

Міністерство освіти і науки України
Чернівецький національний університет
імені Юрія Федьковича

М.П.Горський, П.П.Максимяк

**КОРЕЛЯЦІЙНО-ОПТИЧНІ МЕТОДИ ВИЗНАЧЕННЯ
ХАРАКТЕРИСТИК ЦЕМЕНТУ ТА БЕТОНУ**

Монографія

ЧЕРНІВЦІ
2017

УДК 535.361::532.785

Рекомендовано Вченою радою Чернівецького національного
університету ЧНУ імені Юрія Федьковича
(протокол №12 від 30.10.2017)

Рецензенти:

Журавський Олександр Дмитрович, канд. технічних наук,
завідувач кафедри залізобетонних та кам'яних конструкцій Київського
національного університету будівництва і архітектури.

Шумелюк Олександр Миколайович, канд. фіз.- мат. наук,
старший науковий співробітник відділу Інституту фізики НАНУ країни.

Кореляційно-оптичні методи визначення характеристик цементу та
бетону / укл. Горський М.П. Максимяк П.П.– Чернівці: 2017. – 219 с.

Монографія присвячена використанню оптичних методів при дослідженні процесів формування полікристалічними структур. Розглянуто метод заснований на реєстрації флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання. кореляційно-оптичний метод визначення функції розподілу частинок за розмірами (ФРР) порошоків. На основі досліджень інтегрального коефіцієнта дифузного відбивання визначено основні динамічні параметри процесів гідратації, тужавіння і тверднення цементу. Проведено математичного моделювання спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом і каменем.

УДК 535.361::532.785

Горський М.П. Максимяк П.П.

РЕФЕРАТ

Для дослідження процесів формування полікристалічними структур запропоновано й апробовано метод заснований на реєстрації флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання. Метод дозволяє надійно діагностувати утворення вільного вапна у процесі гідратації цементу, утворення кристалів тобермориту, внаслідок зв'язування вільного вапна з кремнеземом, зрощування кристалів тобермориту й утворення цементного каменю.

Запропоновано й апробовано кореляційно-оптичний метод визначення функції розподілу частинок за розмірами (ФРР) порошоків при будь-якому показнику їх заломлення. На основі досліджень інтегрального коефіцієнта дифузного відбивання монохроматичного випромінювання сухим цементним порошком, цементним тістом і каменем та фотоакустичних досліджень визначено основні динамічні параметри процесів гідратації, тужавіння і тверднення цементу. Результати математичного моделювання спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом і каменем, узгоджуються з експериментальними даними.

ЗМІСТ

ВСТУП	7
РОЗДІЛ 1 МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗСПІВАННЯ КОГЕРЕНТНОГО ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИМИ СТРУКТУРАМИ. СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ГІДРАТАЦІЯ ЦЕМЕНТУ	10
1.1. Когерентне оптичне випромінювання. Утворення спекл-поля.....	10
1.2. Класифікація розсіюючих об'єктів	14
1.2.1. Фазово-неоднорідні об'єкти.....	14
1.2.2. Шорсткі поверхні та їх характеристики.....	15
1.2.3. Дисперсні середовища та їх характеристики	17
1.2.4. Полікристалічні системи. Цемент як особлива полікристалічна система.....	18
1.3. Основні статистичні характеристики випадкових полів.....	19
Розглянемо тепер взаємодію когерентного випромінювання з розсіюючими об'єктами.	23
1.4. Взаємодія когерентного випромінювання з розсіюючими об'єктами	23
1.4.1. Модель випадкового фазового екрану	24
1.4.2. Розсіювання світла дисперсними середовищами.....	25
1.4.3. Рівняння переносу в дифузійному наближенні	30
1.5. Фотоакустичний метод дослідження газів та конденсованих середовищ.....	32
1.6. Загальне поняття про цементи, їх хімічний та мінералогічний склад. Стандартизовані методи визначення основних характеристик цементів	36
1.7. Поняття про основні процеси гідратації і тверднення портландцементу	41
1.8. Моделювання процесів гідратації і тверднення портландцементу.....	43
РОЗДІЛ 2 ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ СПЕКЛ-ПОЛЯ КОГЕРЕНТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ, РОЗСІЯНОГО В ПРОЦЕСІ ГІДРАТАЦІЇ ЦЕМЕНТУ	50

2.1. Експериментальні дослідження	52
2.1.1. Виготовлення і попередні дослідження зразків за стандартизованою методикою	52
2.1.2. Мікроскопічні дослідження	54
2.1.3. Дослідження динаміки спекл-поля когерентного випромінювання, розсіяного цементним тістом	56
2.1.4. Дослідження флуктуацій інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання	60
2.2. Обробка результатів вимірювань флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації, тужавіння і тверднення	64
2.2.1. Дискретне перетворення Фур'є	65
2.2.2. Обчислення квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання і аналіз отриманих результатів.....	71
РОЗДІЛ 3 КОРЕЛЯЦІЙНО-ОПТИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ ЧАСТИНОК ЦЕМЕНТНОГО ПОРОШКУ ЗА РОЗМІРАМИ	
3.1. Дифракційний метод визначення ФРР	81
3.2. Визначення ФРР частинок цементного порошку кореляційно-оптичним методом	85
3.2.1. Розрахунок екстремумів інтенсивності інтерференційної картини та функції когерентності	86
3.2.2. Схема експериментальної установки і спосіб регулювання поперечного зміщення інтерферуючих променів	93
3.2.3. Експериментальне визначення ФРР	97
РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГІДРАТАЦІЇ ОПТИЧНИМИ МЕТОДАМИ.....	
4.1. Дослідження відбивання оптичного випромінювання цементним порошком і тістом.....	108
4.1.1. Дифузне наближення в теорії переносу	109
4.1.2. Розрахунок перерізів розсіювання та поглинання .	115

4.1.3. Експериментальне визначення ІКВ монохроматичного випромінювання для цементного порошку, тіста і каменю	120
4.2. Фотоакустичні дослідження процесів гідратації цементу	132
4.2.1. Метод та схема досліджень	133
4.2.2. Розрахунок фотоакустичного відгуку твердого зразка при постійному освітленні без врахування граничних умов	138
4.2.3. Уточнення розрахунків температурного поля.....	151
4.2.4. Розрахунок фотоакустичного відгуку при постійному освітленні із врахуванням граничних умов	155
4.2.5. Фотоакустичні дослідження процесу гідратації ...	159
РОЗДІЛ 5 МОДЕЛЮВАННЯ СПЕКЛ-ПОЛЯ, РОЗСІЯНОГО ЦЕМЕНТНИМ ТІСТОМ В ПРОЦЕСІ ГІДРАТАЦІЇ	164
5.1. Опис процесу гідратації за результатами експерименту	164
5.2. Моделювання розсіяння когерентного випромінювання на шарі частинок цементу під час гідратації	171
ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ	189
СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ	191

ВСТУП

При вирішенні цілого ряду наукових, технічних і технологічних задач виникає проблема дослідження властивостей та характеристик неоднорідних об'єктів і середовищ. У більшості випадків розподіл неоднорідностей у таких середовищах має випадковий характер. Традиційно виділяють три типи таких об'єктів: фазово-неоднорідні об'єкти, шорсткі поверхні та дисперсні середовища.

При вивченні властивостей розсіюючих об'єктів та середовищ широко використовуються методи когерентної оптики [1-3]. Особливе місце серед них посідають методи оптики спеклів [4] та інтерферометричні методи [5]. Ці методи дозволяють вивчати не лише статичні, а й динамічні розсіюючі об'єкти і середовища, тобто рухомі або такі, просторова структура і оптичні властивості яких змінюються у часі. Монохроматичність випромінювання лазера, як джерела когерентного випромінювання, спрощує обробку та інтерпретацію експериментальних даних навіть в тому випадку, коли інтерференційні явища не відіграють істотної ролі, наприклад, при визначенні фотометричних характеристик дифузно розсіюючих об'єктів і середовищ. Використання когерентного випромінювання дозволяє уникнути труднощів, пов'язаних із залежністю перерізів розсіювання, поглинання та екстинції окремих розсіювачів, з яких складається досліджуване випадкове середовище, від частоти випромінювання.

Особливим класом випадково розсіюючих об'єктів є полікристалічні системи, які складаються з великої кількості дрібних, переважно випадково розташованих, кристалів. До полікристалів можна віднести гірські породи та мінерали, органічні речовини і тканини та деякі метали [3, 6, 7]. В основному полікристалічні структури досліджуються лише в статичному стані [8], оскільки процеси формування мінералів та металів проходять переважно при високих температурах, а формування органічних тканин відбувається в живих організмах. Однак формування деяких видів полікристалічних структур проходить в звичайних умовах при кімнатних температурах. Одним з таких об'єктів є цементний камінь, формування якого відбувається при кімнатній температурі [6]. Цементний камінь утворюється з цементного тіста (розчину),

який являє собою цементний порошок змішаний з водою. Процес формування цементного каменю з розчину традиційно називається гідrataцією [9]. Однак складність системи «цемент-вода» полягає в тому, що вона є динамічною [6, 9, 10] і, з точки зору взаємодії з оптичним випромінюванням, може бути класифікована по різному на різних стадіях гідrataції і тверднення. Так, цементний порошок в сухому стані – це дифузно розсіюючий об'єкт. Цементне тісто (розчин) в процесі гідrataції – це дисперсне середовище, оскільки в ньому відбуваються процеси дифузії речовини з розчинів кристалогідратів до зародків твердої фази і тверді частинки перебувають у розчиннику в зваженому стані, утворюючи в'язку суспензію. Таку систему можна розглядати і як фазово-неоднорідний випадково розсіюючий об'єкт, оскільки процеси гідrataції, утворення зародків твердої фази і їх зрощування супроводжуються флуктуаціями розмірів і показника заломлення твердих частинок і оточуючого рідкого середовища. З іншого боку, сформований цементний камінь – це пористе тверде тіло з шорсткою поверхнею, яка до того ж може бути рухомою, тобто здійснювати коливний рух внаслідок деформацій розширення і зсідання. Взаємодія когерентного випромінювання з таким складним динамічним об'єктом породжує динамічне спекл-поле, за характеристиками якого можна ідентифікувати основні стадії гідrataції цементу. З іншого боку, для вивчення динаміки процесів гідrataції і тверднення на значних проміжках часу, з метою отримання їх кількісних характеристик, можуть бути корисні фотометричні дослідження; для вивчення розподілу частинок порошку за розмірами – вимірювання кутового розподілу інтенсивності розсіяного ними випромінювання або поперечної функції когерентності поля, породженого цим випромінюванням; для ідентифікації складу цементних мінералів та їх гідратів, а також екзотермічних та ендотермічних реакцій та структурних змін – фотоакустичні дослідження.

На даний час для дослідження цементів застосовується ряд методів. Серед оптичних методів найбільшого розповсюдження набув метод прямого візуального спостереження за процесами гідrataції і тверднення за допомогою оптичних мікроскопів різного збільшення у світлі, що пройшло крізь об'єкт або відбилось від нього, фотографування та інтерпретації отриманих зображень [9-

12]. Для визначення розподілу частинок цементного порошку за розмірами використовується стандартизований у США і деяких інших країнах метод, що ґрунтується на дифракції лазерного випромінювання на ансамблі рухомих цементних частинок [13].

Термолюмінесцентний аналіз, фотоакустична спектроскопія [14], інфрачервона та раманівська спектроскопія [15-18], оже-спектроскопія [19, 20] використовують для вже сформованого цементного каменю. Для дослідження хімічного складу і просторової структури цементного клінкеру, порошку і каменю досить широко використовують растрову (РЕМ) та скануючу (СЕМ) електронну мікроскопію [12, 21], атомно-емісійну спектроскопію та тунельно-емісійну мікроскопію, доповнені комп'ютерною обробкою та аналізом зображень [22-24], а також рентгеноструктурний аналіз [12].

Оскільки цементний порошок і цементне тісто є дисперсними системами, то, при розсіюванні ними когерентного випромінювання, виникає динамічне випадкове оптичне поле, яке називають спекл-полем. Але широкі можливості методів кореляційної оптики та оптики спеклів для вивчення процесів формування цементного каменю та визначення розподілу частинок цементу за розмірами на даний момент не використовуються.

В монографії розглядається:

1. Метод діагностики основних етапів гідратації цементу, тужавіння і тверднення цементного тіста за флуктуаціями інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання.

2. Метод кореляційно-оптичного визначення розподілу частинок цементу за розмірами.

3. Розрахунок інтегрального коефіцієнта відбивання монохроматичного випромінювання дисперсним середовищем в дифузійному наближенні.

4. Метод п'єзоелектричної реєстрації фотоакустичного відгуку цементного тіста на неперервне лазерне випромінювання можна впевнено діагностувати основні стадії процесу гідратації і тверднення цементного тіста та утворення цементного каменю.

5. Математична модель розсіювання когерентного випромінювання цементним тістом, яка показала, що динаміка флуктуацій інтенсивності спекл-поля під час гідратації містить інформацію про основні процеси гідратації та тверднення цементу.

РОЗДІЛ 1

МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ РОЗСПОВАННЯ КОГЕРЕНТНОГО ОПТИЧНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИМИ СТРУКТУРАМИ. СКЛАД, ВЛАСТИВОСТІ ТА ГІДРАТАЦІЯ ЦЕМЕНТУ

Даний розділ присвячено класифікації розсіюючих об'єктів, опису випадкових оптичних полів, зумовлених розсіюванням когерентного випромінювання цими об'єктами, та оптичним методам вимірювання характеристик таких полів. Особлива увага приділяється динамічній полікристалічній системі «цемент-вода», оскільки в розділах 2-5 монографії розглядається розсіювання когерентного випромінювання цементним порошком, тістом та каменем. Поряд з оптичними описуються й інші, в тому числі стандартизовані методи дослідження характеристик цементу, цементного тіста і цементного каменю, оскільки саме вони є традиційними для вітчизняної будівельної та нафтогазової індустрії.

1.1. Когерентне оптичне випромінювання. Утворення спекл-поля

Поняття когерентності оптичного випромінювання тісно пов'язане з можливістю спостереження явища інтерференції [5, 25]. З цієї точки зору, ідеально монохроматичне оптичне випромінювання точкового джерела зі спектральною густиною $S(\omega) = A_0 \delta(\omega - \omega_0)$, де A – амплітуда, ω – частота, ω_0 – центральна частота спектру, $\delta(\dots)$ – дельта-функція Дірака, є когерентним. Справді, такій спектральній густині відповідає монохроматична плоска хвиля вигляду $u(x, t) = A_0 \cos\left[\omega_0 \left(t - \frac{x}{c}\right)\right]$, де x – відстань від джерела, t – час. При суперпозиції двох таких хвиль з різницею фаз 0 або π можна спостерігати максимум ($4I_0$) або мінімум (0) інтенсивності. Причому, таку ситуацію можна забезпечити при як завгодно великих відношеннях різниці ходу до довжини півхвилі, які мають бути, відповідно, парними або

непарними цілими числами. Але у випадку реальних джерел, які не є ні точковими, ні ідеально монохроматичними, має місце зовсім інша ситуація. Нехай, наприклад, ми маємо джерело зі спектральною густиною, що описується функцією Гауса:

$$S_0(\omega) = \frac{A_0}{\sqrt{2\pi\Delta\omega}} \exp\left[-\frac{(\omega - \omega_0)^2}{2(\Delta\omega)^2}\right]. \quad (1.1)$$

В цій формулі $\Delta\omega$ – середньоквадратичне відхилення частот спектру джерела від центральної частоти ω_0 .

Виконавши обернене перетворення Фур'є, отримуємо таке рівняння квазімонохроматичної плоскої хвилі:

$$u(x, t) = A_0 \cos\left[\omega_0\left(t - \frac{x}{c}\right)\right] \exp\left[-\frac{(\Delta\omega)^2\left(t - \frac{x}{c}\right)^2}{2}\right]. \quad (1.2)$$

Воно відрізняється від рівняння монохроматичної плоскої хвилі наявністю експоненційно затухаючого модулюючого множника. Хвилю $u(x, t)$ можна розглядати як дійсну частину деякого комплексного аналітичного сигналу (КАС) $z_a(x, t)$ [25].

Реальне джерело когерентного випромінювання, наприклад лазер, не випромінює однієї хвилі типу (1.2), а випромінює статистично стаціонарний ансамбль таких хвиль [25]. А в такому випадку явище інтерференції можна строго трактувати лише на мові кореляцій першого порядку для статистично стаціонарного випадкового процесу, пов'язаного з КАС $z(x, t)$. Більше того, якщо цей випадковий процес є ергодичним, то його автокореляційна функція, тісно пов'язана зі ступенем когерентності, може бути визначена як середнє за ансамблем реалізацій випадкового процесу: $\Gamma(\tau) = \langle z^*(t)z(t + \tau) \rangle$, де τ – час затримки між двома КАС. Але обвідна квадрату КАС (1.2), згідно із загальною теорією КАС [25], дорівнює функції когерентності. Тобто, при спектральній густині (1.1) нормована функція когерентності, у відповідності з (1.2), дорівнює $\gamma(t) = \exp(-t^2/\tau_c^2)$, де $\tau_c = 1/\Delta\omega$ – час когерентності джерела випромінювання. Аналогічною є

залежність ступеня когерентності від різниці ходу світлових пучків: $\gamma(\Delta l) = \exp(-\Delta l^2/l_c^2)$, де $l_c = c/\Delta\omega$ – довжина когерентності. Таким чином, ми матимемо повністю когерентне випромінювання, якщо буде виконуватись умова $\Delta l/l_c \ll 1$. Це може бути забезпечено належним вибором джерела випромінювання і коректною постановкою експерименту.

Нами в якості джерела випромінювання використано одномодовий гелій-неоновий лазер неперервної дії ЛГН-215 з довжиною хвилі $\lambda = 0.63$ мкм потужністю 50 мВт. Режим генерації випромінювання – мода TEM_{00} . Довжина когерентності випромінювання складає 30 см. При цьому, оскільки лазер одномодовий, він є когерентним по усьому поперечному перерізу пучка випромінювання [25]. У наших експериментальних дослідженнях когерентність випромінювання забезпечувалась тим, що різниці ходу хвиль, які інтерферують, набагато менші довжини когерентності лазера.

Сьогодні відомі дослідження, при яких про когерентність випромінювання судять не за видністю інтерференційних смуг, а за так званим поляризаційним контрастом [26, 27]. Якщо, наприклад, ми накладаємо два лінійно поляризовані пучки, поляризації яких взаємно ортогональні, а інтенсивності однакові, то видність інтерференційної картини буде рівна нулю, але поляризація випромінювання буде змінюватись від лінійної до циркулярної, а це і дає можливість судити про ступінь когерентності. При проходженні випромінювання через нелінійні середовища можлива генерація вищих гармонік. В результаті додавання таких хвиль до вихідного пучка, поляризація результуючої хвилі вже не є лінійною, циркулярною, або еліптичною, а описується фігурами Ліссажу, вигляд яких також залежить від різниці фаз між пучками [28].

При дослідженні розсіюючих об'єктів широко застосовуються методи оптики спеклів. Спекл-поля утворюються при освітленні розсіюючих об'єктів когерентним випромінюванням [4].

Схему отримання зображень спекл-полів показано на рис.

1.1. Джерело когерентного випромінювання освітлює досліджуваний об'єкт G або A. Об'єктив O формує плямисте

зображення об'єкту в площині π' . Однак спекл-поле – це результат інтерференції світлових хвиль, розсіяних, відбитих або пропущених об'єктом. Вона існує в усьому просторі, який оточує дифузний об'єкт, а не лише в площині π' .

Характеристики спекл-поля залежать від розсіюючих, відбиваючих і пропускних властивостей об'єкта, його просторової структури, а також від взаємного розташування джерела, об'єкта і площини спостереження. Найменший розмір плям ε_{sp} у спекл-картині визначається апертурою α і довжиною хвилі випромінювання λ у відповідності зі співвідношенням $\varepsilon_{sp} = \lambda/\alpha$. Якщо ж об'єкта немає, то розмір плям визначається апертурою променя. Цю картину можна візуально спостерігати, фотографувати або реєструвати фотоприймачем, обробляти і аналізувати з використанням комп'ютера.

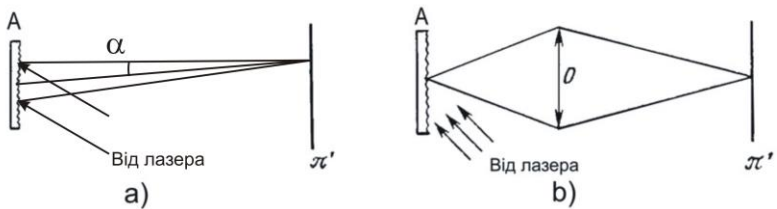


Рис. 1.1. Схема для отримання спекл-картини [4] при освітленні когерентним випромінюванням дифузно відбиваючих об'єктів без об'єктиву (а), з об'єктивом (б).

Спекли містять інформацію про властивості розсіюючих об'єктів. Аналіз спекл-полів та їх зміни в часі дозволяє вимірювати шорсткість поверхонь різних виробів і деталей у машинобудуванні, визначати швидкості, переміщення, вібрації та траєкторії руху дифузних об'єктів і їх частин [4, 29, 30], досліджувати передавальні функції та аберації оптичних систем, виконувати фокусування об'єктивів [4]. Оптика спеклів широко застосовується в астрономії при вивченні подвійних зірок, в медицині при визначенні аметропії ока [4]. Нині методи оптики спеклів широко використовуються і при вивченні процесів порушення когерентності та розфазування

когерентного оптичного випромінювання при його взаємодії з твердими тілами, зокрема напівпровідниками, що дозволяє отримувати нову інформацію про їх властивості, наприклад, про вторинну емісію екситонів у квантових ямах [8].

Взаємодія когерентного випромінювання з розсіюючими об'єктами породжує випадкові оптичні поля. Існує апробований математичний апарат опису таких полів, а також методи і прилади для визначення їх кількісних характеристик. Однак, перш ніж перейти до їх опису, дамо класифікацію випадково розсіюючих об'єктів та опишемо їх основні характеристики.

1.2. Класифікація розсіюючих об'єктів

Світлорозсіюючі об'єкти зручно розділити на три групи: фазово-неоднорідні об'єкти, шорсткі поверхні і дисперсні середовища. В даному параграфі дається опис цих об'єктів.

1.2.1. Фазово-неоднорідні об'єкти

До випадкових фазово-неоднорідних об'єктів належать такі, при взаємодії яких з плоскою електромагнітною хвилею фаза розсіяної хвилі випадковим чином залежить від координат точки об'єкта, в якій відбулось розсіювання [3]. Ця відмінність може бути зумовлена, наприклад, рельєфом поверхні об'єкта, або координатною залежністю показника заломлення. Узагальненням фазово-неоднорідного об'єкта може бути такий об'єкт, при взаємодії когерентного випромінювання з яким в кожній точці змінюється не лише фаза а й амплітуда, а в найбільш загальному випадку – ще й поляризація розсіяної хвилі.

Типовим фазово-неоднорідним об'єктом є об'єкт, діелектрична проникність якого є випадковою функцією координат і часу:

$$\varepsilon(\vec{r}, t) = \langle \varepsilon(\vec{r}, t) \rangle [1 + \varepsilon_1(\vec{r}, t)]. \quad (1.3)$$

де $\langle \varepsilon(\vec{r}, t) \rangle$ – середнє за координатами і часом значення діелектричної проникності, $\varepsilon_1(\vec{r}, t)$ – флуктуаційна частина з нульовим середнім за координатами і часом.

Такий випадковий об'єкт можна характеризувати кореляційною функцією діелектричних проникностей $\Psi_\varepsilon(r_1, t_1, r_2, t_2) = \langle \varepsilon(r_1, t_1) \varepsilon(r_2, t_2) \rangle$ або кореляційною функцією

показників заломлення $\Psi_n(\vec{r}_1, t_1, \vec{r}_2, t_2) = \langle n(\vec{r}_1, t_1) n(\vec{r}_2, t_2) \rangle$. Для ізотропного розсіюючого об'єкта, властивості котрого не залежать від часу, дані кореляційні функції залежать лише від $r = |\vec{r}_1 - \vec{r}_2|$. Якщо ж, окрім того, середня діелектрична проникність об'єкта збігається з діелектричною проникністю вакууму і флуктуації її малі, то справедливе співвідношення $\Psi_\varepsilon(r) = 4\Psi_n(r)$.

Для опису неперервних у просторі фазово неоднорідних середовищ та об'єктів запропоновано ряд моделей кореляційної функції $\Psi_n(r)$, наприклад модель Букера-Гордона:

$$\Psi_n(r) = \langle \delta n^2 \rangle \exp(-r/l_{cor}), \quad (1.4)$$

або модель Гауса:

$$\Psi_n(r) = \langle \delta n^2 \rangle \exp(-r^2/l_{cor}^2). \quad (1.5)$$

У формулах (1.4) та (1.5) $\langle \delta n^2 \rangle$ – дисперсія малого відхилення δn показника заломлення об'єкта від одиниці, l_{cor} – радіус кореляції.

Для опису розсіювання оптичного випромінювання в турбулентній атмосфері чи океані використовуються інші моделі. Це моделі координатної залежності структурної функції $D_\varepsilon(r) = \left\langle \left| \tilde{\varepsilon}(\vec{r}_1) - \tilde{\varepsilon}(\vec{r}_2) \right|^2 \right\rangle$. У відповідності з теорією розвинутої турбулентності А.М. Колмогорова, структурна функція залежить від зовнішнього L_0 та внутрішнього l_0 масштабів турбулентності та дисперсії діелектричної проникності σ_ε^2 . Ця функція на різних просторових інтервалах записується як:

$$D_\varepsilon(r) = \begin{cases} 2\sigma_\varepsilon^2 l_0^{-4/3} L_0^{-2/3} r^2, & r \ll l_0, \\ 2\sigma_\varepsilon^2 (r/L_0)^{2/3}, & l_0 \ll r \ll L_0, \\ 2\sigma_\varepsilon^2, & r \gg L_0. \end{cases} \quad (1.6)$$

1.2.2. Шорсткі поверхні та їх характеристики

Шорсткі поверхні повністю задаються рельєфом поверхні – координатним розподілом висот нерівностей. Традиційно їх характеризують величинами вимірними відносно базової лінії, площини або криволінійної поверхні, відносно якої алгебраїчна сума висот нерівностей дорівнює нулеві. У відповідності зі стандартами, що існують в машинобудуванні [31], шорсткість поверхонь визначається такими числовими характеристиками: середньоквадратичним відхиленням профілю від базової лінії R_q , середньоарифметичним відхиленням профілю від базової лінії R_a або ж величиною R_z , яка визначається по усередненій різниці між п'ятьма найвищими і п'ятьма найнижчими точками на базовій поверхні.

Оптичними методами найчастіше визначається R_q . Наприклад, для відбиваючих об'єктів із $R_q \ll \lambda$, за допомогою інтегральної сфери, можна виміряти інтенсивність дифузно розсіяного випромінювання I_d . Тоді при відомій довжині хвилі λ та інтенсивності падаючого променя I_0 величина R_q визначається зі співвідношення:

$$I_d/I_0 = (4\pi R_q/\lambda)^2. \quad (1.7)$$

Шорсткість поверхні виробів і деталей з цементного каменю, бетону та залізобетону не регламентується відповідною нормативно-технічною документацією. З іншого боку, при дослідженні спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації і тверднення, шорсткість поверхні дає вклад у спекл-картину наприкінці процесу тужавіння цементного тіста і в процесі зростання міцності цементного каменю. Окрім того, спекл-картина спотворюється випромінюванням, дзеркально відбитим від поверхневого шару води. Але це випромінювання «відрізається» встановленим перед фотоприймачем поляризатором, площина пропускання якого перпендикулярна до площини поляризації дзеркально відбитого випромінювання.

В той же час, цементний порошок і цементне тісто, яке утворюється після змішування порошку з водою, або іншим розчинником, можна розглядати як дисперсні середовища з великою концентрацією розсіювачів.

1.2.3. Дисперсні середовища та їх характеристики

До дисперсних середовищ належать суспензії, емульсії [6], аерозолі, а також деякі природні об'єкти, такі як дощ (якщо його краплі невеликі), туман, дим, біологічні рідини, наприклад, кров, тощо [32]. Цементне тісто (розчин) на ранніх стадіях тужавіння – це також дисперсна система.

Дисперсне середовище можна охарактеризувати об'ємною концентрацією зважених або рухомих частинок C_0 та функцією їх

розподілу за розмірами $w(d)$, нормованою так, що $\int_0^{\infty} w(d) dd = 1$

[3, 4, 13]. В даному випадку має значення середній розмір частинки $\langle d \rangle$, дисперсія розмірів $\langle d^2 \rangle$ і питома поверхня порошку S , яка є інтегральною характеристикою розподілу частинок за розмірами [3, 13, 20]. Ці параметри визначаються так:

$$\langle d \rangle = \int_0^{\infty} d w(d) dd, \quad \langle d^2 \rangle = \int_0^{\infty} d^2 w(d) dd, \quad (1.8)$$

$$S = \frac{6 \langle d^2 \rangle}{\rho_p \langle d^3 \rangle}. \quad (1.9)$$

У формулі (1.9), ρ_p – густина порошку. Формули (1.8) і (1.9) записані для розподілу сферичних частинок за діаметрами.

Наприклад, для розподілу Релея, який має вигляд:

$$w(d) = \left(\frac{d}{\sigma^2} \right) \exp\left(-d^2/2\sigma^2\right), \quad (1.10)$$

де σ – найбільш імовірний діаметр частинки, визначені вище величини відповідно дорівнюють:

$$\langle d \rangle = \sqrt{\pi/2} \sigma, \quad \langle d^2 \rangle = 2\sigma^2, \quad S = 8/(\sqrt{\pi} \rho \sigma). \quad (1.11)$$

З іншого боку, цементний камінь, який утворюється в результаті взаємодії цементного порошку з водою і тверднення утворених продуктів – гідратів цементних мінералів, можна розглядати як полікристалічну систему. Отже, розглянемо характеристики цих систем.

1.2.4. Полікристалічні системи. Цемент як особлива полікристалічна система

Полікристалічна система – це невпорядкована система, яка складається з окремих щільно упакованих частин – кристалітів. Кожен кристаліт в об'ємі, за винятком границь, зберігає основні елементи симетрії істинного кристалу – трансляційну симетрію (періодичність) і точкову симетрію, притаманну елементарній комірці [33]. Полікристалічна система, навіть якщо вона складається з кристалітів однакових за хімічним складом і просторовою структурою (за винятком границь), характеризується мінімум двома розподілами: розподілом за розмірами кристалітів і розподілом за кутами орієнтації їх головних кристалографічних осей у полікристалі відносно деякого базового напрямку, наприклад однієї з осей симетрії зразка [7]. Складні ж полікристалічні системи можуть складатись з різних за хімічним складом і просторовою структурою кристалітів.

Найбільш часто з оптичних характеристик вивчаються спектри відбивання, поглинання і пропускання полікристалічних систем. Так, дослідження цих характеристик для напівпровідникових систем дозволяють вивчати їх зонну структуру [34, 35]. Вивчення зміни оптичних властивостей більшості полікристалічних систем в процесі формування утруднене тим, що цей процес проходить при високій температурі.

Проте така складна полікристалічна система, як цементний камінь, формується в процесі тверднення цементного тіста при кімнатній температурі, тому цей процес можна досліджувати оптичними методами.

Полікристалічна структура цементного клінкеру отримується в результаті спікання або навіть сплавлення різних цементних мінералів, котрі утворюються в процесі виготовлення цементу з вихідної сировини. На цю структуру впливає також режим охолодження клінкеру. У фізиці та фізичній хімії в'язучих матеріалів умовно вважається, що кожна частинка цементного

порошку зберігає хіміко-мінералогічний склад, притаманний цементу в цілому, тобто володіє деяким усередненим показником заломлення [9]. Це припущення є вкрай важливим при визначенні функції розподілу частинок цементного порошку за розмірами шляхом дослідження дифракції лазерного випромінювання на ансамблі рухомих частинок. В даній монографії це припущення важливе при комп'ютерному моделюванні спекл-поля, а також при обробці і аналізі результатів досліджень динаміки зміни інтегрального коефіцієнта відбивання когерентного випромінювання цементним порошком, розчином і каменем в процесі гідратації.

Цементний камінь – полікристалічна система, котра складається з непрогідратованої частини цементного порошку, гелевої складової і гідратних оболонок. Гелева складова і гідратні оболонки – це переплетені голчасті кристали гідратних новоутворень. Ці кристали оточують області, в яких знаходяться непрогідратовані частинки порошку. Саме гідратні оболонки і гелева складова визначають міцність цементного каменю. Старіння цементного каменю і часткова втрата ним міцності відбуваються тому, що голчасті кристали з часом перетворюються на пластинчасті та об'ємні, наприклад кубічні. Це викликає утворення дислокацій і появу в об'ємі каменю областей концентрації напруг, що і знижує його міцність [33, 36].

Після опису основних випадково розсіюючих об'єктів доцільно перейти до опису характеристик випадкових оптичних полів, зумовлених взаємодією розсіяного випромінювання з цими об'єктами.

1.3. Основні статистичні характеристики випадкових полів

При падінні плоскої монохроматичної хвилі на розсіююче середовище або об'єкт виникає сукупність розсіяних хвиль з випадковими напрямками розповсюдження, амплітудами, фазами і

поляризаціями. Суперпозиція цих хвиль приводить до утворення випадкового оптичного поля.

Випадкове поле – це, в загальному випадку, деяка випадкова функція більше ніж одного параметра $\xi(\alpha_1, \alpha_2 \dots)$ [37]. При описі електромагнітних полів використовуються чотири параметри: просторові координати x, y, z радіус-вектора \vec{r} і час t .

Нехай тепер $Q \equiv (\vec{r}, t)$ – точка у 4-мірному просторі. Повне задання одномірного випадкового поля означає, що відомі усі його n - мірні, або n - точкові густини ймовірностей ($n = 1, 2 \dots$):

$$w_n \{ \xi_1, \xi_2 \dots \xi_n \} d\xi_1 d\xi_2 \dots d\xi_n = \quad (1.12)$$

$$P \{ \xi_v \leq \xi(Q_v) \leq \xi_v + d\xi_v (v = 1, 2 \dots n) \}$$

$P \{ \xi_v \leq \xi(Q_v) \leq \xi_v + d\xi_v (v = 1, 2 \dots n) \}$ означає ймовірність того, що значення випадкової функції ξ в точці Q_v знаходиться в інтервалі від ξ_v до $\xi_v + d\xi_v$.

Аналогічно, повний опис N -мірного поля, тобто поля, яке описується N випадковими функціями, задається сукупністю nN - мірних густин імовірності:

$$w_n \{ \xi_1^{(1)}, \xi_2^{(1)} \dots \xi_n^{(N)} \} d\xi_1^{(1)} d\xi_2^{(1)} \dots d\xi_n^{(N)} = P \left\{ \begin{array}{l} \xi_v^{(i)} \leq \xi^{(i)}(Q_v) \leq \xi_v^{(i)} + d\xi_v^{(i)} \\ (v = 1, 2 \dots n; i = 1, 2 \dots N) \end{array} \right\} \quad (1.13)$$

$$\text{Тут } P \left\{ \begin{array}{l} \xi_v^{(i)} \leq \xi^{(i)}(Q_v) \leq \xi_v^{(i)} + d\xi_v^{(i)} \\ (v = 1, 2 \dots n; i = 1, 2 \dots N) \end{array} \right\} \text{ означає ймовірність}$$

того, що значення кожної з характеристик поля в кожній з точок простору значень знаходяться в заданих інтервалах.

На основі введених густин імовірностей виводиться ряд моментів випадкового поля. Момент першого порядку для випадкового поля характеризує його середнє значення і обчислюється за формулою:

$$\langle \xi \rangle = \int \xi w_1(\xi) d\xi. \quad (1.14)$$

Флуктуаційну частину випадкового поля будемо визначати як різницю $\tilde{\xi} = \xi - \langle \xi \rangle$.

Змішаний момент другого порядку $B_{\xi}(Q_1, Q_2)$ обчислюється на основі двовимірної густини ймовірності $w_2(\xi_1, \xi_2)$:

$$B_{\xi}(Q_1, Q_2) = \iint \xi_1 \xi_2 w_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2. \quad (1.15)$$

Функція автокореляції характеризує кореляцію між флуктуаціями поля, взятими у двох точках 4-вимірного простору і являє собою змішаний центральний момент другого порядку:

$$\begin{aligned} \Psi_{\xi}(Q_1, Q_2) &\equiv \langle \tilde{\xi}(Q_1) \tilde{\xi}(Q_2) \rangle = \\ &= \iint (\xi_1 - \langle \xi_1 \rangle) (\xi_2 - \langle \xi_2 \rangle) w_2(\xi_1, \xi_2) d\xi_1 d\xi_2 = \\ &= B_{\xi}(Q_1, Q_2) - \langle \xi_1 \rangle \langle \xi_2 \rangle. \end{aligned} \quad (1.16)$$

З (1.12) зрозуміло, що дисперсія поля дорівнює центральному моменту другого порядку, тобто $\Psi_{\xi}(Q, Q) = D[\xi]$. Це – максимальне значення кореляційної функції.

N -мірне випадкове поле $\xi^{(i)}(Q)$ ($i = 1, 2, \dots, N$) у рамках кореляційної теорії характеризується сукупністю середніх значень $\langle \xi^{(i)}(Q) \rangle$ та матрицею початкових моментів другого порядку з елементами $B_{ik}(1, 2) = \langle \xi^{(i)}(1) \xi^{(k)}(2) \rangle$, або кореляційною матрицею з елементами:

$$\Psi_{ik}(1, 2) = B_{ik}(1, 2) - \langle \xi^{(i)}(1) \rangle \langle \xi^{(k)}(2) \rangle. \quad (1.17)$$

Поряд з дійсними випадковими полями досить часто розглядаються комплексні випадкові поля:

$$\zeta(Q) = \xi(Q) + i\eta(Q), \quad (1.18)$$

де $\xi(Q)$ та $\eta(Q)$ – дійсні функції в Q -просторі. Повний статистичний опис комплексного випадкового поля $\zeta(Q)$ здійснюється шляхом задання $2n$ -мірних густин ймовірностей $w_{2n}(\xi_1 \dots \xi_n, \eta_1 \dots \eta_n)$, через які по аналогії з (1.9) виражаються ймовірності

$$P\{\xi_\mu \leq \xi(Q_\mu) \leq \xi_\mu + d\xi_\mu, \eta_\nu \leq \eta(Q_\nu) \leq \eta_\nu + d\eta_\nu, (\nu = 1, 2 \dots n)\}. \quad (1.19)$$

В теорії оптичних полів момент другого порядку $B_\zeta(1,2) = \langle \zeta(1)\zeta^*(2) \rangle$ називають першою функцією когерентності або просто функцією когерентності і позначають $\Gamma(1,2)$ [3, 25, 37]. На практиці вводять також другу функцію когерентності:

$$\tilde{\Gamma}(1,2) = \langle \zeta(1)\zeta(2) \rangle. \quad (1.20)$$

Комплексний ступінь когерентності визначається через функцію когерентності як:

$$\gamma(1,2) = \frac{\Gamma(1,2)}{\sqrt{\Gamma(1,1)\Gamma(2,2)}}. \quad (1.21)$$

В такому вигляді ним зручно користуватись для аналізу інтерференційних явищ. Справді, в теорії оптичної когерентності другого порядку [5, 25] показується, що інтенсивність, яка утворюється при накладанні двох частково когерентних пучків з інтенсивностями I_1 та I_2 , дорівнює:

$$I = I_1 + I_2 + 2\sqrt{I_1 I_2} \operatorname{Re} \gamma(1,2). \quad (1.22)$$

Нехай $I_2/I_1 = k_0$. Тоді видність інтерференційних смуг або інтерференційний контраст з (1.12) дорівнює:

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} = \frac{2\sqrt{k_0} |\gamma(1,2)|}{(1 + k_0)}. \quad (1.23)$$

При $k_0 = 1$, тобто рівних інтенсивностях пучків, маємо максимальне значення видності $V_{\max} = |\gamma(1,2)|$. Вимірювання поперечної функції когерентності за видністю нульової інтерференційної смуги використовується в розділі 3 при визначенні розподілу частинок цементного порошку за розмірами.

Важливою характеристикою випадкового поля є його структурна функція. Вона визначається як середній квадрат модуля приросту флукуаційної компоненти поля при переході від точки 1 до точки 2:

$$D_{\zeta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \left\langle \left| \tilde{\zeta}(\vec{r}_1) - \tilde{\zeta}(\vec{r}_2) \right|^2 \right\rangle. \quad (1.24)$$

У важливому частковому випадку так званих локально-однорідних полів структурна функція задовольняє співвідношенню $D_{\zeta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = D_{\zeta}(\vec{r}_1 - \vec{r}_2)$.

Якщо поле характеризується кореляційною функцією $\Psi_{\zeta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \langle \tilde{\zeta}^*(\vec{r}_1) \tilde{\zeta}(\vec{r}_2) \rangle$, то з (1.20) випливає таке співвідношення:

$$D_{\zeta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) = \Psi_{\zeta}(\vec{r}_1, \vec{r}_1) + \Psi_{\zeta}(\vec{r}_2, \vec{r}_2) - \Psi_{\zeta}(\vec{r}_1, \vec{r}_2) - \Psi_{\zeta}^*(\vec{r}_1, \vec{r}_2), \quad (1.25)$$

звідки у частковому випадку локально-однорідних полів, позначивши $\vec{r}_1 - \vec{r}_2 = \vec{r}$ отримаємо:

$$D_{\zeta}(\vec{r}) = 2[\Psi_{\zeta}(0) - \Psi_{\zeta}(\vec{r})]. \quad (1.26)$$

Серед характеристик випадкових оптичних полів виділяють також дисперсію амплітуди поля σ_A^2 , дисперсію фази поля σ_{φ}^2 , змішаний момент амплітуди і квадрату фази $m_{A\varphi^2}$ та індекс мерехтіння β_{tw}^2 .

Ці характеристики визначаються так:

$$\sigma_A^2 = \langle A^2 \rangle - \langle A \rangle^2, \quad (1.27)$$

$$\sigma_{\varphi}^2 = \langle \varphi^2 \rangle - \langle \varphi \rangle^2, \quad (1.28)$$

$$m_{A\varphi^2} = \iint_{\infty} A \varphi^2 w(A, \varphi) dA d\varphi, \quad (1.29)$$

$$\beta_{tw}^2 = \frac{\langle I^2 \rangle}{\langle I \rangle^2} - 1. \quad (1.30)$$

Розглянемо тепер взаємодію когерентного випромінювання з розсіюючими об'єктами.

1.4. Взаємодія когерентного випромінювання з розсіюючими об'єктами

В даному параграфі ми розглянемо модель випадкового фазового екрану, узагальнення якої (модель випадкового амплітудно-фазового екрану) використовується нами при комп'ютерному моделюванні динаміки спекл-поля, а також опис розсіювання світла дисперсними середовищами, зокрема метод дифузійного наближення, оскільки саме він використовується нами при моделюванні динаміки часових змін інтегрального коефіцієнта відбивання системи «цемент-вода».

1.4.1. Модель випадкового фазового екрану

Модель випадкового фазового екрану (ВФЕ) [38] часто використовується при вивченні взаємодії когерентного випромінювання з випадковими розсіюючими об'єктами. Під ВФЕ розуміють такий екран, функція пропускання якого задається співвідношенням $f(\vec{\rho}) = \exp(i\Phi(\vec{\rho}))$, де $\Phi(\vec{\rho})$ – дійсна випадкова функція. У площині $z=0$ такого екрану модулюється тільки фаза випадкової хвилі, а амплітуда, отже і інтенсивність, залишається незмінною. У півпросторі $z>0$ фазовий екран модулює як фазу, так і амплітуду пройдені хвилі.

При падінні плоскої хвилі $u_p = \exp(ikz)$ на ВФЕ утворюється граничне поле

$$u_s(\vec{\rho}) = \exp[i\Phi(\vec{\rho})]u_p(0) = \exp[i\Phi(\vec{\rho})]. \quad (1.31)$$

Кореляційна функція фази екрану має вигляд:

$$\Psi_{\varphi 0}(\vec{\rho}) = \sigma_{\varphi 0}^2 K(\vec{\rho}), \quad (1.32)$$

де $\sigma_{\varphi 0}^2$ – дисперсія фази, $K(\vec{\rho})$ – коефіцієнт кореляції фази екрану.

В цьому випадку усереднене поле, функція когерентності, а також поперечна кореляційна функція поля, що пройшло крізь екран, знаходяться за такими формулами [3, 38]:

$$\bar{u} = \exp(-\sigma_{\varphi 0}^2/2 + ikz), \quad (1.33)$$

$$\Gamma_{\perp}(\vec{\rho}) = \exp\{\sigma_{\varphi 0}^2[K(\vec{\rho}) - 1]\}, \quad (1.34)$$

$$\Psi_{\perp}(\vec{\rho}) = \exp\{\sigma_{\varphi 0}^2[K(\vec{\rho}) - 1]\} - \exp(-\sigma_{\varphi 0}^2). \quad (1.35)$$

При вимірюванні статистичних моментів поля необхідно враховувати граничні умови моделі ВФЕ: дисперсія фази неоднорідностей екрану $\sigma_{\varphi_0}^2 < 1$; радіус кореляції неоднорідностей $l_{\varphi_0} > \lambda$; екран нескінчений у площині $z = 0$, тобто його розміри набагато більші за будь-який радіус кореляції фази екрана. Крім того, при застосуванні моделі вважається, що в зоні реєстрації присутні всі просторові частоти, зумовлені світлорозсіюванням об'єкта. Це означає незмінність поля в зоні реєстрації при збільшенні розмірів об'єкта.

Узагальненням моделі випадкового фазового екрану є модель випадкового амплітудно-фазового екрану, в якій комплексний коефіцієнт пропускання визначається так:

$$f(\vec{\rho}) = A(\vec{\rho}) \exp[i\Phi(\vec{\rho})], \quad (1.36)$$

де $A(\vec{\rho})$ – амплітудний коефіцієнт пропускання.

Якщо середнє значення флуктуацій фази дорівнює нулеві, то кореляційна функція фази екрану (1.28) пов'язана зі структурною функцією співвідношенням (1.26). Остання в свою чергу залежить від характеристик об'єкта.

Модель випадкового амплітудно-фазового екрану використовується при дослідженні турбулентних середовищ з тонким турбулентним шаром, модель випадкового фазового екрану – при дослідженні шорстких поверхонь з просторово однорідним відбиванням і пропусканням. Ми використовуємо модель випадкового амплітудно-фазового екрану при комп'ютерному моделюванні спекл-поля, утвореного при розсіюванні когерентного випромінювання цементним тістом в процесі гідратації і тверднення цементу.

1.4.2. Розсіювання світла дисперсними середовищами

Перш ніж розглядати розсіювання когерентного випромінювання дисперсними середовищами, розглянемо розсіювання його на окремих частинках. Основними характеристиками розсіювання електромагнітного випромінювання одиночним розсіювачем є індикатриса розсіювання, повний переріз розсіювання переріз екстинції, переріз поглинання та переріз розсіювання назад. Переріз поглинання σ_a , повний переріз

розсіювання σ_s і переріз розсіювання назад σ_b мають фізичний зміст площ таких площадок, перпендикулярних до напрямку розповсюдження падаючої на частинку плоскої хвилі, потік енергії через котрі дорівнює відповідно поглинутій і розсіяній одиночним розсіювачем потужності випромінювання [37]. Для перерізу екстинції одиночного розсіювача справедливе співвідношення $\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a$. Однак, коли йдеться про послаблення регулярної складової випромінювання шаром розсіювачів, то оперують ефективними перерізами розсіювання $\tilde{\sigma}_s$, поглинання $\tilde{\sigma}_a$ та екстинції $\tilde{\sigma}_t = \tilde{\sigma}_s + \tilde{\sigma}_a$ середовища в цілому. Перерізи $\tilde{\sigma}_s$ та $\tilde{\sigma}_a$ мають розмірність оберненої довжини і пов'язані з перерізами σ_s та σ_a так:

$$\tilde{\sigma}_s = c_s \int_0^{\infty} \sigma_s(a) w(a) da, \quad (1.37)$$

$$\tilde{\sigma}_a = c_s \int_0^{\infty} \sigma_a(a) w(a) da. \quad (1.38)$$

В цих формулах c_s – концентрація розсіювачів, a – їх радіус, $w(a)$ – функція розподілу за розмірами часток (ФРР), характерна для розсіюючого середовища.

Формули для перерізів σ_s та σ_a виведено в припущенні сферичної форми розсіювачів. В залежності від відношення радіуса розсіювача a до довжини хвилі λ розрізняють три види розсіювання: Релея, Релея-Ганса-Дебая та Мі.

Релеївське розсіювання має місце, коли виконується співвідношення $a/\lambda \ll 1$, тобто для дуже малих частинок. В цьому випадку розсіювання є ізотропним і для перерізу розсіювання одиночною частинкою σ_s радіуса a має місце вираз [32]:

$$\sigma_s = \frac{128\pi^5 a^6}{\lambda^4} \left| \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right|^2, \quad (1.39)$$

де n_1 та n_2 – відповідно комплексні показники заломлення частинки та її оточення.

Переріз поглинання при релєївському розсіюванні дорівнює:

$$\sigma_a = \frac{8\pi a^3}{3\lambda} \left| \frac{3n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right|^2 \operatorname{Im} \left(\frac{n_1^2}{n_2^2} \right). \quad (1.40)$$

Розсіювання Релєя-Ганса-Дебая має місце при виконанні умови $(n_1 - n_2)a\lambda^{-1} \ll 1$. В цьому випадку розсіювання вже не є ізотропним і має зміст ввести диференціальний переріз розсіювання $\sigma_s^d(\theta)$ на кут θ . Цей переріз дорівнює [4, 32]:

$$\sigma_s^d(\theta) = \frac{64\pi^5 a^6}{\lambda^4} \left| \frac{n_1^2 - n_2^2}{n_1^2 + 2n_2^2} \right|^2 P(\theta), \quad (1.41)$$

$$P(\theta) = \left[3(\sin ua - ua \cos ua) / (ua)^3 \right]^2, \quad (1.42)$$

$$u = 4\pi\lambda^{-1} \sin(\theta/2). \quad (1.43)$$

При цьому вважається, що поле розсіяного випромінювання є результатом інтерференції полів від різних ділянок частинки.

Формули Мі [5, 32] справедливі в широкому діапазоні відношень a/λ . Однак вони досить громіздкі і ми їх наведемо повністю у розділі 4, оскільки там вони використовуються при описі розсіювання когерентного випромінювання порошками, а також полікристалічними структурами в процесі формування.

Характеристики розсіюючого середовища в цілому можуть бути виражені через усереднені за розмірами характеристики окремих розсіювачів, такі як перерізи розсіювання, поглинання та екстинції.

Розсіювання ансамблем частинок залежить від їх концентрації. Коли відстань між частинками велика порівняно з їх розміром, в цьому випадку говорять про однократне розсіювання випромінювання. Якщо ж відстань між розсіювачами мала, то інтенсивність випромінювання істотно затухає при проходженні шару розсіювачів.

