

Nanomechanical properties of cement paste

Propriedades nanomecânicas de pastas de cimento



F. PELISSER^a
pelisser@hotmail.com

P. J. P. GLEIZE^b
ecv1phg@ecv.ufsc.br

M. D. MICHEL^c
mdmichel@bol.com.br

Abstract

Understanding the influence of each phase of concrete, among which cement paste deserves prominence, is important for the development of a more efficient concrete, with an improved hydration process and resistance to plastic shrinkage cracks. The elastic modulus of the concrete is one of the main project parameters of structures and it has extensive influence on the speed of the construction process and the durability of structures. The capacity for deformation of the concrete depends on the intrinsic characteristics of the cement hydration products, aggregates, transition zone and pores, besides variables inherent to the process, including the speed of hydration and climatic conditions. The aim of this research was to analyze the mechanical properties of the elastic modulus and hardness of a cement paste, through the nanoindentation technique, and compare these using the conventional method for concrete. The results obtained for the nanostructure of cement pastes presented mean elastic modulus values of 17.9 GPa and 0.90 GPa for hardness. Determination of the elastic modulus calculated by NBR 6118 [1] was 9.6 GPa. Nanoindentation proved to be a valid method for evaluating nanostructure modifications in cement pastes.

Keywords: nanoindentation, cement paste, elastic modulus.

Resumo

O entendimento da influência de cada fase do concreto, dentre as quais merece destaque a pasta de cimento, é importante para o desenvolvimento de um concreto mais eficiente, com maior velocidade de hidratação e resistência à propagação de fissuras. O módulo de elasticidade do concreto é um dos principais parâmetros de projeto de estruturas e têm grande influência na velocidade do processo de construção e na durabilidade das estruturas. A capacidade de deformação do concreto depende das características intrínsecas dos produtos de hidratação do cimento, agregados, zona de transição e poros, além de variáveis inerentes ao processo, como velocidade de hidratação e condições climáticas. O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades mecânicas de módulo de elasticidade e resistência superficial (dureza) para uma pasta de cimento, através da técnica da nanoindentação instrumentada e, complementarmente, comparar este valor do módulo de elasticidade, utilizando o método normatizado para concreto. Os resultados obtidos pela nanoindentação foram de 17,2 GPa para o módulo de elasticidade e de 0,90 GPa para a dureza. A determinação do módulo de elasticidade tangente inicial calculado pela NBR 6118 [1] foi de 9,6 GPa. A nanoindentação mostrou-se uma ferramenta válida para avaliar modificações nanoestruturais de pastas de cimento.

Palavras-chave: nanoindentação, pasta de cimento, módulo de elasticidade.

^a Departamento de Engenharia Civil. Universidade do Extremo Sul Catarinense. pelisser@hotmail.com. CEP: 88802225. Criciúma. Brasil;

^b Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil. Universidade Federal de Santa Catarina. ecv1phg@ecv.ufsc.br. C.P. 476. Florianópolis. Brasil;

^c Centro Interdisciplinar de Pesquisa e Pós-Graduação. Universidade Estadual de Ponta Grossa. mdmichel@bol.com.br. CEP: 84030900. Ponta Grossa. Brasil.

1. Introdução

O cimento Portland hidratado tem como principal fase o silicato de cálcio hidratado (C-S-H), que influencia as propriedades físicas e mecânicas dos materiais de construção. O C-S-H é considerado um material lamelar, semi-cristalino, intrinsecamente complexo – principalmente em relação às forças de ligação atuantes – formado por um empilhamento aleatório de partículas, onde cada partícula é formada pelo empilhamento de folhas (aproximadamente 12 nas melhores condições de síntese) e cada folha é composta por uma dupla camada central de octaedro de cálcio envolvida por duas camadas de silicatos de cálcio [2, 3]. O C-S-H pode ser considerado como um dos sistemas mais complicados na ciência e engenharia dos materiais. Sua coesão dependerá das forças de ligações entre as folhas, classificadas como nanoestruturas, juntamente com as ligações sólido-sólido entre partículas e a água adsorvida na superfície, classificadas como ligações na mesoestrutura [4].

