



# VYUŽITÍ STŘÍDAVÉHO ELEKTRICKÉHO POLE PRO POSOUZENÍ FYZIKÁLNÍCH VLASTNOSTÍ VYBRANÝCH STAVEBNÍCH MATERIÁLŮ

APPLICATION OF AN AC ELECTRIC FIELD TO ASSESSING PHYSICAL PROPERTIES OF SELECTED  
BUILDING MATERIALS

HABILITAČNÍ PRÁCE  
HABILITATION THESIS

AUTOR PRÁCE  
AUTHOR

MGR. IVO KUSÁK, PH.D.

BRNO 2017



### **Bibliografická citace práce**

KUSAK, I., *Využití střídavého elektrického pole pro posouzení fyzikálních vlastností vybraných stavebních materiálů: habilitační práce*. Brno, Vysoké učení technické v Brně. Fakulta stavební. Ústav fyziky, 2017. 130 s.

### **Prohlášení**

Prohlašuji, že jsem habilitační práci vypracoval samostatně po studiu odborné literatury, jejíž seznam je uveden na konci této práce. Výsledky a závěry uvedené v práci jsou stanoveny na základě samostatného výzkumu a praktických experimentů. Textová forma habilitační práce koresponduje s elektronickou verzí, jež je přílohou práce.

V Brně dne 1. 12. 2017

.....  
Mgr. Ivo Kusák, Ph.D.

## **Poděkování**

Děkuji Mgr. Miroslavu Luňákovi, Ph.D. za spolupráci a možnost diskuse při řešení problematiky fyzikálního charakteru při měření a publikování.

<http://www.fce.vutbr.cz/struktura/zamestnanec.asp?id=lunak.m>

Děkuji Doc. Ing. Vlastimilu Bílkovi, Ph.D. a Prof. Ing. Luboši Pazderovi, CSc. za přípravu vzorků a spolupráci při měření na betonových trámcích v ŽPSV a.s. (kapitola 7 a 8).

<http://www.zpsv.cz/>

<http://www.fce.vutbr.cz/struktura/zamestnanec.asp?id=pazdera.l>

Děkuji Ing. Michaelu Tupému, Ph.D. za spolupráci, návrh směsí a přípravu vzorků na cementové bázi s přídavkem pryžového granulátu (kapitola 10).

<http://www.fatra.cz/>

Děkuji Prof. RNDr. Zdeňku Chobolovi, CSc. za možnost pořízení klíčového přístroje pro impedanční měření.

<http://www.fce.vutbr.cz/struktura/zamestnanec.asp?id=chobola.z>

Děkuji Doc. RNDr. Pavlu Rovnaníkovi, Ph.D. za spolupráci týkající se měření a přípravy vzorků bezcementového složení a zvýšenou elektrickou vodivostí (kapitola 11 a 12).

<http://www.fce.vutbr.cz/struktura/zamestnanec.asp?id=rovnanik.p>

Děkuji Doc. Ing. Pavlu Schmidovi, Ph.D. za spolupráci týkající se cyklického zatěžování vzorků bezcementového složení a zvýšenou elektrickou vodivostí v lisu (kapitola 13).

<http://www.fce.vutbr.cz/struktura/zamestnanec.asp?id=schmid.p>

Děkuji Doc. Ing. Georgu R. Ivanovovi, Ph.D., z bulharské Vysoké školy architektury, stavebnictví a geodzie v Sofii za motivaci k sestavení automatizovaného měření a konzultace.

<http://www.uacq.bg/?p=178&l=1&id=655&f=3&dp=36>

## Obsah

<b>Seznam použitých symbolů .....</b>	<b>7</b>
<b>Úvod .....</b>	<b>9</b>
<b>Introduction.....</b>	<b>11</b>
<b>1 Základní popis dielektrika .....</b>	<b>13</b>
1.1 Rozdělení dielektrik .....	13
1.2 Historický náhled na popis dielektrika.....	14
<b>2 Polarizace .....</b>	<b>17</b>
2.1 Základní dělení polarizačních mechanismů .....	20
2.1.1 Pružné polarizace (rychlé) .....	21
2.1.2 Relaxační polarizace (pomalé).....	23
2.1.3 Zvláštní polarizace .....	23
2.2 Jak přispívají polarizační mechanismy ke změně permitivity .....	24
2.3 Polarizace dielektrika ve stejnosměrném elektrickém poli.....	25
2.4 Polarizace dielektrika ve střídavém elektrickém poli .....	26
<b>3 Permittivita a impedance.....</b>	<b>27</b>
3.1 Permittivita.....	27
3.2 Impedance .....	29
3.2.1 Měření impedance.....	30
3.3 Impedanční spektroskopie.....	34
3.3.1 Metody impedanční spektroskopie .....	34
3.3.2 Impedanční spektroskopie - aplikované vzorce .....	35
<b>4 Funkce rozložení relaxačních dob .....</b>	<b>39</b>
4.1 Debyeho rozdělení .....	39
4.2 Coleovo-Coleovo rozdělení .....	40
4.3 Coleovo-Davidsonovo rozdělení .....	41
4.4 Havriliakovo-Negamiho rozdělení.....	41
4.5 Vztahy pro polohu maxima ztrátového čísla .....	42
4.6 Nelineární regrese .....	43
4.7 Agilent IO Libraries Suite.....	43
<b>5 Měřicí systémy a bloková schémata .....</b>	<b>45</b>
5.1 Automatizovaný měřící celek .....	45
5.1.1 Přípravek na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky ....	47
5.2 Vektorový analyzátor ZNC pro měření elektrických vlastností dvou pólových a čtyřpólových obvodů od firmy Rohde&Schwarz .....	49
<b>6 Řešení problematiky přechodu materiál - elektroda.....</b>	<b>51</b>
6.1 Příprava vzorků a experiment .....	51
6.2 Výsledky .....	53
<b>7 Srovnání elektrod různých typů zapuštěných do hydratující směsi betonu .....</b>	<b>59</b>
7.1 Příprava vzorků a experiment .....	62
7.2 Výsledky .....	63
<b>8 Aplikace metody na hydrataci betonu v různém prostředí .....</b>	<b>71</b>
8.1 Příprava vzorků a experiment .....	71
8.2 Výsledky .....	73
<b>9 Elektrické parametry tepelně namáhaných vzorků na cementové bázi.....</b>	<b>77</b>
9.1 Příprava vzorků a experiment .....	77
9.2 Výsledky .....	79
<b>10 Elektrické parametry tepelně namáhaných vzorků na cementové bázi s přídavkem pryžového granulátu .....</b>	<b>85</b>

10.1 Příprava vzorků a experiment .....	85
10.2 Výsledky .....	86
<b>11 Vliv přídavku grafitu na elektrickou vodivost alkalicky aktivovaných struskových malt .....</b>	<b>95</b>
11.1 Příprava vzorků a experiment .....	96
11.2 Výsledky .....	97
11.3 Mechanické vlastnosti.....	101
<b>12 Vliv přídavku uhlíkových nanotrubiček na elektrickou vodivost alkalicky aktivovaných struskových malt.....</b>	<b>107</b>
12.1 Příprava vzorků a experiment .....	108
12.2 Výsledky .....	109
12.3 Mechanické vlastnosti.....	113
<b>13 Senzorické vlastnosti alkalicky aktivovaného struskového kompozitu při zatěžování v tlaku .....</b>	<b>115</b>
13.1 Příprava vzorků a experiment .....	115
13.2 Výsledky .....	118
<b>Závěr .....</b>	<b>123</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>125</b>
<b>Literatura.....</b>	<b>127</b>

## Seznam použitých symbolů

$\vec{B}$	[T]	magnetická indukce
$C$	[F]	elektrická kapacita kondenzátoru s dielektrikem
$C_0$	[F]	geometrická kapacita, tj. kapacita identického vakuového kondenzátoru
$\vec{D}$	[C·m <sup>-2</sup> ]	elektrická indukce
$\vec{D}_m$	[C·m <sup>-2</sup> ]	amplituda vektoru elektrické indukce
$\vec{E}$	[V·m <sup>-1</sup> ]	intenzita elektrického pole
$\vec{E}_m$	[V·m <sup>-1</sup> ]	amplituda vektoru intenzity elektrického pole
$\vec{E}_l$	[V·m <sup>-1</sup> ]	intenzita lokálního (vnitřního) elektrického pole
$\vec{H}$	[A·m <sup>-1</sup> ]	intenzita magnetického pole
$I, i$	[A]	elektrický proud
$i_0$	[A]	maximální amplituda proudu
$\vec{J}$	[A·m <sup>-2</sup> ]	hustota elektrického proudu
$\vec{M}$	[A·m <sup>-1</sup> ]	magnetizace
$\vec{P}$	[C·m <sup>-2</sup> ]	elektrická polarizace
$Q, q$	[C]	elektrický náboj
$Q_0$	[C]	celkový náboj vakuového kondenzátoru
$U, u$	[V]	elektrické napětí
$u_0$	[V]	maximální amplituda napětí
$V$	[m <sup>3</sup> ]	objem
$Y$	[S]	admitance
$Z$	[Ω]	impedance
$\mathbf{Z}$	[Ω]	komplexní impedance
$Z_{\text{Re}}, \text{Re } Z$	[Ω]	reálná složka komplexní impedance
$Z_{\text{Im}}, \text{Im } Z$	[Ω]	imaginární složka komplexní impedance
$f$	[Hz]	frekvence
$i$	[-]	imaginární jednotka
$n$	[m <sup>-3</sup> ]	koncentrace polarizovaných částic v jednotkovém objemu
$r$	[m]	vzdálenost
$t$	[s]	čas
$\alpha$	[-]	distribuční koeficient, parametr zploštění ( $0 \leq \alpha \leq 1$ )
$\beta$	[-]	distribuční koeficient, parametr asymetrie
$\alpha_p$	[F·m <sup>2</sup> ]	polarizovatelnost částic
$\gamma$	[S·m <sup>-1</sup> ]	konduktivita
$\delta$	[°; rad]	ztrátový úhel
$\tan \delta$	[-]	ztrátový činitel

$\rho$	$[\text{C}\cdot\text{m}^{-3}]$	objemová hustota elektrického náboje
$\theta, \varphi$	$[\text{°}; \text{rad}]$	fáze (fázorový úhel)
$\varphi_1$	$[\text{°}; \text{rad}]$	fáze měřené impedance
$\varphi_B$	$[\text{°}; \text{rad}]$	fáze na vstupu B dvoukanalového paměťového osciloskopu
$\Delta\varphi$	$[\text{°}; \text{rad}]$	fázový posuv (fázový rozdíl)
$\omega$	$[\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}]$	úhlová frekvence
$\omega_{\max}$	$[\text{rad}\cdot\text{s}^{-1}]$	úhlová frekvence polohy maxima ztrátového čísla $\varepsilon''$
$\vec{\mu}_i$	$[\text{C}\cdot\text{m}]$	dipólový moment
$\tau$	$[\text{s}]$	relaxační doba
$\tau_0$	$[\text{s}]$	střední relaxační doba
$\chi$	$[-]$	dielektrická susceptibilita
$\varepsilon$	$[\text{F}\cdot\text{m}^{-1}]$	permitivita daného materiálu
$\varepsilon_0$	$[\text{F}\cdot\text{m}^{-1}]$	permitivita vakua ( $8,854187818\cdot 10^{-12} \text{ F}\cdot\text{m}^{-1}$ )
$\varepsilon_r$	$[-]$	relativní permitivita (dielektrická konstanta)
$\varepsilon^*$	$[-]$	komplexní relativní permitivita
$\varepsilon'$	$[-]$	reálná část komplexní permitivity
$\varepsilon''$	$[-]$	imaginární část komplexní permitivity (ztrátové číslo)
$\varepsilon_s$	$[-]$	statická relativní permitivita ( $\omega \rightarrow 0$ )
$\varepsilon_\infty$	$[-]$	optická relativní permitivita ( $\omega \rightarrow \infty$ )
$\Delta\varepsilon$	$[-]$	rozdíl permitivit ( $\varepsilon_s - \varepsilon_\infty$ )



## Úvod

Práce se zabývá studiem a popisem chování stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli.

Pro správné chápání vlastností stavebních materiálů se neobejdeme bez poznatků vysvětlujících jejich chování. Je třeba pochopit děje ve struktuře a vysvětlit jejich vazbu na vnější chování i vlastnosti materiálů. Tato skutečnost je vedoucí myšlenkou této práce.

Procesy probíhající v dielektriku (potažmo izolantech) ve střídavém elektrickém poli jsou ovlivňovány přímo strukturou daného stavebního materiálu, případně jeho stavem. Po objasnění základních skutečností týkajících se problematiky dielektrik, je část práce věnována základním aspektům fyziky dielektrik (stavebních materiálů) nahlíženým z aplikačního hlediska vztahu struktura – vlastnost s cílem usnadnit proniknutí do zmíněných souvislostí.

Vnější střídavé pole má účinek na orientaci dipólů uvnitř i na povrchu hmoty. Jeho frekvence se snaží měnit frekvenční odezvu kmitajících dipólů polárních skupin na základním řetězci makromolekul. Studium dielektrických vlastností nám nejen charakterizuje chování dané látky v elektrickém poli, ale zároveň může vypovídat o její struktuře a charakteru. V daném případě jde především o zjištění dielektrických veličin (ztrátový úhel, reálná a imaginární složka komplexní permitivity, reálná a imaginární složka komplexní impedance).

Metoda založená na rozboru dielektrických spekter, které následně charakterizují materiály se jmenuje impedanční spektroskopie (IS). Impedance a permitivita obecně jsou veličiny, které závisí na mnoha faktorech. Tyto závislosti lze využít v různých oborech a aplikacích, výhodnější je ale mít k dispozici rozsáhlejší obraz o impedanci měřeného tělesa, a to napříč frekvenčním spektrem.

Impedanční spektroskopie je metoda využívající frekvenční závislost impedance a umožňuje charakterizaci, detekci a určení vlastností rozličných jak pevných, tak tekutých látek. IS v základu používá k charakterizaci graf závislosti impedance a fáze na frekvenci, nebo také občas využívaný tzv. Nyquistův diagram, to znamená vyjádření impedancí na celém rozsahu frekvencí v komplexní rovině. IS se stala populární metodou pro výzkum a vývoj materiálů, protože vyžaduje relativně jednoduché elektrické měření, ve většině případů nedestruktivní, které je možné snadno automatizovat.

Využití IS se nachází například v lékařství, při výrobních procesech, kontrole kvality, nebo přímo v provozu na kontrolu opotřebení materiálů, popřípadě detekci strukturálních poruch. Nemalé využití nachází IS také v mikrobiologii. Pomocí IS je například možné zjišťovat koncentraci bakterií v roztoku, využít IS při tvorbě bio-senzoru pro detekci určitého druhu bakterie nebo např. popsat růstovou křivku zkoumaného bakteriálního kmene. Dle našeho úsudku a dosažených výsledků z poslední doby předpokládáme využití metody i ve stavebnictví, kde bylo potřeba měřicí systémy znovu navrhnout a přizpůsobit stavebním materiálům.

Práce je rozdělena na dvě rozsahově stejné části. První teoretická část popisuje chování dielektrika ve střídavém a stejnosměrném elektrickém poli a obzvláště popisuje polarizační mechanismy. Velký důraz je kladen na popis empirických funkcí rozložení relaxačních dob a modelů, na které navazuje praktická část.

Praktická část nás nejdříve uvádí do problematiky zapojení, použitého zařízení, upínacího přípravku a blokových schémat. Dále je popisována problematika přechodových past (vzorek-elektroda) a srovnáváno využití dvou typů elektrod (válcových a deskových) u hydratujícího betonu. Další kapitola popisuje aplikaci metody IS na betony hydratující v různých prostředích (vzduch, voda, fólie). Následuje popis změn impedančních spekter vzorků tepelně namáhaných, které jsou dány do souvislosti se strukturními změnami. V další

experimentální části jsou popisovány změny elektrických parametrů u betonových vzorků s přídavkem pryžového granulátu, který by měl zlepšit nejenom pružnost a pevnost betonu, ale také řešit otázku hospodárné likvidace pneumatik. V kapitole 11 a 12 jsou popisovány spektra alkalicky aktivovaných struskových malt se zvýšenou elektrickou vodivostí. Jako plnivo pro zvýšení elektrické vodivosti byl využit grafit a uhlíkové nanotrubičky. Důvodem je vývoj materiálů se sensorickými vlastnostmi a umožnění lepší měřitelnosti těchto materiálů metodami založenými na elektromagnetickém principu. V poslední kapitole 13 jsou sledovány sensorické vlastnosti alkalicky aktivovaného struskového kompozitu při zatěžování v tlaku.

## Introduction

The present paper deals with studying and explaining the behaviour of building materials in an AC electric field.

To understand properly the properties of building materials one cannot make do without certain pieces of knowledge explaining their behaviour. It is essential to understand the processes taking place in the structure and explain their links to the external behaviour and properties of materials. This fact makes the fundamental idea of the present paper.

The processes running in dielectrics as well as in insulating materials are directly influenced by the structure and/or condition of the building material. Principal facts regarding the dielectrics being elucidated, an appropriate part of the paper deals with the basic aspects of the physics of dielectrics (building materials) from the structure versus properties relationship viewpoint with a view to facilitate the research of the mentioned connections.

An external electric field influences the orientation of dipoles inside as well as on the surface of the material. Its frequency seeks to modify the shape of the frequency response curve of polar group vibrating dipoles on the macromolecule chain. Dielectric property studies not only characterize the behaviour of the material in an electric field but also give an account of its structure and nature. What is concerned in our case is, first of all, the ascertainment of dielectric quantities (the loss angle, the real and imaginary component of the complex permittivity and the real and imaginary component of the complex impedance).

The method that is based upon an analysis of the dielectric spectra to characterize materials is called the impedance spectroscopy (IS). The impedance and the permittivity are the quantities which depend, in general, on many factors. These relationships can be employed in many branches and applications. However, it is more advantageous to have at disposal an extensive insight into the specimen under study throughout the frequency spectrum.

The impedance spectroscopy is a method that employs the impedance frequency dependence to characterize, detect and determine the properties of various solids and liquids. To carry out the characterization, IS employs the impedance and phase versus frequency plots, or the so called Nyquist plot, i.e., displaying the impedances in the complex plane throughout the entire frequency range. IS has become a popular method of material research and development, requiring relatively simple electric measurements, which are non-destructive in most cases, and can be automated easily.

IS is being employed, e.g., in medical science, production processes, quality control, or directly in production operations to check the material wear and tear or to detect structural defects. IS is also largely employed in microbiology. With the help of IS, for example, bacteria concentration in a solution can be determined, bio-sensors for the detection of particular bacteria species can be created or a growth curve of a bacterial strain can be described. Based on our judgement and recently obtained results, this method is supposed to be employed in the building industry, for which purpose the measuring systems were to be re-designed and adapted to match the building materials' specific properties.

The present Thesis is divided into two parts of equal extent. The first, theoretical, part describes the behaviour of a dielectric material in AC and DC electric fields, describing in detail the polarization mechanisms. Great emphasis is laid upon the description of the relaxation time distribution functions and models, thus making the starting point for the second part of the Thesis.

The practical part of the Thesis leads us first into the field of instrumentation, i.e., the apparatus and the clamping fixture used and the block diagrams. Furthermore, the contact compound (specimen to electrode) issue is dealt with. Two different electrode types (cylindrical and plate) to be used to hydrating concrete is compared. The next chapter

describes the application of the IS method to concretes which are hydrating in different environments (air, water, foil). What follows is the description of the changes in impedance spectra of thermally stressed specimens and their connections with structural changes. The experimental part, which follows, describes the changes in electrical parameters of concrete specimens to which rubber granules were added, not only to improve the concrete elasticity and strength but also to solve the tyre economical disposal problem. Chapters 11 and 12 describe the spectra of alkali-activated slag mortars showing an increased electric conductivity. Graphite and carbon nanotubes were used as a filling substance to increase the electric conductivity. The reason consists in the development of materials with sensoric properties and the improvement in the measurability of these materials using electromagnetic - principle - based methods. The last Chapter, No. 13, deals with the sensoric properties of alkali-activated slag composite, which is exposed to compressive stress.

# 1 Základní popis dielektrika

**Dielektrikum** je látka, která má po vložení do elektrického pole schopnost tvorby a existence **vlastního vnitřního elektrického pole**. Je to tedy látka se schopností se v tomto vnějším poli polarizovat. Tato vlastnost (tvorba zmíněného vnitřního elektrického pole) dala těmto látkám název – předpona “di-“ totiž značí směr dovnitř a dielektrikum potom chápeme jako „zelektronované“ prostředí. Dielektrika jsou tak aktivními prvky se specifickými vlastnostmi [Mentlík].

Ve stavebnictví odpovídá pojmu dielektrikum velká většina materiálů a prvků. Popis chování stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli bude přínosem, díky němuž budeme schopni poukázat na sledovaný stavební parametr a jeho změnu.

Velmi často a mylně se v jedné skupině současně uvádějí dielektrika a izolanty. Dielektrikum je obecnější pojem než izolant. Znamená to, že každý izolant je dielektrikem, opak však obecně neplatí.

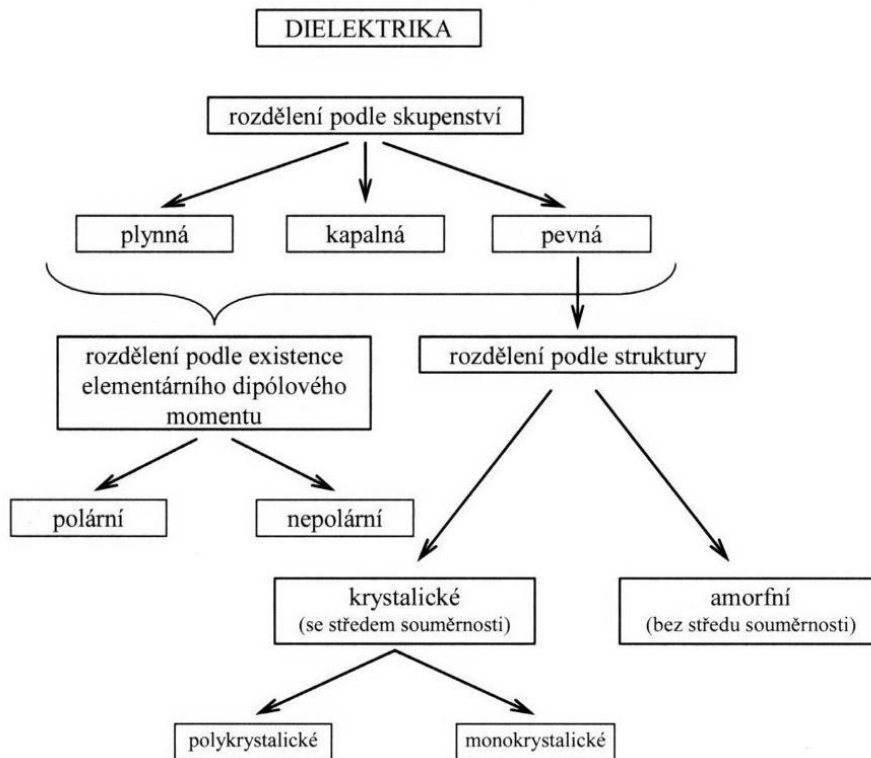
**Izolanty** jsou podmnožinou dielektrik mající vlastnost zabránit průchodu proudu mezi dvěma místy s různým elektrickým potenciálem. Jedná se tedy o vzájemné odizolování těchto míst a izolanty jsou tak **pasivními prvky bránícími pouze průchodu proudu**.

## 1.1 Rozdělení dielektrik

**Dielektrika** dělíme podle **skupenství, uspořádání a struktury** (Obr. 1.1a). Dělení podle skupenství je důležité jak z hlediska fyzikálních vlastností, tak z hlediska elektrických vlastností a zejména pak z hlediska náročnosti a proveditelnosti matematického popisu chování a vlastností. Používané a účelné je dále dělení dielektrik (v závislosti na jejich vnitřní struktuře) na **polární a nepolární**. Polární je látka obsahující ve svém objemu permanentní elementární dipólové momenty i bez působení vnějšího elektrického pole. Existence těchto dipólových momentů je dána strukturou látky. Molekuly – základní stavební prvky látek v nichž se neshodují těžiště kladných a záporných nábojů – jsou jejich nositeli. Polárnost či nepolárnost molekuly úzce souvisí s typem vazby mezi jednotlivými atomy, které ji tvoří a dále s jejich prostorovým uspořádáním a složitostí. **Iontová vazba** vytváří zpravidla polární molekuly. Iontová molekula ze dvou iontů je vždy polární, ale iontová molekula složená z více než dvou iontů polární být může i nemusí. Závisí to na vzájemné orientaci jednotlivých vazeb mezi ionty v molekule. Kromě látek vzniklých iontovou vazbou může být polární i látka vzniklá **vazbou kovalentní**. Samotný druh vazby není pochopitelně ani v tomto případě postačující podmínkou pro vznik polární molekuly. Pokud jsou kovalentní vazbou vázány dva stejné atomy s dokonale symetrickým uspořádáním elektronových obalů, je výsledná molekula nepolární. Pokud je však vlivem vzájemné interakce atomů symetrie elektronových obalů porušena, těžiště kladného a záporného náboje již nesplývají a molekula je polární. Výsledný dipólový moment složité molekuly s několika vazbami v různých směrech je dán vektorovým součtem všech dipólových momentů jednotlivých vazeb. Polárnost látek je velice důležitá pro jejich chování v elektrickém poli. S polárností látek úzce souvisí děje, které v nich probíhají po jejich vložení do elektrického pole – tedy s polarizacemi, které pro dané dielektrikum přicházejí v úvahu. S tím pak souvisí například **relativní permitivita** daného materiálu i velikost **dielektrických ztrát**. Stejně tak na polárnosti a skupenství závisí i náročnost matematického popisu chování daného dielektrika v elektrickém poli.

Rozsáhlou skupinou pevných dielektrik dělíme podle jejich vnitřní vazby – **struktury**, která jak víme je, je nositelkou (rozhodujícím faktorem) všech jejich podstatných vlastností. Užívané rozdělení **krystalická** a **amorfní** dielektrika lze účelně rozšířit na rozdělení podle

toho, existuje-li v jejich struktuře střed souměrnosti jejich struktury. Pak struktury mající střed souměrnosti nazýváme **středosymetrickými**, struktury bez středu souměrnosti označujeme jako **nestředosymetrické**. Tento pohled má svůj účel zejména v případě speciálních dielektrik se zvláštními vlastnostmi. Jedná se o piezoelektrika, u nichž je neexistence středu souměrnosti nutnou (rozhodně ne však postačující) podmínkou pro vznik piezoejektu v daném dielektriku. Dalšími jsou tzv. pyroelektrika (rovněž nestředosymetrická dielektrika) vyznačující se spontánní polarizací. Ta dělíme na lineární a nelineární. U lineárních pyroelektrik lze polarizaci měnit teplotou. U nelineárních závisí změna polarizace nelineárně na intenzitě vnějšího pole.



Obr. 1.1a Rozdělení dielektrik.

## 1.2 Historický náhled na popis dielektrika

Ottův slovník naučný - Seydler August (\* 1. čna 1849 v Žamberce – † 22. čna 1891 na Letné u Prahy), vynikající astronom i fyzik český:

*Dielektrikum jest název, jež pro hmoty, obyčejně elektrickými izolatory zvané, zavedl M. Faraday. Nejdůležitějšími hmotami dielektrickými jsou ze hmot tuhých síra, sklo, paraffin, ebonit, kaučuk, kamenná sůl, slída aj., z kapalin petrolej, sírouhlík, aether ethylnatý, alkohol, lučebně čistá voda, oleje organické aj.; plyny lze vesměs za dielektrika považovati. Dle starších teorií o elektrině nepřičítalo se hmotám dielektrickým žádného význačného významu; celý význam jejich dle teorií těch spočívá v tom, že elektrina z jednoho vodiče na druhý přecházeti nemůže, jsou-li vodiči obklopeny hmotou dielektrickou; náboje, na vodičích se nalézající, působí na se skrze dielektrikum na dálku, při čemž jest lhostejno, jakou hmotou dielektrickou oba vodiči od sebe jsou odděleny. Na nesprávnost věty poslední upozornil již r. 1775 Cavendish, jež ukázal, že dielektrikum může míti značný vliv na elektrický stav vodičů, práce jeho však nebyly náležitě oceněny, až teprve když počaly se šířiti Faradayovy názory o elektrině, jimiž hmotám*

dielektrickým dostalo se vynikajícího významu. Dle názorů těch, nyní již téměř všeobecně uznávaných, považuje se za vlastní sídlo elektřiny d., nikoli vodič. Elektrovaním uvede se dielektrikum v násilný stav, jeví se jako napjetí mezi jeho částicemi. Napjetí toto, od částice k částici působící, rozloženo jest v dielektriku dle zcela určitých zákonů, z nichž lze je v daném případě počtem neb graficky stanoviti; podél jistých křivek, dielektrikem postupujících, jeví se napjetí, kolmo k nim pak objevuje se tlak, tak že snahou elektrovaného dielektrika jest, podél silokřivek se skrátiti, kolmo k nim pak se rozšířiti. Dielektrické hmoty liší se od vodičů tím, že jsou schopny napjetí řečeného, kdežto ho vodiče schopny nejsou; nalézá-li se tedy vodič v dielektriku, jemuž elektrovaním sděleno jisté napjetí, ruší se napjetí to všude tam, kde vodič s dielektrikem hraničí. Toto náhlé porušení dielektrického napjetí jeví se pak jakožto »náboj« vodiče. Jsou tedy vodiči pouze přerušeni dielektrika. Napjetí v dielektriku šíří se od částice k částici, jest tedy působení na dálku názory novějšími vyloučeno. Jak bychom si dielektrické napjetí asi představiti měli, o tom dosud jednotného přesvědčení není. Maxwell velikým dílem svým o elektřině sice dokázal, že výklad elektrického stavu mechanickým napjetím jest možný: jakým způsobem však by vyložiti se měl, ponecháno dalším hypothesám. Z těchto nejčastěji uvádí se hypothesisa Mosattiho, založená na Poissonově theorii magnetické indukce, dle níž se dielektrikum skládá z vodivých molekul, obklopených nevodivým prostorem. Velmi zajímavá jsou též mechanická »znázornění« dielektrických hmot, jak je podali Fitzgerald, Lodge aj. Proto že postupuje napjetí v dielektriku od částice k částici, má jakost dielektrika značný vliv na elektrický stav vodiče, v dielektriku se nalézajícího. Jsou-li např. oba polepy deskovitého kondensátoru při různých pokusech od sebe odděleny různými hmotami dielektrickými (sklem, sírou, ebonitem), objeví se na nich napjetí pokaždé jiné, i když nabijeme kolektor pokaždé týmž množstvím elektřiny. Tento vliv dielektrika na kapacitu kondensátoru vyznačuje se veličinou, pro každé dielektrikum charakteristickou, zvanou specifická induktivní kapacita nebo dielektrická konstanta; jest to číslo udávající, kolikrát větší jest kapacita kondensátoru, užije-li se jistého dielektrika (síry, ebonitu, skla a pod), nežli užije-li se jako dielektrika suchého vzduchu, jenž se volí základem srovnávání, a jehož dielektrická konstanta tedy volí se za jednotku. Číselné hodnoty pro dielektrické konstanty nejdůležitějších hmot uvedeny jsou níže. Dielektrická konstanta každé látky mění se teplotou. Každému dielektriku náleží vedle dielekt. konstanty ještě jedna význačná konstanta: elektrická vodivost, jež ovšem jest velmi nepatrná. Dle badání nejnovějších podobá se, že obě uvedené konstanty nemají žádného vzájemného vztahu, jakž také Maxwell v theorii své uvádí. Proto že, jak pokusy ukazují, vzduchoprázdný prostor jest nevodičem, nutno míti za to, že jest vyplněn jakousi látkou, schopnou dielektrického napjetí. Maxwell studoval podrobně otázku, není-li možno považovati světelný aether za tuto, veškeren prostor vyplňující a dielektrického napjetí schopnou látku, i shledal, že kdyby tomu tak bylo, zajisté by úzké vztahy existovaly mezi úkazy elektrickými a světelnými; tak by postupná rychlost světla v jistém prostředí rovnala se rychlosti, s kterou postupuje změna dielektrického napjetí (elektrický rozruch). Dále vyplynul z úvah těch důsledek, že by mezi konstantami charakterisujícími totéž dielektrikum opticky i elektricky, tedy mezi indexem lomu světla  $n$  a dielektrickou konstantou  $K$ , existoval vztah  $K = n^2$ . Konečným výsledkem dedukcí Maxwellových bylo, že lze světlo považovati za děj elektromagnetický (elektromagnetická theorie světla). Oba uvedené vztahy doloženy jsou již hojnými experimenty. Ve příčině vztahu druhého zdálo se do nedávna, že u některých organických hmot dielektrických se vztah ten nejeví, ale nejnovějšími pracemi neshoda tato tak přesvědčivě se vyložila, že pravděpodobnost theorie Maxwellovy přibližuje se již jistotě. – Viz: Seydler, Theoret. fysika, díl II.; Poincaré, Electricität und Optik, jakož i jiná velká díla o elektřině jednající. Trr.

