

Espectros de rayos X y propiedades elásticas teóricas de los silicatos cálcicos hidratados cristalinos: comparación con los geles de cemento

X-ray spectra and theoretical elastic properties of crystalline calcium silicate hydrates: comparison with cement hydrated gels

H. Manzano^(*), R. González-Teresa^(*), J. S. Dolado^(*, **), A. Ayuela^(***)

Recepción/Received: 19-I-10
Aceptación/Accepted: 8-III-10
Publicado online/Online publishing: 11-VIII-2010

RESUMEN

En este trabajo se han calculado para 22 Silicatos Cálcicos Hidratados cristalinos, su estructura y sus propiedades elásticas mediante métodos atomísticos "force field", así como simulado sus espectros de difracción de rayos X. De los módulos de Young calculados se puede deducir, que los parámetros clave que determinan las propiedades elásticas de los Silicatos Cálcicos Hidratados cristalinos son la densidad y el contenido en agua. Nuestros resultados muestran que los valores experimentales de la densidad y de los módulos de Young para el gel C-S-H están dentro del rango de los cristales de CSH calculados. Sin embargo, podemos concluir que para establecer una correlación más directa sería necesario investigar el papel que juegan el agua y sobre todo el Ca y Si, mediante la relación C/S, en la estructura del gel CSH.

Palabras clave: gel CSH, silicatos cálcicos hidratados cristalinos, propiedades elásticas, nanoestructura, simulación atomística, rayos X.

SUMMARY

For 22 crystalline Calcium Silicates Hydrates, we have calculated their structure and their elastic properties by atomistic force field methods as well as simulate their X-ray diffraction patterns. From the computed Young moduli, it can be suggested that the key parameters to determine the elastic properties of crystalline Calcium Silicate Hydrates are densities and water content. We have compared these trends with those of cementitious C-S-H gel and synthetic C-S-H type I as a function of their C/S ratios and nominal water content. Our comparison show that the experimentally suggested values of density and Young moduli for C-S-H gel lie in the range of the calculated CSH crystals. However, we conclude that a detailed correspondence might require investigating structurally within CSH gels the role of water and especially of Ca and Si sites through their C/S ratio.

Keywords: CSH gel, crystalline calcium silicate hydrates, elastic properties, nanostructure, atomistic simulation, X-ray.

(*) LABEIN-Tecnalia, Derio (Bizkaia, España).

(**) Nanostructured and Eco-efficient Materials for Construction Unit, Associated Unit LABEIN-Tecnalia/CSIC, España.

(***) Centro de Física de Materiales CSIC-UPV/EHU y Donostia International Physics Center (San Sebastián, España).

Persona de contacto/Corresponding author: hmanzano@mit.edu



Trabajo presentado en el 1st CODICE workshop on Multi-scale Modelling and Experiments for Cementitious Materials.
Paper presented at 1st CODICE workshop on Multi-scale Modelling and Experiments for Cementitious Materials.

1. INTRODUCCIÓN

El cemento es un material complejo y multicomponente, donde diversas fases cristalinas están rodeadas por un producto amorfo de hidratación llamado Silicato Cálcico Hidratado (gel CSH). El gel CSH tiene una estequiometría variable, caracterizada normalmente por su contenido en agua y su relación calcio silicio (C/S), que se sitúa entre 1,2 y 2,1. Representa más del 70% en peso de la pasta del cemento y, por lo tanto, es el mayor responsable de sus propiedades (1-2). Debido a su naturaleza amorfa, la estructura del gel CSH no ha sido resuelta todavía y se usan modelos estructurales para describirla. El más aceptado describe el gel como una versión imperfecta de los minerales de tobermorita y/o jennita (3-4). Estos minerales tienen una estructura laminar compuesta por capas de CaO rodeadas a ambos lados por cadenas de silicatos que siguen una disposición *Dreierketten* (5-6). Tanto la tobermorita como la jennita pertenecen a una amplia familia de compuestos, los silicatos cálcicos cristalinos (CSH) con diferentes composiciones y estructuras (7). A pesar de que tobermorita y jennita son considerados como los mejores modelos estructurales para el gel CSH, estudiar otros miembros de la familia cristalina CSH puede ayudar a comprender mejor las propiedades del gel CSH.

El gel CSH presenta el típico espectro de rayos X de un material amorfo con bandas anchas más que picos (8). Por otra parte, el CSH semicristalino (I), considerado como un intermedio de la cristalinidad entre el gel y la tobermorita, presenta un espectro característico. Los rasgos más significativos son una banda ancha a $2\theta \sim 8^\circ$, el intenso doble pico a $\sim 30^\circ$, y los pequeños picos a $\sim 18^\circ$, 50° y 55° (8). Estos valores corresponden al espacio d desde 17,7 a 1,67 Å. La posición y forma exacta de los picos depende de muchas variables, como la relación C/S, el contenido en agua o incluso el método de síntesis (9-11).

A escalas mayores el gel CSH está compuesto por nanopartículas. Su estructura interna no está clara, o en otras palabras, se desconoce como las estructuras de tipo tobermorita y de tipo jennita se organizan para formar las nanopartículas. Varios modelos (12-14) han propuesto que las partículas de CSH están compuestas por capas de tipo tobermorita agrupadas formando bloques de láminas, con moléculas de agua entre las capas. Además, el agua también puede estar localizada en los poros que hay dentro de las intrapartículas, así como en el espacio poroso entre éstas (13, 15). Recientemente se han obtenido nuevos datos sobre las partículas de CSH mediante SANS y SAXS (16). Se ha determinado que las partículas saturadas de agua tienen una densidad de $2,604 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, una fórmula química $\text{C}_{1.7}\text{SH}_{1.8}$, y una morfología de bloque con $\sim 4,2 \text{ nm}$ de grosor. Finalmente,

1. INTRODUCTION

Cement paste is a complex multi-component material where many crystalline phases are surrounded by an amorphous hydration product called calcium silicate hydrated CSH gel. The CSH gel has a variable stoichiometry usually characterized by its water content and its calcium to silicon ratio (C/S) which ranges from 1.2 to 2.1. It represents up to the 70% in weight of the cement paste and, therefore, is the main responsible for the properties of cements (1-2). Due to its amorphous nature, the CSH gel structure has not been yet resolved and structural models are used to describe it. The most accepted model describes the gel as an imperfect version of tobermorite and/or jennite minerals (3-4). These minerals have a layered structure built of CaO layers ribbed on both sides by silicate chains following a Dreierketten arrangement (5-6). Both tobermorite and jennite belong to a wider family of compounds, the crystalline hydrated calcium silicates (CSH) with different compositions and structures (7). Despite tobermorite and jennite are stated as the best structural models for the CSH gel, to study other members of the crystalline CSH family could be useful for the understanding of CSH gel properties.

The CSH gel presents the typical X-ray profile of an amorphous material with very wide bands rather than peaks (8). On one hand, the semicrystalline CSH (I), considered as an intermediate in crystallinity between the gel and tobermorite, presents a characteristic spectra. The most remarkable features are the wide band at $2\theta \sim 8^\circ$, the intense double peak at $\sim 30^\circ$, and the small peaks at $\sim 18^\circ$, 50° and 55° (8). These values correspond to a d spacing from 17.7 to 1.67 Å. The exact position and shape of the peaks depends on many variables, such as the C/S ratio, the water content, or even the synthesis method (9-11).

Above the atomic scale the CSH gel is composed of nanoparticles, but it is not known how the tobermorite- and jennite-like structures relate to the internal structure of the particles. Several models (12-14) for the CSH particles consist of a few tobermorite-like molecular layers forming a block, with water molecules captured between layers and water in the pores between particles (13, 15). Recent SANS and SAXS measurements (16) show that water saturated nanoparticles have a density of 2.604 g/cc , a chemical composition $\text{C}_{1.7}\text{SH}_{1.8}$ and a brick-like morphology with a $\sim 4.2 \text{ nm}$ thickness. The indentation modulus (M) of a single particle has also been estimated to be $\sim 64.5 \text{ GPa}$ from nanoindentation measurements by reverse analysis using a self-consistent micromechanical model (17-18). Although the indentation modulus has been related to the Young's

el módulo de indentación (M), de una única partícula ha sido estimado por análisis inverso de los resultados de medidas de nanoindentación (17-18). Usando el modelo micromecánico *self-consistent* para los análisis inversos, los valores obtenidos fueron de $\sim 64,5$ GPa (17-18). No obstante, no se conocen los módulos de Young de los cristales de CSH. De hecho, sería interesante analizar los módulos de Young teóricos y las densidades para silicatos cálcicos hidratados cristalinos con relación C/S y contenido de agua nominal y compararlos con los de las nanopartículas de gel CSH.

