

CUANTIFICACIÓN MINERALÓGICA DE CEMENTOS MEDIANTE ANÁLISIS RIETVELD DE DRX. ANÁLISIS CRUZADO DE DIFRACTOGRAMAS EXPERIMENTALES Y PROGRAMAS DE REFINAMIENTO

L.R. Santillán¹, Y.A. Villagrán Zaccardi^{1,2}, N.M. Alderete^{1,2}, C.J. Zega¹, N. De Belie²

¹ LEMIT, CONICET, 52 entre 121 y 122 s/n, 1900 La Plata, Argentina.

² Magnel Laboratory for Concrete Research, Ghent University, Technologiepark-Zwijnaarde 904, 9052 Gante, Bélgica

e-mail: lautarorsantillan@gmail.com, hormigones@lemit.gov.ar

RESUMEN

Existen varias técnicas para conocer la composición mineralógica de los cementos, como las fórmulas de Bogue o el conteo con microscopía. En los últimos años la técnica que ha ganado mayor aceptación es la cuantificación mediante el método Rietveld para difracción de rayos X, por sus ventajas comparativas a los demás métodos (velocidad, precisión y la posibilidad de ser aplicado a cualquier tipo de cemento). Entre las variables que pueden afectar a la reproducibilidad de los resultados, se encuentra el conocimiento y la experiencia del operario que utiliza los programas de refinamiento. Para minimizar la incidencia del operario existen protocolos de refinamiento, a veces incluidos en el programa, o como en este caso elaborados manualmente. En este trabajo se analizaron muestras de cementos y adiciones minerales con dos programas de refinamiento y se compararon los resultados entre sí, y con ensayos de fluorescencia.

INTRODUCCIÓN

La cuantificación de fases mineralógicas en el cemento portland es necesaria tanto para aplicaciones científicas como para procesos industriales de control. Por ello, se han aplicado diferentes métodos de cuantificación con nivel de precisión variable. Uno de los primeros métodos utilizados es la aplicación de las fórmulas de Bogue, que permiten cuantificar las principales fases del cemento Portland normal a partir de la composición química de óxidos (1), determinados mediante métodos químicos analíticos o por fluorescencia de rayos X (FRX). Este método se basa en asumir una composición química estándar para cada fase mayoritaria del cemento, y a partir de ello calcula sus contenidos mediante relaciones estequiométricas. Por eso, una de las limitaciones de este método radica en que las cuatro principales fases del clinker son en realidad soluciones sólidas con composiciones variables respecto a la composición estequiométrica de las fases puras de C_3S , C_2S , C_3A y C_4AF . Además, las fórmulas de Bogue fueron desarrolladas para cemento Portland normal, con lo cual el contenido de adiciones minerales en la mayoría de los cementos comerciales vuelve inaplicable este método, ya que se incorporan cantidades no despreciables de otras fases mineralógicas. Como método alternativo, surgió el conteo microscópico (2). Las desventajas de este método radican en el tiempo que demanda la obtención de resultados, la influencia del operador en el resultado, y la dificultad para distinguir algunas fases entre sí (por ejemplo C_3A y C_4AF) (3). Desde hace algunos años, la cuantificación mediante el método Rietveld sobre difracción de rayos X (DRX) ha ido ganando creciente aceptación y actualmente se

aplica ampliamente, dado que presenta una aceptable precisión en los resultados y en un tiempo de ensayo relativamente corto (4-5).

El método Rietveld se basa en un modelo matemático que construye un difractograma de rayos X analítico a partir de un modelo estructural del material policristalino, y lo refina en función del difractograma experimental, mediante iteraciones matemáticas y parámetros ajustados en forma controlada. El difractograma analítico es construido a partir de un modelo polifásico con las estructuras cristalinas de las fases constituyentes que se introducen en el refinamiento, considerando los picos observados en el difractograma experimental (6). El difractograma es simulado a partir de la aplicación de la Ley de Bragg a las estructuras cristalinas introducidas en un archivo de control, en el cual se vuelcan los parámetros característicos de cada fase: parámetros de celda, posiciones atómicas, factores de ocupación, etc. A partir de allí, se refina por mínimos cuadrados el difractograma en su conjunto, y se obtiene la composición de la muestra que mejor se adapta al difractograma experimental.

