Propriedades nanomecânicas do silicato de cálcio hidratado de síntese

Nanomechanichal properties of synthetic calcium silicate hydrate

Fernando Pelisser
Philippe Jean Paul Gleize
Alexandre Mikowski

Resumo

O silicato de cálcio hidratado (C-S-H), principal fase proveniente da hidratação do cimento Portland, tem grande influência na maioria das propriedades físicas e mecânicas dos materiais cimentícios. No entanto, até o momento, não existem modelos estruturais relacionando sua composição química, nano e microestrutura com suas propriedades físico-químicas e mecânicas. Neste trabalho, utilizou-se a técnica de indentação instrumentada para avaliar as propriedades nanomecânicas de dois C-S-H de síntese, com relações Ca/Si diferentes. Os resultados mostraram que é possível estimar com precisão o módulo de elasticidade e a dureza utilizando-se somente 16 pontos indentados, com vários ciclos de carga para cada indentação, e que a intensidade da carga de indentação não se mostrou um fator significativo. Mostrou-se também que o módulo de elasticidade do C-S-H aumenta quando a relação Ca/Si diminui, confirmando os cálculos baseados nos métodos de campo de forças, de Manzano *et al.* (2009). Porém, constatou-se que micro e nanoporosidade influenciam de maneira significativa o resultado. Por fim, há uma discussão sobre alguns dos parâmetros a serem controlados para poder modificar as características mecânicas do gel de C-S-H produzido pela hidratação do cimento Portland.

Palavras-chave: C-S-H. Nanoestrutura. Nanoindentação.

Fernando Pelisser
Departamento de Engenharia Civil
Universidade do Extremo Sul Catarinense
Caixa Postal 3167, Criciúma – SC – Brasil
CEP 88806-000
Tel.: (48) 3431-4553
E-mail: fep@unesc.net

Philippe Jean Paul Gleize
Programa de Pós-Graduação em Engenharia Civil
Universidade Federal de Santa Catarina
Caixa Postal 476, Florianópolis – SC – Brasil
CEP 88040-900
Tel.: (48) 3721-5176
E-mail: ecv1phg@ecv.ufsc.br

Alexandre Mikowski
Departamento de Física
Universidade Federal do Paraná
Caixa Postal 19044
Curitiba – PR – Brasil
CEP 81531-990
Tel.: (42) 3361-3699
Email: alexmikowski@yahoo.com.br

Recebido em 14/07/09
Aceito em 06/11/09

Abstract

Calcium silicate hydrate (C-S-H), the main product from portland cement hydration, has a great influence on most physical and mechanical properties of cement based materials. However, until now, there are no structural models relating chemical composition, micro and nanostructure with its physical-chemical and mechanical properties. In this study, we used the technique of instrumented indentation to evaluate the nanomechanical properties of two synthetic C-S-H with different Ca/Si ratio. The results showed that it is possible to estimate with a good accuracy the elastic modulus and hardness using only 16 indented points, with several cycles of loading for each indentation, and that the intensity of the indentation load is not significant. It was also shown that the C-S-H elastic modulus increases when the Ca/Si ratio decreases, confirming the calculations based on field forces methods of Manzano et al. (2009). However it was found that micro and nanoporosity have a significant effect on the result. Finally, a discussion about some of the parameters to be controlled to modify the mechanical characteristics of the C-S-H gel produced by the portland cement hydration is presented.

Keywords: *C-S-H. Nanostructure. Nanoindentation.*

ISSN 1678-8621 © 2005, Associação Nacional de Tecnologia do Ambiente Construído. Todos os direitos reservados.

Introdução

É consenso que o silicato de cálcio hidratado (C-S-H)[1] principal fase proveniente da hidratação do cimento Portland, tem grande influência na maioria das propriedades físicas e mecânicas dos materiais cimentícios.

No entanto, apesar da grande importância socioeconomica do cimento Portland, de seus compostos e da existência de várias propostas de modelos para descrever a estrutura do C-S-H[2] não há, até o momento, um modelo relacionando sua composição química, nano e microestrutura com suas propriedades físico-químicas e mecânicas (CONSTANTINIDES; ULM, 2004). Sem esse domínio, não é possível entender e controlar o comportamento de materiais cimentícios, como, por exemplo, fluência e retração (SCRIVENER; KIRKPATRICK; JAMES, 2008).

Essa dificuldade está intimamente relacionada com a intrínseca complexidade da estrutura do C-S-H:

(a) apresenta um modo de organização estrutural multiescala formado por aglomerados de partículas ou nanocristais (nanocristalitas) compostos de um empilhamento de folhas formadas por uma dupla camada central de octaedros de CaO inserida entre duas camadas de tetraedros de SiO_4 (MINET, 2003). Assim, o C-S-H é um composto nanoporoso com altíssima área superficial (TAYLOR, 1993);

(b) essa característica proporciona uma grande afinidade do C-S-H com a água, que interage de maneira diferenciada com as superfícies do C-S-H em função de seu grau de confinamento na estrutura: nos nanoporos, adsorvida nos nanocristais (nanocristalitas) e intercalada no espaço interfolha (ALLEN; THOMAS; JENNINGS, 2007); e

(c) é um composto não estequiométrico. Em pastas de cimento Portland, comum no estado endurecido, a relação média Ca/Si do C-S-H formado fica em volta de 1,7. No entanto, há grandes variações locais de composição, entre 0,6 e 2,3 ou mais (PELLENQ; VAN DAMME, 2004; RICHARDSON, 1999; ZHANG *et al.,* 2000).