En este trabajo, han sido analizadas la estructura y propiedades de los 22 silicatos cálcicos hidratados cristalinos. Hemos calculado sus estructuras por métodos *force field* y simulando sus espectros de rayos X. Además de tobermorita y jennita, hay otras estructuras que parecen concordar con los picos experimentales del gel CSH. Hemos calculado también las propiedades elásticas de estos cristales de CSH. Sus módulos de Young E han sido analizados como función de su composición, densidad y contenido en agua nominal. Los valores de E decrecen claramente cuando se incrementa la densidad y el contenido en agua nominal. Comparar estos resultados con los valores experimentales de los geles CSH nos permite extraer conclusiones sobre la estructura y contenido en agua de las nanopartículas.

2. MÉTODOS COMPUTACIONALES

Hemos empleado el método *force field* para calcular la estructura y propiedades elásticas de los silicatos cálcicos hidratados cristalinos. En esta aproximación, los átomos se representan como esferas y las interacciones entre ellos se describen mediante potenciales interatómicos parametrizados. De esta manera, es posible calcular la energía del sistema a partir de las posiciones de acuerdo con la aproximación de Born-Oppenheimer (19). Cuando se escoge un conjunto apropiado de parámetros y potenciales, el método *force field* da una información precisa de las estructuras y las propiedades mecánicas con un bajo coste computacional. Nuestro conjunto de potenciales interatómicos es el empleado en las Refs. (20, 21), basado en los ya conocidos potenciales para zeolitas y óxido de calcio (22, 23). Estos potenciales describen bien tanto las estructuras como las propiedades elásticas de los silicatos cálcicos alita y belita, con una buena concordancia experimental (20, 21). En la literatura no se han encontrado datos sobre las propiedades elásticas de los silicatos cálcicos hidratados cristalinos. Solamente se han encontrado cálculos teóricos del tensor elástico de la foshagita mediante métodos DFT (24). Nuestros resultados (20, 21), usando estos métodos, concuerdan bien con los citados trabajos.

moduli of the constituent particles the interpretation of the measured value in terms of gel nanoparticles is hampered by the absence of data on the elastic properties of crystalline calcium silicate hydrates.

In this work force field methods are used to investigate the structure and properties of 22 crystalline calcium silicate hydrates. The elastic properties are calculated and X-ray diffraction patterns are simulated and compared with the measured XRD of CSH gel. In addition to tobermorite and jennite the XRD of other structures are not inconsistent with measurements for CSH gel. The Young's moduli of the crystals are analysed in terms of the composition, density and nominal water content and a clear trend is found of decreasing E value with increasing density and water content. The results of the analysis of the structures and the trend discovered in the elastic properties allow some conclusions to be made concerning the nanoparticle structures and their water content.

2. COMPUTATIONAL METHODS

We adopt a force field method to calculate the structure and elastic properties of crystalline calcium silicate hydrates. In this approach, atoms are represented as spheres, and interactions between them are described by parameterized interatomic potentials. Then, the system energy can be traced back from their position according to the Born-Oppenheimer approximation (19). The force field method gives accurate information of structures and mechanical properties with a low computational effort, when a suitable set of potentials and parameters are chosen. Our set of interatomic potentials is the one employed in Refs. (20, 21), based on well-known potentials for zeolites and calcium oxide (22, 23). This set describes well both structures and elastic properties of the calcium silicates alite and belite, with a good agreement with their experimental data (20, 21). Experimental data regarding the elastic properties of crystalline CSH phases were not found in the literature on cements. Only theoretical calculations of the foshagite elastic tensor by DFT methods (24). Our results (20, 21) using these fields are also in good agreement with these works.

Nuestras simulaciones fueron realizadas con el código GULP (25). Las estructuras experimentales de los cristales de CSH fue optimizada relajando tanto las posiciones de los átomos como los parámetros de la celda unidad, sin ninguna restricción en la simetría. La búsqueda del mínimo local se realizó mediante el procedimiento de Newton-Rapshon con el esquema de Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon (BFGS) para actualizar el hessiano (26). Para las estructuras relajadas, calculamos los espectros de difracción de rayos X usando el programa Mercury versión 1.4.2 (27). Estos espectros para las fases cristalinas fueron simulados con una radiación CuK α para un intervalo 2θ de 5 a 70 grados. Se utilizó una anchura de pico a media altura de 0,5 grados. Una vez optimizadas las estructuras, el tensor de constantes elásticas fue calculado a partir de la matriz de segundas derivadas. Los módulos de compresibilidad (K) y de cizalla (G) fueron calculados a partir de las constantes elásticas mediante la definición de Hill. A partir de estos calculamos el módulo de Young (E) promedio mediante la expresión:

$$E = \frac{9G}{3 + G/K} \quad [1]$$

siguiendo la relación estándar para medios isotrópicos.

3. ESPECTROS DE RAYOS X TEÓRICOS Y PROPIEDADES MECÁNICAS DE LOS SILICATOS CÁLCICOS HIDRATADOS CRISTALINOS

Las estructuras de los silicatos cálcicos hidratados cristalinos han sido revisadas por Richardson en un artículo reciente (7). De ese trabajo hemos escogido solamente los cristales con Ca, Si, O y H, ya que estos elementos son de los que se compone el gel CSH. De éstos, consideramos las estructuras cristalinas que están totalmente resueltas, exceptuando solamente los casos en los que las posiciones de los átomos de hidrógenos no están determinadas. En este último caso, hemos añadido los átomos de hidrógeno a átomos de oxígeno del agua y de grupos hidroxilo. La Tabla 1 recoge las especies cristalinas y sus módulos de Young (E) calculados. Sus fórmulas empíricas y densidades para las estructuras iniciales también han sido incluidas. Después de la optimización, las celdas unidad de estos cristales de CSH se expanden de manera sistemática. Los errores entre los datos experimentales y teóricos de los parámetros de red para todos los cristales son menores del 5%. Además, la ordenación de los átomos en los cristales se conserva. Podemos concluir que nuestra simulación reproduce bastante bien la celda unidad de los sistemas estudiados. No obstante, usaremos las densidades experimentales en vez de las teóricas para representar las propiedades mecánicas calculadas, ya que pueden ser directamente comparadas con los datos experimentales del gel CSH.

Our simulations were done with the GULP code (25). The input experimental data for several CSH crystalline structures were optimized by relaxing both the atomic positions and the unit cell parameters, without any symmetry constraint. The search of local minima follows the Newton-Rapshon procedure with the Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shannon (BFGS) scheme to update the Hessian (26). For the relaxed structures we calculate the X-ray diffraction patterns using the Mercury program, version 1.4.2 (27). These spectra for crystalline phases were simulated with a CuK α radiation for a 2θ range from 5 to 70 degrees. We take the peak broadening of the order of 0.5 degrees. Once the structures were optimized, the elastic constant tensor was also calculated from the second derivative matrix. The bulk (K) and shear (G) moduli are determined from the elastic constants according to the averaged Hill definition. From them, we calculate the average Young modulus (E) with the expression:

which is the standard relation for isotropic media.

3. THEORETICAL X-RAY SPECTRA AND MECHANICAL PROPERTIES OF CALCIUM SILICATE HYDRATE CRYSTALS

The structures of crystalline hydrated calcium silicates are reviewed by Richardson in a recent paper (7). From that work, we choose only the crystals with Ca, Si, O, and H because these elements enter in the composition of CSH gel. From those, we consider the crystalline structures that are fully resolved, except when only hydrogen positions are missing. In the latter case, we added the hydrogen atoms to oxygen atoms of water and hydroxyl groups. Table 1 lists such crystalline species and their computed Young moduli (E). Their empirical formula and densities for the used input structures are also included. After optimization, the input unit cells of these CSH crystals, taken from experimental references as seen in Table 1, slightly expand in a systematic way. The errors between the experimental and computed lattice parameters for all the crystals are smaller than 5%. Furthermore, the atomic arrangement within the crystals is kept. We can conclude that our simulations reproduce well the unit cell of the studied systems. However, we are using below the experimental densities instead of computed ones to plot the calculated mechanical properties, as they can be directly compared with the few experimental values of CSH gel.

