

Aporte de las técnicas ATD/TG y espectroscopía FT-IR al estudio de la carbonatación de la matriz cementicia

Mónica A. Trezza^a, Alberto N. Scian^b

^aFacultad de Ingeniería – UNCPBA, Av. del Valle 5737 – Olavarría, Buenos Aires, Argentina.

^bCETMIC, CCT-CONICET La Plata- UNLP. Cno. Centenario y 506- Gonnet, La Plata, Argentina

Technical contribution of DTA / TG and FT-IR spectroscopy to the study of carbonation of the cement matrix

Aportació de les tècniques ATD/TG i espectroscòpia FT-IR a l'estudi de la carbonatació de la matriu cimentera

Recibido: 25 de noviembre de 2012; revisado: 4 de febrero de 2013; aceptado: 18 de febrero de 2013

RESUMEN

La microestructura del cemento portland durante la etapa de endurecimiento (fraguado) evoluciona debido a las reacciones de hidratación que ocurren entre el agua y el cemento. A partir de la caracterización y desarrollo de la microestructura se pueden conocer las propiedades de la mezcla, relacionando la microestructura con la macroestructura.

Cuando el CO₂ atmosférico penetra en los poros de una pasta de cemento portland o de un hormigón modifica el equilibrio químico de la solución de poros y de los hidratos. Esto conduce a la precipitación de CaCO₃, ocasionando la densificación de la microestructura y la disminución del pH de dicha solución.

Dada la complejidad del sistema y las interferencias generadas por sus múltiples componentes, el estudio de la carbonatación requiere de la combinación de diferentes técnicas de análisis.

Este trabajo destaca la información adicional que aportan las técnicas de ATD/TG y espectroscopía FT-IR al estudio de la carbonatación de pastas de cemento y a la cuantificación de su avance.

Palabras clave: clinker portland, residuo cerámico, ATD/TG, FT-IR

SUMMARY

The microstructure of portland cement during the hardening stage (setting) evolves due to hydration reactions occurring between water and cement. From the characterization and development of the microstructure can know the properties of the mixture, comparing the microstructure with the macrostructure.

When atmospheric CO₂ penetrates the pores of a Portland cement paste or concrete, changes the balance of chemical solution and hydrates. This leads to precipitation of CaCO₃, resulting in the densification of the microstructure and the decrease in interstitial pH of the solution.

Given the complexity of the system and interference generated by its multi-component, study of the carbonation requires the combination of different analysis techniques. This paper highlights the information that provides techniques as DTA/TG and FT-IR spectroscopy to study the carbonation of cement pastes and quantify their progress.

Keywords: clinker portland, ceramic wastes, DTG/TG, FT-IR

RESUM

La microestructura del ciment portland durant l'etapa d'enduriment adormiment evoluciona a causa de les reaccions d'hidratació que tenen lloc entre l'aigua i el ciment. A partir de la caracterització i desenvolupament de la microestructura es poden conèixer les propietats de la mescla, relacionant la microestructura amb la macroestructura.

Quan el CO₂ atmosfèric penetra en els poros d'una pasta de ciment portland o d'un formigó, modifica l'equilibri químic de la solució de poros i dels hidrats. Això condueix a la precipitació de CaCO₃, ocasionant la densificació de la microestructura i la disminució del pH de la solució.

Donada la complexitat del sistema i les interferències generades pels seus múltiples components, l'estudi de la carbonatació requereix de la combinació de diferents tècniques d'anàlisi.

Aquest treball destaca la informació adicional que aporten les tècniques d'ATD/TG i espectroscòpia FT-IR a l'estudi de la carbonatació de pastes de ciment i a la quantificació del seu avanç.

Paraules clau: clinker portland, residu ceràmic, ATD/TG, FT-IR

*Autor para la correspondencia:
mtrezza@fio.unicen.edu.ar

1. INTRODUCCION

El proceso de hidratación o sea la formación de la microestructura de una pasta de cemento, desde un estado de suspensión agua-cemento hasta convertirse en un sólido rígido poroso, depende de la relación agua/ cemento (a/c). La microestructura del cemento portland durante la etapa de endurecimiento evoluciona debido a las reacciones de hidratación que ocurren entre el agua y el cemento. A partir de la caracterización y desarrollo de la microestructura se pueden conocer las propiedades de la mezcla, relacionando la microestructura con la macroestructura, y así poder predecir el comportamiento de la misma en servicio.

