

PŮVODNÍ A METODICKÉ PRÁCE

HODNOTENIE BIKORÓZIE CEMENTOVÝCH MÁLT S VYSOKOPECNOU TROSKOU POMOCOU TERMICKEJ ANALÝZY

ADRIANA EŠTOKOVÁ^a, MICHAELA SMOLÁKOVÁ^a,
ALENA LUPTÁKOVÁ^b a HANA VOJTKOVÁ^c

^a Ústav environmentálneho inžinierstva, Stavebná fakulta, Technická univerzita v Košiciach, Vysokoškolská 4, 042 00 Košice, Slovensko, ^b Ústav geotechniky, Slovenská akadémia vied, Watsonova 45, 043 53 Košice, Slovensko, ^c Institut environmentálního inženýrství, Hornicko-geologická fakulta, VŠB-TU Ostrava, 17. listopadu 15/2172, 708 33 Ostrava – Poruba, Česká republika
adriana.estokova@tuke.sk, michaela.smolakova@tuke.sk

Došlo 17.4.19, prijaté 16.9.19.

Kľúčové slová: cementové kompozity, vysokopecná troska, biologická korózia, hydratačný stupeň, portlandit, termická analýza

Úvod

V dôsledku klimatických zmien narastá tlak na zavádzanie inovácií v stavebnom priemysle nielen v celosvetovom meradle ale aj na Slovensku. Tieto zmeny automaticky prinášajú nové výzvy stavebným a environmentálnym inžinierom, architektom ako aj iným odborníkom, zaoberajúcim sa stavebníctvom a výstavbou. Štandardizované riešenia, ktoré sa uplatňovali v minulosti, zvyčajne nie sú optimalizované tak, aby mohli byť pokladané za udržateľné a nedokážu sa vyrovnáť s veľkou rozmanitosťou súčasných stavebných materiálov a novými požiadavkami, ktoré sú na nich kladené¹. Jednou z požiadaviek na zabezpečenie udržateľnosti v stavebníctve je predĺženie životnosti konštrukcií, čo je spájané s potrebou vyvíjať materiály odolnejšie voči rôznym druhom zaťaženia ako aj voči pôsobeniu rôznych degradačných mechanizmov^{1,2}. Materiály na báze cementu by mali odolávať poškodeniam spôsobenými komplexnými fyzikálnymi, chemickými a biologickými procesmi, ako je napr. síranový a chloridový atak, biologická degradácia, korózia vyvolaná rôznymi činiteľmi, cykly zmrazovania a rozmrazovania, alkalicko-kremičitej reakcii a pod. Tieto mechanizmy sú do značnej miery ovplyvňované odolnosťou daného materiálu voči prenikaniu vlhkosti či už v kvapalnom alebo plynnom skupenstve ako aj agresívnych iónov prostredníctvom difúzie, kapilárnych