Tabla 1 / Table 1

Fórmula, densidad experimental, y módulo de Young (E) para los silicatos cálcicos hidratados cristalinos estudiados en este trabajo. También se presentan las referencias de las estructuras utilizadas como punto de partida en los cálculos.
Formula, experimental density, and computed Young modulus (E) of the Crystalline Calcium Silicate Hydrates considered in this work. References of the structures used as starting point in our calculations are also given.

Cristal / Crystal	Fórmula / Formula	Densidad / Density (g . cm ⁻³)	Ref	E (GPa)
Foshagite	Ca ₄ (Si ₃ O ₉)(OH) ₂	2.736	[28]	101.62
Hillebrandite	Ca ₂ (SiO ₃)(OH) ₂	2.700	[29]	70.86
Nekoite	Ca ₃ Si ₆ O ₁₅ · 7H ₂ O	2.217	[30]	76.06
Okenite	[Ca ₈ (Si ₆ O ₁₆)(Si ₆ O ₁₅)] ⁻⁴ [Ca ₂ (H ₂ O) ₉ · 3H ₂ O] ⁺⁴	2.302	[31]	59.21
Wollastonite	Ca ₃ Si ₃ O ₉	2.916	[32]	107.10
Xonotlite	Ca ₆ Si ₆ O ₁₇ (OH) ₂	2.700	[33]	105.96
Clinotobermorite	Ca ₅ Si ₆ O ₁₇ · 5H ₂ O	2.611	[34]	91.78
Tobermorite 9Å	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂	2.865	[35]	95.11
Tobermorite 11Å	Ca ₄ Si ₆ O ₁₅ (OH) ₂ · 5H ₂ O	2.460	[34]	77.34
Tobermorite 14Å	Ca ₅ Si ₆ O ₁₆ (OH) ₂ · 7H ₂ O	2.228	[6]	49.94
Jennite	Ca ₉ Si ₆ O ₁₈ (OH) ₆ · 8H ₂ O	2.325	[5]	56.03
Calcium-chondrodite	Ca ₅ (SiO ₄) ₂ (OH) ₂	2.825	[36]	117.52
Kilchoanite	Ca ₆ (SiO ₄)(Si ₃ O ₁₀)	3.003	[37]	115.54
Afwillite	Ca ₃ (SiO ₃ OH) ₂ · 2H ₂ O	2.646	[38]	65.99
α-C ₂ SH	Ca ₆ (SiO ₄)(OH)	2.721	[39]	80.57
Dellaite	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(SiO ₄)(OH) ₂	2.966	[40]	118.72
Jaffeite	Ca ₆ (Si ₂ O ₇)(OH) ₆	2.593	[41]	98.57
Killalaite	Ca ₇ (Si ₂ O ₇) ₂ (OH) ₂	2.943	[42]	123.56
Poldervaartite	Ca ₂ (HSiO ₄)(OH)	2.866	[43]	80.57
Rosenhahnite	Ca ₃ Si ₃ O ₈ (OH) ₂	2.897	[44]	89.02
Suolinitie	CaSiO _{2.5} (OH) _{0.5} · H ₂ O	2.707	[45]	64.64

Los espectros de difracción de rayos X para las estructuras relajadas pueden verse en la Figura 1. Los espectros de rayos X calculados para los silicatos cálcicos cristalinos hidratados presentan, en mayor o menor medida, los tres rasgos experimentales del gel. CSH. Los espectros de rayos X calculados presentan picos en lugar de las bandas típicas de los materiales amorfos. Las características experimentales del CSH (I) semicristalino son las bandas anchas a $2\theta \sim 8^\circ$, el intenso doble pico a $\sim 30^\circ$, y pequeños picos a $\sim 18^\circ$, 50° y 55° (1). No obstante, el primer pico centrado entre 6° y 12° sólo está presente en alguno de ellos, como en las jaffeite, okenita, nekoite y las ya conocidas jennita y tobermorita. Estos picos están asociados al espacio basal entre capas consecutivas del cristal. En concreto, está presente en el espectro de las especies cristalinas con capas diferenciadas, donde las moléculas de agua, grupos hidroxilo o los iones de Ca⁺² se sitúan entre ellas. Aunque otras especies tienen estructura laminar, las capas no son completamente independientes. Por lo tanto, el espacio basal es menor y los picos se pueden desplazar a ángulos mayores como en el caso de la hillebrandita, la afwillita y la xenolita. Hay que remarcar, no obstante, que otras estructuras diferentes al par tobermorita-jennita presentan espectros de difracción de rayos X similares a los del CSH (I), también para una disposición *Dreierketten*.

*The X-ray diffraction patterns for the relaxed structures are shown in Figure 1. The calculated X-ray spectra for the crystalline calcium silicate hydrates present the three experimental features to a greater or lesser extent. Of course, the calculated X-ray spectra show peaks rather than the wide bands typical of amorphous materials. The experimental characteristics of semicrystalline CSH (I) are the wide band at $2\theta \sim 8^\circ$, the intense double peak at $\sim 30^\circ$, and the small peaks at $\sim 18^\circ$, 50° and 55° (1). However, the first peak centred between 6° and 12° is only present in some of them, as seen for jaffeite, okenite, nekoite, and the already known jennite and tobermorite-like structures. These peaks are associated with the basal space between consecutive layers of the crystals. Specifically, it is present in the spectra of the crystalline species with differentiated layers, where water molecules, hydroxyl groups or Ca⁺² ions are in between. Although other species have also layered structures, the layers are not completely independent. Therefore, the basal space is smaller and the peak can be shifted to larger degrees, as in the case of hillebrandite, afwillite and xonolite. It must be noticed that other structures different from tobermorite-jennite pair present similar X-ray diffraction patterns to the CSH (I), as well as a *Dreierketten* arrangement.*