La hidratación del cemento portland es un proceso lento que realizado en obra, si no se toman los recaudos correspondientes, puede mostrar significativas diferencias respecto a los resultados de laboratorio.

Uno de los posibles problemas es la carbonatación; basta sólo una pequeña concentración de CO_2 , como la que normalmente se encuentra en la atmósfera, aproximadamente 0,03% [1] para que la misma se produzca en pastas y hormigones.

Cuando el CO_2 atmosférico penetra en los poros de una pasta de cemento portland o de un hormigón, este se disuelve en la solución intersticial de poros y en consecuencia modifica el equilibrio químico de la solución y de los hidratos. Esto conduce a la precipitación de CaCO_3 , ocasionando la densificación de la microestructura y la disminución del pH de la solución intersticial. Es así que los hormigones reforzados con acero pierden su protección contra la corrosión [2].

Se presentan en este trabajo los resultados del estudio de la hidratación de dos matrices cementicias de diferente microestructura de poros, hidratadas al aire. El objetivo de este estudio es analizar los aportes de diferentes técnicas como DRX, ATD/TG y FT-IR, al estudio de la carbonatación. Las técnicas tradicionales de estudio en estos sistemas como la DRX sólo detectan parcialmente el problema a edad temprana, mientras que la espectroscopia FT-IR permite identificar las fases carbonatadas amorfas y el ATD/TG cuantificar el avance del proceso de carbonatación.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1 Materiales

El estudio fue realizado a partir de un clinker de cemento portland normal, provisto por una cementera local. El mismo fue molido en forma conjunta con un 20% en peso de residuo de la industria cerámica. El residuo se obtiene del pulido y rectificación de piezas. Se presenta como un material finamente molido (83,1% pasa tamiz 200, 74mm) pero aglomerado por el proceso de sedimentación usado. La tabla 1 presenta los análisis químicos del residuo y del clinker, cuya composición potencial porcentual es¹: C_3S : 63.55, C_2S : 15.85, C_3A : 3.12, C_4AF : 10.56. La figura 1 muestra los difractogramas de los materiales usados y la asignación correspondiente a las principales fases cristalinas.

La muestra de ensayo será denominada CP20 y los resultados obtenidos se vincularán con la referencia CP0, ob-

¹ Se utilizará la nomenclatura habitual en la Química del Cemento esto es: C= CaO, S= SiO_2 , H= H_2O , A= Al_2O_3 , F= Fe_2O_3 y así siguiendo

tenida en iguales condiciones de molienda que la anterior pero sin reemplazo alguno. La superficie específica Blaine obtenida después de la molienda fue de $343\text{m}^2/\text{kg}$ para el CP0 y para CP20 de $490\text{m}^2/\text{kg}$.

Para todos los estudios las muestras CP0 y CP20 se hidrataron con relación agua/material cementiceo = 0.4, y al aire.

Tabla 1: Composición química de los materiales de ensayo (% en peso)

Clinker	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	SO ₃
	64.52	22.26	3.47	3.39	0.97	0.22	0.67	0.78
Residuo cerámico	CaO	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	MgO	
	3.36	71.0	1.36	17.55	2.11	0.70	1.25	
	BaO	MnO ₂	TiO ₂	SrO	Cr ₂ O ₃	P ₂ O ₅	PPC	
	0.11	0.02	0.60	0.01	0.01	0.05	1.84	