В рамках переважаючої більшості існуючих теоретичних підходів до опису розсіювання світла дисперсне середовище

розглядається як сукупність випадково розташованих розсіювачів, рухомих або нерухомих. В різних наближеннях отримано формули для коефіцієнта відбивання світла такими середовищами у випадку скінченої товщини d_0 шару розсіювачів [32]. Ці формули допускають формальний перехід до випадку $d_0 \rightarrow \infty$, що дозволяє отримати відповідні формули для коефіцієнта відбивання світла напівобмеженим шаром розсіювачів, тобто таким, для якого виконується співвідношення $d_0 \sigma_a c_s \gg 1$. Слід зазначити, що якщо не враховувати інтерференційних ефектів, то при всіх підходах коефіцієнт відбивання світла напівобмеженим середовищем залежить від концентрації розсіювачів не прямо, а лише опосередковано.

Зокрема, при врахуванні лише однократних процесів розсіювання отримується така формула для коефіцієнта відбивання:

$$R = \sigma_s / \sigma_t, \quad (1.44)$$

де σ_s та σ_t – відповідно перерізи розсіювання та екстинції для одиночного розсіювача з врахуванням усереднення по розмірах частинок. Фізично некоректного результату тут не одержується, оскільки завжди $\sigma_t \geq \sigma_s$. Більше того, якщо розсіювачі не поглинають, то маємо $R=1$, що цілком зрозуміло.

При врахуванні багатократних процесів, які згідно [37], навіть у випадку розріджених середовищ, слід враховувати, якщо $d\sigma_a c_0 \gg 1$, результат залежить від того, яка область кутів розглядається. Так, при великих кутах розсіювання θ , при $\theta > 2\pi D/\lambda$, де D – середній діаметр частинки, отримуємо таку формулу для коефіцієнта відбивання:

$$R = \frac{\sigma_b}{4\sigma_a}. \quad (1.45)$$

де σ_b та σ_a – відповідно перерізи розсіювання і поглинання для одиночного розсіювача з врахуванням усереднення по розмірах частинок. Ця формула має фізичний зміст лише при $\sigma_b \leq 4\sigma_a$.

При малих кутах розсіювання $\theta < 2\pi D/\lambda$ отримується така формула для коефіцієнта відбивання:

$$R = \frac{\sigma_b(2\sigma_t - \sigma_a)}{4\sigma_t\sigma_a}. \quad (1.46)$$

Ця формула також стає некоректною при слабкому поглинанні.

При високих концентраціях розсіювачів, коли відношення об'єму розсіювачів до загального об'єму середовища дорівнює 10% або більше, більш коректним є дифузійне наближення, при якому процес багатократного розсіювання розглядається як своєрідна дифузія випромінювання в середовище і назад (за рахунок перевідбивання). В [39] у дифузійному наближенні для випадку малих кутів розсіювання отримано такий вираз для коефіцієнту відбивання світла напівобмеженою системою випадково розташованих розсіювачів з врахуванням інтерференційних ефектів:

$$R = \frac{5}{4\pi(1 - \beta_{ef}) \left(\frac{2}{3} l_f^* k_{\perp} + 1 \right)} \left(\frac{1}{1 + l_f^* k_{\perp}} - \beta_{ef} \right), \quad (1.47)$$

де l_e – довжина екстинції для системи розсіювачів; l_f^* – довжина вільного пробігу променя, розрахована за транспортним перерізом; $\beta = l_e/l_f^*$, причому, оскільки розсіювання відбувається в

основному вперед, то $\beta < 1$; $k_{\perp} = \frac{4\pi}{\lambda} \sin \frac{\theta}{2}$. Неврахуванню

інтерференційних ефектів відповідає випадок $\theta = 0$, коли $R = 5/4\pi$, тобто взагалі не залежить від властивостей системи розсіювачів. Цей парадоксальний результат зумовлений специфічними граничними умовами для дифузійного наближення, застосованими у [39]. Для полікристалічних структур в процесі формування більш адекватним є інший підхід, який також ґрунтується на дифузійному наближенні, але використовує інші граничні умови, ніж використані у [39]. Розглянемо рівняння переносу інтенсивності світла в дифузійному наближенні.

1.4.3. Рівняння переносу в дифузійному наближенні

Наближення однократного розсіювання, перше наближення теорії багатократного розсіювання або наближення Ритова [37] застосовуються при малій концентрації розсіювачів. При великій концентрації розсіювачів необхідно враховувати процеси багатократного розсіювання. В аналітичній теорії використовують рівняння Максвелла або хвильове рівняння і, виходячи з характеристик розсіювання і поглинання окремих частинок, отримують рівняння для дисперсій та кореляційних функцій [32]. Ця теорія враховує як ефекти багатократного розсіювання, так і ефекти дифракції та інтерференції. Існують аналітичні теорії, які ґрунтуються на застосуванні діаграмної техніки, рівнянні Дайсона і рівнянні Бете-Солпітера [37, 39]. Але побудувати аналітичну теорію, яка б враховувала всі перелічені ефекти, практично неможливо. Всі розв'язки, прийнятні з точки зору застосування для обробки експериментальних даних, є наближеними і справедливі лише в певній області значень параметрів.

З іншого боку, метод дифузійного наближення не ґрунтується на хвильовому рівнянні. Він базується на рівнянні балансу енергії при проходженні випромінювання через розсіююче середовище. Однак, наприклад, у [32] зазначено, що в багатьох випадках метод дифузійного наближення дає майже ті самі результати, що і аналітична теорія. Цей метод не враховує ефектів інтерференції та дифракції, однак, коли розсіююче середовище являє собою невпорядковану систему, вони і не дають істотного вкладу. Більше того, оскільки для невпорядкованої системи умови інтерференційного посилення або послаблення виконуються лише при деяких кутах розсіювання, при аналізі фотометричних характеристик випадково розсіюючих об'єктів і середовищ, зокрема інтегрального коефіцієнту відбивання, їх можна не враховувати.

Основне диференціальне рівняння методу дифузійного наближення еквівалентне кінетичному рівнянню Больцмана. Підхід, який ґрунтується на кінетичному рівнянні, дозволяє з прийнятною точністю описувати багато фізичних явищ. Він застосовувався в задачах видимості надводних і підводних об'єктів, морської біології, оптики паперу та фотоемulsій, а також при

вивченні розповсюдження випромінювання в атмосферах зірок, галактик і планет.

Хоча вихідні положення теорії переносу і аналітичної теорії відрізняються, вони мають справу з одними і тими самими явищами, тому між ними існує фундаментальний зв'язок. Він полягає в тому, що променева інтенсивність, якою оперує теорія переносу, і функція взаємної когерентності, якою оперує аналітична теорія, пов'язані перетворенням Фур'є. Таким чином, хоча теорія переносу базується на рівнянні балансу енергії, вона містить інформацію про кореляцію полів.

В теорії переносу можна врахувати і поляризаційні ефекти, ввівши матрицю Стокса. Однак внаслідок складності математичного апарату ці ефекти нами не розглядаються.

Для виведення рівняння переносу з умови балансу енергії при проходженні випромінювання через випадково розсіююче середовище розглянемо променеву інтенсивність $I(\vec{r}, \vec{s})$, яка падає в напрямку \vec{s} на циліндричний елементарний об'єм з одиничним поперечним перерізом і довжиною ds . Об'єм ds містить $c_s ds$ частинок. Кожна частинка поглинає потужність $\sigma_a I(\vec{r}, \vec{s})$ і розсіює потужність $\sigma_s I(\vec{r}, \vec{s})$. Отже, враховуючи, що $\sigma_t = \sigma_s + \sigma_a$, зменшення променевої інтенсивності після проходження віддалі ds дорівнює $-I(\vec{r}, \vec{s})c_s \sigma_t ds$. З іншого боку, ця інтенсивність повинна зростати за рахунок розсіювання в напрямку \vec{s} частини променевої інтенсивності, яка падає на даний об'єм з інших напрямків \vec{s}' . Використовуючи фазову функцію або ж індикатрису розсіювання $\rho_f(\vec{s}, \vec{s}')$, це зростання можна

записати як $c_s ds \frac{\sigma_t}{4\pi} \int_{4\pi} \rho_f(\vec{s}, \vec{s}') I(r, \vec{s}') d\omega'$. Окрім того,

інтенсивність може зростати за рахунок випромінювання з об'єму ds . Якщо $\mathcal{E}_{rad}(\vec{r}, \vec{s})$ – потужність випромінювання одиниці об'єму в одиничний тілесний кут в напрямку \vec{s} , то після об'єднання всіх перелічених внесків у зміну інтенсивності, при

проходженні шару розсіювачів рівняння переносу набуде вигляду [32]:

$$\frac{dI(\vec{r}, \vec{s})}{ds} = -c_s \sigma_t I(\vec{r}, \vec{s}) + \frac{c_s \sigma_t}{4\pi} \int_{4\pi} \rho_f(\vec{s}, \vec{s}') I(\vec{r}, \vec{s}') d\omega' + \varepsilon_{rad}(\vec{r}, \vec{s}). \quad (1.48)$$

В розділі 4 на основі даного рівняння одержується загальна формула для інтегрального коефіцієнта відбивання когерентного випромінювання цементним порошком та цементним тістом в процесі гідратації і тверднення, оскільки воно досить ефективне для полікристалічних систем.

З поміж інших оптичних методів для полікристалічних систем досить ефективним є фотоакустичний метод дослідження.

1.5. Фотоакустичний метод дослідження газів та конденсованих середовищ

Фотоакустичний ефект – явище, виявлене О. Белом [42] у 1880 р. Він показав, що в газі, розміщеному у герметичній посудині і опромінюваному періодично модульованим сонячним світлом, генеруються звукові хвилі. З 1939 р. цей ефект використовується для дослідження газів. Окрім того, він використовується для дослідження процесів поширення звукових хвиль в різних середовищах [43]. Після того, як Розенцвайг [44] показав ефективність даного методу для аналізу температуропровідності твердотільних зразків, виникла і розвинулась фотоакустична спектроскопія (ФАС). Сьогодні фотоакустичний метод використовується для вимірювання швидкості звуку в твердих тілах [45], їх теплофізичних та пружних характеристик [46, 47], при визначенні зонного спектру напівпровідникових гетероструктур [48], хімічного складу різноманітних речовин, зокрема цементу та гідратів цементних мінералів [14].

Важливу роль у ФАС відіграє залежність коефіцієнту поглинання світла від його частоти. За рахунок цього, спектр поглинання світла твердим тілом може бути отриманий із залежності між амплітудою звукової хвилі і довжиною хвилі опромінюючого світла. Детектування звукових коливань

здійснюється за допомогою мікрофона високої чутливості або п'єзоелектричного датчика [14, 44, 48].

Коефіцієнт температуропровідності зразка α_T виражається через його теплопровідність K_T , густину ρ_s і питому теплоємність C_p так:

$$\alpha_T = K_T / \rho_s c_p . \quad (1.49)$$

Тоді характерна довжина термодифузії у зразку дорівнює:

$$\mu_s = \sqrt{\alpha_T / \pi f} . \quad (1.50)$$

Величина звукового тиску, який детектується мікрофоном або п'єзоелектричним датчиком, залежить від μ_s . Коли глибина проникнення світла $\mu_\beta = \beta^{-1}$, де β – лінійний коефіцієнт поглинання світла зразком, менша за товщину термічно активного шару зразка $\mu_s > \mu_\beta$, як показано на рис. 1.2, фотоакустичний сигнал непропорційний β , що призводить до його спотворення.

Фотоакустичний сигнал пропорційний β у двох випадках: при $\beta l \ll 1$ і при $\mu_s < \mu_\beta$. Теоретично доведено [14], що фотоакустичний сигнал є пропорційним $f^{-3/2}$ у зразку з $\mu_s < \mu_\beta$, та f^{-1} у зразку з $\mu_s > \mu_\beta$. В першому випадку зразок називається фотоакустично прозорим, у другому – фотоакустично непрозорим. Збільшуючи частоту модуляції можна досягти фотоакустичної прозорості зразка. Ця операція називається фотоакустичним просвітленням. Таким чином, можна добитися прямої пропорційності між фотоакустичним відгуком і лінійним коефіцієнтом поглинання світла зразком, що істотно підвищує точність вимірювань в процесі ФАС, а значить і достовірність ідентифікації складових досліджуваної речовини.

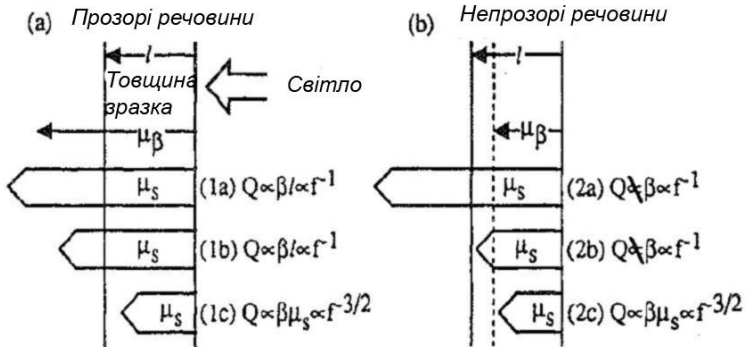


Рис. 1.2. Різні типи залежностей фотоакустичного відгуку Q від товщини зразка l , лінійного коефіцієнта поглинання β і довжини термодифузії μ_s [14].

На фотоакустичний відгук системи «цемент-вода» впливає як зміна її оптичних, теплофізичних та пружних характеристик в процесі гідратації і тверднення, так і ендотермічні та екзотермічні реакції, якими супроводжується даний процес.

На сьогодні, при дослідженнях цементу фотоакустичний ефект використовується лише для ідентифікації цементних мінералів та їх гідратів в процесі ФАС [14]. З цією метою спеціально синтезуються порошкоподібні «еталонні» зразки кристалів цементних мінералів та їх гідратів. Порівнюючи ФАС цих зразків з ФАС цементів у сухому або гідратованому стані, судять про хімічний склад останніх.

Приклади спектрограм деяких цементів та синтетичних цементних мінералів в ближній інфрачервоній області наведено на рис. 1.3 - 1.5.



Рис. 1.3. Фотоакустичні спектри звичайного (NPC) та білого (WPC) портландцементів [14]

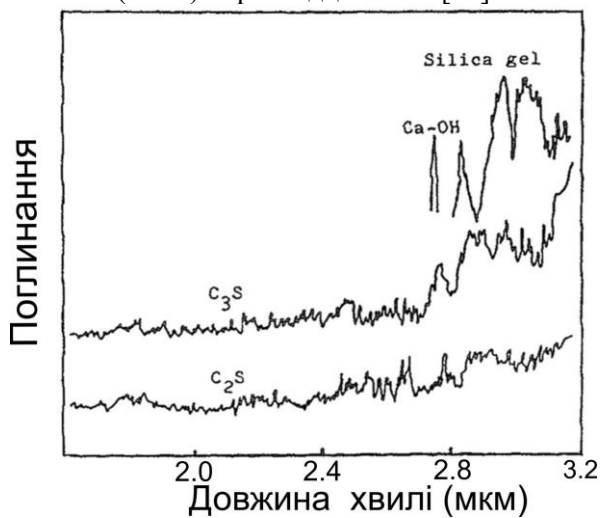


Рис. 1.4. Фотоакустичні спектри синтетичних цементних мінералів: трикальцієвого силікату C_3S та двокальцієвого силікату C_2S [14]

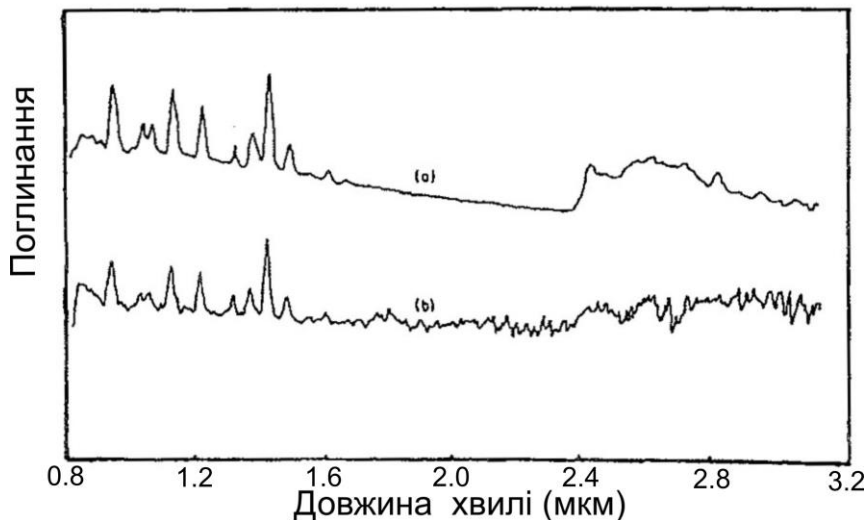


Рис. 1.5. Фотоакустичні спектри синтетичних цементних мінералів: трикальцієвого алюмінату C_3A (крива а) та чотирикальцієвого алюмофериту C_4AF (крива б) [14]

Інші методи з використанням оптичного випромінювання, як вже згадувалось у вступі, використовуються головним чином для визначення хімічного складу цементних мінералів і їх гідратів.

Мікроскопічний метод не може забезпечити достатньої інформативності при вивченні динаміки процесів гідратації цементних мінералів, тужавіння і тверднення цементного тіста (розчину) і утворення цементного каменю.

З усього вищевикладеного видно, що на сьогодні можливості оптичних методів досліджень, зокрема методів когерентної оптики, при вивченні процесів гідратації, тужавіння і тверднення мінеральних в'язучих використовуються недостатньо.

Дамо тепер загальне поняття про цементи та стандартизовані і спеціальні методи досліджень їх характеристик.

1.6. Загальне поняття про цементи, їх хімічний та мінералогічний склад. Стандартизовані методи визначення основних характеристик цементів

Під цементами прийнято розуміти мінеральні в'язучі речовини, які складаються з клінкеру, гіпсу і добавок, спільно розмелених до певної питомої поверхні [6, 9 - 11], як правило 250 - 300 м²/кг, що при густині цементу 3120 кг/м³ згідно (1.7) відповідає найбільш ймовірному діаметру частинки, рівному $4.8 \div 5.7$ мкм. Ми будемо замість терміну «цемент» в розділах 3 і 4 використовувати термін «цементний порошок». З метою практичного застосування цементу зачинають водою або, в ряді випадків, іншими розчинниками до певної густоти, яка диктується конкретними умовами застосування. Утворену суспензію називають цементним тістом, а в нафтогазовій індустрії – тампонажним розчином. Після тужавіння і тверднення такого тіста утворюється суцільне (точніше пористе) тверде тіло, яке називається цементним каменем [6, 9 - 11].

До головних мінералів портландцементного клінкеру належать двокальцієвий силікат беліт $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (умовно позначається C_2S), трикальцієвий силікат аліт $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (C_3S), трикальцієвий алюмінат $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A) та чотирікальцієвий алюмоферит $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF) [49].

Розрахунковий мінералогічний склад портландцементу, який визначається за хімічним складом на основі формул, наведених у [6, 9 - 11, 50, 51], є зручною і досить показовою його характеристикою. Однак ця характеристика є умовною і до певної міри обмеженою, оскільки процес отримання клінкеру проходить в стані, далекому від термодинамічної рівноваги [6, 9 - 11]. Та попри ряд недоліків, використання розрахункового мінералогічного складу портландцементу виправдало себе на практиці [52, 53].

Основними характеристиками цементів, що регламентуються стандартами, діючими в будівельній індустрії, є розподіл частинок цементного порошку за розмірами, нормальна густина цементного тіста, терміни тужавіння цементного тіста та міцність цементного каменю при стисканні [6, 54 - 56]. Для тампонажних розчинів, які застосовуються в нафтогазовій індустрії, густина цементного тіста (розчину) визначається його густиною та типом цементу, які залежать від умов застосування. Також нормуються водовідділення та розтічність цементного тіста, поряд із міцністю цементного каменю при вигині [50].

Діючим Державним стандартом України [54] розподіл частинок цементу за розмірами не регламентується, а лише вимагається, щоб після просіву проби масою 50 ± 2 г, масовий залишок цементного порошку на ситі № 008 з розміром комірок 80 мкм складав не більше 15 %. Перед випробуванням цемент просіюється через сито з отворами діаметром 5 мм з метою видалення сторонніх крупних домішок. Далі відбирається проба і просіювання виконується через сито № 008 з денцем протягом 4-7 хв. Після цього денце знімається, сито прочищається пензликом зі зворотного боку і просіювання продовжується на чистий, попередньо зважений листок паперу. Просіювання вважається закінченим, якщо протягом 1 хв через сито проходить не більше 0.05 г цементу. Більш детальна крива просіву будується факультативно шляхом послідовного просіву від великого розміру комірки сита до малого. Вона характеризує відносний об'ємний (масовий) вміст частинок $N_m(d)$ з діаметром не більшим за даний. Наприклад, якщо густина розподілу частинок цементу за розмірами – це функція Релея (1.35), то:

$$N_m(d) = 1 - \left(1 + \frac{d^2}{2\sigma^2} \right) \exp\left(-\frac{d^2}{2\sigma^2} \right). \quad (1.51)$$

Нормальна густина цементного тіста визначається за допомогою приладу Віка (рис. 1.7), в якому в якості робочого органу використовується пестик. Визначення нормальної густоти проводиться так. Спочатку, закріпивши на штоку пестик, регулюють прилад так, щоб при дотиканні пестика до дна форми візир співпав з нулем шкали. Далі пестик піднімають. Форму і дно змащують машинним маслом і заповнюють її попередньо приготованим цементним тістом до верху. Для приготування тіста 400 г просіяного цементу на протязі 5 хв ретельно змішують зі 100 мл води. Поставивши заповнену форму на підставку, приводять пестик у дотик з поверхнею тіста в центрі кільця і на протязі 30 с дають пестику вільно занурюватись у тісто. Якщо відхилення візира від нульової поділки шкали складе 5-7 мм, то густина тіста вважається нормальною. Якщо ж відхилення менше 5 або більше 7 мм, то кількість води відповідно зменшують або збільшують.

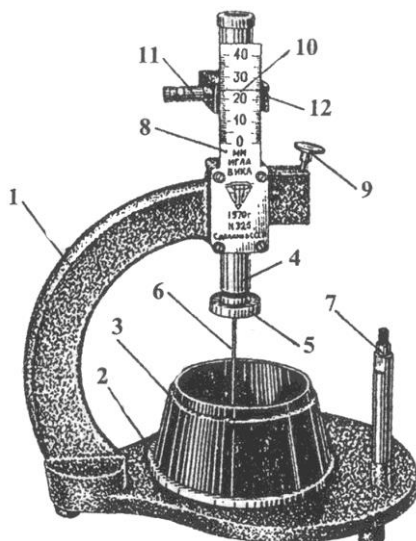


Рис. 1.7. Прилад Віка [19]: 1 - корпус, 2 - дно, 3 - конічне кільце, 4 - шток, 5 - оправка голки, 6 - голка, 7 - пестик, 8 - шкала, 9 - кнопка стопорного пристрою, 10 - візир, 11 - гвинт, 12 - обмежувач руху штока

Нормальна густина, згідно [54-56], характеризується водоцементним відношенням w_f , обчисленим з точністю до 0.01. У нафтогазовій індустрії поняття нормальної густини цементного тіста (тампонажного розчину) не існує, а необхідне водоцементне відношення визначається з вимог відповідності розчину умовам застосування за густиною з формули [6]:

$$w_f = \frac{\rho_f (\rho_c - \rho_{sol})}{\rho_c (\rho_{sol} - \rho_f)}, \quad (1.52)$$

де через ρ_{sol} , ρ_c та ρ_f відповідно позначені необхідна густина тіста (розчину), густина цементу і густина води або іншого розчинника. Вважається, що $\rho_f \leq \rho_{sol} \leq \rho_c$. Натомість у нафтогазовій індустрії існує поняття нормальної густини тампонажного розчину. Розчинами нормальної густини вважаються

такі, густина яких лежить в діапазоні від 1.64 до 1.96 г/см³ [6]. Якщо вважати, що густина цементу $\rho_c = 3.12$ г/см³ і розчинником є вода ($\rho_f = 1$ г/см³), то цим розчинам згідно (1.50) відповідає $w_f = 0.387 \div 0.741$.

Визначення термінів тужавіння цементного тіста проводиться аналогічно до визначення нормальної густини з тією відмінністю, що замість пестика використовують голку. Кожні 10 хв голку приводять у дотик з поверхнею тіста і дають їй можливість вільно занурюватись у тісто. При цьому форму пересувають, щоб голка не потрапляла в одне і те ж місце. Терміном початку тужавіння вважається час від початку зачинення до моменту, коли голка не доходить на 2-4 мм до дна форми. Терміном кінця тужавіння вважається час від початку гідратації до моменту, коли голка занурюється в тісто на 1-2 мм. У відповідності з [54], початок тужавіння для цементного тіста з цементу марки М500, який є об'єктом дослідження, повинен наставати не раніше 1 год від початку зачинення, а кінець – не пізніше 10 год з початку процесу гідратації.

Поряд зі стандартизованими методами для дослідження мінеральних в'язучих, процесів їх гідратації і тверднення використовується ряд спеціальних методів, зокрема мікроаналіз, рентгеноструктурний аналіз, диференційний термічний аналіз [6]. Окрім того, існує ряд спеціальних методів для вимірювання в'язкості та статичної напруги зсуву цементних і глинистих розчинів [57], а також поверхневих і об'ємних сил в системі «мінеральне в'язуче – розчинник» [58 - 65].

Що ж стосується застосування акустичних, зокрема ультразвукових методів досліджень, то вони, внаслідок неоднозначності інтерпретації результатів, не знайшли широкого застосування, хоча робились спроби пов'язати міцність зразків цементного каменю зі швидкістю розповсюдження звукових хвиль в ньому [6]. Також проводились дослідження впливу ультразвукових хвиль на процеси гідратації і тверднення мінеральних в'язучих з метою поліпшення характеристик цементного тіста (розчину), каменю і бетонів [6, 66], однак вони не

знайшли широкого практичного застосування внаслідок складності і ненадійності устаткування та низької ефективності.

1.7. Поняття про основні процеси гідратації і тверднення портландцементу

У відповідності з сучасними уявленнями [67 - 69], процес утворення цементного каменю з цементного тіста (розчину) тієї чи іншої густоти можна розбити на такі етапи: гідратація цементних мінералів; розчинення утворених кристалогідратів і утворення пересичених розчинів; коагуляція; колоїдація; утворення нових зародків твердої фази з радіусом, більшим за критичний; зрощування зародків і утворення більш крупних кристалів; зрощування кристалів і утворення суцільного (пористого) твердого тіла. На сучасному етапі вважається, що при цьому істотну роль відіграють електронні явища, а також процеси самоорганізації в нерівноважній системі, які вперше описав І.Л. Пригожин [70-72].

Гідратація портландцементних мінералів протікає одночасно по всій поверхні контакту клінкерного зерна з водою, однак спочатку кожен мінерал гідратується зі своєю швидкістю.

Глибина гідратації синтетичних клінкерних мінералів за результатами досліджень С.Д. Огорокова та Ю.М. Бутта [10] навіть після 180 діб не перевищує 15 мкм.

За швидкістю гідратації клінкерні мінерали можна розташувати в такому порядку: трикальцієвий алюмінат, трикальцієвий силікат, чотирикальцієвий алюмоферит і двокальцієвий силікат. Швидкість гідратації клінкерних мінералів залежить від їх кристалохімічної структури і наявності дефектів в ній. Вона визначається не лише швидкістю власне хімічної реакції між мінералом і водою, а й ступенем дисперсності гідратних новоутворень і наявністю точкових (вакансій) і лінійних (дислокацій) дефектів структури [33, 36], по яких вода дифундує вглиб цементного зерна. Ці дефекти захоплюють надлишкові носії заряду при дисоціативній адсорбції води, тобто її розпаді на протони H^+ і активні гідроксильні групи OH^- , завдяки якій і можлива гідратація цементу як така [73].

Враховуючи, що реальний розмір цементних зерен сягає 50-80 мкм і більше, за період досягнення цементом і бетоном марочної

міцності (28 діб) вони гідратуються далеко не повністю, за винятком особливо дрібних фракцій розміром до 15 мкм. Таким чином, цементне зерно являє собою непрогідратовану частину, оточену гідратною оболонкою, яка і відіграє основну роль в процесах тверднення. В.Н. Юнг, ґрунтуючись на вищесказаному, запропонував називати цементний камінь “мікробетоном” [74], в якому в’яжучим виступають закристалізовані розчини гідратних новоутворень, а наповнювачем – непрогідратована частина цементних зерен.

Складність багатокomпонентної системи тверднучого цементу зумовлена також тим, що процеси гідратації викликають підвищення температури, яке призводить до зміни концентрації вапна в розчині, підвищення розчинності лугів цементу, до зміни складу гідросилікатів кальцію і прискорення перекристалізації метастабільних гексагональних гідроалюмінатів кальцію. Поряд з цим, продовжується гідратація цементних мінералів і хімічне зв’язування води, зменшується кількість вільної води, знижується пластичність цементного тіста і починається його загустіння, тужавіння і тверднення, після чого цементний камінь починає набирати міцність.

Бетони відрізняються від цементних розчинів і каменю тим, що містять не лише в’яжуче (наприклад, портландцемент) і розчинник (наприклад, воду), а ще й наповнювач, яким може бути гравій, щебінь, шлак, пемза, тощо. Залізобетони додатково містять ще й армуючі конструкції з попередньо напружених сталевих стержнів. Однак в зарубіжній літературі доволі часто «бетоном» називають просто цементний камінь без наповнювачів. Тому слід підкреслити, що в даній монографії в якості досліджуваних полікристалічних систем виступають лише цементний порошок, цементне тісто (розчин) різної, в тому числі нормальної, густоти і отриманий з нього цементний камінь.

Для розуміння процесів гідратації і тверднення мінеральних в’яжучих поряд з експериментальними дослідженнями необхідне математичне моделювання. Дамо його короткий огляд.

1.8. Моделювання процесів гідратації і тверднення портландцементу

Найпростіша модель гідратації цементу описується лінійним диференціальним рівнянням першого порядку [6]:

$$\frac{da_h(t)}{dt} = \frac{\delta}{\tau_h} \left(\frac{t}{\tau_h} \right)^{\delta-1} \frac{a_{h\infty} - a_h(t)}{\tau_h}, \quad (1.53)$$

де $a_h(t)$ – ступінь гідратації цементу через час t після початку гідратації; $a_{h\infty}$ – граничний ступінь гідратації; τ_h – стала часу процесу гідратації; δ – параметр форми логістичної функції. Ступінь гідратації цементу можна охарактеризувати, наприклад, відносною часткою прогідратованого цементу. Розв'язок цього рівняння при початковій умові $a(0) = 0$ має вигляд:

$$a_h(t) = a_{h\infty} \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta \right]. \quad (1.54)$$

Така модель враховує утворення на поверхні цементних зерен гідратних оболонок, які сповільнюють процес гідратації, а також те, що по мірі зростання концентрації розчинів гідратних новоутворень, коагуляції і кристалізації твердої фази, проникність гідратних оболонок спадає. Швидкість гідратації у відповідності з (1.72) досягає максимуму через час $t_0 = \tau_h [(\delta - 1)/\delta]^{1/\delta}$, якщо $\delta > 1$, і є максимальною на початку гідратації при $\delta \leq 1$. Час t_0 можна трактувати як індукційний період процесу гідратації.

Рівняння (1.72) можна застосувати не лише для опису часової залежності ступеня гідратації цементу, а й для опису часових залежностей будь-яких інших властивостей цементів і бетонів. Тоді під $a_{h\infty}$ слід розуміти найбільше значення числової характеристики відповідної властивості.

Якщо ж значення числової характеристики властивості на початку процесу дорівнює a_{h0} , то (1.72) слід записувати у вигляді:

$$a_h(t) = a_{h0} \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\delta\right] + a_{h\infty} \left\{1 - \exp\left[-\left(\frac{t}{\tau}\right)^\delta\right]\right\}. \quad (1.55)$$

Як альтернативу цій моделі можна розглянути модель Кнудсена [75], яка застосовується для опису часової еволюції їх властивостей. В цій моделі рівняння типу (1.72) набуває такого вигляду:

$$a_h(t) = a_{h\infty} \frac{\sqrt{k(t-t_0)}}{1 + \sqrt{k(t-t_0)}}, \quad (1.56)$$

а аналогічне рівняння типу (1.73) – такого:

$$a_h(t) = \frac{a_{h0}}{1 + \sqrt{k(t-t_0)}} + a_{h\infty} \frac{\sqrt{k(t-t_0)}}{1 + \sqrt{k(t-t_0)}}. \quad (1.57)$$

У формулах (1.74) і (1.75) t_0 – тривалість індукційного періоду, k – коефіцієнт швидкості процесу. В рамках цієї моделі вважається, що швидкість процесу дорівнює нулю в часовому інтервалі $0 \leq t < t_0$, є безмежно великою при $t = t_0$ і поступово спадає до нуля в інтервалі $t_0 < t < \infty$. Вже з цього зрозуміло, що рівняння (1.73) є більш адекватним для опису часової еволюції системи «мінеральне в'язуче - вода», ніж рівняння (1.75), тому що швидкість реальних процесів, як правило, скінчена. Аби уникнути неоднозначностей в трактовці індукційного періоду, зазначимо, що у фізиці та фізичній хімії в'язучих матеріалів час всіх процесів відраховується з моменту зачинення тіста.

В подальшому ми будемо вважати, що часова еволюція властивостей системи «цемент-вода» описується рівняннями (1.72)-(1.73).

Міцність цементного каменю, як зазначено у [76], пов'язана зі ступенем гідратації за степеневим законом. Тому, враховуючи (1.72), її часову залежність можна подати у вигляді:

$$R(t) = R_\infty \left[1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right]^{n_r}. \quad (1.58)$$

Окрім моделі (1.76) існує більш складна модель залежності міцності від ступеня гідратації, запропонована Пауерсом та Брауньярдом [77]. Вона має вигляд:

$$R(a_h) = R_{g_\infty} \left(\frac{N_g a_h \rho_f}{a_h \rho_f + w_f \rho_c} \right)^{n_r}, \quad (1.59)$$

де R_{g_∞} – максимальна міцність системи переплетених волокнистих кристалів (цементного гелю), $N_g < 1$ – незалежне від часу «потенційне» відношення об'єму гелевої складової до об'єму вихідного цементу, w_f – водоцементний фактор. N_g є функцією w_f . У відповідності з сучасними уявленнями [76], гелева складова є «каркасом» структури тверднучої системи «цемент-вода», який в основному і визначає міцність цементного каменю. Функцією часу в рівнянні (1.77) є лише a_h .

Кристалізація гідратних новоутворень і зростання міцності каменю починається тоді, коли радіус зародків твердої фази, що утворюються на стадіях утворення та коагуляції колоїдних частинок гідратів цементних мінералів, досягає критичного значення, яке дорівнює [78]:

$$a_c = \frac{2\alpha_0 v}{k_B T_{sol} \ln(1 + \kappa_{sol})}, \quad (1.60)$$

де α_0 – коефіцієнт поверхневого натягу на межі рідина - тверда фаза; v – об'єм, що припадає на одну молекулу розчиненої речовини; k_B – стала Больцмана; T_{sol} – абсолютна температура розчину; κ_{sol} – відносне пересичення розчину. Зародки з радіусом $a > a_c$ ростуть, а з радіусом $a < a_c$ – розчиняються.

Комп'ютерне моделювання мікроструктури цементу і бетону базується на використанні даних СЕМ [79-87]. При цьому в основному використовується модель цементного тіста як квазінеперервного середовища, [79] котре складається з сукупності сферичних частинок трикальцієвого силікату C_3S , оточених

гідратними оболонками гелю гідрату силікату кальцію (C-S-H), товщина яких збільшується з часом. Окрім того, припускається, що кристали гідроксиду кальцію (CH) можуть рости у поровому просторі (сукупному об'ємі всіх пор) із зародків з розмірами, більшими за критичний. В цій моделі кожна частинка може бути описана розміщенням її центру мас і сукупністю мінімальних відстаней від нього до границь негідратованої області твердої фази та границь однієї чи декількох гідратних оболонок, утворених, наприклад, C-S-H.

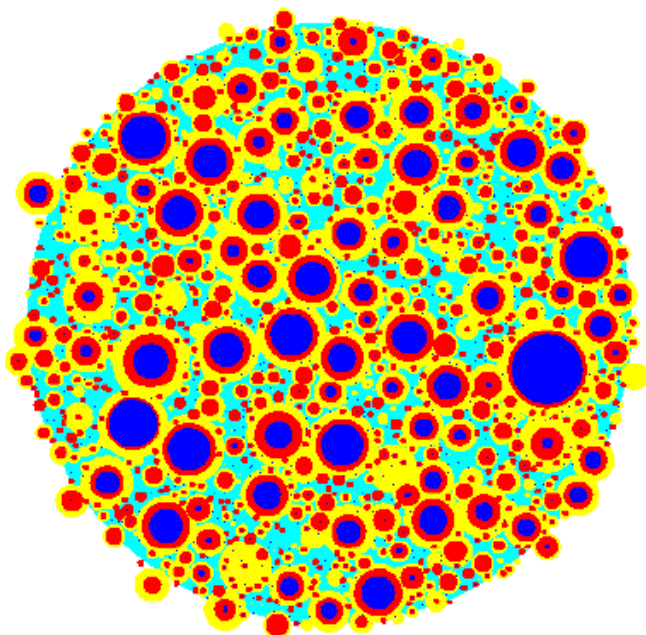


Рис. 1.9. Кінцеве зображення фазової структури прогідратованого цементу в моделі Ван-Брейгеля [83]. Синім кольором позначені негідратовані зерна C_3S , червоним – внутрішні гідратні оболонки C-S-H, жовтим – зовнішні гідратні оболонки C-S-H, світло-голубим – простір заповнений водою.

В рамках цього підходу Ван Брейгель [84] зімітував фазову структуру прогідратованого цементу, строго враховуючи розподіл частинок цементу за розмірами, його хімічний склад,

водоцементний фактор та температуру (рис. 1.9). Така модель цілком узгоджується з концепцією «мікробетону» В.Н. Юнга [74].

Інший тип моделі квазінеперервного середовища, яка використовується для створення цементних мікроструктур, базується на мозаїчному методі. [85]. В рамках цього підходу просторова структура системи «цемент-вода» представляється у вигляді сукупності багатокутників на площині або багатогранників у просторі.

Існують також моделі, які описують цемент, цементне тісто і цементний камінь на рівні субчастинок з використанням у комп'ютерному моделюванні «правил клітинних автоматів» [86, 87]. У відповідності з цими правилами, площина (простір), в якій моделюється структура досліджуваної системи, розбивається на клітинки (кубики), заповнення кожної (кожного) з яких певним чином динамічно залежить від заповнення найближчих сусідніх клітинок (кубиків). Задавши початковий стан такого «автомата», можна змоделювати часову еволюцію просторової структури вихідних цементних зерен або системи «цемент-вода». Приклади комп'ютерного моделювання за цими методами наведено на рис. 1.10, 1.11.

Позначення «CCRL 115» означає номер партії дослідного цементу, виготовленого лабораторією дослідження цементів і бетонів Національного Бюро стандартів та технологій США. Зокрема на рис. 1.10 послідовно, з врахуванням форми і розмірів частинок, зображено змодельовану просторову структуру основних складових цементного клінкеру і гідратів цементних мінералів. З цієї моделі зокрема видно, що найменші кристали – це жорсткий тоберморитовий гель CSH, котрий в основному визначає міцність цементного каменю. Рис. 1.11 відображає змодельовану форму і просторовий розподіл частинок основних мінералів цементного клінкеру з врахуванням наявності порового простору.

Таке комп'ютерне моделювання дозволяє прогнозувати гідравлічну активність цементу, тобто швидкість його взаємодії з водою, терміни тужавіння цементного тіста і міцність цементного каменю. З іншого боку воно показує, що точне моделювання розсіювання світла цементним порошком і тістом ускладнене і виникає необхідність шукати наближені розв'язки задач розсіювання когерентного випромінювання цементним порошком

та динамічною полікристалічною системою «цемент-вода» в процесі гідратації цементних мінералів, тужавіння цементного тіста, формування цементного каменю та зростання його міцності.

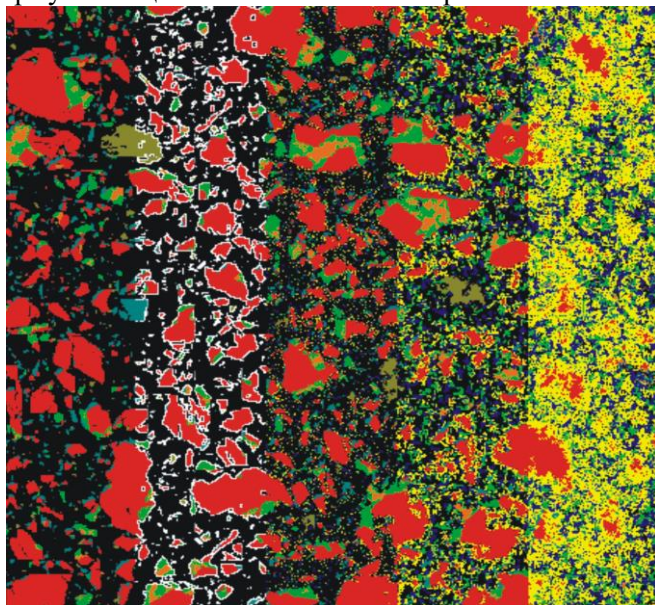


Рис. 1.10. Зображення різних кроків моделювання гідратації цементу мозаїчним методом [85] на основі цифрових зображень, зліва направо: вихідні частинки цементу у воді - чорний колір; всі поверхні частинок, які контактують з водою - білий; генерація однопіксельних дифундуючих складових клінкеру і їх гідратів при ступені гідратації ~ 32 % та 76 % відповідно (C_3S - червоний, C_2S - синій, C_3A - салатовий, C_4AF - оранжевий, гіпс – блідо-зелений, $C-S-H$ – жовтий, CH – темно-синій, продукти гідратації алюмінату (етрингіт, моносольфоалюмінат, C_3AH_6) – зелений)

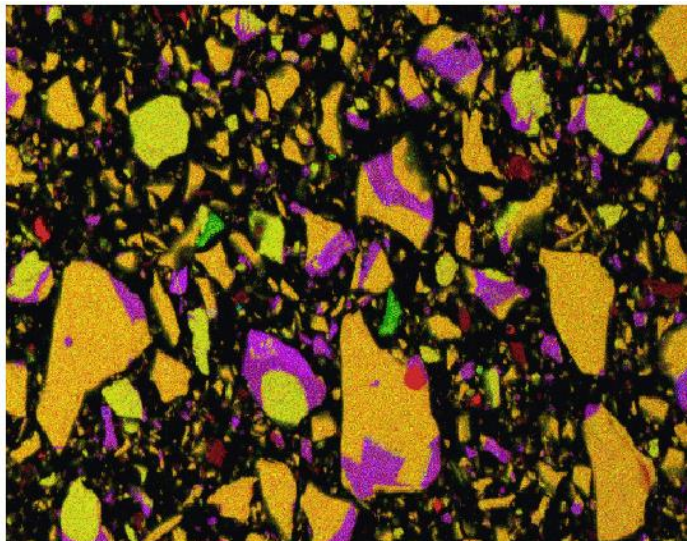


Рис. 1.11. Псевдо-кольорове двовимірне зображення цементних частинок для цементу CCRL 115 із позначенням зон найбільшої інтенсивності рентгенівських спектральних ліній: кальцію – червоний колір, кремнію – зелений, алюмінію – синій. Жовтий та оранжевий кольори показують присутність C_3S та C_2S , бузкові зони відповідають C_3A та C_4AF , чорний – поровий простір [86]

РОЗДІЛ 2

ДОСЛІДЖЕННЯ ДИНАМІКИ СПЕКЛ-ПОЛЯ КОГЕРЕНТНОГО ВИПРОМІНЮВАННЯ, РОЗСІЯНОГО В ПРОЦЕСІ ГІДРАТАЦІЇ ЦЕМЕНТУ

Процес гідратації цементного тіста, згідно існуючих моделей, можна представити як укрупнення частинок цементу з їх подальшим зрощуванням. Даний процес відбувається під час хімічних реакцій гідратації, які супроводжуються зв'язуванням вільної води, утворенням насиченого розчину кристалогідратів та їх подальшою кристалізацією. Цементне тісто являє собою сукупність великої кількості частинок довільної форми та розмірів, які розташовані випадковим чином. Під час розсіювання когерентного випромінювання на такій випадковій структурі утворюється спекл-поле. Зміна розмірів частинок, утворення нових кристалогідратів та зміна показника заломлення розчину змінює просторовий розподіл інтенсивності розсіяного випромінювання, а також впливає на різниці ходу розсіяних променів в кожній точці поля спостереження. Отже флуктуації інтенсивності спекл-поля, утвореного під час розсіювання когерентного випромінювання цементним тістом, пов'язані з процесами гідратації цементу, тужавіння і тверднення цементного тіста.

Зазначимо, що майже всі мінерали, що входять до складу цементу, є одновісними або двовісними оптичними кристалами, тобто прозорими в оптичному спектральному діапазоні. В той самий час, малий розмір частинок цементу та складових бетону призводить до значного світлорозсіювання. В процесі гідратації відбувається розчинення частини цементних зерен та утворення нових кристалів і аморфної фази. Освітлення такого об'єкту когерентним випромінюванням призводить до утворення складного поля з випадковими амплітудами, фазами та поляризаціями. Зміна оптичних властивостей цементного тіста в процесі гідратації та тверднення призводить до перерозподілу інтенсивності розсіяного поля. Отже, часова залежність інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання несе інформацію про процеси, що відбуваються в цементному розчині.

Запропонований нами метод дослідження флуктуацій інтенсивності спекл-поля, утвореного при розсіюванні

когерентного випромінювання на поверхні цементного тіста, ефективний на всіх стадіях процесу гідратації.

В даному розділі досліджуються флуктуації інтенсивності когерентного випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації, тужавіння і тверднення. В ньому спочатку описуються метод приготування зразків і результати визначення нормальної густини та термінів тужавіння цементного тіста стандартизованими методами. Далі викладено результати мікроскопічних досліджень поверхні цементного тіста і фотореєстрації спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації. Після цього описується схема експерименту по реєстрації флуктуації інтенсивності спекл-поля за допомогою фотоприймача. Обґрунтовуються параметри експериментальної установки, а також методи обробки результатів експерименту. При цьому, на основі результатів розрахунку автокореляційної функції інтенсивностей спеклів за їх фотографічними зображеннями, особливо обумовлюється розмір польової діафрагми перед фотоприймачем. Описуються і співставляються між собою результати аналізу часової залежності інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання методом чисельного диференціювання і методом дискретного перетворення Фур'є. На основі цього робляться висновки про основні стадії гідратації цементу, тужавіння і тверднення цементного тіста і формування полікристалічної структури цементного каменю.

Об'єктом досліджень, описаних в даному розділі, виступає спекл-поле, утворене при розсіюванні когерентного випромінювання цементним тістом (розчином) в процесі гідратації, тужавіння і тверднення нормально тужавіючого будівельного цементу марки М500, а предметом – динаміка і просторовий розподіл інтенсивності цього поля, зумовлені хімічними реакціями та структурними перетвореннями в системі «цемент-вода».

Зазначимо, що час початку і кінця тужавіння, визначені за методом Віка (див. параграф 2.1), виступають загальними характеристиками процесів гідратації і тверднення цементу і по них не можна судити про стадії і особливості протікання цих процесів. В той же час, чітке уявлення про ці стадії і особливості є важливим на етапі розробки складу цементів і освоєння їх виробництва, а також при виборі оптимальних режимів їх

застосування в конкретних умовах. В монографії аналізується можливість застосування з цією метою динамічних характеристик спекл-поля, розсіяного цементним розчином (тістом) в процесі гідратації і тверднення [88-92].

2.1. Експериментальні дослідження

В процесі досліджень проводилось: фотографування зразків цементного тіста, що гідратується, для різних термінів гідратації; фотореєстрація спекл-структур з наступним розрахунком нормованих просторових кореляційних функцій відповідних зображень при різному часі гідратації; дослідження флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації, тужавіння і тверднення з подальшою обробкою сигналів шляхом дискретного перетворення Фур'є і обчислення похідної від інтенсивності по часу та її квадрату. Це робилось з метою вибору такого комплексу методів отримання експериментальних результатів та їх обробки, який давав би максимально чітке уявлення про динаміку змін спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації і зв'язок цієї динаміки з основними стадіями процесу гідратації, тужавіння і тверднення цементу.

2.1.1. Виготовлення і попередні дослідження зразків за стандартизованою методикою

У відповідності з ГОСТ 310.1-76 [55], для досліджень готувалось три види зразків цементного тіста: з нормальною густиною, визначеною за ГОСТ 310.3-76 [56], з густиною, меншою за нормальну, і густиною, більшою за нормальну.

Приготування зразків здійснювалось так. На терезах відважувалось 400 г цементу марки М500 виробництва ВАТ «Подільський цемент». Мірним циліндром відмірялась необхідна, у відповідності із значенням водоцементного фактору, кількість води. Цемент висипався у металеву сферичну чашу конічною купкою, а в її вершині робилась заглибина, в яку виливалась вода. Після всмоктування води цемент протягом 5 хвилин енергійно перемішувався спеціальною лопаткою. Отримане цементне тісто використовувалось для визначення нормальної густоти, термінів початку і кінця тужавіння за приладом Віка та оптичних

досліджень. На один зразок для досліджень на приладі Віка витрачалось 400 г цементного тіста, а на один зразок для оптичних досліджень – 100 г.

Попередньо, за допомогою приладу Віка з пестиком, у відповідності з методикою, описаною у розділі 1, було встановлено, що нормальній густоті цементного тіста відповідає значення водоцементного фактору $w_f = 0.3$. Виходячи з цього значення, було виготовлено три порції цементного тіста, значення w_f для яких складали 0.275, 0.3, 0.325. З кожної з цих порцій виготовлялась необхідна кількість зразків для досліджень. Для частини зазначених зразків за методикою, описаною в розділі 1, на приладі Віка з голкою було визначено терміни початку і кінця тужавіння цементного тіста. Результати досліджень представлено на рис. 2.1. З рисунка видно, що при $w_f = 0.275$ початок тужавіння настає через 3 год. від початку гідратації, а кінець – через 3 год. 40 хв. від початку гідратації. При $w_f = 0.3$ початок тужавіння настає через 3 год. 20 хв. від початку гідратації, а кінець – через 4 год. 10 хв. від початку гідратації. При $w_f = 0.325$ початок тужавіння настає через 4 год. 15 хв. від початку гідратації, а кінець – через 4 год. 50 хв. від початку зачинення.

Позначення «CCRL 115» означає номер партії дослідного цементу, виготовленого лабораторією дослідження цементів і бетонів Національного Бюро стандартів та технологій США. Зокрема на рис. 1.10 послідовно, з врахуванням форми і розмірів частинок, зображено змодельовану просторову структуру основних складових цементного клінкеру і гідратів цементних мінералів. З цієї моделі зокрема видно, що найменші кристали – це жорсткий тоберморитовий гель CSH, котрий в основному визначає міцність цементного каменю. Рис. 1.11 відображає змодельовану форму і просторовий розподіл частинок основних мінералів цементного клінкеру з врахуванням наявності порового простору.

Таке комп'ютерне моделювання дозволяє прогнозувати гідравлічну активність цементу, тобто швидкість його взаємодії з водою, терміни тужавіння цементного тіста і міцність цементного каменю. З іншого боку воно показує, що точне моделювання

розсіювання світла цементним порошком і тістом ускладнене і виникає необхідність шукати наближені розв'язки задач розсіювання когерентного випромінювання цементним порошком та динамічною полікристалічною системою «цемент-вода» в процесі гідратації цементних мінералів, тужавіння цементного тіста, формування цементного каменю та зростання його міцності.