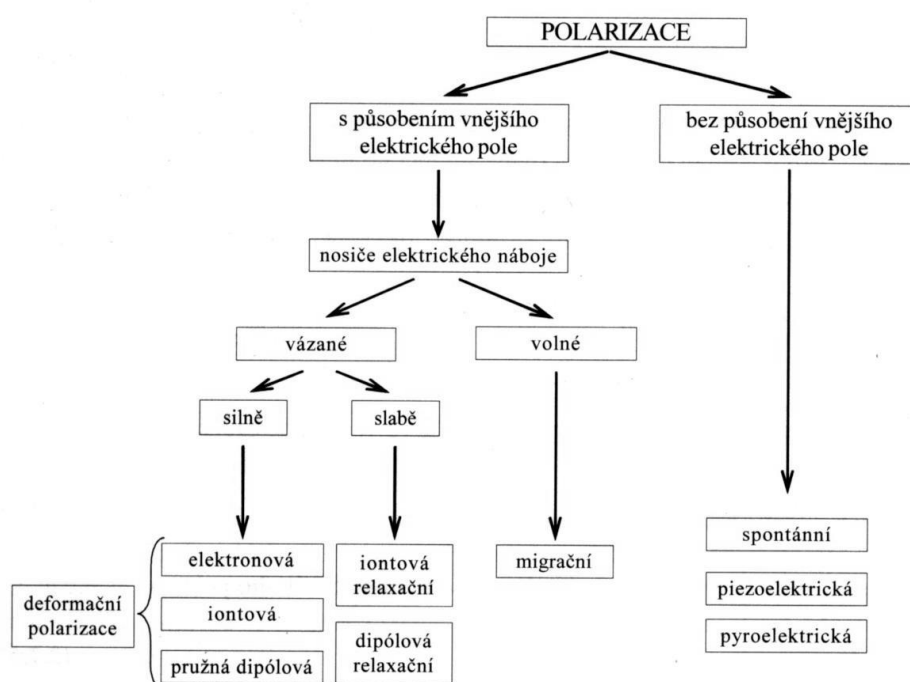




## 2 Polarizace

Ideální dielektrikum je tvořené látkou, obsahující pouze elektrické náboje vázané elektrostatickými silami. Reálné dielektrikum se od ideálního liší volnými elektrickými náboji, které způsobují nežádoucí elektrickou vodivost. **Fyzika dielektrik se zabývá pohybem elektrických nábojů.** U ideálních dielektrik probíhá pouze proces elektrické polarizace, při němž se působením elektrického pole posouvají vázané náboje z rovnovážných poloh na malé omezené vzdálenosti. Obsahuje-li látka polární molekuly, orientují se elektricky vázané náboje ve směru elektrického pole [Palai-Dany].

S ohledem na stav a chování dielektrik v elektrickém poli se rozlišují různé mechanismy polarizace. V látkách se často vyskytuje současně několik druhů polarizací, přičemž silnější mechanismy překrývají slabší [Kocman].



Obr. 2a Druhy polarizačních mechanismů.

Kapitola 2 popisuje, že po vložení jakéhokoli dielektrika do libovolného elektrického pole začne v jeho objemu docházet k dielektrické polarizaci. Aby bylo možno tuto situaci kvantitativně popsat, je pro úplnost nutné nejdříve uvést Maxwellovy rovnice v diferenciálním tvaru, které jako základní nástroj makroskopické elektrodynamiky popisují elektromagnetické pole v každém bodě zkoumaného prostoru [Szantó].

$$\operatorname{rot} \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t}, \quad (2a)$$

$$\operatorname{rot} \vec{H} = \vec{J} + \frac{\partial \vec{D}}{\partial t}, \quad (2b)$$

$$\operatorname{div} \vec{D} = \rho, \quad (2c)$$

$$\operatorname{div}\vec{B} = 0. \quad (2d)$$

$\vec{E}$  představuje intenzitu elektrického pole,  $\vec{H}$  intenzitu magnetického pole.  $\vec{D}$  je elektrická indukce a  $\vec{B}$  je indukce magnetická.  $\rho$  zastupuje objemovou hustotu náboje a  $\vec{J}$  proudovou hustotu. Vazbu mezi teorií a praxí, tedy mezi Maxwellovými rovnicemi a skutečnými materiály představují následující rovnice:

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P}, \quad (2e)$$

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} + \vec{M}, \quad (2f)$$

$$\vec{J} = \gamma \vec{E}, \quad (2g)$$

kde  $\vec{P}$  je polarizace,  $\vec{M}$  magnetizace a  $\gamma$  je konduktivita daného materiálu.

Rovnice (2a) je označována jako Faradayův indukční zákon. Faradayův indukční zákon říká, že napětí indukované ve smyčce je úměrné změně magnetického toku uvnitř této smyčky.

Ampérův zákon, který popisuje rotaci magnetického pole kolem elektrického vodiče, je popsán rovnicí (2b). Z tohoto zákona vyplývá, že velikost magnetického pole rotujícího kolem vodiče po uzavřené smyčce je dána součtem všech proudů, které touto smyčkou protékají.

Ze třetí Maxwellovy rovnice (2c) lze vyčíst, že divergence vektoru elektrické indukce  $\vec{D}$  je rovna objemové hustotě volného náboje  $\rho$  uvnitř sledovaného objemu. Tato poněkud nejasná definice se dá jednoduše vyložit tak, že siločáry elektrické indukce začínají nebo končí v místě, kde je přítomen volný elektrický náboj. Třetí Maxwellova rovnice bývá též označována jako Gaussova věta elektrostatiky.

Poslední ze čtyř Maxwellových rovnic (2d) je tzv. Gaussova věta magnetostatiky. Tato věta říká, že magnetické pole nemá žádné bodové zdroje, tudíž že neexistuje magnetický monopól. Rovnice samotná se dá vyložit tak, že magnetický indukční tok libovolnou uzavřenou orientovanou plochou je roven nule.

Rovnice (2e) charakterizuje reakci dielektrického materiálu na přítomnost elektrického pole v ustáleném stavu. Velikost vektoru elektrické indukce  $\vec{D}$  uvnitř materiálu je úměrná intenzitě vnějšího elektrického pole  $\vec{E}$  a vlastní polarizaci dielektrika  $P$ . S použitím rovnice (2k) lze tento vztah upravit na tvar popsáný v rovnici (2l).

Magnetická indukce  $\vec{B}$  vznikající v dielektriku vloženém do magnetického pole je popsána rovnicí (2f) a je úměrná intenzitě magnetického pole  $\vec{H}$  a vlastní magnetizaci dielektrika  $\vec{M}$ .

Nyní je už možné přejít k popisu samotné polarizace dielektrika. Jsou-li dva náboje velikosti  $q$  a  $-q$  od sebe vzdáleny o vzdálenost  $\vec{r}$ , vznikne mezi nimi dipólový moment  $\vec{\mu}_i$  popsáný vztahem (2h). Tento moment má směr od kladného náboje k zápornému.

$$\vec{\mu}_i = q \vec{r}, \quad (2h)$$

Je-li známa intenzita lokálního elektrického pole působící na tytéž náboje, lze dipólový moment vyjádřit jako

$$\vec{\mu}_i = \alpha_p \vec{E}_l, \quad (2i)$$

kde  $\alpha_p$  představuje tzv. polarizovatelnost nabitých částic a  $\vec{E}_l$  lokální elektrické pole. Pomocí dipólového momentu je následně možno definovat vektor polarizace  $\vec{P}$  jako hustotu celkového dipólového momentu v celém objemu, ve kterém se nalézají sledované náboje.

$$\vec{P} = \frac{\sum_{i=1}^n \vec{\mu}_i}{V}, \quad (2j)$$

Pro výpočet vektoru polarizace konkrétního dielektrika, na které působí elektrické pole, je třeba znát relativní permitivitu. Vektor polarizace lze potom vyjádřit jako

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} = \varepsilon_0 (\varepsilon_r - 1) \vec{E}, \quad (2k)$$

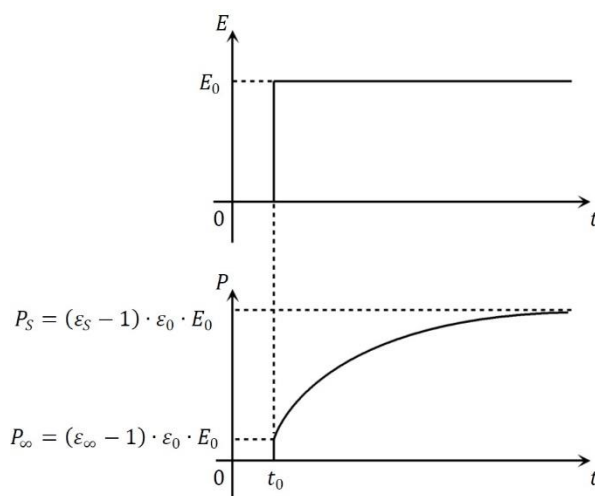
kde  $\chi$  značí dielektrickou susceptibilitu.

Působením stejnosměrného elektrického pole tedy vzniká v objemu dielektrika indukovaný dipólový moment, který se dá kvantitativně popsat pomocí vektoru elektrické indukce  $\vec{D}$ . Ten je s vektorem intenzity elektrického pole spjat rovnicí (2e), jež se také dá za pomoci rovnice (2k) přepsat do tvaru

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}, \quad (2l)$$

přičemž oba vektory mají v ustáleném stavu stejnou orientaci [Mentlík, Jiráček].

Z předchozí věty je patrné, že polarizační děje probíhající v dielektriku vykazují určitou časovou závislost. Teoretická časová závislost velikosti polarizace dielektrika po skokové změně intenzity elektrického pole je zobrazena na Obr. 2b.



Obr. 2b Časová závislost polarizace dielektrika.

V čase  $t_0$ , kdy dojde ke změně intenzity elektrického pole, nabude polarizace hodnoty  $P_\infty$ , která je určena tzv. optickou permitivitou materiálu  $\varepsilon_\infty$ . Teoreticky jde o hodnotu permitivity při nekonečně velké frekvenci. Prakticky se jedná o permitivitu při maximální frekvenci definované možnostmi současných měřicích přístrojů, tedy řádově  $10^9$  Hz. V ustáleném stavu dosáhne polarizace hodnoty  $P_s$ , která závisí na statické permitivitě  $\varepsilon_s$ , tedy permitivitě při nulovém kmitočtu. Časová závislost mezi těmito krajními stavy je dána tzv. funkcí odezvy  $\Phi(t)$ , která může mít zcela obecný tvar [Palay-Dany]

$$\vec{P}(t) = (\varepsilon_0 - 1)\varepsilon_0 \vec{E}_0 + (\varepsilon_s - 1)\varepsilon_0 \vec{E}_0 \Phi(t). \quad (2m)$$

V reálných dielektrických látkách se vždy vyskytuje více polarizačních mechanismů, přičemž slabší mechanismy jsou překryty silnějšími. Obecně lze polarizační děje rozdělit na polarizace vyvolané posunutím silně, nebo slabě vázaných, eventuálně volných nosičů náboje.

## 2.1 Základní dělení polarizačních mechanismů

**Základní rozdělení** polarizačních mechanismů je podle toho, je-li ke zpolarizování dielektrika třeba **přítomnost vnějšího elektrického pole** (Obr. 2a). V některých případech může být totiž dielektrikum zpolarizováno i v prostředí bez působení vnějšího elektrického pole. V těchto zvláštních případech dochází ke zpolarizování jinými vlivy než elektrickým namáháním (např. mechanickým u piezoelektrik). Může jít i o případy, kdy je dielektrikum schopné si udržet stav zpolarizování i v dlouhém časovém intervalu po odeznění vlivu, který polarizaci vyvolal (elektrety).

Polarizace vyvolané působením elektrického pole dělíme **podle druhu nosičů elektrického náboje**, které se na vyvolaném mechanismu polarizace podílejí. V těchto případech se jedná o polarizace vyvolané posunutím silně nebo slabě vázaných eventuálně volných nosičů elektrického náboje.

Je-li polarizace výsledkem posunu silně vázaných nosičů elektrického náboje, jedná se o deformační polarizace, kterým někdy říkáme **pružné** nebo rychlé (nebo také deformační).

V případě, že vlivem přítomnosti elektrického pole dochází k posunu slabě vázaných nosičů elektrického náboje, hovoříme o tzv. **relaxačních** polarizacích, kterým někdy také říkáme tepelné.

Kromě silně a slabě vázaných nosičů náboje se na polarizačních jevech podílejí i nosiče volné. Polarizace spojené s pohybem volných nosičů náboje nazýváme migrační polarizace, případně objemové, nebo polarizace prostorovým nábojem [Mentlík].

Podle doby trvání tedy rozlišujeme polarizace **pružné** a **relaxační**. Polarizace elastické proběhnou téměř okamžitě s minimálními ztrátami, jsou frekvenčně nezávislé (doba ustálení těchto polarizací je řádově  $10^{-11}$  s a méně. Oproti tomu relaxační polarizace se klasifikují dobou ustálení řádově  $10^{-8}$  až  $10^{+6}$  s. Tyto polarizace jsou oproti elastickým značně závislé na teplotě a jsou doprovázeny ztrátami [Palay-Dany].

Polarizační mechanismy se klasifikují podle povahy částice, která vyvolává polarizaci dielektrika po přivedení vnějšího elektrického pole. Dělení mechanismů podle doby trvání (ustálení) lze rozdělit na elastické, relaxační a zvláštní. Dále podle druhu částice, jak ukazuje následující tabulka.

Skupina polarizací	Polarizace
A: Pružné (rychlé)	- elektronová - iontová
B: Relaxační (pomalé)	- dipólová - iontová relaxační
C: Zvláštní	- mezivrstvová (migrační) - samovolná (spontánní) - trvalá (permanentní) - rezonanční

Tab. 2.1a Druhy elektrické polarizace.

### 2.1.1 Pružné polarizace (rychlé)

Při těchto polarizacích je obvykle nosičem elektrického náboje elektron, iont, nebo i stálý dipól (zakotvený přímo ve struktuře látky díky její struktuře a stavbě).

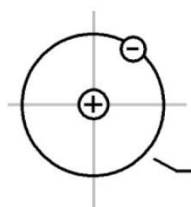
Silně vázaný nosič náboje je v atomu, molekule, či krystalu držen tak pevně, že vnější elektrické pole jej může pouze posunout na zcela minimální vzdálenost z jeho rovnovážné polohy. Pevná vazba nosičů je příčinou i velice krátkých časů ustálení polarizace. Stejně rychle dochází i k navrácení nosičů do původní rovnovážné polohy po zániku elektrického pole v materiálu. Ve srovnání s jinými druhy polarizací dojde tedy k návratu do rovnovážné polohy velmi rychle, prakticky okamžitě. Tyto polarizace nejsou spojeny s dielektrickými ztrátami.

V rámci elektrotechnických kmitočtů můžeme tuto složku z praktického hlediska považovat za velmi malou a konstantní [Palai-Dany].

#### *Elektronová polarizace*

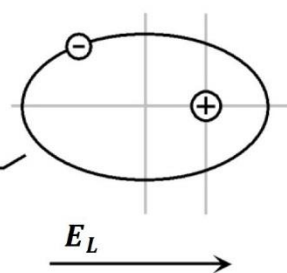
Elektronová polarizace se vyskytuje u látek všech druhů skupenství, tedy i u všech dielektrik. Působením vnějšího elektrického pole se elektrické náboje přemístí (posunou) ze svých rovnovážných poloh do poloh nových, jejichž vzdálenosti jsou malé, tedy menší, než jsou rozměry atomů nebo molekul. Doba ustálení je řádově  $10^{-16}$  až  $10^{-14}$  s. V kmitočtovém intervalu od  $10^5$  do  $10^{10}$  Hz, používaném v dielektrické relaxační spektroskopii, vytváří pouze konstantní příspěvek k reálné složce komplexní permitivity a nulový příspěvek k její složce imaginární. Se vzrůstající teplotou se však tato polarizace zmenšuje, následkem tepelné roztažnosti látek se zmenšuje počet částic v jednotce objemu.

**Bez působení vnějšího pole**



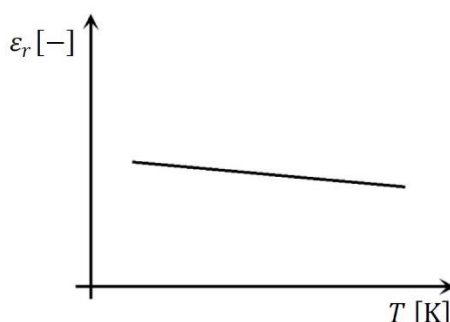
Dráha elektronu

**Po přiložení vnějšího pole**



Obr. 2.1.1a Schematické znázornění elektronové polarizace atomu vodíku.

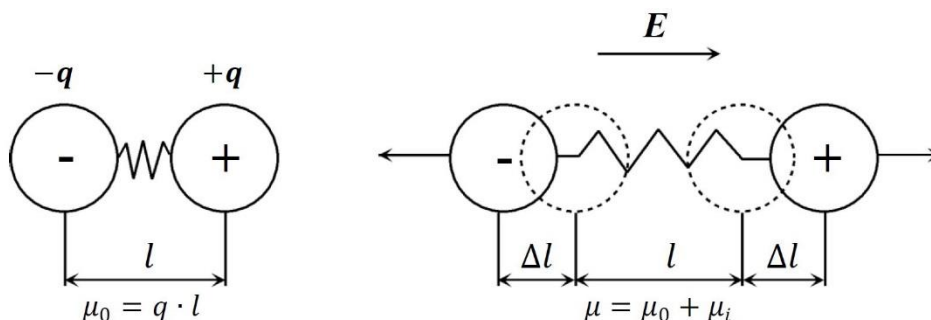
U reálných látek však při změně teploty dochází tepelnou roztažností ke změně objemu. Relativní permitivita reálné látky, ve které dochází pouze k elektronové polarizaci, vykazuje slabý pokles se vzrůstající teplotou. Tento jev je dokumentován na Obr. 2.1.1b



Obr. 2.1.1b Teplotní závislost relativní permitivity materiálu s elektronovou polarizací.

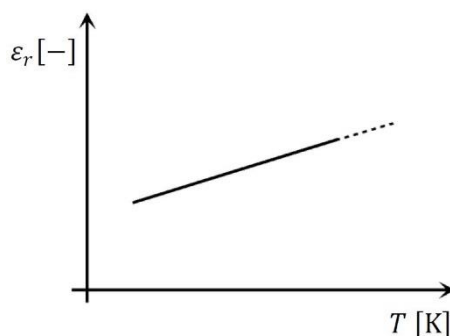
### ***Iontová pružná polarizace***

Iontová polarizace se vyskytuje v iontových krystalech, tj. v tuhých látkách s iontovou vazbou. Ionty, vzájemně vázané elektrostatickými silami, se působením vnějšího elektrického pole pružně posunou, kladné ve směru pole a záporné opačně. Vzhledem k pružnému posunu iontů je tento jev znám také pod označením pružná (elastická) iontová polarizace. Jejím následkem je změna velikosti a směru dipólového momentu. Její charakteristická doba odezvy je  $10^{-13}$  až  $10^{-11}$  s.



Obr. 2.1.1c Vznik indukovaného dipólového momentu.

Teplotní závislost iontové polarizace má na rozdíl od elektronové polarizace kladný charakter.



Obr. 2.1.1d Teplotní závislost relativní permitivity u materiálu s iontovou polarizací.

### 2.1.2 Relaxační polarizace (pomalé)

Relaxační polarizace jsou jevy s pomalým průběhem. Různé polární částice, které jsou se sousedními částicemi slaběji vázané, konají kmitavé pohyby a zároveň se vlivem tepelných pohybů chaoticky přemísťují na vzdálenosti přibližně rozměrů molekul. Začne-li působit vnější elektrické pole, jsou jeho účinkem tyto chaotické tepelné pohyby částečně překonány a usměrněny, přičemž se nosiče nábojů zároveň natácejí do směru (nebo proti směru) elektrického pole. Tím vznikne nesymetrické rozložení nábojů v dielektriku a následkem toho vzroste dipólový moment.

Označení těchto polarizací jako relaxační je dáno tím, že od okamžiku, kdy začne působit elektrické pole, přibývá polarizace pomalu a s opožděním, naopak přestane-li elektrické pole působit, polarizace pomalu ubývá. Proto doby potřebné k ustálení těchto jevů, jsou poměrně dlouhé – odtud název pomalé polarizace. Časový průběh jejich doznívání lze vyjádřit exponenciální závislostí, charakterizovanou časovou konstantou  $\tau$  [s], nazývanou též relaxační dobou.

Pomalé polarizace značně závisí na teplotě i na tepelném pohybu částic, jehož energie je příčinou přemístění částic z jejich rovnovážných poloh, přičemž elektrické pole toto přemístění jen orientuje do svého směru. Proto se často označují jako polarizace tepelné nebo teplotně závislé. Jsou vždy provázeny ztrátami energie v dielektriku, které způsobují jeho ohřev.

#### *Dipólová polarizace*

Polarizace dipólová (tepelná dipólová nebo orientační polarizace) je nejdůležitější relaxační polarizací, která se vyskytuje v látkách, v nichž jsou dipólové molekuly jen velmi slabě vázány anebo úplně volné, takže působením vnějšího elektrického pole se mohou natáčet do směru silových čar pole. Doba ustálení dipólové polarizace u látek nízkomolekulárních může být až o několik řádů nižší než u látek makromolekulárních. Doba ustálení se může pohybovat v rozmezí  $10^{-8}$  až  $10^{+6}$  s.

#### *Iontová relaxační polarizace*

Polarizace iontová je nejjednodušším případem tepelné polarizace iontů. Probíhá v dielektrikách složených z iontů nebo obsahujících skupiny molekul nebo atomů, polární radikály i volné ionty příměsí nebo nečistot, které jsou slabě vázány k sousedním částicím a snadno reagují na vnější elektrické pole. Vyskytuje se v anorganických sklech, v keramických látkách s podílem skelné fáze, v anorganických krystalických látkách s iontovou vazbou a netěsným uložením částic. Doba ustálení je  $10^{-8}$  až  $10^{+6}$  s. Pro matematický popis tohoto mechanismu této polarizace se používá tzv. model dvojité potenciálové jámy, který je charakteristický i pro jiné typy relaxačních dějů [Mentlík].

### 2.1.3 Zvláštní polarizace

Literární zdroje popisují celou řadu dalších polarizačních procesů způsobených například mechanickým nebo teplotním namáháním [Jirák, Palai-Dany]. Pro úplnost provádím výpis. Skupina zvláštních polarizací zahrnuje polarizaci mezivrstvou, samovolnou, trvalou a rezonanční.

### ***Mezivrstvová polarizace (migrační)***

Mezivrstvová polarizace se vyskytuje pouze v nehomogenních dielektrikách, které se skládají minimálně ze dvou materiálů s rozdílnou vodivostí a relativní permitivitou. Je podmíněna makroskopickou nehomogeností některých reálných dielektrik, která obsahují různě pohyblivé volné ionty nečistot a příměsí nebo slabě vázané nosiče nábojů. Pokud na tento materiál působí vnější elektrické pole, dochází na rozhraních dvou prostředí s různou pohyblivostí volných nábojů k jejich hromadění, čímž se stávají vázanými. Navenek tento děj připomíná polarizaci.

Mezivrstvová polarizace je nejpomalejší ze všech druhů polarizací. Závisí na teplotě a na kmitočtu. Je polarizací nepružnou, provázenou ztrátou energie.

### ***Samovolná polarizace (spontánní)***

Tato polarizace je možná pouze v materiálech, kde se vyskytují domény, tj. oblasti nesymetrického rozložení i bez působení pole. Domény mají různou orientaci, takže navenek je materiál neutrální. Působením vnějšího elektrického pole dochází k orientaci domén ve směru elektrického pole, a tudíž k velmi silné polarizaci. Oproti ostatním polarizacím, při určité velikosti vnějšího elektrického pole dochází k nasycení a další zvyšování tohoto pole nemá vliv na nárůst polarizace. Je spojena s velkými dielektrickými ztrátami.

Samovolná polarizace se vyskytuje v látkách feroelektrických, které se vyznačují výjimečně velkou relativní permitivitou, řádově až  $10^4$ . Spontánní polarizace je podmíněna existencí doménové struktury těchto dielektrik.

### ***Trvalá polarizace (permanentní)***

Vyskytuje se u látek, které se označují elektrety (permanentně zpolarizovaná tělesa). Nejznámější způsob výroby těchto materiálů je zahřátí látky na teplotu tání a zchlazení látky v silném elektrickém poli.

Vyskytuje v některých polárních látkách s malou elektrickou vodivostí (vosky, pryskyřice).

### ***Rezonanční polarizace***

Je závislá na fyzikálně-chemických zvláštностech materiálů. Vyskytuje se při frekvencích viditelného světla vlivem rezonance vlastních tepelných oscilací některých částic, elektronů nebo iontů, s kmitočetem vnějšího elektrického pole. V materiálech se mohou za určitých podmínek vyskytovat tzv. defektní elektrony, které posouvají tuto polarizaci k nižším frekvencím.

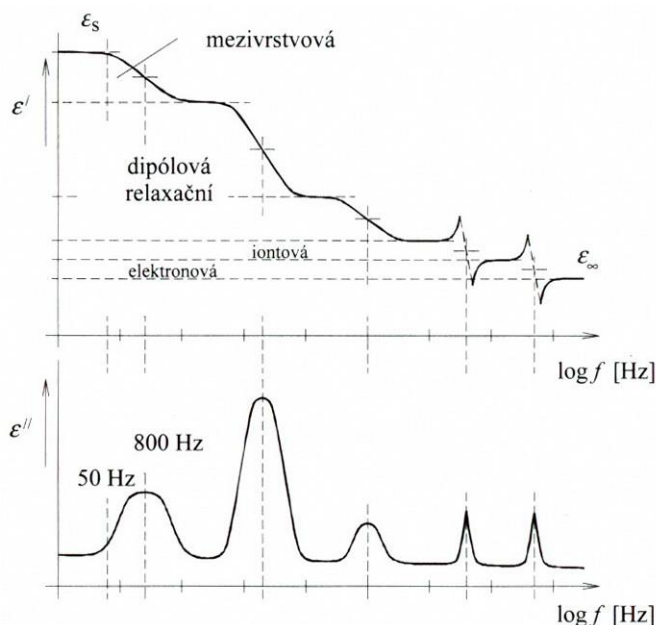
Vzniká následkem rezonance vlastních (tepelných) oscilací některých částic v látce (elektronů a iontů) s kmitočetem vnějšího elektrického pole. Protože se vyskytuje až při velmi vysokých kmitočtech (v optickém spektru), s nimiž se v elektrotechnice obvykle npracuje, je z hlediska běžné průmyslové praxe málo zajímavá.

## **2.2 Jak přispívají polarizační mechanismy ke změně permitivity**

V technickém dielektriku, kde se vyskytují základní druhy polarizací, je závislost permitivity na kmitočtu při konstantní teplotě dána složením křivek odpovídajících jednotlivým mechanismům. Průběh této závislosti pro obě složky komplexní relativní permitivity  $\varepsilon' = f(f)$  je vidět, že při nejnižších kmitočtech přispívají k permitivitě všechny



uvažované druhy polarizací, takže permitivita zde má nejvyšší hodnotu  $\epsilon_s$  (statická relativní permitivita - blíže diskutováno v kapitole 4). S rostoucí frekvencí nejprve ustává polarizace na rozhraní. Postupně pak ostatní druhy polarizací tak, jak klesá schopnost částic sledovat změny elektrického pole. Nakonec v oblasti nejvyšších (optických) frekvencí probíhají už jen polarizace optické, jimž odpovídá  $\epsilon_\infty$ . Závislost  $\epsilon''=f(f)$  probíhá různě velkými maximy podle toho, jak který relaxační mechanismus přispívá ke ztrátám v dielektriku.



Obr. 2.2a Disperzní průběh složek  $\epsilon'$  a  $\epsilon''$  komplexní permitivity u dielektrika se třemi relaxačními mechanismy [Mentlík].

Kromě vlivu frekvence nesmíme zapomínat na vliv teploty. S rostoucí teplotou se disperzní oblasti posouvají k vyšším frekvencím, protože dipólové molekuly se stávají pohyblivějšími. Počet disperzních oblastí, jejich polohy a průběhy závisí na chemickém složení látky a na její struktuře.

### 2.3 Polarizace dielektrika ve stejnosměrném elektrickém poli

Polarizace dielektrika je charakterizována pohybem vázaných elektrických nábojů vlivem vnějšího elektrického pole. Náboje jsou vychýleny z rovnovážných poloh a vznikají tak indukované dipólové momenty. Pokud látka obsahuje dipólové molekuly, natáčejí se také tyto molekuly ve směru působení vnějšího elektrického pole. Velikost indukovaných dipólových momentů  $\vec{\mu}_i$ , vyjadřuje vztah

$$\vec{\mu}_i = \alpha_p \vec{E}_l, \quad (2.3a)$$

kde  $\vec{E}_l$  značí intenzitu lokálního (vnitřního) elektrického pole a  $\alpha_p$  je polarizovatelnost částic. Intenzita elektrického pole, působícího bezprostředně na polarizovatelnou částici, je dána součtem intenzity makroskopického elektrického pole a silových účinků nábojů blízkých molekul v okolí. Pomocí vektoru dielektrické polarizace je vyjádřena objemová hustota

dipólového momentu. Vektor polarizace  $\vec{P}$  vztážený na jednotkový objem dielektrika lze vyjádřit Clausiovou rovnicí

$$\vec{P} = \frac{\sum \vec{\mu}_i}{V} = n \alpha_p \vec{E}_l, \quad (2.3b)$$

kde  $n$  je počet polarizovaných částic v jednotkovém objemu.

Statickou relativní permitivitu  $\epsilon_s$  má dielektrikum ve stejnosměrném elektrickém poli. Ve vakuu má hodnotu  $\epsilon_s=1$ , v dielektriku je vždy  $\epsilon_s>1$ . Relativní permitivita je definována jako poměr kapacity kondenzátoru s daným dielektrikem a kapacity stejného kondenzátoru za stejných podmínek (vakuum)

$$\epsilon_r = \frac{C}{C_0} = \frac{Q}{Q_0}, \quad (2.3c)$$

kde  $C$  je kapacita kondenzátoru s dielektrikem,  $C_0$  je geometrická kapacita, tj. identického vakuového kondenzátoru (geometricky shodného měřicího systému),  $Q$  je celkový náboj kondenzátoru s dielektrikem a  $Q_0$  je celkový náboj vakuového kondenzátoru. Dielektrická susceptibilita představuje číslo bez fyzikálního rozměru a je dána vztahem

$$\chi = \epsilon_s - 1 = \frac{\textit{plošná hustota vázaného náboje}}{\textit{plošná hustota volného náboje}}, \quad (2.3d)$$

ve statickém elektrickém poli je vždy  $\chi>0$ . Ve vakuu nabývá hodnoty  $\chi=0$ , zatímco v dielektrikech nabývá hodnot od nepatrně větších než nula až do tisíců. Podle velikosti  $\chi$  rozdělujeme dielektrika na dvě základní skupiny:

- paraelektrika (nabývá hodnot nepatrně větších než nula až okolo 100)
- feroelektrika (velká dielektrická susceptibilita, nabývá hodnot  $10^2$  až  $10^4$ )

## 2.4 Polarizace dielektrika ve střídavém elektrickém poli

Účinky střídavého elektrického pole na dielektrika lze popsat pomocí komplexní permitivity a impedance. Podrobný popis je v kapitole 3 a 4.

### 3 Permittivita a impedance

V praktických aplikacích se používá pro charakterizaci polarizačních dějů nejčastěji permittivita a impedance. Jak vyplývá z Maxwellových materiálových rovnic [Szántó], je permittivita konstantou úměrnosti mezi vektorem intenzity elektrického pole a vektorem elektrické indukce. Analogicky lze postupovat i při vyjadřování impedance a jejich složek.

#### 3.1 Permittivita

Permittivita je funkcí kmitočtu elektrického pole a vyjadřuje chování technického dielektrika ve střídavém elektrickém poli.

Relativní permittivita byla definována M. Faradayem jako poměr kapacity  $C$  kondenzátoru s dielektrikem a kapacity  $C_0$  kondenzátoru, mezi jehož elektrodami je vakuum [Jiráček]. Je to tedy bezrozměrná veličina, která udává kolikrát je permittivita daného materiálu větší než permittivita vakua.

Permittivita je ovšem komplexní veličinou, která se skládá ze dvou složek (reálné a imaginární).

Působí-li na dielektrikum časově proměnné elektrické pole, jehož intenzita  $\vec{E}(t)$  má časový průběh

$$\vec{E}(t) = \vec{E} \cos \omega t, \quad (3.1a)$$

kde  $\vec{E}$  [ $\text{Vm}^{-1}$ ] je vektor amplitudy intenzity elektrického pole a  $\omega = 2\pi f$  [ $\text{s}^{-1}$ ] kruhový kmitočet, projeví se dynamické vlastnosti dielektrika.

Elektrická indukce  $\vec{D}(t)$  [ $\text{Cm}^{-2}$ ] je rovněž periodickou funkcí času se stejným kmitočtem.

Závislost mezi  $\vec{D}$  a  $\vec{E}$  vyjadřuje rovnice

$$\vec{D} = \varepsilon(\omega) \varepsilon_0 \vec{E}(t), \quad (3.1b)$$

kde  $\varepsilon_0$  je permittivita vakua ( $8,854 \cdot 10^{-12} \text{ Fm}^{-1}$ ) a  $\varepsilon(\omega) = \varepsilon^*(\omega)$  je komplexní relativní permittivita.