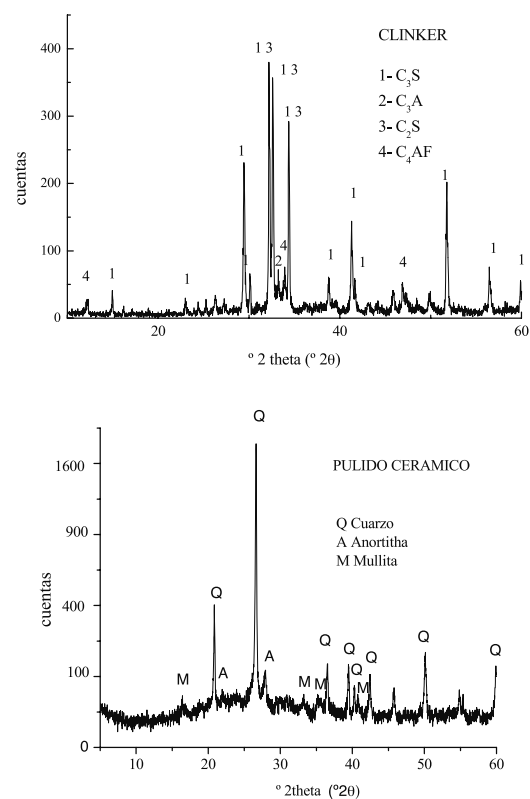


Figura 1: DRX clinker de referencia y residuo cerámico

2.2 Métodos

La molienda del clinker y de la muestra con 20% de reemplazo por residuo cerámico se realizó en un molino oscilante Herzog HSM 100, con cámara de acero al vanadio. Los estudios de difracción de rayos (DRX) fueron realizados con un difractómetro PHILIPS PW 3710 con radiación Cu-K α y los de espectroscopia FT-IR con un equipo NICOLET, modelo Magna 500 con ópticas de Csl. Se utilizó la técnica de pastillas de KBr y los espectros se registraron entre 4000 y 400 cm^{-1} .

La porosidad se midió utilizando un porosímetro de intrusión de mercurio Carlo Erba 2000 con sensor digital.

Los estudios de análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD/TG) se realizaron utilizando un equipo NETZCH STA 409.

Los resultados de los ensayos se mostraron a la edad de 60 días, aunque se realizaron determinaciones a diferentes edades de hidratación, para control y análisis.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1 Porosidad de las matrices

La figura 2 muestra la distribución porosimétrica obtenida para las muestras hidratadas, a la edad de 60 días.

Si bien la mayor superficie específica de CP20 haría pensar en un mayor avance de la hidratación temprana y en consecuencia una matriz a 60 días con menor porosidad global, la distribución porosimétrica obtenida a esa edad muestra lo contrario. Esto se atribuye a la mayor relación a/c obtenida para CP20, por ser el agregado inerte.

Comparando ambas curvas se observa que por debajo de 1000 nm CP20 mostró en todo momento mayor porosidad global que CP0.

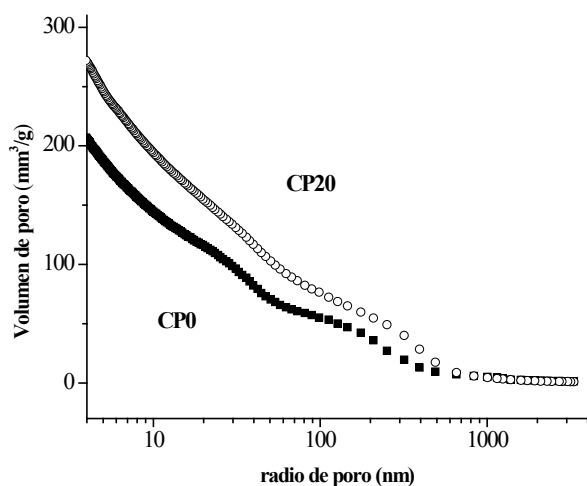


Figura 2: Distribución porosimétrica a 60 días de hidratación

Cabe destacar que CP20 muestra una gran concentración de poros entre 200 y 1000 nm, la curva correspondiente a CP0 tiene una forma similar pero más atenuada y presenta una segunda zona de concentración de poros alrededor de los 50 nm, atenuada en CP20.

En general la porosidad mayor a 50 nm a criterio de diferentes autores [3,4] va en detrimento de la resistencia e impermeabilidad, mientras que los huecos menores a 50 nm (microporosidad según IUPAC) tienen mayor influencia sobre la contracción por secado y el creep.

3.2 Estudio mediante difracción de rayos X (DRX):

El estudio de la hidratación de las muestras CP0 y CP20 a 60 días se realizó por DRX. Por observación de los difractogramas de las mismas, a diferentes edades de hidratación, se pudo establecer que, a la vista de ésta técnica, se generan los mismos productos de hidratación a tiempos similares.