Na hidratação do cimento Portland, há consenso de que existem pelo menos dois tipos diferentes de C-S-H, que se formam por mecanismos diferentes, apresentam densidades diferentes e, também, estruturas distintas. Esses dois tipos de C-S-H, chamados de produtos interno (Ip) e externo (Op) (RICHARDSON; GROVES, 1993) ou de alta (HD) e baixa (LD) densidade (TENNIS; JENNINGS; HAMLIN, 2000), contribuiriam, de diferentes formas, para as propriedades dos materiais à base de cimento. No entanto, Constantinides e Ulm (2004) constataram, por meio de nanoindentação, que as propriedades elásticas dos dois C-S-H não dependem das proporções de mistura, que afetam somente a relação volumétrica dos dois tipos de C-S-H.

A técnica de nanoindentação tem-se mostrado uma ferramenta eficiente (CONSTANTINIDES; ULM, 2007) na avaliação das propriedades nanomecânicas do C-S-H. Vários autores (ACKER, 2001; CONSTANTINIDES; ULM; VAN VLIET, 2003; CONSTANTINIDES; ULM, 2007; MONDAL *et al.*, 2008) têm empregado essa técnica com o objetivo de medir módulo de elasticidade e dureza superficial das principais fases de pastas de cimento hidratado. Os resultados obtidos pelos autores para o C-S-H estão resumidos na Tabela 1. De um modo geral, os autores evidenciaram uma distribuição de módulo de elasticidade e dureza bimodal condizente com a existência dos dois tipos de C-S-H, de alta (HD) e baixa densidade (LD).

Para Acker (2001) e Richardson e Groves (1993), o C-S-H do Ip (HD) geralmente apresenta uma relação média Ca/Si maior do que o C-S-H que forma o Op (LD), enquanto Bonen e Diamond (1994) mostram resultados inversos. No entanto, as diferenças são pequenas e, segundo Richardson (1999), essa divergência é devido a um intermisturamento do C-S-H com outras fases.

Por outro lado, sabe-se que o comprimento das cadeias de silicato diminui quando a relação Ca/Si aumenta (PELLENQ; VAN DAMME, 2004; RICHARDSON, 2008), levando a variações na estrutura do C-S-H e, principalmente, na natureza das interações interfolhas e entre os nanocristais. Conseqüentemente, é provável que as características mecânicas variem com a relação Ca/Si. Usando os métodos de campo de forças, Manzano, Dolado e Ayuela (2009) mostraram que o módulo de elasticidade do C-S-H aumenta quando aumenta o comprimento médio das cadeias de silicatos (a relação Ca/Si diminui). Essa constatação entra em aparente contradição com a tendência do C-S-H HD com maior relação Ca/Si de apresentar módulo de elasticidade e dureza maiores do que o C-S-H LD com baixa relação Ca/Si. No entanto, para Manzano, Dolado e Ayuela (2009), o fator de empacotamento ou porosidade intrínseca do gel de C-S-H é um outro fator importante a ser considerado na avaliação das propriedades elásticas, como mostram os resultados obtidos por Jennings *et al.* (2007) e mostrados na Tabela 1.

[1] Significado da nomenclatura adotada em ciência do cimento: C = CaO, S = SiO_2, H = H_2O.

[2] O leitor poderá encontrar um levantamento da maioria desses modelos na Tabela 2 de RICHARDSON, I. G. The Calcium Silicate Hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.

Referência	Ca/Si	Módulo de elasticidade – E (GPa)	Dureza – H (GPa)	Densidade – ρ (kg/m^3)	Porosidade – P (%)
Acker (2001)	< 1	C-S-H LD: 20	C-S-H LD: 0,8	-	-
	> 1	C-S-H HD: 31,6	C-S-H HD: 0,9	-	-
Constantinides e Ulm (2003)	-	C-S-H LD: 21,7	C-S-H LD: 0,8	-	-
	-	C-S-H HD: 29,7	C-S-H HD: 1	-	-
Constantinides e Ulm (2007)	-	C-S-H LD: 18,2	C-S-H LD: 0,45	-	-
	-	C-S-H HD: 29,1	C-S-H HD: 0,83	-	-
Jennings *et al.* (2007)	-	C-S-H LD: 18,1	-	C-S-H LD: 1700	C-S-H LD: 36
	-	C-S-H HD: 31	-	C-S-H HD: 2000	C-S-H HD: 26
Zhu *et al.* (2007)	-	C-S-H LD: 23,4	C-S-H LD: 0,73	-	-
	-	C-S-H HD: 31,4	C-S-H HD: 1,27	-	-
Mondal *et al.* (2007, 2008)*	-	C-S-H LS: 22,89	C-S-H LS: 0,93	-	-
	-	C-S-H MS: 31,16	C-S-H MS: 1,22	-	-
		C-S-H HS: 41,45	C-S-H HS: 1,75	-	-

* Os autores classificaram os C-S-H em três categorias em função da distância em relação ao grão não hidratado: 5 μm (HS: alta rigidez), 10 μm (MS: média rigidez) e 20 μm (LS: baixa rigidez). Os C-S-H MS e LS corresponderiam, respectivamente, aos C-S-H HD e aos LD dos outros autores.

Tabela 1 – **Resultados obtidos por alguns autores**

A nosso conhecimento, todos os trabalhos sobre medidas das propriedades mecânicas por nanoindentação do C-S-H foram feitos em pastas de cimento. Infelizmente, na maioria dos casos, não foram medidas as relações Ca/Si que representam uma avaliação indireta do grau de polimerização dos silicatos.

Nesta pesquisa foi utilizada a técnica de indentação instrumentada para avaliar as propriedades nanomecânicas do C-S-H de síntese, analisando-se o efeito da relação Ca/Si. Mostra-se também que a observação da morfologia das zonas indentadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) é uma ferramenta importante para a interpretação adequada dos resultados obtidos.