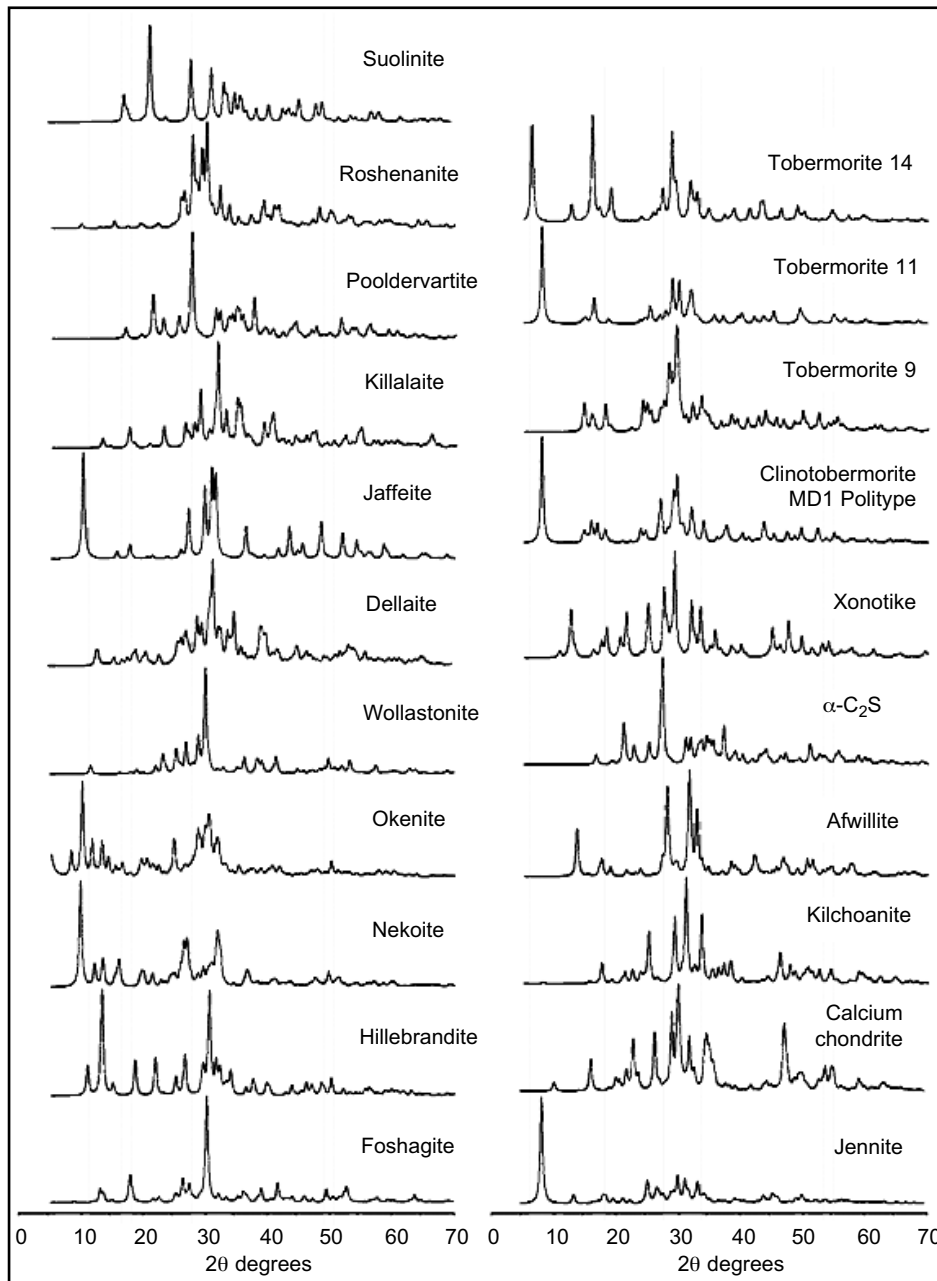


Figura 1. Espectros de difracción de rayos X de los silicatos cálcicos cristalinos hidratados, en unidades arbitrarias. Los espectros se recogen entre 5 y 70 grados. Las áreas sombreadas en gris representan las posiciones de los picos para muestras de CSH semi-cristalino tipo I.
 Figure 1. X-ray diffraction patterns of the crystalline calcium silicate hydrates, in arbitrary units. The spectra are collected from 5 to 70 degrees. The areas shadowed in grey represent the positions of the peaks for samples of semi-crystalline CSH type I.

El módulo de Young es posiblemente la propiedad más importante cuando se discuten las propiedades mecánicas del gel CSH. Es de esperar que el módulo se vea afectado por muchas variables, como la relación C/S, la densidad y el contenido de agua. Estas variables ya han sido empleadas experimentalmente para estudiar las propiedades del gel CSH. Los módulos de Young, derivados de las matrices de elasticidad se dan en la Tabla 1, y se han representado en función de la relación C/S en

When we wish to deal with the mechanical properties of CSH gel, the Young moduli come into play. We expect that these moduli are affected by many variables, such as C/S ratio, density and water content. Experimentalists already introduce these variables to analyze their results concerning CSH gel properties. The Young moduli, derived from the elastic tensor calculations, are given in Table I. They are plotted as a function of the C/S ratio in Figure 2 (a). The experimentally estimated value for a

la Figura 2 (a). Se muestra también el valor experimental estimado para la partícula de CSH (11, 14). No se observa una relación clara entre el módulo de Young y la relación C/S. Por ejemplo, la jennita con $E = 56,03$ GPa tiene la misma relación $C/S=1,5$ que la kilchoanita con $E = 115,54$ GPa, es decir, el módulo de Young de la jennita difiere en un factor de dos con respecto al de la kilchoanita. También hemos tratado de encontrar una relación en términos de la estructura de la cadena de silicato o la presencia o ausencia de espacio basal. No obstante, no se ha encontrado ninguna correlación entre estos dos factores y el módulo de Young de los cristales.

A continuación, los módulos de Young de las fases cristalinas han sido representados en la Figura 2 (b) frente a la densidad experimental. La densidad de los cristales de CSH es la correspondiente a las referencias en la Tabla 1, variando desde $2,21$ hasta $3,0$ g/cm^3 . En este caso, la dispersión de los módulos disminuye cuando se compara con la representación previa de la relación C/S en la Figura 2 (a). Se observa que el módulo de Young aumenta a medida que la densidad del cristal disminuye. Ya que la naturaleza de los enlaces es similar en todas las fases, es de esperar que las estructuras de CSH más densas presenten mayores propiedades elásticas.

CSH particle (11, 14) is also shown. It cannot be seen a clear relationship between the Young modulus and the C/S ratio. For example, jennite with $E = 56.03$ GPa has the same calcium to silicon ratio $C/S = 1.5$ than kilchoanite with $E = 115.54$ GPa, i.e. the young modulus of jennite differ with kilchoanite about a factor two. We also tried to found a trend in terms of the silicate chain structure or the presence or absence of basal space. However, no correlation has been found between these two features and the Young modulus of the crystals.

Then, the Young moduli of the crystalline phases against the experimental density are plotted in Figure 2(b). The density of the CSH crystals are those reported in the corresponding reference in Table 1, and ranges from 2.21 to 3.0 $g.cm^{-3}$. Now, the scatter of moduli decreases when comparing with the previous C/S plot in Figure 2 (a). It can be seen that the Young modulus increases as the density of the crystal increases. As the bond nature in all the phases is similar, it is expected that denser CSH structures would present higher elastic properties.

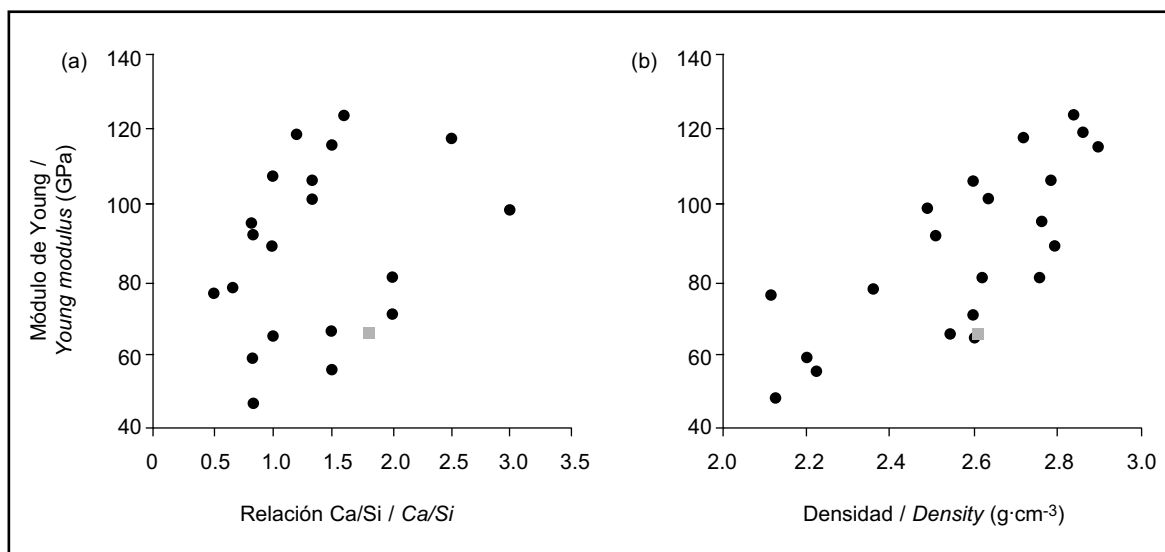


Figura 2. Módulo de Young de los cristales de CSH estudiados representado frente a su (a) relación C/S y (b) densidad. Los valores estimados para el gel CSH de la Ref. (16, 18) están incluidos mediante cuadrados.
Figure 2. Young modulus of the studied CSH crystals plotted against their (a) C/S ratio and (b) density. The estimated values for the CSH gel from Ref. (16, 18) are included by squares.

