

## TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION .....	1
CHAPITRE 1 REVUE DE LA LITTÉRATURE .....	9
1.1 Enjeux de la fabrication additive avec des matériaux cimentaires pour la construction .....	9
1.2 Adjuvants pouvant être mis à profit.....	13
1.2.1 Les superplastifiants.....	14
1.2.2 Les accélérateurs.....	14
1.2.3 Les cristaux de CSH.....	15
1.2.4 Les agents modificateurs de viscosité.....	15
1.2.5 Les nano argiles .....	16
1.3 Principes de la rhéologie.....	17
1.4 Le seuil d'écoulement dynamique .....	20
1.4.1 Principe de fonctionnement d'un rhéomètre concentrique .....	21
1.4.2 Détermination du seuil d'écoulement dynamique .....	24
1.4.3 Système de mesure à bille (BMS).....	28
1.4.4 Les modèles rhéologiques adaptés aux matériaux cimentaires.....	29
1.5 Le seuil d'écoulement statique.....	30
1.5.1 Mesure par taux de cisaillement constant .....	30
1.6 Mesure par variation du couple.....	31
1.7 Détermination de la viscosité.....	32
1.8 Analyse des propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais .....	33
1.8.1 Test d'affaissement du béton .....	34
1.8.2 Test d'affaissement de la pâte de ciment ou « mini-slump » .....	36
1.8.3 Le test d'étalement pour le mortier.....	39
1.9 Impression 3D avec les matériaux cimentaires.....	39
1.9.1 Formulations pour les matériaux cimentaires d'impression 3D .....	39
1.9.2 Critère et analyse d'imprimabilité .....	42
1.9.3 Exemple d'applications.....	47
1.10 L'apprentissage automatique ou « machine learning ».....	49
1.11 Résumé de la revue de la littérature.....	51
CHAPITRE 2 ARTIFICIAL NEURAL NETWORK FOR THE PREDICTION OF THE FRESH PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATERIALS .....	53
2.1 Avant-propos.....	53
2.2 Résumé.....	53
2.3 Abstract.....	54
2.4 Introduction.....	54
2.5 Materials and methods .....	58
2.5.1 Materials and admixtures properties .....	58
2.5.2 Mixing procedure.....	58

2.5.3	Mini-slump test .....	59
2.5.4	Rheological measurements .....	60
	2.5.4.1 Calibration.....	60
	2.5.4.2 Procedure for cement pastes .....	61
2.5.5	Mix design of the cement pastes.....	62
2.5.6	Yield stress measurement of the mortar.....	63
2.5.7	Analysis of the results.....	65
2.5.8	Artificial Neural Network (ANN).....	65
2.6	Results and discussion .....	67
2.6.1	Viscosity of cement paste .....	67
2.6.2	Specific Rebuilding Energy (SRE) .....	68
2.6.3	Dynamic yield stress and mini-slump.....	69
2.6.4	Critical yield stress determination .....	72
2.6.5	Yield stress prediction with Artificial Neural Network .....	74
2.6.6	Mini-slump prediction with ANN.....	85
2.6.7	Simulation of new mixes and correlation between the neural networks ..	87
2.7	Summary and conclusions .....	87
2.8	Acknowledgment .....	89
CONCLUSION.....		91
RECOMMANDATIONS .....		93
ANNEXE I	SUPPLEMENTARY ELECTRONIC MATERIALS.....	95
ANNEXE II	ARTICLE DE CONFÉRENCE: THE EFFECT OF EMERGING ADMIXTURES ON THE CORRELATION BETWEEN WORKABILITY TESTS ON MORTAR FOR 3D .....	103
LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....		121

## LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 1.1 Exemple de protocoles de mesure du seuil d'écoulement dynamique .....	24
Tableau 1.2 Exemple de protocoles de mesure du seuil de cisaillement statique.....	30
Tableau 1.3 Principaux éléments de formulations testés par impression 3D dans la littérature .....	41
Tableau 1.4 Exemples de quantités d'adjuvants présents dans des formulations testées par impression 3D .....	42
Tableau 2.1 Mix design for cement pastes.....	63





## LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 1.1	Exemple de fabrication avec remplissage dans deux parois imprimées ...	10
Figure 1.2	Exemple de mode fabrication avec l'impression d'une structure interne ..	11
Figure 1.3	Schéma de principe de fonctionnement du D-Shape .....	12
Figure 1.4	Élément de matière sous cisaillement .....	18
Figure 1.5	Courbes d'écoulement pour un comportement a) newtonien ; b) rhéofluidifiant ; c) rhéopépaissant .....	19
Figure 1.6	Courbe d'écoulement pour un a) fluide à seuil ; b) fluide viscoplastique rhéofluidiant ; c) fluide viscoplastique rhéopépaissant.....	19
Figure 1.7	Schéma de la géométrie en spirale proposée par le rapport du NIST .....	22
Figure 1.8	Procédure pour convertir les données brutes (couple et vitesse de rotation) en données rhéologiques (contrainte et taux de cisaillement) ...	23
Figure 1.9	Photo d'une géométrie à lames .....	25
Figure 1.10	Procédure de contrôle de la vitesse de rotation pour effectuer la mesure d'après les recommandations du NIST .....	26
Figure 1.11	Exemple de méthode de détermination du seuil d'écoulement dynamique avec le modèle de Bingham .....	27
Figure 1.12	Système de mesure à bille .....	28
Figure 1.13	Exemple de lecture du seuil d'écoulement statique avec l'observation de la contrainte de cisaillement en fonction du temps .....	31
Figure 1.14	Exemple de la méthode de mesure du seuil d'écoulement statique par variation du couple.....	32
Figure 1.15	Exemple de détermination de la viscosité plastique à l'aide de l'application du modèle de Bingham sur une courbe d'écoulement .....	33
Figure 1.16	Principe de mesure de l'affaissement avec le cône d'Abrams .....	34
Figure 1.17	Exemple d'étalement de la pâte après retrait du cône .....	36

Figure 1.18	Schéma d'un mini cône d'Abrams servant à réaliser le test d'affaissement pour la pâte de ciment tel que décrit par Kantro (1980) ....	37
Figure 1.19	Exemple de l'imprimabilité d'un mélange de mortier avec un seuil d'écoulement de 0,55 kPa selon le nombre de filaments imprimés .....	43
Figure 1.20	Différence entre des couches passant le critère d'imprimabilité (en bas) et des couches ayant subi une trop grande déformation (en haut) .....	44
Figure 1.21	Test d'imprimabilité d'une (a) structure stable jusqu'à (b) la déformation puis (c) effondrement de la structure .....	45
Figure 1.22	Exemple d'un test de stabilité présentant un effondrement (a) et un autre maintenant sa forme (b) .....	46
Figure 1.23	(a) Moule pour la réalisation du test et (b) mesure de la stabilité d'un cylindre .....	47
Figure 1.24	Collecteur d'eau de pluie imprimé en 3D.....	48
Figure 1.25	Récif artificiel imprimé en 3D .....	49
Figure 1.26	Schéma d'un réseau de neurones artificiels classique.....	51
Figure 2.1	3D printed spindle into its shaft.....	60
Figure 2.2	Timeline for rheological experiments.....	61
Figure 2.3	Architecture of the Artificial Neural Network under study .....	66
Figure 2.4	Plastic viscosity for mix 1 to 16.....	68
Figure 2.5	Specific rebuilding energy for mix 1 to 16 .....	69
Figure 2.6	Presence of a "hat" after conducting the mini-slump test for mix 12 .....	70
Figure 2.7	Experimental data and power law fit for each admixture .....	71
Figure 2.8	Effect of each admixture on the yield stress .....	72
Figure 2.9	Flow curve for mix 1 of mortar.....	73
Figure 2.10	a) Histogram of observed yield stress and obtained via the 14th network; b) Network predicted versus observed yield stress for mixes 1 to 16.....	75

Figure 2.11	Surface responses of yield stress when varying X and VMA for given values of A and C; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan .....	76
Figure 2.12	Surface responses of yield stress when varying X and C for given values of A and VMA; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan .....	77
Figure 2.13	Surface responses of yield stress when varying X and A for given values of C and VMA; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan .....	79
Figure 2.14	Surface responses of yield stress when varying C and VMA for given values of A and X; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan .....	80
Figure 2.15	Surface responses of yield stress when varying C and A for given values of X and VMA; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan .....	81
Figure 2.16	Surface responses of yield stress when varying VMA and A for given values of X and C; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan .....	82
Figure 2.17	Yield stress as a function of: a) A and C with fixed X and VMA; b) X and C with fixed A and VMA; c) A and VMA with fixed X and C; d) X and VMA with fixed A and C; e) A and X with fixed C and VMA; f) VMA and C with fixed A and X .....	84
Figure 2.18	a) Histogram of observed mini-slump and obtained via the 13th network; b) Network predicted versus observed mini-slump for mixes 1 to 16.....	85
Figure 2.19	Mini-slump as a function of a) A and C with fixed X and VMA; b) X and C with fixed A and VMA; c) A and VMA with fixed X and C; d) X and VMA with fixed A and C; e) A and X with fixed C and VMA; f) VMA and C with fixed A and X .....	86
Figure 2.20	Correlation between yield stress from ANN (based on rheometer measurements) and from Power law fit with mini-slump.....	87



## LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

A	Accélérateur de prise/Accelerator
ANN	Réseau de neurones artificiels/Artificial neural network
ASTM	American Society for Testing and Materials
BMS	Système de mesure à bille/Ball measuring system
C	Nano argile/nanoclay
CSH	Silicate de calcium hydraté/Calcium silicate hydrate
HB	Herschel-Bulkley
NIST	National Institute of Standards and Technology
NRMSE	Erreur quadratique moyenne normalisée/Normalized root mean squared error
SCC	Béton autoplaçant/Self-compacting concrete
SP	Superplastifiant/Superplasticizer
SRE	Énergie de restructuration/Specific rebuilding energy
VMA	Agent modificateur de viscosité/Viscosity modifying agent
X	Cristaux de CSH



## LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

$g$	Accélération de la pesanteur ( $9.81 \text{ m/s}^2$ )
$h_0$	Height of one printed layer (m)
$k$	Facteur visqueux/Consistency index
$K_\mu$	Facteur de calibration pour la viscosité
$K_\tau$	Facteur de calibration pour la contrainte de cisaillement
$n$	Indice de structuration/Flow index
$N$	Vitesse de rotation (rad/s)
$R^2$	Coefficient de détermination
$S$	Étalement du mini-cône/Spread of the mini-cone (%)
$S'$	Affaissement du cône d'Abrams (mm)
$X_{\min}$	Concentration minimale de cristaux de CSH (% en masse de ciment)
$\rho$	Masse volumique ( $\text{kg/m}^3$ )
$\dot{\gamma}$	Taux de cisaillement ( $\text{s}^{-1}$ )
$\Gamma$	Couple (N.m)
$\tau$	Contrainte de cisaillement (Pa)
$\tau_0$	Seuil d'écoulement (Pa)
$\tau_{0,\text{cement}}$	Seuil d'écoulement dynamique de la pâte de ciment (Pa)
$\tau_{0,\text{mortar}}$	Seuil d'écoulement dynamique du mortier (Pa)
$\mu$	Viscosité plastique (Pa.s)
$F$	Force (N)
$s$	Surface ( $\text{m}^2$ )





## INTRODUCTION

Les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais influent directement sur leur utilisation dans l'industrie, la fluidité est leur atout principal. En effet le béton est habituellement versé dans un moule, il doit donc être suffisamment fluide pour le remplir parfaitement. Pour atteindre cette fluidité, il est nécessaire d'ajouter des superplastifiants si l'on souhaite conserver un rapport eau/liant faible et donc des performances plus élevées. En effet, la réduction du rapport eau/liant est une tendance générale dans le domaine de la construction, puisque cela permet de réduire la quantité de ciment utilisé tout en conservant des propriétés intéressantes à l'état durci (Hot, 2013). En effet un rapport eau/liant autorise l'optimisation des éléments structurels et donc l'utilisation de moins de matière première. Cette volonté de réduire les proportions de ciment s'explique par le coût et l'empreinte carbone importante liée à ce matériau, ainsi que par les améliorations de la durabilité par l'utilisation d'ajouts cimentaires. Dans cette logique économique et environnementale, il est légitime de remettre en cause l'utilisation du coffrage qui est responsable de 35 à 60% des coûts d'un ouvrage de béton (Lloret et al., 2015). Ainsi la fabrication additive se veut porteuse d'une solution pour les industriels de la construction. En plus de supprimer l'utilisation de coffrages, elle offre la possibilité de créer rapidement des formes complexes de façon automatisée (Gosselin et al., 2016; Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012). La main-d'œuvre se voit donc épargnée là où des manipulations difficiles, voire dangereuses, sont habituellement requises.

De nouveaux défis apparaissent avec l'impression 3D avec les matériaux cimentaires. L'enjeu principal étant d'être en mesure de maîtriser le système d'impression associé à la forme et aux caractéristiques du matériau utilisé. La méthode la plus courante consiste à superposer des couches de matériaux afin de réaliser la forme souhaitée. Ceci est réalisé le plus souvent par le pompage du mélange et son extrusion par une buse. Dès lors, le béton ne peut plus être fluide comme pour un béton autoplaçant. En plus, il doit être suffisamment solide dès sa sortie de la buse afin de pouvoir supporter son propre poids dans un premier temps puis le poids des futures couches déposées. Cette capacité à maintenir sa forme est liée au seuil d'écoulement. À tout instant la contrainte totale appliquée au matériau doit donc être inférieure à son seuil

d'écoulement. Néanmoins, un mélange trop visqueux ou trop sec entraînerait des difficultés de pompage ou même des défauts en sortie de buse dus à une mauvaise cohésion de la pâte. De plus, les couches successives doivent pouvoir se lier entre elles afin d'assurer la rigidité de la structure. Ainsi l'étude des propriétés au jeune âge de ces matériaux est d'autant plus indispensable dans le contexte de la fabrication additive. C'est pourquoi les acteurs de ce domaine cherchent à être en mesure de les identifier et les prédire.

Imprimer des matériaux cimentaires requiert donc de maîtriser parfaitement leur consistance. Par conséquent l'utilisation d'adjuvants dans les formulations devient un impératif. Les superplastifiants restent de mise afin d'être en mesure de réduire le rapport eau/ciment tout en conservant des propriétés à l'état durci intéressantes (Marchon, Kawashima, Bessaies-Bey, Mantellato, & Ng, 2018). Des agents modificateurs de viscosité sont utilisés afin d'augmenter le seuil d'écoulement (Benaïcha, Roguiez, Jalbaud, Burtschell, & Alaoui, 2015). Des adjuvants tels que les nano argiles sont utilisés pour les mêmes raisons, ils permettent de renforcer la microstructure de la pâte de ciment de façon réversible (Marchon et al., 2018; Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018). Au contraire, les accélérateurs sont une solution au besoin de voir le seuil d'écoulement du matériau augmenter rapidement en accélérant la prise, par conséquent de façon irréversible. Parmi eux, les cristaux de CSH sont des adjuvants émergents et consistent en une suspension de produits de l'hydratation du ciment dans une solution de polymères. En incorporant les cristaux de CSH dans un mélange, il est possible d'en améliorer la cinétique en vue de l'impression 3D (Van Damme, 2018). Toujours dans l'optique de limiter l'empreinte carbone d'une formulation de nombreux ajouts cimentaires existent. Par exemple la fumée de silice permet d'obtenir une meilleure stabilité de la pâte à l'état frais (Benaïcha et al., 2015). Toutefois, ces adjuvants ne peuvent être considérés indépendamment les uns des autres, il existe des effets de compétition notamment au niveau de l'adsorption à la surface des grains de ciment. Par conséquent les enjeux liés à l'impression proviennent à la fois des adjuvants, mais aussi de leurs effets connexes. L'instant d'incorporation est aussi décisif lors d'une extrusion par exemple, la pâte peut être accélérée à la sortie de la buse.

Ainsi identifier les propriétés à l'état frais du matériau est essentiel. Pour cela des tests d'affaissement ou d'écoulement existent, ils permettent d'obtenir de l'information rapidement sur un mélange de béton, de mortier ou même de pâte de ciment. Des tests pour essayer de décrire le comportement d'une couche d'impression 3D soumise à une charge se développent également, c'est le cas du test de stabilité (Kazemian, Yuan, Cochran, & Khoshnevis, 2017; Perrot et al., 2012). Néanmoins ces essais permettent en général de n'avoir qu'une vague idée des caractéristiques intrinsèques du matériau. Afin d'en étudier spécifiquement les propriétés rhéologiques, les mélanges peuvent être soumis à des conditions de cisaillement connues tout en enregistrant les forces qui entrent en jeu. Ceci est possible grâce à un rhéomètre rotationnel qui se compose généralement d'un récipient rempli du fluide étudié et d'une pale située au bout d'un axe plongé dans le récipient. Le couple est donc enregistré lorsqu'une vitesse de rotation est appliquée. De nombreux modèles rhéologiques permettent alors de décrire le comportement du matériau et d'obtenir des grandeurs comme la viscosité ou le seuil d'écoulement. Ces grandeurs traduisent respectivement la facilité avec laquelle le mortier est mis en place et sa capacité à maintenir sa forme une fois sortie de la buse ce qui est primordial pour l'étude de l'impression 3D.

Être capable de mesurer les caractéristiques des matériaux cimentaires est donc une nécessité. En laboratoire, il est plus aisé de réaliser des tests sur la pâte de ciment pure pour éviter les irrégularités liées à l'utilisation de sable ou de gros granulats. La pâte composant la matrice du béton, elle représente généralement bien le comportement global d'un mélange (Reiter, Wangler, Roussel, & Flatt, 2018). Néanmoins, réaliser de nombreux tests reste contraignant. La science de l'apprentissage automatique ou « machine learning » a le potentiel de donner la possibilité aux chercheurs de déterminer en amont les propriétés d'un mélange uniquement avec sa composition (Van Damme, 2018).

Cette étude a pour but d'apporter une méthode de prédiction des propriétés de mélanges de pâte de ciment à l'état frais et de statuer sur le comportement qu'aura le mortier issu de cette même pâte. À cette fin, des tests d'écoulement, d'affaissement et de déformation sont conduits sur le mortier. Un test d'affaissement au mini-cône d'Abrams et un test à l'aide d'un rhéomètre

permettant d'obtenir le seuil d'écoulement dynamique et la viscosité sont menés sur la pâte de ciment. Des corrélations sont observées entre les différents tests sur les mortiers, les pâtes de ciment puis entre les deux différents matériaux. Des réseaux de neurones sont entraînés en fonction des proportions d'adjuvants utilisées dans les formulations. Ils sont par la suite validés pour être en mesure de prédire certaines grandeurs observées. Par la suite, une condition d'imprimabilité est proposée et le rôle des différents adjuvants utilisés est mis en lumière afin de proposer une formulation plus adéquate à l'impression 3D. Le schéma présenté à la Figure 0.1 illustre le cheminement suivi le long de cette étude.

L'objectif principal de cette étude est de proposer une méthode afin d'être en mesure de prédire l'imprimabilité d'un mélange.

Les objectifs spécifiques sont :

- étudier la relation entre des tests classiques et le test de stabilité spécifique à l'impression 3D pour le mortier ;
- étudier la relation entre le test du mini-cône d'Abrams et le seuil d'écoulement mesuré avec un rhéomètre pour la pâte de ciment ;
- adapter une condition d'imprimabilité du mortier à la pâte de ciment ;
- établir l'influence des adjuvants en jeu sur le seuil d'écoulement;
- proposer des réseaux de neurones prédisant le seuil d'écoulement et l'étalement de la pâte de ciment.

Il est à noter que cette étude n'a pas pour but d'étudier spécifiquement la chimie des adjuvants en jeu, mais bien leur effet sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais. De même seule l'étape d'impression est vraiment au centre des questionnements posés ici et non le système d'impression global. Enfin l'utilisation de réseaux de neurones pouvant se révéler complexe, ce mémoire ne prétend pas présenter de façon exhaustive les opportunités qui leur sont liées.

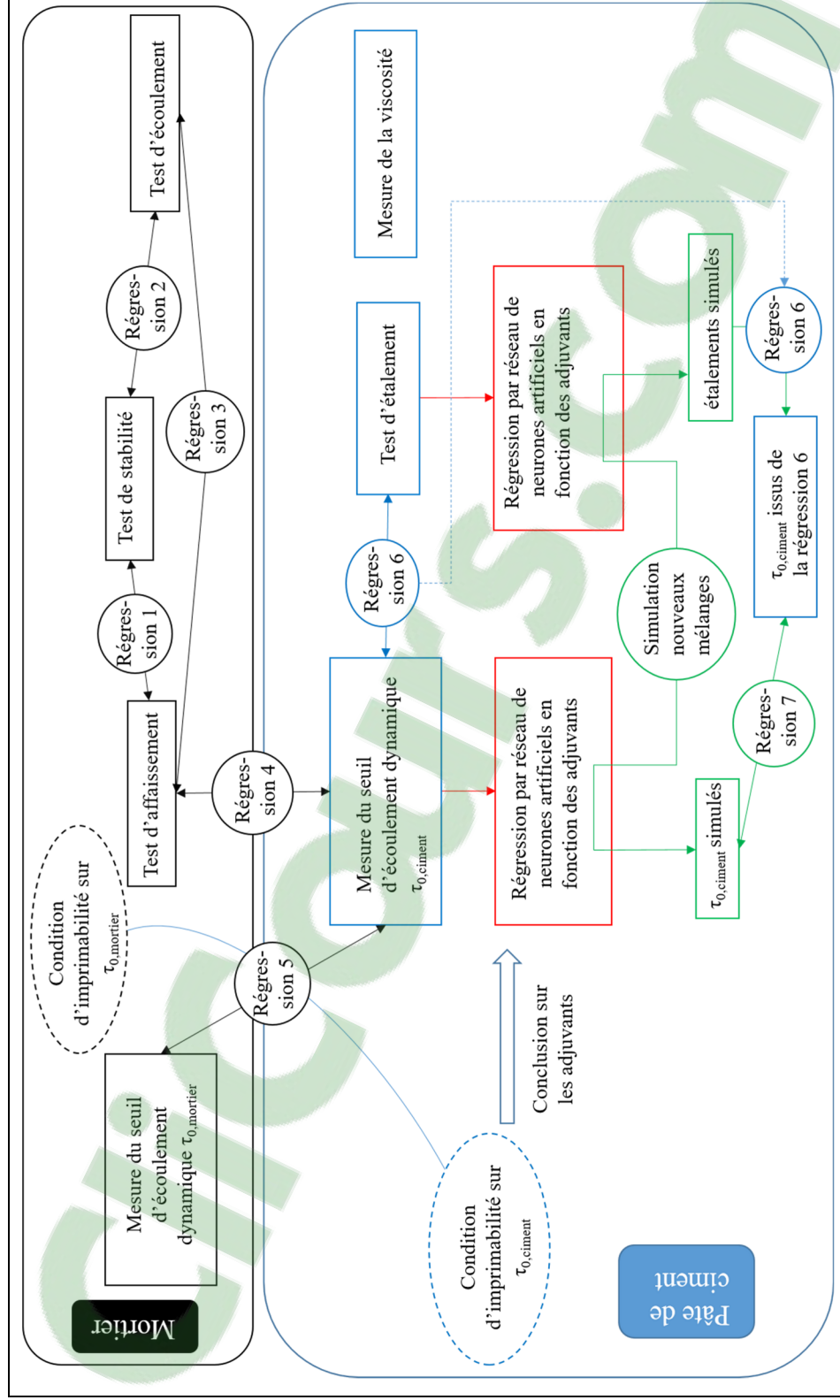


Figure 0.1 Schéma de la méthodologie

Ce mémoire comprend deux chapitres. Dans le premier, une revue de littérature sur les matériaux cimentaires et leurs applications à la fabrication additive est présentée. Il est aussi question des adjuvants et de leur rôle spécifique dans l'obtention d'une pâte adaptée à l'impression 3D. Les techniques de mesure des propriétés de ces matériaux à l'état frais sont aussi présentées, et des modèles rhéologiques sont exposés. Finalement le principe de la régression par réseau de neurones artificiels est introduit.

Le deuxième chapitre correspond à un article de revue rédigé dans le cadre de cette étude. Il présente la méthodologie et les résultats obtenus y sont discutés au regard de la littérature. Ce chapitre se consacre à la mesure de propriétés de pâtes de ciment à l'état frais. L'influence des différents adjuvants est étudiée ainsi que la relation entre le seuil d'écoulement dynamique et l'étalement issu du test au mini-cône d'Abrams. Une condition d'imprimabilité issue de données sur les mortiers étudiés précédemment permet de proposer un seuil d'écoulement critique sur la pâte de ciment. Enfin des réseaux de neurones sont entraînés pour permettre la prédiction du seuil d'écoulement et de l'étalement de pâtes de ciment.

Une conclusion résume les résultats importants de ce travail puis propose des recommandations pour de futures recherches.

L'annexe I correspond à l'annexe de l'article du chapitre 2, elle est constituée de Figures et Tableaux supplémentaires. De plus, les résultats concernant les mortiers sont présentés sous la forme d'un article de conférence en annexe II.

La contribution originale de cette recherche réside dans l'analyse de l'impact de mélanges d'adjuvants sur les propriétés à l'état frais des matériaux cimentaires, selon plusieurs tests pour étudier les pâtes de ciment et les mortiers à l'état plastique. L'effet des cristaux de CSH sur les pâtes et les mortiers à l'état frais reste particulièrement novateur, comme la majorité de l'information disponible sur leur action concerne l'état durci. De plus, l'utilisation de réseaux de neurones est encore peu répandue dans le domaine de la construction. Lorsque les réseaux de neurones sont mis en place, il s'agit d'examiner les propriétés à l'état durci des matériaux

cimentaires, tandis que ce mémoire propose d'étudier les propriétés à l'état frais en vue de l'imprimabilité et de la fabrication additive avec les matériaux cimentaires.





# CHAPITRE 1

## REVUE DE LA LITTÉRATURE

Ce chapitre présente la fabrication additive dans le contexte de la construction. Il établit l'importance des propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais et donc le rôle des adjuvants pouvant être ajoutés dans un mélange. Afin d'étudier ces propriétés, on s'intéresse plus particulièrement au seuil d'écoulement grâce à des modèles rhéologiques et des tests sur matériaux frais. Enfin, différents exemples de formulation de mélanges utilisés pour l'impression 3D et des critères attestant de l'imprimabilité sont présentés. Enfin, une introduction aux réseaux de neurones est aussi proposée.

### **1.1 Enjeux de la fabrication additive avec des matériaux cimentaires pour la construction**

Afin de répondre aux besoins toujours grandissants de l'industrie de la construction, de nouvelles techniques voient le jour. La fabrication additive se voit portée à l'avant de la scène pour ses capacités à fabriquer des formes complexes rapidement et de façon précise, le tout contrôlé par ordinateur. De plus, ces techniques ont le potentiel de supprimer l'utilisation de coffrages et avec elle les heures de travail nécessaires à leur fabrication et leur mise en œuvre. Étant donné que l'utilisation de coffrages représente 35% à 60% des coûts de l'ossature d'une structure en béton (Lloret et al., 2015) et que, bien que parfois réutilisables, ceux-ci finiront irrémédiablement par être des déchets, une solution sans coffrages semble indiquer une amélioration sur le plan économique et écologique. Il en va de même sur le plan humain où les difficultés et les dangers pour la santé seraient supprimés durant cette phase de la production. Ainsi l'industrie du futur semble s'orienter sur la numérisation des techniques de fabrication (Bos, Wolfs, Ahmed, & Salet, 2016; De Schutter et al., 2018).

Prenant son inspiration dans les techniques d'impression appliquée aux matériaux plastiques, l'impression 3D de matériaux cimentaires pour la construction est tout d'abord pensée par dépôt de matière via une buse et un système de pompage du matériau de construction à

travers des tuyaux. Cette méthode d'extrusion est la plus utilisée dans les publications scientifiques à ce jour. C'est le cas des travaux de plusieurs auteurs (Kazemian et al., 2017; Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012; Le, Austin, Lim, Buswell, Law, et al., 2012; Panda, Paul, Mohamed, Tay, & Tan, 2018; Perrot, Rangeard, & Courteille, 2018; Weng, Li, Tan, & Qian, 2018; Zhang, Wang, Lin, & Zhang, 2018; Y. Zhang et al., 2018). Enfin, dans leur travail (Rouhana, Aoun, Faek, El Jazzer, & Hamzeh, 2014) proposent l'étude d'une technique d'extrusion en montrant son potentiel à réduire les déchets et le temps lors de la construction d'un bâtiment.

La fabrication additive par extrusion peut alors être utilisée pour imprimer des parois entre lesquelles un vide est laissé afin de venir couler du béton (Figure 1.1) ou encore des parois avec une structure interne (Figure 1.2). Les travaux de Gosselin et al. (2016), Bos et al. (2016), Buswell, Leal de Silva, Jones, et Dirrenberger (2018) ou encore Gosselin et al. (2016) présentent des états de l'art et donnent un aperçu de ces techniques de fabrication en proposant des exemples issus de l'industrie et de travaux de recherche.

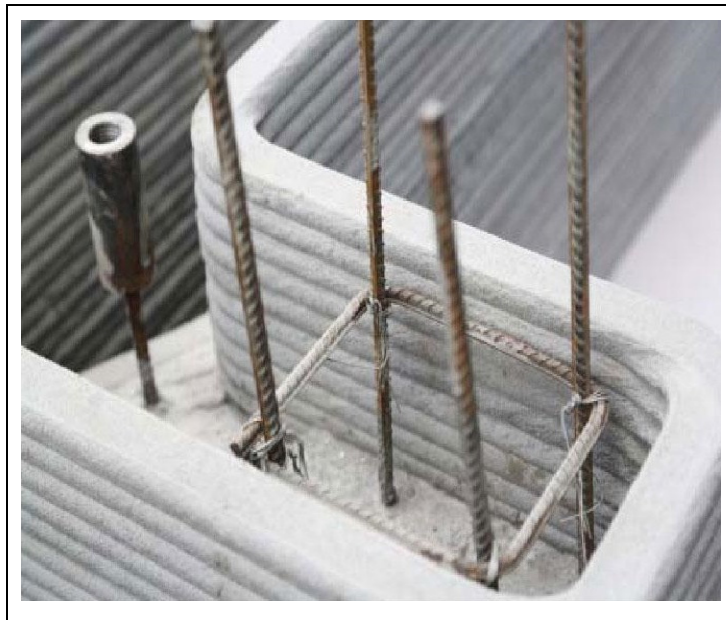


Figure 1.1 Exemple de fabrication avec remplissage dans deux parois imprimées  
Réalisation de l'entreprise (WinSun, 2015)

<https://3dprint.com/38144/3d-printed-apartment-building/>

Consulté en mars 2019

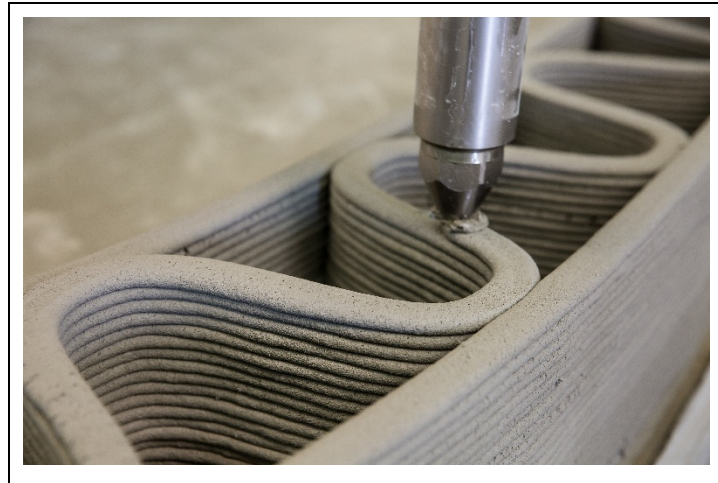


Figure 1.2 Exemple de mode fabrication avec  
l'impression d'une structure interne

Réalisation de l'entreprise (XtreeE, 2017a)

<http://www.chantiersdefrance.fr/marches/materiaux-deversoir-beton-imprime-3d/>

Consulté en mars 2019

Une autre technique consiste à injecter un liant sur un lit de sable déposé entre chaque nouvelle couche. Cette technique permet dans une certaine mesure la fabrication de structure en porte à faux, puisque le sable non lié sert de support aux couches supérieures. En effet, la pièce est retirée du lit de sable à la fin de la fabrication. Cette technique a été développée par Cesaretti, Dini, De Kestelier, Colla, et Pambaguian (2014) et se nomme D-Shape (Figure 1.3).

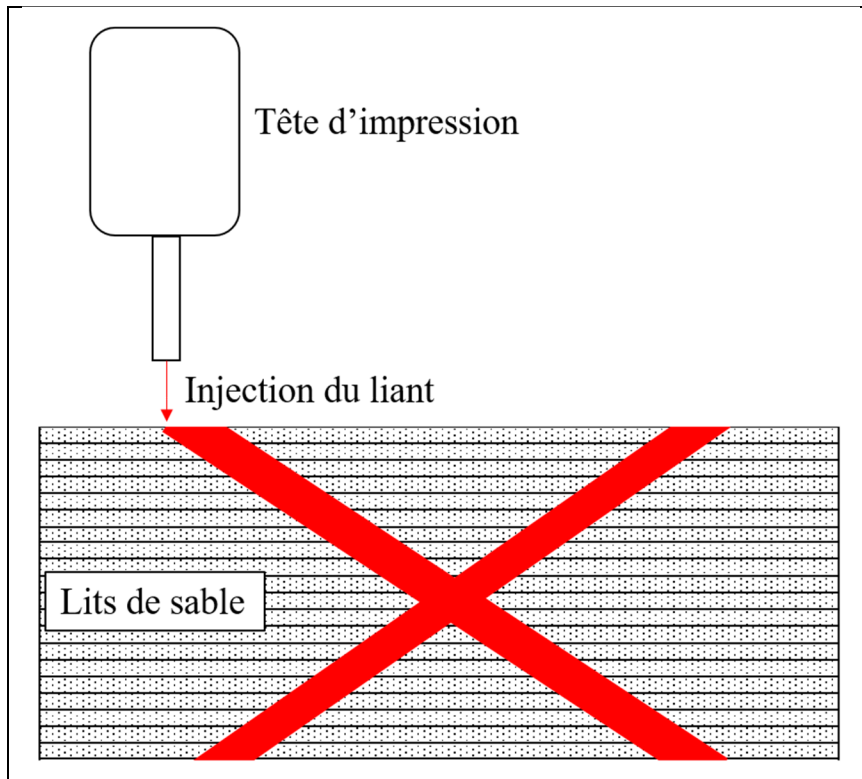


Figure 1.3 Schéma de principe de fonctionnement du D-Shape

Enfin, le « *Slipforming* », utilisée principalement pour la fabrication de silo ou autres structures de grande envergure est remis au goût du jour à plus petite échelle. Les innovations en robotiques permettent de repenser l'utilisation de coffrages coulissants en une buse mise en mouvement suffisamment lentement pour laisser le temps au matériau de supporter la structure apparaissant au fur et à mesure au-dessus (Lloret et al., 2015). Cette technique permet de s'affranchir des problèmes liés à l'impression par extrusion comme une mauvaise liaison entre les différentes couches imprimées.

Lorsqu'il est question d'un matériau destiné à l'impression 3D, les caractéristiques liées à son état frais sont déterminantes pour sa mise en œuvre, trop fluide lors de l'extrusion il ne maintiendra pas la forme qu'on souhaite lui donner ou s'effondrera (Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012) et trop sec il risque de boucher la buse et de ne pas permettre la liaison entre les différentes couches imprimées (Le, Austin, Lim, Buswell, Law, et al., 2012; Panda et al., 2018). Enfin, contrairement à l'impression de polymère thermoplastiques qui durcit en se

refroidissant, les matériaux cimentaires durcissent suite aux réactions chimiques qui ont lieu pendant l'hydratation du ciment. Dans un premier temps, le matériau reste dans un état thixotropique, c'est la période dormante. Durant cette période les liaisons que le matériau crée sont considérées réversibles (Roussel, Ovarlez, Garrault, & Brumaud, 2012). Il peut ainsi développer une résistance au repos, mais retrouver son état fluide lorsqu'une contrainte lui est appliquée (Qian & Kawashima, 2018). Finalement les réactions d'hydratation s'accroissent et entraînent la prise du ciment (Marchon et al., 2018). Pour l'impression 3D, contrôler les propriétés à l'état frais et l'hydratation du ciment semble alors être un enjeu prépondérant. Pour cela le recours aux adjuvants devient indispensable.

## **1.2 Adjuvants pouvant être mis à profit**

Le béton étant le matériau de construction le plus utilisé au monde avec environ trois tonnes par personne et par an il doit être fabriqué au regard des enjeux apportés par le développement durable. Avec approximativement 8% des émissions globales de CO<sub>2</sub> (John, Matschei, & Stephan, 2018), l'industrie du ciment est une des principales causes de pollution due au secteur de la construction. Réduire la quantité de ciment dans la formulation d'un béton est une réponse à cet enjeu. En effet de cette façon le matériau atteindra de meilleures performances ce qui permettra la diminution de la quantité nécessaire pour répondre au même cahier des charges. Ainsi, une réduction du rapport eau sur ciment permet de répondre aux conditions de performances à l'état durci tout en diminuant la quantité de ciment utilisée au total dans la fabrication d'une structure. En effet en optimisant la forme la quantité de matière première nécessaire sera réduite. Les propriétés à l'état frais sont alors touchées. C'est aussi le cas lorsque des ajouts cimentaires sont utilisés pour remplacer une partie du ciment. La fumée de silice par exemple a tendance à augmenter la stabilité du mélange (Benaïcha et al., 2015). Cette section présente des adjuvants pouvant avoir une influence sur les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais. Elle ne prétend pas être une liste exhaustive. De plus, l'intérêt porté ici est avant tout aux propriétés apportées la pâte de ciment à l'état plastique. Leurs effets sur la chimie de la pâte de ciment seront réservés à d'autres étudiants.

