

## WERYFIKACJA EKSPERYMENTALNA MODELU MATEMATYCZNEGO PROCESU HYDRATACJI CEMENTU

Ismena GAWĘDA\*, Marek JABŁOŃSKI\*\*, Dariusz GAWIN\*\*\*

\* Politechnika Łódzka, Katedra Fizyki Budowli i Materiałów Budowlanych  
Al. Politechniki 6, 90-924 Łódź,

\*\*Ismena.Gaweda@p.lodz.pl; \*\*Marek.Jablonski@p.lodz.pl; \*\*\*Dariusz.Gawin@p.lodz.pl

**Streszczenie:** W pracy przedstawiono model matematyczny zjawisk chemo-higro-termicznych w betonie i kinetyki procesu hydratacji cementu oraz ich zastosowanie do analizy przebiegu tego procesu w warunkach izotermicznych i adiabatycznych. Porównano wyniki badań kalorymetrycznych oraz symulacji komputerowych dojrzewającego zaczynu cementowego.

**Słowa kluczowe:** model matematyczny zjawisk chemo-higro-termicznych, analiza numeryczna hydratacja cementu.

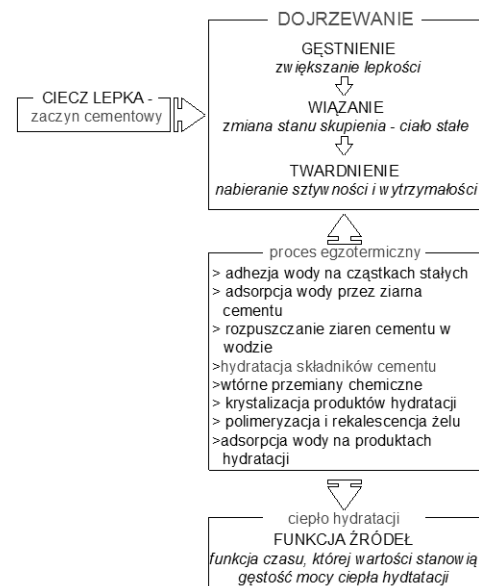
### 1. WSTĘP

Obecne procedury projektowania konstrukcji betonowych i żelbetowych uwzględniają cechy materiałowe betonu i stali oraz siły wewnętrzne, powstałe w konstrukcji na skutek przewidywanych – wynikających z projektowanej technologii – oddziaływań statycznych i dynamicznych. Projektowanie przekroju elementu opiera się na spełnieniu przezeń odpowiednich warunków nośności i użytkowania. W betonowych konstrukcjach masywnych procedury te należy poszerzyć. Jednym z zasadniczych obciążeń jest tu bowiem obciążenie termiczne, wywołane wewnętrznymi źródłami ciepła, powstałymi na skutek skomplikowanych zjawisk fizykochemicznych zachodzących podczas procesu dojrzewania.

Wskutek małej przewodności cieplnej betonu następuje w jego wnętrzu kumulacja ciepła w początkowym okresie twardnienia - powstaje gradient temperatury między powierzchnią zewnętrzną a wnętrzem konstrukcji, który jest tym większy, im bardziej kaloryczny jest cement. W następstwie różnicy temperatur, potęgowanej dodatkowo przez ochładzanie warstw zewnętrznych, mogą powstawać naprężenia cieplne, będące źródłem rys, pęknięć i postępującej destrukcji betonu, jeśli przekroczona zostanie jego wytrzymałość. Prawdopodobieństwo wystąpienia tych

zjawisk zwiększa się wraz ze wzrostem rozmiarów masywnych elementów betonowych.

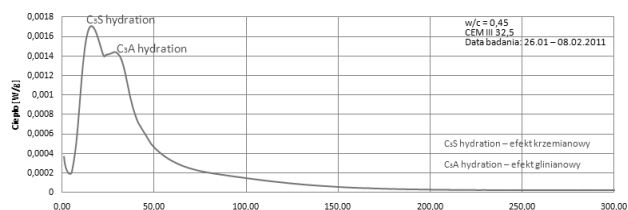
Proces dojrzewania betonu jest typową reakcją egzotermiczną, zależną od wielu czynników, takich jak: rodzaj i ilość użytego cementu, właściwości kruszywa, początkowa temperatura betonu, temperatura otoczenia, termodynamiczne warunki dojrzewania betonu, geometria i kształt elementu betonowego. Przyczyn wydzielania ciepła jest kilka (Rys.1), jednak przyrost temperatury spowodowany jest głównie hydratacją składników cementu.



