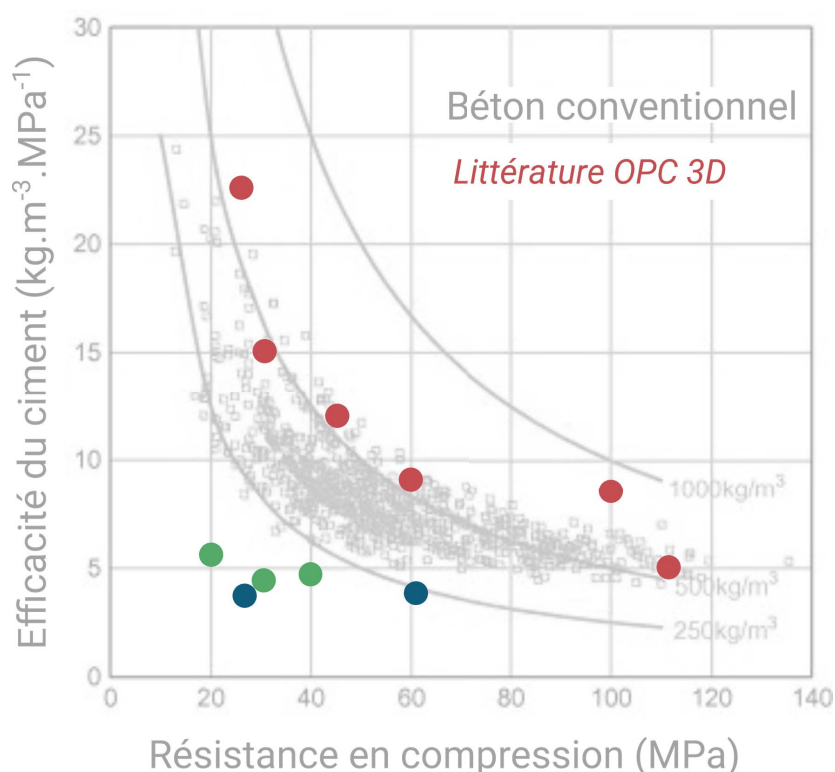


## INTÉRÊT DE L'ARGILE CALCINÉE

Depuis plusieurs années, un intérêt croissant pour l'inclusion d'ajouts cimentaires dans les liants s'explique par des enjeux économiques et écologiques. Parmi les candidats pour compléter les volumes de laitier, cendres volantes et fumée de silice, l'argile calcinée reste le plus prometteur [297]. Cependant, malgré tous les bénéfices évoqués du point de vue mécanique et environnemental, trois constatations ressortent du chapitre 2. Premièrement, la grande majorité des études se concentrent sur un ratio fixe (argile calcinée / filler calcaire) de (2 / 1), en dépit du fait que toutes les matières premières locales diffèrent en composition, réactivité, distribution granulométrique et morphologie. Deuxièmement, un des défis récurrents pour l'intégration d'argile calcinée est sa forte demande en eau et superplastifiant, en particulier pour les taux de substitution importants. Troisièmement, leur impact environnemental est encore relativement peu documenté dans le contexte des mortiers d'impression 3D. Cette thèse aborde ces trois éléments du point de vue de la formulation.

Ainsi, le potentiel des LC3 pour l'impression 3D de mortiers bas-carbone est confirmé par les contributions de cette thèse. Dans un premier temps, la réalisation d'un modèle d'analyse de cycle de vie contextualisé au Québec et en France a permis de quantifier les émissions de gaz à effet de serre de matériaux ternaires et quaternaires formulés à l'ÉTS et au laboratoire Navier. Dans le cadre de l'optimisation multi-objectifs de mortiers 1K, sans accélération, l'ajout d'argile calcinée (et de filler calcaire) permet à la fois de maîtriser la rhéologie du matériau à l'état frais (augmentation du seuil d'écoulement contrairement au filler calcaire), de contrôler le taux de structuration Athix du mortier au très jeune âge (de 1.8 à 4.5 Pa/s, également fonction du ratio eau/MK), mais également d'amplifier l'éco-efficacité du mélange en contribuant à la microstructure durcie / diminuant son impact carbone. Dans le contexte de son intégration dans le modèle CIPM pour l'optimisation de mortiers 2K, avec accélération, nous avons montré que la prise en compte de l'argile calcinée est possible et aboutit à des mortiers extrêmement éco-efficaces (30 MPa pour 5 m% de ciment). La figure 6.1 expose l'efficacité en termes de résistance en compression apportée par unité de volume de ciment de différents bétons et mortiers de la littérature, et la compare à celle des mortiers optimisés dans cette thèse. Ainsi, comparé aux bétons conventionnels (en gris [76]), dont les contraintes de mise en place sont moindres, et aux mortiers d'impression 3D de la littérature à base de ciment Portland seulement (en rouge, collectés dans la section 2.3), les mortiers de cette étude présentent une efficacité améliorée, de l'ordre de 3 à 6 kg.m<sup>-3</sup>.MPa<sup>-1</sup>, pour des résistances en compression de 20 à 70 MPa (LC3-9, LC3-19 dans le tableau 5.6). La présence d'un constituant pouzzolanique est à prendre en compte dans l'interprétation de ces résultats, toutefois, les valeurs d'efficacité atteintes sont très encourageantes, surtout dans la perspective de massification de l'emploi d'argile calcinée, réduisant ainsi son impact.





**Figure 6.1|** Efficacité du ciment dans des bétons conventionnels (en gris [76]), des mortiers d'impression 3D de la littérature à base de ciment portland (OPC 3D en rouge, section 2.3), et les mortiers de notre étude (1K en vert, 2K en bleu)

## COMPARAISON ENTRE DEUX MÉTHODES DE FORMULATION

Dans le chapitre 3, nous constatons qu'aucun consensus n'existe sur la méthodologie de formulation idéale, que ce soit pour des matériaux 1K ou 2K, et des systèmes de malaxage par gâchées ou continu. Néanmoins, deux paradigmes émergent de ce chapitre quant à la définition de modèles d'interactions entre les constituants d'un mélange et ses réponses macroscopiques : 1) La modélisation semi-empirique des interactions physiques et chimiques, et 2) L'analyse prédictive d'interactions à travers des approches orientées données. Nous avons exploré ces deux visions pour l'optimisation de matériaux d'impression 3D ternaire et quaternaire en maintenant la diminution du score de changement climatique comme fil conducteur. Finalement, il est possible d'exprimer des recommandations pour l'optimisation de matériaux cimentaires.

Lorsque l'objectif est de formuler un mortier d'impression 3D capable de supporter un taux d'élévation raisonnable ( $> 1 \text{ m/h}$ ), tout en garantissant des propriétés d'écoulement (pompabilité et extrusion) et de résistance satisfaisantes, la méthodologie de formulation optimale dépend du procédé et du matériau. Pour un matériau 1K, lorsqu'un taux de structuration important est visé (application privilégiée dans cette thèse), la stratégie de malaxage adaptée est le système de malaxage-pompage continu. Dans ce cas-là, l'optimisation de la compacité permettrait d'augmenter l'éco-efficacité, mais ne prend pas en compte les propriétés d'écoulement, particulièrement essentielles à l'imprimabilité 1K (section 2.2.2). Ainsi, comme nous l'avons montré dans le chapitre 4, une approche usant d'apprentissage machine, que ce soit de simples régressions,

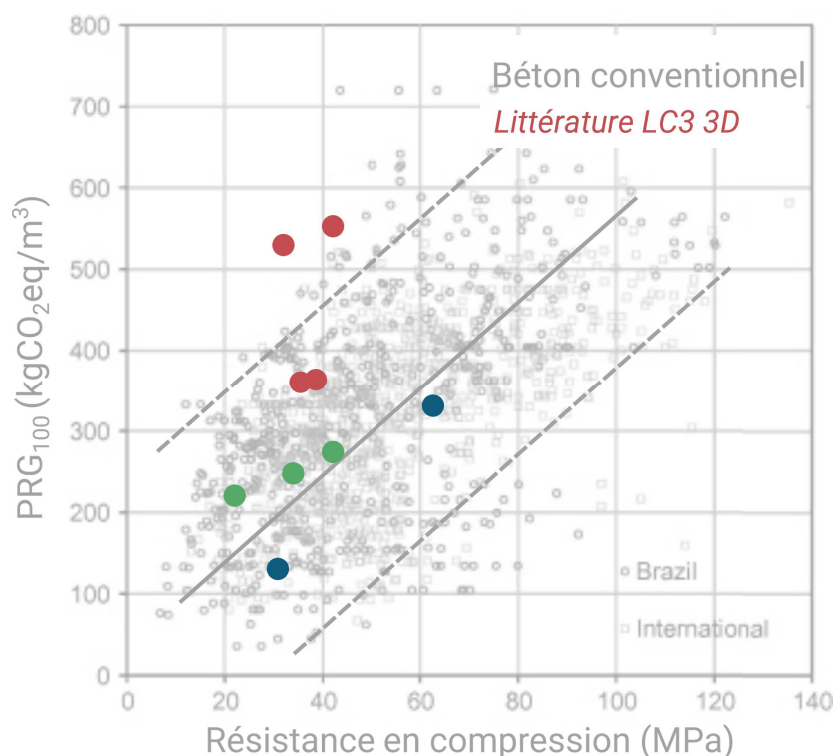
ou des modèles plus complexes, est pertinente pour orienter la démarche de formulation. Au contraire, pour un matériau 2K, plusieurs contraintes liées à l'imprimabilité (taux de structuration, seuil d'écoulement statique à la déposition) sortent du périmètre des objectifs car assurées par l'accélération. La méthodologie de formulation optimale est donc celle qui axe ses efforts sur l'éco-efficacité. Que ce soit pour un système de malaxage par gâchées ou continu, cela consiste à maximiser la densité du matériau, tout en minimisant sa teneur en eau. Dans ce cas-là, même si des méthodes d'apprentissage machine peuvent s'avérer utiles, le calcul direct de la compacité permet de converger plus rapidement vers des optima.

Néanmoins, nous rappelons que l'objectif d'application de notre étude est restreint à la résistance en compression et le score de changement climatique. L'approche d'optimisation du chapitre 5 est particulièrement adaptée à cette perspective, cependant, elle n'agit pas de manière aussi explicite sur d'autres objectifs potentiels tels que la résistance au gel/dégel ou l'adhésion entre couches imprimées. Au contraire, l'approche du chapitre 4 permet de prendre en compte n'importe quel objectif.

## POTENTIEL D'ÉCO-EFFICACITÉ 1K VS 2K

Finalement, l'éco-efficacité maximale constatée de mélanges 2K (27 MPa, 4.8 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa) est bien inférieure à celle de mélanges 1K (40 MPa, 7.0 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa). Cela s'explique par un facteur clé : notre matériau 2K est saturé en superplastifiant et la quantité d'eau minimale dans le mélange est directement calculée par le modèle CIPM (1 - compacité). Cela permet donc de minimiser efficacement l'eau du mélange. Dans le cas des mélanges 1K, les quantités d'eau et superplastifiant sont ajustées par l'algorithme génétique de façon à garantir un compromis entre pompabilité et extrudabilité. Nous soulignons néanmoins qu'en l'absence de ces contraintes rhéologiques, la valeur d'éco-efficacité des mélanges quaternaires 1K pourrait tout à fait atteindre celle des mortiers LC3 2K, en usant de l'approche d'optimisation multi-objectifs du chapitre 4. Cela étant dit, nous avons montré dans ce manuscrit que la technologie d'extrusion 2K, combinée à l'utilisation d'un liant ternaire tel que le LC3, permet de proposer des mortiers imprimables à très faible impact carbone.

La figure 6.2 représente les valeurs d'efficacité environnementale ci (équation 5.13) pour des bétons conventionnels de la littérature (en gris [76]), pour des mortiers LC3 d'impression 3D de la littérature (tableau 4.27), ainsi que pour les mortiers ternaires et quaternaires de cette thèse (1K en vert, 2K en bleu). Le positionnement de nos mortiers démontre la nécessité d'optimiser les proportions des mélanges LC3 destinés à l'impression 3D, au-delà de leur simple imprimabilité. En effet, les mortiers de notre étude (1K ou 2K) affichent des valeurs de potentiel de réchauffement global à 100 ans en moyenne 46% inférieures à celles des mortiers LC3 imprimables de la littérature, pour une même gamme de résistance en compression.



**Figure 6.2** Efficacité environnementale de bétons conventionnels (en gris [76]), des mortiers d'impression 3D de la littérature à base de LC3 (LC3 3D en rouge, tableau 4.27), et les mortiers de notre étude (1K en vert, 2K en bleu)

## RÉDUCTION DES IMPACTS ENVIRONNEMENTAUX

Nous avons établi dans la section 4.5, que la catégorie d'impact du changement climatique était responsable à 50-70% des dommages à la santé humaine pour nos matériaux 1K quaternaire. En se concentrant ainsi sur l'empreinte carbone, les deux méthodologies proposées donnent lieu à des mélanges à faibles scores de changement climatique (128 à 280 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> pour 27 à 40 MPa), et à faibles scores d'éco-efficacité (4.8 à 7.0 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup>/MPa), comparé à la littérature scientifique. Si l'on compare aux bétons conventionnels prêt à l'emploi, pour lesquels les contraintes de formulation sont moindres, les émissions de GES sont chiffrées entre 216 et 340 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> de la Suisse aux États-Unis [358] pour des résistances en compression caractéristiques entre 20 et 30 MPa. Il est important de noter que les méthodes de calcul d'impact diffèrent grandement d'étude en étude. Néanmoins, nous constatons que, malgré le volume de pâte cimentaire élevé dans nos mélanges imprimables (50 vol%), par rapport aux bétons conventionnels compacts (20 - 30 vol%), les scores de changement climatique sont significativement moindres. Ainsi, tel que souligné dans le chapitre 2, de nombreux auteurs [125, 283, 358] insistent sur les deux pistes majeures qui permettront de rapidement et durablement diminuer les impacts environnementaux des bétons et mortiers (y compris imprimables) : la réduction de la teneur en clinker dans le liant et la baisse du volume de liant dans le mortier. Finalement, nous avons montré que le liant LC3 représente une solution pour la première piste, notamment quand il est combiné à une stratégie de formulation efficace.

Nous insistons sur le fait que l'impact carbone par unité de masse d'argile calcinée dans notre étude est considérablement supérieur à d'autres études de la littérature (voir section 5.7.1), en raison des conditions de production dans la province du Saskatchewan (SK, CA), ainsi que de son transport à Montréal (QC, CA). En considérant des conditions d'approvisionnement plus favorables (locale, calcination flash, mix énergétique renouvelable), le mélange LC3-9 pourrait par exemple émettre moins de 100 kg CO<sub>2</sub>-eq/m<sup>3</sup> pour une résistance en compression de 27 MPa. Ainsi, avec les efforts de promotion du liant LC3 pour les bétons conventionnels, et maintenant les mortiers d'impression 3D, la démocratisation de son usage pourrait entraîner un meilleur maillage d'exploitations d'argile calcinée, et donc une baisse de son impact environnemental.

## PERSPECTIVES

Les réflexions que ce manuscrit introduit au niveau de la formulation doivent nécessairement être couplées à des analyses au niveau de la structure, puis de l'usage, afin de justifier, au cas par cas, la pertinence de l'impression 3D. Dans l'optique de progresser davantage vers une construction décarbonée, nous proposons plusieurs perspectives qui améliorent ou complètent nécessairement les travaux de cette thèse. Dans ce chapitre, nous proposons plusieurs pistes de perfectionnement des méthodologies d'optimisation des chapitres 4 et 5. Nous insistons également sur les besoins de caractérisation de la durabilité des matériaux étudiés, qui est essentielle pour prendre en compte l'entièreté du cycle de vie. Enfin nous suggérons quelques solutions techniques additionnelles pour avancer vers des matériaux encore plus éco-efficaces.

En ce qui concerne la première approche d'optimisation multi-objectifs appliquée à un matériau 1K, les limitations principales sont d'une part la sélection de solutions non-dominées lors des premières itérations dans un espace de recherche inconnu (difficulté de généralisation), et d'autre part le temps d'attente lié à la cure des échantillons de résistance en compression. Une piste d'amélioration serait d'utiliser les résultats de résistance en compression de cette thèse, afin de mettre en œuvre le modèle de prédiction de la résistance en compression de Chidiac et al. [59] (détaillé dans la section 3.1.3) pour des matériaux LC3. Cette démarche permettrait à la fois d'accélérer significativement la méthodologie d'apprentissage actif du chapitre 4, et de représenter les résistances en compression sur le diagramme ternaire du chapitre 5.