### **1.2.1 Les superplastifiants**

Les superplastifiants (SP) sont des adjuvants ayant pour but premier de rendre le mélange plus maniable. Ils deviennent indispensables lorsque le rapport eau/liant est grandement réduit (Gosselin et al., 2016). Un SP a finalement pour but de rendre le mélange plus fluide donc de diminuer sa viscosité ainsi que son seuil de cisaillement (Banfill, 2006). L'utilisation de SP pour l'impression 3D offre l'opportunité de diminuer la quantité de liquide tout en conservant la même maniabilité (Marchon et al., 2018). Les caractéristiques mécaniques du mélange sont alors améliorées tout en permettant son extrusion. Différentes forces sont en jeu lorsque l'on parle de particules, il s'agit des forces colloïdales. Pour de courtes distances, les grains de ciment vont être attirés les uns vers les autres de par les forces de Van der Waals et vont former des amas appelés des « floccs ». Afin d'empêcher ces phénomènes, il est nécessaire de forcer ces grains à s'éloigner. Les SP jouent ce rôle en étant adsorbés à la surface des grains avec une charge négative, ils augmentent les effets électrostatiques et créent des encombrements stériques répulsifs. Ceci a pour effet d'éloigner les grains de ciment les uns des autres (Hot, 2013).

### **1.2.2 Les accélérateurs**

Les accélérateurs permettent d'accélérer la prise de la pâte de ciment. En augmentant la vitesse d'hydratation du ciment, il est commun d'avoir une diminution de la durabilité et de la résistance à long terme de l'ouvrage. Les molécules pour accélérer la prise sont à base de sels de calcium. De plus son usage avec un superplastifiant ou un entraîneur d'air n'a pas d'effet négatif connu (Aïtcin, 2016). Quand il s'agit de béton projeté, des sels d'aluminium et des silicates sont utilisés, qui ont des mécanismes d'action différents. En effet lors de la projection du béton, celui-ci est fluide et on souhaite qu'il devienne assez visqueux pour former une couche solide homogène rapidement. Les produits les plus intéressants sont les sels d'aluminium sans alcali, ceux-ci ne posent pas de problème de santé et sécurité de plus ils n'entraînent pas de réduction de la résistance sur le long terme d'après (Aïtcin, 2016). Ces accélérateurs, appelés accélérateurs de durcissement, permettent donc l'augmentation rapide de la résistance du matériau cimentaire par opposition aux accélérateurs de prise qui eux vont

### 1.2.3 Les cristaux de CSH

Les cristaux de silicate de calcium hydraté (CSH, pour *calcium silicate hydrate* en anglais) proviennent des produits principaux de l'hydratation du ciment. En incorporant ces cristaux dans la pâte de ciment, de nouveaux foyers d'hydratation se forment. Alors que normalement l'hydratation se produit uniquement à la surface des grains de ciment, l'inclusion des cristaux de CSH stimule la formation de produits d'hydratation dans la solution poreuse entre les particules de ciment (Thomas, Jennings, & Chen, 2009). Le maximum d'hydratation est alors observé plus tôt (John et al., 2018; Kanchanason & Plank, 2018; Nicoleau, 2010). De plus, la période dormante est réduite, voire supprimée, la fin de cette période marque une accélération du taux de formation des produits d'hydratation (Reiter et al., 2018). Néanmoins afin d'incorporer ces cristaux, ils sont d'abord stabilisés dans des solutions de polymères. L'utilisation de superplastifiants comme matrice stabilisatrice est soupçonnée d'entraîner une trop grande fluidité du mélange et de la ségrégation (Reiter et al., 2018). D'ailleurs Kanchanason et Plank (2018) mesurent effectivement une augmentation de l'affaissement en effectuant des tests de maniabilité sur des bétons avec inclusion de CSH, mais les auteurs présupposent que cela est dû à la présence du superplastifiant. Pour la résistance à la compression à « court terme », les auteurs s'accordent à dire que les cristaux de CSH apportent une amélioration (John et al., 2018; Nicoleau, 2010) et l'évolution de la résistance à long terme est encore débattue (Kanchanason & Plank, 2018; Van Damme, 2018). Enfin dans leur étude John et al. (2018) résumant les différents dosages utilisés pour l'inclusion de cristaux de CSH et l'augmentation de la résistance en compression associée. Ils remarquent que les meilleures augmentations à un jour sont obtenues pour des dosages de 0,30 et 0,35%.

### 1.2.4 Les agents modificateurs de viscosité

Afin d'augmenter la stabilité d'un mélange, il est possible d'avoir recours à des agents modificateurs de viscosité (VMA, pour *viscosity modifying agent* en anglais). Ceux-ci sont connus pour augmenter la viscosité et le seuil d'écoulement du fluide (Benaïcha et al., 2015; Lachemi, Hossain, Lambros, Nkinamubanzi, & Bouzoubaâ, 2004). Néanmoins, là où la

diminution du ratio eau/liant pourrait avoir le même impact, le VMA a le potentiel d'augmenter plus fortement le seuil d'écoulement au regard de la viscosité (Leemann & Winnefeld, 2007). Cette augmentation de la stabilité au repos est due à l'enchevêtrement des polymères ainsi que la création de ponts entre les différents grains de ciments (Lachemi et al., 2004). Suite à l'adsorption des polymères, une amélioration de la stabilité de la microstructure est observée même si d'autres mécanismes peuvent gouverner la façon dont le VMA agit (Grabiec, 2013; Marchon et al., 2018). Enfin en augmentant les capacités de la pâte de ciment à maintenir la cohésion entre ses constituants, l'utilisation de VMA permet une meilleure résistance à la ségrégation surtout pour les bétons autoplaçant (Benaïcha et al., 2015; Lachemi et al., 2004).

### **1.2.5 Les nano argiles**

Les nano argiles sont des particules minérales utilisées ces dernières années pour les propriétés rhéologiques qu'elles apportent dans les formulations de matériaux cimentaires. En effet, il a été montré qu'elles augmentent la viscosité et le seuil d'écoulement des mélanges de bétons autoplaçant. En faisant varier la proportion de nano argiles de 1% à 3% de la masse de ciment, Mirgozar Langaroudi et Mohammadi (2018) observent une perte de fluidité des mélanges. De même Kazemian et al. (2017) observent une augmentation de la viscosité et de la stabilité de la bande résultant de l'extrusion de la pâte avec une proportion de 0,3% de nano argiles. Ces résultats s'expliquent par le fait que les surfaces de ces particules sont chargées électriquement et se lient les unes aux autres augmentant la stabilité de la microstructure de la pâte (Quanji, Lomboy, & Wang, 2014). Certains auteurs indiquent également que la taille des particules leur permet de s'insérer entre les grains de ciment ce qui augmente le nombre de foyers pour les produits d'hydratation (Quanji et al., 2014). Après avoir testé des mélanges comprenant de 0,5 à 3,0% de nano argiles ils émettent une réserve sur les proportions de nano argiles pouvant être incorporées à la pâte, au-delà de 1,3% ils trouvent une diminution du seuil d'écoulement, de la viscosité et du taux de reconstruction de la microstructure. Finalement, les nano argiles permettent d'augmenter la capacité d'un mélange à rétablir sa microstructure après avoir subi une déformation (Kawashima, Kim, Corr, & Shah, 2012). De plus, l'effet épaississant de ces particules est dû à la floculation et non à l'adsorption par les molécules d'eau (Kawashima et



al., 2012). L'effet épaississant est immédiat, mais n'augmente pas dans le temps. Finalement, dans le cadre de l'impression 3D, les nano argiles permettent de faciliter l'extrusion tout en améliorant la stabilité de la pâte au repos (Marchon et al., 2018).

Ainsi, l'état frais de la pâte doit être contrôlé. À cette fin il est nécessaire de pouvoir mesurer ses propriétés. Pour se faire, on a recours à la rhéologie.

### 1.3 Principes de la rhéologie

La rhéologie est la science de l'écoulement de la matière. Elle a pour but de relier les contraintes présentes dans un fluide avec sa déformation. Au jeune âge, les matériaux cimentaires peuvent être considérés comme des fluides. Ainsi la rhéologie a le potentiel pour décrire leur comportement lorsqu'une contrainte leur est appliquée. Les grandeurs physiques en jeu sont la contrainte de cisaillement, le taux de cisaillement et la viscosité. La contrainte de cisaillement notée  $\tau$  et exprimée en Pascals correspond à une force  $F$  appliquée parallèlement à la surface de référence  $s$  (Équation (1.1)) comme représenté Figure 1.4.

$$\tau = \frac{F}{s} \quad (1.1)$$

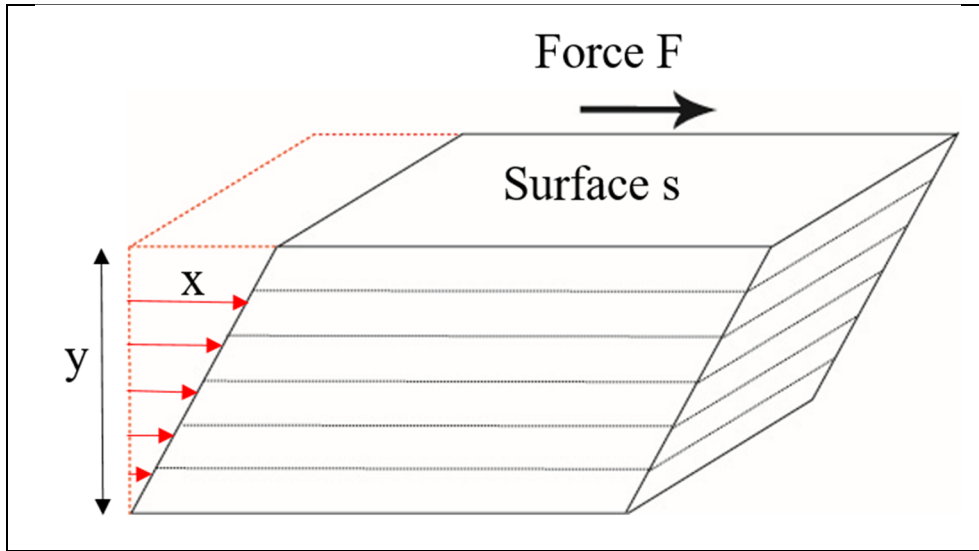


Figure 1.4 Élément de matière sous cisaillement

Le taux de cisaillement noté  $\dot{\gamma}$  et exprimé en  $s^{-1}$  correspond au mouvement relatif des couches parallèles du fluide les unes sur les autres, comme l'illustre la Figure 1.4. On peut également le définir comme le rapport entre la vitesse  $x$  (exprimée en mètres par seconde) et la hauteur  $y$  (exprimée en mètres) de la zone concernée par le cisaillement (Équation (1.2)).

$$\dot{\gamma} = \frac{\partial x}{\partial y} \quad (1.2)$$

Enfin pour un fluide Newtonien, la viscosité dynamique notée  $\mu$  pour un écoulement laminaire est définie comme le rapport de la contrainte de cisaillement par le taux de cisaillement et s'exprime par conséquent en Pascals par seconde (Équation (1.3)).

$$\mu = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} \quad (1.3)$$

Conventionnellement on décrit le comportement d'un fluide à l'aide de sa courbe d'écoulement. Celle-ci correspond à l'évolution de la contrainte de cisaillement en fonction du taux de cisaillement. Des comportements caractéristiques sont alors identifiables aisément (Figure 1.5).

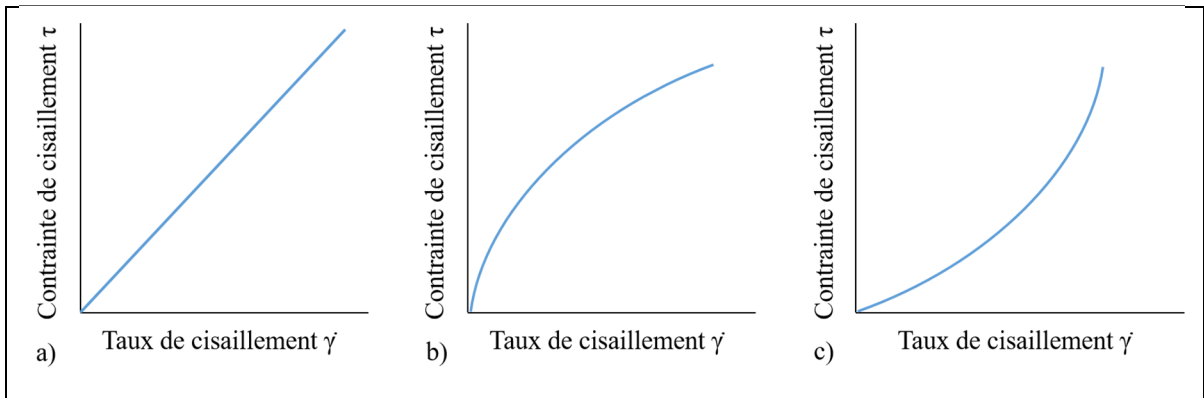


Figure 1.5 Courbes d'écoulement pour un comportement a) newtonien ; b) rhéofluidifiant ; c) rhéopépaissant

Néanmoins lorsque l'on étudie les matériaux cimentaires, il est nécessaire d'introduire le seuil d'écoulement ou seuil de cisaillement  $\tau_0$ , exprimé en Pa, afin de rendre compte d'une valeur de contrainte de cisaillement minimale permettant la mise en mouvement du fluide (Ferraris, 1999). Les courbes d'écoulement de ce genre de fluide ne passent alors plus par l'origine, comme représenté Figure 1.6.

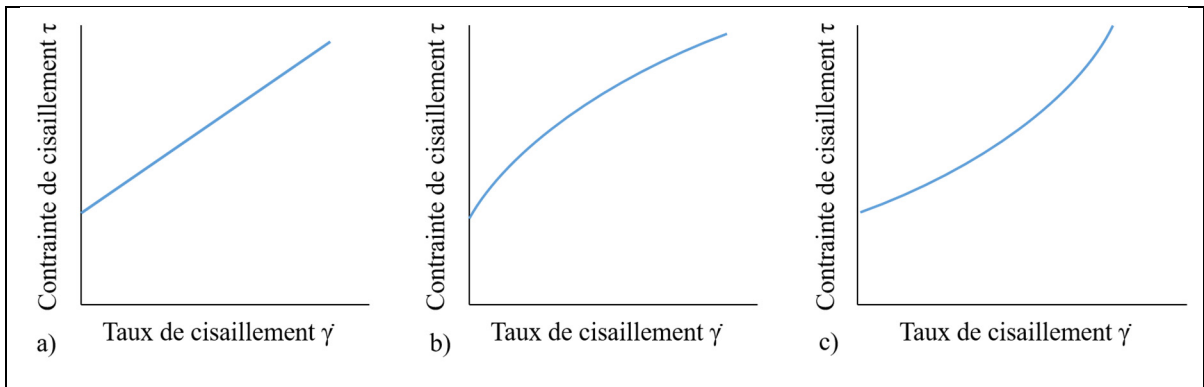


Figure 1.6 Courbe d'écoulement pour un a) fluide à seuil ; b) fluide viscoplastique rhéofluidifiant ; c) fluide viscoplastique rhéopépaissant

Ce seuil est dû à la microstructure maintenue par les forces attractives entre les particules dans le gel de la pâte de ciment à l'état de dormance, décrites par Roussel et al. (2012) et Perrot et al. (2012). Lorsque le seuil d'écoulement est dépassé, la microstructure se brise et le fluide s'écoule. Après cela, si aucune force ne lui est appliquée, la structure se reforme et se solidifie

grâce à la floculation colloïdale par conséquent le seuil de cisaillement réapparaît (Roussel et al., 2012). La thixotropie témoigne de ces variations des paramètres rhéologiques sous l'effet d'un cisaillement ou d'une période de repos (Mahaut, Mokéddem, Chateau, Roussel, & Ovarlez, 2008; Roussel et al., 2012; Wallevik, 2009). Ainsi en raison de la thixotropie, l'histoire du matériau étudié influence le seuil d'écoulement mesuré. Par conséquent, il devient nécessaire de déterminer plusieurs seuils en fonction de l'état de cisaillement préalable de l'échantillon étudié. Deux seuils d'écoulement doivent donc être différenciés. Le premier correspond à une microstructure ayant eu le temps de se structurer après une période de repos, c'est le seuil d'écoulement statique. Le second appelé seuil d'écoulement dynamique, est mesuré lorsque le fluide est en mouvement et correspond à un taux de cisaillement nul, c'est donc la valeur du seuil permettant de maintenir la pâte juste après la fin de son écoulement (Mahaut et al., 2008; Roussel, 2005). L'étude de ces seuils est au cœur des recherches pour formuler les matériaux cimentaires pour l'impression 3D, mais aussi pour les bétons classiques. En effet, le seuil donne une information sur la capacité du béton à soutenir son propre poids. Par exemple, le seuil statique a un intérêt pour connaître la force qui va être appliquée sur les coffrages lorsque le béton sera coulé en fonction du temps de repos. Le seuil dynamique quant à lui est très intéressant lorsqu'un matériau cimentaire est extrudé par une buse, il permet de statuer sur sa capacité à maintenir immédiatement sa forme. Ainsi à la sortie de la buse on a le seuil d'écoulement dynamique puis le seuil statique correspond au seuil dynamique plus la résistance gagnée pendant le temps où la pâte n'est soumise à aucune contrainte. Pour des raisons évidentes, ces deux seuils ne sont pas mesurés de la même façon. Les deux prochaines sections expliquent la mesure de ces seuils d'écoulement.

#### **1.4 Le seuil d'écoulement dynamique**

Afin de mesurer le seuil d'écoulement dynamique, il convient d'appliquer un modèle rhéologique sur une courbe d'écoulement du fluide. Pour obtenir une telle courbe, il est nécessaire d'utiliser un rhéomètre, il s'agit d'un appareil de rhéologie permettant de mesurer les contraintes subies par un fluide en fonction du taux de cisaillement qui lui est appliqué.

### **1.4.1 Principe de fonctionnement d'un rhéomètre concentrique**

Pour commencer, une cuve est remplie avec le fluide à tester puis un axe muni d'un outil de mesure est plongé dans cette cuve et mis en rotation. Le fluide s'écoule entre la paroi de la cuve et l'outil de mesure pendant que le rhéomètre maintient la vitesse de rotation et mesure le couple qui en résulte. Pour des géométries connues d'outil connu, comme la géométrie à lames (en anglais, vane) ou le cylindre, des équations permettent d'obtenir la contrainte de cisaillement en fonction du couple mesuré, de la même façon la vitesse de rotation permet d'obtenir le taux de cisaillement (Hu, 1995). Néanmoins, il a été montré que le principal problème de ces géométries est le glissement sur la paroi (Banfill, 2006; Olivas et al., 2016). Si le fluide glisse au lieu d'être cisailé, les mesures se trouvent faussées. Pour répondre à cette problématique le National Institute of Standards and Technology (NIST) propose une géométrie en forme de spirale (Figure 1.7) (Olivas et al., 2016).

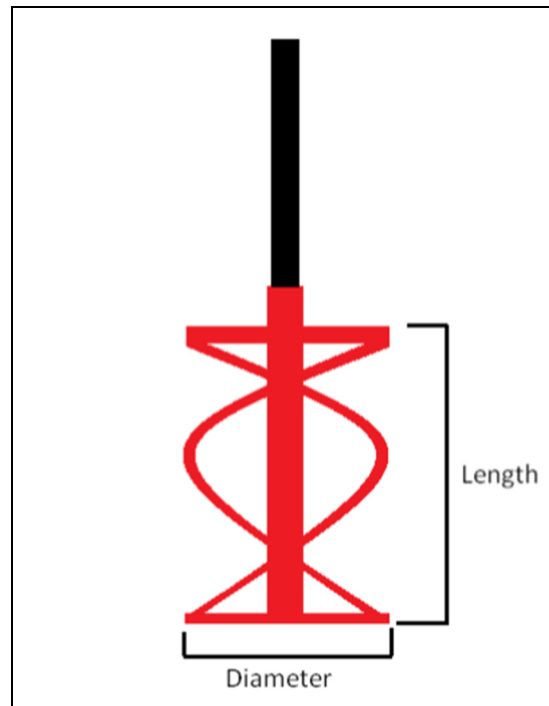


Figure 1.7 Schéma de la géométrie en spirale proposée par le rapport du NIST  
Tirée de Olivas *et al.* (2016)

Les équations permettant de transformer les données brutes en taux de cisaillement et contrainte de cisaillement ne peuvent plus être appliquées. Le NIST propose alors également un fluide de référence dont les paramètres rhéologiques sont connus (Olivas, Ferraris, Guthrie, & Toman, 2015). Il est alors possible d'obtenir des facteurs de calibration pour la nouvelle géométrie en suivant les recommandations du NIST (Olivas, Ferraris, Martys, Garboczi, & Toman, 2017). En appliquant ces facteurs à la vitesse de rotation et au couple, le taux de cisaillement et la contrainte de cisaillement sont obtenus par la procédure est résumée par la Figure 1.8.

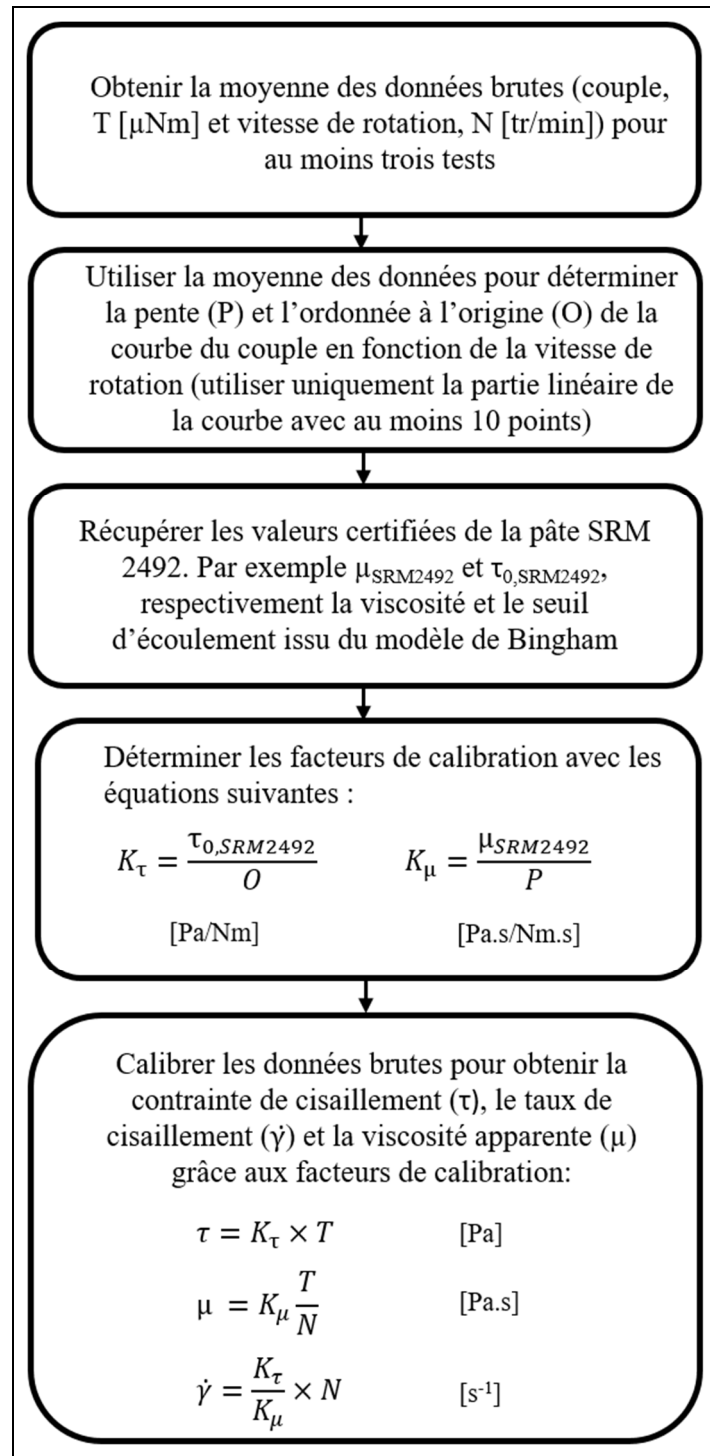


Figure 1.8 Procédure pour convertir les données brutes (couple et vitesse de rotation) en données rhéologiques (contrainte et taux de cisaillement)  
Adaptée de Olivas *et al.* (2017)

### 1.4.2 Détermination du seuil d'écoulement dynamique

Pour déterminer le seuil d'écoulement dynamique, un modèle rhéologique est adapté sur une courbe d'écoulement mesurée grâce à un rhéomètre. Le protocole utilisé pour obtenir une courbe d'écoulement est sensiblement toujours le même : une augmentation de la vitesse de rotation jusqu'à une certaine valeur puis une diminution jusqu'à zéro (Qian & Kawashima, 2018). La courbe correspondant à la partie croissante du taux de cisaillement a pour but de venir casser les liaisons de l'échantillon afin de le mettre dans un état neutre. La courbe correspondant à la partie décroissante du taux de cisaillement est utilisée pour appliquer le modèle choisi et déterminer les paramètres rhéologiques de la pâte en jeu. Afin de pouvoir comparer les seuils d'écoulements de différents matériaux, le protocole devrait être rigoureusement le même à chaque itération. La revue de la littérature montre que le protocole de mesure change selon les études (Tableau 1.1).

Tableau 1.1 Exemple de protocoles de mesure du seuil d'écoulement dynamique

Références	Contrôle du taux de cisaillement	Matériau
(Tan, Bernal, & Provis, 2017)	$0 \rightarrow 100 \text{ s}^{-1} \rightarrow 0$	Laitiers granulés de haut-fourneaux
(Gao & Fourie, 2015)	$0 \rightarrow 40 \text{ s}^{-1}$	Argile (Kaolinite)
(Olivas et al., 2017)	$0,03 \rightarrow 30,3 \text{ s}^{-1}$	Pâte de ciment

Pour l'étude de Tan et al. (2017) la géométrie à lames est utilisée (Figure 1.9).





Figure 1.9 Photo d'une géométrie à lames

Le taux de cisaillement varie de 0 à  $100 \text{ s}^{-1}$  en 60 s, il est maintenu à  $100 \text{ s}^{-1}$  pendant 5 s puis diminué de  $100 \text{ s}^{-1}$  à 0 en 60 s. Les auteurs précisent que cette méthode s'est montrée plus fiable que la mesure du seuil d'écoulement statique. Y. Zhang et al. (2018) procèdent de la même façon sans maintenir les 5 s à  $100 \text{ s}^{-1}$ . Dans le travail de Roussel, Stefani, et Leroy (2005) il s'agit uniquement d'une montée en taux de cisaillement de 0 à  $100 \text{ s}^{-1}$ . Pour Gao et Fourie (2015) la courbe d'écoulement est obtenue en augmentant le taux de cisaillement de 0 à  $40 \text{ s}^{-1}$ . Cet intervalle est divisé équitablement en 100 points et pour chaque point le taux de cisaillement est maintenu constant jusqu'à ce que la contrainte de cisaillement atteigne un équilibre. On observe que la grandeur utilisée pour quantifier la vitesse imposée au rhéomètre est le taux de cisaillement et non la vitesse de rotation. Ceci reste cohérent tant que la géométrie est parfaitement connue. Dans les travaux de Olivas et al. (2016) pour le NIST, la vitesse de rotation est contrôlée de  $0,01 \text{ rad/s}$  à  $10,47 \text{ rad/s}$  pour la courbe croissante puis de  $10,47 \text{ rad/s}$  à  $0,1 \text{ rad/s}$  pour la partie décroissante (Figure 1.10). Lors de cette seconde partie de courbe, vingt points sont mesurés avec pour chaque point une vitesse de rotation maintenue constante pendant 30 s ou jusqu'à ce que le couple mesuré soit à l'équilibre.



Figure 1.10 Procédure de contrôle de la vitesse de rotation pour effectuer la mesure d'après les recommandations du NIST

Par la suite, le taux de cisaillement correspondant est obtenu en calibrant les données brutes selon la méthode proposée par Olivas et al. (2017), elle varie de  $0,03 \text{ s}^{-1}$  à  $30,3 \text{ s}^{-1}$ . Il ne reste plus qu'à appliquer le modèle rhéologique souhaité à la deuxième partie de la courbe. Sur la Figure 1.11, un exemple de lecture du seuil d'écoulement dynamique est donné avec le modèle de Bingham en se limitant aux points avec une vitesse de rotation supérieure à  $1 \text{ rad/s}$  afin d'éviter la partie non linéaire de la courbe comme recommandé par le NIST.

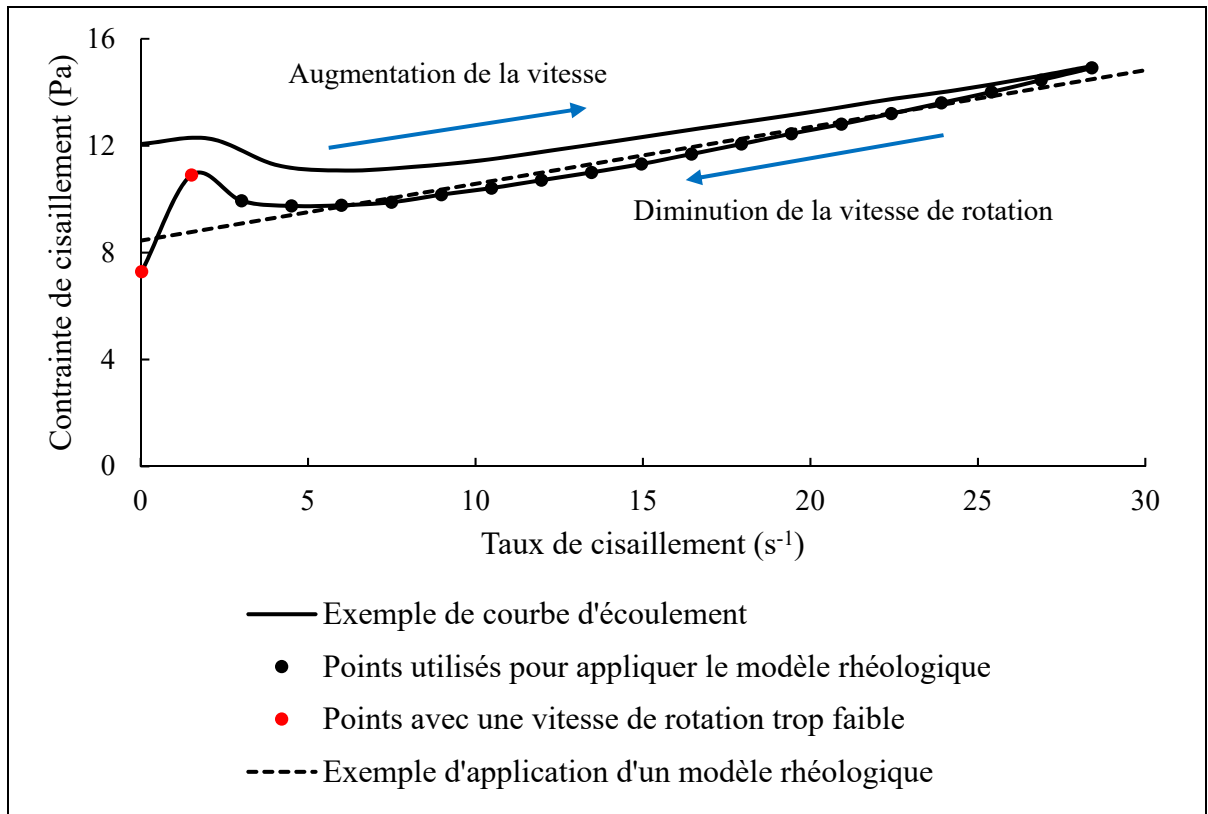


Figure 1.11 Exemple de méthode de détermination du seuil d'écoulement dynamique avec le modèle de Bingham

Ce protocole élaboré par le NIST a pour but de standardiser la mesure du seuil d'écoulement dynamique. Enfin Qian et Kawashima (2018) propose une méthode pour déterminer le seuil dynamique à partir d'une autre méthode. Il utilise des vitesses de rotation constantes variant de 1 à 50 rad/s pendant 60 s pour obtenir des valeurs de couple mesurées à l'équilibre. Ces valeurs sont ensuite tracées en fonction de la vitesse de rotation correspondante et une régression linéaire est effectuée. L'ordonnée à l'origine est ensuite considérée comme le seuil d'écoulement dynamique. Cette méthode est sélectionnée afin de suivre les recommandations du NIST.

### 1.4.3 Système de mesure à bille (BMS)

Ce système de mesure consiste en la rotation d'une bille au bout d'une tige plongée dans une cuve remplie du fluide à tester. Comme illustré sur la Figure 1.12, la bille est excentrée, elle effectue une rotation complète dans la cuve afin de ne pas repasser dans le fluide qu'elle a déjà cisailé. En effet, en passant à travers le fluide, la bille change localement sa structure, ainsi le comportement dans une zone déjà traversée sera différent pour une seconde mesure (Leemann & Winnefeld, 2007). Ce genre de rhéomètre est mieux adapté lorsque l'on souhaite tester des fluides contenant des particules assez grosses pour gêner la rotation d'un rhéomètre de type géométrie à lames par exemple (Schatzmann, R. Bezzola, Minor, Windhab, & Fischer, 2009). Pour l'utilisation d'un BMS, il a été montré qu'un taux de cisaillement inférieur à  $30 \text{ s}^{-1}$  donnait des résultats plus précis (Fischer, Schatzmann, Bezzola, & Minor, 2003). De même que pour le rhéomètre concentrique, une courbe d'écoulement est obtenue. Un modèle rhéologique lui est appliqué, afin d'isoler le seuil de cisaillement. Dans l'étude de Leemann et Winnefeld (2007) le taux de cisaillement est contrôlé de  $0,001$  à  $30 \text{ s}^{-1}$ .

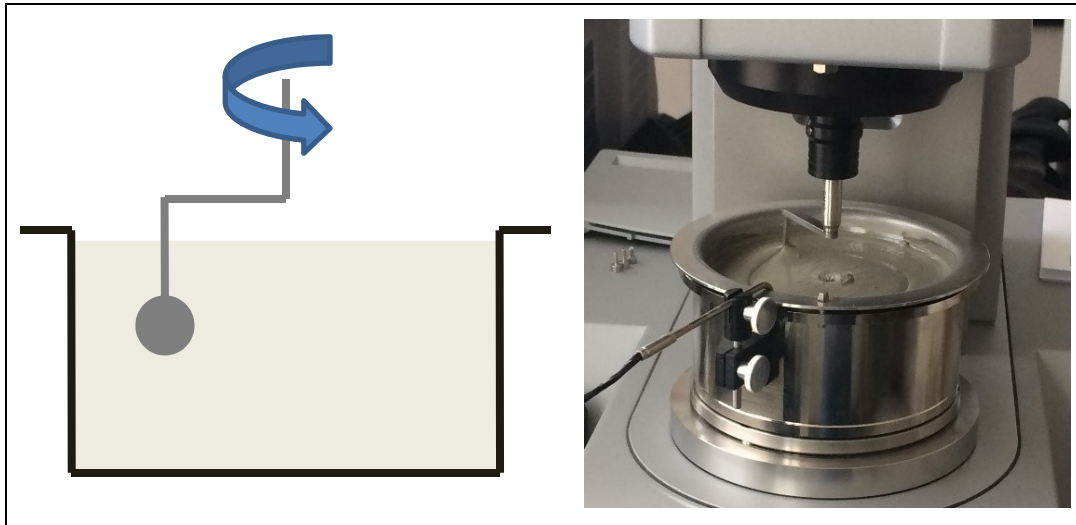


Figure 1.12 Système de mesure à bille

#### 1.4.4 Les modèles rhéologiques adaptés aux matériaux cimentaires

Avec l'introduction d'un seuil, les courbes d'écoulement obtenues ne passent plus par l'origine, ces fluides sont « viscoplastiques » (Hu, 1995). Le modèle le plus répandu pour décrire ce genre de fluide est le modèle de Bingham (Équation (1.4)) s'écrivant :

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} \quad (1.4)$$

Ce modèle est adopté dans de nombreux travaux de recherche (Ferraris, 1999; Ferraris & Martys, 2003; Ferraris, Obla, & Hill, 2001; Gao & Fourie, 2015; Leemann & Winnefeld, 2007; Olivas et al., 2017; Qian & Kawashima, 2018; Wallevik, 2006). Il permet de décrire un fluide qui se comporte comme un matériau élastique lorsque la contrainte qui lui est appliquée est inférieure au seuil d'écoulement. La mesure du seuil d'écoulement reste difficile puisqu'elle provient de l'extrapolation de la courbe d'écoulement pour un taux de cisaillement nul, le modèle utilisé pour sa détermination influence alors sa valeur (Ferraris & Martys, 2003; Yahia & Khayat, 2001). D'autres modèles sont donc parfois utilisés lorsqu'ils représentent mieux les données étudiées. Par exemple le modèle de Bingham modifié (Tregger, Ferrara, & Shah, 2008; Yahia & Khayat, 2001) est représenté par l'Équation (1.5) où  $d$  (en  $\text{Pa}\cdot\text{s}^{-2}$ ) est une constante.

$$\tau = \tau_0 + \mu\dot{\gamma} + d\dot{\gamma}^2 \quad (1.5)$$

Enfin le modèle de Herschel-Bulkley (Équation (1.6)) est aussi très utilisé pour décrire les matériaux cimentaires (Bouvet, Ghorbel, & Bennacer, 2010; Ferraris, 1999; Roussel et al., 2005; Tan et al., 2017). Comme pour le modèle de Bingham modifié, celui-ci rend compte de la non-linéarité que peut avoir le comportement d'un matériau cimentaire. Il s'exprime de la façon suivante où  $K$  est le facteur de consistance exprimé en  $\text{Pa}\cdot\text{s}$  et  $n$  est l'indice de cisaillement :

$$\tau = \tau_0 + K\dot{\gamma}^n \quad (1.6)$$

## 1.5 Le seuil d'écoulement statique

### 1.5.1 Mesure par taux de cisaillement constant

Le seuil d'écoulement statique peut être déterminé de plusieurs façons différentes. La plus utilisée consiste à appliquer à l'échantillon un taux de cisaillement très faible de façon constante en mesurant la contrainte de cisaillement associée. Au début la microstructure se déforme de façon élastique, puis la limite élastique des liens maintenant la structure est atteinte et celle-ci se brise. La valeur maximale de la contrainte est alors atteinte. On observe donc un pic puis une décroissance jusqu'à une valeur d'équilibre de la contrainte. Cette méthode est utilisée par Saak, Jennings, et Shah (2004) et Gao et Fourie (2015) en appliquant une vitesse de rotation constante de 0,01 rad/s (Figure 1.13). De même Benaicha et al. (2015) appliquent une vitesse de rotation de 0,02 rad/s. Mahaut et al. (2008) utilisent un taux de cisaillement de  $0,01 \text{ s}^{-1}$  pendant 100 s pour mesurer le seuil statique tandis que Perrot et al. (2012) choisissent  $0,001 \text{ s}^{-1}$  pendant 180 secondes. Enfin, Yuan et al. (2017) font varier le taux de cisaillement de  $0,001$  à  $0,02 \text{ s}^{-1}$  montrant ainsi que celui-ci a de l'influence sur la vitesse à laquelle le pic de contrainte apparaîtra.