La Figura 3 (a) muestra la densidad de los cristales de CSH frente al contenido de agua nominal. El contenido de agua nominal fue definido como la relación entre el número de átomos de hidrógeno y el número total de átomos en la celda unidad. De este modo, no sólo se consideran las moléculas de agua, sino que también se tienen en cuenta los grupos hidroxilo. En la Figura 3 (a),

Figure 3 (a) shows the density of CSH crystals against their nominal water content. The nominal water content was defined as the number of hydrogen atoms per total number of atoms in the unit cell. In this way, not only the water molecules were considered, but also the hydroxyl groups. In Figure 3 (a), the density clearly depends on the water content: as the water content of

la densidad depende claramente del contenido en agua: cuando el contenido en agua de los cristales de CSH aumenta, su densidad disminuye. Por lo tanto, se ha relacionado el módulo de Young con el contenido en agua como muestra la Figura 3 (b). Se observa que cuando el contenido en agua aumenta, el módulo de Young disminuye. Cabe pensar que el contenido de agua nominal y la densidad deben ser consideradas como variables definitivas cuando se atiende a las propiedades mecánicas de las fases del CSH. De hecho, ambas variables están relacionadas: a mayores contenidos de agua la densidad y las propiedades elásticas de los cristales de CSH disminuyen.

CSH crystals increases, their density decreases. Therefore, we relate the Young modulus with the water content, as seen in Figure 3 (b). This shows that as the water content increases, the Young modulus decreases. It seems that the nominal water content and the density might be considered as definite variables to look at the elastic properties of CSH phases. In fact, both variables are related: larger water content reduces the density and the elastic properties of CSH crystals decreases.

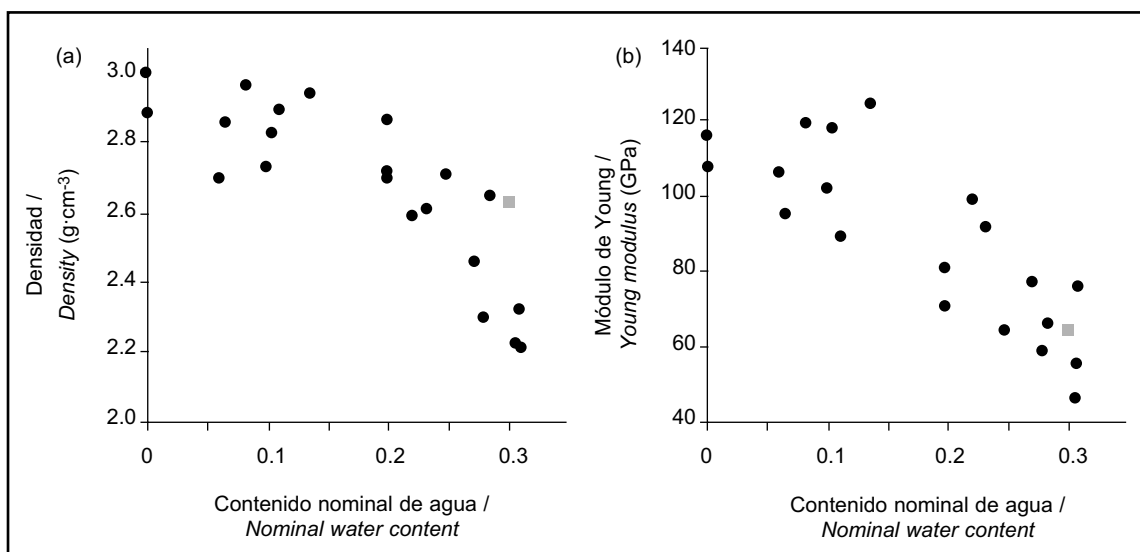


Figura 3. (a) Densidad y (b) módulo de Young de los cristales de CSH estudiados representados frente al contenido en agua nominal. Los valores estimados para el gel CSH de la referencia (16, 18) se representan mediante cuadrados.

Figure 3. (a) density and (b) Young modulus of the studied CSH crystals plotted against their nominal water content. The estimated values for the CSH gel from Ref. (16, 18) are included using squares.

4. PROPIEDADES MECÁNICAS EN LOS GELES HIDRATADOS DEL CEMENTO FRENTE A SUS CRISTALES

En este apartado se comparan nuestros resultados de las constantes elásticas de los cristales de CSH con los valores experimentales del gel. Comenzamos comparando nuestros valores teóricos de los módulos de Young con los del gel CSH. Después de discutir el rango de las propiedades elásticas en los cristales de CSH para describir los límites de los módulos de Young, se describen detalladamente las tendencias teóricas frente a las relaciones C/S y el contenido en agua nominal en comparación con las obtenidas experimentalmente para geles CSH.

Rango de los módulos de Young. Nuestros valores para los módulos de Young de la familia de CSH cristalino oscilan entre 50 y 125 GPa. Varios comentarios pueden hacerse en relación a estos límites:

4. MECHANICAL PROPERTIES IN CEMENT HYDRATED GELS VERSUS THE CRYSTALS

In this section we bring into contact our results for the elastic constants of CSH crystals with the experimental values of CSH gel. We start by comparing our theoretical values for Young moduli with the ones of CSH gel. Having discussed the range of elastic constants in the CSH crystals for describing the limits of Young moduli in CSH gels, we turn next to describe in detail the theoretical trends versus C/S ratio and nominal water content compared with the ones obtained in the experiments of CSH gels.

Range of Young moduli. Our calculated Young moduli for the crystalline CSH family range from 50 to 125 GPa. We have several comments closely related to the experimental limits for CSH gels.

1. El valor más bajo es cercano al módulo de Young para las nanopartículas de gel CSH $\sim 64,5$ GPa obtenido mediante análisis inverso en experimentos de nanoindentación (18). Este bajo valor es de esperar debido al desorden en la nanopartícula y la presencia de espacio poroso dentro de la misma (13).
2. Tanto nuestro valor teórico más alto para los cristales como el valor experimental para las partículas de gel CSH, son mucho menores que los resultados para geles CSH sintéticos en la Ref. (46). Usando microscopía de fuerza atómica AFM, Plassard *et al.* (46) midieron el módulo de Young del gel CSH con diferentes relaciones C/S formado en la superficie de un cristal de calcita en disolución de silicato sódico. Encontraron que el módulo de Young aumentaba desde ~ 80 GPa hasta más de 300 GPa a medida que la relación C/S aumentaba. Para altas relaciones C/S, el valor de E es mucho mayor que el de nuestros cristales. Nos preguntamos, entonces, si existe un umbral máximo para el módulo de Young de los geles CSH. Partiendo de este problema intentamos definir un valor máximo para los silicatos cálcicos hidratados cristalinos. La naturaleza de los enlaces en estos cristales es la misma, y nuestros cálculos muestran que mayores densidades y menores contenidos en agua implican mayores propiedades elásticas. Por lo tanto, podemos escoger los módulos de Young para especies no hidratadas, como el silicato tricálcico o el silicato dicálcico, como una primera aproximación del límite superior en las propiedades elásticas, debido a su mayor densidad y nulo contenido de agua. De este modo, una primera estimación para el límite superior del módulo de Young podría ser $E \sim 140$ GPa para el C_3S (21, 47).

Módulos de Young frente a relación C/S. Basándonos en experimentos del gel CSH, era de esperar una correlación entre la relación C/S y las propiedades mecánicas de los cristales de CSH. Para éstos, no hemos encontrado una correlación clara entre la relación C/S y los módulos de Young calculados. La misma relación C/S puede darse en estructuras y configuraciones cristalinas diferentes. En el gel CSH, la variación de la relación C/S surge de la cantidad de iones calcio en el espacio interlaminar y /o de la ausencia de puentes de silicio tetraédrico en las cadenas de silicatos (3,4). Con la misma estructura básica del gel CSH, la relación C/S está claramente influenciada por la densidad de la nanopartícula y por sus propiedades elásticas. Estamos de acuerdo con que la ausencia de tendencias para los cristales no puede ser comparada directamente con los cambios de las propiedades elásticas con la relación C/S.