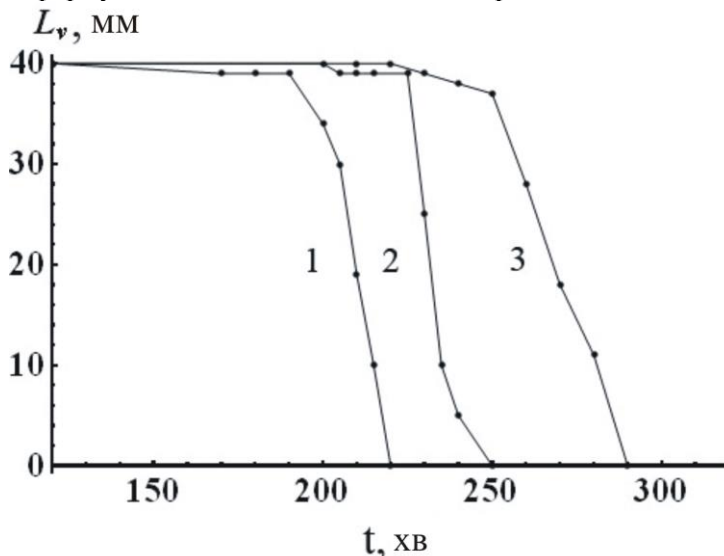


Рис. 2.1. Часова залежність глибини занурення голки Віка при: 1 – $w_f = 0.275$,

2 – $w_f = 0.3$, 3 – $w_f = 0.325$

Отже, при збільшенні кількості води зростає термін тужавіння, оскільки розмір кристалів тоберморитового гелю, з якого складаються гідратні оболонки навколо непрогідратованих частин цементних зерен, при збільшенні кількості води зменшується. Це веде до зниження швидкості формування контактів, а отже і до зростання термінів тужавіння.

2.1.2. Мікроскопічні дослідження

Зауважимо, що традиційно для аналізу зміни просторової структури цементного тіста і каменю використовуються мікроскопічні та електронно-мікроскопічні дослідження [6]. Ми

також попередньо провели мікроскопічні дослідження поверхні цементного тіста.

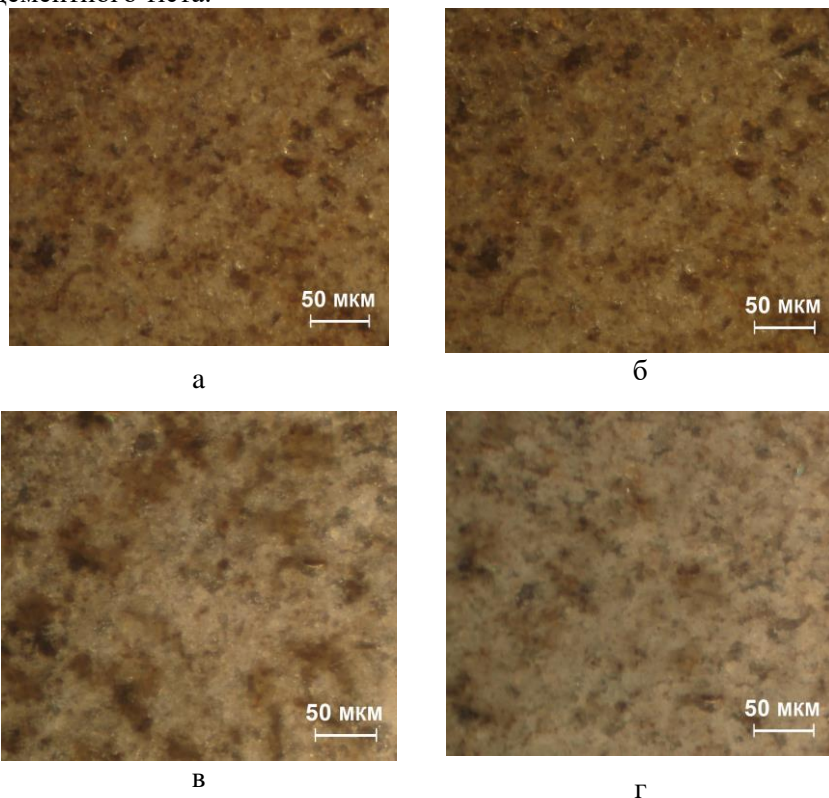


Рис. 2.2. Мікрофотографії поверхні цементного тіста у відбитому світлі:

а – через 5 хв.; б – через 5 год.; в – через 1 добу; г – через 5 діб після початку гідратації

Дослідження були проведені у відбитому світлі на мікроскопі МЕТАМ Р-1 при 900-кратному збільшенні. При цьому досліджуваний зразок, перед встановленням на предметний столик мікроскопа, вміщувався між двома плоскопаралельними скляними пластинами. Отримані зображення ділянок поверхні цементного тіста при різних термінах гідратації наведено на рис. 2.2. З порівняння мікрофотографій видно, що закономірних візуальних

змін поверхні цементного тіста з плином часу не відбувається, хоча деяку відмінність рис. 2.2 а-б від рис. 2.2 в-г можна пояснити зростанням інтегрального коефіцієнта відбивання (ІКВ) цементного тіста при зростанні термінів гідратації.

Отже мікроскопічні дослідження не ефективні на початкових стадіях гідратації. Зауважимо, що традиційно вони проводяться на малих кількостях цементу, що гідратується [6, 9, 10]. Такий метод є працемістким. Його перевагою є те, що він дає уявлення про форму і розміри частинок кристалогідратів цементних мінералів та їх динаміку. Для цього візуальне спостереження за препаратами і їх фотографування (в основному у світлі, що пройшло через препарат) ведеться протягом таких самих термінів і з такими самими часовими інтервалами, як і при визначенні термінів тужавіння.

2.1.3. Дослідження динаміки спекл-поля когерентного випромінювання, розсіяного цементним тістом

Схему установки для отримання зображень спекл-поля когерентного розсіяного випромінювання зображено на рис. 2.3.

Промінь лазера 1, через скляне дно 2, освітлює досліджуваний зразок 3, поміщений у кювету 4. Розсіяне випромінювання реєструється цифровою відеокамерою 6, результати реєстрації передаються у комп'ютер 7 для подальшої обробки. Поляризатор 5 призначений для виключення попадання в об'єктиві відеокамери випромінювання, дзеркально відбитого від поверхні зразка та поверхонь дна 3.

Фотореєстрація спекл-полів здійснювалась цифровою відеокамерою з розміром кадру 320 на 240 пікселів (5.8 на 4.3 мм) зі швидкістю 1 кадр/с, віддаль від відеокамери до поля спостереження – 30 см.

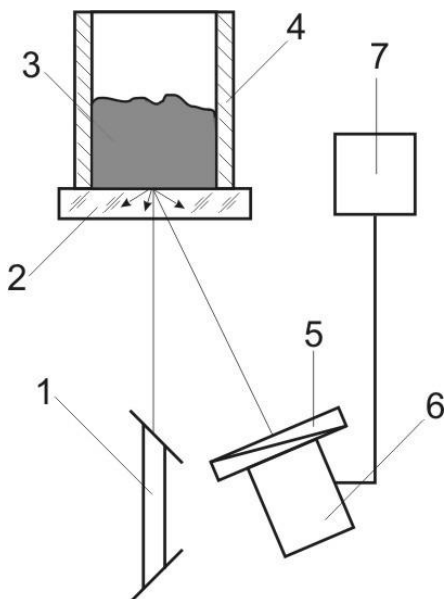


Рис. 2.3. Установка для отримання спекл-поля розсіяного випромінювання [88-92]: 1 – лазер, 2 – скляне дно, 3 – зразок, 4 – кювета, 5 – поляризатор, 6 – цифрова відеокамера (CCD), 7 – комп'ютер

Результати фотореєстрації спекл-полів зображено на рис. 2.4 а-с.

Хоча рисунки 2.4 а-d візуально відрізняються між собою, закономірно пов'язати ці відмінності з часом гідратації неможливо. Спекли менших розмірів було отримано при фотографуванні зразків цементного тіста за допомогою CCD-камери з мікрооб'єктивом на віддалі 5 см від об'єкту до матриці CCD. Їх показано на рис. 2.5.

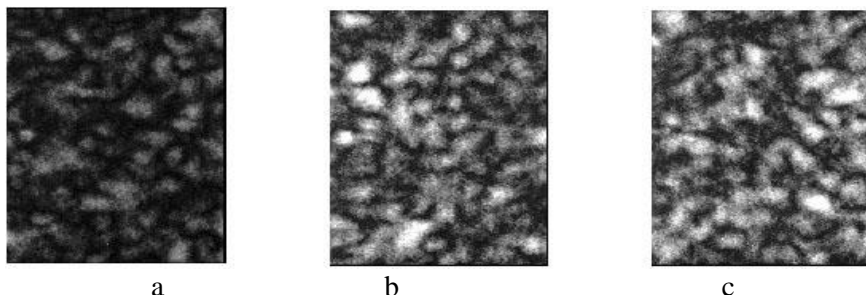
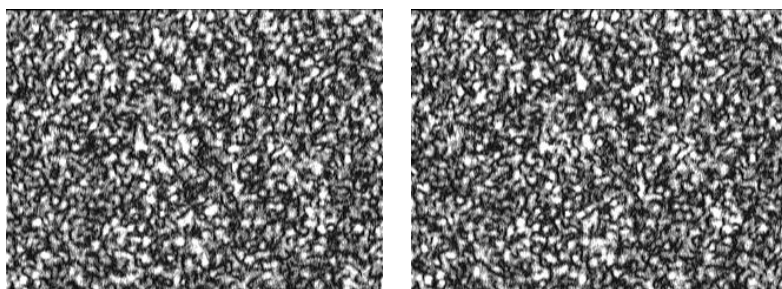


Рис. 2.4. Фотографії спекл-поля розсіяного когерентного випромінювання:

а – 3 год., б – 6 год., с – 9 год. після початку гідrataції. Фотографії зроблено з віддалі 30 см від об'єкту до CCD-камери



а

б

Рис. 2.5. Фотографії спекл-поля розсіяного випромінювання, зроблені CCD камерою з мікроб'єктивом на віддалі 5см від об'єкта через: а – одразу після початку гідrataції; б, с, d – відповідно через 15с, 5хв. і 3год. після початку гідrataції.

З рисунка видно, що і при зменшенні розмірів спеклів неможливо закономірно пов'язати їх вигляд з часом гідrataції цементу. Окрім того, слід враховувати, що розмір спеклів визначається апертурою об'єктива [10] і не залежить від властивостей розсіюючого об'єкта. Від властивостей об'єкта, при визначеній геометрії експерименту, залежать лише інтенсивності спеклів. Але за півшириною кореляційної функції ми оцінювали розмір діафрагми при реєстрації флуктуацій спекл-поля за

допомогою ФЕП. Оптимальним є розмір діафрагми приблизно рівний півширині кореляційної функції.

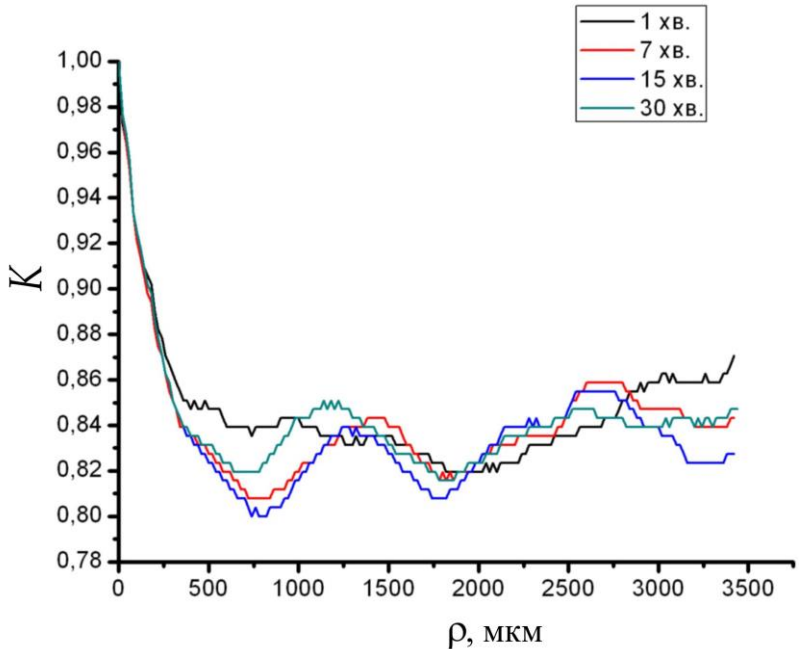


Рис. 2.6. Залежність коефіцієнта автокореляції інтенсивностей (ступеня кореляції) від поперечного зсуву для зображень спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом з $w = 0.3$ при різних термінах гідратації цементу.

Тому ми обчислили коефіцієнти автокореляції інтенсивностей спеклів випромінювання, розсіяного цементним тістом, отриманих через 1, 7, 15 і 30 хв. після початку гідратації при кожному із значень w_f .

Коефіцієнт автокореляції інтенсивностей спеклів поля розсіяного випромінювання визначається за формулою:

$$K(b_d) = \frac{\langle I_{i,j}^{(ph)} I_{i,j+b_d}^{(ph)} \rangle - \langle I_{i,j}^{(ph)} \rangle \langle I_{i,j+b_d}^{(ph)} \rangle}{\langle I_{i,j}^{(ph)2} \rangle - \langle I_{i,j}^{(ph)} \rangle^2}. \quad (2.1)$$

В цій формулі $I_{i,j}^{(ph)}$ – інтенсивність пікселя з координатами i, j ; $I_{i,j+b_d}^{(ph)}$ – інтенсивність пікселя, віддаленого від пікселя з координатами i, j на b_d пікселів; усереднення ведеться по усіх пікселях в полі спостереження. Інтенсивність кожного пікселя представляється як ціле число в межах від 0 до 255. Цього цілком достатньо для визначення нормованої кореляційної функції інтенсивностей спекл-поля. З формули (2.1) зрозуміло, що при $b_d \rightarrow 0$ $K(b_d) \rightarrow 1$, але, як показують розрахунки $K(b_d)$, результати котрих на різних стадіях процесу гідратації представлено на рис. 2.6, цей коефіцієнт достатньо різко спадає при збільшенні b_d .

З рис. 2.6 видно, що закономірної залежності коефіцієнта автокореляції інтенсивностей спеклів від терміну гідратації цементу також не спостерігається.

Однак аналіз кореляції інтенсивностей спеклів за зображеннями спекл-поля розсіяного випромінювання дозволив встановити необхідний діаметр польової діафрагми, який повинен бути рівним напівширині коефіцієнта автокореляції інтенсивностей спеклів. Менший діаметр приводить до втрати інтенсивності випромінювання, що реєструється фотоприймачем. При більшому розмірі діафрагми відбувається усереднення флуктуацій інтенсивності спекл-поля по площі діафрагми, внаслідок чого зменшується їх величина і утруднюється аналіз їх часової залежності.

2.1.4. Дослідження флуктуацій інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання

Експериментальні дослідження флуктуацій інтенсивності спекл-поля, утвореного при розсіюванні когерентного випромінювання, проводилися в схемі експерименту наведеної на рис. 2.7.

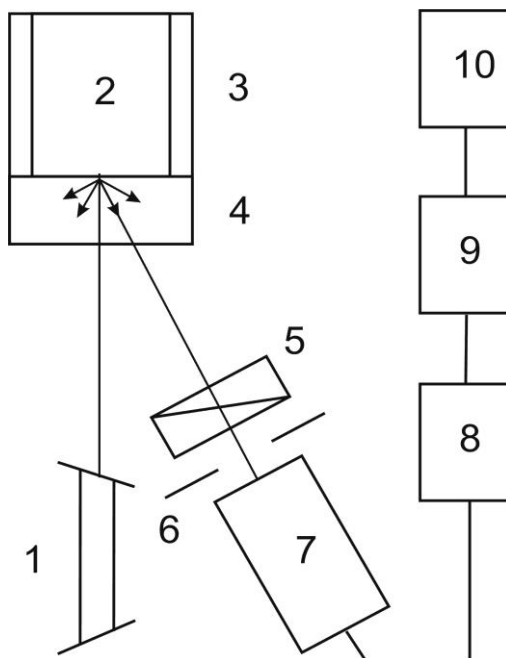


Рис. 2.7. Схема експерименту: 1 – лазер, 2 – зразок, 3 – кювета, 4 – скляне дно, 5 – поляризатор, 6 – польова діафрагма, 7 – фотоелектронний помножувач, 8 – операційний підсилювач, 9 – АЦП, 10 – компютер

Лінійно поляризоване випромінювання He-Ne лазера 1 потрапляло на зразок цементного тіста 2, вміщений у кювету 3 зі скляним дном 4. Для виділення дифузно розсіяного випромінювання з глибини зразка використовувався поляризатор 5, площина пропускання якого була ортогональною до поляризації дзеркально відбитого лазерного променя. Реєстрація флуктуацій інтенсивності здійснювалася фотоелектронним помножувачем 7 типу ФЭУ-100. Діаметр польової діафрагми 6 дорівнював 100 мкм. Сигнал з фотоелектронного помножувача підсилювався операційним підсилювачем 8 і через 14-розрядний аналогово-

цифровий перетворювач 9 з частотою стробування 50 Гц подавався в комп'ютер 10.

Результати вимірювань для цементного тіста з різними w_f представлено на рис. 2.8 а-с. З рисунка видно, що при розсіюванні когерентного випромінювання цементним тістом і каменем мають місце, як швидкі, так і повільні флуктуації інтенсивності спекл-поля. При зростанні терміну гідратації відносний вклад швидких флуктуацій інтенсивності зменшується а повільних – зростає. Однак для визначення зв'язку цих флуктуацій з хімічними і структурними перетвореннями в системі «цемент-вода» проводилась подальша обробка і більш детальний аналіз результатів вимірювань.

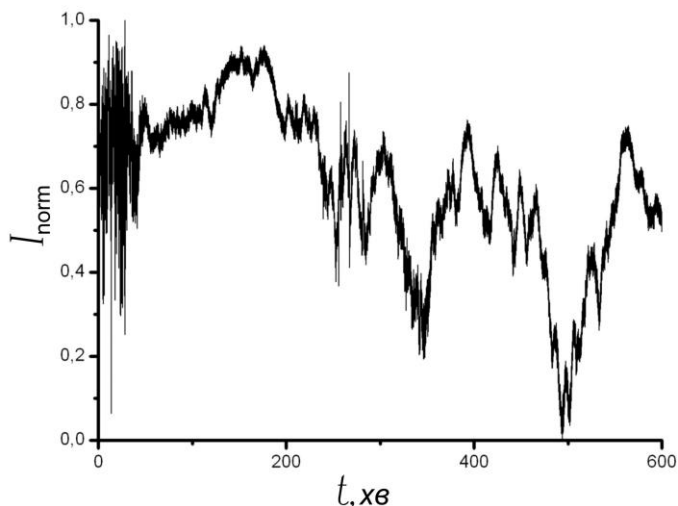


Рис. 2.8. Залежність інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації при: а – $w_f = 0.275$, б – $w_f = 0.3$, с – $w_f = 0.325$

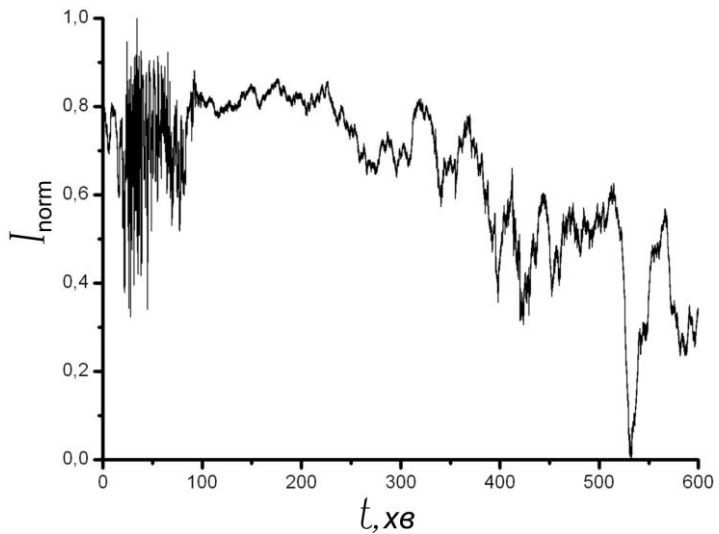
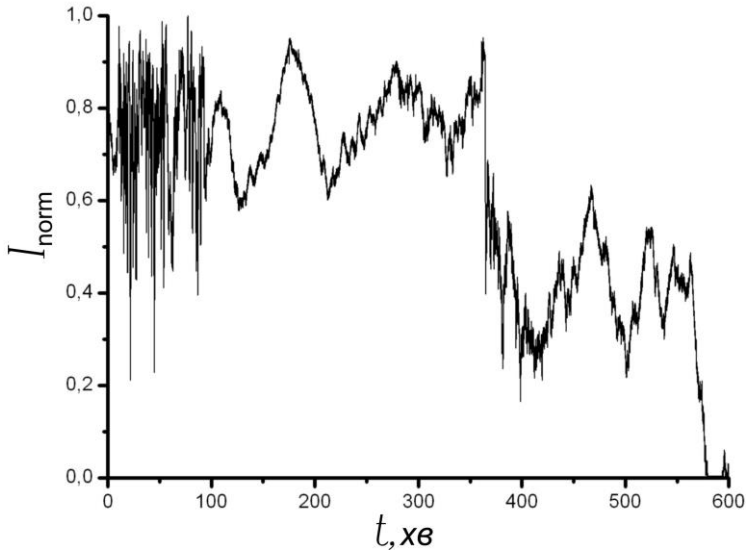


Рис. 2.8. Залежність інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації при: а – $w_f = 0.275$, б – $w_f = 0.3$, с – $w_f = 0.325$

2.2. Обробка результатів вимірювань флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації, тужавіння і тверднення

Для отримання корисної інформації ми провели аналіз сигналу декількома методами. Були використані статистичні моменти 2-4-го порядків, кореляційний аналіз, Фур'є-перетворення та обчислення квадрату похідної після його попереднього згладжування. Найбільш інформативним виявилось обчислення спектрів сигналу за допомогою Фур'є-перетворення та квадрату похідної сигналу.

Тому розглянемо обробку результатів вимірювань флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання методом дискретного перетворення Фур'є (ДПФ) і методом обчислення квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності спекл-поля за часом. Оскільки процес флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання є неперервним, природно виникають два питання: 1) наскільки точно відображає його вибраний метод дискретизації; 2) наскільки інформативними є отримані результати з точки зору можливості встановлення їх зв'язку з фізико-хімічними процесами, які проходять в системі «цемент-вода».

Теорема Котельникова-Шеннона-Найквіста або теорема відліків [93] стверджує, що будь-який аналоговий сигнал з обмеженим спектром може бути однозначно відновлений за своїми дискретними відліками, котрі слідують у часі з частотою, більшою від подвоєної максимальної частоти спектру. Зв'язок між аналоговим сигналом $g(t)$ та його дискретними відліками $g(K_0T_d)$, де K_0 — ціле число, T_d — часовий інтервал дискретизації сигналу, визначається співвідношенням:

$$g(t) = \sum_{K_0=-\infty}^{\infty} g(K_0T_d) \operatorname{sinc} \left[\frac{\pi(t - K_0T_d)}{T_d} \right], \quad (2.2)$$

де $\operatorname{sinc}(x) = \sin x/x$ — так звана функція відліків, а інтервал дискретизації повинен задовольняти умові $0 \leq T_d \leq \pi/\Omega_{\max}$, де

Ω_{\max} — максимальна частота спектру сигналу. Формально ця теорема справедлива для аналогових сигналів, які почались безмежно давно і ніколи не скінчаться. Реальні сигнали такою властивістю не володіють, тому їх спектр необмежений і їх повне відновлення неможливе. Однак з теореми Котельникова-Шеннона-Найквіста випливає, що вказаним вище методом їх можна відновити з якою завгодно точністю. Якщо в нашому випадку частота дискретизації складає 50 Гц, то ми відновлюємо сигнал, максимальна частота спектру котрого складає 25 Гц. Це відповідає періоду 0.04 с. Але характерні часові інтервали основних фізико-хімічних процесів в системі «цемент-вода» істотно більші, що враховувалось при обробці результатів вимірювань флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання.

2.2.1. Дискретне перетворення Фур'є

Дискретне перетворення Фур'є (ДПФ) [93] виконувалось у відповідності з формулою:

$$\tilde{I}_{K_0} = \frac{1}{\sqrt{N_0}} \sum_{N=0}^{N_0-1} I_N \exp\left(-\frac{2\pi i K_0 N}{N_0}\right). \quad (2.3)$$

де \tilde{I}_{K_0} — Фур'є-компонента дискретизованого сигналу; I_N — вихідне значення N -го відліку; N_0 — загальна кількість відліків; K_0 — номер гармоніки, який пробігає значення від нуля до $N_0 - 1$; N_0 — загальна кількість значень інтенсивності. Гармоніка з $K_0 = 0$ характеризує середнє значення інтенсивності спекл-поля на досліджуваному часовому відрізку, а флуктуації інтенсивності описуються усіма іншими гармоніками. Спектр, отриманий в результаті ДПФ, внаслідок справедливості тригонометричних формул зведення, володіє властивістю симетрії, що виражається рівністю:

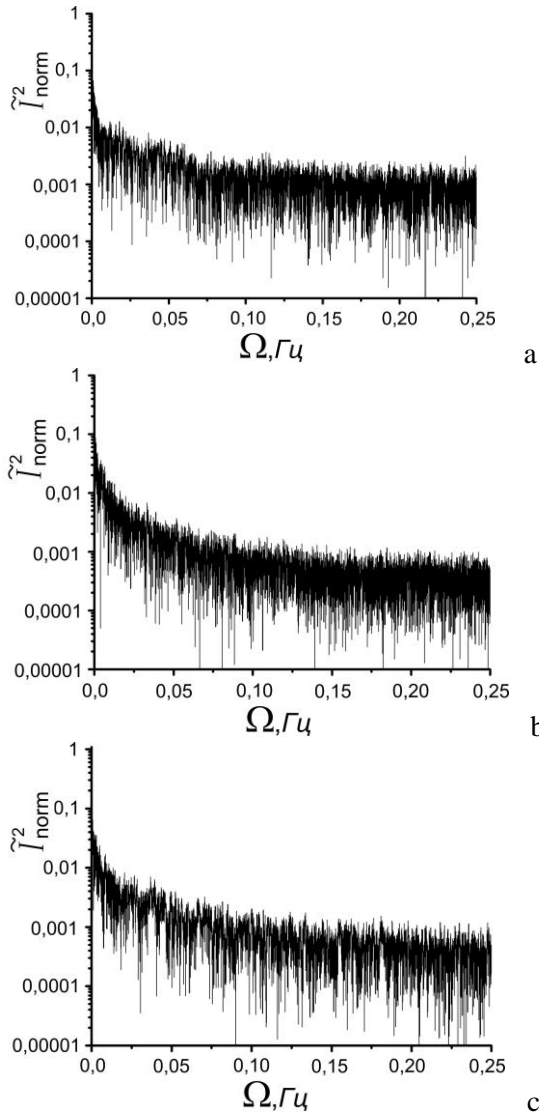


Рис. 2.9. Спектри потужності для усього досліджуваного інтервалу часу гідратації і тверднення при максимальній частоті 0.25 Гц (1 відлік на інтервалі 4 с при: а – $w_f = 0.275$ б – $w_f = 0.3$, с – $w_f = 0.325$)

$$|\tilde{I}_{1+M}| = |\tilde{I}_{N_0-1-M}|, \quad (2.4)$$

де M — ціле число, яке пробігає значення від 0 до $(N_0 - 2)/2$ при парному N_0 і від 0 до $(N_0 - 3)/2$ при непарному N_0 . Окрім того, найбільшою є величина $|\tilde{I}_1|$. Тому для аналізу зручно представляти спектр флуктуацій інтенсивності у нормованому на неї вигляді і зображувати лише його половину.

Зауважимо, що усього у нас для кожного дослідженого зразка є $1.8 \cdot 10^6$ значень усередненої по полю спостереження інтенсивності, оскільки запис сигналу з ФЭУ-100 на частоті 50 Гц проводився неперервно протягом 10 годин. Спочатку ми здійснили ДПФ для всього цього сигналу. Результати такого перетворення зображено на рис. 2.9.

Рис. 2.9. свідчить, що перетворення Фур'є усього сигналу неінформативне, тому що кожна з отриманих таким чином компонент Фур'є стосується усього інтервалу часу гідратації цементу, на якому проводились дослідження. Отже в цьому разі значення кожної з них визначається всіма, тобто як швидкими, так і повільними стадіями гідратації, тужавіння і тверднення. На тривалість цих стадій істотно впливає водоцементний фактор W_f .

В той же час спектри потужності всього сигналу при різних W_f важко розрізнити. Тому для більшої інформативності ДПФ весь досліджуваний часовий інтервал гідратації і тверднення розбивався на рівні проміжки так, щоб охопити інтервал частот від 0.1 або 0.01 до 25 Гц і ДПФ робилось окремо для кожного з них. Верхня границя кожного з діапазонів — це половина робочої частоти АЦП. Нижня границя визначає тривалість проміжків розбиття досліджуваного усього інтервалу часу гідратації. При 0.1 Гц ці проміжки дорівнюють 10 с, при 0.01 Гц — 100 с. При цьому кожному з отриманих нормованих спектрів потужності флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання ставився у відповідність час гідратації цементу, що відповідав початку відповідного цьому спектрові проміжку розбиття.

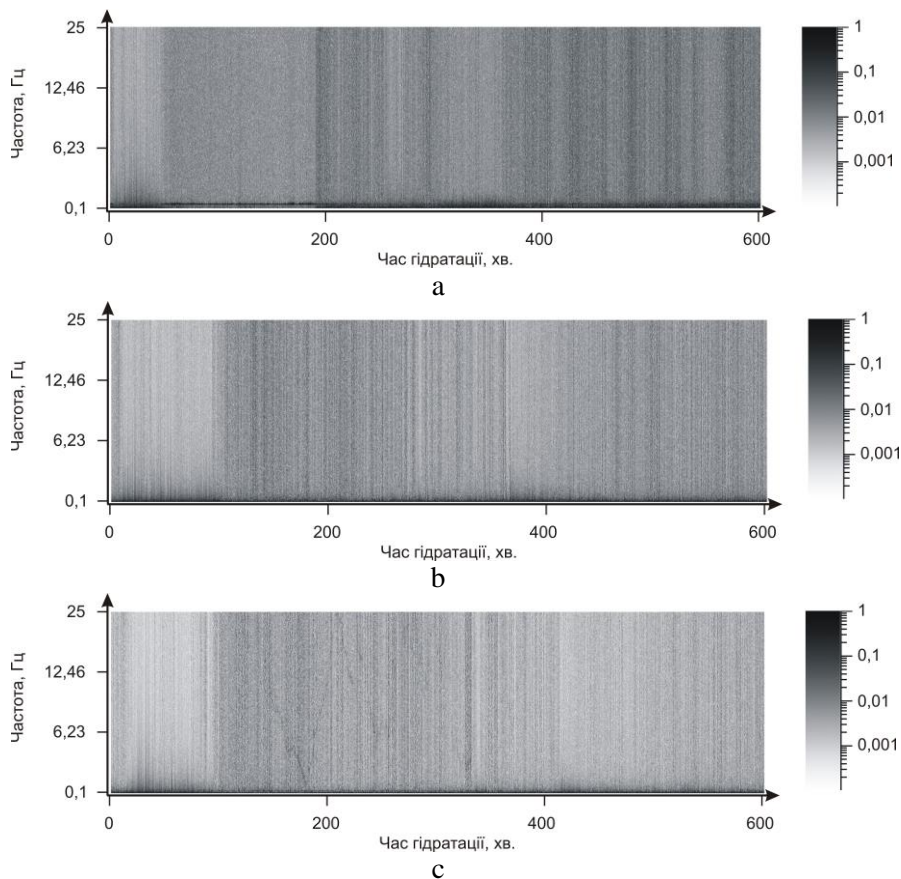


Рис. 2.10. Нормовані спектри потужності при проміжку розбиття, рівному 10 с:

а – при $w_f = 0.275$, б – при $w_f = 0.3$, в – при $w_f = 0.325$ (кожен спектр нормувався на свій максимум)

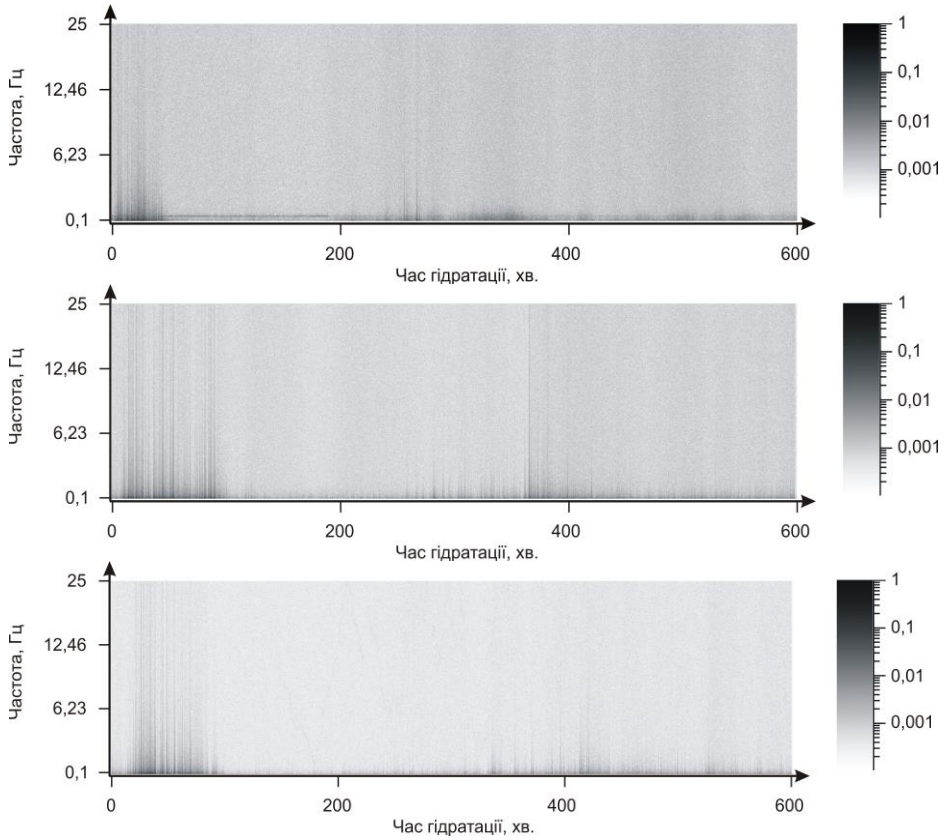


Рис. 2.11. Нормовані спектри потужності при проміжку розбиття, рівному 10 с:

a – при $w_f = 0.275$, b – при $w_f = 0.3$, c – при $w_f = 0.325$ (всі спектри для кожного w_f нормувались на спільний для них максимум)

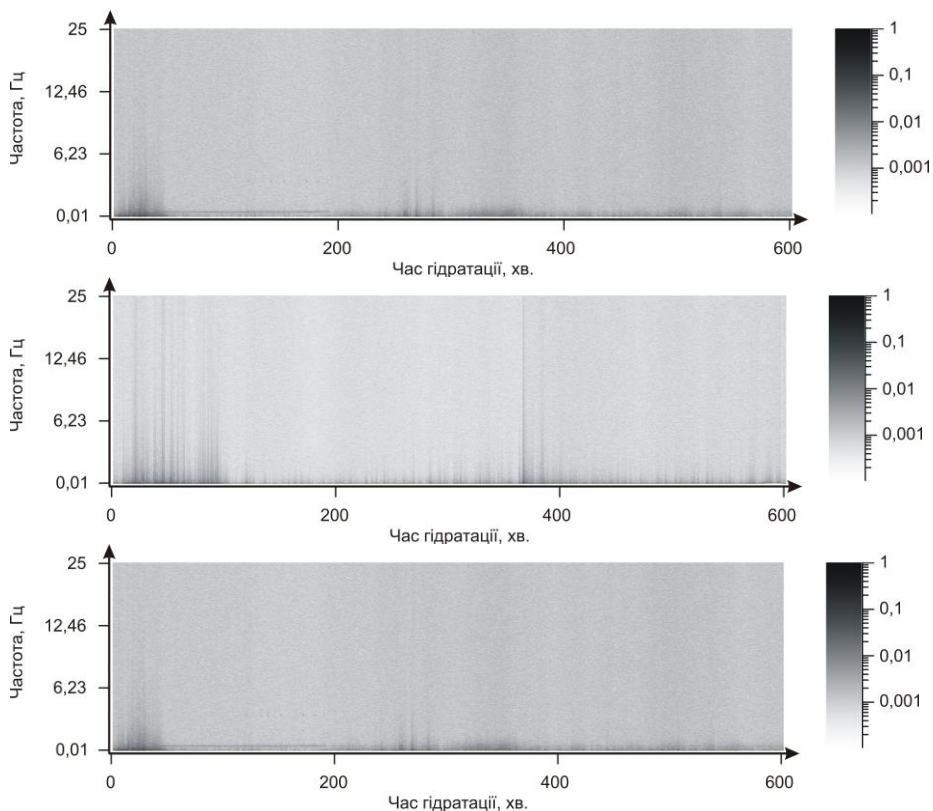


Рис. 2.12. Нормовані спектри потужності при проміжку розбиття, рівному 100 с: а – при $w_f = 0.275$, б – при $w_f = 0.3$, с – при $w_f = 0.325$.

Отримані таким чином псевдо-тривимірні зображення нормованих спектрів потужності для різних часових проміжків розбиття і різних значень водо-цементного фактору w_f наведено на рис. 2.10 – 2.12. Нормовані інтенсивності гармонік на цих рисунках відображаються рівнем насиченості чорного кольору за логарифмічною шкалою.

З порівняння зображень спектрів на рис. 2.10 і 2.11 – 2.12, отриманих при різних способах нормування, видно, що при нормуванні кожного зі спектрів на свій максимум (рис. 2.10)

картина все ще залишається малоінформативною, оскільки для кожного значення w_f важко вирізнити швидкі і повільні стадії гідратації, тужавіння і тверднення цементу. При нормуванні спектрів для кожного w_f на спільний притаманий їм максимум картина стає більш інформативною, оскільки тепер зрозуміло, що більш швидким стадіям відповідають більш затемнені спектри, тобто такі, в яких відносний вклад високих частот більший.

Однак недоліки методу ДПФ полягають в тому, що, по-перше, отримані таким шляхом спектри для різних w_f важко розрізнити, по-друге, – у значних затратах часу на обчислення.

2.2.2. Обчислення квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання і аналіз отриманих результатів

При цьому способі обробки перед обчисленням квадрату похідної часові залежності інтенсивності, отримані в результаті вимірювань, попередньо згладжувались за наступною процедурою. Вся сукупність значень інтенсивності в порядку зростання часу розбивалась на менші сукупності по $2M + 1$ рівновіддалених в часі значень. Таким чином кожна менша сукупність відповідала проміжку часу $0.04M$ с. Далі значення інтенсивності в середній точці проміжку обчислювалось так:

$$y_i = \sum_{p=-M}^M \frac{1}{2M + 1} x_{i+p} \cdot \quad (2.5)$$

де y_i – згладжене значення, x_i – вихідне значення, $2M + 1$ – кількість точок, по яким проводиться згладжування. Після цього бралась сусідня точка, для якої також виконувалась процедура (2.5) і т.д.

Така процедура діє як своєрідний фільтр високих частот. Чим менше точок вибирається для згладжування, тим нижчі частоти «відрізаються». Метод ДПФ так само залежить від кількості точок, по яких робиться перетворення. Однак процедура ДПФ повільна і без спеціальних програмних методів прискорення

вона вимагає значних затрат часу. Так, повна обробка сигналу флуктуацій інтенсивності спекл-поля при діленні його на відрізки по 10 с (ДПФ по 500 точках) на комп'ютері з тактовою частотою процесора 2.4 ГГц займає 10 хв., а при діленні на відрізки по 100 с (ДПФ по 5000 точок) – 1 год. В той же час процедура згладжування займає не більше 20 сек і разом з процедурою обчислення квадрату похідної від інтенсивності флуктуацій спекл-поля розсіяного випромінювання може бути реалізована на мікроконтролерах.

Приклад часової залежності вимірної інтенсивності флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом, після згладжування вихідних даних при $M = 500$ (1001 точка, інтервал згладжування – 20 с) зображено на рис. 2.13.

З рисунка видно, що при згладжуванні відносний вклад високочастотних флуктуацій зменшується.

При обчисленні похідної використовувалась апроксимація по чотирьох точках у відповідності з формулою [93]:

$$\& y_{m_0} \approx \frac{1}{10\Delta t} (-2y_{m_0-2} - y_{m_0-1} + y_{m_0+1} + 2y_{m_0+2}), \quad (2.6)$$

де Δt – крок по часу, $y_{m_0} \equiv y(m_0\Delta t)$.

Часову залежність нормованого на максимум квадрату похідної за часом від інтенсивності флуктуацій спекл-поля розсіяного випромінювання при $w_f = 0.3$ і різній кількості точок для згладжування наведено на рис. 2.14.

З рисунка 2.14. видно, що при всіх кількостях точок для згладжування і навіть без згладжування досить добре фіксуються швидкі флуктуації інтенсивності в інтервалі часу гідратації 0-100 хв. З іншого боку повільні флуктуації, які мають місце безпосередньо перед фіксацією початку тужавіння цементного тіста за приладом Віка і в проміжку між початком і кінцем тужавіння за приладом Віка, впевнено фіксуються лише при згладжуванні по 10^4 - 10^5 точок, що відповідає часовому проміжку згладжування, рівному 3-33 хв. А саме таким є характерний час процесів, які проходять безпосередньо перед тужавінням цементного тіста і під час нього і є визначальними для міцності

цементного каменю. Тому 10000 – це оптимальна кількість точок для згладжування.

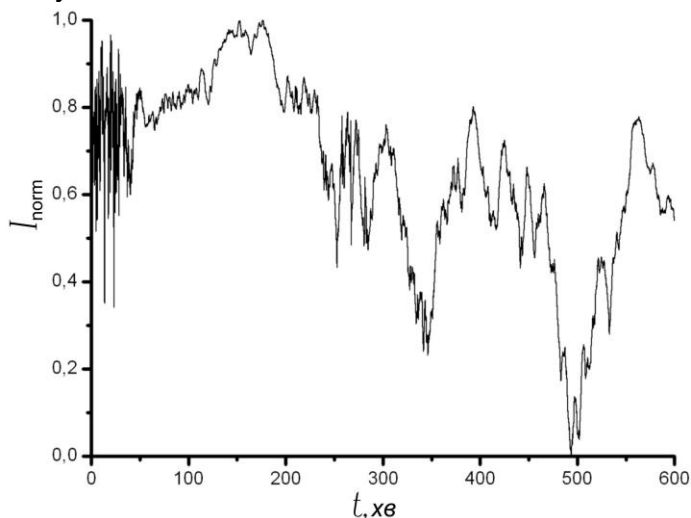


Рис. 2.13. Приклад нормованої на максимум часової залежності інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання після згладжування вихідних даних при тривалості часового проміжку згладжування 20 с (1001 точка)

На рис. 2.15 зображено часову залежність нормованого на максимум квадрату похідної за часом від флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання при 10^4 точок для згладжування і W_f рівних 0.275, 0.3 і 0.35.

З рисунків 2.11 - 2.12 видно, що по мірі зростання W_f відносний вклад високих частот в спектр потужності флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання на початковому етапі гідратації (0-100 хв.) збільшується.

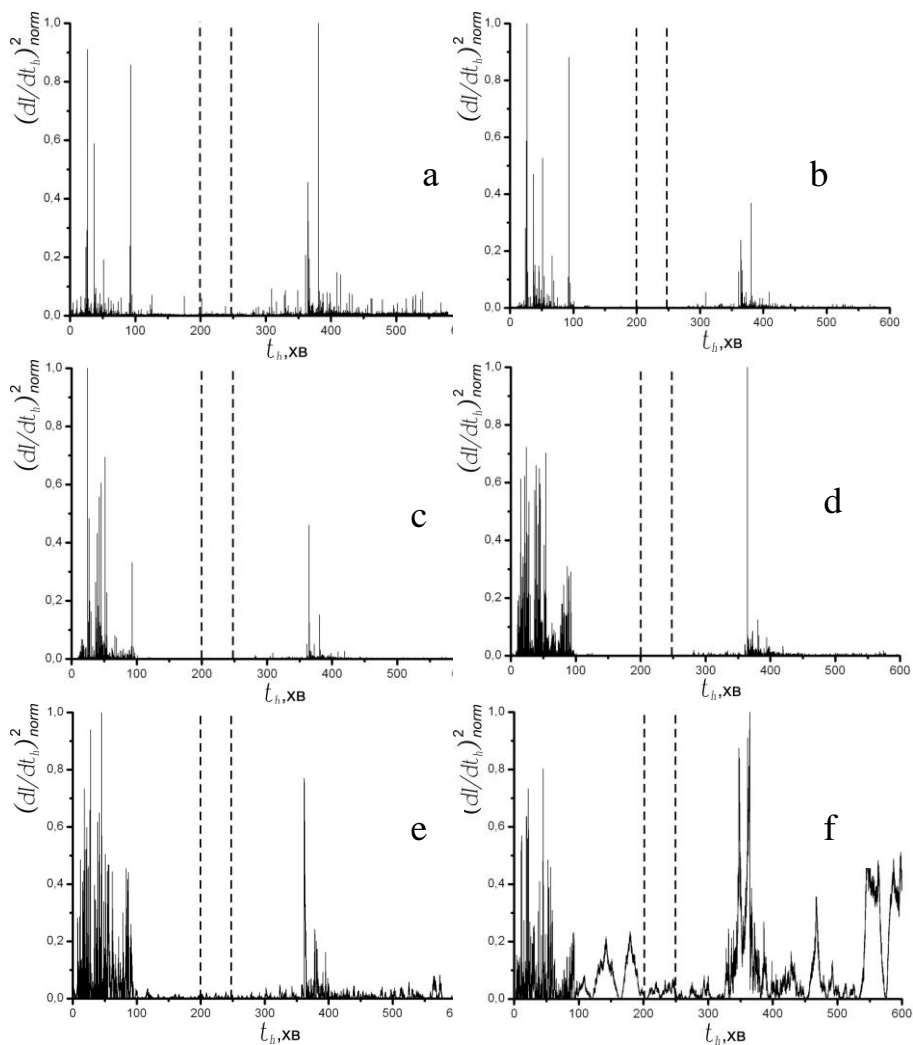


Рис. 2.14. Часова залежність нормованого на максимум квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності при $w_f = 0.3$ і різній кількості точок для згладжування: а – без згладжування, б – при 10 точках, с – при 10^2 точках, д – при 10^3 точок, е – при 10^4 точок, ф – при 10^5 точок (пунктирні лінії позначають початок і кінець тужавіння за приладом Віка)

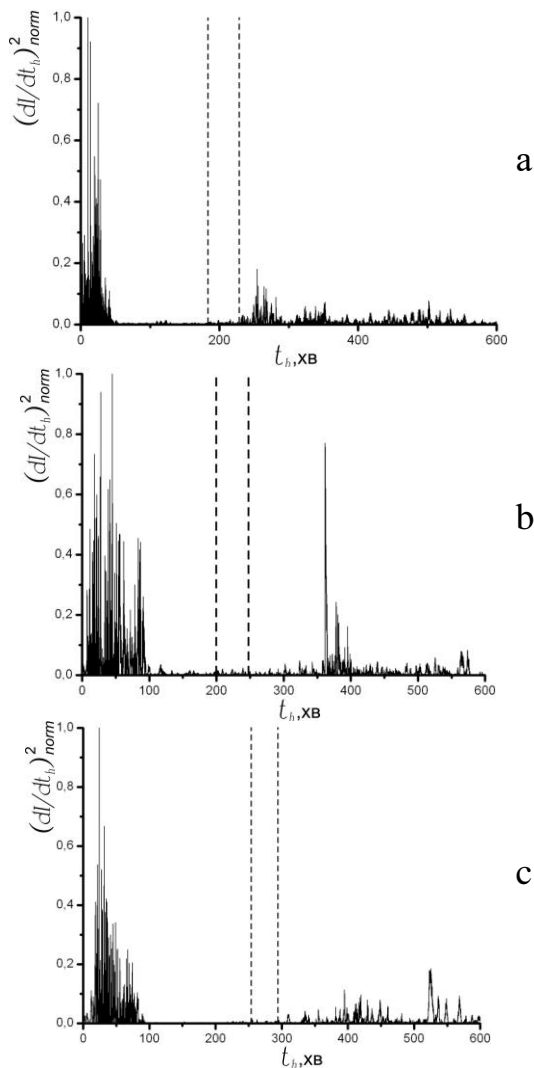


Рис. 2.15. Залежність нормованого на максимум квадрату похідної за часом від флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання від часу гідратації при згладжуванні по 10000 точок: а – $w_f = 0.275$, б – $w_f = 0.3$, в – $w_f = 0.325$.

Пунктирні лінії - початок і кінець тужавіння за приладом Віка

В інтервалі ж 180 - 400 хв., коли проходить тужавіння цементного тіста і формується цементний камінь, вклад високих частот в спектр потужності флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання найбільше виражений при $w_f = 0.3$, тобто при нормальній густоті цементного тіста.

Це можна пояснити так. Основним процесом, який проходить в системі «цемент-вода» до початку тужавіння цементного тіста, у відповідності з сучасними уявленнями, є гідратація і розчинення цементних мінералів з утворенням вільного гідроокису кальцію [6, 7, 10, 16, 94]. При густоті цементного тіста вищій за нормальну ($w_f = 0.275$), цей процес проходить повільно, пересичення розчинів кристалогідратів незначне і критичний радіус зародків твердої фази великий [78]. При нормальній густоті цементного тіста ($w_f = 0.3$), цей процес проходить з оптимальною швидкістю, величина пересичення розчинів кристалогідратів оптимальна і критичний радіус зародків твердої фази також оптимальний.

При густоті цементного тіста нижчій за нормальну ($w_f = 0.325$), процес розчинення цементних мінералів проходить швидко, але і гідроокису кальцію утворюється багато і пересичення розчинів кристалогідратів є значним. Тому і критичний радіус зародків твердої фази менший, ніж при нормальній густоті. Відповідно і спектр потужності флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання визначається флуктуаціями розмірів частинок-розсіювачів і їх відносного показника заломлення.

Високочастотні компоненти цих флуктуацій в дослідженому діапазоні w_f виражені тим сильніше, чим більше w_f .

Однак приблизно через 50 хв. при $w_f = 0.275$ і 100 хв. при $w_f = 0.3$ та 0.325 утворення гідроокису кальцію закінчується і починається процес утворення та зрощування кристалів тоберморитового жорсткого гелю, мінералогічна формула якого

CSH [10, 16]. Цей гель являє собою продукт реакції гідроокису кальцію з кремнеземом і гідроокисом кремнію. Саме він і визначає міцність цементного каменю. Зазначений процес значно повільніший за процес утворення вільного гідроокису кальцію, тому на цій стадії високочастотні гармоніки у спектрі потужності флуктуацій розсіяного випромінювання виявляються мало. Найбільше вони виявляються при $w_f = 0.3$, тому що саме при цьому значенні w_f створюються найкращі умови для зрощування кристалів тоберморитового гелю і утворення міцних міжкристалічних контактів.