Tableau 1.2 Exemple de protocoles de mesure du seuil de cisaillement statique

Références	Vitesse de rotation constante
(Gao & Fourie, 2015; Mahaut et al., 2008; Saak et al., 2004)	0,01 rad/s
(Benaicha et al., 2015)	0,02 rad/s
(Perrot et al., 2012)	0,001 rad/s
(Yuan et al., 2017)	0,001 rad/s ; 0,003 rad/s ; 0,005 rad/s ; 0,008 rad/s ; 0,01 rad/s ; 0,02 rad/s

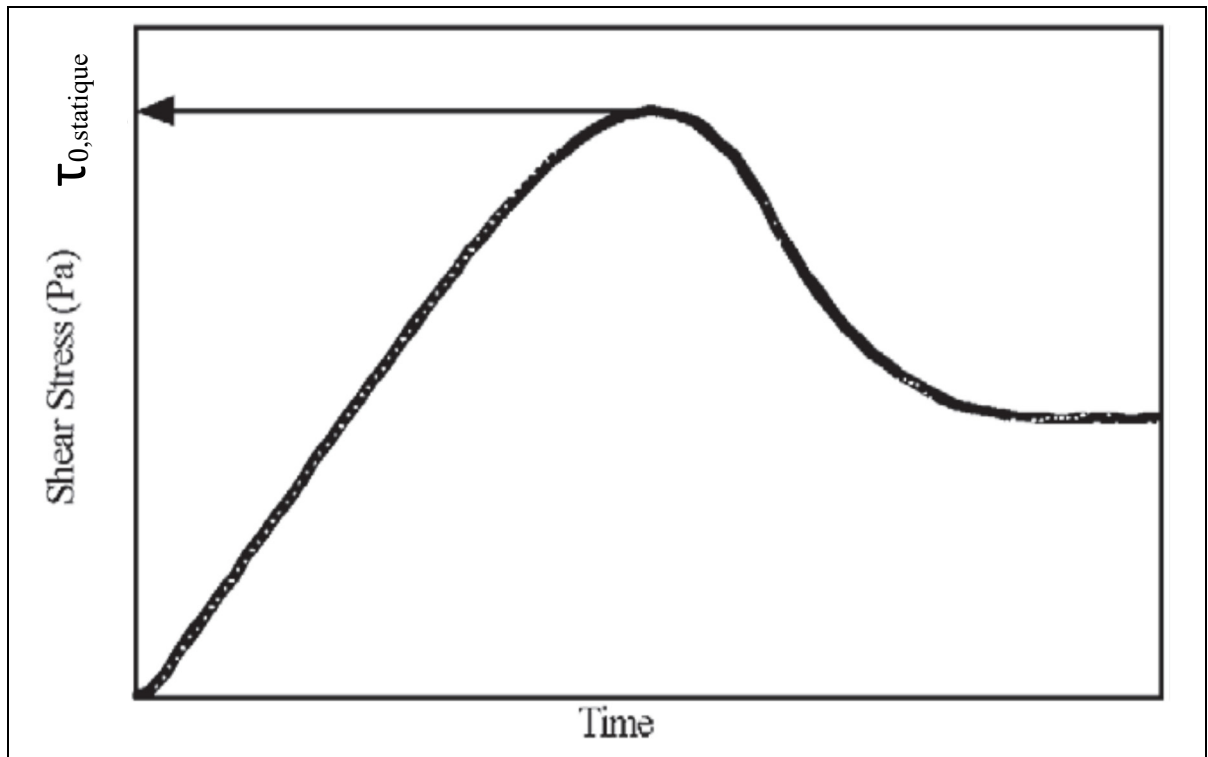


Figure 1.13 Exemple de lecture du seuil d'écoulement statique avec l'observation de la contrainte de cisaillement en fonction du temps  
Tirée de Saak *et al.* (2002)

De plus dans leur étude Nerella, Beigh, Fataei, et Mechtcherine (2019) testent des taux de cisaillement constants de  $0,08$  à  $0,24 \text{ s}^{-1}$  et concluent qu'il existe une différence entre le taux de cisaillement appliqué et le taux de cisaillement effectif. Il convient alors plutôt de mesurer non pas le taux de cisaillement, mais le taux de déformation.

### 1.5.2 Mesure par variation du couple

Une autre manière de déterminer le seuil d'écoulement statique consiste à contrôler non pas la vitesse de rotation du rhéomètre, mais à contrôler le couple. En augmentant graduellement le couple imposé à l'outil, la microstructure de l'échantillon finit par se briser et la déformation augmente très fortement d'un seul coup. Le couple correspondant à l'effondrement de la structure permet de déterminer le seuil d'écoulement statique. En appliquant des taux

d'augmentation du couple de 20, 6,7 et 3,3 mNm/s Qian et Kawashima (2018) montrent que le seuil statique dépend fortement de ce taux (Figure 1.14).

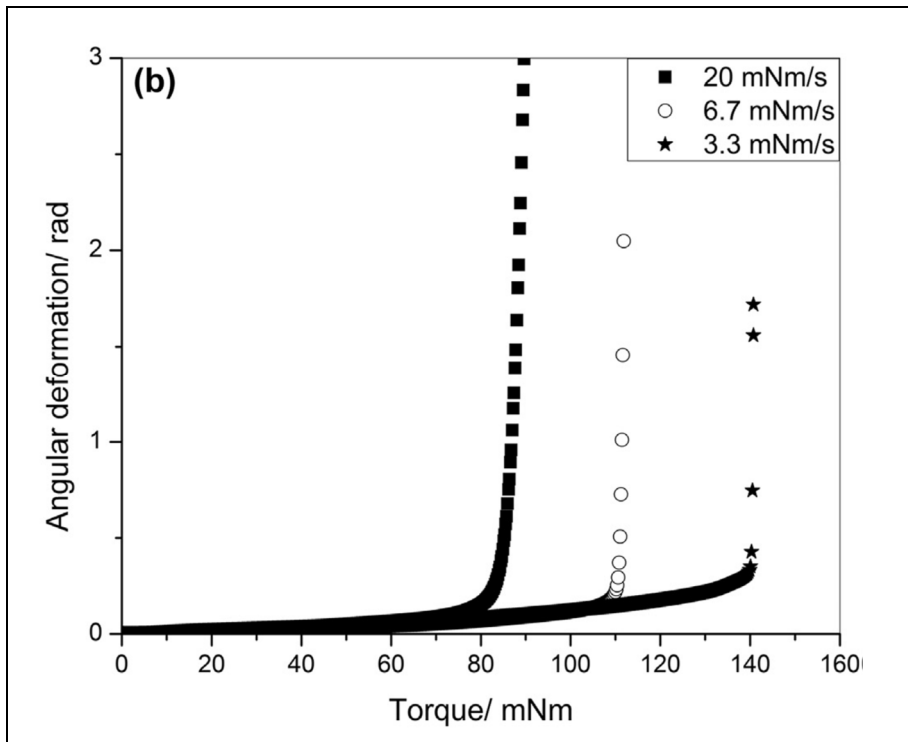


Figure 1.14 Exemple de la méthode de mesure du seuil d'écoulement statique par variation du couple  
Tirée de Qian *et al.* (2018)

## 1.6 Détermination de la viscosité

La viscosité est mesurée généralement à l'aide d'un rhéomètre. De la même façon que pour le seuil d'écoulement dynamique en appliquant un modèle rhéologique sur une courbe d'écoulement on peut obtenir la viscosité plastique (Lachemi *et al.*, 2004; Leemann & Winnefeld, 2007). La Figure 1.15 présente les points d'une courbe d'écoulement avec l'application du modèle de Bingham. La pente de la droite suivant le modèle donne la viscosité plastique.



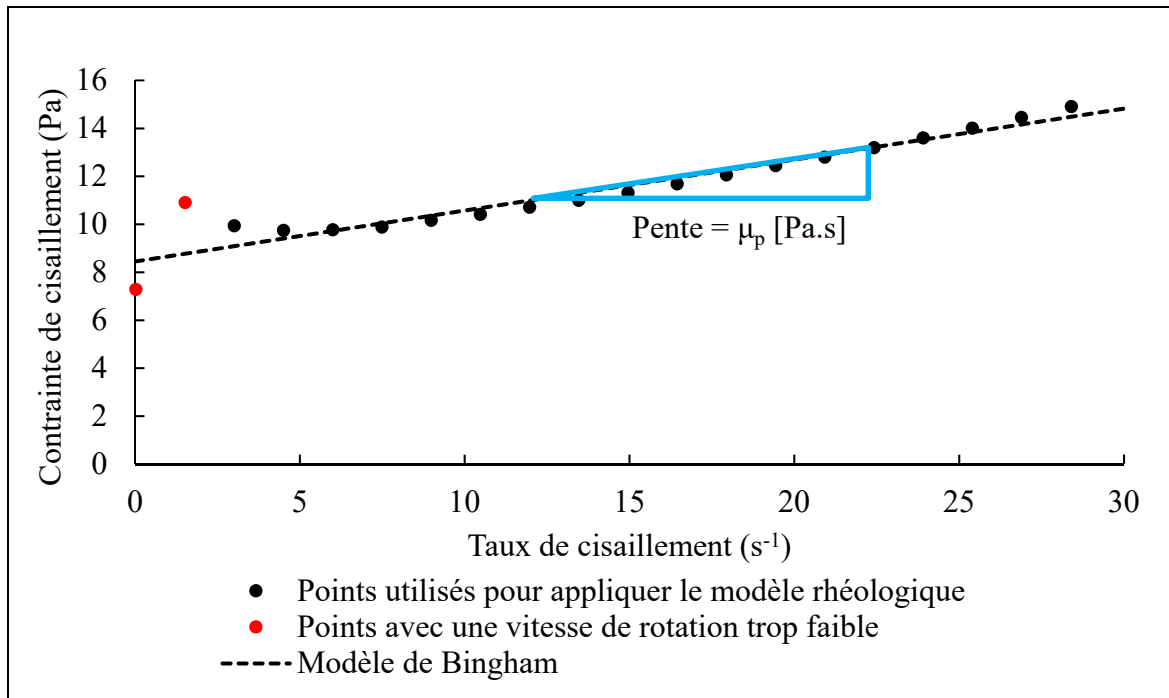


Figure 1.15 Exemple de détermination de la viscosité plastique à l'aide de l'application du modèle de Bingham sur une courbe d'écoulement

Une autre solution est proposée par Tregger et al. (2008) pour estimer la viscosité plastique, elle dépend selon eux du seuil de cisaillement et du temps nécessaire lors d'un test du mini-cône d'Abrams pour atteindre le diamètre final d'étalement. Bouvet et al. (2010) mesurent le temps d'écoulement d'une certaine quantité de pâte de ciment avec le cône de Marsh et en utilisant la formule proposée par Tregger et al. (2008) et le modèle de Bingham.

## 1.7 Analyse des propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais

Dans cette section trois tests pour étudier les propriétés des matériaux cimentaires à l'état frais sont présentés. Le premier concerne le béton, le second la pâte de ciment et le dernier le mortier. Lorsqu'il est question du seuil d'écoulement il s'agit du seuil d'écoulement dynamique noté alors  $\tau_0$  pour simplifier la notation.

### 1.7.1 Test d'affaissement du béton

Afin d'étudier les propriétés à l'état frais, de nombreux tests existent. Sur le béton, le plus courant est le test d'affaissement au cône d'Abrams utilisé in situ par les industriels pour quantifier la maniabilité du béton. Cet essai est facile à mettre en œuvre et très peu coûteux ce qui explique sa popularité. Afin de le réaliser, un cône d'Abrams avec un diamètre intérieur à sa base de 200 mm, un diamètre intérieur à son sommet de 100 mm et une hauteur de 300 mm est rempli de béton selon la procédure de l'ASTM C143 (ASTM International, 2015b). Il est ensuite retiré verticalement puis la différence de hauteur entre le moule et le cône de béton qui s'est affaissé est mesurée (Figure 1.16).

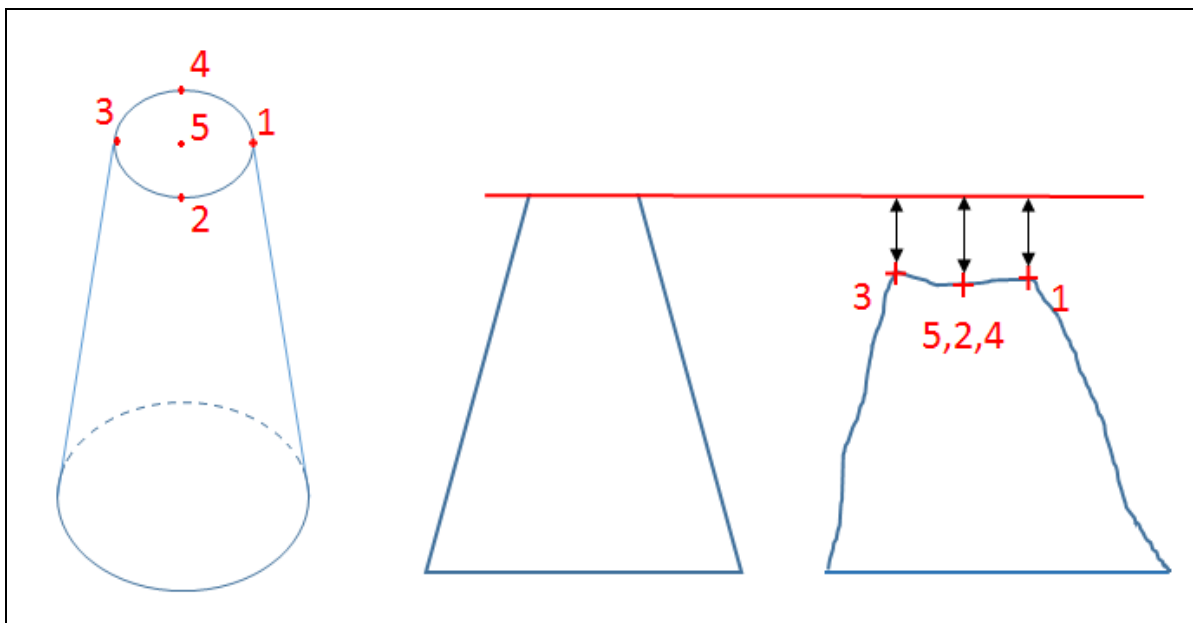


Figure 1.16 Principe de mesure de l'affaissement avec le cône d'Abrams

Malgré son utilisation très répandue, ce test ne correspond qu'au niveau 2 de compréhension d'un phénomène résumé par Banfill (2006), c'est-à-dire que l'affaissement ne donne qu'une information partielle sur le matériau testé. En effet, on obtient une valeur empirique qui est dépendante des circonstances du test. Une même valeur d'affaissement ne signifie malheureusement pas des comportements identiques pour deux bétons. Banfill (2006) précise que pour caractériser avec des grandeurs physiques intrinsèques du matériau, il est nécessaire

d'avoir recours aux méthodes scientifiques proposées par la rhéologie en utilisant des modèles physiques et analytiques adaptés. C'est pourquoi de nombreux travaux de recherche se penchent sur les liens existant entre le seuil d'écoulement dynamique obtenu au rhéomètre et la valeur d'affaissement obtenue pour un béton. Dans un premier temps Murata et Kikukawa (1992) proposent une expression du seuil de cisaillement selon l'affaissement aussi appelé slump et noté  $S'$ . Une autre relation issue de nombreuses simulations proposées par Hu (1995) dans sa thèse inclue cette fois la densité  $\rho$  du béton en  $\text{kg/m}^3$  et  $S'$  exprimé en mètres (Équation (1.7)).

$$S' = 300 - 270 \times \frac{\tau_0}{\rho} \quad (1.7)$$

Adaptée de Hu (1995, p. 100)

Dans une étude du NIST conduite par Ferraris et DeLarrard (1998), l'utilisation d'un viscosimètre leur permet de proposer une modification à l'équation précédente. On obtient l'Équation (1.8).

$$S' = 300 - 347 \times \frac{\tau_0 - 212}{\rho} \quad (1.8)$$

Adaptée de Ferraris *et al.* (1998, p. 44)

Ensuite Wallevik (2006) utilise la forme de cette équation pour adapter ses propres résultats. Il obtient la formule suivante pour l'affaissement  $S'$  :

$$S' = 300 - 416 \times \frac{\tau_0 + 394}{\rho} \quad (1.9)$$

Adaptée de Wallevik (2006, p. 5)

Il explique la différence par l'utilisation d'un rhéomètre différent. En les comparant il a été montré que celui utilisé par Wallevik (2006) mesure des seuils d'écoulement plus faible. Dans

ces travaux la partie basse du cône est soumise au poids de celui-ci et s'écoule jusqu'à ce que la contrainte devienne inférieure au seuil d'écoulement du matériau.

### 1.7.2 Test d'affaissement de la pâte de ciment ou « mini-slump »

Les dimensions du cône d'Abrams conviennent à l'étude de mélanges contenant de gros granulats. Afin d'étudier plus en détail la pâte de ciment, Kantro (1980) a proposé un modèle réduit de ce cône en conservant le rapport 1:2:3 entre les dimensions du diamètre du sommet, du diamètre de la base et de la hauteur. Le principe du test reste le même que pour le cône d'Abrams sauf qu'il s'agit du diamètre de la surface finale du cône qui est mesuré (Figure 1.17).

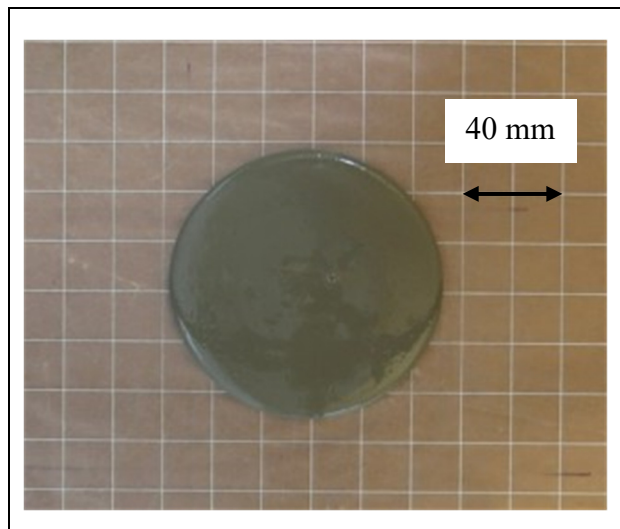


Figure 1.17 Exemple d'étalement de la pâte après retrait du cône

Ainsi le mini-cône défini par Kantro (1980) a un diamètre intérieur à sa base de 38 mm, un diamètre intérieur à son sommet de 19 mm et mesure 57 mm de hauteur (Figure 1.18).

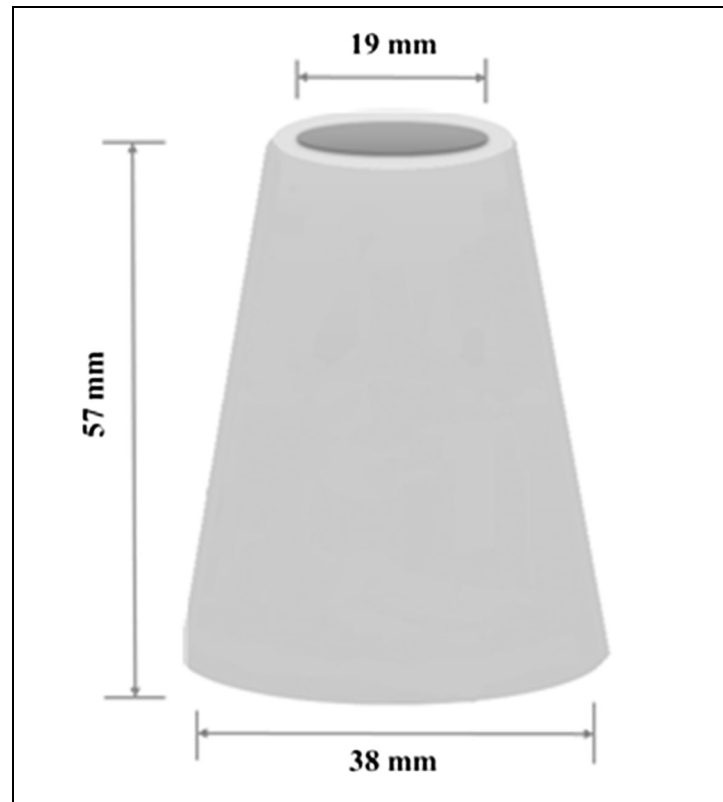


Figure 1.18 Schéma d'un mini cône d'Abrams servant à réaliser le test d'affaissement pour la pâte de ciment tel que décrit par Kantro (1980)  
Tirée de Tan *et al.* (2017)

Cette géométrie n'a pas été reprise par tous les auteurs procédant à des tests sur la pâte de ciment. Par exemple Roussel *et al.* (2005) et Tregger *et al.* (2008) choisissent un cône de 70 mm de diamètre pour le sommet, 100 mm de diamètre pour la base et de 50 mm de hauteur. Cela correspond à un ratio de 1:1,4:0,7 tandis que le mini-cône répond à un ratio de 1:2:3 comme mentionné plus tôt. Néanmoins les conclusions de Saak *et al.* (2004) et Clayton, Grice, et Boger (2003) impliquent que la forme du cône utilisé n'influence pas la relation qu'il existe entre le seuil d'écoulement et le résultat du test de mini-slump, si le cône subit plus un étalement qu'un affaissement, c'est-à-dire si la valeur du seuil est faible. De plus la vitesse à laquelle le moule est retiré est considérée comme sans influence par Pashias, V. Boger, Summers, et J. Glenister (1996) de même que la surface sur laquelle le test est réalisé. Au contraire pour Gao et Fourie (2015) et Tan *et al.* (2017) qui montrent que plus le moule est

retiré rapidement plus des effets d'inertie vont entrer en jeu et impacter l'étalement et l'affaissement. Ils conseillent donc de lever le moule le plus lentement possible. De plus Tan et al. (2017) proposent un protocole standardisé afin d'uniformiser la pratique du test de mini-slump, pour cela ils utilisent notamment une plaque de poly(méthacrylate de méthyle) comme surface. En effet, contrairement aux conclusions de Pashias et al. (1996) l'étude de Roussel et al. (2005) montre que les effets de la surface ne sont pas toujours négligeables, spécialement pour des fluides avec une viscosité et un seuil d'écoulement faibles. Afin d'en rendre compte ils introduisent un nouveau terme à l'équation de Kokado et Miyagawa (1999) qui devient alors :

$$\tau_0 = \frac{225\rho gV^2}{4\pi^2 D^5} - \frac{D^2}{4V}\lambda \quad (1.10)$$

Adaptée de Roussel et Leroy (2005, p.4)

Avec  $\rho$  la masse volumique de la pâte de ciment ;  $g$  l'accélération de la pesanteur ;  $V$  le volume de la pâte de ciment ;  $D$  le diamètre final de la surface s'étant étalée et  $\lambda$  un coefficient fonction de l'angle de contact avec la surface et de la tension de surface propre à l'échantillon étudié. Pour leur étude Bouvet et al. (2010) utilisent l'Équation (1.10) en remplaçant le diamètre  $D$  par un diamètre de référence exprimé en fonction de  $D$  et de la viscosité du fluide. Les résultats de leurs simulations montrent qu'en dessous d'un seuil d'écoulement de 4 Pa, c'est le terme rendant compte de la tension de surface qui influe le plus sur l'écoulement. Entre 4 Pa et 20 Pa la relation entre le seuil et le diamètre final de l'étalement est linéaire, lorsque la valeur du seuil augmente le diamètre diminue. Au-delà de 20 Pa, le diamètre final évolue moins vite lorsque le seuil augmente. Enfin lorsque la viscosité est faible les effets dynamiques de l'écoulement doivent être considérés en plus du seuil de cisaillement pour rendre compte du diamètre d'étalement final du cône, d'où l'utilisation de la viscosité du fluide dans la formule proposée. La relation trouvée par Tregger et al. (2008) est empirique et repose sur la mesure du seuil d'écoulement avec le modèle de Bingham modifié. Ils relient le seuil et le diamètre final du test de mini-slump avec une loi puissance. L'Équation (1.11) exprime leur formule.

$$\tau_0 = 2,75 \times 10^9 D^{-5.81} \quad (1.11)$$

Adaptée de Tregger *et al.* (2008, p. 5)

En comparant leurs résultats avec l'Équation (1.10) les auteurs trouvent des écarts conséquents. Ils expliquent la différence entre théorie et pratique par la définition du seuil de cisaillement, en effet pour une même pâte plusieurs valeurs de seuil peuvent être trouvées dépendamment du protocole de mesure utilisé. De plus les effets inertiels dus à l'enlèvement du cône sont supposés responsables.

### 1.7.3 Le test d'étalement pour mortier

Le test dont il est question dans la norme ASTM C1437 (Khelifi, Lecompte, Perrot, & Ausias, 2016) est utilisé pour mesurer l'étalement d'un échantillon de mortier soumis à un cisaillement. La table sur laquelle est moulé le mortier subit un mouvement de montée puis de descente brutale 25 fois en 15 secondes. Le diamètre final de la surface est mesuré.

## 1.8 Impression 3D avec les matériaux cimentaires

### 1.8.1 Formulations pour les matériaux cimentaires d'impression 3D

Plusieurs chercheurs se sont penchés sur la mise en place de systèmes d'impression 3D pour réaliser des tests de laboratoire sur des échantillons provenant d'un processus d'extrusion. Le Tableau 1.3 reprend les éléments principaux de ces formulations en répertoriant le rapport eau sur ciment, le rapport sable sur liant, les ajouts cimentaires et les différents adjuvants utilisés dans cinq études. Tout d'abord Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al. (2012) formulent cinq mélanges pour l'impression 3D avec un ratio eau/liant de 0,28. Ils modifient la proportion de sable en faisant varier le rapport sable/liant de 1,2 à 3,0. Des cendres volantes et de la fumée de silice sont ajoutées au ciment dans des proportions respectives de 20% et 10% de la masse totale de liant. L'impression est faite par extrusion à travers une buse de 9 mm de diamètre. Afin de statuer sur l'imprimabilité du mélange, des couches successives sont superposées jusqu'à l'effondrement de la structure. En testant différents dosages de superplastifiant (SP),

ils montrent que la proportion permettant la meilleure impression est de 1% de la masse de liant. La formulation est considérée comme optimale pour le ratio sable/liant de 1,5. Elle contient également des fibres de polypropylène (F). Le mélange utilisé lors de l'impression dans l'étude de Gosselin et al. (2016) est un micro mortier ultra haute performance avec un ratio eau/liant compris entre 0,17 et 0,20 et un ratio sable/liant compris entre 0,67 et 1,00. Le ratio eau/(liant + sable) vaut toujours 0,1. De la fumée de silice et un filler calcaire sont utilisés chacun à hauteur de 10% de la masse de liant. Les formulations testées par Kazemian et al. (2017) présentent un ratio eau/liant de 0,43. Ce ratio plus élevé implique une utilisation plus faible de superplastifiant pour ne pas rendre le mélange trop fluide, elle varie entre 0,05 et 0,16%. Le ratio sable/liant lui est de 2,3. Certains mélanges contiennent également un agent modificateur de viscosité (VMA), des fibres de polypropylènes ou des nano argiles (NC). Weng et al. (2018) formulent un mélange avec des ratios eau/liant et sable/liant respectivement de 0,14 et 0,24. Ils font également usage de fumée de silice, de cendres volantes et de superplastifiant. Finalement Y. Zhang et al. (2018) proposent 5 mélanges avec un rapport eau/liant constant de 0,35 et un rapport sable/liant de 1. Des nano argiles servent pour certains mélanges en tant qu'ajout cimentaire au même titre que la fumée de silice. La proportion de superplastifiant est conservée à 0,26% de liant et un agent épaississant ou un agent retardateur de prise sont parfois ajoutés. Le Tableau 1.4 reprend ces éléments pour chacun des auteurs mentionnés.



Tableau 1.3 Principaux éléments de formulations testés par impression 3D dans la littérature

<b>Auteurs</b>	<b>Eau/liant</b>	<b>Sable/liant</b>	<b>Ajouts cimentaires</b>	<b>Adjuvants</b>
(Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012)	0,28	1,2 - 3	Fumée de silice (10%), Cendres volantes (20%)	Superplastifiant (SP), Retardateur (R), Accélérateur (A), Fibres de polypropylène (F)
(Gosselin et al., 2016)	0,17 – 0,2	0,67 - 1	Fumée de silice (10%), Filler calcaire (10%)	Résine à base de polymère, Agent de seuillage, A
(Kazemian et al., 2017)	0,43	2,3	Fumée de silice (10%)	SP, VMA, F, NC
(Weng et al., 2018)	0,14	0,24	Fumée de silice (5%), Cendres volantes (48%)	SP
(Y. Zhang et al., 2018)	0,35	1	Fumée de silice (2%)	SP, agent épaisissant, R, NC

Tableau 1.4 Exemples de quantités d'adjuvants présents dans des formulations testées par impression 3D en pourcentage massique de ciment

Auteurs	SP	Agent modificateur de viscosité	Retardateur	Nano argile	Accélérateur	Fibres de polypropylène
(Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012)	0,5% 1,0% 1,5% 2,0%		0% - 0,5% - 1,0% - 1,5% - 2%		0% - 1,0% - 3,0% - 5,0%	0,4 kg/m <sup>3</sup> à 1,6 kg/m <sup>3</sup>
(Kazemian et al., 2017)	0,05% 0,16% 0,06% 0,15%	0% - 0,10% - 0,11%		0% - 0,30%		
(Weng et al., 2018)	1,3 g/L					
(Y. Zhang et al., 2018)	0,26%	0,0125%	0% - 0,1%			

### 1.8.2 Critère et analyse d'imprimabilité

Pour statuer sur l'imprimabilité d'un mélange Roussel (2018) énonce une condition sur le seuil d'écoulement minimum que doit avoir le matériau en fonction de la couche extrudée. La hauteur  $h_0$  de la couche, la masse volumique  $\rho$  ainsi que l'accélération de la pesanteur  $g$  sont prises en compte.

$$\tau_0 > \rho g h_0 \quad (1.12)$$

Adaptée de Roussel (2018, p. 3)

Par suite il propose un critère général en qui prend en compte le temps, cela témoigne de l'évolution nécessaire au seuil d'écoulement pour que les couches inférieures supportent les couches supérieures. Des études précédentes s'appuient plutôt sur la pratique pour déterminer l'imprimabilité d'un mélange, c'est le cas de Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al. (2012) (Figure 1.19) qui comptent le nombre de couches imprimables les unes sur les autres pour

trouver le mélange optimal entre différentes valeurs de seuil d'écoulement. Un seuil de 550 Pa est estimé le plus adapté pour leurs tests. Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al. (2012) concluent aussi que l'intervalle de seuils pour l'impression est de 300 Pa à 900 Pa.



Figure 1.19 Exemple de l'imprimabilité d'un mélange de mortier avec un seuil d'écoulement de 0,55 kPa selon le nombre de filaments imprimés  
Tirée de Le *et al.* (2012)

Un cahier des charges pour la qualité d'impression est proposé pour l'impression 3D (Kazemian et al., 2017). Les couches ne doivent pas présenter de défauts, les bords doivent formés des angles droits et les dimensions ne doivent pas s'éloigner de plus de 10% de celles de la buse. En imprimant deux couches superposées, les déformations sont mesurées et il est possible de statuer sur l'imprimabilité du mélange (Figure 1.20).

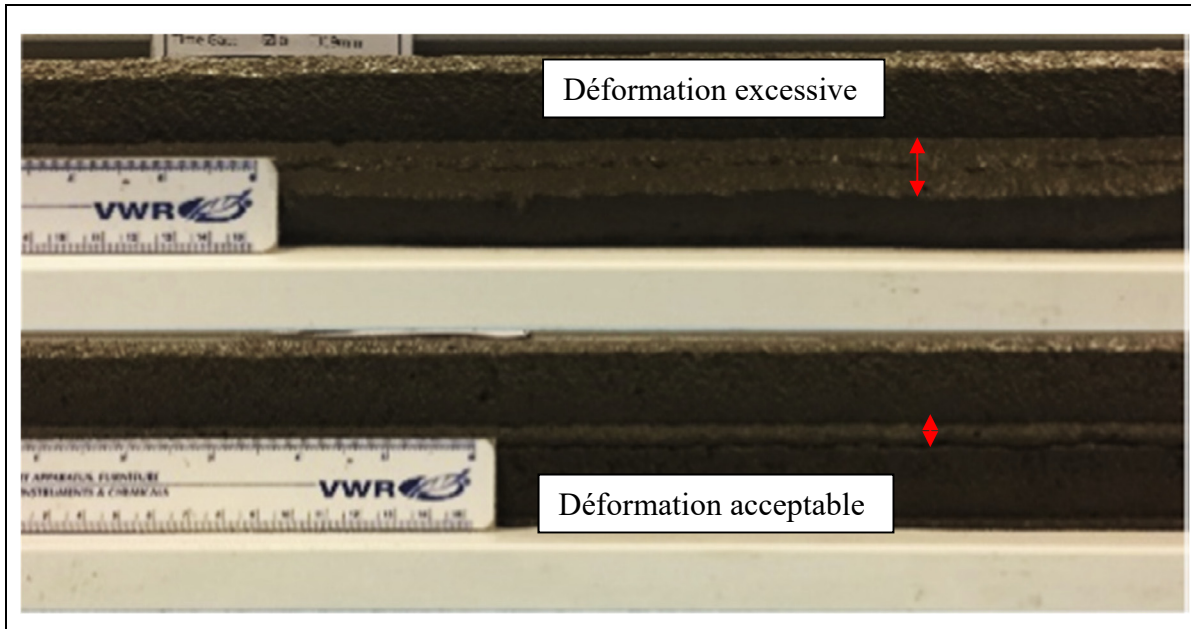


Figure 1.20 Différence entre des couches passant le critère d'imprimabilité (en bas) et des couches ayant subi une trop grande déformation (en haut)

Tirée de Kazemian *et al.* (2017)

Enfin Weng *et al.* (2018) utilisent aussi le nombre de couches maximum superposées pour différencier l'imprimabilité des mélanges étudiés. Le mélange représenté à la Figure 1.21 correspond à celui ayant permis l'impression de 42 couches d'une épaisseur de 10 mm chacune. Un seuil d'écoulement dynamique de 493 Pa lui est associé.

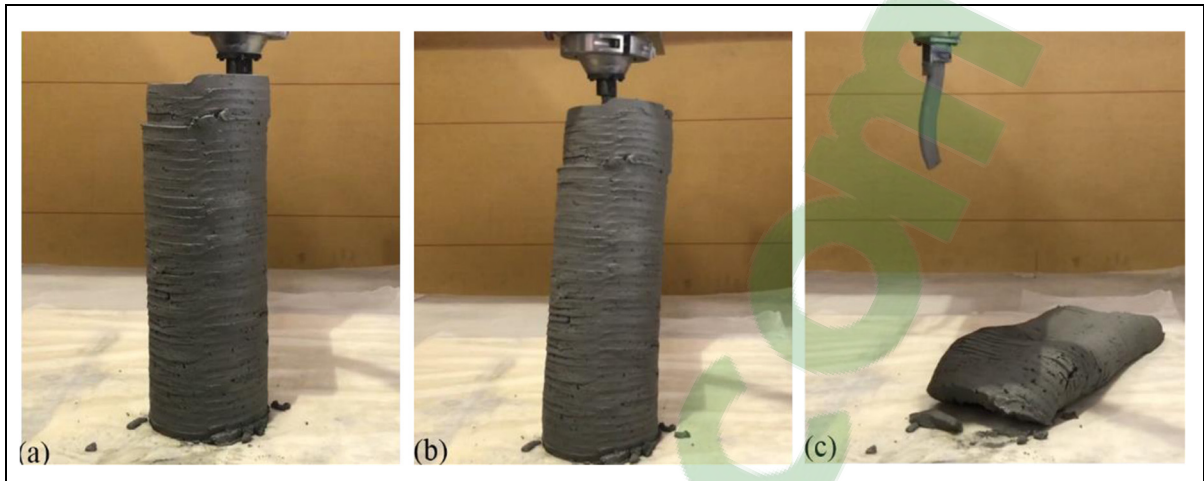


Figure 1.21 Test d'imprimabilité d'une (a) structure stable jusqu'à (b) la déformation puis (c) effondrement de la structure  
Tirée de Weng *et al.* (2018)

Afin de ne pas avoir à effectuer des tests d'impression réels qui peuvent être difficiles et long à mettre en œuvre, un test nouveau test est proposé. Il a pour but de simuler le chargement d'une couche de matériau issue de l'impression 3D. Ce test non conventionnel a tout d'abord été élaboré par Perrot, Rangeard, et Pierre (2016). Il s'agit de mouler le matériau à tester dans un cylindre puis de le démouler aussitôt et de lui appliquer une charge verticale de façon croissante et uniforme. Pour Perrot et al. (2016) un cylindre de 60 mm de diamètre et de 35 mm de hauteur est réalisé, la surface supérieure est ensuite uniformément chargée par incréments de 1,5 N afin de simuler la vitesse d'impression. Cette vitesse est contrôlée en modifiant le taux de chargement du cylindre. Lorsque l'échantillon subit une déformation plastique observée par de la fissuration, il est supposé que le mélange mène à l'effondrement de la structure (Figure 1.22). Pour pouvoir déterminer l'instant de cette déformation, un capteur de déplacement est utilisé en plus de l'identification visuelle, l'apparition d'un déplacement important est observée à ce moment précis. Le même test est implémenté par Kazemian et al. (2017) avec un cylindre mesurant 80 mm, le diamètre n'est pas précisé. Une masse de 5,5 kg est appliquée et la déformation est mesurée (Figure 1.23).

