

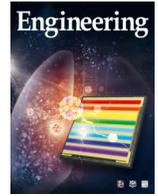


ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Engineering

journal homepage: www.elsevier.com/locate/eng



Research
Civil Engineering Materials—Article

纳米工程混凝土界面过渡区的纳米力学特征

王欣悦^a, 董素芬^{b,*}, 李镇明^c, 韩宝国^{a,*}, 欧进萍^a

^a School of Civil Engineering, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^b School of Transportation and Logistics, Dalian University of Technology, Dalian 116024, China

^c Department of Materials and Environment (Microlab), Faculty of Civil Engineering and Geoscience, Delft University of Technology, Delft 2628 CN, the Netherlands

ARTICLE INFO

Article history:

Received 28 April 2020

Revised 19 July 2020

Accepted 23 August 2020

Available online 16 April 2021

关键词

混凝土

纳米填料

界面过渡区

纳米压痕

微观力学分析

纳米中心效应

摘要

本研究利用纳米压痕试验和统计学方法研究了纳米填料对水泥石与骨料间界面过渡区(interfacial transition zone, ITZ)的影响,并通过微观力学分析揭示了影响机制。纳米压痕试验结果表明,水泥石复合纳米填料可提高水泥石-骨料ITZ内部水化程度,减少微孔隙和低密度水化硅酸钙(low-density calcium silicate hydrate, LD C-S-H)的含量,增加高密度水化硅酸钙(high-density calcium silicate hydrate, HD C-S-H)和超高密度水化硅酸钙(ultra-high-density calcium silicate hydrate, UHD C-S-H)的含量。此外,本研究表征了一种新的由于纳米中心效应诱导产生的低密度水化硅酸钙(nano-core induced low-density calcium silicate hydrate, NCILD C-S-H),其压痕模量与HD C-S-H和UHD C-S-H相似,但硬度高达2.50 GPa。微观力学分析结果表明,ITZ水泥石复合纳米填料后产生的纳米中心-壳单元会增加LD C-S-H的堆积密度,并显著增强水化硅酸钙(calcium silicate hydrate, C-S-H)基本粒子之间的相互作用(包括黏聚力和摩擦力),从而诱导产生NCILD C-S-H,进而改善ITZ。本研究为在纳米尺度上理解纳米填料对混凝土ITZ的影响提供了理论基础。

© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

1. 引言

混凝土内部水泥石相和骨料相之间界面过渡区(interfacial transition zone, ITZ)的微观结构和组分与水泥石相有显著差别[1–2]。通常情况下,ITZ的厚度为20~50 μm,具有孔隙率高、强度低、模量低、硬度低等特点[3]。水泥石-骨料ITZ的形成主要是由于骨料表面附近存在边壁效应、絮凝效应和单边生长效应[4]。由于在细观尺度上通常是混凝土内部最薄弱的相,因此ITZ在很大程度上决定了混凝土的性能[5–6]。因此,研究者采用了多

种方法来改善水泥石-骨料ITZ的性能,如使用预处理的骨料[7–9]或掺加矿物掺合料[10–12]。

水泥石复合纳米填料可显著改善水泥石-骨料ITZ的性能。例如,Zhang等[13–14]发现在水泥石中复合纳米二氧化硅可以细化水泥石-骨料ITZ中的孔隙,避免ITZ成为混凝土细观尺度上最薄弱的相。Wang等[15]研究了8种纳米填料(包括纳米颗粒、纳米管和纳米片)对水泥石-骨料ITZ的影响效果。结果表明,所有类型的纳米填料都能显著提高ITZ的强度。纳米填料可“自下而上”地改善ITZ,即在纳米尺度上改善混凝土内部的水化产物,进而

* Corresponding authors.

E-mail addresses: hanbaoguo@dlut.edu.cn (B. Han), dongzufen@dlut.edu.cn (S. Dong).

2095-8099/© 2021 THE AUTHORS. Published by Elsevier LTD on behalf of Chinese Academy of Engineering and Higher Education Press Limited Company. This is an open access article under the CC BY-NC-ND license (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/>).

英文原文: Engineering 2022, 17(10): 99–109

引用本文: Xinyue Wang, Sufen Dong, Zhenming Li, Baoguo Han, Jinping Ou. Nanomechanical Characteristics of Interfacial Transition Zone in Nano-Engineered Concrete. *Engineering*, <https://doi.org/10.1016/j.eng.2020.08.025>

依次改善混凝土微观、细观到宏观的结构与性能[16–22]。由于具有独特的纳米中心效应，纳米填料可吸附水化硅酸钙（calcium silicate hydrate, C-S-H）凝胶并在纳米尺度上形成纳米中心-壳单元。这被认为是纳米填料改善混凝土性能的潜在机理[23–24]。然而，由于纳米中心-壳单元的尺寸微小，目前对于其组成、结构与特性的认识尚不清晰和明确。

纳米压痕技术的发展为表征混凝土内部相的纳米力学特征提供了新方法[25–26]。此外，结合纳米压痕技术与统计学方法，即统计纳米压痕技术（statistical nanoindentation technique, SNT），可通过概率分布函数[27–28]或最大似然估计[29–30]来确定混凝土内部相的力学特征和体积分数。采用上述技术，许多研究已经证实了纳米填料可改善C-S-H凝胶的纳米力学性能[31–36]。然而，由于水泥石-骨料ITZ独特的特征，纳米填料对ITZ的作用机制可能与纳米填料对混凝土内水泥石相的作用机制不同。明确纳米填料对ITZ的影响规律与改善机制，有助于深入理解纳米填料“自下而上”对混凝土结构与性能的改善机理，具有重要的理论意义。

因此，本文研究了纳米工程混凝土水泥石-骨料ITZ的纳米力学特征。首先，应用纳米压痕技术表征ITZ中具有不同模量与硬度的相的分布；然后，应用SNT定量分析了ITZ中各相的力学特征和体积分数；最后，结合细观力学分析解释了纳米填料对ITZ的影响机理。

2. 实验设计

2.1. 试件制备

本研究采用的原材料包括：水泥、粉煤灰、硅灰、减水剂、水、石灰石骨料以及纳米填料。水泥为42.5 R普通硅酸盐水泥；粉煤灰为II级粉煤灰；硅灰粒径为0.05–0.15 μm ；减水剂减水效率为30%。研究中共使用了5种具有代表性的纳米填料（包括0D、1D和2D三类纳米填料），其基本性能如表1所示。纳米填料的掺量参考文献[15]中获得最高水泥石-骨料ITZ强度时的纳米填料掺量。

表1 纳米填料的基本性能

Types	Morphology	Purity (%)	Diameter (nm)	Length (μm)	Thickness (nm)	Specific surface area ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	Chemical characteristic
Silica-coated rutile titania	Powder	≥ 96	20	—	—	—	Pozzolanic activity
Nanosilica	Powder	≥ 99	20	—	—	≥ 600	Pozzolanic activity
Nickel-coated carbon nanotubes	Tube	—	20–30	10–30	—	70	—
Nano boron nitride	Sheet	99.9	120	—	5–100	19	—
Multilayer graphene	Sheet	—	< 2000	—	1–5	500	—

试样制作包括两个主要部分：试件制备和样品预处理。试件制备过程包括四个步骤：①将石灰石骨料切割成80 mm × 40 mm × 40 mm的长方体块，并放入160 mm × 40 mm × 40 mm模具的一侧；②根据配合比（表2）对原材料进行称重，然后制备成新拌水泥浆；③将新拌水泥浆导入模具另一侧，并在20 °C和95%相对湿度下养护24 h后脱模；④将试件在(20 ± 1) °C的水中养护至28 d，之后在空气中放置约180 d。试件制备详细步骤参考文献[15]。为确保纳米压痕结果的有效性，样品预处理过程包括以下五个步骤[37–38]：①切割，在包含水泥石-骨料ITZ的区域切割直径约为10 mm的切片样品；②树脂镶嵌，将切割好的样品在60 °C下干燥24 h，然后镶嵌在圆柱形酚醛树脂中；③打磨和抛光，使用由粗到细的系列砂纸（P100、P400、P800、P1500和P3000）连续打磨试件表面，然后采用丝绒抛光布依次用0.5 μm 和0.04 μm 抛光剂抛光试件，在整个打磨抛光过程中使用乙醇作为冷却和清洗剂介质，以保留原始水化产物；④清洁，将试件浸泡在乙醇中，并使用超声仪清洗1 h，以去除打磨碎片和杂质；⑤干燥，在进行纳米压痕之前，将样品在60 °C下干燥24 h。

2.2. 试验方法

为表征ITZ内部物相的纳米力学特性，对每个试样分别进行纳米压痕技术测试并使用SNT处理试验结果。在纳米压痕试验中，水泥基材料在微观尺度上的高度不均匀性和时间依赖性（如蠕变）会显著影响试验结果。因此，为了保证压痕试验结果的可靠性，需要对样品进行预处理，并选择合适的纳米压痕试验参数（包括最大压入深度 h_{max} 、加载程序以及网格间距）。

