

Approche couplée nanoindentation-imagerie pour la quantification des phases et la prédiction du fluage des matériaux cimentaires

Imane BEKRINE

Nantes Université, Ecole Centrale Nantes, CNRS, Institut de Recherche en Génie Civil et Mécanique (GeM), UMR 6183, F-44000 Nantes, France

RESUME La nanoindentation statistique se présente comme une technique puissante et rapide pour l'étude des propriétés micromécaniques des pâtes cimentaires à l'échelle micrométrique. Cependant, la classification des phases constituant la pâte, généralement effectuée par le biais d'algorithmes numériques sur la base d'informations mécaniques obtenues, peut donner lieu à des classes composées de mélanges de phases ayant des propriétés mécaniques proches. Dans cette étude, une nouvelle approche de déconvolution appelée Auto-NI-MEB, couplant les résultats de nanoindentation NI aux analyses des images de microscope électronique à balayage MEB des zones indentées, est développée. Ses résultats sont ensuite comparés à ceux de la déconvolution statistique classique du modèle de mélange gaussien (GMM). Les avantages de l'approche Auto-NI-MEB par rapport à GMM sont présentés, notamment à travers l'identification de certaines phases mineures, la réduction d'erreur sur le calcul du module de fluage des phases, et l'évaluation plus précise de la teneur en portlandite validée par des mesures thermogravimétriques. L'approche a été enfin utilisée afin de prédire les propriétés viscoélastiques à l'échelle des pâtes à travers un modèle d'homogénéisation analytique, ouvrant ainsi la voie vers une meilleure prédiction du fluage notamment des bétons bas carbone.

Mots-clefs matériaux cimentaires, nanoindentation, MEB, homogénéisation, fluage

I. INTRODUCTION

Les propriétés différées des bétons (retrait, fluage, durabilité) sont principalement conditionnées par la qualité de leur phase liante. Celle-ci constitue un milieu fortement hétérogène et complexe à l'échelle microscopique, et une caractérisation fine des propriétés de ses différentes phases est nécessaire pour mieux comprendre le comportement macroscopique des bétons (Scrivener and Kirkpatrick, 2008). La nanoindentation statistique se présente comme une technique utile pour caractériser ces propriétés élastiques et viscoélastiques à travers l'application de faibles charges (1 - 10 mN) conduisant à des centaines de nanomètres de profondeur de pénétration (Constantinides et al., 2006). L'attribution des phases et la détermination de leurs propriétés et fractions volumiques reposent sur les algorithmes de déconvolution, comme l'algorithme d'estimation des moindres carrés (LSE) sur la fonction de densité de probabilité/la distribution cumulée des données de nanoindentation, ou encore le modèle de mélange gaussien (GMM) (Krakowiak et al., 2015). Cette dernière demeure la plus utilisée dans les dernières années et la plus

adaptée à l'étude des matériaux à base de ciment (Zhang et al., 2023), mais elle présente certaines limites. D'une part, GMM ne permet pas la détection des phases en petites quantités dans une pâte en tant que classes individuelles. Elles sont plutôt mélangées dans une classe unique avec d'autres phases en plus grande quantité et avec des propriétés similaires/proches, ce qui est le cas de la portlandite dans les matériaux à faible rapport eau/ciment (E/C) (Wei et al., 2016). D'autre part, l'utilisation des fractions volumiques issues directement du processus de déconvolution dans les modèles d'homogénéisation s'avère limitée, et la réalisation d'autres essais pour la quantification des phases est nécessaire (notamment l'analyse thermogravimétrique pour la portlandite et le microscope électronique à balayage pour la fraction de particules anhydres) (Li et al., 2022).

La combinaison des mesures par nanoindentation et imagerie par microscope électronique à balayage (MEB) a permis certaines avancées dans l'étude des matériaux cimentaires, notamment pour l'observation des indents et l'attribution des phases avec des analyses chimiques additionnelles (Wilson et al., 2017; Wei, 2018), et l'amélioration de la prédiction des propriétés élastiques (Hu and Li, 2014).

Dans cette étude, nous nous proposons d'utiliser ce couplage d'une façon automatisée, qu'on appellera Auto-NI-MEB, afin de quantifier les phases dans des systèmes cimentaires à différents rapports eau/liant (E/L) et une pâte incorporant 60 % de laitier et de réduire l'incertitude sur le module de fluage des phases. Enfin, nous utiliserons les résultats du couplage afin de mieux prédire le fluage à l'échelle des pâtes comparés à ceux de GMM. Les prédictions seront ensuite validées par les mesures expérimentales de microindentation.