procesov alebo absorpcie. Tieto deje môžu prebiehať buď v kombinácii alebo samostatne^{3,4}. Vytvrdená cementová pasta a betón sú pórovité materiály, ktoré sú zložené z pevných produktov hydratacie a priestoru tvoreného rôzne veľkými pórami. Medzi hlavné hydratačné produkty patria hydroxid vápenatý alebo portlandit (CH), hydratované kremičitany vápenaté (C-S-H) a hlinité (C-A-H), ettringit (AFm) a monosulfát (AFt). Pri kontakte s kvapalným médiom môže dochádzať k rozpúšťaniu a následnému lúhovaniu prítomných fáz, ktoré môže vyústiť až do úplného rozpadu cementovej matrice a straty funkčnosti cementového kompozitu^{3,4}. Najmenej stabilnú fázu predstavuje portlandit, ktorý sa rozpadá ako prvý, nasleduje monosulfát, ettringit a nakoniec výrazne dekalifikované hydratované kremičitany vápenaté^{3,5}. Jedným zo spôsobov zvýšenia odolnosti cementových kompozitov je zníženie obsahu portlanditu jeho reakciou so špeciálnymi prísadami s tzv. puzolánovou aktivitou za tvorby stabilnejšej C-S-H fázy. V posledných desaťročiach sa používajú najmä materiály ako vysokopecná granulovaná troska, popolček, kremičitý úlet, metakaolín alebo zeolit. Ide o prísady do stavebných materiálov, ktoré pochádzajú buď z prírodných zdrojov, alebo častejšie sú to priemyselne odpadové produkty, ktoré sú využívané ako náhrada za tradične používaný Portlandský cement. Parciálnou náhradou Portlandského cementu takými prísadami a následným znížením obsahu Ca(OH)₂ v prospech gélových až slabo kryštalických (C-S-H; C-A-H) hydratačných produktov v betóne sa dosiahnu lepšie parametre cementových kompozitov vo väzbe na zvýšenú odolnosť voči agresívnemu prostrediu¹. Štúdie rôznych autorov^{6–8} potvrdili, že napr. náhrada cementu vysokopecnou troskou zlepšuje kvalitu materiálov na báze cementu, a to najmä voči prenikaniu síranov^{9–11}. Pozitívne účinky puzolánových prísad sú dlhodobé, avšak neexistuje všeobecne odporúčané optimálne množstvo prísady za účelom zvýšenia odolnosti cementových kompozitov a väčšina autorov sa venuje náhradám cementu v rozsahu 25–40 % (cit.^{12,13}).

Pri štúdiu odolnosti stavebných materiálov, ako sú malty a betóny, sa využívajú viaceré analytické metódy, ako je napr. röntgen difrakčná analýza (XRD)¹³, röntgen fluorescenčná analýza (XRF)¹⁴, skenovací elektrónová mikroskopia (SEM)¹² alebo infračervená spektrometria (FTIR)¹⁵. Medzi veľmi užitočné metódy patrí aj termická analýza, ktorá umožňuje stanovenie množstva hydroxidu vápenatého a hydratovaných kremičitanov vápenatých v cementovom materiáli meraním úbytku hmotnosti počas regulovaného procesu zahrievania materiálu¹². Viacero štúdií potvrdilo dôležitosť tejto metódy, pričom autori sa venovali degradácii stavebných materiálov v prostredí pitnej alebo deionizovanej vody¹⁶, ako aj v agresívnom prostredí roztoku Na₂SO₄ (cit.¹¹). Avšak štúdie týkajúce sa využitia termickej analýzy pre štúdium síranovej biologickej korózie, kedy je agresívne prostredie vytvárané baktériami, sú veľmi vzácne.

Tento príspevok prezentuje možnosti termickej analýzy pri štúdiu odolnosti cementových materiálov s vysokým podielom minerálnej prímеси na báze jemne mletej granulovanej vysokopecnej trosky (od 65 do 95 hm.%) v prostredí síru oxidujúcich baktérií rodu *Acidithiobacillus thiooxidans*. Cieľom príspevku bolo porovnať odolnosť kompozitov bez a s minerálnou prímесou voči pôsobeniu agresívneho bakteriálneho prostredia.

Experimentálna časť

Pre biokorózný experiment bolo pripravených päť typov vzoriek cementových mált s rôznym podielom granulovanej vysokopecnej trosky. Referenčná vzorka (CKT-0), s vodným súčiniteľom (w/c) = 0,5, obsahovala piesok (1350 ± 5 g), cement (450 ± 2 g) a vodu (225 ± 1 g). V ostatných vzorkách bol cement čiastočne nahradený minerálnou prímесou na báze jemne mletej granulovanej vysokopecnej trosky v rozsahu 65 % (CKT-1), 75 % (CKT-2), 85 % (CKT-3) a 95 % (CKT-4). Chemické zloženie cementu CEM I 52,5 R (Považská cementáreň, Ladce, Slovensko) a minerálnej prímеси (Považská cementáreň, Ladce, Slovensko) použitých na prípravu mált je uvedené v tab. I. Mineralogické zloženie cementu zodpovedalo 64,10 % trikalciium silikátu (alit-C₃S), 11,34 % dikalciium silikátu (belitu-C₂S), 8,18 % trikalciium aluminátu (C₃A), 6,12 % tetrakalciium aluminofेरиту (C₄AF), do 5 % sádrovca a 5,26 % ostatných zložiek. Skúšobné telesá mali rozmery približne 40 × 40 × 160 mm a boli vyhotovené podľa normy STN EN 196-1 (cit.¹⁷).