Rys. 1. Etapy procesu dojrzewania. Czynniki wpływające na przebieg funkcji źródeł i przyczyny wydzielania ciepła.

Fig. 1. Stages of the maturing process. Factors influencing the evolution of the function of sources and causes of heat production.

Przebieg procesu hydratacji można przedstawić korzystając z krzywej uzyskanej z pomiarów szybkości wydzielania ciepła w warunkach izotermicznych. W oparciu o pomiary przeprowadzone za pomocą kalorymetrii izotermicznej Kondo i Ueda [8] zaproponowali podział procesu hydratacji na 5 charakterystycznych okresów: przedindukcyjny, indukcji, wzrostu szybkości reakcji, zmniejszania szybkości reakcji oraz powolnego narastania produktów i zagęszczania struktury (Rys.2). Krzywa ta, zwana *funkcją źródeł* [6], jest funkcją czasu, której wartość wskazuje, ile ciepła w danych warunkach i w danej chwili wydzieli 1 gram cementu w ciągu jednostki czasu.



Rys. 2. Funkcja źródeł zaczynu cementowego jako krzywa otrzymana z badań kalorymetrycznych.  
Fig. 2. Heat source function for cement grout obtained from the calorimetric tests.

## 2. MODEL MATEMATYCZNY KINETYKI PROCESU HYDRATAcji CEMENTU

Kinetykę procesu hydratacji cementu podczas dojrzewania betonu można opisać za pomocą ekwiwalentnego okresu hydratacji [1]. Modele mechanistyczne bazują zwykle na termodynamice reakcji chemicznych, a szybkość procesu hydratacji wyrażona jest jako funkcja tzw. znormalizowanego powinowactwa chemicznego  $\tilde{A}_r$ , będącego miarą stopnia termodynamicznego niezrównoważenia układu woda – cement i uwzględniającą dodatkowo dyfuzję wody przez zewnętrzną, zhydratyzowaną warstwę ziaren cementu, [2, 4]. W opisie tym szybkość postępu stopnia hydratacji  $\Gamma_{hydr}$ , można wyrazić następująco [5]:

$$\frac{d\Gamma_{hydr}}{dt} = \tilde{A}_r(\Gamma_{hydr}) \cdot \beta_\varphi(\Gamma_{hydr}, \varphi) \cdot \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right), \quad (1)$$

gdzie  $t$  oznacza czas,  $E_a$  – pozorną energię aktywacji procesu hydratacji,  $R$  - uniwersalną stałą gazową,  $T$  – temperaturę w skali bezwzględnej, zaś parametr  $\beta_\varphi$  wyraża wpływ wilgotności względnej  $\varphi$  na szybkość hydratacji. W niniejszej pracy przyjęto, że powinowactwo  $\tilde{A}_r(\Gamma_{hydr})$  można opisać, słusznym dla betonu wykonanego z cementu CEM I, wzorem [5]:

$$\tilde{A}_r(\Gamma_{hydr}) = A_1(A_2 / \kappa_\infty + \kappa_\infty \Gamma_{hydr})(1 - \Gamma_{hydr}) \cdot \exp(-\eta \Gamma_{hydr}), \quad (2)$$

zaś funkcję  $\beta_\varphi$  zależnością [2]:

$$\beta_\varphi(\Gamma_{hydr}, \varphi) = \beta_\varphi(\varphi) = 1 / [1 - a^4(1 - \varphi)^4], \quad (3)$$

gdzie parametry materiałowe  $A_1$ ,  $A_2$  i  $\eta$  wyznacza się z regresji wyników badań kalorymetrycznych.

Wartość finalnego stopnia hydratacji  $\kappa_\infty$ , danego wzorem  $\kappa_\infty = m_{hydr\infty} / \bar{m}_{hydr\infty}$  zależy od stosunku wodno cementowego mieszanki betonowej  $w/c$  i można ją określić w sposób przybliżony, np. z wykorzystaniem równania zaproponowanego przez Millsa [7]:

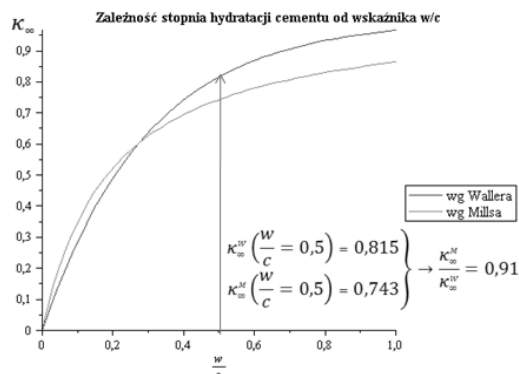
$$\kappa_\infty = (1.031 \cdot w/c) / (0.194 + w/c), \quad (4)$$

lub Wallera [8]:

$$\kappa_\infty = 1 - \exp[3,38(w/c - \delta)], \quad (5)$$

gdzie  $\delta = 0$  przy braku w zaczynie popiołów lotnych i pyłów krzemionkowych. Porównanie tych dwóch podejść przedstawia Rys.3.

Parametr  $a$  wg [2] przyjmuje wartość  $a \approx 5$ . Z drugiej zasady termodynamiki można otrzymać ograniczenie na wartości parametru „lepkości”:  $\eta > 0$ , [2]. Weryfikację eksperymentalną powyższego modelu hydratacji dla betonu zwykłego i BWW przedstawiono w pracy [2].



Rys. 3. Zależność stopnia hydratacji cementu od wskaźnika wodno - cementowego.

Fig. 3. Dependence the degree of cement hydration of the w/c ratio.

## 3. MODEL MATEMATYCZNY ZJAWISK CIEPLNO-WILGOTNOŚCIOWYCH W DOJRZEWAJĄCYM BETONIE

Beton jest modelowany jako wielofazowy ośrodek porowaty, dla którego założono stan równowagi cieplno-wilgotnościowej. Pory materiału wypełnione są w części wodą w fazie ciekłej (wodą zaadsorbowaną fizycznie i wodą kapilarną), a w części wilgotnym powietrzem (mieszaniną suchego powietrza i pary wodnej). Zmiennymi stanu ośrodka są: ciśnienie gazu  $p^g$ , ciśnienie kapilarne  $p^c = p^g - p^w$  ( $p^w$  oznacza ciśnienie wody), temperatura  $T$ , wektor przemieszczeń szkieletu materiału  $\mathbf{u}$ , zaś zmienną wewnętrzną modelu jest stopień hydratacji  $\Gamma_{hydr}$ , opisujący

zaawansowanie tego procesu. Ta ostatnia wielkość zdefiniowana jest jako stosunek ciepła wydzielonego do danej chwili czasu i całkowitego ciepła hydratacji.

Model matematyczny zjawisk cieplno-wilgotnościowych i odkształceń betonu składa się z czterech równań bilansu masy, pędu i energii, otrzymanych w [1] za pomocą teorii uśredniania objętościowego [10]. Równanie bilansu masy suchego powietrza uwzględnia zarówno dyfuzyjny, jak i adwekcyjny strumień masy gazu:

$$-n \frac{\partial S_w}{\partial t} - \beta_s (1-n) S_g \frac{\partial T}{\partial t} + S_g \operatorname{div} \mathbf{v}^s + \frac{S_g n}{\rho^a} \frac{\partial \rho^a}{\partial t} + \frac{1}{\rho^a} \operatorname{div} \mathbf{J}_g^a + \quad (6)$$

$$+ \frac{1}{\rho^a} \operatorname{div} (n S_g \rho^a \mathbf{v}^{gs}) + \frac{(1-n) S_g}{\rho^s} \frac{\partial \rho^s}{\partial \Gamma_{hydr}} \frac{\partial \Gamma_{hydr}}{\partial t} = \frac{\dot{m}_{hydr}}{\rho^s} S_g$$

Aby wyeliminować z tego równania pochodną czasową porowatości, zostało ono zsumowane z bilansem masy szkieletu [2, 3], w którym uwzględniono źródło masy wskutek procesu hydratacji cementu. Symbol  $n$  oznacza porowatość,  $S_w$  i  $S_g$  – stopień nasycenia porów wodą i gazem,  $\rho$  – gęstość,  $t$  – czas,  $\dot{m}_{hydr}$  – źródło masy związane z procesem hydratacji,  $\beta_s$  – objętościowy współczynnik rozszerzalności termicznej szkieletu,  $\mathbf{v}^{gs}$  – prędkość gazu względem szkieletu,  $\mathbf{J}_g^a$  – dyfuzyjny strumień masy suchego powietrza; indeksy górne i dolne:  $s$ ,  $w$ ,  $a$ ,  $v$  oraz  $g$  dotyczą wielkości związanych ze szkieletem, wodą, powietrzem i fazą gazową, odpowiednio.

