

46 / 1980

**Ewa Drescher**

**ULTRADŹWIĘKOWA METODA BADANIA  
WŁASNOŚCI WIĄŻĄCYCH CEMENTÓW**

**III**

P. 269



**WARSZAWA 1980**

<http://rcin.org.pl>

Praca wpłynęła do Redakcji dnia 31 lipca 1980 r.

Zarejestrowana pod nr 46/1980



57115



Na prawach rękopisu

---

Instytut Podstawowych Problemów Techniki PAN  
Nakład 140 egz. Ark.wyd. 1,3. Ark. druk. 2.  
Oddano do drukarni w listopadzie 1980 r.  
Nr zamówienia 757/o/80

---

Warszawska Drukarnia Naukowa, Warszawa,  
ul.Sniadeckich 8

Ewa Drescher

Zakład Akustyki Fizycznej

## ULTRADŹWIĘKOWA METODA BADANIA WŁASNOŚCI WIĄZĄCYCH CEMENTÓW

### III

#### 1. Wstęp

Badania dotyczące ultradźwiękowej metody śledzenia procesu wiązania we wczesnych stadiach hydratacji zostały zapoczątkowane w 1973 roku [1]. W latach 1975-1979 opracowano metodę badania tężących zaczynów cementowych falami akustycznymi w zakresie częstotliwości 40 kHz + 5 MHz. Zaobserwowano charakterystyczne maksimum absorpcji oraz dyspersję prędkości fal ultradźwiękowych w badanym zakresie częstotliwości [2]. Stwierdzono typowe dla procesu wiązania zaczynów cementowych malenie efektu dyspersji prędkości oraz malenie maksimum absorpcji w funkcji czasu hydratacji [3]. Przedstawione niżej wyniki badań strukturalnych wiązań obserwowane zmiany parametrów akustycznych ze zmianami struktury zaczynów cementowych we wczesnych stadiach procesu tężenia.

#### 2. WYJAŚNIENIE MECHANIZMU SELEKTYWNEJ ABSORBCJI FAL ULTRADŹWIĘKOWYCH W OPARCIU O BADANIA MODELOWE I STRUKTURALNE

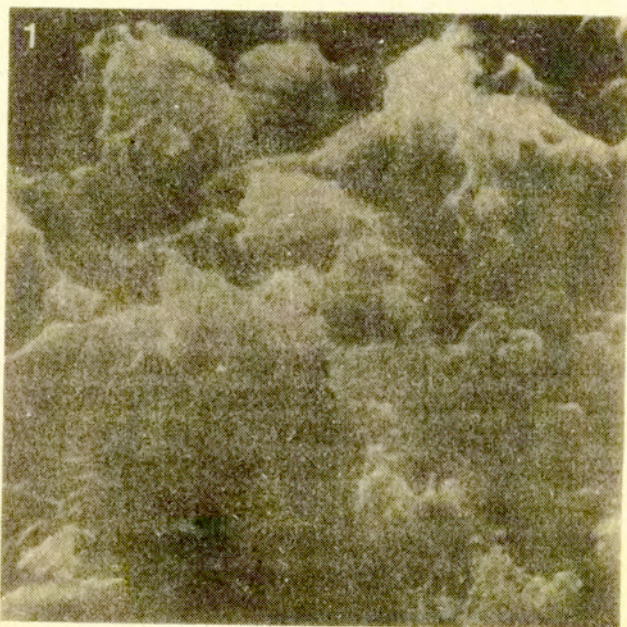
Reakcje hydratacji w zaczynach cementowych są ściśle związane z hydratacją dwóch krzemianów: krzemianu trójwapniowego  $C_3S$  i krzemianu dwuwapniowego  $C_2S$ . Prędkości reakcji obu tych krzemianów różnią się zasadniczo, ale końcowy produkt w obu przypadkach jest praktycznie taki sam, koloidalny żel C-S-H o raczej niezdefiniowanej strukturze i składzie. W tężącym cemencie ten żel w postaci dużych amorficznych form zajmuje około 70% objętości tężącego materiału, i tworzy główne

wiązania pomiędzy pozostałymi ziarnami nieuwodnionego cementu, i innymi krystalicznymi produktami hydratacji. Większość pozostałych krystalicznych składników to portlandyt, i inne złożone związki reszkowych substancji. Z dwóch tych krzemianów  $C_3S$  pierwszy reaguje w procesach tężenia, które mają miejsce podczas wczesnych stadiów hydratacji. Wolniej reagujący  $C_2S$ , krzemian dwuwapniowy jest prawdopodobnie odpowiedzialny za długoterminową i ciągle rosnącą wytrzymałość, który to proces rozciąga się na lata. Nawet po kilku latach typowa mikrostruktura będzie zawierała ziarna nieuwodnionego cementu. Powodem tego jest tworzenie przez produkty hydratacji powłok wokół ziaren cementu. Tylko wtedy, jeżeli te powłoki są w sposób ciągły i konsekwentny niszczone, jak to ma np. miejsce podczas mieszania zaczynów może być osiągnięta kompletna hydratacja.

Reakcja pomiędzy cementem i wodą jest egzotermiczna. Jeżeli wzrost ciepła reakcji jest przedstawiony w funkcji czasu, krzywa wzrostu wykazuje dwa maksima. Pierwsze maksimum jest ostre, i występuje po około 10 minutach po zamieszaniu. Po pierwszym maksimum prędkość reakcji gwałtownie spada do niskiej wartości, przy której utrzymuje się około dwóch godzin. Wydaje się, że w tym czasie następuje proces tworzenia żelowych powłok wokół ziaren cementu. Ten proces został potwierdzony przez obserwacje przy użyciu mikroskopu elektronowego. /Rys. 1, 2 i 3/. Później tworzenie się powłok wydaje się być nieefektywne, gdyż prędkość reakcji znów wzrasta i osiąga drugie, lecz znacznie niższe maksimum po około 8+10 godzinach. Kształt maksimum jest w gruncie rzeczy określony przez najbardziej aktywny w tym czasie  $C_3S$ , choć ostatnie badania prowadzone w DBselldorfie zdają się wskazywać, że  $C_3S$  nie bierze w tym okresie udziału w reakcjach hydratacji. Z drugiej strony prędkość reakcji jest czuła na zmiany temperatury oraz ściśle zależna od powierzchni właściwej cementu. Zmiany stosunku wodno cementowego nie wpływają w sposób istotny w zakresie zmian rzędu 0,30 + 0,50, na przebieg hydratacji.

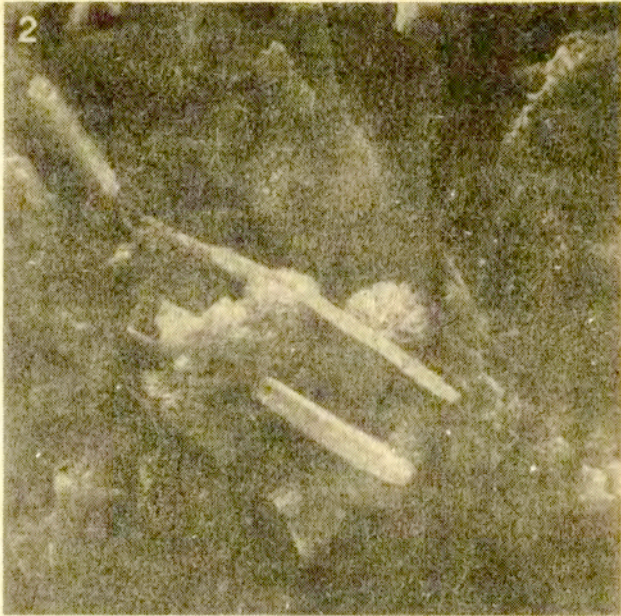
W badaniu procesu osiadania i tężenia cementów najistotniejsze są oczywiście zmiany struktury zaczynu. Najbardziej celowe jest tu używanie mikroskopii elektronowej.

Rys.1,2,3. Zaczyn cementu portlandzkiego. Różne stadia hydratacji.