Korozívne prostredie bolo simulované pomocou baktérií rodu *Acidithiobacillus thiooxidans* oxidujúcich síru, na základe ich schopnosti produkovať kyselinu sírovú. Živné médium podľa práce¹⁸ bolo použité na prípravu a inokuláciu aktívnej bakteriálnej kultúry baktérií *A. thiooxidans*. Použité živné médium bolo zložené z 0,25 g l⁻¹ CaCl₂·6H₂O, 0,2 g l⁻¹ (NH₄)₂SO₄, 3,0 g l⁻¹ K₂HPO₄, 0,5 g l⁻¹ MgSO₄·7H₂O, stopového množstva FeSO₄·7H₂O, 10,0 g l⁻¹ elementárnej síry a 1000 ml destilovanej vody. Baktérie *Acidithiobacillus thiooxidans* boli izolované z kyslej banskej vody zo šachty Pech nachádza-

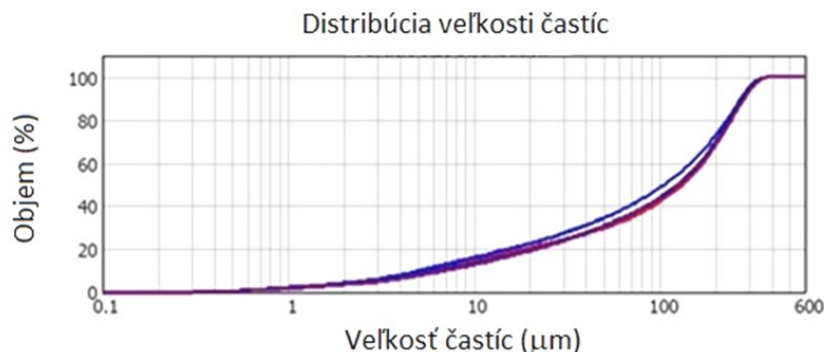
júcej sa pri obci Smolník na východnom Slovensku. Expozícia cementových kompozitov prebiehala v sklenených kadičkách za aeróbných laboratórných podmienok počas 12 mesiacov. Počas experimentu bola zaistená optimálna teplota pre rast bakteriálnej kultúry (28–30 °C) a interval pH od 2,0 do 3,5 (cit.¹⁴).

Vzorky cementových mált pred a po experimente boli vysušené, podrvené pomocou drviča, pomleté v planetárnom mlyne SFM (MTI corp., USA) a presitované tak, aby veľkosť častíc bola pod 0,063 mm. Granulometrická analýza vzoriek bola stanovená laserovým granulometrom Mastersizer 2000 (Malvern Instruments, UK) (obr. 1).

V práškovom stave boli takto pripravené vzorky analyzované na termickom analyzátore STA Jupiter 4 (Netzsch, Nemecko) v dusikovej atmosfére pri prietoku plynu 60 ml min⁻¹ a rýchlosti ohrevu 30 K min⁻¹ v rozsahu teplôt 26–800 °C v DSC/TG móde. Vzorky o hmotnosti 39 až 40 mg boli zahrievané v korundových téglíkoch. Pre

Tabuľka I
Chemické zloženie Portlandského cementu a minerálnej prímеси (XRF)