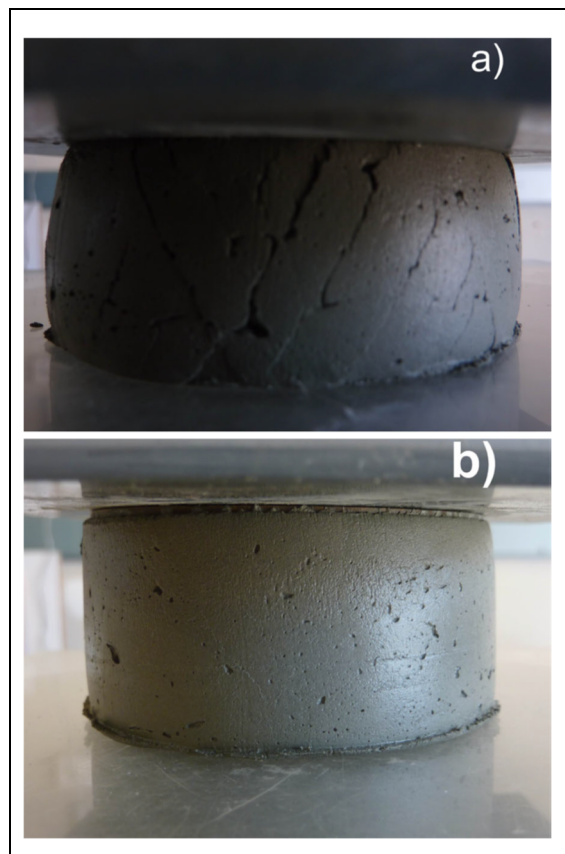


Figure 1.22 Exemple d'un test de stabilité présentant un effondrement (a) et un autre maintenant sa forme (b)  
Tirée de Perrot *et al.* (2016)

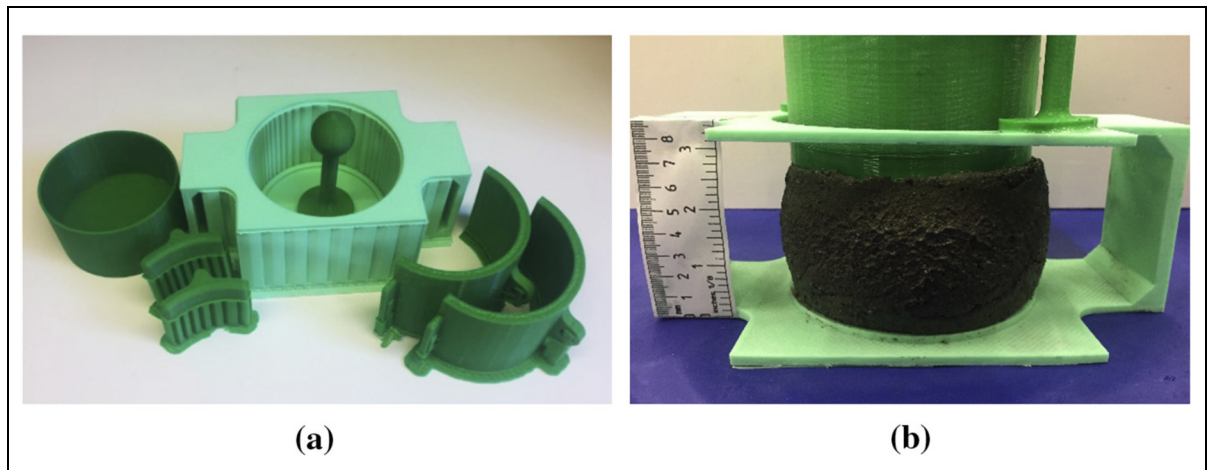


Figure 1.23 (a) Moule pour la réalisation du test et (b) mesure de la stabilité d'un cylindre  
Tirée de Kazemian *et al.* (2017)

Les conclusions de ces études prètent à penser que ce simple test permet de simuler correctement le processus d'impression couche par couche utilisée dans la fabrication additive. On pourrait donc l'utiliser pour quantifier la stabilité d'un matériau lors de son extrusion.

### 1.8.3 Exemple d'applications

Grâce à l'impression 3D des formes difficiles à réaliser avec un coffrage sont désormais à portée de main. L'entreprise XtreeE a imprimé un collecteur d'eau de pluie qui a ensuite été installé sur site (Figure 1.24). Il en va de même pour des récifs artificiels visant à permettre à la faune et la flore sous-marine de coloniser une structure complexe imitant leur habitat naturel (Figure 1.25).





Figure 1.24 Collecteur d'eau de pluie imprimé en 3D  
Réalisation de l'entreprise (XtreeE, 2017c)  
<http://www.xtreee.eu/projects-stormwater-collector/>  
Consulté en mars 2019





Figure 1.25 Récif artificiel imprimé en 3D  
Réalisation de l'entreprise (XtreeE, 2017b)  
<http://www.xtreee.eu/project-rexcor-artificial-reef/>  
Consulté en mars 2019

## 1.9 L'apprentissage automatique ou « machine learning »

Afin d'être en mesure de prédire une propriété d'un matériau, il est possible d'apprendre à un algorithme à reconnaître dans quelles mesures certaines caractéristiques influent sur cette propriété. Une fois entraînée, il suffit de fournir les données sur le matériau en question et la machine calcule, on prédit alors la propriété recherchée. Pour réaliser cet entraînement, il est nécessaire de fournir les données d'entrées et la valeur de la propriété correspondante à la machine. De cette façon, la machine algorithmique créera d'elle-même des règles permettant d'associer les entrées et la sortie, d'où le nom de « apprentissage automatique ». La clé de cette méthode réside dans le fait que les données d'entrées évoluent en formant des couches successives composées de neurones. À chaque couche, chaque neurone effectue une opération sur les données en utilisant un facteur qui les caractérise appelé « poids ». En faisant varier ces poids, les données prennent peu à peu du sens pour la sortie (Figure 1.26). Cette méthode appelée réseau de neurones artificiels (ANN) est de plus en plus utilisée pour prédire des

propriétés complexes (Kaur, 2013; Menon et al., 2017; Rakhshkhorshid & Teimouri Sendesi, 2014; Shi, Zhu, Khan, & Chen, 2019). Afin de mener au mieux ces régressions, il a été montré que l'utilisation de l'algorithme de régularisation bayésienne donnait les meilleurs résultats (Burden & Winkler, 2009). Un réseau de neurones artificiels a également été implémenté pour prédire la résistance à la compression du béton à partir de sa formulation (Young, Hall, Pilon, Gupta, & Sant, 2019). Une autre étude a pour but de prédire l'affaissement d'un mélange à partir des interactions existant entre les composants, par exemple en utilisant les valeurs de viscosité et d'osmolalité de la solution poreuse, de viscosité et d'affaissement de la pâte de ciment seule ainsi que d'autres propriétés mesurables (Washburn, Menon, Childs, Poczos, & Kurtis, 2018). Néanmoins l'utilisation de réseaux de neurones rend difficile l'interprétation du modèle sous-jacent. Pour pallier à cela d'autres méthodes existent comme les forêts aléatoires. Finalement l'apprentissage automatique a le potentiel de permettre aux chercheurs d'accéder à des résultats sans avoir à réaliser de nombreux tests qui peuvent parfois être longs à mettre en place et coûteux.

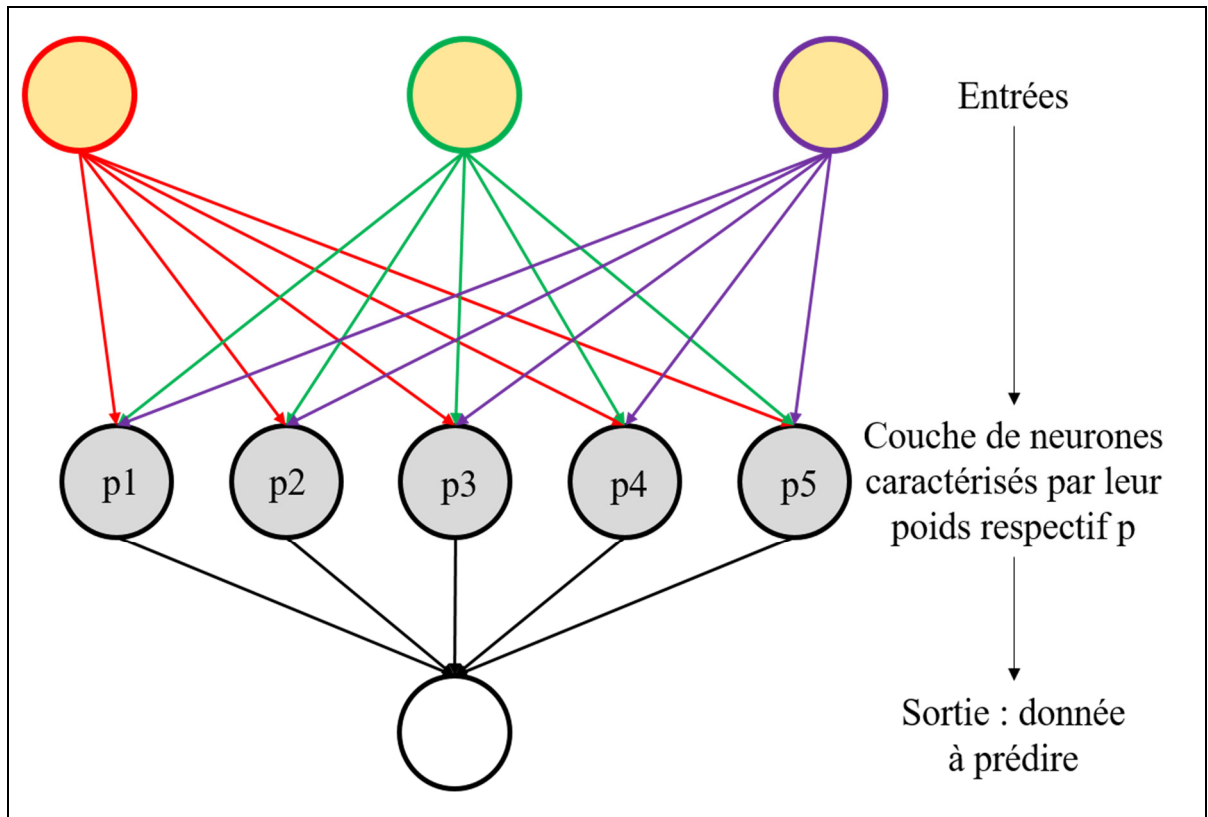


Figure 1.26 Schéma d'un réseau de neurones artificiels classique

### 1.10 Résumé de la revue de la littérature

Cette revue de littérature a introduit les enjeux de la fabrication additive avec un matériau comme le ciment. La nécessité d'avoir recours à des adjuvants pour contrôler la rhéologie des mélanges pour l'impression a été mise en lumière. Ce contrôle ne peut être réalisé que si la mesure des caractéristiques rhéologiques est bien réalisée, pour cela il existe des tests classiques, mais l'information qu'ils procurent est incomplète. L'utilisation d'appareil de rhéologie afin de mesurer le seuil d'écoulement et la viscosité semble donc indispensable afin de formuler des mélanges convenant à l'impression 3D. Enfin l'apprentissage intelligent a été présenté comme un moyen de prédire les propriétés de ces mélanges sans avoir à effectuer de mesures.



## CHAPITRE 2

### ARTIFICIAL NEURAL NETWORK FOR THE PREDICTION OF THE FRESH PROPERTIES OF CEMENTITIOUS MATERIALS

Malo Charrier <sup>a</sup>, Claudiane Ouellet-Plamondon <sup>b</sup>

<sup>a, b</sup> Département de Génie de la construction, École de technologie supérieure,  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis à Cement and Concrete Research pour publication, 9 juillet 2019 et modifié  
avec la soutenance de mémoire

#### 2.1 Avant-propos

Cette section décrit la mise en œuvre des méthodes expérimentales qui ont été suivies afin d'étudier les pâtes de ciments au jeune âge. L'accent est porté sur le rôle des adjuvants présents. Il est question particulièrement des liens entre des essais plus ou moins complexes et de leur simulation par des réseaux de neurones artificiels grâce à la composition de la pâte.

#### 2.2 Résumé

Dans cette étude, des pâtes de ciment au jeune âge ont été étudiées au regard de différents adjuvants. Les propriétés rhéologiques sont notamment comparées avec les résultats d'un test d'étalement simple à mettre en place (le mini-slump). Une relation empirique entre le seuil d'écoulement dynamique et le mini-slump est proposée avec une bonne corrélation. Des réseaux de neurones artificiels sont entraînés afin de prédire le mini-slump et le seuil d'écoulement dynamique de la pâte à partir des proportions de chaque adjuvant dans le mélange. Une condition sur le seuil d'écoulement est utilisée pour discuter des quantités d'adjuvants mettant en péril l'imprimabilité d'un mélange. Il en résulte que les cristaux de Silicate de Calcium Hydratés (CSH) ainsi que les nano argiles et l'agent modificateur de viscosité (VMA) améliorent l'imprimabilité selon notre critère. Au contraire, l'accélérateur a tendance à diminuer le seuil d'écoulement de façon trop importante. Celui-ci doit donc être employé avec par exemple les cristaux de CSH qui ont le plus grand potentiel d'augmentation

du seuil d'écoulement. Finalement les réseaux de neurones sont validés en simulant de nouveaux mélanges et en comparant la relation entre le seuil et le mini-slump issus du réseau et issus des expérimentations.

### 2.3 Abstract

The admixtures influence the fresh properties of cement paste, which is a key factor in the ink design for 3D printing applications. The mix contained superplasticizer and four other admixtures (calcium silicate hydrate seeds, nanoclay, viscosity-modifying agent, accelerator) based on a factorial experimental design plan. The cement paste yield stresses measured with the rheometer are compared with the mini-slump test. An empirical relationship is proposed between the dynamic yield stress and the mini-slump. The critical yield stress for printing one layer is calculated. Artificial Neural Networks (ANN) are trained to predict the mini-slump and the dynamic yield stress from specific admixture proportions of the mixture. The ANN allows defining the amount of each admixture based on the critical yield stress. Finally, the neural networks are validated through the simulation of new mixes and by a comparison of the yield stress and mini-slump from the simulation and from experiments.

**Keywords:** Cement paste, yield stress, rheology, admixtures, artificial neural network

### 2.4 Introduction

The construction field has a great interest in the cement-based materials. Concrete is always composed of aggregates bound in a matrix of cement, and the number of possible admixtures is constantly increasing. This matrix is formed by the hydration of cement grains with water. One main valuable property of this material is its ability to be cast into formwork in a variety of shapes. After at least 24 hours of hydration, the structure is strong enough to sustain its shape and the formwork can be removed. Considering that 35 to 60% of the price of a concrete infrastructure is related to the formwork (Lloret et al., 2015), any innovation in this regard is therefore of interest to researchers and manufacturers.

Three-dimensional printing has a great potential to reduce the cost of complex formworks. The principle is the same as for classic additive manufacturing with plastic materials. The cement-based material is extruded through a nozzle following a 3D model designed using a computer-aided design software application. The structure is deposited layer by layer. This unconventional process allows building various shapes without formwork (Gosselin et al., 2016; Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012). The technology also provides the opportunity to protect workers from difficult tasks and to automate most of the building process. The building rate can be largely improved, along with the safety of construction workers (Rouhana et al., 2014). The main issue with this type of construction is controlling the interaction between the material, the process and the design. While a self-compacting concrete needs to flow and fill the formwork under its own weight, a concrete used in additive manufacturing must be stiff enough in the fresh state to support the multiple layers above it, but not so dry as to prevent the layers from bonding. In fact, the vertical stress applied on the first layer varies with the building rate, the specific weight, the time and the height. Therefore, the vertical stress must be below the critical stress level, which varies with the building geometry and the material's yield stress (Roussel, 2018). Furthermore, it must be low enough in viscosity to be able to be transported to the nozzle. Mixture's rheology is the first challenge for 3D printing. The aim is to design a mixture that will flow and support its own weight. Hence, manufacturers and researchers want to predict the early age behavior of various concrete formulations.

To achieve the consistency required for printing, admixtures are essential components in the mix. Superplasticizers (SP) are used to allow obtaining high performance concrete by reducing the water content (Marchon et al., 2018). The most widely used SP is polycarboxylate; this polymer is adsorbed on cement particles, and then repulses other particles through the steric effect (He, Zhang, & Hooton, 2017; He et al., 2018; Toledano-Prados, Lorenzo-Pesqueira, González-Fonteboa, & Seara-Paz, 2013). The use of a viscosity-modifying agent (VMA) increases the plastic viscosity at rest due to the interspersed polymers chains present in the VMA. Moreover, the flocculation capacity of the admixtures depends mostly on their molecular weight: by being adsorbed on the surface of cement grains, they can bridge the grains

into a more stable microstructure (Marchon et al., 2018). Shearing a mixture containing VMA restores its workability, which in turn ensures the cohesion of a printed cement-based material layer. Viscosity modifying agents are often used along with superplasticizers (Lachemi et al., 2004), while accelerators are used to hasten hydration (Marchon et al., 2018). In the context of additive manufacturing, a faster hardening of the cement-based material can improve the building rate. These admixtures are useful for accelerating the production of precast concrete plants (Aïtcin, 2016). The CSH seeds are a recent accelerator admixture based on the inclusion of calcium silicate hydrate (CSH), which is a main hydration product, in the cement paste. By incorporating the CSH seeds, new nucleation sites are available in the capillary pore space. This results in an early hydration peak and a reduction of the induction period (Nicoleau, 2010; Thomas et al., 2009). Researchers agree on the fact that CSH seeds can benefit from the kinetics of the paste for digital printing (Reiter et al., 2018; Van Damme, 2018). However, the fresh properties brought about by the addition of CSH is not reported in most studies. Nanoclays are mineral compounds that have also recently been studied for their rheological properties, and have been shown to enhance shape stability and viscosity (Kazemian et al., 2017; Marchon et al., 2018; Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018). They result in a colloidal dispersion forming a gel that enhances viscosity and cohesion, and have a shear thinning behavior. This latter property can be explained by their charged surfaces and irregular microstructures (Kazemian et al., 2017; Quanji et al., 2014). Assessments of concrete mixtures based on sustainability indicators are becoming more frequent because of the growing importance of reducing the carbon footprint of the concrete industry (Bos et al., 2016; Hot, 2013). Cement replacements are used to reduce cement content. For example, silica fume or limestone filler can partially substitute the cement. In the case of silica fume, the pozzolanic activity increases the shape stability and prevents bleeding (Benaïcha et al., 2015; Y. Zhang et al., 2018). Set retarders are also used in premix 3D printing to prepare larger batches to accelerate later in the process (Marchon, Mantellato, Eberhardt, & Flatt, 2016). Controlling the mortar behavior with admixtures having competing effects can be challenging. The mortar premix can also be kept fluid in a shearing mixer, in which case the accelerator is then added just before extrusion, in order to delay activation until printing (Gosselin et al., 2016).



The measurement of fresh properties of cement-based materials is at the heart of 3D printing. There are standardized classical tests, such as the slump test for concrete (Kantro, 1980) or the flow test for mortar (Khelifi et al., 2016), but they were not well-designed for 3D printed materials. The mini-slump test for cement paste is often used to measure the spread of the paste, but the shape of the cone varies with the studies (Bouvet et al., 2010; Gao & Fourie, 2015; Kantro, 1980; Roussel et al., 2005; Tan et al., 2017; Yang, A O Nair, & Neithalath, 2019). All these tests provide spread or slump values, but no intrinsic characteristics of the paste. The yield stress is defined as the critical stress needed to induce the flow of the paste. A variety of rheometer devices are used to carry out these measurements. The most common measurement mode consists in controlling the rotational speed of a measuring tool plunged into a cup filled with cement paste; a hysteresis loop is performed, and the dynamic yield stress ( $\tau_0$ ) is measured using the Bingham model (Kawashima et al., 2012; Olivas et al., 2016; Qian & Kawashima, 2018; D.-W. Zhang et al., 2018; Y. Zhang et al., 2018). This method is chosen because of its wide use and because field tests such as the slump test are correlated to the dynamic yield stress (Wallevik, 2006). Moreover, it describes the capacity of the paste to maintain its shape after having been sheared, which is applicable to the study of an extruded layer of cementitious materials (Qian & Kawashima, 2018).

Notwithstanding the above, coming up with the best printable ink can be experimentally challenging. Finding the characteristics of a mixture requires tests, which can be expensive and time-consuming. To tackle the difficulty of designing a mix meeting the needs of 3D printing, some authors have focused on the science of machine learning and artificial neural networks (ANN) (Van Damme, 2018). In these networks, a system, composed of nodes called neurons, is trained with data and the corresponding output. Each node represents a value given to the inputs. The system tries to reach the corresponding output by varying the weight of each node. With this exploratory method, it is possible to obtain crucial information on how the mixture will behave during and after printing, simply from its composition (Menon et al., 2017; Washburn et al., 2018).

The objective of this study is to investigate the influence of several admixtures on the rheological properties of a printing mortar with a factorial design test plan. The focus is on the cement paste, which account for most of the characteristics of the mortar (Ferraris & Martys, 2003; Sant, Ferraris, & Weiss, 2008), when accelerators are added. Mini-slump tests are conducted to study the spread of the mixtures. In addition, the dynamic yield stress and viscosity of the cement paste are studied according to the recommendations of the National Institute of Standards and Technology (Olivas et al., 2016). Slump tests are conducted on mortars to find the critical yield stress. Regression models are developed to try to link other measured properties. Finally, an Artificial Neural Network (ANN) is trained and tested to predict the yield stress and mini-slump as a function of the percentage of each admixture.

## **2.5 Materials and methods**

### **2.5.1 Materials and admixtures properties**

Binary cement with silica fumes (GUb-8SF), with a specific gravity of 2.8, is used in this study. The water used is normal tap water. A polycarboxylate-type superplasticizer (SP) is added to increase the workability of each mixture. The accelerator (A) has a water reducer effect, and therefore, increases the workability. It is composed of calcium nitrate. The strength-enhancing admixture (X) is a CSH seed admixture known to improve cement hydration and enhance workability. Nanoclays (C) are used to increase the stability of the mix as the viscosity modifying agent (VMA). The solid content of the admixtures is determined according to ASTM C494 (ASTM International, 2017). Results are presented in Table-A I-1. The sand used is a local sand with a specific gravity of 1.65 and with a nominal maximum aggregate size of 1.25 mm.

### **2.5.2 Mixing procedure**

In order to achieve a good dispersion of the admixtures in the paste, the mixing procedure was completed following ASTM C1738. The paste obtained with this standard is expected to have rheological properties analogous to a concrete without its aggregates (ASTM International,

2014; Ferraris et al., 2001). A high shear mixer with a water-cooling system was selected to meet specifications. At first, the water and the admixtures were added to the mixer and the temperature was controlled at  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Next, the cement was poured within 60 seconds. The mixer was turned on for 30 s at a speed of 10,000 rpm. The paste was allowed to rest for 150 seconds. Finally, the paste was mixed at 10,000 rpm for 30 seconds.

### 2.5.3 Mini-slump test

The mini-slump test consisted in filling a cone with freshly mixed cement paste and lifting it slowly to allow the paste to flow under its own weight. The cone was a smaller version of the Abrams cone used for slump test, and was designed and 3D-printed with the following dimensions: inside top diameter, 19 mm; inside base diameter, 38 mm; height, 57 mm, based on the shape reported in other studies (Kantro, 1980; Tan et al., 2017; Yang et al., 2019). It was placed on an acrylic plate marked with  $20 \times 20\text{ mm}^2$  squares to form a grid.

First, cement paste was pumped manually into a syringe from the mixer and poured into the mini-cone. At 2 min after the end of the mixing, the cone was removed and 5 s later, a photo was taken from the top of the set-up. While it is known that admixtures may take 15 min to be effective, the fresh properties were measured early on to simulate the behavior immediately after the accelerator was added. Four diameters were measured via ImageJ, an open source photo processing software application, using the grid for scale. The mini-slump spread  $S$  was computed as follows:

$$S = \frac{(\text{mean of four diameters} - \text{inside base diameter})}{\text{inside base diameter}} \times 100 \quad (2.1)$$

## 2.5.4 Rheological measurements

### 2.5.4.1 Calibration

Before measuring the rheological parameters of the paste, a calibration of the rheometer and the measuring tool was completed to ensure that they were operating properly. For this, the National Institute of Standards and Technology (NIST) proposes testing a calibrated paste, the Standard Reference Material (SRM) 2492 (Olivas et al., 2015). This mixture is composed of corn syrup, distilled water and limestone. Following the NIST recommendations, corn syrup is placed into a wide mouth plastic jar, and then distilled water is added. It is mixed by hand with a spatula for approximately 5 min or until the paste is homogenous. The mixture is poured into a high shear mixer, and the same mixing procedure is followed as for the cement paste to introduce limestone powder and mix (ASTM International, 2014).

The measuring tool was designed following the recommendations of the NIST. It is a 3D printed spindle with a geometry intended to decrease slippage (Olivas et al., 2016). The double spiral spindle is connected to the rheometer by a metal shaft (Figure 2.1). This measuring tool has a diameter of 25 mm and is 55 mm long from the bottom to the top of the spiral.

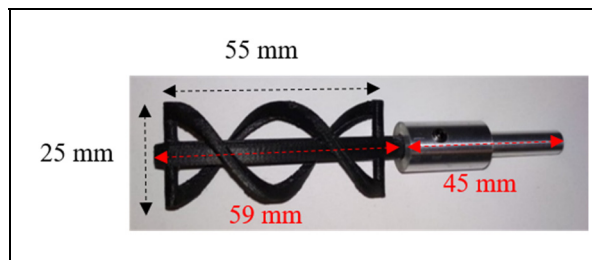


Figure 2.1 3D printed spindle into its shaft

The stainless steel cup holder was filled with the SRM 2492 standard paste and placed into the rheometer using a controller to set the temperature at  $23\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Four tests were conducted, with the rotational speed controlled from 0.1 rpm to 100 rpm for 15 points (this is the up-curve), after which it was decreased from 100 rpm to 0.1 rpm (this is the down-curve). While controlling the rotational speed, the torque was measured. The up-curve serves to reset the

shear history of the paste. The average raw data of the down-curves were computed and calibrated to fit the SRM 2492 certified values using the Bingham approach, as implemented in the SRM 2493 NIST certification (Olivas et al., 2017). Subsequently, the calibration factors  $K_\tau$  and  $K_\mu$  were identified from the NIST Data Calibration Tool, and were used to determine the shear rate, the shear stress, the yield stress and the viscosity when testing cement pastes.

#### 2.5.4.2 Procedure for cement pastes

The cement paste is tested 5 min after the mixing procedure. The test consists of an up-curve of 15 measurements from 0.1 rpm to 100 rpm and a down-curve of 20 measurements from 100 rpm to 0.1 rpm (Figure-A I-1). Each measurement is a step lasting 30 s or until the stabilization of the torque.

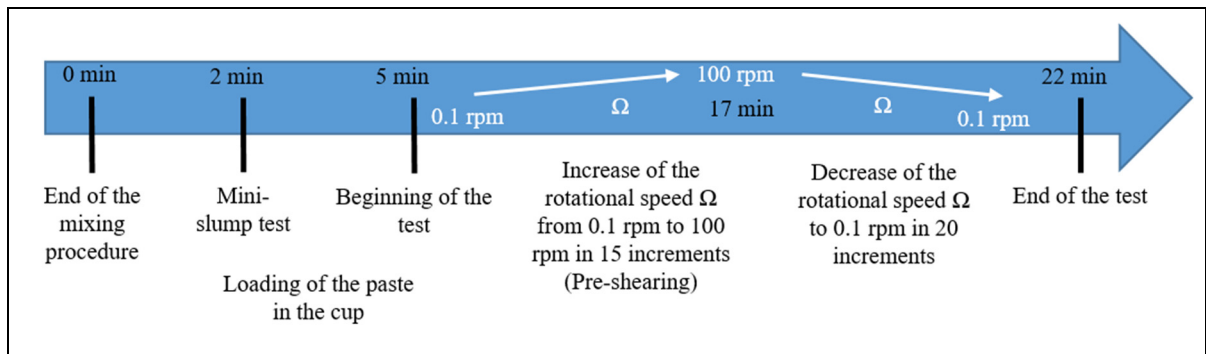


Figure 2.2 Timeline for rheological experiments

The Figure 2.2 shows the procedure. After the test, the values of rotational speed and torque are computed and converted respectively into shear rate and shear stress. Moreover, the shear stress  $\tau$ , the shear rate  $\dot{\gamma}$  and the apparent viscosity  $\mu$  are calculated by the following equations where  $N$  and  $\Gamma$  are respectively the rotational speed and the torque:

$$\tau = K_\tau \times \Gamma \quad (2.2)$$

$$\dot{\gamma} = K_\tau / K_\mu \times N \quad (2.3)$$

$$\mu = K_{\mu} \times \Gamma / N \quad (2.4)$$

Thereafter the yield stress  $\tau_0$  is estimated as the intercept of the linear regression of the curve  $\tau = f(\dot{\gamma})$ , where  $\dot{\gamma} > 1 \text{ s}^{-1}$  (Figure-A I-2), in agreement with the publication of the NIST (Olivas et al., 2017). Similarly, the plastic viscosity is defined as the slope of this curve.

### 2.5.5 Mix design of the cement pastes

The mixes are gathered in Tableau 2.1, the proportions of admixtures are given in percentage of solid per mass of cement. The experimental plan relies on a  $2^4$  full-factorial design. This allows studying the effect of each variable and of all the combinations of the variables (Antony, 2014). The water/cement ratio was kept at 0.345. The amount of water added varied with the quantity of water present in the admixtures introduced to keep the total amount constant. The solid content of the admixtures is reported. The proportion of SP was inspired by the work of Zhang et al. (2018), who used 0.26% of superplasticizer. The amount of X, A and VMA were chosen relying on the manufacturer recommendations. The amount of C was chosen because Quanji et al. (2014) found that at between 0.50% and 1.30%, there is an improvement of the rheological properties, but that above 1.3%, a decrease in the yield stress is observed. Besides, 0.30% of nanoclays was used in a previous study (Kazemian et al., 2017). The low value of VMA is explained by the fact that the solid content of this polymer is very low (Table-A I-1). Hence, 0.0040% of polymers corresponded to a high quantity of liquid admixture.

Tableau 2.1 Mix design for cement pastes

Materials (kg/m <sup>3</sup> )			Admixture (%w/w)				
N° mix	Gub-8SF	Water	SP	X	A	C	VMA
M1	1505	508	0.26	-	-	-	-
M2	1505	502	0.26	-	-	-	0.0040
M3	1505	508	0.26	-	-	0.50	-
M4	1505	502	0.26	-	-	0.50	0.0040
M5	1505	496	0.26	-	0.70	-	-
M6	1505	490	0.26	-	0.70	-	0.0040
M7	1505	496	0.26	-	0.70	0.50	-
M8	1505	490	0.26	-	0.70	0.50	0.0040
M9	1505	497	0.26	0.30	-	-	-
M10	1505	492	0.26	0.30	-	-	0.0040
M11	1505	497	0.26	0.30	-	0.50	-
M12	1505	492	0.26	0.30	-	0.50	0.0040
M13	1505	486	0.26	0.30	0.70	-	-
M14	1505	480	0.26	0.30	0.70	-	0.0040
M15	1505	486	0.26	0.30	0.70	0.50	-
M16	1505	480	0.26	0.30	0.70	0.50	0.0040

### 2.5.6 Yield stress measurement of the mortar

Rheological tests were conducted on mortars. Since these materials are more viscous than the cement paste, the Ball Measuring System (BMS) was used. This consists of a large bowl in which an eccentric ball is put in rotation by a rotational rheometer (Schatzmann et al., 2009). The sphere performs one single turn in the container. In fact, cementitious materials have a shearing memory (Roussel et al., 2012). When passing through the mixture, the ball changes its structure locally, and as a result, any location where the fluid has already been sheared will not have the same behavior for further measurements (Leemann & Winnefeld, 2007). The rheometer was controlled using the pre-programmed BMS template. The rotational speed was

controlled with a logarithmic ramp with a shear rate  $\dot{\gamma}$  ranging from  $0.03162 \text{ s}^{-1}$  to  $31.62 \text{ s}^{-1}$  and the torque was measured. The shear rate was chosen to be in the same range as the one for the cement pastes. Fischer et al. (2003) showed that best results are obtained under  $30 \text{ s}^{-1}$ . The software transforms the torque into shear stress  $\tau$ . Three models were fit to the data.

The Power Law model can be described by:

$$\tau = K \times \dot{\gamma}^n \quad (2.5)$$

where the shear stress is represented by  $\tau$  and the shear rate by  $\dot{\gamma}$ . The parameters  $K$  and  $n$  are respectively the consistency index and the flow index. The consistency index is related to the viscosity of the fluid: the higher it is, the more viscous the fluid.

The Bingham model is expressed as:

$$\tau = \tau_0 + \mu \times \dot{\gamma} \quad (2.6)$$

where the shear stress and shear rate are respectively  $\tau$  and  $\dot{\gamma}$ , while  $\mu$  is the plastic viscosity. The yield stress is represented by  $\tau_0$ . This model is a linear approximation of the curve.

Finally, the Herschel-Bulkley (HB) model is defined by Equation (6):

$$\tau = \tau_0 + K \times \dot{\gamma}^n \quad (2.7)$$

where  $\tau$  is the shear stress;  $\dot{\gamma}$  is the shear rate;  $K$  is the consistency index;  $n$  is the flow index and  $\tau_0$  is the yield stress. This model allows the combined presence of a yield stress and a non-linear growth of the shear stress.

The mortars tested had exactly the same mix design as the cement pastes, but with sand. The sand/cement ratio was kept at 1.8 in this work. In their study, Le et al. (2012) found two



sand/binder ratios which permitted the extrudability of the mix. They preferred a 1.5 ratio to 1.8 because it allowed them to increase the amount of micro polypropylene fibers. In the present study, there are no fibers, and the 1.8 ratio is chosen to allow more sand for reasons of economics. The mix design is presented in Table-A I-2.

### **2.5.7 Analysis of the results**

The full factorial design allowed us to observe all possible combinations of our admixtures, and therefore, a large panel of results. Linear regressions between the different cement paste tests were conducted to identify relationships between several experiments. The coefficient of determination and the regression equation were determined. Moreover, the impact of each admixture on each test was studied in order to allow an assessment of the best mix for 3D printing.

### **2.5.8 Artificial Neural Network (ANN)**

The utilization of ANN provided the opportunity to predict the physical characteristics of the paste or the mortar, based on the admixture composition (Figure 2.3). First, a multi-linear regression was performed, but the results were not satisfactory. The  $R^2$  was low and the mean squared error (MSE) was too high. Thus, there was no linear relationship between the independent variables (admixture content) and the dependent variable (yield stress). A more advanced regression with an artificial neural network was implemented with Matlab. A hidden layer of ten neurons was kept as proposed by default by the software. However, the tools to perform regression with a neural network on Matlab (nntool and nnstart) were not used due to their overly rigid template. The strategy adopted was to identify a network efficient enough to predict results with future data without being over-fit. A network is “overfitted” when training is so precise that its performance on training data is excellent, but at the expense of performing poorly on unseen data. Here, the choice made was to use a Bayesian regularization backpropagation (called “trainbr” in Matlab). This network training function relies on the Levenberg-Marquardt optimization to update the weight and bias values of the neurons (MathWorks, 2019). Then, the best combination of the minimized squared error and weighted

sum of squared weights was determined to get a network which generalized the experimental conditions well. In fact, adding constraints makes the network more resistant to overfitting. The Bayesian regularization has been shown to be more effective and accurate than other methods (Burden & Winkler, 2009; Kaur, 2013; Rakhshkhorshid & Teimouri Sendesi, 2014; Shi et al., 2019) in doing regression with artificial neural network. The network parameters were manually modified to fit our criterion: 10 neurons in the hidden layer and a Bayesian regularization. The maximum number of epochs was set to 1000 and the minimum performance gradient was  $1e-7$  as the default parameters to stop the convergence of the network. To verify whether the model was good enough, the chosen method was to examine the Normalized Root Mean Squared Error (NRMSE). This performance indicator corresponds to the Root Mean Squared Error (RMSE) divided by the average of observation values, expressed as a percentage. The coefficients of determination  $R^2$  were also computed to express the effectiveness of the linear relationship between the observed and predicted yield stresses.