Módulo de Young frente a contenido de agua nominal. Para los cristales de CSH, los resultados de los módulos de Young y las densidades frente al contenido en agua muestran una tendencia clara como se observa en la

1. *The lowest value is close to the Young modulus for CSH gel nanoparticles ~ 64.5 GPa obtained by inverse analysis in nanoindentation experiments (18). This low value is expected due to disorder in the nanoparticle and the suggested presence of intraparticle pore space (13).*
2. *Both our upper theoretical values for the crystals and the experimental value for CSH gel particles are smaller than the results for synthetic CSH gels in Ref. (46). Using atomic force microscopy AFM, Plassard *et al.* (46) measured the Young modulus of CSH gel with different C/S ratios formed on the surface of a calcite crystal in a sodium silicate solution. They found that the Young modulus E increased from ~ 80 GPa up to ~ 300 GPa as the C/S ratio increased. For high C/S ratios, the E value is much larger than for our crystals. We are then asking if there is an upper threshold for Young modulus in CSH gels. We map this problem into another and we try to define an upper threshold value for the crystalline hydrated calcium silicates. The bond nature in these crystals is the same, and our calculations show that higher densities and lower water contents imply higher elastic properties. Therefore, we can take the Young moduli of unhydrated species, such as tricalcium silicate and dicalcium silicate, as a first approach for the upper limit of elastic properties, as they have a higher density and no water content. Thus, an initial guess for the upper Young modulus would be $E \sim 140$ GPa for C_3S (21, 47).*

Young moduli versus C/S ratio. Based on CSH gel experiments, we expected a correlation between the C/S ratio and the mechanical properties of CSH crystals. For the CSH crystals, we have not found clear correlations between the C/S ratio and the calculated Young moduli. The same C/S ratio can be found for different crystalline structures and arrangements. In the CSH gel, the variable C/S arises from the amount of calcium ions in the interlayer space and/or the absence of bridging silicon tetrahedra in silicate chains (3, 4). With the same basic structure in CSH gel, the C/S ratio clearly modifies the nanoparticle density and its elastic properties. We acknowledge that the absence of trends for the crystals cannot be directly compared with the changes of CSH gel elastic properties with the C/S ratio.

Young moduli versus nominal water content. For the CSH crystals, the results of Young moduli and densities against water contents give clear trends, as seen in Figure 3. For CSH gel, it has been suggested a

Figura 3. Para el gel CSH, se ha sugerido una estequiometría $C_{1.7}SH_{1.8}$, lo que implica un contenido en agua nominal de 0,3 y una relación C/S de 1,8, con una densidad de $2,604 \text{ g/cm}^3$ (16, 18). Por lo tanto, el módulo de Young y la densidad del gel CSH está en el rango calculado para los cristales de CSH. En concreto, el contenido en agua para el gel es similar al de los modelos más aceptados del gel CSH: tobermorita 14 \AA y jennita. Sin embargo, las densidades de la tobermorita 14 \AA y de la jennita, casi las más pequeñas dentro de la familia del CSH cristalino, son menores que las de las nanopartículas de gel. Los desacuerdos en las densidades pueden ser explicados cuando las diferentes posiciones de las moléculas de agua en las nanopartículas del gel CSH son tenidas en cuenta. Para los cristales de CSH, el agua está entre las capas. En las partículas de gel CSH, el agua puede estar dentro del espacio interlaminar y químicamente adsorbida en la superficie. Como se ha visto previamente, la densidad para los cristales de CSH cambia con el contenido de agua nominal. De hecho, se espera que el agua interlaminar tenga un efecto mayor en la densidad del gel CSH que aquella que está adsorbida. De este modo, para el mismo contenido de agua, la cantidad de agua interlaminar de la nanopartícula de gel CSH puede ser menor que la de los cristales, y como consecuencia tener una mayor densidad. Mayores valores de la densidad pueden explicar a su vez el mayor valor para el módulo de Young de las partículas de CSH con respecto a las especies cristalinas.

stoichiometry of $C_{1.7}SH_{1.8}$ which implies a nominal water content of 0.3 and a C/S ratio of 1.8, with a density of $2.604 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (16, 18). The Young modulus and the density for the amorphous CSH lies hence in the range calculated for the CSH crystals. In particular the water content for the gel is similar with those of tobermorite 14 \AA and jennite, which are the most accepted models for the CSH gel. However, the densities of tobermorite 14 \AA and jennite, almost the lowest in the crystalline CSH family, are lower than the one of gel nanoparticles. Such density disagreement can be rationalized when the different positions of water molecules in CSH gel nanoparticles are taken into account. For CSH crystals, water is between layers; in the CSH gel particles, water can be in the interlayer space and in the surface chemically adsorbed. As we have seen above, the density for CSH crystals change certainly with the nominal water content. In fact, the interlayer water is expected to have a larger effect on the CSH density than the adsorbed one. Thus, for the same total water content, the interlayer water amount of the CSH gel nanoparticle could be lower than that of the crystals, and consequently its density higher. Such higher value of the density can explain in his turn the higher value of the CSH particles Young modulus with respect to the crystalline species.

Tabla 2 / Table 2

La relación C/S, contenido de hidrógeno, densidad y módulo de Young E del gel CSH y sus modelos estructurales tobermorita 14 \AA y jennita. Los valores para E de las fases cristalinas han sido calculados.

The C/S ratio, hydrogen content, density and Young modulus E of the CSH gel and its related structural models tobermorite 14 \AA and jennite. The E values of crystals phases are calculated.

Fase / Phase	Relación C/S / C/S rasion	Contenido en agua / Water content	Densidad / Density ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	E (GPa)
C-S-H gel ^a	1.7	0.30	2.604	63
Tobermorita 14\AA	0.83	0.31	2.228	49.94
Jennita	1.5	0.28	2.325	56.03

^a Valores de referencias (16, 18) / ^a Values from references (16, 18).

5. CONCLUSIONES

En este trabajo, se han calculado las propiedades elásticas de 22 silicatos cálcicos hidratados cristalinos mediante métodos atomísticos *force field*. A pesar de que los parámetros de celda son sistemáticamente mayores que los obtenidos experimentalmente, el error es pequeño y las estructuras de los cristales de CSH concuerdan con las experimentales. Posteriormente, hemos calculado sus espectros de difracción de rayos X teóricos. Es remarkable que otras estructuras cristalinas diferentes de jennita y tobermorita también presentan patrones de difracción similares a los geles CSH.

5. CONCLUSIONS

In this work, the elastic properties of 22 crystalline calcium silicates hydrates have been calculated by atomistic force field methods. Although the cell parameters are systematically larger than their experimental values, the error is under control and the CSH crystal structures are in agreement with the experimental ones. Then, we have computed their theoretical X-ray diffraction patterns. It must be notice than other structures different from jennite and tobermorite, can also present diffraction patterns with big resemblances to that of the CSH gels.

Para las estructuras en equilibrio de los cristales de CSH hemos calculado las constantes elásticas y obtenido los módulos de Young. Han sido analizadas las tendencias para los valores de E frente a C/S, densidad y contenido en agua. Del valor del módulo de Young calculado se puede sugerir que la densidad y el contenido de agua son parámetros clave para determinar las propiedades elásticas de los silicatos cálcicos hidratados cristalinos. Además, ambas variables están relacionadas. Generalmente, la densidad disminuye a medida que el contenido en agua aumenta, con una consecuente disminución en el módulo de Young.

Estas tendencias se han comparado con las del gel CSH en el cemento y CSH (I) sintético. Los módulos de Young calculados para los cristales de CSH oscilan entre ~ 50 y ~ 125 GPa. El límite superior es menor que el sugerido de $E \sim 140$ GPa para las especies no hidratadas. De acuerdo con nuestros cálculos, los valores sugeridos experimentalmente para la densidad, módulo de Young, contenido en agua y relación C/S para el gel CSH están dentro del rango de los cristales de CSH. Un análisis más detallado muestra que las propiedades elásticas experimentales y la densidad de las nanopartículas del gel CSH son considerablemente mayores que aquellas calculadas teóricamente para la tobermorita 14 \AA y la jennita. A la vista de nuestros resultados, puede especularse que el efecto de la posición del agua en la densidad puede ser la razón de esta discrepancia. No obstante, el papel y la posición del agua en el gel CSH es uno de los problemas más interesantes hoy en día (48) y se necesitan aún más investigaciones tanto teóricas como experimentales que lo clarifiquen.