Enquanto vários modelos coexistem para descrever a estrutura do cristal de C-S-H, até o momento não existe um modelo relacionando a composição química e a nano e micro-estrutura com as propriedades mecânicas [5]. Recentemente, estudos realizados por Vandamme, Ulm e Fonollosa [6] mostraram, utilizando a técnica da nanoindentação, que a relação água/cimento (*a/c*) influencia o volume de C-S-H formado. Porém, ao estudar as relações *a/c* de 0,15, 0,20, 0,30, 0,35 e 0,40, observaram que a maior diferença não ocorre no volume total de C-S-H formado, e sim no aumento de um tipo de C-S-H, ou seja, LD (baixa densidade) C-S-H em relação ao HD (alta densidade) C-S-H. A diferença entre LD e HD C-S-H ocorre, em princípio, pela densidade de empacotamento das partículas de C-S-H. Também foi observado que o efeito da temperatura (hidratação a 60°C) potencializa a formação de HD C-S-H, atingindo níveis equivalentes independentemente da relação *a/c* (considerando as relações *a/c* superiores a 0,25). Os autores concluem que é importante dominar a morfologia do C-S-H para melhorar suas propriedades e salientam que a relação *a/c* é apenas um dos parâmetros para controlar a micro e nanoestrutura pelo empacotamento das partículas de C-S-H.

A técnica da indentação instrumentada em micro-nanoescala é mais utilizada para avaliar as propriedades mecânicas de materiais homogêneos, como filmes. Contudo, a técnica pode ser estendida para caracterizar materiais rugosos, como o C-S-H. Porém, em alguns casos, as medidas devem ser corrigidas devido à rugosidade no ponto de indentação [5, 7]. No entanto, essa técnica tem duas importantes limitações. Primeiro, a quantificação da rugosidade da superfície não é um procedimento simples e os diferentes procedimentos adotados para o ensaio podem resultar em diferentes índices. Segundo, as correções propostas são aplicáveis a uma camada superficial de pequena dimensão, comparada à profundidade total indentada. Outros autores têm evitado a necessidade de correção, utilizando um tratamento estatístico [8], bem como empregando profundidades de indentação maiores, a fim de minimizar o efeito da rugosidade superficial.

Alguns autores [5, 7, 8] têm empregado a técnica de indentação para caracterizar pastas de cimento, verificando uma variação dos resultados de módulo de elasticidade e dureza superficial em função das diferentes fases formadas. Foram obtidos resultados na

ordem de 26 a 39 GPa para regiões de C-S-H de alta densidade (HD C-S-H), de 13 a 26 GPa para o C-S-H de baixa densidade (LD C-S-H), acima de 39 GPa em partículas de cimento anidro e de 0 a 13 GPa nas regiões de macroporosidade [7].

Um dos problemas do ensaio é que frequentemente são utilizados, no procedimento da indentação, matrizes com um elevado número de pontos, espaçados entre 10µm e 20µm, utilizando um carregamento de 2mN, a fim de atingir uma profundidade de penetração entre 100 a 400nm. Porém, esta diferenciação de fases, sem visualização das regiões indentadas, e sem realização de análise química complementar, pode dificultar a interpretação dos resultados obtidos [9].

Nesta pesquisa foi utilizada a técnica da indentação instrumentada em micro e nano escala para avaliar as propriedades mecânicas de uma pasta de cimento, comparando-a com os valores presentes na literatura e, também, com o módulo de deformação tangente inicial, convencionalmente medido para concreto, com utilização de extensômetro elétrico.

2. Materiais e métodos

As propriedades nanomecânicas de dureza e módulo de elasticidade foram avaliadas através da técnica de indentação instrumentada em micro e nano-escala – conforme procedimento descrito no item a seguir – e o módulo tangente inicial foi determinado de acordo com a NBR 8522 [1]. **A técnica da nanoindentação ou indentação instrumentada em nano escala consiste em aplicar um carregamento no material, controlando e registrando, no carregamento e no descarregamento, a carga e a profundidade de penetração, a qual é feita em escala nanométrica.**

Foi utilizada uma pasta de cimento com relação *a/c* de 0,50, elaborada com cimento CP-V ARI RS. As amostras usadas para os ensaios de indentação tinham aproximadamente 1cm³. As mesmas foram confeccionadas em moldes cilíndricos, sendo cortadas para ensaio fatias de aproximadamente 5-6mm de espessura. Posteriormente essas fatias foram polidas com lixas e panos utilizando partículas de diamante (com dimensão de até 0,25µm), até que se atingisse uma superfície plana, homogênea e isenta de irregularidades. Após o polimento, as amostras foram expostas ao ultrassom, para remover as partículas soltas e eventuais contaminações. Para determinação do módulo de elasticidade tangente inicial, foram utilizadas amostras de 5x10cm (diâmetro x altura). As análises foram realizadas aos 7 dias, ao final do período de cura, que foi realizada por imersão em água saturada com cal (com temperatura controlada).

2.1 Princípio

A técnica da nanoindentação [] consiste em fazer penetrar uma ponta de diamante no material, controlando e registrando a carga e a profundidade de penetração []. A carga máxima é mantida constante por alguns segundos e, então, retirada. O tempo, em segundos, é controlado em três estágios: no carregamento, em carga máxima e no descarregamento. Os dados produzidos são colocados num diagrama carga-deslocamento (*P-h*), o qual descreve uma curva denominada carga-descarga. O processo de análise das medidas, ou seja, da curva *P-h*, permite caracterizar as amostras, obtendo resultados de módulo de elasticidade (*E*) e dureza (*H*).