II. MATERIAUX ET METHODES

A. Matériaux et formulations

Cinq pâtes font l'objet de la présente étude, fabriquées à base de ciment Portland de type CEM I 52,5 N et de laitier de haut fourneau (GGBFS), dont les compositions chimiques sont données dans le **TABLEAU 1**. Leurs masses volumiques respectives sont 3,15 g/cm³ et 2,90 g/cm³, et leurs surfaces spécifiques respectives sont 3979 cm²/g et 4450 cm²/g. Quatre pâtes sont constituées de ciment Portland uniquement avec différents rapports E/C 0,23 ; 0,30 ; 0,35 et 0,40 et sont nommées de la façon OPC-x,xx où x,xx est le rapport E/C. La cinquième pâte a un rapport E/L = 0,30, avec 60 % de substitution volumique du ciment par du laitier et est nommée PS₆₀. Le décoffrage de ces pâtes est effectué après 24 heures du coulage, et elles sont conservées dans l'eau saturée en chaux jusqu'à l'âge de 28 jours.

TABLEAU 1. Composition chimique du ciment et du laitier de haut fourneau employés (% massique).

Matériau	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	K ₂ O	Na ₂ O	Cl ⁻	S ²⁻	LOI
CEM I	20,4	4,4	2,3	64,0	3,9	2,9	0,66	0,15	0,02	<0,02	1,2
GGBFS	37,7	10,2	0,6	43,8	6,4	0,1	0,28	0,21	0,02	0,7	-

B. Méthodes et techniques expérimentales

La porosité des pâtes est caractérisée en utilisant un porosimètre à mercure Micromeritics AutoPore IV permettant d'accéder à des pores de diamètre de 3 nm.

Un thermogravimètre NETZSCH est utilisé afin de déterminer la teneur en portlandite dans les mélanges étudiés. Les échantillons broyés à 80 μm sont sujets à un profil de température allant de 20 °C jusqu'à 1000 °C avec une vitesse de 10 °C/min. La teneur en portlandite massique est déterminée par la mesure de la perte de masse entre 400 °C et 550 °C par la méthode de Marsh (Marsh and Day, 1988), et puis convertie en volume en utilisant les densités respectives des pâtes.

Avant de réaliser des essais de nanoindentation, microindentation et des observations au MEB, la surface des échantillons est bien polie afin de minimiser les défauts. La rugosité finale des échantillons mesurée sur une surface de 50 $\times$ 50 μm^2 est inférieure à 50 nm.

Les essais de nanoindentation sont réalisés par le biais d'un nanoindenteur Hysitron TS 77 Select de Bruker, équipé d'une pointe Berkovich. Une grille de 31 $\times$ 21 indents couvrant une surface de 300 $\times$ 200 μm^2 a été réalisée sur chaque échantillon sous un mode de contrôle de charge, d'une charge maximale $P_{max} = 2 \text{ mN}$ maintenue constante pendant 60 s. Chaque indent k permet d'obtenir un triplet de propriétés micromécaniques (E_k , H_k , C_k) qui représentent respectivement le module élastique, la dureté et le module de fluage de la phase indentée. Dans cette étude, nous nous intéressons au module de fluage C [GPa] qui est proportionnel à la variation de la dérivée de la complaisance de fluage $L(t)$ [GPa⁻¹] :

$$\dot{L}(t) = 2 \sqrt{\frac{A_c}{\pi}} \frac{\dot{h}(t)}{P_{max}} = \frac{1}{Ct} \quad (1)$$

Avec A_c [μm^2] l'aire de contact entre la pointe du nanoindenteur et l'échantillon, déterminée par l'approche d'Oliver et Pharr (Oliver and Pharr, 1992), et $h(t)$ [μm] est la profondeur de pénétration pendant la phase de maintien de charge.

Etant donné que le fluage des matériaux cimentaires est bien représenté par une évolution temporelle logarithmique à cette échelle, C est obtenu par ajustement de la profondeur de pénétration pendant la phase de maintien de charge qui peut s'écrire sous la forme $h(t) = x_1 \ln(x_2 t + 1)$, avec x_1 et x_2 les deux paramètres d'ajustement. Enfin, C est obtenu par la formule :

$$C = \frac{P_{max}}{2x_1} \sqrt{\frac{\pi}{A_c}} \quad (2)$$

Avec une charge maximale plus importante de 2 N, le module de fluage des pâtes a été déterminé en utilisant un microindenteur Fischerscope HM2000 moyennant les valeurs mesurées sur 25 indents.