Bilanse masy wody i pary wodnej, zsumowane w celu wyeliminowania źródła masy związanego z przemianami fazowymi wody (parowanie - kondensacja i adsorpcja - desorpcja), tworzą równanie bilansu masy cząstek wody:

$$n(\rho^w - \rho^v) \frac{\partial S_w}{\partial t} - \beta_{swg} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho^v S_g + \rho^w S_w) \operatorname{div} \mathbf{v}^s + S_g n \frac{\partial \rho^v}{\partial t} +$$

$$+ \operatorname{div} \mathbf{J}_g^v + \operatorname{div} (n S_g \rho^v \mathbf{v}^{gs}) + \operatorname{div} (n S_w \rho^w \mathbf{v}^{ws}) + \quad (7)$$

$$+ \frac{(1-n) (S_g \rho^v + \rho^w S_w)}{\rho^s} \frac{\partial \rho^s}{\partial \Gamma_{hydr}} \frac{\partial \Gamma_{hydr}}{\partial t} = \frac{\rho^v S_g + \rho^w S_w - \rho^s}{\rho^s} \dot{m}_{hydr}$$

gdzie  $\beta_{swg} = \beta_s (1-n) (S_g \rho^v + S_w \rho^w) + n \beta_w S_w \rho^w$ .

Także te równania zostały zsumowane w celu wyeliminowania pochodnej czasowej porowatości.

Równanie zachowania entalpii dla betonu, otrzymane przez zsumowanie odpowiednich równań bilansu poszczególnych składników ośrodka, uwzględnia efekty cieplne przemian fazowych i procesu hydratacji, jak również strumienie ciepła wskutek przewodzenia, konwekcji i przepływu ciepła utajonego:

$$(\rho C_p)_{ef} \frac{\partial T}{\partial t} + (\rho_w C_p^w \mathbf{v}^{ws} + \rho_g C_p^g \mathbf{v}^{gs}) \cdot \operatorname{grad} T \quad (8)$$

$$- \operatorname{div} (\lambda_{ef} \operatorname{grad} T) = -\dot{m}_{vap} \Delta H_{vap} + \dot{m}_{hydr} \Delta H_{hydr}$$

gdzie  $(\rho C_p)_{ef}$  jest efektywną pojemnością cieplną,  $C_p$  - izobarycznym ciepłem właściwym,  $\lambda_{ef}$  - efektywnym współ-

czynnikiem przewodzenia ciepła,  $\Delta H_{vap}$  i  $\Delta H_{hydr}$  - entalpiami właściwymi parowania i procesu hydratacji.

Po wprowadzeniu tensora naprężeń efektywnych  $\boldsymbol{\sigma}_e^s$ , odpowiedzialnego za odkształcenia szkieletu betonu, równanie bilansu pędu ośrodka w formie przyrostowej przyjmuje następującą postać:

$$\operatorname{div} \left[ \frac{\partial \boldsymbol{\sigma}_e^s}{\partial t} - \left( \frac{\partial p^g}{\partial t} - \frac{\partial x_s^{ws}}{\partial t} p^c - x_s^{ws} \frac{\partial p^c}{\partial t} \right) \right] + \frac{\partial \rho}{\partial t} \mathbf{g} = 0 \quad (9)$$

gdzie  $x_s^{ws}$  oznacza część powierzchni szkieletu w kontakcie z ciekłą wodą,  $\rho$  - gęstość wilgotnego betonu,  $\mathbf{g}$  - przyspieszenie grawitacyjne.

Szczegółowy opis modelu i jego rozwiązania numeryczne przedstawiono w [2, 3]

Podczas procesu hydratacji znaczącej ewolucji podlega struktura wewnętrzna betonu [1], w wyniku czego zmienia się zarówno jego porowatość  $n$ , jak i przepuszczalność właściwa  $k$ . Korzystając z wyników badań eksperymentalnych można je wyrazić następująco [7]:

$$n(\Gamma_{hydr}) = n_\infty + A_n (1 - \Gamma_{hydr}), \quad (10)$$

$$k(\Gamma_{hydr}) = k_\infty \cdot 10^{A_k \Gamma_{hydr}}, \quad (11)$$

gdzie  $n_\infty$  i  $k_\infty$  są wartościami porowatości i przepuszczalności po zakończeniu hydratacji, zaś  $A_n$  i  $A_k$  – parametrami wyznaczanymi z regresji wyników badań doświadczalnych zmian porowatości i przepuszczalności betonu podczas jego dojrzewania.