En ellos sólo se han identificado los principales picos correspondientes al material anhidro y al hidróxido de calcio (CH) conocido como portlandita, producido durante la hidratación. El avance de la hidratación puede seguirse semicuantitativamente, por la disminución de los picos de los silicatos de calcio (C_3S y C_2S) y el crecimiento del CH.

En el CP20, se observan adicionalmente los picos del cuarzo (Q), determinados por la incorporación del residuo cerámico.

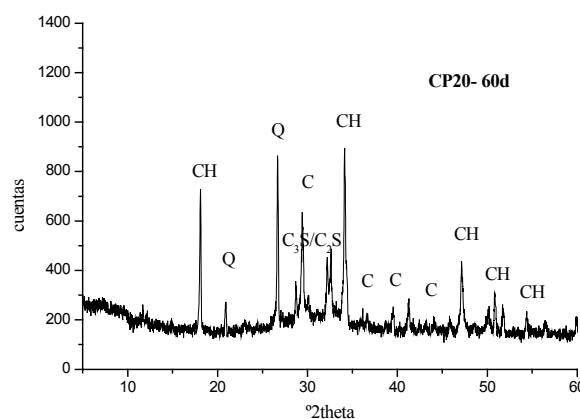
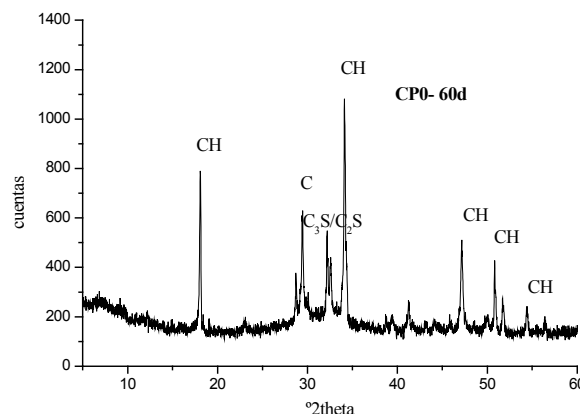


Figura 3: Difractogramas de las muestras CP0 y CP20 a 60 días

CH= $Ca(OH)_2$, Q= cuarzo, C= $CaCO_3$ (calcita), C_3S/C_2S = silicatos de calcio anhidro

La figura 3 muestra los difractogramas correspondientes a las muestras CP0 y CP20, comparativamente, hidratadas por 60 días. CP0 y CP20 muestran un difractograma similar, con ligeras modificaciones de las alturas de los picos de los silicatos y disminución de los correspondientes a CH, causados por la dilución generada en CP20.

En CP0 se observa el pico principal de calcita pero no los otros. En CP20 se observa igual intensidad del pico principal calcita que en CP0, a pesar de la dilución, observándose además los picos más pequeños, indicando no sólo una mayor cantidad de $CaCO_3$ en términos relativos sino también una mayor cristalinidad. La aparición del pico característico de la calcita en $2\theta = 29.4$, estaría indicando que parte del calcio del CH pudo haberse consumido en la formación de $CaCO_3$ por acción del CO_2 del aire sobre el sistema. Al mismo tiempo podría aparecer en otras formas por ejemplo como vaterita ($\mu-CaCO_3$), en fases de aluminatos de calcio hidratados y posiblemente en la estructura de la tobermorita C-S-H [5] no identificables por DRX.

En consecuencia se requiere de la incorporación de otras técnicas de análisis que permitan completar el estudio de la carbonatación, especialmente para CP0, y su extensión.

3.3 Estudio mediante espectroscopia infrarroja a transformada de Fourier (FT- IR):

El ataque por CO₂ atmosférico puede manifestarse sobre diferentes componentes del cemento portland y sus hidratos como CaO, CH, C-S-H, etc. El CaCO₃ se puede encontrar en tres formas diferentes: calcita, aragonita y vaterita. La espectroscopia IR ofrece un medio para diferenciar entre las distintas formas del CaCO₃, además esta técnica puede detectar cantidades de carbonato tan bajas como 1-2 %. Los espectros de las tres formas polimorfas varían en la posición de los picos, forma y ancho de los mismos y posibles desdoblamientos, lo cual es usado para su diferenciación. La información reportada al respecto se muestra en la Tabla 2. Otro tipo de carbonatos como dolomitas (CaMg(CO₃)₂), monocarboaluminato de calcio hidratado (Ca₄[Al(OH)₆]₂CO₃·5H₂O), spurita (Ca₃(SiO₄)₂CO₃), thaumasita (Ca₆[Si(OH)₆]₂(CO₃)₂·24H₂O) también pueden ser identificados por esta técnica [6].