Des images des zones indentées sont capturées à l'aide d'un MEB JEOL JSM-6060LA en mode d'électrons rétrodiffusés sous une tension d'accélération de 20 kV et une distance de travail de 5 mm. En utilisant un agrandissement $\times 3000$, 100 images de dimensions 1280 $\times$ 960 pixels sont recollées afin de construire l'image de la zone indentée, donnant accès à une résolution de 33,33 nm/pixel suffisante pour l'analyse des images. Un exemple d'image MEB d'une partie de la zone indentée (16 $\times$ 11 indents) est présenté dans la [FIGURE 1](#), où les indents sont encadrés en bleu, avec la distribution des propriétés micromécaniques obtenues par nanoindentation de la même pâte.

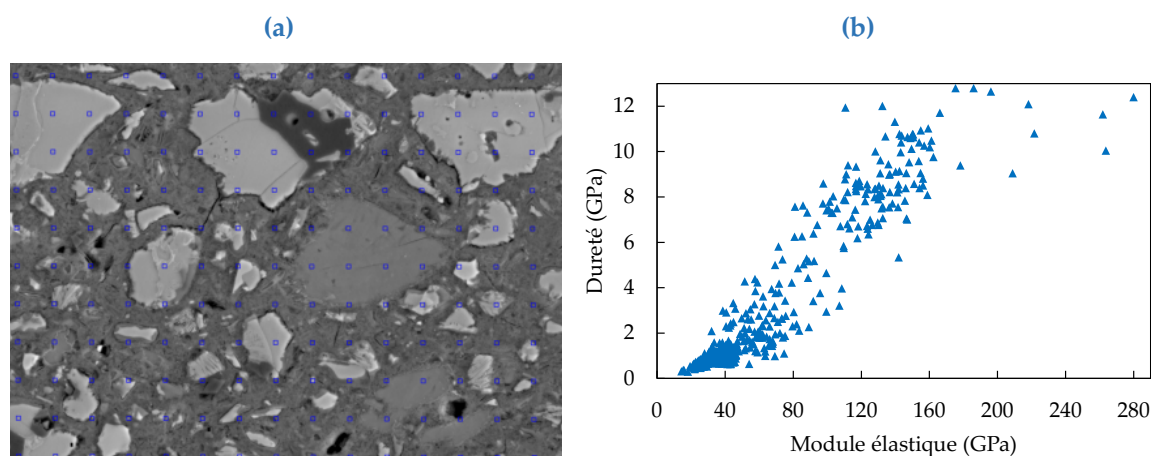


FIGURE 1. (a) Image MEB d'une zone indentée où les indents sont encadrés en bleu, **(b)** distribution des propriétés micromécaniques du même échantillon dans le plan (E, H).

C. L'approche Auto-NI-MEB pour la classification des phases

Afin d'attribuer les mesures micromécaniques aux différentes phases au sein des matériaux étudiés, nous avons effectué un couplage entre les attributions des phases basées sur l'algorithme de classification non supervisé GMM d'une part et l'analyse du niveau de gris des images d'autre part. Le fondement mathématique ainsi que le processus d'attribution des phases par GMM sont détaillés dans (Bekrine et al., 2023).

En ce qui concerne l'attribution des phases sur la base d'images MEB, des seuils ont été définis pour différencier les CSH, la portlandite et les particules non hydratées sur la base de l'analyse des niveaux de gris de l'image entière, en suivant les méthodes proposées pour la segmentation des images MEB des pâtes de ciment (Wong and Buenfeld, 2009). Ceci permet alors de définir des plages de niveaux de gris pour chaque phase. Ensuite, des images carrées de 80×80 pixels (correspondant à $2,67 \times 2,67 \mu\text{m}^2$, ce qui est légèrement supérieur à la plus grande empreinte) ont été extraites des images MEB autour de chaque empreinte et leurs niveaux de gris sont analysés. La valeur moyenne m des niveaux de gris dans chaque image permet d'attribuer l'indent à une phase en fonction de la plage de niveau de gris à laquelle elle appartient. Si l'écart-type σ est supérieur à $0,35 \times m$, l'indent est considéré comme étant réalisé sur une interface entre deux phases.

Une nouvelle approche s'appuyant sur un couplage automatique des deux méthodes de classification précédemment décrites, nommée Auto-NI-MEB, est proposée afin de surmonter les limites de la déconvolution statistique et réduire ainsi la variabilité des propriétés identifiées des phases. Comme le montre le schéma de la [FIGURE 2](#), la nature des indents prédites par les deux méthodes GMM et analyse d'images est comparée : lorsque les deux prédictions coïncident, l'indent est alors attribué à cette phase prédite ; dans le cas contraire, les indents sont considérés comme des informations non fiables et ne sont pas pris en compte lors du recalcul/l'évaluation des propriétés des phases individuelles. Comme expliqué précédemment, le résultat de l'analyse d'images MEB fait ressortir quatre classes : CSH, portlandite, interfaces et particules de ciment non hydratées (cinq pour PS₆₀ avec une nouvelle classe pour le laitier), tandis que la classification statistique GMM dépend du mélange, et les classes sont attribuées sur la base de leurs valeurs de propriétés moyennes et de leur écart-type. Lorsqu'une classe GMM contient probablement deux phases, les

prédictions associées sont comparées à ces mêmes deux phases identifiées dans la classification basée sur l'analyse d'image.