Materiais e métodos

Síntese dos C-S-H e preparo dos corpos-de-prova para a nanoindentação

Os C-S-H foram produzidos pelo processo de síntese por precipitação seguindo as recomendações de Matsuyama e Young (1999). Numa solução de silicato de sódio ($Na_2.SiO_3.9H_2O$) e água deionizada (0,14 mol/L para Ca/Si=2,1 e 0,23 mol/L para Ca/Si=0,7), adicionou-se uma solução de 1 mol/L de nitrato de cálcio ($Ca(NO_3)_2.4H_2O$), obtendo-se uma relação Ca/Si (0,7 e 2,1) e água/materiais sólidos (1:20) planejada. O pH da mistura foi mantido entre 13,1 e 13,3 com a adição de hidróxido de sódio (NaOH) em solução (10 mol/L).

A mistura foi colocada em banho-maria (60 ºC) com agitação permanente durante 35 dias. Posteriormente, os precipitados obtidos foram filtrados em um funil de Buchner (com filtro de 8 μm) e lavados com acetona e água deionizada para eliminar $NaNO_3$ residual. Em seguida, foram secados em estufa a vácuo (60 ºC) por um período de 14 dias.

Para os ensaios de nanoindentação, o C-S-H[3] obtido foi impregnado a vácuo com resina epóxi para obter cilindros de 20 mm de diâmetro por 30 mm de altura. A face do corpo-de-prova em contato com a base do molde foi cortada em cerca de 3 mm e polida com pasta de diamante. Para preservar da carbonatação, as amostras foram armazenadas em estufa a vácuo até o momento das análises.

Nanoindentação

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 qual é feita em escala nanométrica. 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 da curva P-h

[3] O C-S-H de síntese produzido está na forma tobermorita 14 Å, com seus principais picos de DRX: d_{220}, d_{002} e d_{200} em volta de 3,06, 14 e 2,81 Å respectivamente (ficha catalográfica (JCPDS), arquivo nº 29-331). Foi utilizado equipamento Philips X'Pert, que opera com uma radiação CuKα (λ = 1,5418 Å), potência de 40 kV e 30 mA. A varredura foi realizada com um passo de 0,02° e um tempo de leitura de 5 s.

permite caracterizar as amostras, obtendo resultados de módulo de elasticidade reduzido (E_r) e dureza (H), de acordo com as equações (1) e (2).

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2\beta}\frac{S_{\max}}{\sqrt{A(h_c)}} \quad (1)$$

$$H = \frac{P_{máx}}{A(h_c)} \quad (2)$$

$$S_{\max} = (dP/dh) \quad (3)$$

onde S_{max} é a rigidez obtida experimentalmente da parte superior da curva de descarregamento;

$A(h_c)$ a área de contato projetada do indentador na superfície da amostra; e

β um fator de correção da geometria do indentador.

Utilizando o método de Oliver e Pharr (1992), a área de contado ($A(h_c)$) é determinada em função da penetração máxima 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 indentador. Desta maneira, o módulo de elasticidade E do material é determinado por:

$$E = \frac{1-\nu^2}{\left(\frac{1}{E_r} - \frac{1-\nu_i^2}{E_i}\right)} \quad (4)$$

onde E_r é dado pela equação 1, 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.

Dessa maneira, propriedades mecânicas nas regiões de micro e nano são obtidas conforme a regulamentação da norma ISO/DIS 14577 (FISCHER-CRIPPS[4] *apud* MIKOWSKI, 2008).

A técnica da nanoindentação é mais utilizada para avaliar as propriedades nanomecânicas de materiais homogêneos, como filmes. Contudo, a técnica pode ser estendida para caracterizar materiais rugosos, como o C-S-H, porém em alguns casos devem ser corrigidas as medidas, devido à rugosidade durante a indentação (CONSTANTINIDES; ULM, 2007). No entanto, esse procedimento tem duas importantes limitações. Primeiro, a quantificação da rugosidade da superfície não é um procedimento simples, e diferentes procedimentos adotados podem resultar em diferentes índices. Segundo, as correções propostas são aplicáveis a uma pequena camada superficial, comparada à profundidade total indentada. Outros autores têm evitado a necessidade de correção, utilizando um tratamento estatístico, a partir de valores da rugosidade média (Ra), utilizando também profundidades de indentação maiores, de forma a minimizar o efeito da rugosidade superficial (MILLER *et al.,* 2008).

[4] FISCHER-CRIPPS, A. C. A Review of Analysis Methods for Sub-Micron Indentation Testing. **Vacuum**, v. 58, n. 4, p. 569-585, 2000.

Preparo da superfície

Utilizou-se uma amostra cilíndrica cortada com aproximadamente 5-6 mm de espessura. As amostras foram polidas em discos com lixas e panos utilizando-se partículas de diamante (até 0,25 μm), até que se atingisse uma superfície plana e isenta de irregularidades, com uma rugosidade aceitável. Após o polimento, as amostras foram passadas no ultra-som, para remover as partículas e as eventuais contaminações.

Método

As indentações foram realizadas utilizando-se o equipamento Nanoindenter XP (MTS System) do Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR. Utilizou-se uma ponta piramidal de base triangular do tipo Berkovich para determinar a dureza e o módulo de elasticidade, de acordo com o método de Oliver e Pharr (1992).

Em cada amostra foram realizadas 12 indentações, em três diferentes regiões (matrizes), aplicando-se cinco ciclos de carregamento, de 2, 4, 8, 16 e 32 mN, em cada local indentado. Realizou-se um teste adicional, utilizando uma carga maior, a fim de abranger uma maior região e, principalmente, de fazer marcações visíveis em MEV. Para cada região, foram realizadas 4 indentações individuais, em matrizes de 2x2, com espaçamento de 20 μm. No teste adicional, utilizou-se uma matriz de 2x3 pontos (totalizando 18 indentações), com espaçamento de 200 μm, utilizando-se um carregamento de 10 ciclos, até a carga de 512 mN (1, 2, 4, 8, 16, 32, 64, 128, 256, 512 mN).