为表征水泥石-骨料ITZ内部水化产物的纳米力学特性，最大压入深度需要严格满足尺度分离条件和1/10经验法则[39]：

$$d \ll h_{\text{max}} < D/10 \quad (1)$$

式中， d 表示复合材料最大不均匀性的特征尺寸； D 表示微观结构的特征尺寸。对于水泥基复合材料， d 的典型值

表2 试件配合比

Nanofiller	Code	Mix proportions (mass ratio)					
		Cement	Nanofiller (%)	Fly ash	Silica fume	Water	Superplasticizer (%)
—	Control	1.000	—	0.25	0.313	0.375	1.5
Silica-coated rutile titania	2-Ti	0.980	2	0.25	0.313	0.375	1.5
Nanosilica	3-Si	0.970	3	0.25	0.313	0.375	2.0
Nickel-coated carbon nanotubes	0.3-CNT	0.997	0.3	0.25	0.313	0.375	1.5
Nano boron nitride	0.3-BN	0.997	0.3	0.25	0.313	0.375	1.5
Multilayer graphene	0.5-MLG	0.995	0.5	0.25	0.313	0.375	1.5

约为5 nm, D 的典型值为1~3 μm [39]。因此,本研究选择 Berkovich 压头(中心线与侧面夹角为 65.35° 的正三棱锥),峰值载荷 P 为2 mN,对应的 h_{\max} 范围为100~400 nm。

本文采用了加载15 s、持载30 s、卸载15 s的加载制度以消除水化产物短期蠕变对测试结果的影响。不同压痕模量、硬度物相的荷载-深度曲线如图1所示。由图1可见,在所采用加载制度下,ITZ内部不同物相的 h_{\max} 在100~400 nm之间,与已有研究对照,荷载-深度曲线的形状正常[37,40]。因此采用本方法得到的纳米压痕试验结果是有效的,压痕模量 M 和硬度 H 可通过 Oliver and Pharr [41]提出的方法计算。

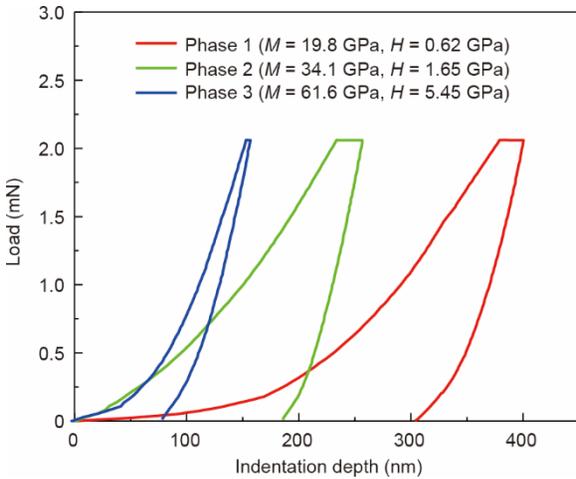


图1. 纳米压痕试验中不同物相的典型荷载-深度曲线。

为定量分析 ITZ 内物相的纳米力学特性与体积分数,本文采用 SNT 对网格纳米压痕结果进行分析。SNT 将单次纳米压痕试验视为一个独立的统计事件,然后对所有结果进行定量统计分析。为了确保每个压痕试验是相互独立的,网格间距应大于3 μm [42-43]。此外,由于纳米填料复合水泥石-骨料 ITZ 的厚度为10~20 μm [15],本研究在掺有不同纳米填料样品的随机选择的包含 ITZ 的区域内进行 7×11 网格纳米压痕试验,网格间距为5 μm (图2)。

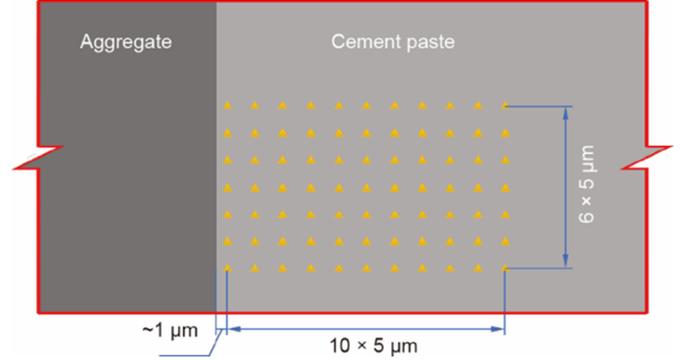


图2. 网格纳米压痕试验示意图(黄色三角形表示纳米压痕试验位置)。

网格纳米压痕试验结果可通过使用概率密度函数(PDF) [44]反褶积压痕模量和硬度值进行反演:

$$\text{Find } (\mu_j, s_j, f_j) \text{ from } \min \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [P_i - P(x_i)]^2,$$

$$\text{s.t. } \sum_{j=1}^n f_j = 1 \quad (2)$$

式中, μ_j 和 s_j 分别代表相 J ($J=1, 2, \dots, n$) 的平均值和标准差; f_j 是相 J ($J=1, 2, \dots, n$) 在 ITZ 所占体积分数; P_i 是压痕模量与硬度结果的频率密度; $P(x_i)$ 是 x_i 处概率分布函数的理论值。本研究假设各相的压痕模量与硬度满足高斯分布,如式(3)所示。

$$P(x_i) = \sum_{j=1}^n \frac{f_j}{\sqrt{2\pi s_j^2}} \exp \left[-\frac{(x_i - \mu_j)^2}{2s_j^2} \right] \quad (3)$$

为确保 SNT 分析结果的可靠性,在反褶积过程中,采用了以下三点限制条件:①压痕模量 M 和硬度 H 的频率分布同时满足极小化原则;②频率分布区间的数量 m 与水化产物相的数量 n 需要满足 $m > 5n - 1$;③为避免各相之间发生重叠,相邻的两相间的压痕模量与硬度平均值和标准差应满足式(4)。通过上述方法,反褶积结果即可反应 ITZ 中各相的体积分数以及压痕模量和硬度的平均值及标准差。

$$\mu_j + s_j < \mu_{j+1} - s_{j+1} \quad (4)$$

3. 结果与讨论

3.1. 纳米压痕结果

图3和图4为基于网格压痕纳米试验得到的压痕模量和硬度的等值线图。图5给出了骨料表面不同距离处的压痕模量与硬度。由图3至图5可见，ITZ在骨料表面附近存在一个压痕模量和硬度较低的区域，这与文献[38]中所得的ITZ特征一致。随着测试点与界面之间距离的增加，压痕模量和硬度逐渐增加并趋于稳定。压痕模量和硬度在距离界面30~50 μm 处稳定。这表明所选测试区域包含完整的ITZ和部分水泥石相。

由图3至图5可见，纳米填料可以提高水泥石-骨料ITZ的压痕模量和硬度。对于未掺加纳米填料的试样，ITZ内的压痕模量和硬度分别是水泥石相的0.70倍和0.59倍。而在掺入纳米填料后，试样中水泥石-骨料ITZ的压痕模量为水泥石相的0.83~0.98倍，硬度为水泥石相的0.68~1.41倍。值得注意的是，不同种类的纳米填料对ITZ内水化产物的压痕模量和硬度的影响程度不同。在水泥石复合纳米填料后，ITZ内部水化产物的平均压痕模量仍低于水泥石内部水化产物的压痕模量。而在水泥石中掺入2%纳米氧化钛、0.3%镀镍多壁碳纳米管与0.5%多层石墨烯后，水泥石-骨料ITZ内部水化产物的硬度超过了水泥石内的水化产物的硬度。这些差异可归因于纳米填料对

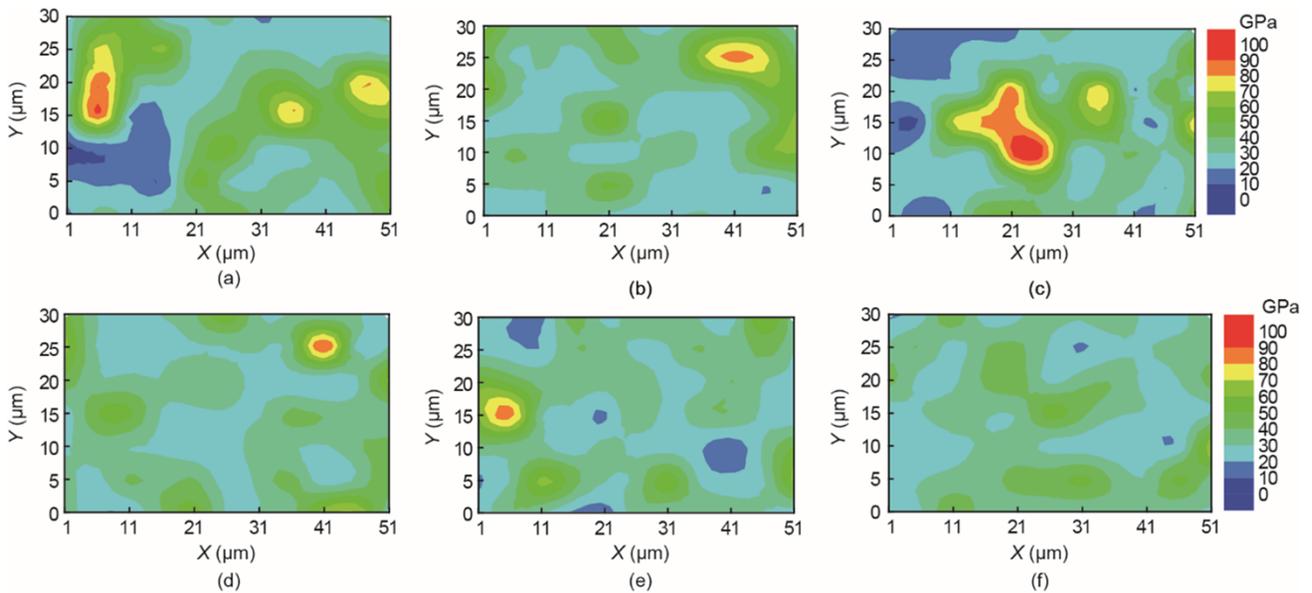


图3. 水泥石-骨料ITZ压痕模量等值线图。(a) 对照组；(b) 2-Ti；(c) 3-Si；(d) 0.3-CNT；(e) 0.3-BN；(f) 0.5-MLG。