A dureza H é definida como a pressão média que o material suporta sob carregamento, e é calculada por Oliver e Pharr [10], como segue:

$$H = \frac{P_{\max}}{A(h_c)} \quad (1)$$

onde P_{\max} é a carga máxima aplicada e $A(h_c)$ é a projeção da área de contato **entre a ponta indentadora e a amostra**.

O módulo de elasticidade reduzido E_r do conjunto penetrador-amostra pode ser determinado a partir da inclinação da curva de descarregamento, sendo calculado por Oliver e Pharr [10] através da expressão:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta} \frac{S_{\max}}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (2)$$

onde $S_{\max} = (dP/dh)$ é a rigidez obtida experimentalmente **a partir da parte superior da curva de descarregamento (ou seja, a partir da carga máxima, do início da curva de descarregamento e até 1/3 da curva de descarregamento)**, $A(h_c)$ é a área de contato projetada no plano horizontal e β é um fator constante de correção da geometria do indentador. O módulo de elasticidade reduzido considera os efeitos de indentadores não rígidos e está relacionado com o módulo de elasticidade do material e do inden-

tador. Desta maneira, o módulo de elasticidade E do material é determinado por:

$$E = \frac{1-\nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}\right)} \quad (3)$$

onde E_r é dado pela equação (2), E_i e ν_i são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do indentador e E e ν são o módulo de elasticidade e a razão de Poisson do material.

As propriedades mecânicas dureza e módulo de elasticidade nas regiões de micro e nano análise foram obtidas conforme recomendado pela ISO/DIS 14577 [11].

2.2 Método

As indentações foram realizadas utilizando um equipamento Nanoindenter XP da MTS System. Para determinar a dureza e o módulo de elasticidade foi utilizada uma ponta piramidal de base triangular tipo Berkovich.

Na pasta de cimento, foram indentadas duas matrizes. Uma matriz menor (denominada matriz 1), de 2 por 3 pontos, totalizando 6 indentações, com um espaçamento de 200µm. Outra matriz maior, (denominada matriz 2), de 4 por 4 pontos, totalizando 16 indentações, com um espaçamento de 200µm.

Após o contato, foram aplicados 10 ciclos de carregamento, utilizando cargas de 1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256 e 512mN, sendo utilizada como

Tabela 1 - Resultados individuais de estimativas de módulo de elasticidade nas matrizes indentadas

Matriz	Cargas (mN)										
	1	2	4	8	16	32	64	128	256	512	
	E-(GPa)	E-GPa									
1 2	17,9	17,8	14,8	9,1	7,0	15,5	12,0	14,0	14,8	14,4	
1 3	17,1	14,0	12,1	12,6	8,4	8,2	9,1	10,2	9,8	10,3	
1 4	23,5	15,9	8,3	5,3	4,1	7,3	8,4	9,6	9,1	10,3	
1 6	11,7	20,9	22,1	21,7	19,1	14,9	23,8	22,1	22,0	16,8	
Média	17,6	17,2	14,3	12,2	9,7	11,5	13,3	14,0	13,9	13,0	
Desvio	4,8	2,9	5,8	7,0	6,5	4,3	7,2	5,8	6,0	3,2	
COV.	27,5	17,2	40,7	57,6	67,9	37,7	53,7	41,2	42,7	24,8	
2 1	22,3	18,4	14,6	18,9	16,8	13,4	14,4	11,2	8,9	9,7	
2 2	10,4	11,7	9,6	7,2	5,3	5,4	6,3	7,5	8,2	9,0	
2 3	13,2	12,4	5,1	5,1	8,9	10,4	12,0	11,9	10,3	9,3	
2 6	13,9	5,7	7,8	8,7	9,4	7,7	7,5	8,9	9,1	8,8	
2 8	5,7	7,8	12,0	15,7	17,1	16,5	14,2	9,3	7,3	8,5	
2 9	12,7	10,6	11,0	11,4	12,3	11,6	11,1	9,5	10,0	9,5	
2 12	6,6	6,5	5,7	9,1	10,6	9,3	5,3	6,5	5,7	5,3	
2 14	15,2	8,6	7,7	6,4	6,4	4,1	5,9	6,0	5,7	5,9	
2 16	18,9	15,1	16,2	15,1	10,7	8,5	10,6	9,4	6,3	5,9	
Média	13,2	10,8	10,0	10,8	10,8	9,7	9,7	8,9	7,9	8,0	
Desvio	5,3	4,2	3,8	4,8	4,1	3,9	3,5	2,0	1,8	1,8	
COV.	40,4	38,6	38,4	43,8	37,7	40,0	36,6	22,2	22,4	22,1	