Após contato com a amostra, o indentador aplicou séries de carregamento de 5 e 10 ciclos, para as diferentes cargas máximas de 32 mN e 512 mN respectivamente. O carregamento foi aplicado linearmente durante 10 s, mantido na carga máxima (P_{max}) por 5 s e descarregado por 10 s. Esse ciclo resulta numa medida de deslocamento típico, de forma ortogonal, entre 100 nm e 1.000 nm. Na Figura 1, pode-se observar uma curva típica de carregamento-deslocamento, visualizando-se os tempos na carga máxima através de patamares na curva. A curva de indentação de carregamento *versus* deslocamento fornece as propriedades nanomecânicas do material. Fraturas ocorridas durante a indentação foram analisadas em MEV.

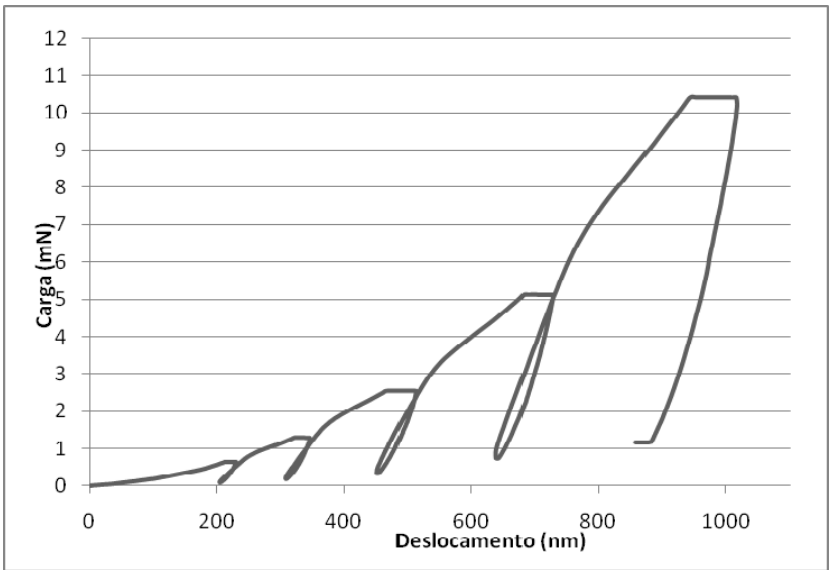


Figura 1 – **Curva típica de indentação com 5 carregamentos para o C-S-H Ca/Si 2,1**

Microscopia eletrônica de varredura

As análises foram realizadas em microscópio eletrônico de varredura equipado com microssonda de energia dispersiva de raios-X para análise química. As superfícies das amostras foram recobertas por uma camada de ouro com espessura aproximada de 100 a 200 Å.

Resultados

As propriedades nanomecânicas do C-S-H de síntese foram analisadas considerando-se como variáveis a região indentada, a carga utilizada e a relação Ca/Si. Podem ser observados nas Figuras 2 e 3 os valores do módulo de elasticidade e dureza para as relações Ca/Si de 0,7 e 2,1, onde se verifica, através de análise estatística por análise de variância (ANOVA), um efeito não significativo entre as regiões, bem como um efeito não significativo para o carregamento utilizado. Constata-se um efeito significativo da relação Ca/Si, em que foi medido um módulo de elasticidade médio (na carga de 2 mN) de 26,6 GPa (±1,8) e 19,3 GPa (±1,2) para, respectivamente, as relações Ca/Si de 0,7 e 2,1 (Figura 4). A diferença na dureza é mais acentuada: 1,08 (±0,08) e de 0,19 (±0,05) para as relações Ca/Si de 0,7 e 2,1 respectivamente. Deve-se considerar que a comparação utilizando uma carga de 2 mN é unânime ao avaliar as propriedades de pastas de cimento (CONSTANTINIDES; ULM, 2004, 2007; MILLER *et al.,* 2008; ULM; JENNINGS, 2008), porém, como neste trabalho foram realizados vários ciclos de carregamento, e a carga utilizada não foi uma variável significativa, será adotada, a título de comparação em algumas figuras e planilhas, a média dos valores de todos os carregamentos.

A Figura 5, que mostra as micrografias de uma região indentada para as duas relações Ca/Si, revela que há uma interferência da rugosidade da superfície do material nos resultados obtidos. Um maneira de minimizar esse efeito é realizar ciclos de carregamentos com maior carga, possibilitando, também, avaliação de áreas maiores (MILLER *et al.,* 2008). Por esse motivo foram adotados vários ciclos de carregamento para cada indentação.

Podem ser observadas, nas Figuras 6 e 7, as indentações (com carga até 512 mN) nas duas matrizes para as relações Ca/Si de 0,7 e de 2,1 respectivamente.

Nota-se, na Figura 6, a presença de microfissuras na superfície, mas os valores medidos não apresentaram variação em função disso, com exceção da indentação III, que atingiu praticamente a área da fissura. É importante ressaltar que nos ensaios de indentação realizados em pastas de cimento, considerando os resultados apresentados na literatura, o C-S-H de síntese apresenta menor rugosidade.