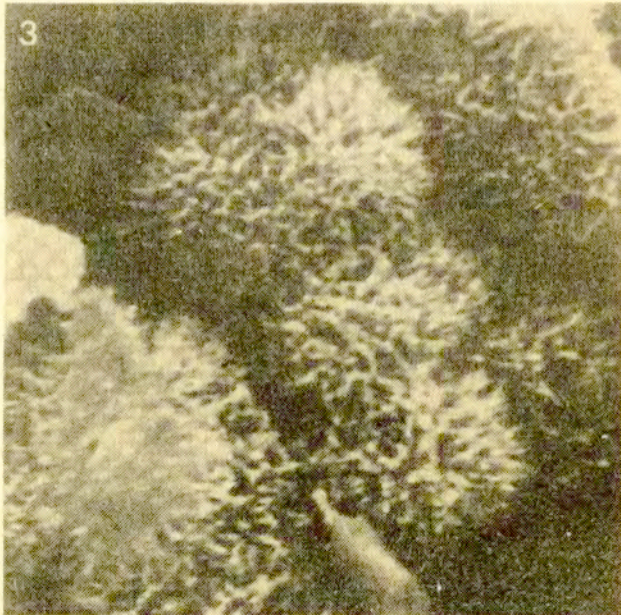


Rys.1. Zaczyn cementowy po dwóch godzinach hydratacji. Początkowe powłoki żelowe otaczają poszczególne ziarna cementu. Rys.2. Zaczyn cementowy po miesiącu hydratacji, włókna są ewidentne, równie wyraźne jak wielkie kryształy  $\text{Ca(OH)}$ . Rys.3. Powiększenie fragmentu rys.2, szczególnie dobrze widoczne włókna, wszystkie zdjęcia wykonane za pomocą scanningowego mikroskopu elektronowego 4 .

Rys.2.



Rys.3.



Zdjęcia mikroskopowe 1,2,3 pokazują, że w ciągu dwóch godzin trwania procesu hydratacji krystaliczne ziarna cementu zostają otoczone przez powłokę żelową uwodnionego materiału. Ziarna dotykają się wzajemnie i tworzą mosty przez kontakt tych właśnie powłok. W tym okresie formuje się sieć o relatywnie słabych wiązaniach. Struktura może być bardzo łatwo zniszczona lecz i także bardzo łatwo odbudowana przez rekoagulacje cementowych ziaren.

Nieodwracalny rozwój wytrzymałości podczas procesu tężenia, który zaczyna się po około pięciu godzinach jest związany z istotnymi zmianami w strukturze cementu. Na początkowo gładkich powierzchniach powłok występują zakłócenia. Przez cały ten okres z powłok wyrastają cienkie, gęsto upakowane włókna promieniście wokół ziaren cementu [4]. Powstawanie włókien, lub wzrost igieł z powierzchni ziaren cementowych jest niewątpliwie związane z obserwowanym w tym okresie hydratacji procesem spadku tłumienia dla wszystkich obserwowanych częstotliwości. Rozwój włókien jest produktem reakcji pomiędzy krzemianami cementu i wodą.

W tym samym czasie uwodnione tlenki wapnia /portlandyt/ powstają jako równoczesne produkty w postaci długich i nieregularnych kryształów, które są również znaczące w rozwoju struktury. Wraz z postępowaniem hydratacji włókna żelowe stopniowo dotykają regionów sąsiednich ziaren cementu.

W ten sposób powstaje i umacnia się sztywna sieć wiązań w masie zaczynu, oraz pomiędzy pozostałymi nieuwodnionymi ziarnami niereagującego cementu i ewentualnie agregatami tych ziaren.

Chociaż ten drugi wzrost włókien uwodnionego C-S-H żelu jest tak ogromnie ważny w rozwoju wytrzymałości zaczynów wodno-cementowych, jego szczegółowa morfologia oraz mechanizmy wzrostu pozostają wciąż niewyjaśnione. Ostatnie jednakże badania [4] grupy badaczy w Oxfordzie prowadzone głównie przy użyciu mikroskopii elektronowej wydają się rzucać nowe światło na to zagadnienie.

Z badań przedstawionych przez D.D. Double, i A. Hellawela [4] wynika, że włókna wyrastające z powierzchni ziaren w niczym nie przypominają regularnych kryształów, jakich możnaby się spodziewać lub oczekiwać od wzrostu krystalicznego ciała

stałego z wodnego roztworu. Co więcej, poszczególne włókna nie są wypełnione, lecz zdają się składać z delikatnych pustych rurek /rys.4 i rys.5/.



**Rys.4.** Zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu elektronowego wilgotnej próbki cementu portlandzkiego po dwóch dniach hydratacji. Powiększenie 20 000. Widać dobrze wykształcone włókna żelu krzemianowego wokół ziaren cementu.





Rys.5. Fragment zdjęcia cztery, powiększenie 70 000. Widać strukturę włókien /puste w środku rurki!/.

Te informacje wnoszą nowy aspekt do zagadnienia procesu hydratacji.

W kontekście wzrostu kryształów z roztworów wodnych, koncepcja powstawania cienkich pustych rurek jest dość niezwykła. Tym niemniej występowanie takich właśnie morfologii wzrostu jest częstsze, niż można tego oczekiwać. Bardzo podobny przykład takiego tubularnego wzrostu ma miejsce w tzw. krzemianowych ogrodach /silica garden/. Wzór, sposób wzrostu "silica garden" jest ścisłą analogią w stosunku do tego, co obserwujemy podczas hydratacji cementu portlandzkiego. Żelowa powłoka C-S-H jest najpierw utworzona wokół kryształu soli. Po pewnym czasie powłoka żelowa pęka, rozrywa się, by mogły się uformować i rosnąć wokół ziarna delikatne tubularne włókna. Niezależnie od pewnych oczywistych różnic pomiędzy hydratacją cementu portlandzkiego i wzrostem silica gardens podobieństwo między tymi dwoma procesami jest tak duże, że sugeruje to identyczne mecha-

nizmy wzrostu w obu przypadkach.

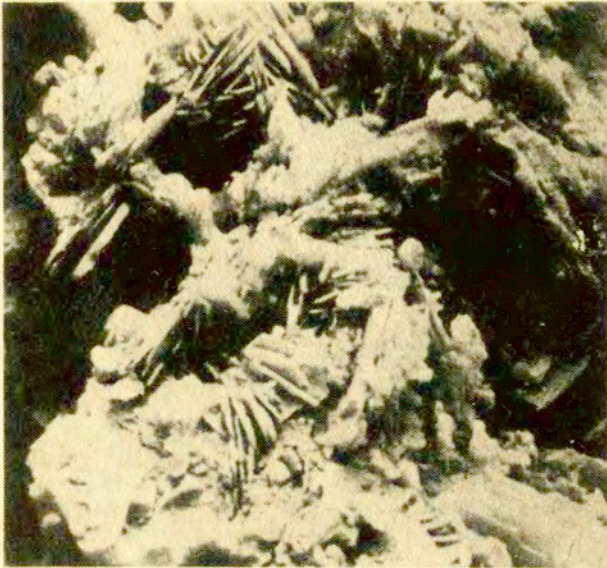
Jak wykazano, mechanizm wzrostu ogrodu krzemianowego zależy od ciśnienia osmotycznego. Gdy kryształy soli są w kontakcie z wodnym roztworem S-H, wówczas zaczynają się rozpuszczać, i zaczyna się tworzyć równocześnie żelowa powłoka S-H. Powłoka ta jest koloidalna, i zachowuje się jak półprzepuszczalna błona. Nie wdając się w szczegółowy opis tego efektu [4] można powiedzieć, że ten sposób wzrostu jest dość powszechny i ma miejsce, gdy początkowymi produktami reakcji jest półprzepuszczalna błona. Zarówno początkowa powłoka, jak i rurki które wyrastają z powłoki są bezpostaciowe i żelowe, chociaż, gdy się je usunie z roztworu stają się twarde i silne.

W każdym z tych systemów prędkość wzrostu jest proporcjonalna do mierzonej średnicy rurki /Rys.5/. To stwierdzenie jest także jakościowo zgodne z utrzymaniem analogii pomiędzy krzemianowym ogrodem a produktami hydratacji cementu portlandzkiego.

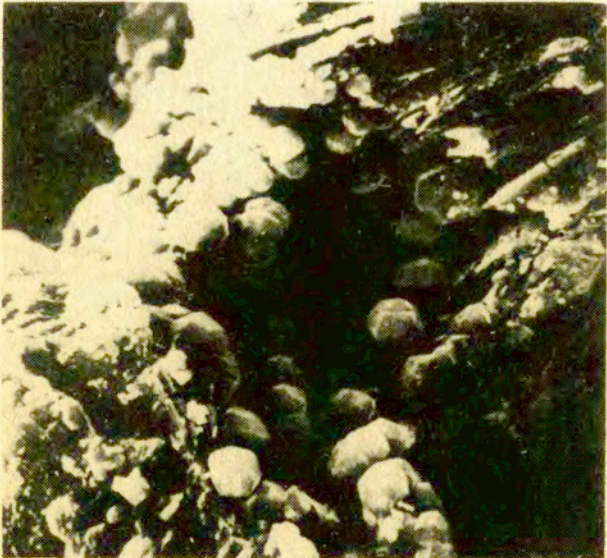
Produkty hydratacji cementów szybkotężejących mają bardziej konwencjonalne krystaliczne formy. W tym przypadku głównym uwodnionym składnikiem jest  $\text{Ca O Al}_2\text{O}_3$ , czyli C-A.