#### 4. METODOLOGIA BADAŃ. WYNIKI POMIARÓW KALORYMETRYCZNYCH

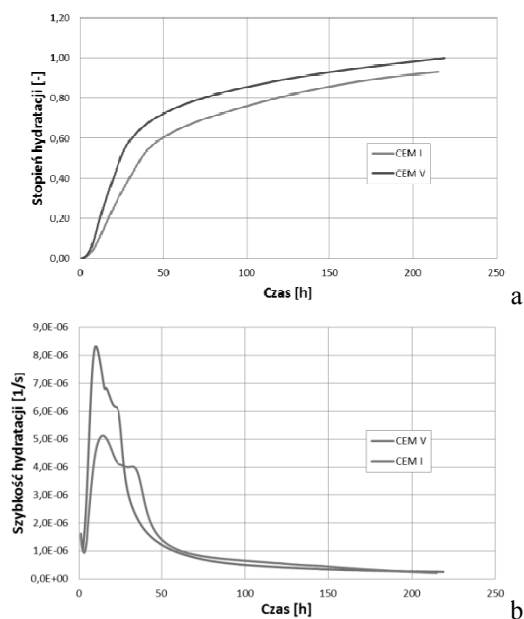
Wartości funkcji źródeł silnie zależą od temperatury badania, w związku z czym należy starannie dobrać metodę i narzędzie pomiarowe. Dotychczas opracowane metody badania ciepła hydratacji można podzielić na dwie zasadnicze grupy: oparte na bezpośrednim pomiarze ciepła lub funkcji źródeł.

W pierwszym przypadku funkcję źródeł określa się pośrednio, przez zróżniczkowanie ustalonego wcześniej przebiegu funkcji  $Q(t)$ . W przypadku drugim przebieg funkcji źródeł otrzymuje się bezpośrednio z badania. Opisane w niniejszym artykule badania prowadzono z wykorzystaniem obu podejść, przy użyciu kalorymetrów semi-adiabatycznego (brak wymiany ciepła z otoczeniem) oraz izotermicznego (stała temperatura badania).

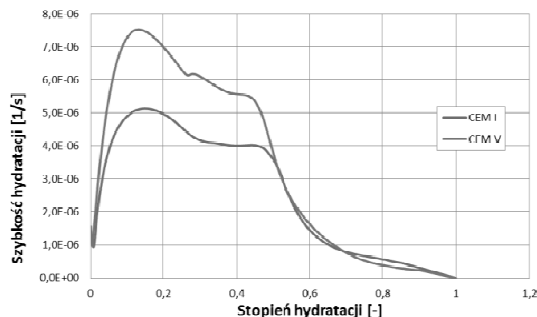
#### 4.1. Kalorymetr izotermiczny

##### 4.1.1. Badania ciepła hydratacji

Wartości mocy wydzielanego ciepła hydratacji zaczynów cementowych uzyskano za pomocą kalorymetru izotermicznego, zgodnie z normą ASTM C 1679-08 w zakresie metody przygotowania próbek oraz warunków prowadzenia pomiarów. Dane te posłużyły do wyznaczenia przebiegów stopnia hydratacji i szybkości zmian stopnia hydratacji w funkcji czasu (Rys.4) oraz szybkości zmian stopnia hydratacji w funkcji stopnia hydratacji (Rys.5). Otrzymane wyniki pozwoliły wyznaczyć współczynniki  $A_1$ ,  $A_2$  oraz  $\bar{\eta}$  w równaniu (2).



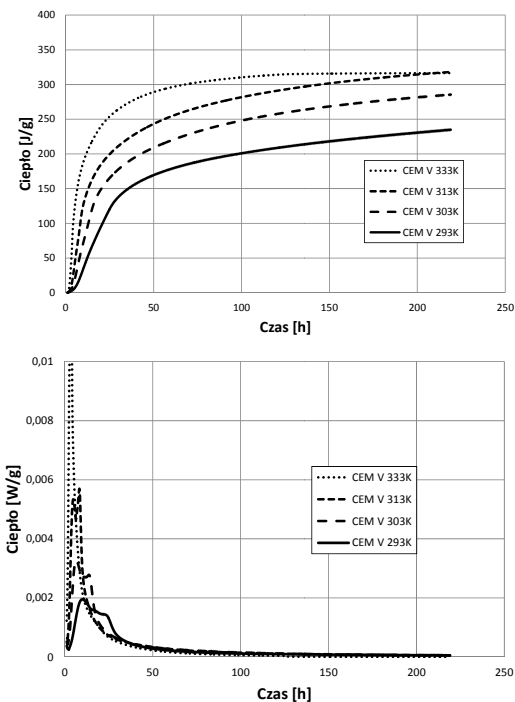
Rys. 4. Stopień hydratacji (a) i szybkość zmian stopnia hydratacji (b) dla cementu typu CEM I i CEM V.  
Fig. 4. Hydration degree and hydration rate for the cement types CEM I i CEM V.