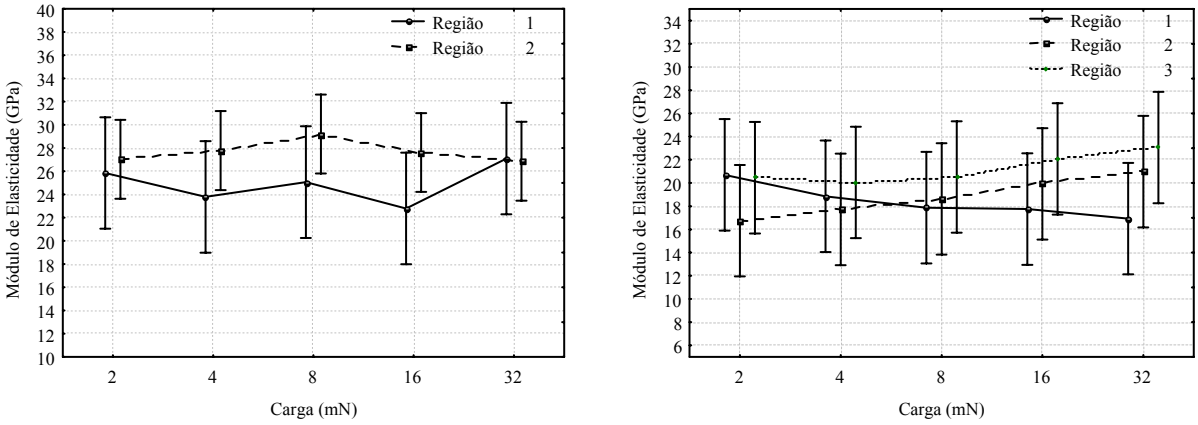


Figura 2 – **Módulo de elasticidade do C-S-H com relações Ca/Si de 0,7 (a) e 2,1 (b)**

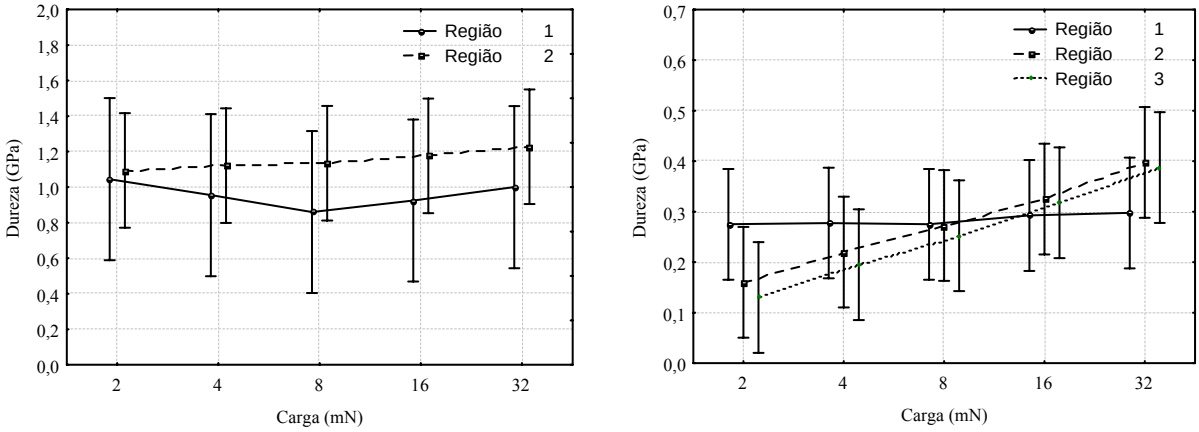


Figura 3 – **Dureza do C-S-H com relações Ca/Si de 0,7 (a) e 2,1 (b)**

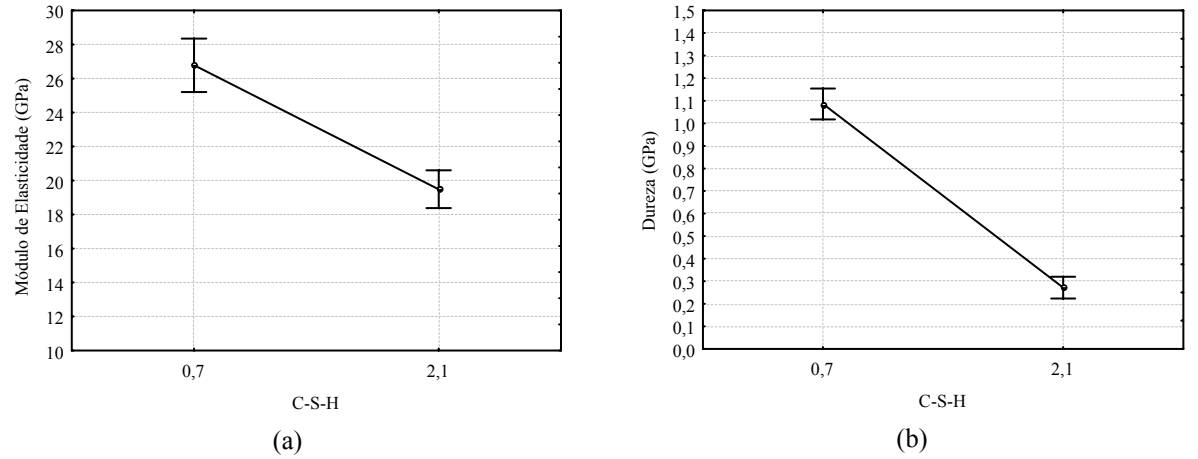
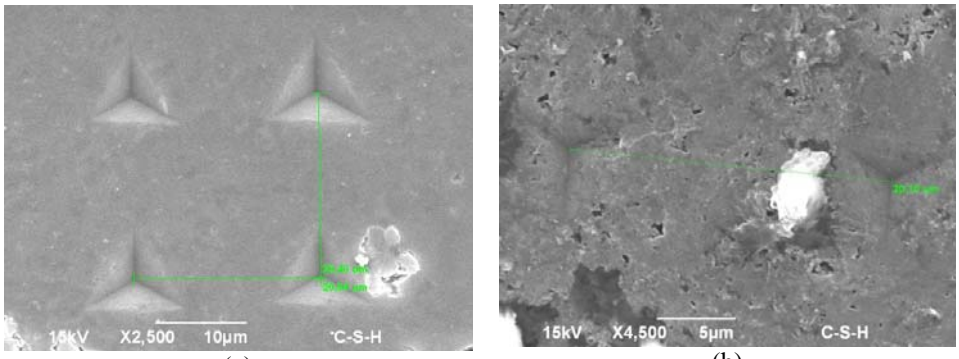