En ce qui concerne le chapitre 5 qui nous permet de calculer la compacité de mélanges LC3, une approche complémentaire serait de caractériser la stœchiométrie des réactions chimiques, notamment entre le métakaolin et la portlandite du clinker, tel que dans [303]. Cette démarche permettrait de fixer un ratio ciment/métakaolin optimal, puis de maximiser la compacité sur un diagramme ternaire [poudres réactives GU + MK; filler calcaire; sable]. En effet, la proportion volumique fixe de 50% de sable dans le mortier est conservatrice, et ne permet pas d'exploiter pleinement le potentiel d'éco-efficacité des LC3 2K. Finalement, cette approche permettrait de fixer tous les paramètres de formulation dans l'objectif de maximiser d'une part la contribution pouzzolanique de l'argile calcinée, et d'autre part la compacité du mélange final.

Finalement, nous raisonnons du point de la formulation pour une unité fonctionnelle donnée. Cette dernière est restreinte à l'imprimabilité et la résistance en compression dans cette thèse.

Pourtant, il a été démontré que les matériaux ternaires ou quaternaires contenant de l'argile calcinée et du filler calcaire présentent des propriétés de durabilité intéressantes (section 2.4.3). La prise en compte de ces dernières dans la définition de l'unité fonctionnelle est essentielle dans une démarche d'analyse de cycle de vie exhaustive et pourrait mettre en évidence un bénéfice encore davantage prononcé pour les ciments LC3. Pour cela, le critère d'éco-efficacité utilisé dans les chapitres 4 et 5 pourrait être complété avec une valeur de durée de service de la structure, à l'image de [217], adapté à l'impression 3D.

Le matériau LC3 bénéficie d'un nombre de publications exponentiel depuis 2018 et s'étend à la production à l'échelle de l'industrie. Nous avons montré dans cette thèse que ce matériau représente une piste pour diminuer de plus d'un tiers les émissions de gaz à effet de serre de l'impression 3D 1K et encore plus 2K. Pour aller plus loin, et tendre vers les objectifs de décarbonation de l'industrie, plusieurs solutions pourraient être considérées en plus des techniques de formulation explorées dans ce manuscrit.

- Le métakaolin utilisé dans les chapitres 4 et 5 est calciné dans un four rotatif dans la province du Saskatchewan, Canada. L'utilisation de métakaolin davantage local et calciné flash est un élément facilement envisageable et qui permettrait de réduire considérablement son impact. Notamment, depuis le début de cette thèse, un intérêt certain pour les argiles calcinées est affichée du côté industriel. Par exemple, l'entreprise *Whitemud Resources* a investi dans un calcinateur flash qui permet de réduire le temps cuisson de l'argile. Aussi, l'entreprise *Clayson Écominéral* a récemment obtenu l'autorisation de forage pour exploiter le potentiel argileux de la région Saint-Damase dans la MRC de la Matapédia (QC, CA), sur la base de relevés effectués par l'INRS en 2010 <https://claysoncorp.com/ciment-argile-calcinee/#gisement>. Cette entreprise envisage de devenir l'un des principaux producteurs d'argile calcinée d'Amérique du Nord, en exploitant ce gisement situé à seulement 650 km de Montréal (QC, CA) et à proximité du réseau ferroviaire, ainsi que d'installations portuaires.
- L'ajout de portlandite dans les LC3 à faible teneur en clinker favorise la précipitation des hydrates (C-A-S-H et carboaluminates) après 7 jours [303], ce qui augmente la résistance en compression pour une même quantité de contenu réactif. Cette piste est à considérer avec précaution car la fabrication de portlandite émet du CO<sub>2</sub> (décarbonation du calcaire et énergie de cuisson). Néanmoins, cette fabrication nécessite une énergie moins importante que celle du clinker, le gain de résistance étant donc à comparer aux émissions de GES supplémentaires.
- L'utilisation de pâte de ciment recyclée, recalcinée via des fours à arcs électriques [91] constitue une piste sérieuse pour parvenir à décarboner de manière significative les matériaux cimentaires, incluant l'impression 3D. Cette technologie nouvelle, basée sur des équipements, procédés et normes existants, combinée à l'emploi de LC3 dont l'argile calcinée est locale, permettrait de tendre vers la décarbonation de l'impression 3D dans un futur à moyen terme.

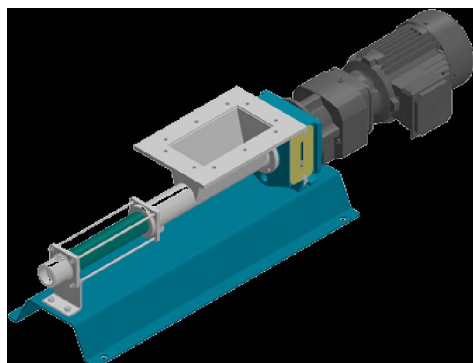
## CHAPITRE 7

# ANNEXE A : INSTALLATION D'IMPRESSION 3D

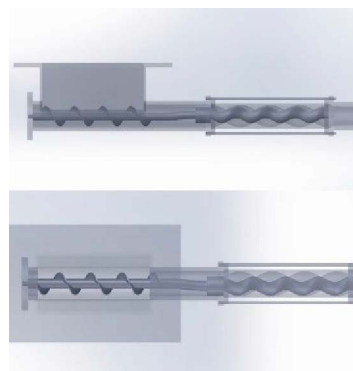
### 7.1 ILLUSTRATION DU MATÉRIEL DISPONIBLE À L'ÉTS POUR LA DÉFINITION DES CRITÈRES D'IMPRIMABILITÉ (CHAPITRE 4)



**Figure 7.1|** Photo du malaxeur IMER MIX 120+ <https://www.imerusa.com/vertical-shaft-mixers.html>



**a.** Modèle CAD de la pompe à cavités progressives



**b.** Schéma de l'intérieur de la pompe

**Figure 7.2** | Pompe à cavités progressives disponible à l'ÉTS [287]

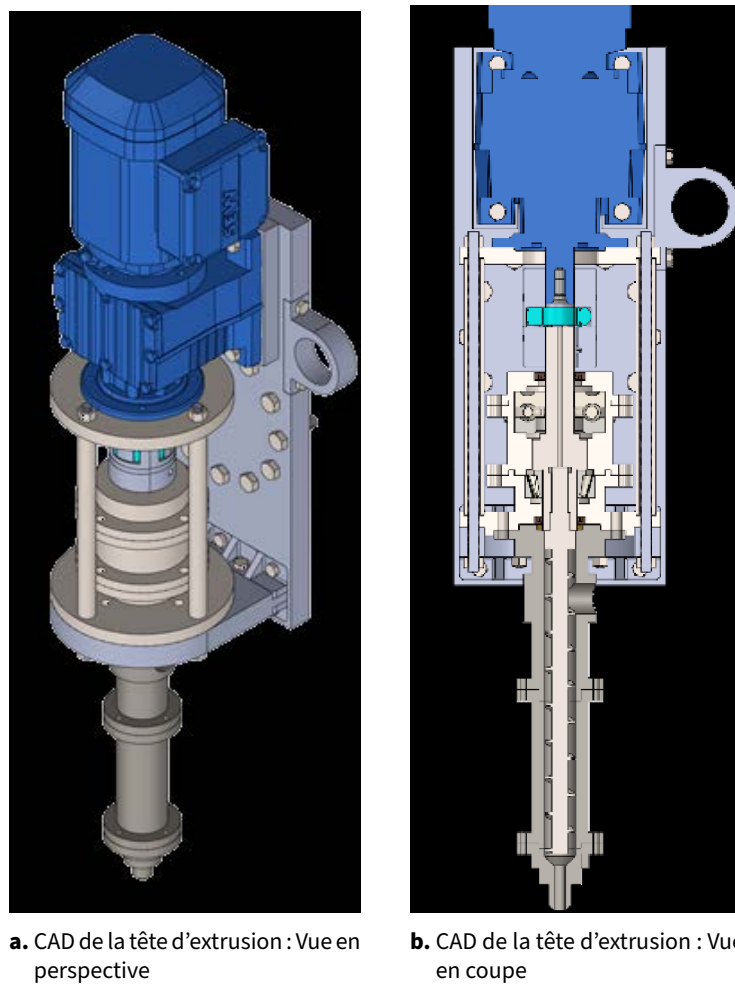


**a.** Robot ABB IRB 6700 <https://new.abb.com/products/robotics/robots/articulated-robots/irb-6700>



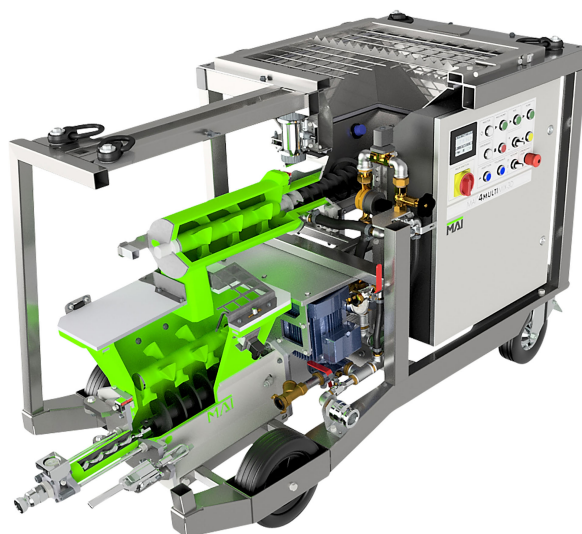
**b.** Tête d'extrusion personnalisée [287]





**Figure 7.4** | CAD de la tête d'extrusion [287]

## 7.2 ÉQUIPEMENT DU LABORATOIRE NAVIER RELATIF AU CHAPITRE 4



**Figure 7.5** | Photo en coupe du malaxeur-pompe MAI MULTIMIX 3D <https://www.mai.at/3d-printing/mairmultimix-3d/>

# BIBLIOGRAPHIE

- 1** ACI Committee 211. *ACI PRC-211.1-91 : Standard Practice for Selecting Proportions for Normal, Heavyweight, and Mass Concrete (Reapproved 2009)*. 2002.
- 2** L. ABU-ENNAB et al. « Comparative life cycle assessment of large-scale 3D printing utilizing kaolinite-based calcium sulfoaluminate cement concrete and conventional construction ». en. In : *Cleaner Environmental Systems* 5 (juin 2022), p. 100078. ISSN : 2666-7894. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666789422000095> (visité le 12/12/2022).
- 3** National Oceanic and Atmospheric ADMINISTRATION. *Distances Between United States Ports*. 2019. URL : <https://www.nauticalcharts.noaa.gov/publications/docs/distances.pdf>.
- 4** L. AGULLÓ et al. « Fluidity of cement pastes with mineral admixtures and superplasticizer—A study based on the Marsh cone test ». en. In : *Materials and Structures* 32.7 (août 1999), p. 479-485. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1007/BF02481631> (visité le 14/11/2024).
- 5** Isolda AGUSTÍ-JUAN et Guillaume HABERT. « Environmental design guidelines for digital fabrication ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 142 (jan. 2017), p. 2780-2791. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616318212> (visité le 14/10/2022).
- 6** Isolda AGUSTÍ-JUAN et al. « Potential benefits of digital fabrication for complex structures : Environmental assessment of a robotically fabricated concrete wall ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 154 (juin 2017), p. 330-340. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617306984> (visité le 24/10/2022).
- 7** Reza Saleh AHARI, Tahir Kemal ERDEM et Kambiz RAMYAR. « Thixotropy and structural breakdown properties of self consolidating concrete containing various supplementary cementitious materials ». In : *Cement and Concrete Composites* 59 (mai 2015), p. 26-37. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515000396> (visité le 20/09/2024).
- 8** Hashem ALHUMAYANI et al. « Environmental assessment of large-scale 3D printing in construction : A comparative study between cob and concrete ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 270 (oct. 2020), p. 122463. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620325105> (visité le 30/05/2022).

- 9** Y. H. Mugahed AMRAN et al. « Clean production and properties of geopolymer concrete; A review ». In : *Journal of Cleaner Production* 251 (avr. 2020), p. 119679. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652619345494> (visité le 02/05/2024).
- 10** Fernanda de ANDRADE SALGADO et Flávio de ANDRADE SILVA. « Recycled aggregates from construction and demolition waste towards an application on structural concrete : A review ». In : *Journal of Building Engineering* 52 (juill. 2022), p. 104452. ISSN : 2352-7102. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235271022200465X> (visité le 26/09/2024).
- 11** M. ANTONI et al. « Cement substitution by a combination of metakaolin and limestone ». en. In : *Cement and Concrete Research* 42.12 (déc. 2012), p. 1579-1589. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884612002074> (visité le 12/11/2021).
- 12** J. ARCHEZ et al. « Strategy to shape, on a half-meter scale, a geopolymer composite structure by additive manufacturing ». en. In : *Open Ceramics* 5 (mars 2021), p. 100071. ISSN : 2666-5395. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666539521000171> (visité le 02/06/2022).
- 13** Julien ARCHEZ. « Formulations de composites à base de liants basse température type géopolymère à base d'argilite et de différents renforts : réalisation d'une pièce par fabrication additive ». fr. Thèse de doct. Université de Limoges, nov. 2020. URL : <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-03115499> (visité le 03/06/2022).
- 14** Euler Santos ARRUDA JUNIOR, Nállyton Tiago de SALES BRAGA et Márcio Santos BARATA. « Life cycle assessment to produce LC<sup>3</sup> cements with kaolinitic waste from the Amazon region, Brazil ». en. In : *Case Studies in Construction Materials* 18 (juill. 2023), e01729. ISSN : 2214-5095. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509522008610> (visité le 22/06/2023).
- 15** Arun R. ARUNOTHAYAN et al. « Digital fabrication of eco-friendly ultra-high performance fiber-reinforced concrete ». In : *Cement and Concrete Composites* 125 (jan. 2022), p. 104281. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946521003486> (visité le 23/09/2024).
- 16** Joseph ASSAAD, Kamal KHAYAT et H. MESBAH. « Assessment of Thixotropy of Highly Flowable and Self-Consolidating Concrete ». In : *Aci Materials Journal* 100 (mars 2003), p. 99-107.
- 17** ASSOCIATION BBKA. LABEL BBKA | REFERENTIEL DE LABELLISATION DES BATIMENTS NEUFS V3.1. Mars 2021. URL : [https://www.batimentbascarbonate.org/wp-content/uploads/2021/04/20210326\\_R%C3%A9f.Label-BBKA\\_Neuf\\_Version-3.1\\_vf.pdf](https://www.batimentbascarbonate.org/wp-content/uploads/2021/04/20210326_R%C3%A9f.Label-BBKA_Neuf_Version-3.1_vf.pdf) (visité le 02/05/2024).
- 18** Julie ASSUNÇÃO et al. « Contribution of production processes in environmental impact of low carbon materials made by additive manufacturing ». In : *Automation in Construction* 165 (sept. 2024), p. 105545. ISSN : 0926-5805. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926580524002814> (visité le 21/06/2024).