W normalnych warunkach i w temperaturze pokojowej głównym produktem uwodnienia jest faza  $\text{C}_2\text{AH}_{10}$ , który jest zwykle stowarzyszony z fazą  $\text{C}_2\text{AH}_8$ . Względne ilości  $\text{CAH}_{10}$  i  $\text{C}_2\text{AH}_8$  obecne w zaczynie cementowym są zależne od temperatury hydratacji. Oczywiście także od składu cementu. Krystaliczne produkty uwodnienia tworzą szkielet, który wiąże zaczyn. Te właśnie wczesne produkty reakcji hydratacji powodują gwałtowny wzrost wytrzymałości charakterystyczny dla cementów szybkotężejących.

Rozwój mikrostruktury tężejącego zaczynu cementu szybkotwardniejącego jest przedstawiony na rys.6 i 7. Otrzymane zdjęcia uzyskano przy użyciu elektronowego mikroskopu scanningowego. Niżej, przedstawiono zdjęcie struktury cementu szybkotężejącego po 14 dniach hydratacji /rys.7/. Widoczna na rys.7 struktura jest słaba, choć stabilna. Jest to wynik przebudowy struktury, która może mieć miejsce w tężejących zaczynach cementowych cementów szybkotwardniejących. Początkowe produkty hydratacji nie są stabilne.  $\text{CAH}_{10}$  i  $\text{C}_2\text{AH}_8$  dążą do osiągnięcia bardziej stabilnego stopnia hydratacji  $\text{C}_3\text{AH}_6$ -efekt ten jest ściśle związany z problemem tzw. długoterminowej wytrzymałości cementów szybkotwardniejących.



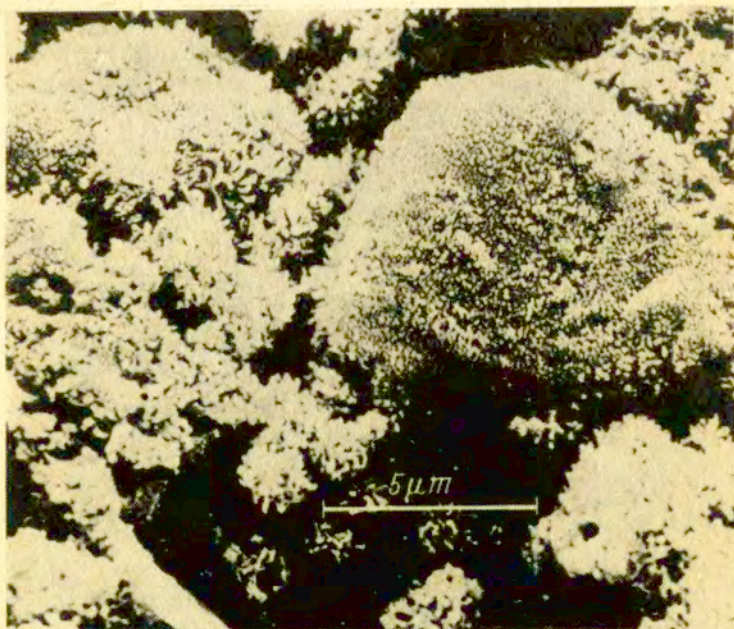
Rys.6. Struktura zaczynu cementu szybkotężejącego po jednym dniu hydratacji



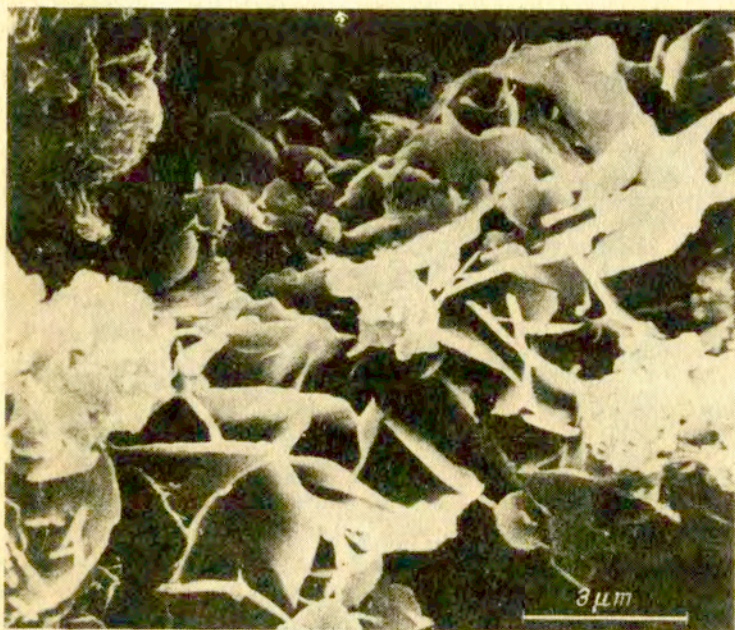
Rys.7. Struktura zaczynu cementu szybkotwardniejącego po 14 dniach hydratacji

Innego rodzaju badania mające również na celu wyjaśnienie procesu i przebiegu reakcji hydratacji były prowadzone w Düsseldorfie [5,6]. W pracy [5] wyjaśnienie procesu przebiegu reakcji hydratacji było dane na drodze chemicznego, rentgenograficznego i mikroskopowego badania zaczynów cementowych o różnym składzie chemicznym z dodatkiem i bez dodatku gipsu. W tym celu ustalano ilość niezwiązanego  $C_3A$  i  $C_3S$  rentgenograficznie.

Istotnym wynikiem tych badań jest informacja, że zawartość  $C_3A$  w czasie około 4-6 godzin hydratacji pozostaje niezmienną, by później, w późniejszych czasach hydratacji maleć. Po pierwszej, szybko przebiegającej reakcji występującej tuż po zamieszaniu cementu z wodą występuje zwykle pewien okres spokoju na kilka /lub przez kilka/ godzin. Zmniejszanie się zawartości  $C_3A$  w pierwszych minutach reakcji hydratacji było w próbkach klinieru zawierających gips i nie zawierających gipsu praktycznie jednakowe. Zawartość gipsu w cemencie nie ma zatem żadnego wpływu na rozpoczęcie okresu spokoju ani też na czas jego trwania.



Rys.8. Struktura zaczynu cementu portlandzkiego, po trzydziestu minutach hydratacji. Widoczne charakterystyczne dla tej struktury włókna.



Rys.9. przedstawia strukturę zaczynu cementu szybkotwardniejącego. Czas hydratacji 30 minut.

Hydratacja C-S rozpoczyna się po około dwóch godzinach. Następnie obserwuje się pewne zmniejszenie zawartości  $C_3S$  lecz nie zostało to jak dotąd z całą pewnością stwierdzone. Później ma miejsce zdecydowana i oczywista reakcja, która zachodzi wcześniej w próbkach zawierających gips, niż w próbkach bez gipsu. Rozmiar reakcji w przypadku próbek zawierających gips jest większy, niż w przypadku próbek bez gipsu.

Przebiegi reakcji  $C_3A$  i  $C_3S$  różnią się zawartością niewyparowanej wody i masą chemicznie wbudowanej wody. W podobny sposób wzrasta zawartość  $Ca(OH)_2$ .

Z tych badań wynika, że z początkiem hydratacji reaguje wyłącznie  $C_3A$ , i że dodatek gipsu nie ma wpływu ani na rozpoczęcie, ani na czas trwania okresu spokoju. Chociaż zgodnie z powyższym ilość  $C_3A$  która bierze udział w reakcji w próbkach zawierających gips i w próbkach nie zawierających gipsu była praktycznie taka sama sam proces twardnienia w obecności gipsu i

bez obecności gipsu różni się całkowicie. Wolne od gipsu próbki twardnieją po 5+10 minutach, podczas gdy próbki zawierające gips zaczynają tężeć po około dwóch godzinach. W ten sposób dodatek gipsu powoduje opóźnienie tężenia. Przyczyną tego zahamowania może być oddziaływanie ze strukturą pierwszych produktów reakcji rozpuszczonych w wodzie w przestrzeni pomiędzy cząstkami cementu. /Rys.8/.

Badania przy pomocy rastrowego mikroskopu scanningowego pokazują, że próbki cementu portlandzkiego w krótkim czasie po zamieszaniu z wodą mają już wytworzone, dobrze uziarnione kształty etringitu  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$  i tworzą cienkie pokrycie na zewnętrznej warstwie cementowego ziarna, i są za małe by w przestrzeni pomiędzy ziarnami cementu przerzucić mosty, i wybudować stałą strukturę. Ziarna pozostają nadal ruchliwe względem siebie tzn., że konsystencja cementu nie ulega zmianie.