Figura 4 – **Efeito da relação Ca/Si no módulo de elasticidade (a) e na dureza (b)**



(a) (b)

Figura 5 – **Imagens das matrizes indentadas para Ca/Si = 0,7 (a) e Ca/Si = 2,1 (b)**

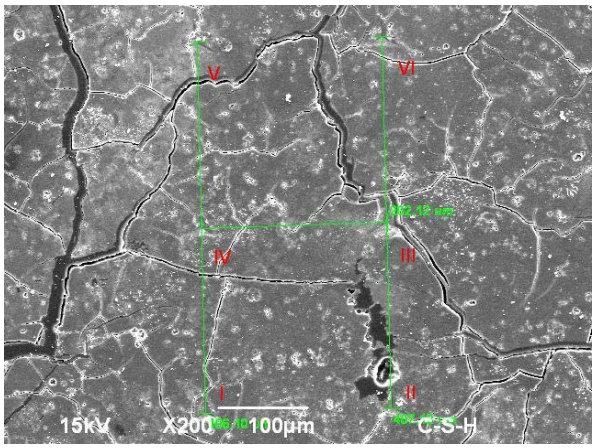


Figura 6 – **Matriz de indentação para relação Ca/Si de 0,7**

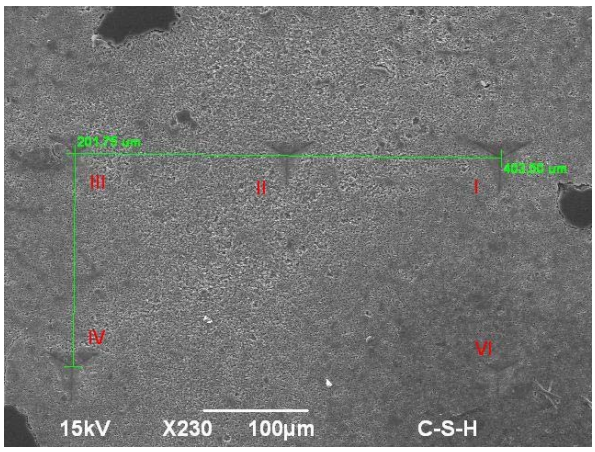
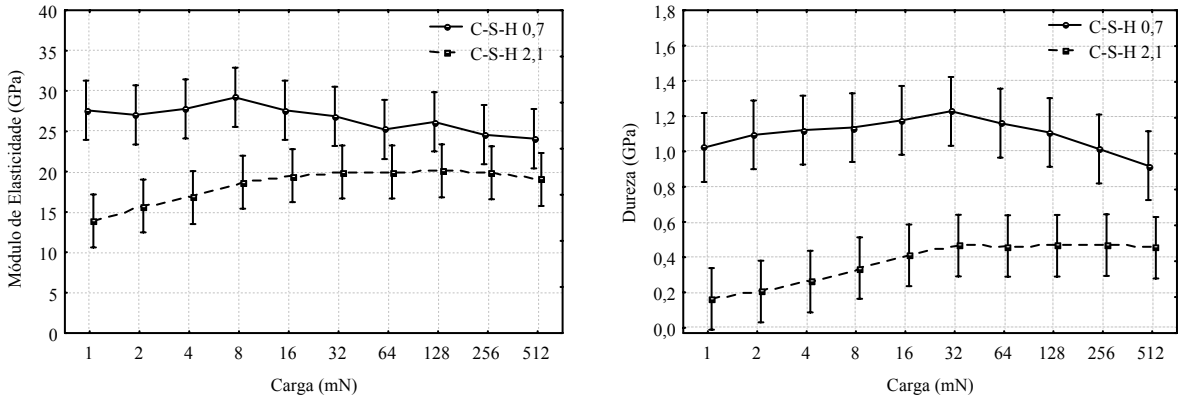


Figura 7 – **Matriz de indentação para relação Ca/Si de 2,1**

A Figura 8 e a Tabela 2 mostram que há pouca variação do módulo de elasticidade e dureza entre os valores médios para os ciclos de carga a 2 mN e 512 mN, bem como os valores médios de todos os carregamentos das matrizes indentadas, de menor área e carga (matriz 1) e de maior área e carga (matriz 2). O acréscimo do módulo de elasticidade com o aumento da carga (Ca/Si = 2,1) é atribuído a contribuições de camadas inferiores (Figura 9), e seu decréscimo (Ca/Si = 0,7) é atribuído a fraturas ocorridas na

zona indentada (Figura 10). Isso permite concluir que os módulos de elasticidade para o C-S-H Ca/Si 0,7 e o C-S-H Ca/Si 2,1 são de aproximadamente 27 GPa e 20 GPa respectivamente, apresentando um diferença em torno de 35%. Os valores da dureza foram de 1,10 GPa e de 0,32 GPa (média das 2 matrizes) para o C-S-H Ca/Si 0,7 e o C-S-H

Ca/Si 2,1 respectivamente, apresentando uma diferença mais significativa.