- 19** ASTM. *Standard test method for compressive strength of hydraulic cement mortars (using 2-in. or [50-mm] cube specimens)*. ASTM International, 2013.
- 20** C. ASTM. « 143/C143M : Standard Test Method for Slump of Hydraulic-Cement Concrete ». In : *Annual Book of ASTM Standards 4* (2010), p. 89-91.
- 21** C1437 ASTM. « Standard test method for flow of hydraulic cement mortar ». In : *C1437* (2007).
- 22** D. ASTM. « Standard test method for direct shear test of soils under consolidated drained conditions ». In : *D3080/D3080M 3* (2011), p. 9.
- 23** François AVET et Karen SCRIVENER. « Study of Concrete Made of Limestone Calcined Clay Cements (LC3) ». en. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Shashank BISHNOI. T. 25. Series Title : RILEM Bookseries. Singapore : Springer Singapore, 2020, p. 257-261. ISBN : 978-981-15-2805-7. URL : [http://link.springer.com/10.1007/978-981-15-2806-4\\_29](http://link.springer.com/10.1007/978-981-15-2806-4_29) (visité le 16/11/2021).
- 24** Mirza BEIGH et al. « Structural build-up behavior of limestone calcined clay cement (LC<sup>3</sup>) pastes in the context of digital concrete construction ». In : *2nd International Conference on Rheology and Processing of Construction Materials (RheoCon2)*. Rheology et Processing of Construction Materials, sept. 2019.
- 25** Mirza A. B. BEIGH et al. « Studying the Rheological Behavior of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) Mixtures in the Context of Extrusion-Based 3D-Printing ». en. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Shashank BISHNOI. RILEM Bookseries. Singapore : Springer, 2020, p. 229-236. ISBN : 9789811528064.
- 26** Mohsen BEN HABA et al. « Low clinker systems - Towards a rational use of SCMs for optimal performance ». In : *Cement and Concrete Research* 174 (déc. 2023), p. 107312. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884623002260> (visité le 10/01/2025).
- 27** E. BERODIER et K. SCRIVENER. « Understanding the Filler Effect on the Nucleation and Growth of C-S-H ». en. In : *Journal of the American Ceramic Society* 97.12 (2014). \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1111/jace.13177>, p. 3764-3773. ISSN : 1551-2916. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1111/jace.13177> (visité le 16/08/2024).
- 28** Elise M.J. BÉRODIER, Arnaud C.A. MULLER et Karen L. SCRIVENER. « Effect of sulfate on C-S-H at early age ». en. In : *Cement and Concrete Research* 138 (déc. 2020), p. 106248. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888462030747X> (visité le 25/11/2022).
- 29** Ahmet BEYCIOĞLU et H. YILMAZ ARUNTAŞ. « Workability and mechanical properties of self-compacting concretes containing LLFA, GBFS and MC ». In : *Construction and Building Materials* 73 (déc. 2014), p. 626-635. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814010873> (visité le 20/09/2024).

- 30 Bavita BHARDWAJ et Pardeep KUMAR. « Comparative study of geopolymer and alkali activated slag concrete comprising waste foundry sand ». In : *Construction and Building Materials* 209 (juin 2019), p. 555-565. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819305707> (visité le 25/09/2024).
- 31 Shantanu BHATTACHERJEE, Smrati JAIN et Manu SANTHANAM. « Developing 3D printable and buildable limestone calcined clay-based cement composites with higher aggregate content ». en. In : *Construction and Building Materials* 376 (mai 2023), p. 131058. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061823007705> (visité le 28/03/2023).
- 32 BNQ. *CAN/BNQ 2501-250 Détermination de la relation teneur en eau-masse volumique sèche - Essai avec énergie de compactage normale*. 2013. URL : <https://bnq.qc.ca/fr/normalisation/genie-civil-et-infrastructures-urbaines/sols/sols-determination-de-la-relation-teneur-en-eau-masse-seche-essai-avec-energie-de-compactage-normale.html?highlight=WyJncmFudWxhdHMiLCJzb2wtZ3JhbnVsYXQiXQ==> (visité le 13/11/2024).
- 33 Shin BONG et al. « Method of Optimisation for Ambient Temperature Cured Sustainable Geopolymers for 3D Printing Construction Applications ». en. In : *Materials* 12.6 (mars 2019), p. 902. ISSN : 1996-1944. URL : <https://www.mdpi.com/1996-1944/12/6/902> (visité le 08/02/2022).
- 34 Adrien BOUVET, Elhem GHORBEL et Rachid BENNACER. « The mini-conical slump flow test : Analysis and numerical study ». In : *Cement and Concrete Research* 40.10 (oct. 2010), p. 1517-1523. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610001298> (visité le 16/09/2024).
- 35 Coralie BRUMAUD et al. « Cellulose ethers and yield stress of cement pastes ». In : *Cement and Concrete Research* 55 (jan. 2014), p. 14-21. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613001580> (visité le 23/09/2024).
- 36 C0050600. *ACI PRC-506-16 Guide to Shotcrete*. 9781942727958. 2016. URL : [https://www.concrete.org/store/productdetail.aspx?ItemID=50616&Language=English&Units=US\\_AND\\_METRIC](https://www.concrete.org/store/productdetail.aspx?ItemID=50616&Language=English&Units=US_AND_METRIC) (visité le 30/09/2024).
- 37 C01 COMMITTEE. *Test Method for Density of Hydraulic Cement*. en. 2023. URL : <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C188-17> (visité le 13/11/2024).
- 38 C09 COMMITTEE. *Specification for Concrete Aggregates*. en. 2023. URL : <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?C33C33M-18> (visité le 13/11/2024).
- 39 Oğulcan CANBEK et al. « A quantitative approach to determining sulfate balance for LC3 ». en. In : *CEMENT* 12 (juin 2023), p. 100063. ISSN : 2666-5492. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666549223000099> (visité le 20/04/2023).
- 40 Yudiesky CANCIO DÍAZ et al. « Limestone calcined clay cement as a low-carbon solution to meet expanding cement demand in emerging economies ». en. In : *Development Engineering* 2 (jan. 2017), p. 82-91. ISSN : 2352-7285. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352728516300240> (visité le 17/07/2023).

- 41** Paul CARNEAU et al. « Layer pressing in concrete extrusion-based 3D-printing : Experiments and analysis ». In : *Cement and Concrete Research* 155 (mai 2022), p. 106741. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622000321> (visité le 18/09/2024).
- 42** Joseph CESARANO. « A Review of Robocasting Technology ». en. In : *MRS Online Proceedings Library (OPL)* 542 (1998). Publisher : Cambridge University Press, p. 133. ISSN : 0272-9172, 1946-4274. URL : <https://www.cambridge.org/core/journals/mrs-online-proceedings-library-archive/article/review-of-robocasting-technology/5A182C696B3BCAC9F05644FD5DB5E122> (visité le 26/09/2022).
- 43** Ilhan CHANG, Minhyeong LEE et Gye-Chun CHO. « Global CO2 Emission-Related Geotechnical Engineering Hazards and the Mission for Sustainable Geotechnical Engineering ». In : *Energies* 12 (juill. 2019), p. 2567.
- 44** Frédéric CHAPDELAINE. « Étude fondamentale et pratique sur le pompage du béton ». fre. Thèse de doct. 2007. URL : <https://hdl.handle.net/20.500.11794/18881> (visité le 18/09/2024).
- 45** Shrikant CHARHATE, Mansi SUBHEDAR et Nilam ADSUL. « Prediction of Concrete Properties Using Multiple Linear Regression and Artificial Neural Network ». en. In : *Journal of Soft Computing in Civil Engineering* 2.3 (juill. 2018). Publisher : Pouyan Press, p. 27-38. ISSN : 2588-2872. URL : [https://www.jsoftcivil.com/article\\_59743.html](https://www.jsoftcivil.com/article_59743.html) (visité le 01/10/2024).
- 46** Malo CHARRIER et Claudiane M. OUELLET-PLAMONDON. « Artificial neural network for the prediction of the fresh properties of cementitious materials ». en. In : *Cement and Concrete Research* 156 (juin 2022), p. 106761. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622000527> (visité le 03/02/2023).
- 47** C. CHEN et al. « Environmental impact of cement production : detail of the different processes and cement plant variability evaluation ». In : *Journal of Cleaner Production* 18.5 (mars 2010), p. 478-485. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652609004089> (visité le 16/08/2024).
- 48** J. J. CHEN et al. « Ternary blending with metakaolin and silica fume to improve packing density and performance of binder paste ». In : *Construction and Building Materials* 252 (août 2020), p. 119031. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820310369> (visité le 06/08/2024).
- 49** Mingxu CHEN et al. « Yield stress and thixotropy control of 3D-printed calcium sulfoaluminate cement composites with metakaolin related to structural build-up ». In : *Construction and Building Materials* 252 (août 2020), p. 119090. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820310953> (visité le 25/09/2024).
- 50** Y CHEN. « Investigation of limestone-calcined clay-based cementitious materials for sustainable 3d concrete printing ». en. Thèse de doct. Delft University of technology, 2021. URL : <http://resolver.tudelft.nl/uuid:a0d9289b-9f24-4805-86ab-09f12714a946> (visité le 21/11/2022).

- 51** Yu CHEN, Fred VEER et Oguzhan ÇOPURO. « A critical review of 3D concrete printing as a low CO2 concrete approach ». en. In : *Heron* 62 (2017), p. 167-194.
- 52** Yu CHEN et al. « Effect of different grade levels of calcined clays on fresh and hardened properties of ternary-blended cementitious materials for 3D printing ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 114 (nov. 2020), p. 103708. ISSN : 09589465. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946520302158> (visité le 22/11/2021).
- 53** Yu CHEN et al. « Improving printability of limestone-calcined clay-based cementitious materials by using viscosity-modifying admixture ». en. In : *Cement and Concrete Research* 132 (juin 2020), p. 106040. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619315911> (visité le 21/11/2022).
- 54** Yu CHEN et al. « 3D printing of calcined clay-limestone-based cementitious materials ». en. In : *Cement and Concrete Research* 149 (nov. 2021), p. 106553. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884621002027> (visité le 12/11/2021).
- 55** Yu CHEN et al. « A review of printing strategies, sustainable cementitious materials and characterization methods in the context of extrusion-based 3D concrete printing ». en. In : *Journal of Building Engineering* 45 (jan. 2022), p. 103599. ISSN : 23527102. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710221014571> (visité le 15/11/2021).
- 56** Yu CHEN et al. « Improving structural build-up of limestone-calcined clay-cement pastes by using inorganic additives ». In : *Construction and Building Materials* 392 (ao t 2023), p. 131959. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061823016732> (visité le 14/12/2023).
- 57** Yu CHEN et al. « An approach to develop set-on-demand 3D printable limestone-calcined clay-based cementitious materials using calcium nitrate ». In : *Cement and Concrete Composites* 145 (jan. 2024), p. 105373. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894652300447X> (visité le 10/09/2024).
- 58** S.E. CHIDIAC, F. HABIBBEIGI et D. CHAN. « Slump and slump flow for characterizing yield stress of fresh concrete ». In : *ACI Materials Journal* 103 (nov. 2006), p. 413-418.
- 59** S.E. CHIDIAC, FAYEZ MOUTASSEM et F. MAHMOODZADEH. « Compressive strength model for concrete ». In : *Magazine of Concrete Research* 65 (mai 2013), p. 557-572.
- 60** S. CHITHRA et al. « A comparative study on the compressive strength prediction models for High Performance Concrete containing nano silica and copper slag using regression analysis and Artificial Neural Networks ». In : *Construction and Building Materials* 114 (juill. 2016), p. 528-535. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816305190> (visité le 01/10/2024).
- 61** Seung CHO et al. « A Compendious Rheo-Mechanical Test for Printability Assessment of 3D Printable Concrete ». en. In : *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Sous la dir. de Freek P. Bos et al. Cham : Springer International Publishing, 2020, p. 196-205. ISBN : 978-3-030-49916-7.



- 62** Jui-Sheng CHOU et Chih-Fong TSAI. « Concrete compressive strength analysis using a combined classification and regression technique ». In : *Automation in Construction* 24 (juill. 2012), p. 52-60. ISSN : 0926-5805. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926580512000167> (visité le 01/10/2024).
- 63** Jui-Sheng CHOU et al. « Optimizing the Prediction Accuracy of Concrete Compressive Strength Based on a Comparison of Data-Mining Techniques ». EN. In : *Journal of Computing in Civil Engineering* 25.3 (mai 2011). Publisher : American Society of Civil Engineers, p. 242-253. ISSN : 1943-5487. URL : <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29CP.1943-5487.0000088> (visité le 04/10/2024).
- 64** John CLELAND. « World Population Growth ; Past, Present and Future ». en. In : *Environmental and Resource Economics* 55.4 (août 2013), p. 543-554. ISSN : 1573-1502. URL : <https://doi.org/10.1007/s10640-013-9675-6> (visité le 02/05/2024).
- 65** Carlos A. COELLO COELLO, Gary B. LAMONT et David A. VAN VELDHIJZEN. *Evolutionary Algorithms for Solving Multi-Objective Problems*. en. Genetic and Evolutionary Computation Series. Boston, MA : Springer US, 2007. ISBN : 978-0-387-33254-3. URL : <http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-36797-2> (visité le 04/10/2024).
- 66** European COMMISSION. *The European construction sector - A global partner - 2016 edition*. 2016. URL : <https://ec.europa.eu/docsroom/documents/15866/attachments/1/translations>.
- 67** Philippe COUSSOT, Sébastien PROUST et Christophe ANCEY. « Rheological interpretation of deposits of yield stress fluids ». In : *Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics* 66.1 (sept. 1996), p. 55-70. ISSN : 0377-0257. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0377025796014747> (visité le 19/09/2024).
- 68** Olivier COUSSY. *Mechanics and Physics of Porous Solids*. en. 1<sup>re</sup> éd. Wiley, juill. 2010. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9780470710388> (visité le 03/10/2024).
- 69** Nuno CRISTELO et al. « One-part hybrid cements from fly ash and electric arc furnace slag activated by sodium sulphate or sodium chloride ». en. In : *Journal of Building Engineering* 44 (déc. 2021), p. 103298. ISSN : 23527102. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710221011566> (visité le 23/11/2021).
- 70** Peng CUI et al. « Preparation of magnesium oxysulfate cement as a 3D printing material ». en. In : *Construction and Building Materials* 282 (mai 2021), p. 122677. ISSN : 09500618. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061821004372> (visité le 23/11/2021).
- 71** Sławomir CZARNECKI, Łukasz SADOWSKI et Jerzy HOŁA. « Evaluation of interlayer bonding in layered composites based on non-destructive measurements and machine learning : Comparative analysis of selected learning algorithms ». In : *Automation in Construction* 132 (déc. 2021), p. 103977. ISSN : 0926-5805. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926580521004283> (visité le 04/10/2024).

- 72** D18 COMMITTEE. *Test Methods for Particle-Size Distribution (Gradation) of Soils Using Sieve Analysis*. en. 2017. URL : <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D6913-04R09E1> (visité le 13/11/2024).
- 73** D18 COMMITTEE. *Test Methods for Maximum Index Density and Unit Weight of Soils Using a Vibratory Table*. en. 2019. URL : <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D4253-16E1> (visité le 21/11/2024).
- 74** D18 COMMITTEE. *Test Method for Approximating the Shear Strength of Cohesive Soils by the Handheld Vane Shear Device*. en. 2024. URL : <http://www.astm.org/cgi-bin/resolver.cgi?D8121D8121M-19> (visité le 03/01/2025).
- 75** F. DABBAGHI et al. « Life cycle assessment multi-objective optimization and deep belief network model for sustainable lightweight aggregate concrete ». In : *Journal of Cleaner Production* 318 (oct. 2021), p. 128554. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621027621> (visité le 04/10/2024).
- 76** Bruno L. DAMINELI et al. « Measuring the eco-efficiency of cement use ». In : *Cement and Concrete Composites* 32.8 (sept. 2010), p. 555-562. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946510000958> (visité le 19/08/2024).
- 77** Arnesh DAS et al. « Early-age rheology and hydration control of ternary binders for 3D printing applications ». In : *Cement and Concrete Research* 162 (déc. 2022), p. 107004. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622002964> (visité le 20/09/2024).
- 78** Saha DAUJI. « Prediction of Compressive Strength of Concrete with Decision Trees ». en. In : *International Journal of Concrete Technology* 2.1 (mai 2016), p. 19-29. URL : <https://civil.journalspub.info/index.php?journal=IJCT&page=article&op=view&path%5B%5D=79> (visité le 04/10/2024).
- 79** Joseph DAVIDOVITS. *Geopolymer Chemistry and Applications*. T. 171. Jan. 2008. ISBN : 978-2-9544531-1-8.
- 80** Victor DE BONO et al. « Methodology for formulating low-carbon printable mortar through particles packing optimization ». In : *Cement and Concrete Research* 176 (fév. 2024), p. 107403. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884623003174> (visité le 26/01/2024).
- 81** M. T. DE GRAZIA, L. F. M. SANCHEZ et A. YAHIA. « Towards the design of eco-efficient concrete mixtures : An overview ». In : *Journal of Cleaner Production* 389 (fév. 2023), p. 135752. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652622053264> (visité le 02/10/2024).
- 82** K. DEB et al. « A fast and elitist multiobjective genetic algorithm : NSGA-II ». In : *IEEE Transactions on Evolutionary Computation* 6.2 (avr. 2002). Conference Name : IEEE Transactions on Evolutionary Computation, p. 182-197. ISSN : 1941-0026. URL : [https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/996017?casa\\_token=xDCd\\_sRX6SsAAAAA:](https://ieeexplore.ieee.org/abstract/document/996017?casa_token=xDCd_sRX6SsAAAAA:)