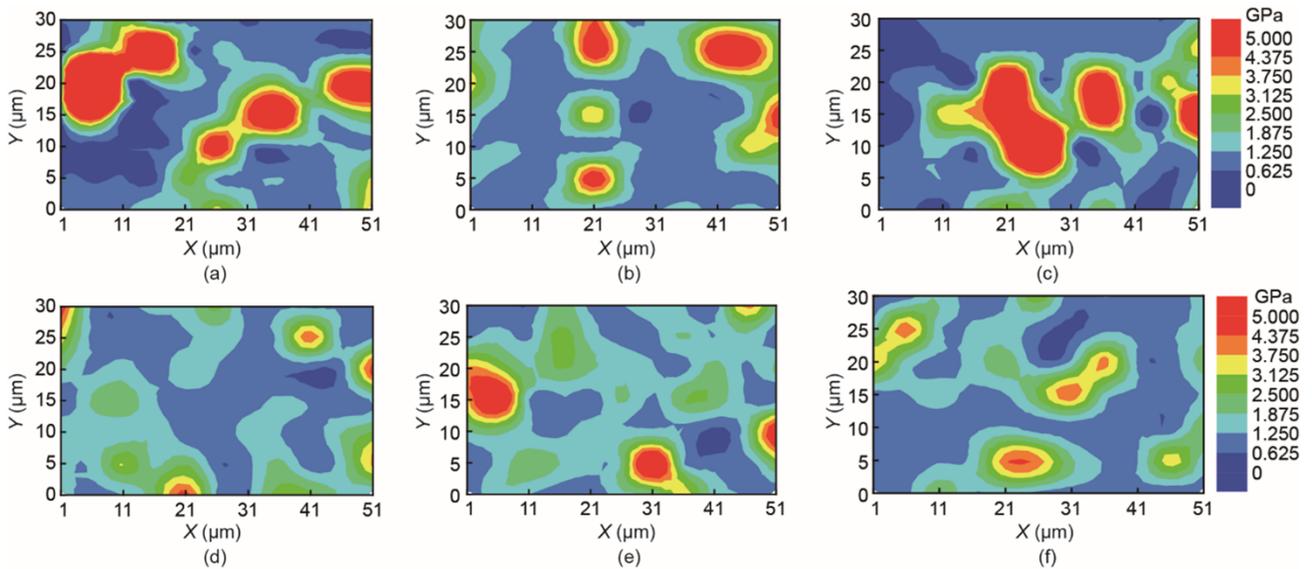


图4. 水泥石-骨料ITZ硬度等值线图。(a) 对照组；(b) 2-Ti；(c) 3-Si；(d) 0.3-CNT；(e) 0.3-BN；(f) 0.5-MLG。

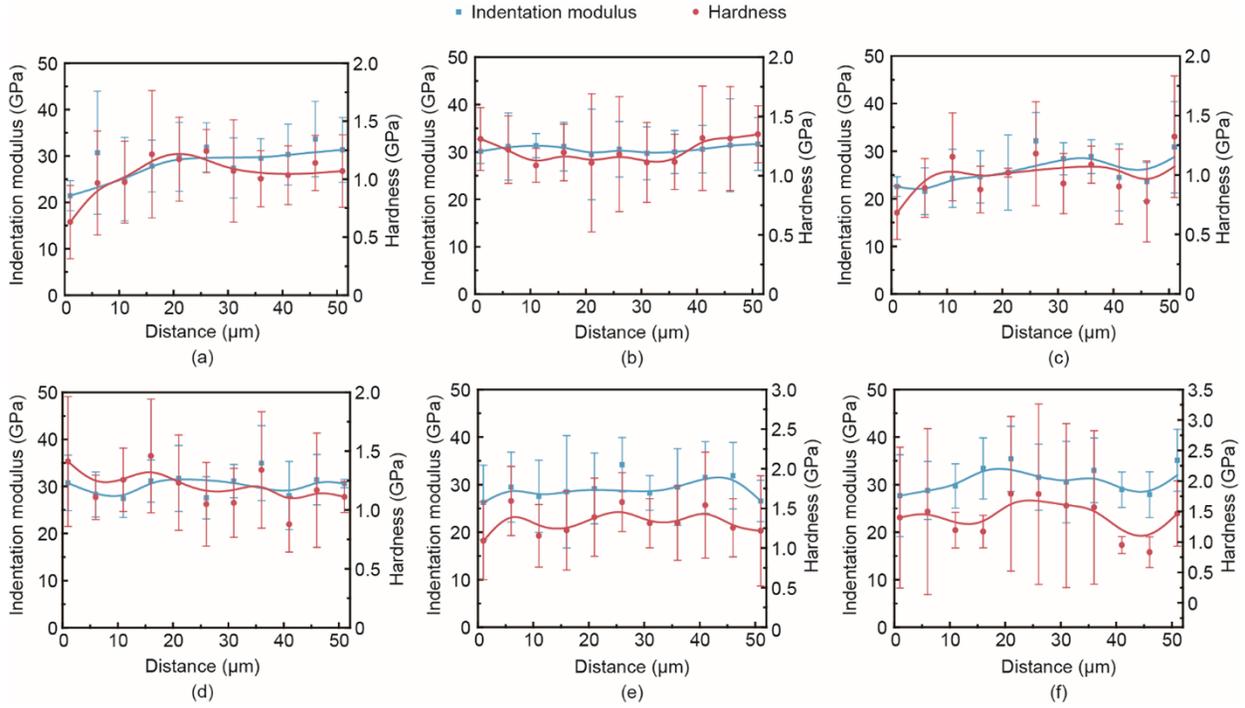


图5. 水泥石-骨料ITZ沿骨料表面的法向压痕模量/硬度值。(a) 对照组；(b) 2-Ti；(c) 3-Si；(d) 0.3-CNT；(e) 0.3-BN；(f) 0.5-MLG。

ITZ内水化产物压痕模量和硬度的不同影响机理，这将在3.2节中详细讨论。

3.2. 统计纳米压痕技术分析结果

图6、图7和表3给出了应用SNT分析的水泥石-骨料

ITZ的压痕模量和硬度的PDF反褶积结果，图8给出了ITZ中不同物相的体积分数。

在本研究中，由于胶凝材料（包括水泥、粉煤灰和硅灰）成分比较复杂，因此反褶积分析中未考虑未水化胶凝材料。根据参考文献[37]，本文将压痕模量大于50 GPa的

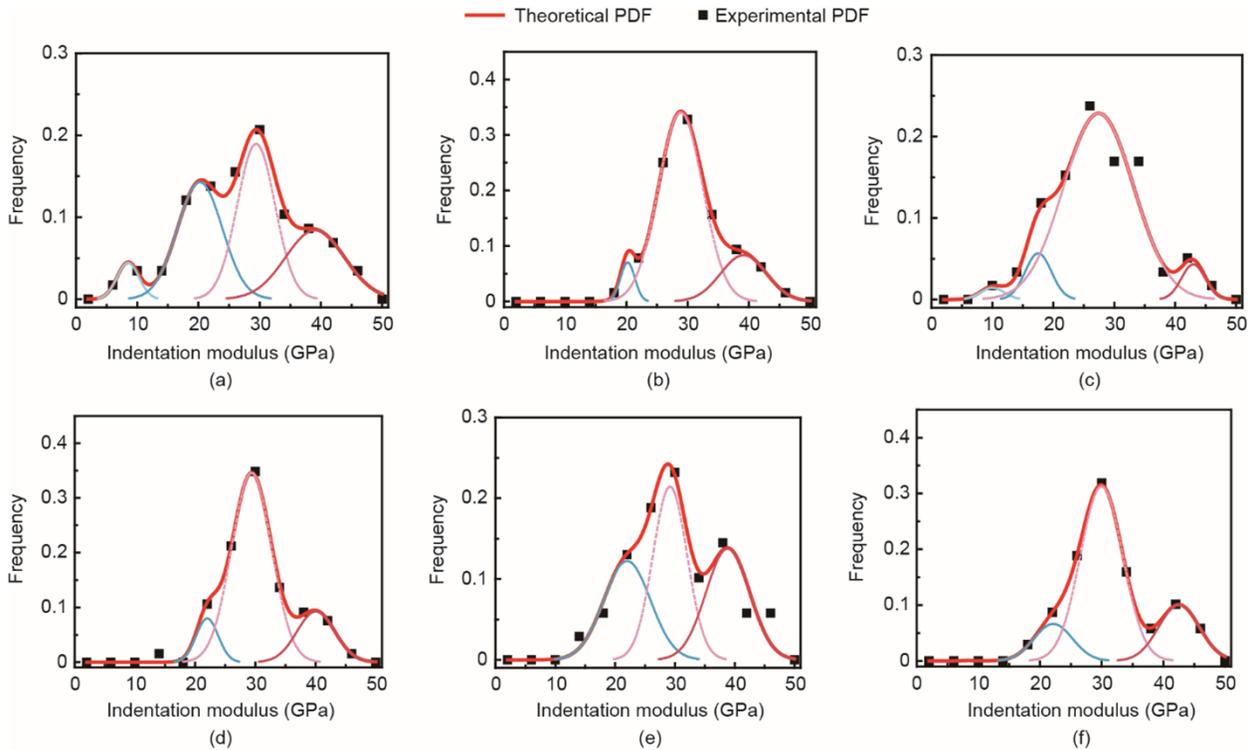


图6. ITZ中网格纳米压痕试验压痕模量的试验频率和反褶积结果。(a) 对照组；(b) 2-Ti；(c) 3-Si；(d) 0.3-CNT；(e) 0.3-BN；(f) 0.5-MLG。