Základné zložky	Cement [%]	Minerálna prímес [%]
CaO	57,15	39,55
SiO ₂	19,01	38,95
Al ₂ O ₃	4,02	8,33
Fe ₂ O ₃	2,69	0,54
SO ₃	1,49	0,57
MgO	1,37	10,11
K ₂ O	1,12	0,48
P ₂ O ₅	0,33	0,04
MnO	–	0,74
TiO ₂	0,18	0,37
Cl	0,06	0,02
Iné	12,58	0,30



Obr. 1. Distribučná krivka veľkostného zloženia častíc; — CKT-0, — CKT-1, — CKT-2, — CKT-3, — CKT-4

overenie reprodukovateľnosti bolo meranie vzoriek realizované dvakrát.

Výsledky a diskusia

DSC a TG záznam cementovej malty bez prímiesi pred experimentom je znázornený na obr. 2. Na zázname boli pozorované viaceré píky, zodpovedajúce rozkladu jednotlivých zložiek malty, ako to prehľadne udáva tab. II. Oblasť pod 105 °C je charakteristická pre uvoľňovanie voľnej vody, v teplotnom intervale 110–170 °C sa rozkladajú aj sádrovec, etringit a hydratované hlinito-kremičité fázy¹⁹.

Pri porovnaní DSC kriviek referenčnej vzorky (CKT-0) a vzoriek s pridanou minerálnou prímiesou (CKT1-4) sa zistil pokles plochy píkov, prislúchajúcich portlanditu (tab. III – oblasť B), čo potvrdzuje puzolánovú aktivitu pridanej minerálnej prímiesi (obr. 3).

Vejmelkova a spol.²⁰ takisto potvrdili pomocou röntgenovej difrakcie (XRD) nižšie množstvo Ca(OH)₂ vo

vzorkách, kde bol cement nahradený vysokopepcnou troskou. Pokles obsahu portlanditu u vzoriek s troskou bol potvrdený aj výpočtom obsahu voľného Ca(OH)₂ (tab. IV) podľa vzťahu (2)^{21,22} z TG kriviek na základe úbytku hmotnosti v oblasti rozkladu portlanditu podľa rovnice (1):