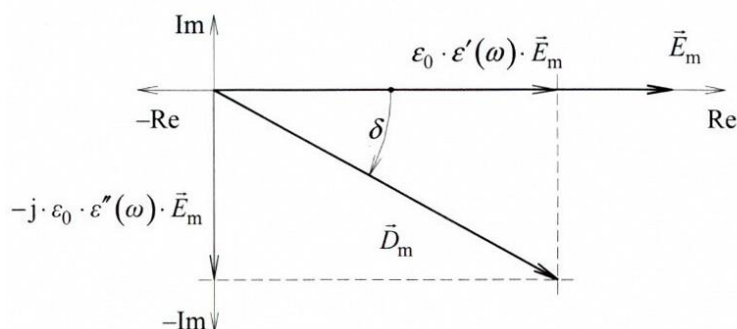
V případě střídavých polí se zavádí frekvenčně závislá komplexní relativní permittivita  $\varepsilon^*(\omega)$ , pro kterou platí:

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon'(\omega) - \varepsilon''(\omega), \quad (3.1c)$$

kde  $\varepsilon'(\omega)$  a  $\varepsilon''(\omega)$  jsou frekvenčně závislé reálná a imaginární část komplexní permittivity (důvodem záporného znaménka je smysl točení a vzájemný posun vektorů intenzity elektrického pole a elektrické indukce).

Reálná složka komplexní permittivity je vlastní relativní permittivita, která je mírou kapacitního charakteru dielektrika. Ve střídavém poli má stejný význam jako  $\varepsilon_s$  v poli statickém. Imaginární část (nazývána též **ztrátové číslo**) je mírou ztrát vzniklých v dielektriku namáhaném střídavým elektrickým polem.

Představu o komplexní relativní permitivitě, elektrické indukci a intenzitě elektrického pole skýtá diagram na obr. 3.1a ( $\vec{D}_m$  a  $\vec{E}_m$  jsou amplitudy příslušných vektorů  $\vec{D}$  a  $\vec{E}$ ).



Obr. 3.1a Vektorový diagram elektrické indukce, intenzity elektrického pole a komplexní permitivity.

Z diagramu (Obr. 3.1a) dále vyplývají tyto vztahy:

$$\varepsilon' = \varepsilon^* \cos \delta, \quad (3.1.d)$$

$$\varepsilon'' = \varepsilon^* \sin \delta, \quad (3.1.e)$$

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'}, \quad (3.1.f)$$

kde úhel  $\delta$  se nazývá ztrátovým úhlem a veličina  $\tan \delta$  ztrátovým činitelem. Následkem dielektrické polarizace se vektor elektrické indukce  $\vec{D}(t)$  vždy opožďuje za vektorem intenzity  $\vec{E}(t)$ . Proto není  $\vec{D}(t)$  ve fázi s  $\vec{E}(t)$ , nýbrž mezi amplitudami  $\vec{D}(t)$  a  $\vec{E}(t)$  je ztrátový úhel  $\delta$ .

Zanedbáme-li vliv vodivosti, pro jednotlivé složky komplexní relativní permitivity, potom platí následující limitní hodnoty:

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow 0) = \varepsilon_s \quad \varepsilon''(\omega \rightarrow 0) = 0 \quad (3.1.g)$$

$$\varepsilon'(\omega \rightarrow \infty) = \varepsilon_\infty \quad \varepsilon''(\omega \rightarrow \infty) = 0, \quad (3.1.h)$$

kde  $\varepsilon_s$  je statická relativní permitivita a  $\varepsilon_\infty$  je (teoretická) hodnota relativní permitivity pro "nekonečnou" frekvenci, v literatuře někdy označována jako optická relativní permitivita.

Rovnice (3.1.c) je obecně platným vztahem pro vyjádření komplexní relativní permitivity. V některých případech může být ale její vyjádření jednodušší.

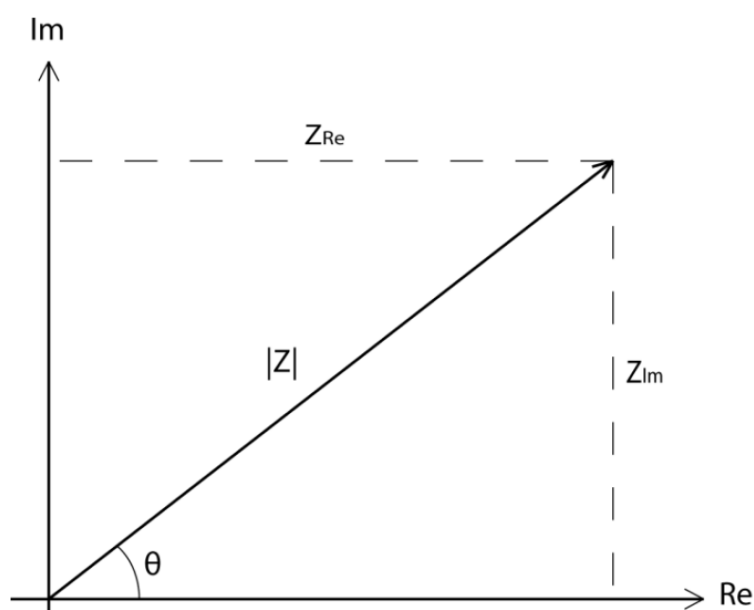
**U nepolárních dielektrik** nemá komplexní relativní permitivita imaginární část a přestává tak být "komplexní". Její reálná část navíc není frekvenčně závislá.

**U polárních dielektrik** dochází k tomu, že polarizační děje nemohou sledovat rychlé změny elektrického pole okamžitě, ale s určitým zpožděním - během určité konečné krátké doby. Mluvíme zde potom o tzv. dielektrické relaxaci (viz. kapitola 2) a je třeba uvažovat tzv. relaxační dobu  $\tau$  (kapitola 4).

### 3.2 Impedance

Impedance je fyzikální veličina vyjadřující zdánlivý elektrický odpor závislý na frekvenci. Vzhledem k tomu, že obsahuje informaci o závislosti dvou veličin, vyjadřuje se komplexním číslem. Zpravidla je označovaná písmenem  $Z$ . Impedanci je možné zobrazit také v grafické podobě, jako vektor v komplexní rovině viz. obrázek 3.2a. Inverzní hodnotou impedance je admitance, ta se dá charakterizovat jako zdánlivá elektrická vodivost závislá na frekvenci. Admitance se také vyjadřuje komplexním číslem a označuje se  $Y$ . Jednotkou impedance je ohm ( $\Omega$ ) a jednotkou admitance je siemens (S). Rovnice 3.2a vyjadřuje vztah mezi impedancí a admitancí [Agilent].

$$Z = \frac{1}{Y} \quad (3.2a)$$



Obr. 3.2a Vektor impedance v komplexní rovině.

$$Z_{j\omega} = Z_{\text{Re}} + jZ_{\text{Im}} \quad (3.2b)$$

V rovnici 3.2b je vyjádřena impedance v algebraickém tvaru. Reálná složka impedance  $Z_{\text{Re}}$  vyjadřuje elektrický odpor a imaginární část  $Z_{\text{Im}}$  vyjadřuje reaktanci, tedy indukční, nebo kapacitní charakter impedance. Impedance se často vyjadřuje v exponenciálním tvaru. Rovnice 3.2c ukazuje exponenciální tvar a rovnice 3.2d a 3.2e vyjadřují vztah absolutní hodnoty impedance a fáze na reálné a imaginární složce. Rovnice 3.2e a 3.2f vyjadřují přepočítání zpět na reálnou a imaginární část. Na obrázku 3.2a je zobrazen vektor impedance v komplexní rovině a jsou zde vyznačeny jednotlivé složky impedance [Agilent].

$$Z_{\omega} = |Z|e^{j\theta} \quad (3.2c)$$

$$|Z| = \sqrt{Z_{\text{Re}}^2 + Z_{\text{Im}}^2} \quad (3.2d)$$

$$\theta = \tan^{-1} \left( \frac{Z_{\text{Im}}}{Z_{\text{Re}}} \right) \quad (3.2e)$$

$$Z_{\text{Re}} = |Z| \cos(\theta) \quad (3.2f)$$

$$Z_{\text{Im}} = |Z| \sin(\theta) \quad (3.2g)$$

Pro impedanci, stejně jako elektrický odpor, platí Ohmův zákon.

$$\mathbf{Z} = \frac{\mathbf{u}}{\mathbf{i}} \quad (3.2h)$$

Napětí  $\mathbf{u}$  a proud  $\mathbf{i}$  jsou časově proměnné signály. Pro napětí  $\mathbf{u}$  platí rovnice 3.2i a pro proud  $\mathbf{i}$  rovnice 3.2j. Proud  $\mathbf{i}$  je tedy posunut oproti napětí  $\mathbf{u}$  o úhel  $\theta$ , je-li tento úhel nulový, pak je impedance  $\mathbf{Z}$  čistě reálná.

$$\mathbf{u} = u_0 e^{j\omega t} \quad (3.2i)$$

$$\mathbf{i} = i_0 e^{j(\omega t + \theta)} \quad (3.2j)$$

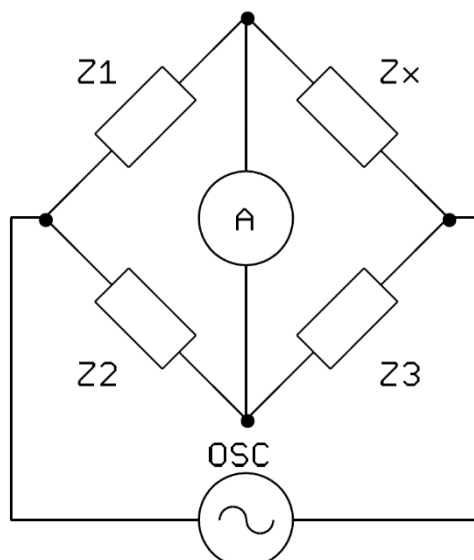
Impedance je důležitým parametrem, který se využívá k popsání vlastností elektrických obvodů, komponent a materiálů.

### 3.2.1 Měření impedance

Existuje celá řada metod měření impedance, v tomto textu bude popsáno několik základních metod a jejich vzájemné porovnání. Pro určení impedance je nutné změřit alespoň dvě veličiny s ní související, protože impedance je komplexní veličina. Nejčastěji jsou těmito dvěma veličinami odpor a změna fáze na neznámé impedanci. Jednotlivé metody se liší v mnoha faktorech, zejména v ceně, frekvenčním rozsahu, impedančním rozsahu a možnosti provádět měření automaticky. Pro vhodné zvolení metody je třeba zvážit všechny požadavky a vybrat nejvhodnější metodu [Sliž].

#### *Wheatstoneův můstek*

Jedná se o jednu z nejjednodušších metod měření impedance. Na obrázku 3.2.1a je zapojení mostu, ten je složen ze 4 impedancí, z nichž je jedna neznámá  $Z_x$ , OSC označuje zdroj střídavého napětí. Můstek je třeba uvést do vyváženého stavu pomocí proměnných impedancí tak, aby ampérmetrem v příčné větvi neprotékal žádný proud. Pak platí pro určení neznámé impedance rovnice 2.2.1a.



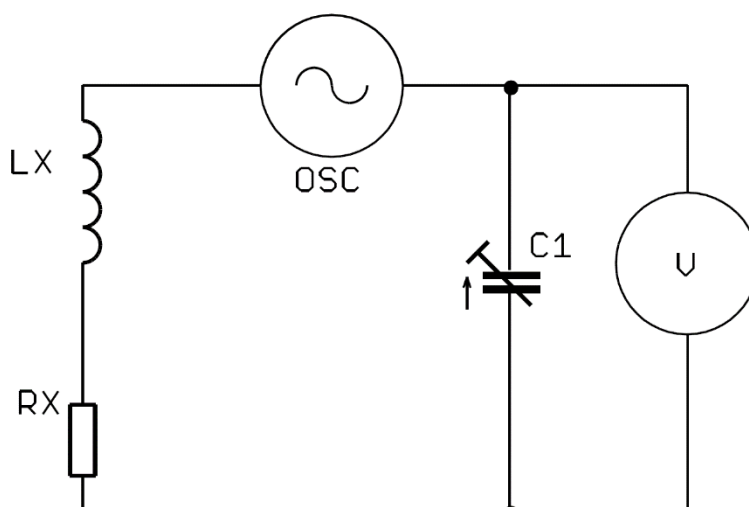
Obr. 3.2.1a Wheatstoneův můstek.

$$Z_x = \frac{Z_1}{Z_2} \cdot Z_3 \quad (3.2.1a)$$

Tato metoda se vyznačuje vysokou přesností typicky 0,1 % a nízkou cenou. Touto metodou je možné měřit od stejnosměrného signálu po frekvenci asi 300 MHz. Nevýhodou je ale nutnost použití různých můstků pro větší frekvenční i impedanční rozsah. Dalším nedostatkem je potřeba vyvažování můstku buď manuálně, nebo automaticky pomocí servomechanizmu [Agilent].

### Rezonanční metoda

Obrázek 3.2.1b znázorňuje princip rezonanční metody, OSC označuje zdroj střídavého napětí a V voltmetr. Obvod je třeba přivést do rezonance pomocí proměnné kapacity C. Následně je možné z hodnoty frekvence oscilátoru, nastavené kapacity a změřeného napětí na kondenzátoru určit neznámou impedanci.

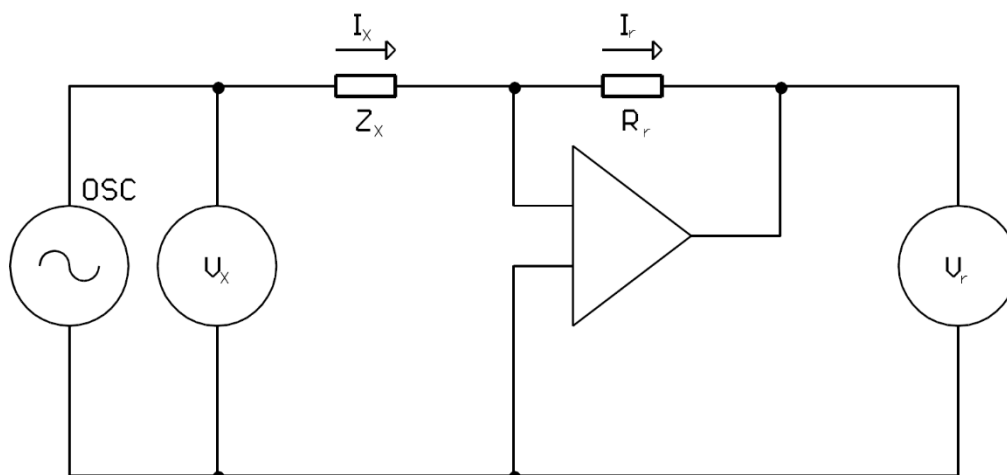


Obr. 3.2.1b Princip rezonanční metody.

Rezonanční metoda se používá zejména k měření faktoru kvality  $Q$ , protože má dobrou přesnost i pro vysoké hodnoty  $Q$ . Nevýhodou je potřeba uvedení do stavu rezonance a nízká přesnost měření impedance.

### *Převod proudu na napětí*

Tato metoda je v literatuře [Agilent] označena jako Samo-vyvažovací můstek (Auto balancing bridge). Pro určení impedance je potřeba změřit napětí a proud na měřené impedanci. Napětí se změří přímo voltmetrem. Proud se pomocí proudově-napěťového převodníku převede na napětí a měří se druhým voltmetrem. Tato metoda se používá pro měření impedancí na frekvencích od jednotek Hz do asi 110 MHz. Princip metody je znázorněn na obrázku 3.2.1c, OSC označuje zdroj střídavého napětí a  $V_x$  a  $V_r$  voltmetry. Vztah pro výpočet hodnoty neznámé impedance je uveden v rovnici 3.2.1b. Napětí  $U_x$  a  $U_r$  použité v rovnici 3.2.1b jsou napětí naměřená voltmetry  $V_x$  a  $V_r$ .



Obr. 3.2.1c Princip samo-vyvažovacího můstku.

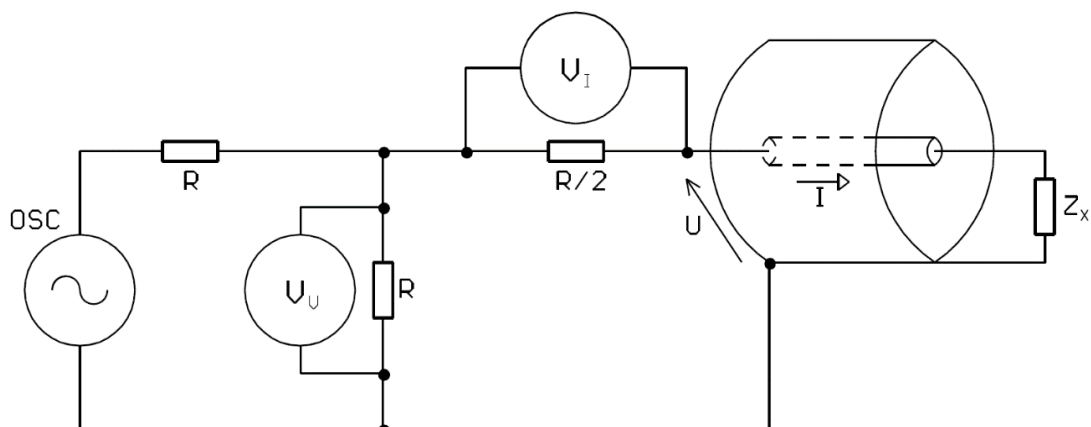
$$Z_x = \frac{U_x}{I_x} = R_r \cdot \frac{U_x}{U_r} \quad (3.2.1b)$$

Výhodou je velký frekvenční rozsah od jednotek Hz po 110 MHz [Agilent]. Velká přesnost měření impedancí a to v rozsahu od  $m\Omega$  po  $M\Omega$ . Maximální použitá frekvence je 110 MHz, což nemusí být dostačující pro některé aplikace.

### *Metoda RF I-V*

Metoda RF I-V (Radio frekvence I-V) se používá pro měření impedancí na vyšších frekvencích, než je možné měřit zatím zmíněnými metodami, konkrétně 1 MHz až 3 GHz. Princip metody je znázorněn na obrázku 3.2.1d. Zdroj střídavého napětí OSC budí celý obvod napětím o požadované frekvenci. Následně je třeba změřit napětí a proud na připojené neznámé impedanci  $Z_x$ , to je provedeno pomocí dvou voltmetrů. Neznámá impedance je připojena pomocí koaxiálního vodiče, aby bylo možné měřit na vyšších frekvencích. Impedance se určí podle rovnice 3.2.1c. V praxi se místo rezistorů používají nízkoztrátové transformátory.





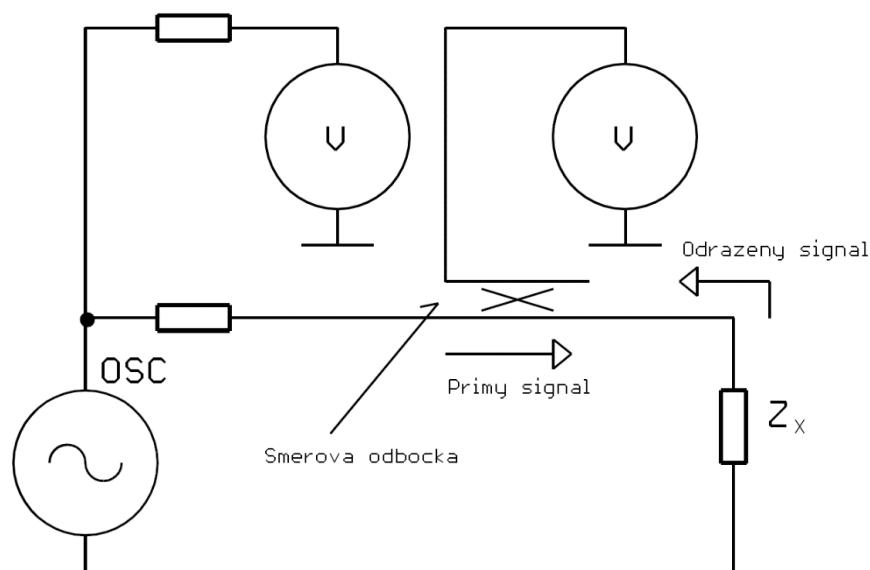
Obr. 3.2.1d Princip metody RF I-V.

$$Z_x = \frac{U}{I} = \frac{R}{2} \cdot \left( \frac{U_v}{U_I} - 1 \right) \quad (3.2.1c)$$

Metoda se vyznačuje vysokou přesností, typicky 1 % a velkým rozsahem měřených impedancí na vyšších frekvencích.

### Měření činitele odrazu

Tato metoda se používá pro měření impedancí na vyšších kmitočtech, při kterých ostatní zmíněné metody již není možné použít. Na obrázku 3.2.1e je znázorněn princip této metody. Využívá se zde odrazu signálu od připojené impedance  $Z_x$ , která se liší od impedance výstupu  $Z_{vyst}$  měřicího přístroje. Tento vztah vyjadřuje činitel odrazu  $\Gamma$  (Gama), jehož závislost na výstupní a neznámé impedanci je dán rovnicí 3.2.1d. Výstupní impedance přístroje je standardně  $50 \Omega$ . Z rovnice 3.2.1d je zřejmé, že činitel odrazu bude nulový, jestliže se budou výstupní a neznámá impedance rovnat.



Obr. 3.2.1e Princip síťové analýzy.

$$\Gamma = \frac{Z_X - Z_{\text{vyst}}}{Z_X + Z_{\text{vyst}}} \quad (3.2.1d)$$

Hlavní výhodou této metody je měření na frekvencích vyšších než 3 GHz. Dále také dobrá přesnost, pokud je měřená impedance velmi blízko charakteristické výstupní impedanci přístroje. Nevýhodou je úzký rozsah měřených impedancí a potřeba kalibrace při změně frekvence.

### 3.3 Impedanční spektroskopie

Impedanční spektroskopie (IS) je metoda využívající frekvenční závislost impedance a umožňuje charakterizaci rozličných jak pevných, tak tekutých látek. IS používá k charakterizaci graf závislosti impedance a fáze na frekvenci, nebo tzv. Nyquistův diagram, to znamená vyjádření impedancí na celém rozsahu frekvencí v komplexní rovině. IS se stala populární metodou pro výzkum a vývoj materiálů, protože vyžaduje relativně jednoduché elektrické měření, ve většině případů nedestruktivní, které je možné snadno automatizovat [Barsoukov].

#### 3.3.1 Metody impedanční spektroskopie

Existují 3 základní metody měření používané v impedanční spektroskopii [Barsoukov].

1. Měření přechodového jevu
2. Měření odezvy na bílý šum
3. Měření impedance na každé frekvenci požadovaného spektra zvlášť

#### *Měření přechodového jevu*

Na vstup měřeného systému je přivedeno skokové napětí o velikosti  $U_0$  a je měřen výstupní proud  $i_{(t)}$ . Poměr  $U_0/i_{(t)}$  je označován jako časově proměnný odpor nebo také přechodová impedance (indicial impedance) a vyjadřuje impedanci vycházející z přechodové funkce napětí. Tento způsob není v IS obvyklý i přesto, že je poměrně jednoduchý. Častější je použití Fourierovy nebo Laplaceovy transformace pro převedení časově proměnných výsledků do frekvenční oblasti, z níž pak vychází frekvenčně závislá impedance. Bohužel, při použití Fourierovy transformace vzniká rušení v důsledku neperiodicity vstupního budicího signálu, které lze částečně potlačit s použitím okénkové funkce. Tuto transformaci je možno použít pouze, je-li velikost skokového napětí na vstupu  $U_0$  dostatečně malá, aby byla odezva měřeného systému lineární [Barsoukov].

Výhodou tohoto přístupu je rychlost a minimální elektrochemická reakce na měřicích svorkách. Nevýhodou je nutnost použití integrální transformace a také rozdílný odstup signál-šum na různých frekvencích, takže impedance nemůže být vypočtena se stejnou přesností na celém požadovaném frekvenčním rozsahu [Barsoukov].

### *Měření odezvy na bílý šum*

Bílý šum označuje náhodný signál s rovnoměrnou výkonovou spektrální hustotou. Systém je buzen tímto signálem a vyšetřuje se odezva systému. Použitím Fourierovy transformace lze pak vypočítat impedanci pro požadovaný frekvenční rozsah. Vytvoření bílého šumu ale může být obtížné, proto se používá signál vytvořený sumou harmonických signálů pro daný frekvenční rozsah [Barsoukov].

Výhodou je opět rychlost díky potřebě pouze jednoho vstupního signálu na krátký čas. Při použití sumy harmonických signálů na vstupu je lepší i odstup signál-šum pro každou frekvenci a také je zde možnost vyšetření linearitu odezvy systému. Nevýhodou stále zůstává potřeba integrální transformace [Barsoukov].

### *Měření impedance na každé frekvenci požadovaného spektra zvlášť*

Tento přístup je z uvedených nejpoužívanější. Na vstup se přivede harmonický signál s konstantní frekvencí a amplitudou. Na výstupu se zjišťuje fázový posun a amplituda, nebo pomocí rychlé Fourierovy transformace (FFT), která se ovšem provede jen pro první složku frekvenčního spektra. Takto proběhne měření, pro každou frekvenci v požadovaném frekvenčním rozsahu [Barsoukov].

Jsou dostupné přístroje měřící touto metodou na frekvencích od jednotek mHz do jednotek MHz, což je jedna z výhod. Oproti předchozím metodám dosahuje tato metoda mnohem lepší odstup signál-šum a také lze měřit na větším rozsahu frekvencí. Nevýhodou je pomalá rychlost měření, protože je nutné provádět měření pro každou frekvenci zvlášť na celém požadovaném rozsahu [Barsoukov].

### **3.3.2 Impedanční spektroskopie - aplikované vzorce**

Vzorce níže jsou již aplikované na navržené schéma zapojení a využití přístroje (kapitola 5).

Frekvenční závislost veličin, vyhodnocovaných při impedanční spektroskopii, je zjišťována z poměru napětí a fázového posuvu mezi vstupy A,B osciloskopu.

Měřený zisk  $L$  je definován

$$L = 20 \log K , \quad (3.3.2a)$$

kde  $K=U_B/U_A$  ( $U_B$  - elektrické napětí na B vstupu osciloskopu,  $U_A$  - elektrické napětí na A vstupu osciloskopu). Ukazuje se, že soustavě na obrázku 5.1c nejlépe vyhovuje náhradní schéma tvořené paralelní kombinací  $RC$ .

Poté je třeba vyjádřit fázi impedance, tvořené paralelní kombinací přesného odporu  $R_B$  a přesného kondenzátoru  $C_B$  na vstupu B měřiče fáze a zisku. Což je

$$\varphi_B = -\arctan \omega R_B C_B . \quad (3.3.2b)$$

Impedance paralelní kombinace  $R_B, C_B$  na vstupu B měřiče fáze je

$$Z_B = \frac{\sqrt{R_B^2 + (\omega R_B^2 C_B)^2}}{1 + (\omega R_B C_B)^2} \quad (3.3.2c)$$

a fáze měřené impedance  $Z$  bude

$$\varphi_1 = \varphi_B + \arctan \frac{\sin \Delta\varphi}{\frac{U_B}{U_A} - \cos \Delta\varphi}. \quad (3.3.2d)$$

Měřená impedance  $Z$  bude mít velikost

$$Z = \frac{Z_B \cdot \sin \Delta\varphi}{\frac{U_B}{U_A} - \sin(\varphi_B - \varphi_1)}, \quad (3.3.2e)$$

( $\Delta\varphi$  - je fázový posuv mezi vstupy A,B dvoukanalového osciloskopu,  $\varphi_1$  - fáze na měřeném vzorku).

Reálná a imaginární část impedance  $Z$  je

$$\operatorname{Re} Z = Z \cdot \cos \varphi_1 \quad \operatorname{Im} Z = Z \cdot \sin \varphi_1. \quad (3.3.2f)$$

Odtud ztrátový činitel testovaného izolantu, definovaný poměrem reálné a imaginární části impedance  $Z$  je

$$\tan \delta = \frac{\operatorname{Re} Z}{\operatorname{Im} Z} = \frac{1}{\tan \varphi_1}. \quad (3.3.2g)$$

Ztrátový činitel je velmi významnou materiálovou konstantou, která závisí pouze na materiálu samotném, nikoli na jeho geometrických vlastnostech a rozměrech.

Odpor paralelního  $RC$  obvodu tvořeného měřenou soustavou (vzorkem) vychází

$$R = \operatorname{Re} Z \cdot (1 + \tan^2 \varphi_1) \quad (3.3.2h)$$

a jeho kapacita

$$C = -\frac{\tan \varphi_1}{\omega R}. \quad (3.3.2i)$$

Pro homogenní materiály vybuoval teorii polarizace dielektrika Debye (kapitola 4). Experimenty a závěry na reálných látkách však vykazovaly odlišnosti od základních teorií. K. S. Cole a R. H. Cole, dále Fuoss a Kirkwood odvodili z Debyeovy teorie modely dielektrika, více se blížíci experimentálním závěrům [Mentlík]. Chování dielektrika ve střídavém elektrickém poli je také možné popisovat pomocí komplexní relativní permittivity.

Debye odvodil pro slabě polární kapalná dielektrika vztah pro komplexní relativní permitivitu, ozn.  $\varepsilon^*$ :

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + j\omega\tau}, \quad (3.3.2j)$$

kde  $\tau$  je relaxační doba, nezávislá na čase, ale závislá na teplotě,  $\varepsilon_s$  – statická permitivita (frekvence  $\rightarrow 0$  Hz),  $\varepsilon_\infty$  - optická permitivita (frekvence  $\rightarrow \infty$  Hz), úhlová frekvence  $\omega=2\pi f$ ,  $f$  - frekvence budícího elektrického signálu.

Pro ztrátový činitel  $\tan \delta$  platí:

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''(\omega)}{\varepsilon'(\omega)} = -\frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{\varepsilon_s + \varepsilon_\infty\omega^2\tau^2}. \quad (3.3.2k)$$

V reálném dielektriku se vyskytuje více relaxačních dob. Jejich rozdělení je dáno distribuční funkcí. Pro obtížnost určení vhodné distribuční funkce se zavádí aproximace zvolenou analytickou funkcí. Podle Coleovy funkce vyjádříme komplexní relativní permitivitu následovně:

$$\varepsilon^*(j\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (j\omega\tau_1)^{1-\alpha}}, \quad (3.3.2l)$$

kde  $\tau_1$  je nejpravděpodobnější relaxační doba, kolem níž jsou relaxační doby rozloženy podle distribuční funkce  $f(\tau)$ ,  $\alpha$  je distribuční parametr ( $0 < \alpha < 1$ ).

J. R. MacDonald nastínil ekvivalenci mezi tvarem výrazů pro komplexní relativní permitivitu ve smyslu rovnic 3.3.2j a 3.3.2l a rovnicemi pro komplexní impedanci  $Z$ , rovnice 3.2b [MacDonald]. Matematicky byly odvozeny vztahy pro reálnou a imaginární složku komplexní relativní permitivity (kapitola 4) a podle zmíněné ekvivalence vyjádřeny vztahy pro komplexní složky měrné impedance [Barsoukov].



## 4 Funkce rozložení relaxačních dob

Funkce rozložení relaxačních dob matematicky popisují vztahy frekvenční závislosti komplexní permitivity. Empirické funkce popisující komplexní permitivitu  $\varepsilon^*$  v kmitočtové oblasti je nutno rozložit na reálnou a imaginární část a tím separovat  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  [Mentlík].

### 4.1 Debyeho rozdělení

Rovnice pro popis  $\varepsilon^*$ ,  $\varepsilon'$  a  $\varepsilon''$  se nazývají Debyeovými rovnicemi, které předpokládají existenci jedné relaxační doby  $\tau$ . Komplexní permitivita pro toto rozdělení je dána vztahem

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + i\omega\tau}, \quad (4.1a)$$

kde  $\varepsilon_s$  je statická relativní permitivita (permitivita při  $\omega \rightarrow 0$ ) a  $\varepsilon_\infty$  je optická permitivita (permitivita při  $\omega \rightarrow \infty$ ). Rovnici (4.1a) lze rozložit na reálnou a imaginární část a získat tak funkce pro relativní permitivitu (reálnou část) ve tvaru

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + \omega^2\tau^2} \quad (4.1b)$$

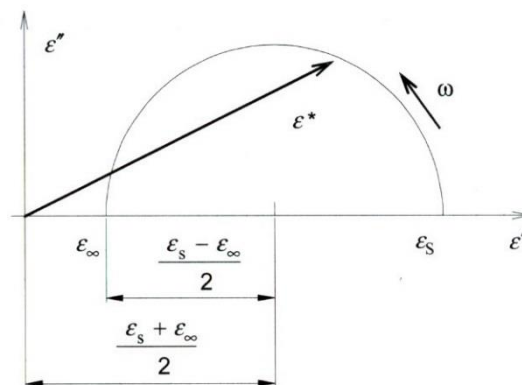
a ztrátové číslo (imaginární část)

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{(\varepsilon_s - \varepsilon_\infty)\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2}. \quad (4.1c)$$

Vektor komplexní permitivity  $\varepsilon^*$  opisuje v komplexní rovině  $\varepsilon' = f(\varepsilon')$  polokružnici o průměru

$$d = \varepsilon_s - \varepsilon_\infty, \quad (4.1d)$$

takové označení se označuje jako Coleův-Coleův diagram (Obr. 4.1a).



Obr. 4.1a Coleho-Coleho diagram klasického Debyeho průběhu  $\varepsilon^* = f(\omega)$  při konstantní teplotě.

Reálné relaxační procesy jsou většinou složitější a nedají se aproximovat Debyeovým vzorcem.