Однак для тужавіння цементного розчину необхідно, щоб його статична напруга зсуву досягла деякого критичного значення, для чого необхідна досить висока концентрація тоберморитового гелю. Тому прилад Віка фіксує початок і кінець тужавіння в часовому проміжку, в якому вклад високих частот у спектр флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання є досить малим.

Характер залежності спектрів потужності флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання від часу гідратації і тверднення цементного тіста після закінчення тужавіння, тобто в процесі формування цементного каменю і зростання його міцності, можна пояснити так. Цементний камінь не являє собою ідеально щільне тверде тіло, а володіє деякою пористістю. Поровий простір цементного каменю заповнений не лише повітрям, а й розчинами кристалогідратів цементних мінералів, в тому числі і вільним гідроокисом кальцію [16]. Тому в порах відбуваються, хоча і в меншому масштабі, ті ж процеси, що і в системі «цемент-вода» в цілому на початковій стадії процесу гідратації [6, 16]. По мірі заповнення пор кристалами інтенсивність флуктуацій спадає. Слід врахувати, що більшість цементних зерен гідратується далеко не повністю, тому вказані процеси можуть тривати в уже сформованому камені протягом місяців і навіть років, хоча і з істотно зниженою, в порівнянні з початковою стадією, інтенсивністю [6, 7, 16]. Зрозуміло, що чим більша пористість цементного каменю, тим менша його міцність. Тому найбільш міцний цементний камінь – це той, процес формування

якого після закінчення тужавіння супроводжується найменшим вкладом високочастотних гармонік у спектр потужності флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання. Як видно з рис. 2.7, 2.8, це камінь, утворений з цементного тіста нормальної густоти при $w_f = 0.3$.

З рисунка 2.15 видно, що найбільш високий і широкий пік квадрату похідної в інтервалі часу гідратації 0 - 100 хв. має місце при $w_f = 0.3$, тобто при нормальній густоті цементного тіста. Це свідчить про те, що оптимальна кількість вільного гідроокису кальцію, необхідного для утворення тоберморитового гелю, утворюється саме при цій густоті. При $w_f = 0.3$ в інтервалі між початком і кінцем тужавіння цементного тіста за приладом Віка має місце найбільш швидкий ріст кристалів великих розмірів внаслідок великого критичного радіуса зародків твердої фази [78] і формування зв'язків між кристалами. Але оскільки на початковій стадії ці зв'язки слабкі, даний процес проходить у ще пластичному цементному тісті. Тому він не викликає появи структурних дефектів і концентрації напруг в об'ємі цементного каменю, що формується [36, 94]. А це призводить до зростання міцності цементного каменю у більш пізні строки, що видно за високим піком квадрату похідної в інтервалі 350 - 400 хв при $w_f = 0.3$. З іншого боку, при $w_f = 0.325$ в інтервалі між початком і кінцем тужавіння процес росту кристалів майже закінчується і в більш пізні терміни тверднення проходить лише в порах цементного каменю при істотно меншому критичному радіусі зародків твердої фази. При $w_f = 0.3$, навіть в тужавіючому цементному тісті, процес росту кристалів проходить з оптимальною швидкістю і при оптимальному з точки зору досягнення найбільшої міцності каменю критичному радіусі зародків твердої фази. Тому, на підставі результатів аналізу динаміки флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом, слід очікувати, що найменшу міцність при стисканні цементний камінь буде мати при $w_f = 0.275$, дещо більшу – при $w_f = 0.325$ і

найбільшу – при $w_f = 0.3$. Результати випробувань зразків цементного каменю на міцність при стисканні, представлені у розділі 4, підтвердили цей висновок.

РОЗДІЛ 3

КОРЕЛЯЦІЙНО-ОПТИЧНИЙ МЕТОД ВИЗНАЧЕННЯ РОЗПОДІЛУ ЧАСТИНОК ЦЕМЕНТНОГО ПОРОШКУ ЗА РОЗМІРАМИ

Функція розподілу частинок цементного порошку за розмірами (ФРР) є важливою характеристикою цементу. Однак у вітчизняній будівельній і нафтогазовій індустрії використовуються інші параметри, які можуть бути отримані з ФРР: виражений у відсотках об'ємний (масовий) залишок на ситі з квадратними комітками зі стороною 80 мкм і питома поверхня. Будівельні цементи в основному розмелюються до питомої поверхні 200-300 м²/кг, однак деякі (наприклад, швидкотверднучі) – і до більшої питомої поверхні – 600-700 м²/кг. Для проведення фізичного та математичного моделювання різних процесів, що проходять під час гідратації цементу та бетону, і вивчення його фізичних властивостей необхідно мати саму ФРР.

Поряд зі стандартизованими методами просіву і пропускання повітряного струменя через пробу порошку, вимірювання розподілу частинок цементу за розмірами виконується іншими методами: за допомогою турбідиметра Вагнера [14, 95], поверхнеміра Блейна [13, 96], скануванням електричних зон [97], шляхом дослідження седиментації [98], скануючим електронним мікроскопом [99], тощо.

Основна проблема при визначенні розподілу частинок цементу за розмірами полягає в тому, що ці розміри знаходяться в широкому діапазоні: від 0,1 до 100 мкм. Універсального методу визначення розмірів частинок в усьому цьому діапазоні не існує.

Найрозповсюдженішим на сьогодні оптичним методом визначення ФРР є дифракційний метод. Він використовує дифракцію когерентного випромінювання на ансамблі частинок. Отримувані цим методом результати залежать від дійсної частини показника заломлення частинок. Цей метод стандартизований у США, але поки що не застосовується у вітчизняній цементній промисловості.

В даному розділі описуються як дифракційний метод визначення ФРР, так і розроблений і апробований нами кореляційно-оптичний метод. Результати визначення ФРР для

цементу марки М500 кореляційно-оптичним методом порівнюються з результатами, отриманими прямим підрахунком кількості частинок цементу розмірів під мікроскопом із результатами, отриманими методом просвіту.

3.1. Дифракційний метод визначення ФРР

Ідея методу полягає у вимірюванні інтенсивності когерентного випромінювання, розсіяного частинкою під певними кутами. Для отримання ФРР з результатів вимірювань найчастіше використовується теорія Мі [5]. У відповідності з нею індикатриса розсіювання частинки $\rho_f(\theta)$, як функція кута розсіювання θ , може бути представлена як деякий розклад по поліномах Лежандра $P_l(\cos\theta)$:

$$\rho_f(\theta) = \sum_{l=0}^{\infty} A_l(m, a/\lambda) P_l(\cos\theta), \quad (3.1)$$

де $A_l(m, a/\lambda)$ – коефіцієнти розкладу, залежні від комплексного показника заломлення m і відношення еквівалентного радіуса частинки a до довжини хвилі λ . Еквівалентний радіус визначається як радіус сферичної частинки, об'єм якої дорівнює об'єму реальної частинки.

Підхід, що базується на дифракції Фраунгофера [100], відрізняється від теорії Мі тим, що коефіцієнти розкладу у (3.1) не залежать від показника заломлення.

Типову схему вимірювання, яка використовується в дослідницьких лабораторіях і на заводах ряду зарубіжних країн, зокрема США, при визначенні ФРР наведено на рис. 3.1.

Цементний порошок з магістрального трубопроводу шнеком відбору проб через відгалужуючий трубопровід подається у потік газу-носія. Пролітаючі частинки порошку потрапляють у промінь лазера. Вимірювання кутового розподілу інтенсивності розсіяного випромінювання виконується зносостійким аналізатором. Типову оптичну схему аналізатора наведено на рис. 3.2.

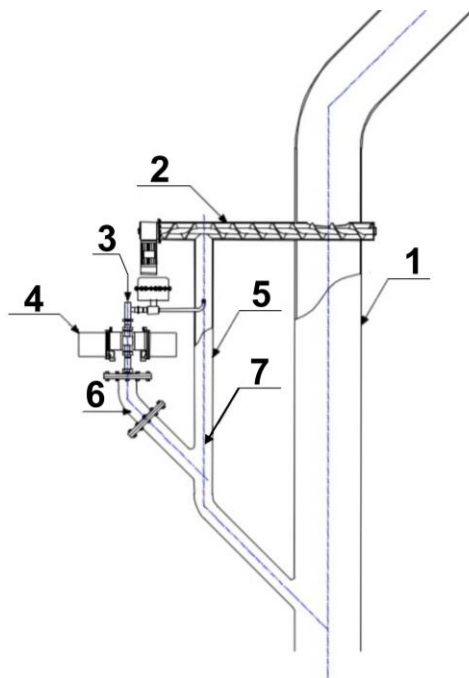


Рис. 3.1. Загальна схема аналізу розподілу частинок цементного порошку за розмірами в технологічному процесі виробництва цементу [94]

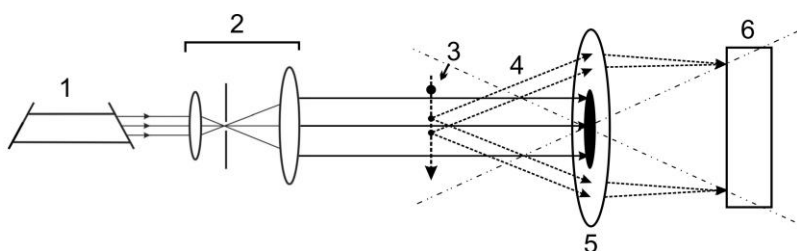


Рис. 3.2. Типова оптична схема аналізатора [98]: 1 – лазер, 2 – телескопічна система, 3 – частинка, 4 – розсіяне випромінювання, 5 – збірна лінза з маскою для блокування нерозсіяного випромінювання, 6 – кільцевий детектор

Промінь від лазера 1 розширюється телескопічною системою 2. Частинка 3, пролітаючи через промінь, частково розсіює його. Розсіяне випромінювання 4 через лінзу з маскою 5 потрапляє на кільцевий детектор 6, розташований у фокальній площині лінзи. Детектор являє собою сукупність ізольованих концентричних кілець, кожне з яких приймає випромінювання, розсіяне лише в малому околі певного кута (свого для кожного кільця). Електричні сигнали з кільцевого детектора через підсилювач і АЦП надходять у комп'ютер для подальшої обробки.

Після того, як у пам'яті комп'ютера накопичено інформацію про індикатриси розсіювання достатньо великої кількості частинок, шляхом її комп'ютерної обробки, що ґрунтується на теорії Мі, у напівлогарифмічних координатах будується крива просіву, тобто графік функції $N_m(\log a)$, визначення якої давалось у розділі 1. Аби уникнути неоднозначностей, a виражається у мкм, $N_m(\log a)$ – у відсотках від загального об'єму (маси) аналізованої проби. Таку криву дуже зручно порівнювати з результатами методу просіву.

Для застосування теорії Мі, при обробці результатів вимірювань, необхідно знати показник заломлення цементу. Показники заломлення цементних мінералів є комплексними: $m = n + i\chi$, а значення їх дійсних і уявних частин в різних джерелах наводиться в межах $n = 1.23 \div 1.88$, $\chi = 0.003 \div 1$ [13, 99-103]. Оскільки цемент є продуктом спікання або навіть сплавлення різних мінералів, то його показник заломлення залежить від масового вмісту останніх. У [101] показано, що уявна частина показника заломлення в межах $0 \div 1$ слабо впливає на форму кривої просіву, якщо дійсну частину показника заломлення частинок цементного порошку зафіксувати на рівні $n = 1.7$. Якщо ж уявну частину вважати рівною $\chi = 0.1$, то виявляється, що дійсна частина порівняно слабо впливає на форму кривої просіву лише в діапазоні значень $n = 1.6 \div 1.9$. Якщо ж $n \leq 1.6$, то цей вплив істотний.

При обробці результатів вимірювань ФРР дифракційним методом вважається, що $n = 1.7$ [99-103], хоча це вірно не для всіх

цементів. Детальні дослідження [101] показали, що навіть в межах $n = 1.6 \div 1.9$ має місце вплив дійсної частини показника заломлення на форму кривої густини імовірності об'ємного розподілу частинок за розмірами.

Окрім того, при обробці результатів вимірювань вважається, що $\chi = 0.1$, хоча в розділі 4 ми покажемо, що таке значення уявної частини показника заломлення є завищеним. Цікаво і те, що при $n = 1.6$ і $\chi = 0.1$ теорія Мі і підхід Фраунгофера дають практично однакові результати [101] для форми кривої $w(a)$.

Вплив дійсної та уявної частин показника заломлення на форму кривої розподілу частинок цементного порошку за розмірами при застосуванні методу лазерної дифракції ілюструється рис. 3.3, 3.4.

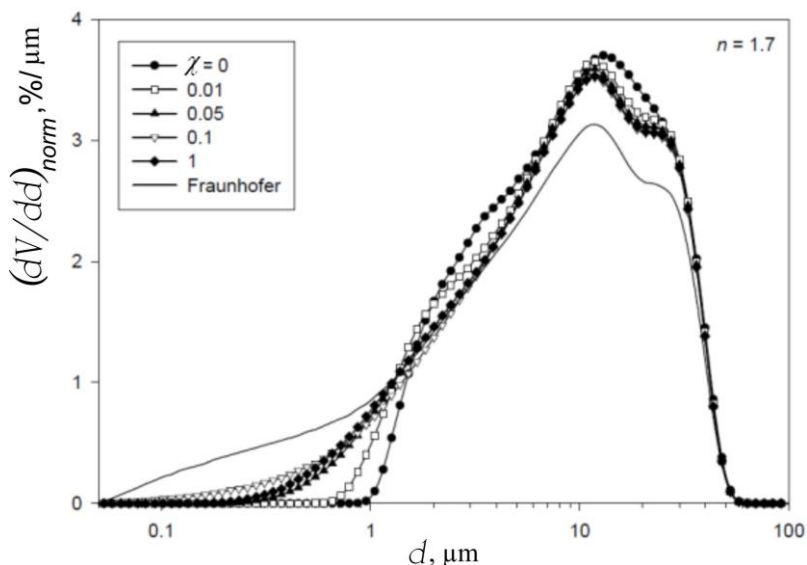


Рис. 3.3. Вплив уявної частини показника заломлення цементного порошку на форму кривої розподілу частинок за розмірами [101]

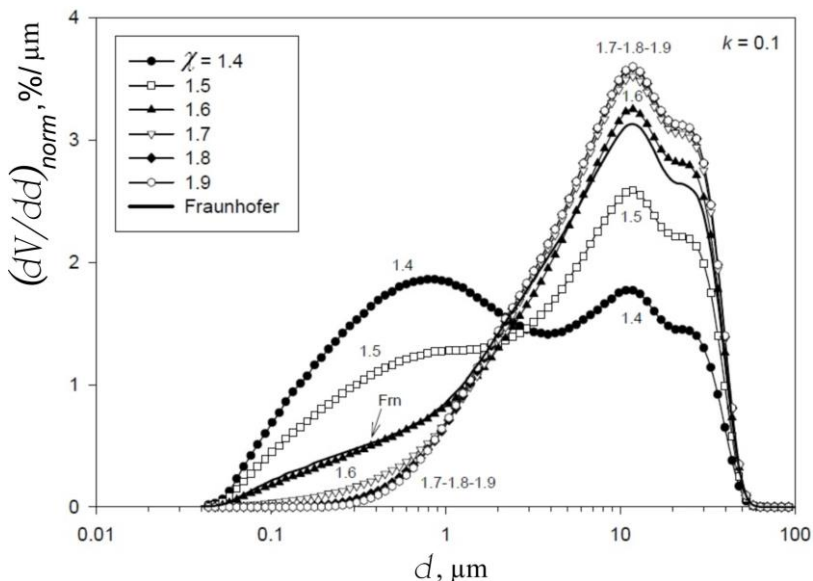


Рис. 3.4. Вплив дійсної частини показника заломлення цементного порошку на форму кривої розподілу частинок за розмірами [101]

У [96] показано, що питома поверхня цементного порошку, визначена дифракційним методом, добре узгоджується з питомою поверхнею, вимірюваною за допомогою поверхнеміра Блейна, хоча, як правило, поверхнемір Блейна дає дещо вищі значення питомої поверхні порошку.

Однак, якщо дифракційний метод показує добрі результати для цементного порошку, то він мало придатний для матеріалів з меншим показником заломлення, наприклад, гіпсу. Тому нашим завданням є розробка і апробація такого методу, який би мало залежав від показника заломлення матеріалу і діапазону розмірів частинок.

3.2. Визначення ФРП частинок цементного порошку кореляційно-оптичним методом

Ми запропонували метод знаходження розподілу частинок цементу за розмірами на основі вимірювань поперечної функції когерентності поля зображення частинок. Ця функція не залежить від показника заломлення частинок.

В роботах [104, 105] показано, що з поперечної функції когерентності поля зображення частинок можна визначити їх розміри та концентрацію. Однак ця методика вимагає високої точності вимірювань функції когерентності, а зразки повинні задовольняти умовам однократного розсіювання (відстані між частинками повинні бути більшими за розмір найбільшої частинки). Ми запропонували іншу методику обробки та апроксимації експериментальних результатів, при якій отримана функція розподілу частинок за розмірами мало залежить від їх концентрації.

3.2.1. Розрахунок екстремумів інтенсивності інтерференційної картини та функції когерентності

У випадку розсіювання випромінювання на сильно розсіюючій частинці, після виходу променів з інтерферометра в зону спостереження, мікрооб'єктивом проектується зображення частинки, яке являє собою два однакових круги, перекриття яких залежить від величини зміщення між променями. Тому поперечна функція когерентності поля випромінювання (далі ми будемо називати її просто поперечною функцією когерентності поля) залежить лише від площі цих кругів і віддалі між ними:

$$\Gamma_{\perp}(\rho_{\perp}) = \psi_{\perp}(\rho_{\perp}) + \Gamma_X, \quad (3.2)$$

де $\psi_{\perp}(\rho_{\perp})$ - поперечна кореляційна функція зображень частинок, яка містить інформацію про ФРР; Γ_X - постійна складова, що визначається інтенсивністю нерозсіяного випромінювання. Експериментально поперечна функція когерентності поля визначається в інтерферометрі поперечного зсуву. Значення поперечної функції когерентності поля для певного поперечного зсуву в інтерферометрі визначається за максимумом I_{\max} та мінімумом I_{\min} нульової інтерференційної смуги в полі спостереження:

$$V = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}}, \quad (3.3)$$

Знайдемо поперечну функцію когерентності для зображення сферичної частинки діаметром d . Кореляція кругів

діаметра d при поперечному зміщенні в плечах інтерферометра ρ визначається площею S_r перекриття кругів (рис. 3.5):

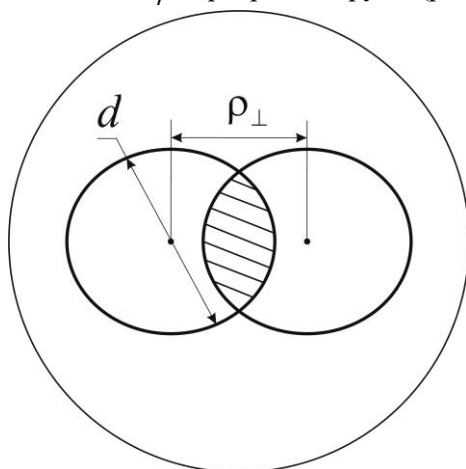


Рис. 3.5. Перекриття двох зображень сферичної частинки діаметром d при поперечному зміщенні ρ .

$$s_r = \frac{d^2}{2} \arccos\left(\frac{\rho}{d}\right) - \frac{\rho}{2} \sqrt{d^2 - \rho^2}. \quad (3.4)$$

Нормування площі перекривання кругів на площу одного з них дає кореляційну функцію для зображення частинки. Відстань ρ задається пересуванням одного з двопронезаломних клинів поляризаційного інтерферометра. Просторове розділення вихідної плоскої хвилі на дві рівноінтенсивні хвилі відбувається після її проходження через досліджуваний зразок. Внаслідок інтерференції цих хвиль в полі спостереження утворюється нульова інтерференційна смуга. Знайдемо максимум і мінімум її інтенсивності. Для цього позначимо потік випромінювання через одиничну площадку від одного з інтерферуючих променів як Φ_0 . В зоні перекриття кругів інтенсивність нульової інтерференційної смуги дорівнює нулеві, оскільки ця зона відповідає перекриттю обох інтерферуючих променів. В зоні площею $2\left(\frac{d^2\pi}{4} - s_r\right)$, де

круги не перекриваються, потрапляє світло лише якого-небудь одного з променів, тому світловий потік через одиничну площадку в цій зоні дорівнює Φ_0 . Припустимо тепер, що площа зони спостереження дорівнює S_0 . Тоді площа освітлюваної двома променями ділянки зони спостереження запишеться як $S_0 - \frac{d^2\pi}{2} + s_r$. Лише в цій ділянці можлива інтерференція променів. Зрозуміло, що максимальний світловий потік через одиничну площадку в цій ділянці дорівнюватиме $4\Phi_0$, а мінімальний – нулеві. Тому максимальне і мінімальне значення інтенсивності нульової інтерференційної смуги в зоні спостереження відповідно дорівнюватимуть:

$$I_{\max}(\rho, d, S_0) = \begin{cases} \Phi_0(d^2 \arccos(\frac{\rho}{d}) + d^2\pi(\frac{4S_0}{\pi d^2} - 2) - \rho\sqrt{d^2 - \rho^2}), \rho \leq d \\ \Phi_0 d^2 \pi (\frac{4S_0}{\pi d^2} - \frac{3}{2}), \rho > d. \end{cases}, \quad (3.5)$$

$$I_{\min}(\rho, d) = \begin{cases} \Phi_0(\frac{d^2\pi}{2} + \rho\sqrt{d^2 - \rho^2} - d^2 \arccos(\frac{\rho}{d})), \rho \leq d \\ \Phi_0 \frac{d^2\pi}{2}, \rho > d \end{cases}. \quad (3.6)$$

Тоді поперечна функція когерентності для випадку зображень однієї частинки запишеться через екстремальні значення інтенсивностей нульової смуги в зоні випромінювання так:

$$\Gamma_{\perp}(\rho, d, S_0) = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} =$$

$$= \begin{cases} \frac{4S_0 - 2\pi d^2 - 2\rho\sqrt{d^2 - \rho^2} + 2d^2 \arccos(\frac{\rho}{d})}{4S_0 - \pi d^2}, \rho \leq d \\ \frac{4S_0 - 2\pi d^2}{4S_0 - \pi d^2}, \rho > d \end{cases} \quad (3.7)$$

Однак, якщо в полі спостереження знаходяться зображення декількох частинок, то замість площі поля спостереження доцільно ввести деякий однаковий для всіх частинок безрозмірний параметр ρ_s , через який поперечна функція когерентності поля запишеться так:

$$\Gamma_{\perp}(\rho, d, \rho_s) = \frac{I_{\max} - I_{\min}}{I_{\max} + I_{\min}} =$$

$$= \begin{cases} \frac{d^2\pi(\rho_s^2 - 2) - 2\rho\sqrt{d^2 - \rho^2} + 2d^2 \arccos(\frac{\rho}{d})}{d^2\pi(\rho_s - 1)}, \rho \leq d \\ \frac{\rho_s^2 - 2}{\rho_s^2 - 1}, \rho > d \end{cases} \quad (3.8)$$

Площа поля спостереження S_0 однозначно визначається його апертурою і є відомою величиною. Тому у випадку, якщо в поле спостереження потрапляє зображення лише однієї частинки, немає необхідності вводити параметр ρ_s . У випадку вимірювання функції когерентності ансамблю різних за розмірами частинок з розподілом за розмірами $w(x)$, зображення деяких частинок можуть перенакладатися, поперечний зсув зображень, враховуючи обмеженість поля спостереження, може викликати зміну складу вибірки частинок, що вимірюються. Ці фактори впливають на мінімальне значення функції когерентності. Тому ми ввели змінний

параметр ρ_s , який визначає значення мінімуму функції когерентності. А формули (3.5) – (3.7) виведені в припущенні, що в полі спостереження знаходиться зображення лише однієї частинки.

Тоді спостережувані інтенсивності після усереднення за ансамблем частинок дорівнюють:

$$I_{\max}^{total}(\rho, \rho_s) = \int_0^{\infty} w(d) I_{\max}(\rho, d, \rho_s) dd, \quad (3.9)$$

$$I_{\min}^{total}(\rho, \rho_s) = \int_0^{\infty} w(d) I_{\min}(\rho, d, \rho_s) dd. \quad (3.10)$$

а поперечна функція когерентності

$$\Gamma_{\perp}^{total}(\rho, \rho_s) = \int_0^{\infty} w(d) \Gamma_{\perp}(\rho, d, \rho_s) dd. \quad (3.11)$$

Однозначне визначення ФРР з даних рівнянь без припущень про її аналітичний вигляд неможливе. Однак, якщо аналітичний вигляд функції $w(d)$ відомий, то можливе знаходження її параметрів методом найменших квадратів [93]. Суть його полягає в тому, що параметри функції розподілу і величина ρ_s підбираються так, щоб сума квадратів відхилень експериментально виміряних при різних поперечних зміщеннях променів значень інтенсивностей або поперечної функції когерентності поля від теоретичних була мінімальною.

Визначення параметрів функції розподілу частинок за розмірами виконується за наступним алгоритмом. З експериментальних даних, за екстремальними значеннями інтенсивності нульової смуги, визначаються значення функції поперечної когерентності для певних поперечних зсувів. Потім методом найменших квадратів, виходячи з розподілу Релея і формул (3.7) та (3.10), визначаємо найбільш імовірний діаметр частинки σ і параметр ρ_s .

Оскільки в даних розрахунках припускається, що зображення частинок мають форму кругів, має зміст дослідити, як впливає форма зображень на залежність поперечної функції когерентності від поперечного зміщення.

Дослідимо цей вплив для випадків квадратної форми зображень (кубічні частинки) та зображень у формі рівносторонніх трикутників (тетраедричні частинки).

Вважатимемо, що площі всіх зображень, включаючи круги, однакові.

Зображення частинок у формі квадратів і трикутників в інтерферуючих променях показані відповідно на рис. 3.6 і 3.7. Розрахунок поперечної кореляційної функції, яка дорівнює відношенню площі перекриття фігур до площі однієї фігури, для всіх видів зображень проводився для трьох випадків: перекриття двох зображень частинок з орієнтацією, показаною на рис. 3.6 і 3.7; для багатьох частинок при усередненні кореляційних функцій за рівноймовірними орієнтаціями осей трикутників і квадратів; при усередненні за орієнтаціями і розмірами в припущенні розподілу Релея.

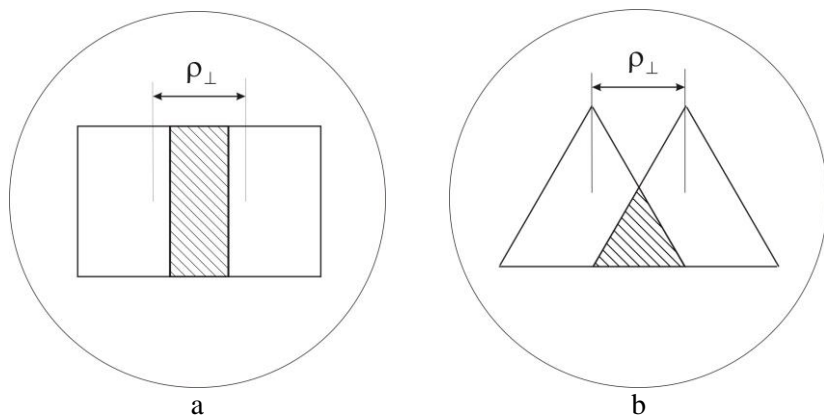


Рис. 3.6. Зображення частинки в інтерферуючих променях у формі квадратів (а) і трикутників (б)

Усереднення кореляційних функцій за орієнтаціями для трикутників і квадратів проводилось після розрахунку кореляційних функцій в інтервалі кутів $0 \div 360^{\circ}$ через 1° . Результати розрахунків наведено на рис. 3.7.

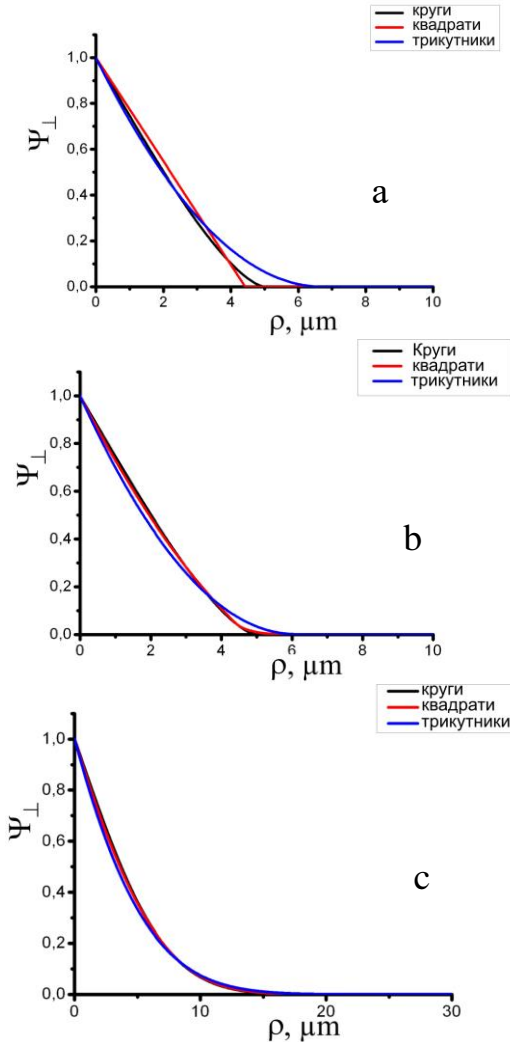


Рис. 3.7. Залежність кореляційної функції зображення однієї частинки (а), кореляційної функції, усередненої за рівномірними орієнтаціями частинок (б), кореляційної функції, усередненої за рівномірними орієнтаціями частинок з ФРР за розподілом Релея із $\sigma = 5$ мкм від поперечного зміщення променів у мкм. На рис а та б площа кожної з фігур рівна площі круга діаметром 5 мкм.

З рисунка 3.7 видно, що після виконання всіх усереднень форма частинки перестає впливати на залежність кореляційної функції від поперечного зміщення. А це означає, що одержавши в результаті обробки вимірювань найбільш ймовірний діаметр σ круга, площа якого дорівнює площі зображення реальної частинки, для визначення питомої поверхні цементу даним методом необхідно ще зробити певні припущення про форму частинок.

Для тетраедричних частинок питома поверхня цементу дорівнюватиме:

$$S_t = 4\sqrt{\frac{108}{\pi^2}}S \approx 1.819S, \quad (3.12)$$

де S – питома поверхня цементу, визначена в припущенні сферичності частинок. Для кубічних частинок питома поверхня цементу дорівнюватиме:

$$S_c = \sqrt{\frac{4}{\pi}}S \approx 1.128S, \quad (3.13)$$

Зауважимо, що при тетраедричній і кубічній формі частинок питома поверхня цементу є більшою, ніж при їх сферичній формі, бо куля – це тіло, що має найменшу поверхню при заданому об'ємі.

Дифракційним методом, на відміну від кореляційно-оптичного, визначається діаметр сферичної частинки, об'єм якої рівний об'єму реальної частинки. Тому в цьому методі, як неважко показати з геометричних міркувань, для тетраедричних частинок питома поверхня цементу дорівнює $S_t = 1.490S$, а для кубічних

$S_c = 1.241S$. Наприклад, за даними [96] найбільша питома поверхня цементу, отримана дифракційним методом, склала 400 м²/кг. Тому, якщо вважати реальні частинки кубічними, то ця поверхня дорівнює 496 м²/кг, а якщо тетраедричними – 596 м²/кг.

3.2.2. Схема експериментальної установки і спосіб регулювання поперечного зміщення інтерферуючих променів

Схему експериментальної установки для вимірювання поперечної функції когерентності поля зображено на рис. 3.8. Промінь від лазера 1 розширюється телескопічною системою 2 і після проходження через зразок 3 потрапляє в поляризаційний

інтерферометр зсуву 4, який налаштований на нульову інтерференційну смугу. Після поперечного зміщення променів за допомогою мікрооб'єктива 5 на чутливий елемент фотоприймального блоку 6 проєктується зображення частинок. Середня інтенсивність по полю спостереження вимірюється фотоприймачем, сигнал з якого через АЦП передається у ПК 7 для подальшої обробки.

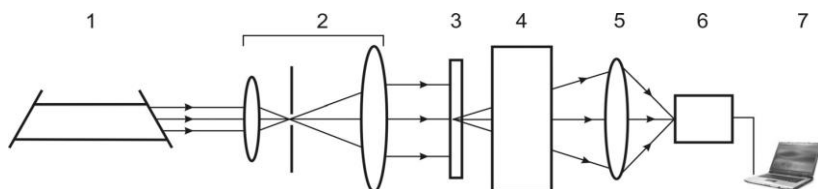


Рис. 3.8. Схема експериментальної установки: 1 – лазер, 2 – телескопічна система, 3 – досліджуваний зразок, 4 – поляризаційний інтерферометр, 5 – мікрооб'єктив, 6 – фотоприймальний блок, 7 – персональний комп'ютер.

Схему поляризаційного інтерферометра зсуву зображено на рис. 3.9.

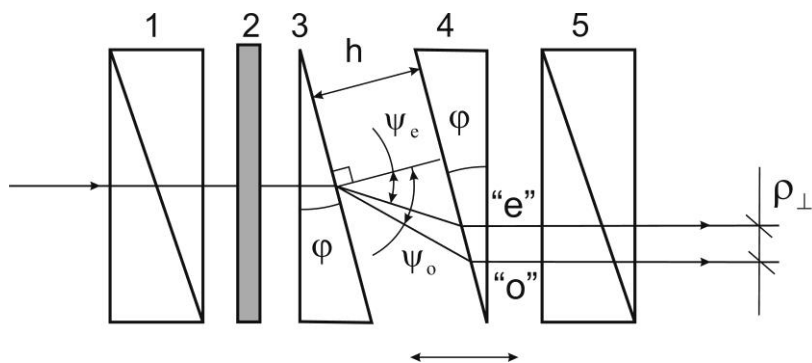


Рис. 3.9. Схема інтерферометра експериментальної установки

Інтерферометр складається з двох ідентичних двопримене-заломлюючих клинів 3 та 4, що утворюють плоскопаралельну пластину і розташовані між схрещеними поляризаторами 1 та 5. Головні оптичні осі клинів 3 та 4 є

паралельними та утворюють кут 45^0 з площинами поляризації поляризаторів 2 та 5. Зразок 1 розташовано перед поляризатором 2.

На рис. 3.9 показано хід звичайного “о” та незвичайного “е” променів у такій оптичній системі. Просторове розділення променів відбувається на виході з першого клина 3. При нормальному падінні вхідного променя на поверхню клина 3, кути заломлення звичайного та незвичайного променів ψ_o та ψ_e визначаються із співвідношень:

$$\sin \psi_o = \frac{n_o}{n} \sin \varphi, \quad \sin \psi_e = \frac{n_e}{n} \sin \varphi, \quad (3.14)$$

де φ – кут падіння, що дорівнює куту призми; n_o та n_e – показники заломлення звичайного та незвичайного пучків відповідно; n - показник заломлення оточуючого середовища.

Поперечне зміщення між пучками ρ_{\perp} задається відстанню між клинами h і залежить від кута клина та показників заломлення n_o та n_e матеріалу клина. З геометричної побудови на рис. 3.12 можна отримати:

$$\rho = h(\operatorname{tg} \psi_o - \operatorname{tg} \psi_e) \cos \varphi = a^* h. \quad (3.15)$$

Таким чином, ρ лінійно залежить лише від h (параметри φ, ψ_o, ψ_e - постійні для конкретної схемної реалізації). Отже, для визначення поперечного зміщення треба знати залежність $\rho = f(h) = a^* h$.

В схемі на рис. 3.9 поперечне зміщення ρ_{\perp} супроводжується поздовжнім ρ_{\parallel} , яке визначається із співвідношення:

$$\rho_{\parallel} = \left[\left(\frac{1}{\cos \psi_o} - \frac{1}{\cos \psi_e} \right) - n_e (\operatorname{tg} \psi_o - \operatorname{tg} \psi_e) \sin \varphi \right] h = b^* h. \quad (3.16)$$

Повздовжнє зміщення між пучками в інтерферометрі викликає модуляцію інтенсивності результуючого поля, залежність якої при зміні відстані між клинами від нуля до певного значення, представлено на рис. 3.10 (по горизонтальній осі замість віддалі відкладено час руху клина, оскільки рівномірність руху забезпечити важко). Зазначимо, що величина поздовжнього і поперечного зміщень регулювалась шляхом ручного пересування клина 3 за допомогою механізму поздовжньої мікроподачі.

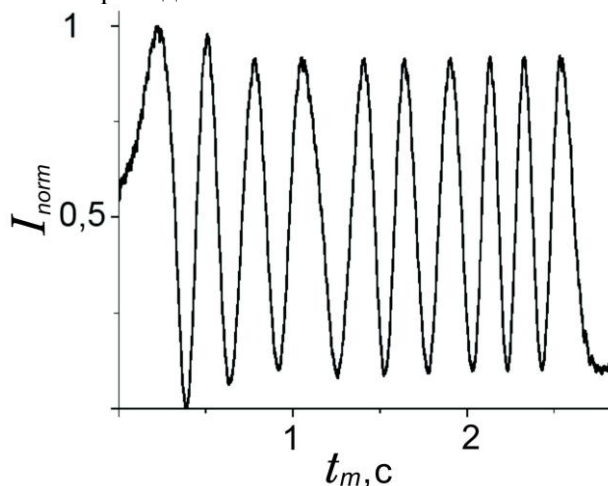


Рис. 3.10. Залежність інтенсивності нульової інтерференційної смуги від часу пересування клина

Оскільки, повздовжнє зміщення променів лінійно залежить від поперечного, то можна визначати поперечне зміщення за екстремальними значеннями інтенсивності результуючого поля для поздовжніх зсувів (рис. 3.10). Відстань між максимумом і найближчим до нього мінімумом при поздовжньому зсуві завжди складає $\lambda/2$.

Отже, навіть при нерівномірній зміні відстані між клинами 3 і 4 (рис. 3.9), значення поперечного зсуву нам відоме за екстремумами інтенсивності результуючого поля на виході інтерферометра. В нашому експерименті відстань між сусідніми екстремумами відповідала поперечному зміщенню 3,36 мкм.

3.2.3. Експериментальне визначення ФРР

Зразки виготовлялись наступним чином. Спочатку готувались дві однорідні суміші частинок цементу М500 виробництва ВАТ «Подільський цемент» з етиловим спиртом: з 0,5 % та 0,05 % масовим вмістом цементу. Суміші виливались тонким шаром на скляні пластинки і після випаровування спирту використовувались для досліджень. Для кожного вмісту цементу було виготовлено 10 зразків, які використовувались для визначення ФРР.

Для обробки результатів експерименту необхідно було визначити прийнятну аналітичну функцію для ФРР $w(a)$. З метою її підбору, ми підраховували кількості частинок різних розмірів за допомогою мікроскопу при збільшенні у 900 разів. На рис. 3.11 наведено фрагмент мікроскопічного зображення одного із зразків. Для набору статистики ми проводили вимірювання для різних частин зразка.

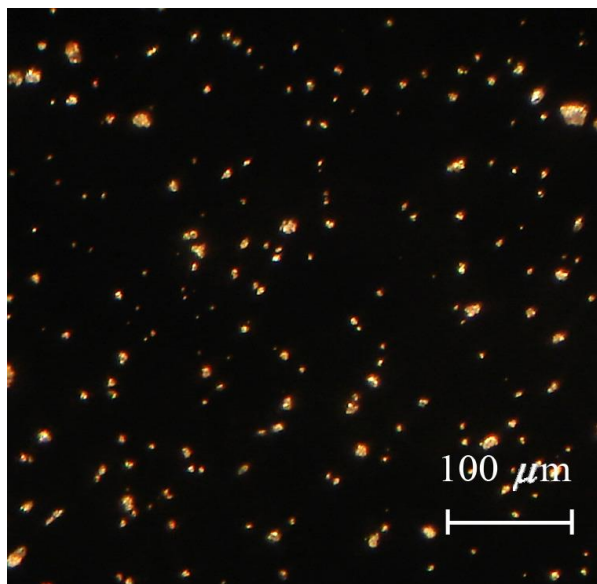


Рис. 3.11. Зображення частинок цементу ($\times 900$).

Прямий підрахунок числа частинок різних розмірів під мікроскопом показав, що найбільш прийнятною однопараметричною моделлю ФРР є розподіл Релея. Це ілюструє рис. 3.12, 3.13.

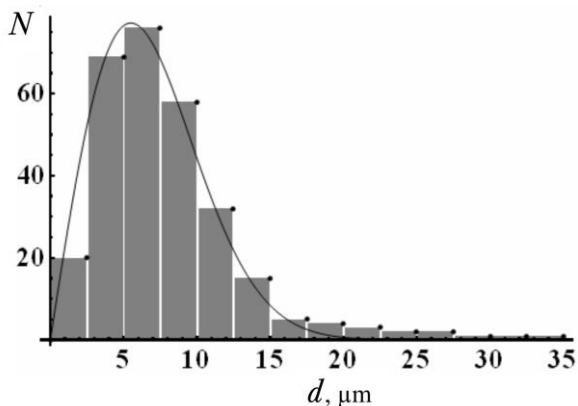


Рис. 3.12. Результати підрахунку частинок під мікроскопом (гістограма) і відповідна їй ФРР за моделлю Релея при $\sigma = 5.75$ мкм

Аналіз мікроскопічних зображень зразків цементу показав, що в різних частинах зразку найбільш імовірний розмір частинки коливається в межах 4 – 8 мкм. Ці межі були одним з критеріїв оцінки достовірності отриманих результатів.

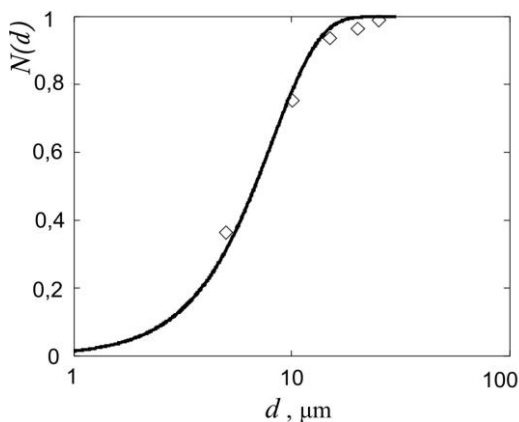


Рис. 3.13. Відносна кількість частинок з діаметром не більшим заданого у відповідності з розподілом Релея при $\sigma = 5.75$ мкм (суцільна крива) і отримана в результаті підрахунку частинок (ромбики)

Типові експериментальні залежності інтенсивності нульової інтерференційної смуги від часу руху клина для обох типів зразків, наведено на рис. 3.14.

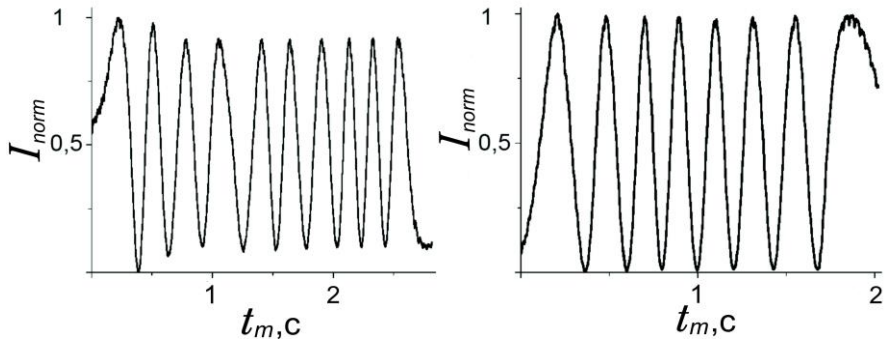


Рис. 3.14. Експериментальна залежність інтенсивності, нормованої на максимум, при повздовжньому зміщенні клинів для великої (зліва) та малої (справа) концентрації частинок.

Подальша задача полягала у виборі такого способу обробки результатів експерименту, який би забезпечував найбільш точне визначення параметру σ . Було реалізовано три методи обробки.

Метод 1 був орієнтований на визначення параметру ФРР σ безпосередньо за максимальною та мінімальною спостережуваними інтенсивностями. Для кожного із зразків σ та ρ_s^2 визначались з умови мінімуму функції:

$$Z(\sigma, \rho_s) = \sum_{ext} [I_{ext} - \tilde{I}_{ext}(\rho_{ext}, \sigma, \rho_s)]^2. \quad (3.17)$$

В цій формулі I_{ext} та $\tilde{I}_{ext}(\rho_{ext}, \sigma, \rho_s)$ – відповідно спостережуване та теоретичне значення екстремальної інтенсивності для кожного із значень поперечного зміщення ρ_{ext} , при якому досягається відповідний екстремум.

Метод 2 відрізнявся від методу 1 лише тим, що замість безпосередньо спостережуваних значень інтенсивності в (3.17) підставлялись скореговані значення, які визначались так. Для мінімальної спостережуваної інтенсивності знаходили значення першого максимуму і всі наступні значення мінімальної інтенсивності заміняли на знайдене. Для максимальної інтенсивності знаходили значення першого мінімуму і всі наступні значення максимальної інтенсивності заміняли на знайдене. Таким чином ми робили поправку на шум інтерферометра, ефект накладання зображень різних частинок цементу та флуктуації інтенсивності джерела випромінювання.

Апроксимовані по експериментальних точках залежності максимальної та мінімальної інтенсивностей нульової інтерференційної смуги від поперечного зміщення представлено на рис. 3.15, 3.16.

Метод 3 [106] полягав в тому, що кожному значенню ρ за вихідними спостережуваними значеннями екстремальних інтенсивностей ставилось у відповідність значення поперечної функції когерентності поля. Для цього експериментально отримані залежності максимальної і мінімальної інтенсивностей від ρ апроксимувались ламаними лініями. Після цього параметри σ та ρ_s визначались з умови мінімуму такої функції:

$$Z_1(\rho_s, \sigma) = \sum_i [\Gamma_i - \tilde{\Gamma}(\rho_i, \rho_s, \sigma)]^2. \quad (3.18)$$

де Γ_i та $\tilde{\Gamma}(\rho_i, \rho_s, \sigma)$ – відповідно виміряні та розраховані значення поперечної функції когерентності для одного і того ж значення поперечного зміщення ρ_i .

При обробці результатів за третім способом, ми врахували недоліки оптичної схеми установки, внаслідок котрих в інтерферометрі був наявний шум. Цей шум полягав у тому, що поперечна функція когерентності поля, виміряна без зразка, виявилась меншою за одиницю. Тому, при кожному значенні поперечного зміщення, значення поперечної функції когерентності поля, виміряне в схемі зі зразком, ділилось на відповідне значення поперечної функції когерентності поля, виміряне в схемі без зразка.

На рис. 3.17 представлено типові експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) залежності поперечної функції когерентності поля від поперечного зміщення.

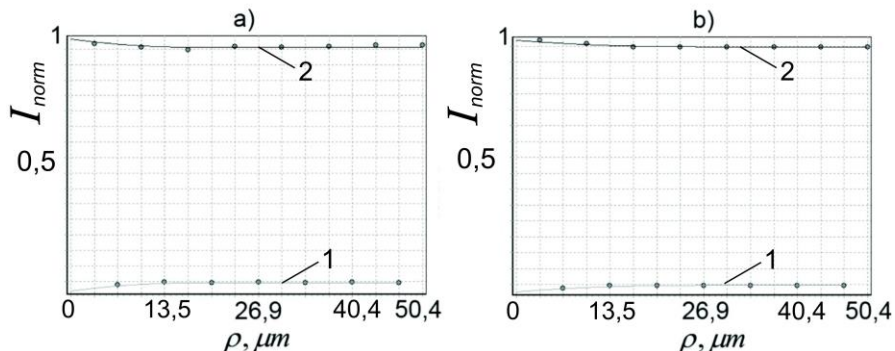


Рис. 3.15. Типові експериментальні залежності екстремальних інтенсивностей (1- мінімуми, 2- максимуми) нульової інтерференційної смуги (точки) та їх теоретичні апроксимації (лінії) для зразків з малою концентрацією цементних частинок: а) – вихідні, б) – скореговані

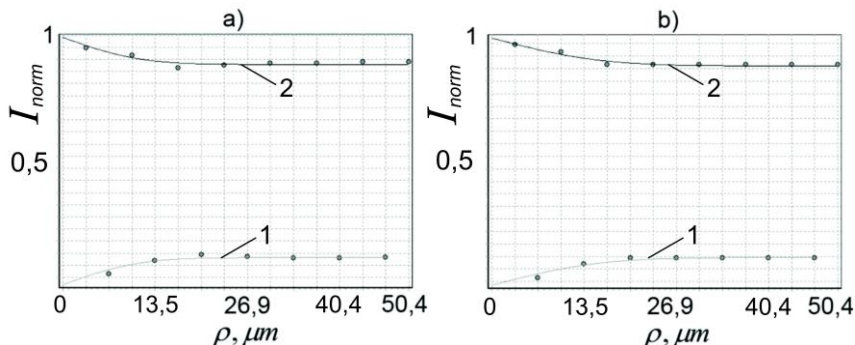


Рис. 3.16. Типові експериментальні залежності екстремальних інтенсивностей (1- мінімуми, 2- максимуми) нульової інтерференційної смуги (точки) та їх теоретичні апроксимації (лінії) для зразків з великою концентрацією цементних частинок: а) – вихідні, б) – скореговані

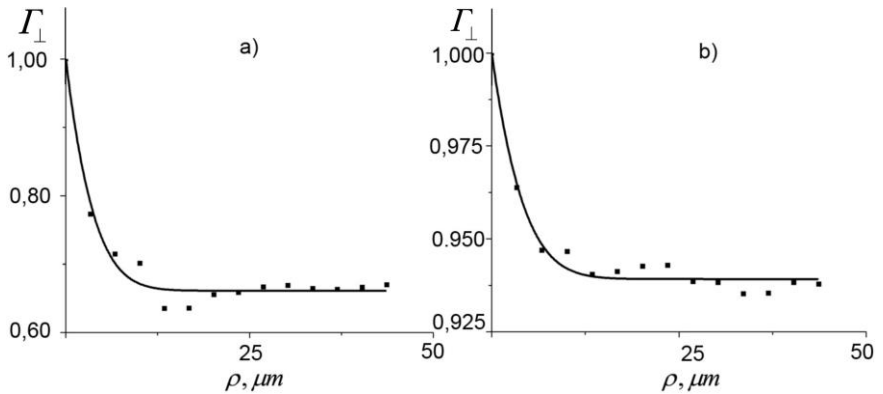


Рис. 3.17. Типові експериментальні (точки) та розрахункові (лінії) залежності функції когерентності від поперечного зміщення для зразків з великою (а) та малою (б) концентрацією

В табл. 3.1 наведено зведені результати для параметрів σ та ρ_s^2 , отримані для зразків з великою та малою концентрацією цементних частинок при трьох способах обробки експериментальних даних.