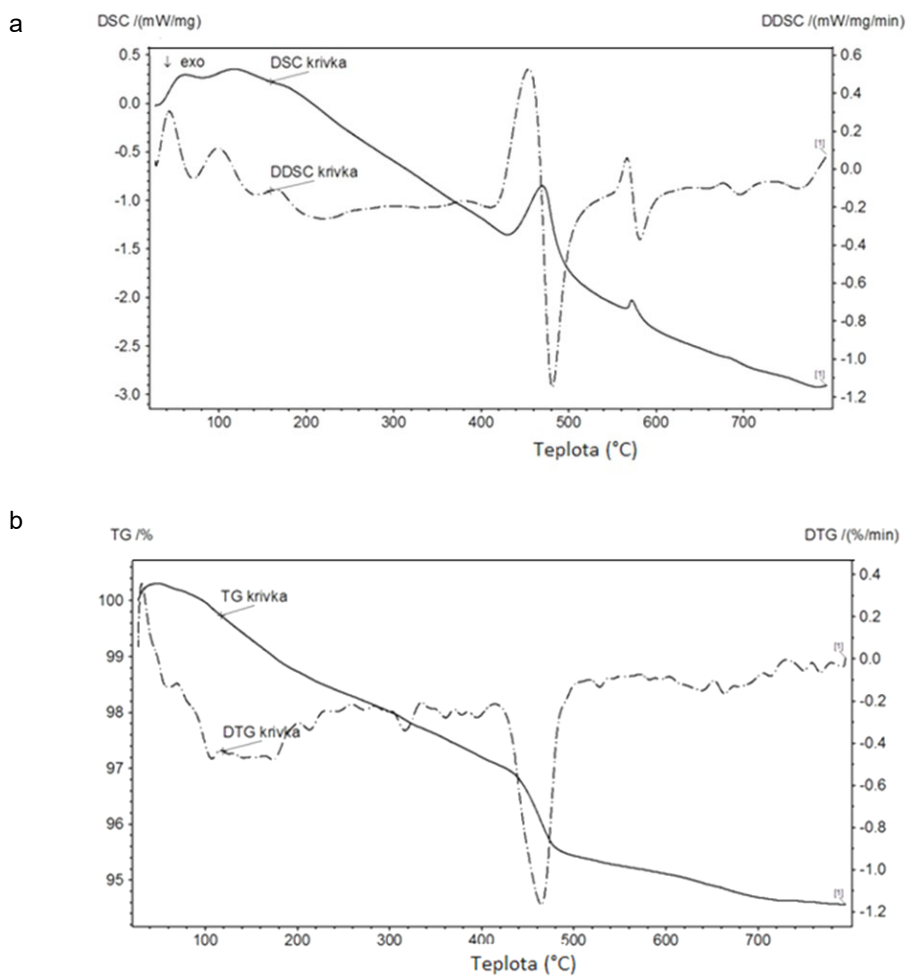


$$\text{Množstvo voľného portlanditu (\%)} = \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{H}_2\text{O})} \cdot B \quad (2)$$

$$\text{kde } \frac{M(\text{CaO})}{M(\text{H}_2\text{O})}$$

je podiel mólových hmotností oxidu vápenatého a vody rovnajúci sa 4,1 a *B* je úbytok hmotnosti zodpovedajúci rozkladu portlanditu.

Monteagudo a spol.¹² pozorovali podobne pokles množstva voľného Ca(OH)₂ pre vzorky s 35 % vysokopepcnej trosky a konštatovali, že so zvyšujúcim sa množstvom puzolánovej prímiesi sa znižuje množstvo voľného



Obr. 2. a) DSC krivka a b) TG krivka vzorky cementovej malty bez prímiesi

Tabuľka II

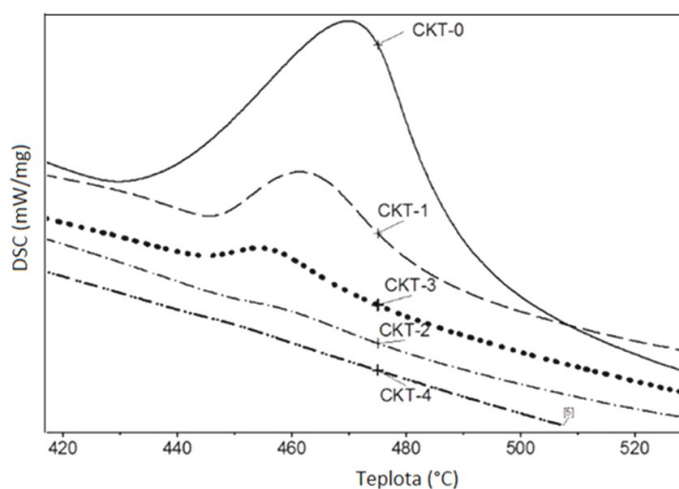
Teplotné intervaly rozkladu najvýznamnejších fáz cementových mált

Oblasť rozkladu	Teplota [°C]
A – dehydratácia C-S-H fázy	105–400
B – dehydroxylácia portlanditu	400–500
C – dekarbonatácia uhličitanov	600–800

Tabuľka III

Hmotnostné úbytky prislúchajúce jednotlivým rozkladným dejom pre vzorky pred experimentom

Vzorka	Úbytok hmotnosti [%]		
	oblasť A	oblasť B	oblasť C
CKT-0	2,70	1,73	0,87
CKT-1	2,41	0,67	0,72
CKT-2	1,77	0,44	2,87
CKT-3	2,50	0,52	0,63
CKT-4	1,50	0,31	0,62