Wówczas tłumienie fal ultradźwiękowych w zaczynach jest bardzo duże. Jak się przypuszcza, fale ultradźwiękowe uruchamiają /zmuszają/ do drgań poszczególne agregaty ziaren cementu.

Inny sposób tworzenia struktury zostało zaobserwowane w wolnym od gipsu zaczynie cementowym. Wkrótce po hydratacji trwającej 30 minut zaobserwowano duże kryształy kształtu talerzy z uwodnionego C-A-H, /rys.9/ wprowadzicie nie w otoczeniu cząstek klinkieru, lecz w wypełnionej wodą przestrzeni pomiędzy cząstkami klinkieru, gdzie razem ze sobą tworzą strukturę typu domków z kart /rys.9/. Szybki wzrost struktur z grubych kryształów C-A-H jest więc przyczyną tężenia zaczynów cementów szybkotężejących.

Prawidłowe tężenie cementów zaczyna się pomiędzy 1 a 3 godziną po zamieszaniu, tzn. podczas czasu spokoju, i przy pomocy zwykłych, normalnie stosowanych badań w czasie tego okresu nie wykryto żadnych chemicznych reakcji pomiędzy  $\text{C}_3\text{A}$ , gipsem i wodą. Natomiast z badań strukturalnych prowadzonych przy pomocy rastrowego mikroskopu elektronowego wynika, że do tego czasu struktura w sposób istotny przeobraża się.

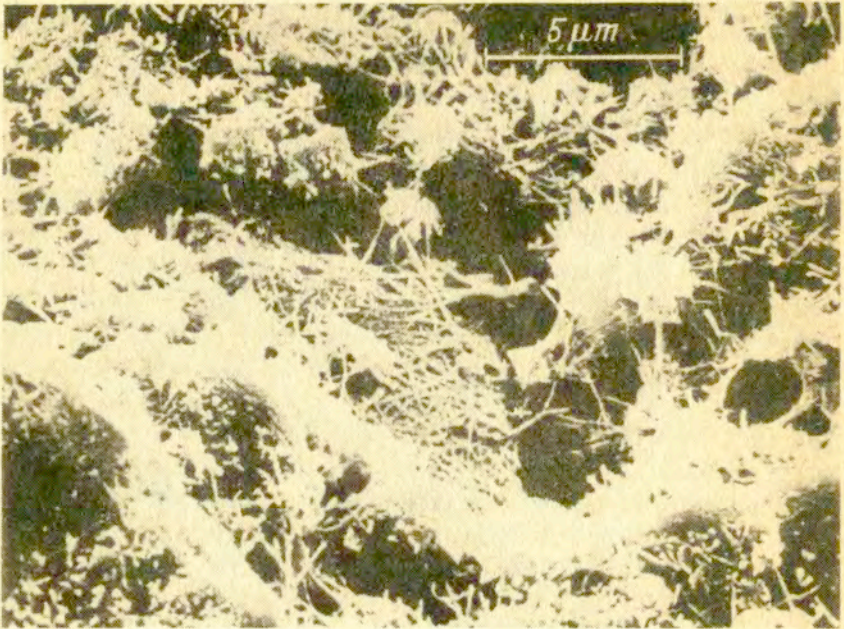
Badania ultradźwiękowe, to znaczy pomiar prędkości fal ultradźwiękowych w zakresie częstotliwości pomiędzy 40 kHz a 5 MHz, oraz pomiary absorpcji tych fal w zaczynach cementowych są ogromnie czułe na zmiany procesu tworzenia się nowej struktury.

W przypadku cementów szybkotężejących, tłumienie fal ultradźwiękowych szybko maleje, zaś prędkość propagacji szybko wzrasta. W cementach portlandzkich, gdzie proces tworzenia się struktur krystalicznych czy włóknistych zachodzi wolniej, tłumienie utrzymuje się dłużej na bardzo wysokim, często dla kilku częstotliwości niemierzalnym dostępną aparaturą, poziomie.

Na początku bardzo małe kryształy ettringitu są po czasie 4,5 godziny wyrosnięte, i tworzą mosty w przestrzeni pomiędzy ziarnami cementu. Ta struktura nadaje zaczynowi pewną wytrzymałość. Stwierdzono, że ilość nowowybudowanego ettringitu nie zmniejsza się. Co więcej, stwierdzono [6], że podczas okresu spokoju zachodzi rekrytalizacja ettringitu, podczas której małe kryształy rozpuszczają się, i podczas której od początku, od nowa rosną duże kryształy. Ta właśnie krystalizacja, i dalszy rozwój struktury /Rys. 8 i 10/ jest przyczyną twardnienia cementów. Oczywiście własności cementów zależą od powstającej właśnie w pierwszych okresach twardnienia mikrostruktury. Po doświadczeniach nad modyfikacją mikrostruktury metali jest dziś oczywiste, że wszelkie ulepszenia własności betonów i cementów powinny być przeprowadzane właśnie we wczesnych stadiach hydratacji. Modyfikowanie struktury metali ma podstawowe znaczenie w metalurgicznych technologiach, i jest oczywiście dobrze znane w procesach wytwarzania wielu stopów. Niestety tego typu podejście, ani też tego typu badania nie były dotąd prowadzone w stosunku do cementów.

W przypadku dobrze rozwiniętych struktur krystalicznych produktów hydratacji cementów szybkotężejących możliwości ewentualnego użycia w przyszłości modyfikacji tych struktur we wczesnych fazach hydratacji są niepewne.

Jednakże w przypadku nieregularnych włókien powstających w procesie hydratacji we wczesnych stadiach tężenia cementów portlandzkich można oczekiwać pewnych istotnych ulepszeń, jeżeli choćby np. włókna mogłyby wyrastać jako mniej regularne, bardziej splątane i bardziej skomplikowane utkane. Przy ewentualnej możliwości modyfikacji struktury zaczynów we wczesnych stadiach tężenia sprawą otwartą pozostaje możliwość kontroli tych form wzrostu struktury.



Rys.10. Struktura zaczynu cementu portlandzkiego. Czas hydratacji 4,5 godziny. Widoczne wyraźne włókna oraz wiązania pomiędzy grupami ziaren.

Na podstawie wcześniejszych prac [1,2 i 3] i przedstawionych badań strukturalnych wynika, że właśnie ultradźwiękowa metoda obserwacji zmian tłumienia w szerokim zakresie częstotliwości, informuje o zmianach struktury, tworzenia się mostów przez wzrosty włókien z koloidalnych powłok C-S-H we wczesnych stadiach wiązania. Po sposobie tworzenia się połączeń pomiędzy agregatami ziaren, widocznych na dwóch zdjęciach struktury po upływie trzydziestu minut i czterech i pół godziny od czasu zamieszania cementu z wodą, widać, że zmiany struktury w procesie hydratacji to budowanie włókien z koloidalnej powłoki wokół ziaren, a następnie wzrost pomostów pomiędzy agregatami ziaren. Ultradźwiękowe badania przedstawione w [2] i [3] informują o początkowym, silnym tłumieniu fal ultradźwiękowych propagujących się w cieczowym zaczynie cementowym. Ze zdjęć struktury tych wczesnych stadiów procesów tężenia wynika, że poszczególne



ziarna cementu nie są jeszcze powiązane ze sobą, i mogą być wzajem siebie ruchliwe. Zdjęcia struktur późniejszych stadiów hydratacji zaczynów potwierdzają i wyjaśniają zjawiska obserwowane metodami ultradźwiękowymi. Przy przejściu fali przez ośrodek jak przedstawiony na rys.10 fala ultradźwiękowa uruchamia do drgań dużo większe, powiązane ze sobą agregaty cząstek, niż w pierwszych minutach hydratacji. Połączenia między cząstkami są sztywniejsze, a stąd obserwowane tłumienie mniejsze, a prędkość propagacji większa. Także obserwacje maksimum tłumienia przy pewnych częstotliwościach ultradźwiękowych informują o uczestniczeniu w drganiach spowodowanych przejściem fal ultradźwiękowych coraz większych grup cząstek. Fala propagująca się pomiędzy agregatami cząstek<sup>1)</sup> coraz mniej tłumiona, materiał staje się sztywniejszy. Proces twardnienia zaczynu cementowego ma swoje wierne odbicie w przebiegu zmian tłumienia i prędkości fal ultradźwiękowych w różnych stadiach tężenia.

### 3. POWIĄZANIE ULTRADŹWIĘKOWEJ METODY OBSERWACJI PROCESU WIĄZANIA Z BADANIAMI STRUKTURALNYMI

#### 3.1. Teoria

Zjawiska absorpcji i dyspersji fal akustycznych obserwowane we wczesnych stadiach wiązania zaczynów cementowych należą do trudnych do opisu procesów z teoretycznego punktu widzenia. Sformułowanie równania stanu dla tego ośrodka z uwzględnieniem zmian własności ośrodka w procesie tężenia, oraz rozważenie propagacji fal akustycznych w tym materiale jest ogromnie skomplikowane i nie istnieje jak dotąd żadna próba rozwiązania tego zagadnienia.