Figura 1 – Vista da matriz de medida maior mostrando os pontos de indentação

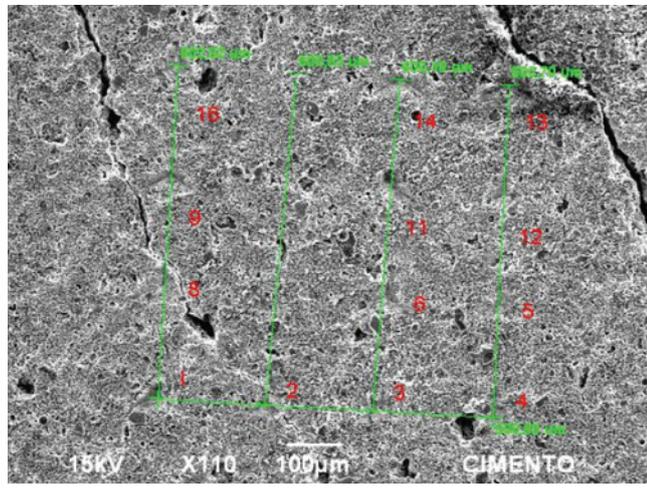
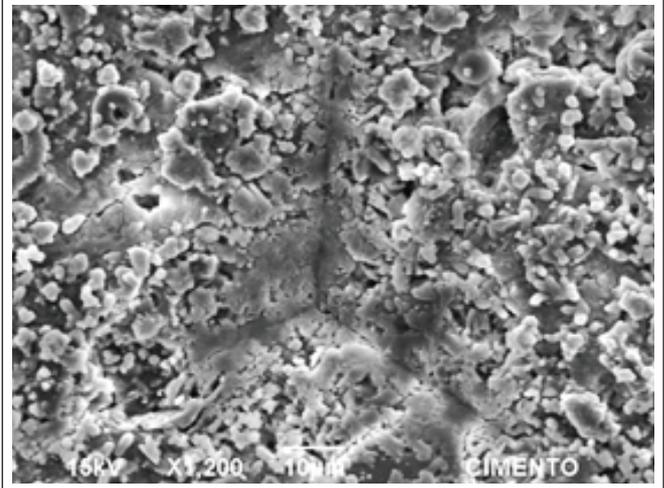


Figura 3 – Imagem do ponto de indentação 12



referência para as estimativas e comparações a carga equivalente a 2 mN, conforme recomendado na literatura [5, 7, 8]. Durante a indentação foi aplicada uma carga linear durante 10s, até que se atingisse o pico máximo. A carga era mantida por 5 s, sendo depois o descarregamento efetuado em 10s. As profundidades de penetração ficaram entre 100 e 5000nm. Os ciclos de carregamento com maior carga foram realizados para minimizar o efeito da rugosidade superficial, e marcar a amostra, para posterior visualização em microscópio eletrônico - MEV.

– a primeira com quatro pontos e a segunda com nove pontos válidos – são apresentados na tabela 1. Pode ser observado na tabela que o valor médio do módulo de elasticidade para a matriz 1 (sob carga de 2mN) foi de $17,2 \pm 2,9$ MPa, com um coeficiente de variação de 17%. Na matriz 2 (também sob carga de 2mN), se obteve uma estimativa de valor de módulo de elasticidade de $10,8 \pm 4,2$ MPa, com um coeficiente de variação de 39%. Os valores médios de dureza superficial ficaram em torno de 0,9 GPa e de

3. Resultados e discussões

Os resultados da estimativa de módulo de elasticidade obtido nas indentações realizadas utilizando as duas matrizes de medição

Figura 2 – Imagem do ponto de indentação 1

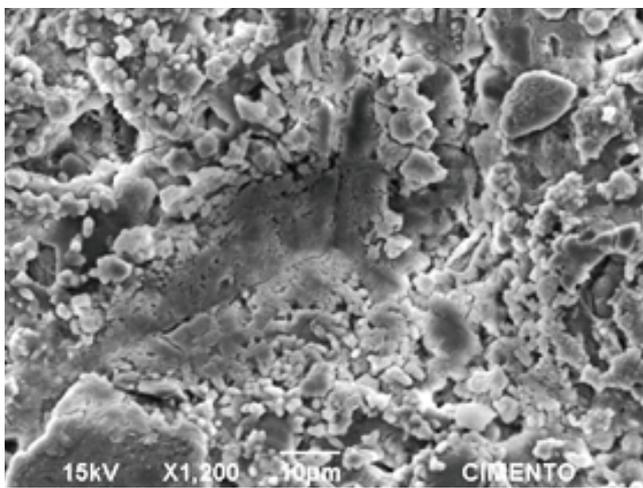


Figura 4 – Curvas carga-deslocamento para as indentações 1 e 12 (matriz 2)