Tabla 2: Frecuencias de vibración de los carbonatos (cm⁻¹) reportadas [6, 7]

Compuesto	v1	v2	v3	v4	Bandas combinadas
Calcita	-	845 w 875 s	1425 vs	712 s	1795 w
Aragonita	1083 w	845 w 855 s	1500 vs	702 w 715 m	1785 w
Vaterita	1075 w? 1088 w	850 w 875 s	1450 vs	745 m	-

Intensidad: w: débil, m: medio, s: fuerte, vs: muy fuerte

En consecuencia el análisis de los espectros de IR aporta información adicional al presente estudio ya que esta técnica es especialmente sensible para la detección y cuantificación de los grupos CO₃²⁻.

El grupo CO₃²⁻, es una especie de simetría triangular plana, D_{3h}, presentando una fuerte absorción en 1426 cm⁻¹, banda típica asignada a v₃- CO₃²⁻, a veces desdoblada; una fina banda a 875 cm⁻¹, asignada a v₂- CO₃²⁻ y una muy fina a 712 cm⁻¹, asignada a v₄- CO₃²⁻ [6-8].

Los resultados obtenidos por esta técnica incluyen las asignaciones correspondientes de las restantes fases presentes, como CH, silicatos hidratados, agua libre, etc. [9-11].

De esta forma, las bandas de 966 – 970 cm⁻¹ se asignan a v₃ Si-O del C-S-H y la de 677 a la deformación Si-O-Si [12].

La Figura 4 muestra los espectros FT-IR de las muestras estudiadas, donde se han identificado las bandas anteriormente mencionadas. En CP20 se observan además, picos en 1084cm⁻¹ y en la zona de 800 cm⁻¹, asignables a los estiramientos Si-O del cuarzo incorporado a través del residuo cerámico, asignación que se refuerza con el pico de deformación Si-O en 456 cm⁻¹.

En lo referente a la asignación de los carbonatos, cabe aclarar que la banda de absorción v₄ (712 cm⁻¹) indica claramente la presencia de fases bien cristalizadas, tanto en CP0 como en CP20. A diferencia de ello, el desdoblamiento de la banda en la zona de 1400 cm⁻¹ en CP20, indicaría la presencia de otras fases de carbonato menos cristalinas [13]. En la zona 880-850 cm⁻¹ se observan dos picos asignados a v₂, CO₃²⁻ de calcita en 875 cm⁻¹ y Aragonita en 855 cm⁻¹. En CP0 la relación de intensidades es cercana a la unidad, mientras que en CP20 a igual edad la banda correspondiente a la

calcita se ve incrementada en relación aproximada 2 a 1 respecto a la de Aragonita. Este fenómeno estaría indicando no sólo una mayor carbonatación para CP20 sino que además los productos formados serían mayoritariamente calcita de mayor cristalinidad.