El método Rietveld encuentra en el estudio del cemento Portland la dificultad de tener una gran multiplicidad de fases. Los paquetes de programas comerciales suelen admitir sólo hasta 16 fases diferentes en un modelo, debido al costo computacional de incluir un número mayor. Esta cantidad puede ser insuficiente, sobre todo si se consideran las fases del cemento parcialmente hidratado. Si bien las 4 fases principales del clinker son mayoritarias en las muestras, una incorrecta simulación de otras fases presentes puede producir variaciones importantes en la cuantificación mineralógica. La aplicación del método Rietveld para el estudio de cementos ha presentado en los últimos años significativos avances, mostrando en general buenas condiciones de repetitividad y reproducibilidad (4-5,7). Por otra parte, la aplicación del método requiere un alto grado de calificación del operario en la metodología. Las mayores limitaciones están relacionadas con las ambigüedades relacionadas al solapamiento accidental o sistemático en la DRX del polvo. Por lo tanto, su aplicación requiere un conocimiento acabado de cristalografía para poder superar estos obstáculos.

Para la construcción del modelo estructural se requiere definir el arreglo espacial de cada compuesto, las posiciones atómicas, los parámetros de celda y los factores de agitación térmica, anisotropía y ocupación. Estas fases presentan diferencias estructurales de acuerdo a los diversos métodos y procesos de obtención de los minerales. En los cementos comerciales, lógicamente se encuentra alita(A) (en variantes polimorfas), belita (B) (en variantes polimorfas), ferrita (F) y aluminato (en variantes polimorfas, Ac, A y Am), pero también cal (L), pericas (Pe), yeso (Y), hemihidrato (H), anhidrita (N), portlandita (P), calcita (C), dolomita (D), cuarzo (Q), arcanita (Ar), aftitalita (Af) y singenita (S). En los cementos adicionados pueden aparecer también fases amorfas, las cuales presentan abultamientos y no picos característicos en el DRX, y en cuyo caso es necesario incorporar una cantidad conocida de un patrón interno para evitar la sobre evaluación de las demás fases (8).

Existen muchos factores que dificultan la cuantificación por el método Rietveld. En primer lugar, la preparación de la muestra tiene un peso importante: de una muestra de cemento con tamaños de grano grandes resultan en picos más anchos que se solapan con otros picos dificultando el refinamiento. Para el caso del cemento anhidro, se recomiendan tamaños de grano menores a $10\mu\text{m}$ (9). Esto contribuye a la reproducibilidad de las fases, reducir el efecto de la orientación preferencial y reducir la absorción de radiación de la ferrita. Por otro lado, la reducción de los efectos de la orientación preferencial también puede lograrse con una buena disposición del polvo en el difractómetro, lo que implica que la conformación del pellet cuando es prensado resulta conveniente se realice en forma vertical (5). Otro aspecto a tener en cuenta, es el polimorfismo de algunas fases. Por ejemplo, la alita normalmente es monoclinica, pero, según el proceso de fabricación del clinker y los contenidos de SO_3 y MgO presentes en la materia prima y en los combustibles utilizados, puede presentarse en forma triclinica

(polimorfos conocidos como T1, T2 y T3), en forma monoclinica con diferente disposición atómica (M1, M2 y M3), o como una combinación de diversas formas (normalmente M1 y M2) (10). Lo mismo sucede con el aluminato tricálcico, que según el contenido de NaO en el clínker puede presentarse en forma cúbica (Ac) (la más habitual), en forma ortorrómbica (Ao) o en forma monoclinica (Am) (11). La belita puede también presentarse en forma monoclinica u ortorrómbica según el proceso de enfriamiento del clínker (12).