Obr. 3. Porovnanie DSC kriviek portlanditu u vzoriek bez a s minerálnou prímiesou

portlanditu. Naopak, vo vzorkách s troskou bola zvýšená tvorba C-S-H fázy²³. Vzorky kompozitov s vysokopecnou troskou vykazovali pred experimentom štvornásobne vyššie množstvo C-S-H fázy (tab. III – oblasť A) v porovnaní s množstvom portlanditu (oblasť B). Pre referenčnú vzorku bez prídavku vysokopecnej trosky bol rozdiel medzi C-S-H fázou a $\text{Ca}(\text{OH})_2$ najnižší spomedzi všetkých študovaných vzoriek (cca 1,5násobný). Úbytok hmotností pre oblasti A, B a C po biokoróznom experimente je uvedený v tab. V.

Pre štúdium degradácie cementových mált vplyvom bakteriálneho pôsobenia boli na základe hmotnostných úbytkov hodnotené: stupeň hydratácie a obsah portlanditu.

Na hodnotenie stupňa hydratácie cementových mált, ktoré boli vystavené pôsobeniu baktérií, bola použitá metóda podľa Bhattya a spol.²², ktorá je jednoduchá a poskytu-

je informácie o vývoji procesu hydratácie cementových materiálov. Stupeň hydratácie mált α v percentách bol vypočítaný podľa rovnice (3):

$$\alpha = W_B / 0,24 \quad (3)$$

pričom W_B predstavoval obsah chemicky viazanej vody a hodnota 0,24 maximálne množstvo chemicky viazanej vody potrebnej na úplnú hydratáciu cementovej častice. Táto hodnota sa môže pohybovať medzi 0,23 a 0,25 a reprezentuje maximálne množstvo chemicky viazanej vody potrebnej na hydratáciu bez ohľadu na použitý cementový materiál. Na základe použitej metódy je stupeň hydratácie priamo úmerný obsahu chemicky viazanej vody W_B (%), ktorá bola vypočítaná, v súlade s prácou Bhattya a spol.²², podľa rovnice (4).

Tabuľka IV

Vypočítané množstvo voľného portlanditu (CH_0) u vzoriek pred experimentom

Vzorka	CKT-0	CKT-1	CKT-2	CKT-3	CKT-4
CH_0 [%]	7,09	2,75	1,80	2,13	1,27

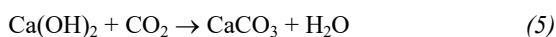
Tabuľka V

Hmotnostné úbytky prislúchajúce jednotlivým rozkladným dejom pre vzorky po biokoróznom experimente

Vzorka	Úbytok hmotnosti [%]		
	oblasť A	oblasť B	oblasť C
CKT-0	7,26	1,21	7,23
CKT-1	7,83	1,10	5,13
CKT-2	5,84	1,23	5,71
CKT-3	5,18	1,02	4,95
CKT-4	5,31	0,89	5,44

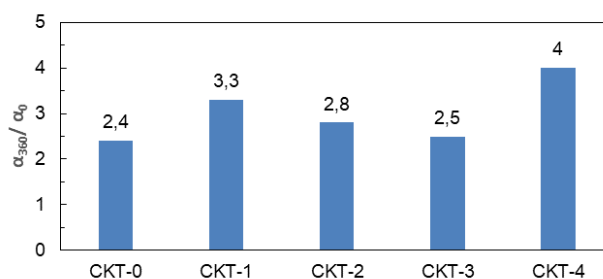
$$W_B = A + B + 0,41 \cdot C \quad (4)$$

kde A , B , C predstavujú hmotnostné úbytky z jednotlivých oblastí rozkladu A, B a C. Hodnota 0,41 je prepočítavacím faktorom odvodeným z karbonatácie portlanditu. Rovnice (5) a (6) zobrazujú reakcie, pri ktorých dochádza k reakcii hydroxidu vápenatého s oxidom uhličitým za následného rozkladu uhličitanov. Táto hodnota, ako je vysvetlené v práci Rivera²¹, je ekvivalentná podielu mólových hmotností H_2O a CO_2 .