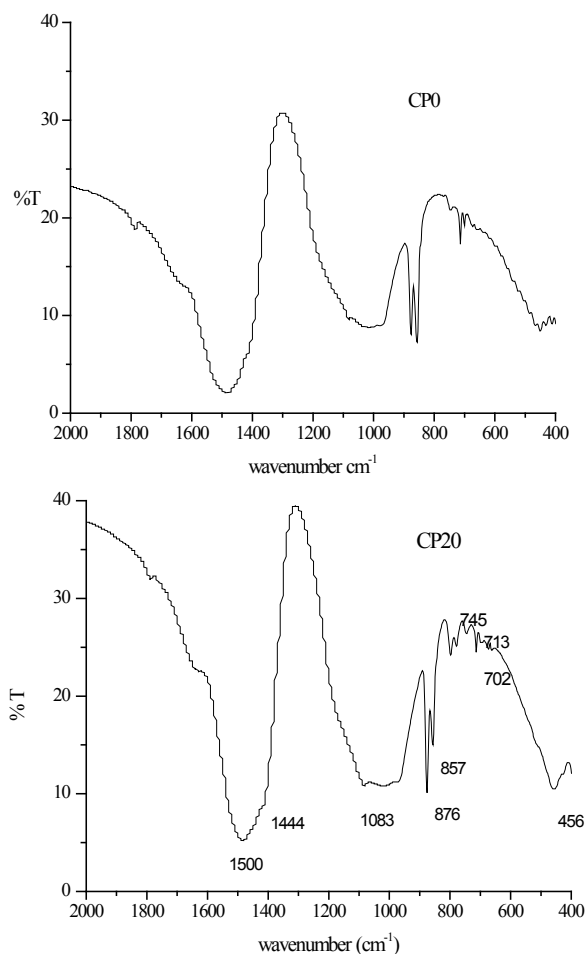


Figura 4: Espectros FT-IR de las muestras CP0 y CP20 hidratadas.

La asignación se completa con las bandas características de la zona alta (no mostradas en la figura) las cuales corresponden al estiramiento O-H del CH en 3643cm⁻¹ y la deformación H-O-H del agua libre en 1642 cm⁻¹, presentes en ambas muestras [9-11].

Esta técnica permitió determinar la presencia de carbonatos en ambas fases a través de sus picos característicos, aportando al estudio mayor información que por DRX.

3.4 Estudio mediante análisis térmico diferencial y termogravimetría (ATD/TG):

Información más detallada sobre el avance de la carbonatación ofrece la técnica de ATD/TG. Las curvas características de descomposición térmica de pastas hidratadas, presentan un pico endotérmico bien definido en la zona entre 120- 140 °C, asignable a la deshidratación del gel de silicato de calcio hidratado (C-S-H) [14-16]. El mismo se acompaña con un escalón en la curva TG, de bordes redondeados, típico de sustancias que contienen agua zeolítica la cual se pierde sin producir un sensible cambio estructural [5]. En consecuencia la pérdida de masa hasta

140 °C, corresponde al agua libre más la deshidratación del gel.

El segundo pico endotérmico observado por encima de 500 °C se atribuye a la descomposición térmica del CH producido en la reacción de hidratación. Esta descomposición se ha reportado también en un rango de temperaturas hasta 530°C [9, 17].

Tabla 3: Temperatura y pérdida (% de masa) de CP0 y CP20 hidratadas 60 días al aire

CP0		CP20		Asignación
136.3°C	- 11.7%	128.4°C ~ 180°C hombro	-9.0%	Deshidratación S-C-H
515°C	- 6.3%	503°C	- 4.6%	Descomposición CH
751.9°C	- 3.4%	782.5°C 874.5 °C	- 5.1%	Decarbonatación

La tabla 3 presenta la información obtenida por ATD/TG para las muestras CP0 y CP20, hidratadas durante 60 días.

En CP0 se observan los picos mencionados anteriormente con ligeros corrimientos y un nuevo pico endotérmico que se define claramente a esa edad, en 751,9°C. El pico adicional se asigna a la decarbonatación de las fases formadas por acción del CO₂.

En CP20 se observan además corrimientos en los máximos de las temperaturas de deshidratación y descomposición. Los porcentajes de deshidratación y descomposición del CH son para CP20, inferiores a lo esperado por la sola dilución, pero por el contrario, la carbonatación muestra un valor superior al correspondiente a CP0.

Esto estaría indicando que el polvo cerámico actuaría acelerando la cinética del proceso de carbonatación actuando como nucleante de estos productos cristalinos en desmedro de la formación de otras fases (S-C-H, CH) que crecen a partir de las partículas de cemento sin hidratar.

Para el caso de CP20 las temperaturas de deshidratación del S-C-H y de descomposición del CH disminuyen con la edad de hidratación (a 28d: 134,5 °C y 519,3 °C, respectivamente) y también lo hace la pérdida de masa en ambos casos. Con respecto a la decarbonatación de CP20, el primero de los picos, a 782,5 °C, adquiere a su vez una mayor dimensión que en CP0 indicando una mayor carbonatación a pesar de la dilución del 20 % realizada en esta muestra. En la Figura 5 se muestran los ATD/TG de CP0 y CP20 a 60 días.