Les résultats de l'approche ainsi proposée Auto-NI-MEB seront comparés à ceux de la classification numérique GMM en se référant à des mesures expérimentales.

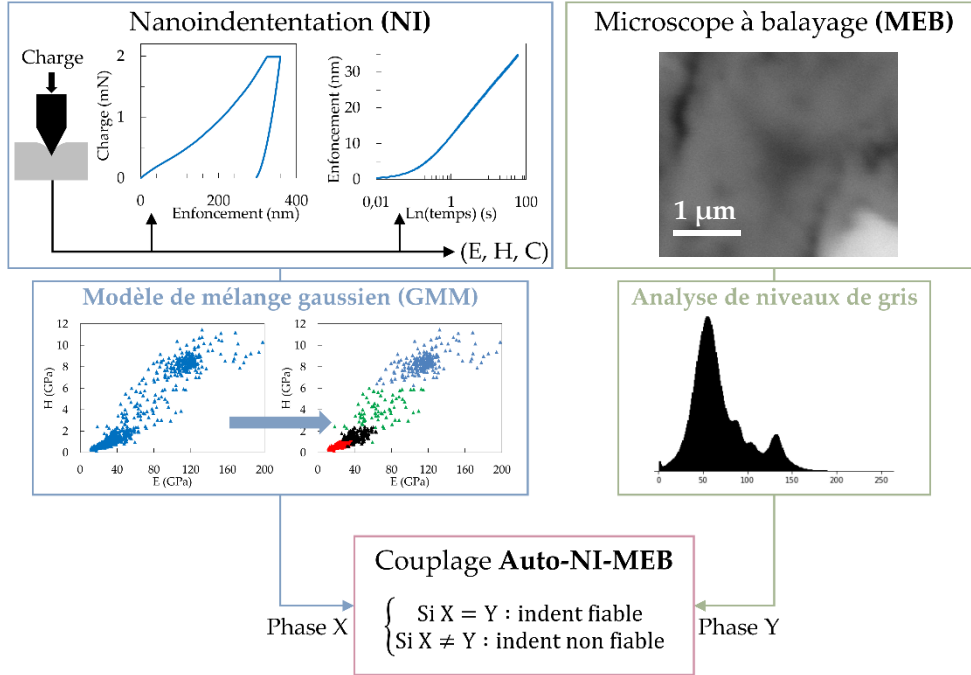


FIGURE 2. Schématisation de l'approche couplée Auto-NI-MEB.

D. Modèle analytique et démarche d'homogénéisation

Le béton est un matériau composite contenant plusieurs phases qui peuvent être divisées en plusieurs échelles comme il a été suggéré dans (Bernard et al., 2003). A l'échelle de la pâte, qui rentre dans le cadre de notre étude, deux niveaux peuvent être distingués :

- Un niveau I à l'échelle de la matrice des CSH où les deux types de CSH (de faible et haute densité) sont les phases prises en compte. A ce niveau, le schéma de Mori-Tanaka est utilisé pour faire l'homogénéisation afin d'obtenir le module de fluage homogénéisé des CSH (C_{CSH}). Dans ce schéma, le type de CSH ayant la fraction volumique la plus importante est considéré comme matrice m et l'autre comme inclusion i .
- Un niveau II à l'échelle de la pâte composée de la matrice des CSH, de la portlandite, des particules anhydres (de ciment et de laitier) ainsi que de la porosité capillaire. Le module de fluage homogénéisé ($C_{pâte}$) à ce niveau est obtenu par le schéma auto-cohérent.