(a) (b)

Figura 8 – **(a) Módulo de elasticidade e (b) dureza em função da carga aplicada para a matriz Ca/Si 0,7 e 2,1**

Variáveis / Respostas		**Ca/Si 0,7**				**Ca/Si 2,1**			
		Matriz 1		**Matriz 2**		**Matriz 1**		**Matriz 2**	
		***E*(GPa)**	***H*(GPa)**	***E*(GPa)**	***H*(GPa)**	***E*(GPa)**	***H*(GPa)**	***E*(GPa)**	***H*(GPa)**
Cargas	**2 mN**	26,6±1,8	1,08±0,8	27,0±1,8	1,09±0,10	19,3±1,2	0,19±0,05	15,8±0,6	0,20±0,08
	512 mN	-	-	24,1±1,8	0,90±0,10	-	-	19,0±1,65	0,45±0,09
	Média	26,8±3,2	1,09±0,3	26,6±2,9	1,10±0,24	19,5±4,5	0,27±0,12	18,4±4,3	0,37±0,16

Legenda: *E*: módulo de elasticidade; *H*: dureza

Tabela 2 – **Características nanomecânicas dos C-S-H**

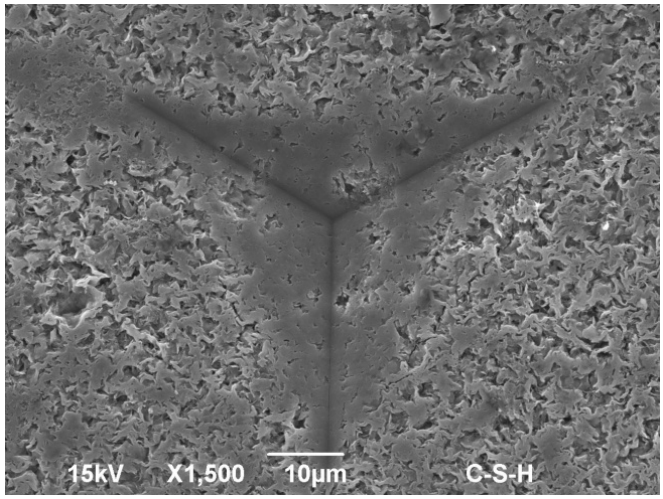


Figura 9 – **Matriz Ca/Si 2,1 / Indentação 2 (14,2 GPa a 2 mN)**

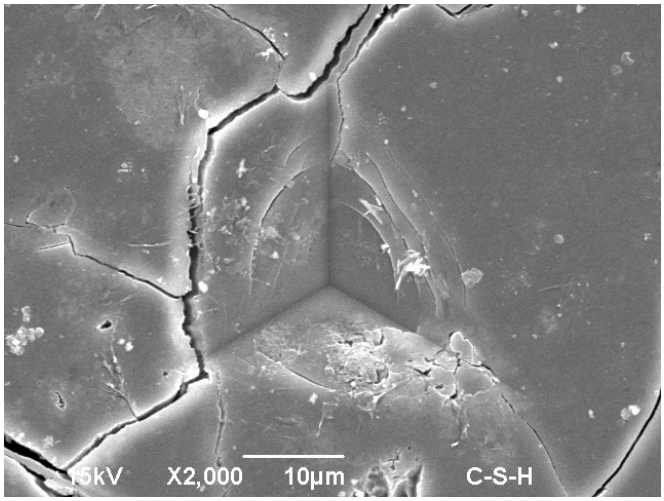


Figura 10 – **Matriz Ca/Si 0,7 / Indentação 1 (27,8 GPa a 2 mN)**

Discussão

Como relatado na introdução, para aumentar o módulo de elasticidade e a dureza, é necessário produzir C-S-H com baixa relação Ca/Si. No entanto, para que isso ocorra, o fator de empacotamento ou porosidade intrínseca do gel de C-S-H deverá ser no mínimo mantido constante. As Figuras 9 e 10 mostram que a avaliação, pelo menos qualitativa, da porosidade fina do material ajudam na interpretação dos dados. Com base nas considerações acima (MANZANO *et al.,* 2009), é lógico que o módulo de elasticidade do C-S-H com relação Ca/Si de 2,1 seja menor do que o do C-S-H com Ca/Si de 0,7. Todavia, essa diferença é provavelmente acentuada pela maior micro e nanoporosidade evidente na micrografia do primeiro (Figura 9).

No caso do C-S-H produzido pela hidratação de cimento, a literatura indica que o C-S-H HD (alta densidade) tem uma relação média Ca/Si maior do que o C-S-H LD (baixa densidade), mas, como o primeiro apresenta módulo de elasticidade e dureza maiores do que o segundo, é evidente que, nesse caso, o empacotamento das partículas de C-S-H ou densidade é o fator predominante para essas características mecânicas, como mostram os resultados obtidos por Jennings *et al.* (2007) mostrados na Tabela 1.

Em termos gerais, se quase todos os avanços nas propriedades mecânicas dos materiais cimentícios conseguidos nas últimas décadas foram realizados mediante a redução da porosidade capilar e a otimização dos empilhamentos granulares, em termos de desempenho, chegou-se próximo de uma assimptota, o que sugere que a melhoria dessas características pode advir, em parte, de modificações e domínio das características nanoestruturais do gel de C-S-H, com o controle da relação Ca/Si e, sobretudo, o arranjo e empacotamento dos nanocristais que o compõem.

Conclusões

Esse trabalho mostrou que a técnica da nanoindentação instrumentada, aliada à observação das zonas indentadas por microscopia eletrônica de varredura, é uma excelente ferramenta para avaliar o módulo de elasticidade e a dureza de C-S-H de síntese. De maneira mais específica, puderam ser obtidas as seguintes conclusões:

(a) com essa técnica, as propriedades mecânicas do C-S-H foram avaliadas com sucesso, utilizando-se somente 16 pontos indentados, com vários ciclos de carga para cada indentação;

(b) a influência da intensidade da carga de indentação (de 1 mN a 512 mN) não se mostrou um fator significativo, apesar de apresentar, em alguns casos, acréscimo do módulo de elasticidade devido a contribuições de camadas inferiores e, em outros casos, decréscimos devido a fraturas ocorridas;

(c) os resultados experimentais confirmam aqueles baseados nos métodos de campo de forças usados por Manzano *et al.* (2009), o que mostra que o módulo de elasticidade do C-S-H aumenta quando a relação Ca/Si diminui. Porém, foi constatado que micro e nanoporosidade tiveram provavelmente certa influência no resultado; e

(d) um incremento nas características mecânicas do gel de C-S-H, tais como módulo de elasticidade e dureza, pode vir, em parte, de modificações de sua nanoestrutura, procurando a diminuição da relação Ca/Si (aumento do comprimento médio das cadeias de silicatos) e, sobretudo, com o controle do empacotamento de suas partículas ou nanocristalitas.