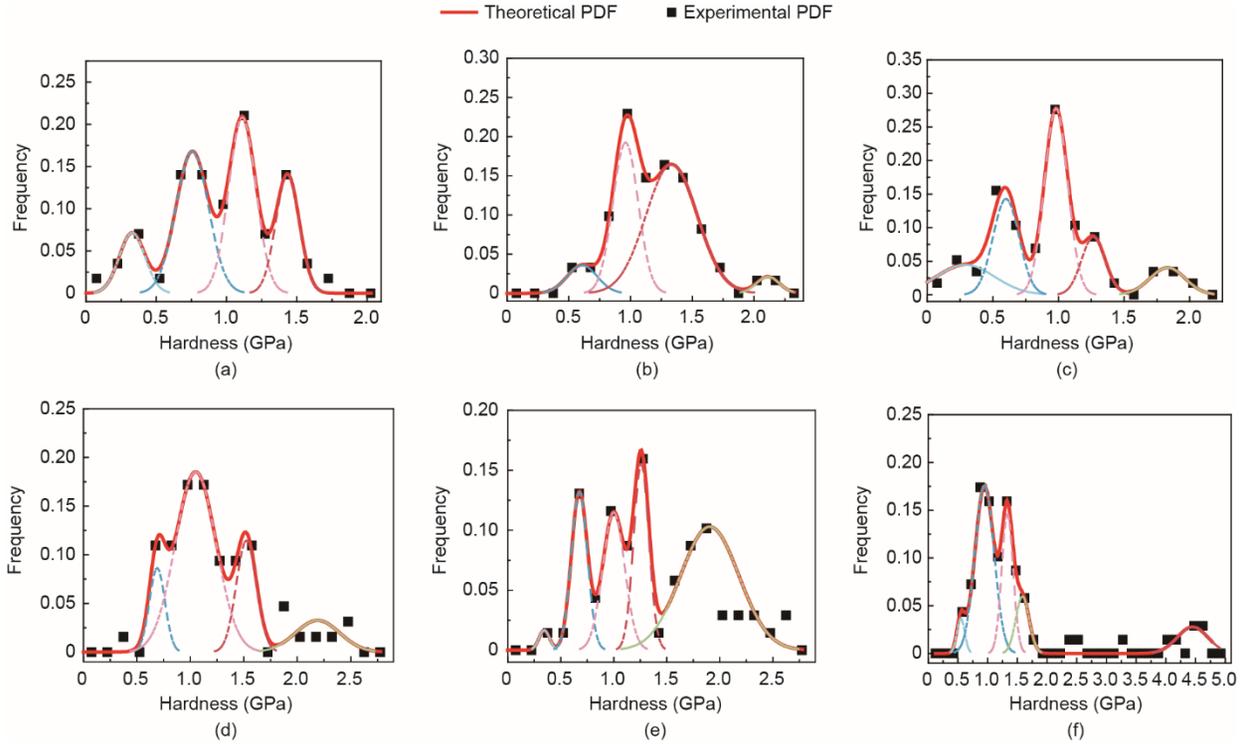


图7. ITZ中网格纳米压痕试验硬度的试验频率和反褶积结果。(a) 对照组；(b) 2-Ti；(c) 3-Si；(d) 0.3-CNT；(e) 0.3-BN；(f) 0.5-MLG。

相视为未水化的胶凝材料。由图8和表3可见，纳米填料的掺入可降低水泥石-骨料ITZ内未水化胶凝材料的含量，表明纳米填料提高了水泥石-骨料ITZ内部的水化程度。反褶积结果表明，在水泥石未掺入纳米填料时，水泥石-骨料ITZ中可以观察到四种物相；而在水泥石中掺入纳米填料后，在水泥石-骨料ITZ中发现了一个新物相。根据压痕模量从低到高的顺序，ITZ内部存在以下五种物相：

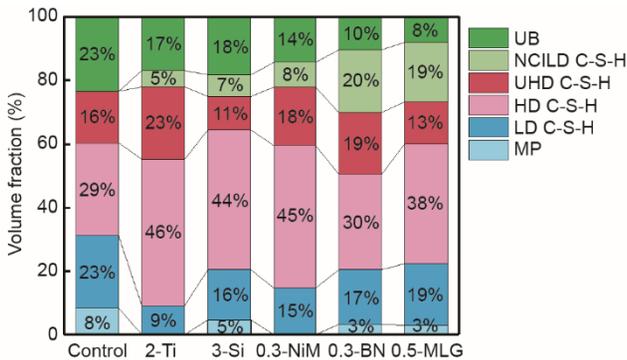


图8. 水泥石-骨料ITZ内部各物相的体积分数。

(1) 微孔隙 (micropore, MP)。MP的压痕模量 $M_1 = \mu_{M1} \pm s_{M1} = (9.1 \pm 2.4)$ GPa，硬度 $H_1 = \mu_{H1} \pm s_{H1} = (0.38 \pm 0.13)$ GPa，在未掺入纳米填料试样的水泥石-骨料ITZ中占总体积的8.3%。在水泥石复合纳米填料后，ITZ内部的MP含量降低到5%以下；特别是在水泥石掺入2%纳米氧

化钛和0.3%镀镍多壁碳纳米管后，水泥石-骨料ITZ中未观测到MP。值得说明的是，MP自身的压痕模量和硬度均为0 GPa。在反褶积分析中，MP的压痕模量和硬度实际上是水泥石-骨料ITZ中含有微孔隙的固相的压痕模量和硬度。鉴于MP的性能在多尺度分析中具有重要的参考价值[39]，本研究将MP作为单独的相进行分析。

(2) 低密度水化硅酸钙 (low-density calcium silicate hydrate, LD C-S-H)。LD C-S-H的压痕模量 $M_2 = \mu_{M2} \pm s_{M2} = (20.8 \pm 3.1)$ GPa，硬度 $H_2 = \mu_{H2} \pm s_{H2} = (0.72 \pm 0.13)$ GPa，在未掺入纳米填料试样的水泥石-骨料ITZ中占总体积的22.8%。在水泥石掺入2%纳米氧化钛、3%纳米氧化硅、0.3%镀镍多壁碳纳米管、0.3%的纳米氮化硼、0.5%的多层石墨烯后，LD C-S-H在水泥石-骨料ITZ内的体积分数分别降低至9.1%、15.8%、14.6%、17.2%、19.4%。

(3) 高密度水化硅酸钙 (high-density calcium silicate hydrate, HD C-S-H)。HD C-S-H的压痕模量 $M_3 = \mu_{M3} \pm s_{M3} = (29.1 \pm 4.3)$ GPa，硬度 $H_3 = \mu_{H3} \pm s_{H3} = (1.07 \pm 0.13)$ GPa，在未掺入纳米填料试样的水泥石-骨料ITZ中占总体积的29.3%。在水泥石掺入2%纳米氧化钛、3%纳米氧化硅、0.3%镀镍多壁碳纳米管、0.3%的纳米氮化硼、0.5%的多层石墨烯后，HD C-S-H在水泥石-骨料ITZ内的体积分数分别增加到46.2%、44.1%、45.0%、30.2%、37.9%。

(4) 超高密度水化硅酸钙 (ultra-high-density calcium

表3 压痕模量和硬度的反褶积结果

Microstructure phase	Nanofiller	M (GPa)	H (GPa)	Frequency (%)
MP	Control	8.5 ± 2.1	0.33 ± 0.11	8.3
	2-Ti	—	—	0
	3-Si	10.0 ± 2.3	0.29 ± 0.26	4.6
	0.3-CNT	—	—	0
	0.3-BN	10.0 ± 4.4	0.34 ± 0.06	3.2
	0.5-MLG	8.2 ± 1.0	0.55 ± 0.08	2.9
LD C-S-H	Control	20.2 ± 4.3	0.76 ± 0.14	22.8
	2-Ti	20.2 ± 1.4	0.61 ± 0.14	9.1
	3-Si	17.5 ± 2.5	0.60 ± 0.12	15.8
	0.3-CNT	22.0 ± 2.2	0.69 ± 0.09	14.6
	0.3-BN	22.0 ± 4.6	0.68 ± 0.09	17.2
	0.5-MLG	22.1 ± 3.6	0.95 ± 0.19	19.4
HD C-S-H	Control	29.3 ± 3.6	1.11 ± 0.11	29.3
	2-Ti	28.9 ± 4.3	0.96 ± 0.12	46.2
	3-Si	27.4 ± 6.8	0.98 ± 0.10	44.1
	0.3-CNT	29.6 ± 3.9	1.05 ± 0.22	45.0
	0.3-BN	29.2 ± 3.4	1.00 ± 0.12	30.2
	0.5-MLG	30.0 ± 4.0	1.33 ± 0.11	37.9
UHD C-S-H	Control	39.0 ± 5.7	1.43 ± 0.10	16.1
	2-Ti	39.1 ± 4.4	1.33 ± 0.24	22.7
	3-Si	43.0 ± 2.3	1.27 ± 0.11	10.5
	0.3-CNT	40.0 ± 3.7	1.53 ± 0.11	18.3
	0.3-BN	38.8 ± 4.3	1.26 ± 0.08	19.4
	0.5-MLG	42.5 ± 3.9	1.59 ± 0.13	13.2
NCILD C-S-H	Control	—	—	0
	2-Ti	—	2.11 ± 0.11	5.1
	3-Si	—	1.83 ± 0.16	6.8
	0.3-CNT	—	2.19 ± 0.24	7.8
	0.3-BN	—	1.90 ± 0.32	19.7
	0.5-MLG	—	4.45 ± 0.30	18.7
UB	Control	—	—	23.4
	2-Ti	—	—	16.9
	3-Si	—	—	18.2
	0.3-CNT	—	—	14.3
	0.3-BN	—	—	10.4
	0.5-MLG	—	—	8.0