Výsledky vypočítaného množstva viazanej vody a stupňa hydratácie sú v tab. VI.

Stupeň hydratácie vzoriek pred experimentom sa pohyboval v rozmedzí hodnôt 8,58 až 19,95 %. Po skončení experimentu bol zistený jeho 2–4násobný nárast. Vypočítané hodnoty korelujú s hodnotami v práci¹², ak sa zohľadní, že táto analyzuje cementové pasty. Nárast stupňa hydratácie je možné vysvetliť tým, že počas 360 dňovej expozície vzoriek kvapalnému bakteriálnemu prostrediu prebiehali súbežne konkurenčné procesy: degradačný korózný proces, ako je napr. rozpúšťanie a lúhovanie ale aj dodatočná hydratácia cementových zložiek. Zo zistených hod-

Obr. 4. Pomer α_{360}/α_0 u vzoriek bez a s minerálnou prísadou

nôt vyplýva, že k hydratácii materiálu dochádzalo aj napriek agresívnemu pôsobeniu biogénnej kyseliny sírovej. Z pomeru stupňa hydratácie po a pred experimentom α_{360}/α_0 je možné usudzovať o odolnosti jednotlivých vzoriek (obr. 4).

U všetkých vzoriek s náhradou vysokopecnej trosky bol zistený vyšší stupeň dominancie hydratačných procesov nad degradačnými v porovnaní so vzorkou bez minerálnej prísady. Tento poznatok súhlasí aj s vyšším nárastom obsahu voľného portlanditu u vzoriek s troskou v dôsledku hydratačných procesov (tab. VII).

Ako je zrejmé z tab. VII, obsah portlanditu v dôsledku hydratačných procesov zaznamenal najvyšší nárast v prípade vzorky CKT-4 s najvyšším zastúpením trosky.

Záver

Predložený článok prezentuje výsledky využitia termickej analýzy na sledovanie degradačných zmien cementových kompozitov s minerálnou prísadou vystavených pôsobeniu agresívneho bakteriálneho prostredia. Hodnotené parametre ako stupeň hydratácie a obsah portlanditu

Tabuľka VI

Vypočítané množstvo viazanej vody a stupeň hydratácie vzoriek

Vzorka	CKT-0	CKT-1	CKT-2	CKT-3	CKT-4
<i>pred experimentom</i>					
W_B [%]	4,79	3,38	3,39	3,28	2,06
α_0 [%]	19,95	14,06	14,11	13,66	8,58
<i>po experimente</i>					
W_B [%]	11,43	11,03	9,41	8,23	8,43
α_{360} [%]	47,64	45,97	39,21	34,29	35,13

Tabuľka VII

Vypočítané množstvo voľného portlanditu (CH_{360}) u vzoriek po experimente

Vzorka	CKT-0	CKT-1	CKT-2	CKT-3	CKT-4
CH_{360} [%]	17,12	13,14	14,65	12,51	12,80
CH_{360}/CH_0	1,98	3,32	2,21	3,92	4,2

preukázali, že aj napriek agresívnemu bakteriálnemu prostrediu, v študovaných vzorkách prevládali hydratačné procesy nad degradačnými. Výsledky preukázali pozitívny účinok prídavku minerálnej prímеси voči pôsobeniu degradačného mechanizmu, akým je biologická korózia, a vhodnosť metódy, akou je termická analýza na sledovanie a vyhodnotenie tohto účinku.

Táto práca vznikla s podporou Vedeckej grantovej agentúry Ministerstva školstva, vedy, výskumu a športu Slovenskej republiky a Slovenskej akadémie vied (VEGA) (č. projektu 2/0142/19).