- K7gZAUwchCNbRhp1BEnXQY6BpfrCaD4l6z-dGW5z6xcCEmen0rLPAGg9o5TtpEhWcCH2ioU8BA (visité le 09/11/2023).
- 83** Léo DEMONT. « Mise au point d'un process échelle 1 d'impression 3D de béton avec fibres longues ». fr. Thèse de doct. École des Ponts ParisTech, nov. 2023. URL : <https://pastel.hal.science/tel-04597624> (visité le 16/09/2024).
- 84** Léo DEMONT et al. « Affordable inline structuration measurements of printable mortar with a pocket shear vane ». In : *Construction and Building Materials* 408 (déc. 2023), p. 133602. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061823033202> (visité le 06/11/2023).
- 85** M. A. DEROUSSEAU, J. R. KASPRZYK et W. V. SRUBAR. « Computational design optimization of concrete mixtures : A review ». In : *Cement and Concrete Research* 109 (juill. 2018), p. 42-53. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617313601> (visité le 03/05/2024).
- 86** M. A. DEROUSSEAU, J. R. KASPRZYK et W. V. SRUBAR. « Multi-Objective Optimization Methods for Designing Low-Carbon Concrete Mixtures ». English. In : *Frontiers in Materials* 8 (juill. 2021). Publisher : Frontiers. ISSN : 2296-8016. URL : <https://www.frontiersin.org/articles/10.3389/fmats.2021.680895> (visité le 03/05/2024).
- 87** Yuvaraj DHANDAPANI et Manu SANTHANAM. « Assessment of pore structure evolution in the limestone calcined clay cementitious system and its implications for performance ». In : *Cement and Concrete Composites* 84 (nov. 2017), p. 36-47. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946516305583> (visité le 09/09/2024).
- 88** Yuvaraj DHANDAPANI et al. « Mechanical properties and durability performance of concretes with Limestone Calcined Clay Cement (LC3) ». en. In : *Cement and Concrete Research* 107 (mai 2018), p. 136-151. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617308360> (visité le 12/11/2021).
- 89** Tao DING et al. « Anisotropic behavior in bending of 3D printed concrete reinforced with fibers ». In : *Composite Structures* 254 (déc. 2020), p. 112808. ISSN : 0263-8223. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263822320327343> (visité le 23/09/2024).
- 90** Nicolas DUCOULOMBIER et al. « The “Slugs-test” for extrusion-based additive manufacturing : Protocol, analysis and practical limits ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 121 (août 2021), p. 104074. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946521001438> (visité le 01/06/2022).
- 91** Cyrille F. DUNANT et al. « Electric recycling of Portland cement at scale ». en. In : *Nature* 629.8014 (mai 2024). Publisher : Nature Publishing Group, p. 1055-1061. ISSN : 1476-4687. URL : <https://www.nature.com/articles/s41586-024-07338-8> (visité le 07/01/2025).
- 92** Afnor EDITIONS. *NF EN 197-5*. en. Mai 2021. URL : <https://www.boutique.afnor.org/en-gb/standard/nf-en-1975/cement-part-5-portlandcomposite-cement-cem-ii-cm-and-composite-cement-cem-v/fa200094/264804> (visité le 27/09/2024).

- 93** EFNARC. *Specification and Guidelines for Self-Compacting Concrete : Specification, Production and Use*. Mai 2005.
- 94** Matthias EHRGOTT et Margaret M. WIECEK. « Multiobjective Programming ». en. In : *Multiple Criteria Decision Analysis : State of the Art Surveys*. Sous la dir. de José FIGUEIRA, Salvatore GRECO et Matthias EHROGOTT. New York, NY : Springer, 2005, p. 667-708. ISBN : 978-0-387-23081-8. URL : [https://doi.org/10.1007/0-387-23081-5\\_17](https://doi.org/10.1007/0-387-23081-5_17) (visité le 14/06/2024).
- 95** *Energy Statistics Data Browser – Data Tools*. en-GB. 2024. URL : <https://www.iea.org/data-and-statistics/data-tools/energy-statistics-data-browser> (visité le 12/01/2024).
- 96** Devid FALLIANO et al. « Investigation on the Rheological Behavior of Lightweight Foamed Concrete for 3D Printing Applications ». en. In : *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Sous la dir. de Freek P. Bos et al. Cham : Springer International Publishing, 2020, p. 246-254. ISBN : 978-3-030-49916-7.
- 97** Jeremy FALUDI et al. « Comparing environmental impacts of additive manufacturing vs traditional machining via life-cycle assessment ». In : *Rapid Prototyping Journal* 21.1 (jan. 2015). Publisher : Emerald Group Publishing Limited, p. 14-33. ISSN : 1355-2546. URL : <https://doi.org/10.1108/RPJ-07-2013-0067> (visité le 13/09/2024).
- 98** S. A. A. M. FENNIS, J. C. WALRAVEN et J. A. den UIJL. « Compaction-interaction packing model : regarding the effect of fillers in concrete mixture design ». en. In : *Materials and Structures* 46.3 (mars 2013), p. 463-478. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9910-6> (visité le 06/11/2024).
- 99** Sonja FENNIS. « Design of ecological concrete by particle packing optimization ». In : (jan. 2010).
- 100** Sonja A.A.M. FENNIS et Joost C. WALRAVEN. *Using particle packing technology for sustainable concrete mixture design*. T. 57. 2. HERON, 2012.
- 101** Iman FERDOSIAN et Aires CAMÕES. « Eco-efficient ultra-high performance concrete development by means of response surface methodology ». In : *Cement and Concrete Composites* 84 (nov. 2017), p. 146-156. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946517308363> (visité le 02/10/2024).
- 102** Rodrigo FERNANDEZ, Fernando MARTIRENA et Karen L. SCRIVENER. « The origin of the pozzolanic activity of calcined clay minerals : A comparison between kaolinite, illite and montmorillonite ». en. In : *Cement and Concrete Research* 41.1 (jan. 2011), p. 113-122. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610002176> (visité le 24/11/2022).
- 103** Dimitri FEYS, Kamal H. KHAYAT et Rami KHATIB. « How do concrete rheology, tribology, flow rate and pipe radius influence pumping pressure ? » In : *Cement and Concrete Composites* 66 (fév. 2016), p. 38-46. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946515300524> (visité le 18/09/2024).

- 104** Dimitri FEYS et al. « Pumping of concrete : Understanding a common placement method with lots of challenges ». In : *Cement and Concrete Research* 154 (avr. 2022), p. 106720. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622000114> (visité le 18/09/2024).
- 105** Fiche\_DIOGEN\_EN15804\_Metakaolin+blanc+four+rotatif\_Imerys+v1.pdf. fr. URL : <https://cloud.afgc.asso.fr/s/JHFzsippJgPtZGQ> (visité le 13/09/2023).
- 106** Matthias FINKBEINER et al. « The New International Standards for Life Cycle Assessment : ISO 14040 and ISO 14044 ». en. In : *The International Journal of Life Cycle Assessment* 11.2 (mars 2006), p. 80-85. ISSN : 1614-7502. URL : <https://doi.org/10.1065/lca2006.02.002> (visité le 27/09/2022).
- 107** R. FLATT et I. SCHÖBER. « 7 - Superplasticizers and the rheology of concrete ». In : *Understanding the Rheology of Concrete*. Sous la dir. de Nicolas ROUSSEL. Woodhead Publishing Series in Civil and Structural Engineering. Woodhead Publishing, jan. 2012, p. 144-208. ISBN : 978-0-85709-028-7. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780857090287500078> (visité le 28/06/2024).
- 108** Robert J. FLATT, Domenico LAROSA et Nicolas ROUSSEL. « Linking yield stress measurements : Spread test versus Viskomat ». en. In : *Cement and Concrete Research* 36.1 (jan. 2006), p. 99-109. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884605001791> (visité le 24/11/2022).
- 109** Robert J. FLATT et Timothy WANGLER. « On sustainability and digital fabrication with concrete ». en. In : *Cement and Concrete Research* 158 (août 2022), p. 106837. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884622001284> (visité le 16/09/2022).
- 110** FLORIAN PEDROLI et NORMAND MOUSSEAU. *Enjeux, leviers et freins de la décarbonation des bâtiments commerciaux et institutionnels au Québec*. Jan. 2022. URL : [https://transitionaccelerator.ca/wp-content/uploads/2023/05/TA-Rapport-4.1\\_Enjeux-leviers-et-freins-de-la-de%CC%81carbonation-des-ba%CC%82timents\\_FINAL.pdf](https://transitionaccelerator.ca/wp-content/uploads/2023/05/TA-Rapport-4.1_Enjeux-leviers-et-freins-de-la-de%CC%81carbonation-des-ba%CC%82timents_FINAL.pdf) (visité le 02/05/2024).
- 111** Giorgia FRANCHIN et al. « Direct ink writing of geopolymeric inks ». en. In : *Journal of the European Ceramic Society* 37.6 (juin 2017), p. 2481-2489. ISSN : 09552219. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0955221917300456> (visité le 12/05/2022).
- 112** Rolf FRISCHKNECHT et Gerald REBITZER. « The ecoinvent database system : a comprehensive web-based LCA database ». en. In : *Journal of Cleaner Production*. Life Cycle Assessment 13.13 (nov. 2005), p. 1337-1343. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652605001253> (visité le 27/09/2022).
- 113** William B. FULLER et Sanford E. THOMPSON. « The Laws of Proportioning Concrete ». en. In : *Transactions of the American Society of Civil Engineers* 59.2 (déc. 1907), p. 67-143. ISSN : 0066-0604, 2690-4071. URL : <http://ascelibrary.org/doi/10.1061/TACEAT.0001979> (visité le 04/04/2022).

- 114** Huaxing GAO et al. « Rheological behavior of 3D printed concrete : Influential factors and printability prediction scheme ». In : *Journal of Building Engineering* 91 (août 2024), p. 109626. ISSN : 2352-7102. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235271022401194X> (visité le 03/10/2024).
- 115** Jianhao GAO et al. « Data-driven rheological model for 3D printable concrete ». In : *Construction and Building Materials* 447 (oct. 2024), p. 137912. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006182403054X> (visité le 01/10/2024).
- 116** A. GARCIA-DIAZ et D.T. PHILLIPS. *Principles of Experimental Design and Analysis*. en. Springer Science+Business. Springer Dordrecht, nov. 1994. ISBN : 978-0-412-60570-3. URL : <https://link.springer.com/book/9780412605703>.
- 117** Song-Yuan GENG et al. « Intelligent multi-objective optimization of 3D printing low-carbon concrete for multi-scenario requirements ». In : *Journal of Cleaner Production* 445 (mars 2024), p. 141361. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652624008084> (visité le 11/07/2024).
- 118** Songyuan GENG et al. « Research status and prospect of machine learning in construction 3D printing ». In : *Case Studies in Construction Materials* 18 (juill. 2023), e01952. ISSN : 2214-5095. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509523001316> (visité le 03/10/2024).
- 119** R. GETTU et al. « Influence of supplementary cementitious materials on the sustainability parameters of cements and concretes in the Indian context ». en. In : *Materials and Structures* 52.1 (f v. 2019), p. 10. ISSN : 1359-5997, 1871-6873. URL : <http://link.springer.com/10.1617/s11527-019-1321-5> (visité le 16/11/2021).
- 120** Ravindra GETTU et Anusha S. BASAVARAJ. « Life Cycle Assessment of LC3 : Parameters and Prognoses ». en. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Shashank BISHNOI. RILEM Bookseries. Singapore : Springer, 2020, p. 277-281. ISBN : 9789811528064.
- 121** Alireza GHASEMI et M. Z. NASER. « Tailoring 3D printed concrete through explainable artificial intelligence ». In : *Structures* 56 (oct. 2023), p. 104850. ISSN : 2352-0124. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352012423009402> (visité le 01/10/2024).
- 122** Jacek GOŁASZEWSKI et Janusz SZWABOWSKI. « Influence of superplasticizers on rheological behaviour of fresh cement mortars ». In : *Cement and Concrete Research* 34.2 (f v. 2004), p. 235-248. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002618> (visité le 28/06/2024).
- 123** David E. GOLDBERG. *Genetic algorithms in search, optimization and machine learning*. Publication Title : Reading : Addison-Wesley ADS Bibcode : 1989gaso.book.....G. Jan. 1989. URL : <https://ui.adsabs.harvard.edu/abs/1989gaso.book.....G> (visité le 07/10/2024).
- 124** Peter GOOS et Bradley JONES. *Optimal Design of Experiments : A Case Study Approach*. en. Google-Books-ID : EMWYkYd3sPoC. John Wiley & Sons, juin 2011. ISBN : 978-1-119-97616-5.

- 125** G. HABERT et al. « Environmental impacts and decarbonization strategies in the cement and concrete industries ». en. In : *Nature Reviews Earth & Environment* 1.11 (nov. 2020). Publisher : Nature Publishing Group, p. 559-573. ISSN : 2662-138X. URL : <https://www.nature.com/articles/s43017-020-0093-3> (visité le 21/06/2024).
- 126** Yilong HAN et al. « Environmental and economic assessment on 3D printed buildings with recycled concrete ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 278 (jan. 2021), p. 123884. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620339299> (visité le 25/10/2022).
- 127** Theodore HANEIN, Jose-Luis GALVEZ-MARTOS et Marcus N. BANNERMAN. « Carbon footprint of calcium sulfoaluminate clinker production ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 172 (jan. 2018), p. 2278-2287. ISSN : 09596526. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652617328561> (visité le 19/11/2021).
- 128** Jianli HAO et al. « Quantifying construction waste reduction through the application of pre-fabrication : a case study in Anhui, China ». en. In : *Environmental Science and Pollution Research* 28.19 (mai 2021), p. 24499-24510. ISSN : 1614-7499. URL : <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09026-2> (visité le 16/12/2024).
- 129** Tusheng HE et al. « Study on the particle morphology, powder characteristics and hydration activity of blast furnace slag prepared by different grinding methods ». In : *Construction and Building Materials* 270 (fév. 2021), p. 121445. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820334498> (visité le 26/09/2024).
- 130** Wolfram HERGERT et Thomas WRIEDT, éd. *The Mie Theory : Basics and Applications*. en. T. 169. Springer Series in Optical Sciences. Berlin, Heidelberg : Springer, 2012. ISBN : 978-3-642-28737-4. URL : <https://link.springer.com/10.1007/978-3-642-28738-1> (visité le 10/11/2024).
- 131** Peter HEWLETT et Martin LISKA. *Lea's Chemistry of Cement and Concrete*. en. Google-Books-ID : 0cxPCgAAQBAJ. Butterworth-Heinemann, mars 2019. ISBN : 978-0-08-100795-2.
- 132** Jingke HONG et al. « Greenhouse gas emissions during the construction phase of a building : a case study in China ». In : *Journal of Cleaner Production*. Carbon Emissions Reduction : Policies, Technologies, Monitoring, Assessment and Modeling 103 (sept. 2015), p. 249-259. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652614012037> (visité le 13/09/2024).
- 133** Jiong HU, Zhi GE et Kejin WANG. « Influence of cement fineness and water-to-cement ratio on mortar early-age heat of hydration and set times ». In : *Construction and Building Materials* 50 (jan. 2014), p. 657-663. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813009215> (visité le 20/09/2024).
- 134** Zhenyu HUANG et al. « Shear design and life cycle assessment of novel limestone calcined clay cement reinforced concrete beams ». en. In : *Structural Concrete* 24.4 (2023). \_eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/suco.202200909>, p. 5063-5085. ISSN : 1751-7648. URL : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/suco.202200909> (visité le 11/09/2023).