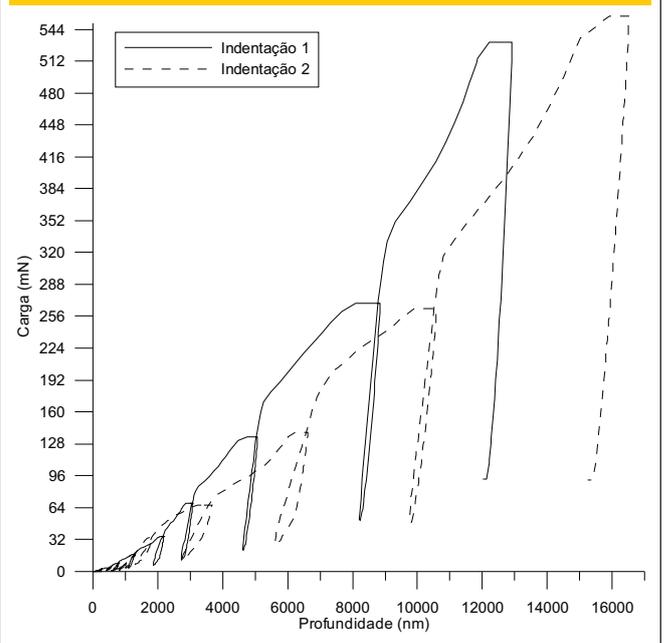


Figura 5 – Ponto de indentação 13, onde foi realizada a análise química por EDS

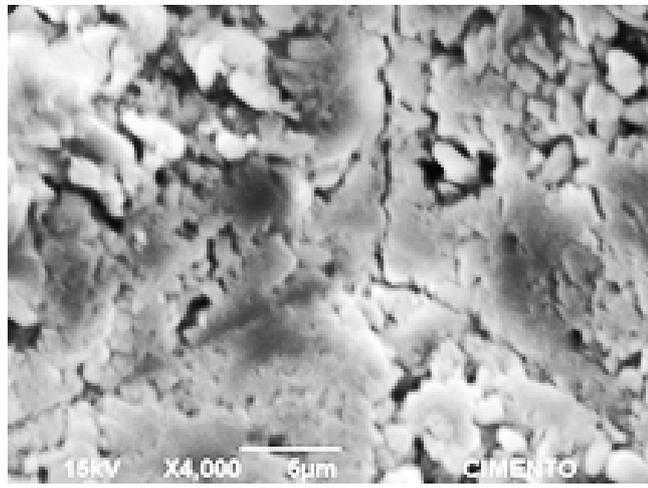


Tabela 2 – Resultados da análise química efetuada no ponto de indentação 13

Elemento	Peso (%) - erro
Ca	36,6 ± 0,22
Si	6,07 ± 0,07
Al	1,75 ± 0,07
Fe	1,02 ± 0,10
O	36,5 ± 0,29
Na	0,15 ± 0,04
C	15,9 ± 0,27
Mg	0,32 ± 0,05
K	1,66 ± 0,09

0,2 GPa para as matrizes 1 e 2, respectivamente. A região e os pontos indentados referentes à matriz 2 podem ser observados na figura 1. **Não foi possível localizar em MEV os pontos indentados da matriz 1.** As estimativas de módulo de elasticidade referentes à matriz 1 estão próximas às obtidas por Constantinides et al. [5] que, ao avaliar uma pasta de cimento com relação água/cimento de 0,5, obtiveram um valor de módulo de elasticidade M_{LD} de $21,7 \pm 2,2$ GPa. Em outro ensaio, Constantinides e Ulm [7], ao avaliarem as propriedades nanomecânicas do C-S-H ($a/c=0,50$), observaram, para as duas fases principais: LD C-S-H (baixa densidade) valores

de módulo de elasticidade de 18,2 GPa e dureza de 0,45 GPa; e para o HD C-S-H (alta densidade): valores de módulo de elasticidade de 29,1 GPa e dureza de 0,83 MPa. Ao considerarmos as faixas de classificação das fases do C-S-H [5], as quais definem os valores entre 0 e 13 GPa como sendo correspondentes a regiões de alta porosidade ou macroporosidade, e aplicando esta faixa na matriz 2, se obtém um valor médio corrigido (**excluindo os valores abaixo de 13 GPa**) do módulo de elasticidade de $16,8 \pm 2,3$ GPa. Assim, as duas matrizes apresentam um comportamento semelhante e com pequena variação entre si. A maior variação de valores encontrados inicialmente na matriz 2 **pode ser consequência do natural aumento da variabilidade quando se ensaia uma zona maior.** Os resultados confirmam que ocorre a formação de um C-S-H de baixa densidade, como indicado na literatura [7, 12, 13, 14, 15], **utilizando um cimento tipo CPV ARI-RS.**