Se asignan estos picos a la decarbonatación de CaCO₃ formado entre el CO₂ del aire [14, 18] y el calcio proveniente de los productos de hidratación del cemento Portland (CH, C-S-H). Estos últimos compuestos, seguidos a través de sus picos endotérmicos en CP20 entre 28 y 60 días de hidratación, disminuyen su intensidad a pesar del avance de la hidratación debido a la carbonatación de las muestras.

El corrimiento de estos últimos picos a mayores temperaturas podría indicar la presencia de un carbonato mejor cristalizado con la edad de hidratación.

Según Villain [2] el carbonato de calcio medido por la descomposición entre 530-760°C resulta de la descomposición de los mismos que se formaron a partir de los hidratos como C-S-H. La carbonatación del C-S-H de acuerdo a Sauman [19] conduce a la formación de vaterita la cual es una forma polimórfica del CaCO₃ imperfectamente cristalizado que se disocia a temperaturas más bajas que la calcita.

Por otro lado el carbonato de calcio formado a partir de la carbonatación directa de la portlandita se descompone a más altas temperaturas y corresponde principalmente a un carbonato bien cristalizado como la calcita (760-950 °C) [2].

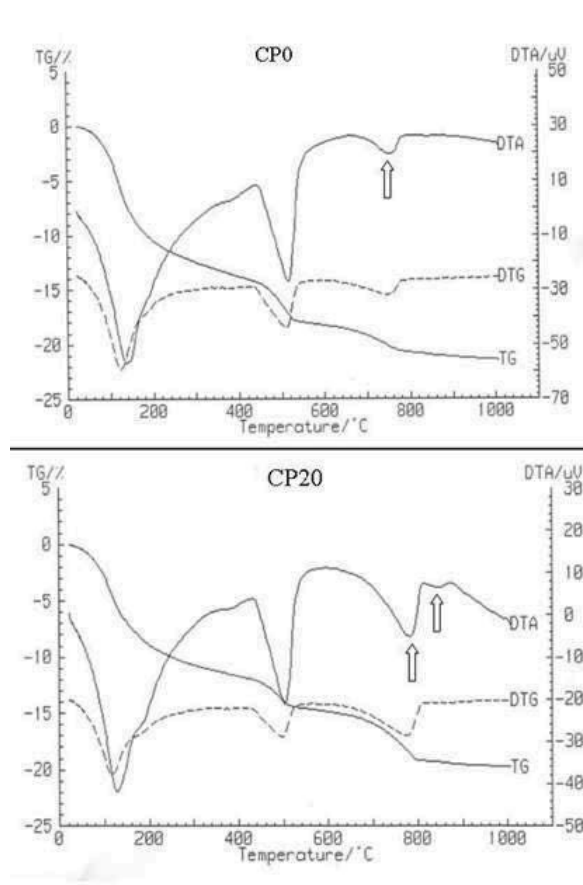


Figura 5: ATD/TG de las muestras hidratadas por 60 días

La descomposición de CaCO₃ a altas temperaturas se observó sólo en CP20. Además de lo anterior se observa, coincidiendo con Villain [2], que la masa de CH prácticamente no se modifica en CP0 (a 28 días 6.3% a 516.7°C), en consecuencia el carbonato se forma a expensas del calcio del C-S-H y por ello se descompone a menor temperatura.

4. CONCLUSIONES

La formación de carbonato de calcio en diferentes matrices cementicias por acción del CO₂ atmosférico fue estudiada por DRX, espectroscopía FT-IR y ATD/TG:

El estudio por DRX permite identificar a través del pico característico de 2θ= 29.4° la fase cristalina calcita inequívocamente. Las restantes fases si bien poseen picos característicos (2θ= 26.3 para Aragonita y 2θ= 27.07 para Vaterita) no son identificables en estos sistemas por su bajo grado de cristalinidad en las muestras estudiadas.

La espectroscopía FTIR, es una técnica especialmente sensible al grupo CO₃²⁻ y permite identificar claramente la presencia de todas las fases polimórficas del CaCO₃, independientemente de grado de cristalinidad de las mismas.