## 4.2 Coleovo-Coleovo rozdělení

Coleovo-Coleovo rozdělení vychází z Debyeho rovnic, které platí pro všechny dipólové molekuly látky chovající se stejně a vzájemně na sebe nepůsobící. Proto je Coleovo-Coleovo rozdělení doplněno o  $\alpha$  parametr, který udává rozptyl relaxačních dob polárních molekul v dielektriku, viz. rovnice (4.2a). Relaxační doba  $\tau$  je nahrazena střední relaxační dobou  $\tau_0$ , okolo které jsou rozloženy všechny ostatní relaxační doby. Parametr  $\alpha$  je různě označován, v některých literaturách může být označen  $\alpha' = 1 - \alpha$  a může nabývat hodnot  $\langle 0 \leq \alpha \leq 1 \rangle$ .

Coleovo-Coleovo rozdělení lze napsat ve tvaru

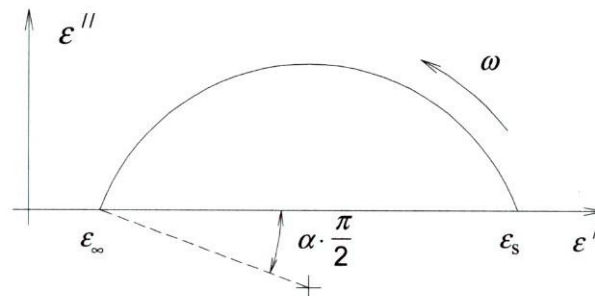
$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{1 + (i\omega\tau_0)^{1-\alpha}}. \quad (4.2a)$$

Rovnici (4.2a) lze dále rozložit na reálnou a imaginární část a získat funkce pro relativní permitivitu (reálnou část)

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}} \quad (4.2b)$$

a ztrátové číslo (imaginární část)

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2} \alpha \pi}{1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha \pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}}. \quad (4.2c)$$



Obr. 4.2a Coleho-Coleho kruhový diagram při distribuci relaxačních dob (s jedním distribučním parametrem  $\alpha$ ).



### 4.3 Coleovo-Davidsonovo rozdělení

Coleovo-Davidsonovo rozdělení je rozšířeno o distribuční koeficient  $\beta$ , rovnice se tímto parametrem stává nesymetrická, dochází k deformování polokružnice zploštěním směrem k vysokým frekvencím. Komplexní permitivita je vyjádřena vztahem

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{(1 + i\omega\tau_0)^\beta}, \quad (4.3a)$$

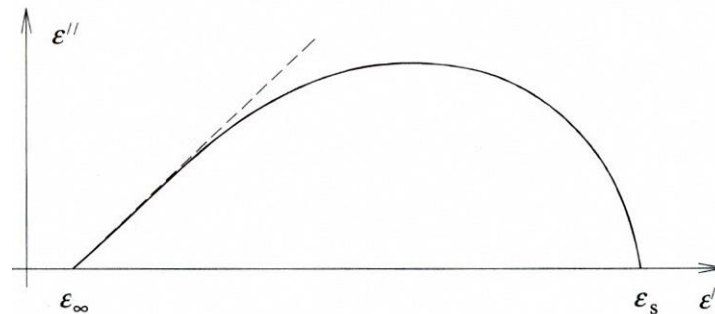
který lze rozložit na relativní permitivitu (reálnou část)

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi^\beta \cos \beta\varphi \quad (4.3b)$$

a ztrátové číslo (imaginární část)

$$\varepsilon''(\omega) = (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \cos \varphi^\beta \sin \beta\varphi, \quad (4.3c)$$

kde  $\varphi = \arctan(\omega\tau_0)$ . Úhel sklonu tečny je roven výrazu  $\beta \frac{\pi}{2}$ , pro hodnotu  $\beta=1$  přechází v Debyeův vztah pro dielektrikum s jednou relaxační dobou.



Obr. 4.3a Coleho-Davidsonův diagram při distribuci relaxačních dob (s jedním distribučním parametrem  $\beta$ ).

### 4.4 Havriliakovo-Negamiho rozdělení

Na základě vyhodnocení souboru experimentálně získaných dat byl vytvořen další vztah

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon_\infty + \frac{\varepsilon_s - \varepsilon_\infty}{\left\{ (1 + i\omega\tau_0)^{1-\alpha} \right\}^\beta}, \quad (4.4a)$$

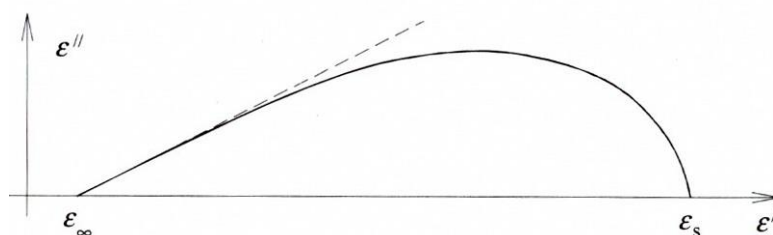
který kombinuje obě předchozí empirické funkce rovnic (4.2a) a (4.3a). Význam parametrů  $\alpha$  a  $\beta$  je totožný jako v Coleově-Coleově a Coleově-Davidsonově rozdělení. Havriliakovo-Negamiho rozdělení je v praxi nejpoužívanější. Vyjadřuje chování dielektrik, které nemohou být znázorněné pomocí Coleova-Coleova a Coleova-Davidsonova rozdělení, obsahující pouze jediný proměnný parametr. Rozložení funkce (4.4a) na relativní permitivitu (reálnou část)

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\cos \beta\varphi}{\left[1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}\right]^{\frac{\beta}{2}}} \quad (4.4b)$$

a ztrátové číslo (imaginární část)

$$\varepsilon''(\omega) = \varepsilon_\infty + (\varepsilon_s - \varepsilon_\infty) \frac{\sin \beta\varphi}{\left[1 + 2(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \alpha\pi + (\omega\tau_0)^{2(1-\alpha)}\right]^{\frac{\beta}{2}}}, \quad (4.4c)$$

$$\text{kde } \varphi = \arctan \left[ \frac{(\omega\tau_0)^{1-\alpha} \cos \frac{1}{2} \pi\alpha}{1 + (\omega\tau_0)^{1-\alpha} \sin \frac{1}{2} \pi\alpha} \right].$$



Obr. 4.4a Havriliakův-Negamiho diagram při distribuci relaxačních dob (se dvěma distribučními parametry  $\alpha$  a  $\beta$ ).

#### 4.5 Vztahy pro polohu maxima ztrátového čísla

Frekvenční poloha maxima ( $\omega_{\max}$ ) ztrátového čísla  $\varepsilon''$  u Havriliakovo-Negamiho rozdělení (4.4a) je dána vztahem

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau_0} \left[ \frac{\sin\left(\frac{(1-\alpha)\pi}{2(1+\beta)}\right)}{\sin\left(\frac{(1-\alpha)\beta\pi}{2(1+\beta)}\right)} \right]^{\frac{1}{1-\alpha}}. \quad (4.5a)$$

Jestliže víme, že toto rozdělení je tvořeno kombinací Coleova-Coleova a Coleova-Davidsonova, tak dosazením hodnot parametrů pro dané funkce a zjednodušením získáme vztahy i pro tyto rozdělení. Pro Coleho-Davidsonovu funkci rozložení relaxačních dob dosazením za parametr  $\alpha=0$  a zjednodušením získáme

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau_0} \left[ \frac{\sin\left(\frac{\pi}{2(1+\beta)}\right)}{\sin\left(\frac{\beta\pi}{2(1+\beta)}\right)} \right]. \quad (4.5b)$$

Pro Coleho-Coleho funkci dosazením  $\beta=1$  a pro Debyeho funkci  $\alpha=0$ ,  $\beta=1$  dochází k výraznému zjednodušení vztahu pro polohu maxima ztrátového čísla

$$\omega_{\max} = \frac{1}{\tau_0}. \quad (4.5c)$$

## 4.6 Nelineární regrese

Často se setkáme s případem, že teoretická závislost mezi dvěma proměnnými není lineární. V tomto případě je někdy řešením problému linearizace, tedy transformace závislosti do lineárního tvaru. Nejčastěji se linearizace provádí logaritmováním a substitucí. Pokud použití není možné, nebo vhodné, tak lze využít některou z následujících metod.

### *Přímé metody*

Přímé metody vedou k řešení soustavy po konečném počtu kroků. Takto nalezené řešení by bylo přesné, kdybychom se v průběhu výpočtu nedopouštěli zaokrouhlovacích chyb [Fajmon].

### *Iterační metody*

Iterační metody, oproti přímým metodám, nevedou k přesnému řešení po předem daném počtu kroků. U iteračních metod je nutné zvolit počáteční aproximaci řešení a určitým postupem ji v každém kroku metody zlepšit. Postupně se přibližujeme k řešení a obecně ho dosáhneme až v nekonečně mnoha krocích - iteracích. Výpočet nelze provádět do nekonečna, je nutné se omezit na maximální počet iterací. Výsledkem je přibližné řešení [Fajmon].

### *Levenberg-Marquardtův algoritmus*

Levenberg-Marquardtův (dále jen LM) algoritmus je numerická metoda pro určení parametrů nelineární funkce. LM kombinuje dvě numerické metody, Gauss-Newtonovu a metodu největšího spádu. LM je iterační metodou a využívá princip nejmenších čtverců při výpočtu chyby iterace [Střelec].

## 4.7 Agilent IO Libraries Suite

K usnadnění tvorby programu je výhodné použít již vytvořené knihovny obsahující funkce schopné spojení s přístroji. Vývoj programu se tím výrazně zjednoduší bez nutnosti vytvářet vlastní funkce uskutečňující předání programovacího příkazu přístroji. Program ovšem vyžaduje ke své správné funkci nainstalovaný Agilent IO Libraries Suite verze 16.1

kvůli obsahujícím knihovnám. Pro vytvářený program byla vybrána právě knihovna VISA [Cigánek].

### *Knihovna VISA (Virtual Instrument Software Architecture)*

Zvolená knihovna je důležitou součástí celého měření. Knihovna uskutečňuje pomocí svých funkcí předání jednotlivých příkazů přístroji, ošetřuje výpadky komunikace a zobrazuje odpovědi měřicího přístroje [Cigánek]. Programy pro měření blíže rozebrány v disertační práci [Kusák, Luňák].

## 5 Měřicí systémy a bloková schémata

Pro realizaci testování stavebních materiálů metodou impedanční spektroskopie byla využita tato zařízení: RC Generátor Agilent 33220A, dvoukanálový paměťový osciloskop Agilent 54645A, PC karta Agilent 82357A, PC, komunikační kabely IEEE-488 a koaxiální kabely s BNC konektory.

Jako samostatnou analyzační jednotkou byl využit vektorový analyzátor ZNC pro měření elektrických vlastností dvoupólových a čtyřpólových obvodů od firmy Rohde Schwarz. Přístroj byl mimo jiné vybaven sondou DAK-12 od firmy SPEAG určenou primárně pro měření a analýzu permitivity a jejich složek.

### 5.1 Automatizovaný měřicí celek

#### *RC Generátor Agilent 33220A*

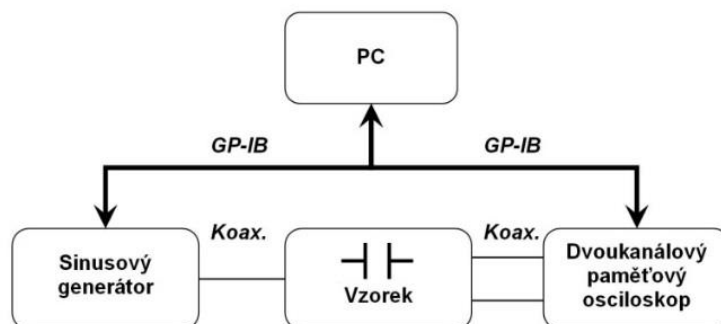
Zdroj s možností včlenění do bloku pro plně automatizované měření s grafickým LCD displejem, základními tlačítky a numerickou částí. Má vestavěný 14ti bitový modul s rychlostí vzorkování 50 MSa/s pro libovolné křivky. Má deset možností nastavení tvaru výstupního signálu pomocí tlačítek (pilovité, čtvercové, sin, cos, modulovaný signál...). U jednotlivých signálů je možnost přesného nastavení časového okraje. Má možnost uložení různých uživatelských nastavení. Celý zdroj je lehce přenosný s protiskluzovými podložkami.

#### *Dvoukanálový osciloskop Agilent 54645A*

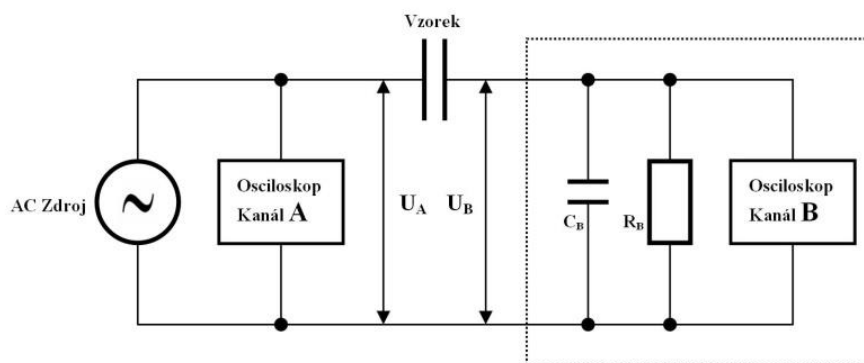
Univerzální A/D osciloskop se šířkou pásma 100 MHz, rychlostí vzorkování 200 MSa/s, paměti 1 MB pro každý z kanálů, vertikální citlivostí 1 mV/div - 5 V/div a vstupní impedancí 1 M $\Omega$  (~13 pF).

#### *PC Karta Agilent 82357A USB-GPIB*

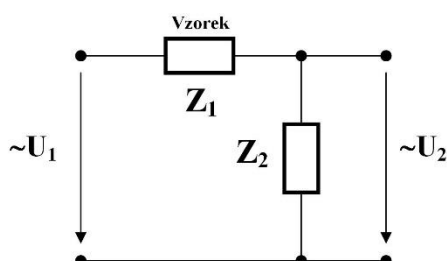
Standardní vysokorychlostní karta se sériovým rozhraním IEEE488 a vestavěným bufferem. Její softwarové ovládání je kompatibilní s SICL (Standard Instrument Control Library) a VISA IO (Virtual Instrument Software Architecture) knihovny pro Windows 98/Me/NT/2000/XP.



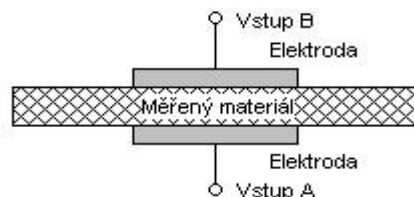
Obr. 5.1a Zapojení přístrojů (RC Generátor Agilent 33220A): vzorek-testovaná soustava pomocí kabelů.



Obr. 5.1b Detailní zapojení přístrojů: zdroj střídavého napětí, testovaný vzorek, dvoukanálový osciloskop (čárkovaná oblast charakterizuje vstupní parametry kanálu B osciloskopu).



Obr. 5.1c Zjednodušené schéma zapojení.



Obr. 5.1d Testovaná soustava: mosazné elektrody jsou přitlačovány přípravkem k měřenému materiálu. Jde tedy o soustavu kov-stavební látka-kov.



Obr. 5.1e Vyobrazení měřícího pracoviště: zdroj střídavého napětí (RC Generátor Agilent 33220A), dvoukanálový osciloskop, testovaný vzorek, osobní počítač vybavený měřícím softwarem.

## Ovládání a komunikace jednotlivých zařízení

### *RC Generátor Agilent 33220A (zařazení pro plně automatizované měření)*

Možnost ovládání je ruční nebo plně automatizované přes sběrnici IEEE-488. Je opatřen též standardním USB a LAN rozhraním pro vzdálenou komunikaci. Je kompatibilní se SCPI (Standart Commands for Programmable Instruments-Standartní příkazy, programovatelné nástroje).

### *Dvoukanálový osciloskop Agilent 54645A*

Je ovládaný přes sběrnici IEEE-488 prostřednictvím přídatného modulu HP 54657A, který tvoří s osciloskopem jeden celek. Používané režimy zobrazování:

- *Averaging* - při vyhlazování se počítá průměr z 200 a uloží do paměti zobrazení-klouzavý průměr vyhlazování.
- při normálním módu je zobrazováno pouze náhodně vybraných 4 000 vzorků z 1 mil., takže úzké impulzy nemusí být při malých rychlostech časové základny zobrazovány. Např. impuls o šířce 50 ns by mohl být zachycen a zobrazen až 10 vzorky (200 MSa/s = 5 ns/vzorek). Pro velké rychlosti ČZ se zobrazovaný úsek skládá z mnoha jednotlivých úseků ("trigrů").
- *Panning* - knoflík Delay posouvá průběh horizontálně.
- *Smoothing* = vyhlazování - je užíváno když rychlost vzorkování (200 MSa/s) je větší než rychlost ukládání vzorků do paměti zobrazení. Např. pro RČZ > 2  $\mu$ s/d jsou vzorky slučovány průměrováním do jednoho pro lepší zobrazení stopy.
- rozsahy ČZ (časové základny) 2 ns/div až 50 s/div. Rozlišení je až 50 ps.
- *Autoscale* - aktivní pro >10 mV p-p hledá po 20 ms.

### *PC Karta Agilent 82357A USB-GPIB*

Centrální jednotkou komunikace je počítač, který s použitím této karty řídí činnost ostatních přístrojů pomocí sběrnice GPIB. Sběrnice (interface) GPIB (původně Hewlett-Packard Interface Bus, nebo také IEEE-488) umožňuje sestavit automatický systém měření, vytvořený ze samostatných přístrojů, opatřených jednotlivými adresami. Pomocí příkazů (charakteristické pro jednotlivé přístroje) umožňuje karta komunikaci s jednotlivými přístroji. Ovladače karty umožňují řídit tok příkazů po sběrnici IEEE-488 v používaném systému Windows 10. Pro komunikaci nebyl použit software výrobce karty (Visa Assistant od firmy Agilent).

## 5.1.1 Přípravek na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky

V závislosti na vědním oboru, ve kterém se IS aplikuje, existují varianty řešení uspořádání zařízení v impedanční spektroskopii. V elektrochemii se materiál jímá do elektrochemických cel (nádob), upravených pro dvou-, tří- a čtyřelektrodové měření. V oboru tenkých vrstev se na zkoumaný vzorek napaňují vodivé elektrody, popřípadě se použijí vodivé pasty a nátěry, v závislosti na vlastnostech povrchu (vodivost, hrubost, apod.) měřeného vzorku. V elektrotechnice (hlavně silnoproudé technice) lze materiál vkládat mezi plošné elektrody doporučených tvarů a velikosti, používat vodivých laků a dalších forem elektrických kontaktů s materiálem. Při volbě elektrodového systému se snažíme eliminovat parazitní elektrické jevy na rozhraní (materiál - elektroda), např.: přechodový odpor, kapacitu mezi stykovými plochami, vznik výbojů na povrchu materiálu a další. Upevnění

vzorku má eliminovat svodový odpor, vzorek pak umísťujeme do elektromagneticky stíněného prostředí.

S navrženým přípravkem na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky se provádí elektrická měření. Zjišťují se elektrické vlastnosti: elektrický odpor, elektrická kapacita, indukčnost, impedance a její složky a další parametry v závislosti na měřící technice.

Přípravek sestává z vnější části, vyrobené z ocelového profilu vhodného rozměru a pevnosti. Z vnější strany je provrtán otvor, kolem kterého je přivařena matice zvoleného rozměru. Skrz matici vede závitová tyč s madlem. Závitová tyč dosedá do kovového lůžka, které je bodovým svarem připevněno na kovovou desku. Deska obepíná teflonovou destičku a roznáší tlak od šroubení na plochu teflonové desky. Teflonová deska je přichycena malými šroubky. Proti teflonové desce je na stěně vnějšího úchyty připevněna druhá teflonová deska. Uvnitř obou teflonových desek jsou na zdrsňelých plochách teflonu přilepeny dvousložkovým lepidlem mosazné deskové elektrody. Mosazné elektrody mají na vnějších stranách cínem připájeny kabely, vedoucí dále k měřícím přístrojům. Pod oběma teflonovými deskami je třetí teflonový plát.

Mosazné kontaktní elektrody mají plochy 3x10 cm. Použitý mosazný plech je tloušťky 0,7 mm. Tato velikost byla zvolena jako nejvhodnější v rámci uvažování měření normových betonových vzorků 4 x 4 x 16 cm, či jiných rozměrově podobných.

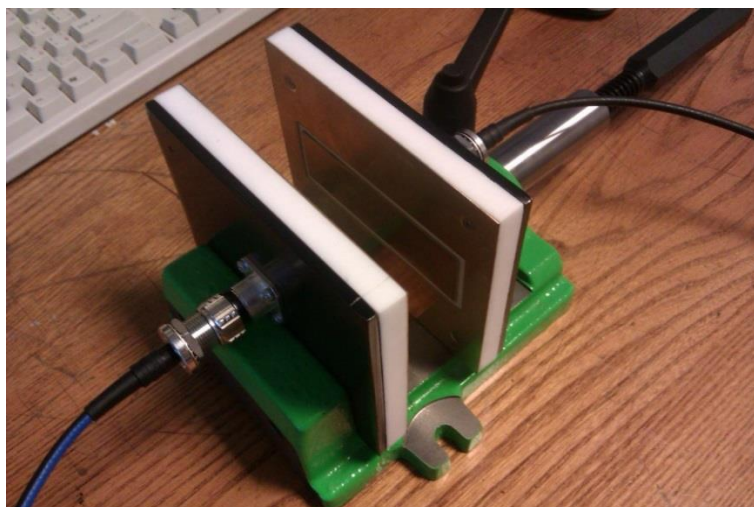
Při měření je nutné eliminovat účinek vnějších elektromagnetických polí, která by působila rušivě a mohla zkreslovat údaje. Měřící přípravek je proto nutné opatřit stíněním, které umožní celé měření zpřesnit.

Vnější uzemněné stínění bylo realizováno stejnými plechy, přičemž vyvedení na kostru bylo provedeno pomocí čtyř šroubů a nýtovacích matic M4 pro každou přítlačnou desku. Mosazné elektrody byly na zdrsňelých plochách teflonu přilepeny dvousložkovým lepidlem.

Přítlačné ocelové desky mají plochu 13,5x11 cm a tloušťku 4 mm. Jako izolující prvek je použita teflonová deska o stejné ploše jako přítlačné desky a tloušťce 11,5 mm. Deska obepíná teflonovou destičku a roznáší tlak od šroubení na plochu teflonové desky.

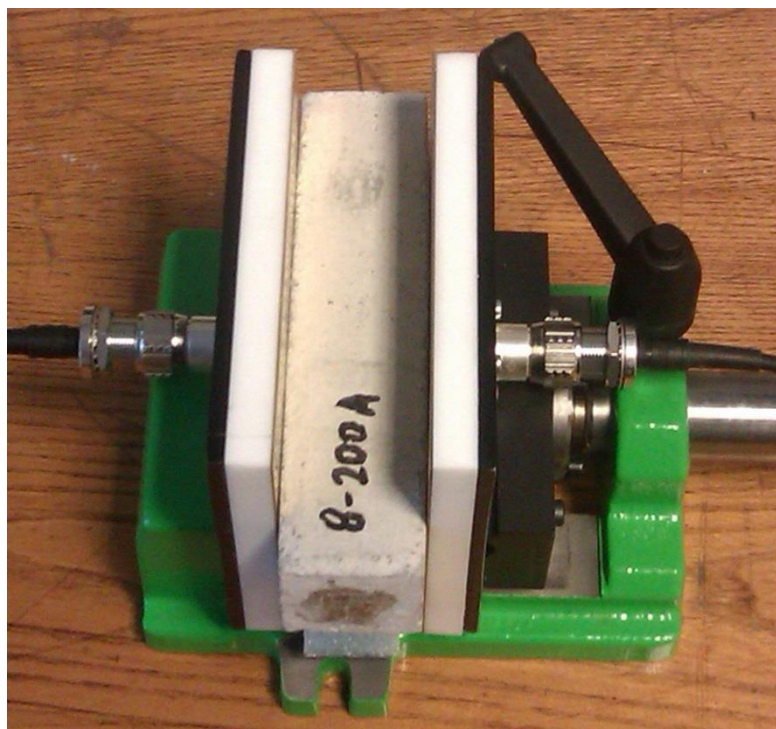
Elektrodové vyvedení je realizováno pomocí koaxiálního N přírubového konektoru. Vzhledem k nabídce velkého množství koaxiálních přechodek, lze vyvedení přizpůsobit pro kabely s konektory typu BNC, SMA, FME a jiné.

Kostru celého přípravku tvoří litinový svěrák se závitovou tyčí, kde je přítlačná síla obou elektrod k plochám měřeného vzorku realizována obsluhou.



Obr. 5.1.1a Celkový vzhled přípravku na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky.





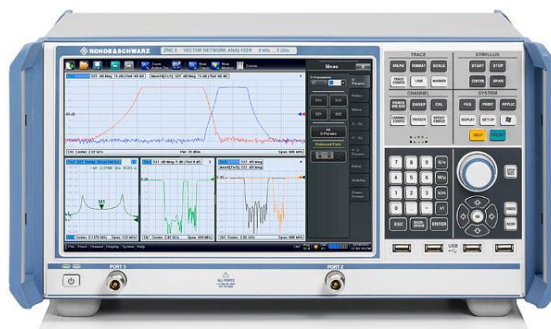
Obr. 5.1.1b Pohled na přípravek na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky s vloženým vzorkem betonu 4 x 4 x 16 cm.

Průběh zkoušky pro ověření vnitřního odporu a rezistivity s navrženým přípravkem: obecně je třeba uvést měřený vzorek do dielektricky stabilního stavu (neutralizování povrchového a vnitřního náboje, zkratování elektrod, měření zkratového proudu do ustáleného stavu). Ověření odečtu proudu se obecně provádí v intervalu 15 sekund, dále v 1, 2, 10, ..., 50, ..., 100 minutě. Jsou-li dvě po sobě jdoucí hodnoty stejné, zkouška končí a takto získaná hodnota se použije pro výpočet vnitřní rezistivity (uvádí se dosažený čas), při nedosažení ustáleného stavu do 100 minut, se udává vnitřní rezistivita jako funkce času po přiložení napětí.

Měřicí přípravek je vedený jako funkční vzor na Fakultě stavební Vysokého učení technického v Brně (<http://kf.fyz.fce.vutbr.cz/~kusak/laborky/sverak.pdf>).

## **5.2 Vektorový analyzátor ZNC pro měření elektrických vlastností dvoupólových a čtyřpólových obvodů od firmy Rohde&Schwarz**

Princip analyzátoru je založený na měření odezvy obvodu na známý signál (přímou a odraženou vlnu). Měří tedy především parametry vysokofrekvenčních obvodů (dvojpólů, čtyřpólů a n-branů). Konkrétně to jsou: koeficient odrazu, zpětný útlum, poměr stojatých vln, přenosový činitel, vložený útlum, zisk, fázový posun a jiné. Odvozenými veličinami mohou být: impedance (její složky), ztrátový činitel, relativní permitivita a jiné. Všechna měření se vztahují vůči referenční impedanci 50, případně 75  $\Omega$ .



Obr. 5.2a Čelní ilustrativní pohled na přístroj R&S ZNC Vector Network Analyzer [Rohde&Schwarz].



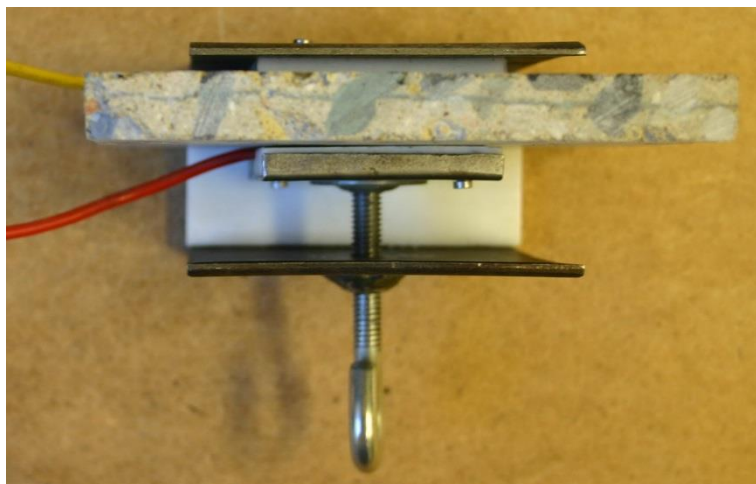
Obr. 5.2b Vyobrazení měřicího pracoviště: vektorový analyzátor ZNC od firmy Rohde Schwarz, sonda DAK-12 od firmy SPEAG [SPEAG], testovaný vzorek, osobní počítač vybavený měřícím softwarem.



Obr. 5.2c Detailní pohled na sondu DAK-12 od firmy Speag pracující ve frekvenčním rozsahu 10 MHz až 3 GHz.

## 6 Řešení problematiky přechodu materiál - elektroda

Vzhledem k tomu, že představované měření impedanční spektroskopie vychází z měření elektrických impedančních charakteristik měřené soustavy, která má uspořádání **kov - stavební látka – kov**, tak je potřeba přechod mezi kovem a stavební látkou upravit tak, aby bylo měření co nejpřesnější a omezily se přechodové jevy.



Obr. 6a Systém kov-stavební látka-kov. Mosazné elektrody jsou přitlačovány k povrchu měřených vzorků (ilustrační fotografie). Jednalo se o starší verzi přípravku pro uchycení, než jaká je prezentována v kapitole 5.1.1.

### 6.1 Příprava vzorků a experiment

Pro výrobu zkušebních těles byly použity ocelové formy. Směsi byly plněny do forem vždy ve dvou vrstvách, doby hutnění jsou uvedeny u jednotlivých receptur. Naplněné formy byly uloženy v laboratoři s teplotou  $20 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$  a  $RV 45 \pm 5 \%$ . Po zavadnutí povrchu vyrobených těles byly formy překryty PE fólií. Tělesa byla odformována po 24 hodinách a následně byla uložena ve vodní lázni po dobu 28-ti dnů.

Rozměry těles byly  $100 \times 100 \times 400 \text{ mm}$ . Betonové pláty byly nařezány diamantovou pilou z výše uvedené normové kostky na tloušťku 10 mm. Rozměry těchto plátů tedy byly  $100 \times 100 \times 10 \pm 0,5 \text{ mm}$ . Podstatným parametrem je tloušťka z důvodu tlumení signálu.

Referenční receptura byla navržena jako beton B20/25 s maximálním zrnem kameniva 4 mm.

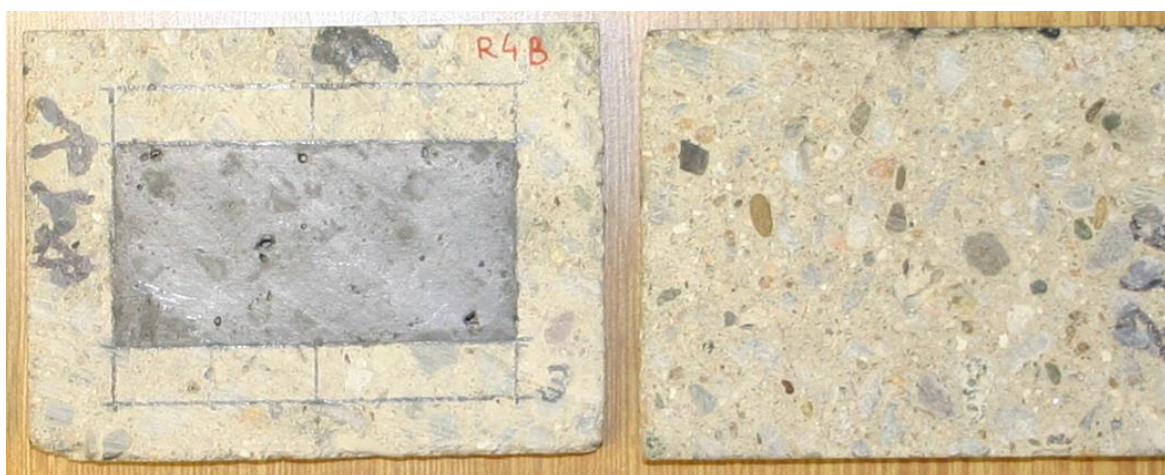
Použité betonové vzorky obsahují na povrchu díky dělení diamantovým kotoučem viditelné malé kaverny (prohlubně po vzduchových bublinkách) díky nedostatečnému zvibrování a viditelné plochy řezu kameniva s různou frakcí a pojiva.

Že se změní velikost kontaktní plochy mezi elektrodou a povrchem betonového vzorku díky potření grafitovou pastou je zřejmé. Stejně tak očekáváme nárůst elektrické kapacity vzorku, pokles hodnot elektrického odporu vzorku po aplikaci pasty, která vyplní dutiny při povrchu a přilne do více míst než pevná desková elektroda.