Для оцінки точності отриманих значень ρ_s^2 та σ було сформовано 6 об'єднаних сукупностей результатів, отриманих у відповідності з трьома методами обробки експериментальних даних, і для них обчислено середні значення і стандартні відхилення за формулами:

$$\bar{x} = \frac{1}{N} \sum_n x_n, \quad (3.19)$$

$$S_{st} = \sqrt{\frac{1}{N-1} \sum_n (x_n - \bar{x})^2}, \quad (3.20)$$

де N - кількість вимірювань; x_n - результат n -го вимірювання.

Таблиця 3.1

Порівняння параметрів σ та ρ_s^2 , отриманих при різних методах обробки експериментальних даних

№ зразка	Зразки з великою концентрацією цементних частинок						Зразки з малою концентрацією цементних частинок					
	Метод 1		Метод 2		Метод 3		Метод 1		Метод 2		Метод 3	
	σ , мк м	ρ_s^2	σ , мк м	ρ_s^2	σ , мк м	ρ_s^2	σ , мк м	ρ_s^2	σ , мк м	ρ_s^2	σ , мк м	ρ_s^2
1	8,8	5,6	12,2	5,5	5,3	4,0	10,4	27,0	49,8	13,2	5,8	18,4
2	9,7	5,7	12,8	5,4	6,1	4,0	8,4	29,7	12,1	18,6	6,3	18,3
3	20,6	5,8	9,4	4,4	6,1	3,7	19,0	31,8	9,3	26,6	5,4	16,4
4	7,4	4,5	7,6	4,5	4,1	3,7	20,7	33,8	10,4	23,3	6,7	17,4
5	12,2	5,2	10,3	4,3	6,1	3,7	8,0	15,9	10,9	20,2	4,1	18,9
6	8,4	4,6	10,5	4,5	5,6	3,7	20,8	27,3	27,5	26,8	5,9	17,7
7	11,8	5,2	10,5	4,5	6,0	3,7	29,9	21,2	8,5	31,0	5,8	17,4
8	12,3	5,7	14,0	5,3	7,0	3,8	9,0	25,1	8,9	25,9	10,6	16,6
9	9,1	5,1	10,4	5,4	6,7	4,0	11,2	20,1	53,7	13,1	7,9	16,0
10	8,4	5,2	9,3	4,5	4,8	3,7	7,3	15,5	10,0	24,7	4,9	15,7

За об'єднаною сукупністю результатів, отриманих при обробці експериментальних даних за способом 1, середнє значення $\sigma = 12.7$ мкм при стандартному відхиленні $S_{st\sigma} = 6.2$ мкм, а за способом 2 – $\sigma = 15.4$ мкм при стандартному відхиленні $S_{st\sigma} = 13.1$ мкм. Таким чином, вищеописане корегування вимірних значень інтенсивності не підвищило точності кінцевих результатів, а навпаки – знизило її. Результати, отримані при обробці експериментальних даних способами 1 та 2, у $2.2 \div 2.7$ рази відрізняються у бік збільшення від наведеного вище значення $\sigma = 5.75$ мкм, яке отримується на основі мікроскопічних досліджень.

Натомість, за об'єднаною сукупністю результатів, отриманих при обробці експериментальних даних за способом 3, маємо $\sigma = 6.1$ мкм при стандартному відхиленні $S_{st\sigma} = 1.4$ мкм, а цей результат лише на 6.1% відрізняється від значення $\sigma = 5.75$ мкм, отриманого при мікроскопічних дослідженнях. Більше того, у

відповідності з формулою
$$S = \frac{25m}{\rho_0(1-m)} \sqrt{\frac{m\Gamma}{\eta_a}} \quad [6], \quad \text{при}$$

$\sigma = 5.75$ мкм ми отримуємо питому поверхню цементу $S = 177 \text{ м}^2/\text{кг}$, а за об'єднаною сукупністю результатів, отриманих при обробці експериментальних даних за способом 3 – $176 \text{ м}^2/\text{кг}$, при врахуванні, що середня питома поверхня визначається не через середнє арифметичне, а через середнє гармонічне значення σ . Ми бачимо, що найбільш точними, а значить і достовірними, є результати, отримані при апроксимації експериментально отриманих залежностей поперечної функції когерентності поля теоретичними кривими, параметри котрих визначаються методом найменших квадратів.

Зауважимо, що для обробки результатів в рамках розроблених математичних моделей важливим є припущення про незалежність безрозмірного параметру ρ_s від розмірів частинок. Для перевірки цього припущення за міру його коректності візьмемо відношення стандартного відхилення величини ρ_s^2 для

певної сукупності результатів до середнього значення ρ_s^2 для тої ж сукупності. Для чотирьох сукупностей значень ρ_s^2 з табл. 3.1, отриманих за способами 1 і 2, дане відношення складає відповідно 0.086, 0.103, 0.258 і 0.577, тому для цих сукупностей припущення про незалежність значень ρ_s від розмірів частинок виконується погано. Для двох сукупностей значень ρ_s^2 з табл. 3.1, отриманих за способом 3, це відношення складає 0.037 і 0.062. Тобто для цих сукупностей припущення про незалежність значень ρ_s від розмірів частинок виконується значно краще. Це підтверджує перевагу способу обробки експериментальних даних, який ґрунтується на апроксимації залежності поперечної функції когерентності поля від поперечного зміщення над способами, які ґрунтуються на апроксимації залежностей екстремальних інтенсивностей нульової інтерференційної смуги від цього зміщення.

Відповідно до законів статистики, результати вимірювань при їх обмеженій кількості описуються t - розподілом Стюдента. Інтервал з певною довірчою імовірністю визначається як [93]:

$$\bar{x} \pm \partial(S_{st}, P), \quad (3.21)$$

де P - довірна імовірність. Для $P=0.95$ та $N=10$ розкид визначається як:

$$\partial(S_{st}, 0.95) = 2.262 \cdot S_{st}. \quad (3.22)$$

Обробка результатів, отриманих за способом 3, дала наступні довірчі інтервали з імовірністю $P=0.95$: для зразків з великою концентрацією частинок цементу $\sigma = 3,9 \div 7,7$ мкм, а для зразків з малою концентрацією – $\sigma = 3,7 \div 9,0$ мкм.

Як видно з результатів проведених розрахунків за експериментальними даними, довірчі інтервали для зразків з великою концентрацією частинок знаходяться в достовірних межах. Для зразків з малою концентрацією довірчі інтервали незначно виходять за достовірні межі. Отже, при подальшому зменшенні концентрації частинок цементу, достовірне визначення розподілу для зразків з малою концентрацією є ускладненим.

Розкид розрахованих значень параметру розподілу σ пояснюється нерівномірністю розподілу частинок за розмірами в різних частинах зразка. Середні експериментальні значення найбільш імовірного розміру частинки цементу дорівнювали $\sigma = 5.6$ мкм для зразків з великою та $\sigma = 6.3$ мкм для зразків з малою концентрацією частинок. Значення σ , отримане методом просіву, співпало зі значенням σ , отриманим для зразків з великою концентрацією цементних частинок.

Криву просіву для цього значення в традиційному для цементної галузі вигляді (у напівлогарифмічних координатах) представлено на рис. 3.18.

Однак отримані дані досить істотно відрізняються від даних, наведених у [6], які отримуються за допомогою пневматичного поверхнеміра Т-3. У відповідності з цими даними питома поверхня більшості вітчизняних цементів марки М500 складає не менше $230 \text{ м}^2/\text{кг}$.

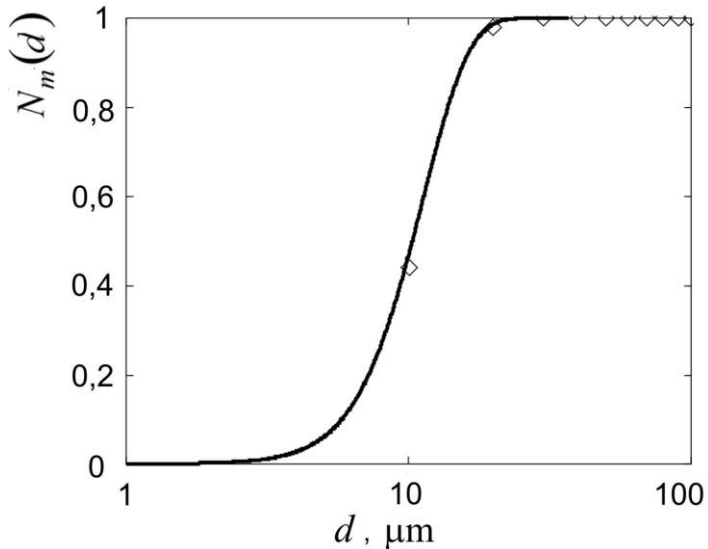


Рис. 3.18. Крива просіву для цементу М500 виробництва ВАТ «Подільський цемент». Квадратики – точки, отримані методом зважування залишків на ситах. Ця крива відповідає розподілу Релея при $\sigma = 5.6$ мкм

Така відмінність зумовлена в основному тим, що результати вимірювання за допомогою приладу Т-3 у відповідності з (1.49) істотно залежать від пористості цієї проби.

Таким чином, при одному і тому ж часі пропускання певної порції повітря через пробу, за яким і визначається питома поверхня на приладі Т-3, ми одержимо значення $S = 230 \text{ м}^2/\text{кг}$ при $m = 0.48$ і $S = 160 \text{ м}^2/\text{кг}$ при $m = 0.41$. Однак визначити m з достатньою точністю важко. З іншого боку, як теорія розсіювання Мі, так і теорія фільтрації рідин і газів Козені-Кармана [12] побудовані в припущенні сферичної форми частинок цементу. В цьому ж припущенні виконується обробка результатів вимірювань в рамках запропонованого нами кореляційно-оптичного методу. Без такого припущення застосування дифракційного методу неможливе внаслідок відсутності прийнятних для практичного застосування аналітичних розв'язків задачі про розсіювання світла на цих частинках.

Таким чином, використана нами експериментальна методика визначення функції розподілу частинок за розмірами не залежить від розкиду показника заломлення окремих частинок. Методика розрахунку поперечної функції когерентності зменшує її залежність від шуму інтерферометра, флуктуацій інтенсивності джерела випромінювання та ефекту накладання зображень різних частинок цементу. Наведена методика дозволяє швидко та з високою достовірністю отримати розподіл частинок цементного порошку за розмірами. Окрім того вона, на відміну від стандартної методики пропускання повітряного струменя через пробу порошку, не вимагає знання пористості цієї проби.

РОЗДІЛ 4 ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ГІДРАТАЦІЇ ОПТИЧНИМИ МЕТОДАМИ

Для достовірної оцінки процесу гідратації цементу, тужавіння цементного тіста та формування цементного каменю необхідно знати середній показник заломлення цементу, а також знати сталі часу та параметри форми модельних логістичних функцій, що описують процес та час початку утворення нових кристалів із розчину кристалогідратів. Для визначення цих параметрів ми використали вимірювання інтегрального коефіцієнту відбивання світла (ІКВ) та фотоакустичні дослідження. В даному розділі показано, що зміни ІКВ пов'язані з процесом гідратації і тверднення цементу, а характер цих змін дозволяє визначати часові характеристики відповідних процесів і прогнозувати механічні властивості цементного каменю. Розділ містить теоретичне обґрунтування та експериментальну апробацію методу досліджень, а також опис та інтерпретацію результатів фотоакустичних досліджень процесів гідратації цементу, тужавіння і тверднення цементного тіста. Описано вибір режиму опромінення системи «цемент-вода», методу детектування фотоакустичного відгуку цієї системи на монохроматичне випромінювання, теоретичні розрахунки температурного поля і фотоакустичного відгуку в різних наближеннях, експериментальна апробація методу досліджень на зразках алюмінію, міді та кремнію, а також результати досліджень динаміки фотоакустичного відгуку системи «цемент-вода» на імпульс лазерного випромінювання в процесі гідратації.

4.1. Дослідження відбивання оптичного випромінювання цементним порошком і тістом

ІКВ цементного тіста і каменю – це інтегральна характеристика дифузного розсіювання світла (ДРС) цими середовищами. У відповідності з існуючими уявленнями цемент, що гідратується, вважається дисперсним середовищем (ДС) в

якому відбувається багатократне розсіювання світла [37]. Для математичного опису світлорозсіювання ДС використовують прямі діагностичні зв'язки та теорію переносу [32, 107, 108]. Так, наближення малих кутів розсіювання дозволяє отримати аналітичний розв'язок для радарного зондування ДС та розсіювання випромінювання рухомими частинками [32]. Існують аналітичні розв'язки задачі ДРС середовищами, що складаються з однакових сфер [32]. Для багатократного розсіювання в ДС непогані результати дає метод дифузного наближення [32, 108], який базується на теорії переносу розглянутій в першому розділі. Ми використали метод дифузного наближення для опису світлорозсіювання цементним порошком та цементним тістом під час гідратації і тверднення. Співставляючи результати теоретичних розрахунків із отриманими експериментально часовими залежностями ІКВ, ми визначили кількісні характеристики динаміки процесу гідратації та тверднення цементу.

4.1.1. Дифузне наближення в теорії переносу

Метод дифузного наближення застосовують для середовищ з об'ємною концентрацією частинок (відношення об'єму, що займають частинки, до повного об'єму системи) більшою 1%. В цьому випадку поле випромінювання у неоднорідному середовищі складається з двох частин: регулярної складової розсіяного випромінювання I_{ri} та дифузно розсіяного випромінювання I_d . Якщо в точці \vec{r} відсутні внутрішні джерела, то I_d може бути знайдено як розв'язок рівняння переносу (1.38).

В складному середовищі, внаслідок багатократного відбивання, індикатриса дифузного розсіювання вважається близькою до сферичної, тобто, що $I_d(\vec{r}, \vec{s}) \approx U_d(\vec{r})$, де

$$U_d(\vec{r}) = \int_{4\pi} I_d(\vec{r}, \vec{s}) d\omega \quad (4.1)$$

– середня інтенсивність розсіяного випромінювання; $d\omega$ – елементарний тілесний кут в напрямку \vec{s} (рис. 4.1).

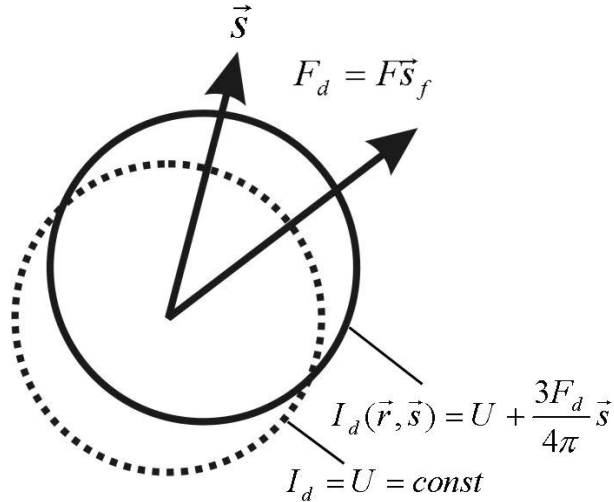


Рис. 4.1. Індикатриса розсіювання в дифузному наближенні [13]

Для спрощеного врахування відхилення індикатриса розсіювання від сфери можна записати:

$$I_d(\vec{r}, \vec{s}) = U_d(\vec{r}) + cF_d(\vec{r})\vec{s}, \quad (4.2)$$

де c – константа, а $F_d(\vec{r})$ – так званий вектор дифузного потоку, який характеризує відхилення індикатриса розсіювання від сфери для плоскої хвилі, що розповсюджується в напрямку \vec{s}_f (рис. 4.1):

$$F_d(\vec{r}) = \int_{4\pi} I_d(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s} d\omega = F(\vec{r}) \vec{s}_f, \quad (4.3)$$

Запишемо (4.2) у вигляді:

$$I_d(\vec{r}, \vec{s}) = U_d(\vec{r}) + cF(\vec{r}) \vec{s}_f \cdot \vec{s}, \quad (4.4)$$

і підставимо у (4.3):

$$F(\vec{r}) \vec{s}_f \vec{s}_f = \int_{4\pi} U_d(\vec{r}) \vec{s} d\omega + c \int_{4\pi} F(\vec{r}) (\vec{s}_f \cdot \vec{s})^2 d\omega. \quad (4.5)$$

Перший інтеграл у формулі (4.5) дорівнює нулю внаслідок незалежності функції $U_d(\vec{r})$ від вектора \vec{s} для ізотропного

розподілу. Другий інтеграл розраховується шляхом переходу до сферичної системи координат, полярна вісь якої спрямована вздовж \vec{s}_f . Враховуючи, що змінні \vec{s}_f та \vec{r} незалежні, а \vec{s}_f – одиничний вектор, матимемо:

$$F(\vec{r}) = cF(\vec{r}) \int_0^\pi d\theta \int_0^{2\pi} d\varphi \cos^2 \theta \sin \theta = \frac{4\pi}{3} cF(\vec{r}). \quad (4.6)$$

Отже, $c = \frac{3}{4\pi}$.

Відповідно до рис. 4.1, інтенсивність розсіяного випромінювання в дифузному наближенні можна записати у вигляді:

$$I_d(\vec{r}, \vec{s}) = U_d(\vec{r}) + \frac{3F_d(\vec{r})}{4\pi} \vec{s}. \quad (4.7)$$

Після підстановки (4.7) в (1.38) кінцеве рівняння переносу для даного наближення запишеться наступним чином [32]:

$$\nabla^2 U_d(\vec{r}) - \chi_d^2 U_d(\vec{r}) = -3\rho_c \sigma_s \rho_c \sigma_{tr} U_{ri}(\vec{r}) + \frac{3}{4\pi} \int_{4\pi} \int_{4\pi} \rho_f(\vec{s}, \vec{s}') I_{ri}(\vec{r}, \vec{s}') d\omega' \vec{s} d\omega, \quad (4.8)$$

де: $\chi_d^2 = 3(\rho_c \sigma_a)(\rho_c \sigma_{tr})$; σ_a – переріз поглинання світла частинкою; $\sigma_{tr} \rightarrow \sigma_{s0}(1-H)(1-\bar{\mu}) + \sigma_a$ – транспортний переріз; $\sigma_s = \sigma_{s0}(1-H)$ – корегований переріз розсіяння; σ_{s0} – переріз розсіювання світла частинкою; H – відношення об'єму, що займають частинки, до повного об'єму системи;

$$U_{ri}(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} I_{ri}(\vec{r}, \vec{s}) d\omega;$$

$$\bar{\mu} = \left(\int_{4\pi} \rho_f(\vec{s}, \vec{s}') \vec{s} \cdot \vec{s}' d\omega' \right) / \left(\int_{4\pi} \rho_f(\vec{s}, \vec{s}') d\omega' \right) - \text{середній}$$

косинус кута розсіяння, який описує нормовану різницю між усередненим розсіянням окремою частинкою вперед та назад та

відхиленням індикатриси розсіювання від сфери. Сферичній формі індикатриси розсіювання відповідає $\bar{\mu} = 0$. Величина $p = (1 - H)$, де H – відносна об’ємна частка розсіювачів у середовищі, визначає пористість середовища і часто використовується як характеристика цементного тіста і каменю. Значення $p = 0$ відповідає неперервному середовищу, заповненому щільно упакованими розсіювачами, $p = 1$ – середовищу без розсіювачів.

Оскільки за межами розсіюючого середовища розсіювання не відбувається, то точною граничною умовою для рівняння (4.8) є рівність нулю інтенсивності дифузної частини випромінювання, яке входить у середовище ззовні. В рамках даного наближення ця умова не може задовольнятися точно, тому її замінюють наближеною, котра зводиться до того, що на поверхні середовища повний дифузний потік, спрямований в середовище, дорівнює нулю:

$$\int_{2\pi} I_d(\vec{r}, \vec{s})(\vec{s} \cdot \vec{n}) d\omega = 0, \quad (4.9)$$

де \vec{n} – нормаль до поверхні середовища в точці \vec{r} . Інтегрування проводиться по напівплощині за межами середовища, тобто по половині повного тілесного кута. Дана гранична умова, згідно [8], добре описує розсіювання коли переріз розсіювання рівний або більше перерізу поглинання. Після інтегрування (4.9) можна записати у вигляді:

$$U_d(\vec{r}_s) - \frac{2}{3\rho_c\sigma_{tr}} \frac{\partial}{\partial n} U_d(\vec{r}_s) + \frac{2\vec{n}Q(\vec{r}_s)}{4\pi} = 0, \quad (4.10)$$

де величина

$$Q(\vec{r}_s) = \frac{\sigma_t}{\sigma_{tr}} \int \left(\frac{1}{4\pi} \int_{4\pi} \rho_f(\vec{s}, \vec{s}') \vec{s} d\omega \right) I_{ri}(\vec{r}, \vec{s}') d\omega'$$

характеризує вплив анізотропії на процес розсіювання; \vec{r}_s – точка на поверхні середовища.

У рівнянні переносу фігурують усереднені за розмірами розсіюючих частинок перерізи поглинання, розсіювання та екстинції [32]:

$$\sigma_a = \int_0^{\infty} \sigma_{a0}(a)w(a)da, \quad \sigma_s = \int_0^{\infty} \sigma_{s0}(a)w(a)da, \\ \sigma_t = \int_0^{\infty} \sigma_{t0}(a)w(a)da, \quad (4.11)$$

У відповідності з дифузним наближенням коефіцієнт дифузного відбивання від дисперсного напівобмеженого середовища залежить від пористості середовища, відхилення індикатриси розсіяння від сфери та перерізів: транспортного σ_{tr} , екстинції σ_t , розсіювання σ_s і поглинання σ_a .

Вираз для ІКВ R_d в дифузному наближенні отримується так. Рівняння (4.8) в одновимірному наближенні записується у вигляді:

$$\frac{d^2 U_d(z)}{dz^2} - \kappa_d^2 U_d(z) = -\frac{3c_s^2 \sigma_s}{4\pi} (\sigma_{tr} + \sigma_t \bar{\mu}) F_0 \exp(-c_s \sigma_t z), \quad (4.12)$$

де F_0 – потік падаючого випромінювання, $\kappa_d^2 = 3c_s^2 \sigma_a \sigma_{tr}$. В цьому наближенні вважається, що всі потоки випромінювання залежать лише від віддалі, яка відраховується вглиб напівобмеженого розсіюючого середовища у напрямку, перпендикулярному до його поверхні, яка вважається плоскою.

Граничні умови для даного рівняння мають вигляд:

$$U_d(z) - \frac{2}{3c_s \sigma_{tr}} \frac{dU_d(z)}{dz} + \frac{\sigma_s \bar{\mu} F_0}{2\pi \sigma_{tr}} \exp(-c_s \sigma_t z) = 0 \text{ при } z = 0, \quad (4.13)$$

$$U_d(z) + \frac{2}{3c_s \sigma_{tr}} \frac{dU_d(z)}{dz} - \frac{\sigma_s \bar{\mu} F_0}{2\pi \sigma_{tr}} \exp(-c_s \sigma_t z) = 0 \text{ при } z = L. \quad (4.14)$$

Тут L – товщина шару розсіювачів.

З рівняння (4.12) при граничних умовах (4.13), (4.14) дифузний потік випромінювання в середовищі:

$$F_d(z) = \frac{\sigma_s \bar{\mu} F_0}{\sigma_{tr}} \exp(-c_s \sigma_t z) - \frac{4\pi}{3c_s \sigma_{tr}} \frac{dU_d(z)}{dz}. \quad (4.15)$$

ІКВ знаходиться за формулою:

$$R_d = \left| \frac{\lim_{L \rightarrow \infty, z \rightarrow 0} F_d(z)}{F_0} \right|. \quad (4.16)$$

Остаточний вигляд ІКВ в дифузійному наближенні такий:

$$R_d = \frac{3\sigma_s \left[\bar{\mu} \sigma_t \sqrt{3\sigma_a \sigma_{tr}} + \sigma_{tr} \sqrt{3\sigma_a \sigma_{tr}} - 3\bar{\mu} \sigma_a \sigma_{tr} - \sigma_t \sigma_{tr} \right]}{(3\sigma_a \sigma_{tr} - \sigma_t^2) (3\sigma_{tr} + 2\sqrt{3\sigma_a \sigma_{tr}})}, \quad (4.17)$$

де σ_s , σ_{tr} і σ_t – перерізи розсіювання, транспортний переріз і екстинції відповідно, знайдені з врахуванням пористості середовища і відхилення індикатриси розсіювання монохроматичного випромінювання середовищем від сферичної. Ці перерізи визначаються так:

$$\sigma_s = \sigma_{s0} p, \quad (4.18)$$

$$\sigma_{tr} = \sigma_{s0} p (1 - \bar{\mu}) + \sigma_{a0}, \quad (4.19)$$

$$\sigma_t = \sigma_{s0} p + \sigma_{a0}. \quad (4.20)$$

Зазначимо, що формула (4.17) отримана нами вперше.

Вважається, що наближення напівобмеженого середовища справедливе, коли $\sigma_t c_s L \gg 1$.

З формули (4.17) випливає, що для непоглинаючих розсіювачів $R_d = 1$. Тобто, непоглинаюче напівобмежене пористе середовище здатне повернути все падаюче на нього світло за рахунок багатократного перевідбивання. З іншого боку, коли розсіювачі поглинають, то для абсолютно щільного середовища $R_d = 0$. В цьому випадку границя розділу середовищ повинна дзеркально відбивати падаюче випромінювання, але вираз (4.17) це не враховує. Позначимо коефіцієнт дзеркального відбивання від границі розділу середовищ (за законами Френеля) через R_f , а відповідний коефіцієнт пропускання через T_f . Тоді загальний коефіцієнт відбивання можна записати так:

$$R = R_d T_f^2 + R_f. \quad (4.21)$$

Вагомою перевагою методу дифузного наближення є можливість врахування анізотропії розсіювання, яка при багатократному перевідбиванні може бути суттєвою.

Даний метод не враховує інтерференційних ефектів. Але для неупорядкованих середовищ умови когерентного послаблення і посилення випромінювання виконуються лише при деяких кутах розсіювання. Тому при обчисленні ІКВ ці ефекти можна не враховувати.

При врахуванні лише зворотного розсіювання від випадково розподілених розсіювачів коефіцієнт відбивання для шару розсіювачів товщиною d_0 , в наближенні $d_0/\lambda \gg 1$, дорівнює [32]:

$$R = \frac{\sigma_b}{4\sigma_a} [1 - \exp(-2c_s \sigma_a d_0)]. \quad (4.22)$$

В цій формулі σ_b – переріз зворотного розсіювання, σ_a – переріз поглинання, c_s – об'ємна концентрація розсіювачів.

Переходячи до границі при $d \rightarrow \infty$ отримаємо:

$$R_r = \frac{\sigma_b}{4\sigma_a}. \quad (4.23)$$

Всі перерізи усереднені за розмірами розсіюючих частинок.

4.1.2. Розрахунок перерізів розсіювання та поглинання

Для того, щоб скористатись формулою (4.17), необхідно розрахувати відповідні перерізи за формулами (4.18)-(4.20). Як відомо, на даний час теоретично розраховані лише перерізи для частинок сферичної, циліндричної та сфероїдальної форм. Хоча цементні частинки можуть мати значно складнішу форму, при розв'язанні задачі розсіювання монохроматичного випромінювання цементним порошком, тістом і каменем будемо вважати, як це робиться традиційно, що окремі розсіювачі є сферичними.

Ми розрахували перерізи екстинції $\sigma_{t0} = \sigma_{s0} + \sigma_{a0}$ та розсіювання σ_{s0} одиночних розсіювачів за теорією Мі [6], яка описує процес розсіювання електромагнітної хвилі сферичним одиночним розсіювачем на основі формул класичної електродинаміки. У відповідності з цією теорією, перерізи

екстинції, розсіювання та зворотного розсіювання визначалися за формулами:

$$\frac{\sigma_{r0}}{\pi a^2} = 2x^{-2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) \operatorname{Re}(a_k + b_k), \quad (4.24)$$

$$\frac{\sigma_{s0}}{\pi a^2} = 2x^{-2} \sum_{k=1}^{\infty} (2k+1) (|a_k|^2 + |b_k|^2), \quad (4.25)$$

$$\frac{\sigma_{b0}}{\pi a^2} = x^{-2} \left| \sum_{k=1}^{\infty} (-1)^k (2k+1) (a_k - b_k) \right|^2. \quad (4.26)$$

Тут a – радіус розсіювача, який для простоти вважається сферичним; $x = 2\pi a / \lambda$, де λ – довжина хвилі світла. Члени безмежних рядів у формулах (4.24)-(4.26) знаходяться так:

$$a_k = \frac{\psi_k(x) \psi'_k(mx) - m \psi_k(mx) \psi'_k(x)}{\zeta_k(x) \psi'_k(mx) - m \psi_k(mx) \zeta'_k(x)}, \quad (4.27)$$

$$b_k = \frac{m \psi_k(x) \psi'_k(mx) - \psi_k(mx) \psi'_k(x)}{m \zeta_k(x) \psi'_k(mx) - \psi_k(mx) \zeta'_k(x)}. \quad (4.28)$$

де m – комплексний відносний показник заломлення речовини розсіювача; штрихи означають диференціювання, а функції $\psi_k(x)$ та $\zeta_k(x)$ визначаються через функції Беселя першого роду дійсного аргументу $J_{k+1/2}(x)$ та функції Ганкеля першого роду $H_{k+1/2}^{(1)}(x)$ наступним чином:

$$\psi_k(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} J_{k+1/2}(x), \quad (4.29)$$

$$\zeta_k(x) = \sqrt{\frac{\pi x}{2}} H_{k+1/2}^{(1)}(x). \quad (4.30)$$

Показник заломлення цементних мінералів є комплексним $m = n + i\chi$, а значення його дійсної і уявної частини в джерелах [101-103] наводиться в таких межах: $n = 1.5 \div 1.8$, $\chi = 0.003 \div 1$. Середній радіус частинок - $2.4 \div 14$ мкм.

Зважаючи на неоднозначність існуючих оцінок уявної частини показника заломлення, наведених в різних джерелах, ми більш детально дослідили цемент М500. Для цього були виготовлені тонкі зразки порошку цементу, зваженого у хімічно нейтральній імерсійній олії з $n=1.51$. Товщини виготовлених зразків складали $40 \div 50$ мкм. ІКВ зразків вимірювався в оптичній схемі зображеній на рис. 4.2.

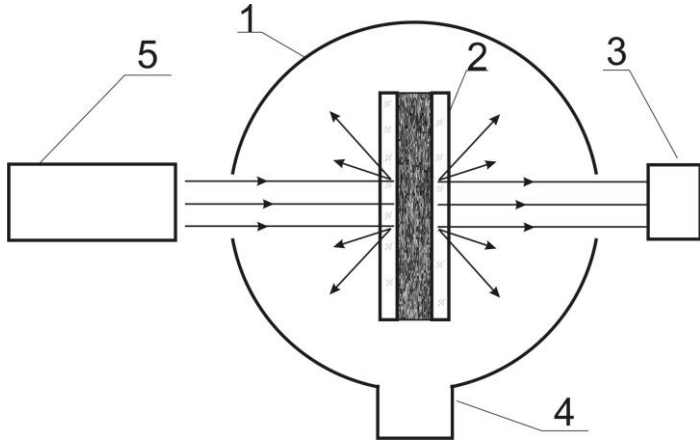


Рис. 4.2. Схема вимірювання зразків цементу: 1- інтегральна сфера; 2 - зразок; 3, 4 - фотоприймачі; 5 – He-Ne лазер.

Інтенсивність регулярної складової випромінювання ми вимірювали за допомогою фотоприймача 3. Інтегральний коефіцієнт відбивання ми вимірювали за допомогою фотоприймача 4. Спочатку було визначено інтенсивність випромінювання без зразка I_0 , потім інтенсивність випромінювання, що пройшло через зразок I_t за допомогою фотоприймача 3 та інтенсивність розсіяного випромінювання I_d за допомогою фотоприймача 4.

В наближенні однократного розсіяння послаблення регулярної складової інтенсивності випромінювання, яке пройшло через зразок товщиною L , відбувається за рахунок поглинання випромінювання частинками і визначається за формулою:

$$I = I_0 \exp(-c_s \sigma_a L). \quad (4.31)$$

Ми визначили значення дійсної та уявної частин показника заломлення, використовуючи інтегральний коефіцієнт відбивання, коефіцієнт послаблення регулярної складової, розподіл частинок за розмірами та товщину зразка, за співвідношеннями (4.24) - (4.31).

Згідно розділу 3 розподіл частинок цементу за розмірами – це розподіл Релея з найбільш імовірним діаметром частинки $\sigma = 5.6$ мкм для використаного нами цементу.

За результатами вимірювань коефіцієнт пропускання зразка товщиною 40 мкм склав 2.5 %, а інтегральний коефіцієнт відбивання – 66 %. Тоді, враховуючи, що при падінні плоскої хвилі на шар розсіювачів послаблення регулярної складової пропорційне $\exp(-\sigma_{t0} c_s L)$, ми отримуємо значення $c_s \sigma_{t0} \approx 0.092$ мкм⁻¹. При багатократному розсіянні поглинання випромінювання відбувається також за рахунок поглинаючих властивостей частинок, але інтенсивніше ніж при однократному, оскільки шлях, що проходять промені, є більшим. З виразу (4.31), використовуючи вимірний інтегральний коефіцієнт відбивання, отримаємо $c_s \sigma_a \leq 0.01$ мкм⁻¹. Відповідні перерізи знаходяться з урахуванням розподілу частинок по розмірах згідно (4.11) та (1.6). Середнє значення дійсної частини показника заломлення для цементу рівне 1.5, тоді комплексна частина показника заломлення повинна задовольняти співвідношення $\frac{\sigma_{t0}}{\sigma_a} \geq 9.2$. При її найбільшому можливому значенні показник заломлення $m \approx 1.5(1 + 1.6 \cdot 10^{-3} i)$.

Дифузне наближення можна застосовувати при виконанні умови $\sigma_{s0} \geq \sigma_a$. На рис. 4.3 наведено розраховані за (4.24) - (4.26) залежності відношення перерізів $\sigma_{s0}, \sigma_a, \sigma_{t0}$ до геометричного перерізу частинки для різних розмірів частинок при розсіюванні випромінювання з довжиною хвилі 0.63 мкм (He-Ne лазер).

Значення показника заломлення відповідають частинкам цементу, розміщеним в повітрі $m \approx 1.5(1 + 1.6 \cdot 10^{-3}i)$ (рис. 4.3 а) та у воді $m \approx 1.13(1 + 1.6 \cdot 10^{-3}i)$ (рис. 4.3 б). З аналізу графіків, наведених на рис. 4.3, можна побачити, що переріз розсіяння більший за переріз поглинання. Це дозволяє використати метод дифузного наближення для опису розсіяння монохроматичного випромінювання цементним порошком, тістом і каменем.

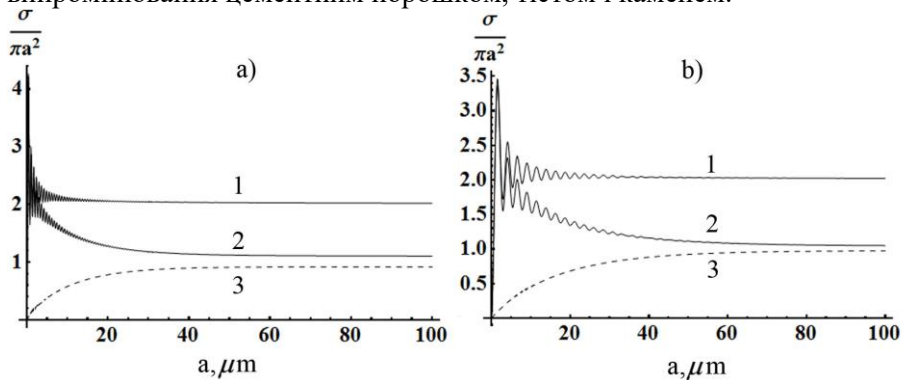


Рис. 4.3. Залежність відношення перерізів екстинції – 1, розсіяння – 2, поглинання – 3 до перерізу частинки від радіуса частинки при відносному показнику заломлення: а) $1.5(1+0.0016i)$, б) - $1.13(1+0.0016i)$

Для порівняння результатів розрахунку ІКВ в дифузному наближенні з результатами розрахунку ІКВ в наближенні малих кутів, ми, в рамках теорії Мі, розраховали переріз зворотного розсіювання монохроматичного випромінювання частинкою в залежності від її радіуса при різних значеннях уявної частини показника заломлення цементу за умови фіксації його дійсної частини на рівні 1.5 (це відповідає показнику заломлення відносно води, рівному 1.13). Результати розрахунку представлено на рис. 4.4.

З аналізу залежностей видно що переріз зворотного розсіювання сильно варіюється для різних розмірів частинок. Відповідно коефіцієнт інтегрального відбивання для ансамблю частинок, за формулою (4.23), залежить від найбільш імовірного

діаметру частинки цементу і буде істотно варіюватися при його зміні.

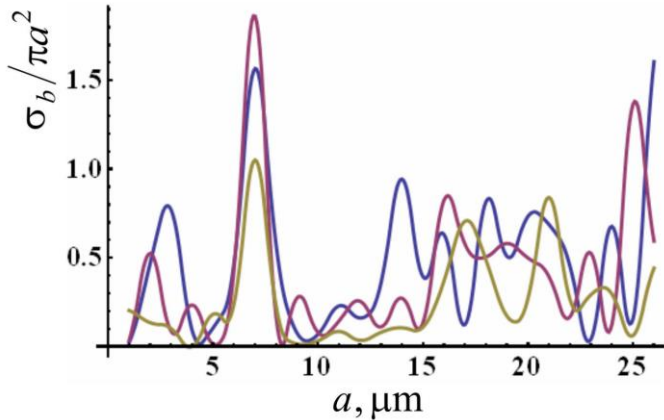


Рис. 4.4. Залежність відношення перерізу зворотного розсіювання до перерізу частинки від радіуса частинки для довжини хвилі 0.63 мкм та уявних частиних показників заломлення, рівних відповідно 0.2 (коричнева лінія), 0.25 (синя) і 0.3 (фіолетова). Дійсна частина n при цьому дорівнює 1.13

4.1.3. Експериментальне визначення ІКВ монохроматичного випромінювання для цементного порошку, тіста і каменю

Для оцінки коефіцієнта дифузного відбивання цементного розчину необхідно знати середній косинус кута розсіювання $\bar{\mu}$. Строге обчислення величини $\bar{\mu}$ для цементу реального фракційного складу з реальною формою частинок вимагає проведення складних розрахунків. Однак ми можемо оцінити значення $\bar{\mu}$ співставляючи теоретичні розрахунки за формулою (4.17) із врахуванням співвідношень (4.18) - (4.20) та (4.24) - (4.30) зі значеннями R_d , отриманими в результаті експерименту.

Експериментальні дослідження дифузного відбивання цементним порошком, тістом і каменем [109] виконувались на установці, схему якої зображено на рис. 4.5. Зразок 5 знаходився в кюветі 2 з оптичним вікном 6, через яке він освітлювався лазером 4

з довжиною хвилі 0.63 мкм. Вимірювання інтенсивності дифузно розсіяного випромінювання проводились в інтегральній сфері 1. Сигнали з фотоприймача 3 за допомогою АЦП записувались у комп'ютер. Пучок, дзеркально відбитий від оптичного вікна 6, виводився за межі інтегральної сфери 1.

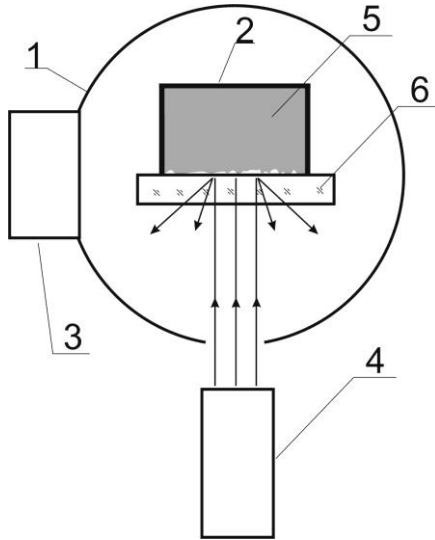


Рис. 4.5. Схема вимірювання інтегрального коефіцієнту дифузного відбивання цементного тіста в процесі гідратації: 1 – інтегральна сфера, 2 – кювета, 3 – фотоприймач, 4 – He-Ne лазер, 5 – зразок, 6 – оптичне вікно

Ми провели дослідження коефіцієнту відбивання для трьох зразків прогідратованого цементного каменю. Вимірювання проводились спочатку для сухих зразків, а потім для цих же зразків, змочених водою. Також був досліджений коефіцієнт відбивання трьох зразків сухого порошку цементу та цих зразків після зачинення водою до нормальної густини. Результати вимірювань коефіцієнта дифузного відбивання когерентного випромінювання цементним порошком, цементним каменем, цементним каменем у воді та цементним тістом наведено в таблиці 4.1.

Таблиця 4.1

Коефіцієнт дифузного відбивання світла для цементного порошку, каменю і тіста

	Цементний порошок	Цементний камінь	Цементний камінь у воді	Цементне тісто
R_d	24 - 26 %	17 - 22 %	6.5 - 7.5 %	9.5 - 13 %

Порівняємо тепер ці експериментальні результати з теоретичними при дифузному і зворотному розсіюванні.

Використаємо розподіл частинок за розмірами, визначений у розділі 3.

Врахуємо також, що в процесі гідратації цементних мінералів, утворення перенасичених розчинів відповідних кристалогідратів та подальшого росту кристалів із зародків з радіусом, більшим за критичний, пористість системи «цемент-вода» зменшується. Зауважимо, що в якості зародків можуть виступати негідратовані частини вихідних цементних зерен. Радіус кристалів в залежності від пористості p визначається таким співвідношенням

$$a(p) = a_0 \sqrt[3]{\frac{1-p}{1-p_0}}, \quad (4.33)$$

де p_0 – пористість системи «цемент-вода» одразу після зачинення цементу, a_0 – початковий радіус частинки, що росте.

Спочатку розглянемо розсіювання світла сухим цементним порошком. Для порошку цементу коефіцієнт інтегрального відбивання світла склав $R_d = 24 - 26$ %. Вважаючи, що пористість порошку $p = 0.48$ [16, 17], з формули (4.17) отримаємо межі, в яких може знаходитись $\bar{\mu} = -0.0152 \div 0.0765$. Тобто форма індикатриси розсіювання когерентного випромінювання сухим цементним порошком близька до сферичної. Отже, навіть для однієї партії цементу, коефіцієнти зворотного відбивання світла для різних зразків відрізняються. Тобто коефіцієнт R_d залежить від розмірів, хімічного складу та взаємного розташування частинок.

Розглянемо розсіювання світла цементним порошком безпосередньо після змішування з водою. Параметр p для суміші оцінюється наступним чином. Повна маса системи складає $1 + w_f$, якщо масу цементу прийняти за 1, а w_f – водо-цементний фактор, який дорівнює відношенню маси води до маси цементу. Тоді об'єм води – $w_f \rho_w^{-1}$, а об'єм цементу – ρ_{cem}^{-1} . Отже, параметр p можна розрахувати за формулою:

$$p = \frac{w_f \rho_w^{-1}}{\rho_{cem}^{-1} + w_f \rho_w^{-1}} = \frac{w_f}{\rho_w \rho_{cem}^{-1} + w_f}. \quad (4.34)$$

При $w_f = 0.3$, $\rho_w = 1000 \text{ кг/м}^3$, отримаємо $p = 0.483$.

При $w_f = 0.275$, $p = 0.46$. Однак пористість для шойно розчиненого цементу не може бути меншою ніж для сухого порошку, тому і для $w_f = 0.275$ ми рахували $p = 0.48$.

Значенню $w_f = 0.35$ відповідає $p = 0.52$. Тоді, при тих же припущеннях, що і для сухого порошку, виходячи з коефіцієнта дифузного відбивання рівного 9.5-13 % (табл. 4.1) і показника заломлення води рівного 1.33, при якому відносний комплексний показник заломлення $m = 1.13(1 + 1.6 \cdot 10^{-3}i)$, отримаємо $\bar{\mu} = 0.592 \div 0.659$. Тобто частинки цементу, зважені у воді, розсіюють світло переважно вперед. Зазначимо, що розкид значень середнього косинусу приблизно такий же, як і у випадку сухого порошку $\Delta \bar{\mu} \approx 0.07$.

Розглянемо тепер розсіювання світла повністю гідратованим цементом. Будемо вважати, що сухі цементні мінерали після гідратації описуються комплексним показником заломлення, таким самим, як і для цементного порошку – $m = 1.5(1 + 1.6 \cdot 10^{-3}i)$.

Використовуючи залежність розміру частинок від пористості (4.33) та формули (4.17 - 4.20) з врахуванням (4.24 - 4.30), для розподілу Релея з $\sigma = 5.6 \text{ мкм}$ отримуємо залежності

коефіцієнту дифузного відбивання від пористості для сухого (рис. 4.6 а) та вологого (рис. 4.6 б.) цементу за умови, що верхні та нижні границі значень $\bar{\mu}$ для цих випадків дорівнюють зазначеним вище.

Розкид виміряних значень $R_d(p)$ (табл. 4.1) знаходиться між горизонтальними лініями (рис. 4.6.). Як видно, значення пористості в точках перетину графіків $R_d(p)$ з цими горизонтальними лініями для сухого і вологого цементів співпадають з точністю 4-5 %, що підтверджує правильність обраного підходу.

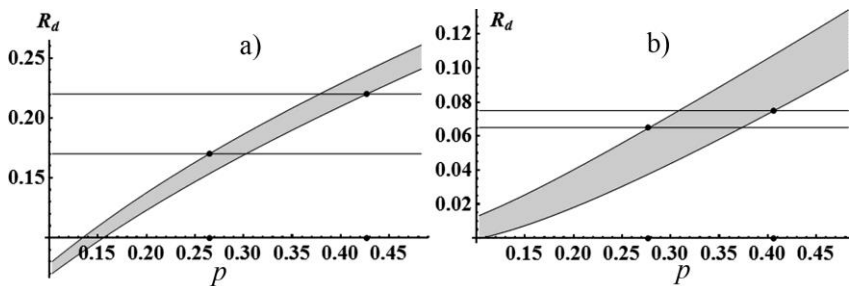


Рис. 4.6. Залежність коефіцієнту відбивання від пористості для сухого цементу з $\bar{\mu} = -0.0152 \div 0.0765$ (а) та вологого цементу з $\bar{\mu} = 0.592 \div 0.659$ (б)

Промодельюємо залежності коефіцієнта дифузного відбивання світла в процесі гідратації цементу. Залежність зміни пористості p від часу t з моменту зачинення у відповідності із загальним рівнянням (1.63) має вигляд:

$$p(t) = p_i \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right) + p_f \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right)\right), \quad (4.35)$$

Під час росту частинок відбувається розчинення кристалогідратів, що викликає зміну відносного показника заломлення частинок цементу. Під час зв'язування води змінюється параметр $\bar{\mu}$. Вважатимемо, що динаміка цих характеристик така

сама, як і динаміка зміни пористості, і описуються вони наступними функціями:

$$m(t) = m_i \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right) + m_f \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right)\right). \quad (4.36)$$

$$\bar{\mu}(t) = \bar{\mu}_i \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right) + \bar{\mu}_f \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right)\right). \quad (4.37)$$

В цих формулах $p_i, p_f, \bar{\mu}_i, \bar{\mu}_f, m_i, m_f$ - початкові і кінцеві значення пористості, середнього косинуса кута розсіювання світла та відносного показника заломлення відповідно; τ_h - стала часу процесу росту кристалів; δ - параметр форми логістичної функції.

Зауважимо, що співвідношення (4.35) - (4.37) враховують лише процеси росту кристалів із зародків з розміром більшим за критичний, але не враховують розчинення зародків з розміром меншим за критичний.

При моделюванні змін коефіцієнта дифузного відбивання світла цементним тістом в процесі гідратації і цементним каменем в процесі його формування необхідно підставити функції $p(t)$, $m(t)$ та $\bar{\mu}(t)$ з (4.35) - (4.37) у співвідношення (4.17) з врахуванням формул (4.18 - 4.20), (4.24 - 4.30).

Зазначимо також, що в реальній ситуації при формуванні цементного каменю не вся вода зв'язується одразу. Тому в цементному камені поряд з порами, заповненими повітрям, існують пори заповнені водою, розчинами кристалогідратів і т.д., а також наскрізні капіляри [14, 29].

Були виготовлено три зразки цементного тіста з різними значеннями водо-цементного відношення: $w_f = 0.275$; 0.3; 0.35. Виміряне, згідно [49, 50], водо-цементне відношення для отримання нормальної густоти цементного розчину склало $w_f = 0.3$. Кожен зразок ділився на дві частини. Для однієї частини проводились вимірювання інтегрального коефіцієнту

дифузного відбивання, а для іншої - вимірювання глибини занурення голки Віка згідно [49, 50]. Зміна R_d в процесі гідратації наведено на рис. 4.7, а результати вимірювань приладом Віка - на рис. 2.1.

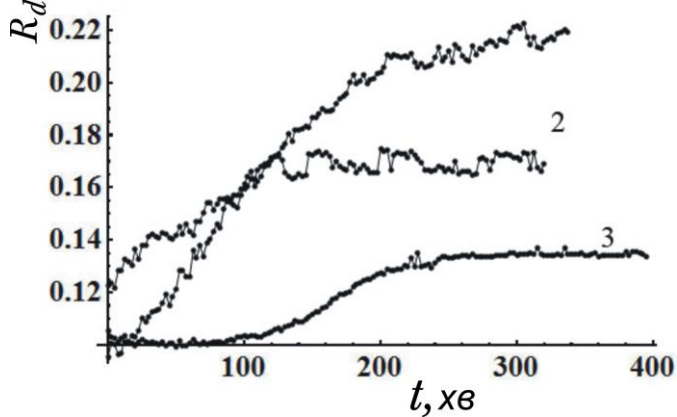


Рис. 4.7. Експериментальні залежності коефіцієнта дифузного відбивання в процесі гідратації бетону для різних водо-цементних відношень:

$$1 - w_f = 0.275, 2 - w_f = 0.3, 3 - w_f = 0.35$$

Після вимірювання R_d в процесі гідратації оцінювалась кінцева пористість прогідратованих зразків за графіками на рис. 4.6 а. Для цього зразки попередньо висушувалися, оскільки після гідратації вони могли містити залишки води. Далі ми знову вимірювали значення R_d . Після підсушування зразків із $w_f = 0.3$; 0.275 , значення R_d не відрізнялося від значень, отриманих в кінці процесу гідратації (рис. 4.6). Для зразку з $w_f = 0.35$, R_d підсушеного зразку склав 17 % у порівнянні з 13 % в кінці процесу гідратації, що свідчить про наявність залишків води. Середній косинус кута розсіювання для сухого цементу $\bar{\mu} = 0$, тобто розсіювання на сухому цементі ізотропне.