silicate hydrate, UHD C-S-H)。UHD C-S-H是由 Vandamme 等[44]发现的物相,但由于该相的纳米力学性质类似于氢氧化钙 (calcium hydroxide, CH) 晶体,纳米压痕技术无法区分 UND C-S-H 和 CH [44]。本研究中选用的水胶比较低 (0.24),且掺加了具有火山灰活性的粉煤灰和硅灰,可以推断试样中的 CH 含量较低[10,45],因此在本研究的反褶积计算中忽略了 CH。反褶积结果表明, UHD C-S-H 的压痕模量 $M_4 = \mu_{M4} \pm s_{M4} = (40.4 \pm 4.1)$ GPa, 硬度 $H_4 =$

$\mu_{H4} \pm s_{H4} = (1.40 \pm 0.13)$ GPa, 在未掺入纳米填料试样的水泥石-骨料 ITZ 中的体积分数为 16.1%。在水泥石掺入 2% 纳米氧化钛、3% 纳米氧化硅、0.3% 镀镍多壁碳纳米管、0.3% 的纳米氮化硼、0.5% 的多层石墨烯后, UHD C-S-H 在水泥石-骨料 ITZ 中的体积分数分别增加到 22.7%、10.5%、18.3%、19.4%、13.2%。

(5) 纳米中心效应诱导产生的低密度水化硅酸钙 (nano-core-induced low-density calcium silicate hydrate, NCILD C-S-H)。NCILD C-S-H 是本研究发现的一种新物相。根据参考文献[37],在水灰比、养护条件和测试龄期不同的条件下,水泥石中各物相的纳米力学性能却非常稳定。这说明纳米力学性能是水泥石内部物相的固有性质。本研究得到的水泥石中各相的纳米力学性能与这一结论一致。在本研究中,水泥石加入复合纳米填料后使得水泥石-骨料 ITZ 内出现一种新物相,其特点是硬度超高 [$H_5 = \mu_{H5} \pm s_{H5} = (2.50 \pm 0.23)$ GPa], 但压痕模量接近于 HD C-S-H 或 UHD C-S-H 的压痕模量;在水泥石-骨料 ITZ 内的体积占比为 5.1%~19.7%,说明该新物相是水泥石-骨料 ITZ 的重要组成部分。

根据参考文献[37],新物相的压痕模量和硬度明显不同于水泥浆体中确定的所有主要相,如水化产物 (LD C-S-H、HD C-S-H、UHD C-S-H 和 CH) 和未水化胶凝材料 (水泥、粉煤灰和硅灰)。此外,新物相仅存在于含有纳米填料的水泥石-骨料 ITZ 中,而在未掺入纳米填料的水泥石-骨料 ITZ 中并未观测到。因此,新物相 NCILD C-S-H 既不是上述水化产物,也不是未水化的胶凝材料,而是一种由纳米填料诱导产生的新的水化产物。NCILD C-S-H 独特的纳米力学性能可归因于纳米填料的纳米中心效应及所形成的纳米中心-壳单元[23-24]对水化产物的影响。

纳米压痕和 SNT 分析结果表明,在水泥石掺入纳米填料后,水泥石-骨料 ITZ 内部的水化程度增加,MP 和 LD C-S-H 的含量降低,HD C-S-H 和 UHD C-S-H 的含量增加。这些现象可归因于 ITZ 特性和纳米填料的纳米中心效应。

在形成水泥石-骨料 ITZ 的过程中,新拌水泥浆中的小颗粒靠近骨料表面,而大颗粒则远离骨料表面,即存在边壁效应[5]。同时,非活性骨料表面附近的孔隙只能由胶凝材料的水化产物填充,即存在单边生长效应[6]。此外,在水化过程中,不同组分的溶解度和离子的迁移速率区别很大。硅质成分迁移缓慢,更倾向于沉积在胶凝粒子表面附近;而 Ca^{3+} 和 Al^{3+} 等更倾向于进入溶液并快速迁移到骨料表面,这导致骨料表面附近易于形成 CH 和钙矾石富集区域[6]。由于具有小尺寸、大比表面积、高表面能等特征,

纳米填料及所产生的纳米中心效应可有效改善由上述边壁效应、单边生长效应等导致的界面缺陷，如图9所示。

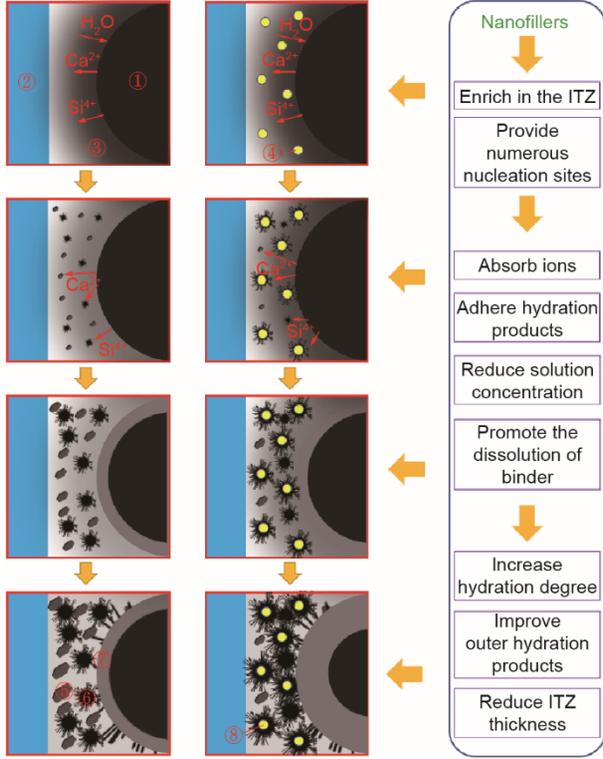


图9. 纳米填料在ITZ水化过程的作用。①胶凝粒子（包括水泥、粉煤灰和硅灰）；②骨料；③溶液（颜色越深代表浓度越高）；④纳米填料；⑤CH晶体；⑥外部水化产物；⑦内部水化产物；⑧含有纳米中心的化产物。

新拌水泥浆中的纳米填料会在边壁效应和纳米迁移效应的作用下富集在水泥石-骨料ITZ内部[15]，可在ITZ内部形成大量的纳米中心。之后，由于其高表面能，富集的纳米填料可在水化初始阶段吸附溶液中的离子与物质，即吸附效应[23–24]。吸附效应可使物质在纳米填料表面沉淀、水化和生长，最终形成大量纳米中心-壳单元。纳米中心-壳单元吸附物质会降低新拌水泥浆溶液的浓度，促进胶凝材料进一步溶解和水化，从而增加ITZ内部水化程度。

考虑本研究中水泥石内部的孔隙率相似（水与胶凝物质的比例固定），较高的水化程度意味着将有更多的水化产物填充骨料和胶凝粒子之间的孔隙，从而降低ITZ的孔隙率。此外，纳米中心-壳单元的形成有利于改善外部水化产物（主要是LD C-S-H [10,45–49]）。因此，纳米填料的存在将使LD C-S-H的微观结构更加致密，使其性能与HD C-S-H或UHD C-S-H相似。

在上述机制的作用下，水泥石掺入纳米填料后，水泥石-骨料ITZ内部MP和LD C-S-H的含量减少，HD C-S-H

和UHD C-S-H含量提高，并生成具有更优性能的NCILD C-S-H。综上所述，纳米填料可提高水泥石-骨料ITZ微观结构的致密程度，使ITZ的性能更接近水泥石相的性能。

3.3. 微观力学模型

本研究中所发现的NCILD C-S-H新物相的压痕模量与HD C-S-H或UHD C-S-H相似，但硬度明显高于任何已知的C-S-H凝胶。由于C-S-H凝胶本身可被视为多孔材料，因此每个C-S-H凝胶可被视为离散的C-S-H基本粒子的堆积。根据微观力学，压痕模量 M 和硬度 H 可通过式(5)和式(6) [44]分别计算：

$$M_i = m_s \times \Pi_M(v_s, \eta_i, \eta_0) \quad (5)$$

$$H_i = h_s \times \Pi_H(\alpha_s, \eta_i, \eta_0) \quad (6)$$

式中， m_s 和 h_s 是假设体积密度 $\eta = 1$ 时，C-S-H凝胶的压痕模量和硬度值。由式(5)与式(6)可见，压痕模量 m_s 与组成堆积体的固相的杨氏模量 E_s 和泊松比 ν_s 有关，而硬度 h_s 与黏聚力 c_s 和摩擦系数 α_s 有关[44]。

$$m_s = \frac{E_s}{1 - \nu_s^2} \quad (7)$$

$$h_s = c_s \times A \left[1 + B\alpha_s + (C\alpha_s)^3 + (D\alpha_s)^{10} \right] \quad (8)$$