Finalmente, nos gustaría remarcar el potencial de los métodos de simulación atomísticos como fuente de información para modelizar la pasta de cemento a escalas mayores [49-52], y alcanzar una descripción multiescalar del material y sus propiedades.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido respaldado económicamente por el proyecto Codice, bajo el programa NMP del FP7, proyecto 214030, por el Gobierno vasco a través del proyecto Nanomaterials (IE05-151) bajo el programa Etortek (iNanogune), el Ministerio Español de Ciencia y Tecnología (Fis2007-66711-C02-02, y proyecto Monacem), Y la Universidad del País Vasco (IT-366-07). Los medios computacionales y el SGI-SGIkerUPV son agradecidos. R. González-Teresa agradece la beca recibida de la asociación EITE, y H. Manzano la recibida del Gobierno vasco a través del programa de

For the equilibrium structures of the CSH crystals we have calculated the elastic constants and obtained the Young moduli. Their trends for the E values against C/S, densities and water content have been analyzed. From the computed Young modulus values it can be suggested that the density and the water content are the key parameters to determine the elastic properties of the crystalline calcium silicate hydrates. Furthermore, both variables are related. In general, the density decreases as the water content increases, with a consequent decrease in the Young modulus.

These trends of elastic constants and densities have been compared with those of the cementitious CSH gel and synthetic CSH type I. The calculated Young moduli of the CSH crystals range from ~ 50 to ~ 125 GPa. The upper limit is lower than the suggested upper limit of $E \sim 140$ GPa for unhydrated species. According to our calculations, the experimentally suggested values of density, Young modulus, water content and C/S ratio for the CSH gel lie in the range of the CSH crystals. A more detailed analysis shows that the experimental elastic properties and density of the CSH gel nanoparticles are considerably larger than those theoretically calculated for tobermorite 14 \AA and jennite. A speculation about our findings is that the effect of water in different locations on the density might be the reason of such discrepancy. Nevertheless, the role and position of water in the CSH gel is one of the interesting problems nowadays (48) and further experimental and theoretical research is also needed to clarify it.

Finally, we would like to stress the potential that atomistic simulation methods have, as a source of information for modelling the the cement paste at larger scales [49-52], and achieve a multi-scalar description of the material and its properties.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been economically supported by the Codice project, under the NMP program of the FP7, Grant agreement no: 214030, by the Basque Government through the Nanomaterials project (Grant n^o IE05-151) under the Etortek Program (iNanogune), the Spanish Ministerio de Ciencia y Tecnología (Grant n^o Fis2007-66711-C02-02, and Monacem project), and the University of the Basque Country (Grant n^o IT-366-07). The computing resources and the SGI-SGIkerUPV are gratefully acknowledged. R. González-Teresa acknowledges the grant received from the EITE association, and

"Especialización de Personal Investigador" del Departamento de Educación, Universidades e Investigación. Los autores quieren agradecer también al profesor Malcom Sttot sus interesantes comentarios sobre el trabajo.

H. Manzano the grant received from the Basque Government through the "Improvement of Research Staff" program of the Education, University and Research Department. The authors would like also to acknowledge the fruitful comments of Prof. Malcom Sttot.

BIBLIOGRAFÍA / BIBLIOGRAPHY

- (1) Taylor, H. F.: *Cement Chemistry*. 2nd ed. 1997, London, Thomas Telford Publishing.
- (2) Lea, F. M. and Hewlett, P. C.: *Lea's chemistry of cement and concrete*. 4th ed. 1998, Oxford, Elsevier Butterworth-Heinemann, 1053.
- (3) Richardson, I. G.: "Tobermorite/jennite -and tobermorite/calcium hydroxide-based models for the structure of CSH: applicability to hardened pastes of tricalcium silicate, beta-dicalcium silicate, Portland cement, and blends of Portland cement with blast-furnace slag, metakaolin, or silica fume". *Cem. Concr. Res.*, 2004, 34 (9), pp. 1.733-1.777. doi:10.1016/j.cemconres.2004.05.034
- (4) Taylor, H. F. W.: "Proposed structure for calcium silicate hydrate gel". *Journal of the American Ceramic Society*, 1986. 69 (6), p. 464-467. doi:10.1111/j.1151-2916.1986.tb07446.x
- (5) Bonaccorsi, E.; Merlino, S. and Kampf, A. R.: "The crystal structure of tobermorite 14 A (Plombierite), a CSH phase". *Journal of the American Ceramic Society*, 2005, 88 (3), p. 505-512. doi:10.1111/j.1551-2916.2005.00116.x
- (6) Bonaccorsi, E.; Merlino, S. and Taylor, H. F. W.: "The crystal structure of jennite, $\text{Ca}_9\text{Si}_6\text{O}_{18}(\text{OH})_6 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ ". *Cem. Concr. Res.*, 2004. 34 (9), pp. 1.481-1.488. doi:10.1016/j.cemconres.2003.12.033
- (7) Richardson, I. G.: "The calcium silicate hydrates". *Cem. Concr. Res.*, 2008, 38, pp. 137-158. doi:10.1016/j.cemconres.2007.11.005
- (8) Alizadeh, R.; Beaudoin, J. J. and Raki, L.: "CSH (I)-A nanostructural model for the removal of water from hydrated cement paste?". *Journal of the American Ceramic Society*, 2007, 90 (2), pp. 670-672. doi:10.1111/j.1551-2916.2006.01459.x
- (9) Cong, X. D. and Kirkpatrick, R. J.: "Effects of the temperature and relative humidity on the structure of CSH gel". *Cem. Concr. Res.*, 1995, 25 (6), pp. 1.237-1.245. doi:10.1016/0008-8846(95)00116-T
- (10) Chen, J. J. *et al.*: "Solubility and structure of calcium silicate hydrate". *Cem. Concr. Res.*, 2004, 34 (9): pp. 1.499-1.519. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.034
- (11) Janik, J. A. *et al.*: "Fractal structure of CSH and Tobermorite Phases". *Acta Physica Polonica A*, 2001, 100 (4): pp. 529-537.
- (12) Nonat, A.: "The structure and stoichiometry of CSH". *Cement and Concrete Research*, 2004, 34 (9): pp. 1.521-1.528. doi:10.1016/j.cemconres.2004.04.035
- (13) Jennings, H. M.: "Refinements to colloid model of CSH in cement: CM-II". *Cem. Concr. Res.*, 2008, 38 (3): pp. 275-289. doi:10.1016/j.cemconres.2007.10.006
- (14) Manzano, H.; Ayuela, A. and Dolado, J. S.: "On the formation of cementitious CSH nanoparticles". *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 2007, 14 (1), pp. 45-51. doi:10.1007/s10820-006-9030-0
- (15) Feldman, R. F. and Sereda, P.: "A new model for hydrated Portland cement and its practical implications". *Eng J Can*, 1970, 53 (8-9), pp. 53-59.
- (16) Allen, A. J.; Thomas, J. J. and Jennings, H. M.: "Composition and density of nanoscale calcium-silicate-hydrate in cement". *Nature Materials*, 2007, 6 (4): pp. 311-316. doi:10.1038/nmat1871, PMID:17384634
- (17) Constantinides, G. and Ulm F. J.: "The effect of two types of CSH on the elasticity of cement-based materials: Results from nanoindentation and micromechanical modeling". *Cem. Concr. Res.*, 2004, 34 (1), pp. 67-80. doi:10.1016/S0008-8846(03)00230-8
- (18) Constantinides, G. and Ulm, F. J.: "The nanogranular nature of CSH". *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 2007, 55 (1), pp. 64-90. doi:10.1016/j.jmps.2006.06.003
- (19) Leach, A. R.: *Molecular modelling: principles and applications*. 2nd ed. 2001, Harlow, England ; New York: Prentice Hall. XXIV, 744 p., [16] p. of plates.
- (20) Manzano, H., Dolado, J. S. and Ayuela, A.: "Structural and Elastic Properties of the Main Species Present in the Cement Paste". *Acta Materialia*, 2009, 57 (5), pp. 1.666-1.674. doi:10.1016/j.actamat.2008.12.007
- (21) Manzano, H. *et al.*: "Mechanical properties of crystalline calcium-silicate-hydrates: comparison with cementitious CSH gels. *Physica Status Solidi a-Applications and Materials Science*", 2007, 204 (6): pp. 1.775-1.780.
- (22) Lewis, G. V. and Catlow, C. R. A.: "Potential models for ionic oxides". *Journal of Physics C-Solid State Physics*, 1985. 18 (6): pp. 1.149-1.161. doi:10.1088/0022-3719/18/6/010
- (23) Du, Z. M. and De Leeuw, N. H.: "A combined density functional theory and interatomic potential-based simulation study of the hydration of nano-particulate silicate surfaces". *Surface Science*, 2004, 554 (2-3): pp. 193-210. doi:10.1016/j.susc.2004.02.001
- (24) Laugesen, J. L.: "Density functional calculations of elastic properties of portlandite and foshagite". *Nanotechnology in Construction*, 2003, Paisley, Scotland, The Royal Society of Chemistry.