Le modèle analytique employé a été proposé et validé dans plusieurs études où le développement mathématique a été détaillé [dont (Li et al., 2022)]. Nous donnons ici les formules issues du modèle permettant de calculer C_{CSH} et $C_{pâte}$:

$$C_{CSH} = \frac{f_m C_m + f_i C_i \left[1 + \frac{2}{5} \left(\frac{C_i}{C_m} - 1 \right) \right]^{-1}}{f_m + f_i \left[1 + \frac{2}{5} \left(\frac{C_i}{C_m} - 1 \right) \right]^{-1}} \quad (3)$$

$$C_{p\grave{a}te} = \frac{\sum_r f_r C_r [1 + \frac{2}{5} (\frac{C_r}{C_{p\grave{a}te}} - 1)]^{-1}}{\sum_r f_r [1 + \frac{2}{5} (\frac{C_r}{C_{p\grave{a}te}} - 1)]^{-1}} \quad (4)$$

Avec C_m , C_i , C_r sont respectivement les modules de fluage de la matrice m , de l'inclusion i et de la phase r ; f_m , f_i , f_r sont leurs fractions volumiques respectives. Ces paramètres sont ceux déterminés à l'issu du processus de déconvolution pour chaque phase après mesure par nanoindentation. Pour les pores, $C_{pore} = 0 \text{ GPa}$ et la fraction volumique correspond à la porosité capillaire mesurée par la porosimétrie à mercure.

Ensuite, le modèle analytique d'homogénéisation viscoélastique est alimenté par les données de sorties de la déconvolution GMM d'une part, et de l'approche Auto-NI-MEB d'autre part. Les modules de fluage homogénéisés respectifs C_{hom_GMM} et $C_{hom_Auto-NI-MEB}$ seront par la suite comparés à la mesure du module de fluage des pâtes C_{exp} , effectuée par le biais de la microindentation. La démarche ainsi décrite est schématisée dans la [FIGURE 3](#).

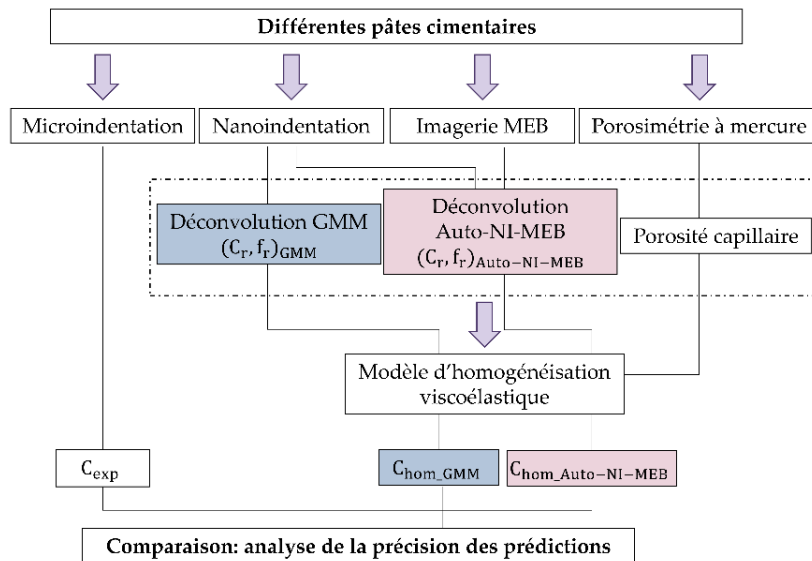


FIGURE 3. Schématisation de la démarche d'homogénéisation pour l'analyse de précision des données d'entrées (propriétés et fractions volumiques des phases) obtenues par nanoindentation.

III. RESULTATS ET DISCUSSION

A. Quantification des phases mineures par l'approche Auto-NI-MEB

La portlandite peut être considérée comme phase mineure dans les pâtes de ciment à faible E/C. Ceci empêche sa détection comme une classe à phase individuelle par la déconvolution numérique GMM, et donc on la trouve plutôt mélangée à des phases dont les propriétés sont similaires/proches. Ces phases se composent de certaines particules de CSH à haute densité ou ultra-haute densité et des interfaces entre les produits d'hydratation et les particules non hydratées (ciment ou laitier).

La [FIGURE 4](#) montre la teneur en portlandite des pâtes de ciment évaluée par GMM, par l'analyse d'images MEB et l'approche Auto-NI-MEB, comparée à celle déterminée par les mesures d'ATG.

L'approche Auto-NI-MEB a permis de contourner la limitation de GMM à travers la construction d'une classe individuelle pour la portlandite. En comparant les fractions volumiques obtenues par Auto-NI-MEB à celles mesurées expérimentalement, on peut remarquer qu'elles sont généralement sous-estimées. Ceci est dû à la prédiction erronée de la portlandite par GMM qui tend à attribuer certains indents dans la portlandite aux CSH, ce qui fait que certains indents dans la portlandite (comme prédits par le MEB) sont éliminés par le couplage. Il est intéressant de noter que les teneurs en portlandite obtenues par l'analyse d'images MEB P_{MEB} s'ajustent bien linéairement à celles mesurées par ATG selon l'équation $P_{MEB} = 1,01P_{ATG}$ avec un $R^2 = 0,92$ ($P_{MEB} = 0,99P_{ATG}$; $R^2 = 0,99$ pour les pâtes à base de ciment Portland seul). Pour les mélanges avec des rapports E/C de 0,35 et 0,40, la quantité de portlandite évaluée à l'aide de GMM était relativement bonne. Nous pouvons ainsi conclure que l'approche Auto-NI-MEB permet une quantification fiable de phases lorsque leurs quantités réelles sont inférieures à 10,7 %, voire comprises entre 10,7 % et 12,8 %, là où la déconvolution GMM ne le permet pas.