R3E	množství	jednotka	R4B	množství	jednotka
	1 m <sup>3</sup>			1 m <sup>3</sup>	
cement CEM II 32,5 R	325	kg	cement CEM II 32,5 R	325	kg
písek 0-4 mm Bratčice	1885	kg	písek 0-4 mm Bratčice	1125	kg
-	-	-	drť 4-8 Tovačov	760	kg
skutečná voda	283,7	l	skutečná voda	223,8	l
vodní součinitel v/c	0,87	-	vodní součinitel v/c	0,69	-
- mícháno strojně, ručním míchadlem			- mícháno strojně, ručním míchadlem		
- písek vysušený			- písek vysušený, štěrk 4-8 mm „mírně“ vlhký		
- po smíchání složek dle zadané receptury se směs jevila jako suchá (sypká), celkem bylo přidáno 113,7 l vody na 1 m <sup>3</sup> čerstvého betonu			- po smíchání složek dle zadané receptury se směs jevila jako suchá (sypká), celkem bylo přidáno 53,8 l vody na 1 m <sup>3</sup> čerstvého betonu		
- provedena konzistence sednutí kužele – 0 cm			- provedena konzistence sednutí kužele – 0 cm		
- hutnění 13 + 20 s na vibračním stole			- hutnění 2 x 15 s na vibračním stole		
R5E	množství	jednotka	R6B	množství	jednotka
	1 m <sup>3</sup>			1 m <sup>3</sup>	
cement CEM II 32,5 R	325	kg	cement CEM II 32,5 R	325	kg
písek 0-4 mm Bratčice	1125	kg	písek 0-4 mm Bratčice	1125	kg
drť 4-8 Tovačov	380	kg	drť 4-8 Tovačov	253	kg
drť 8-16 Olbramovice	380	kg	drť 8-16 Olbramovice	253	kg
-	-	-	drť 16-22 Želešice	253	kg
skutečná voda	207,9	l	skutečná voda	219,2	l
vodní součinitel v/c	0,64	-	vodní součinitel v/c	0,68	-
- mícháno strojně, ručním míchadlem			- mícháno strojně, ručním míchadlem		
- písek vysušený, štěrk 4-8 mm „mírně“ vlhký, štěrk 8-16 vysušený			- písek vysušený, štěrk 4-8 mm „mírně“ vlhký, štěrk 8-16 a 16-22 mm vysušený		
- po smíchání složek dle zadané receptury se směs jevila jako suchá (sypká), celkem bylo přidáno 37,9 l vody na 1 m <sup>3</sup> čerstvého betonu			- po smíchání složek dle zadané receptury se směs jevila jako suchá (sypká), celkem bylo přidáno 49,2 l vody na 1 m <sup>3</sup> čerstvého betonu		
- provedena konzistence sednutí kužele – 0 cm			- provedena konzistence sednutí kužele – 0 cm		
- hutnění 15 + 20 s na vibračním stole			- hutnění 2 x 15 s na vibračním stole		

Tab. 6.1a Receptury jednotlivých směsí betonu



Obr. 6.1a Betonové vzorky bez použití a s použitím grafitového nátěru (uhlíkové pasty).

Vzorky betonových plátů byly postupně vkládány do přípravku (viz. Obr. 6a) mezi 2 mosazné elektrody o rozměrech 40x25 mm (přitlačeny pomocí šroubového mechanismu) a podrobeny impedanční analýze. Vzhledem k tomu, že se jedná o srovnávací metodu, tak je třeba, aby povrchy měřených vzorků měly stejnou drsnost a pokud možno celoplošnou

přilnavost k elektrodám. Vstupní napětí bylo 5 V a měřený frekvenční rozsah 40 Hz – 1 MHz. Od každé směsi byly proměřeny vždy 4 vzorky.

Cílem tohoto experimentu je popsat rozdíly ve spektru  $\tan \delta (f)$ ,  $\text{Im } Z (f)$  a  $\text{Re } Z (f)$  vzorků v suchém stavu bez a s použitím grafitové přechodové pasty. Dále byla popsána kvalita pomocí druhu ztrát dominujících v materiále.

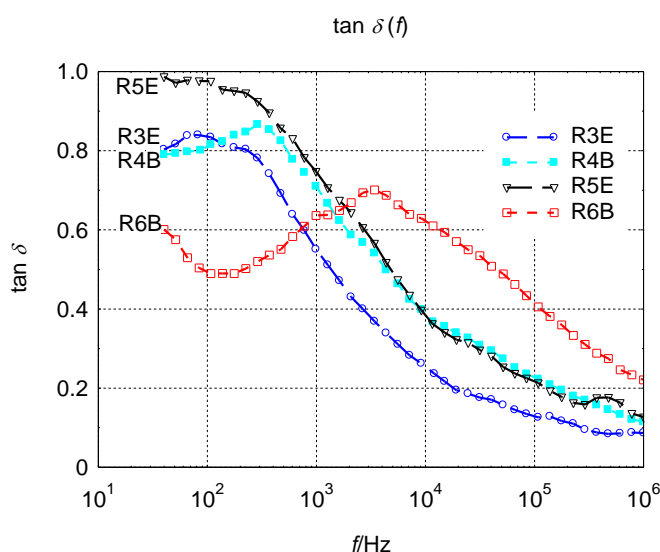
## 6.2 Výsledky

V grafech se od sebe liší křivky čtyř směsí. Nejvyšší hodnoty ztrátového činitele (Obr. 6.2a) se vyskytují při nižších frekvencích budícího signálu, pro vyšší hodnoty použitých frekvencí pozorujeme klesající hodnoty ztrátového činitele. První detekované lokální maximum identifikujeme pro směs R3 nejbliže k levému konci frekvenční škály, druhé lokální maximum se nachází vpravo od prvního a odpovídá směsi R4. Křivka ztrátového činitele pro směs R5 je v oblasti frekvencí do 10 kHz položena nepatrně výše než křivka pro směsi R4, křivky se téměř prolínají mimo oblast nejnižších frekvencí. Lokální maximum ztrátového činitele pro směs R6 se nachází vpravo od uvedených maxim ostatních směsí, pozorujeme jej kolem frekvence 4 kHz. Měřené směsi se liší frakcí použitého kameniva, podle spekter ztrátového činitele usuzujeme na souvislost mezi frakcí kameniva ve směsi betonu a polohou lokálního maxima ztrátového činitele dále k vyšším frekvencím. Hodnota ztrátového činitele v takovém maximu je pro použité směsi poměrně blízká, na vzájemnou závislost mezi hodnotou  $\tan \delta$  a frakcí zatím neusuzujeme.

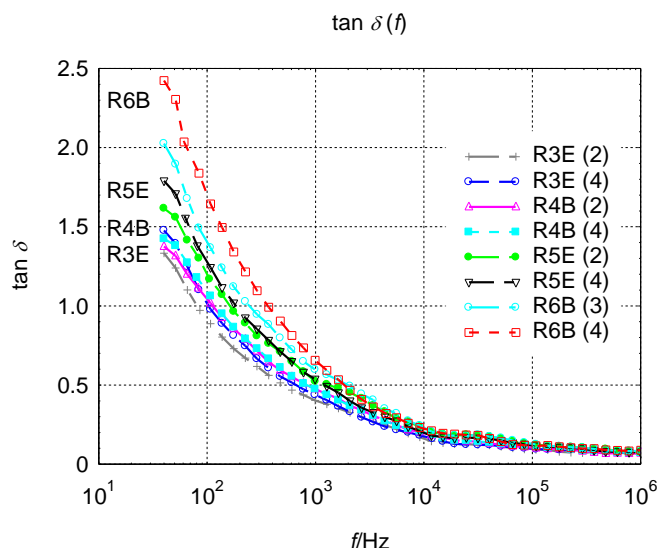
Před natřením stěn vzorků pozorujeme ve spektru ztrátového činitele lokální maxima (Obr. 6.2a), jejichž poloha ve frekvenčním spektru s klesající frakcí postupuje k nižším frekvencím.

Přítomnost maxim ve spektrech indikuje dominanci polarizačních ztrát, jejich klesající výběžky napovídají o vodivostních ztrátách (Obr. 6.2a).

Hodnoty ztrátového činitele po natření stěn vzorků grafitovou pastou narostly zhruba na dvojnásobek (Obr. 6.2b). Lokální maxima už nejsou v grafech pozorována, křivky odpovídají tvarem dominanci vodivostních ztrát. Což odpovídá přibližnému pozorovanému poklesu reálné a imaginární složky. Hodnoty reálné složky klesly v menší míře než hodnoty imaginárních složek impedance.



Obr. 6.2a Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (bez grafitové pasty).

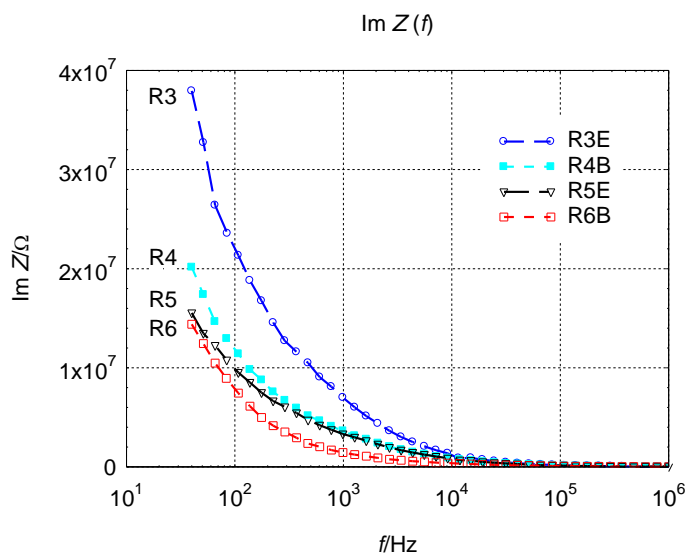


Obr. 6.2b Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (s grafitovou pastou).

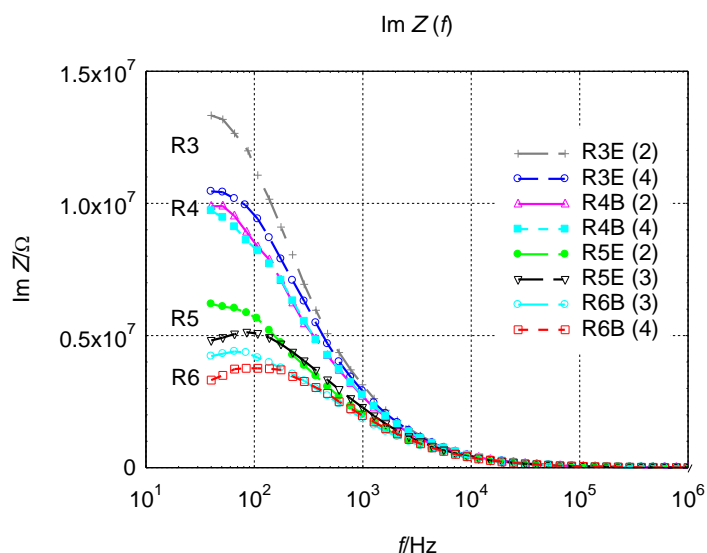
Číslo v závorce u Obr. 6.2b, 6.2d a 6.2f označuje číslo vzorku použité směsi, kde lze sledovat opakovatelnost výsledků u různých vzorků stejné směsi.

Vzhledem k tomu, že změnou elektrody (potřením povrchu grafitovou pastou) očekáváme pokles reálné i imaginární složky impedance, nelze odhadnout změnu ztrátového činitele, který je počítán z podílu reálné a imaginární složky impedance (viz. vzorec 3.3.2g). Ten dá informaci, která složka impedance betonového plátu je více citlivá na zlepšení stykových ploch elektrody a vzorku.

Srovnáním grafů imaginární složky impedance v závislosti na frekvenci (Obr. 6.2c a Obr. 6.2d) pozorujeme pokles hodnot  $\text{Im } Z$ , zhruba o 60 % pro každý ze vzorků. Také zde přechází u nižších frekvencí konvexní tvar křivky v konkávní. U vzorků R5, R6 (vyšší frakce kameniva) se objevilo lokální maximum u frekvence přibližně 100 Hz (Obr. 6.2d).



Obr. 6.2c Graf závislosti imaginární složky impedance na frekvenci (bez grafitové pasty).

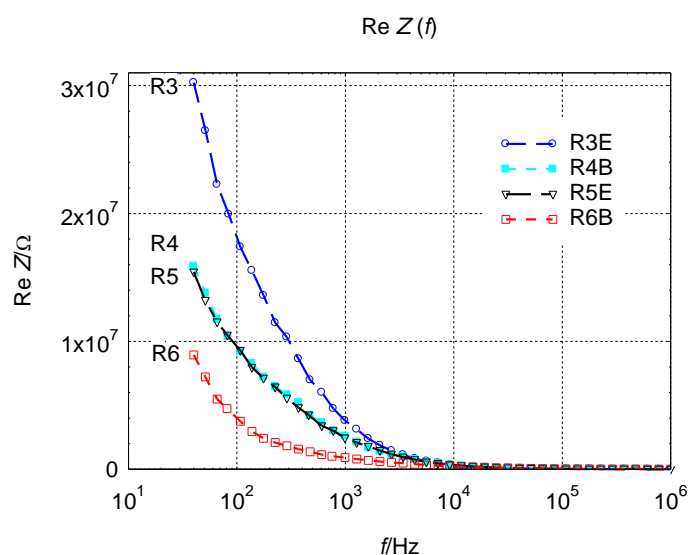


Obr. 6.2d Graf závislosti imaginární složky impedance na frekvenci (s grafitovou pastou).

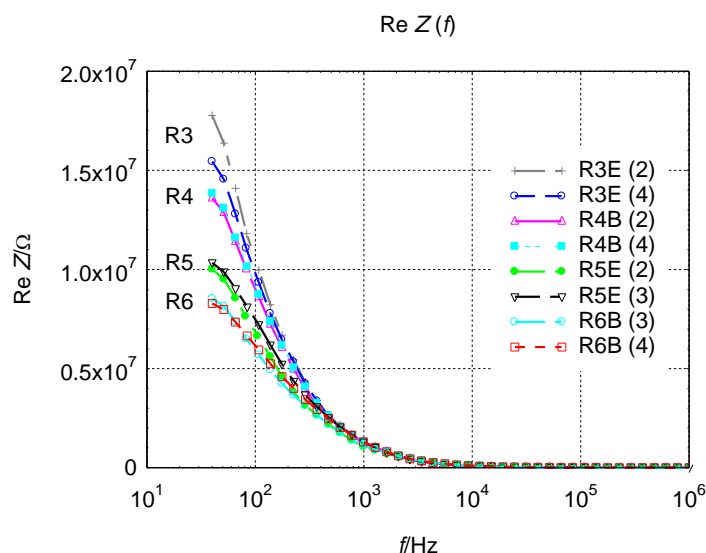
Posouzením spekter reálné složky impedance v závislosti na frekvenci (Obr. 6.2e a 6.2f) se potvrdil předpoklad poklesu hodnot reálné složky po potření vzorku grafitovou pastou, a to u všech měřených vzorků s různou frakcí kameniva. Pokles nastal o přibližně 30 % u nejnižších frekvencí.

Tvar křivek vzorků bez grafitu je konvexní, ale po potření grafitem přechází spektrum v oblasti nejnižších měřených frekvencí v konkávní křivku.

Reálná složka impedance vzorků (Obr. 6.2e a 6.2f) pro různé hodnoty frekvence budícího signálu elektrického napětí má opačný trend než u elektrické kapacity (vypočítané z imaginární složky impedance potažmo kapacitance). Hodnoty odporu jsou pro vyšší frakci nižší, pro vzorky R4 a R5 téměř splývají. Odlišnosti křivek lze pozorovat pouze v rozsahu frekvencí 40 Hz až 1 kHz. Ve zbylé části spektra jsou hodnoty na hranici měřitelnosti.



Obr. 6.2e Graf závislosti reálné složky impedance na frekvenci (bez grafitové pasty).



Obr. 6.2f Graf závislosti reálné složky impedance na frekvenci (s grafitovou pastou).

Nejvyšší hodnoty elektrické kapacity byly naměřeny pro směs s největší frakcí kameniva (Tab. 6.2a), s klesající frakcí byla zaznamenána nižší hodnota elektrické kapacity vzorků. Statická relativní permitivita je vyšší u směsi s vyšší frakcí, usuzováno z hodnot elektrické kapacity. Jak se tyto hodnoty změnily po natření povrchu grafitovou pastou porovnává Tab. 6.2b.

	Před natřením	Po natření	Před natřením	Po natření	Před natřením	Po natření	Před natřením	Po natření	Před natřením	Po natření
	$C/\text{pF}$	$C/\text{pF}$	$R/\text{M}\Omega$	$R/\text{M}\Omega$	$Z/\text{M}\Omega$	$Z/\text{M}\Omega$	$\tan \delta/-$	$\tan \delta/-$	$-\varphi/^\circ$	$-\varphi/^\circ$
<b>R3E</b>	69,4	143,4	17,40	9,95	27,50	14,91	0,82	0,89	315	318
<b>R4B</b>	130,0	190,6	9,08	8,53	14,57	11,94	0,79	1,05	316	323
<b>R5E</b>	156,0	280,2	9,30	6,71	13,31	8,78	0,98	1,18	322	255
<b>R6B</b>	199,0	379,8	3,75	5,66	8,34	7,04	0,50	1,64	307	233

Tab. 6.2a Elektrické parametry pro zvolenou (referenční) frekvenci 100 Hz před a po natření povrchu grafitovou pastou,  $C$  - kapacita,  $R$  - odpor,  $Z$  - komplexní hodnota impedance,  $\tan \delta$  - ztrátový činitel,  $-\varphi$  - fázorový úhel

Elektrická kapacita  $C$  pro referenční frekvenci 100 Hz byla dopočítána z kapacity  $X_c$  (imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$ ) ze vzorce:

$$X_c = \frac{1}{\omega C} = \frac{1}{2\pi f C} \Rightarrow C = \frac{1}{2\pi f X_c}, \quad (6.2a)$$

Tabulka 6.2a vyjadřuje souhrnně jednotlivé hodnoty elektrických veličin vzorků pro zvolenou frekvenci 100 Hz (před a po natření povrchu grafitovou pastou). Hodnoty elektrické kapacity odpovídají trendu pozorovanému ve spektrech, stejně tak hodnoty elektrického odporu. Hodnoty velikosti impedance s rostoucí frakcí klesají, stejně jako u elektrického odporu, což odpovídá převaze reálné složky a je to v souladu se zjištěným fázorovým úhlem vzorků při zvolené frekvenci.

Měření vystihují elektrické vlastnosti materiálu uvnitř betonových plátů a je tedy splněn předpoklad, že zvyšující se kapacita vzorku a současně snižující se odpor vzorku má za následek snižování absolutní hodnoty impedance.



Bez natření povrchu		Po natření povrchu	
$\text{Re } Z$	>	$\text{Re } Z$	Reálná složka impedance (rezistance)
$\text{Im } Z$	>	$\text{Im } Z$	Imaginární složka impedance (kapacitance)
$C$	<	$C$	Kapacita
$S$	<	$S$	Plocha elektrod

Tab. 6.2b Orientační porovnání sledovaných veličin

Například z hodnot fázového úhlu a ztrátového činitele pro frekvenci 1 kHz již nelze usuzovat na souvislost s frakcí kameniva ve vzorcích. Frekvence 1 kHz a vyšší se ukazuje v tomto případě jako nevhodná pro rychlé vyhodnocování elektrických parametrů materiálů na cementové bázi s tímto složením.

Měřené vzorky byly v suchém stavu také podrobeny kontrole reprodukovatelnosti v různých časových obdobích. Křivky se s minimální odchylkou opakovaly, což svědčí o reprodukovatelnosti výsledků a metody.

Je nutné si uvědomit, že jednotlivé druhy polarizací nepřispívají při měnící se frekvenci k permitivitě různých dielektrik s odlišnou strukturou stejnou měrou a v celém rozsahu frekvencí [Mentlík]. V technickém dielektriku, kde se vyskytují základní druhy polarizací, je závislost permitivity (případně konkrétně sledovaných veličin) na kmitočtu při konstantní teplotě dána složením křivek odpovídajícím jednotlivým mechanismům. Z tohoto hlediska byly popsány grafy výše a poukázáno na dominanci jednotlivých složek k daným frekvencím.

Kromě vlivu frekvence ovšem nesmíme zapomínat na vliv teploty. S rostoucí teplotou se disperzní oblasti posouvají k vyšším frekvencím, protože dipólové molekuly se stávají pohyblivějšími. Měření tedy proběhlo při konstantní laboratorní teplotě.

Vzorky byly dobře měřitelné s potřením grafitovou pastou i bez ní. Grafitová pasta sice zprostředkuje lepší kontakt mezi elektrodou a vzorkem, nicméně současně se může vyskytnout negativum způsobené zatečením této pasty do pórovité struktury betonových vzorků. Změní se tak plocha přiložených měřících elektrod, a to je také jedním z důvodů změny naměřených elektrických parametrů - např. snížení reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ .



## 7 Srovnání elektrod různých typů zapuštěných do hydratující směsi betonu

V závislosti na vědním oboru, ve kterém se IS aplikuje, existují různé varianty řešení uspořádání zařízení v impedanční spektroskopii. V elektrochemii se materiál jímá do elektrochemických cel (nádob), upravených pro dvou-, tří- a čtyřelektrodové měření. V oboru tenkých vrstev se na zkoumaný vzorek napařují vodivé elektrody, popřípadě se použijí vodivé pasty a nátěry, v závislosti na vlastnostech povrchu (vodivost, hrubost, apod.) měřeného vzorku. V elektrotechnice (hlavně silnoproudé technice) lze materiál vkládat mezi plošné elektrody doporučených tvarů a velikosti, používat vodivých laků a dalších forem elektrických kontaktů s materiálem. Při volbě elektrodového systému se snažíme eliminovat parazitní elektrické jevy na rozhraní materiál-elektroda (viz. také Kapitola 6), např.: přechodový odpor, kapacitu mezi stykovými plochami, vznik výbojů na povrchu materiálu a další. Upevnění vzorku má eliminovat svodový odpor, vzorek pak umístíme do elektromagneticky stíněného prostředí.

Abychom při testování různých typů elektrod vyloučili problém přechodu materiál-elektroda, tak byly elektrody zapuštěny do čerstvě namíchané směsi betonu.

S přípravkem na uchycení válcových a deskových elektrod vkládaných do čerstvého betonu (Obr. 7a) byla prováděna následující elektrická měření. Hlavní funkcí přípravku je stabilizace polohy válcových a deskových elektrod v betonu ihned po namíchání, kdy je beton ještě tekutý. Kable elektrod by svou tuhostí mohly způsobit změnu polohy elektrod v betonu. Další důležitou vlastností přípravku je elektrická nevodivost, pružnost, nepojí se s betonem a je možné opakovaní použití. Zjišťují se elektrické vlastnosti: elektrický odpor, elektrická kapacita, indukčnost, impedance a její složky a další parametry v závislosti na měřicí technice.



Obr. 7a Celkový vzhled přípravku na uchycení válcových a deskových elektrod vkládaných do čerstvého betonu.

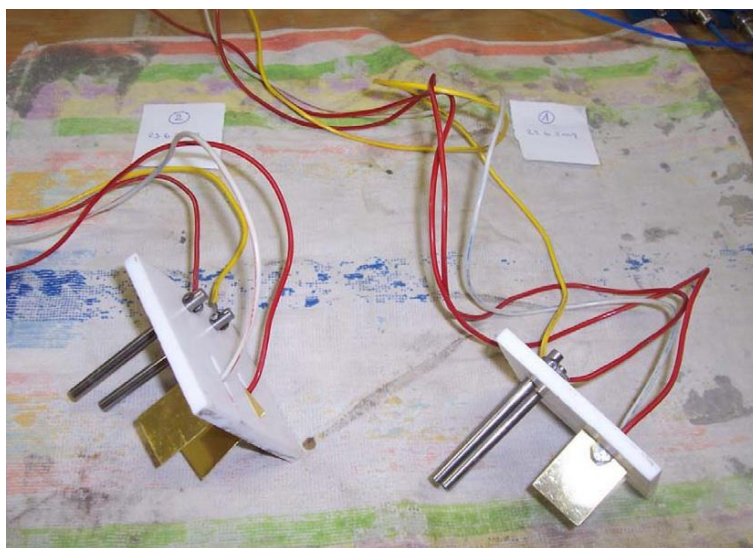
Přípravek je vyroben z teflonové desky tloušťky 5,5 mm a rozměrech 80 mm x 80 mm. V desce jsou vyvrtány kolmé kruhové otvory průměru 6,1 mm, s osovou roztečí 20 mm. Současně se na desce nachází rovnoběžné šterbiny, kolmé na plochu desky. Vzdálenost

štěrbín je 15 mm, délka 20 mm. Tyto parametry lze modifikovat pro zvolené elektrody. Podmínkou je těsnost uchycení elektrod, avšak s možností vysunutí. Ke správné funkci teflonového přípravku je třeba popsat i použité elektrody.



Obr. 7b Typy elektrod zapouštěných do betonu.

Plné válcové elektrody jsou vyrobeny z hlazené niklové oceli, vhodně zvolené délky a průměru 6 mm. V horní části válečků je vyvrtán otvor průměru 2 mm. Otvorem je veden šroub s metrickým závitem a prostřednictvím matky je přichyceno očko kabelu, vedoucího k přístrojům. Spojení musí být bez rzi, pro minimalizování přechodového odporu. Deskové mosazné elektrody mají na jedné straně cínem připájeny kabely, vedoucí dále k měřicím přístrojům. Množství cínu nesmí znemožnit průchod elektrody i kabelu skrz štěrbinu. V opačném případě by nebylo možné odstranit teflonovou desku bez poškození po zatvrdnutí betonu. Elektrické odizolování přívodů je zajištěno teflonem. Rozměry přípravku lze modifikovat.



Obr. 7c Pohled na přípravek (včetně elektrod) na uchycení válcových a deskových elektrod vkládaných do čerstvého betonu.

Diagnostika stavebních materiálů vyžaduje měření fyzikálních veličin v různých částech testovaného vzorku (dílece, prazce). Z důvodu potřeby snímání elektrických i neelektrických veličin např. u hydratujícího betonu byla navržena a sestavena přepínací aparatura schopná propojit až 5 měřicích přístrojů (multimetry, generátory) s 32ti dvou vodičovými čidly

(termistory, elektrody, snímače pro akustickou emisi aj.). Díky přepínací aparatuře lze jeden přístroj propojit s libovolným čidlem, avšak v jeden okamžik lze sledovat pouze stav jednoho čidla.

Aparatura (přepínací skříň) sestává z vnější kovové konstrukce, na jejichž stěnách se nachází power tlačítko, ovládací a indikační panel (display – přední pohled Obr. 7d). Ovládací panel umožňuje manuální propojení čidel bez použití PC.



Obr. 7d Přední panel přepínací aparatury.

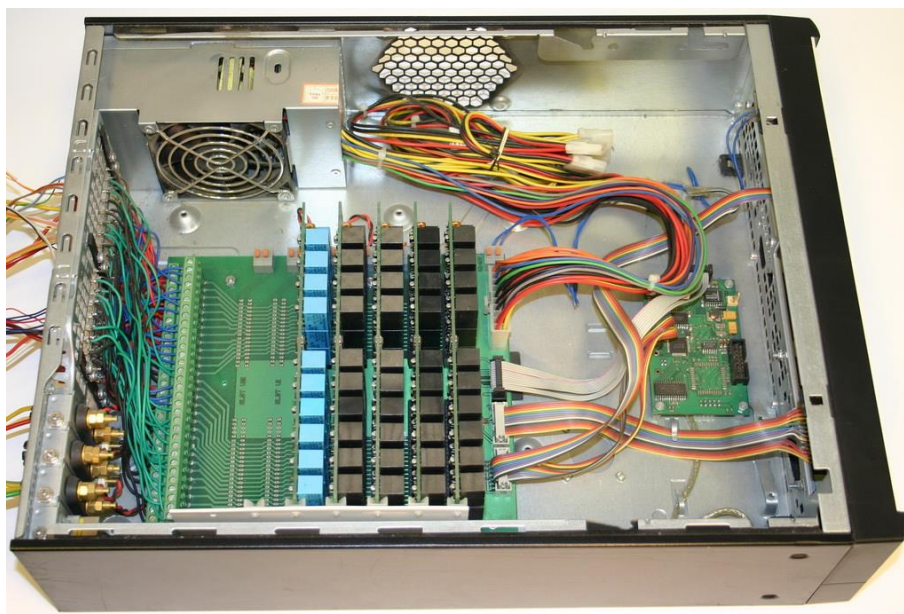
Na zadním panelu (Obr. 7e) se nachází vstup pro napájení, 32 dvojic svorek pro čidla, 3 dvojice svorek pro přístroje, 2 koaxiální vstupy pro přístroje a USB vstup.



Obr. 7e Zadní panel přepínací aparatury.

Uvnitř přepínací skříň se nachází napájecí zdroj SOLY TECH model: SL-220TFX, který napájí desky tištěných spojů (viz. Obr. 7f). Menší tištěný spoj obsahuje obvody pro HID (human interface device) zařízení a zprostředkovává komunikaci přes USB rozhraní a předává pokyny pro sepnutí daného prvku na desce se sloty. Na desce se sloty se nachází 5 modulů osazených relátka a dvě řady patič propojených s vnějšími svorkami pro čidla. Deska se sloty také obsahuje patiči pro propojení s numerickou klávesnicí předního panelu. Vedle této patice se nachází vývod na indikační display pro zobrazení informace o aktuálně sepnutém relátku.





Obr. 7f Pohled dovnitř přepínací aparatury.

Uplatnění přepínací skříně lze nalézt např. při měření teplotních polí ve stavebních prvcích. Přepínací aparatura byla s úspěchem využita pro kontinuální měření teploty a elektrických parametrů u tuhajícího betonu.

### 7.1 Příprava vzorků a experiment

Pro srovnání rozdílných typů elektrod byla namíchána směs betonu o následující receptuře (Tab 7.1a).

Receptura betonu		Mechanické vlastnosti	
	1 m <sup>3</sup>		
Vodní součinitel	0,33	Zpracovatelnost	F4
CEM I 42,5 R Mokrá	420	$f_{c1}$ [MPa]	48,4
Metakaolin Mefisto K05	35	$E_1$ [GPa]	29,0
Voda	150	$f_{c2}$ [MPa]	60,5
Superplastifikátor	7,5	$E_{2,rh=95}$ [GPa]	-
Písek 0/4 Kinsky	625	$E_{2,rh=60}$ [GPa]	30,4
Drť 4/8 Litice	245	$f_{c28}$ [MPa]	105,1
Drť 8/16 Litice	975	$E_{28,rh=95}$ [GPa]	40,5
		$E_{28,rh=60}$ [GPa]	37,3

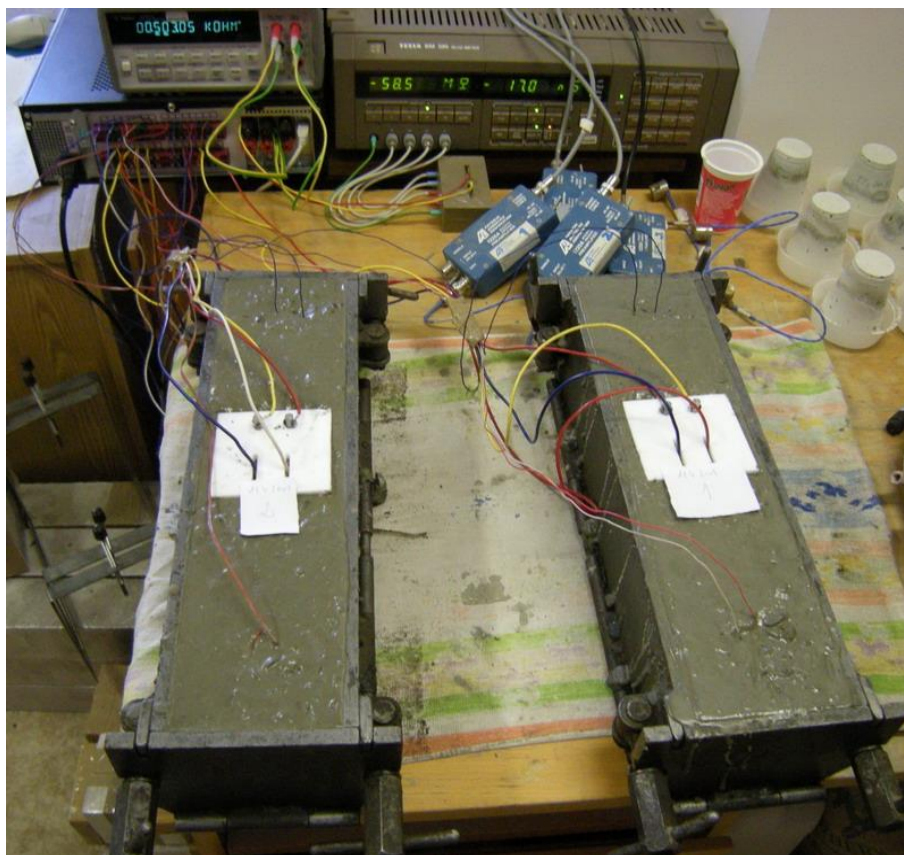
Tab. 7.1a Receptura betonu a jeho mechanické vlastnosti

Beton byl míchán v laboratorní míchačce v množství 35 l. Pro měření pevnosti v tlaku  $f_c$  byly zhotoveny krychle o hraně 150 mm a pro měření metodou impedanční spektroskopie a pro měření statických modulů pružnosti  $E$  hranoly o rozměrech 100x100x400 mm. První hodnoty pevností a modulů pružností byly měřeny ve stáří 24-26 hodin, další ve stáří 2 dny a 28 dní, obojí na vzorcích uložených ve vlhkém uložení (r.h. 95 %) a na vzduchu v laboratoři

(r.h. 60 %). Zpracovatelnost F4 značí rozlití kužele (flowtest) 490 až 550 mm (podle ČSN EN 12350-5).

Elektrody byly do měřené směsi vloženy za cca 15 minut od namíchání, přičemž vlastní měření započalo po 1,5 hodině.

U této směsi s vodním součinitelem 0,33 je patrné, že statické moduly pružnosti a pevnosti v tlaku se se stářím zvyšují. Svoji roli zde patrně hraje voda ve struktuře a utváření výše zmíněné pórovité struktury.