- 135** Mark A. J. HUIJBREGTS et al. « ReCiPe2016 : a harmonised life cycle impact assessment method at midpoint and endpoint level ». en. In : *The International Journal of Life Cycle Assessment* 22 (fév. 2017), p. 138-147. ISSN : 1614-7502. (Visité le 06/09/2023).
- 136** Kamoru A. IBRAHIM, Gideon P. A. G. van ZIJL et Adewumi J. BABAFEMI. « Influence of limestone calcined clay cement on properties of 3D printed concrete for sustainable construction ». en. In : *Journal of Building Engineering* 69 (juin 2023), p. 106186. ISSN : 2352-7102. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710223003650> (visité le 28/03/2023).
- 137** Akihiko ITO et Rota WAGAI. « Global distribution of clay-size minerals on land surface for biogeochemical and climatological studies ». en. In : *Scientific Data* 4.1 (août 2017). Number : 1 Publisher : Nature Publishing Group, p. 170103. ISSN : 2052-4463. URL : <https://www.nature.com/articles/sdata2017103> (visité le 15/06/2023).
- 138** Marcus A. JACKSON et al. « Energy Consumption Model for Additive-Subtractive Manufacturing Processes with Case Study ». en. In : *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology* 5.4 (août 2018), p. 459-466. ISSN : 2198-0810. URL : <https://doi.org/10.1007/s40684-018-0049-y> (visité le 13/09/2024).
- 139** R. JAYATHILAKAGE, P. RAJEEV et J. G. SANJAYAN. « Yield stress criteria to assess the buildability of 3D concrete printing ». en. In : *Construction and Building Materials* 240 (avr. 2020), p. 117989. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819334427> (visité le 14/10/2022).
- 140** Roshan JAYATHILAKAGE, Jay SANJAYAN et Pathmanathan RAJEEV. « Direct shear test for the assessment of rheological parameters of concrete for 3D printing applications ». en. In : *Materials and Structures* 52.1 (jan. 2019), p. 12. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-019-1322-4> (visité le 20/09/2024).
- 141** Dengwu JIAO et al. « Effect of constituents on rheological properties of fresh concrete-A review ». In : *Cement and Concrete Composites* 83 (oct. 2017), p. 146-159. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946516303328> (visité le 20/09/2024).
- 142** Andrei JIPA et al. « 3D-Printed Stay-in-Place Formwork for Topologically Optimized Concrete Slabs ». en. In : *Proceedings of the 2016 TxA Emerging Design + Technology Conference*. Accepted : 2018-09-25T10 :51 :37Z. Texas Society of Architects, nov. 2016, p. 97-107. URL : <https://www.research-collection.ethz.ch/handle/20.500.11850/237082> (visité le 12/09/2024).
- 143** Marc JOLIN et al. « UNDERSTANDING THE PUMPABILITY OF CONCRETE ». In : *Shotcrete for Underground Support XI* (juin 2009). URL : <https://dc.engconfintl.org/shotcrete/17>.
- 144** M. R. JONES, L. ZHENG et M. D. NEWLANDS. « Estimation of the filler content required to minimise voids ratio in concrete ». In : *Magazine of Concrete Research* 55.2 (avr. 2003). Publisher : ICE Publishing, p. 193-202. ISSN : 0024-9831. URL : <https://www.icevirtuallibrary.com/doi/10.1680/macr.2003.55.2.193> (visité le 11/09/2024).



- 145** M. I. JORDAN et T. M. MITCHELL. « Machine learning : Trends, perspectives, and prospects ». In : *Science* 349.6245 (juill. 2015). Publisher : American Association for the Advancement of Science, p. 255-260. URL : <https://www.science.org/doi/10.1126/science.aaa8415> (visité le 04/10/2024).
- 146** A. KACI, M. CHAOUCHE et P-A. ANDRÉANI. « Influence of bentonite clay on the rheological behaviour of fresh mortars ». In : *Cement and Concrete Research* 41.4 (avr. 2011), p. 373-379. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000032> (visité le 20/09/2024).
- 147** Ali KAZEMIAN et al. « Cementitious materials for construction-scale 3D printing : Laboratory testing of fresh printing mixture ». en. In : *Construction and Building Materials* 145 (août 2017), p. 639-647. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817306657> (visité le 25/10/2022).
- 148** Yasemin KESKIN-TOPAN et al. « Effect of maximum packing fraction of powders on the rheology of metakaolin-based geopolymer pastes ». In : *Cement and Concrete Research* 179 (mai 2024), p. 107482. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884624000632> (visité le 04/11/2024).
- 149** Abdullah KHALIL, Xiangyu WANG et Kemal CELIK. « 3D printable magnesium oxide concrete : towards sustainable modern architecture ». en. In : *Additive Manufacturing* 33 (mai 2020), p. 101145. ISSN : 2214-8604. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860419321797> (visité le 28/11/2022).
- 150** Noura KHALIL et al. « Use of calcium sulfoaluminate cements for setting control of 3D-printing mortars ». In : *Construction and Building Materials* 157 (déc. 2017), p. 382-391. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817319311> (visité le 20/09/2024).
- 151** M. A. KHAN. « Mix suitable for concrete 3D printing : A review ». In : *Materials Today : Proceedings*. 3rd International Conference on Innovative Technologies for Clean and Sustainable Development 32 (jan. 2020), p. 831-837. ISSN : 2214-7853. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214785320326328> (visité le 16/08/2024).
- 152** Shoukat Alim KHAN, Muammer Koç et Sami G. AL-GHAMDI. « Sustainability assessment, potentials and challenges of 3D printed concrete structures : A systematic review for built environmental applications ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 303 (juin 2021), p. 127027. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652621012464> (visité le 24/10/2022).
- 153** Taehyoung KIM, Sungho TAE et Seungjun ROH. « Assessment of the CO2 emission and cost reduction performance of a low-carbon-emission concrete mix design using an optimal mix design system ». In : *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 25 (sept. 2013), p. 729-741. ISSN : 1364-0321. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S136403211300316X> (visité le 04/10/2024).

- 154** Konstantin KOVLER et Nicolas ROUSSEL. « Properties of fresh and hardened concrete ». In : *Cement and Concrete Research*. Special Issue : 13th International Congress on the Chemistry of Cement 41.7 (juill. 2011), p. 775-792. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611000858> (visité le 17/09/2024).
- 155** Sreejith KRISHNAN et Shashank BISHNOI. « A numerical approach for designing composite cements with calcined clay and limestone ». In : *Cement and Concrete Research* 138 (d c. 2020), p. 106232. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884620306608> (visité le 19/08/2024).
- 156** Sreejith KRISHNAN, Arun C. EMMANUEL et Shashank BISHNOI. « Hydration and phase assemblage of ternary cements with calcined clay and limestone ». In : *Construction and Building Materials* 222 (oct. 2019), p. 64-72. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061819315521> (visité le 19/08/2024).
- 157** Sreejith KRISHNAN, D. GOPALA RAO et Shashank BISHNOI. « Why Low-Grade Calcined Clays Are the Ideal for the Production of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) ». en. In : *Calcined Clays for Sustainable Concrete*. Sous la dir. de Shashank BISHNOI. RILEM Bookseries. Singapore : Springer, 2020, p. 125-130. ISBN : 9789811528064.
- 158** Siventhirarajah KRISHNYA, Yuya YODA et Yogarajah ELAKNESWARAN. « A two-stage model for the prediction of mechanical properties of cement paste ». In : *Cement and Concrete Composites* 115 (jan. 2021), p. 103853. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946520303589> (visité le 03/10/2024).
- 159** H. -J. KUZEL et H. P LLMANN. « Hydration of C3A in the presence of  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  and  $\text{CaCO}_3$  ». In : *Cement and Concrete Research* 21.5 (sept. 1991), p. 885-895. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/000888469190183I> (visité le 20/08/2024).
- 160** Kateryna KUZMENKO. « Environmental performance in Construction : A case-study of 3D Concrete Printing Technology ». These de doctorat. Marne-la-vall e, ENPC, mai 2021. URL : <https://theses.fr/2021ENPC0009> (visité le 13/09/2024).
- 161** Kateryna KUZMENKO et al. « Assessing the Environmental Viability of 3D Concrete Printing Technology ». In : *Design Modelling Symposium Berlin*. Springer, Cham, jan. 2020, p. 517-528. ISBN : 978-3-030-29828-9.
- 162** Kateryna KUZMENKO et al. « Environmental impact of extrusion-based additive manufacturing : generic model, power measurements and influence of printing resolution ». In : *Cement and Concrete Research* 157 (juill. 2022), p. 106807. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622000989> (visité le 09/09/2024).
- 163** Seung Hee KWON et al. « State of the Art on Prediction of Concrete Pumping ». en. In : *International Journal of Concrete Structures and Materials* 10.3 (sept. 2016), p. 75-85. ISSN : 2234-1315. URL : <https://doi.org/10.1007/s40069-016-0150-y> (visité le 18/09/2024).
- 164** L'ACV bâtiment. fr-FR. URL : <https://www.inies.fr/inies-pour-le-batiment/lacv-batiment/> (visité le 21/06/2024).

- 165** F. de LARRARD et T. SEDRAN. « Optimization of ultra-high-performance concrete by the use of a packing model ». In : *Cement and Concrete Research* 24.6 (jan. 1994), p. 997-1009. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0008884694900221> (visité le 11/09/2024).
- 166** François de LARRARD et Thierry SEDRAN. « Mixture-proportioning of high-performance concrete ». en. In : *Cement and Concrete Research* 32.11 (nov. 2002), p. 1699-1704. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460200861X> (visité le 12/07/2022).
- 167** Francois de LARRARD. *Concrete Mixture Proportioning : A Scientific Approach*. en. Google-Books-ID : tXHjwTa0\_tkC. CRC Press, mars 1999. ISBN : 978-0-419-23500-2.
- 168** F. LAVERGNE et al. « Estimating the mechanical properties of hydrating blended cementitious materials : An investigation based on micromechanics ». In : *Cement and Concrete Research* 104 (fév. 2018), p. 37-60. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617304015> (visité le 03/10/2024).
- 169** T. T. LE et al. « Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete ». en. In : *Materials and Structures* 45.8 (août 2012), p. 1221-1232. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z> (visité le 25/10/2022).
- 170** André LECOMTE et Jean-Michel MECHLING. *Compacité des mélanges et propriétés des grains*. Bulletin 220. 1999, p. 21-33. URL : [https://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc\\_\\_220\\_21-33.pdf](https://www.ifsttar.fr/collections/BLPCpdfs/blpc__220_21-33.pdf) (visité le 20/11/2024).
- 171** André LECOMTE, Jean-Michel MECHLING et Cécile DILIBERTO. « Compaction index of cement paste of normal consistency ». In : *Construction and Building Materials* 23.10 (oct. 2009), p. 3279-3286. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061809001597> (visité le 11/09/2024).
- 172** Vincent LÉDÉE et al. *Essai de compacité des fractions granulaires à la table à secousses - Mode opératoire*. Rapp. tech. Méthode 61. ISBN 2-7208-0373-1 ISSN 1167-489X. Laboratoire central des ponts et chaussées, juill. 2004, p. 13. URL : [https://betonlabpro.ifsttar.fr/fileadmin/contributeurs/BetonlabPro/doc/MLPC\\_61.pdf](https://betonlabpro.ifsttar.fr/fileadmin/contributeurs/BetonlabPro/doc/MLPC_61.pdf) (visité le 20/11/2024).
- 173** Fang Xian LI et al. « Predicting the Workability of Self-Compacting Concrete Using Artificial Neural Network ». en. In : *Advanced Materials Research* 168-170 (2011). Publisher : Trans Tech Publications Ltd, p. 1730-1734. ISSN : 1662-8985. URL : <https://www.scientific.net/AMR.168-170.1730> (visité le 04/10/2024).
- 174** Haodao LI et al. « Methodology to design eco-friendly fiber-reinforced concrete for 3D printing ». In : *Cement and Concrete Composites* 147 (mars 2024), p. 105415. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946523004894> (visité le 23/09/2024).

- 175** Hui LI et al. « Assessing the life cycle CO<sub>2</sub> emissions of reinforced concrete structures : Four cases from China ». In : *Journal of Cleaner Production* 210 (fév. 2019), p. 1496-1506. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652618335066> (visité le 13/09/2024).
- 176** Zhanzhao LI et al. « Machine learning in concrete science : applications, challenges, and best practices ». en. In : *npj Computational Materials* 8.1 (juin 2022). Publisher : Nature Publishing Group, p. 1-17. ISSN : 2057-3960. URL : <https://www.nature.com/articles/s41524-022-00810-x> (visité le 05/06/2024).
- 177** Zhijian LI, Li WANG et Guowei MA. « Method for the Enhancement of Buildability and Bending Resistance of 3D Printable Tailing Mortar ». en. In : *International Journal of Concrete Structures and Materials* 12.1 (déc. 2018). Number : 1 Publisher : SpringerOpen, p. 1-12. ISSN : 2234-1315. URL : <https://ijcsm.springeropen.com/articles/10.1186/s40069-018-0269-0> (visité le 26/09/2024).
- 178** Yun-Ming LIEW et al. « Structure and properties of clay-based geopolymer cements : A review ». en. In : *Progress in Materials Science* 83 (oct. 2016), p. 595-629. ISSN : 0079-6425. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0079642516300470> (visité le 30/05/2022).
- 179** Chul-Hyun LIM, Young-Soo YOON et Joong-Hoon KIM. « Genetic algorithm in mix proportioning of high-performance concrete ». In : *Cement and Concrete Research* 34.3 (mars 2004), p. 409-420. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002977> (visité le 04/10/2024).
- 180** S. LIM et al. « Developments in construction-scale additive manufacturing processes ». en. In : *Automation in Construction* 21 (jan. 2012), p. 262-268. ISSN : 0926-5805. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926580511001221> (visité le 26/09/2022).
- 181** Luanda LIMA et al. « Sustainability in the construction industry : A systematic review of the literature ». In : *Journal of Cleaner Production* 289 (mars 2021), p. 125730. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620357760> (visité le 08/10/2024).
- 182** Mukesh LIMBACHIYA, Sevket Can BOSTANCI et Hsein KEW. « Suitability of BS EN 197-1 CEM II and CEM V cement for production of low carbon concrete ». In : *Construction and Building Materials* 71 (nov. 2014), p. 397-405. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814009738> (visité le 02/05/2024).
- 183** Chao LIU et al. « Influence of hydroxypropyl methylcellulose and silica fume on stability, rheological properties, and printability of 3D printing foam concrete ». In : *Cement and Concrete Composites* 122 (juin 2021), p. 104158.
- 184** Zhixin LIU et al. « Mixture Design Approach to optimize the rheological properties of the material used in 3D cementitious material printing ». en. In : *Construction and Building Materials* 198 (fév. 2019), p. 245-255. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818329453> (visité le 15/11/2022).

- 185** Jeffrey LOGAN et al. *Electricity Generation Baseline Report*. en. Rapp. tech. NREL/TP-6A20-67645, 1342379. National Renewable Energy Laboratory, jan. 2017, NREL/TP-6A20-67645, 1342379. URL : <http://www.osti.gov/servlets/purl/1342379/> (visité le 12/01/2024).
- 186** Wu-Jian LONG et al. « Printability and particle packing of 3D-printable limestone calcined clay cement composites ». en. In : *Construction and Building Materials* 282 (mai 2021), p. 122647. ISSN : 09500618. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061821004074> (visité le 15/11/2021).
- 187** D. LOOTENS et al. « Yield stress during setting of cement pastes from penetration tests ». en. In : *Cement and Concrete Research* 39.5 (mai 2009), p. 401-408. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884609000271> (visité le 28/03/2022).
- 188** Antonio LÓPEZ JAIMES, Saúl ZAPOTECAS-MARTÍNEZ et Carlos COELLO. « An Introduction to Multiobjective Optimization Techniques ». In : *Optimization in Polymer Processing*. Nova Science Publishers, jan. 2011, p. 29-57. ISBN : 978-1-61122-818-2.
- 189** Barbara LOTHENBACH, Karen SCRIVENER et R.D. HOOTON. « Supplementary cementitious materials ». en. In : *Cement and Concrete Research* 41.12 (déc. 2011), p. 1244-1256. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884610002632> (visité le 14/12/2021).
- 190** Barbara LOTHENBACH et Frank WINNEFELD. « Thermodynamic modelling of the hydration of Portland cement ». In : *Cement and Concrete Research* 36.2 (fév. 2006), p. 209-226. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888460500075X> (visité le 03/10/2024).
- 191** Barbara LOTHENBACH et al. « Influence of limestone on the hydration of Portland cements ». In : *Cement and Concrete Research* 38.6 (juin 2008), p. 848-860. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608000161> (visité le 16/08/2024).
- 192** Bing Lu et al. « A systematical review of 3D printable cementitious materials ». en. In : *Construction and Building Materials* 207 (mai 2019), p. 477-490. ISSN : 09500618. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819304404> (visité le 16/11/2021).
- 193** Hao LUCEN et al. « The synergistic effect of greenhouse gas CO<sub>2</sub> and silica fume on the properties of 3D printed mortar ». In : *Composites Part B : Engineering* 271 (fév. 2024), p. 111188. ISSN : 1359-8368. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836823006911> (visité le 26/09/2024).
- 194** Baptiste LUZU, Romain TRAUCHESSEC et André LECOMTE. « Packing density of limestone calcined clay binder ». In : *Powder Technology* 408 (août 2022), p. 117702. ISSN : 0032-5910. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0032591022005952> (visité le 03/07/2024).
- 195** Guowei MA, Zhijian LI et Li WANG. « Printable properties of cementitious material containing copper tailings for extrusion based 3D printing ». en. In : *Construction and Building Materials* 162 (fév. 2018), p. 613-627. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817324546> (visité le 31/01/2023).