Zjawiska absorpcji i dyspersji fal akustycznych w zaczynach cementowych zostały zaobserwowane po raz pierwszy w 1973 roku [1]. Na wstępie przedstawionej niżej dyskusji na temat teoretycznego ujęcia tego zagadnienia dotyczącego absorpcji i dyspersji fal akustycznych w zaczynach cementowych poczyniono jedno, istotne założenie: wszelkie rozważania będą dotyczyły procesu absorpcji i dyspersji fal akustycznych dla jednego ustalonego, dowolnego czasu wczesnego stadium procesu wiązania.

W najbardziej ogólnym przypadku jeżeli przejściu fali akustycznej towarzyszy zmiana dowolnego parametru ośrodka, i jeżeli zmiany te zachodzą ze skończoną prędkością, wówczas w skończonych odpowiednich zakresach częstotliwości mogą być one przyczyną nieodwracalnych strat energii mechanicznej. Nie wchodząc w konkretny molekularny mechanizm można wszystkie te zjawiska przedstawić formalnie w jednaki sposób.

1. Przyczyny absorbcji mogą być "klasyczne", a więc absorbcja może być spowodowana zjawiskami transportu /przewodnictwo cieplne, dyfuzja/ lub mogą być to straty energetyczne na skutek promieniowania cieplnego.
2. Tłumienie fali akustycznej wzdłuż drogi propagacji mogą powodować niejednorodności wewnętrzne, na których fala może doznawać odbicia lub rozproszenia.
3. Przyczyną absorbcji mogą być zjawiska rezonansu, gdy fala przechodzi przez ośrodek, w którym znajdują się elementy zdolne do wykonywania drgań, i gdy częstość własna tych drgań jest bliska częstości fali akustycznej. W tym przypadku część energii akustycznej zostaje zużyta na pobudzenie tych drgań.
4. Przyczyną absorbcji mogą być zjawiska relaksacyjne.

Jeżeli zmiany towarzyszące przejściu fali akustycznej są odwracalne, nie dochodzi do absorbcji.

Dla przemiany nieodwracalnej przesunięcie fazowe pomiędzy ciśnieniem i gęstością jest formalnym wyrazem absorbcji. Można znaleźć związek pomiędzy wartością przesunięcia fazowego a współczynnikiem absorbcji.

Ciśnienie akustyczne  $\Delta p$  oraz towarzyszącą temu ciśnieniu zmianę gęstości ośrodka  $\Delta \rho$  można przedstawić następująco:

$$(1) \quad \Delta p = \Delta p_0 e^{i \left\{ \omega t - \left( \frac{\omega}{c} - i \alpha \right) x + \varphi \right\}}$$

$$(2) \quad \Delta \rho = \Delta \rho_0 e^{i \left\{ \omega t - \left( \frac{\omega}{c} - i \alpha \right) x \right\}}$$

gdzie  $\Delta p_0$  i  $\Delta \rho_0$  oznaczają odpowiednio amplitudy ciśnienia

akustycznego i amplitudy zmian gęstości,  $\varphi$  różnicę faz, między ciśnieniem akustycznym a gęstością,  $\alpha$  współczynnik absorpcji,  $c$  prędkość fali w ośrodku.

Zmiany gęstości i ciśnienia wywołane falą akustyczną spełniają równanie

$$(3) \quad \frac{\partial^2 \Delta \rho}{\partial t^2} = \frac{\partial^2 \Delta p}{\partial x^2}$$

po podstawieniu (1) i (2) do (3) otrzymujemy

$$(4) \quad \frac{\Delta p_0}{\Delta \rho_0} e^{i\varphi} = \left( \frac{c}{1 - \frac{\alpha c}{\omega}} \right)^2$$

przekształcając względem przesunięcia fazowego

$$e^{-\frac{1}{2} i\varphi} = \frac{\Delta p_0}{\Delta \rho_0} \cdot \frac{1}{c} \left( 1 - \frac{i\alpha c}{\omega} \right)$$

Porównując części urojone i rzeczywiste otrzymujemy:

$$(5) \quad \alpha = \frac{2\pi}{\lambda} \operatorname{tg} \frac{\varphi}{2}$$

$$(6) \quad c = \sqrt{\frac{\Delta p_0}{\Delta \rho_0} \left[ 1 + \left( \frac{\alpha \lambda}{2\pi} \right)^2 \right]}$$

W ten sposób otrzymano związek między współczynnikiem absorpcji  $\alpha$  i przesunięciem fazowym  $\varphi$  (5), oraz wyrażenie pozwalające obliczyć zmianę prędkości fazowej wywołaną absorpcją. Istotne w tym przypadku jest to, że związki te są ważne bez względu na konkretny mechanizm pochłaniania. W dalszej części rozważań zostanie przedstawione jakiej zmianie ulega prędkość gdy jedyną przyczyną absorpcji jest lepkość ośrodka jedno i dwufazowego.

Początkowo zostanie rozważony tylko jeden rodzaj energii pobudzenia, to znaczy tylko jeden czas relaksacji w najogólniejszym

przypadku cieczy. Zagadnienie to zostało rozważone przez Knesera [7]. Niech  $n$  oznacza ilość cząstek pobudzonych w objętości  $V$ . Różniczkowa czasowa  $n = \frac{dn}{dt}$  zależy ogólnie od parametrów stanu, i może też zależeć od  $n$ .

$$\dot{n} = \phi(V, T, n)$$

a więc:

$$(7) \quad \Delta \dot{n} = \frac{\partial \phi}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial \phi}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial \phi}{\partial n} \Delta n$$

Dla zmian okresowych  $\frac{\partial \Delta n}{\partial t} = i\omega n$ . Równanie (7) przybiera więc postać:

$$(8) \quad \frac{\partial \phi}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial \phi}{\partial T} \Delta T + \left( \frac{\partial \phi}{\partial n} - i\omega \right) \Delta n = 0$$

Równanie stanu musi uwzględniać ilość cząstek pobudzonych  $n$ ;

$$(9) \quad p = p(V, T, n)$$

$$(9a) \quad p = \frac{\partial p}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial p}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial p}{\partial n} \Delta n$$

Zakłada się, że fala będzie się propagować w ośrodku adiabaticznie, więc zmiana energii wewnętrznej w sensie termodynamicznym może być przedstawiona

$$\Delta u(V, T, n) = -p \Delta V$$

$$(10) \quad \frac{\partial u}{\partial V} \Delta V + \frac{\partial u}{\partial T} \Delta T + \frac{\partial u}{\partial n} \Delta n = -p \Delta V$$

Równanie Eulera i równanie ciągłości prowadzą do zespolonej prędkości:

$$\tilde{c} = -\frac{V}{\rho} \frac{\Delta p}{\Delta V}$$

Część rzeczywista  $c$  dla niezbyt dużego tłumienia daje prędkość, zaś stosunek części urojonej do rzeczywistej  $\tilde{c}$  określa kąt przesunięcia fazowego między ciśnieniem i objętością (11), pozostający w prostym związku ze współczynnikiem absorpcji odniesionym do długości fali (12).

$$(11) \quad c^2 = -\frac{v}{\rho} \operatorname{Re} \left( \frac{\Delta p}{\Delta v} \right)$$

$$(12) \quad \alpha = 2\pi \frac{J \left( \frac{\Delta p}{\Delta v} \right)}{\operatorname{Re} \frac{\Delta p}{\Delta v}}$$