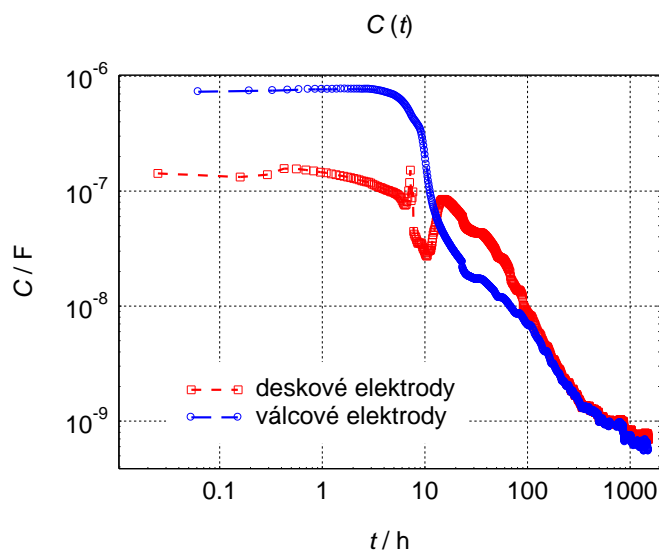
Obr. 7.1a Zobrazení pracoviště (betonové vzorky, přístroje a zapuštěné elektrody). Vzorek vpravo označen číslo 1, vzorek vlevo označen číslo 2 a v průběhu experimentu obalen smršťovací folií. Přístroje: RLCG Meter Tesla BM 595, Multimetr Agilent 34410A, Přepínací aparatura, PC.

Experiment spočíval v realizaci kontinuálního měření v rozsahu až 1 080 hodin (45 dnů) s následným popisem časových závislostí elektrických veličin. K analýze byly zvoleny níže prezentované závislosti. Sledovány byly nejenom rozdíly ve spektrech v rámci různých typů elektrod, ale také změny způsobené vlivem hydratace.

## 7.2 Výsledky

Graf na obrázku 7.2a srovnává elektrickou kapacitu vzorku v oblasti elektrod při frekvenci elektrického pole 1 kHz. Elektrická kapacita byla sledována po dobu 1 080 hodin. Kapacita se mírně liší pro plošné elektrody a válcové elektrody. Je to způsobeno tvarem elektrod, jejich plochou, vzdáleností elektrod a vlivem orientace elektrod vzhledem ke kovové formě pro výrobu experimentálního vzorku. Není však naším záměrem srovnávat

pouze absolutní hodnoty elektrické kapacity mezi rozdílnými elektrodami, ale také elektrický odpor a tvar spektra (obálky) ztrátového činitele.



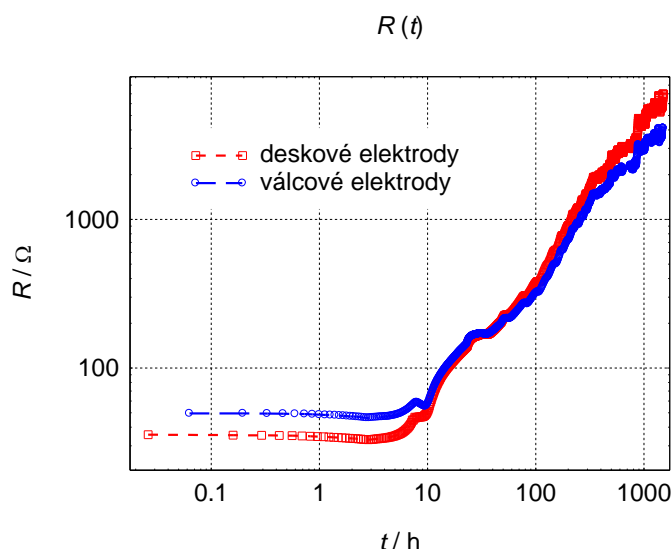
Obr. 7.2a Elektrická kapacita vzorku za použití dvou typů elektrod,  $f=1$  kHz.

V obrázku 7.2a pozorujeme v prvních hodině minimální nárůst elektrické kapacity u obou použitých elektrod, po první hodině od započetí měření, což odpovídá přibližně 1,5 hodiny od namíchání, dochází k poklesu kapacity o jeden řád. Krátce před 10 hodinou pozorujeme u deskových elektrod nárůst kapacity, který může být způsoben přechodem mezi měřicími rozsahy použitého RLCG mostu, ale také možnou manipulací se vzorkem při aplikaci čidel metody akustické emise. Podstatný je však nárůst hodnot kapacity u deskových elektrod po 10 hodině, u hodnot kapacity válcových elektrod k nárůstu nedochází, pouze se zvolňuje klesání hodnoty kapacity. Záměsová voda dosud zaplňuje prostor mezi částicemi směsi, vzorek je dosud plastický a napětí ve vzorku je minimální, je kompenzováno transportem vody a změnou polohy některých částic. Voda se stále více váže na částice pojiva. Pórovitost roste.

Po 15 hodině však kapacita vzorku u deskových elektrod opět klesá. Po 23,5. hodině nastává u obou křivek výraznější pokles, křivka však naváže na původní trend poklesu ve 35. hodině. Zbývající záměsová voda připomínající nyní spíše elektrolyt s permitivitou vyšší než permitivita vzduchu se navazuje na pojivo a mizí z makropórů. V materiálu klesá permitivita a tím elektrická kapacita. Lze se domnívat, že ve vzorku narůstá výrazně pnutí, vzorek přestává být plastický, roste četnost mikrotrhlin.

Po přibližně 100 hodinách měření nabývají hodnoty elektrických kapacit srovnatelných hodnot a po zbytek doby zrání betonu se hodnoty výrazně neliší. Tvar křivek v logaritmických souřadnicích na obou osách v čase od 10. hodiny není v celém intervalu přímkový, nelze tedy použít aproximaci  $\log C = k \cdot \log T + q$ , kde  $k$  a  $q$  jsou koeficienty, proto změny elektrické kapacity neprobíhají exponenciálně v celé zbylé části intervalu.



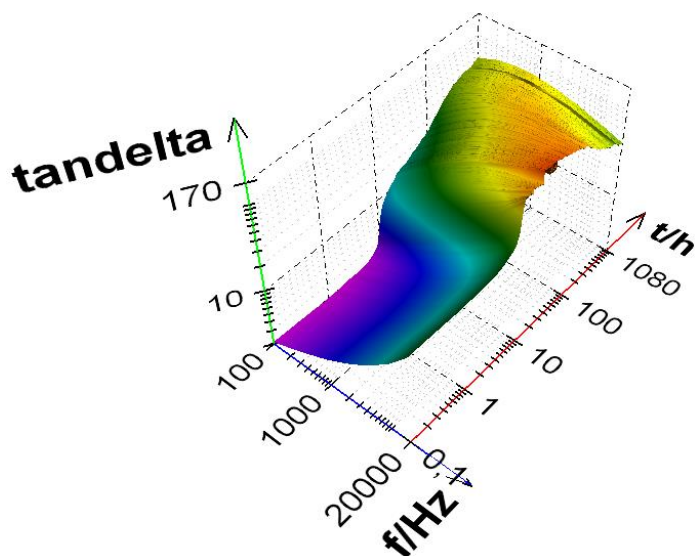


Obr. 7.2b Elektrický odpor vzorku za použití dvou typů elektrod,  $f=1$  kHz.

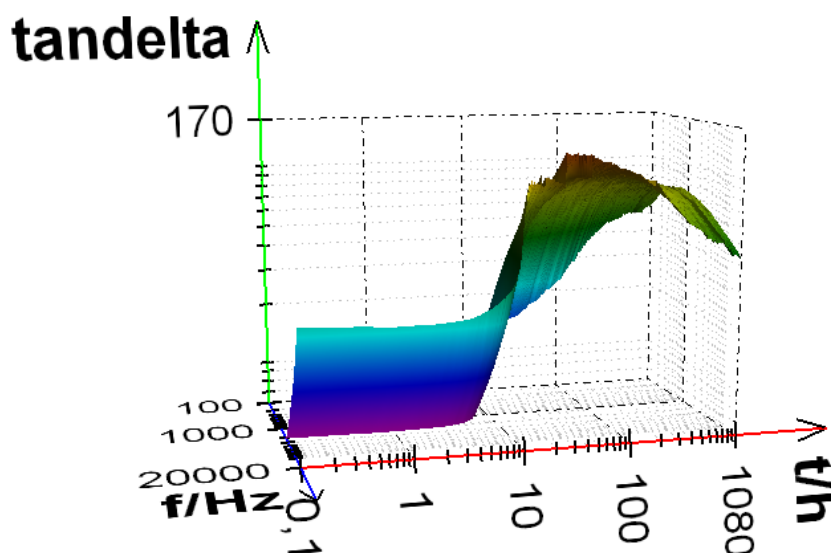
V grafu logaritmické závislosti elektrického odporu na logaritmu času  $\log R(\log t)$  (Obr. 7.2b) srovnáváme elektrický odpor při frekvenci budícího elektrického pole 1 kHz u obou typů použitých elektrod. Opět nelze porovnávat hodnoty měřené veličiny, pouze změny v čase a trendy. Opět pozorujeme srovnatelný tvar spektra u obou typů elektrod do doby 8 hodin. Následuje nárůst a na několik hodin pokles u křivky elektrického odporu určeného pomocí válcových elektrod, zatímco hodnoty odporu u druhé křivky neklesají. Napětí v betonovém dílci je malé, je kompenzováno plastičností materiálu. Od 10 hodiny drží obě křivky stejný trend. Roste elektrický odpor, roste pórovitost a napětí v materiálu. Po 13 hodině až do doby 100 h jsou hodnoty elektrického odporu srovnatelné. Hodnoty elektrického odporu měřeného deskovými elektrodami rostou více prudce než u válcových elektrod. V závěru intervalu pozorujeme hodnoty 6 000  $\Omega$  a 3 500  $\Omega$ . Při pohledu na celá spektra opět nelze nahradit průběh změn elektrického odporu při hydrataci přesně exponenciální závislostí, můžeme zatím říci, že nejbližší k exponenciálnímu průběhu je křivka odporu betonu u válcových elektrod od 8. hodiny. Při hledání trendu u této křivky docházíme k tvaru pomyslné obálky křivky v podobě:  $\log R = +0.832 \log T + 0.971$ , po odlogaritmování:  $R = 9.4 \cdot T^{0.8}$ . Nejpodstatnější je parametr exponentu 0.8, který se ukazuje velmi podobný i u jiných cementových směsí.

V grafu na obrázku 7.2b pozorujeme od přibližně páté hodiny hydratace exponenciální nárůst elektrického odporu vzorku. Předpokládá se úzká souvislost s nárůstem pórovitosti, ke kterému dochází přítomností gelových pórů, hydratačních pórů a kapilární pórovitosti. Za využití Fagerlundova empirického vztahu pro stupeň hydratace cementu lze například hledat podíl druhů pórů na celkové pórovitosti a její závislost na čase hydratace [Fagerlund].

Velmi zajímavými a komplexními jsou spektra ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta(f)$  pro celé období hydratace. Na obrázcích 7.2c a 7.2d jsou znázorněna spektra u válcových elektrod.



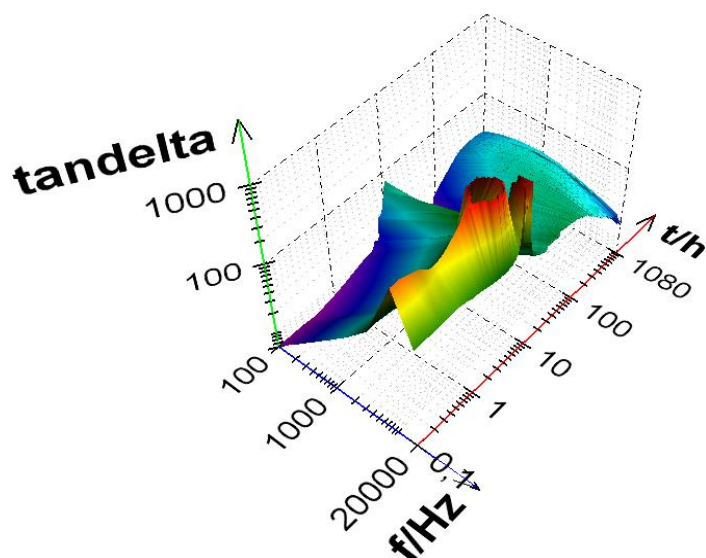
Obr. 7.2c Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno válcovými elektrodami, pohled 1.



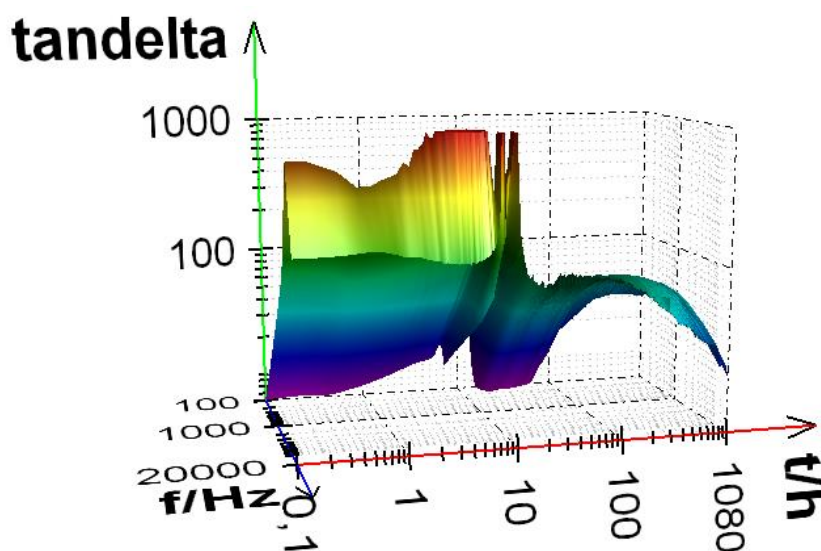
Obr. 7.2d Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno válcovými elektrodami, pohled 2.

Po desáté hodině se hodnoty zvyšují, to odpovídá nárůstu pevnosti v tlaku, napětí ve vzorku narostlo. Odtud se objevené maximum plochy přesunuje s časem k nižším částem spektra a jeho absolutní hodnota klesá. Přítomnost obloukového tvaru křivky svědčí o dominujících polarizačních ztrátách před vodivostními.

Na obrázcích 7.2e a 7.2f vidíme opět spektra ztrátového činitele v prostorovém grafu pro měření pomocí deskových elektrod, velmi podobného průběhu i hodnotami předchozímu případu. Velmi znepokojivými jsou přítomnosti úzkých extrémů. První se nachází při první fázi tuhnutí pouze u nejvyšších frekvencí elektrického pole, které však pouze ukazují na vliv tvaru elektrod na výsledek měření. Daleko komplikovanější se jeví přítomnost úzkého valu kolem 10 hodiny, který však začíná dříve u nižších frekvencí a končí později u vyšších frekvencí. Koreponduje s pozorovanou anomálií u závislosti elektrické kapacity na čase ve stejném intervalu tuhnutí, stejně jako s poklesem elektrické vodivosti v uvedeném intervalu.

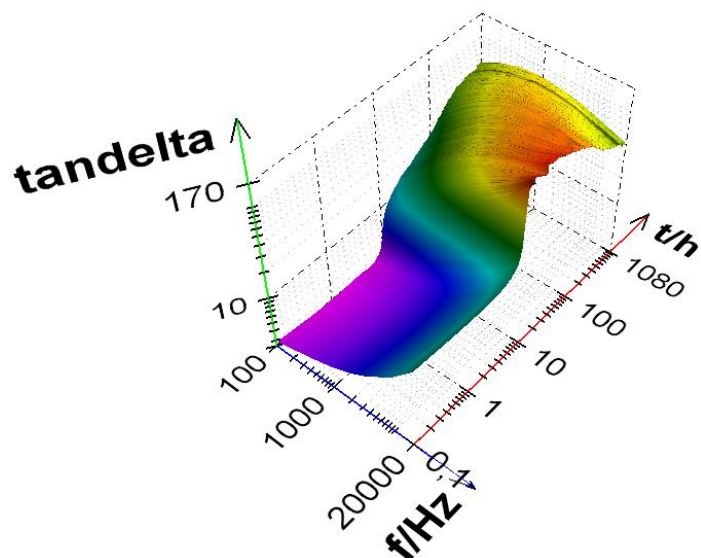


Obr. 7.2e Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno plošnými elektrodami, pohled 1.

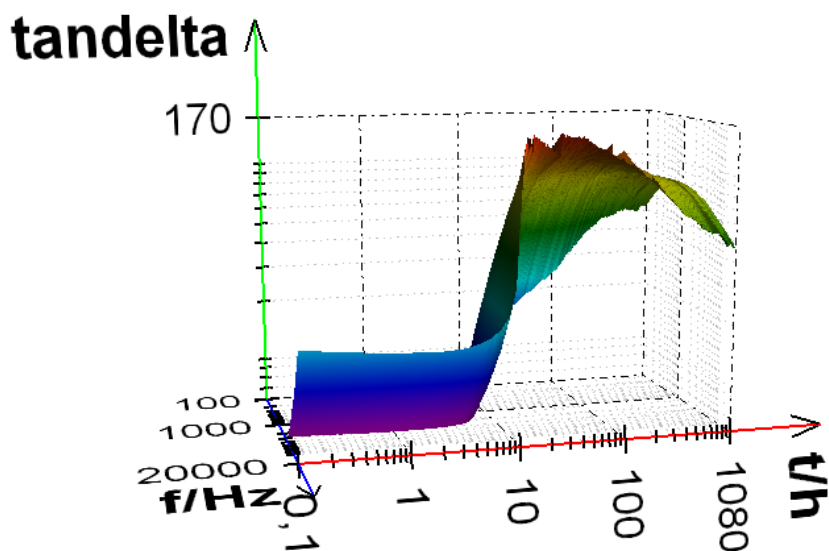


Obr. 7.2f Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno plošnými elektrodami, pohled 2.

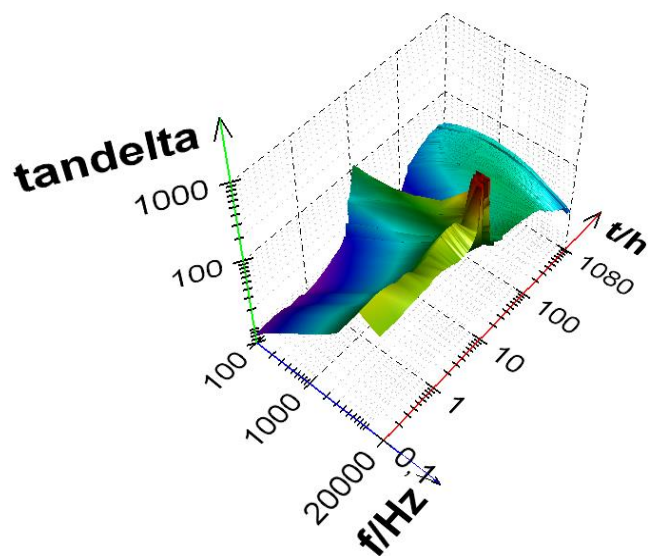
V grafech na obrázcích 7.2g a 7.2h jsou vyjádřena spektra ztrátového činitele měřeného za použití válcových elektrod, pro hydrataci vzorku č.2, který byl v po celý čas experimentu obalen. Spektra mají opět hladkou návaznost, maximální hodnota, které dosáhnou je 166, která je srovnatelná s hodnotou u neobaleného vzorku č.1, která byla 140. U neobaleného vzorku (č.1) pozorujeme v prvních 10 hodinách hydratace při nejvyšších použitých frekvencích vyšší hodnoty ztrátového činitele a na konci měření (doba  $t \sim 1\ 000$  h) je vidět rychlejší přesun maxima křivek k nižším frekvencím, než u spekter pro obalený vzorek (v grafu to značí užší oblast jediné barvy).



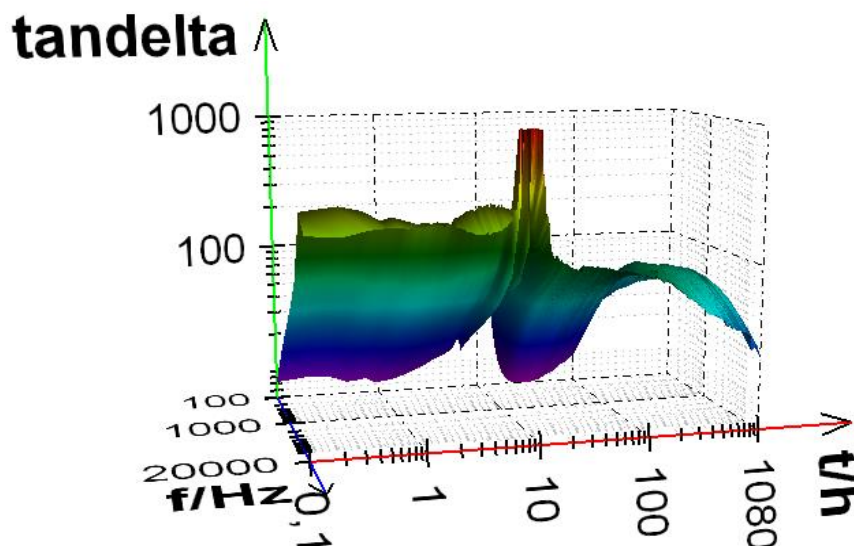
Obr. 7.2g Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno válcovými elektrodami, pohled 1.



Obr. 7.2h Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno válcovými elektrodami, pohled 2.



Obr. 7.2i Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno plošnými elektrodami, pohled 1.



Obr. 7.2j Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno plošnými elektrodami, pohled 2.

U obaleného vzorku dochází pouze k autogennímu smršťování, zatímco u neobaleného vzorku se projeví plastické smrštění a smrštění vysycháním. Každé smrštění je důsledkem mimo jiné změn kapilárního tlaku. Lze se domnívat, že vysoké hodnoty ztrátového činitele u neobaleného vzorku, při použití plošných elektrod k realizaci měření, jsou projevem více druhů smršťování a vyššího pnutí, kdežto u obaleného vzorku není dosahováno tak vysokých hodnot ztrátového činitele a pnutí ve vzorku je nižší.

V průběhu 45 dní byla sledována hydratace a tuhnutí betonu uvedeného složení, pomocí dvou typů elektrod. Získané časové a frekvenční závislosti ukázaly některé rozdíly ve spektrech elektrických veličin závislé na typu elektrod. Během hydratace betonového vzorku nedocházelo v prvních hodinách k výrazným změnám v měřených elektrických veličinách, ke změnám dochází v intervalu 4 až 50 hodin (přibližně). Změna elektrického odporu a kapacity vzorku značí změny napětí ve vzorku, které dosahují vyšší intenzity různě rychle. Odformování vzorku nemělo zásadní vliv na průběh hydratace. V praxi jsou použitelné oba typy elektrod, přičemž např. pro výpočet měrného odporu se zdají výhodnější elektrody plošné, nicméně právě u plošných elektrod se přibližně v 10té hodině hydratace objevila anomálie (u obou měřených vzorků), která zatím nebyla věrohodně vysvětlena.



## 8 Aplikace metody na hydrataci betonu v různém prostředí

Sledování procesu hydratace betonu v odlišných okolních podmínkách metodou impedanční spektroskopie se v literatuře vyskytuje zřídka. Méně často jsou prováděna sledování zrání betonu uvedenou metodou, kdy měrný odpor směsi přesahuje hodnoty 500 k $\Omega$ . Na základě Debyeovy teorie [MacDonald, Mentlík] vznikly modely dielektrika, jejich aplikací a obdrženy parametry dielektrika (kapitola 4) je charakterizován měřený materiál a diskutována jednoznačnost určení hodnot parametrů.

Pro homogenní materiály vybudoval teorii polarizace dielektrika Debye. Experimenty a závěry na reálných látkách však vykazovaly odlišnosti od základních teorií. K. S. Cole a R. H. Cole, dále Fuoss a Kirkwood odvodili z Debyeovy teorie modely dielektrika, více se blížíci experimentálním závěrům.

J. R. MacDonald nastínil ekvivalenci mezi tvarem výrazů pro komplexní relativní permitivitu ve smyslu rovnic v kapitole 4 a přizpůsobených rovnic pro komplexní impedanci  $Z$  v kapitole 3.2. Matematicky byly odvozeny vztahy pro reálnou a imaginární složku komplexní relativní permitivity a podle zmíněné ekvivalence vyjádřeny vztahy pro komplexní složky měrné impedance. Za použití matematického softwaru (MathCad) byly hledány hodnoty parametrů těchto dvou typů modelů pro testovaný materiál. Míru lineární závislosti modelové a experimentální závislosti vyjadřuje Pearsonův korelační koeficient  $r$ .

### 8.1 Příprava vzorků a experiment

Beton byl míchán v laboratorní míchačce v množství 50 l. Betonová tělesa měly výchozí rozměry 100x100x400 mm a dále byly pro měření impedanční spektroskopii rozděleny diamantovou pilou na pláty o tloušťce 10 mm. Rozměr testovaných vzorků byl tedy 100x100x10 mm. Složení betonové směsi je uvedeno v Tab. 8.1a.

C 30/37 XF4, S4, plocha NH		
	kg/m <sup>3</sup>	%
Cement - CEM I 42,5R	320	14,45
Struska 420	100	4,52
Voda	210	9,48
Plastifikátor - Spolostan 7L	4	0,18
Provzdušňovací přísada - Chrysoair	0,15	0,01
Písek - Halámky D5 0/4	800	36,13
Drť - Rejta 4/8	280	12,65
Drť - Rejta 8/16	500	22,58

Tab. 8.1a Materiálové složení betonu a procentuální zastoupení jednotlivých složek.





Obr. 8.1a Betonová tělesa těsně po nalití do ocelových forem.

Odformování proběhlo po 24 hodinách a hydratace probíhala po dobu 15 dní ve třech různých prostředích: na vzduchu, ve vodě a ve fólii (Obr. 8.1b). Zbytek hydratace (do 28 dní) již proběhl na vzduchu u všech tří variant. Sušení po hydrataci proběhlo při teplotě 110 °C po dobu 3 dny, až jsme dosáhli neměnné hmotnosti.



Obr. 8.1b Ilustrativní obrázek betonových těles hydratujících ve smršťovací fólii.

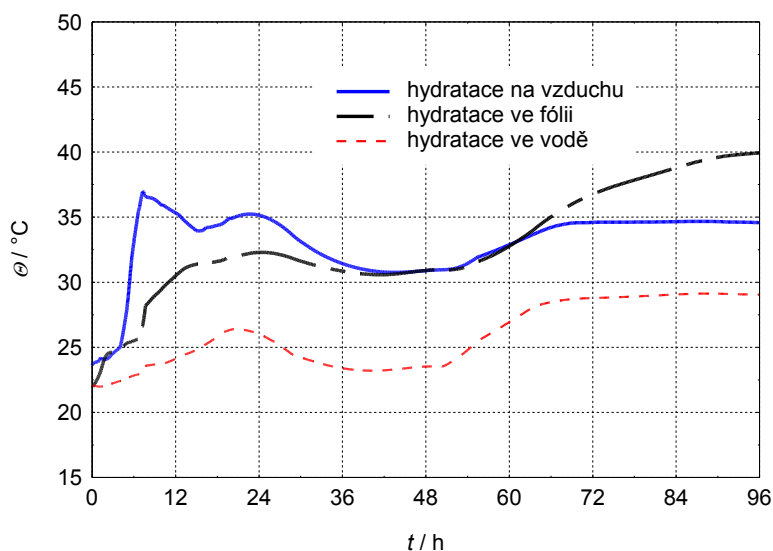
Experiment spočíval v charakterizaci vzorků betonu metodou impedanční spektroskopie s použitím generátoru sinusového signálu Agilent 33220A a osciloskopu Agilent 54645A (zapojení dle schématu v kapitole 5.1). Zrání každého vzorku proběhlo v odlišném prostředí. Pomocí softwaru pro obsluhu uvedených přístrojů a zpracování dat byla získána spektra ztrátového činitele v závislosti na frekvenci, závislosti imaginární složky měrné impedance na reálné složce měrné impedance.

Z modelů byly určeny hodnoty koeficientů, uvedených v tabulce 8.2a a diskutovaných dále.



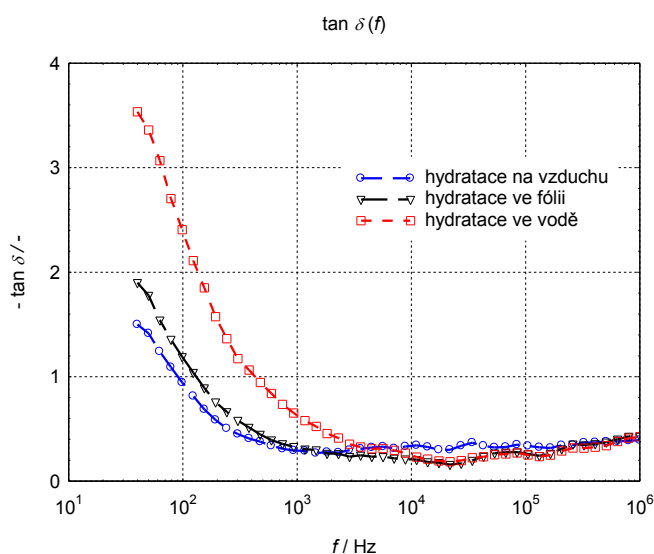
## 8.2 Výsledky

V grafu na obrázku 8.2a můžeme pozorovat vývoj teploty u vzorků hydratujícího ve vodě, na vzduchu i ve smršťovací fólii po dobu prvních 4 dnů. Vývoj teploty odpovídá předpokladům, které se odvíjejí právě od vnějšího prostředí. Nejnižší hodnoty teplot se po dobu 4 dnů vyskytují u vzorku hydratujícího ve vodě. Teplota byla měřena s využitím ocejchovaných termistorů ( $470 \Omega$ ), které byly zapuštěné ještě do čerstvé směsi betonu. Pro měření byl využitý multimetr Agilent 3441A, který přímo komunikoval s počítačem vybaveným programem pro měření vytvořeným v programu Python.



Obr. 8.2a Vývoj teploty u vzorků hydratujících ve vodě, na vzduchu a ve smršťovací fólii.

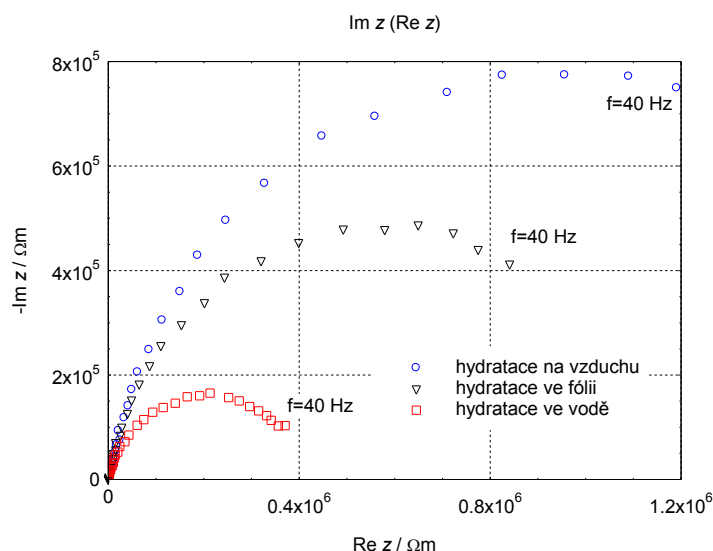
Obrázek 8.2b znázorňuje experimentální spektra ztrátového činitele pro uvedenou škálu frekvencí. Nejvyšších hodnot nabývá ztrátový činitel při nejnižších aplikovaných frekvencích elektrického pole budícího signálu.



Obr. 8.2b Frekvenční spektra ztrátového činitele betonu, hydratujícího v odlišných prostředích.

Hodnoty ztrátového činitele betonu ve sledovaném čase pro vzorky hydratované ve vodě zůstávají vyšší než u vzorků hydratovaných ve folii a na vzduchu až po frekvenci přibližně 4 kHz, kdy spektra nabývají navzájem blízkých hodnot. Vyšší hodnoty ztrátového činitele v levé části spektra indikují vyšší četnost relaxačních dob než v pravé části spektra, maximum by pak určovalo nejpravděpodobnější relaxační dobu pro daný vzorek v aktuálním stavu (složení, míra hydratace, vlhkost). Z odlišnosti spekter usuzujeme na vyšší hodnotu nejpravděpodobnější relaxační doby u vzorku, hydratujícím na vzduchu. Nejbliže k nejpravděpodobnější relaxační době uvedeného vzorku se nachází nejpravděpodobnější relaxační doba pro vzorek zrající ve folii, s rozložením relaxačních dob, podobným vzorku hydratujícím na vzduchu. Od frekvence 4 kHz vykazují všechny průběhy ztrátového činitele kolísání hodnot, je však přítomný trend. U vzorku, který hydratoval na vzduchu jsou patrné v intervalu frekvencí 9 kHz až 100 kHz odlišné hodnoty ztrátového činitele, než u zbylých vzorků. Všechna spektra vykazují v oblasti vyšších frekvencí mírný nárůst hodnot ztrátového činitele. Vysvětlení lze hledat v přítomnosti vody v kamenivu nebo druhu použitého kameniva (kámen Halámky - frakce 0/4 – druh žuly).

Změřená spektra hodnot měrné impedance pro sledovaný materiál jsou v souladu s teorií půlkružnice [MacDonald, Mentlík], jejichž střed je stlačen pod vodorovnou osu (Obr. 8.2c).