- 196** GuoWei MA, Li WANG et Yang JU. « State-of-the-art of 3D printing technology of cementitious material—An emerging technique for construction ». en. In : *Science China Technological Sciences* 61.4 (avr. 2018), p. 475-495. ISSN : 1869-1900. URL : <https://doi.org/10.1007/s11431-016-9077-7> (visité le 03/05/2024).
- 197** Matthias MAIER et al. « Particle characteristics of calcined clays and limestone and their impact on early hydration and sulfate demand of blended cement ». In : *Cement and Concrete Research* 154 (avr. 2022), p. 106736. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622000278> (visité le 05/02/2024).
- 198** Sébastien MAITENAZ et al. « Materialising structural optimisation of reinforced concrete beams through digital fabrication ». In : *Structures* 59 (jan. 2024), p. 105644. ISSN : 2352-0124. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352012423017320> (visité le 12/09/2024).
- 199** Umair Jalil MALIK et al. « Advancing mix design prediction in 3D printed concrete : Predicting anisotropic compressive strength and slump flow ». In : *Case Studies in Construction Materials* 21 (déc. 2024), e03510. ISSN : 2214-5095. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509524006612> (visité le 01/10/2024).
- 200** Hamed MARAGHECHI et al. « Performance of Limestone Calcined Clay Cement (LC3) with various kaolinite contents with respect to chloride transport ». en. In : *Materials and Structures* 51.5 (sept. 2018), p. 125. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-018-1255-3> (visité le 20/08/2024).
- 201** Guillermina MARCHETTI, Viviana F. RAHHAL et Edgardo F. IRASSAR. « Influence of packing density and water film thickness on early-age properties of cement pastes with limestone filler and metakaolin ». en. In : *Materials and Structures* 50.2 (déc. 2016), p. 111. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-016-0979-1> (visité le 10/09/2024).
- 202** Delphine MARCHON et al. « Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication : Potential admixtures and cement chemistry ». en. In : *Cement and Concrete Research* 112 (oct. 2018), p. 96-110. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617314011> (visité le 24/01/2022).
- 203** Viacheslav MARKIN et al. « Investigation on Structural Build-Up of 3D Printable Foam Concrete ». en. In : *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Sous la dir. de Freek P. Bos et al. Cham : Springer International Publishing, 2020, p. 301-311. ISBN : 978-3-030-49916-7.
- 204** Jaime MATA-FALCÓN et al. « Digitally fabricated ribbed concrete floor slabs : a sustainable solution for construction ». en. In : *RILEM Technical Letters* 7 (sept. 2022), p. 68-78. ISSN : 2518-0231. URL : <https://letters.rilem.net/index.php/rilem/article/view/161> (visité le 13/09/2024).
- 205** Mania Aghaei; Jipa MEIBODI. « Smart Slab. Computational design and digital fabrication of a lightweight concrete slab ». In : *ACADIA // 2018 : Recalibration. On imprecision and infidelity. [Proceedings of the 38th Annual Conference of the Association for Computer Aided Design in Architecture (ACADIA) ISBN 978-0-692-17729-7] Mexico City, Mexico 18-20 October, 2018, pp.*

- 434-443. CUMINCAD, 2018. URL : [https://papers.cumincad.org/cgi-bin/works/paper/acadia18\\_434](https://papers.cumincad.org/cgi-bin/works/paper/acadia18_434) (visité le 13/09/2024).
- 206** Beatryz C. MENDES et al. « Application of eco-friendly alternative activators in alkali-activated materials : A review ». en. In : *Journal of Building Engineering* 35 (mars 2021), p. 102010. ISSN : 23527102. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2352710220336421> (visité le 12/11/2021).
- 207** Linus K. METTLER et al. « Evolution of strength and failure of SCC during early hydration ». In : *Cement and Concrete Research* 89 (nov. 2016), p. 288-296. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616304793> (visité le 24/09/2024).
- 208** Sabbie A MILLER, Arpad HORVATH et Paulo J M MONTEIRO. « Readily implementable techniques can cut annual CO<sub>2</sub> emissions from the production of concrete by over 20% ». In : *Environmental Research Letters* 11.7 (juill. 2016), p. 074029. ISSN : 1748-9326. URL : <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1748-9326/11/7/074029> (visité le 16/08/2024).
- 209** Sabbie A. MILLER et al. « Carbon dioxide reduction potential in the global cement industry by 2050 ». In : *Cement and Concrete Research*. Report of UNEP SBCI WORKING GROUP ON LOW-CO<sub>2</sub> ECO-EFFICIENT CEMENT-BASED MATERIALS 114 (déc. 2018), p. 115-124. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616310833> (visité le 16/08/2024).
- 210** Mohammad Amin MOEINI, Masoud HOSSEINPOOR et Ammar YAHIA. « 3D printing of cement-based materials with adapted buildability ». In : *Construction and Building Materials* 337 (juin 2022), p. 127614. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822012892> (visité le 18/09/2024).
- 211** Malek MOHAMMAD, Eyad MASAD et Sami G. AL-GHAMDI. « 3D Concrete Printing Sustainability : A Comparative Life Cycle Assessment of Four Construction Method Scenarios ». en. In : *Buildings* 10.12 (déc. 2020). Number : 12 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 245. ISSN : 2075-5309. URL : <https://www.mdpi.com/2075-5309/10/12/245> (visité le 13/09/2024).
- 212** Manu K. MOHAN et al. « Early age hydration, rheology and pumping characteristics of CSA cement-based 3D printable concrete ». en. In : *Construction and Building Materials* 275 (mars 2021), p. 122136. ISSN : 09500618. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061820341398> (visité le 17/11/2021).
- 213** Manu K. MOHAN et al. « Rheological and pumping behaviour of 3D printable cementitious materials with varying aggregate content ». In : *Cement and Concrete Research* 139 (jan. 2021), p. 106258. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884620305330> (visité le 18/09/2024).
- 214** Manu K. MOHAN et al. « Hydration re-initiation of borated CSA systems with a two-stage mixing process : An application in extrusion-based concrete 3D printing ». In : *Cement and Concrete Research* 159 (sept. 2022), p. 106870. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622001624> (visité le 25/09/2024).

- 215** Manu K. MOHAN et al. « Performance criteria, environmental impact and cost assessment for 3D printable concrete mixtures ». In : *Resources, Conservation and Recycling* 181 (juin 2022), p. 106255. ISSN : 0921-3449. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344922001033> (visité le 25/09/2024).
- 216** Mohammad MOHTASHAM MOEIN et al. « Predictive models for concrete properties using machine learning and deep learning approaches : A review ». In : *Journal of Building Engineering* 63 (jan. 2023), p. 105444. ISSN : 2352-7102. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710222014504> (visité le 01/10/2024).
- 217** Harald S. MÜLLER, Michael HAIST et Michael VOGEL. « Assessment of the sustainability potential of concrete and concrete structures considering their environmental impact, performance and lifetime ». In : *Construction and Building Materials. Concrete Sustainability* 67 (sept. 2014), p. 321-337. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814000634> (visité le 02/01/2025).
- 218** Ivan Muñoz et al. « Life cycle assessment of integrated additive-subtractive concrete 3D printing ». en. In : *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 112.7 (fév. 2021), p. 2149-2159. ISSN : 1433-3015. URL : <https://doi.org/10.1007/s00170-020-06487-0> (visité le 29/11/2022).
- 219** Chris MUTEL. « Brightway : An open source framework for Life Cycle Assessment ». en. In : *The Journal of Open Source Software* 2.12 (avr. 2017), p. 236. ISSN : 2475-9066. URL : <http://joss.theoj.org/papers/10.21105/joss.00236> (visité le 27/09/2022).
- 220** Shravan MUTHUKRISHNAN et al. « Fresh Properties of Cementitious Materials Containing Rice Husk Ash for Construction 3D Printing ». EN. In : *Journal of Materials in Civil Engineering* 32.8 (août 2020). Publisher : American Society of Civil Engineers, p. 04020195. ISSN : 1943-5533. URL : <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%29MT.1943-5533.0003230> (visité le 16/08/2024).
- 221** Tafadzwa Ronald MUZENDA et al. « The role of limestone and calcined clay on the rheological properties of LC3 ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 107 (mars 2020), p. 103516. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095894652030007X> (visité le 24/10/2022).
- 222** Sooraj A. O. NAIR et al. « A critical examination of the influence of material characteristics and extruder geometry on 3D printing of cementitious binders ». In : *Cement and Concrete Composites* 112 (sept. 2020), p. 103671. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946520301633> (visité le 18/09/2024).
- 223** United NATIONS. *Zéro émission nette | Nations Unies*. fr. Publisher : United Nations. URL : <https://www.un.org/fr/climatechange/net-zero-coalition> (visité le 02/05/2024).
- 224** Sohaib NAZAR et al. « An evolutionary machine learning-based model to estimate the rheological parameters of fresh concrete ». In : *Structures* 48 (fév. 2023), p. 1670-1683. ISSN : 2352-0124. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S235201242300019X> (visité le 03/10/2024).



- 225** Tariro NDAROWA, Jeffrey MAHACHI et Bolanle.D. IKOTUN. *A Review of Optimization of Limestone and Calcined Clay Cement (LC3) Concrete Mixtures for 3d Printing*. Juin 2024.
- 226** V.N. NERELLA et al. « Inline quantification of extrudability of cementitious materials for digital construction ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 95 (jan. 2019), p. 260-270. ISSN : 09589465. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946518302956> (visité le 15/11/2021).
- 227** John NEWMAN et B. S. CHOO. *Advanced Concrete Technology 1 : Constituent Materials*. en. Elsevier, sept. 2003. ISBN : 978-0-08-048998-8.
- 228** NF EN 15804+A2. fr. 2019. URL : <https://www.boutique.afnor.org/fr-fr/norme/nf-en-15804-a2/contribution-des-ouvrages-de-construction-au-developpement-durable-declarat/fa198121/84194> (visité le 27/05/2024).
- 229** Roussel NICOLAS et al. « Assessing the fresh properties of printable cement-based materials : High potential tests for quality control ». In : *Cement and Concrete Research* 158 (août 2022), p. 106836. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622001272> (visité le 13/05/2024).
- 230** Mylvaganam NITHURSHAN et Yogarajah ELAKNESWARAN. « A systematic review and assessment of concrete strength prediction models ». In : *Case Studies in Construction Materials* 18 (juill. 2023), e01830. ISSN : 2214-5095. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214509523000098> (visité le 03/10/2024).
- 231** Yazeed AL-NOAIMAT et al. « 3D printing of limestone-calcined clay cement : A review of its potential implementation in the construction industry ». In : 18 (juin 2023), p. 101115.
- 232** Itzel NUNEZ et al. « Estimating compressive strength of modern concrete mixtures using computational intelligence : A systematic review ». In : *Construction and Building Materials* 310 (déc. 2021), p. 125279. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821030208> (visité le 01/10/2024).
- 233** H. van OLPHEN et Pa Ho HSU. « An Introduction to Clay Colloid Chemistry ». en-US. In : *Soil Science* 126.1 (juill. 1978), p. 59. ISSN : 0038-075X. URL : [https://journals.lww.com/soilsci/citation/1978/07000/an\\_introduction\\_to\\_clay\\_colloid\\_chemistry.13.aspx](https://journals.lww.com/soilsci/citation/1978/07000/an_introduction_to_clay_colloid_chemistry.13.aspx) (visité le 20/09/2024).
- 234** Fereydoon OMIDINASAB, Amirhosein SAHRAEI MOGHADAM et Mohammad Bagher DOWLATSHAHI. « Predictive model for shear strength estimation in reinforced concrete beams with recycled aggregates using Gaussian process regression ». en. In : *Neural Computing and Applications* 35.11 (avr. 2023), p. 8487-8503. ISSN : 1433-3058. URL : <https://doi.org/10.1007/s00521-022-08126-z> (visité le 04/10/2024).
- 235** Biranchi PANDA et M.J. TAN. *Material properties of 3D printable high-volume slag cement*. Nov. 2018.

- 236** Biranchi PANDA et Ming Jen TAN. « Rheological behavior of high volume fly ash mixtures containing micro silica for digital construction application ». In : *Materials Letters* 237 (fév. 2019), p. 348-351. ISSN : 0167-577X. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0167577X18319025> (visité le 20/09/2024).
- 237** Biranchi PANDA, Cise UNLUER et Ming Jen TAN. « Investigation of the rheology and strength of geopolymer mixtures for extrusion-based 3D printing ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 94 (nov. 2018), p. 307-314. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946517310818> (visité le 27/05/2022).
- 238** Biranchi PANDA, Cise UNLUER et Ming Jen TAN. « Extrusion and rheology characterization of geopolymer nanocomposites used in 3D printing ». en. In : *Composites Part B : Engineering* 176 (nov. 2019), p. 107290. ISSN : 13598368. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1359836819331579> (visité le 24/01/2022).
- 239** Biranchi PANDA et al. « Additive manufacturing of geopolymer for sustainable built environment ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 167 (nov. 2017), p. 281-288. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617318978> (visité le 25/10/2022).
- 240** Biranchi PANDA et al. « Synthesis and characterization of one-part geopolymers for extrusion based 3D concrete printing ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 220 (mai 2019), p. 610-619. ISSN : 09596526. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652619305840> (visité le 12/11/2021).
- 241** Spandana PARITALA et al. « Rheology and pumpability of mix suitable for extrusion-based concrete 3D printing – A review ». In : *Construction and Building Materials* 402 (oct. 2023), p. 132962. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006182302679X> (visité le 18/09/2024).
- 242** Suvash Chandra PAUL et al. « Fresh and hardened properties of 3D printable cementitious materials for building and construction ». In : *Archives of Civil and Mechanical Engineering* 18.1 (jan. 2018), p. 311-319. ISSN : 1644-9665. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1644966517300286> (visité le 26/09/2024).
- 243** Yiming PENG et Cise UNLUER. « Development of alternative cementitious binders for 3D printing applications : A critical review of progress, advantages and challenges ». In : *Composites Part B : Engineering* 252 (mars 2023), p. 110492. ISSN : 1359-8368. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836822008654> (visité le 26/09/2024).
- 244** João Luiz Junho PEREIRA et al. « A Review of Multi-objective Optimization : Methods and Algorithms in Mechanical Engineering Problems ». en. In : *Archives of Computational Methods in Engineering* 29.4 (juin 2022), p. 2285-2308. ISSN : 1886-1784. URL : <https://doi.org/10.1007/s11831-021-09663-x> (visité le 05/06/2024).
- 245** A. PERROT, D. RANGEARD et A. PIERRE. « Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques ». en. In : *Materials and Structures* 49.4 (avr. 2016), p. 1213-

1220. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0> (visité le 20/09/2024).
- 246** Maxime PIERRE et al. « Multi-physics Modelling for Extrusion-Based 3D-Printing : Material, Process and Applications ». en. In : *Fourth RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Sous la dir. de Dirk LOWKE et al. Cham : Springer Nature Switzerland, 2024, p. 449-456. ISBN : 978-3-031-70031-6.
- 247** Radhakrishna G. PILLAI et al. « Service life and life cycle assessment of reinforced concrete systems with limestone calcined clay cement (LC3) ». In : *Cement and Concrete Research* 118 (avr. 2019), p. 111-119. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884618303417> (visité le 07/08/2024).
- 248** Sandor POPOVICS. « New Formulas for the Prediction of the Effect of Porosity on Concrete Strength ». English. In : *Journal Proceedings* 82.2 (mars 1985), p. 136-146. ISSN : 0002-8061. URL : <https://www.concrete.org/publications/internationalconcreteabstractsportal.aspx?m=details&ID=10321&m=details&ID=10321> (visité le 11/08/2023).
- 249** Phil PURNELL et Leon BLACK. « Embodied carbon dioxide in concrete : Variation with common mix design parameters ». In : *Cement and Concrete Research* 42.6 (juin 2012), p. 874-877. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000221> (visité le 12/08/2024).
- 250** Hao QIAN et al. « Synergistic effect of EVA copolymer and sodium desulfurization ash on the printing performance of high volume blast furnace slag mixtures ». In : *Additive Manufacturing* 46 (oct. 2021), p. 102183. ISSN : 2214-8604. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214860421003468> (visité le 26/09/2024).
- 251** Zhuojun QUANJI, Gilson R. LOMBOY et Kejin WANG. « Influence of nano-sized highly purified magnesium alumino silicate clay on thixotropic behavior of fresh cement pastes ». In : *Construction and Building Materials* 69 (oct. 2014), p. 295-300. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814007740> (visité le 20/09/2024).
- 252** Association béton QUÉBEC. *Association béton Québec (ABQ) Industry-Wide EPD for READY-MIXED CONCRETE*. Juill. 2022. URL : [https://pcr-epd.s3.us-east-2.amazonaws.com/811.CRMCA\\_EPD\\_ABQ.pdf](https://pcr-epd.s3.us-east-2.amazonaws.com/811.CRMCA_EPD_ABQ.pdf) (visité le 08/06/2023).
- 253** Gouvernement du QUÉBEC. *Plan d'action pour le secteur de la construction*. Mars 2021. URL : [https://www.tresor.gouv.qc.ca/fileadmin/PDF/infrastructures\\_publiques/Plan\\_d\\_action\\_construction.pdf](https://www.tresor.gouv.qc.ca/fileadmin/PDF/infrastructures_publiques/Plan_d_action_construction.pdf).
- 254** A. V. RAHUL et al. « 3D printable concrete : Mixture design and test methods ». In : *Cement and Concrete Composites* 97 (mars 2019), p. 13-23. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946518303275> (visité le 26/09/2024).