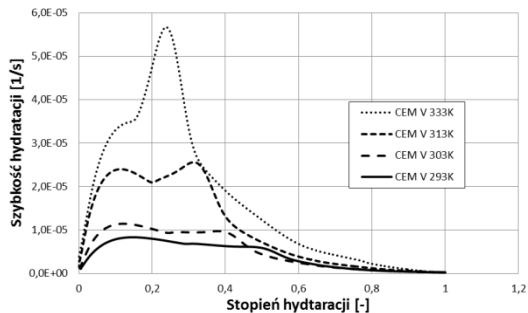
Rys. 5. Szybkość zmian stopnia hydratacji w funkcji stopnia hydratacji dla cementu typu CEM I i CEM V.  
Fig. 5. Hydration rate as a function hydration degree for the cement types CEM I i CEM V.

##### 4.1.2. Badania hydratacji w różnych temperaturach

Istotne jest ustalenie wpływu temperatury na funkcję źródeł, gdyż w czasie dojrzewania betonu temperatura wpływa na szybkość przebiegu reakcji hydratacji cementu, a przez to na strukturę betonu i jego właściwości mechaniczne. Analizę funkcji temperatury przeprowadzono na podstawie szybkości zmian stopnia hydratacji dla różnych temperatur. Badania przeprowadzono dla cementu CEM V dojrzewającego w temperaturze 20°C, 30°C, 40°C i 60°C. Na tej podstawie wyznaczono wartość energii aktywacji.



Rys. 6. Stopień hydratacji (a) i szybkość zmian stopnia hydratacji (b) dla cementu CEM I i CEM V w różnych temperaturach.  
Fig. 6. Hydration degree and hydration rate for the cement types CEM I i CEM V at different temperatures.

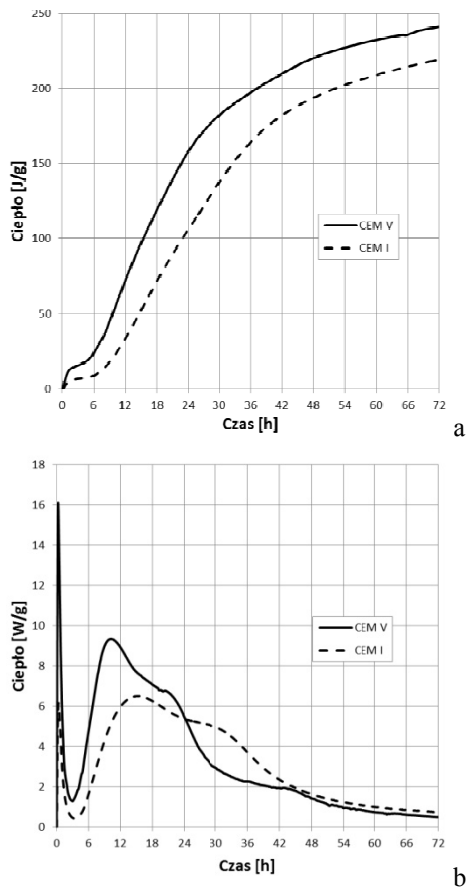


Rys. 7. Szybkość zmian stopnia hydratacji w funkcji stopnia hydratacji dla cementu CEM I i CEM V w różnych temperaturach.  
Fig. 7. Hydration rate as a function of the hydration degree for the cement types CEM I i CEM V at different temperatures.

#### 4.2. Kalorymetr semi-adiabatyyczny

Badania zaczynów cementowych w kalorymetrze semi-adiabatyicznym prowadzono zgodnie z normą PN EN 196-9. Badania przeprowadzone przy pomocy kalorymetru semi-adiabatyicznego pozwoliły na ustalenie przebiegu zmian temperatury w rozważanych próbkach zaczynów cementowych podczas procesu hydratacji.

Uzyskane wyniki przedstawiono na Rys. 8.