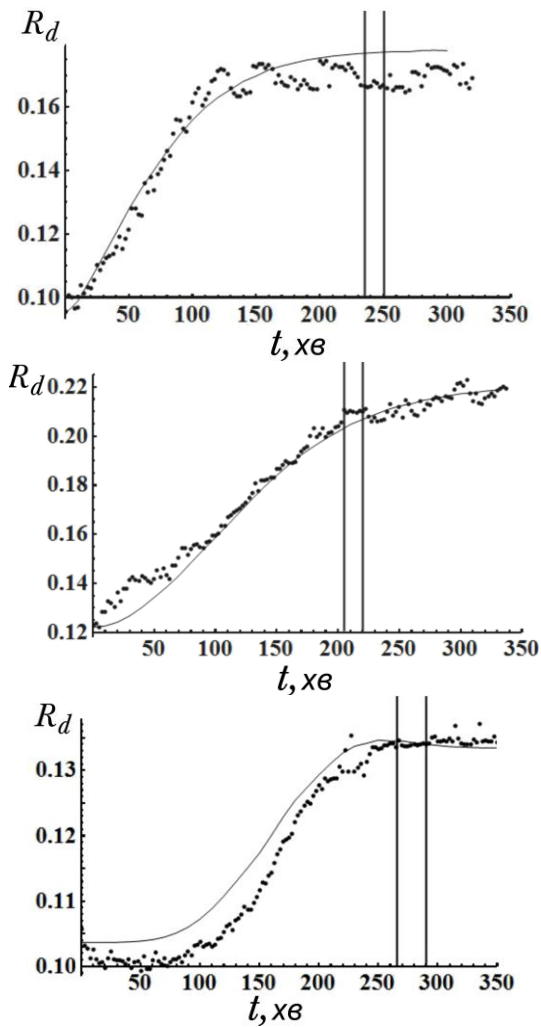


Рис. 4.8. Експериментальні (точки) та теоретичні (лінії) залежності коефіцієнту відбивання від часу для цементу в процесі гідратації з $w = 0.3$ – а), $w = 0.275$ – б), $w = 0.35$ – с). Вертикальні лінії показують початок та кінець тужавіння цементного тіста за приладом Віка

Показник заломлення для зразків з $w_f = 0.3; 0.275$ для сухого та вологого цементу змінювався в межах $m = (1.13 \div 1.5)(1 + 1.6 \cdot 10^{-3} i)$, а середній косинус кута розсіювання – в межах $\bar{\mu} = 0.592 \div 0.659$. Для зразка з $w_f = 0.35$, з урахуванням наявності залишків води та оціненого значення кінцевої пористості, був обрахований кінцевий середній косинус $\bar{\mu} = 0.29$ та кінцеве значення показника заломлення $m = 1.34(1 + 1.6 \cdot 10^{-3} i)$. Остаточний вигляд теоретичної залежності

R_d від часу визначався сталою часу процесу росту кристалів τ_h та δ – параметром форми логістичної функції, який характеризує часову залежність відносної швидкості росту кристалів (рис. 4.8). На рис. 4.8 наведено експериментальні (точки) та відповідні їм теоретичні (лінії) залежності ІКВ цементного тіста. Вертикальними лініями нанесено початок та кінець тверднення згідно вимірювань приладом Віка. Для $w_f = 0.3$ (рис. 4.8 а) сталі росту кристалів склали $\tau_h = 140$ хв та $\delta = 1.5$, для $w_f = 0.275$ (рис. 4.8 б) – $\tau_h = 180$ хв та $\delta = 2$ і для $w_f = 0.35$ (рис. 4.8 с) – $\tau_h = 220$ хв. та $\delta = 4$. Оскільки в усіх випадках $\delta > 1$, то це означає, що в розглядуваних процесах наявний індукційний період, але його слід трактувати не як такий (відрахований з моменту зачинення), протягом якого процеси не йдуть, а як такий, протягом якого їх швидкість зростає від нуля до максимального значення.

Теоретичні результати корелюють з експериментальними даними. Невелике розходження теоретичних та експериментальних кривих пояснюється не врахуванням розчинення частинок на початку процесу гідратації, що призводить до зникнення малих частинок [12, 17, 29]. Проявом цього ефекту є спад на початку залежності ІКВ при $w_f = 0.35$ (рис. 4.8 с). Можлива ситуація, коли після зв'язування води процес росту кристалів ще продовжується [36]. Тоді сталі τ та α для процесу росту і процесів зв'язування води у рівняннях (4.35) і (4.36) різні. Рівняння

(6.35) - (6.37) характеризують лише основні тенденції динаміки відповідних характеристик.

Для порівняння, на рис. 4.9 наведено залежність ІКВ цементного тіста в процесі гідrataції, отриману із врахуванням лише зворотного розсіювання від випадково розподілених розсіювачів при раніше визначених параметрах динаміки процесу росту кристалів.

З рисунка видно, що в наближенні малих кутів по-перше, отримується флюктууюча залежність ІКВ цементного тіста від часу гідrataції, чого не спостерігається при експериментальних дослідженнях. По-друге, в цьому наближенні, значення ІКВ, які відповідають виміряним в результаті експерименту, отримуються лише при уявній частині показника заломлення $\chi = 0.3$. А таке значення уявної частини середнього показника заломлення цементу є завищеним. [13, 103].

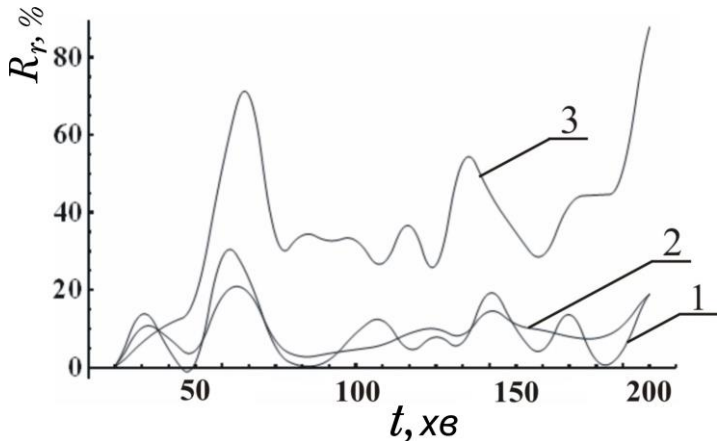


Рис. 4.9. Залежність ІКВ від часу гідrataції цементу із врахуванням лише зворотного розсіювання від випадково розподілених розсіювачів для довжини хвилі 0.63 мкм при початкових уявних частинах χ відносних показників заломлення, рівних відповідно 0.3 - крива 1, 0.25 - крива 2 і 0.2 - крива 3.

Дійсна частина n при цьому дорівнює 1.13

Через 45 діб після початку гідратації зразки були перевірені на міцність при стисканні. Для зразка з $w_f = 0.3$ руйнуюча напруга склала 46 МПа, з $w_f = 0.275$ – 33 МПа, з $w_f = 0.35$ – 38 МПа. Отже, цементний камінь отриманий з цементного тіста нормальної густоти ($w_f = 0.3$) має найбільшу міцність при стисканні. Це означає, що саме таке значення w_f забезпечує оптимальне з точки зору кінцевої міцності каменю співвідношення між швидкостями процесів гідратації і росту кристалів. При $w_f = 0.275$ гідратація відбувається повільно, але за рахунок малої кількості води тверднення настає швидко і подальший ріст кристалів приводить до виникнення механічних напруг в цементному камені. Це негативно відбивається на його механічних властивостях. При $w_f = 0.35$ гідратація відбувається швидше, зародків надкритичних розмірів менше, кристали ростуть повільніше і досягають менших розмірів, хоча їх і більше внаслідок утворення більшої кількості гідратів. Проте міжкристалічні контакти при цьому недостатньо міцні і стабільні щоб забезпечити високу міцність цементного каменю. З іншого боку, експериментальні дослідження показали, що чим коротший індукційний період процесу тверднення цементного тіста і формування цементного каменю, тим раніше в ньому починаються процеси перетворення голчастих кристалів на пластинчасті і об'ємні (кубічні) [6]. На початкових стадіях такі процеси супроводжуються значно меншими механічними напругами і породжують набагато меншу кількість структурних дефектів в об'ємі каменю, ніж на пізніх стадіях. Отже, цементний камінь сформований у процесі гідратації з коротким індукційним періодом є більш міцним і довговічним, ніж в процесі гідратації з довгим індукційним періодом.

Для уточнення середнього значення показника заломлення цементних мінералів, ми розрахували залежність коефіцієнта дифузного відбивання світла сухим цементним порошком R_d від уявної частини показника заломлення χ при дійсних частинах n рівних 1.3 та 1.8 в припущенні, що розподіл частинок цементу за

розмірами є розподілом Релея із $\sigma = 5.5$ мкм, а середній косинус кута розсіювання дорівнює нулю, тобто індикатриса розсіювання є сферичною. Результати розрахунку наведено на рис. 4.10.

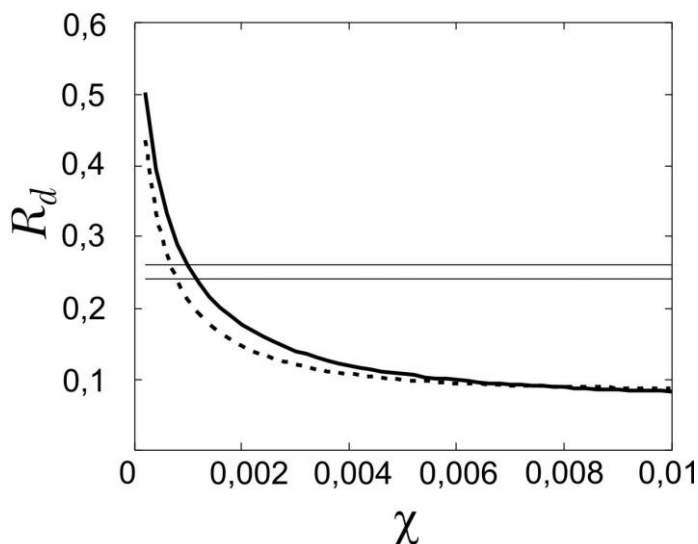


Рис. 4.10. Залежність коефіцієнта дифузного відбивання світла сухим цементним порошком від χ . Суцільна крива – $n = 1.3$, пунктирна – $n = 1.8$, горизонтальні лінії – межі експериментальних значень R_d

З рисунка видно, що дійсна частина показника заломлення мало впливає на значення R_d , в той час як уявна, принаймні в діапазоні $0 \div 2 \cdot 10^{-3}$, – дуже сильно. При зміні дійсної частини показника заломлення цементних мінералів в межах $n = 1.3 \div 1.8$, уявна його частина може змінюватись лише в межах $\chi = (0.8 \div 1.6) \cdot 10^{-3}$.

4.2. Фотоакустичні дослідження процесів гідратації цементу

Перспективною методикою фотоакустичних досліджень є п'єзоелектрична реєстрація фотоакустичного відгуку (ПРФВ). Даний метод використовується для дослідження оптичного поглинання різних матеріалів вже більше 20 років. Основними його перевагами є відсутність необхідності використання герметичної камери та висока чутливість в порівнянні з традиційним фотоакустичним методом. Суть методу ПРФВ полягає в наступному. При поглинанні світла речовиною відбувається її нагрівання і, як наслідок, збільшення геометричних розмірів. Зміну розмірів можливо реєструвати за допомогою п'єзоелектричного матеріалу, прикріпленого до поверхні зразка, який перетворює зміну розмірів в зміну електричної напруги. Вперше даний метод був описаний Джексоном та Амером [109]. Вони використали періодично модульований оптичний сигнал і описали залежність п'єзоелектричного сигналу від коефіцієнту поглинання, температуро-провідності і механічних властивостей зразка та частоти модуляції оптичного сигналу для двох різних експериментальних конфігурацій зразка та п'єзоелементу. Більш просту модель запропонували Блонський та інші [46]. В цій роботі наведена процедура визначення температуропровідності зразка за зсувом фази п'єзоелектричного відгуку, однак модель розроблена для повністю теплоізованих зразків – потік теплової енергії крізь границі зразка відсутній. Визначення властивостей зразка по зсуву фази п'єзоелектричного відгуку від різних шарів датчика запропонували Андрусенко і Кучеров [47]. Однак існуюча методика не дозволяє проводити дослідження пластичних середовищ.

Традиційно опромінювання зразка при ПРФВ проводиться гармонійно модульованим по інтенсивності випромінюванням. Ми запропонували новий метод при якому випромінювання не модульоване. Розділ присвячено застосуванню методу п'єзоелектричної реєстрації фотоакустичного відгуку при постійному освітленні для дослідження процесів гідратації цементу, тужавіння і тверднення цементного тіста і формування цементного каменю. Цей метод дає додаткові дані про процес

гідратації цементу. Результати вказаних досліджень в сукупності дають можливість не лише змоделювати динаміку спекл-поля когерентного випромінювання, розсіяного цементним тістом і каменем в процесі гідратації, тужавіння і тверднення, а й сформувати цілісну фізичну картину часової еволюції системи «цемент-вода» від моменту зачинення до моменту закінчення тужавіння. Теоретичні розрахунки температурного поля і фотоакустичного відгуку були виконані в різних наближеннях [111, 112].

При математичному моделюванні фотоакустичного відгуку твердотілого зразка при постійному освітленні та апробації методики фотоакустичних досліджень процесу гідратації, тужавіння і тверднення цементу, використовувались теоретичні підходи та експериментальні дані, викладені в роботах [113 - 123]. Спочатку проведено теоретичний розрахунок часової залежності фотоакустичного відгуку твердотілого зразка на лазерний імпульс великої тривалості з урахуванням теплопровідності і конвективного теплообміну, а також особливостей електричної схеми детектування фотоакустичного відгуку. Після цього результати розрахунків порівнюються з експериментальними даними, отриманими для зразків алюмінію, міді і кремнію у вигляді тонких пластин. Зроблено попередні висновки якісного характеру про вплив теплопровідності, теплоємності і коефіцієнта конвективної теплопередачі зразка на максимум фотоакустичного відгуку і час його досягнення.

4.2.1. Метод та схема досліджень

Традиційно при фотоакустичних дослідженнях використовується гармонійно модульоване лазерне випромінювання. Результати численних теоретичних та експериментальних робіт свідчать, що амплітуда фотоакустичного відгуку зменшується при збільшенні частоти модуляції. Для вимірювання його фотоакустичного відгуку необхідна висока потужність випромінювання. В свою чергу, нагрів досліджуваного зразка може впливати на процеси, що проходять в ньому і спотворювати результати досліджень. Це стосується і цементного тіста. Значна потужність випромінювання може викликати теплову каталізацію процесів гідратації і тверднення, а значить істотно

вплинути на результати досліджень. З цієї точки зору більш прийнятним є опромінення зразка не модульованим випромінюванням, тривалість якого більша за тривалість встановлення температури цієї системи.

Для детектування фотоакустичного відгуку, в залежності від умов досліджень, використовуються чутливі мікрофони або п'єзоелектричні датчі. Ми використали для детектування фотоакустичного відгуку п'єзоелектричний датч (далі – датч), виготовлений на основі пресованого сегнетоелектричного порошкоподібного BaTiO_3 , який є сумішшю кристаликів з випадковим розташуванням кристалографічних осей. Будову датча схематично показано на рис. 4.11.

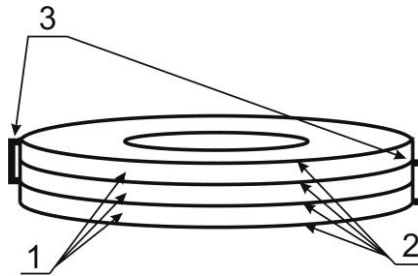


Рис. 4.11. Схематичне зображення датча: 1 – BaTiO_3 , 2 – струмопровідні обкладки, 3 – контакти

Вимірювання проводилось в схемі експерименту, зображеній на рис. 4.12.

Зразок 1 опромінювався He-Ne лазером 5 ($\lambda = 633$ нм). Поглинуте випромінювання нагрівало зразок в кюветі 1, від якого нагрівалася прозора підкладка 3. Деформація підкладки реєструвалася п'єзокерамікою, сигнал від якої через підсилювач 7 та АЦП 8 записувався в комп'ютер 9. Потужність випромінювання через світлоподільник 4 вимірювалася фотоприймачем 6, сигнал від якого через підсилювач 7 та АЦП 8 записувався в комп'ютер 9. Для зміни діаметра освітленої ділянки зразка використовувалася лінза 10.

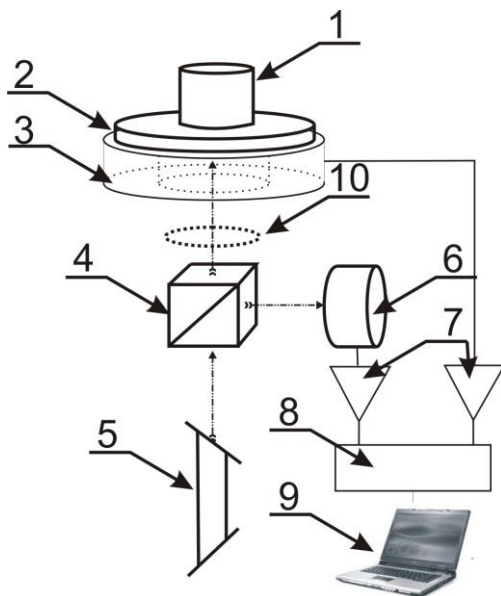


Рис. 4.12. Експериментальна схема: 1 – кювета зі зразком, 2 - прозора підкладка, 3 -п'єзоелектрик, 4 - світлоподільник, 5 - лазер, 6 - фотодіод, 7 - підсилювачі, 8 -АЦП, 9 - комп'ютер, 10 - лінза для зміни діаметру освітлюваної ділянки зразка

Електричну схему заміщення вимірювального пристрою, яка використовувалась у теоретичному розрахунку фотоакустичного відгуку при п'єзоелектричному детектуванні, зображено на рис. 4.13.

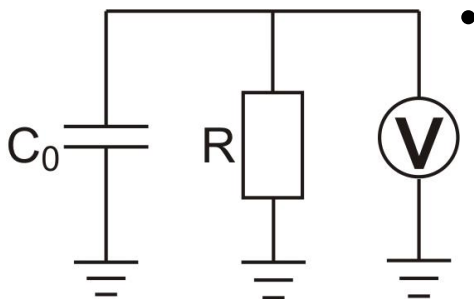


Рис. 4.13. Електрична схема заміщення вимірювального пристрою

При опромінюванні зразка лазерним променем модульованим по інтенсивності теплова потужність, яка надходить до одиниці об'єму зразка, визначається співвідношенням [112]:

$$q(r, t, z) = \frac{2P_0(1-R)\beta}{\pi a_0^2} \exp(-r^2/r_0^2 - \beta z) (1 + \cos \omega t), \quad (4.38)$$

де: P_0 – потужність лазера, β – лінійний коефіцієнт поглинання матеріалу зразка, ω – циклічна частота модуляції, a_0 – радіус лазерного променя, z – координата в глибині зразка, r – відстань від центру променя.

Виміряну залежність напруги фотоакустичного відгуку системи «цемент-вода» від часу опромінювання [111, 112] зображено на рис. 4.14.

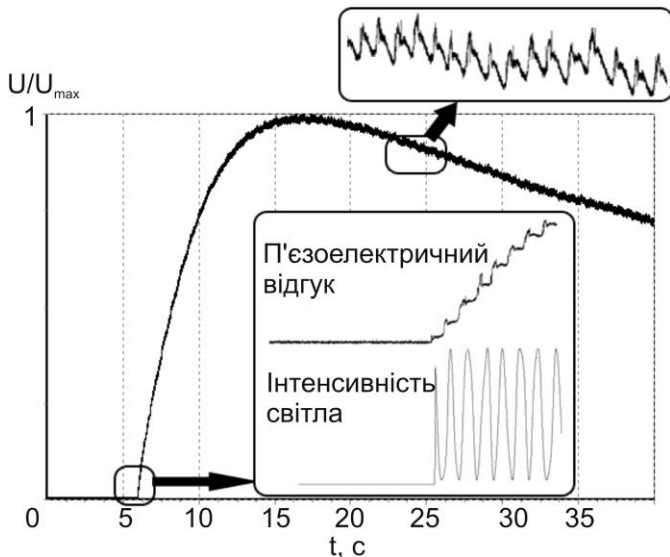


Рис. 4.14. Залежність нормованої на максимум електричної напруги на електродах п'єзоелектричного елемента від часу (виділені місця - початок модуляції та ділянка переходу до стаціонарного режиму).

З цього рисунка видно, що модуляція проходить на фоні перехідного процесу встановлення температури. На перехідний процес впливає як характер теплообміну зразка з оточуючим

повітрям, так і розрядна стала електричного кола детектування. Перехідний процес встановлення температури виникає і при освітленні не модульованим сигналом.

Основними характеристиками фотоакустичного відгуку на постійне освітлення при п'єзоелектричному детектуванні (рис. 4.15) є максимум напруги на обкладинках давача U_{\max} та час її досягнення t_{\max} .

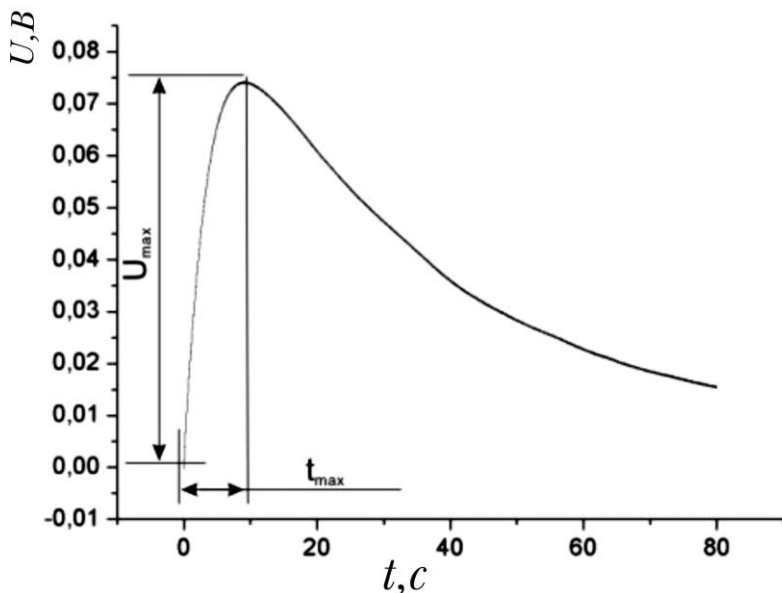


Рис. 4.15. Залежність напруги на обкладинках давача від часу опромінення зразка

На U_{\max} та t_{\max} впливають потужність випромінювання, ІКВ даного зразка, інтенсивність теплообміну зразка з оточуючим повітрям та характеристики пластичності зразка, зокрема коефіцієнт Пуассона.

4.2.2. Розрахунок фотоакустичного відгуку твердого зразка при постійному освітленні без врахування граничних умов

Для розрахунку фотоакустичного відгуку спочатку необхідно здійснити розрахунок температурного поля в зразку, викликаного його опромінюванням.

Температурне поле $T(\vec{r}, t)$ у зразку, як функція координат \mathbf{r} і часу t , визначається з рівняння теплопровідності:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \alpha_T \Delta T - \beta_T T + q, \quad (4.39)$$

за початкової умови $T(\vec{r}, 0) = 0$.

У формулі (4.39) $T(\vec{r}, t)$ – різниця між температурою зразка і температурою навколишнього середовища; α_T – коефіцієнт термодифузії (теплопровідності) зразка або підкладки (m^2/s); Δ – оператор Лапласа; β_T – сумарна інтенсивність теплообміну через конвекцію і випромінювання (s^{-1}); $q = Q/c_p \rho_s$, Q – поглинута одиницею об'єму зразка потужність випромінювання; c_p та ρ_s – теплоємність і густина матеріалу зразка відповідно.

Рівняння (4.39) з пропорційним до різниці температур конвективним членом $\beta_T T$ справедливе, якщо зразок товщиною d_s є «термічно тонким» за умови виконання нерівності $d_s^2 \beta_T \alpha_T^{-1} \leq 1$.

Зазначимо, що в теорії п'єзоелектричного вимірювання фотоакустичного відгуку, викладеній у працях [109, 113, 114], конвекцію формально включено не в рівняння теплопровідності типу (4.39), а в граничні умови, як це, строго кажучи, і повинно бути. Але точний розв'язок з урахуванням граничних умов у [109] наведено лише в якості математичного додатку, а при обробці експериментальних даних про фотоакустичний відгук зразків міді, танталу, алюмінію і вольфраму на лазерне випромінювання з гармонійно модульованою інтенсивністю конвекція не

враховується, оскільки у авторів немає достовірних даних про коефіцієнти конвективної теплопередачі зразків. Різке розходження між теоретичними і експериментально спостережуваними значеннями напруг фотоакустичного відгуку зразків автори пояснюють неконтрольованим розкидом п'єзомодулів давачів. В нашому випадку цей розкид також має місце.

Для розв'язання рівняння (4.39) знайдемо його функцію Гріна $G(\vec{r}, \vec{r}', t, t')$, де \vec{r} і \vec{r}' – відповідно радіус-вектори, проведені з центру основи циліндричного зразка до довільної точки зразка і довільної точки освітленої ділянки зразка, яку ми вважаємо кругом в центрі зразка, t – поточний час t' – змінна інтегрування.

За визначенням, функція Гріна рівняння (4.39) – це функція, що задовольняє рівнянню:

$$\frac{\partial T}{\partial t} - \alpha_T \Delta T + \beta_T T = \delta(x - x') \delta(y - y') \delta(t - t'). \quad (4.40)$$

Враховуючи співвідношення:

$$\delta(x - x') \delta(y - y') = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \cos(\lambda(x - x')) d\lambda \int_0^\infty \cos(\mu(y - y')) d\mu, \quad (4.41)$$

запишемо функцію Гріна у вигляді:

$$G(x - x', y - y', t) \equiv G = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \int_0^\infty v_{\lambda\mu}(t) \cos(\lambda(x - x')) \cos(\mu(y - y')) d\lambda d\mu, \quad (4.42)$$

і підставивши її в (4.40)

$$\frac{\partial G}{\partial t} - \alpha_T \Delta G + \beta_T G = \frac{1}{\pi^2} \int_0^\infty \cos(\lambda(x - x')) d\lambda \int_0^\infty \cos(\mu(y - y')) d\mu \delta(t - t'), \quad (4.43)$$

для коефіцієнтів $v_{\lambda\mu}(t)$ отримаємо наступне рівняння:

$$\dot{v}_{\lambda\mu}(t) + \alpha_T (\lambda^2 + \mu^2) v_{\lambda\mu}(t) + \beta_T v_{\lambda\mu}(t) = \delta(t - t'). \quad (4.44)$$

Крапка в (4.44) означає диференціювання за часом.

При $t > t'$ розв'язок рівняння (4.44) при початковій умові $v_{\lambda\mu}(0) = 0$ є:

$$v_{\lambda\mu}(t) = \int_0^t \exp(-\alpha_T(\lambda^2 + \mu^2)(t-\tau)) \exp(-\beta_T(t-\tau)) \delta(\tau-t') d\tau = \\ \exp(-\alpha_T(\lambda^2 + \mu^2)(t-t')) \exp(-\beta_T(t-t')). \quad (4.45)$$

Підставляючи (4.45) в (4.42) і обчислюючи подвійний інтеграл по λ і μ , отримаємо по аналогії з [107]:

$$G(x, x', y, y', t, t') = (4\pi\alpha_T(t-t'))^{-1} \exp(-((x-x')^2 + (y-y')^2)/4\alpha_T(t-t')) \times \\ \times \exp(-\beta_T(t-t')) = (4\pi\alpha_T(t-t'))^{-1} \exp(-(\vec{r}-\vec{r}')^2/4\alpha_T(t-t')) \exp(-\beta_T(t-t')), \quad (4.46)$$

Тому, при сталій потужності джерела тепла, яке миттєво включається в момент $t = 0$, температурне поле в тонкому циліндричному зразку, освітлена ділянка якого має радіус r_0 , визначається так:

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \frac{q}{2\alpha_T t} \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha_T t}\right) \exp(-\beta_T t) \int_0^{r_0} I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha_T t}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{4\alpha_T t}\right) r' dr'. \quad (4.47)$$

Формула (4.47) отримується з (4.39) після виконання інтегрування по куту між векторами \vec{r} і \vec{r}' , часу t' і диференціювання отриманого результату по t . В цій формулі $I_0(x)$ – функція Бесселя нульового порядку від уявного аргументу. Дійсно, відстань між точками, що характеризуються векторами \vec{r} і \vec{r}' , є:

$$(\vec{r} - \vec{r}')^2 = r^2 + r'^2 + 2rr' \cos\varphi. \quad (4.48)$$

Підставляючи (4.48) в (4.39) і використовуючи наступні співвідношення:

$$\int_0^{2\pi} \exp(z_0 \cos\varphi) d\varphi = 2\pi I_0(z_0), \quad (4.49)$$

$$\frac{d}{dt} \int_0^t f(t-t') dt' = f(t), \quad (4.50)$$

за умови $f(0) = 0$, отримуємо формулу (4.47), в якій інтеграл по r' береться в області освітленої ділянки зразка.

Розглянемо тепер відгук давача на температурну деформацію зразка. Рівняння, що описує роботу давача, має вигляд [115]:

$$q_0 = C_0 U - e S u. \quad (4.51)$$

У цій формулі q_0 — заряд на п'єзоелементі; C_0 — ємність п'єзоелемента в недеформованому стані; U — напруга на п'єзоелементі; u — його відносна деформація в напрямі, перпендикулярному до площини електродів; e — відповідний п'єзомодуль матеріалу давача; S — площа електродів. Якщо давач розряджається через ефективний опір R_0 , то напруга фотоакустичного відгуку визначається диференціальним рівнянням:

$$U + R_0 C_0 \frac{dU}{dt} = e R_0 S_{el} \frac{du}{dt}. \quad (4.52)$$

за початкової умови $U(0) = 0$, якщо напруга на п'єзоелементі мала і залежністю C_0 від цієї напруги [115, 116].

Якщо припустити, що деформації давача і зразка відбуваються в напрямку, перпендикулярному до площини електродів, то для u справедливе співвідношення $u = \kappa \langle T \rangle$, де $\langle T \rangle$ — різниця між середньою температурою по об'єму зразка в області прилягання до нього давача і температурою навколишнього середовища, κ — температурний коефіцієнт лінійного розширення матеріалу зразка. Враховуючи, що давач має форму кільця з внутрішнім радіусом r_{i1} і зовнішнім радіусом r_{i2} , для du/dt отримаємо співвідношення:

$$\frac{du}{dt} = \frac{\kappa q}{\alpha_T t (r_2^2 - r_1^2)} \int_{r_1}^{r_2} r dr \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha_T t}\right) \exp(-\beta_T t) \int_0^{r_0} I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha_T t}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{4\alpha_T t}\right) r' dr' \quad (4.53)$$

внаслідок якого відгук давача на дану температурну деформацію дорівнює:

$$U(t) = \frac{2\pi\kappa q e}{\alpha_T C_0} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(-\left(\frac{t-t'}{R_0 C_0}\right)\right) dt' \int_{r_1}^{r_2} r dr \times \\ \times \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha_T t'} - \beta_T t'\right) \int_0^{r_0} I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha_T t'}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{4\alpha_T t'}\right) r' dr', \quad (4.54)$$

Однак формула (4.54) описує найпростішу фізичну модель зв'язку між температурним полем в зразку і деформацією зразка, а значить і давача. Розглянемо тепер інші можливі моделі такого зв'язку і наслідки з них.

В найзагальнішому випадку формулу (4.54) можна записати у вигляді:

$$U(t) = \frac{2\pi\kappa q e c_{te}}{\alpha_T C_0} \int_0^t \frac{1}{t'} \exp\left(-\left(\frac{t-t'}{R_0 C_0}\right)\right) dt' \int_{r_1}^{r_2} r dr \times \\ \times \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha_T t'} - \beta t'\right) \int_0^{r_0} I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha_T t'}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{4\alpha_T t'}\right) r' dr', \quad (4.55)$$

В цій формулі додатково введено коефіцієнт c_{te} , який залежить від того, яку деформацію зразка ми вважаємо істотною для фотоакустичного відгуку і як пов'язуємо її з середньою температурою по об'єму зразка.

В багатьох підходах вважається, що напруга на виході давача залежить не від його деформації перпендикулярно до площини електродів, а від деформації в цій площині. Тоді, вважаючи, що по обох осях в цій площині зразок деформується однаково і основи його залишаються плоскими, можемо вважати, що $u = 2\kappa\langle T \rangle$, а $c_{te} = 2$. В обох розглянутих випадках коефіцієнт c_{te} не залежить від матеріалу зразка.

Іншу модель зв'язку між u та $\langle T \rangle$ розглянуто в [109]. В рамках цієї моделі вважається, що для фотоакустичного відгуку істотні деформації давача в площині електродів, при цьому враховується вигин зразка через нерівномірний нагрів випромінюванням. Внаслідок цього вигину основи зразка вже не є плоскими і зразок має куполоподібну форму з вершиною на освітленому боці. В рамках цієї моделі справедливе співвідношення $c_{te} = 1 + \nu$, де ν – коефіцієнт Пуассона для матеріалу зразка. Він характеризує відношення поперечного стиску до поздовжнього видовження. Згідно із загальними співвідношеннями теорії пружності [117] $0 \leq \nu \leq 0.5$, тоді $1 \leq c_{te} \leq 1.5$. При цьому значення $\nu = 0.5$ відповідає високопластичним матеріалам, а $\nu = 0$ – твердим і крихким.

Третє співвідношення для коефіцієнта c_{te} отримується, якщо ми будемо вважати, що: 1) для фотоакустичного відгуку істотні обидва типи деформацій; 2) поле деформацій потенційне; 3) вигин зразка відсутній. При цих припущеннях вектор деформації зразка \vec{u} визначається як розв'язок рівняння:

$$graddiv \vec{u} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} \kappa grad T . \quad (4.56)$$

Приймаючи до уваги, що в даній моделі фотоакустичний відгук пропорційний $div \vec{u}$, отримуємо співвідношення:

$$c_{te} = \frac{1 + \nu}{1 - \nu} . \quad (4.57)$$

Четверте співвідношення для коефіцієнта c_{te} отримується при таких модельних припущеннях: 1) для фотоакустичного відгуку істотна лише деформація давача в площині електродів; 2) поле деформацій потенційне; 3) в перпендикулярному до електродів напрямку зразок розширюється вільно, а давач не деформується. Цим припущенням відповідає умова рівності нулю компоненти тензора внутрішніх пружних напруг σ_{zz} у зразку. Розв'язавши рівняння (4.56) при цих припущеннях, отримаємо таке співвідношення:

$$c_{te} = \frac{1 + \nu}{1 - 2\nu}. \quad (4.58)$$

Хід розв'язання задачі про знаходження фотоакустичного відгуку твердотілого зразка на лазерний імпульс великої тривалості у тривимірному випадку повністю аналогічний викладеному вище. В цьому випадку вважається [112], що потужність випромінювання, яка припадає на одиницю об'єму зразка, визначається співвідношенням (4.38).

Для циліндричного зразка радіуса R_s і товщини d_s , закріпленого на кільцевому давачі, в наближеннях $\alpha_a d_s \gg 1$, $R_t/r_0 \gg 1$ напруга на виході диференціального підсилювача дорівнює:

$$U_0(t) = \frac{\pi K_{amp} n_p P_{ке} c_{te} (1 - R_t)}{2\alpha_T r_0^2 d_s c_p \rho C_0} \int_0^t t'^{-1} \exp\left(-\left(\frac{t-t'}{R_0 C_0}\right)\right) dt' \int_{r_1}^{r_2} r dr \times \\ \times \exp\left(-\frac{r^2}{4\alpha_T t'} - \beta_T t'\right) \int_0^{R_s} I_0\left(\frac{rr'}{2\alpha_T t'}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{4\alpha_T t'}\right) \exp\left(-\frac{r'^2}{r_0^2}\right) r' dr' \quad (4.59)$$

У формулі (4.59) додатково введено наступні позначення: K_{amp} – коефіцієнт посилення підсилювача; n_p – число пар провідних площин, дотичних до п'єзоелектрика у давачі.

З формули (4.59) видно, що характер залежності відгуку п'єзоелемента від часу при відомому значенні α_T для матеріалу зразка визначається головним чином параметрами β_T і $R_0 C_0$, які залежать від умов і режиму вимірювань. Тому ми можемо знайти ці параметри, підібравши їх значення так, щоб теоретичні криві типу (4.59) якомога краще збігалися з експериментальними кривими.

Сукупність таких кривих ми отримали, вимірявши часові залежності фотоакустичного відгуку на лазерний імпульс великої тривалості для зразків кремнію, дюралюмінію і міді різних товщин і діаметрів. Паралельно з цим ми вимірювали ІКВ зразків.

Характер залежності напруги на виході підсилювача від часу для зразка кремнію з $\alpha_T = 9.78 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$ приведений на

рис. 4.16. Параметри зазначених кривих складають: суцільної – $\beta_T = 0.059 \text{ c}^{-1}$, $R_0 C_0 = 70.32 \text{ c}$; пунктирної – $\beta_T = 0.233 \text{ c}^{-1}$, $R_0 C_0 = 74.64 \text{ c}$; точкової кривої – $R_0 C_0 = 74.64 \text{ c}$. З рис. 4.16 видно, що конвекція впливає на часову залежність фотоакустичного відгуку сильніше, ніж градієнт температури.

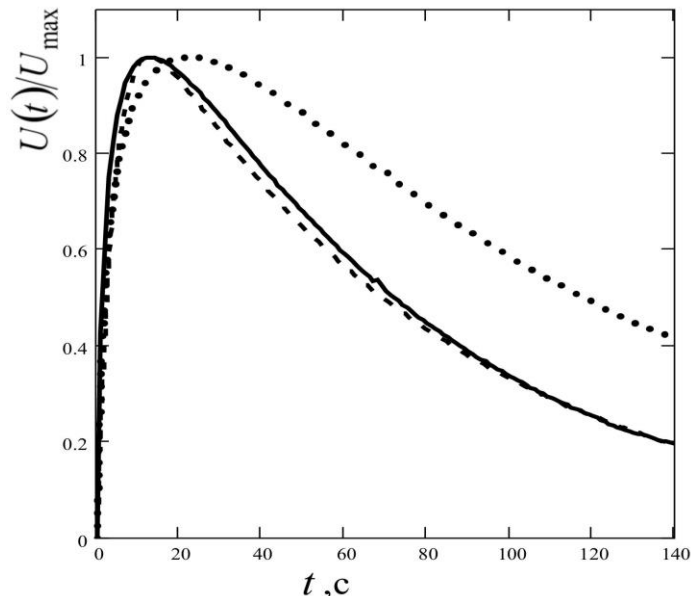


Рис. 4.16. Залежність напруги на обкладинках давача, нормованої на U_{\max} , від часу для зразка кремнію: при врахуванні конвекції і градієнта температури – суцільна крива; при врахуванні лише конвекції – пунктир; при врахуванні лише градієнта температури – точки

Ця тенденція зберігається, навіть якщо параметри усіх трьох зазначених кривих підібрати так, щоб їх максимуми співпадали. Це видно з рис. 4.17. Суцільна і пунктирна криві на цьому рисунку співпадають з відповідними кривими на рис. 4.16, а точкова крива має параметри $\beta_T = 0$, $R_0 C_0 = 34.84 \text{ c}$.

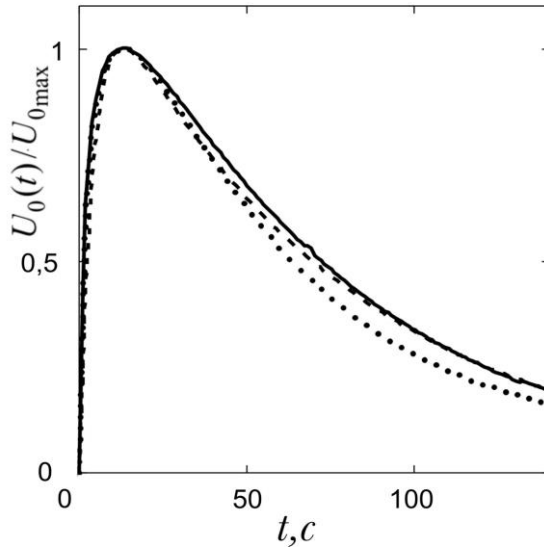


Рис. 4.17. Залежність напруги на електродах давача, нормованої на U_{\max} , від часу для зразка кремнію за умови фотоакустичних максимумів усіх трьох кривих: при врахуванні конвекції і градієнта температури – суцільна крива; при врахуванні лише конвекції – пунктир; при врахуванні лише градієнта температури – точки

На рис. 4.18 зображена теоретична часова залежність напруги на виході диференціального підсилювача, отримана при розрахунку фотоакустичного відгуку зразка кремнію за формулою (4.59) в припущенні великої оптичної товщини зразка ($\beta d_s \gg 1$), відсутності відбивання ($R_t = 0$), тих же параметрах β_T і $R_0 C_0$, що і для суцільної кривої (рис. 4.16), і при $c_{et} = \frac{1+\nu}{1-\nu}$.

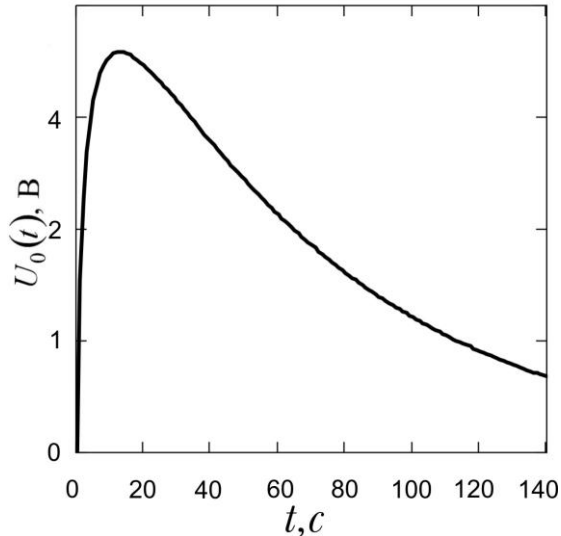


Рис. 4.18. Залежність напруги на електродах давача, нормованої на U_{\max} , від часу для зразка кремнію при $\alpha = 9.78 \cdot 10^{-5} \text{ м}^2 \text{ с}^{-1}$,
 $\beta = 0.059 \text{ с}^{-1}$, $R_0 C_0 = 70.32 \text{ с}$.

Для побудови залежності ненормованої на максимум напруги від часу необхідно додатково врахувати наступні параметри: $K_{amp} = 11$, $n_p = 3$, $P_0 = 50 \text{ мВт}$, $r_0 = 3 \text{ мм}$, $R_s = 13.5 \text{ мм}$, $r_{t1} = 7 \text{ мм}$, $r_{t2} = 12 \text{ мм}$, $d_s = 0.38 \text{ мм}$, $\kappa = 2.58 \cdot 10^{-6} \text{ К}^{-1}$, $\nu = 0.3$, $e = 6.6 \text{ Кл} \cdot \text{м}^{-2}$, $c_p = 703 \text{ кДж} \cdot \text{кг}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$, $\rho_s = 2400 \text{ кг} \cdot \text{м}^{-3}$, $C_0 = 1.6 \cdot 10^{-8} \text{ Ф}$. Параметри матеріалів взято з джерел [113, 114, 116, 118-120].

Порівнюючи теоретичну криву на рис. 4.18 з експериментальними даними, можна визначити коефіцієнт відбивання R_t досліджуваного зразка за формулою:

$$R_t = 1 - \frac{U_{\max}^{(e)}}{U_{\max}^{(th)}}, \quad (4.60)$$

де $U_{\max}^{(e)}$ і $U_{\max}^{(th)}$ – відповідно вимірне і теоретичне значення максимуму фотоакустичного відгуку.

У даному випадку середній вимірний максимум напруги на виході підсилювача складає 2.3 В. Теоретичне значення цього максимуму дорівнює 3.58 В. Звідси ясно, що R_t досліджених зразків кремнію на довжині хвилі 630 нм в середньому складає 36 %, що з відносною похибкою не більше 10 % співпадає з результатами вимірювань, проведених іншими методами [121].

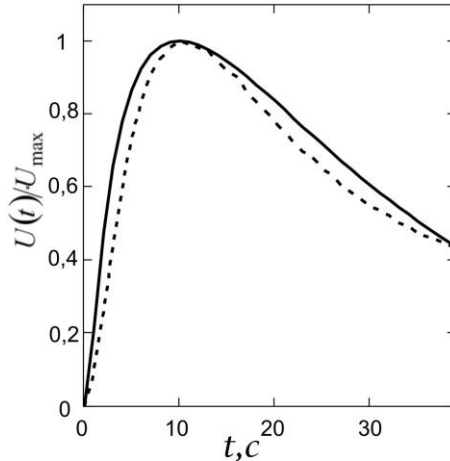


Рис. 4.19. Залежність напруги на електродах давача, нормованої на U_{\max} , від часу для дюралюмінію: теоретична крива – суцільна лінія, експериментальна крива – пунктирна лінія

Залежність напруги на електродах давача, нормованої на U_{\max} , від часу для дюралюмінію, кремнію і міді зображені на рис. 4.19 – 4.21 відповідно, де суцільні лінії – теоретичні криві з параметрами, визначеними як вказано вище, а пунктирні лінії – експериментальні криві.

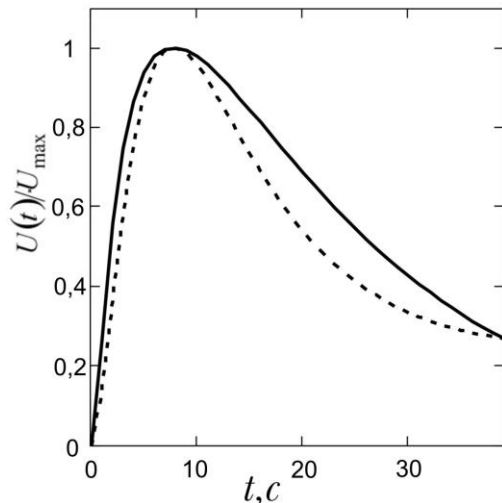


Рис. 4.20. Залежність напруги на електродах давача, нормованої на U_{\max} , від часу для кремнію: теоретична крива – суцільна лінія, експериментальна крива – пунктирна лінія

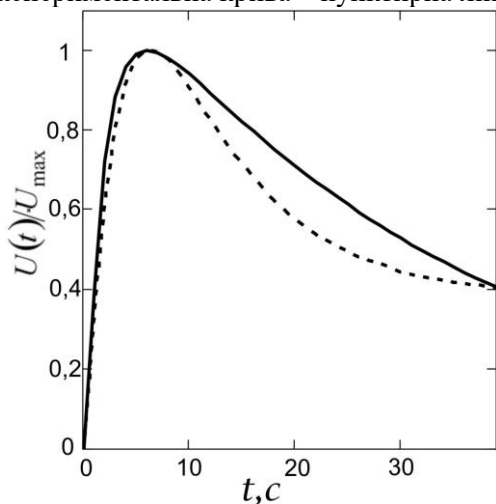


Рис. 4.21. Залежність напруги на електродах давача, нормованої на U_{\max} , від часу для міді: теоретична крива – суцільна лінія, експериментальна крива – пунктирна лінія

З рисунків видно, що на ділянці від початку до t_{\max} теорія з експериментом найкраще узгоджується для міді, оскільки її температуро-провідність найбільша, а найгірше – для дюралюмінію, оскільки його температуро-провідність найменша. На ділянці після максимуму кривої, який відповідає розряду давача, задовільного узгодження теорії з експериментом немає, оскільки істотну роль на цій ділянці грає спонтанна поляризація п'єзоелектрика і гістерезис у ньому, які в даній теорії не враховані.

Порівняємо коефіцієнти Пуассона різних матеріалів, використовуючи експериментальні дані по максимальних напругах фотоакустичного відгуку зразків та ІКВ лазерного випромінювання для них. Для цього скористаємося трьома модельними залежностями коефіцієнту c_{te} . Необхідні теплофізичні характеристики матеріалів взято з [119]. Будемо вважати, що коефіцієнт Пуассона для дюралюмінію відомий. Результати такого порівняння відображено в таблиці 4.2.

З таблиці видно, що для кремнію фізично коректний результат дає тільки третя модель, оскільки коефіцієнт Пуассона за визначенням не буває більше 0.5. Для міді ж коефіцієнт Пуассона виходить від'ємним, що не відповідає наявним в літературі даним [31, 118].

Таблиця 4.2

Порівняння коефіцієнтів Пуассона різних матеріалів, визначених по максимуму п'єзоелектричного відгуку (коефіцієнт Пуассона для дюралюмінію відомий)

Модель	Дюралюміній	Кремній	Мідь
$c_{te} = 1 + \nu$	0.32	8.69	-0.67
$c_{te} = (1 + \nu)/(1 - \nu)$	0.32	0.87	-0.35
$c_{te} = (1 + \nu)/(1 - 2\nu)$	0.32	0.47	-0.032

Результати порівняння коефіцієнтів Пуассона для тих же матеріалів за умови, що відомий коефіцієнт Пуассона для міді, представлено в таблиці 4.3. З цієї таблиці видно, що тепер жодна з

моделей не дає для кремнію та дюралюмінію результатів, які б відповідали існуючим в літературі даним.

З отриманих результатів випливає, що для коректної обробки експериментальних даних і остаточного вирішення питання про вибір моделі залежності п'єзоелектричного відгуку від коефіцієнта Пуассона досліджуваного матеріалу необхідно включити в розгляд спонтанну поляризацію п'єзоелектрика.

Таблиця 4.3

Порівняння коефіцієнтів Пуассона різних матеріалів, визначених по максимуму п'єзоелектричного відгуку (коефіцієнт Пуассона міді вважається відомим).

Модель	Мідь	Кремній	Дюралюміній
$c_{te} = 1 + \nu$	0.33	46.32	4.36
$c_{te} = (1 + \nu)/(1 - \nu)$	0.33	0.978	0.778
$c_{te} = (1 + \nu)/(1 - 2\nu)$	0.33	0.495	0.454

Окрім того, похибку може вносити вибраний спосіб обробки даних, неконтрольований розкид параметрів давачів, різний ІКВ лазерного променя в різних місцях зразка та ряд інших неврахованих факторів.

Розглянемо тепер задачу про розрахунок фотоакустичного відгуку твердого зразка при постійному освітленні із детальним врахуванням граничних умов для рівняння теплопровідності. Це внесе поправки лише в розрахунки температурного поля, а розрахунок фотоакустичного відгуку будемо вести так само, як і раніше.

4.2.3. Уточнення розрахунків температурного поля

При розрахунках температурного поля зразка або прозорій підкладки, що безпосередньо контактує з давачем, будемо вважати, що досліджуваний зразок знаходиться на прозорій підкладці, яка має форму прямокутного паралелепіпеда висотою l , з основою у вигляді квадрата зі стороною A . Область нагрівання підкладки – квадрат зі стороною S , центр якого співпадає з центром основи підкладки, а сторони – паралельні сторонам основи. Давач приєднаний до прозорій підкладки з протилежного до досліджуваного зразка боку.

Така геометрія математичної моделі температурного поля відображає геометрію реального експерименту (рис. 4.22), який виконувався при вивченні залежностей параметрів фотоакустичного відгуку цементного тіста від часу гідратації, тужавіння і тверднення цементу.