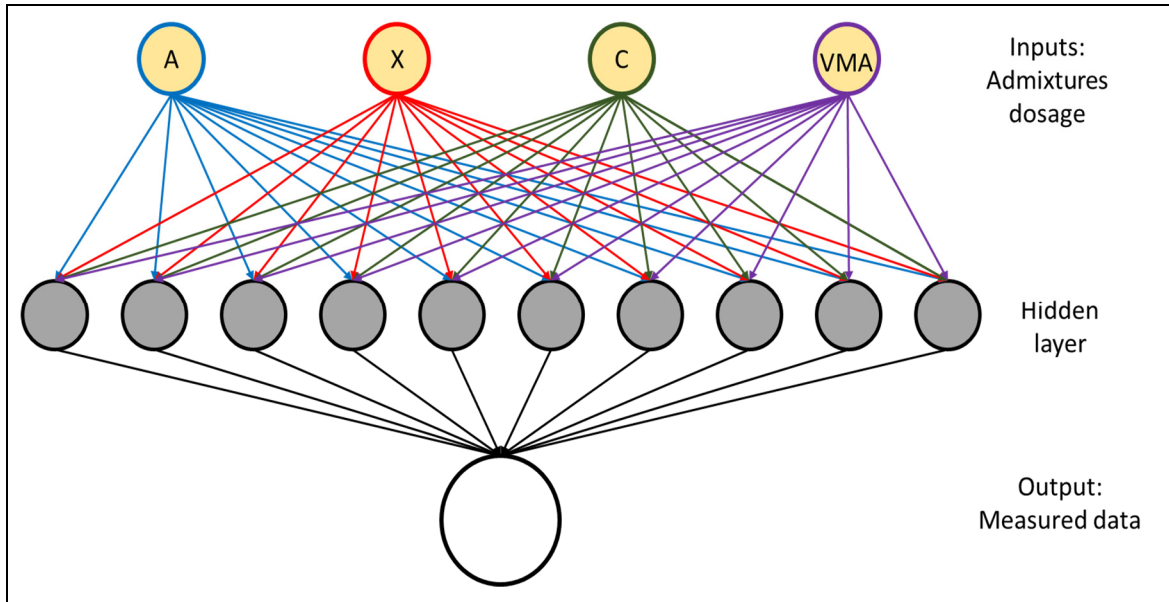


Figure 2.3 Architecture of the Artificial Neural Network under study

In addition, a leave-one-out cross-validation was performed. This consisted in removing one sample of the ensemble, training the network with all the remaining data, and then testing the removed one. This operation was then repeated for every possible combination of samples. In

our case, we had sixteen datasets, as a result it is a 15-combinations from a sixteen samples dataset, which can be written  $\binom{16}{15} = 16$ . Hence, there were sixteen different combinations of samples to train and test the model. A representation of the cross-validation method is presented in Figure-A I-3. For each row of training and testing, the NRMSE and  $R^2$  were computed. In the end, the means of each indicator was calculated to evaluate the relevance of the network. Usually, a k-fold cross-validation is performed by separating the data in k different sets, but in our case, the amount of data allowed us to study each possible training set. Surface responses of the values considered were then drawn from the percentage of two admixtures: one for the x-axis and one for the y-axis. The percentage of the two other admixtures were fixed. The influence of each admixture was then observed.

## **2.6 Results and discussion**

### **2.6.1 Viscosity of cement paste**

The data collected on cement paste with the rheometer were used to calculate viscosity, yield stress and mini-slump values for each mixture. As expected, the viscosity did not correlate with either of the other cement paste results (Ferraris & DeLarrard, 1998; Ferraris & Martys, 2003). The viscosity describes the capacity of the cement paste to flow. The lower the viscosity, the easier it is to pump the material. The viscosity is not correlated to the yield stress. Hence, minimizing the viscosity while increasing the yield stress was achievable. No conclusion was made on the impact of the admixtures on the plastic viscosity. The VMA, which is supposed to increase the viscosity (Leemann & Winnefeld, 2007), has the opposite effect for mixes with SP, SP C, and SP A C (Figure 2.4). The mixes showing the highest viscosity values are SP C and SP VMA C. Nanoclay has been shown to increase the viscosity in self-consolidating concrete (Mirgozar Langaroudi & Mohammadi, 2018). The fact that these admixtures were often studied with self-consolidating concretes, and not with stiffer pastes, may possibly explain the different results with VMA.

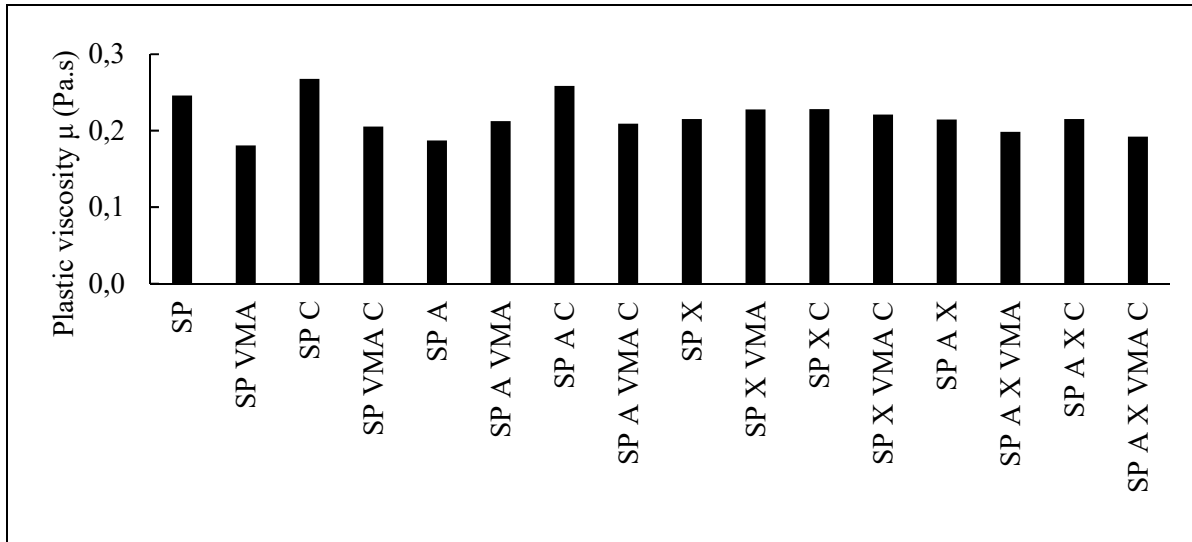


Figure 2.4 Plastic viscosity for mix 1 to 16

### 2.6.2 Specific Rebuilding Energy (SRE)

The thixotropic loop is widely used to measure the flocculation of cementitious materials (Ferron, Gregori, Sun, & Shah, 2007; Kawashima et al., 2012; Y. Zhang et al., 2018). In a classical flow curve measuring process with a rheometer, measuring an up-curve then a down-curve, neither curve superimposes. Cementitious materials are sensitive to their flow history. As a result, the down-curve is slightly under the up-curve. The area between both curves has been called the Specific Rebuilding Energy (SRE). However, the value obtained cannot be considered as an intrinsic characteristic of the material (Roussel, 2006), but rather, only represents a qualitative way of comparing several mixtures. The SRE is then a method for assessing the rebuilding capacity of a given paste. The SRE was computed in Matlab using trapezoidal numerical integration and subtracting the area under the two curves. The difference between the stiffness of the paste at rest and after a period of shearing is an important indication of the capacity of the mixture to regain stability after shearing. In 3D printing, the material shears through a nozzle before being deposited, and therefore, a high SRE is preferable because it indicates that the material has a great capacity to regain strength at rest. The SRE of each admixture is represented in Figure 2.5. The mixes SP X, SP X VMA, SP X C and SP X VMA C are the four mixes with an SRE above 50. Both mixes containing VMA stand out with values

of SRE exceeding 150. Finally, mixes with the accelerator generally have a lower SRE than the median value. This confirms that the water reducer effect of the accelerator tested inhibits flocculation and the ability of the paste to maintain its shape. Mixes having a high SRE are relevant for 3D printing. They testify to a potentially stiffer paste at rest and are capable of flowing easily again when sheared during the extrusion.

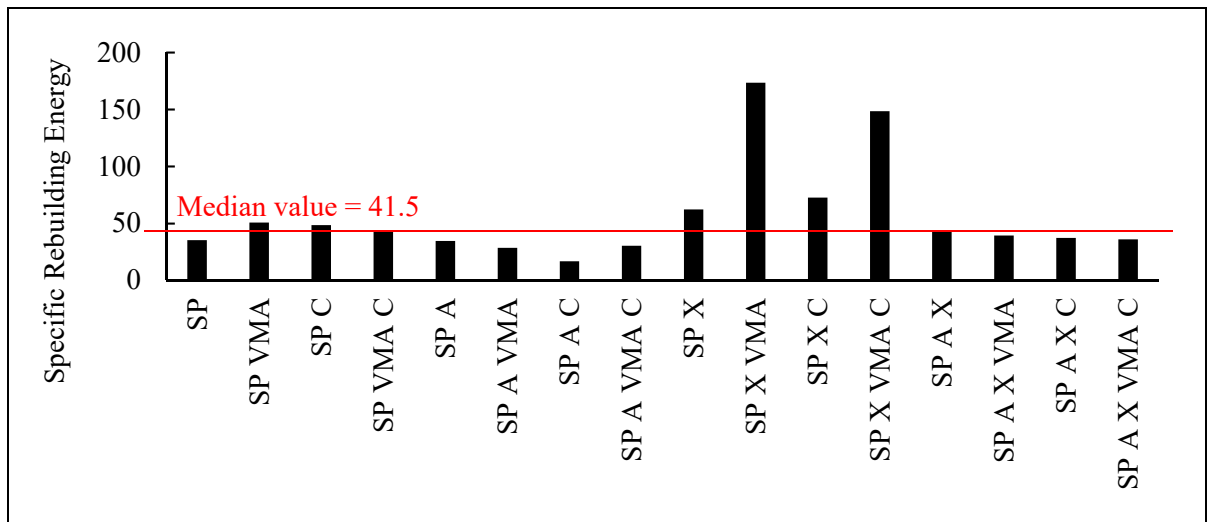


Figure 2.5 Specific rebuilding energy for mix 1 to 16

### 2.6.3 Dynamic yield stress and mini-slump

The dynamic yield stress  $\tau_0$  from rheological measurements and from the mini-slump test have a strong correlation with a Power law fit. This approach is also used by Tregger et al. (2008), but their yield stress values are lower because they studied self-consolidating concrete (SCC) (water/binder 0.32 to 0.40 and the superplasticizer content from 0.35% to 0.55%). In fact, the equation from their experimental results does not fit with this study, as the yield stress values are  $10^4$  times too high for our data. The equation used by Kokado and Miyagawa (1999) and its modification to take into account the surface tension effect by Roussel et al. (2005) (water/binder ratio from 0.4 to 0.56) do not properly fit the outcomes of this investigation as well. Their correlation equations are also for SCC. Both models are displayed alongside the experimental data and its Power law fit on the supplemental Figure-A I-4. In this study, the  $R^2$  of Equation (2.8) is 0.9615 and the equation is as follows:

$$\tau_0 = 54224 \times S^{-1.728} \quad (2.8)$$

where  $\tau_0$  is the yield stress and  $S$  is the spread of the mini-cone in %. As soon as the mini-slump drops below 160%, the discrepancy with the SCC equations is clear. The exponent of the fit of the experimental data is lower than that of the two other models. As a result, the curve is flatter for our fit. This could be explained by the definition of the yield stress itself, as there are different measurement conventions. In fact, conducting a measurement of the yield stress influences what is measured. For example, some authors use a very low shear rate (Perrot et al., 2012) to conduct the experiment, while others use the up-curve/down-curve method (Olivas et al., 2016). Moreover, the model from the Roussel et al. (2005) study is valid when the long-wave approximation is verified, as long as the height of the sample is at least twice as small as its radius. This approximation is valid for every sample in this study. However, some of them were not only submitted to a pure shear flow. In fact, a “hat” described by Pierre et al. (2013) was observed for mixes with yield stresses above 10 Pa. It corresponds to the conservation of a cylindrical form for the upper central part of the cone after the test (Figure 2.6). This is evidence of an intermediate regime of flow. The correlation equation for this study corresponds to the SCC model when the yield stress is below 10 Pa. For 3D printing, the intermediate flow regime must be considered to predict the yield stress. The yield stress is increased with SCC models when the mini-slump is under 160%.

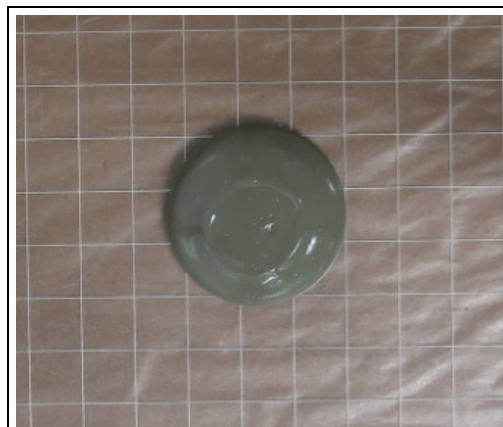


Figure 2.6 Presence of a "hat" after conducting the mini-slump test for mix 12

The correlation between the mini-slump and yield stress is strong for each type of admixture (Figure 2.7). All admixtures lead to well-distributed values of yield stress except, for those with the accelerator, which have lower yield stresses. This admixture also had a water-reducing effect. To have a better understanding of how each admixture impacts the yield stress, the results are represented in four histograms (Figure 2.8). Each histogram shows eight different mixes with and without the admixture considered. The specific actions of the VMA, the CSH seeds, the accelerator and the nanoclay are highlighted. First, the effect of the VMA (Figure 2.8.a) and the X (Figure 2.8.b) on the yield stress are visible for all mixes. They respectively increase it by 47% and 70% on average. The effect of the accelerator was the opposite. It enhanced the flowability of the paste because of its water-reducing effect (Figure 2.8.c). Mixes with the accelerator had their yield stresses decreased by 47% on average. Finally, the nanoclay boosted the yield stress, but for some inks, the difference between some mixes with and without the admixture was very low. For example, between the mixes SP A X VMA and SP A X VMA C, the increase was only 2% (Figure 2.8.d). However, on average, the increase in yield stress was 21% with the use of nanoclay.

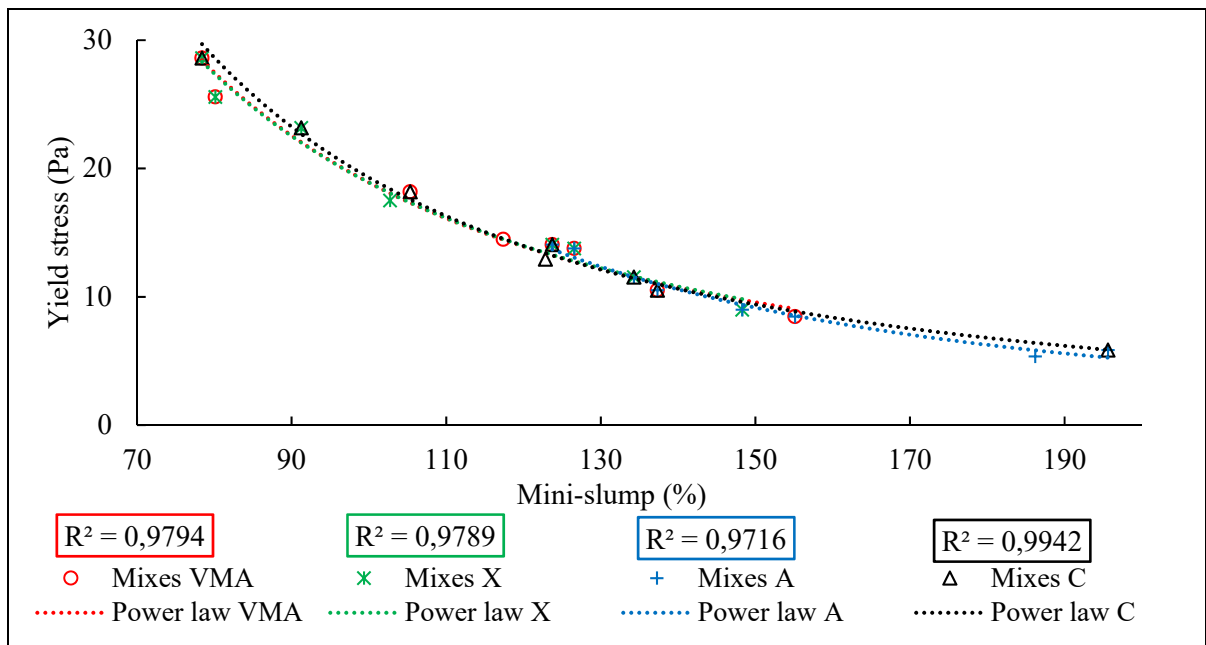


Figure 2.7 Experimental data and power law fit for each admixture

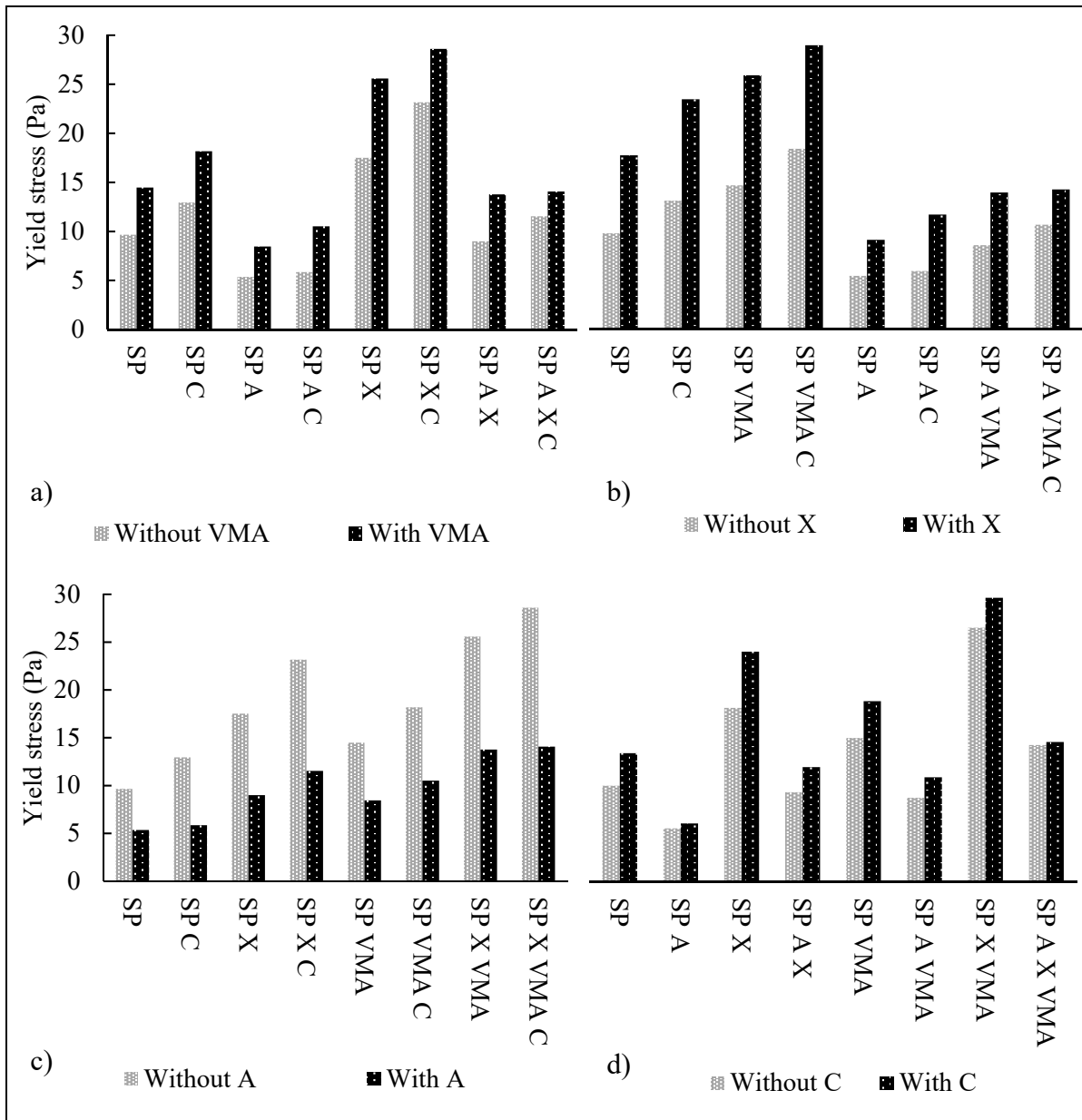


Figure 2.8 Effect of each admixture on the yield stress

#### 2.6.4 Critical yield stress determination

The critical yield stress is the stress value that is able to make the fluid flow. In the context of 3D printing, after the deposition of the mixture, the critical yield stress must be high enough to allow the material to maintain its shape under its own weight. The printed material under study is not the cement paste, but the mortar. The fit models and the observed data for mix 1



(Table-A I-2) are represented in Figure 2.9. For each model, the parameters are computed and the coefficient of determination  $R^2$  is calculated to quantify the strength of the relationship between the observed shear stress and the computed one. Results are gathered in Table-A I-3. The yield stress for the HB model is 565 Pa, while it is 1001 Pa for the Bingham model. This discrepancy is explained by the weakness of the Bingham model in describing the non-linear part of the curve at low shear rates (He et al., 2018). The coefficient of consistency and the flow index for the Power law model are twice the values for the HB model. This is explained by the fact that the Power law model does not have a term describing the yield stress. Hence, for low shear rate values, the parameters have to be higher to reach the same shear stress value. The Herschel-Bulkley model best describes the relationship between the shear stress and the shear rate. This model is widely used by researchers, and it can give better results than the Bingham model (Banfill, 2006; Ferraris, 1999; Feys et al., 2017).

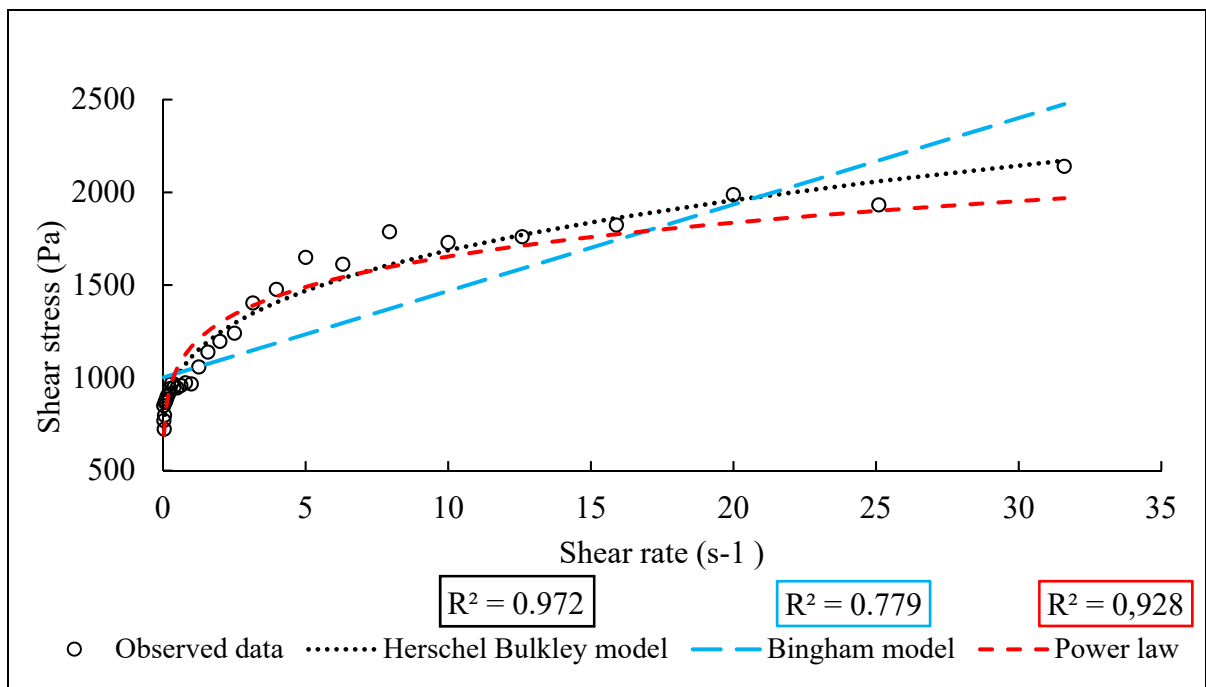


Figure 2.9 Flow curve for mix 1 of mortar

Four mixes were tested with the ball measuring system. The best fit is achieved with the Herschel-Bulkley model. The yield stress values obtained for the mortar with the HB model

are compared to those of the respective cement pastes (Figure-A I-5). A linear regression is computed. The coefficient of determination is  $R^2 = 0.972$ . Equation (2.9) describes the regression:

$$\tau_{0,mortar} = 81.081 \times \tau_{0,cement} - 255.64 \quad (2.9)$$

The results for the mortar yield stress calculated with the cement yield stress values are computed in Table-A I-4. The range of printable yield stresses proposed by Le et al. (2012) goes from 300 to 900 Pa. Consequently, the values computed in this study are comparable to those from Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al. (2012). According to Roussel (2018), the initial yield stress  $\tau_0$  of a printed layer has to be higher than the critical value of  $\rho gh_0$ , where  $\rho$  is the density of the paste;  $g$  is the gravity acceleration, and  $h_0$  is the height of the printed layer. In our case, the printed material is the mortar. In the literature several dimension of nozzles are used but Buswell et al. (2018) estimate that the diameter of nozzles are commonly from 6 to 50 mm. If we take the mean of the surfaces generated by those diameters it leads to 996 mm<sup>2</sup>, the square root of this value is 32 mm. Consequently a height  $h_0$  of 32 mm is considered in this study. For one layer, we obtain the condition  $\tau_{0,mortar} > 733.5$  Pa. For the remainder of the study, the condition on the yield stress of the mortar is converted to a condition on the cement paste. From Equation (2.9), we obtain the value of  $\tau_{0,cement} > 12.2$  Pa. If  $h_0$  is 50 mm, the critical yield stress is  $0.050 \times g \times \rho = 1146$  Pa according to the expression  $\rho gh_0$  proposed by Roussel (2018).

### 2.6.5 Yield stress prediction with Artificial Neural Network

In order to predict the yield stress of the cement paste from its composition in terms of admixtures, sixteen artificial neural networks were trained and tested. Each Normalized Root Mean Squared Error (NRMSE) is computed in Table-A I-5, with the corresponding coefficient of determination  $R^2$ . On average, the networks predict the yield stress with an error of 3.7% and the regression predictions fit the targets very well, with an average  $R^2$  of 0.993. As a result,

the implementation of an ANN to predict the yield stress with the dosage in admixtures is found to be legitimate. One of those networks has to be chosen to calculate yield stress with other proportions of admixtures, network 14 is chosen for the rest of the study.

The yield stress obtained experimentally is shown next to the one obtained with network 14 for each mixture (Figure 2.10.a). The predictions match the observed values almost perfectly. Consequently, the role of each admixture is studied. To examine the evolution of yield stress as a function of the inputs, a three-dimensional analysis is carried out. First, for fixed accelerator and nanoclay dosages, four different surface responses to the variations of CSH-seed and VMA dosages for the yield stress are represented.

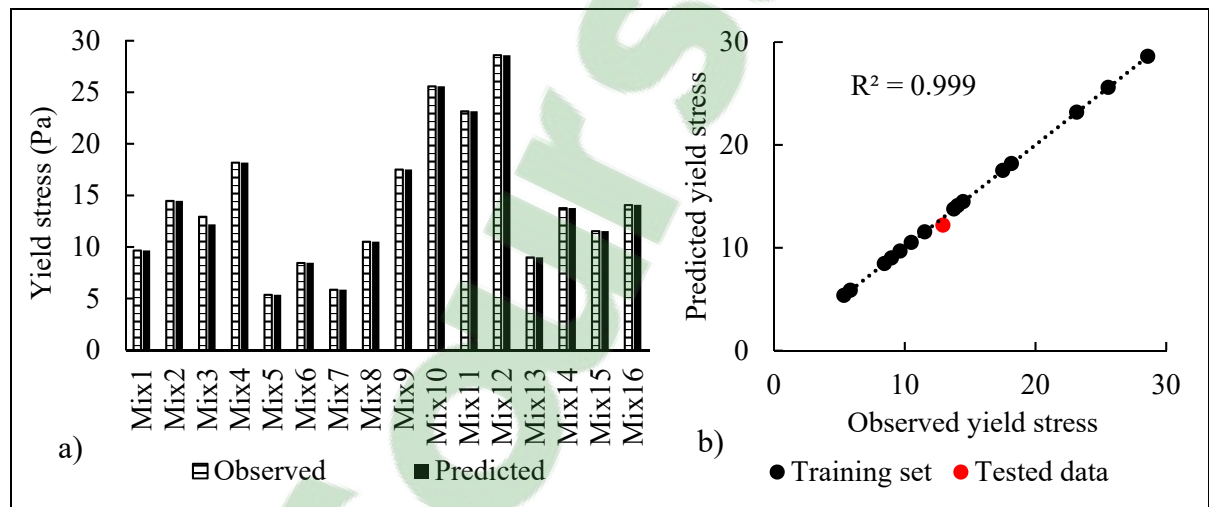


Figure 2.10 a) Histogram of observed yield stress and obtained via the 14th network; b) Network predicted versus observed yield stress for mixes 1 to 16

The expression of the mortar yield stress by the cement paste yield stress (Equation (2.9)) leads to the condition of a critical yield stress for cement paste of  $\tau_{cc} = 12.2$  Pa, if we consider a height of 32 mm for one layer. The maximal height of one layer for each mix can be calculated as a function of the yield stress. For example, mix 12 has a yield stress of 28.6 Pa. According to Equation (2.9),  $h_0$  is 88 mm high. In Figure 2.11.a, the yield stress is shown as a function of the dosage of X and VMA, from the YZ and XZ views. The presence of X was crucial to meeting the requirement for the mixes containing 0.70% of A in weight of cement. In fact,

below 0.23% of X, the yield stress cannot ensure the stability of an individual layer of printed mortar for mixes containing 0% of C. This value drops to 0.18% when there is 0.50% of C. In Figure 2.11.b, a condition is added on the dosage in VMA. If it is greater than 0.0025% in weight of cement, the requirement is met for mixes containing 0% of C. For those with 0.50% of C, only the presence of at least 0.0010% of VMA is needed. Those conditions are required to meet the yield stress requirement for mixes containing 0.70% of A.

When the mixture does not involve A, the critical yield stress is easier to reach. For example, with C = 0.50% the presence of X or VMA is not required to go over 12.2 Pa. In contrast, the mix with 0% of C needs a dosage of X or VMA greater than, respectively, 0.11% and 0.0021%.

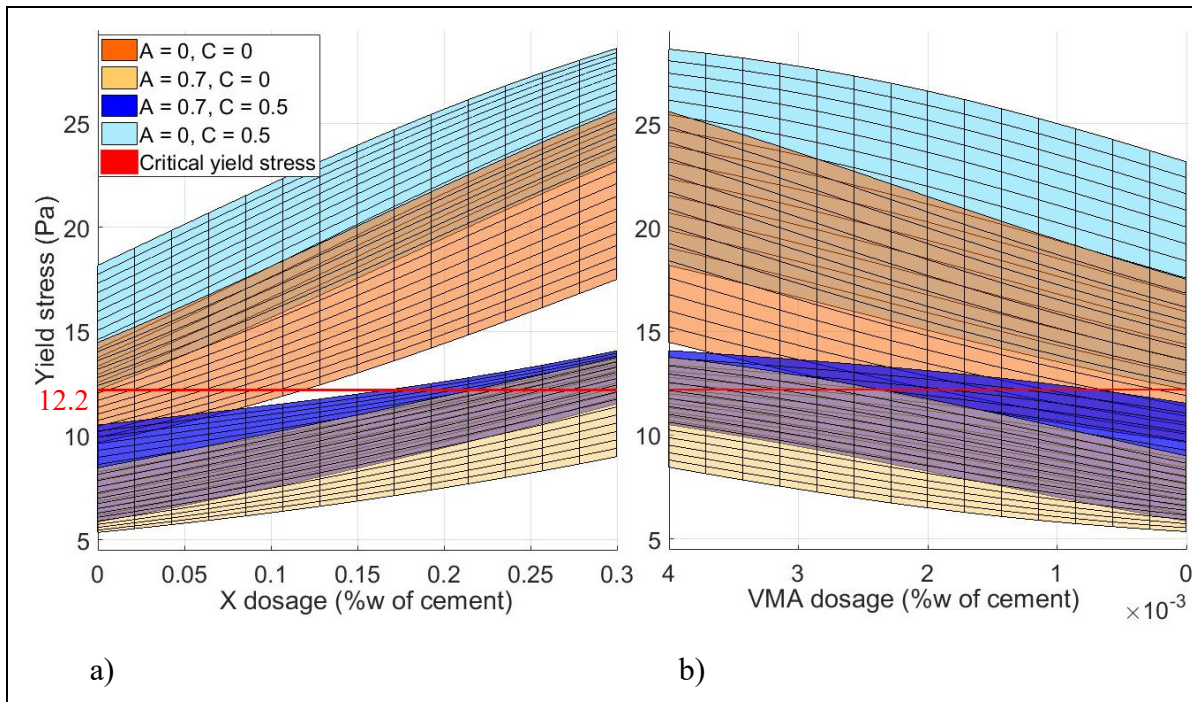


Figure 2.11 Surface responses of yield stress when varying X and VMA for given values of A and C; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan

The same study was conducted for fixed values of A and VMA, while X and C dosage varied. The critical yield stress is shown as a red line in both Figures 2.12.a and 2.12.b. First, the heights of the surfaces on the Z-axis are smaller than in Figure 2.12.b. This indicates that the presence of X had a greater influence on the yield stress than did C. Once again, the mixes

containing 0.70% of A are almost never eligible to 3D printing regarding the critical yield stress. The one with 0% of VMA does not meet the 12.2 Pa requirement. With 0.0040% of VMA, the requirement can be achieved for a dosage in X greater than 0.16%. However, the critical yield stress is reached for a concentration in X of 0.21%. The quantity of C has almost no influence once the concentration of X has reached this value. The zone above the red line has a practically constant height (Figure 2.12.b). The mixtures without this type of accelerator tend to have a higher yield stress. For the one with 0.0040% of VMA, the critical yield stress is exceeded irrespective of the proportions of X or C. For the one with 0% of VMA, a proportion of X greater than 0.11% ensures a yield stress above 12.2 Pa (Figure 2.12.a), while only a dosage of 0.50% of C can bring the same result (Figure 2.12.b). Below this value, the mixture must include a certain amount of X to meet the required critical yield stress.

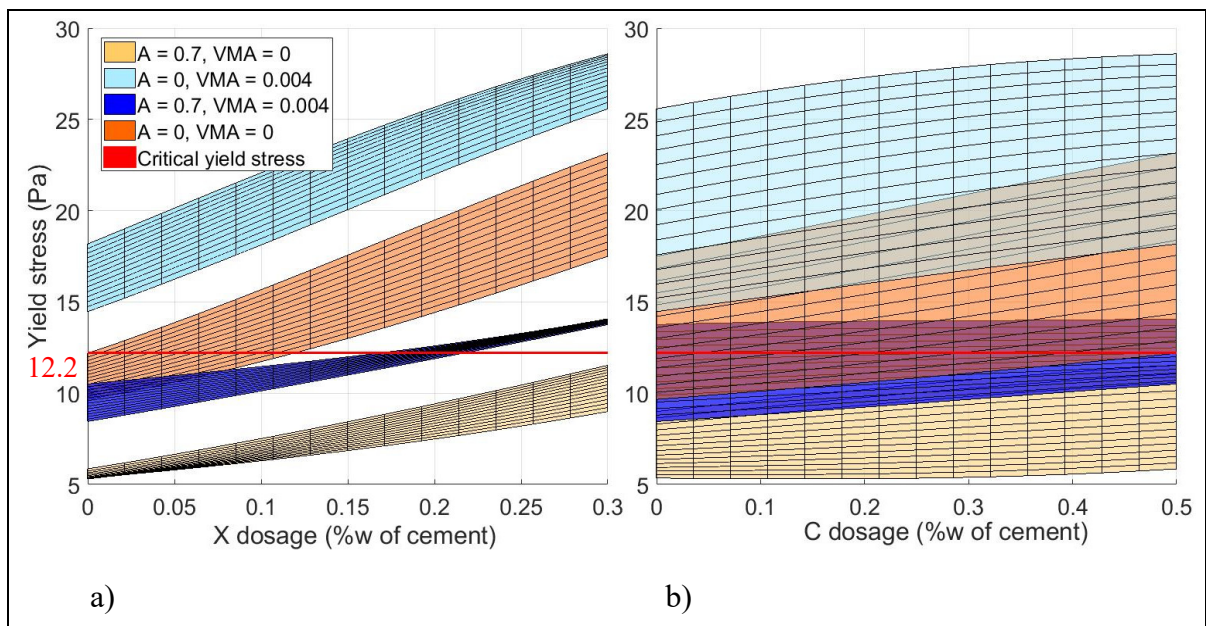


Figure 2.12 Surface responses of yield stress when varying X and C for given values of A and VMA; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan

For the study with fixed values of C and VMA, the variations of X and A almost counterbalance each other (Figure 2.13). No percentage of X could ensure a yield stress greater than the requirement without considering the dosage of A. However, if there is no VMA in the mixture, reaching the critical yield stress is possible for the mix at 0% of C when two conditions are

fulfilled. First, the concentration of X must be higher than 0.12% ( $X_{min}$ ). Secondly, the concentration of A must be lower than a value expressed as a function of the concentration of X (Equation (2.10)). This equation represents the part of the surface above the critical yield stress:

$$A \leq 1.72 \times X_{min} - 0.206 \quad (2.10)$$

For the mix at 0.50% of C, the minimum value for X drops to 0% (Figure 2.13.a) and the inequality becomes Equation (2.11):

$$A \leq 2.08 \times X_{min} \quad (2.11)$$

Hence, the incorporation of C into the mixture allows a decrease of the concentration of X and an increase of that of A. The same comportment is observed for VMA, but the influence of this admixture is more significant. The slope of the yield stress increase is greater per amount of VMA. It can be observed that with 0% of C, a concentration of X or A respectively greater than 0.21% and lower than 0.15% ensures to meet the requirements. For 0.50% of C, these concentrations become 0.16% and 0.42%.