Si se incluyen separadamente en el modelo estructural a todos los polimorfos posibles de todas las fases, se volvería un proceso muy costoso desde el punto de vista computacional. Otro efecto posible reside en la variación del factor de ocupación (que define el nivel de sustitución en la estructura por otros elementos minoritarios) de los átomos Al y Fe en el ferroaluminato tetracálcico, y aunque el refinamiento de estos parámetros puede mejorar el ajuste del modelo, tiene pequeña incidencia en la cuantificación (5). La microabsorción de la radiación por parte de algunas fases puede también afectar la cuantificación. Estudios realizados con muestras de clínker bajo difractómetros estándar y comparados con sincrotrón (7) han demostrado que la ferrita es normalmente sub-cuantificada en peso por la microabsorción de radiación que tiene, mayor al resto de las otras fases. Finalmente, la orientación preferencial aparece como un factor que influye directamente en la cuantificación por el método Rietveld, dado que de no ser tenida en cuenta puede distorsionar el acople de los picos. Resulta entonces importante tener especial cuidado en las fases y los planos que se saben pueden presentar orientación preferencial: alita, calcita, yeso, basanita, anhídrita y dolomita (5).

A partir de todos los factores descritos anteriormente, el resultado del proceso de refinamiento puede ser significativamente afectado por el operario y el procedimiento que realice. Existen programas de refinamiento que tienen un protocolo interno y que permiten menos intervención del operario. Esto debería resultar en una mejor repetitividad y reproducibilidad para el proceso, pero en muchos casos esto es a expensas del nivel de ajuste logrado. En otros casos este protocolo no existe o es más flexible. El programa FullProfes un programa libre de refinamiento sin un protocolo interno para el refinamiento en general, y menos aún para un material polifásico como el cemento Portland. En este trabajo, se elaboró un protocolo de refinamiento para el programa FullProf (FP) y se lo comparó con los resultados obtenidos por refinamientos realizados por un segundo operario utilizando un programa de refinamiento con protocolo de refinamiento incorporado, TOPAS (T). Estos refinamientos se realizaron sobre los mismos difractogramas, correspondientes a cuatro cementos Portland comerciales y a dos adiciones minerales. Los resultados de los refinamientos, además de ser comparados entre sí, son contrastados con la composición química obtenida por fluorescencia de rayos X (FRX) mediante el cálculo pseudo-estequiométrico de los óxidos presentes a partir de la composición mineralógica.

EXPERIMENTAL

Se analizaron 4 cementos comerciales: dos cementos Portland fillerizados, uno gris (CPF40) y uno blanco (CPF50 B) y dos cementos Portland normales de diferente procedencia (CPN50a y CPN50b). También se analizaron dos adiciones minerales: polvo calizo (L) y polvo cuarcítico (Q).

Para las cuantificaciones de las fases se utilizó un patrón interno de cincita (Z), con el fin de eliminarla influencia potencial de fases no cristalinas o no identificadas. Se seleccionó a la cincita por ser totalmente extraño a la composición de las muestras, sin reactividad con las mismas, es altamente cristalino, con estructura simétrica mostrando un número reducido de picos pero de alta intensidad. A pesar de que presenta alguna similitud con picos de las fases de las muestras (como calcita o la alita), es perfectamente diferenciable y no afecta la cuantificación de las mismas. Los parámetros de celda del patrón interno fueron refinados a partir del difractograma experimental de cincita pura

más un material de referencia con parámetros de celda conocidos (silicio metálico), y luego estos parámetros fueron utilizados invariablemente en los refinamientos de las muestras en estudio. Luego, a cada muestra se le incorporó 10% p/p del patrón interno, se molió y homogeneizó manualmente en un mortero y se pasaron al difractómetro. Las muestras CPF40, CPN 50a y CPF50 fueron analizadas en un equipo Goniómetro Philips 3020 con un controlador PW 3710, empleando radiación Cu-K, filtro de Ni, 50 kV-80 mA. Las muestras CPN50b, L y Q fueron analizadas en un difractómetro Thermo Scientific ARL X'tra con detector Peltier refrigerado, 40 kV-30 mA. El barrido fue realizado entre 5° y 70° con un paso de 0,02° y 1 seg/paso. Los difractogramas con sus picos característicos se presentan en las Figuras 1-3.