- (25) Gale, J. D. and Rohl, A. L.: "The General Utility Lattice Program (GULP)". *Molecular Simulation*, 2003, 29 (5): pp. 291-341. doi:10.1080/0892702031000104887
- (26) Shannon, D. F.: "Conditioning of Quasi-Newton Methods for Functional Minimizations". *Mathematics of computation*, 1970, 24: pp. 647-656. doi:10.2307/2004840
- (27) Macrae, C. F. *et al.*: "Mercury: visualization and analysis of crystal structures". *Journal of Applied Crystallography*, 2006, 39, pp. 453-457. doi:10.1107/S002188980600731X
- (28) Merlino, S.: "Okenite, $\text{Ca}_{10}\text{Si}_{18}\text{O}_{46} \cdot 18\text{H}_2\text{O}$ - The first example of a chain and sheet silicate". *American Mineralogist*, 1983, 68 (5-6), pp. 614-622.
- (29) Gard J. A., Taylor, H. F. W.: "The crystal structure of foshagite", *Acta Crystallogr. A*, Vol. 13, n° (1960), pp.785-793
- (30) Dai Y. S., Post, J. E.: "Crystal structure of hillebrandite: a natural analogue of calcium silicate hydrate (CSH) phases in portland cement", *Amer. Mineral.*, Vol. 80, n° 7-8 (1995), pp.841-844
- (31) Alberti A., Galli, E.: "The structure of nekoite, $\text{Ca}_3\text{Si}_6\text{O}_{15} \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, a new type of sheet silicate", *Amer. Mineral.*, Vol. 65, n° (1980), pp.1270-1276
- (32) Ohashi, Y.: "Polysynthetically-twinning structures of enstatite and wollastonite". *Physics and Chemistry of Minerals*, 1984, 10 (5), pp. 217-229. doi:10.1007/BF00309314
- (33) Hejny, C. and Armbruster, T.: "Polytypism in xenotilite $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$ ". *Zeitschrift Fur Kristallographie*, 2001, 216 (7): pp. 396-408. doi:10.1524/zkri.216.7.396.20363
- (34) Merlino, S.; Bonaccorsi, E. and Armbruster, T.: "The real structure of tobermorite 11 angstrom: normal and anomalous forms, OD character and polytypic modifications". *European Journal of Mineralogy*, 2001. 13 (3), pp. 577-590. doi:10.1127/0935-1221/2001/0013-0577
- (35) Merlino, S.; Bonaccorsi, E. and Armbruster, T.: "Tobermorites: Their real structure and order-disorder (OD) character". *American Mineralogist*, 1999, 84 (10), pp. 1.613-1.621.
- (36) Kuznatsova, T. P. *et al.*: "Refinement of the structure of calcium chondrodite, $\text{Ca}_5(\text{SiO}_4)_2(\text{OH})_2$ ". *Soviet Physics Crystallography*, 1980, 25, pp. 91-92.
- (37) Taylor, H. F. W.: "The crystal structure of kilchoanite, $\text{Ca}_6(\text{SiO}_4)(\text{Si}_3\text{O}_{10})$, with some comments on related phases". *Mineralogical Magazine*, 1971, 38, pp. 26-31. doi:10.1180/minmag.1971.038.293.03
- (38) Malik, K. M. A. and Jeffery, J. W.: "A re-investigation of the structure of awillite". *Acta Crystallographica Section B-Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1976, 32 (2), pp. 475-480. doi:10.1107/S0567740876003270
- (39) Udagawa, S. *et al.*: "Refinement of the crystal structure of gamma Ca_2SiO_4 ". *Cem. Concr. Res.*, 1980, 10 (2), pp. 139-144. doi:10.1016/0008-8846(80)90070-8
- (40) Safronov, A. N. *et al.*: "The refinement of the crystal structure of the cement phase gamma- $\text{C}_6\text{S}_3\text{H}$ ". *Doklady Akademii Nauk SSSR*, 1981. 256, pp. 1.387-1.389.
- (41) Yammova, N. A., *et al.*: "Crystal structure of jaffeite". *Crystallography reports*, 1993, 38, pp. 464-466.
- (42) Taylor, H. F. W.: "The crystal structure of killalaite". *Mineralogical Magazine*, 1977, 41, pp. 363-369. doi:10.1180/minmag.1977.041.319.08
- (43) Dai, Y. S.; Harlow, G. E. and McGhie, A. R.: "Poldervaartite, $\text{Ca}(\text{Ca}_{0.5}\text{Mn}_{0.5})(\text{SiO}_3(\text{OH}))(\text{OH})$, a new acid neosilicate from the the Kalahari manganese field, South Africa: crystal structure and description". *American Mineralogist*, 1993, 78, pp. 1.082-1.087.
- (44) Wan, C.; Ghose, S. and Gibbs, G. V.: "Rosenhahnite, $\text{Ca}_3\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$: crystal structure and the stereiochemical configuration of the hydroxylated trisilicate group, $\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})_2$ ". *American Mineralogist*, 1977, 62, pp. 503-512.
- (45) Ma, Z., *et al.*: "Crystal structure refinement of suolinite and its significance to the cement techniques". *Chinese Science Bulletin*, 1999, 44 (23), pp. 2.125-2.130. doi:10.1007/BF03182693
- (46) Plassard, C. *et al.*: "Investigation of the surface structure and elastic properties of calcium silicate hydrates at the nanoscale". *Ultramicroscopy*, 2004, 100 (3-4): pp. 331-338. doi:10.1016/j.ultramic.2003.11.012, PMID:15231326
- (47) Velez, K. *et al.*: "Determination by nanoindentation of elastic modulus and hardness of pure constituents of Portland cement clinker". *Cement and Concrete Research*, 2001, 31 (4), pp. 555-561. doi:10.1016/S0008-8846(00)00505-6
- (48) Jennings, H. M. *et al.*: "Characterization and modeling of pores and surfaces in cement paste: Correlations to processing and properties". *Journal of Advanced Concrete Technology*, 2008, 6 (1), pp. 5-29. doi:10.3151/jact.6.5
- (49) Gonzalez-Teresa, R.; Morales-Florez, V.; Manzano, H.; Dolado, J. S.: "Structural models of randomly packed Tobermorite-like spherical particles: A simple computational approach", *Mater. Construc.*, vol. 60, n° 298 (2010), pp. 7-15. doi: 10.3989/mc.2010.57010
- (50) Qian, Z.; Schlangen, E.; Ye, G.; van Breugel, K.: "Prediction of mechanical properties of cement at microscale", *Mater. Construc.*, vol. 60, n° 297 (2010), pp.7-18. doi: 10.3989/mc.2010.55209
- (51) Bullard, J. W.: "A determination of hydration mechanisms for tricalcium silicate using a kinetic cellular automaton model", *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 91, n° 7 (2008), pp.2.088-2.097.
- (52) Garboczi, E. J.; Bentz, D. P.: "The effect of statistical fluctuation, finite size error, and digital resolution on the phase percolation and transport properties of the NIST cement hydration model", *Cem. Concr. Res.*, vol. 31, n° 10 (2001), pp.1501-1514.

* * *