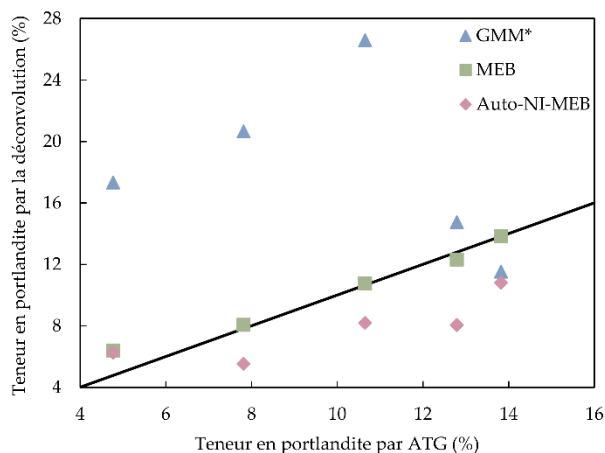


FIGURE 4. Teneur en portlandite déterminée par GMM, analyse d'images MEB et Auto-NI-MEB en fonction de celle déterminée par ATG. *La classe de portlandite contient également des indents dans les interfaces.

L'analyse des images MEB a également permis de quantifier la phase de périclase (MgO) facilement distinguée par un niveau de gris foncé à noir sur les particules de ciment non hydratées. Par conséquent, ses propriétés peuvent être déterminées avec précision et sa fraction volumique quantifiée. Par exemple pour OPC-0,23 qui contient la plus grande fraction de ciment anhydre, nous avons calculé les propriétés de la périclase comme étant $E = 208,8 \pm 53,9 \text{ GPa}$ et $H = 9,70 \pm 1,29 \text{ GPa}$. Ceci est cohérent avec les valeurs rapportées dans (Tavakoli and Tarighat, 2016), avec une fraction de 3,9 % du total des indents dans le ciment non hydraté, ce qui est également cohérent avec la composition de ciment (TABLEAU 1).

B. Vers une meilleure caractérisation du fluage des liants cimentaires

Afin de montrer le potentiel de l'approche Auto-NI-MEB par rapport à GMM dans l'affinement des propriétés viscoélastiques des matériaux cimentaires, et étant donné que leur fluage est principalement conditionné par les CSH, nous avons comparé le coefficient de variation (le ratio de l'écart-type sur la moyenne) sur leurs modules de fluage calculés par les deux méthodes. La

FIGURE 5 montre que ce coefficient de variation a en général une valeur moins importante quand calculé par Auto-NI-MEB, ce qui signifie que les valeurs du module de fluage calculées par cette approche sont moins dispersées que celles obtenues par GMM. En termes d'écart-type, la différence entre les deux méthodes est plus prononcée et Auto-NI-MEB permet de le diminuer davantage. En effet, les moyennes du module de fluage calculées par Auto-NI-MEB sont généralement moins importantes, étant donné qu'elle élimine les indents de portlandite susceptibles d'être assignés aux CSH par GMM, et ayant des propriétés viscoélastiques plus importantes. Ainsi, nous pouvons conclure que l'approche permet bien l'affinement des propriétés de fluage des phases cimentaires.

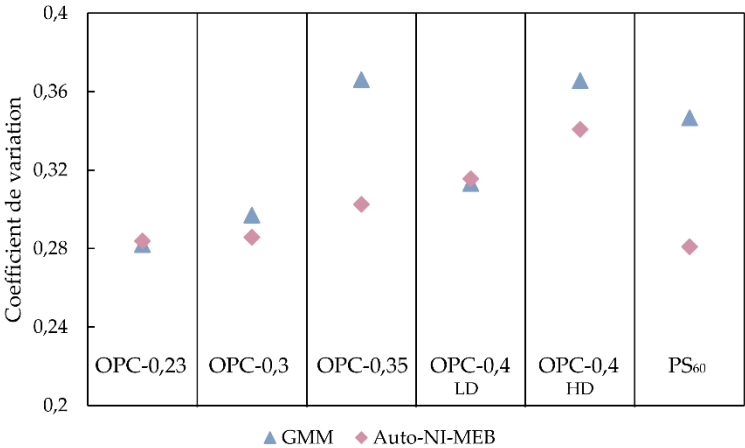


FIGURE 5. Coefficient de variation sur les modules de fluage des CSH au sein des différentes pâtes, obtenus par GMM et Auto-NI-MEB.