Figura 6 – Imagens de indentações em C-S-H de síntese (a) para carga de 32mN (b) para carga de 512mN

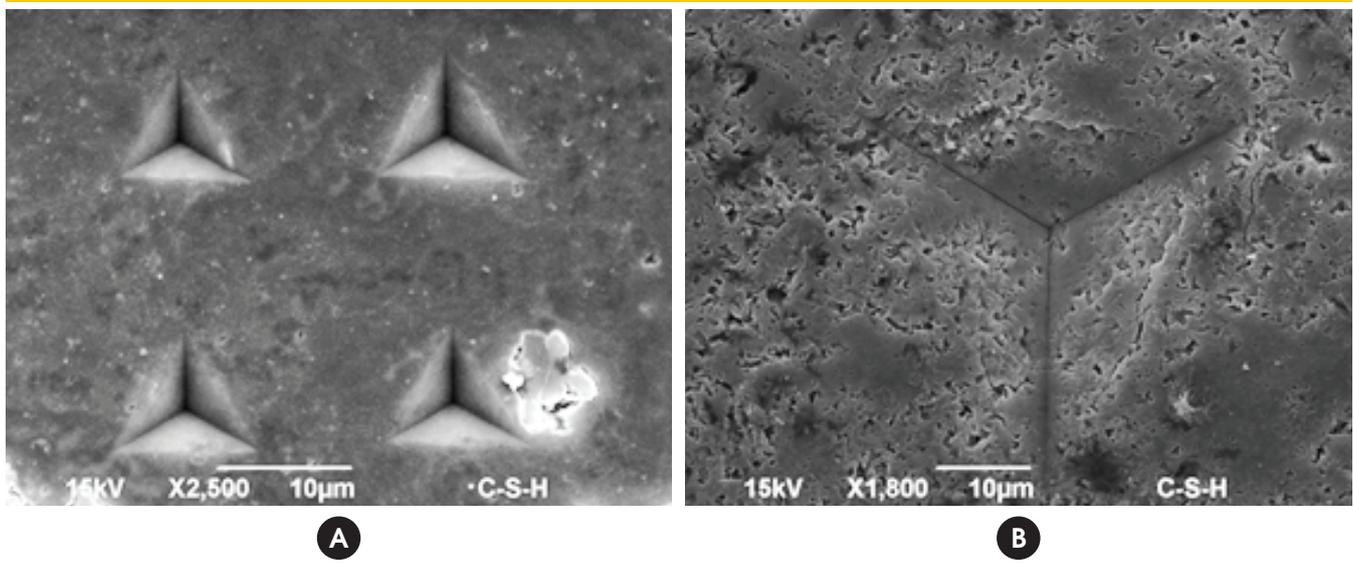
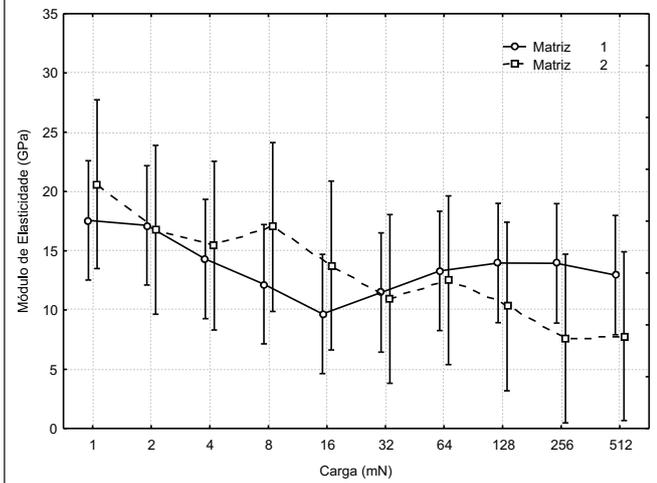


Figura 7 - Estimativas de módulo de elasticidade médio para diferentes carregamentos, usando as duas matrizes de medição