LITERATÚRA

- Schmidt W., Alexander M., John V.: *Cem. Concr. Res.* 114, 103 (2018).
- Scrivener K. L., Nonat A.: *Cem. Concr. Res.* 41, 651 (2011).
- Kuri J. C.: *Asian Transaction on Engineering* 5, 15 (2015).
- Faucon P., Adenot F., Jacquinet J. C., Cabrillac R., Jorda M.: *Cem. Concr. Res.* 28, 847 (1998).
- Adenot F., Buil M.: *Cem. Concr. Res.* 22, 489 (1992).
- De Muynck W., De Belie N., Verstraete W.: *Cem. Concr. Compos.* 31, 163 (2009).
- Tang Y. J., Zuo X. B., He S. L., Ayinde O., Yin G. J.: *Constr. Build. Mater.* 129, 61 (2016).
- Roziere E., Loukili A., El Hachem R., Grondin F.: *Cem. Concr. Res.* 39, 1188 (2009).
- O'Connell M., McNally C., Richardson M. G.: *Cem. Concr. Compos.* 32, 479 (2010).
- Higgins D. D.: *Cem. Concr. Compos.* 25, 913 (2003).
- Whittaker M., Zajac M., Haha M. B., Black L.: *Constr. Build. Mater.* 119, 356 (2016).
- Monteagudo S. M., Moragues A., Galvez J. C., Casati M. J., Reyes E.: *Thermochim. Acta* 592, 37 (2014).
- Stroh J., Meng B., Emmerling F.: *Solid State Sci.* 56, 29 (2016).
- Kovalcikova M., Estokova A., Luptakova A., Strigac J.: *Solid State Phenom.* 244, 88 (2016).
- Nasrazadani S., Eghtesad R., Sudoi E., Vupputuri S., Ramsey J. D., Ley M. T.: *Mater. Struct. (Dordrecht, Neth.)* 49, 2025 (2016).
- Jain J., Neithalath N.: *Cem. Concr. Compos.* 31, 176 (2009).
- STN EN 196-1: *Metódy skúšania cementu - Časť 1: Stanovenie pevnosti* (október 2016) SUTN, Bratislava.
- Waksman S. A., Joffe J. S.: *J. Bacteriol.* 7, 239 (1922).
- Alarcon-Ruiz L., Platret G., Massieu E., Ehlacher A.: *Cem. Concr. Res.* 35, 609 (2005).
- Vejmelkova E., Pavlikova E., Kersner Z., Rovnanikova P., Ondracek M., Sedlmajer M., Cerny R.: *Constr. Build. Mater.* 23, 2237 (2009).
- Rivera Lozano J.: *Doctoral thesis*. Autonomous University of Madrid, Madrid 2004.
- Bhatty J.: *Thermochim. Acta* 106, 93 (1986).
- Teng S., Lim T. Y. D., Divsholi B. S.: *Constr. Build. Mater.* 40, 875 (2013).

A. Ešťoková^a, M. Smoláková^a, A. Luptáková^b, and H. Vojtková^c (^a*Institute of Environmental Engineering, Faculty of Civil Engineering, Technical University of Košice, Košice, Slovakia*, ^b*Institute of Geotechnics, Slovak Academy of Science, Košice, Slovakia*, ^c*Faculty of Mining and Geology, VSB-Technical University in Ostrava, Ostrava, Czech Republic*): **Evaluation of Biocorrosion of Cement Mortars with Blast Furnace Slag by Thermal Analysis**

Composite samples made with Portland cement and with various portions of blast furnace slag, exposed to aggressive bacterial medium for 12 months, were investigated. Based on the knowledge that calcium hydroxide is the least stable product of cement hydration, thermal analysis was utilized in order to identify the leaching characteristic of vital calcium hydroxide from the composite matrix. The results, expressed in terms of hydration degree and the amount of free portlandite in studied samples, showed a positive impact of the addition of granulated blast furnace slag. This study confirms that thermal analysis is a useful and appropriate tool for studying degradation changes of the cement-based composites with pozzolanic materials.

Keywords: cement composites, blast furnace slag, biological corrosion, hydration degree, portlandite, thermal analysis

Acknowledgements

Financial support from Slovak Grant Agency for Science (grant No. 2/0142/19) is greatly acknowledged.