Rys. 8. Ciepło hydratacji dla cementu typu CEM I i CEM V.  
Fig. 8. Normalized heat for the cement types CEM I i CEM V.

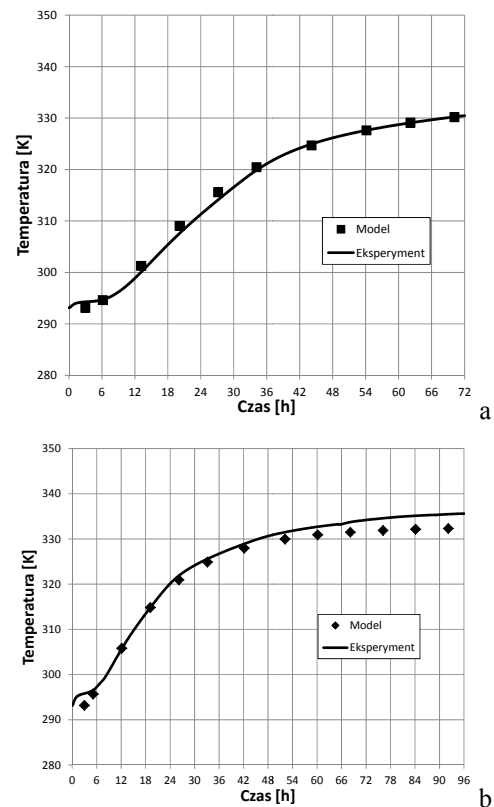
#### 4.3. Podsumowanie badań kalorymetrycznych

Ilość wydzielonego podczas procesu hydratacji zaczynów cementowych ciepła jest wyższa w warunkach semiadiabatyicznych niż w izotermicznych, ponieważ osiągnięta w wyniku egzotermicznego procesu uwodnienia zaczynów wysoka temperatura dojrzewania przyspiesza wydzielanie ciepła w zaczynie. Obserwacje zachowania konstrukcji masywnych wskazują, że w jądrze masywów betonowych warunki twardnienia betonu zbliżone są do adiabatyicznych. Należy jednak zachować ostrożność w wyciąganiu wnio-

sków z badań prowadzonych za pomocą kalorymetrii adiabatyicznej. W rzeczywistości dojrzewanie masywu betonowego jest niejednorodne w jego objętości – przy powierzchni konstrukcji panuje zwykle niższa temperatura niż w jej środku, strefa brzegowa dojrzewa wolniej i osiąga niższą wytrzymałość niż w przypadku warunków adiabatyicznych.

#### 5. SYMULACJE KOMPUTEROWE PROCESU HYDRATACJI

Model numeryczny [2] zastosowano do symulacji przebiegu procesu hydratacji w warunkach adiabatyicznych dla cementu CEM I i CEM V, bazując na wynikach badań w kalorymetrze izotermicznym. W przypadku cementu CEM I symulacje wykonano dla następujących parametrów materiałowych:  $A_1 = 1800$ ,  $A_2 = 0.06$  i  $\bar{\eta} = 3.0$ , natomiast dla cementu CEM V dla  $A_1 = 2000$ ,  $A_2 = 0.057$  i  $\bar{\eta} = 3.5$ . Przyjęto energię aktywacji  $E_a/R = 5000$  K. Wyniki obliczeń numerycznych, dotyczące zmian temperatury w rozważanych próbkach, oraz otrzymane podczas badań eksperymentalnych w kalorymetrze semi-adiabatyicznym pokazano na Rys. 9 a i b.



Rys. 9. Porównanie wyników symulacji oraz danych eksperymentalnych zmian temperatury w próbce a) CEM I i b) CEM V.

Fig. 9. Comparison of the temperature evolution obtained from the simulations and experiments.

## 6. WNIOSKI

Kalorymetria izotermiczna odgrywa zasadniczą rolę w wyznaczeniu parametrów niezbędnych do analizy termicznej procesu hydratacji cementu, dostarczając danych niezbędnych do symulacji komputerowych tego procesu, umożliwiając prognozowanie samorzutnego wzrostu temperatury w masywach betonowych.

Dodatkowo, dzięki badaniom zaczynów cementowych w kalorymetrze semi-adiabaticznym możliwa była weryfikacja wyników uzyskanych z symulacji z danymi eksperymentalnymi.