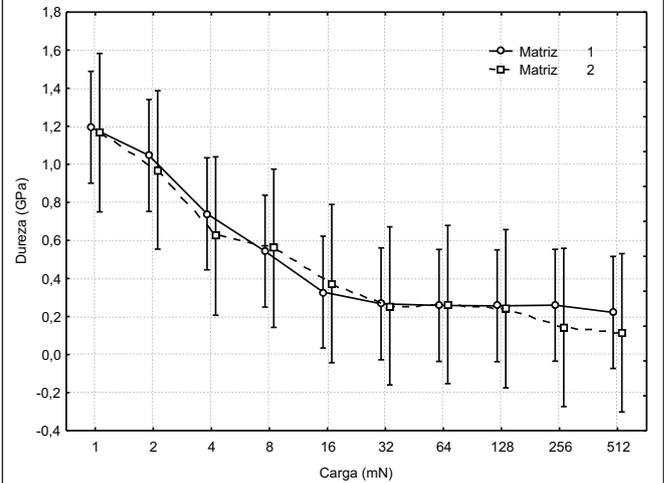
O exame das imagens dos locais indentados evidencia a existência de uma elevada rugosidade superficial, a qual poderia ter influenciado as leituras, em tese. Porém, a comparação das imagens superficiais de pontos de indentação onde se obtiveram resultados mais altos e mais baixos de módulo de elasticidade mostra que não há grande diferença visual de porosidade e rugosidade, conforme pode ser observado nas figuras 2 (indentação 1 - $E = 22,4$ GPa) e 3 (indentação 12 - $E = 6,6$ GPa). Esses resultados indicam que a variação no valor do módulo não é influenciada somente pela presença de poros superficiais e rugosidade, mas também pela porosidade interna e pelo empacotamento das partículas de C-S-H durante a hidratação.

Na figura 4 podem ser observadas as curvas carga-deslocamento para as indentações 1 e 12, mostrando maiores profundidades de penetração para a amostra 12, bem como fratura nas indentações em ambas amostras, devido à falta de linearidade na curva de carregamento.

Na figura 5, observa-se um ponto de indentação no qual foi realizada micro análise química por EDS. Seus valores são apresentados na tabela 2 e mostram uma elevada concentração de cálcio, indicando uma alta relação Ca/Si (CaO/SiO_2) característica do cimento hidratado.

O C-S-H de síntese, em relação à pasta de cimento, apresenta uma menor rugosidade, como pode-se observar nas figuras 6(a) e 6(b), e, assim, menores coeficientes de variação. Valores do módulo de elasticidade e da dureza superficial do C-S-H de síntese – com alta e baixa relação molar Ca/Si – foram medidos, sendo registrado um valor de $E=19,3\pm 1,2$ GPa para o módulo de elasticidade e de $H=0,19\pm 0,05$ GPa para a dureza, para uma alta relação Ca/Si ($\approx 2,1$) [16]. Considerando que o C-S-H de síntese foi realizado com alta relação sólido/líquido (1:20), estes resultados mecânicos similares às pastas indicam que a formação da nanoestrutura do C-S-H independe da relação a/c , estando mais relacionada à nanoporosidade, que é influenciada pela estruturação e empacotamento (*packing*) das partículas, sofrendo influência da relação Ca/Si [3, 5, 6].

Figura 8 - Dureza média para as matrizes



Uma forma de minimizar o efeito da rugosidade superficial e verificar a homogeneidade do material é aplicar ciclos de carregamento com maior carga nos pontos. Ao realizar este procedimento, foi verificada uma redução do módulo de elasticidade e da dureza – como pode ser observado nas figuras 7 e 8, respectivamente. Além disso, ao aplicar maiores cargas em locais de baixos valores de módulo de elasticidade, não foi observado aumento significativo, indicando a influência das características estruturais do C-S-H e não apenas da rugosidade. Em alguns casos, com a aplicação de ciclos de maior carregamento ocorreu a redução do módulo de elasticidade, em função de fraturas nos pontos indentados.

Comparando com as propriedades mecânicas medidas pela técnica da nanoindentação o valor médio do módulo de elasticidade tangente inicial (NBR 6118) medido em corpos-de-prova cilíndricos foi de $9,6\pm 0,3$ GPa para a pasta de cimento, para uma resistência à compressão média de 23,4 MPa. Considera-se que esse valor inferior, em relação ao medido pela técnica da nanoindentação, está associado ao fato que o ensaio tradicional sofre influência da macroporosidade, **que é eliminada no ensaio nanomecânico, avaliando assim, mais precisamente as propriedades do C-S-H com sua porosidade de empacotamento (nanoporosidade).**

4. Conclusões

A técnica da nanoindentação mostrou-se uma ferramenta **útil na avaliação** das propriedades nanomecânicas de pastas de cimento. Foi observado que as medidas de profundidade das indentações são influenciadas pela rugosidade da superfície, pela nanoporosidades na estrutura de C-S-H e, também, pela intensidade de carga utilizada.