式中， $A = 4.76439$ 、 $B = 2.5934$ 、 $C = 2.1860$ 、 $D = 1.6777$ [49]。此外， η_i 是组成C-S-H凝胶基本粒子的堆积密度。当 η_i 大于0.6时，粒径对纳米力学性能的影响可以忽略不计[49]。此外， η_0 是固体的渗流阈值（即能够承受外力的固体的最小堆积密度）。根据已有研究[39]， η_0 等于0.5。此外，压痕模量 m_s 对泊松比的敏感性非常小[44]，因此本研究假设C-S-H基本粒子的泊松比 $\nu_s = 0.2$ 。基于线性微观力学，压痕模量与体积密度相关：

$$\Pi_M(\nu_s = 0.2, \eta_i, \eta_0 = 0.5) = 2\eta_i - 1 \geq 0 \quad (9)$$

类似地，基于非线性微观力学，硬度与体积密度相关：

$$\Pi_H(\alpha_s, \eta_i, \eta_0 = 0.5) = \Pi_1(\eta_i, \eta_0) + \alpha_s \times (1 - \eta) \times \Pi_2(\alpha_s, \eta_i, \eta_0) \quad (10)$$

式中，

$$\Pi_1(\eta_i, \eta_0) = \frac{\sqrt{2(2\eta - 1)} - (2\eta - 1)}{\sqrt{2} - 1} \times \left[1 + a(1 - \eta) + b(1 - \eta)^2 + c(1 - \eta)^3 \right] \quad (11)$$

$$\Pi_2(\alpha_s, \eta_i, \eta_0) =$$

$$\frac{2\eta - 1}{2} \left[d + e(1 - \eta) + f(1 - \eta)\alpha_s + g\alpha_s^3 \right] \quad (12)$$

式中，在纳米压痕过程中使用Berkovich压头时，上述各

常数取值分别为 $a=-5.3678$ 、 $b=12.1933$ 、 $c=-10.3071$ 、 $d=6.7374$ 、 $e=-39.5893$ 、 $f=34.3216$ 、 $g=-21.2053$ [39]。此外，根据参考文献[50]，本研究取 C-S-H 堆积密度 $\eta=1$ 时的压痕模量 $m_s=61.5$ GPa。基于式 (5) ~ (12) 对 C-S-H 凝胶堆积密度的分析结果如图 10 所示。

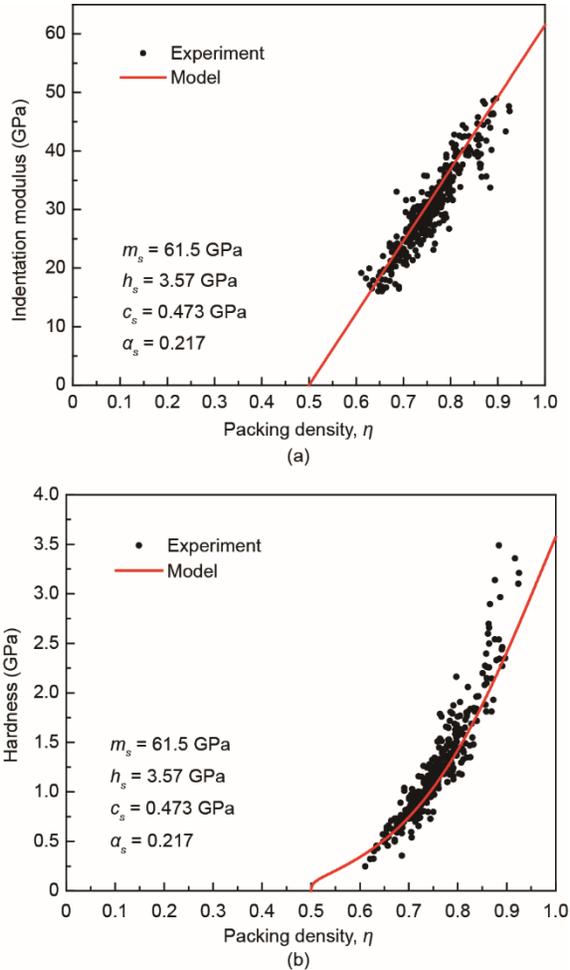


图 10. C-S-H 凝胶压痕模量/硬度堆积密度拟合结果。(a) 压痕模量；(b) 硬度。

由图 10 给出的不同类型 C-S-H 的堆积密度可见，LD C-S-H、HD C-S-H 和 UHD C-S-H 的体积密度分别为 $68.2\% \pm 2.5\%$ 、 $74.5\% \pm 2.7\%$ 和 $81.3\% \pm 2.5\%$ 。而对于 NCILD C-S-H，当拟合参数不变时，微观力学模型仅部分适用。微观力学模型结果表明，NCILD C-S-H 的压痕模量相当于 HD C-S-H 和 UHD C-S-H 的压痕模量。其模量可以用上述模型准确地表示，表明 NCILD C-S-H 可提高 LD C-S-H 的堆积密度。然而，NCILD C-S-H 的硬度显著高于 HD C-S-H 和 UHD C-S-H 的硬度且超过了模型的理论最大值。图 11 给出了纳米压痕试验中 HD C-S-H 和 NCILD C-S-H 的荷载-深度曲线。由图 11 可见，与 HD C-

S-H 相比，NCILD C-S-H 的荷载-深度曲线卸载部分的斜率小，且在相同峰值荷载条件下压痕深度显著减小。根据微观力学，压痕模量 M 与堆积密度 η 、固体杨氏模量 E_s 和泊松比 ν_s 有关，而硬度 H 与堆积密度 η 、固体间黏聚力 c_s 和摩擦系数 α_s 有关，说明 NCILD C-S-H 的堆积密度与 HD C-S-H 或 UHD C-S-H 的相似，但是纳米填料的加入显著增强了 C-S-H 凝胶中基本粒子之间的相互作用（即黏聚力和摩擦力）。

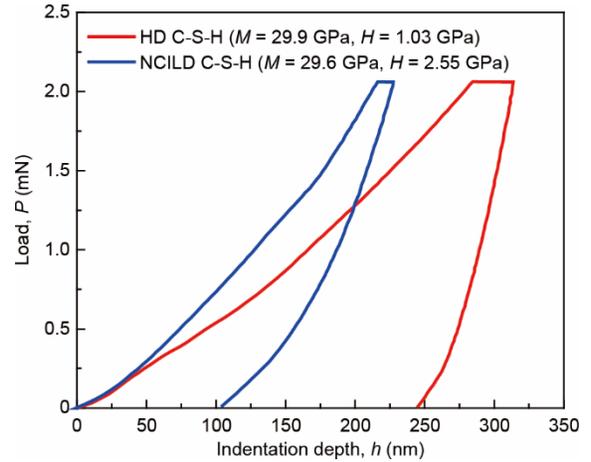


图 11. HD C-S-H 和 NCILD C-S-H 的荷载-深度曲线。

基于堆积密度分析，NCILD C-S-H 独特的纳米力学特性可能与纳米中心-壳单元的存在有关（纳米中心-壳单元形成过程如图 9 所示）。图 12 给出了不同类型 C-S-H 凝胶的多尺度模型。如图 12 所示，不掺入纳米填料时，LD C-S-H 的堆积密度 ($68.2\% \pm 2.5\%$) 近似于球形颗粒松散堆积密度 (64%)；HD C-S-H 的堆积密度 ($74.5\% \pm 2.7\%$) 接近于球形颗粒的最密实堆积 (74%)；六边形密排填料或有序面心立方填料以及 UHD C-S-H 的堆积密度 ($81.3\% \pm 2.5\%$) 与双尺度松散堆积密度 (87%) 相似 [44,51]。

由于纳米填料诱导产生的纳米中心-壳单元的粒径大于 LD C-S-H 凝胶中基本粒子的粒径，掺入纳米填料后水泥石中 LD C-S-H 凝胶的堆积模式从单尺度堆积转变为多尺度堆积。堆积模式的改变增加了 LD C-S-H 的堆积密度，并将 LD C-S-H 转变为 NCILD C-S-H。由于纳米填料的含量较低，C-S-H 凝胶中基本粒子的固有性质（弹性模量、泊松比）不会受到显著影响。因此当堆积密度相近时，NCILD C-S-H 的压痕模量与 HD C-S-H 和 UHD C-S-H 的压痕模量相近。虽然 NCILD C-S-H 与 HD C-S-H 和 UHD C-S-H 的堆积密度类似，但纳米中心-壳单元的存在可显著增强 LD C-S-H 中基本粒子之间的相互作用（黏聚力和摩