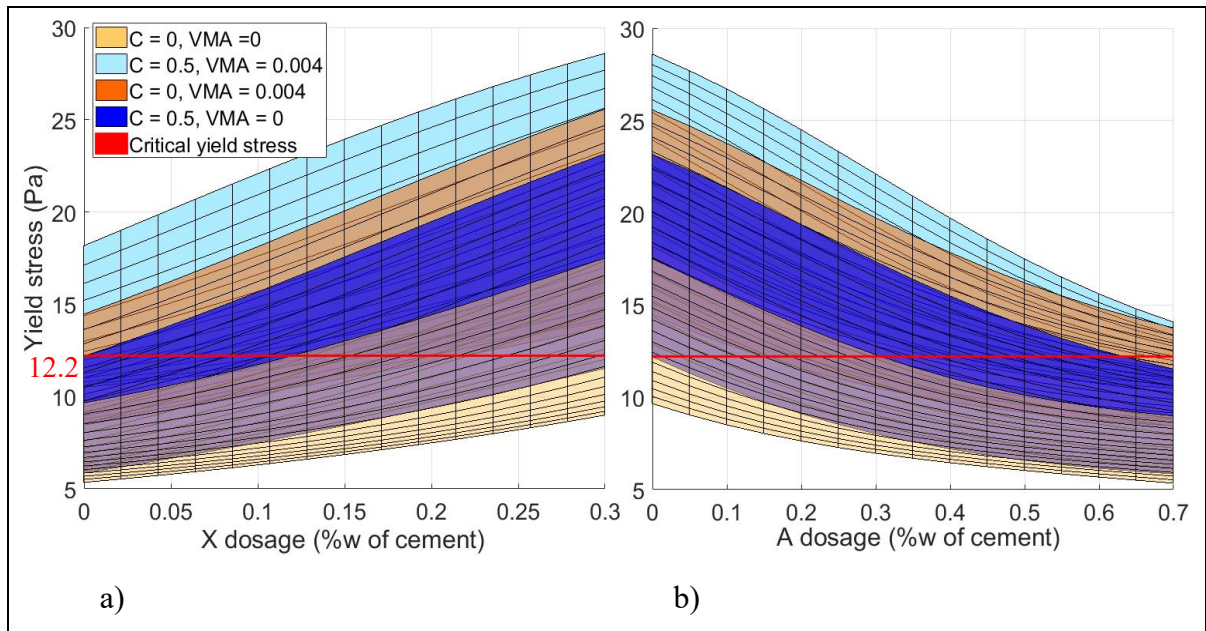


Figure 2.13 Surface responses of yield stress when varying X and A for given values of C and VMA; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan

The analysis of the surface responses of the yield stress when setting A and X showed once again that A decreases the yield stress and X enhances it. No matter the quantity of C or VMA, when there is 0.70% of A, but no X in the mixture, the critical yield stress was not reached. Conversely, with a concentration of 0.30% of X without accelerator, the requirement is met (Figure 2.14). Interesting results were observed for a dosage of C between 0% and 0.50% and for a dosage of VMA between 0.0015% and 0.0026%. In this zone, the surfaces corresponding to the mixtures A = 0%, X = 0% and A = 0.70%, X = 0.30% merge (Figure 2.14.a). Moreover, for low values of C or VMA, the surfaces are almost superimposed. This means that the effects of A and X compensate each other, at least when the quantities of the two other admixtures are low. In fact, when both concentrations of C and VMA increase, the mixture without A and X gains more in yield stress than does the one with both admixtures.

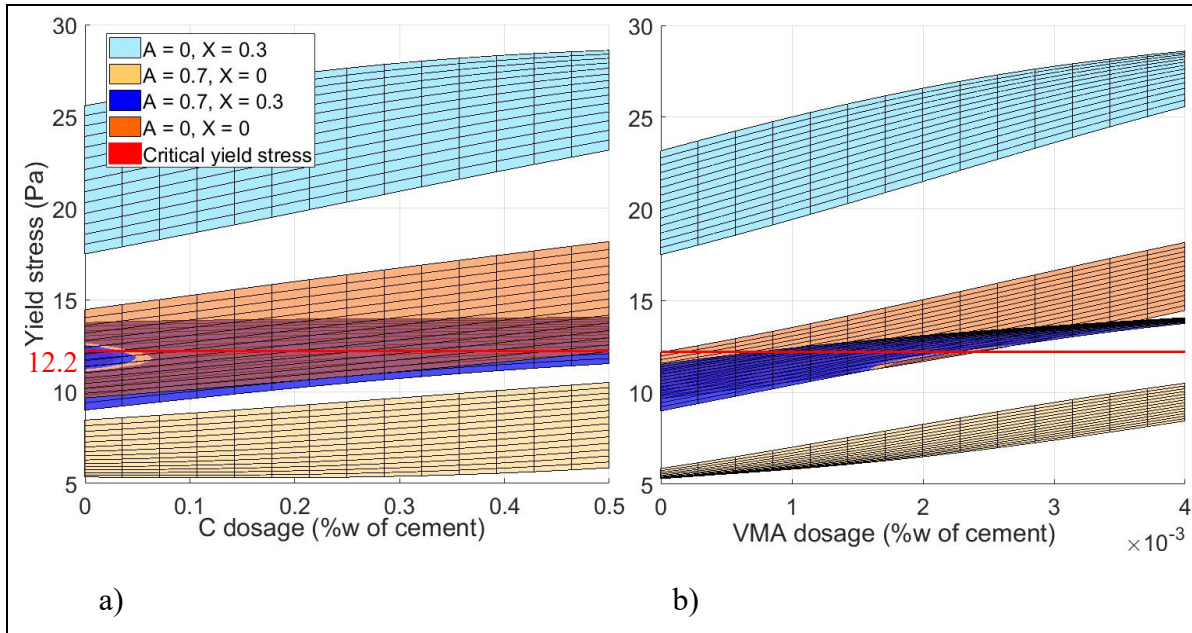


Figure 2.14 Surface responses of yield stress when varying C and VMA for given values of A and X; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan

The study of the variations of the yield stress when setting C and A showed approximately the same behavior as when setting X and A. We see in Figure 2.15.a that the variations of C had almost no influence on the yield stress, while A showed a decrease in yield stress when increasing. One mix can again does not meet the printing requirements, the absence of X and VMA leads to a yield stress too low (Figure 2.15).



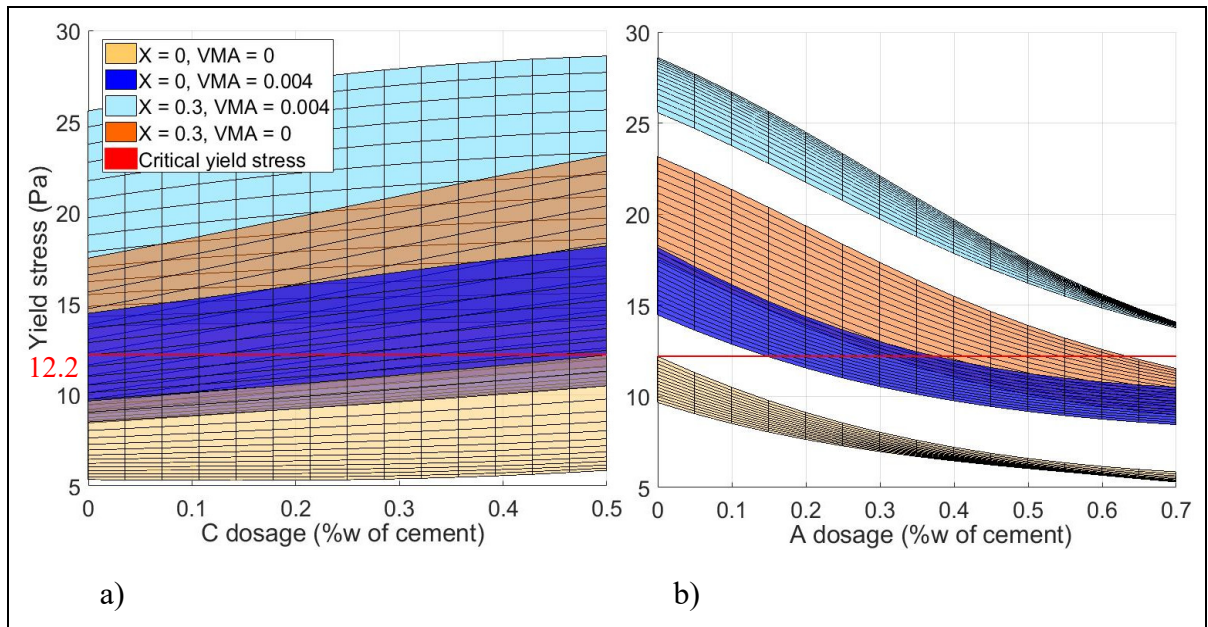


Figure 2.15 Surface responses of yield stress when varying C and A for given values of X and VMA; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan

Finally, setting X and C while varying VMA and A leads to the same representation as in the previous composition. The increase in the yield stress with the VMA was greater than for the C (Figure 2.16.a). Every surface overlapped on the following one. This means that the critical yield stress was reached no matter the mixture, if the concentrations of VMA and A were adjusted.

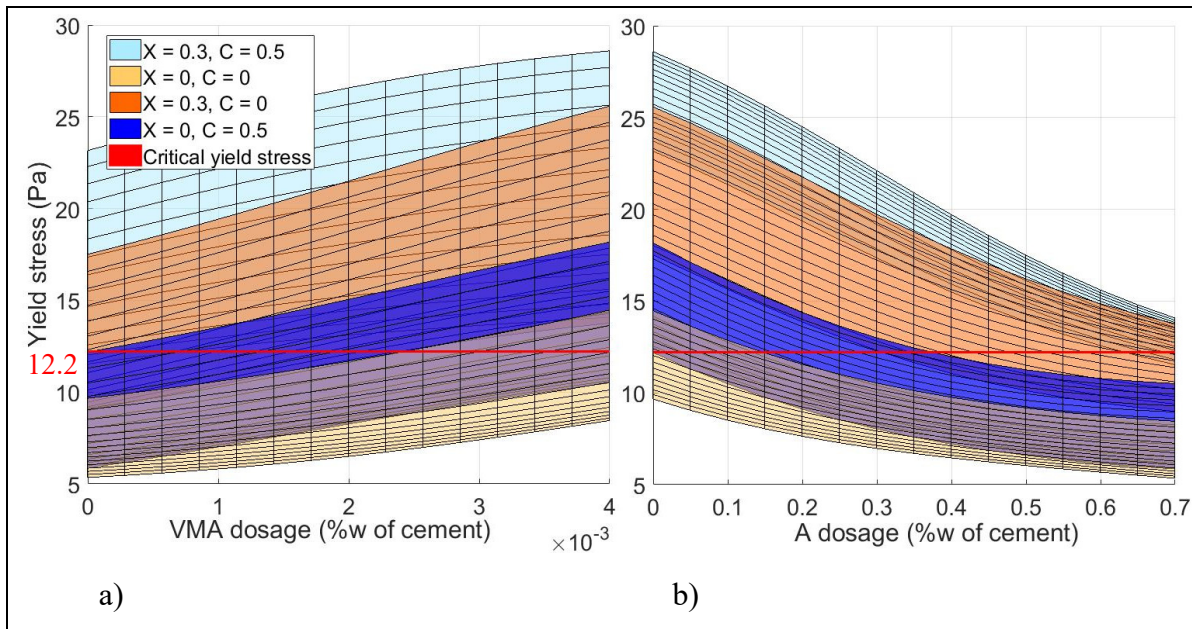


Figure 2.16 Surface responses of yield stress when varying VMA and A for given values of X and C; a) View from the XZ plan; b) View from the YZ plan

The study of the influence of each admixture on the yield stress allows drawing several conclusions. Firstly, the accelerator A has a water reducer effect, which drastically decreases the yield stress. In fact, a concentration of 0.70% without any other admixture leads consistently to a paste with a yield stress below the critical value. Nevertheless, accelerators are widely used in 3D printing in order to reach a compressive strength sufficient to face the weight of several layers of material (Buswell et al., 2018; Kazemian et al., 2017; Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012; Le, Austin, Lim, Buswell, Law, et al., 2012; Panda et al., 2018). That is why the incorporation of other admixtures, such as the X, the C or the VMA, is important. A comparison between these last three highlights the fact that the X is the most effective. The shapes of the surfaces (Figures 2.13.a, 2.16.a, and 2.15.a) show a greater slope for the increase of X, followed by VMA and, last, C; the same is true as well in Figure 2.17.a, where the yield stress seemed constant along the axis of the variations of C. However, the proportion of VMA was between 0 and 0.0040%, while the X varied between 0 and 0.30%. In view of the mass proportions of each admixtures, the VMA appeared more effective than the X. Moreover, the C is less effective than the X for increasing the yield stress, despite a higher percentage of addition. Hence, more X can substitute the incorporation of C. Finally, the X

seems to be a solution to counterbalance the water-reducing effect of A, because the mixtures containing neither or both of them almost give the same yield stress (Figure 2.17.f).

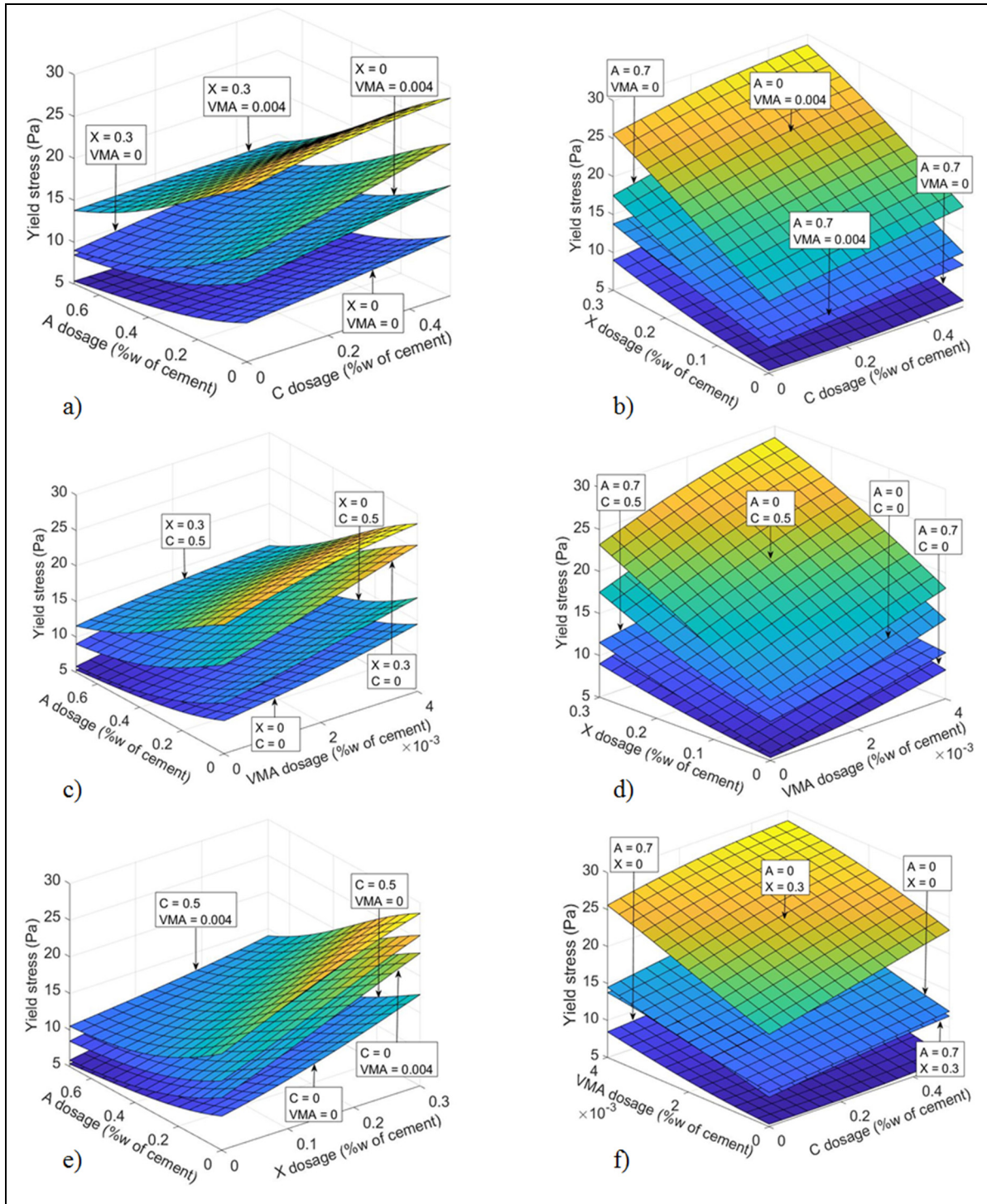


Figure 2.17 Yield stress as a function of: a) A and C with fixed X and VMA; b) X and C with fixed A and VMA; c) A and VMA with fixed X and C; d) X and VMA with fixed A and C; e) A and X with fixed C and VMA; f) VMA and C with fixed A and X



### 2.6.6 Mini-slump prediction with ANN

The same procedure was conducted with the mini-slump results. The average NRMSE was 6.5% and the average coefficient of determination  $R^2$  was 0.938. The NRMSE and  $R^2$  for all the networks are listed in Table-A I-6. For the rest of the study one of the networks will be used, the network 13 is chosen. The mini-slump observed and calculated with the network 13 is shown in Figure 2.18.a. The linear regression between the observed values and the predicted ones are computed in Figure 2.18.b. The network was suitable to describe the mini-slump.

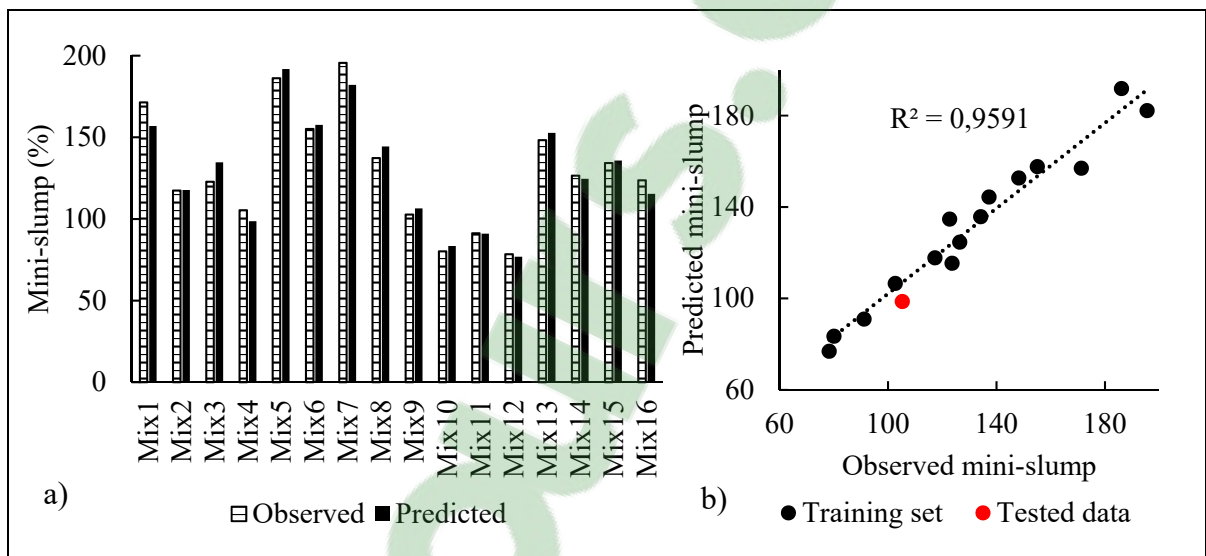


Figure 2.18 a) Histogram of observed mini-slump and obtained via the 13th network; b) Network predicted versus observed mini-slump for mixes 1 to 16

To observe the evolution of the mini-slump as a function of the different admixtures, six three-dimensional analyses were conducted. Graphics are shown in Figure 2.19. The outcome of this study is in agreement with the previous result on the correlation between yield stress and mini-slump: an increase in yield stress corresponds to a decrease in mini-slump. Consequently, the admixtures X, VMA and C tend to decrease the mini-slump. X has a greater influence than does VMA and C on the decrease. The incorporation of A leads to higher mini-slump values. There is almost no difference between a mix with 0.70% of A and 0.30% of X and a mix with no A and X (Figure 2.19.f).

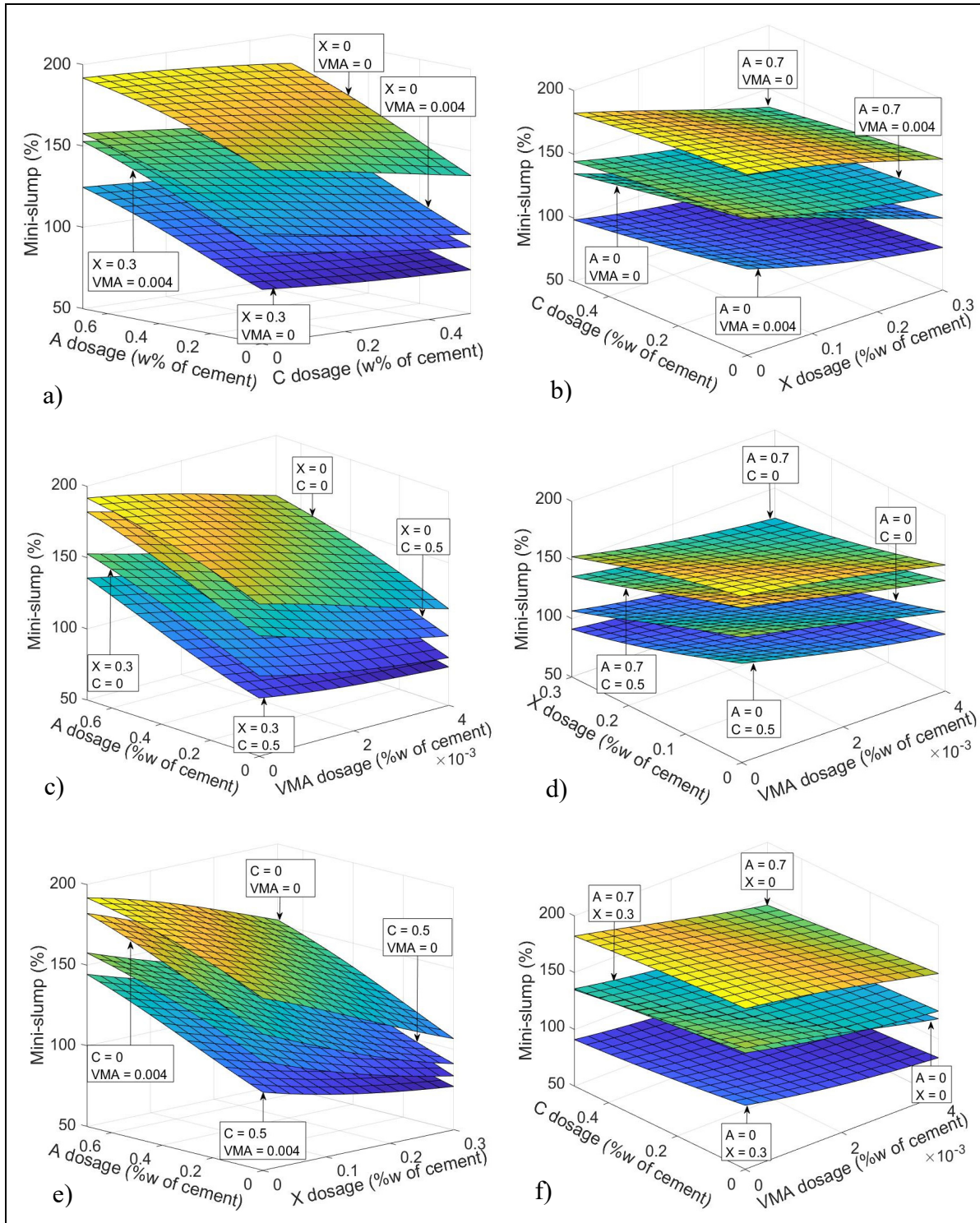


Figure 2.19 Mini-slump as a function of a) A and C with fixed X and VMA; b) X and C with fixed A and VMA; c) A and VMA with fixed X and C; d) X and VMA with fixed A and C; e) A and X with fixed C and VMA; f) VMA and C with fixed A and X

### 2.6.7 Simulation of new mixes and correlation between the neural networks

In order to verify the robustness of our neural network, 256 new mixes were generated with values between the bounds of admixtures. Then, those 256 new mixes were entered into both the mini-slump and the yield stress networks. The results of the mini-slump network were calculated as yield stress values with Equation (2.8). Figure-A I-6 demonstrates the simulation procedure. Finally, a linear regression was performed to confirm the effectiveness of the ANN, as shown in Figure 2.20. The  $R^2$  value is 0.9857, and the simulation confirms the effectiveness of the ANNs.

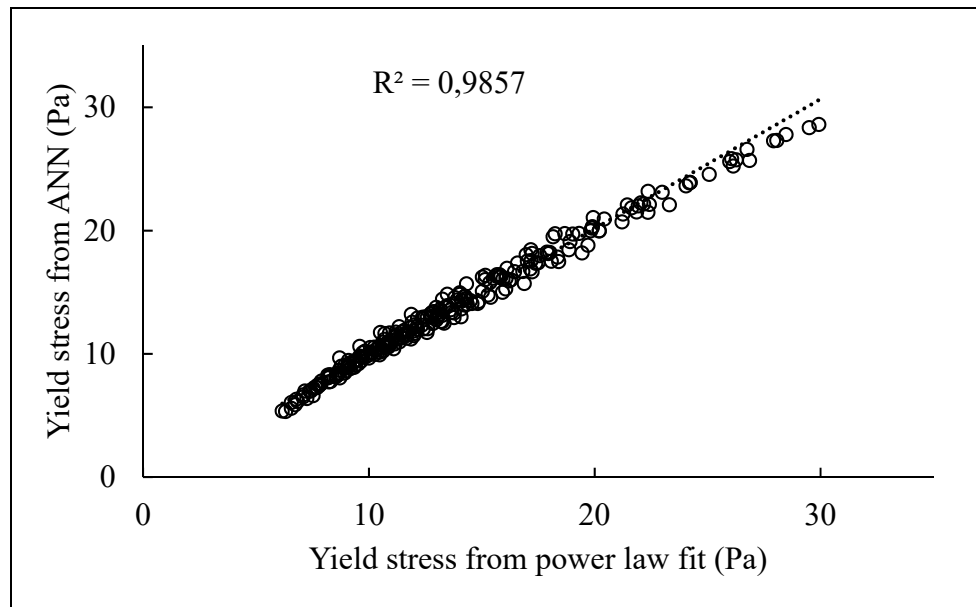


Figure 2.20 Correlation between yield stress from ANN (based on rheometer measurements) and from Power law fit with mini-slump

## 2.7 Summary and conclusions

In this paper, several cement pastes containing superplasticizer, accelerator, viscosity modifying agent, nanoclays and CSH seeds were studied. The mini-slump test, considered easy to implement, was conducted on each paste. A rheometer was also used to identify the rheological properties of the pastes. The mini-slump correlated well with the yield stress  $\tau_0$

using a Power law. Conversely, the viscosity and the SRE had no significant correlation with the yield stress.

The role of each admixture in the behavior of the paste was investigated. The mini-slump and the yield stress results were in agreement for every type of admixture. Furthermore, their influence on the yield stress was highlighted, showing that X, VMA and C tend to increase  $\tau_0$ , while A tends to decrease it. Another type of accelerator can be tested at a later stage.

The critical yield stress was identified with a 32 mm high layer of printed material. The criterion on the yield stress to ensure printability implies that if it is required to print a thicker layer, the critical yield stress must be higher. The criterion was defined for mortar and adapted for cement paste.

An artificial neural network was successfully trained to be able to predict the yield stress as a function of the percentage in weight of cement of each admixture. Once represented, the surface responses provided information about the global influence of each admixture. Moreover, by drawing the surface corresponding to the critical yield stress in red, the specific critical percentage was identified, when comparing the views from the XZ and YZ plans. The same work was conducted for the mini-slump.

Finally, the simulation of 256 other random mixes allowed obtaining 256 yield stress and 256 mini-slump values with ANNs. The 256 mini-slump values are transformed into other yield stress values by the Power law relating yield stress and mini-slump. A linear regression between the yield stresses from the ANN and from the Power law confirms the robustness of the neural networks. Consequently, artificial neural networks can predict the fresh properties of cementitious materials according to different admixtures.

Future related work should involve a time factor in the ANN to describe the evolution of the yield stress during printing. The result would be the prediction of the cementitious material printability over time.



## **2.8 Acknowledgment**

The Fonds de recherche du Quebec – Nature et Technologie (FRQNT), New university researcher start-up program supported this study.



## CONCLUSION

Cette étude montre l'utilisation d'une méthode expérimentale simple telle que le test du mini-cône pour décrire convenablement le seuil d'écoulement dynamique de la pâte de ciment. Dans la littérature les formules proposées pour lier l'étalement lors de ce test et le seuil d'écoulement dynamique sont issues de formulations pour des bétons autoplacants, une différence est observée entre le modèle proposé dans cette étude et la littérature lorsque le seuil d'écoulement de la pâte de ciment est inférieur à 10 Pa. Il est important de noter que l'étude du seuil d'écoulement dynamique est choisie afin de suivre le rapport du NIST qui se veut porteur d'un standard dans l'étude de la rhéologie des matériaux cimentaires. De plus, le seuil d'écoulement dynamique est plus représentatif de l'impression 3D et de la fabrication additive, parce que le mortier est en mouvement durant l'extrusion.

La capacité de la microstructure à se reconstruire après avoir été cisailée est étudiée. Deux mélanges contenant l'agent modificateur de viscosité se démarquent quand il est question de la reconstruction de la microstructure. Cet adjuvant a en effet la capacité de figer les particules en suspension dans la pâte de ciment lorsqu'aucune contrainte n'est appliquée, mais lorsque le mélange subit à nouveau un cisaillement la microstructure se brise derechef. Néanmoins les mesures n'ont été effectuées qu'après 5 minutes de repos. Au sujet de la viscosité les résultats entre les mélanges sont sensiblement les mêmes, ceci peut s'expliquer par le fait que les nano argiles, l'agent modificateur de viscosité et les cristaux de CSH sont censés augmenter la viscosité. Néanmoins cette propriété de ces adjuvants a été surtout identifiée pour les bétons autoplacants et non pour des pâtes de ciment visant à être utilisés dans le cadre de l'impression 3D.

Il est clair que l'utilisation d'adjuvants a un rôle de premier plan dans la formulation des matériaux pour l'impression 3D. Ceux-ci doivent être contrôlés efficacement afin d'obtenir les propriétés rhéologiques appropriées à ce type de fabrication. Il est montré que les cristaux de CSH ont un grand potentiel pour améliorer le seuil d'écoulement dès le jeune âge. L'effet des cristaux de CSH sur le gel de la pâte de ciment apporte un effet thixotropique, observé par les

mesures rhéologiques. Dans cette étude, lorsque les cristaux de CSH sont couplés à l'accélérateur on obtient des mélanges à la fois fluides et ayant un seuil d'écoulement répondant au critère d'impression, ceci est dû à l'important effet réducteur d'eau de l'accélérateur. On peut supposer qu'une telle association d'adjuvants va entraîner une augmentation du seuil d'écoulement rapide.

L'utilisation de réseaux de neurones artificiels s'avère être un outil puissant pour la prédiction des propriétés à l'état frais de la pâte de ciment. Dans cette étude l'entraînement et la validation croisée par la méthode « leave-one-out cross validation » permettent de s'assurer que le réseau est bien entraîné. Avec une base de données plus importante et en prenant en compte sa formulation complète, il serait envisageable de prédire plus de caractéristiques d'un mélange et tout en s'assurant une précision optimale. Grâce aux surfaces de réponses issues des réseaux de neurones et au critère d'imprimabilité, il devient possible d'émettre des critères sur les proportions d'adjuvants valides pour la formulation d'un mélange adapté à la fabrication additive.

Sur les mortiers, le test d'affaissement est plus simple à réaliser que le test d'étalement ou de stabilité, c'est d'ailleurs pourquoi le principe est utilisé sur les chantiers. De plus il semble décrire plutôt convenablement ces deux autres tests tout en témoignant correctement du seuil d'écoulement du matériau. Ce test permet donc d'obtenir de l'information rapidement sur les propriétés du mortier à l'état frais afin d'être en mesure de statuer sur son comportement avant de commencer à l'utiliser.

## RECOMMANDATIONS

La recherche en terme d'impression 3D pour la construction a encore de nombreux aspects à explorer. Il est nécessaire d'élaborer et de consolider d'autres critères permettant d'estimer si un mélange sera imprimable ou non. Des normes en matière de fabrication additive seraient donc bienvenues. De plus, une fois ces critères posés l'apprentissage automatique se présente comme un outil de choix dans le milieu de la construction. Il est envisageable qu'avec une grande base de données on puisse entraîner des réseaux de neurones de façon assez précise pour conclure sur l'imprimabilité d'un matériau uniquement avec sa formulation. Pour cela des critères d'imprimabilité concernant par exemple la vitesse d'impression ou la cohésion des couches doivent être mis en place. En effet le seuil d'écoulement doit être suffisant lorsque le mélange est extrudé, mais il doit aussi croître assez rapidement pour que les couches successives soient également soutenues.

L'effet des cristaux de CSH sur de la pâte de ciment mérite d'être étudié plus en détail pour comprendre et différencier l'effet sur l'hydratation et l'effet sur la thixotropie.

En ce qui concerne le système d'impression il est important de prendre un compte l'ensemble du cheminement de la pâte. Une incorporation différée de certains adjuvants peut être une solution pour éviter des blocages dans les tuyaux, mais accélérer de façon très importante la prise en sortie de buse comme pour le procédé de béton projeté.