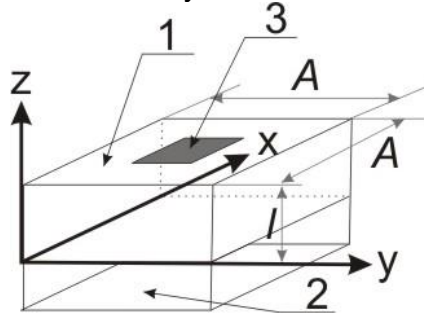


Рис. 4.22. Геометрія експерименту для математичного моделювання часової залежності фотоакустичного відгуку: 1 - прозора підкладка, 2 - давач, 3 - джерело нагрівання

Швидкість зростання температури в околі джерела спрощено представимо через дельта-функцію Дірака:

$$q = \frac{P_0 \delta(l - z)}{s_{sp}^2 C \rho} \Big|_{z=l}. \quad (4.61)$$

Будемо вважати, що опромінення починається в момент часу $t_0 = 0$, тоді різниця між температурою прозорої підкладки і температурою навколишнього середовища задовольняє початкову умову:

$$T(0) = 0. \quad (4.62)$$

Теплообмін через основи прозорої підкладки $z = 0, z = l$ відбувається внаслідок конвекції за законом Ньютона:

$$\frac{\partial T}{\partial z} = k_1 T \Big|_{z=l}, \quad (4.63)$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = -k_2 T \Big|_{z=0}. \quad (4.64)$$

де k_1, k_2 – коефіцієнти теплообміну. Теплообміном через бічні грані підкладки ми знехтуємо, вважаючи, що їх площа набагато менша за площу основ. Для цього запишемо умову відсутності теплового потоку через бічні грані:

$$\frac{\partial T}{\partial x} = 0 \Big|_{x=0, x=A}, \quad (4.65)$$

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \Big|_{y=0, y=A}, \quad (4.66)$$

Згідно [121] розв'язком рівняння теплопровідності (4.39) при $\beta_T = 0$ і умовах (5.26 - 5.30) є така функція:

$$T(x, y, z, t) = \int_0^{t-A+s/2} \int_{A-s/2}^{A+s/2} \int_0^l q G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t') d\xi d\eta d\zeta dt', \quad (4.67)$$

причому:

$$G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t') = G_1(x, \xi, t') G_2(y, \eta, t') G_3(z, \zeta, t'), \quad (4.68)$$

$$G_1(x, \xi, t') = \frac{1}{A} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi n x}{A}\right) \cos\left(\frac{\pi n \xi}{A}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 \alpha_T t'}{A^2}\right) \right], \quad (4.69)$$

$$G_2(y, \eta, t') = \frac{1}{A} \left[1 + 2 \sum_{n=1}^{\infty} \cos\left(\frac{\pi n y}{A}\right) \cos\left(\frac{\pi n \eta}{A}\right) \exp\left(-\frac{\pi^2 n^2 \alpha_T t'}{A^2}\right) \right], \quad (4.70)$$

$$G_3(z, \zeta, t') = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\rho_n(z) \rho_n(\zeta)}{\|\rho_n\|^2} \exp(-\alpha_T \nu_{0n}^2 t'), \quad (4.71)$$

$$\rho_n(x) = \cos(\nu_{0n} x) + \frac{k_1}{\nu_{0n}} \sin(\nu_{0n} x), \quad (4.72)$$

$$\|\rho_n\|^2 = \frac{k_2}{2\nu_{0n}} \frac{\nu_{0n}^2 + k_1^2}{\nu_{0n}^2 + k_2^2} + \frac{k_2}{2\nu_{0n}} + \frac{l}{2} \left(1 + \frac{k_2^2}{\nu_{0n}^2}\right), \quad (4.73)$$

де ν_n – додатні корені трансцендентного рівняння:

$$\frac{\operatorname{tg}(\nu_0 l)}{\nu_0} = \frac{k_1 + k_2}{\nu_0^2 - k_1 k_2}. \quad (4.74)$$

Перейдемо до викладу результатів математичного моделювання за формулою (4.67) при врахуванні (4.68) - (4.74).

На рис. 4.23 наведено приклад температурного поля побудованого для сапфірової пластини $20 \times 20 \times 1$ мм з коефіцієнтами $k_1 = k_2 = 0.0005 \text{ mm}^{-1}$, температуропровідністю $15 \text{ mm}^2/\text{c}$ (для сапфіру згідно [118]), розмір джерела тепла 2×2 мм, швидкість зростання температури на поверхні - 1 K/c , тобто $q = \delta(z-l)$.

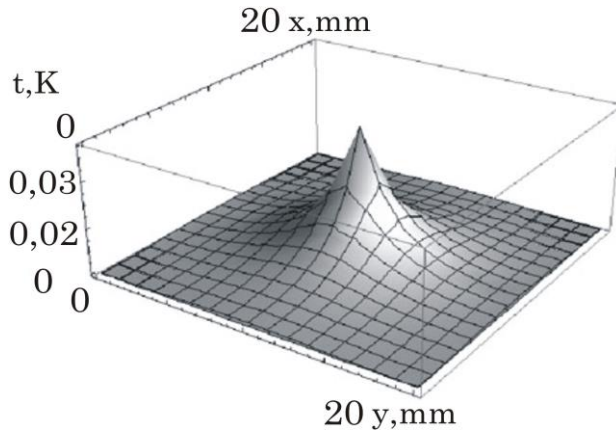


Рис. 4.23. Розраховане температурне поле на поверхні квадратної пластинки сапфіру $20 \times 20 \times 1$ мм через 1 сек. після початку нагрівання.

Незважаючи на те, що форма джерела нагрівання квадратна, еквітемпературні лінії вже через невеликий час приймають форму кіл з центрами в центрі джерела нагрівання (рис. 4.24).

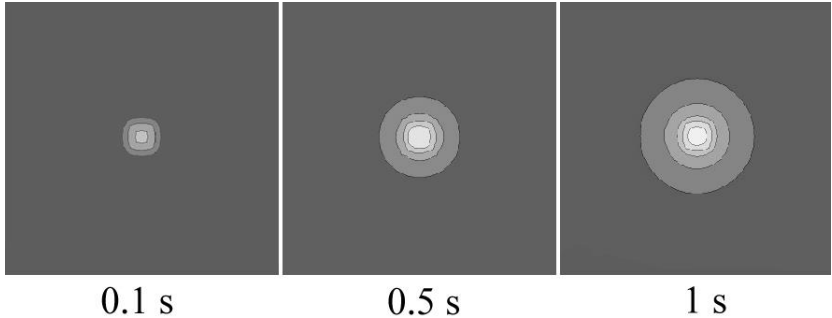


Рис. 4.24. Розраховане розповсюдження тепла з часом на поверхні квадратної пластинки сапфіру $20 \times 20 \times 1$ мм

4.2.4. Розрахунок фотоакустичного відгуку при постійному освітленні із врахуванням граничних умов

Даний розрахунок ведеться на основі рівняння (4.52). Для його розв'язання необхідно спочатку знайти похідну за часом від відносної деформації підкладки. Розглянемо прозору підкладку, одна поверхня якої жорстко зв'язана з поверхнею п'єзокераміки за допомогою клейового шару, а інша – вільна. Враховуючи, що в експерименті ми використали лазер з невисокою потужністю, будемо вважати, що ми маємо випадок малих деформацій, для якого є справедливим наступний вираз:

$$u'(t) = \frac{d \int (u_{xx} + u_{yy}) dA}{dt}, \quad (4.75)$$

де S – площа прозорої підкладки, яку покриває п'єзокераміка;

$u_{ii} = \frac{\partial u_i}{\partial x_i}$ – тензор деформації для випадку малих деформацій

[118]; вісі x та y лежать на поверхні зразка. Згідно визначення величини c_{te} , даного нами раніше, в загальному випадку маємо:

$$\int_S (u_{xx} + u_{yy}) dA = \kappa c_{te} \int_S T(x, y, z, t) dA. \quad (4.76)$$

Для обчислення похідної за часом від (4.76) введемо функцію:

$$F(x, y, z, t') = \int_{A-s/2}^{A+s/2} \int_{A-s/2}^{A+s/2} \int_0^l \delta(z-l) G(x, y, z, \xi, \eta, \zeta, t') d\xi d\eta d\zeta. \quad (4.77)$$

Тоді згідно (4.75) можна записати

$$u'(t) = \frac{d}{dt} \left[\frac{\alpha_T c_{te} P_0}{s_{sp}^2 c_p \rho_s} \int_0^A \int_0^A \int_0^t F(x, y, z, t') dt' dx dy \right] \Big|_{z=0} = \frac{\alpha_T c_{te} P_0}{s_{sp}^2 c_p \rho_s} \int_0^A \int_0^A F(x, y, z, t) dx dy \Big|_{z=0} \quad (4.78)$$

Отже зміна напруги на п'єзокераміці визначається швидкістю зростання температури прозорої підкладки.

Згідно (4.52) напруга фотоакустичного відгуку дорівнює:

$$U(t) = \frac{eP_0}{s_{sp}^2 c_p \rho_s} \frac{\alpha_T c_{te}}{C_0} \int_0^t \exp\left(\frac{t' - t}{R_0 C_0}\right) \int_0^A \int_0^A F(x, y, z, t') dx dy \Big|_{z=0} dt'. \quad (4.79)$$

У формулах (4.78) і (4.79) c_p і ρ – відповідно питома теплоємність і густина зразка. На рис. 4.25 зображено зміну швидкості зростання середньої температури сапфірової пластинки.

Із загального рівняння (4.52) випливає, що при $R_0 \rightarrow \infty$ фотоакустичний відгук пропорційний відносній деформації, а значить і різниці між температурою прозорої підкладки і температурою навколишнього середовища. Оскільки ця різниця з плином часу монотонно прямує до деякого усталеного значення, то і фотоакустичний відгук також прямує до усталеного значення.

Експериментальні дані (рис. 4.15) підтверджують, що при використанні пристроїв з вхідним опором порядку сотень МОм, необхідно користуватися формулою (4.79).

Отже, результати математичного моделювання фотоакустичного відгуку при постійному освітленні показують, що:

- зберігається лінійна залежність максимуму напруги від потужності джерела нагрівання;
- для джерел світла розміром 0.2×0.2 ; 2×2 ; 4×4 ; 8×8 ; 2×4 мм, розмірів пластинки 20×20 мм та температуропровідностей $10-100$ мм²/с (для сапфіру 15 мм²/с), величина амплітуди напруги U_{\max} та час її досягнення t_{\max} залишаються

сталими для будь яких розмірів та форм джерел нагрівання при одному значенні температуропровідності. Зміна положення плями в межах зразка змінює ці параметри не більше, ніж на 0.5%.

- величина амплітуди напруги U_{\max} та час її досягнення t_{\max} залежать від сталої розряду RC_0 .
- зміна температуропровідності та коефіцієнтів теплопередачі k_1 та k_2 призводить до зміни величини амплітуди напруги U_{\max} та часу її досягнення t_{\max} . На

рис. 4.26 наведено розраховані залежності U_{\max} та t_{\max} від температуропровідності при трьох різних умовно взятих значеннях коефіцієнту теплообміну k_1 та сталому значенні RC_0 . В якості об'єкту для розрахунку слугувала пластинка сапфіру розміром $20 \times 20 \times 1$ мм, параметри $k_2 = 0.0005 \text{ мм}^{-1}$, $RC_0 = 4 \text{ с}$ за умови $\frac{(1-\gamma)P_0}{C\rho} \frac{k\varepsilon}{C_0} = 1$.

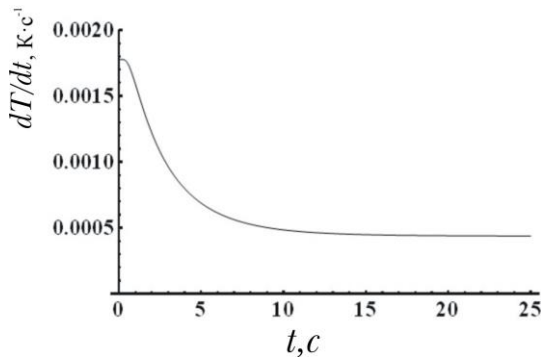


Рис. 4.25. Зміна швидкості зростання середньої температури під час нагрівання для сапфірової підкладки.

Виходячи з результатів аналізу, вимоги до експерименту такі:

- 1) всі зразки повинні бути однакового об'єму і покривати однакову площу сапфірової підкладки;
- 2) умови їх теплообміну з навколишнім середовищем повинні бути однаковими;
- 3) для вимірювань повинна використовуватись єдина електрична схема.

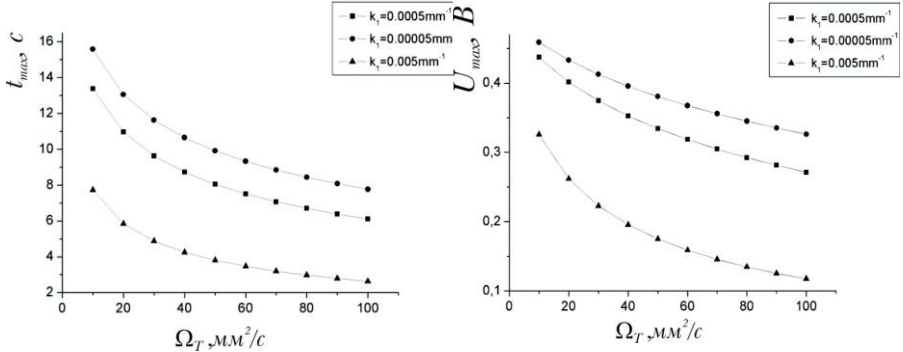


Рис. 4.26. Розрахована залежність t_{max} та U_{max} при $\frac{P_0}{C\rho} \frac{k\varepsilon}{C_0} = 1$ від

$$k_1 \text{ та } \alpha_t \text{ при } k_2 = 0.0005 \text{мм}^{-1}, RC_0 = 4 \text{ с}$$

Якщо ці умови буде виконано, то положення t_{max} і величина U_{max}/P_0 будуть визначатися температурою зразка та його впливом на теплообмін прозорої підкладки. Температура зразка визначається наступними чинниками: кількістю енергії, що поглинув зразок, його теплоємністю та масою, а також ендотермічними та екзотермічними реакціями в системі «цемент-вода». Зрозуміло, що маса цементного тіста при гідратації в закритому об'ємі є сталою. Більш того, оскільки цементне тісто не володіє адгезійною здатністю по відношенню до сапфіру, то механічні, зокрема пружні, властивості цементного тіста і каменю не будуть впливати на його фотоакустичний відгук. Враховуючи результати математичного моделювання, можна зробити висновок, що:

- зміна величини U_{\max} буде відбуватися за рахунок зміни ІКВ зразка, його теплоємності та коефіцієнту теплообміну прозорої підкладки k_1 , на який впливає наявність на ній зразка, а отже і інтенсивність його теплообміну з повітрям в замкнутому об'ємі. Згідно рис. 4.26, при зменшенні теплообміну, коефіцієнту відбивання і теплоємності U_{\max} збільшується.
- зміна величини t_{\max} відбувається тільки за рахунок зміни коефіцієнту теплообміну прозорої підкладки k_1 , якщо $RC_0 = \text{const}$. Згідно рис. 4.26, при зменшенні теплообміну t_{\max} збільшується.

4.2.5. Фотоакустичні дослідження процесу гідrataції

Ми провели наступні експериментальні дослідження:

- вимірювання залежності U_{\max} від потужності джерела випромінювання P ;
- вимірювання залежності U_{\max} та t_{\max} від розміру та форми джерела нагрівання;
- вимірювання залежності U_{\max} та t_{\max} від часу гідrataції цементу для зразків цементу з різним водоцементним відношенням.

Для калібрування установки, перевірки лінійності залежності U_{\max} від потужності випромінювання та правильності припущення про відсутність впливу на U_{\max} та t_{\max} розміру освітленої ділянки зразка, було досліджено монокристал кремнію товщиною 3 мм. Зразок кремнію був полірований з однієї сторони та шліфований абразивом М25 з іншої. Значення коефіцієнтів відбивання, виміряні в спектрофотометрі з інтегральною сферою, склали для полірованої сторони $R_{tp} = 39\%$, для шліфованої сторони – $R_{tm} = 22\%$. На рис. 4.27 показано результати отримані в результаті фотоакустичних вимірювань монокристалу кремнію.

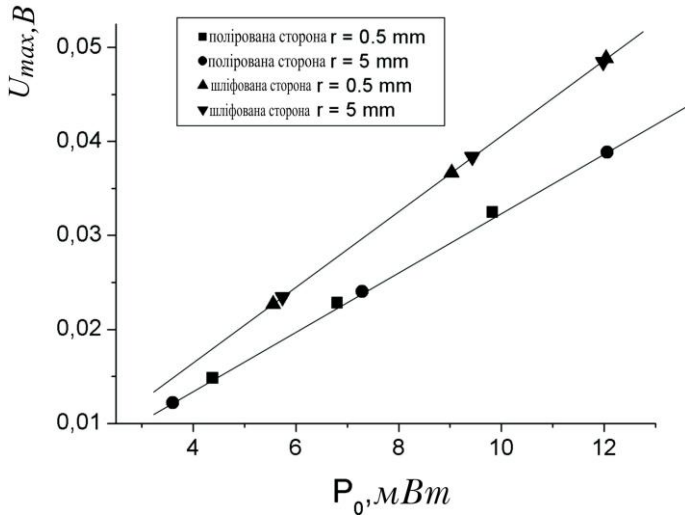


Рис. 4.27. Залежність U_{max} від потужності лазерного випромінювання P_0 при різних розмірах освітленої ділянки монокристалу кремнію для полірованої та шліфованої сторін.

З результатів експерименту (рис. 4.27) видно, що величина п'єзо-електричного відгуку не залежить від розміру освітленої ділянки. Ступінь кореляції залежності U_{max} від P_0 з лінійною залежністю для полірованої та шліфованої сторін склав 0.95.

Значення $\frac{1-R_{fp}}{1-R_{tm}}$ склали: для вимірювань фотоакустичним методом 0.788; для вимірювань в спектрофотометрі з інтегральною сферою - 0.782. Дані результати свідчать про вірність обраного підходу проведення математичних розрахунків та підтверджують достовірність отриманих експериментальних даних.

Для дослідження процесу гідратації були виготовлені зразки цементного тіста зі значенням водо-цементного відношення $w_f = 0.275; 0.3; 0.325$. Для кожного водоцементного відношення проводилися фотоакустичні вимірювання та вимірювання часу

тужавіння за глибиною занурення голки Віка згідно [55, 56]. Фотоакустичні вимірювання кожного зразка проводились в автоматичному режимі кожні 5 хв. Тривалість освітлення при кожному вимірюванні була в 1,5 рази більша за t_{\max} . На рис. 4.28. наведено приклад залежності напруги на обкладинках давача та потужності випромінювання від часу для вимірювання одного значення U_{\max} та t_{\max} .

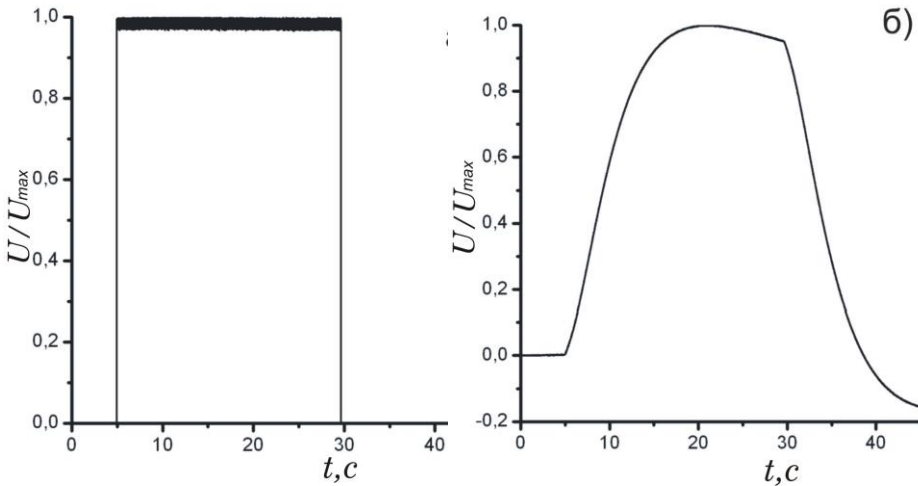


Рис. 4.28. Залежність потужності опромінення від часу (а) та залежність напруги на обкладинках давача від часу (б).

На рис. 4.29 та 4.30 наведено зміну U_{\max} та t_{\max} під час гідратації цементу. Графіки, наведені на цих рисунках можна пояснити так.

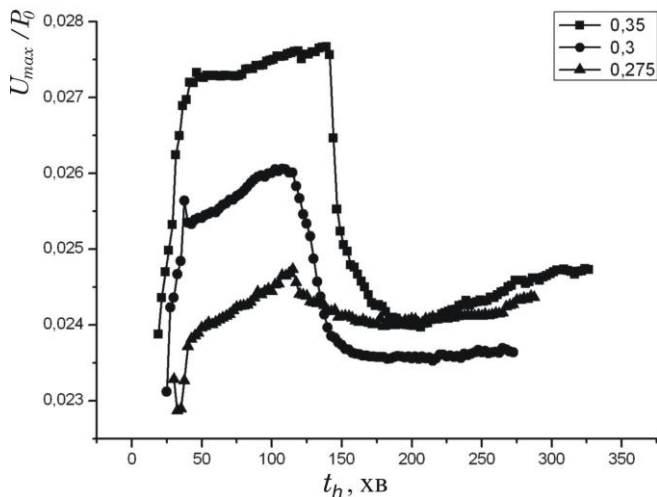


Рис. 4.29. Зміна U_{max} під час гідратації, для водоцементних відношень

$$w_f = 0.275; 0.3; 0.35.$$

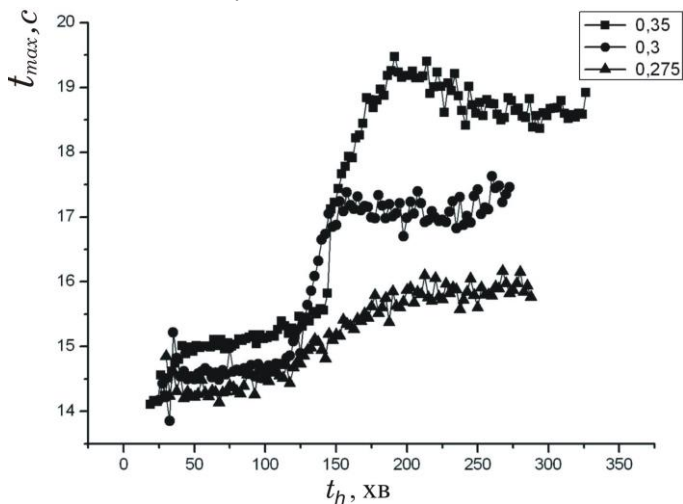


Рис. 4.30. Зміна t_{max} під час гідратації, для водо цементних відношень

$$w_f = 0.275; 0.3; 0.35.$$

Спочатку величина U_{\max} збільшується і цей процес проходить на фоні плавного росту коефіцієнту відбивання (рис. 4.7), тобто зниження кількості тепла, яке поглинає система від лазера. З іншого боку, при всіх водоцементних відношеннях цей пік спостерігається приблизно через 50 хв, коли цементне тісто ще достатньо рухливе і пластичне. Тому, в цей період зростання напруги можна пояснити не різкими змінами теплоємності системи і умов її конвективного теплообміну в замкненому об'ємі, а утворенням в процесі гідратації цементу гідроокису кальцію [6, 9-12].

Після накопичення в системі «цемент-вода» достатньої кількості гідроокису кальцію починається утворення голчастих кристалів тоберморитового гелю CSH (II) та їх зрощування [6]. Цей процес знижує інтенсивність конвективного теплообміну зразка з повітрям у замкнутому об'ємі. Тому в інтервалі 50 – 125 хв максимум фотоакустичного відгуку повільно зростає. Саме в цьому інтервалі спостерігаються найбільш інтенсивні і швидкі флуктуації інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання. В інтервалі 100 – 200 хв спостерігається ділянка швидкого зростання величини t_{\max} одночасно з падінням величини U_{\max} . В той же час ми не спостерігаємо різких змін ІКВ (рис. 4.7.). Це пояснюється процесом інтенсивного зрощування утворених кристалів. В цьому інтервалі часу гідратації флуктуації інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання затухають і квадрат похідної за часом від цих флуктуацій близький до нуля. Прилад Віка реєструє початок і кінець тужавіння в тому інтервалі часу, в якому величина максимуму фотоакустичного відгуку і час її досягнення досягають усталених значень.

РОЗДІЛ 5

МОДЕЛЮВАННЯ СПЕКЛ-ПОЛЯ, РОЗСІЯНОГО ЦЕМЕНТНИМ ТІСТОМ В ПРОЦЕСІ ГІДРАТАЦІЇ

Даний розділ присвячено моделюванню розсіювання когерентного випромінювання на цементному тісті в процесі гідратації, тужавіння і тверднення з метою інтерпретації результатів розділу 2. Моделювання виконано у наближенні однократного відбивання від тонкого шару частинок. При моделюванні використовувались результати розділів 3 і 4, а саме: визначений кореляційно-оптичним методом розподіл частинок цементного порошку за розмірами (ФРП), отримані у розділі 3 оцінки показника заломлення цементного порошку і гідратів цементних мінералів, а також сталих часу і параметрів форми логістичних функцій, які описують динаміку процесів гідратації цементу, тужавіння і тверднення цементного тіста та зміну показника заломлення світлорозсіюючих частинок кристалогідратів цементних мінералів в ході процесів гідратації, тужавіння і тверднення. З фотоакустичних досліджень ми отримали час утворення нових зародків твердої фази.

5.1. Опис процесу гідратації за результатами експерименту

У відповідності з [10-12], процес утворення цементного каменю з цементного розчину можна розбити на такі етапи: гідратація цементних мінералів; розчинення утворених кристалогідратів і утворення пересичених розчинів; коагуляція; колоїдація; утворення нових зародків твердої фази з радіусом, більшим за критичний; зрощування зародків і утворення більших кристалів; зрощування кристалів і утворення твердого тіла. Ці перетворення проходять завдяки хімічним реакціям трьох типів. Перший тип реакцій – це реакції гідратації в “чистому” вигляді; другий тип – реакції гідратації з гідролізом (розкладом); третій тип – реакції синтезу гідратних новоутворень. Під час цих реакцій проходить хімічне зв’язування води, зменшується кількість вільної води, знижується пластичність цементного тіста і починається його загустіння, тужавіння і тверднення, після чого цементний камінь

починає набирати міцність. Для комп'ютерного моделювання зручно використати підхід Ван Брейгеля [84]. У відповідності з цим підходом цементне тісто представляється як квазінеперервне середовище [85], котре складається з сукупності сферичних частинок трикальцієвого силікату C_3S , оточених гідратними оболонками гелю гідрату силікату кальцію (C-S-H), товщина яких збільшується з часом. Окрім того, припускається, що кристали гідроксиду кальцію (CH) можуть рости у поровому просторі із зародків з розмірами більшими за критичний. В цій моделі система частинок описана розміщенням центру мас кожної частинки і сукупністю мінімальних відстаней від нього до границь негідратованої області твердої фази та границь однієї чи декількох гідратних оболонок утворених, наприклад, C-S-H. Такі зміни добре описуються логістичними функціями типу (1.72) – (1.73).

Ми додатково дослідили зразки цементу в схрещених поляризаторах для підтвердження уявлень про утворення нових частинок кристалогідратів. Для цього було спочатку виготовлене цементне тісто нормальної густини. Потім його змішали з гліцерином в пропорції 1 : 3. Це дозволило провести мікроскопічні дослідження цементного тіста в схрещених поляризаторах, що дало змогу візуалізувати окремі оптично активні частинки. Дослідження було проведено на мікроскопі БІОЛАМ - М із збільшенням 900^{\times} . При порівнянні виділеної області на рис. 5.1а, який відповідає початку процесу гідратації, з відповідною областю на рис. 5.1б, ми чітко бачимо декілька крупних кристалів. Як видно з рис. 5.1, утворення нових частинок в процесі гідратації дійсно має місце. Фотоакустичні дослідження (рис. 5.20) показали, що цей процес відбувається приблизно через 150 хв. після початку гідратації. Ріст новоутворених частинок приводить до флуктуацій інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання.

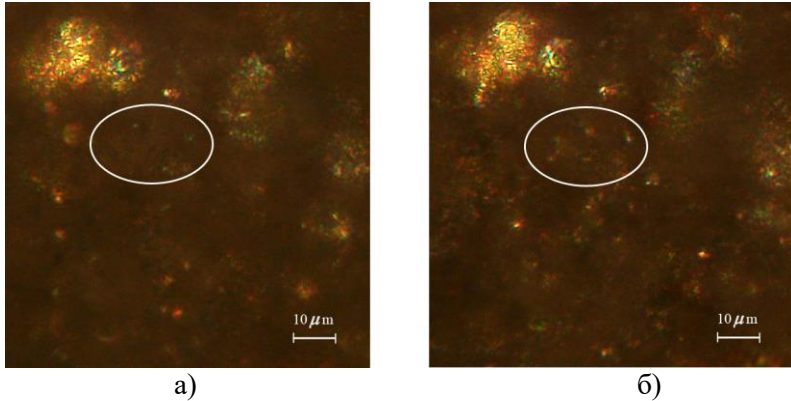


Рис. 5.1. Мікрофотографії цементного розчину в гліцерині в схрещених поляризаторах: а – на початку процесу гідратації, б – через 240 хв. після початку процесу гідратації. Білим виділена область утворення нових частинок.

Експериментальні дослідження, результати яких наведені в монографії, дозволяють виділити наступні етапи гідратації цементу:

- 1). 0 - 50 хв. – розчинення кристалогідратів і утворення пересичених розчинів, в тому числі вільного гідроокису кальцію. Як видно з флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання (рис. 5.3), даний процес приводить до змін структури цементного тіста (розчину). В той же час, розчинення кристалогідратів приводить до збільшення температури тіста (розчину) та величини максимуму фотоакустичного відгуку (рис. 5.4, 5.6).
- 2) 20 - 120 хв. – стадія коагуляції та колоїдації. Під час даного періоду проходить інтенсивне хімічне та механічне зв'язування води і взаємодія гідроокису кальцію з кремнеземом та кремнієвою кислотою, яка утворюється при гідратації силікатних мінералів. Це призводить до швидкого збільшення коефіцієнту дифузного відбивання (рис. 5.5). Спостерігаються істотні флуктуації інтенсивності розсіяного випромінювання (5.3), які можна пояснити ростом і збільшенням розмірів частинок. В той же час не відбувається істотних структурних перебудов, тому максимальна напруга фотоакустичного відгуку не зазнає істотних змін (рис. 5.6).

3) 120 – 150 хв. – етап утворення нових зародків твердої фази з радіусом більшим за критичний. Цей процес передує початку тверднення. Перетворення структури чітко фіксується по фотоакустичному відгуку (рис. 5.6). При цьому триває процес хімічного і механічного зв'язування води, тому продовжується зростання дифузного коефіцієнту відбивання (рис. 5.5). В той же час не відбувається істотних змін розмірів частинок, що можна бачити по зменшенню флуктуацій інтенсивності (рис. 5.2, 5.3). Тобто на даному етапі відбувається утворення нових частинок.

4) 150 – 270 хв. – етап зрощування зародків. Під час цього періоду реєструється тверднення цементного розчину приладом Віка (рис 5.6). Початок процесу супроводжується поглинанням енергії, що призводить до різкого падіння температури розчину (рис. 5.4). В цей час не спостерігається істотних змін розмірів частинок, але в'язкість і статична напруга зсуву зростає (рис. 5.3 - 5.6). Хоч прилад Віка фіксує тверднення, на даному етапі утворення цементного каменю ще не закінчується і його міцність не досягає максимального значення. Даний процес можна побачити на мікрофотографіях (рис. 5.1.), зроблених в схрещених поляризаторах. На цьому етапі відбувається зрощування новоутворених частинок.

5) 270 – 370 хв. – відбувається ріст кристалів. На даному етапі цементний розчин набуває істотної твердості і перетворюється в цементний камінь. Процес росту кристалів фіксується за флуктуаціями інтенсивності розсіяного випромінювання (рис. 5.3).

6) Після 370 хв. – проходить утворення цементного каменю. Остаточне тверднення настає через декілька діб.

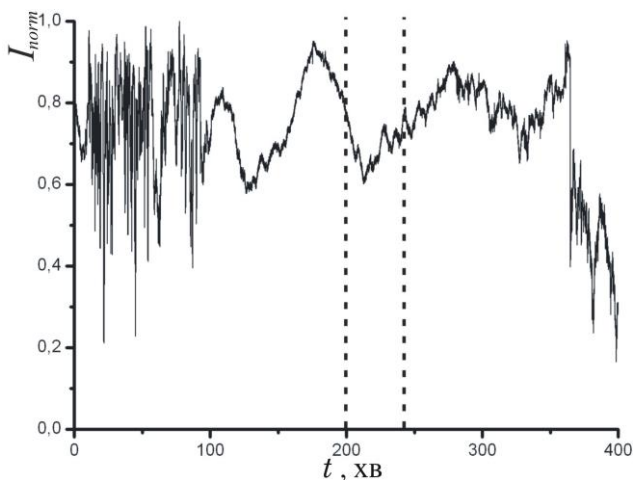


Рис. 5.2. Часова залежність інтенсивності в зоні спекл-поля, обмеженій діафрагмою, зареєстрована в схемі з рис. 2.7. Вертикальними лініями показано початок та кінець тверднення за приладом Віка

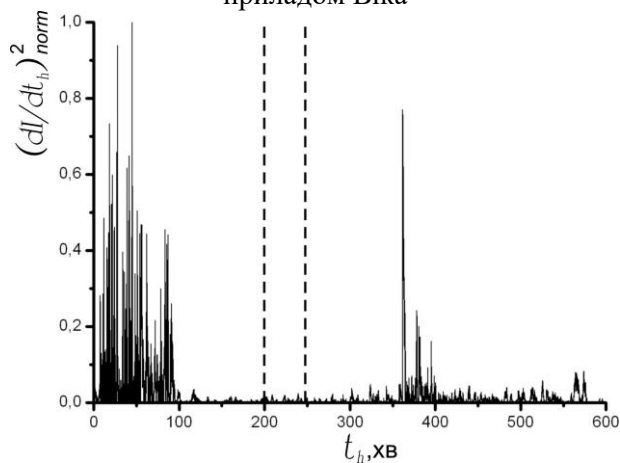


Рис. 5.3. Часова залежність квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання, розсіяного цементним тістом (розчином) в процесі гідратації. Вертикальними лініями показано початок та кінець тверднення за приладом Віка

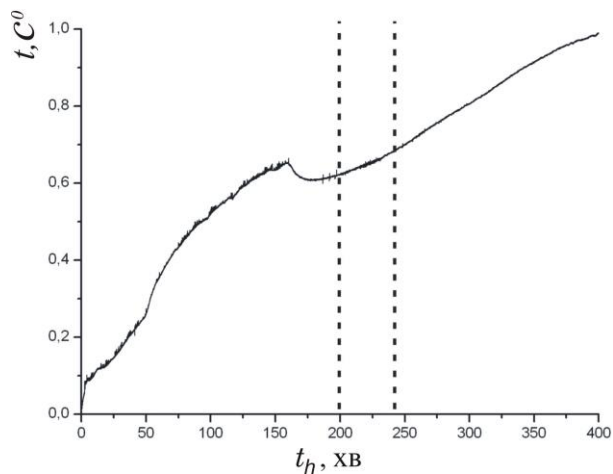


Рис. 5.4. Зміна температури цементного тіста (розчину) в процесі гідрації. Вертикальними лініями показано початок та кінець тверднення за приладом Віка

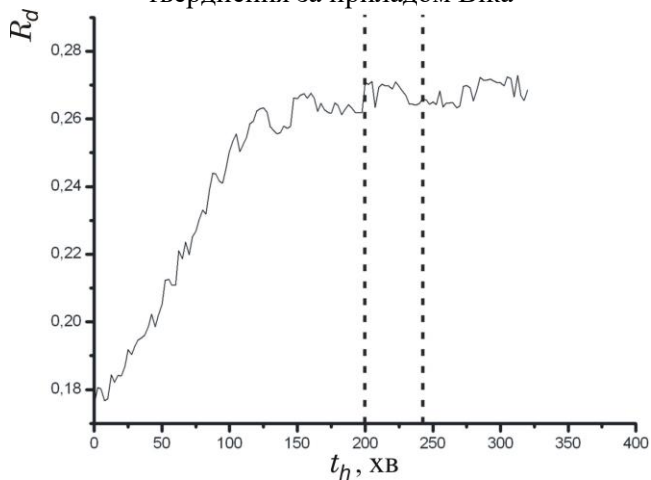


Рис. 5.5. Зміна коефіцієнту дифузного відбивання цементного розчину в процесі гідрації. Вертикальними лініями показано початок та кінець тверднення за приладом Віка

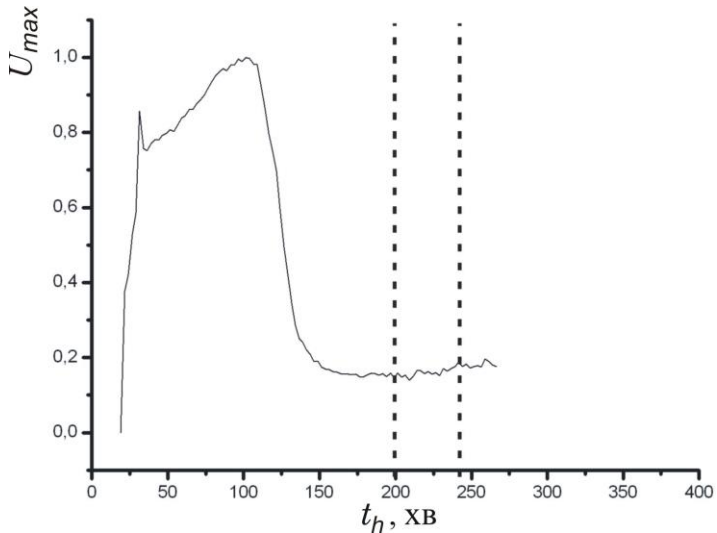


Рис. 5.6. Зміна максимуму фотоакустичного відгуку в процесі гідратації. Вертикальними лініями показано початок та кінець тверднення за приладом Віка.

З проведеного аналізу видно, що флуктуації інтенсивності розсіяного спекл-поля дозволяють впевнено діагностувати всі основні етапи гідратації.

Для проведення моделювання необхідно математично описати процеси розчинення малих частинок цементу, збільшення розмірів частинок цементу під час гідратації, коагуляції та колоїдації, поглинання вільної води, утворення нових частинок, зрощування нових частинок в більш крупні кристали та зрощування частинок між собою.

Процес розчинення малих частинок викликає зміни відносного показника заломлення розчину і відповідно зміни оптичної різниці ходу променів. Процес утворення нових частинок не викликає істотних флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання по причині їх малих розмірів в порівнянні з довжиною хвилі. Подальше збільшення розмірів нових частинок з плином часу описувалось логістичною функцією (4.35) згідно з підходом, описаним в розділі 4. Зрощування нових частинок можна

представити як ріст частинок від критичного розміру d_c до максимального $d_{\max} \gg d_c$ згідно з такою залежністю:

$$d(t) = d_c \exp \left[- \left(\frac{t - t_{gr}}{\tau_{gr}} \right)^\alpha \right] + d_0 \left\{ 1 - \exp \left[- \left(\frac{t - t_{gr}}{\tau_{gr}} \right)^\alpha \right] \right\}, \quad (5.1)$$

де t_{gr} — час початку процесу зрощування, τ_{gr} — стала часу процесу зрощування. Згідно результатів фотоакустичних досліджень для цементу М500 t_{gr} складає приблизно 150 хв.

5.2. Моделювання розсіяння когерентного випромінювання на шарі частинок цементу під час гідратації

Математичне моделювання проводилось наступним чином. Частинки цементу, у відповідності з [78] і результатами розділу 3, були представлені сферами, розташованими у воді, із радіусами, розподіленими за законом Релея (1.10) із найбільш імовірним радіусом $\sigma = 5.6$ мкм. При математичному моделюванні спекл-поля враховувалося лише розсіювання назад плоскої лінійно поляризованої хвилі від першого шару частинок (рис. 5.7). Адекватність такого підходу впливає з результатів досліджень проведених в розділі 4, в результаті яких послаблення регулярної складової падаючого випромінювання для шару цементного порошку товщиною 40 мкм склало майже 100 %. Це означає, що розсіювання відбувається переважно на декількох перших шарах частинок.

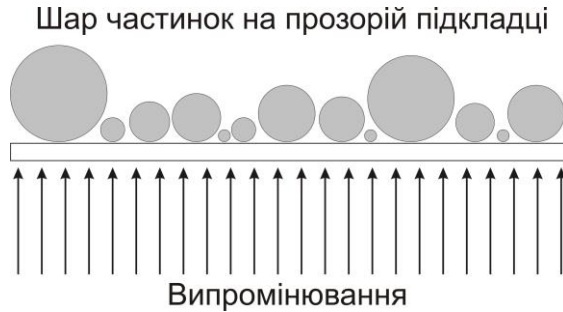


Рис. 5.7. Схематичне зображення розташування сферичних частинок при моделюванні.

Зміна стану поляризації розсіяного назад випромінювання викликана зміною азимута поляризації під час відбивання від поверхні частинки та двоприменезаломлюючими властивостями частинок цементу. Промені, які відбиваються від поверхні частинки, не враховувалися тому, що, як показали розрахунки, зміна азимута поляризації випромінювання відбитого назад є незначною і практично все випромінювання, відбите від поверхні частинки, відсікається поляризатором. Як видно з рис. 5.8, промені відбиті від внутрішньої поверхні сферичної частинки повертаються назад (промені, що проходять внутрішню поверхню частинки на рисунку не показані). Хід променів не залежить від розміру сферичної частинки [124]. Для наглядності, на рис 5.8 зображено 2 варіанти, коли освітлена лише половина сферичної частинки (а) та коли частинка освітлена повністю (б). При проходженні променів всередині частинки змінюється різниця фаз між ортогональними компонентами, що викликає зміну стану поляризації випромінювання, розсіяного назад.

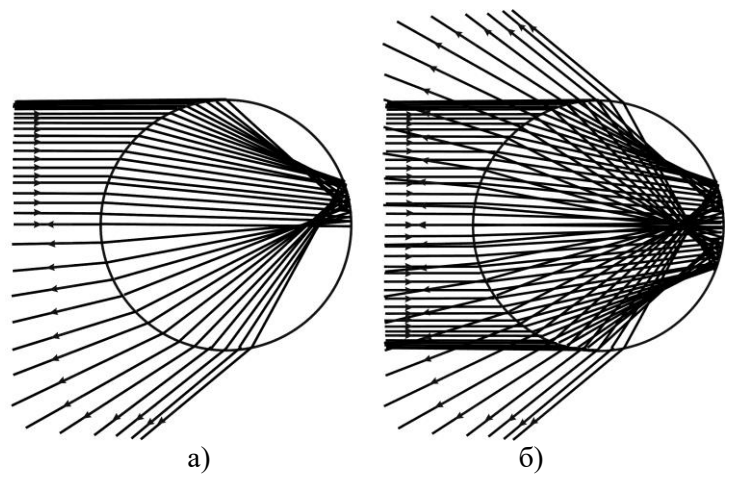


Рис. 5.8. Ілюстрація ходу променів відбитих від внутрішньої поверхні сферичної частинки [124]: (а) – освітлена половина частинки, (б) – частинка освітлена повністю.

На рис. 5.10 зображено схему проходження променя всередині сферичної частинки. З рисунку видно, що кут між нормаллю до поверхні сферичної частки і падаючим променем є різним для різних точок на поверхні.

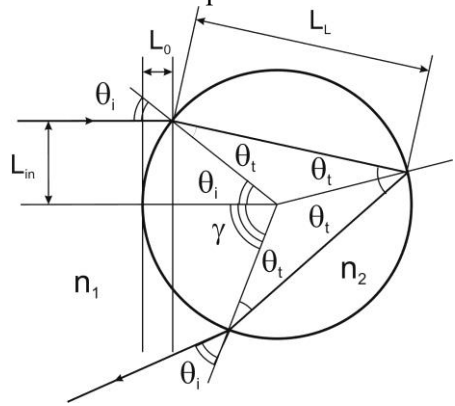


Рис. 5.9. Ілюстрація ходу променів всередині сферичної частинки.

Позначення на рис. 5.9 наступні: θ_i - кут падіння; θ_r - кут заломлення; n_1 та n_2 - показник заломлення оточуючого середовища та сфери, відповідно; $L_{in}(d, \theta_i) = \frac{d \sin(\theta_i)}{2}$ - відстань від осевого променя; γ - кут, що визначає точку виходу променя з частинки; $L_0(d, \theta_i)$ - оптичний шлях до поверхні частинки; $L_L(d, \theta_i)$ - половина шляху променя всередині частинки.

За законом Снеліуса:

$$\sin(\theta_i) = n \sin(\theta_r) = \frac{n_2}{n_1} \sin(\theta_r) \quad (5.2)$$

З рисунку 5.9 видно, що повний оптичний шлях складає:

$$L_f(d, \theta_i) = n_1 L_{in}(d, \theta_i) + 2n_2 L_L(d, \theta_i) \quad (5.3)$$

На рис. 5.10 зображено нормовані на діаметр частки залежності величин L_L та L_f від кута падіння при $n_1=1$ та $n_2=1.5$.

На рис. 5.11 наведено залежність оптичного шляху від положення точки перетину падаючого променя з проекцією частинки на площину, перпендикулярну до напрямку розповсюдження падаючої хвилі.

З рисунку 5.9 кут γ визначається як:

$$\gamma = 360 - \theta_i - 4\theta_r \quad (5.4)$$

На рис. 5.12 зображено залежності кута γ від кута падіння θ_i та параметру $\frac{L_{in}(d, \theta_i)}{d}$.

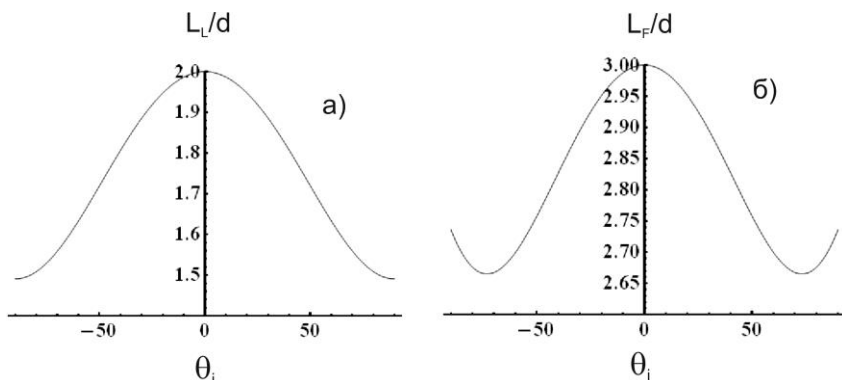


Рис. 5.10. Залежності геометричного (а) та оптичного (б) шляху променів від кута падіння.

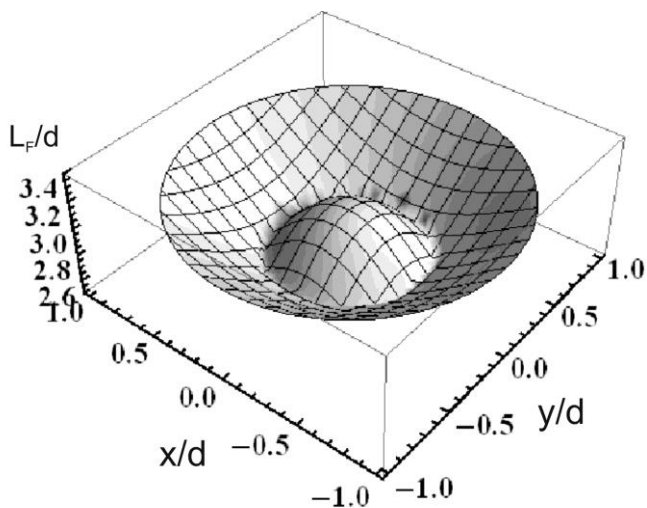


Рис. 5.11. Залежність оптичного шляху від координати точки перетину падаючого променя з проекцією частинки.

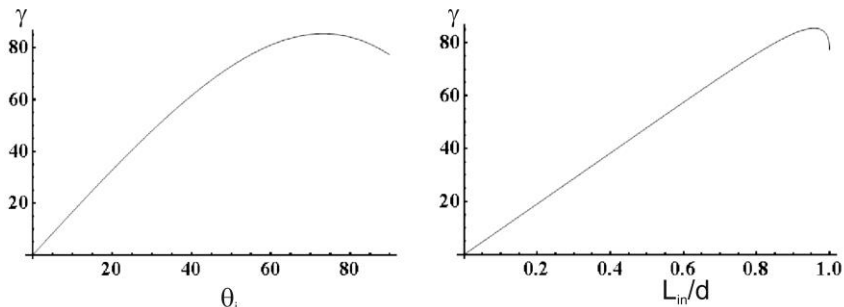


Рис. 5.12. Залежність кута γ від кута падіння (а) та параметру

$$\frac{L_{in}(d, \theta_i)}{d} \quad (б).$$

Інтенсивність випромінювання, що пройшло крізь поверхню частинки та відбилося від внутрішньої її поверхні, визначалася згідно формул Френеля:

$$T_{R\parallel} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} A_{\parallel}, \quad (5.5)$$

$$T_{R\perp} = \frac{2n_1 \cos \theta_i}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} A_{\perp}. \quad (5.6)$$

$$A_{R\parallel} = \frac{n_2 \cos \theta_i - n_1 \cos \theta_t}{n_2 \cos \theta_i + n_1 \cos \theta_t} A_{\parallel}, \quad (5.7)$$

$$A_{R\perp} = \frac{n_1 \cos \theta_i - n_2 \cos \theta_t}{n_1 \cos \theta_i + n_2 \cos \theta_t} A_{\perp}. \quad (5.8)$$

де A_{\parallel} – амплітуда компоненти падаючої хвилі, що знаходиться в площині падіння; A_{\perp} – амплітуда компоненти падаючої хвилі, що перпендикулярна до площини падіння; $A_{R\parallel}$, $T_{R\parallel}$ – амплітуди паралельної компоненти відбитої та хвилі, що пройшла; $A_{R\perp}$, $T_{R\perp}$ – амплітуда перпендикулярної компоненти відбитої та хвилі, що пройшла.

На рис. 5.13 та рис. 5.14 зображено коефіцієнти відбивання для компонент A_{\parallel} та A_{\perp} в залежності від $\frac{L_{in}(d, \theta_i)}{d}$ та координат, відповідно.

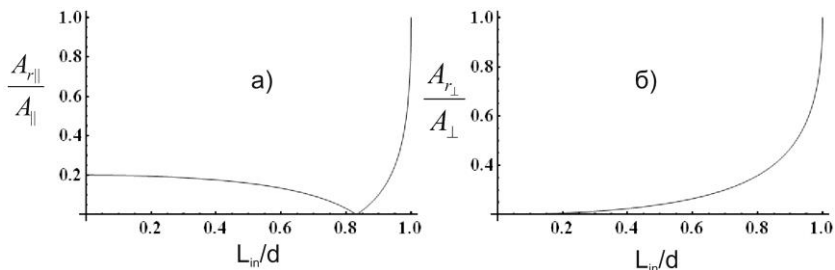


Рис. 5.13. Коефіцієнт відбивання компонент A_{\parallel} (а) та A_{\perp} (б) від поверхні сферичної частки в залежності від $\frac{L_{in}(d, \theta_i)}{d}$.