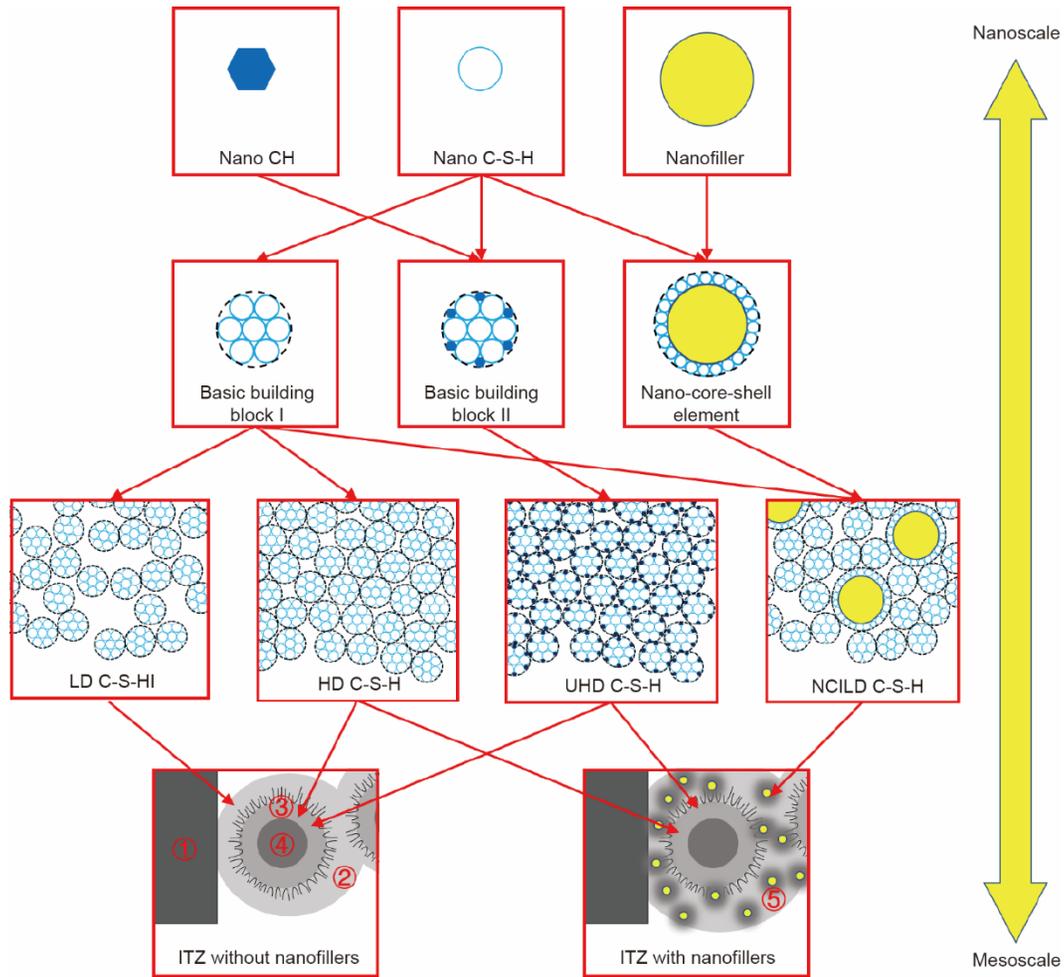


图 12. 水化产物的多尺度模型。①骨料；②外部水化产物（主要是 LD C-S-H）；③内部水化产物（主要是 HD C-S-H 和 UHD C-S-H）；④胶凝粒子（包括水泥、粉煤灰和硅灰）；⑤外部水化产物（包含 NCILD C-S-H）。

擦力)。

由于纳米中心-壳单元周围存在大量 C-S-H 凝胶基本粒子，因此将增加力的传递范围，从而降低局部应力集中和基本粒子之间的相对位移。此外，含有纳米粒子硬核的纳米中心-壳单元还可通过钉扎效应阻碍纳米压痕试验中压头的压入。从能量角度看，HD C-S-H（或 UHD C-S-H）和 NCILD C-S-H 的区别在于 C-S-H 凝胶基本粒子被纳米中心-壳单元所取代。这种置换增加了相同体积粒子的体系能量，意味着当压力相同时压头压入深度将减小。因此，在相同堆积密度下，NCILD C-S-H 的硬度将明显高于 HD C-S-H 或 UHD C-S-H 的硬度。

图 13 给出了 HD C-S-H 和 NCILD C-S-H 纳米压痕试验过程示意图。当压头加载时，C-S-H 凝胶基本粒子之间的分子间距随着压头的压入而增大，分子间作用力逐渐减小，直至消失。由上述分析可知，当压头恰好压在纳米中心-壳单元时，硬度将会显著增加。对于 0D 纳米填料（即纳米氧化钛和纳米氧化硅），由于纳米中心-壳单元尺寸微

小，压头恰好压在纳米中心-壳单元上的概率很低。

相比之下，2D 纳米填料（即纳米氮化硼和多层石墨烯）可以在更大范围内形成纳米中心-壳单元。因此，在

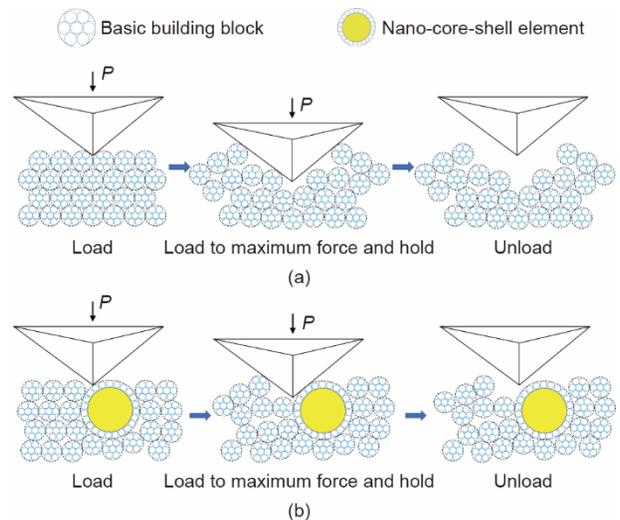


图 13. 纳米压痕试验过程示意图。(a) HD C-S-H；(b) NCILD C-S-H。

纳米压痕试验中,观测到2D纳米填料形成的纳米中心-壳单元的概率大于观测到的0D纳米填料形成的纳米中心-壳单元的概率。在本研究中,NCILD C-S-H的含量通常可以通过所加入的纳米填料的几何尺寸反映(即2D纳米填料>1D纳米填料>0D纳米填料),这与上述分析是吻合的。这种现象也可证明纳米中心-壳单元的存在是NCILD C-S-H形成的内在机制。

4. 结论

本研究采用纳米压痕技术和SNT分析了纳米填料对水泥石-骨料ITZ纳米力学性能的影响规律,并结合微观力学模型揭示了纳米填料改善ITZ的内在机理。水泥石复合纳米填料后,水泥石-骨料ITZ内部的水化程度增加,MP和LD C-S-H的含量降低,HD C-S-H和UHD C-S-H的含量增加。这些变化可归因于纳米填料对水泥石-骨料ITZ水化进程的影响。纳米填料可以吸附新拌水泥浆溶液中的离子和物质,使可水化物质在纳米填料表面沉淀、水化(仅对于有水化能力的纳米填料)和生长,最终在ITZ内部形成大量的纳米中心-壳单元。基于上述效应,水泥石复合纳米填料后可提高水泥石与骨料之间ITZ的水化程度并改善ITZ中的外部水化产物。

此外,本研究首次发现了一种称为NCILD C-S-H的新物相,其特点是压痕模量与HD C-S-H或UHD C-S-H的相似但硬度高达 (2.50 ± 0.23) GPa。微观力学模型结果表明,纳米填料诱导产生的纳米中心-壳单元可使LD C-S-H的堆积密度接近HD C-S-H或UHD C-S-H,并由于显著改变C-S-H凝胶之间的相互作用(即黏聚力和摩擦力),从而形成NCILD C-S-H并进一步改善ITZ。本研究所获得的纳米填料在纳米尺度上对水泥石-骨料ITZ的改性效果与机制,有助于进一步理解和调控纳米工程混凝土的性能。

致谢

本研究得到了国家自然科学基金项目(51978127和51908103)、中央高校基本科研业务费(DUT21RC(3)039)的资助。

Compliance with ethics guidelines

Xinyue Wang, Sufen Dong, Zhenming Li, Baoguo Han, and Jinping Ou declare that they have no conflict of

interest or financial conflicts to disclose.