**Clicours.COM**

## ANNEXE I

### SUPPLEMENTARY ELECTRONIC MATERIALS

#### Artificial neural network for the prediction of the fresh properties of cementitious materials

Table-A I-1 Admixtures

Admixture	Residue by oven drying (%w/w)	Density
SP	25.8	1.050
A	47.2	1.350
X	30.1	1.120
VMA	1.04	1.002
C	N/A	1.000

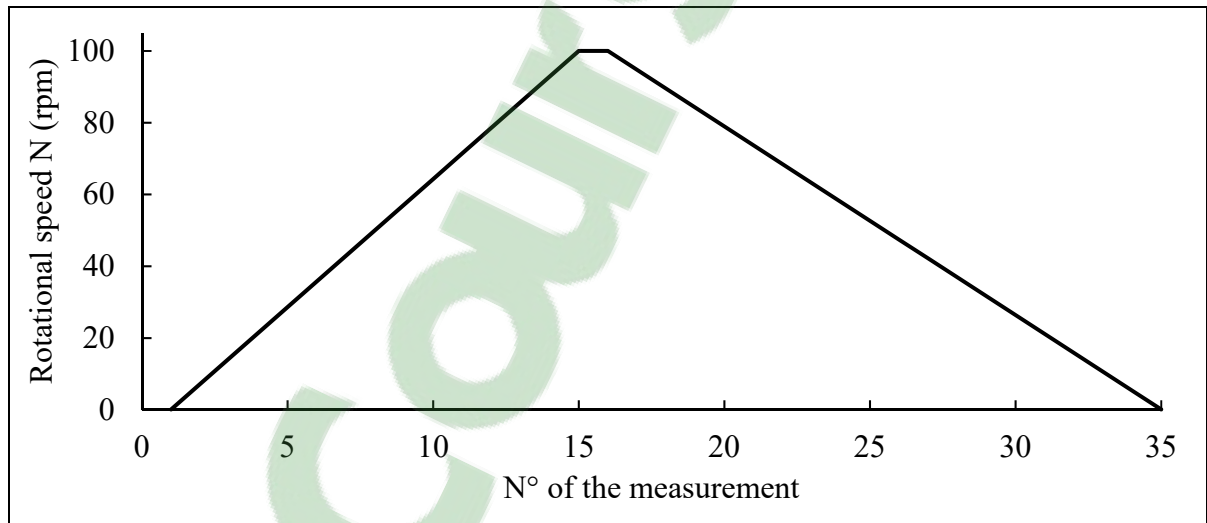


Figure-A I-1 Procedure of rheological measurements

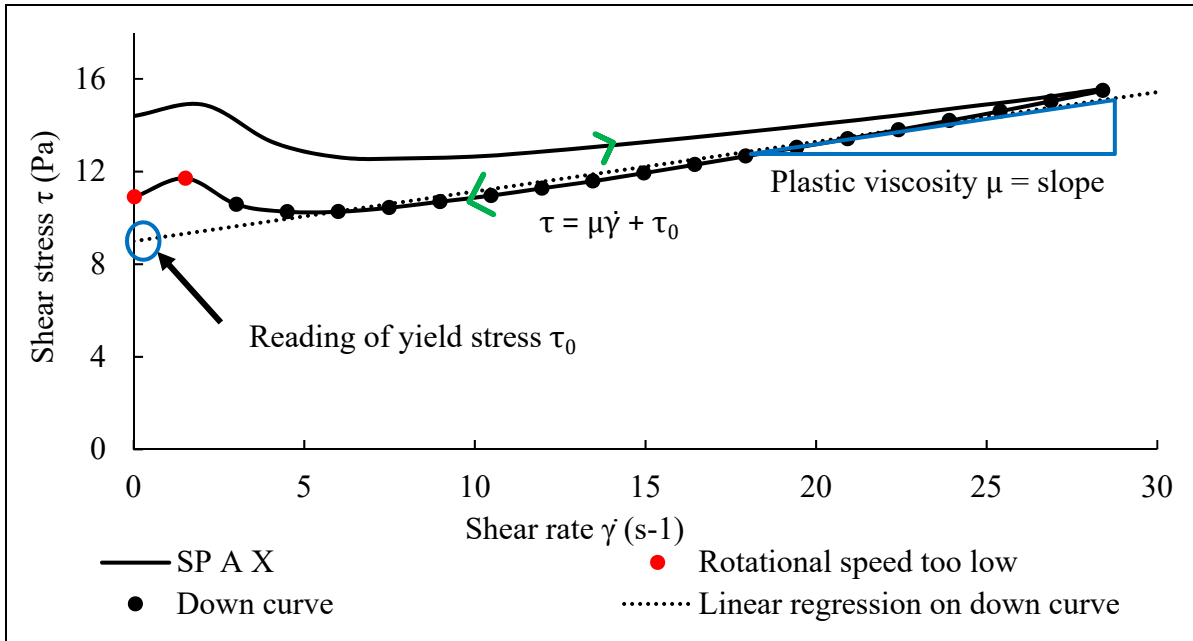


Figure-A I-2 Example of the reading of yield stress and viscosity on the flow curve of mix 13



Table-A I-2 Mix design of mortars

N° of the mix	Materials (kg/m <sup>3</sup> )				Admixtures (%w/w)			
	Gub-8SF	Sand	Water	SP	X	A	C	VMA
1	753	1355	254	0.26	-	-	-	-
2	753	1355	251	0.26	-	-	-	0.004
3	753	1355	254	0.26	-	-	0.5	-
4	753	1355	251	0.26	-	-	0.5	0.004
5	753	1355	248	0.26	-	0.7	-	-
6	753	1355	245	0.26	-	0.7	-	0.004
7	753	1355	248	0.26	-	0.7	0.5	-
8	753	1355	245	0.26	-	0.7	0.5	0.004
9	753	1355	249	0.26	0.3	-	-	-
10	753	1355	246	0.26	0.3	-	-	0.004
11	753	1355	249	0.26	0.3	-	0.5	-
12	753	1355	246	0.26	0.3	-	0.5	0.004
13	753	1355	243	0.26	0.3	0.7	-	-
14	753	1355	240	0.26	0.3	0.7	-	0.004
15	753	1355	243	0.26	0.3	0.7	0.5	-
16	753	1355	240	0.26	0.3	0.7	0.5	0.004

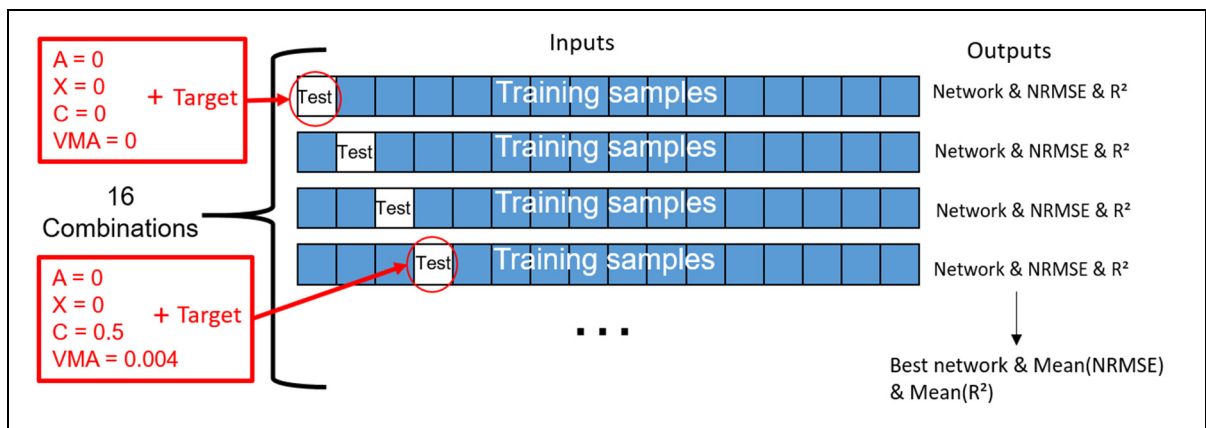


Figure-A I-3 Leave-one-out cross-validation method

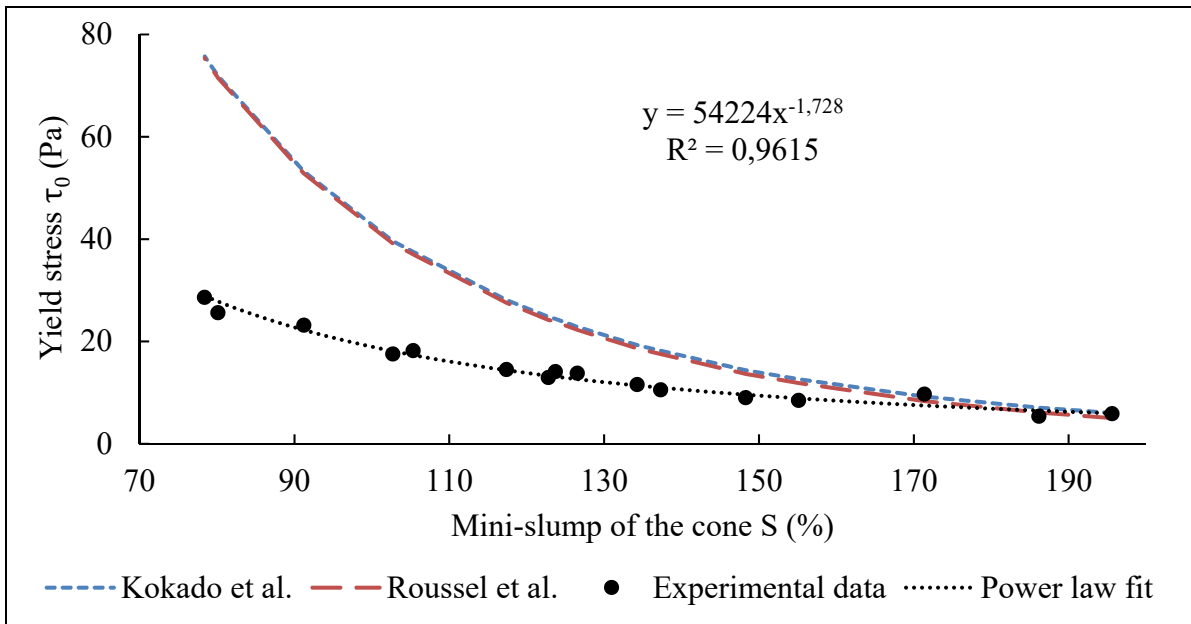


Figure-A I-4 Yield stress of the paste in function of the mini-slump test for Roussel et al. and Kokado et al. models alongside experimental data

Table-A I-2 Parameters and R<sup>2</sup> for each model fit to the flow curve for mix 1 of mortar

Model	R <sup>2</sup>	τ <sub>0</sub> (Pa)	k	n
Power law	0.928	-	1170	0.15
Bingham	0.779	1001	-	-
Herschel-Bulkley	0.967	565	548	0.31

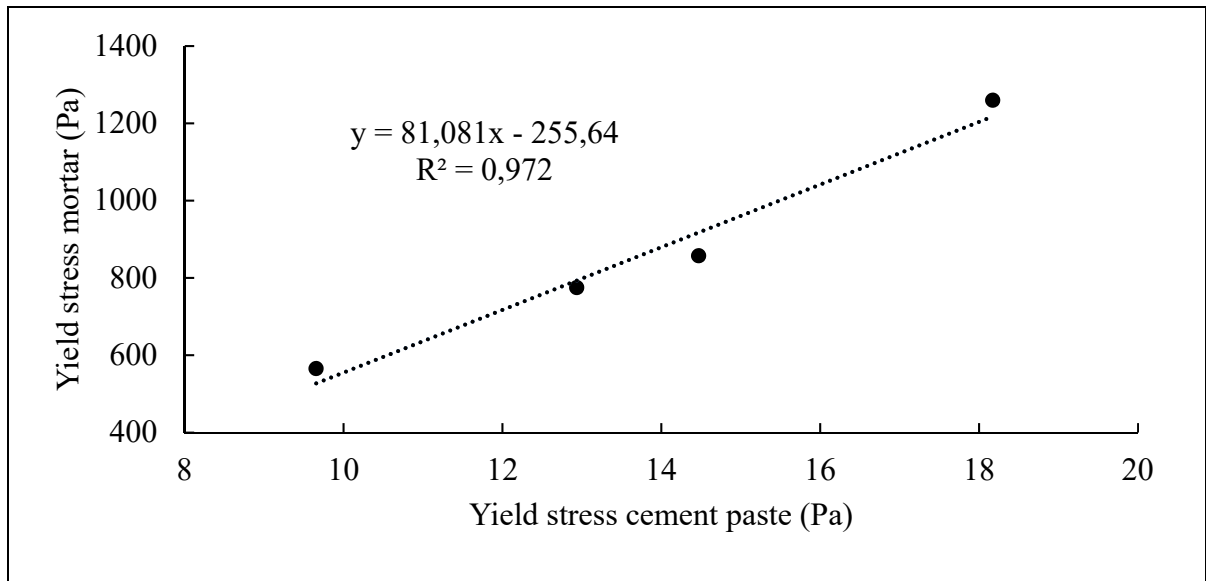


Figure-A I-5 Mortar yield stress versus cement paste yield stress for mixes 1 to 4

Table-A I-3 Calculated yield stress for mortar and measured yield stress for cement

N° of the mix	$\tau_{0,mortar}$ (Pa)	$\tau_{0,cement}$ (Pa)
Mix1	565.1	9.7
Mix2	857.1	14.5
Mix3	774.7	12.9
Mix4	1259.4	18.2
Mix5	178.7	5.4
Mix6	429.4	8.4
Mix7	218.6	5.8
Mix8	596.6	10.5
Mix9	1163.9	17.5
Mix10	1818.2	25.6
Mix11	1622.3	23.2
Mix12	2063.3	28.6
Mix13	473.5	9.0
Mix14	860.3	13.8
Mix15	679.7	11.5
Mix16	884.8	14.1

Table-A I-4 Results for mortar and cement pastes

N° of the mix	Admixtures	Viscosity (Pa.s)	Yield stress (Pa)	Mini-slump (%)	Slump (mm)	Flow (%)	Deformation (mm)
Mix1	SP	0.246	9.7	171	37.6	106	10.8
Mix2	SP VMA	0.181	14.5	137	36.6	96	8.7
Mix3	SP C	0.268	12.9	123	31.6	97	8.6
Mix4	SP VMA C	0.205	18.2	105	20.2	85	6.7
Mix5	SP A	0.187	5.4	186	70.0	115.5	13.0
Mix6	SP A VMA	0.212	8.4	155	48.0	110	12.5
Mix7	SP A C	0.258	5.8	196	50.0	107	12.0
Mix8	SP A VMA C	0.209	10.5	137	35.8	97	9.2
Mix9	SP X	0.215	17.5	103	24.6	95	7.2
Mix10	SP X VMA	0.228	25.6	80	27.8	92.5	8.0
Mix11	SP X C	0.228	23.2	91	21.6	92	6.7
Mix12	SP X VMA C	0.221	28.6	78	25.0	84.5	6.7
Mix13	SP A X	0.215	9.0	148	30.2	95.5	5.5
Mix14	SP A X VMA	0.198	13.8	127	27.6	92	6.7
Mix15	SP A X C	0.215	11.5	134	23.8	95.3	5.3
Mix16	SP A X VMA C	0.192	14.1	124	13.0	75.5	4.3

Table-A I-5 NRMSE and yield stress for each trained yield stress network

Yield stress	NRMSE	R <sup>2</sup>
Network 1	0.091	0.965
Network 2	0.024	0.997
Network 3	0.027	0.997
Network 4	0.055	0.987
Network 5	0.043	0.994
Network 6	0.017	0.999
Network 7	0.033	0.996
Network 8	0.041	0.993
Network 9	0.034	0.995
Network 10	0.039	0.994
Network 11	0.026	0.997
Network 12	0.041	0.993
Network 13	0.057	0.987
Network 14	0.013	0.999
Network 15	0.014	0.999
Network 16	0.032	0.996
Average	0.037	0.993

Table-A I-6 NRMSE and yield stress for each trained mini-slump network

Mini-slump	NRMSE	R <sup>2</sup>
Network 1	0.078	0.919
Network 2	0.058	0.952
Network 3	0.064	0.941
Network 4	0.055	0.957
Network 5	0.063	0.944
Network 6	0.058	0.952
Network 7	0.056	0.956
Network 8	0.066	0.937
Network 9	0.059	0.950
Network 10	0.113	0.826
Network 11	0.067	0.936
Network 12	0.059	0.958
Network 13	0.054	0.958
Network 14	0.064	0.943
Network 15	0.058	0.953
Network 16	0.072	0.929
Average	0.065	0.938

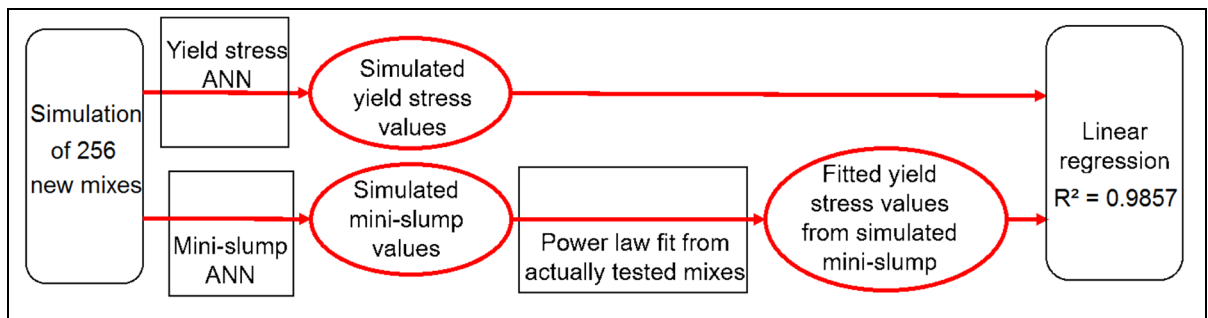


Figure-A I-6 Diagram of the simulation procedure



## ANNEXE II

### ARTICLE DE CONFÉRENCE: THE EFFECT OF EMERGING ADMIXTURES ON THE CORRELATION BETWEEN WORKABILITY TESTS ON MORTAR FOR 3D

Malo Charrier <sup>a</sup>, Claudiane Ouellet-Plamondon <sup>b</sup>

<sup>a, b</sup> Département de Génie de la construction, École de technologie supérieure,  
1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, Québec, Canada H3C 1K3

Article soumis pour publication, mars 2019

#### **Abstract:**

Additive manufacturing for cement-based materials is gaining interest these past few years. Printing concrete has the potential to remove the time allowed to casting and molding. Nevertheless, new issues specific to 3D printing emerge. For example, the preservation of the mechanical properties and the stability of the printed layers. The objective of this paper is to identify the characteristics needed for a printed mortar to fulfill its role and propose a mixture that fills the required characteristics. The mixtures tested are composed of various combinations of superplasticizer (SP), accelerator (A), nanoclay (C), strength-enhancing admixture (X) and viscosity-modifying admixture (VMA). Three tests are conducted to study the impact of several admixtures on the capacity of the mortar to keep its shape. The first one is the measure of the slump with an Abrams cone test at a smaller scale. The second one is the flow test of the ASTM C1437. The third one is a stability test designed to simulate the load of printed layers. To propose a value of stability of the mortar, the deformation of a fresh cylinder of 35 mm height and 60 mm diameter is recorded under a force of 100 N progressively applied. The correlation between the tests are calculated. Results indicate that conventional tests are not effective with emerging admixtures like the strength-enhancing admixture. Whereas good correlation are made between slump of mortar and its capacity to maintain its shape under a load, the shape stability test.

## INTRODUCTION

Being able to predict the comportment of a cementitious material in its fresh state is one of the main issues of 3D printing. While classic manufacturing of concrete structure requires formwork and seeks a concrete fluid enough to fill it, the 3D printing material has to be stiff to stay still during the process. Hence, in order to study the comportment of cementitious materials in their fresh state “slump test” or “flow test” are conducted. Those tests differ considering if the material is cement paste, mortar or concrete. The slump test for concrete is conducted with the Abrams cone (Wallevik, 2006), the procedure is described in the ASTM C143 (ASTM International, 2015b). The mini-slump test is used on cement paste and the mold can take various shapes depending on the study (Bouvet et al., 2010; Gao & Fourie, 2015; Roussel et al., 2005; Tan et al., 2017). The more common is a smaller version of the Abrams cone for concrete (Bouvet et al., 2010; Kantro, 1980; Yang et al., 2019), which keeps the same proportions, 3-2-1 respectively for the height, the bottom opening and the top opening. Most of the studies focus on the correlation between cement paste flow and concrete behavior (Roussel et al., 2005), with rheological measurement at large scale. However, rheometers are expensive devices and difficult to implement in situ. In this paper, we propose three tests, one for the flow, one for the slump and a last one is a specially designed test to get information about the behavior of the mortar in a 3D printing like situation. The results of each test are computed and regressions show that each test is linked to the other linearly. The best correlation is obtained between the stability test, which gives a deformation under a load, along with the slump test. Moreover, the presence of different admixture is studied. Finally, being able to describe other results thanks to the Abrams cone test could be an asset to quickly describe a mortar without having to conduct long or difficult experiments.

## 1 Materials and methods

### 1.1 Materials properties

A binary cement with silica fumes (GUb-8SF) is used in this study. Its specific gravity is 2.8. The sand is a local sand with a specific gravity of 1.65. The water used is normal tap water.



## 1.2 Admixtures

Several admixtures are tested. The solid content of the admixtures is determined according to ASTM C494 (ASTM International, 2017). Results are presented in Table-A II-1. A superplasticizer (SP) is added to increase the workability of each mixture. The accelerator (A) also increases the workability. The strength-enhancing admixture (X) is a CSH-seed admixture; it is known to improve cement hydration and enhances workability. Nanoclays (C) is used to increase the stability of the mix. For each mix the procedure of the addition of the admixtures is always the same: they are added to the water in the mixer.

Table-A II-1 Admixtures

Admixture	Residue by oven drying (%w/w)	Density
SP	25.8	1.050
A	47.2	1.350
X	30.1	1.120
VMA	1.04	1.002
C	N/A	1.000

## 1.3 Methodology

### 1.3.1 Small Abrams cone

A cone shaped as the Abrams cone used for concrete slump test is used and its dimensions are proportional to its bigger version. It is 150 mm high, the diameter of the bottom and the top opening are respectively 100 mm and 50 mm. The cone is filled with three layers of mortar 2 minutes after the end of the mixing procedure. Each layer is approximately one third of the volume of the mold and is tamped 25 times with a rod as recommended in the ASTM C143 for Slump of hydraulic-Cement Concrete (ASTM International, 2015b). The mortar is cut off to a plane surface flush with the top of the mold. The cone is removed slowly enough to avoid inertia issues ( $< 0.005 \text{ m.s}^{-1}$ ) (Gao & Fourie, 2015; Tan et al., 2017). The test is conducted on an acrylic glass plate as proposed by Tan et al. (2017) marked with a 2 x 2 cm<sup>2</sup> grid. The slump

is measured between the maximum height of the mold and five points on the surface of the cone, as illustrated on Figure-A II-1.

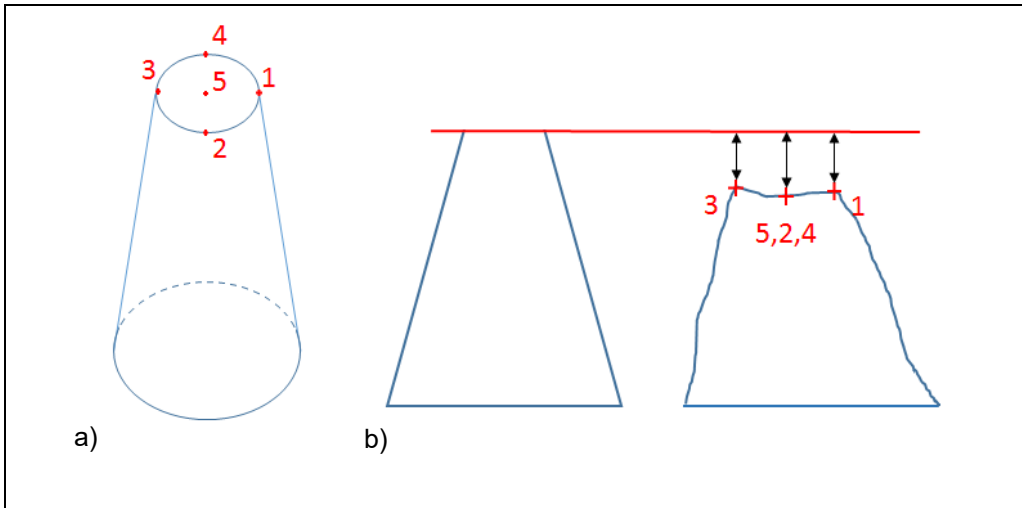


Figure-A II-1 a) Perspective view of the mold b) Slump test and measurement

### 1.3.2 Flow test ASTM C1437

Another test is described by the ASTM C1437 (ASTM International, 2015a) in order to get information about the consistency of hydraulic cement mortar. The mortar is unmolded on a special table, which is dropped 25 times for a period of 15 seconds. The flow of each mix is recorded with the caliper specify in the standard along four diameter scribed on the table. This test was conducted 1'40'' after the end of the mixing procedure.

### 1.3.3 Stability Test

The stability of the fresh mortar is determined using a method inspired by other studies (Kazemian et al., 2017; Perrot et al., 2016) that proved that this kind of procedure could simulate the stacking of several layers on each other. A 35 mm high and 60 mm diameter cylinder is molded and immediately unmolded. A plastic tape placed on the wall of the mold still maintained the cylinder until the beginning of the test. After removing the tape, a thin galvanized steel plate is softly put on the top of the cylinder in order to allocate the forthcoming

load on the surface. Then a photograph of the cylinder is taken and the height is computed with the picture processing software ImageJ, using a ruler placed on the photo to calibrate the scale (Figure-A II-2.a). The test is conducted controlling a hydraulic press squeezing the cylinder at a constant rate of 1 mm/min. The force is recorded with a 0 to 100 N load cell at a sampling rate of 5 Hz. The press is stopped at 95 N and another photograph of the cylinder is taken. Its height is computed following the same procedure as for the first picture (Figure-A II-2.b). This test is conducted 10 min after the end of the mixing procedure.

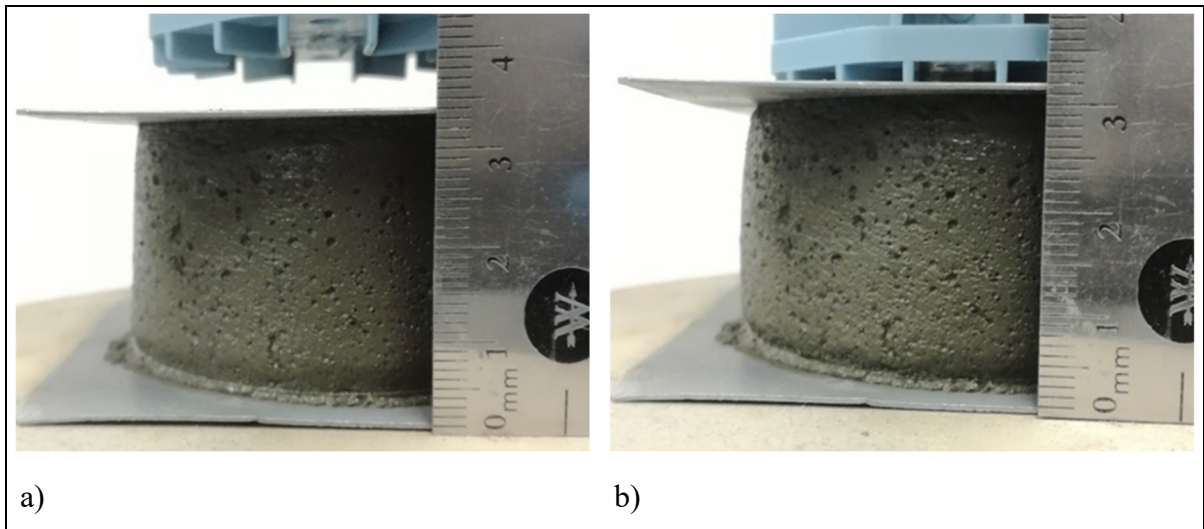


Figure-A II-2 Cylinder of mortar a) before conduction the stability test, b) after conducting the stability test

### 1.3.4 Mix design of mortars

For the confection of each mix of mortar, the water / cement ratio is kept at 0.345 and superplasticizer (SP) is added at 0.26% by weight of cement. For each mix the admixture residue by oven drying is determined and the corresponding amount of water present in it is subtracted to the total water added. Considering the fact that the final goal is to have a printable mortar, the sand/cement ratio is kept at 1.8 to optimize the amount of paste in the mix. The goal is to enhance its pumpability (Choi, Roussel, Kim, & Kim, 2013; Stefan Jacobsen, Haugan, Hammer, & Kalogiannidis, 2009; S. Jacobsen, Håvard Mork, Lee, & Haugan, 2008; Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012; Serrieru, Khodor, Schröfl, & Mechtcherine,

2018). A 2-level full-factorial design is created to allow each of the four admixtures to be tested in all configurations. This results in 24 different mixes. All the mixes are reported in Table-A II-2.

Table-A II-2 Mix design of mortars

N° of the mix	Materials (kg/m <sup>3</sup> )			Admixtures (%w/w)				
	Gub-8SF	Sand	Water	SP	X	A	C	VMA
1	753	1355	254	0.26	-	-	-	-
2	753	1355	251	0.26	-	-	-	0.004
3	753	1355	254	0.26	-	-	0.5	-
4	753	1355	251	0.26	-	-	0.5	0.004
5	753	1355	248	0.26	-	0.7	-	-
6	753	1355	245	0.26	-	0.7	-	0.004
7	753	1355	248	0.26	-	0.7	0.5	-
8	753	1355	245	0.26	-	0.7	0.5	0.004
9	753	1355	249	0.26	0.3	-	-	-
10	753	1355	246	0.26	0.3	-	-	0.004
11	753	1355	249	0.26	0.3	-	0.5	-
12	753	1355	246	0.26	0.3	-	0.5	0.004
13	753	1355	243	0.26	0.3	0.7	-	-
14	753	1355	240	0.26	0.3	0.7	-	0.004
15	753	1355	243	0.26	0.3	0.7	0.5	-
16	753	1355	240	0.26	0.3	0.7	0.5	0.004

### 1.3.5 Analysis of the results

The fact that a full-factorial design is used allows us to try to find correlation between the presence of some admixtures and the behavior of the mixes. Linear regressions are conducted to identify relationships between the admixtures and the results. The coefficient of

determination and the regression equation determined. In addition, the confidence intervals of the regression line itself are computed.

## **2 Results and discussion**

### **2.1 Abrams cone slump and ASTM C1437 flow**

#### **2.1.1 Raw results**

Once the cone was removed mixes were quite immediately static. Hence, the slump could be measured 10 minutes after the cone removal. The results of flow and slump are gathered in Table-A II-3.

Table-A II-3 Abrams cone slump and ASTM C1437 flow results for mortar

N° of the mix	Abrams cone	ASTM C1437
1	26	101
2	36.6	96
3	31.6	97
4	20.2	85
5	70	115.5
6	48	110
7	50	107
8	35.8	97
9	24.6	95
10	27.8	92.5
11	21.6	92
12	25	84.5
13	30.2	95.5
14	27.6	92
15	23.8	95.3
16	13	75.5

### 2.1.2 Correlation between slump and flow

In order to highlight the link between the flow and the slump of the mortar, a linear regression has been computed between the flow and the slump of 16 mixes (Figure-A II-3.a). The regression equation and coefficient of determination  $R^2$  are recorded in Table-A II-4. On the Figure-A II-3.b the same data are plotted specific to each admixture. The regression equation and the coefficient of determination are recorded too in Table-A II-4. First, we can observe that the mixes with the viscosity-modifying admixture (VMA) give a high correlation for those tests. Then mixes with the accelerator (A) and the nanoclay (C) still have a good correlation. This implies that those admixtures affect the flow and the slump of the mixes the same way. Therefore we can conclude that the presence of A, C or VMA allows to explain the flow of the

mortar thanks to its slump linearly. In the opposite the CSH-seed admixture (X) leads to a low correlation, as a result the flow cannot be explained linearly by the measure of the slump for mix-containing X. Equations can be drawn from these regressions. They are of the form of Equation (A II-1).

$$Flow = \alpha * Slump + \beta \tag{A II-1}$$

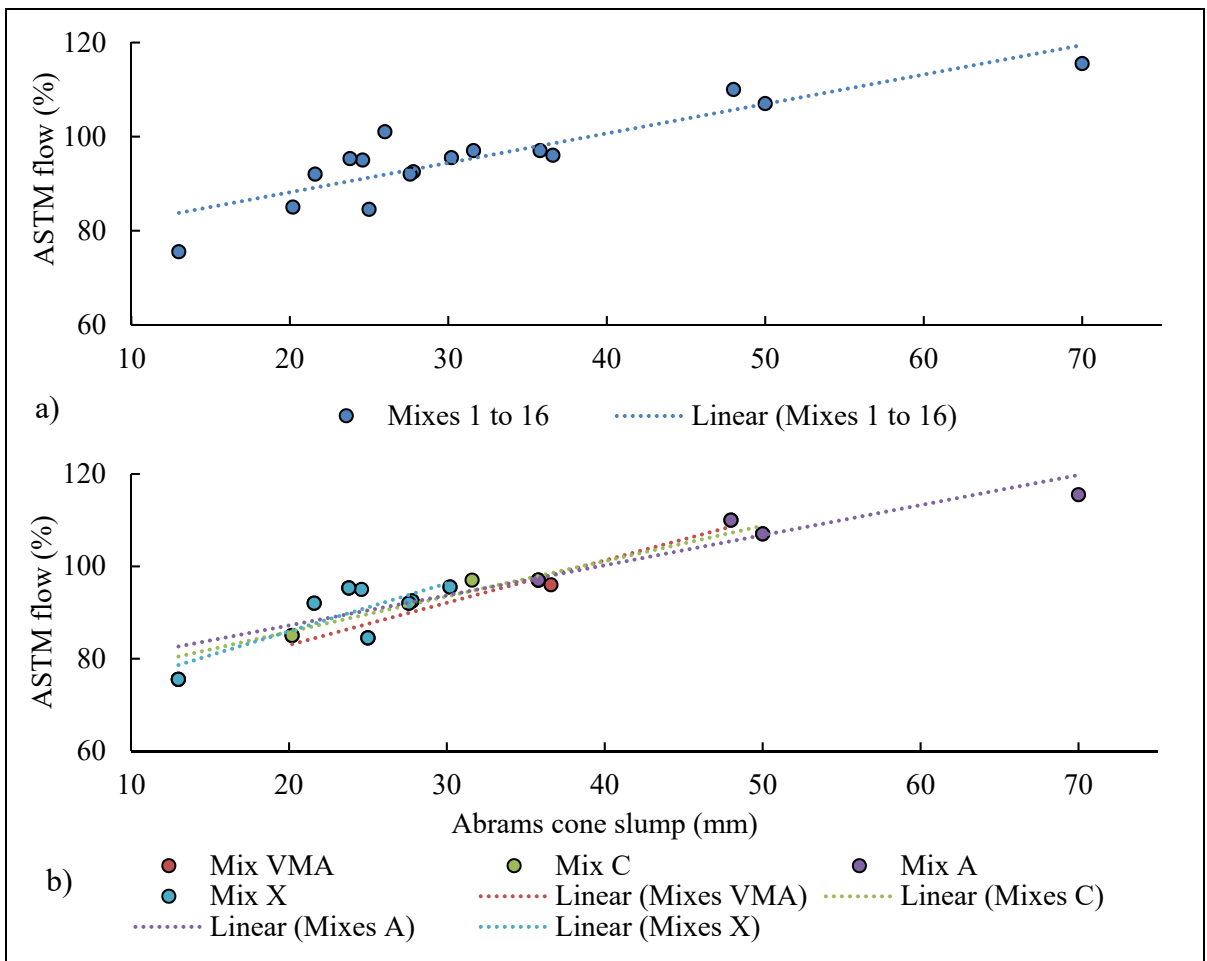


Figure-A II-3 ASTM C1437 flow versus Abrams cone slump for a) mixes 1 to 16 and b) each admixture independently

Table-A II-4 Equation and coefficient of determination for the different regressions between slump and flow

Mixes involved	Regression equation	R <sup>2</sup>
Mixes 1 to 16	Flow = 0.6257*Slump + 75.661	0.79
VMA	Flow = 0.9159*Slump + 64.643	0.94
C	Flow = 0.7655*Slump + 70.515	0.81
A	Flow = 0.6516*Slump + 74.17	0.89
X	Flow = 1.0403*Slump + 65.113	0.62

When making regression it is important to be aware of the limitations of the results. To this end, confidence intervals are determined. For the regression line, the value of the Flow is estimated for a known Slump at a level of confidence of 95%. Figure-A II-4 shows the confidence intervals for the regression line when all mixes are involved. We can see that some points are out of the intervals. Those points are mainly mixes with X (Figure-A II-4).

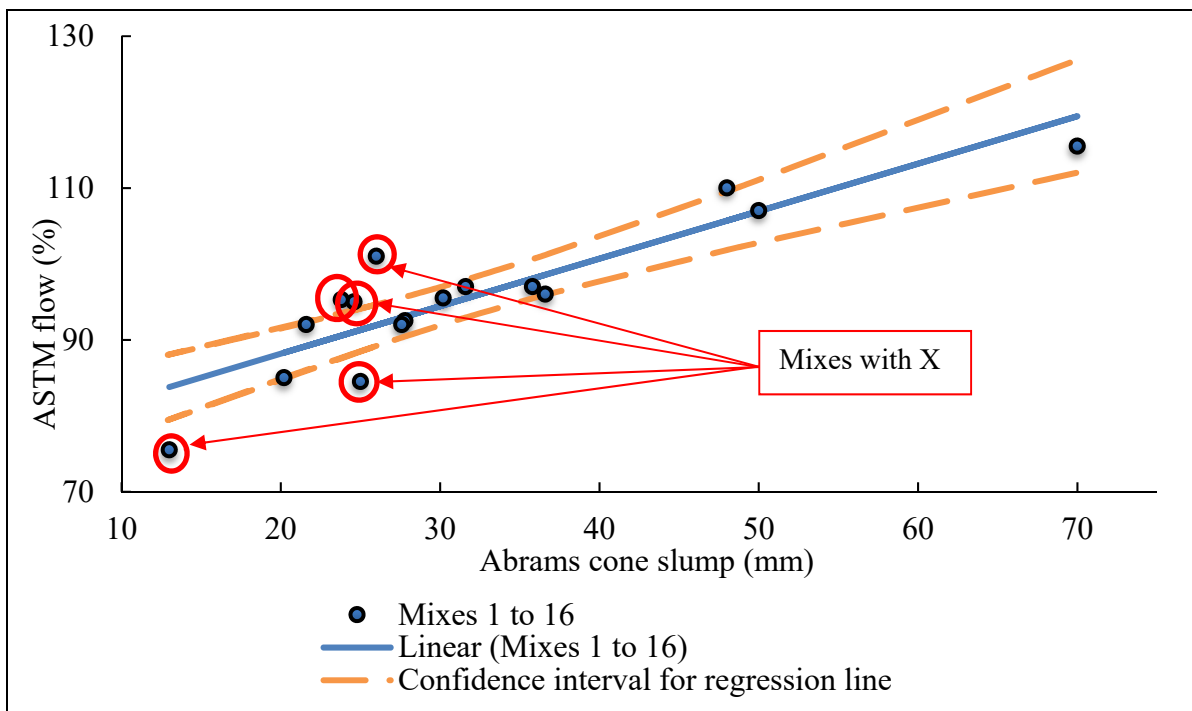


Figure-A II-4 Confidence intervals when all mixes are involved for the regression line concerning flow versus slump



## 2.2 Abrams cone slump and deformation with stability test

To investigate the link between slump and deformation a linear regression have been conducted. As the previous flow test, the stability test implies greater shear stress in the material compare to the slump test. For the first one the table is dropped 25 times and for the second one a load is apply on the mortar. Those stresses on the mortar could be the explanation of the nonlinearity when testing the mixes containing X. Here the coefficient of determination for those mixes is only 0.33 while those for VMA, C and A, mixes are greater than 0.85 (Table-A II-5). Once again, we can conclude that the CSH-seed admixture does not have the same impact on the mortar in function of the test.