Estos difractogramas fueron utilizados para las cuantificaciones mediante análisis Rietveld utilizando dos programas para estas aplicaciones específicas, T (13) y FP (14). El método de ajuste es una diferencia significativa en el refinamiento realizado mediante cada programa.

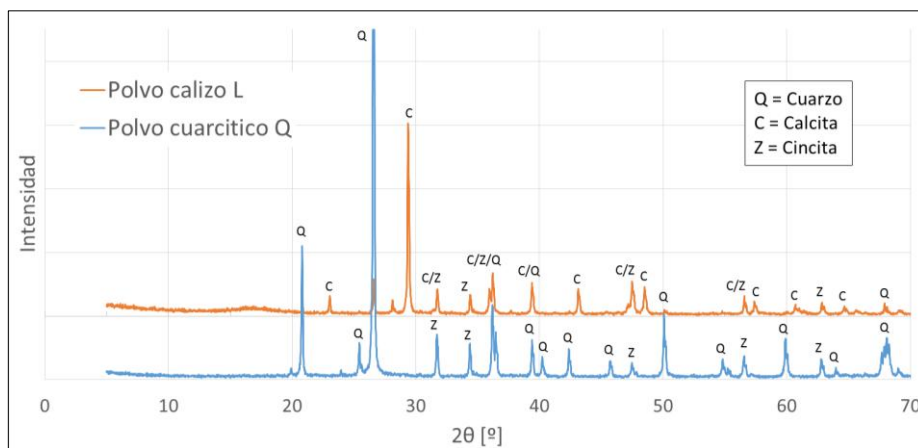


Figura 1: Difractogramas de adiciones minerales (caliza L y cuarcítica Q), picos característicos. Analizados con un mismo difractómetro.

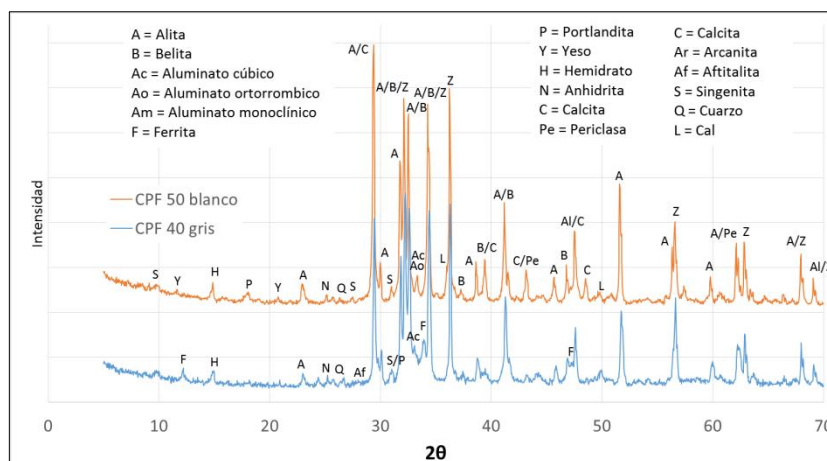


Figura 2: Difractogramas de cementos fillerizados (CPF50 blanco y CPF40 gris), picos característicos. Analizados con un mismo difractómetro.