- 255** Francesco RANAUDO, Tom VAN MELE et Philippe BLOCK. « A low-carbon, funicular concrete floor system : design and engineering of the HiLo floors ». en. In : *IABSE Congress Ghent 2021*. Conference Name : IABSE Congress : *Structural Engineering for Future Societal Needs*, Ghent, Belgium, 22-24 September 2021. 2021, p. 2016-2024. URL : <https://structurae.net/en/literature/conference-paper/low-carbon-funicular-concrete-floor-system-design-and-engineering-of-the-hilo-floors> (visité le 13/09/2024).
- 256** Muhammad Huzaifa RAZA, Ray Y. ZHONG et Mahram KHAN. « Recent advances and productivity analysis of 3D printed geopolymers ». en. In : *Additive Manufacturing* 52 (avr. 2022), p. 102685. ISSN : 22148604. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S2214860422000902> (visité le 22/02/2022).
- 257** Atta Ur REHMAN et Jung-Hoon KIM. « 3D Concrete Printing : A Systematic Review of Rheology, Mix Designs, Mechanical, Microstructural, and Durability Characteristics ». en. In : *Materials* 14.14 (jan. 2021). Number : 14 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 3800. ISSN : 1996-1944. URL : <https://www.mdpi.com/1996-1944/14/14/3800> (visité le 25/09/2024).
- 258** Lex REITER et al. « Slow penetration for characterizing concrete for digital fabrication ». en. In : *Cement and Concrete Research* 157 (juill. 2022), p. 106802. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888462200093X> (visité le 27/04/2022).
- 259** Mourad Y. RIAD et al. « Prediction of concrete initial setting time in field conditions through multivariate regression analysis ». en. In : *Materials and Structures* 44.6 (juill. 2011), p. 1063-1077. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-010-9684-7> (visité le 01/10/2024).
- 260** Wilfried RICKELS, Felix MEIER et Martin QUAAS. « The historical social cost of fossil and industrial CO<sub>2</sub> emissions ». en. In : *Nature Climate Change* 13.7 (juill. 2023). Publisher : Nature Publishing Group, p. 742-747. ISSN : 1758-6798. URL : <https://www.nature.com/articles/s41558-023-01709-1> (visité le 02/05/2024).
- 261** David ROTHSTEIN et al. « Solubility behavior of Ca-, S-, Al-, and Si-bearing solid phases in Portland cement pore solutions as a function of hydration time ». In : *Cement and Concrete Research* 32.10 (oct. 2002), p. 1663-1671. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884602008554> (visité le 03/10/2024).
- 262** N. ROUSSEL et P. COUSSOT. « “Fifty-cent rheometer” for yield stress measurements : From slump to spreading flow ». In : *Journal of Rheology* 49.3 (mai 2005). Publisher : The Society of Rheology, p. 705-718. ISSN : 0148-6055. URL : <https://sor.scitation.org/doi/full/10.1122/1.1879041> (visité le 02/06/2022).
- 263** N. ROUSSEL, C. STEFANI et R. LEROY. « From mini-cone test to Abrams cone test : measurement of cement-based materials yield stress using slump tests ». In : *Cement and Concrete Research* 35.5 (mai 2005), p. 817-822. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003333> (visité le 16/09/2024).

- 264** Nicolas ROUSSEL. « A thixotropy model for fresh fluid concretes : Theory, validation and applications ». en. In : *Cement and Concrete Research* 36.10 (oct. 2006), p. 1797-1806. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884606001657> (visité le 28/03/2022).
- 265** Nicolas ROUSSEL. « Rheological requirements for printable concretes ». en. In : *Cement and Concrete Research*. SI : Digital concrete 2018 112 (oct. 2018), p. 76-85. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461830070X> (visité le 27/05/2022).
- 266** Charlotte Roux et al. « Life cycle assessment of a concrete 3D printing process ». en. In : *The International Journal of Life Cycle Assessment* (nov. 2022). ISSN : 1614-7502. URL : <https://doi.org/10.1007/s11367-022-02111-3> (visité le 29/11/2022).
- 267** Charlotte Roux et al. « Towards Sustainable Material : Optimizing Geopolymer Mortar Formulations for 3D Printing : A Life Cycle Assessment Approach ». en. In : *Sustainability* 16.8 (jan. 2024). Number : 8 Publisher : Multidisciplinary Digital Publishing Institute, p. 3328. ISSN : 2071-1050. URL : <https://www.mdpi.com/2071-1050/16/8/3328> (visité le 27/09/2024).
- 268** Yunxing RUAN et al. « Microstructure and mechanical properties of sustainable cementitious materials with ultra-high substitution level of calcined clay and limestone powder ». In : *Construction and Building Materials* 314 (jan. 2022), p. 125416. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821031561> (visité le 19/08/2024).
- 269** Ariane Prevedello RUBIN, Lucas Carvalho QUINTANILHA et Wellington Longuini REPETTE. « Influence of structuration rate, with hydration accelerating admixture, on the physical and mechanical properties of concrete for 3D printing ». en. In : *Construction and Building Materials* 363 (jan. 2023), p. 129826. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822034821> (visité le 19/04/2023).
- 270** Marcella Ruschi Mendes SAADE, Ammar YAHIA et Ben AMOR. « How has LCA been applied to 3D printing? A systematic literature review and recommendations for future studies ». In : *Journal of Cleaner Production* 244 (jan. 2020), p. 118803. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965261933673X> (visité le 16/09/2024).
- 271** Hatice Gizem ŞAHİN et Ali MARDANI-AGHABAGLOU. « Assessment of materials, design parameters and some properties of 3D printing concrete mixtures; a state-of-the-art review ». In : *Construction and Building Materials* 316 (jan. 2022), p. 125865. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821035984> (visité le 20/09/2024).
- 272** Reza SALEH AHARI, Tahir KEMAL ERDEM et Kambiz RAMYAR. « Effect of various supplementary cementitious materials on rheological properties of self-consolidating concrete ». In : *Construction and Building Materials* 75 (jan. 2015), p. 89-98. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814012264> (visité le 26/09/2024).
- 273** Camila SALVI MALACARNE et al. « Environmental and technical assessment to support sustainable strategies for limestone calcined clay cement production in Brazil ». In : *Construc-*

- tion and Building Materials* 310 (déc. 2021), p. 125261. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821030026> (visité le 22/01/2025).
- 274** Florence SANCHEZ et Konstantin SOBOLEV. « Nanotechnology in concrete – A review ». In : *Construction and Building Materials* 24.11 (nov. 2010), p. 2060-2071. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061810001625> (visité le 23/09/2024).
- 275** S. SÁNCHEZ BERRIEL et al. « Assessing the environmental and economic potential of Limestone Calcined Clay Cement in Cuba ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 124 (juin 2016), p. 361-369. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616300373> (visité le 12/12/2022).
- 276** M. J. SÁNCHEZ-MARTÍN et al. « Influence of clay mineral structure and surfactant nature on the adsorption capacity of surfactants by clays ». en. In : *Journal of Hazardous Materials* 150.1 (jan. 2008), p. 115-123. ISSN : 0304-3894. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304389407005754> (visité le 18/11/2022).
- 277** Erwan SAOUTER et al. « Environmental Footprint : Update of Life Cycle Impact Assessment methods – Ecotoxicity freshwater, human toxicity cancer, and non-cancer ». en. In : *Publications Office of the European Union* (jan. 2019). ISBN : 9789276171430 9789276171423. ISSN : 1831-9424, 1018-5593. URL : <https://publications.jrc.ec.europa.eu/repository/handle/JRC114227> (visité le 20/05/2024).
- 278** Ashray SAXENA, Christian SABILLON-ORELLANA et Jorge PROZZI. « Prediction of compressive strength in sustainable concrete using regression analysis ». en. In : *Journal of Material Cycles and Waste Management* 26.5 (sept. 2024), p. 2896-2909. ISSN : 1611-8227. URL : <https://doi.org/10.1007/s10163-024-02010-9> (visité le 01/10/2024).
- 279** Anton SCHINDLER et Kevin FOLLIARD. « Heat of Hydration Models for Cementitious Materials ». In : *ACI Materials Journal* 102 (jan. 2005), p. 24-33.
- 280** Martin SCHNEIDER. « Process technology for efficient and sustainable cement production ». In : *Cement and Concrete Research. Keynote papers from 14th International Congress on the Chemistry of Cement (ICCC 2015)* 78 (déc. 2015), p. 14-23. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884615001453> (visité le 16/08/2024).
- 281** Karen SCRIVENER, Ruben SNELLINGS et Barbara LOTHENBACH. *A Practical Guide to Microstructural Analysis of Cementitious Materials*. en. Google-Books-ID : X2t6rgEACAAJ. Taylor & Francis, jan. 2016. ISBN : 978-1-4987-3865-1.
- 282** Karen SCRIVENER et al. « Calcined clay limestone cements (LC3) ». en. In : *Cement and Concrete Research* 114 (déc. 2018), p. 49-56. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884617302454> (visité le 09/11/2021).
- 283** Karen L. SCRIVENER, Vanderley M. JOHN et Ellis M. GARTNER. « Eco-efficient cements : Potential economically viable solutions for a low-CO2 cement-based materials industry ». en. In : *Cement and Concrete Research* 114 (déc. 2018), p. 2-26. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884618301480> (visité le 12/11/2021).

- 284** Egor SECRIERU et al. « Study on concrete pumpability combining different laboratory tools and linkage to rheology ». In : *Construction and Building Materials* 144 (juill. 2017), p. 451-461. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817305937> (visité le 28/06/2024).
- 285** Thierry SEDRAN. « Rheologie et rheometrie des betons. Application aux betons autonive-lants ». Thèse de doct. 1999.
- 286** Thierry SEDRAN et F. DELARRARD. *Optimization of SCC thanks to packing model*. T. 7. Journal Abbreviation : 1st Int RILEM Symposium on SCC Pages : 332 Publication Title : 1st Int RILEM Symposium on SCC. Jan. 1999.
- 287** Vasileios SERGIS. « Hyperautomation of 3D Concrete Printing by Introducing Artificial Intelli-gence ». Thèse de doct. Montréal : École de Technologie Supérieure, Université du Québec, oct. 2023.
- 288** Vasileios SERGIS et Claudiane OUELLET-PLAMONDON. « D-optimal design of experiments ap-plied to 3D high-performance concrete printing mix design ». In : *Materials & Design* (avr. 2022), p. 110681.
- 289** Vasileios SERGIS et Claudiane OUELLET-PLAMONDON. « An Optimum Mix Design Method for 3D Concrete Printing Applications ». en. In : *International RILEM Conference on Synergising Ex-pertise towards Sustainability and Robustness of Cement-based Materials and Concrete Struc-tures*. Sous la dir. d'Agnieszka JĘDRZEJEWSKA et al. Cham : Springer Nature Switzerland, 2023, p. 665-672. ISBN : 978-3-031-33187-9.
- 290** Vasileios SERGIS et Claudiane M. OUELLET-PLAMONDON. « Automating mix design for 3D concrete printing using optimization methods ». en. In : *Digital Discovery* (2022), 10.1039.D2DD00040G. ISSN : 2635-098X. URL : <http://xlink.rsc.org/?DOI=D2DD00040G> (visité le 22/09/2022).
- 291** Karina E. SETO, Cameron J. CHURCHILL et Daman K. PANESAR. « Influence of fly ash allocation approaches on the life cycle assessment of cement-based materials ». In : *Journal of Cleaner Production* 157 (juill. 2017), p. 65-75. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652617308132> (visité le 26/09/2024).
- 292** Meenakshi SHARMA et al. « Limestone calcined clay cement and concrete : A state-of-the-art review ». en. In : *Cement and Concrete Research* 149 (nov. 2021), p. 106564. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884621002131> (visité le 12/11/2021).
- 293** Weiguo SHEN et al. « Is magnesia cement low carbon ? Life cycle carbon footprint comparing with Portland cement ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 131 (sept. 2016), p. 20-27. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616305467> (visité le 12/12/2022).

- 294** Vahid SHOBEIRI et al. « A comprehensive assessment of the global warming potential of geopolymer concrete ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 297 (mai 2021), p. 126669. ISSN : 09596526. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0959652621008891> (visité le 22/11/2021).
- 295** Pawel SIKORA et al. « The effects of nanosilica on the fresh and hardened properties of 3D printable mortars ». In : *Construction and Building Materials* 281 (avr. 2021), p. 122574. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061821003342> (visité le 26/09/2024).
- 296** Vikash Kumar SINGH et Gaurav SRIVASTAVA. « Development of a sustainable geopolymer using blast furnace slag and lithium hydroxide ». In : *Sustainable Materials and Technologies* 40 (juill. 2024), e00934. ISSN : 2214-9937. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2214993724001143> (visité le 13/06/2024).
- 297** Ruben SNELLINGS, Prannoy SURANENI et J rgen SKIBSTED. « Future and emerging supplementary cementitious materials ». In : *Cement and Concrete Research* 171 (sept. 2023), p. 107199. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884623001138> (visité le 06/01/2025).
- 298** Fernanda N. STAFFORD et al. « Life cycle assessment of the production of Portland cement : a Southern Europe case study ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 126 (juill. 2016), p. 159-165. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652616300221> (visité le 26/10/2022).
- 299** Bernhard STEUBING et al. « The Activity Browser — An open source LCA software building on top of the brightway framework ». en. In : *Software Impacts* 3 (f v. 2020), p. 100012. ISSN : 2665-9638. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2665963819300120> (visité le 27/10/2022).
- 300** A. S. J. SUIKER. « Mechanical performance of wall structures in 3D printing processes : Theory, design tools and experiments ». In : *International Journal of Mechanical Sciences* 137 (mars 2018), p. 145-170. ISSN : 0020-7403. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0020740317330370> (visité le 19/09/2024).
- 301** A. S. J. SUIKER et al. « Elastic buckling and plastic collapse during 3D concrete printing ». In : *Cement and Concrete Research* 135 (sept. 2020), p. 106016. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884620300946> (visité le 02/09/2024).
- 302** Chenchen SUN et al. « 3D extrusion free forming of geopolymer composites : Materials modification and processing optimization ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 258 (juin 2020), p. 120986. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620310337> (visité le 30/11/2022).
- 303** Jinfeng SUN, Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. « Hydration and phase assemblage of limestone calcined clay cements (LC3) with clinker content below 50 % ». In : *Cement and Concrete Research* 177 (mars 2024), p. 107417. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884623003320> (visité le 12/08/2024).