Wyznaczenie prędkości fali akustycznej  $c$  oraz współczynnika absorpcji  $\alpha$  w cieczy dla przypadku jednego rodzaju energii pobudzenia powodującej występowanie jednego tylko czasu relaksacji wymaga znajomości zespolonego stosunku  $\frac{\Delta p}{\Delta v}$ . Wartość tego wyrażenia można wyliczyć z równań (7) i (9) oraz z równania na zmianę energii wewnętrznej (10). Wyniki prostych przekształceń można zapisać w następującej formie:

$$\frac{\Delta p}{\Delta v} = \frac{a_1 + i\omega a_2}{a_3 + i\omega a_4} ;$$

przy czym wartości współczynników  $a_n$  przedstawiają się następująco:

$$a_1 = \frac{\partial \phi}{\partial v} \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial v}{\partial n} + \frac{\partial \phi}{\partial n} \cdot \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial n}{\partial T} + \frac{\partial \phi}{\partial T} \cdot \frac{\partial p}{\partial n} \cdot \frac{\partial n}{\partial v} +$$

$$+ \frac{\partial \phi}{\partial T} \cdot \frac{\partial p}{\partial n} \cdot p - \frac{\partial \phi}{\partial v} \cdot \frac{\partial p}{\partial u} \cdot \frac{\partial u}{\partial T} - \frac{\partial \phi}{\partial T} \cdot \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial u}{\partial n} \cdot \frac{\partial \phi}{\partial n} \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial n}{\partial v} +$$

$$- \frac{\partial \phi}{\partial n} \cdot \frac{\partial p}{\partial T} \cdot p$$

$$a_2 = \frac{\partial p}{\partial v} \cdot \frac{\partial u}{\partial T} - \frac{\partial p}{\partial T} \cdot \frac{\partial u}{\partial v} - \frac{\partial p}{\partial T} \cdot p$$

$$a_3 = \frac{\partial \phi}{\partial n} \cdot \frac{\partial u}{\partial T} - \frac{\partial \phi}{\partial T} \cdot \frac{\partial u}{\partial n}$$

$$a_4 = -\frac{\partial v}{\partial T}$$

Wyrażenia na część rzeczywistą i urojoną stosunku  $\frac{\Delta p}{\Delta v}$  przedstawić można za pomocą współczynników  $a_n, n=1 \dots 4$  następująco:

$$\operatorname{Re} \left( \frac{\Delta p}{\Delta v} \right) = \operatorname{Re} \left( \frac{a_1 + i\omega a_2}{a_3 + i\omega a_4} \right) = \frac{a_1 a_3 + a_2 a_4 \omega^2}{a_3^2 + \omega^2 a_4^2}$$

$$\operatorname{Im} \left( \frac{\Delta p}{\Delta v} \right) = \operatorname{Im} \left( \frac{a_1 + i\omega a_2}{a_3 + i\omega a_4} \right) = \frac{\omega (a_2 a_3 - a_4 a_1)}{a_3^2 + \omega^2 a_4^2}$$

Prędkość propagacji fali akustycznej oraz współczynnik absorbcji odniesiony do długości fali można przedstawić następująco:

$$(13) \quad c^2 = -\frac{v}{\rho} \frac{a_1 a_3 + a_2 a_4 \omega^2}{a_3^2 + a_4^2 \omega^2}$$

$$(14) \quad \alpha = \frac{2\pi (a_2 a_3 - a_1 a_4) \omega}{a_1 a_3 + a_2 a_4 \omega^2}$$

Ze wzoru (13) widać, że gdy częstotliwość dąży do zera,

$$(15) \quad c_0^2 = \frac{v}{\rho} \cdot \frac{a_1}{a_3}$$

gdy zaś częstotliwość nieograniczenie rośnie,  $\omega \rightarrow \infty$ ;

$$(16) \quad c_\infty^2 = -\frac{v}{\rho} \cdot \frac{a_2}{a_4}$$

Punkt przegięcia krzywej dyspersji odpowiada częstotliwości:

$$\omega = \sqrt{\frac{1}{3}} \frac{a_3}{a_4}$$

Położenie maksimum współczynnika absorbcji jest określone następująco:

$$(17) \quad \omega_{\max} = \sqrt{\frac{a_1 a_3}{a_2 a_4}} ;$$

Wartość maksimum wynosi:

$$(18) \quad d_{\max} = \pi \left( \sqrt{\frac{a_2 a_3}{a_1 a_4}} - \sqrt{\frac{a_1 a_4}{a_2 a_3}} \right);$$

Wartości współczynników  $a_1, a_2, a_3, a_4$  na ogół nie są znane i w przypadku zagadnienia propagacji fali przez niejednorodny ośrodek ciekły jakim jest zaczyn cementowy we wczesnych stadiach hydratacji są nie do wyznaczenia. Tym niemniej wyrażenia (15), (16), (17), (18), pozwalają znaleźć możliwą do porównania z eksperymentem zależność pomiędzy maksymalną wartością współczynnika absorpcji a maksymalną różnicą prędkości. Możemy bowiem napisać:

$$c_{\infty}^2 - c_0^2 = \frac{1}{\pi} d c_0 c_{\infty}$$

W ostatecznym przybliżeniu otrzymujemy związek, który na podstawie zmierzonej dyspersji prędkości pozwala oszacować wartość współczynnika absorpcji

$$(19) \quad \frac{c_{\infty} - c_0}{c_0} \sim \frac{d_{\max}}{2\pi}$$

W prostych cieczach jak to wynika z (19) nie obserwuje się na ogół zjawiska dyspersji prędkości. Pochodzi to stąd, że dla tych cieczy współczynnik absorpcji jest bardzo mały. Tylko w przypadkach wyjątkowo dużego tłumienia wyrażenie  $\frac{c_{\infty} - c_0}{c_0}$  może osiągnąć łatwą do zmierzenia wartość. Zjawisko takie obserwujemy we wczesnych stadiach wiązania zaczynów cementowych.

W tych gęstych cieczach współczynnik absorpcji  $d$  odniesiony do  $\lambda$  długości fali osiąga bardzo duże wartości. Efekt dyspersji prędkości jest uzależniony od współczynnika absorpcji. Dla wczesnych stadiów tężenia, tuż po zamieszaniu cementu z wodą efekt dyspersji jest najsilniejszy. Równocześnie w tym okresie hydratacji wartość współczynnika absorpcji osiąga maksimum.

Porównano wyniki własnych prac doświadczalnych przedstawionych w pracach (2) i (3) z zależnościami przedstawionymi przez Kniesera. Można powiedzieć, że zależność (19) opisuje tylko w

pierwszym przybliżeniu efekty absorbcji i dyspersji fal akustycznych obserwowane we wczesnych stadiach wiązania.

W rzeczywistości obserwowane procesy absorbcji i dyspersji są o wiele bardziej złożone. Jeżeli przyjmiemy, że jedyną przyczyną absorbcji jest lepkość, wówczas we wzorze (6) opisującym zmiany prędkości propagacji w ośrodku należałoby wstawić:

$$d = \frac{8}{3} \frac{\pi^2 \eta}{\lambda^2 \rho \cdot c}$$

Wówczas prędkość wyrażałaby się:

$$c = \sqrt{c_0^2 + \frac{16 \pi^2 \eta^2}{9 \lambda^2 \rho^2}}$$

Współczynnik absorbcji odpowiadający lepkości stycznej

$$d_{st} = \frac{\omega^2}{2 \rho c^3} \frac{4}{3} \eta$$

Współczynnik absorbcji dla ośrodka jednorodnego uwzględniający lepkość styczną i lepkość objętościową wynosi:

$$(20) \quad d = d_{st} + d_{ob} = \frac{\omega^2}{2 \rho c^3} \left( \frac{4}{3} \eta + \eta' \right)$$

gdzie  $\eta$  współczynnik lepkości objętościowej.

Przedstawione wyżej rozważania dotyczyły ośrodka jednorodnego. Opisany mechanizm absorbcji i dyspersji dla cieczy może stanowić podstawę do oszacowania obserwowanej doświadczalnie absorbcji i dyspersji fal akustycznych w ośrodkach wiążących, pomimo, że w rzeczywistości molekularne mechanizmy powodujące efekty propagacyjne są o wiele bardziej złożone.

Podczas propagacji fal akustycznych w ośrodkach niejednorodnych absorbcja fal ultradźwiękowych ma źródło w różnych mechanizmach pochłaniania i rozpraszania. Propagacji fal akustycznych towarzyszy w ośrodkach lepkich i niejednorodnych gradient prędkości pomiędzy cząstkami rozproszonymi a cząstkami ośrodka w którym rozproszone są cząstki. To zjawisko wytwarza



siły tarcia, które oczywiście wpływają na zjawisko dyssypacji energii akustycznej  $d$

Wartość gradientu prędkości zależy od zakresu niejednorodności, różnicy gęstości pomiędzy fazami, lepkości ośrodka rozproszonego i oczywiście od częstotliwości propagującej się fali akustycznej.

Podczas propagacji fal akustycznych w ośrodkach niejednorodnych na skutek różnicy własności termicznych ośrodków ma miejsce wymiana ciepła pomiędzy dwoma fazami. Proces wymiany ciepła absorbuje oczywiście energię fali akustycznej.