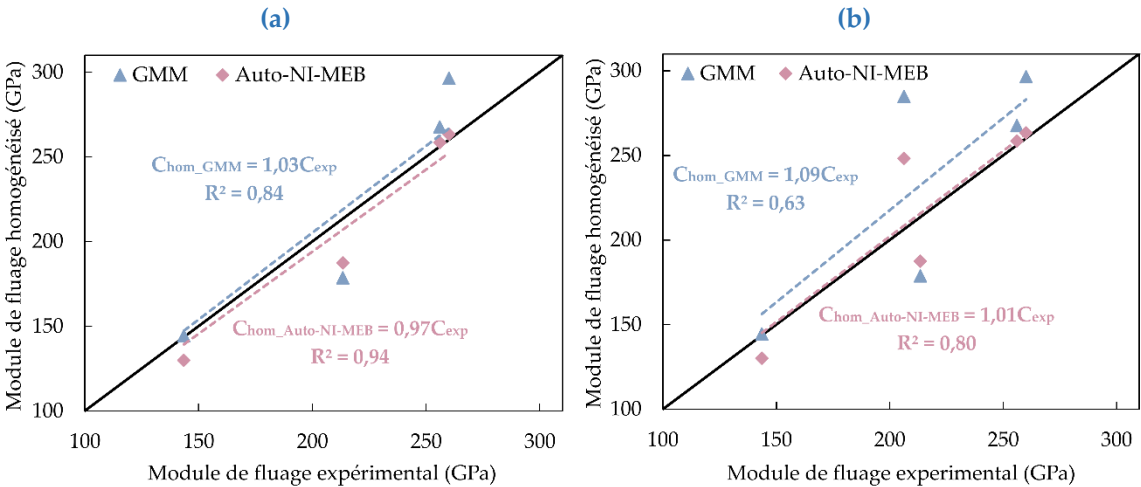


FIGURE 6. Corrélation entre les modules de fluage homogénéisés et ceux mesurés par microindentation (a) des pâtes à base de CEM I seul, (b) des cinq pâtes étudiées.

Nous avons exploré par la suite la fiabilité des résultats des deux méthodes de déconvolution en les utilisant comme données d'entrée dans le modèle d'homogénéisation et en comparant les résultats avec les mesures directes par microindentation (FIGURE 6). Les modules de fluage obtenus par le modèle d'homogénéisation alimenté à partir des deux méthodes sont bien corrélés

linéairement à ceux mesurés par microindentation. Sur les cinq pâtes, cette linéarité est manifestée par l'équation $C_{hom_GMM} = 1,09C_{exp}$ pour les données obtenues de la déconvolution GMM ($R^2 = 0,63$), et par l'équation $C_{hom_Auto-NI-MEB} = 1,01C_{exp}$ ($R^2 = 0,80$) en utilisant les données du couplage, avec un écart moyen de 1,9 GPa. Ces corrélations sont plus fortes sur les pâtes à base de ciment Portland seul (FIGURE 6a), compte-tenu de la microstructure plus complexe en présence de laitier, rendant plus critique la déconvolution GMM et l'analyse des niveaux de gris des images MEB. Le coefficient de 1,01 entre $C_{hom_Auto-NI-MEB}$ et C_{exp} ainsi que l'écart faible aux valeurs expérimentales reflètent bien la qualité des données d'entrée fournies par cette méthode et confirme son potentiel pour une meilleure prédiction de fluage des matériaux cimentaires.

IV. CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES

Cette recherche montre le potentiel d'une méthode innovante de déconvolution des données de nanoindentation Auto-NI-MEB par rapport à la déconvolution statistique GMM qui est la plus utilisée récemment. Cette méthode couple les résultats de GMM avec ceux de l'analyse d'images en niveaux de gris MEB pour une détermination semi-automatique des propriétés micromécaniques des principales phases des pâtes de ciment ainsi que leurs fractions volumiques. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

- L'approche proposée Auto-NI-MEB permet de contourner la limitation rencontrée lors de l'utilisation de GMM liée à la quantification des phases à faible teneur. Il est désormais possible de définir une classe de portlandite comme une phase individuelle, même dans les pâtes à faible rapport E/L, avec des quantités bien corrélées à celles évaluées par analyse thermogravimétrique.
- Auto-NI-MEB permet de réduire l'incertitude sur le calcul du module de fluage des CSH principalement responsables du fluage des matériaux cimentaires.
- Les résultats de l'approche Auto-NI-MEB, notamment les modules de fluage des phases individuelles et leurs fractions volumiques respectives, ont permis une meilleure prédiction du module de fluage à l'échelle de la pâte, comparés à ceux déterminés par GMM, confirmés par les essais de microindentation.