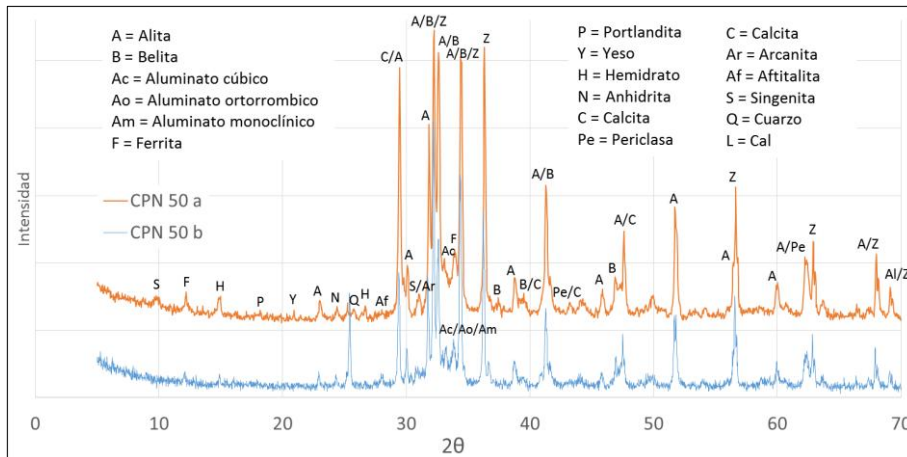


Figura 3: Difractogramas de cementos normales (CPN50 a y CPN50 b), picos característicos. Analizados con distintos difractómetros.

FP utiliza un método analítico para el ajuste, que se caracteriza por funciones de forma de los picos, con una forma explícita y relativamente simple, que puede ser diferenciada analíticamente con respecto a cada uno de los parámetros refinados en el procedimiento de refinamiento por mínimos cuadrados. FP se basa en funciones de distribución, cuya dependencia angular de la forma del pico se describe mediante funciones que varían levemente con 2θ . Esto resulta conveniente, pero habitualmente requieren una cantidad importante de parámetros que conduce a problemas de correlación, pérdida de singularidad e inestabilidad del procedimiento de refinamiento. Por lo tanto, FP requiere que los parámetros se vayan refinando por grupos y el sistema se vuelve inestable cuando se intenta realizar un ajuste de todos los parámetros simultáneamente, en especial en sistemas muy polifásicos como el cemento.

El protocolo de refinamiento para FP fue elaborado progresivamente. El protocolo busca un refinamiento que converja en forma estable a la cuantificación, reduciendo el error residual del modelo en cada etapa y liberando de a un parámetro por vez en forma controlada (para mantener la estabilidad de la aproximación) y con determinados intervalos de control de la variación de parámetros, para lograr de esta forma una repetitividad en el estudio, aun siendo ejecutado por diferentes operarios. Es importante mencionar que, ya que el refinamiento consiste en una solución numérica para la optimización matemática para hallar diferencias mínimas, es muy improbable que el resultado coincida exactamente si se parte de diferentes grados de proximidad. Esto resulta una diferencia originada por la naturaleza del método y no puede ser subsanado por el protocolo al desconocerse los valores exactos de los parámetros a refinar. En primer lugar se refinan los parámetros globales del espectro, como el fondo (para el cual se utiliza una función polinómica de grado 6), y el corrimiento vertical de la muestra, que genera un corrimiento de todos los picos en la misma dirección. Luego se procede a refinar los parámetros individuales de las fases: los parámetros de celda (a, b y c) y los ángulos de la estructura cristalina (alfa, beta y gama) refinables, la orientación preferencial en las fases proclives a orientarse, el ancho medio de pico (FWHM) (parámetros U, V y W), y la asimetría (estos últimos parámetros solo en las fases mayoritarias).

En forma diferente, T utiliza una aproximación de convolución directa (13). El perfil es generalizado mediante un proceso en el que las diferentes funciones son convolucionadas para formar la forma del perfil observado. En esto también existen diferencias según esta convolución se realice en forma analítica (como lo hace el paquete de programa GSAS), o numérico-analítica (como lo hace T). La opción numérica provee mayor flexibilidad al no requerir una definición explícita analítica. En este sentido, el refinamiento de los parámetros en T se realiza simultáneamente, ya que utiliza un método muy robusto.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Tabla 1 se presentan los resultados sobre L y Q. En el primer caso se observa que además de calcita, el polvo presenta contenido de cuarzo, además de la cincita usada como patrón interno. Los parámetros de celda (α/β y γ) son prácticamente iguales, pero las cuantificaciones dan alguna diferencia. En parte, la diferencia puede deberse a que T contabiliza una parte del difractograma que indica la presencia de fase amorfa (2θ entre 15° y 20°) (0,80% en peso). En el segundo caso Q tanto la cuantificación como los parámetros de celda dan resultados similares. Los contenidos determinados para la cincita según ambos programas resultaron muy similares, aunque en el caso de Q su cuantificación fue inferior a la incorporada. Esto parece ser resultado del alto peso relativo de los picos principales del cuarzo ubicado en ángulos pequeños, lo que resulta en una gran sensibilidad de los parámetros que varían con 2θ .