A caracterização da pasta de cimento resultou em valores médios de $17,2\pm 2,9$ GPa para uma matriz de análise de 4 pontos, e em valores médios de $16,8\pm 2,3$ GPa para uma matriz de análise de 9 pontos, indicando a formação de LD C-S-H. Comparando os resultados obtidos na pasta de cimento ($a/c=0,5$) com os obtidos para o C-S-H sintetizado ($a/c=20$) pode-se concluir que melhorias

na estruturação e no empacotamento das partículas na meso e nanoestrutura do C-S-H, aliados à redução da porosidade, permitem melhorar o comportamento mecânico dos materiais à base de cimento.

Considerando que as propriedades nanomecânicas do C-S-H ainda não são totalmente compreendidas, os resultados obtidos nos mostram a importância da visualização dos pontos e da realização de micro-análises **química** para a correta interpretação dos valores obtidos.

Conclui-se que a nanoindentação é uma ferramenta válida para avaliar modificações nanoestruturais de pastas de cimento, podendo ser utilizada no estudo de concretos isentos de macro-defeitos (*MDF*), e para monitorar o resultado de modificações decorrentes do uso de adições minerais, polímeros, fibras nanométricas **dentre** outros. Além disso, pode ser útil no estudo do processo de degradação e durabilidade dos materiais à base de cimento.

5. Agradecimentos

Os autores são gratos pelo apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e a Fundação de Amparo a Pesquisa do Estado de Santa Catarina (FAPESC), e especialmente ao Prof. Dr Carlos Maurício Lepienski, responsável pelo Laboratório de Propriedades Nanomecânicas (LABNANO), do Departamento de Física, da Universidade Federal do Paraná (UFPR), pelo apoio na realização dos experimentos **e ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME-UFSC) pela realização das micrografias.**

6. Referências bibliográficas

- [01] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. Concreto - Determinação dos módulos estáticos de elasticidade e de deformação e da curva tensão-deformação. NBR 08522, Rio de Janeiro, 2003.
- [02] RICHARDSON, I. G. The calcium silicate hydrates. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.
- [03] PELLENQ, R.J.-M., LEQUEUX, N., VAN DAMME, H. Engineering the bonding scheme in C-S-H: The ionic-covalent framework. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, v. 38, n.2, p. 159-174, 2008.
- [04] MERLIN, F. et al., Cement-polymer and clay-polymer nano- and meso-composites: spotting the difference, *J. MATERIAL CHEMISTRY* 12, p. 3308-3315, 2002.
- [05] CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The effect of two types of C-S-H on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, v. 34, n. 1, p. 67-80, 2004.
- [06] VANDAMME, M; ULM, F.-J.; FONOLLOSA, P. Nanogranular Packing of C-S-H at substoichiometric conditions. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, Article In Press, 2009.
- [07] CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The nanogranular nature of C-S-H. *JOURNAL OF THE MECHANICS AND PHYSICS OF SOLIDS*, Oxford, v. 55, n. 1, p. 64-90, 2007.
- [08] MILLER, M. ; BOBKO, C.; VAN DAMME, M.; ULM, F.-J. Surface Roughness criteria for cement paste nanoindentation. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, v. 38, p.467-476, 2008.
- [09] TRTIC, PAVEL; MUNCH, BEAT; LURA, PIETRO. A critical examination of statistical nanoindentation on model materials and hardened cement pastes based on virtual experiments, *CEMENT AND CONCRETE COMPOSITES*, Oxford, v. 31, p.705-714, 2009.
- [10] OLIVER, W. C.; PHARR, G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH*, Warrendale, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.
- [11] FISCHER-CRIPPS, A. C. Nanoindentation. second edition. New York: SPRINGER-VERLAG, 2004, Chapter 10, p. 159-177.
- [12] CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J.; VLIET, K. V. On the use of nanoindentation for cementitious materials. *MATERIALS AND STRUCTURES*, Dordrecht, v. 36, n. 3, p. 191-196, 2003.
- [13] JENNINGS, H. M.; THOMAS, J. J.; GEVRENOV, J. S.; CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, v. 37, n. 3, p. 329-336, 2007.
- [14] MONDAL, P.; SHAH, S. P.; MARKS, D. L. Nanoscale Characterization of Cementitious Materials. *ACI MATERIALS JOURNAL*, Farmington Hills, v. 105, n. 2, p. 174-179, 2008.
- [15] MONDAL, P.; SHAH, S. P.; MARKS, D. L. A reliable technique to determine the local mechanical properties at the nanoscale for cementitious materials. *CEMENT AND CONCRETE RESEARCH*, Oxford, v. 37, n. 10, p. 1440-1444, 2007.
- [16] PELISSER, FERNANDO; GLEIZE PHILIPPE J.P.; MIKOWSKI, ALEXANDRE. Propriedades Nanomecânicas do Silicato de Cálcio Hidratado de Síntese. *REVISTA AMBIENTE CONSTRUÍDO*, v.9, p.129-139, Dezembro de 2009.