Problem pochłaniania fal ultradźwiękowych w emulsjach był rozważany przez wielu autorów. Obliczenia oparte są na ogół na następujących założeniach:

- i) Odstęp pomiędzy dwoma cząstkami fazy obcej  $r_m$  jest dużo większy niż średnica cząstek fazy obcej  $d$ .
- ii) Wszelkie hydrodynamiczne oddziaływania pomiędzy cząstkami fazy II mogą być pominięte ( $r_m \gg d$ ).
- iii) Odległość pomiędzy ziarnami emulsji jest większa niż długość fali termicznej  $\lambda_T$  ( $r_m > \lambda_T$ )
- iiii) Odległość pomiędzy cząstkami jest większa niż długość fali lepkiej  $\lambda_\eta$  ( $r_m > \lambda_\eta$ )

Przy przyjęciu tych założeń można [8] wyrazić współczynnik absorpcji fal ultradźwiękowych jako sumę:

$$(21) \quad d = d_0 ; \Delta d = d_0 + d_\eta + d_T + d_s$$

Zgodnie z (20)  $d_0$  jest współczynnikiem absorpcji w fazie rozproszonej

$$(21a) \quad d_0 = \frac{\omega^2}{2 \rho_1 c_1^3} \left( \frac{4}{3} \eta_1' + \eta_1'' \right)$$

gdzie  $\eta_1'$  jest lepkością ścinania, a  $\eta_1''$  lepkością objętościową ośrodka.

Zostało wyprowadzone wyrażenie na współczynnik rozpraszania, współczynnik strat energii spowodowanej lepkością objętościową ośrodka i zawiesiny, oraz lepkością ścinania obu ośrodków dla

przypadku, dla którego średnica cząstek zawiesziny jest dużo mniejsza niż długość propagującej się fali. Założenie to jest spełnione we wczesnych stadiach hydratacji zaczynów cementowych.

$$\alpha_s = \frac{\pi}{\lambda_1} \left\{ \frac{\pi (K_1 r)^3 (\rho_2 c_2^2 - \rho_1 c_1^2)^2}{3 (\rho_2 c_2^2)^2} - \frac{4}{3} \frac{\pi \omega \eta_1 (\rho_2 c_2^2 - \rho_1 c_1^2)}{(\rho_2 c_2^2)^2} \right. \\ \left. \left( 1 + \frac{3}{2} \frac{\rho_2 c_2^2}{\rho_1 c_1^2} \right) + \frac{\pi \omega \eta_2'' \rho c_1^2}{(\rho_2 c_2^2)^2} + \frac{\pi \omega \eta_1''}{2 \rho_2 c_2} \left( 1 - 3 \frac{\rho_2 c_2^2}{\rho_1 c_1^2} \right) \right\}$$

(22)

$$(23) \quad d_n = \frac{\pi}{\lambda_1} \left\{ \frac{g \pi (\rho_1 - \rho_2)^2 (2 \rho_2 \eta_1'' \eta_2'')^{\frac{1}{2}}}{2 (\rho_1 + 2 \rho_2)^2 (\omega \rho_1)^{\frac{1}{2}} (\sqrt{\rho_1 \eta_1'} + \sqrt{\rho_2 \eta_2'})} - \frac{g \pi \rho_1 - \rho_2 \omega \eta_1''}{2 \rho_1 + 2 \rho_2 \rho_1 c_1^2} \right\}$$

Wskaźnik 1 odnosi się do ośrodka, wskaźnik 2 do fazy rozproszonej. Pierwsze wyrażenie równania (22) odpowiada rozproszeniu spowodowanemu różnicą ściśliwości dwóch ośrodków. Drugi wyraz odnosi się do efektów spowodowanych lepkością ścinania. Następne dwa wyrażenia odpowiadają absorpcji stowarzyszonej z lepkością objętościową.

Wyrażenie (23) odnosi się do strat lepkich związanych z oscylującym ruchem cząstek zawieszonych w ośrodku.

Współczynnik absorpcji termicznej został przedstawiony następująco:

$$(24) \quad d_T = \pi \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\omega} T \rho_1 c_1 (\beta_1 - \beta_2)^2}{\sqrt{2} f \tau} \cdot \frac{(\alpha_1 \alpha_2 \rho_1 \rho_2 C_{P1} C_{P2})^{\frac{1}{2}}}{(\rho_1 c_1 - \rho_2 c_2) (\alpha_1 \rho_1 C_{P1})^{\frac{1}{2}} + (\alpha_2 \rho_2 C_{P2})^{\frac{1}{2}}}$$

dla  $r \gg \alpha_T$ . Tutaj  $c$  jest ciepłem właściwym,  $\alpha$  przewodnością cieplną,  $T$  temperaturą w skali bezwzględnej,  $\beta$  współczynnik rozszerzalności objętościowej.

Wyrażenia (22) i (23) dadzą się obliczyć przy założeniu, że równocześnie z prowadzonymi badaniami ultradźwiękowymi dla każdego czasu tężenia  $t$  mierzymy wartość gęstości ośrodka fazy rozproszonej przyjmując  $\rho_1$  gęstość cząstek klinkieru, jako stałą. Tego typu pomiary zostaną w przyszłości przeprowadzone i wartości absorpcji otrzymane porównane będą z wielkościami

wyznaczanymi eksperymentalnie. Oszacowanie to jest aktualne tylko dla wczesnych stadiów procesu tężenia, gdy zaczyn cementowy wykazuje jeszcze własności cieczy lepkiej.

W prowadzonych doświadczeniach zmienia się jeden z istotnych parametrów doświadczenia, a mianowicie długość fali akustycznej dla której obserwuje się maksimum absorpcji w ośrodku. Jest to pośrednia informacja o zmianach własności ośrodka. Z pomiarów ultradźwiękowych wynika, że maleje odległość pomiędzy cząstkami fazy obcej.

Ilościowa, mikroskopowa analiza tego efektu jest narazie niemożliwa. Istnieją natomiast prace, które pośrednio informują, że w procesie tężenia następuje rekrytalizacja, i wzrost kryształów etringitu, co jakościowo potwierdza efekty obserwowane w omawianych doświadczeniach.

Wyrażenie uwzględniające efekt dyspersji prędkości zostało wprowadzone dla mechanizmu dyspersji, który pojawia się przy stosunkowo wyższych częstotliwościach. Częstotliwości te są porównywalne, lecz długość fali większa od rozmiarów niejednorodności, tak, że ośrodek pozostaje mikroniejnorodny. Ten efekt dyspersji szczególnie dla emulsji jest nazywany efektem przestrzennej dyspersji prędkości.

Aby wyliczyć wartość efektywnej prędkości rozważono warstwę ośrodka niejednorodnego małą w porównaniu z długością fali propagującą się w ośrodku. Grubość warstwy oznaczono przez  $h$ ,  $\beta_1, \rho_1, \beta_2, \rho_2$  to odpowiednio współczynniki ściśliwości i gęstości ośrodka (wskaźnik 1) i fazy w nim rozproszonej (wskaźnik 2). Promień ziarna oznaczono przez  $r$ . Założono, że płaska fala akustyczna podłużna propaguje się w kierunku prostopadłym do warstwy  $\rho = \rho_0 \cos(\omega t - k_1 z)$ . Ostatecznie zgodnie z [9] "efektywna" wartość prędkości fali wyrazi się następująco:

$$(25) \quad c_{ep} = c_1 \left\{ 1 + \frac{\phi}{2} \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) + \frac{\phi}{2} \left( 1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) - \frac{\phi \cdot 4}{10} (k_1 r)^2 \cdot \left[ 2 \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) + \frac{16}{45} \left( 1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \right)^2 + \frac{4}{3} \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) \left( 1 - \frac{\rho_2}{\rho_1} \right) \right] \right\}$$

gdzie  $\phi$  jest względną objętością zajmowaną przez inkluzje.. Wyrażenie to, podobnie jak i wyrażenie (22) i (23) jest możliwymi do wyznaczenia wyłącznie we wczesnych stadiach tężenia zaczynów, przy założeniu, że proces rozpatrujemy jako quasistatyczny, i że wartości  $\beta_1$  oraz  $\rho_1$  nie zmieniają się w trakcie pomiarów ultradźwiękowych. Co więcej, wyrażenie (25) jest ważne dla prędkości fazowej w ośrodku dyspersyjnym, podczas gdy wyniki doświadczeń przedstawione w pracy odnoszą się do prędkości grupowej. Wiadomo, że [10] pomiędzy prędkością grupową i fazową istnieje zależność:

$$(26) \quad c_g = c_f - \lambda \frac{dc_f}{d\lambda}$$

Wyznaczenie wartości prędkości fazowej otrzymanej na podstawie pomiarów impulsowych nie zawsze jest możliwe, gdyż po scałkowaniu (26) otrzymujemy zależność:

$$c_f = \frac{\omega}{\int \frac{d\omega}{c_g} + C}$$

z nieznaną stałą całkowania C.

W planowanych doświadczeniach przy wyższym zakresie częstotliwości w celu obserwowania absorpcji i dyspersji prędkości fazowej zaczynów we wczesnych stadiach tężenia zostaną wyznaczone doświadczalnie zmiany prędkości fazowej dla różnych częstotliwości pomiarowych w procesie tężenia.