Tabla 1: Composición mineralógica y parámetros de celda refinados de las adiciones minerales.

L		Calcita		Cuarzo		Cincita	
		(%)	Parám. de celda	(%)	Parám. de celda	(%)	Parám. de celda
	FP	82,18	< 4,98 ; 17,05 >	7,83	< 4,92 ; 5,40 >	9,98	< 3,25 ; 5,20 >
	T	78,41	< 4,99 ; 17,05 >	9,00	< 4,91 ; 5,41 >	10,08	< 3,25 ; 5,20 >
Q				Cuarzo		Cincita	
				(%)	Parám. de celda	(%)	Parám. de celda
				91,42	< 4,91 ; 5,40 >	8,58	< 3,25 ; 5,20 >
				89,32	< 4,91 ; 5,41 >	8,55	< 3,25 ; 5,20 >

En la Tabla 2 se presentan las cuantificaciones para los cementos. Se incluyen en la tabla todos los minerales analizados, y su correspondiente fórmula química. Lo que se puede evaluar de los refinamientos es que si bien se observa cierta tendencia en las proporciones de las fases (principalmente las principales), la variación es bastante grande en comparación a inter-laboratorios presentados en anteriores publicaciones (4). La variación entre las fases principales es un poco menor para la suma de silicatos de calcio (cuyos picos de alita y belita se superponen ampliamente e interfieren mutuamente). Lo mismo sucede con los polimorfos del aluminato tricálcico. Se observa claramente la adición de filler calizo en los cementos fillerizados y en general una tendencia similar en los sulfatos de calcio con diferente grado de hidratación (yeso, hemihidrato y anhidrita). La cuantificación de la cincita en todos los refinamientos estuvo en un intervalo de $\pm 0,3\%$ a la cantidad efectivamente incorporada a la muestra (10%), y esa variación, relativamente baja, es un margen de error que se asume en la cuantificación del resto de las fases.

Para poder contrastar los resultados de la cuantificación Rietveld con los resultados del FRX se podría considerar la composición estequiométrica de todas las fases minerales del cemento Portland. Sin embargo, resultarían ignorados aquellos componentes minoritarios que no forman fases propias y se encuentran en cambio como elementos de inclusión en las demás. Por ello, se consideraron composiciones químicas aproximadas de cada fase (15), y a partir de las mismas se calcularon los contenidos de óxidos en peso (%) para los diferentes cementos, en una comparación no absolutamente estequiométrica, pero más realista. Los resultados de esta comparación pseudo-estequiométrica se presentan en la Tabla 3. De este análisis se observa en general una buena aproximación para los óxidos mayoritarios (CaO y SiO, con mayor aproximación a FRX de FP respecto a T), y una aproximación no tan buena para los siguientes en cantidad (Al_2O_3 , Fe_2O_3 , SO_3). Se observa por ejemplo una sobreestimación general de los SO_3 , presentes mayoritariamente en las fases de sulfato de calcio, difíciles de refinar por su tendencia a la orientación preferencial.

Tabla 2: Cuantificación de los cementos por ambos programas.