L'application de la méthode Auto-NI-MEB sur les liants bas carbone semble prometteuse compte-tenu des résultats satisfaisants obtenus sur une pâte incorporant 60 % de laitier. Une continuité de ce travail serait d'appliquer l'approche sur des systèmes plus complexes intégrant des additions minérales, afin de déterminer les proportions de certaines phases mineures résultant de l'hydratation de ces additions et de prédire le fluage des liants bas carbone. Un couplage éventuel avec des techniques de segmentation plus avancées, basées sur l'apprentissage profond par exemple, pourrait s'avérer d'une grande utilité.

REFERENCES

- Bekrine, I., Hilloulin, B., Loukili, A., 2023. Multiscale investigation of cement pastes with low and high-grade calcined clays and slag at early and advanced ages. Journal of Building Engineering 107570. <https://doi.org/10.1016/j.job.2023.107570>

- Bernard, O., Ulm, F.-J., Lemarchand, E., 2003. A multiscale micromechanics-hydration model for the early-age elastic properties of cement-based materials. *Cement and Concrete Research* 33, 1293–1309. [https://doi.org/10.1016/S0008-8846\(03\)00039-5](https://doi.org/10.1016/S0008-8846(03)00039-5)
- Constantinides, G., Ravi Chandran, K.S., Ulm, F.-J., Van Vliet, K.J., 2006. Grid indentation analysis of composite microstructure and mechanics: Principles and validation. *Materials Science and Engineering: A* 430, 189–202. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.05.125>
- Hu, C., Li, Z., 2014. Micromechanical investigation of Portland cement paste. *Construction and Building Materials* 71, 44–52. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2014.08.017>
- Krakowiak, K.J., Thomas, J.J., Musso, S., James, S., Akono, A.-T., Ulm, F.-J., 2015. Nano-chemo-mechanical signature of conventional oil-well cement systems: Effects of elevated temperature and curing time. *Cement and Concrete Research* 67, 103–121. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2014.08.008>
- Li, Y., Liu, Y., Wang, Z., Li, H., Mu, J., 2022. Effect of phases on the creep properties of cement paste based on indentation test and homogenization scheme. *Construction and Building Materials* 317, 125957. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125957>
- Marsh, B.K., Day, R.L., 1988. Pozzolanic and cementitious reactions of fly ash in blended cement pastes. *Cement and Concrete Research* 18, 301–310. [https://doi.org/10.1016/0008-8846\(88\)90014-2](https://doi.org/10.1016/0008-8846(88)90014-2)
- Oliver, W.C., Pharr, G.M., 1992. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *Journal of Materials Research* 7, 1564–1583. <https://doi.org/10/bdv47f>
- Scrivener, K.L., Kirkpatrick, R.J., 2008. Innovation in use and research on cementitious material. *Cement and Concrete Research, Special Issue — The 12th International Congress on the Chemistry of Cement*. Montreal, Canada, July 8-13 2007 38, 128–136. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2007.09.025>
- Tavakoli, D., Tarighat, A., 2016. Molecular dynamics study on the mechanical properties of Portland cement clinker phases. *Computational Materials Science* 119, 65–73. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2016.03.043>
- Wei, Y., 2018. A combined SPM/NI/EDS method to quantify properties of inner and outer C-S-H in OPC and slag-blended cement pastes. *Cement and Concrete Composites* 11. <https://doi.org/10/ghdf8c>
- Wei, Y., Gao, X., Liang, S., 2016. Nanoindentation-based study of the micro-mechanical properties, structure, and hydration degree of slag-blended cementitious materials. *J Mater Sci* 51, 3349–3361. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9650-4>
- Wilson, W., Rivera-Torres, J.M., Sorelli, L., Durán-Herrera, A., Tagnit-Hamou, A., 2017. The micromechanical signature of high-volume natural pozzolan concrete by combined statistical nanoindentation and SEM-EDS analyses. *Cement and Concrete Research* 91, 1–12. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2016.10.004>
- Wong, H.S., Buenfeld, N.R., 2009. Determining the water–cement ratio, cement content, water content and degree of hydration of hardened cement paste: Method development and validation on paste samples. *Cement and Concrete Research* 39, 957–965. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2009.06.013>
- Zhang, Z., Qin, J., Ma, Z., Pang, X., Zhou, Y., 2023. Comparison of three different deconvolution methods for analyzing nanoindentation test data of hydrated cement paste. *Cement and Concrete Composites* 104990. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2023.104990>