- 304** Jaia SYVITSKI. « Principles, Methods and Application of Particle Size Analysis ». In : (juill. 1991). ISSN : 9780521364720.
- 305** Michael W. TAIT et Wai M. CHEUNG. « A comparative cradle-to-gate life cycle assessment of three concrete mix designs ». en. In : *The International Journal of Life Cycle Assessment* 21.6 (juin 2016), p. 847-860. ISSN : 0948-3349, 1614-7502. URL : <http://link.springer.com/10.1007/s11367-016-1045-5> (visité le 23/11/2022).
- 306** H. M. TANARSLAN, M. SECER et A. KUMANLIOGLU. « An approach for estimating the capacity of RC beams strengthened in shear with FRP reinforcements using artificial neural networks ». In : *Construction and Building Materials* 30 (mai 2012), p. 556-568. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061811006854> (visité le 04/10/2024).
- 307** Yaxin TAO et al. « Effect of Limestone Powder Substitution on Fresh and Hardened Properties of 3D Printable Mortar ». en. In : *Second RILEM International Conference on Concrete and Digital Fabrication*. Sous la dir. de Freek P. Bos et al. Cham : Springer International Publishing, 2020, p. 135-143. ISBN : 978-3-030-49916-7.
- 308** Yaxin TAO et al. « Stiffening control of cement-based materials using accelerators in inline mixing processes : Possibilities and challenges ». In : *Cement and Concrete Composites* 119 (mai 2021), p. 103972. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946521000421> (visité le 20/09/2024).
- 309** Yi Wei Daniel TAY, Ye QIAN et Ming Jen TAN. « Printability region for 3D concrete printing using slump and slump flow test ». en. In : *Composites Part B : Engineering* 174 (oct. 2019), p. 106968. ISSN : 1359-8368. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359836819307644> (visité le 14/10/2022).
- 310** P.D. TENNIS, M.D.A THOMAS et W.J. WEISS. « State-of-the-Art Report on Use of Limestone in Cements at Levels of up to 15% ». en. In : *PCA R&D SN3148*. Portland Cement Association (2011).
- 311** J. F. G. TIMM, M. F. D. MORALES et A. PASSUELLO. « Sensitivity Analysis of Life Cycle Impacts Distribution Methods Choice Applied to Silica Fume Production ». en. In : *IOP Conference Series : Earth and Environmental Science* 323.1 (août 2019). Publisher : IOP Publishing, p. 012131. ISSN : 1755-1315. URL : <https://dx.doi.org/10.1088/1755-1315/323/1/012131> (visité le 26/09/2024).
- 312** Kiwing To, Pik-Yin LAI et H. K. PAK. « Jamming of Granular Flow in a Two-Dimensional Hopper ». In : *Physical Review Letters* 86.1 (jan. 2001). Publisher : American Physical Society, p. 71-74. URL : <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.71> (visité le 21/06/2024).
- 313** Zahia TOUTOU, Nicolas ROUSSEL et Christophe LANOS. « The squeezing test : a tool to identify firm cement-based material's rheological behaviour and evaluate their extrusion ability ». en. In : *Cement and Concrete Research* 35.10 (oct. 2005), p. 1891-1899. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884604004120> (visité le 24/01/2022).

- 314** Hang TRAN et al. « Development of sustainable ultra-high performance concrete recycling aluminum production waste ». In : *Construction and Building Materials* 371 (mars 2023), p. 130212. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822038685> (visité le 15/11/2024).
- 315** Nathan A. TREGGER, Margaret E. PAKULA et Surendra P. SHAH. « Influence of clays on the rheology of cement pastes ». In : *Cement and Concrete Research* 40.3 (mars 2010), p. 384-391. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609003160> (visité le 27/09/2024).
- 316** Haidong TU et al. « Recent advancements and future trends in 3D concrete printing using waste materials ». In : *Developments in the Built Environment* 16 (déc. 2023), p. 100187. ISSN : 2666-1659. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666165923000698> (visité le 21/06/2024).
- 317** Louise K. TURNER et Frank G. COLLINS. « Carbon dioxide equivalent (CO<sub>2</sub>-e) emissions : A comparison between geopolymers and OPC cement concrete ». en. In : *Construction and Building Materials* 43 (juin 2013), p. 125-130. ISSN : 09500618. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061813000871> (visité le 08/12/2021).
- 318** Franz-Josef ULM et Olivier COUSSY. « Modeling of Thermochemomechanical Couplings of Concrete at Early Ages ». EN. In : *Journal of Engineering Mechanics* 121.7 (juill. 1995). Publisher : American Society of Civil Engineers, p. 785-794. ISSN : 0733-9399. URL : <https://ascelibrary.org/doi/10.1061/%28ASCE%290733-9399%281995%29121%3A7%28785%29> (visité le 03/10/2024).
- 319** Henri VAN DAMME. « Concrete material science : Past, present, and future innovations ». en. In : *Cement and Concrete Research*. SI : Digital concrete 2018 112 (oct. 2018), p. 5-24. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884618300802> (visité le 24/10/2022).
- 320** Philip VAN DEN HEEDÉ et Nele DE BELIE. « Strength related global warming potential of fly ash (+ silica fume) concrete with(out) mass/economic allocation of the by-products' impact ». eng. In : *International Symposium on Life Cycle Assessment and Construction, Proceedings*. T. PRO 86. RILEM Publications, 2012, p. 336-343. ISBN : 978-2-35158-127-8. URL : <http://hdl.handle.net/1854/LU-4096780> (visité le 26/09/2024).
- 321** Kirk VANCE et al. « The rheological properties of ternary binders containing Portland cement, limestone, and metakaolin or fly ash ». In : *Cement and Concrete Research* 52 (oct. 2013), p. 196-207. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884613001683> (visité le 10/09/2024).
- 322** Hugo VARELA, Gonzalo BARLUENGA et Arnaud PERROT. « Extrusion and structural build-up of 3D printing cement pastes with fly ash, nanoclays and VMAs ». In : *Cement and Concrete Composites* 142 (sept. 2023), p. 105217. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946523002913> (visité le 18/09/2024).

- 323** Roman VAVREK. « Evaluation of the Impact of Selected Weighting Methods on the Results of the TOPSIS Technique ». In : *International Journal of Information Technology & Decision Making* 18.06 (nov. 2019). Publisher : World Scientific Publishing Co., p. 1821-1843. ISSN : 0219-6220. URL : <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S021962201950041X> (visité le 11/07/2024).
- 324** W. H. GOURDIN et W. D. KINGERY. *The Beginnings of Pyrotechnology : Neolithic and Egyptian Lime Plaster : Journal of Field Archaeology : Vol 2, No 1-2*. URL : <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1179/009346975791491277> (visité le 10/05/2024).
- 325** Dehui WANG et al. « A review on effects of limestone powder on the properties of concrete ». In : *Construction and Building Materials* 192 (déc. 2018), p. 153-166. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818325273> (visité le 27/09/2024).
- 326** Timothy WANGLER et al. « Digital Concrete : A Review ». en. In : *Cement and Concrete Research* 123 (sept. 2019), p. 105780. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619303680> (visité le 27/05/2022).
- 327** Timothy WANGLER et al. « A chemical process engineering look at digital concrete processes : critical step design, inline mixing, and scaleup ». en. In : *Cement and Concrete Research* 155 (mai 2022), p. 106782. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884622000734> (visité le 20/09/2022).
- 328** Timothy WANGLER et al. « Aluminate 2K systems in digital concrete : Process, design, chemistry, and outlook ». In : *Cement and Concrete Research* 185 (nov. 2024), p. 107644. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884624002254> (visité le 06/09/2024).
- 329** R. WASSERMANN, A. KATZ et A. BENTUR. « Minimum cement content requirements : a must or a myth? » en. In : *Materials and Structures* 42.7 (août 2009), p. 973-982. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-008-9436-0> (visité le 19/08/2024).
- 330** Yiwei WENG et al. « Empirical models to predict rheological properties of fiber reinforced cementitious composites for 3D printing ». In : *Construction and Building Materials* 189 (nov. 2018), p. 676-685. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818322165> (visité le 23/09/2024).
- 331** Yiwei WENG et al. « Feasibility study on sustainable magnesium potassium phosphate cement paste for 3D printing ». en. In : *Construction and Building Materials* 221 (oct. 2019), p. 595-603. ISSN : 09500618. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0950061819312127> (visité le 19/11/2021).
- 332** Yiwei WENG et al. « Comparative economic, environmental and productivity assessment of a concrete bathroom unit fabricated through 3D printing and a precast approach ». In : *Journal of Cleaner Production* 261 (juill. 2020), p. 121245. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620312920> (visité le 13/09/2024).

- 333** R.J.M. WOLFS, F.P. BOS et T.A.M. SALET. « Early age mechanical behaviour of 3D printed concrete : Numerical modelling and experimental testing ». en. In : *Cement and Concrete Research* 106 (avr. 2018), p. 103-116. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000888461730532X> (visité le 13/04/2023).
- 334** Rob WOLFS et al. « On-line and in-line quality assessment across all scale levels of 3D concrete printing ». In : *Cement and Concrete Research* 185 (nov. 2024), p. 107646. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884624002278> (visité le 28/08/2024).
- 335** Henry H. C. WONG et Albert K. H. KWAN. « Packing density of cementitious materials : part 1—measurement using a wet packing method ». en. In : *Materials and Structures* 41.4 (mai 2008), p. 689-701. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-007-9274-5> (visité le 10/09/2024).
- 336** Jiabin Xu et al. « Printability and efflorescence control of admixtures modified 3D printed white Portland cement-based materials based on the response surface methodology ». In : *Journal of Building Engineering* 38 (juin 2021), p. 102208. ISSN : 2352-7102. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710221000644> (visité le 02/10/2024).
- 337** Zhuoyue Xu et al. « Effect of FA and GGBFS on compressive strength, rheology, and printing properties of cement-based 3D printing material ». In : *Construction and Building Materials* 339 (juill. 2022), p. 127685. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061822013605> (visité le 26/09/2024).
- 338** Joumana YAMMINE et al. « From ordinary rheology concrete to self compacting concrete : A transition between frictional and hydrodynamic interactions ». en. In : *Cement and Concrete Research* 38.7 (juill. 2008), p. 890-896. ISSN : 00088846. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0008884608000616> (visité le 25/04/2023).
- 339** FuWei YANG et al. « Traditional mortar represented by sticky rice lime mortar—One of the great inventions in ancient China ». en. In : *Science in China Series E : Technological Sciences* 52.6 (juin 2009), p. 1641-1647. ISSN : 1862-281X. URL : <https://doi.org/10.1007/s11431-008-0317-0> (visité le 10/05/2024).
- 340** Junhong YE et al. « Development of 3D printable engineered cementitious composites with incineration bottom ash (IBA) for sustainable and digital construction ». In : *Journal of Cleaner Production* 422 (oct. 2023), p. 138639. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095965262302797X> (visité le 26/09/2024).
- 341** I-Cheng YEH. « Modeling slump flow of concrete using second-order regressions and artificial neural networks ». In : *Cement and Concrete Composites* 29.6 (juill. 2007), p. 474-480. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946507000261> (visité le 01/10/2024).
- 342** Adrian I. YORIS-NOBILE et al. « Life cycle assessment (LCA) and multi-criteria decision-making (MCDM) analysis to determine the performance of 3D printed cement mortars and geopolymers ». In : *Journal of Sustainable Cement-Based Materials* 0.0 (juill. 2022). Publisher : Tay-

- lor & Francis \_eprint : <https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2099479>, p. 1-18. ISSN : 2165-0373. URL : <https://doi.org/10.1080/21650373.2022.2099479> (visité le 27/09/2022).
- 343** Benjamin A. YOUNG et al. « Can the compressive strength of concrete be estimated from knowledge of the mixture proportions?: New insights from statistical analysis and machine learning methods ». In : *Cement and Concrete Research* 115 (jan. 2019), p. 379-388. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617313807> (visité le 07/10/2024).
- 344** Jing Yu et al. « Compressive strength and environmental impact of sustainable blended cement with high-dosage Limestone and Calcined Clay (LC2) ». en. In : *Journal of Cleaner Production* 278 (jan. 2021), p. 123616. ISSN : 0959-6526. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0959652620336611> (visité le 15/12/2022).
- 345** Jing Yu et al. « Mechanical, environmental and economic performance of sustainable Grade 45 concrete with ultrahigh-volume Limestone-Calcined Clay (LCC) ». In : *Resources, Conservation and Recycling* 175 (déc. 2021), p. 105846. ISSN : 0921-3449. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0921344921004559> (visité le 21/10/2024).
- 346** Chao ZHANG et al. « Design of 3D printable concrete based on the relationship between flowability of cement paste and optimum aggregate content ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 104 (nov. 2019), p. 103406. ISSN : 0958-9465. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946519305025> (visité le 06/03/2023).
- 347** Chao ZHANG et al. « Mix design concepts for 3D printable concrete : A review ». en. In : *Cement and Concrete Composites* 122 (sept. 2021), p. 104155. ISSN : 09589465. URL : <https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0958946521002237> (visité le 15/11/2021).
- 348** Chao ZHANG et al. « A two-phase design strategy based on the composite of mortar and coarse aggregate for 3D printable concrete with coarse aggregate ». In : *Journal of Building Engineering* 54 (août 2022), p. 104672. ISSN : 2352-7102. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352710222006854> (visité le 09/09/2024).
- 349** Junfei ZHANG et al. « Multi-objective optimization of concrete mixture proportions using machine learning and metaheuristic algorithms ». In : *Construction and Building Materials* 253 (août 2020), p. 119208. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061820312137> (visité le 31/01/2024).
- 350** Nan ZHANG et Jay SANJAYAN. « Pumping-less 3D concrete printing using quick nozzle mixing ». In : *Automation in Construction* 166 (oct. 2024), p. 105609. ISSN : 0926-5805. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0926580524003455> (visité le 12/09/2024).
- 351** Xiong ZHANG et Jihong HAN. « The effect of ultra-fine admixture on the rheological property of cement paste ». In : *Cement and Concrete Research* 30.5 (mai 2000), p. 827-830. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600002362> (visité le 20/09/2024).

- 352** Yu ZHANG et al. « Rheological and harden properties of the high-thixotropy 3D printing concrete ». In : *Construction and Building Materials* 201 (mars 2019), p. 278-285. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818330356> (visité le 20/09/2024).
- 353** Yasong ZHAO et al. « Development of low-carbon materials from GGBS and clay brick powder for 3D concrete printing ». In : *Construction and Building Materials* 383 (juin 2023), p. 131232. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061823009455> (visité le 20/09/2024).
- 354** Zengfeng ZHAO et al. « A critical review on reducing the environmental impact of 3D printing concrete : Material preparation, construction process and structure level ». In : *Construction and Building Materials* 409 (déc. 2023), p. 133887. ISSN : 0950-0618. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006182303605X> (visité le 25/09/2024).
- 355** Jingmin ZHENG, William B. CARLSON et James S. REED. « The packing density of binary powder mixtures ». In : *Journal of the European Ceramic Society* 15.5 (jan. 1995), p. 479-483. ISSN : 0955-2219. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095522199500001B> (visité le 03/10/2024).
- 356** Zicheng ZHUANG et al. « A comprehensive review of sustainable materials and toolpath optimization in 3D concrete printing ». en. In : *npj Materials Sustainability* 2.1 (juin 2024). Publisher : Nature Publishing Group, p. 1-14. ISSN : 2948-1775. URL : <https://www.nature.com/articles/s44296-024-00017-9> (visité le 26/09/2024).
- 357** Franco ZUNINO. « Limestone calcined clay cements (LC3) : raw material processing, sulfate balance and hydration kinetics ». Thèse de doct. Juin 2020.
- 358** Franco ZUNINO. « A two-fold strategy towards low-carbon concrete ». en. In : *RILEM Technical Letters* 8 (nov. 2023), p. 45-58. ISSN : 2518-0231. URL : <https://letters.rilem.net/index.php/rilem/article/view/179> (visité le 07/01/2025).
- 359** Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. « The influence of the filler effect on the sulfate requirement of blended cements ». en. In : *Cement and Concrete Research* 126 (déc. 2019), p. 105918. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884619310312> (visité le 30/11/2022).
- 360** Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. « The reaction between metakaolin and limestone and its effect in porosity refinement and mechanical properties ». In : *Cement and Concrete Research* 140 (fév. 2021), p. 106307. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884620315878> (visité le 05/02/2024).
- 361** Franco ZUNINO et Karen SCRIVENER. « Insights on the role of alumina content and the filler effect on the sulfate requirement of PC and blended cements ». en. In : *Cement and Concrete Research* 160 (oct. 2022), p. 106929. ISSN : 0008-8846. URL : <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884622002216> (visité le 30/11/2022).
- 362** Franco ZUNINO, Jinfeng SUN et Karen SCRIVENER. *Challenges and opportunities of limestone calcined clays cements with less than 50% clinker*. Sept. 2023.

- 363** Franco ZUNINO et al. « Hydration and mixture design of calcined clay blended cements : review by the RILEM TC 282-CCL ». en. In : *Materials and Structures* 55.9 (nov. 2022), p. 234. ISSN : 1871-6873. URL : <https://doi.org/10.1617/s11527-022-02060-1> (visit   le 20/08/2024).