		CPF 40 gris		CPF 50 blanco		CPN 50 a		CPN 50 b	
		FP	T	FP	T	FP	T	FP	T
Alita (M ₃)	Ca ₃ SiO ₅	41,9	40,9	49,9	43,7	60,1	52,9	67,9	63,4
Belita (β)	Ca ₂ SiO ₄	19,1	12,8	21,1	23,3	14,0	20,6	9,8	10,7
Aluminato C	Ca ₃ AlO ₆	2,5	1,1	2,8	1,9	5,2	2,5	2,5	1,8
Aluminato O	Ca _{8,5} NaAl ₆ O ₁₈	0,0	3,3	0,1	0,4	0,0	3,0	0,1	0,4
Aluminato M	Ca _{8,25} Na _{1,5} Al ₆ O ₁₈	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	1,8	3,2
Ferrita	Ca ₂ AlFeO ₅	6,6	7,2	0,3	1,6	10,1	9,1	7,3	9,9
Cal	CaO	0,0	0,7	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Portlandita	Ca (OH) ₂	0,5	1,0	1,1	2,6	1,0	0,9	0,5	1,5
Calcita	CaCO ₃	22,6	20,9	20,2	16,7	4,0	0,0	0,0	0,8
Periclasa	MgO	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Yeso	CaSO ₄ . 2H ₂ O	2,8	4,1	1,1	1,2	0,4	2,8	3,0	2,4
Hemihidrato	CaSO ₄ . 0.5H ₂ O	0,9	2,0	2,3	4,4	3,2	4,7	0,0	0,1
Anhidrita	CaSO ₄	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0	5,2	4,2
Cuarzo	SiO ₂	1,8	2,1	0,0	0,0	0,1	0,5	0,0	0,0
Arcanita	K ₂ SO ₄	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Aftitalita	K ₃ Na(SO ₄) ₂	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Singenita	K ₂ Ca(SO ₄). 2(H ₂ O)	1,3	2,8	1,2	3,3	1,8	3,1	2,0	1,7
Dolomita	CaMg(CO ₃) ₂	0,0	0,0	0,0	1,0	0,0	0,0	0,0	0,0
Silicatos de calcio (alita+ belita)		61,0	53,6	70,9	66,9	74,1	73,4	69,9	74,1
Aluminatos (cúbico +ortorrómbico)		2,4	4,3	2,8	2,2	5,1	5,4	6,1	5,0

Tabla 3: Contenido de óxidos en peso (%) para cementos, según DRX/Rietveld yFRX.

	CPF 40 gris			CPF 50 blanco			CPN 50 a			CPN 50 b		
	FP	T	FRX	FP	T	FRX	FP	T	FRX	FP	T	FRX
CaO	61,2	59,5	65,8	64,5	62,4	66,0	64,4	62,2	64,3	63,6	62,6	63,6
SiO ₂	18,7	16,9	18,9	19,3	18,5	19,2	20,2	20,8	19,0	20,5	19,8	19,3
Al ₂ O ₃	3,0	3,5	3,1	2,0	2,0	3,6	4,7	4,6	3,7	3,7	4,5	5,6
Fe ₂ O ₃	2,0	2,2	3,1	0,6	0,9	0,2	3,0	2,8	3,0	2,3	2,8	3,6
SO ₃	2,5	5,1	1,9	2,4	5,1	2,6	2,9	5,5	2,3	6,4	6,1	3,2
MgO	0,8	0,8	1,4	0,7	0,9	1,3	1,1	1,0	1,7	1,1	1,1	1,6
Na ₂ O	0,1	0,1	0,3	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5	0,4	0,6	0,2
K ₂ O	0,6	1,1	0,7	0,6	1,5	0,2	0,8	1,3	1,0	1,3	1,7	1,2

Es posible que el conocimiento y práctica del operario también influya en el refinamiento por medio de programas con protocolo incorporado como en el caso de T. También deben considerarse los errores vinculados al procedimiento de los laboratorios que intervinieron en el trabajo (preparación de muestras para DRX y FRX).