Table-A II-5 Equation and coefficient of determination for the different regressions between deformation and slump

Mixes involved	Regression equation	R <sup>2</sup>
VMA	Slump = 4.3236*Deformation – 4.723	0.94
C	Slump = 4.5358*Deformation – 6.126	0.93
A	Slump = 4.6828*Deformation – 2.7722	0.86
X	Slump = 2.5504*Deformation + 8.1158	0.33
Mixes 1 to 16	Slump = 4.9598*Deformation – 7.6318	0.84

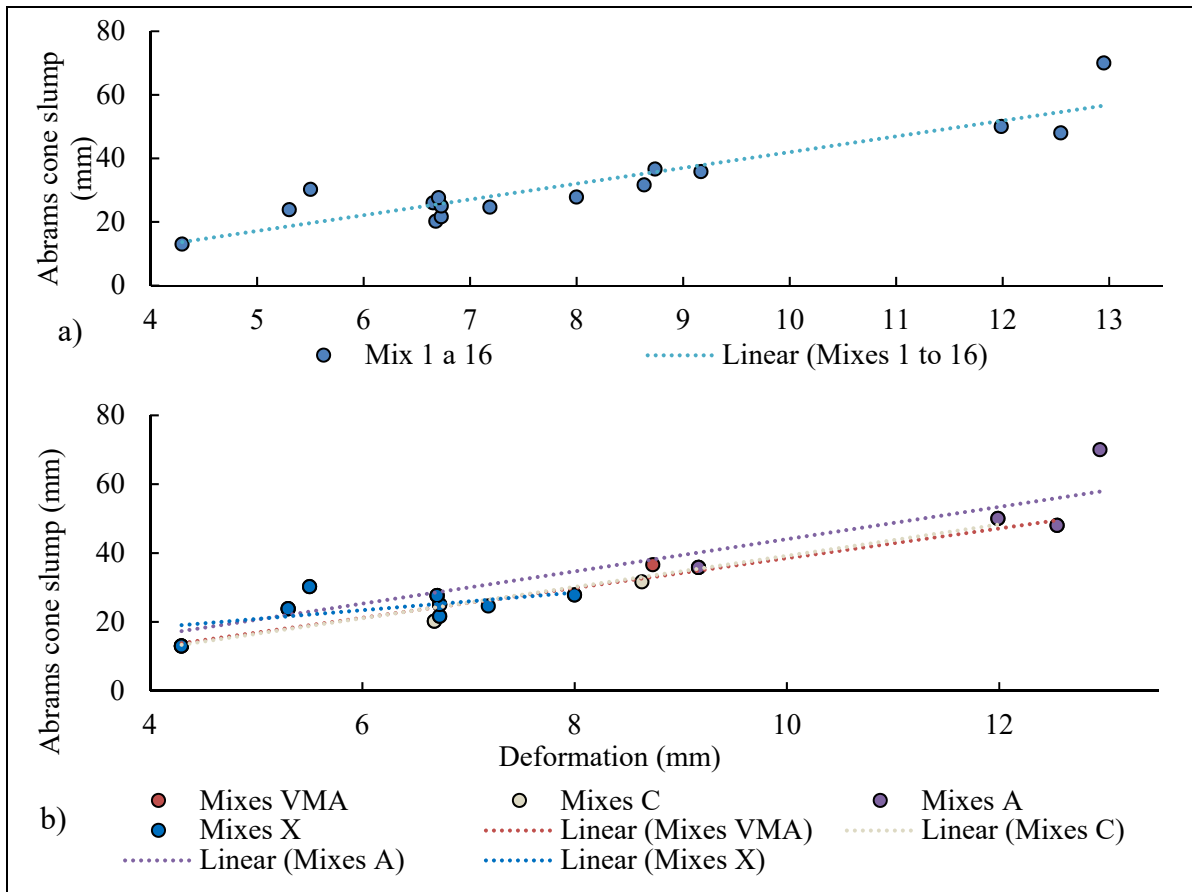


Figure-A II-5 Abrams cone slump versus deformation with stability test for a) mixes 1 to 16 and b) each admixture independently

The computation of the coefficients of determination and the regression equations in Table-A II-5 leads to the same conclusion about the CSH-seed admixture. The correlation between flow and deformation is the weaker for mix-containing X and the higher for mix-containing VMA. This is the same observation as for the previous results. Consequently, we can suppose that VMA admixture enhances linear correlation between those three tests while X admixture tends to make the mortar behavior unpredictable. Those results are supported by the study between flow and deformation not presented in this paper. A previous research about VMA in concrete proved that its presence increase the flow time and decrease the slump (Benaicha et al., 2015; Grabiec, 2013). This is relevant with the fact that when the slump is lower it is the same for the flow. This is explained by the action of fixing free water of the VMA admixture and its capacity to enhance cohesion.

For the confidence interval of the regression line (Figure-A II-6) we can observe that several points are out of the boundaries. Most of them are X mixes (Mixes 10, 11, 13 and 15). Slump and deformation are less related for those mixes. Once again, the presence of CSH-seed admixture seems to prevent from connecting results. The mixing procedure has to be modified in order to incorporate better this admixture.

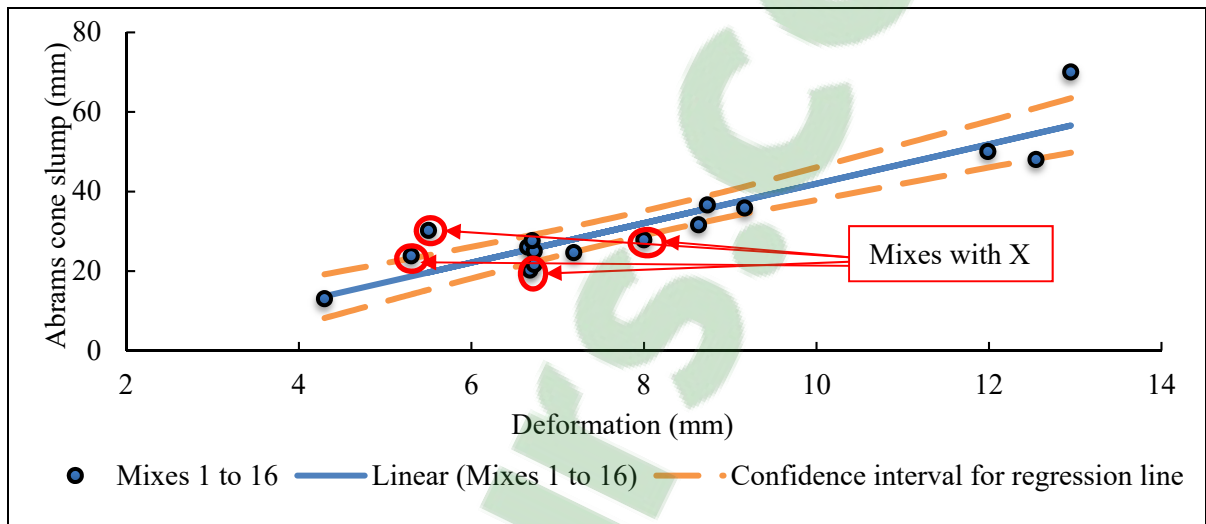


Figure-A II-6 Confidence intervals when all mixes are involved for the regression line concerning slump versus deformation

### 2.3 Requirements of mortar mixtures for 3D printing

While 3D printing process needs the mixture to be balanced between its physical characteristics like flow or slump here we have separately study several measurements. It should be noted that encountering one or two of required values for printing could not grant without fail the printability. Some values of flow of 119% or 118% lead respectively to a collapse of the printed structure or at least to a strong deformation while for a flow of 113% or 116% the deformation is considered acceptable (Kazemian et al., 2017). However, a mortar with a very high fluidity can still be printed. For Zhang et al. (2018) the optimal mix was the one permitting to print approximately 22 layers or 260 mm without collapsing. This lead to a mixture having a flow of 168% (Y. Zhang et al., 2018). Equivalent values of deformation for our cylinder (Table-A II-6) give us clues about the critical decrease. Hence, the value of 6.3 mm is taken to ensure

stability. Moreover, the equation linking the slump and the deformation leads to a second threshold value, which is 23.6%. Mixes are here considered critical when above the threshold values; this allows drawing a map of the acceptable mixes (Figure-A II-7). The mixes circled in black are the mixes which could be kept to further study on their printability. Finally the flow of our mixtures is always lower than the critical flow of 116% but a flow too low could lead to a mortar too stiff which is not desirable for printing (Kazemian et al., 2017; Le, Austin, Lim, Buswell, Gibb, et al., 2012). Therefore, we could also exclude the 16th mix.

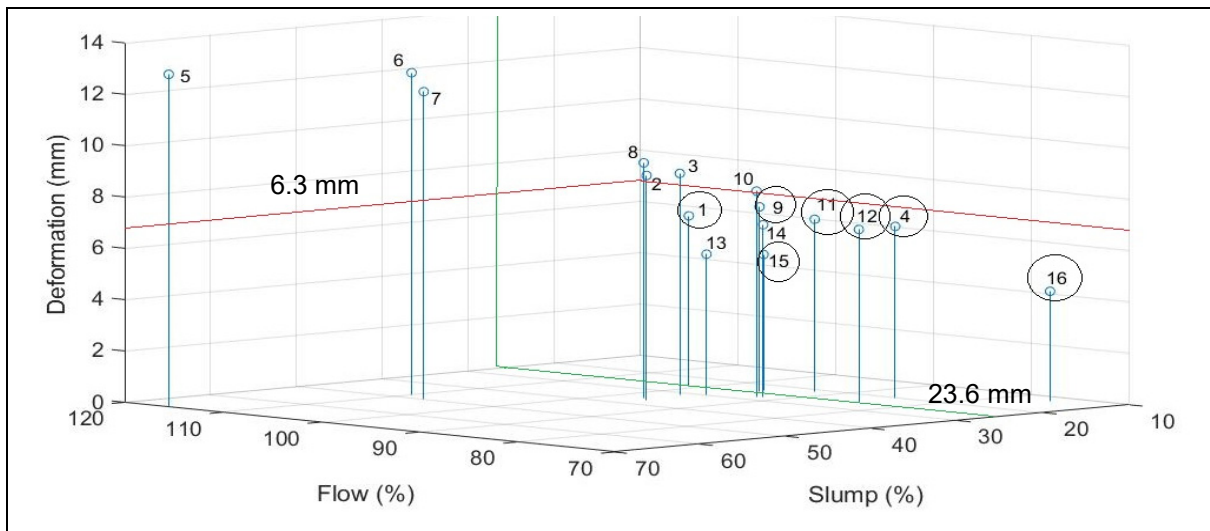


Figure-A II-7 Mixes from 1 to 16 considering their values of flow, slump and deformation (acceptable mixes are circled)

Table-A II-6 Values of flow and deformation from literature for printed mortars

Flow (%)	Kazemian 2017		Results		Zhang 2018	Decision
	Diminution of height of a printed layer (%)	Deformation in height of the 80 mm high cylinder (%)	Equivalent for a 35 mm high cylinder (mm)	Slump from regression (mm)	Height of the printed structure (mm)	
119	collapse	48	16.8	75.7	-	Rejected
116	6,7	18	6.3	23.6	-	Acceptable
118	11,4	39	13.6	59.8	-	Critical
113	6,3	16	5.6	20.1	-	Acceptable
200	-	-	-	-	72	Critical
180	-	-	-	-	156	Critical
172	-	-	-	-	180	Critical
200	-	-	-	-	163	Critical
168	-	-	-	-	260	Acceptable

### 3. Summary and conclusions

The relation between the ASTM flow and the deformation from the stability test is not presented here but was not as strong. The coefficient of determination was about 0.70.

The relations between different workability tests on mortar were investigated; a standardize flow test of the ASTM, a small-scale test of the well-known Abrams cone test usually used for concrete and a specially designed stability test aiming to simulate an issue of the 3D printing process. Four different admixtures were tested in a two-level full-factorial design. Linear regressions were computed to observe relationships between the results and draw conclusions.

When all mixes are involved, the slump of Abrams cone is well linearly related to the ASTM flow, but not as much as with the deformation from the stability test. Therefore, conducting

the Abrams cone test with mortar could give clues about the way the mixture should behave under the load of the stability test. Consequently, it should help understanding the way the mortar reacts in a 3D printing context supporting the load of several other mortar layers.

This study point out that the fact that the flow of the mortar being a test harder to implement in situ because of its need for specific installation (a flow table), the Abrams cone could give information about the capacity to flow of the mortar. In fact, the real scale Abrams cone is already widely used for testing concrete slump; the utilization of a smaller one for mortar should not be an issue. Moreover, several values of characteristics of different mixtures were highlighted in order to narrow the acceptable ones for printing.

Nevertheless, when regression is conducted on one admixture exclusively, results show that for each pair of tests highlighting X mixes, the coefficient of determination drops (Tables A II-4 and A II-5). This makes us notice that conventional tests with emerging admixture like the CSH-seed has a less predictable effect on workability. Moreover, the way the X is incorporated into the mix has to be changed; a later addition will be tried.

#### **4. Recommendations**

The competition effects between the admixtures have not been studied in this paper. As a result, some discrepancies might be elucidated with an adsorption study.

#### **5. References**

- ASTM International. (2015a). Norme ASTM C143/143M.  
Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C143+15a](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C143+15a)
- ASTM International. (2015b). Norme ASTM C1437.  
Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C1437+15](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C1437+15)
- ASTM International. (2017). Norme ASTM C494.  
Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C494+17#s00090](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C494+17#s00090)

- Benaïcha, M., Roguiez, X., Jalbaud, O., Burtschell, Y., & Alaoui, A. H. (2015). Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, *84*, 103-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.061>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815003086>
- Bouvet, A., Ghorbel, E., & Bennacer, R. (2010). The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. *Cement and Concrete Research*, *40*(10), 1517-1523. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.005>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610001298>
- Choi, M., Roussel, N., Kim, Y., & Kim, J. (2013). Lubrication layer properties during concrete pumping. *Cement and Concrete Research*, *45*, 69-78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.11.001>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612002566>
- Gao, J., & Fourie, A. (2015). Spread is better: An investigation of the mini-slump test. *Minerals Engineering*, *71*, 120-132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.11.001>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514003677>
- Grabiec, A. M. (2013). Influence of viscosity modifying agent on some rheological properties, segregation resistance and compressive strength of self-compacting concrete. *Journal of Civil Engineering & Management*, *19*(1), 1-8. doi: 10.3846/13923730.2012.737830. Repéré à <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=egs&AN=84923428&site=ehost-live>
- Jacobsen, S., Haugan, L., Hammer, T. A., & Kalogiannidis, E. (2009). Flow conditions of fresh mortar and concrete in different pipes. *Cement and Concrete Research*, *39*(11), 997-1006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.005>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001653>
- Jacobsen, S., Håvard Mork, J., Lee, S., & Haugan, L. (2008). *Pumping of concrete and mortar - State of the art*.
- Kantro, D. (1980). Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test.
- Kazemian, A., Yuan, X., Cochran, E., & Khoshnevis, B. (2017). Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*, *145*(Supplement C), 639-647. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817306657>

- Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Gibb, A. G. F., & Thorpe, T. (2012). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and Structures*, 45(8), 1221-1232. doi: 10.1617/s11527-012-9828-z.  
Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
- Perrot, A., Rangeard, D., & Pierre, A. (2016). Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*, 49(4), 1213-1220. doi: 10.1617/s11527-015-0571-0.  
Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>
- Roussel, N., Stefani, C., & Leroy, R. (2005). From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 817-822.  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.032>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003333>
- Secrieru, E., Khodor, J., Schröfl, C., & Mechtcherine, V. (2018). Formation of lubricating layer and flow type during pumping of cement-based materials. *Construction and Building Materials*, 178, 507-517. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.118>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818311851>
- Tan, Z., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2017). Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. *Materials and Structures*, 50(6), 235. doi: 10.1617/s11527-017-1103-x.  
Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1103-x>
- Wallevik, J. E. (2006). Relationship between the Bingham parameters and slump. *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1214-1221.  
doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.001>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000615>
- Yang, P., A O Nair, S., & Neithalath, N. (2019). Discrete Element Simulations of Rheological Response of Cementitious Binders as Applied to 3D Printing. Dans (pp. 102-112). doi: 10.1007/978-3-319-99519-9\_10
- Zhang, Y., Zhang, Y., Liu, G., Yang, Y., Wu, M., & Pang, B. (2018). Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink. *Construction and Building Materials*, 174, 263-271. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181830922X>



## LISTE DE RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Aïtcin, P. C. (2016). 19 - Accelerators. Dans *Science and Technology of Concrete Admixtures* (pp. 405-413). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00019-9>. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006931000199>
- Antony, J. (2014). 6 - Full Factorial Designs. Dans J. Antony (Éd.), *Design of Experiments for Engineers and Scientists (Second Edition)* (pp. 63-85). Oxford: Elsevier. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-099417-8.00006-7>. Repéré à <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780080994178000067>
- ASTM International. (2014). Norme ASTM C1738. Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C1738+19](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C1738+19)
- ASTM International. (2015a). Norme ASTM C1437. Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C1437+15](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C1437+15)
- ASTM International. (2015b). Norme ASTM C143/143M. Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C143+15a](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C143+15a)
- ASTM International. (2017). Norme ASTM C494. Repéré à [https://compass.astm.org/EDIT/html\\_annot.cgi?C494+17#s00090](https://compass.astm.org/EDIT/html_annot.cgi?C494+17#s00090)
- Banfill, P. (2006). Rheology of Fresh Cement and Concrete. *Rheology Reviews 2006*, 61-130. doi: 10.4324/9780203473290
- Benaïcha, M., Roguiez, X., Jalbaud, O., Burtschell, Y., & Alaoui, A. H. (2015). Influence of silica fume and viscosity modifying agent on the mechanical and rheological behavior of self compacting concrete. *Construction and Building Materials*, 84, 103-110. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2015.03.061>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061815003086>
- Bos, F., Wolfs, R., Ahmed, Z., & Salet, T. (2016). Additive manufacturing of concrete in construction: potentials and challenges of 3D concrete printing. *Virtual and Physical Prototyping*, 11(3), 209-225. doi: 10.1080/17452759.2016.1209867. Repéré à <https://doi.org/10.1080/17452759.2016.1209867>
- Bouvet, A., Ghorbel, E., & Bennacer, R. (2010). The mini-conical slump flow test: Analysis and numerical study. *Cement and Concrete Research*, 40(10), 1517-1523. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2010.06.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884610001298>

- Burden, F., & Winkler, D. (2009). *Bayesian Regularization of Neural Networks* (Vol. 458). doi: 10.1007/978-1-60327-101-1\_3
- Buswell, R. A., Leal de Silva, W. R., Jones, S. Z., & Dirrenberger, J. (2018). 3D printing using concrete extrusion: A roadmap for research. *Cement and Concrete Research*, 112, 37-49. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.006>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617311924>
- Cesaretti, G., Dini, E., De Kestelier, X., Colla, V., & Pambaguian, L. (2014). Building components for an outpost on the Lunar soil by means of a novel 3D printing technology. *Acta Astronautica*, 93, 430-450. doi: <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2013.07.034>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0094576513002889>
- Choi, M., Roussel, N., Kim, Y., & Kim, J. (2013). Lubrication layer properties during concrete pumping. *Cement and Concrete Research*, 45, 69-78. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.11.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612002566>
- Clayton, S., Grice, T. G., & Boger, D. V. (2003). Analysis of the slump test for on-site yield stress measurement of mineral suspensions. *International Journal of Mineral Processing*, 70(1), 3-21. doi: [https://doi.org/10.1016/S0301-7516\(02\)00148-5](https://doi.org/10.1016/S0301-7516(02)00148-5). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0301751602001485>
- De Schutter, G., Lesage, K., Mechtcherine, V., Nerella, V. N., Habert, G., & Agusti-Juan, I. (2018). Vision of 3D printing with concrete — Technical, economic and environmental potentials. *Cement and Concrete Research*, 112, 25-36. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.06.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461731219X>
- Ferraris, C. (1999). Measurement of the Rheological Properties of High Performance Concrete: State of the Art Report. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 104(5), 461-478. doi: 10.6028/jres.104.028. Repéré à <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4878862/>
- Ferraris, C., & DeLarrard, F. (1998). *Testing and Modelling of Fresh Concrete Rheology*. National Institute of Standard and Technology.
- Ferraris, C., & Martys, N. (2003). Relating Fresh Concrete Viscosity Measurements from Different Rheometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, 108(3), 229-234. doi: 10.6028/jres.108.021. Repéré à <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pmc/articles/PMC4844507/>
- Ferraris, C., Obla, K., & Hill, R. (2001). The influence of mineral admixtures on the rheology of cement paste and concrete. *Cement and Concrete Research*, 31(2), 245-255. doi:

[https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(00\)00454-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(00)00454-3). Repéré à  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884600004543>

Ferron, R., Gregori, A., Sun, Z., & Shah, S. (2007). *Rheological method to evaluate structural buildup in self-consolidating concrete cement pastes* (Vol. 104).

Feys, D., Cepuritis, R., Jacobsen, S., Lesage, K., Secrieru, E., & Yahia, A. (2017). Measuring rheological properties of cement paste: Most common techniques, procedures and challenges. *RILEM Tech. Lett*, 2, 129-135.

Fischer, P., Schatzmann, M., Bezzola, G.-R., & Minor, H. E. (2003). *The ball measuring system - A new method to determine debris-flow rheology?* (Vol. 1).

Gao, J., & Fourie, A. (2015). Spread is better: An investigation of the mini-slump test. *Minerals Engineering*, 71, 120-132. doi: <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2014.11.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0892687514003677>

Gosselin, C., Duballet, R., Roux, P., Gaudillière, N., Dirrenberger, J., & Morel, P. (2016). Large-scale 3D printing of ultra-high performance concrete – a new processing route for architects and builders. *Materials & Design*, 100, 102-109. doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.097>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0264127516303811>

Grabiec, A. M. (2013). Influence of viscosity modifying agent on some rheological properties, segregation resistance and compressive strength of self-compacting concrete. *Journal of Civil Engineering & Management*, 19(1), 1-8. doi: 10.3846/13923730.2012.737830. Repéré à <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&db=egs&AN=84923428&site=ehost-live>

He, Y., Zhang, X., & Hooton, R. D. (2017). Effects of organosilane-modified polycarboxylate superplasticizer on the fluidity and hydration properties of cement paste. *Construction and Building Materials*, 132(Supplement C), 112-123. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.11.122>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061816318918>

He, Y., Zhang, X., Kong, Y., Wang, X., Shui, L., & Wang, H. (2018). Influence of Polycarboxylate Superplasticizer on Rheological Behavior in Cement Paste. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed.*, 33(4), 932-937. doi: 10.1007/s11595-018-1915-8. Repéré à <https://doi.org/10.1007/s11595-018-1915-8>

Hot, J. (2013). *Influence of polymers such as superplasticizers and air entraining agents on macroscopic viscosity of cimentitious materials* (Université Paris-Est). Repéré à Star Ifsttar Unam. (2013PEST1114). Repéré à <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00962408>

- Hu, C. (1995). *Rhéologie des bétons fluides* (Thèse de doctorat, Ecole Nationale des Ponts et Chaussées). Repéré à <https://pastel.archives-ouvertes.fr/tel-00523283/document>
- Jacobsen, S., Haugan, L., Hammer, T. A., & Kalogiannidis, E. (2009). Flow conditions of fresh mortar and concrete in different pipes. *Cement and Concrete Research*, 39(11), 997-1006. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.07.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884609001653>
- Jacobsen, S., Håvard Mork, J., Lee, S., & Haugan, L. (2008). *Pumping of concrete and mortar - State of the art*.
- John, E., Matschei, T., & Stephan, D. (2018). Nucleation seeding with calcium silicate hydrate – A review. *Cement and Concrete Research*, 113, 74-85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.07.003>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617306798>
- Kanchanason, V., & Plank, J. (2018). Effectiveness of a calcium silicate hydrate – Polycarboxylate ether (C-S-H–PCE) nanocomposite on early strength development of fly ash cement. *Construction and Building Materials*, 169, 20-27. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.01.053>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818300539>
- Kantro, D. (1980). Influence of Water-Reducing Admixtures on Properties of Cement Paste - A Miniature Slump Test.
- Kaur, D. S. S. H. (2013). Bayesian Regularization based Neural Network Tool for Software Effort Estimation. *Global Journal of Computer Science and Technology; Vol 13, No 2-D (2013): Global Journal of Computer Science and Technology*. Repéré à <https://computerresearch.org/index.php/computer/article/view/364>
- Kawashima, S., Kim, J. H., Corr, D. J., & Shah, S. P. (2012). Study of the mechanisms underlying the fresh-state response of cementitious materials modified with nanoclays. *Construction and Building Materials*, 36, 749-757. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2012.06.057>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061812004497>
- Kazemian, A., Yuan, X., Cochran, E., & Khoshnevis, B. (2017). Cementitious materials for construction-scale 3D printing: Laboratory testing of fresh printing mixture. *Construction and Building Materials*, 145(Supplement C), 639-647. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.04.015>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817306657>
- Khelifi, H., Lecompte, T., Perrot, A., & Ausias, G. (2016). Mechanical enhancement of cement-stabilized soil by flax fibre reinforcement and extrusion processing. *Materials*

- and Structures*, 49(4), 1143-1156. doi: 10.1617/s11527-015-0564-z. Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0564-z>
- Kokado, T., & Miyagawa, T. (1999). STUDY ON A METHOD OF OBTAINING RHEOLOGICAL COEFFICIENTS OF HIGH-FLOW CONCRETE FROM SLUMP FLOW TEST. *Doboku Gakkai Ronbunshu*, 1999(634), 113-129. doi: 10.2208/jscej.1999.634\_113
- Lachemi, M., Hossain, K. M. A., Lambros, V., Nkinamubanzi, P. C., & Bouzoubaâ, N. (2004). Performance of new viscosity modifying admixtures in enhancing the rheological properties of cement paste. *Cement and Concrete Research*, 34(2), 185-193. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00233-3](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00233-3). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002333>
- Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Gibb, A. G. F., & Thorpe, T. (2012). Mix design and fresh properties for high-performance printing concrete. *Materials and Structures*, 45(8), 1221-1232. doi: 10.1617/s11527-012-9828-z. Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-012-9828-z>
- Le, T. T., Austin, S. A., Lim, S., Buswell, R. A., Law, R., Gibb, A. G. F., & Thorpe, T. (2012). Hardened properties of high-performance printing concrete. *Cement and Concrete Research*, 42(3), 558-566. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.12.003>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611003255>
- Leemann, A., & Winnefeld, F. (2007). The effect of viscosity modifying agents on mortar and concrete. *Cement and Concrete Composites*, 29(5), 341-349. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2007.01.004>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946507000200>
- Lloret, E., Shahab, A. R., Linus, M., Flatt, R. J., Gramazio, F., Kohler, M., & Langenberg, S. (2015). Complex concrete structures: Merging existing casting techniques with digital fabrication. *Computer-Aided Design*, 60, 40-49. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cad.2014.02.011>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S001044851400044X>
- Mahaut, F., Mokéddem, S., Chateau, X., Roussel, N., & Ovarlez, G. (2008). Effect of coarse particle volume fraction on the yield stress and thixotropy of cementitious materials. *Cement and Concrete Research*, 38(11), 1276-1285. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608001361>
- Marchon, D., Kawashima, S., Bessaies-Bey, H., Mantellato, S., & Ng, S. (2018). Hydration and rheology control of concrete for digital fabrication: Potential admixtures and cement chemistry. *Cement and Concrete Research*, 112, 96-110. doi:

<https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.014>. Repéré à  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617314011>

Marchon, D., Mantellato, S., Eberhardt, A. B., & Flatt, R. J. (2016). 10 - Adsorption of chemical admixtures. Dans *Science and Technology of Concrete Admixtures* (pp. 219-256). Woodhead Publishing. doi: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100693-1.00010-2>. Repéré à  
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B9780081006931000102>

MathWorks. (2019). Documentation MathWorks : trainbr. Repéré à  
[https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ref/trainbr.html?s\\_tid=srchtitle](https://www.mathworks.com/help/deeplearning/ref/trainbr.html?s_tid=srchtitle)

Menon, A., Gupta, C., Perkins, K., L. DeCost, B., Budwal, N., T. Rios, R., . . . R. Washburn, N. (2017). *Elucidating Multi-Physics Interactions in Suspensions for the Design of Polymeric Dispersants: A Hierarchical Machine Learning Approach* (Vol. 2). doi: 10.1039/C7ME00027H

Mirgozar Langaroudi, M. A., & Mohammadi, Y. (2018). Effect of nano-clay on workability, mechanical, and durability properties of self-consolidating concrete containing mineral admixtures. *Construction and Building Materials*, 191, 619-634. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.10.044>. Repéré à  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818324437>

Murata, J., & Kikukawa, H. (1992). *Viscosity equation for fresh concrete* (Vol. 89).

Nerella, V. N., Beigh, M. A. B., Fataei, S., & Mechtcherine, V. (2019). Strain-based approach for measuring structural build-up of cement pastes in the context of digital construction. *Cement and Concrete Research*, 115, 530-544. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.08.003>. Repéré à  
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884618301650>

Nicoleau, L. (2010). New Calcium Silicate Hydrate Network. *Transportation Research Record*, 2142(1), 42-51. doi: 10.3141/2142-07. Repéré à <https://doi.org/10.3141/2142-07>

Olivas, A., Ferraris, C., Guthrie, W., & Toman, B. (2015). *Bingham Paste Mixture for Rheological Measurements*. National Institute of Standard and Technology.

Olivas, A., Ferraris, C., Martys, N., Garboczi, E., & Toman, B. (2017). *Certification of SRM 2493: Standard Reference Mortar for Rheological Measurements*. (260-187). National Institute of Standard and Technology.

Olivas, A., Helsel, M., Martys, N., Ferraris, C., George, W., & Ferron, R. (2016). *Rheological Measurement of Suspensions Without Slippage: Experiment and Model*. NIST Technical Note 1946.



- Panda, B., Paul, S. C., Mohamed, N. A. N., Tay, Y. W. D., & Tan, M. J. (2018). Measurement of tensile bond strength of 3D printed geopolymer mortar. *Measurement*, 113, 108-116. doi: <https://doi.org/10.1016/j.measurement.2017.08.051>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0263224117305560>
- Pashias, N., V. Boger, D., Summers, J., & J. Glenister, D. (1996). *A fifty cent rheometer for yield stress measurement* (Vol. 40). doi: 10.1122/1.550780
- Perrot, A., Lecompte, T., Khelifi, H., Brumaud, C., Hot, J., & Roussel, N. (2012). Yield stress and bleeding of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(7), 937-944. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2012.03.015>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884612000683>
- Perrot, A., Rangeard, D., & Courteille, E. (2018). *3D printing of earth-based materials: Processing aspects* (Vol. 172). doi: 10.1016/j.conbuildmat.2018.04.017
- Perrot, A., Rangeard, D., & Pierre, A. (2016). Structural built-up of cement-based materials used for 3D-printing extrusion techniques. *Materials and Structures*, 49(4), 1213-1220. doi: 10.1617/s11527-015-0571-0. Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-015-0571-0>
- Pierre, A., Lanos, C., & Estellé, P. (2013). *Extension of spread-slump formulae for yield stress evaluation* (Vol. 23). doi: 10.3933/ApplRheol-23-63849
- Qian, Y., & Kawashima, S. (2018). Distinguishing dynamic and static yield stress of fresh cement mortars through thixotropy. *Cement and Concrete Composites*, 86, 288-296. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2017.11.019>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0958946516308319>
- Quanji, Z., Lomboy, G. R., & Wang, K. (2014). Influence of nano-sized highly purified magnesium alumino silicate clay on thixotropic behavior of fresh cement pastes. *Construction and Building Materials*, 69, 295-300. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.07.050>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061814007740>
- Rakhshkhorshid, M., & Teimouri Sendesi, S.-A. (2014). Bayesian Regularization Neural Networks for Prediction of Austenite Formation Temperatures (Ac1 and Ac3). *Journal of Iron and Steel Research International*, 21(2), 246-251. doi: 10.1016/S1006-706X(14)60038-8. Repéré à [https://doi.org/10.1016/S1006-706X\(14\)60038-8](https://doi.org/10.1016/S1006-706X(14)60038-8)
- Reiter, L., Wangler, T., Roussel, N., & Flatt, R. J. (2018). The role of early age structural build-up in digital fabrication with concrete. *Cement and Concrete Research*, 112, 86-95. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.011>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617312930>

- Rouhana, C., Aoun, M., Faek, F., El Jazzer, M., & Hamzeh, F. (2014). *The Reduction of Construction Duration by Implementing Contour Crafting (3D Printing)*. doi: 10.13140/RG.2.1.1718.4646/1
- Roussel, N. (2005). Steady and transient flow behaviour of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 35(9), 1656-1664. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.08.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003746>
- Roussel, N. (2006). *A thixotropy model for fresh fluid concretes: Theory, validation and applications*. doi: 10.1016/j.cemconres.2006.05.025
- Roussel, N. (2018). Rheological requirements for printable concretes. *Cement and Concrete Research*, 112, 76-85. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.04.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S000888461830070X>
- Roussel, N., Ovarlez, G., Garrault, S., & Brumaud, C. (2012). The origins of thixotropy of fresh cement pastes. *Cement and Concrete Research*, 42(1), 148-157. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2011.09.004>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884611002353>
- Roussel, N., Stefani, C., & Leroy, R. (2005). From mini-cone test to Abrams cone test: measurement of cement-based materials yield stress using slump tests. *Cement and Concrete Research*, 35(5), 817-822. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.07.032>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884604003333>
- Saak, A. W., Jennings, H. M., & Shah, S. P. (2004). A generalized approach for the determination of yield stress by slump and slump flow. *Cement and Concrete Research*, 34(3), 363-371. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2003.08.005>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884603002837>
- Sant, G., Ferraris, C. F., & Weiss, J. (2008). Rheological properties of cement pastes: A discussion of structure formation and mechanical property development. *Cement and Concrete Research*, 38(11), 1286-1296. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.06.008>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608001452>
- Schatzmann, M., R. Bezzola, G., Minor, H. E., Windhab, E., & Fischer, P. (2009). *Rheometry for large-particulated fluids: Analysis of the ball measuring system and comparison to debris flow rheometry* (Vol. 48). doi: 10.1007/s00397-009-0364-x
- Secrieru, E., Khodor, J., Schröfl, C., & Mechtcherine, V. (2018). Formation of lubricating layer and flow type during pumping of cement-based materials. *Construction and Building*



- Materials*, 178, 507-517. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.05.118>.  
Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818311851>
- Shi, J., Zhu, Y., Khan, F., & Chen, G. (2019). Application of Bayesian Regularization Artificial Neural Network in explosion risk analysis of fixed offshore platform. *Journal of Loss Prevention in the Process Industries*, 57, 131-141. doi: <https://doi.org/10.1016/j.jlp.2018.10.009>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950423018304431>
- Tan, Z., Bernal, S. A., & Provis, J. L. (2017). Reproducible mini-slump test procedure for measuring the yield stress of cementitious pastes. *Materials and Structures*, 50(6), 235. doi: 10.1617/s11527-017-1103-x. Repéré à <https://doi.org/10.1617/s11527-017-1103-x>
- Thomas, J. J., Jennings, H. M., & Chen, J. J. (2009). Influence of Nucleation Seeding on the Hydration Mechanisms of Tricalcium Silicate and Cement. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(11), 4327-4334. doi: 10.1021/jp809811w. Repéré à <https://doi.org/10.1021/jp809811w>
- Toledano-Prados, M., Lorenzo-Pesqueira, M., González-Fonteboa, B., & Seara-Paz, S. (2013). Effect of polycarboxylate superplasticizers on large amounts of fly ash cements. *Construction and Building Materials*, 48, 628-635. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2013.07.069>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061813006831>
- Tregger, N., Ferrara, L., & Shah, S. (2008). Identifying Viscosity of Cement Paste from Mini-Slump-Flow Test. *Materials Journal*, 105(6). doi: 10.14359/20197
- Van Damme, H. (2018). Concrete material science: Past, present, and future innovations. *Cement and Concrete Research*, 112, 5-24. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.05.002>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884618300802>
- Wallevik, J. E. (2006). Relationship between the Bingham parameters and slump. *Cement and Concrete Research*, 36(7), 1214-1221. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2006.03.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884606000615>
- Wallevik, J. E. (2009). Rheological properties of cement paste: Thixotropic behavior and structural breakdown. *Cement and Concrete Research*, 39(1), 14-29. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2008.10.001>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884608001919>
- Washburn, N. R., Menon, A., Childs, C. M., Poczos, B., & Kurtis, K. E. (2018). Machine Learning Approaches to Admixture Design for Clay-Based Cements. Dans F.

- Martirena, A. Favier & K. Scrivener (Éds.), *Calcined Clays for Sustainable Concrete* (pp. 488-493). Springer Netherlands.
- Weng, Y., Li, M., Tan, M. J., & Qian, S. (2018). Design 3D printing cementitious materials via Fuller Thompson theory and Marson-Percy model. *Construction and Building Materials*, *163*, 600-610. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2017.12.112>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061817325175>
- WinSun. (2015). Repéré à <https://3dprint.com/38144/3d-printed-apartment-building/>
- XtreeE. (2017a). Repéré à <http://www.chantiersdefrance.fr/marches/materiaux-deversoir-beton-imprime-3d/>
- XtreeE. (2017b). Rexcor Artificial Reef. Repéré à <http://www.xtreee.eu/project-rexcor-artificial-reef/>
- XtreeE. (2017c). Stormwater Collector. Repéré à <http://www.xtreee.eu/projects-stormwater-collector/>
- Yahia, A., & Khayat, K. H. (2001). Analytical models for estimating yield stress of high-performance pseudoplastic grout. *Cement and Concrete Research*, *31*(5), 731-738. doi: [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(01\)00476-8](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(01)00476-8). Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884601004768>
- Yang, P., A O Nair, S., & Neithalath, N. (2019). Discrete Element Simulations of Rheological Response of Cementitious Binders as Applied to 3D Printing. Dans (pp. 102-112). doi: 10.1007/978-3-319-99519-9\_10
- Young, B. A., Hall, A., Pilon, L., Gupta, P., & Sant, G. (2019). Can the compressive strength of concrete be estimated from knowledge of the mixture proportions?: New insights from statistical analysis and machine learning methods. *Cement and Concrete Research*, *115*, 379-388. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.09.006>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884617313807>
- Yuan, Q., Zhou, D., Khayat, K. H., Feys, D., & Shi, C. (2017). On the measurement of evolution of structural build-up of cement paste with time by static yield stress test vs. small amplitude oscillatory shear test. *Cement and Concrete Research*, *99*, 183-189. doi: <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2017.05.014>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0008884616308249>
- Zhang, D.-W., Wang, D.-m., Lin, X.-Q., & Zhang, T. (2018). The study of the structure rebuilding and yield stress of 3D printing geopolymers. *Construction and Building Materials*, *184*, 575-580. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.06.233>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0950061818316519>

Zhang, Y., Zhang, Y., Liu, G., Yang, Y., Wu, M., & Pang, B. (2018). Fresh properties of a novel 3D printing concrete ink. *Construction and Building Materials*, *174*, 263-271. doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2018.04.115>. Repéré à <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S095006181830922X>