References

- [1] Scrivener KL, Crumie AK, Laugesen P. The interfacial transition zone (ITZ) between cement paste and aggregate in concrete. *Interface Sci* 2004;12(4):411–21.
- [2] Hu J, Stroeven P. Properties of the interfacial transition zone in model concrete. *Interface Sci* 2004;12(4):389–97.
- [3] Maso JC, editor. *Interfacial transition zone in concrete*. London: CRC Press; 2014.
- [4] Chen H, Sun W, Stroeven P. Interfacial transition zone between aggregate and paste in cementitious composites (II): mechanism of formation and degradation of interfacial transition zone microstructure and its influence factors. *J Chin Ceram Soc* 2004;32(1):70–9.
- [5] Xiao J, Li W, Corr DJ, Shah SP. Effects of interfacial transition zones on the stress-strain behavior of modeled recycled aggregate concrete. *Cem Concr Res* 2013;52:82–99.
- [6] Setiawan Y, Gan BS, Han AL. Modeling of the ITZ zone in concrete: experiment and numerical simulation. *Comput Concr* 2017;19(6):641–9.
- [7] Hong L, Gu XL, Lin F. Influence of aggregate surface roughness on mechanical properties of interface and concrete. *Constr Build Mater* 2014;65:338–49.
- [8] Zhang L, Zhang Y, Liu C, Liu L, Tang K. Study on microstructure and bond strength of interfacial transition zone between cement paste and high-performance lightweight aggregates prepared from ferrochromium slag. *Constr Build Mater* 2017;142:31–41.
- [9] Hussin A, Poole C. Petrography evidence of the interfacial transition zone (ITZ) in the normal strength concrete containing granitic and limestone aggregates. *Constr Build Mater* 2011;25(5):2298–303.
- [10] Gao Y, Hu C, Zhang Y, Li Z, Pan J. Investigation on microstructure and microstructural elastic properties of mortar incorporating fly ash. *Cem Concr Compos* 2018;86:315–21.
- [11] Wu K, Shi HS, Xu LL. Effect of mineral admixture on mechanical properties of concrete by adjusting interfacial transition zone microstructure. *J Chin Ceram Soc* 2017;5:623–30.
- [12] Rossignolo JA, Rodrigues MS, Frias M, Santos SF, Junior HS. Improved interfacial transition zone between aggregate-cementitious matrix by addition sugarcane industrial ash. *Cem Concr Compos* 2017;80:157–67.
- [13] Zhang M, Islam J, Peethamparan S. Use of nano-silica to increase early strength and reduce setting time of concretes with high volumes of slag. *Cem Concr Compos* 2012;34(5):650–62.
- [14] Zhang M, Islam J. Use of nano-silica to reduce setting time and increase early strength of concretes with high volumes of fly ash or slag. *Constr Build Mater* 2012;29:573–80.
- [15] Wang X, Zheng Q, Dong S, Ashour A, Han B. Interfacial characteristics of nano-engineered concrete composites. *Constr Build Mater* 2020;259:119803.
- [16] Khaloo A, Mobini MH, Hosseini P. Influence of different types of nano-SiO₂ particles on properties of high-performance concrete. *Constr Build Mater* 2016;113:188–201.
- [17] Noorvand H, Ali AAA, Demirboga R, Farzadnia N, Noorvand H. Incorporation of nano TiO₂ in black rice husk ash mortars. *Constr Build Mater* 2013;47:1350–61.
- [18] Wang X, Dong S, Ashour A, Zhang W, Han B. Effect and mechanisms of nanomaterials on interface between aggregates and cement mortars. *Constr Build Mater* 2020;240:117942.
- [19] Du H, Pang S. Enhancement of barrier properties of cement mortar with graphene nanoplatelet. *Cem Concr Res* 2015;76:10–9.
- [20] Gupta S, Gonzalez JG, Loh KJ. Self-sensing concrete enabled by nano-engineered cement-aggregate interfaces. *Struct Health Monit* 2017;16(3):309–23.
- [21] García-Macias E, D’Alessandro A, Castro-Triguero R, Pérez-Mira D, Ubertini F. Micromechanics modeling of the uniaxial strain-sensing property of carbon nanotube cement-matrix composites for SHM applications. *Compos Struct* 2017;163:195–215.
- [22] Ubertini F, Laflamme S, Ceylan H, Materazzi AL, Cerni G, Saleem H, et al. Novel nanocomposite technologies for dynamic monitoring of structures: a comparison between cement-based embeddable and soft elastomeric surface sensors. *Smart Mater Struct* 2014;23(4):984–6.
- [23] Han B, Zhang L, Zeng S, Dong S, Yu X, Yang R, et al. Nano-core effect in

- nano-engineered cementitious composites. *Composites Pt A* 2017;95:100–9.
- [24] Han B, Ding S, Wang J, Ou J. Nano-engineered cementitious composites: principles and practices. Berlin: Springer; 2018.
- [25] Wang X, Jacobsen S, He J, Zhang Z, Lee SF, Lein HL. Application of nanoindentation testing to study of the interfacial transition zone in steel fiber reinforced mortar. *Cem Concr Res* 2009;39(8):701–15.
- [26] Sorelli L, Constantinides G, Ulm FJ, Toutlemonde F. The nano-mechanical signature of ultra high performance concrete by statistical nanoindentation techniques. *Cem Concr Res* 2008;38(12):1447–56.
- [27] Lee H, Vimonsatit V, Chindapasirt P. Mechanical and micromechanical properties of alkali activated fly-ash cement based on nano-indentation. *Constr Build Mater* 2016;107:95–102.
- [28] Xu J, Corr DJ, Shah SP. Nanomechanical investigation of the effects of nanoSiO₂ on C-S-H gel/cement grain interfaces. *Cem Concr Compos* 2015;61:7–17.
- [29] Luo Z, Li W, Gan Y, Mendu K, Shah SP. Maximum likelihood estimation for nanoindentation on sodium aluminosilicate hydrate gel of geopolymer under different silica modulus and curing conditions. *Composites Pt B* 2020;198:108185.
- [30] Luo Z, Li W, Gan Y, Mendu K, Shah SP. Applying grid nanoindentation and maximum likelihood estimation for N-A-S-H gel in geopolymer paste: investigation and discussion. *Cem Concr Res* 2020;135:106112.
- [31] Konsta-Gdoutos MS, Metaxa ZS, Shah SP. Multi-scale mechanical and fracture characteristics and early-age strain capacity of high performance carbon nanotube/cement nanocomposites. *Cem Concr Compos* 2010;32(2):110–5.
- [32] Long W, Xiao B, Gu Y, Xing F. Micro-and macro-scale characterization of nano-SiO₂ reinforced alkali activated slag composites. *Mater Charact* 2018;136:111–21.
- [33] Muthu M, Santhanam M. Effect of reduced graphene oxide, alumina and silica nanoparticles on the deterioration characteristics of Portland cement paste exposed to acidic environment. *Cem Concr Compos* 2018;91:118–37.
- [34] Sáez de Ibarra Y, Gaitero JJ, Erkizia E, Campillo I. Atomic force microscopy and nanoindentation of cement pastes with nanotube dispersions. *Phys Status Solidi A* 2006;203(6):1076–81.
- [35] Long W, Gu Y, Xiao B, Zhang Q, Xing F. Micro-mechanical properties and multi-scaled pore structure of graphene oxide cement paste: synergistic application of nanoindentation, X-ray computed tomography, and SEM-EDS analysis. *Constr Build Mater* 2018;179:661–74.
- [36] Arun S, Rama Sreekanth PS, Kanagaraj S. Mechanical characterisation of PMMA/SWNTs bone cement using nanoindenter. *Mater Technol* 2014; 29(Suppl 1):B4–9.
- [37] Zhao SJ, Sun W. Nano-mechanical behavior of a green ultra-high performance concrete. *Constr Build Mater* 2014;63:150–60.
- [38] Xu J, Wang B, Zuo J. Modification effects of nanosilica on the interfacial transition zone in concrete: a multiscale approach. *Cem Concr Compos* 2017; 81:1–10.
- [39] Constantinides G, Ulm FJ. The nanogranular nature of C-S-H. *J Mech Phys Solids* 2007;55(1):64–90.
- [40] Xu L, Deng F, Chi Y. Nano-mechanical behavior of the interfacial transition zone between steel-polypropylene fiber and cement paste. *Constr Build Mater* 2017;145:619–38.
- [41] Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J Mater Res* 1992;7(6):1564–83.
- [42] Ulm FJ, Vandamme M, Jennings HM, Vanzo J, Bentivegna M, Krakowiak KJ, et al. Does microstructure matter for statistical nanoindentation techniques? *Cem Concr Compos* 2010;32(1):92–9.
- [43] DeJong MJ, Ulm FJ. The nanogranular behavior of C-S-H at elevated temperatures (up to 700 °C). *Cem Concr Res* 2007;37(1):1–12.
- [44] Vandamme M, Ulm FJ, Fonollosa P. Nanogranular packing of C-S-H at substoichiometric conditions. *Cem Concr Res* 2010;40(1):14–26.
- [45] Bentz DP, Stutzman PE. Evolution of porosity and calcium hydroxide in laboratory concretes containing silica fume. *Cem Concr Res* 1994;24(6): 1044–50.
- [46] Jennings HM. A model for the microstructure of calcium silicate hydrate in cement paste. *Cem Concr Res* 2000;30(1):101–16.
- [47] Jennings HM, Thomas JJ, Gevrenov JS, Constantinides G, Ulm FJ. A multi-technique investigation of the nanoporosity of cement paste. *Cem Concr Res* 2007;37(3):329–36.
- [48] Jennings HM. Refinements to colloid model of C-S-H in cement: CM-II. *Cem Concr Res* 2008;38(3):275–89.
- [49] Sanahuja J, Dormieux L, Chanvillard G. Modelling elasticity of a hydrating cement paste. *Cem Concr Res* 2007;37(10):1427–39.
- [50] Cariou S, Ulm FJ, Dormieux L. Hardness-packing density scaling relations for cohesive-frictional porous materials. *J Mech Phys Solids* 2008;56(3):924–52.
- [51] Chen JJ, Sorelli L, Vandamme M, Ulm FJ, Chanvillard GC. A coupled nanoindentation/SEM-EDS study on low water/cement ratio Portland cement paste: evidence for C-S-H/Ca(OH)₂ nanocomposites. *J Am Ceram Soc* 2010; 93(5):1484–93.