Otrzymane wyrażenia na wartość absorpcji w ośrodku niejednorodnym (21) oraz otrzymane wyrażenie na wartość efektywnej prędkości propagacji fali akustycznej w tymże ośrodku (25) pozwalają rozszerzyć zależność (19) na ośrodki cieczowe, niejednorodne. Wyrażenie (19) to przybliżona zależność absorpcji i dyspersji dla jednego czasu relaksacji termicznej w cieczach silnie tłumiących. Dla cieczy o małych współczynnikach tłumienia efekt absorpcji jest praktycznie niemierzalny.

Wstawiając do wyrażenia (19) otrzymane wartości współczynnika tłumienia w ośrodkach niejednorodnych (21) oraz wartości prędkości (25) otrzymujemy przybliżoną zależność pozwalającą oszacować rząd dyspersji prędkości w zależności od występują-

caj absorbcji.

$$(27) \frac{C_{ef}(\omega_{\infty}) - C_{ef}(\omega_0)}{C_{ef}(\omega_0)} \sim \frac{(d_0 + d_n + d_T + d_S) \cdot \lambda_{max}}{2\pi}$$

Wstawiając odpowiednie wartości na  $C_{ef}$  przy częstotliwości umownie nazwanej  $\omega_{\infty}$  co w doświadczeniu odpowiada częstotliwości najwyższej ze stosowanych, przy których krzywa dyspersji osiąga nasycenie, oraz  $\omega_0$  najniższej ze stosowanych, oraz poszczególne wyrażenia na wielkość absorbcji spowodowaną różnymi mechanizmami absorbcji (21a), (22), (23), oraz (24), otrzymujemy:

(28)

$$\frac{C_1(\omega_{\infty}) \left\{ 1 + \frac{\phi}{2} \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) + \frac{\phi}{2} \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right) - \frac{\phi}{10} (K_1(\omega_{\infty}) a)^2 \left[ 2 \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^2 + \frac{16}{45} \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right)^2 + \frac{4}{3} \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right) \right] \right\}}{C_1(\omega_0) \left\{ 1 + \frac{\phi}{2} \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) + \frac{\phi}{2} \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right) - \frac{\phi}{10} (K_1(\omega_0) a)^2 \left[ 2 \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right)^2 + \frac{16}{45} \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right)^2 + \frac{4}{3} \left( 1 - \frac{\beta_2}{\beta_1} \right) \left( 1 - \frac{S_2}{S_1} \right) \right] \right\}} - 1 \sim$$

$$\frac{\lambda_{max}}{2\pi} \left\{ \frac{\omega_{max}^2}{2 S_1 c} \frac{4}{3} \eta_1' + \eta_1'' \right\} + \frac{\eta_1''}{\lambda_{max}} \left[ \frac{\pi (k_{max} a)^3 (S_2 c_2^2 - S_1 c_1^2)_{max}^2}{3 (S_2 c_2)^2} - \frac{4 \pi \omega_{max} \eta_1' (S_2 c_2^2 - S_1 c_1^2)_{max}}{3 (S_2 c_2)^2} \cdot \left( 1 + \frac{3 S_2 c_2}{2 S_1 c_1} \right)^2 \right] +$$

$$+ \frac{\pi \omega_{max} \eta_2'' S_1 c_1^2}{(S_2 c_2)^2} + \frac{\pi \omega_{max} \eta_1''}{2 S_2 c_2^2} \left( \frac{1 - 3 S_2 c_2}{S_1 c_1^2} \right)^2 \right] +$$

$$\frac{\eta_1''}{\lambda_{max}} \left[ \frac{9 \pi (S_1 - S_2)^2}{2 (S_1 - 2 S_2)^2} \cdot \frac{(2 S_2 \eta_1' \eta_2'')^{\frac{1}{2}}}{(\omega_{max} S_1)^{\frac{1}{2}} \sqrt{S_1 \eta_1' + S_2 \eta_2''}} \right] - \frac{9\pi}{2}$$

$$\left[ \frac{(S_1 - S_2) \cdot \omega_{\max} \eta_1''}{S_1 + 2S_2 \cdot S_1 c_1^2} \right] + \eta \frac{3}{2} \frac{\sqrt{\omega_{\max}}}{\sqrt{2\pi}} \left[ \frac{B_1 - B_2}{S_1 c_{1\max} - S_2 c_2} \right]^2$$

$$\cdot \left. \frac{(\alpha_1 \alpha_2 S_1 S_2 c_{p1} c_{p2})}{(\alpha_1 S_1 c_{p1})^{\frac{1}{2}} + (\alpha_2 S_2 c_{p2})^{\frac{1}{2}}} \right\}$$

Na podstawie (28) można ocenić efekt dyspersji prędkości fall akustycznych na podstawie tylko zmierzonej wartości absorbcji, lub wartości absorbcji na podstawie zmierzonej dyspersji.

Jest to ważne szczególnie w pierwszych minutach tężenia zaczynów, gdzie przy pomocy aparatów ultradźwiękowych /np. Unipani, Material Tester 541, 542, lub 543/ można ocenić niemierzalną jak dotąd w tym okresie wartość współczynnika absorbcji przy znanej długości fali, na podstawie pomiaru prędkości.

Praktycznie wszystkie parametry wyrażenia (28) dają się wyznaczyć doświadczalnie. Wyrażenie (28) jest aktualne dla ustalonego quasistatycznego dowolnego czasu tężenia zaczynu

w przedziale wczesnych stadiów tężenia, co z punktu widzenia badań ultradźwiękowych jest równoznaczne z występowaniem maksimum tłumienia; zanik maksimum absorbcji świadczy o drugiej fazie procesu tężenia [2,3].

Dla badanych zaczynów cementowych przyjęto, że średni rozmiar cząstki cementowej rozproszonej w ośrodku cieczowym jest jak to wynika z badań przeprowadzonych w pracy [2] rzędu

15 + 30  $\mu$  (krzemian trójwapniowy  $C_3S$  rozmiary cząstek 15+40  $\mu$  krzemian dwuwapniowy  $C_2S$  15+30  $\mu$ , CaO 10+20  $\mu$ ). Przyjęto, że prędkość fal ultradźwiękowych w  $C_3S$ ,  $C_2S$  jest stała i niezależna od częstotliwości, rzędu 4200+4500 m/sec.

Gęstość, oraz wielkości innych wartości fizycznych wzięto z tablic. Wartości prędkości zależnej od stosowanych częstotliwości wyznaczano doświadczalnie. Dla każdego prowadzonego ultradźwiękowego badania procesu tężenia [2,3] znamy długość fali odpowiadającej maksimum pochłaniania dla danego czasu tężenia. Wyznaczamy tę długość fali mierząc prędkość propagacji fali najsilniej pochłanianej, oraz notując wartość częstotliwości przy której to maksimum występuje. Te wartości prędkości

oznaczono w (28) jako  $c_{\max}$ .

Sądzi się, że przedstawione niekompletne jeszcze porównanie otrzymanych dotąd danych doświadczalnych z wyprowadzoną zależnością (28) pozwoli uzyskać informacje na temat programu dalszych badań zjawiska dyspersji i absorpcji fal akustycznych we wczesnych stadiach tężenia zaczynów związanych z krystalizacją i rekrytalizacją. Podobnie jak badania mikrostruktury metali przyniosły w efekcie ogromne korzyści wpływające z możliwości ulepszania struktury i własności metali, sądzi się, że prowadzone badania wczesnych stadiów wiązania cementów pozwolą przez lepsze poznanie procesów mikrostrukturalnych stworzyć podstawy, by można było wpływać na własności fizyczne i mechaniczne cementów i betonów.

#### Spis literatury

- [1] Drescher, E., Cruys, G., Wiebenga, J. VII Intern.Conference on Nondestr.Test. Warszawa 1973 I-22
- [2] Drescher, E. Prace IPPT 36/1976, Warszawa 1976
- [3] Drescher, E. Prace IPPT 10/1977, Warszawa 1977
- [4] Double, D.D., Hellowel, A. Scient.American VI pp.82-90, 1977
- [5] Locher, F.W., Richartz, W., Sprung, S. Zement-Kalk-Gips Nr 10
- [6] Sprung, S., V.D.Z. Tätigkeitsbericht 1977, 1975-1978 pp.38-48
- [7] Kneser, H.O., Ann Phys. 32. 3. 1938, 277; Phys.Zs. 39, 1938, 860
- [8] Koltsova, J.S., Michajłow, G. Saburow, B., Sov.Phys.Acoustic Vol.19 Nr 5 1974
- [9] Chaban, J.A., Sov.Phys.Acoustic, Vol.19 Nr 6 1974
- [10] Wehr, J. Pomiarы prędkości i tłumienia fal ultradźwiękowych, PWN Warszawa 1972