Referências bibliográficas

ACKER, P. Micromechanical Analysis of Creep and Shrinkage Mechanisms. In: ULM, F.-J.; BAZANT, Z. P.; WITTMANN, F. H. (ed.). In: _____. **Creep, Shrinkage and Durability Mechanics of Concrete and other Quasi-Brittle Materials**. Cambridge, MA: Elsevier, 2001. 832 p.

ALLEN, A. J.; THOMAS, J. J.; JENNINGS, H. M. Composite and Density of Nanoscale Calcium-Silicate-Hydrate in Cement. Nature Materials, v. 6, n. 4, p. 311-316, 2007.

BONEN, D.; DIAMOND, S. Interpretation of Compositional Patterns found by Quantitative Energy-Dispersive X-Ray-Analysis for Cement Paste Constituents. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 7, p. 1875-1882, 1994.

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**, v. 34, n. 1, p. 67-80, 2004.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J. The Nanogranular Nature of C-S-H. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 55, n. 1, p. 64-90, 2007.

CONSTANTINIDES, G.; ULM, F.-J.; VAN VLIET, K. On the Use of Nanoindentation for Cementitious Materials. **Materials and Structures**, v. 36, p. 191-196, abr. 2003.

JENNINGS, Hamlin *et al.* A Multi-Technique Investigation of the Nanoporosity of Cement Paste. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 3, p. 329-336, 2007.

MANZANO, H.; DOLADO, J. S.; AYUELA, A. Elastic properties of the main species present in Portland cement pastes. **Acta Materialia**, n. 57, p. 1666-1674, 2009.

MATSUYAMA, H.; YOUNG, J. F. Synthesis of Calcium Silicate Hydrate/Polymer Complexes: part I: anionic and nonionic polymers. **Journal of Materials Research**, v. 14, p. 3379-3388, 1999.

MIKOWSKI, Alexandre. **Propriedades Nanomecânicas e Processos de Fratura de Materiais Lamelares**. 2008. Tese (Doutorado em Física) – Curso de Pós-Graduação em Física, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2008.

MILLER, M. *et al*. Surface Roughness Criteria for Cement Paste Nanoindentation. **Cement and Concrete Research**, v. 38, p. 467-476, 2008.

MINET, J. **Synthèse Caractérization de Silicates de Calcium Hydratés Hybrides**. Tese (Doutorado em Química Orgânica) – Université Paris Sud 11, França, 2003.

MONDAL, Paramita *et al.* A Reliable Technique to Determine the Local Mechanical Properties at the Nanoscale for Cementitious Materials. **Cement and Concrete Research**, v. 37, n. 10, p. 1440-1444, out. 2007.

MONDAL, Paramita *et al.* Nanoscale Characterization of Cementitious Materials. **ACI Materials Journal**, v. 105, n. 2, mar./abr. 2008.

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**, v. 7, n. 6, p. 1564-1583, 1992.

PELLENQ, R. J.-M.; VAN DAMME, H. Why does Concrete Set? The nature of Cohesion Forces in Hardened Cement-Based Material. **Material Research Society Bulletin**, v. 29, n. 5, p. 319-323, maio 2004.

RICHARDSON, I. G. The Nature of C-S-H in Hardened Cements. **Cement and Concrete Research**, v. 29, n. 8, p. 1131-1147, ago. 1999.

RICHARDSON, I. G. The Calcium Silicate Hydrates. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2, p. 137-158, 2008.

RICHARDSON, I. G.; GROVES, G. W. The Microstructure and Microanalysis of Hardened Ordinary Portland Cement Pastes. **Journal Material Science**, v. 28, n. 11, p. 265-277, 1993.

SCRIVENER, K.; KIRKPATRICK, L.; JAMES, R. Innovation in Use and Research on Cementitious Material. **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 2,p. 128-136, 2008.

TAYLOR, H. F. W. Nanostructure of C-S-H: current status. **Advanced Cement Based Materials**, v. 1, n. 1, p. 38-46, 1993.

TENNIS, P.; JENNINGS, D.; HAMLIN, M. A Model for Two Types of Calcium Silicate Hydrate in the Microstructure of Portland Cement Pastes. **Cement and Concrete Research**, v. 30, n. 6, p. 855-863, 2000.

ULM, F.-J.; JENNINGS, H. M. Does C-S-H Particle Shape Matter? In: SANAHUJA, Julien; DORMIEUX, Luc; CHANVILLARD, Gilles. A Discussion of the Paper "Modelling Elasticity of a Hydrating Cement Paste". **Cement and Concrete Research**, v. 38, n. 8/9, p. 1126-1129, 2008.

ZHANG, Xiaozhong *et al.* Nanostructure of Calcium Silicate Hydrate gels in Cement Paste. **Journal of American Ceramic Society**, v. 83, n. 10, p. 2600-2604, 2000.

ZHU, Wenzhong *et al.* Nanoindentation Mapping of Mechanical Properties of Cement Paste and Natural Rocks. **Materials Characterization**, v. 58, n. 11/12, p. 1189-1198, 2007.

Agradecimentos

Os autores são gratos pelo apoio financeiro do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e da Fundação de Amparo à 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 UFPR, pelas medidas realizadas.