CONCLUSIONES

A partir de la cuantificación mineralógica mediante análisis Rietveld de DRX, aplicado a cuatro cementos Portland, fillerizados y normales, y a dos adiciones inertes, es posible concluir que:

- El método de cuantificación Rietveld es una herramienta poderosa para el análisis de cementos anhidros pero presenta varias complejidades que en sumatoria hacen compleja a la cuantificación mineralógica. TOPAS está basado en convolución directa y reduce la incidencia del operario.
- En FullProf, con un método analítico, el conocimiento y la práctica del operario son críticos. El protocolo para FullProf presentado en este estudio muestra una muy buena aproximación, aunque requiere ciertas mejoras para mayor fiabilidad respecto a la relación alita/belita y al contenido de sulfatos. De hecho, las comparaciones con el resultado del FRX mostraron una coincidencia levemente superior con las cuantificaciones según FullProf respecto a los resultados según TOPAS.
- Una buena alternativa sería realizar análisis químicos sobre las muestras para tener otro parámetro de la precisión de la cuantificación, como así también la realización de disolución selectiva en las muestras de cemento, para tener mayor certeza en el proceso de refinamiento de los parámetros de celda de las fases principales.

REFERENCIAS

- (1) R. H. Bogue, "Calculation of the compounds in Portland cement", *Ind. Eng. Chem.*, 1, (1929), 192-197.
- (2) D. H. Campbell, "Microscopic examination of Portland Cement and clinker", Portland Cement Association, (1986).
- (3) A. Crumbie, G. Walenta, T. Füllmann, "Where is the iron? Clinker microanalysis with XRD Rietveld, optical microscopy/point counting, Bogue and SEM-EDS techniques", *Cem. and Conc. Res.*, 36, (2006), 1542-1547.
- (4) L. León-Reina, A. G. De la Torre, J. M. Porras-Vázquez, M. Cruz, L. M. Ordonez, X. Alcobé, F. Gispert-Guirardo, A. Larrañaga-Varga, M. Paul, T. Fuellmann, R. Schmidt, M. A. G. Aranda, "Round robin on Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements", *J. Appl. Cryst.* (2009) 1-11.
- (5) G. Le Saoût, V. Kocaba, K. L. Scrivener, "Application of the Rietveld method to the analysis of anhydrous cement", *Cem. and Conc. Res.*, 41, (2011), 133-148.
- (6) Rietveld, H.M., "A profile refinement method for nuclear and magneti structures", *J. Appl. Cryst.* 2, (1969), 65-71
- (7) A. G. De la Torre, M. A. G. Aranda, "Accuracy in Rietveld quantitative phase analysis of Portland cements", *J. Appl. Cryst.*, (2003).
- (8) K. L. Scrivener, T. Füllmann, E. Gallucci, G. Walenta, E. Bermejo, "Quantitative study of Portland cement hydration by X-ray diffraction/Rietveld analysis and independent methods", *Cem. and Conc. Res.*, 34, (2004), 1541-1547.
- (9) Standard Test Method for Determination of the Proportion of Phases in Portland Cement and Portland-Cement Clinker Using X-Ray Powder Diffraction Analysis, ASTM C 1365 - 06.
- (10) M.-N. de Noirfontaine, F. Dunstetter, M. Courtial, G. Gasecki, M. Signes-Fregel, "Polymorphism of tricalcium silicate, the major compound of Portland cement clinker 2. Modelling alite for Rietveld analysis, an industrial challenge", *Cem. and Conc. Res.*, 36, (2006), 54-64.
- (11) L. Gobbo, L. Sant'Agostino, L. Garcez, "C3A polymorphs related to industrial clinker alkalies content", *Cem. and Conc. Res.*, 34, (2004), 657-664.
- (12) J. Barbier, B. H. Hyde, "The structures of the polymorphs of dicalcium silicate, Ca_2SiO_4 ", *Acta Cryst.*, 41, (1985), 383-390.
- (13) Kern A., Coelho A.A., Cheary R. W. (2004) Convolution Based Profile Fitting en: *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*, Sringer, Berlín, pp. 17-50.
- (14) Rodriguez-Carvajal J. (1993) Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction + FullProf, *Physica B: Condensed Matter* 192 (1-2), pp. 55-56
- (15) Taylor, H.F.W., "The Chemistry of Cements", Academic Press, London, (1997).