Przeprowadzone analizy i obliczenia numeryczne pozwalają na sformułowanie następujących wniosków i uwag:

- Zaproponowany w pracach [4, 5] i zmodyfikowany w [2] model matematyczny procesu hydratacji i ewolucji własności fizycznych dojrzewającego betonu, z uwzględnieniem wpływu zmiennej w czasie temperatury i wilgotności względnej ośrodka, dał wyniki zgodne z eksperymentem dla zaczynów cementowych wykonanych z cementu CEM I.

- Dla zaczynów cementowych wykonanych z cementu CEM V model matematyczny można stosować po odpowiedniej modyfikacji wyrażenia (2), opisującego tzw. znormalizowane powinowactwo chemiczne.

- Podczas procesu hydratacji cementów wieloskładnikowych (CEM II – CEM V) występują dodatkowe piki na wykresie funkcji źródeł (Rys. 2), których nie uwzględnia zaproponowany model. Kontynuacja badań dla tych cementów w kalorymetrach semi-adiabaticznym i izotermicznym pozwoli na uogólnienie modelu matematycznego zjawisk cieplno – wilgotnościowych zachodzących podczas procesu hydratacji betonów wykonanych z cementów wieloskładnikowych.

- Wpływ temperatury jest modelowany za pomocą funkcji Arrheniusa, typowej dla procesów aktywowanych termicznie. Wartości funkcji aktywacji można wyznaczyć na podstawie badań izotermicznych w różnych temperaturach.

### COMPARISON OF THE RESULTS OF SIMULATIONS AND EXPERIMENTAL TESTS OF CEMENT HYDRATION

**Summary:** This paper presents the mathematical model of chemo-hygro-thermal phenomena in the maturing concrete and its application to the cement hydration process. It presents a comparison of the experimental data with simulation performed with the numerical model.

### Literatura

[1] Gawin D., *Modelowanie sprzężonych zjawisk cieplno-wilgotnościowych w materiałach i elementach budowlanych*, Zeszyty naukowe PŁ, Nr 853, Łódź, 2000.

[2] Gawin D., Pesavento F., Schrefler B.A., *Hygro-thermo-chemo-mechanical modeling of concrete at early ages and beyond*. Part I: *Hydration and hygro-thermal phenomena*, International Journal for Numerical Methods in Engineering.

[3] Gawin D., Pesavento F., Schrefler B.A., *Hygro-thermo-chemo-mechanical modelling of concrete at early ages and beyond*. Part II: *Shrinkage and creep of concrete*, Int. J. Num. Meth. Engng, Vol. 67, No. 3, 332-363 (2006).

[4] Ulm F.-J., Coussy O., *Modeling of thermo-chemo-mechanical couplings of concrete at early ages*. Journal of Engineering Mechanics ASCE, Vol. 121, 1995

[5] Cervera M., Olivier J., Prato T., *A thermo-chemo-mechanical model for concrete. I: Hydration and aging*, Journal of Engineering Mechanics ASCE, 1999, Vol. 125, s. 1018-1027.

[6] Witakowski P., *Termodynamiczna teoria dojrzewania*, Zeszyty naukowe PK, Nr 1, Kraków, 1998.

[7] R.H. Mills, *Factors influencing cessation of hydration in water cured cement pastes*, Special Report No. 90, Proceedings of the Symposium on the Structure of Portland Cement Paste and Concrete, Highway Research Board, Washington DC, USA, pp. 406–424, 1966.

[8] Kondo R. Ueda S., *Kinetics and mechanisms of the hydration of cement.*, 5th ICCG, vol.2, p.203, Tokyo 1968

[9] Waller V., *Relations entre compositions des betons, exothermie en cours de prise et resistance en compression.*, LCPC, ERLPC, OA, 35, 2000.

[10] Hassanizadeh S.M., Gray W.G., General conservation equations for multi-phase systems: 1. Averaging procedure, Adv. Water Resources, 2, (1979), 131-144, 2. Mass, momenta, energy and entropy equations, Adv. Water Resources, 2, (1979), 191-203, 3. Constitutive theory for porous media flow, Adv. Water Resources, 3, (1980), 25-40.

### PODZIĘKOWANIA

Praca została częściowo wykonana w ramach realizacji projektu „Innowacyjne środki i efektywne metody poprawy bezpieczeństwa i trwałości obiektów budowlanych i infrastruktury transportowej w strategii zrównoważonego rozwoju” współfinansowanego przez Unię Europejską z Europejskiego Funduszu Rozwoju Regionalnego w ramach Programu Operacyjnego Innowacyjna Gospodarka