El ATD/TG aporta información adicional, al permitir identificar de qué fases de hidratación del cemento proviene el Ca^{2+} utilizado en la formación de carbonatos y analizar la cristalinidad de las mismas.

La utilización conjunta de estas técnicas se complementa satisfactoriamente en el estudio de la carbonatación del cemento Pórtland y en el presente sistema de estudio permite concluir:

- Para la muestra CP20, el CaCO_3 se produce a partir de la descomposición del C-S-H y de la portlandita. El producido por degradación de la portlandita se disocia a mayores temperaturas en los estudios de ATD/TG y corresponde a la forma calcita bien cristalizada por lo que fue posible identificarla por DRX.
- En el caso de CP0 el CaCO_3 fue producido únicamente por degradación de C-S-H y en consecuencia generó una fase carbonatada menos cristalina detectada por IR y ATD/TG.

5. BIBLIOGRAFIA

1. Montari R. La carbonatación, enemigo olvidado del hormigón. *Construcción y Tecnología*. 1-6 (2000).
2. Villain G., Thiery M. and Platret G. Measurement methods of carbonation profiles in concrete: Thermogravimetry, chemical analysis and gammadensimetry. *Cem. Concr. Res.* 37, 1182-1192 (2007).
3. Metha K.P., Monteiro P.J.M. *Concrete, structure, properties and materials*. Second Edition, Prentice Hall, 1993.
4. Neville A.M. *Tecnología del Concreto*. Tomo 1, Editorial Limusa S.A. de C.V. México, 1988.
5. Taylor H. F.W. *Cement Chemistry*. Academic Press, London (1990).
6. Bensted J., Varma S.P. Infrared and Raman spectroscopy in cement chemistry-miscellaneous applications. *World Cement Technology* 8 (1), 18-20 (1977).
7. Wang X. et al. Lysozyme mediated calcium carbonate mineralization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 332, 96-103 (2009).
8. Russell J.D. Infrared methods, in *A Handbook of determinative methods in clay mineralogy*. Edit by M. J. Wilson, Chapman and Hall – New York (1987).
9. Oriol M., Pera J. Pozzolanic activity of metakaolin under microwave treatment. *Cem. Concr. Res.* 25, 265-270 (1995).
10. Mollah M.Y. et al. Chemical and physical affects of sodium lignosulfonate superplasticizer on the hydration of PC and S/S consequences. *Cem. Concr. Res.* 25, 671-682 (1995).
11. Dutta D., Bordolor D., Bothakur P. Hydration of Portland cement clinker in the presence of carbonaceous materials. *Cem. Concr. Res.* 25, 1095-1102 (1995).
12. García Lodeiro I., Macphee D.E., Palomo A., Fernández Jiménez A.. Effect of alkalis on fresh C-S-H gels, FTIR analysis. *Cem. Concr. Res.* 36, 147-153 (2009)
13. Hu Z. et al. Synthesis of needle-like aragonite from limestone in presence of magnesium chloride. *Journal of Materials Processing Technology*, 209, 1607-1611(2009).
14. El-Didamony H., et al. Hydration characteristics of $\text{b-C}_2\text{S}$ in the presence of some accelerators. *Cem. Concr. Res.* 26, 1179-1187 (1996).
15. Mackenzie R.C., Editors. *Differential Thermal Analysis*, Vol 1, pp 593. Academic Press, 1972.
16. Klimesch D., Ray A. and Slone B.. Autoclaved cement quartz pastes: the effects on chemical physical properties when using ground quartz with different surfaces areas. *Cem. Concr. Res.* 26, 1399-1408 (1996).
17. Bensted J., Varma S.P. Some application of IR and Raman-Spectroscopy in Cement Chemistry. Part III: Hydration of Portland cement and its constituents. *Cement Technology*, 5 (4), 440-450 (1974).
18. Dweck J., Buchler P.M., Viera Coelho A.C. and Cartledge F.K. Hydration of Portland cement blended with calcium carbonate. *Thermochimica Acta*, 346, 105-113 (2000).
19. Sauman Z. Carbonization of porous concrete and its main binding components. *Cem. Concr. Res.* 1 (6), 645-662 (1971).