Obr. 8.2c Hodnoty měrné impedance použitých vzorků v době charakterizace metodou impedanční spektroskopie.

Nejnižší hodnoty měrné impedance v celém spektru hodnot frekvence budícího elektrického signálu (nárůst frekvence zprava doleva, obrázek 8.2c) byly pozorovány u vzorku, zrajícím ve vodě. Vzorek byl v době experimentu vodivější, ale imaginární složka měrné impedance nabývala v poměru k reálné složce vyšších hodnot, než u ostatních vzorků. To koresponduje s popsányými závislostmi ztrátového činitele. Křivky ve spektru měrné impedance nabývají maxima při odlišných frekvencích. Křivka vzorku, který hydratoval na vzduchu, má maximum už při frekvencích 50 Hz – 60 Hz, křivka uprostřed dosahuje maxima při 80 Hz – 120 Hz, poslední křivka má maximum kolem frekvence 250 Hz .

Uvedená spektra byla modelována fyzikálním a matematickým modelem. Výsledky fitování shrnuje následující tabulka. Použité modely (rozdělení) jsou uvedeny v kapitole 4.

Parametr	prostředí hydratace		
	voda	folie	vzduch
$\varepsilon_{\infty}$	72,3	91,6	99,8
$\varepsilon_s$	$5,3 \cdot 10^5$	$3,6 \cdot 10^4$	$1,3 \cdot 10^4$
$\tau$ [s]	6,4	0,964	0,473
$\alpha$	0,114	0,176	0,268
$r$	0,9924	0,9621	0,8837
N	46	46	46

Tab. 8.2a Hodnoty parametrů modelů spekter ztrátového činitele a měrné impedance vzorků betonu, hydratujících v různých prostředích,  $\varepsilon_{\infty}$  - optická (dynamická) permitivita ( $f \rightarrow \infty$ ),  $\varepsilon_s$  - statická permitivita ( $f=0$ ),  $\tau$  - relaxační čas,  $\alpha$  - distribuční parametr,  $r$  - Pearsonův korelační koeficient, N - počet bodů spektra.

Ze spektra ztrátového činitele byly získány hodnoty komplexní relativní permitivity pro limitní případy frekvence budícího signálu, nejpravděpodobnější doba relaxace  $\tau$  a distribuční parametr  $\alpha$ . Hodnoty dynamické permitivity (také se označuje optická) pro hydrataci v různých prostředích mají vzestupnou tendenci, naopak hodnoty statické permitivity mají klesající charakter. Nejpravděpodobnější doba relaxace potvrzuje odhady z diskuse spekter ztrátového činitele. Hodnoty distribučního parametru  $\alpha$  jsou vyšší s klesajícím obsahem vody v prostředí hydratace betonu. Korelační koeficient byl nejnižší pro fitování spektra ztrátového činitele betonu, zrajícího na vzduchu. Pro získání hodnot parametrů s využitím model byl využit program Mathcad.

Metodou impedanční spektroskopie byl charakterizován beton, hydratující v různých prostředích. Nepřítomnost lokálního maxima ztrátového činitele svědčilo o nejpravděpodobnějších relaxačních dobách, umístěných mimo využití spektrum frekvencí. Model spektra to potvrdil a určil tyto hodnoty. Obtížným a méně přesným označujeme fitování spektra ztrátového činitele pro beton tuhnoucí na vzduchu, na základě nízké hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu.



## 9 Elektrické parametry tepelně namáhaných vzorků na cementové bázi

Beton se pro svoji vysokou schopnost odolávat působení tlakových sil a pro svoji trvanlivost široce používá jako hlavní konstrukční materiál v moderních konstrukcích. Beton má však i některé nedostatky. Jedním z nich je omezená houževnatost, respektive křehkost, kvůli které se mohou betonové konstrukce zřítit náhle nebo dokonce explozivně. Tento problém narůstá s pevností betonu a velikostí konstrukcí. Pokud je mez pevnosti byt' jen lokálně překročena, může dojít ke katastrofě, a to bez předchozího varování, tj. bez plastické deformace předcházející zřícení. Působení zvýšených teplot tento problém umocňuje. Existuje celá řada rozměrných betonových konstrukcí, jako jsou televizní věže, přehrad, mosty, ochranné obaly jaderných elektráren, které jsou vystaveny riziku působení vysokých teplot, ať už v důsledku požáru, jaderné havárie nebo teroristického útoku. Vystavení vysokým teplotám může být šokové (rychlý ohřev nebo rychlé ochlazení) nebo dlouhodobé.

Jestliže je beton vystaven vysokým teplotám, mění se jeho mechanické i chemické chování, zvláště dovolené namáhání v tahu a tlaku, modul pružnosti a Poissonovo číslo a další [Mehta]. Tyto změny závisí na rychlosti změny teploty, extrémech teploty, době trvání ohně a na typu betonu [Schneider].

Betonové konstrukce mohou být vystaveny vysokým teplotám z důvodu požáru, výbuchu či chemické reakci. Při určitém zahřívání dochází k dehydrataci C-S-H gelu, teplotní neslučitelnosti mezi agregátem a cementovou pastou a pórovým tlakem uvnitř cementové pasty, které jsou hlavními škodlivými faktory [Krejčí, Xie].

Monitorování strukturních změn při tepelném namáhání je velmi důležité například pro určení spolehlivosti celé konstrukce.

### 9.1 Příprava vzorků a experiment

Testovaná tělesa o rozměrech 40x40x160 mm byla připravena z cementové malty s vodním součinitelem  $w/c=0,46$ . Směs pro výrobu malty obsahovala cement CEM I 42,5R z Českomoravského cementu, a.s. v Mokré a křemenný písek pro přípravu malt z Filtrační písky, s.r.o. v poměru 1:3 a v souladu s normou ČSN 721200, kdy byly použity vždy 3 frakce písku o velikosti zrn 0-1, 1-3, a 3-4 mm, které byly míchány v hmotnostním poměru 1:1:1.

Všechna tělesa vyrobená z cementové malty byla odformována po 24 hodinách zrání při teplotě 22 °C a 55 % relativní vlhkosti. Dále byla tělesa uložena na dalších 27 dní do vody. Pak byla tělesa sušena 2 dny při teplotě 60 °C. Pro zjištění vlivu vysokých teplot na sledované vzorky byly tyto zahřívány v peci na teploty 200 °C, 400 °C, 600 °C, 800 °C, 1 000 °C a 1 200 °C rychlostí 5 °C/min s výdrží na maximální teplotě 60 minut. Po výpalu byly vzorky samovolně ochlazeny na laboratorní teplotu. Na závěr byl proveden krátký rehydratační proces, který spočíval ve vložení vzorků po výpalu a samovolném ochlazení do vody na 7 dní.



Obr. 9.1a Uchycení testovaného vzorku v přípravku mezi mosazné elektrody o ploše 7x3,5 cm.

V kapitole se zaměří na studium a využití impedanční spektroskopie pro testování cementových kompozitů realizovaných směsí cementové malty a křemenného písku degradovaných působením vysokých teplot 200 °C až 1 200 °C.



Obr. 9.1b Vyobrazení tepelně namáhaných vzorků betonu o velikostech 40x40x160 mm.

Experiment spočíval opět v charakterizaci vzorků betonu metodou impedanční spektroskopie s použitím generátoru sinusového signálu Agilent 33220A a osciloskopu

Agilent 54645A (zapojení dle schématu v kapitole 5.1). Pomocí softwaru pro obsluhu uvedených přístrojů a zpracování dat byla získána spektra ztrátového činitele v závislosti na frekvenci, závislosti imaginární složky měrné impedance na reálné složce měrné impedance. Hodnoty složek měrné impedance každého vzorku byly vypočteny z experimentálně zjištěných hodnot reálné a imaginární složky impedance, podělením dané složky impedance tloušťkou vzorku a vynásobením plochou elektrod. Tyto elektrické parametry byly dány do souvislosti s chemickými procesy, které v betonových vzorcích probíhají vlivem tepelného namáhání.

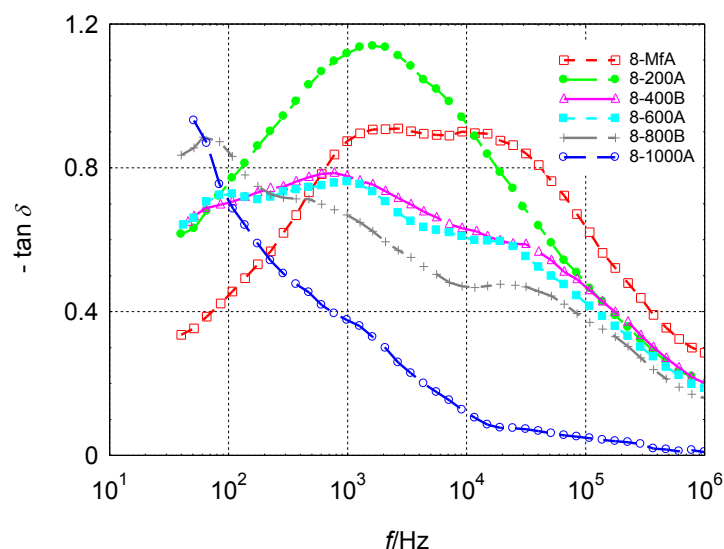
Pro ilustraci byly povrchy tepelně zatěžovaných vzorků naskenovány pomocí konfokálního mikroskopu LEXT 3100 od firmy Olympus.

## 9.2 Výsledky

V grafu závislosti ztrátového činitele na frekvenci (Obr. 9.2a) je znázorněno 6 křivek odpovídající stupňům namáhání vzorků (22 °C až 1 000 °C). Vzorek 8-1200A (žíhaný při teplotě 1 200 °C) nebylo možné zařízením změřit, neboť odpor tohoto vzorku je mimo rozsah měřících přístrojů (signál je příliš utlumen).

U referenčního vzorku 8-MfA (bez tepelného namáhání) pozorujeme ve spektru ztrátového činitele dvě lokální maxima, také u frekvence 2 kHz a 20 kHz, ale právě do frekvence 20 kHz dosahuje nižších hodnot ztrátového činitele než vzorek 8-200A.

Křivka pro vzorek 8-200A odpovídající zahřívání na 200 °C se vyznačuje jedním maximem při frekvenci 2 kHz a dosahuje v celé frekvenční oblasti ze všech křivek nejvyšší hodnoty ztrátového činitele. Tvar křivky současně ukazuje přítomnost polarizačních ztrát v materiálu.



Obr. 9.2a Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci.

Podobný tvar spektra dosahuje vzorek 8-600A (600 °C) v oblasti nižších frekvencí však vystupuje lokální maximum při frekvenci 90 Hz. Ve zbylé části spektra jsou hodnoty ztrátového činitele jen o málo nižší než u vzorku 8-400B.

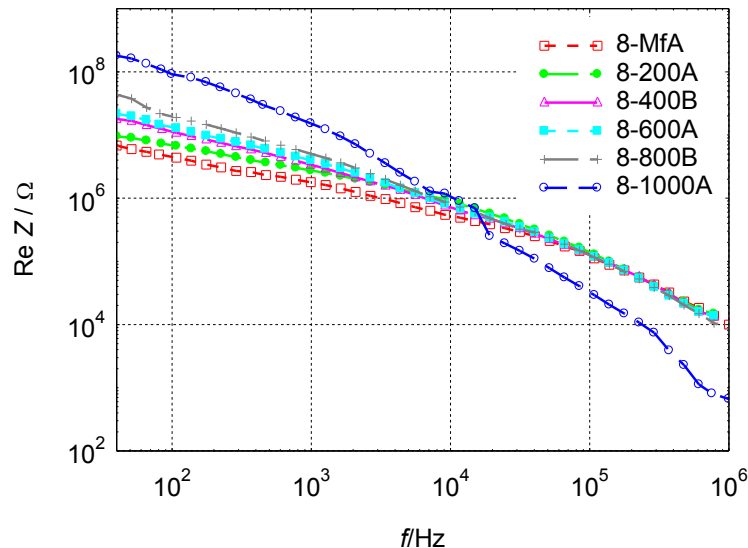


Vzorek ohříváný na 400 °C vykazuje menší maximum při frekvencích 70 Hz, dále při 800 Hz a objevuje se plytké maximum při frekvenci 30 kHz. Celkové hodnoty grafu výrazně poklesly oproti vzorku předchozímu (200 °C). Výrazně se zmenšily polarizační ztráty, což odpovídá odpařené vodě (dehydrataci) a rozkladu některých složek tmelu za uvolnění vodní páry.

Vzorek 8-800B žíhaný při teplotě 800 °C vykazuje výraznější maximum při frekvenci 80 Hz, přičemž hodnoty ztrátového činitele do frekvence 100 Hz dosahují vyšších hodnot, než u předchozích vzorků. Nad frekvencí 100 Hz pozorujeme výraznější pokles všech hodnot ztrátového činitele. Zřejmě dochází k poklesu polarizačních ztrát, ale současně k tvorbě trhlinek.

Charakter křivky odpovídající vzorku 8-1000A (1 000 °C) nasvědčuje dominanci vodivostních ztrát v materiálu (klesající charakter v celé oblasti frekvenčního spektra). Absence vody a přítomnost trhlinek značně zvýšily odpor vzorku v celé oblasti frekvenčního spektra.

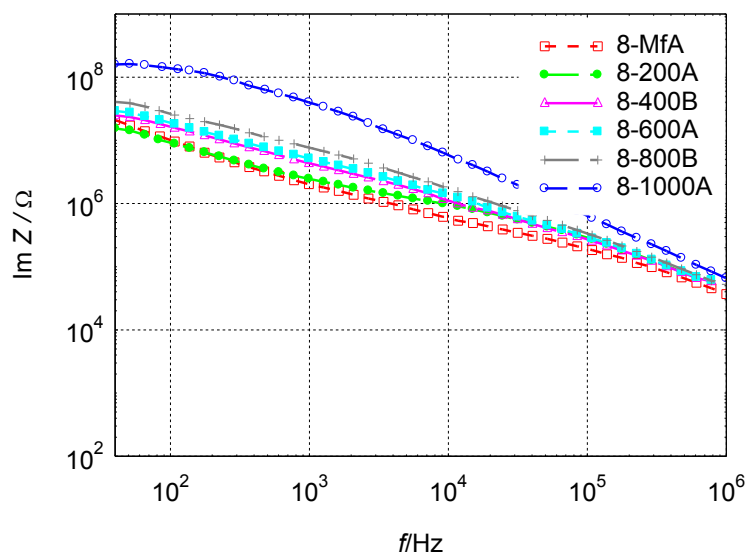
V grafu závislosti reálné složky impedance na frekvenci Obr. 9.2b (log-log) se spektra všech šesti vzorků prolínají u frekvence 10 kHz. Do této frekvence má nejvyšší hodnoty reálné složky impedance vzorek 8-1000A a postupně dochází k logickému klesání až k nejnižší hodnotě u vzorku 8-MfA (bez tepelného namáhání). Významná část spektra je v rozsahu 40-10 kHz. Za frekvencí 10 kHz hodnoty reálné složky impedance splývají (pro vzorky 22 °C až 800 °C), pouze vzorek 8-1000A (1 000 °C) vykazuje nečekaný pokles až k hodnotě 1 k $\Omega$  (pro frekvenci 1 MHz).



Obr. 9.2b Graf závislosti reálné složky impedance na frekvenci. Osa x a y v logaritmicke souřadnici.

V grafu závislosti imaginární složky impedance na frekvenci Obr. 9.2c (log-log) je vidět, že u vzorků podrobených namáhání vyšší teplotou jsou hodnoty  $\text{Im } Z$  vyšší v celé oblasti frekvenčního spektra. Kapacita pro jednotlivé vzorky s teplotou žíhání klesá (pro určitou referenční frekvenci). Křivka pro vzorek bez tepelného namáhání 8-MfA se prolíná s křivkou 8-200A v oblasti 40 Hz až 300 Hz. Následně se odchyľují. Referenční vzorek 8-MfA má ve zbylém frekvenčním rozsahu nejnižší hodnoty imaginární složky impedance.

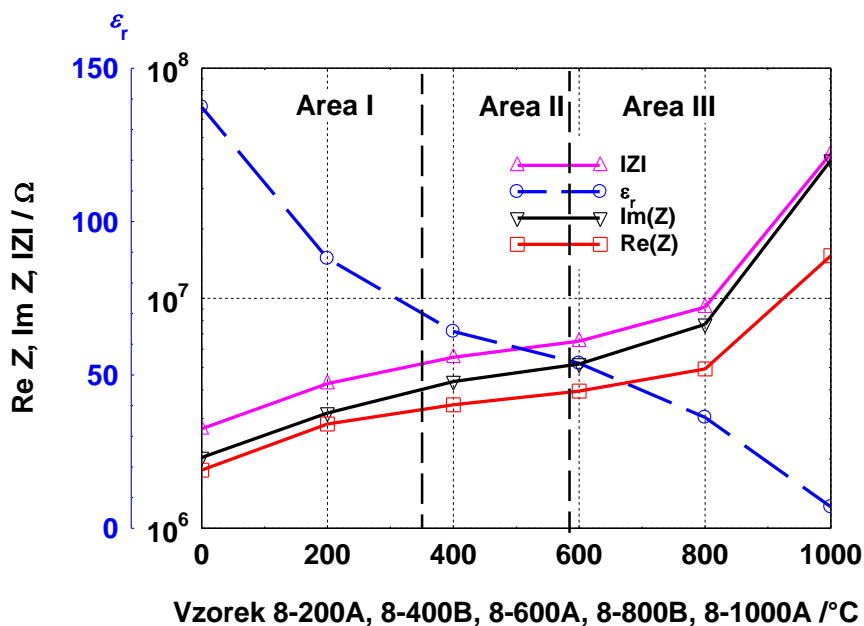




Obr. 9.2c Graf závislosti imaginární složky impedance na frekvenci. Osa x a y v logaritmické souřadnici.

Vzorek	Re $Z/\Omega$	Im $Z/\Omega$	$Z/\Omega$	C/F	$\epsilon_r$
8-MfA	$1,79 \cdot 10^6$	$2,03 \cdot 10^6$	$2,71 \cdot 10^6$	$7,84 \cdot 10^{-11}$	137,38
8-200A	$2,84 \cdot 10^6$	$3,17 \cdot 10^6$	$4,26 \cdot 10^6$	$6,45 \cdot 10^{-11}$	112,98
8-400B	$3,44 \cdot 10^6$	$4,34 \cdot 10^6$	$5,54 \cdot 10^6$	$3,67 \cdot 10^{-11}$	64,20
8-600A	$3,95 \cdot 10^6$	$5,18 \cdot 10^6$	$6,51 \cdot 10^6$	$3,07 \cdot 10^{-11}$	53,80
8-800B	$4,93 \cdot 10^6$	$7,70 \cdot 10^6$	$9,14 \cdot 10^6$	$2,07 \cdot 10^{-11}$	36,17
8-1000A	$1,53 \cdot 10^6$	$3,98 \cdot 10^6$	$4,26 \cdot 10^7$	$0,40 \cdot 10^{-11}$	7,00

Tab. 9.2a Hodnoty impedance, elektrické kapacity a relativní permitivity při referenční frekvenci 1 kHz.



Obr. 9.2d Změna hodnot permitivity a složek impedance pro vzorky zatěžované různými teplotami (měřeno při frekvenci 1 kHz).

V grafu na obrázku 9.2d pozorujeme narůstající hodnoty reálné, imaginární a absolutní hodnoty impedance u všech vzorků pro frekvenci 1 kHz, pro vzorky žíhané do teploty 600 °C je nárůst hodnot složek pozvolný, prudčeji se zvedá průběh až u vzorků žíhaných nad 800 °C. U všech vzorků dosahovala  $\text{Re } Z$  nižších hodnot než u  $\text{Im } Z$ . V rozmezí teplot 400 až 600 °C dochází ke změně charakteru křivek z konkávního na konvexní. Oblast této změny koresponduje s další vyšetřovanou křivkou permitivity vzorků při frekvenci 1 kHz, kde ve stejné oblasti dochází k převrácenému charakteru změn. Křivka permitivity přechází z konvexní na konkávní. V grafu jsou vyznačeny tři oblasti, ve kterých se snažíme vystihnout strukturní přeměny materiálů při daných teplotách (fázích) žíhání. Separování je vyznačeno do teploty 400 °C a 573 °C. V tomto intervalu se také nachází inflexní body všech křivek.

Výrazný pokles permitivity v oblasti **I** (0-380 °C) nastává při dehydrataci a rozkladu některých složek tmelu, za uvolnění vodní páry, případně  $\text{CO}_2$ .

V oblasti **II** (380-590 °C) nedochází k výrazným změnám permitivity, při těchto teplotách dochází k fázové přeměně křemene (573 °C), ( $\beta$ -křemen na  $\alpha$ -křemen). Rozklad CSH gelu způsobí tlakovou deformaci pojiva a tím dojde k nárůstu pórovitosti.

V oblasti **III** (590-1 000 °C) nastává strmý pokles permitivity, což může souviset se vznikáním nových krystalických fází a velmi nízkou pevností materiálu.

Obecně dochází během vypalování k poklesu objemových hmotností sledovaných vzorků. Při výpalu vzorků dochází k jeho dehydrataci a rozkladu některých složek tmelu za uvolnění vodní páry, případně  $\text{CO}_2$ . K největšímu poklesu objemové hmotnosti dochází v počátku zahřívání (do teplot 400 °C). Při vyšších teplotách již nedochází k tak výrazným změnám. Současně dochází k poklesu pevnosti v tahu, který souvisí s dehydratací a rozkladem CSH gelu, ale také s fázovou přeměnou křemene při 573 °C ( $\beta$ -křemen na  $\alpha$ -křemen). Rozklad CSH gelu způsobí tlakovou deformaci pojiva a tím dojde k nárůstu pórovitosti. Při teplotě nad 1 000 °C vznikají nové krystalické fáze [Mehta].

Při zahřívání betonu dochází postupně k těmto změnám: Při teplotě do 80 °C dochází ke ztrátě kapilární vody a snížení soudržných sil v důsledku expanze vlhkosti. Při teplotách 80 °C – 150 °C dochází k dehydrataci ettringitu a posléze při teplotách okolo 170 °C k rozkladu sádry  $\text{CaSO}_4 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ . Důsledkem je výskyt explozivního odprýskávání. Při teplotách nad 200 °C dochází ke ztrátě fyzikálně vázané vody a zvýšení vnitřního tlaku. Při teplotách okolo 350 °C dochází k praskání křemičitého kameniva. Při teplotách nad 375 °C už není možná přítomnost vody. Při teplotách 400 °C dochází k rozkladu Portlanditu  $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$ . Při teplotě 573 °C dochází ke změně krystalové fáze z  $\beta$  na  $\alpha$  v kamenivu a písku. Při teplotě 600 °C dochází ke druhé fázi rozkladu CSH gelu a tvorbě  $\beta$ - $\text{C}_2\text{S}$ . Při teplotách okolo 700 °C dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého  $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ . Při silné endotermické reakci dochází k uvolňování oxidu uhličitého.

V okolí teplot 800 °C se začíná uplatňovat keramická vazba, která nahrazuje vazby hydraulické. Při teplotách v rozmezí 1100 °C až 1200 °C dochází ke tvorbě Wollastonitu  $\beta$  ( $\text{CaO} \rightarrow \text{SiO}_2$ ). V oblasti teplot 400 °C až 1200 °C pozorujeme vzrůstající výskyt trhlin. Při teplotách okolo 1300 °C dochází k celkovému rozkladu betonu a tavení některých složek [Czech, Dubinsky, Schneider, Xie].

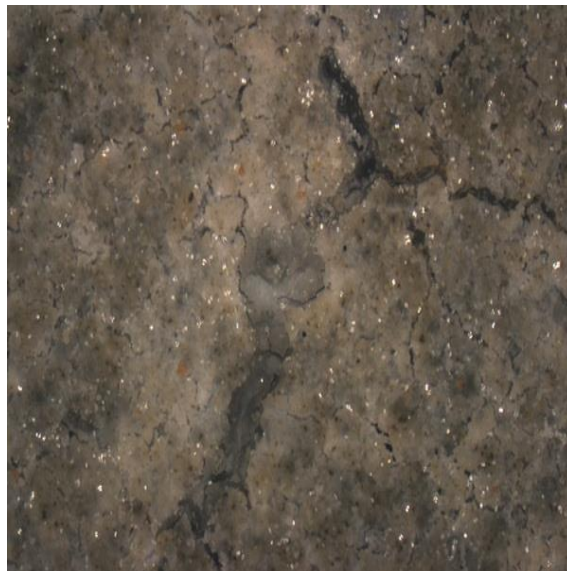
Na obrázcích 9.2e, 9.2f, 9.2g a 9.2h jsou prezentovány obrázky povrchů vzorků o velikosti plochy 1 mm<sup>2</sup> získané pomocí konfokálního mikroskopu LEXT 3100 [Confocal

**Scanning Laser Microscope].** Před namáháním vzorku zvýšenou teplotou můžeme pozorovat povrch vzorku, který je relativně homogenní (Obr. 9.2e – referenční vzorek).

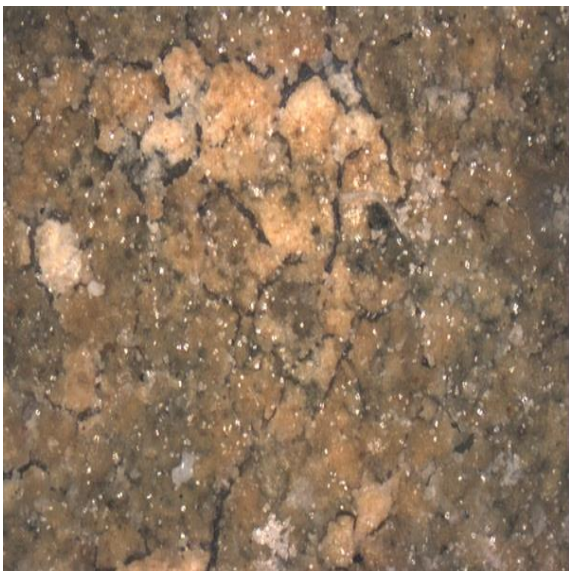
Na obrázcích 9.2f a 9.2g je patrné postupné narušování povrchu prasklinami, které při teplotě 1 000 °C dosahují délky až stovek mikrometrů. Naopak po namáhání vzorku teplotou 1 200 °C můžeme pozorovat, že dochází k zacelení prasklin při vzniku sklovité vrstvy. Teplota tání kompozitu je zřejmě nižší, než je u čistého křemenného skla (tj. okolo 1 600 °C), neboť ve vzorku jsou přítomné přísady, jako je sodík či vápník.



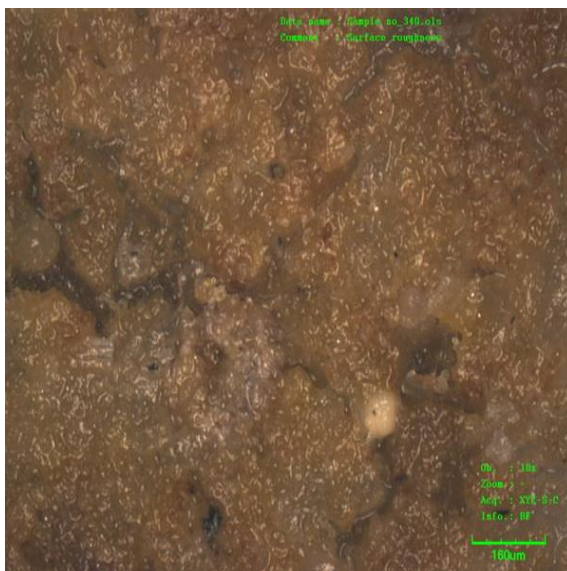
Obr. 9.2e Povrch 1 mm<sup>2</sup> referenčního vzorku, tj. bez namáhání zvýšenou teplotou.



Obr. 9.2f Povrch 1 mm<sup>2</sup> vzorku po namáhání teplotou 600 °C.



Obr. 9.2g Povrch 1 mm<sup>2</sup> vzorku po namáhání teplotou 1 000 °C.



Obr. 9.2h Povrch 1 mm<sup>2</sup> vzorku po namáhání teplotou 1 200 °C.

Rozsah teplot	Změny v mikrostruktuře betonu
20 – 200 °C	Pomalá ztráta kapilární vody a snížení soudržných sil v důsledku expanze vlhkosti. 80 °C – 150 °C dehydratace ettringitu 150 °C – 170 °C rozklad sádrovce $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ Počátek dehydratace CSH gelu. Ztráta fyzikálně vázané vody.
300 - 400 °C	Praskání křemičitého kameniva (350 °C). Kritická teplota pro vodu (374 °C) – poté už není možná přítomnost volné vody.
400 - 500 °C	Rozklad portlanditu – $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$
500 – 600 °C	Přeměna křemene z fáze $\beta$ na $\alpha$ (573 °C) v kamenivu a písku.
600 – 800 °C	Druhá fáze rozkladu CSH gelů, tvorba $\beta\text{-C}_2\text{S}$ .
800 – 1 000 °C	840 °C – rozklad dolomitického vápence 930 °C – 960 °C – rozklad kalcitu – $\text{CaCO}_3 \rightarrow \text{CaO} + \text{CO}_2$ Začátek vzniku keramické vazby, která nahrazuje hydraulické vazby, doprovázeno uvolňováním oxidu uhličitého.
1 000 – 1 200 °C	Tvorba Wollastonitu $\beta$ ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ ). 1 050 °C – tavení čediče
1 300 °C	Celkový rozklad betonu, tavení některých složek.

Tab. 9.2c Sumarizační tabulka fázových přeměn tepelně namáhaných cementových vzorků.

Tepelným namáháním cementových vzorků bylo dosaženo strukturální změny. Tyto změny byly pozorovány vizuálně a byly prokázány související změny v impedančních spektrech vzorků.

Byly vyhodnoceny hodnoty elektrických parametrů vzorků, zejména elektrická kapacita a permitivita při frekvenci 1 kHz a dány do vztahu se strukturálními událostmi pro tři oblasti tepelné zátěže. Reálná hodnota permitivity s rostoucí mírou žíhání klesá.

Povrch vzorků podle fotografií pořízených konfokálním mikroskopem se mění z cementově šedé pro nevyžíhaný vzorek až po hnědě skleněnou barvu u nejvíce žíhaného vzorku.

## 10 Elektrické parametry tepelně namáhaných vzorků na cementové bázi s přidavkem pryžového granulátu

V této kapitole se zabýváme testováním kompozitů na cementové bázi, které byly vystaveny zvýšeným teplotám. Pro výrobu maltových směsí byl využit Portlandský cement typu CEM I, křemičitý písek a drcené automobilové pneumatiky. Jednotlivé směsi se lišily příměsí drcené pneumatiky a polymeru. Vzorky byly vystaveny vysokým teplotám v rozsahu 23 – 400 °C. Pomocí impedančního spektra byla získána relativní permitivita (pro referenční frekvenci 1 kHz), ztrátový činitel a složky impedance. Na základě Debyeovy teorie dielektrika byla sledována změna impedančních parametrů tepelně zatěžovaných vzorků a byly dány do souvislosti se strukturními změnami.

Drcené odpadní pneumatiky se mohou využívat jako přísada do betonu a přispět tak k hospodárnému řešení likvidace pneumatik. Z výsledků mnoha výzkumů vyplývá, že přidavek pryžového granulátu může nejen zlepšit pružnost a houževnatost betonu, ale i překonat nevýhodu betonu v křehkosti [Topcu]. Použití polymeru jako přísady do pórobetonu se jeví jako efektivní přístup k masivnímu využití odpadních pneumatik.

Text níže popisuje vzorky betonu, kde je drcená automobilová pneumatika využita jako náhrada minerálního kameniva (písku), která má v pórobetonu zlepšit pružnost a tažnost a zlepšit tak mechanické vlastnosti například proti oděru a nárazu. Morfologie hydratačních procesů a mikrostruktura mezifázových přechodových oblastí již byly pozorovány i mikroskopicky [Pelisser, Topcu].

### 10.1 Příprava vzorků a experiment

Testovaná tělesa byla vyrobena z cementové malty s vodním součinitelem (W/C) 0,55. Směs pro výrobu malty obsahovala cement CEM I Portlandský cement (Českomoravský cement - Heidelberg Cement Group), křemenný písek (maximální velikost 2 mm) a drcené automobilové pneumatiky (velikost v rozmezí od 1-2 mm), které byly využity jako plnivo.

ACRONAL S400 (BASF), je vodní disperze aniontového kopolymeru akrylového esteru a styrenu, která byla použita jako polymerní pojivo [Czech, Dubinsky], (polymerní disperze - 20 % w/w cementové hmoty).

Práškový polymer EVA, se rozpouští ve vodě. Byl použit jako polymerní pojivo ve dvou procentech (10 % hmotnosti cementu). Složení každé směsi a její plasticity jsou uvedeny v Tabulce 10.1a.

Označení	Cement [g]	Písek [g]	Pryžový granulát [g]	Vodní disperze [g]	Polymerní pojivo [g]	Celková voda [g]	W/C	Plasticita [cm]
REF	500	1000	-	-	-	275	0.55	15,5
PAG		750	250	-	-			13,0
PAG-AC		750	250	100*	50			15,0
PAG-EVA		750	250	-	50**			17,5

Tab. 10.1a Složení směsí a jejich plasticita.

\* složení polymerní disperze (50 g vody + 50 g akrylové pojivo ACRONAL S400)

\*\* práškový polymer EVA (50 g - neobsahuje vodu)



Testovaná tělesa tvořily hranoly: 40 mm × 40 mm × 160 mm. Po namíchání byly nejdříve ponechány ve formách po dobu 24 hodin, následně byl proveden proces vytvrzování ve vodě po dobu 27 dnů, a nakonec na vzduchu po dobu 32 dnů při laboratorní teplotě ( $25 \pm 2$  °C).