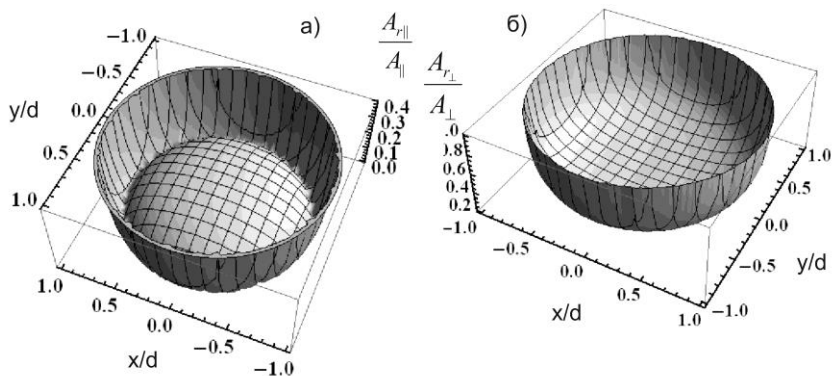


Рис. 5.14. Коефіцієнт відбивання компонент A_{\parallel} (а) та A_{\perp} (б) від поверхні сферичної частки в залежності від координат точки перетину падаючого променя з проекцією частинки.

На рис. 5.15 зображено сумарний коефіцієнт пропускання випромінювання всередину частинки в залежності від координати точки перетину променя з проекцією частинки.

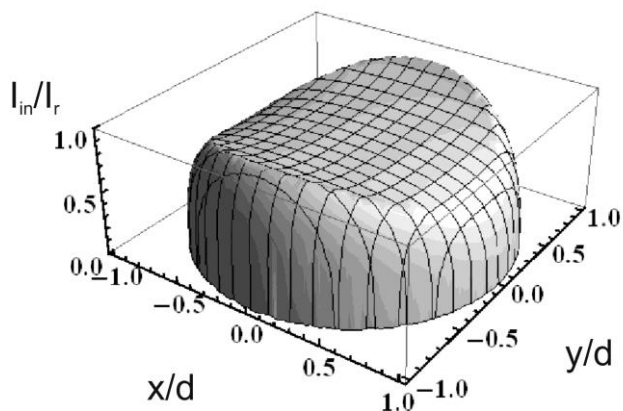


Рис. 5.15. Коефіцієнт пропускання в залежності від координати точки перетину падаючого променя з проекцією частинки.

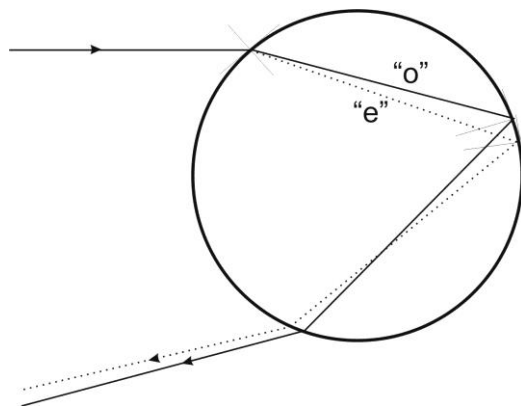


Рис. 5.16. Ілюстрація ходу звичайного «o» і незвичайного «e» променя в сферичній частинці.

Ілюстрація ходу променя в двопронезаломлючій сферичній частці зображено на рис. 5.16. Різниця ходу звичайного і незвичайного променів визначається різницею показників заломлення Δn . Ми задали нормальний закон розподілу Δn для всіх частинок об'єкту.

Для цементу максимальне значення $\Delta n = 0.08$, дисперсія складає $\delta_{\Delta n} = 0.01$ та середнє значення $\Delta n = 0.04$. Залежність густини імовірності $p_{\xi}(n)$ зображено на рис. 5.17.

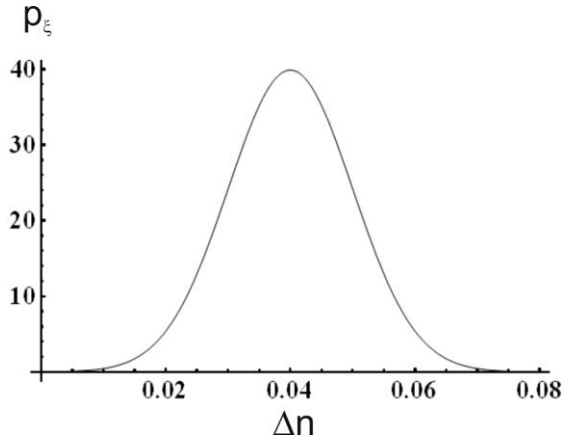


Рис. 5.17. Залежність густини імовірності p_{ξ} від n .

Різницю фаз між звичайним та незвичайним променем ми задавали рівнянням:

$$\Delta\varphi = 2\pi \frac{L_L \Delta n}{\lambda} \quad (5.9)$$

Положення головної оптичної осі кристала визначається кутами між нею і площиною поляризації падаючої хвилі α та напрямом розповсюдження падаючої хвилі β . Обидва кути були розподілені рівноімовірно в межах $0 \div \pi$. При моделюванні значення Δn , α та β не змінювалися з часом. Кути α і β визначають відношення амплітуд ортогональних компонент відбитої назад хвилі, яке, як видно з рис. 5.9, залишається незмінним для окремо взятого променя не залежно від розміру частинки. Отже, при моделюванні росту цементних частинок ми задали рівномірний розподіл відношення орто-гональних компонент для кожної відбитої назад хвилі. Ці відношення залишалися незмінними в процесі гідратації.

Розрахунки поля, розсіяного назад, проводились на основі принципу Гюйгенса – Френеля, як суперпозиції вторинних

парціальних сферичних хвиль, які розповсюджуються з поверхні сферичної частинки. Різниця фаз між парціальними хвилями визначається оптичною різницею ходу променів до різних частин сферичної частки (рис. 5.18) та довжиною оптичного шляху L_f .

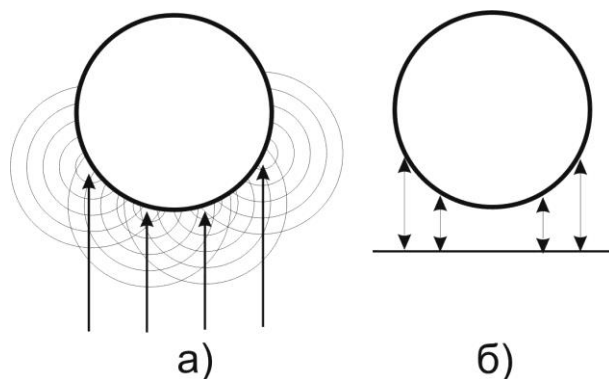


Рис. 5.18. Утворення вторинних сферичних хвиль на перерізі частинки: а) – ілюстрація принципу Гюйгенса-Френеля, б) – ілюстрація геометричного ходу променів до поверхні частинки.

Розрахунок двовимірного розподілу фаз парціальних променів був проведений з кроком 0,2 мкм по осям x та y . Розмір змодельованого об'єкту складав 200 х 200 мкм. Розмір елементарних площадок, на які розбивався об'єкт, вибирався 0,2 х 0,2 мкм. Кожна елементарна площадка є джерелом сферичної хвилі. Приклад результатів розрахунку розподілу початкової фази парціальних сферичних хвиль, утворених променями після проходження в середині частинки, наведено на рис. 5.19.

При розрахунках ми врахували взаємне екранування одних частинок іншими (рис. 5.19). Інтерференція парціальних хвиль від поверхні частинок утворює результуюче спекл-поле. Даний підхід дозволяє оцінити флуктуації спекл-поля при зміні розмірів частинок, їх відносного коефіцієнту заломлення та утворенні нових частинок.

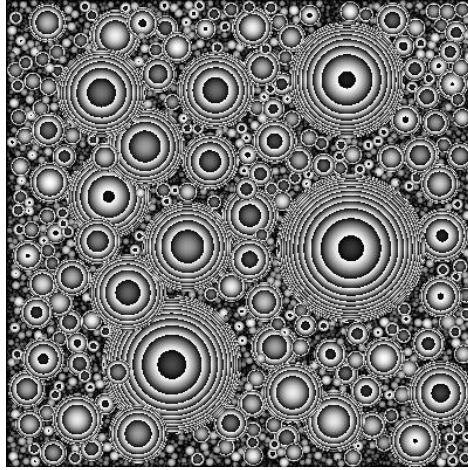


Рис. 5.19. Приклад двовірного розподілу фази.

Кожна компонента парціальної хвилі описувалася рівнянням монохроматичної сферичної хвилі у відповідності з [5]:

$$E_i(\vec{r}, t) = \frac{E_{wi} \cos(\omega_w t - \vec{k}\vec{r})}{r}, \quad (5.10)$$

Тут E_w – амплітуда хвилі; ω_w – частота монохроматичного випромінювання; \vec{k} – хвильовий вектор хвилі; \vec{r} – радіус-вектор від джерела хвилі до точки спостереження; $i=x, y$ – відповідна компонента.

Амплітуди поля в довільній точці зони спостереження з координатами ξ та μ визначаються так:

$$E_x(\xi, \mu) = \sum_{i,j} \frac{R_{(i,j)x} E_{wy} \cos(\omega_w t + \vec{k}\vec{r}_{(i,j)} + \varphi_{(i,j)})}{r_{(i,j)}}, \quad (5.11)$$

$$E_y(\xi, \mu) = \sum_{i,j} \frac{R_{(i,j)y} E_{wy} \cos(\omega_w t - \vec{k}\vec{r}_{(i,j)} + \varphi_{(i,j)} + \Delta\varphi_{(i,j)})}{r_{(i,j)}}. \quad (5.12)$$

В цих формулах E_x і E_y – відповідно складові вектора напруженості поля в точці зони спостереження з координатами ξ та μ ; $\vec{r}_{(i,j)}$ – радіус-вектор із джерела сферичної парціальної хвилі

(i,j) в точку з координатами ξ та μ ; $R_{(i,j)x}$ та $R_{(i,j)y}$ – відповідно амплітудні коефіцієнти для парціальної хвилі, які вибиралися випадковим чином за рівноймовірним розподілом; $r_{(i,j)}$ – віддаль від джерела парціальної хвилі до точки спостереження з координатами ξ та μ ; $\varphi_{(i,j)}$ – додатковий фазовий набіг для сферичної парціальної хвилі (i,j) відповідно до рис. 5.9, $\Delta\varphi_{(i,j)}$ – різниця фаз, розрахована за формулою (5.4). Враховуючи, що інтенсивність в довільній точці поля спостереження знаходиться як середнє за часом від $E_x^2 + E_y^2$, остаточно отримаємо для інтенсивності такий вираз:

$$I(\xi, \mu) = I_{0m(i,j)} \left(A(\xi, \mu)^2 + B(\xi, \mu)^2 + C(\xi, \mu)^2 + D(\xi, \mu)^2 \right), \quad (5.8)$$

де I_{0m} – інтенсивність сферичної хвилі у вакуумі на віддалі одиниці довжини від точкового джерела з врахуванням коефіцієнту пропускання випромінювання для хвилі в точці (i,j) , а коефіцієнти $A(\xi, \mu)$, $B(\xi, \mu)$, $C(\xi, \mu)$, $D(\xi, \mu)$ визначаються так:

$$A(\xi, \mu) = \sum_{i,j} \frac{R_{(i,j)x} \cos(\vec{k}\vec{r}_{(i,j)} + \varphi_{(i,j)})}{r_{(i,j)}}, \quad (5.9)$$

$$B(\xi, \mu) = \sum_{i,j} \frac{R_{(i,j)y} \cos(\vec{k}\vec{r}_{(i,j)} + \varphi_{(i,j)} + \Delta\varphi_{(i,j)})}{r_{(i,j)}}, \quad (5.10)$$

$$C(\xi, \mu) = \sum_{i,j} \frac{R_{(i,j)x} \sin(\vec{k}\vec{r}_{(i,j)} + \varphi_{(i,j)})}{r_{(i,j)}}, \quad (5.11)$$

$$D(\xi, \mu) = \sum_{i,j} \frac{R_{(i,j)y} \sin(\vec{k}\vec{r}_{(i,j)} + \varphi_{(i,j)} + \Delta\varphi_{(i,j)})}{r_{(i,j)}}. \quad (5.12)$$

Після знаходження розподілу інтенсивності, в кожній точці зони спостереження рахувалась усереднена по цьому полю інтенсивність при різному часі гідратації цементу. Для врахування

дії лінійного поляризатора, схрещеного з падаючим випромінюванням, достатньо занулити компоненти $A(\xi, \mu)$ і $B(\xi, \mu)$. Розмір зони спостереження відповідав розміру діафрагми, використаної в експериментальних дослідженнях у розділі 2. Відповідно зона спостереження була розташована на відстані 30 см від об'єкту.

Проведене моделювання показало, що розчинення або поява частинок розміром менше 1,5 мкм не веде до істотних флуктуацій інтенсивності спекл-поля. Експериментально, в інтервалі, який відповідає утворенню зародків тоберморитового гелю, цих флуктуацій і не спостерігається тому, що питома поверхня гелю складає понад 20000 м²/кг і ці зародки є наночастинками [76].

Під час гідратації параметри модельного об'єкту змінювалися. Моделювання зміни розмірів частинок при розчиненні та рості здійснювалось за наступною формулою:

$$d(t) = d_{st} \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right) + d_{end} \left(1 - \exp\left(-\left(\frac{t}{\tau_h}\right)^\delta\right)\right), \quad (5.13)$$

де d_{st} - початковий розмір частинки; d_{end} - кінцевий розмір частинки; τ_h - стала росту або розчинення кристалів; δ - параметр форми логістичної функції.

Для етапу розчинення частинок параметр $\tau_h = 50$ хв., тобто був приблизно рівним часу тривалості процесу розчинення, а параметр $\delta = 2$. Відносна зміна розмірів частинок $\frac{d_{end}}{d_{st}}$ складала

10 %. На рис. 5.20. приведена крива зменшення відносного розміру частинок під час розчинення в процесі гідратації. Як видно з рисунку, процес зменшення розмірів часток повністю припиняється через 100 хв. після початку процесу гідратації.

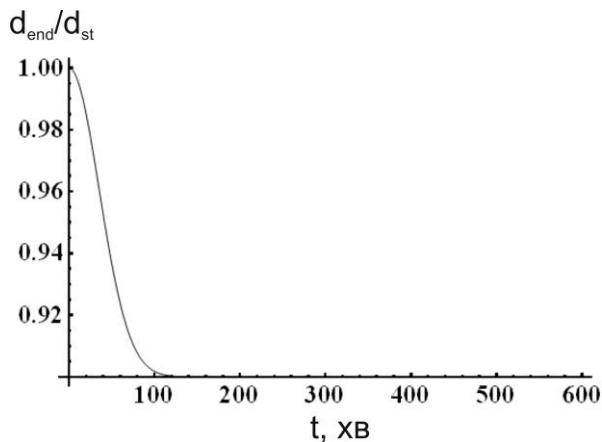


Рис. 5.20. Відносна зміна розмірів частинок $\frac{d_{end}}{d_{st}}$ під час розчинення частинок.

Процес росту частинок, який є конкуруючим до процесу розчинення, характеризувався значеннями, отриманими в 4-му розділі: $\tau_h = 180$ xv. та параметр $\delta = 2$. Відносна зміна розмірів частинок $\frac{d_{end}}{d_{st}}$ також складала 10 %. На рис. 5.21. приведена крива збільшення відносного розміру частинок в процесі гідратації.

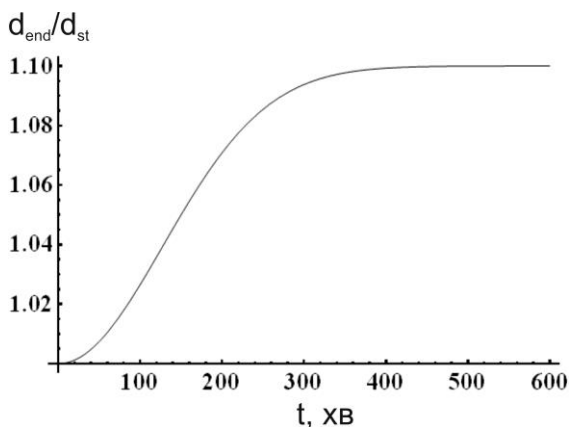


Рис. 5.21. Відносна зміна розмірів частинок $\frac{d_{end}}{d_{st}}$ під час росту частинок.

Зміни відносного показника заломлення описувалися логістичною функцією типу (4.36) з параметрами $\tau_h=180$ хв. і $\delta=2$. При цьому показник заломлення змінювався в межах $m = (1.13 \div 1.5)(1 + 1.6 \cdot 10^{-3} i) = m_k (1 + 1.6 \cdot 10^{-3} i)$. Зміну величини m_k під час гідратації показано на рис. 5.22.

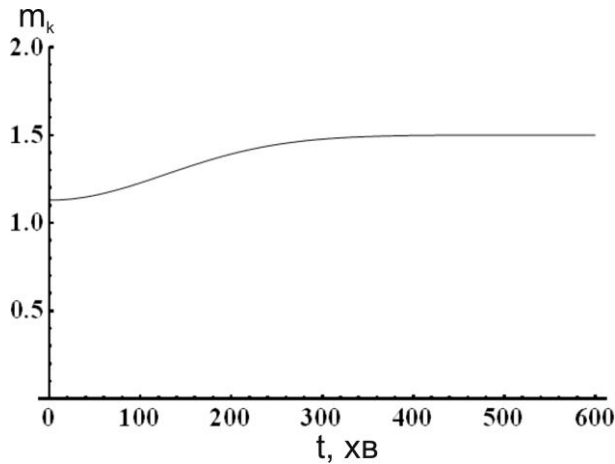


Рис. 5.22. Зміна m_k в процесі гідратації.

Після розчинення дрібних частинок і утворення зародків нових частинок на проміжку часу 150 – 350 хв. починається їх зрощування, яке описується логістичною функцією типу (5.1) з параметрами $\tau_h = 180$, $\delta = 2$ і $t_{gr} = 150$. Згідно мікроскопічних досліджень, відносна зміна розмірів ново-утворених частинок $\frac{d_{end}}{d_{st}}$ складає не менше ніж 200 %. На рис. 5.23. приведена крива збільшення відносного розміру новоутворених частинок в процесі гідратації.

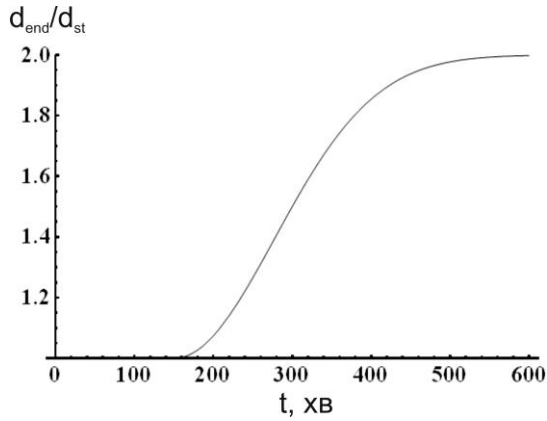


Рис. 5.23. Відносна зміна розмірів новоутворених частинок $\frac{d_{end}}{d_{st}}$ під час росту частинок.

Розміщення та розмір новоутворених частинок вибирався випадковим чином, однак розмір цих частинок не перевищував 1,5 мкм.

Теоретично розрахований розподіл нормованої на максимум інтенсивності в площині спостереження на різних стадіях процесу гідратації зображено на рис. 5.24.

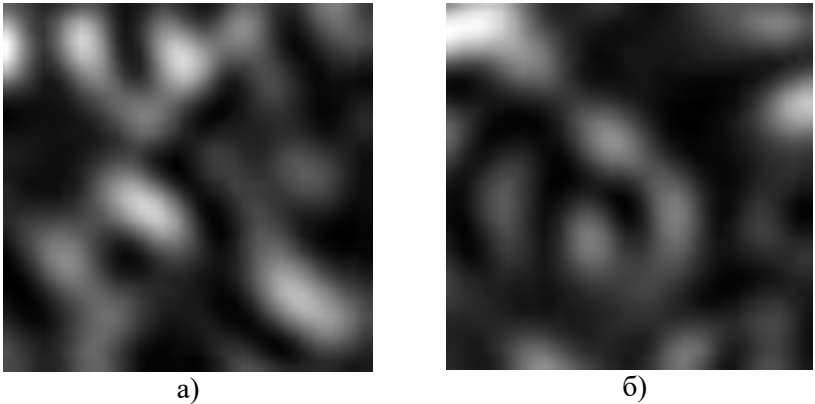


Рис. 5.24. Розраховане спекл поле: а) - на початку процесу гідратації, б) - через 100 хв після початку гідратації.

Розрахунок результуючої залежності був проведений з інтервалом в 30 секунд. В кожній точці розміри частинок та показник заломлення перераховувалися відповідно до модельних залежностей (4.35), (5.1) та будувався новий модельний об'єкт, для якого рахувалася усереднена інтенсивність для даного часу. Результуючі графіки представлені на рис. 5.25.

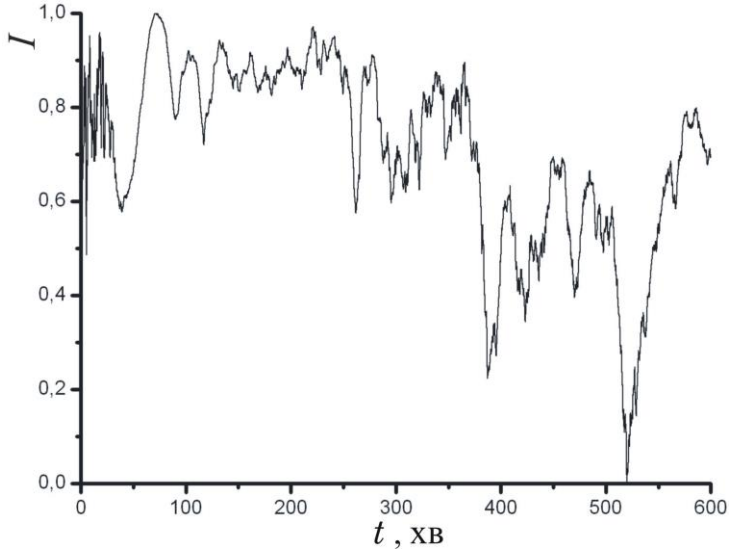


Рис. 5.25. Теоретична залежність нормованої на максимум інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом, від часу гідратації і тверднення

Теоретичну часову залежність нормованого на максимум квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності розсіяного випромінювання зображено на рис. 5.26. З графіків на рис. 5.25 - 5.26 видно, що представлена комп'ютерна модель гідратації, тужавіння і тверднення цементу задовільно описує початкову стадію гідратації цементних мінералів з утворенням гідроокису кальцію в інтервалі 0 - 50 хв, а також утворення і зрощування кристалів тобермориту в інтервалі 0 - 200 (300) хв, коли тужавіння цементу закінчується і цементний камінь починає набирати міцність. Стадія ж подальшого набору міцності на інтервалі 300 - 600 хв цією моделлю описується гірше тому, що в її рамках не

враховується можливість утворення твердого тіла з поруватою структурою. Крім того, на хід часових залежностей флуктуацій інтенсивності спекл-поля розсіяного випромінювання впливає і реальна форма розсіюючих частинок, котра в рамках даної моделі не враховується.

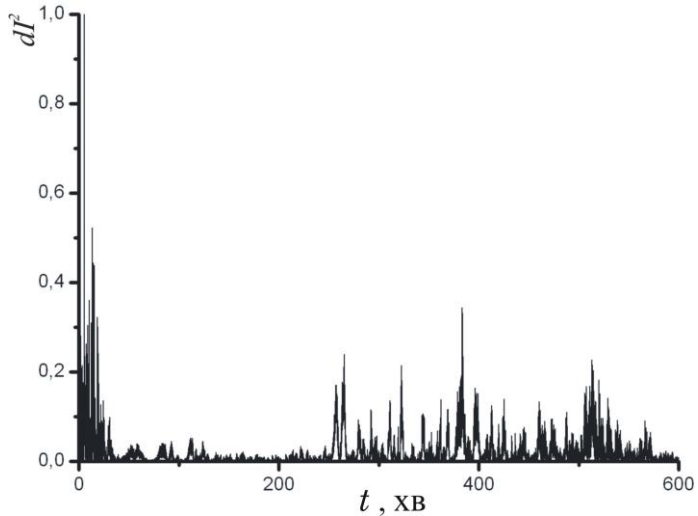


Рис. 5.26. Теоретична часова залежність нормованої на максимум похідної за часом від флуктуацій інтенсивності спекл-поля випромінювання, розсіяного цементним тістом в процесі гідратації і тверднення

Отже, дослідження флуктуацій інтенсивності розсіяного когерентного випромінювання – це метод, який цілком придатний для аналізу не лише швидких, але й повільних процесів гідратації мінеральних в'язучих та утворення в процесі їх тверднення полікристалічних структур.

ОСНОВНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ВИСНОВКИ

Найбільш важливим результатом монографії є встановлення нових діагностично важливих зв'язків характеристик когерентного оптичного випромінювання, розсіяного під час гідратації, тужавіння та тверднення цементу, зі структурними параметрами, що характеризують ці процеси:

1. Уперше для діагностики процесів гідратації цементного тіста використано аналіз флуктуацій розсіяного когерентного випромінювання. Часова залежність квадрату похідної від флуктуацій інтенсивності дозволяє виділити основні етапи процесу гідратації. Флуктуації інтенсивності обумовлюються зміною в часі розмірів розсіюючих частинок і їх відносного показника заломлення, що пояснюється утворенням насиченого розчину кристалогідратів і його подальшою кристалізацією.

2. Встановлено, що розподіл частинок цементу за розмірами добре апроксимується однопараметричним розподілом Релея. Показано, що зображення системи частинок довільної форми, розподілу та орієнтації з похибкою менше за 2 % можна апроксимувати зображенням системи сферичних частинок еквівалентної площі з аналогічним розподілом за розмірами.

3. Розроблений кореляційно-оптичний метод визначення функції розподілу частинок цементного порошку за розмірами не вимагає знання точного значення показника заломлення часток, сферичності їх форми та пористості проби порошку. Інтегрування кореляційної функції відбувається в оптичному тракті, тому на результати не впливає можливий рух частинок. Метод дозволяє в рамках моделі Релея визначити найбільш імовірний діаметр часток цементного порошку з відносною похибкою менш ніж 10 %.

4. На основі теорії дифузного розсіювання отримано співвідношення для інтегрального коефіцієнту відбивання монохроматичного випромінювання в дисперсних середовищах з великою концентрацією розсіюючих центрів. Це співвідношення дозволяє встановити зв'язок інтегрального коефіцієнта відбивання в процесі гідратації цементу з пористістю, розподілом частинок за розмірами та середнім косинусом кута розсіювання світла і

визначити сталі часу росту кристалів гідратних новоутворень. Залежність інтегрального коефіцієнту відбивання монохроматичного випромінювання від часу гідратації визначається в основному зміною відносного показника заломлення частинок та зміною їх розмірів в процесі гідратації і тверднення за логістичними законами.

5. Встановлено, що за максимумом фотоакустичного відгуку цементного тіста і часом його досягнення можна надійно діагностувати початок утворення зародків твердої фази з радіусом більшим за критичний. За допомогою математичного моделювання показано, що збільшення потужності джерела випромінювання збільшує величину максимуму фотоакустичного відгуку, а зростання інтенсивності конвективного теплообміну досліджуваного матеріалу з повітрям в замкнутому об'ємі зменшує як величину максимуму фотоакустичного відгуку, так і час його досягнення. Найшвидше процес утворення зародків твердої фази проходить при нормальній густині цементного тіста.

6. Розроблено математичну модель опису розсіювання когерентного випромінювання цементним тістом в процесі гідратації. Показано, що динаміка флуктуацій інтенсивності спекл-поля, утвореного в результаті розсіювання когерентного випромінювання цементним тістом в процесі гідратації, містить інформацію про розчинення цементних мінералів із утворенням вільного гідроокису кальцію та кремнієвої кислоти, утворення зародків кристалів тобермориту, зрощування цих кристалів та формування цементного каменю.

СПИСОК ЦИТОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Ахманов С.А. Введение в статистическую радиофизику и оптику. / С.А. Ахманов, Ю.Е. Дьяков, А.С.Чиркин // – М: Наука. – 1981. – 640с.
2. Angelsky O.V. The Use of Optical-Correlation Techniques for Characterizing Scattering Object and Media. / O.V.Angelsky, P.P.Maksimyak, S.Hanson.//–Bellingham: SPIE Press, PM71.– 1999.– 194р.
3. Максимьяк П.П. Статистична оптика. / П.П. Максимьяк // – Чернівці: Рута. – 2004. – 136с.
4. Francon M. La granularité laser (speckle) et ses applications en optique. / M. Francon. // – Paris-New York-Barcelone-Milan: Institut d'Optique et Université de Paris. – 1978.
5. Born M. Principles of optics. / M. Born, E. Wolf // New York: Cambridge University Press (1999).
6. Горський В.Ф. Тампонажні матеріали і розчини. / В.Ф. Горський // – Чернівці: Облполіграфвидав. – 2006. – 524с.
7. Абрикосов А.А. Основы теории нормальных металлов. / А.А. Абрикосов. // М: Наука. – 1987. – 600с.
8. Langbein W. Time resolved speckle analysis: A new approach to coherence and dephasing of optical excitations in solids. / W. Langbein, J.M. Hvan, R. Zimmerman. – Phys. Rev. Let. – 1999. – V.82, No5. – P.1040-1043.
9. Ли Ф.М. Химия цемента и бетона. / Ф.М. Ли // – М: Госстройиздат. – 1961. – 646с.
10. Бутт Ю.М. Технология вяжущих веществ. / Ю.М. Бутт, С.Д. О कोरोков, М.М. Сычев, В.В. Тимашев // – М: Наука. – 1978. – 620с.
11. Колбасов В.М. Технология вяжущих материалов. / В.М. Колбасов, И.И. Леонов, Л.М. Сулименко // – М: Госстройиздат. – 1987. – 432с.
12. Данюшевский В.С. Справочное руководство по тампонажным материалам. / В.С. Данюшевский, Р.М. Алиев, И.Ф. Толстых // – М: Недра. – 1987. – 374с.

13. ISO 13320-1:1999 (E). Particle size analysis – LASER diffraction methods – Part1: General Principles.
14. Ramachandran V.S. Handbook of Analytical Techniques in Concrete. / V.S. Ramachandran, J.J. Beaudoin //– Ottawa: National Research Council of Canada – 2001. – 1120p.
15. Herzberg G. Infrared and Raman Spectra. / G. Herzberg // – Ed.D.Van.Nostrand. – New York. – 1945.
16. Hando S.K. Infrared spectroscopic study of cement and raw materials. / S.K. Hando, S.N. Ghosh // – Cement and concrete science & technology. –V.1. Part II. – P.222-252. – New Delhi: Ed.ABI. – 1992.
17. Farmer V.C. The infrared spectra of layer silicates. / V.C. Farmer, J.D. Russel // –Spectrochim Acta. – 1964. –V.20. – P.1149.
18. Бутт Ю.М. Применение инфракрасной спектроскопии к изучению портландцемента и его гидратных фаз. / Ю.М. Бутт // – ЖПХ. – 1975. – Т.48. – С.1046.
19. Иванов Б.С. Оже-спектральный анализ минералов цементного клинкера. / Б.С. Иванов, Н.А. Козырева, И.И. Селева // – ЖПХ. – 1986. – Т.61. – №6. –С.1295-1300.
20. Fujiwara K. Application of Auger electron spectroscopy to semiconductor element. / K. Fujiwara, M. Ohtani, K. Kanayama et al. // – Mitsubishi electronic giho. – 1977. – V.51. – P.559-563.
21. Stutzman P.E. Cement clinker characterization by scanning electron microscopy. / P.E. Stutzman // – Cem. Concr. Aggregates. – 1991 –V.13. – No.2. – P.109-114.
22. Francen P.E.C. Examination of grain boundaries of Mg-Zn ferrites by AES and TEM. / P.E.C. Francen, W.T. Stacy // – J. Amer. Ceram. Soc. – 1980. – V.63. – P.315-319.
23. Gancedo J.R. AES study of the passive layer formed on iron in saturated Ca(OH)₂ solution. / J.R. Gancedo, C. Alonso, C. Andrade et al. // – Corrosion. – 1989. – V.45. – No12. – P.976-977.
24. Binning G. Vacuum tunnelling. / G. Binning, H. Rohrer, M. Grassbaur et al. // – Physica. – 1982. – V.109&110B. – P.2075-2077.

25. Mandel L. Optical coherence and quantum optics. / L. Mandel, E. Wolf. // – New York : Cambridge University Press (1995).
26. Setala T.
27. Angelsky O.V. Feasibility of estimating the degree of coherence of waves at the near field. / O.V. Angelsky, C. Yu Zenkova, M. P. Gorsky, N.V. Gorodyn's'ka. // – Appl. Opt. – 2009. – V.48. – No16. – P.1-6.
28. Kessler D. A. Lissajous singularities. / D. A. Kessler, I. Freund. // – Opt. Lett. – 2003. – V.28. – No2. – P.111-113.
29. Пресняков Ю.П. Использование спекл-эффекта для анализа колебаний шероховатой поверхности. / Ю.П. Пресняков, В.П. Щепинов. – ЖТФ. – 1997. – Т.67, №8 – С.71-75.
30. Дзюбенко М.И. Использование динамики спеклов для позиционирования плоской поверхности. / М.И. Дзюбенко, С.Н. Колпаков, В.П. Пелипенко и др. – ФИП. – 2003. – Т.1, №2. – С.174-179.
31. Анурьев В.И. Справочник конструктора-машиностроителя. / В.И. Анурьев. – Т.1. – М.: Машиностроение. – 1979. – 728с.
32. Ishimaru A. Wave Propagation and Scattering in Random Media. / A. Ishimaru // Vol.1,2. Academic Press, New York, 1978.
33. Киттель Ч. Введение в физику твердого тела / Ч. Киттель // М: Наука. – 1978. – 792с.
34. Виклюк Я.И. Оптические свойства неупорядоченных объемных и эпитаксиальных полупроводниковых сплавов $Ga_xIn_{1-x}P$ / Я.И. Виклюк, В. Г. Дейбук, С.В. Золотарев. // – ФТП. – 2002. – Т.36. – Вып.8. – С.925-930.
35. Lee J.S. Optical investigation of the electronic structures of $Y_2Ru_2O_7$, $CaRuO_3$, $SrRuO_7$ and $Bi_2Ru_2O_7$. / J.S. Lee, Y.S. Lee, T.W. Noh et al. – Phys. Rev. – 2001. –V.64. – P.245107-1-245107-6.
36. Рейви К. Дефекты и примеси в полупроводниковом кремнии. / К. Рейви // – М: Мир. – 1983. – 380с.

37. Рытов С.М. Введение в статистическую радиофизику. Часть II. Случайные поля. / С.М. Рытов, Ю.А. Кравцов, В.И. Татарский // – М: Наука. – 1978. – 464с.
38. Денисов Н.Г. О дифракции волн на хаотическом экране. / Н.Г. Денисов. // – Известия ВУЗов. Радиофизика. – 1961. – Т.4. – С.630-638.
39. Akkermans E. Theoretical study of the coherent backscattering of light by disordered media. / E. Akkermans, P.E. Wolf, R. Maynard, G. Maret. // – J. Phys. France –1988. –V.49. – P.77-98.
40. Камминс Г.С. Спектроскопия оптического смешения. / Спектроскопия оптического смешения и корреляция фотонов: Пер.с англ. Под ред. Г.Камминса и Э. Пайка. // – М:Мир, 1978.
41. Горелик Г.С. Гетеродинамирование света. / Г.С. Горелик.// – УФН. – 1956. – Т.59. – С.543.
42. Bell A.G. Photoacoustic effect. / A.G. Bell // – Am.J.Sci. – 1880. – V.20. – P. 305.
43. Лямшев Л.М. Лазеры в акустике. / Л.М. Лямшев // – УФН. – 1987. –Т.151. – Вып.3. – С.480-527.
44. Rosencwaig A. Photoacoustic spectroscopy of solids. / A. Rosencwaig // – Opt. Commun. – 1973. – V.7. – Is.4. – P.305-308.
45. Villagrán-Muniz M. Photoacoustic effect applied to sound speed measurement. / M. Villagrán-Muniz, R. Castañeda-Guzman, V. Torres-Zúñiga et al. // – Proc. SPIE. – 2002 – V.4588. – P.586-592.
46. Blonskij J.V. Thermal diffusivity of solids determination by photoacoustic piezoelectric technique. / J.V. Blonskij, V.A. Tkoryk, M.L. Shendeleva. // – J.Appl. Phys. – 1996 – V. 79. – No 7 – P. 3512-3516.
47. Андрусенко Д.А. Фототермоакустический эффект в твердых телах при пьезоэлектрической регистрации. / Д.А. Андрусенко, И.Я. Кучеров. // – Журнал технической физики. – 1999. – Т. 69. – Вып. 12.
48. Kubota K. Photoacoustic spectroscopy of semiconductor heterostructures by piezoelectric transducers.

49. Kuhl H. Zement-Chevir. / H. Kuhl // – В. I-III. – Berlin. – 1951-1958.
50. ДСТУ БВ.2.7 – 88 – 99 (ГОСТ 1581 – 96). Портландцементи тампонажні. Технічні умови. Чинний від 2000-01-01.
51. Bogue R. Chemistry of Portland cement. / R. Bogue // – New York. – 1955.
52. Тихонов В.А. Модифицирование цементного камня с целью улучшения технических свойств растворов и бетонов а также получения новых вяжущих веществ. / В.А. Тихонов //– Научные записки Ленинградского политехнического института. – 1957. – С.10-15.
53. Рояк С.М. Специальные цементы. / С.М. Рояк, Г.С. Рояк // – М: Стройиздат. – 1969 . – 280с.
54. ДСТУ БВ.2.7 – 44 – 96. Цементи будівельні. Загальні технічні умови.
55. ГОСТ 310.1 – 76. Цементы. Методы испытаний. Общие положения.
56. ГОСТ 310.3 – 76. Цементы. Метод определения нормальной плотности цементного теста.
57. Мирзанджаде А.Х. Гидравлика глинистых и цементных растворов. / А.Х. Мирзанджаде, А.А. Мирзоян, Г.М. Гевинян и др. // – М: Недра. – 1966. – 584с.
58. Uchikawa H. Advances in physico-chemical characterization and quality control techniques for cement and concrete. / H. Uchikawa // – 9th Int. Congr. on the chem. of cement. – New Delhi (India). – 1992. – V.1. – P. 797-883.
59. Hayashi Y. Dephtwise analysis from surface. / Y. Hayashi, Y. Shiokawa // – Advanced analysis of solid surface. – Ed. of Management and Development Center. – 1986. – P.559.
60. Uchikawa W. Observation of change of composition and surface structure of alite and estimation of hydration reactivity of etching. / W. Uchikawa, S. Hanehara, D. Sawaki // – 9th Int. Congr. on the chem. of cement. – New Delhi (India). – 1992. – V.4. – P. 202-207.
61. Uchikawa W. Effect of admixture in hydration of cement, adsorptive behavior of admixture and fluidity and setting of

- fresh cement paste. / W. Uchikawa, S. Hanehara, T. Shirasaka // – Cem. Concr. Res. – 1992. – V.22. – P.1115-1129.
62. Israelashvili J.N. Intermolecular and surface forces. / J.N. Israelashvili // – London: Academic Press. – 1985. – 420p.
63. Adams G.E. Measurement of forces between two mica surfaces in aqueous potassium nitrate solutions. / G.E. Adams, J.N. Israelashvili // – Modif. Soil. Struct. – 1978. – P.27-33.
64. Pashley R.M. Molecular layering of water in thin films between mica surfaces and its relation to hydration forces. / R.M. Pashley, J.N. Israelashvili // – J.Col. Int. Sci. – 1984. – V.101. – P.511-523.
65. Israelashvili J.N. Measurement of the hydrophobic interaction between two hydrophobic surfaces in aqueous electrolyte solutions. / J.N. Israelashvili, R.M. Pashley // – J.Col. Int. Sci. – 1984. – V.98. – P.500-514.
66. Булатов А.И. Тампонажные материалы. / А.И. Булатов, В.С. Данюшевский // – М: Недра. – 1987. – 280с.
67. Байков А.А. Основные этапы гидратационного твердения минеральных вяжущих. / А.А. Байков // – Собрание трудов. – 1948. – Т.5. – С.50-65.
68. Ребиндер П.А. – Процессы твердения минеральных вяжущих. / П.А. Ребиндер, Е.Е. Сегалова // – Природа. – 1952, №12. – С.10-15.
69. Сычев М.М. Химия отвердевания и формирование прочностных свойств цементного камня. / М.М. Сычев // – Цемент. – 1978. – №9. – С.4-6.
70. Сычев М.М. Роль электронных явлений при твердении цементов. / М.М. Сычев // – Цемент. – 1984. – №7. – С.10-13.
71. Николис Г. Самоорганизация в неравновесных системах. / Г. Николис, И. Пригожин // – М: Мир. – 1973. – 512с.
72. Сычев М.М. Процессы самоорганизации в твердении цемента. / М.М. Сычев, М.С. Гаркави // – Цемент. – 1991. – №1-2. – С.66-67.
73. Мчедлов-Петросян О.П. Электрохимическая активация цементов. / О.П. Мчедлов-Петросян, М.Г. Степаненко // – ДАН СССР. – 1961. – Т.141. – Вып.1. – С.72.

74. Юнг В.Н. Основы технологии вяжущих веществ. / В.Н. Юнг // – М: Промстройиздат. – 1955. – 200с.
75. Knudsen T. The dispersion model for hydration of Portland cement. General concepts. / T. Knudsen // – Cem. Concr. Res. – 1984. –V.14. – P.622-630.
76. Липовецкий А.Я. Цементные растворы в бурении скважин. / А.Я. Липовецкий, В.С. Данюшевский // – Л.: Гостоптехиздат. – 1963. – 200с.
77. Powers T.C. – Physical properties of cement powder, lime and stone. / T.C. Powers // –Proc. of 4th Int. Sym. on the chem. of Cement. –1960 . Переклад: Четвертый Международный конгресс по химии цемента. – М.: Госстройиздат. – С.402-437.
78. Ландау Л.Д. Статистическая физика. / Л.Д. Ландау, Е.М. Лифшиц // – М: Наука. – 1976. – 584с.
79. Bonen D. Application of image analysis to a comparison of ball mill and high pressure roller mill ground cement. / D. Bonen, S. Diamond // – Proceedings of 13th International Conference on cement microscopy. Ed. by International Cement Microscopy Association. – 1991. – P.101-119.
80. Bentz D.P. Three dimensional computer simulation of Portland cement hydration and microstructure development. / D.P. Bentz // – J.Am.Ceram.Soc. – 1997. –V.80. – No 1. – P.3-21.
81. Witmann F. H. Simulation and analysis of composite structures / F. H. Witmann, P.E. Roelfstra, H. Sadouki // – Mater. Sci. Eng. – 1984-1985. – V.68. – P.239-248.
82. Roelfstra P.E. Le beton numerique (Numerical concrete). / P.E. Roelfstra, F. H. Witmann, H. Sadouki // – Mater. Stru. – 1985. –V.18. – P.327-335.
83. Jennings H.M. Simulation of microstructure development during the hydration of the cement compound. / H.M. Jennings, S.K. Johnson // – J.Amer.Ceram.Soc. – 1986. – V.69. – P.790-795.
84. Van Breugel K. Simulation of hydration and formation of structure in hardening cement based materials. / K. Van Breugel // – Ph.D.Thesis. – Delft: Delft University of technology. – 1991.

85. Xi Y. Mathematical modelling of cement paste microstructure by mosaic pattern: Part I. Formulation. / Y. Xi, P.D. Tennis, H.M. Jennings // – J.Mater.Res. – 1996. – V.11. – No8. – P.1943-1952.
86. Bentz D.P. Cellular automaton simulation of cement hydration and microstructure development. / D.P. Bentz, P. Coveney, E.J. Carbozci et al. // – Modell Simul. Mater. Sci. Eng. – 1994. –V.2. – No4. – P.783-808.
87. Scrivener K.L. The microstructure of anhydrous cement and its effect of hydration. / K.L. Scrivener // – Proceedings material research society symposia. Ed. by L.J.Struble and P.W.Brown. Material research society.: Pittsburg. PA. – 1987. – V.85. – P.39-46
88. Горський М.П. Дослідження гідратації портландцементу методом динамічного світлорозсіяння. / М.П.Горський, А.П.Максимьяк, П.П.Максимьяк // – Чернівці: ЧНУ, Науковий вісник Чернівецького університету: Збірник наукових праць. – 2005 – Вип. 261: Фізика. Електроніка. – 2005. – с.112
89. Gorsky M.P. Study of dynamic light-scattering in the process of cement hydration. / M.P.Gorsky, A.P.Maksimyak, P.P.Maksimyak// – Proc. SPIE. – 2006. – V. 6254 – p.244-247
90. Gorsky M.P. Study of speckle dynamic light-scattering in the process of cement hydration / M.P.Gorsky, A.P.Maksimyak, P.P.Maksimyak// – Proc. SPIE. – 2006. – V. 6341 – p.63412E1-63412E6
91. Горский М.П. Изучение гидратации цемента методом рассеяния когерентного светового пучка. / М.П.Горский, В.Ф.Горский, П.П.Максимьяк, П.В. Горский// – Москва. Оборудование и механизмы для нефтегазового комплекса. – 2006. – №5 – с.42-45.
92. Gorsky M.P. Study of speckle-field dynamics scattered by surface of concrete during congelation. / M.P. Gorsky, A.P. Maksimyak, P.P. Maksimyak. // Proc. SPIE, Vol. 6635, 66350E (2007).

93. Korn G.A. Mathematical handbook for scientists and engineers. / G.A. Korn, T.M. Korn. // New York, McGraw - Hill-1987.
94. Сторк Дж. Теория структуры бетонных смесей. / Дж. Сторк. // – Л: Стройиздат. – 1971.
95. ASTM C 115-96. Standard Test Method for Fineness of Portland Cement by Turbidimeter. // Annual Book of ASTM Standards. –Vol. 04.01.
96. Malcolmson A.P., Holve D.J. In-line particle size measurements for cement and other abrasive process environments. / A.P. Malcolmson, D.J. Holve. // Report for presentation at the IEEE/PCA 40th Cement Industry Technical Conference – Rapid City (South Dakota) – 1998.
97. ISO 13319:2000(E), Determination of particle size distributions –Electrical sensing zone method.
98. ISO 13317-1: 2001, Determination of particle size distribution by gravitational liquid sedimentation methods. – Part 1: General principles and guidelines.
99. Schwoeble A.J. Computer-Controlled SEM and Microimaging of Fine Particles. / A.J. Schwoeble, A.M.Dalley, B.S.Henderson, et al. // Journal Metals – 1988. – V.40. – P.11.
100. Wilson D.W. Diffractive Optics For Particles Velocimetry and Sizing. / D.W. Wilson, P.K Gogna, R.J.Chacon et. al. // *Diffractive Optics and Micro Optics*. OSA Technical Digest. – 2000. – P.410-413.
101. Ferraris C.F. Particle size distribution by LASER diffraction spectrometry: application to cementitious powders. / C.F. Ferraris, J.W. Bullard, V. Hackley. // National Institute of Standard and Technology 100 Bureau Drive.
102. Ferraris C.F. Measurement of Particle Size Distribution in Portland Cement Powder: Analysis of ASTM Round Robin Studies. / C.F. Ferraris, V. Hackley, A.I. Aviles. // Cement, Concrete and Aggregates. – 2004. –V.26, No. 2. – P.1-11.
103. Palik. E.D. Handbook of optical constants of solids. / E.D. Palik, Ed. // -New York: Academic Press. – 1991.
104. Angelsky O. V. Optical correlation method for studying disperse media / O. V. Angelsky, P. P. Maksimyak // Appl. Opt. – 1993. – V.32. - P.6137-6141.

105. Maksimyak P.P. An optical correlation method for measuring particle size and concentration / P.P. Maksimyak, O.V. Angelsky // Proceedings of IC Mechatronics 2000. - Warsaw, Poland. – 2000. - P.466-468.
106. Gorsky M.P. Optical correlation technique for cement particle size measurements. / M.P. Gorsky, P.P. Maksimyak, A.P. Maksimyak. // Optica Applicata – 2010. – Vol.40, No2. – P.459-469.
107. Morse P.M. Methods of Theoretical Physics. / P.M.Morse, H.Feshbach. // McGraw-Hill, New-York, 1953.
108. Stam J. Multiple scattering as a diffusion process. / J. Stam // Eurographics Rendering Workshop, 1995.
109. Warren Jackson and Nabil M. Amer. Piezoelectric photoacoustic detection: Theory and experiment. *J. Appl. Phys.* 51(6), June 1980, p. 3343-3353.
110. Gorsky M.P. Studies of light backscattering at concrete during its hydration. / M.P. Gorsky, P.P. Maksimyak, A.P. Maksimyak // Ukr. J. Phys. Opt., 2009, Vol. 10, No 3.
111. Gorsky M.P. Photoacoustic investigations of polycrystalline structures / M.P.Gorsky, A.P.Maksimyak, P.P.Maksimyak // – Proc. SPIE – 2008. – Vol. 7008 – p.70080Z
112. Gorsky M.P. Photoacoustic technique application for concrete hydration diagnostics, / M.P.Gorsky, P.P.Maksimyak // – The 9th International Symposium on Measurement Technology and Intelligent Instruments – 2009 – Volume 3 – p.3-147 – 3-151.
113. Grover C., Wetsel, Jr. Photothermal Generation of Thermoelastic Waves in Composite Media, transactions on ultrasonics, Ferroelectrics, and frequency control, VOL. UFFC-33. NO. 5, 1986.
114. Suh, C. S. and Burger, C. P. Thermoelastic modeling of laser-induced stress waves in plates, Journal of Thermal Stresses, 21:8, (1998), P. 829 — 847.
115. Харкевич А.А. Теория электроакустических преобразователей. – М.:Наука. – 1973. – 202с.
116. Панич А.Е., Левина Т.Г. Физика сегнетоэлектрической керамики. – Издательство Ростовского государственного университета. – Ростов-на-Дону- 2002. – 45с.

117. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория упругости. – М.:Наука. – 1965. – 204с.
118. Григорьева И.С., Мейлихова Е.З. Физические величины. Справочник. М. Энергоатомиздат, 1991.
119. Кожевников И.Г., Новицкий Л.А. Теплофизические свойства материалов при низких температурах. – М.:Машиностроение. – 1982. – 328с.
120. Zgonik M., Bernasconi P., Duelli M. Dielectric, elastic, piezoelectric, electro-optic and elasto-optic tensors of BaTiO₃ crystals. – Phys.Rev.B. – 1994. – V.50. – No9. – P.5941-5950.
121. Клюй Н.И, Литовченко В.Г., Лукьянов А.Н. и др. Влияние условий осаждения на просветляющие свойства алмазоподобных углеродных пленок для солнечных элементов на основе кремния. – ЖТФ. – 2006. – Т.76. – Вып.5. – С.122-126.
122. Лыков А.В. Теория теплопроводности. Высшая школа, М., 1967.
123. Polyanin A.D. Handbook of linear partial differential equitation for engineers and scientists. Chapman & Hall/CRC, 2002.
124. Nye J. Natural Focusing and Fine Structure of Light: Caustics and Wave Dislocations. – Institute of Physics Publishing, Bristol and Philadelphia, – 1999 – 328 pp.