Připravená testovaná tělesa (Tab. 10.1a) byla charakterizována metodou impedanční spektroskopie. Byly použity sinusový generátor signálu Agilent 33220A a dvoukanálový paměťový osciloskop Agilent 54645A. Tyto přístroje byly sestaveny dle navrženého schématu pro plně automatizovaného měření (kapitola 5.1). Pro komunikaci zařízení a zpracování dat byl vytvořený software v programovacím prostředí C++ Builder. Vzorky byly proměřovány ve využitém frekvenčním spektru 40 Hz až 1 MHz. Sledované veličiny byly: ztrátový činitel  $\tan \delta (f)$ , imaginární složka impedance  $\text{Im } Z (f)$ , reálná složka impedance  $\text{Re } Z (f)$  a dopočítána kapacita  $C$  pro zvolenou frekvenci tohoto spektra. Pro možnost provedení impedanční analýzy bylo nutné umístit vzorky mezi mosazné elektrody s povrchem  $7 \times 3,5$  cm.

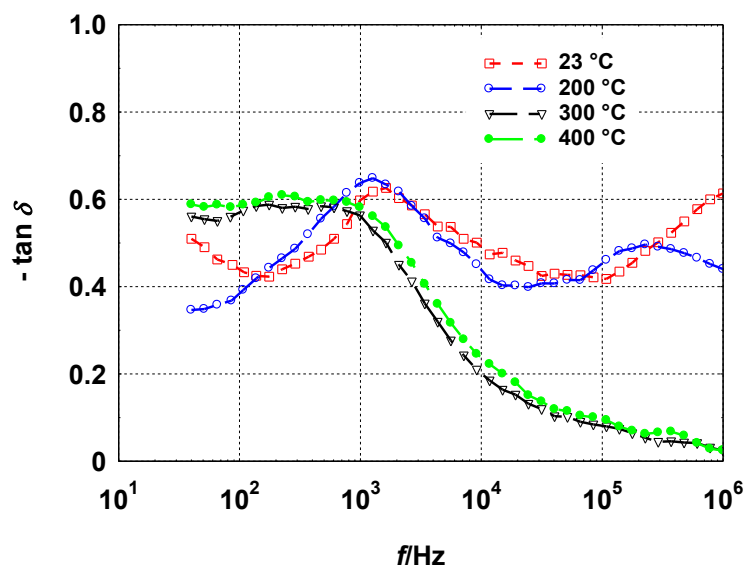


Obr. 10.1a Vyobrazení tepelně namáhaných vzorků betonu s pryžovým granulátem o velikostech 40x40x160 mm.

## 10.2 Výsledky

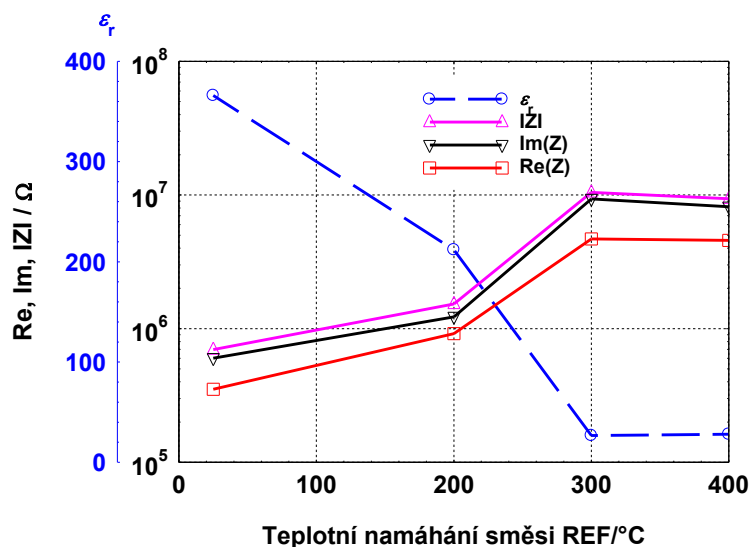
Na Obr. 10.2a můžeme vidět závislost ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta (f)$  pro vzorky směsi REF (bez pryžového granulátu a plastifikátoru). Sledovaný frekvenční rozsah je 40 Hz - 1 MHz. Jednotlivé křivky odpovídají různému teplotnímu namáhání. Křivka ztrátového činitele  $\tan \delta$  teplotně nenamáhaného vzorku vykazuje u frekvence 1 kHz lokální maximum, odpovídající významným polarizačním ztrátám, které směrem k nižším frekvencím klesají a v nejnižších měřených frekvencích jsou téměř nahrazeny vodivostními ztrátami. Směrem k vyšším frekvencím od uvedeného maxima, od frekvence 100 kHz však opět nastupují výrazné polarizační ztráty, mající maximum mimo měřenou oblast. U křivky vzorku zahřívaného na teplotu 200 °C je vidět posun tohoto maxima ke frekvenci 100 kHz a mírný pokles hodnot. Na opačné straně frekvenčního spektra (40 Hz) dochází ke snížení vodivostních ztrát. Velké změny však nastanou pro vzorky vyžíhané nad teplotu 300 °C, kde polarizační složky ztrátového činitele  $\tan \delta$  mají více maxim, superponovaných mezi 40 Hz a 1 kHz. Vpravo od

frekvence 1 kHz zůstává pouze výběžek typický pro vodivostní ztráty. Pozorujeme značný pokles hodnot ztrátového činitele ( $\tan \delta$ ). Vazby mezi složkami vzorků jsou rozlámány, je zhoršena polarizace při vyšších frekvencích.



Obr. 10.2a Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (REF vzorky).

Obr. 10.2b popisuje změnu relativní permitivity  $\epsilon_r$ , reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  a komplexní hodnoty impedance  $Z$  směsi REF při tepelném namáhání (23 °C až 400 °C). Zvolená referenční frekvence budícího elektrického pole je 1 kHz. Relativní permitivita  $\epsilon_r$  vzorků REF nevyžíhaných (23 °C laboratorní teplota) má hodnotu 366. Dále docházelo k poklesu těchto hodnot: pro teplotu 200 °C dosáhla hodnoty 212, pro teplotu 300 °C dosáhla hodnoty 27 a pro teplotu 400 °C dosáhla hodnoty 28. Hodnoty relativní permitivity jsou tedy pro teploty 300 °C a 400 °C velmi blízké.

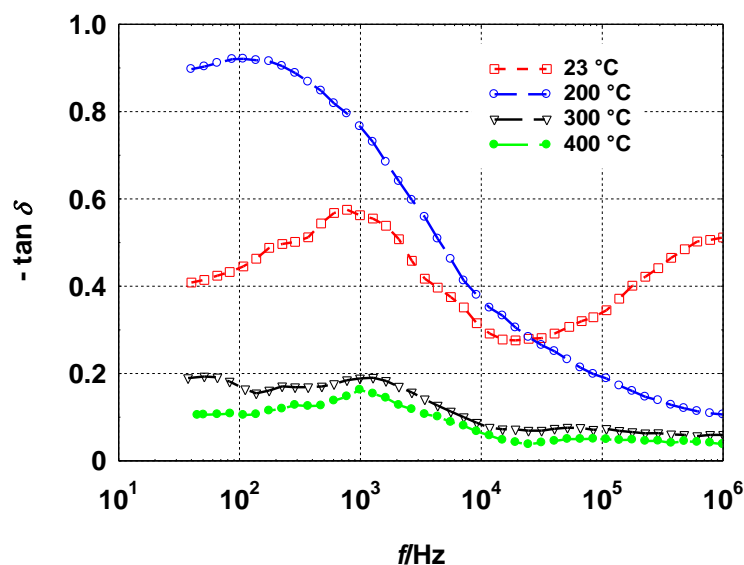


Obr. 10.2b Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (REF vzorky,  $f = 1$  kHz).

Naopak zvyšující trend (při zvyšování teploty namáhání) mají hodnoty reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  i komplexní hodnoty impedance  $Z$  se zvyšující se teplotou namáhání. Blízké hodnoty těchto složek se opět vyskytují v teplotním rozsahu 300 °C až 400 °C. Přehledně hodnoty zobrazuje Tabulka 10.2a.

Na Obr. 10.2c můžeme vidět závislost ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta (f)$  pro vzorky směsi PAG. Směs PAG oproti předešlé REF obsahuje o 25 % méně písku, kde toto chybějící množství je nahrazeno drcenou pryží. Sledovaný frekvenční rozsah je 40 Hz - 1 MHz. Jednotlivé křivky odpovídají různému teplotnímu namáhání. U nežíhaného vzorku (23 °C) dosahuje ztrátový činitel  $\tan \delta$  hodnot od 0,3 do 0,6, což je méně než u směsi REF. Vyžháním směsi PAG teplotou 200 °C však došlo ve spektru  $\tan \delta$  k velkému nárůstu hodnot až k 1,0 mezi frekvencemi 40 Hz až 1 kHz. Chvost křivky od 1 kHz do 1 MHz je klesající (pokles polarizačních ztrát až na 0,1), uplatní se pouze vliv vodivostních ztrát. Předpokládáme, že přítomná pryž vytvořila tepelným stresem lepší propojení se složkami betonu a zaplnila volné póry ve vzorku.

Dalším žháním při vyšších teplotách 300 °C a 400 °C však došlo k degradaci pryže a jejího propojení s částicemi betonu a pravděpodobně k vytečení části pryže ze vzorku. Vzorek se stal více porézním, na povrch ulpěly uhlíkové složky pryže a povrch se stal více vodivým. Křivky ztrátového činitele  $\tan \delta$  vzorků po žhání 300 °C a 400 °C mimořádně poklesly pod hodnoty 0,2 s mírným zviditelněním polarizačních ztrát v oblasti 40 Hz až 1 kHz. Pro vyšší frekvence jsou hodnoty  $\tan \delta$  nízké až na hranici měřitelnosti.



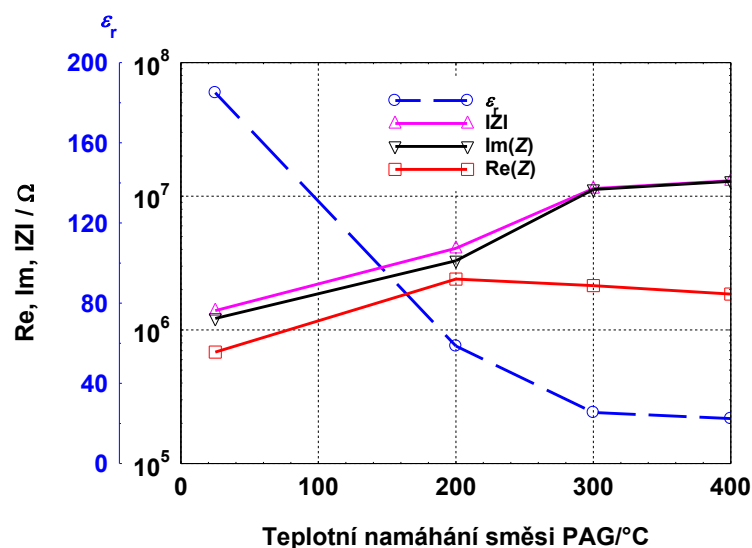
Obr. 10.2c Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (PAG vzorky).

Obr. 10.2d popisuje změnu relativní permitivity  $\epsilon_r$ , reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  a komplexní hodnoty impedance  $Z$  směsi PAG při tepelném namáhání (23 °C až 400 °C). Zvolená referenční frekvence budícího elektrického pole je 1 kHz. Relativní permitivita  $\epsilon_r$  vzorků PAG nevyžháných (23 °C laboratorní teplota) hodnotu 185. Dále docházelo k poklesu těchto hodnot: pro teplotu 200 °C dosáhla hodnoty 59, pro teplotu 300 °C dosáhla hodnoty 25 a pro teplotu 400 °C dosáhla hodnoty 22. Diskrétní hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  jsou tedy pro teploty 300 °C a 400 °C opět velmi blízké a oproti předešlé směsi REF se snížily o hodnotu 6 (pro teplotu žhání 400 °C). Vzorky směsi PAG (Obr. 10.2d) vykazují o (7-73) % nižší hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  se zahrnutím všech teplot žhání než je tomu u vzorků směsi REF (Obr. 10.2b).



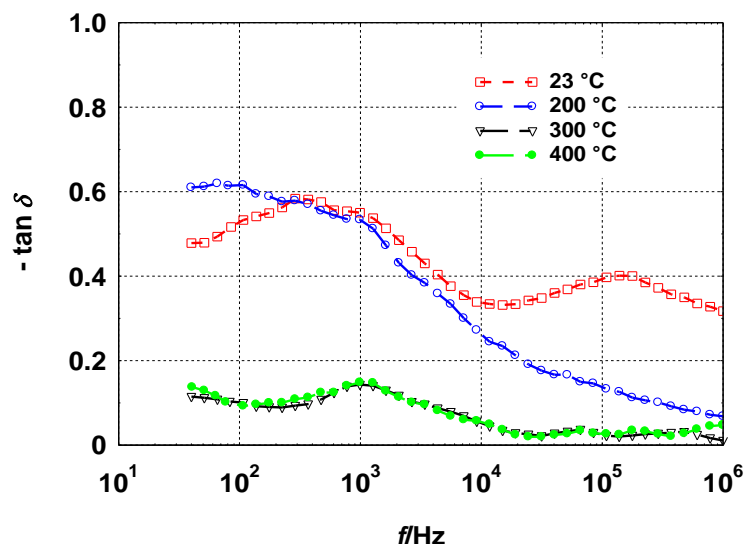
Velikost elektrické impedance a jejích složek má opět stejný trend jako u předešlé směsi REF. Hodnoty reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  i komplexní hodnoty impedance  $Z$  se zvyšují se zvyšující se teplotou namáhání. Blízké hodnoty těchto složek se opět vyskytují v teplotním rozsahu 300 °C až 400 °C.

Před žiháním se komplexní impedance  $Z$  směsi PAG (bez konkrétního určení složky impedance) pohybuje mezi  $0,3 \times 10^6 \Omega$  až  $1,4 \times 10^6 \Omega$ . Vyžiháním 200 °C hodnoty vzrostly téměř o řád. Dalším vyžiháním při 300 °C se hodnoty zvýšily vyšší mírou než při teplotě 200 °C. Ve všech případech jsou hodnoty komplexní hodnoty impedance  $Z$  i imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  vzorku s pryží (PAG) vyšší než u referenčního vzorku (REF). Reálná složka impedance je u vzorků s pryží (PAG) při teplotě žihání do 200 °C vyšší než u vzorků směsi REF. Po vyžihání teplotou 300 °C a 400 °C hodnota reálné složky impedance  $\text{Re } Z$  u směsi PAG mírně poklesla, zatímco u směsi REF výrazně vzrostla. Je nasnadě předpokládat, že po žihání 300 °C a vyšším stupni, došlo ke zuhelnatění složek pryže, které přispělo k vodivosti materiálu. Přehledně hodnoty zobrazuje Tabulka 10.2a.



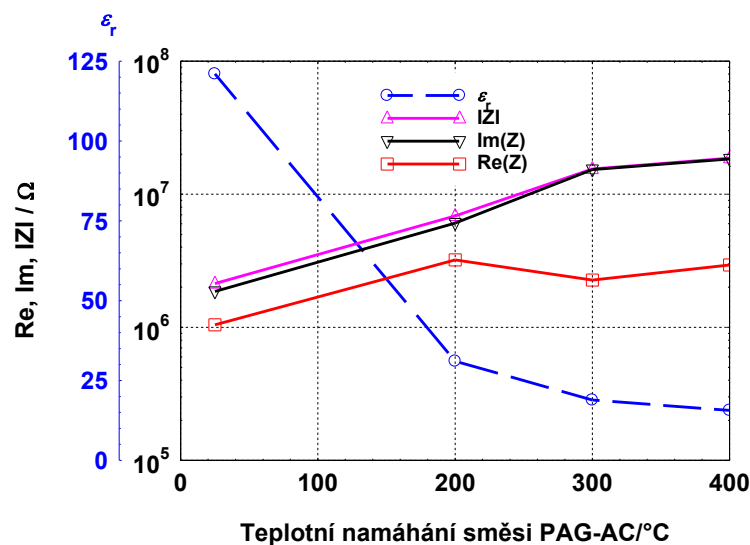
Obr. 10.2d Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (PAG vzorky,  $f = 1$  kHz).

Na Obr. 10.2e můžeme vidět závislost ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta (f)$  pro vzorky směsi PAG-AC. Směs PAG-AC obsahuje oproti směsi REF o 25 % méně písku, kde toto chybějící množství je nahrazeno drcenou pryží a současně je zde přidáno akrylové pojivo ACRONAL S400 v množství 50 g. Sledovaný frekvenční rozsah je 40 Hz - 1 MHz. Jednotlivé křivky odpovídají různému teplotnímu namáhání. Srovnáním spekter ztrátového činitele vzorků směsi PAG a PAG-AC (Obr. 10.2c a Obr. 10.2e) pozorujeme téměř shodu pro ztrátový činitel  $\tan \delta$  nevyžihávaných vzorků (23 °C), odchylka nastala v oblasti  $f > 10^5$  Hz. Výrazný rozdíl ve spektru nalézáme pro vzorky vyžihávané teplotou 200 °C, kde pro směs PAG-AC nastal pokles hodnot v celém spektru frekvencí. U vzorku s plastifikátorem nevyšly prvním stupněm vyžihání polarizační ztráty. Vyšším stupněm žihání už došlo u obou vzorků k poklesu hodnot ztrátového činitele  $\tan \delta$ , kde předpokládáme degradaci pryže.



Obr. 10.2e Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (PAG-AC vzorky).

Graf na Obr. 10.2f znázorňuje hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$ , reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  a komplexní hodnoty impedance  $Z$  směsi PAG-AC při tepelném namáhání (23 °C až 400 °C). Zvolená referenční frekvence budícího elektrického pole je 1 kHz. Relativní permitivita  $\epsilon_r$  vzorků PAG-AC nevyžíhaných (23 °C laboratorní teplota) má hodnotu 121. Dále docházelo k poklesu těchto hodnot: pro teplotu 200 °C dosáhla hodnoty 38, pro teplotu 300 °C dosáhla hodnoty 19 a pro teplotu 400 °C dosáhla hodnoty 16. Diskrétní hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  jsou tedy pro teploty 300 °C a 400 °C opět velmi blízké a oproti předešlé směsi PAG se snížily opět o hodnotu 6 (pro teplotu žihání 400 °C). Vzorky směsi PAG-AC (Obr. 10.2f) vykazují o (24-36) % nižší hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  se zahrnutím všech teplot žihání než je tomu u vzorků směsi PAG (Obr. 10.2d). Trend poklesu relativní permitivity  $\epsilon_r$  s teplotou žihání je společný a odpovídá postupné degradaci pryže.



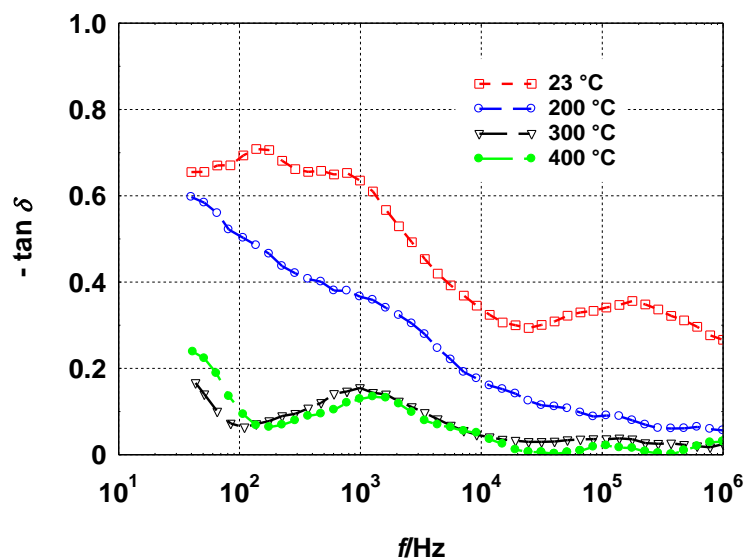
Obr. 10.2f Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (PAG-AC vzorky,  $f = 1$  kHz).

Závislosti komplexní impedance  $Z$  a jejích složek mají opět stejný trend jako u předešlé směsi PAG. Hodnoty reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  i komplexní hodnoty impedance  $Z$  se zvyšují se zvyšující se teplotou namáhání. Blízké hodnoty těchto složek se opět vyskytují v teplotním rozsahu 300 °C až 400 °C.

Před žíháním se komplexní impedance  $Z$  směsi PAG-AC (bez konkrétního určení složky impedance) pohybuje mezi  $1 \times 10^6 \Omega$  až  $2,2 \times 10^6 \Omega$ . Vyžháním 200 °C se hodnoty impedance pohybovaly v rozmezí  $3,2 \times 10^6 \Omega$  až  $6,9 \times 10^6 \Omega$ . Dalším vyžháním na 300 °C se hodnoty zvýšily až na hodnotu  $15,5 \times 10^6 \Omega$ . K pozvolnějšimu navýšení komplexní impedance  $Z$  došlo vyžháním na teplotu 400 °C, kde dosáhla hodnoty až  $19,1 \times 10^6 \Omega$ . Ve všech případech jsou hodnoty komplexní hodnoty impedance  $Z$  i imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  vzorku s pryží a akrylovým pojivem Acronal S400 (PAG-AC) vyšší než u referenčních vzorků směsi REF a směsi PAG. Reálná složka impedance je u vzorku s pryžovým granulátem a akrylovým pojivem (PAG-AC) při teplotě žíhání do 200 °C vyšší než u vzorků směsi PAG. Hodnoty reálné složky impedance  $\text{Re } Z$  jsou si po vyžhání teplotou 200 °C, 300 °C a 400 °C poměrně blízké. Hodnoty reálné a imaginární složky impedance ( $\text{Re } Z$  a  $\text{Im } Z$ ) v grafech na Obr. 8.2d a Obr. 8.2f mají stejný trend nárůstu. V Tabulce 10.2a vidíme, že všechny hodnoty složek impedance u směsi PAG-AC jsou vyšší než u vzorků směsi PAG. Elektrická kapacita vzorků směsi PAG-AC je naopak nižší.

Přídavek polymeru působí jako přídavek složky s nižší polarizovatelností, než je cement, písek a voda. Zahříváním polymeru dochází k jeho postupné tepelné degradaci. V případě použití polymeru Acronal nejprve dochází k roztržení funkčních skupin a k odštěpení vody a oxidu uhličitého (cca 150-300) °C. Tím se na makrořetězci polymeru utvoří cykly, které jsou při vyšších teplotách nestálé. Polymer zde ztrácí své mechanické vlastnosti (pevnost i pružnost). Další krok termické degradace nastává při teplotě (300-500) °C, kdy dochází k postupnému trhání polymerních řetězců, tvorbě dvojných vazeb a také volných radikálů [Cabeza, Pellisser]. S postupnou degradací polymeru (s odštěpováním postranních funkčních skupin a následnou karbonizací) se zřetelně ztrácí polarita polymeru, jeho vodivost a také permitivita.

Na Obr. 10.2g můžeme vidět závislost ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta (f)$  pro vzorky směsi PAG-EVA. Směs PAG-EVA obsahuje oproti směsi REF o 25 % méně písku, kde toto chybějící množství je nahrazeno drcenou pryží a současně je zde přidán práškový polymer EVA v množství 50 g. Sledovaný frekvenční rozsah je 40 Hz - 1 MHz. Jednotlivé křivky odpovídají různému teplotnímu namáhání. Srovnáním spekter ztrátového činitele vzorků směsi PAG-AC a PAG-EVA (Obr. 10.2e a Obr. 10.2g) pozorujeme jen nepatrně vyšší hodnoty ztrátového činitele  $\tan \delta$  u vzorků směsi PAG-EVA nevyžháných vzorků (23 °C) v celé oblasti frekvenčního spektra.

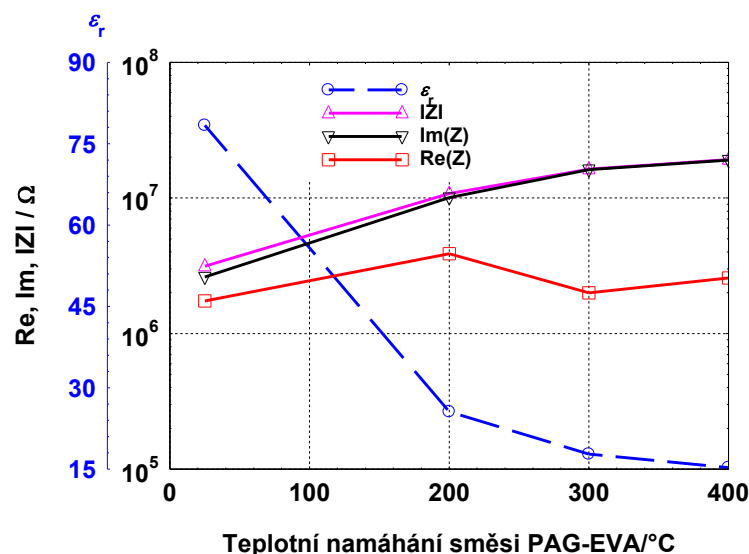


Obr. 10.2g Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (PAG-EVA vzorky).

Podobný trend vyšších hodnot ztrátového činitele  $\tan \delta$  lze u směsi PAG-EVA oproti směsi PAG-AC sledovat i u ostatních žihacích teplot. Charaktery křivek jsou ovšem podobné. Vyšším stupněm žihání došlo opět u směsi PAG-EVA k výraznému poklesu hodnot ztrátového činitele  $\tan \delta$ , kde opět předpokládáme degradaci pryže.

Graf na Obr. 10.2h znázorňuje hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$ , reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  a komplexní hodnoty impedance  $Z$  směsi PAG-EVA při tepelném namáhání (23 °C až 400 °C). Zvolená referenční frekvence budícího elektrického pole je 1 kHz. Relativní permitivita  $\epsilon_r$  vzorků PAG-EVA nevyžiháných (23 °C laboratorní teplota) má hodnotu 78. Dále docházelo k poklesu těchto hodnot: pro teplotu 200 °C dosáhla hodnoty 26, pro teplotu 300 °C dosáhla hodnoty 18 a pro teplotu 400 °C dosáhla hodnoty 15. Diskrétní hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  jsou pro teploty 300 °C a 400 °C opět velmi blízké a oproti předešlé směsi PAG-AC se snížily o hodnotu 1 (pro teplotu žihání 400 °C). Vzorky směsi PAG-EVA (Obr. 10.2h) vykazují o (5-36) % nižší hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  se zahrnutím všech teplot žihání než je tomu u vzorků směsi PAG-AC (Obr. 10.2f). Trend poklesu relativní permitivity  $\epsilon_r$  s teplotou žihání je opět společný a odpovídá stupni degradace pryže.

Závislosti komplexní impedance  $Z$  a jejích složek mají opět stejný trend jako u předešlé směsi PAG-AC. Hodnoty reálné složky impedance  $\text{Re } Z$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  i komplexní hodnoty impedance  $Z$  se zvyšují se zvyšující se teplotou namáhání. Blízké hodnoty těchto složek se opět vyskytují v teplotním rozsahu 300 °C až 400 °C.

Obr. 10.2h Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (PAG-EVA vzorky,  $f=1$  kHz).

Před žiháním se impedance  $Z$  směsi PAG-EVA (bez konkrétního určení složky impedance) pohybuje mezi  $1,7 \times 10^6 \Omega$  až  $3,2 \times 10^6 \Omega$ . Vyžiháním 200 °C se hodnoty impedance pohybovaly v rozmezí  $3,8 \times 10^6 \Omega$  až  $13,9 \times 10^6 \Omega$ . Dalším vyžiháním na 300 °C se hodnoty zvýšily až na hodnotu  $16,4 \times 10^6 \Omega$ . K pozvolnějšimu navýšení impedance  $Z$  došlo vyžiháním na teplotu 400 °C, kde dosáhla hodnoty až  $19,3 \times 10^6 \Omega$ . Ve všech případech jsou hodnoty komplexní hodnoty impedance  $Z$  i imaginární složky impedance  $\text{Im } Z$  vzorku s pryží a práškovým polymerem EVA (PAG-EVA) vyšší než u referenčních vzorků směsi REF, směsi PAG i směsi PAG-AC. Reálná složka impedance je u vzorků s pryžovým granulátem a práškovým polymerem (PAG-EVA) při teplotě žihání do 200 °C vyšší než u vzorků směsi PAG-AC. Hodnoty reálné složky impedance  $\text{Re } Z$  jsou si po vyžihání teplotou 200 °C, 300 °C a 400 °C poměrně blízké (stejně jako u směsi PAG-AC). Hodnoty reálné a imaginární složky impedance ( $\text{Re } Z$  a  $\text{Im } Z$ ) v grafech na Obr. 10.2f a Obr. 10.2h mají stejný trend nárůstu. V Tabulce 10.2a vidíme, že všechny hodnoty složek impedance u směsi PAG-EVA jsou vyšší než u vzorků směsi PAG-AC. Elektrická kapacita vzorků směsi PAG-EVA je naopak nižší.

	REF/PAG PAG-AC/PAG-EVA				
	$\epsilon_r$ [-]	$\text{Re } Z$ [M $\Omega$ ]	$\text{Im } Z$ [M $\Omega$ ]	$Z$ [M $\Omega$ ]	$C$ [pF]
23 °C	366/185	0,35/0,68	0,60/1,22	0,70/1,39	198,73/100,38
	121/78	1,04/1,74	1,86/2,61	2,13/3,14	65,63/42,51
200 °C	212/59	0,92/2,40	1,23/3,29	1,53/4,08	115,15/31,80
	38/26	3,21/3,88	6,07/10,07	6,87/10,79	20,64/13,88
300 °C	27/25	4,69/2,14	9,34/11,22	10,45/11,43	14,45/13,78
	19/18	2,26/1,99	15,31/16,18	15,48/16,31	10,25/9,63
400 °C	28/22	4,58/1,85	8,16/12,92	9,36/13,05	15,18/12,17
	16/15	2,94/2,57	19,04/19,04	18,66/19,21	8,49/8,28

Tab. 10.2a Elektrické parametry vzorků (pro referenční frekvenci 1 kHz).

V této kapitole je popisována změna elektrických parametrů testovaných materiálů bez a s příměsí pryžového granulátu jako částečnou náhražkou písku. Dále byla diskutována změna impedančního spektra u vzorků, které se lišily přidávkem plastifikátoru. Vzorky byly tepelně

zatěžovány a byly dány do souvislosti změny ve struktuře vzorků s relativní permitivitou, ztrátovým činitelem a složkami impedance. S postupnou degradací akrylového polymeru (s následkem štěpení funkčních skupin a následné karbonizaci) dochází nejenom ke ztrátě polarizace a snížení vodivosti, ale také ke snížení jeho permitivity.

## 11 Vliv přídavku grafitu na elektrickou vodivost alkalicky aktivovaných struskových malt

Aplikovaný výzkum se mimo jiné snaží nabídnout nové materiály ze struskových malt. Základní výzkum si klade za cíl prozkoumat tyto navrhované materiály z pohledu všech možných testovacích metod. Vzorky struskových malt byly v této kapitole podrobeny elektrické analýze pomocí vektorového analyzátoru ZNC a koaxiální sondy DAK-12 od firmy SPEAG v rozsahu frekvencí 100 MHz až 3 GHz a dále navrženým automatizovaným měřením v rozsahu využívaných frekvencí 40 Hz až 1 MHz. Zajímavá spektra byla změřena pro vzorky geopolymery lišícím se obsahem uhlíkového prášku. Vyšší obsah grafitového prášku zvyšuje elektrickou vodivost a stavební materiály na cementové (struskové) bázi se tak stávají lépe měřitelnými pomocí elektromagnetických měřících metod. Uhlík jako materiálový přídavek může například také přispět k lepším antistatickým vlastnostem. Ve frekvenčním rozsahu 40 Hz až 1 MHz byly určeny hodnoty elektrického odporu a relativní permitivity tráců s rozdílným obsahem grafitového prášku, ozn. Cond 896. Nejmarkantnější relativní změny vodivosti byly pozorovány při frekvenci vnějšího elektrického pole 1 kHz. Ve vysokých frekvencích elektrického budícího pole 10 MHz až 3 GHz byly určovány vektorovým analyzátozem hodnoty reálné složky permitivity a hodnoty elektrické vodivosti.

Vývoj alkalicky aktivovaných struskových (AAS) cementů byl v uplynulých letech předmětem intenzivního výzkumu [Zhao, Kim]. AAS cementy jsou získávány smísením jemně mletých skelných strusek s vysoce alkalickými roztoky, například vodním sklem, NaOH a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>. Co se týče mechanických vlastností, jsou AAS cementy srovnatelné s PC (portlandský cement), a to zejména v případě použití vodního skla jako aktivátoru. Vykazují také lepší trvanlivost, odolnost proti agresivnímu prostředí, lepší mrazuvzdornost a menší množství uvolněného hydratačního tepla. Mezi největší nedostatky naopak patří velké autogenní i vysoušecí smrštění, což je charakteristické zejména pro aktivátor v podobě vodního skla, v případě použití NaOH a Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vykazují podobné smrštění jako PC. Dalšími nevýhodami je sklon ke tvorbě výkvětů a v některých případech příliš rychlé tuhnutí [Puertas, Fernandes-Jimenes].

Pro možnost využití elektricky zaměřených testovacích metod se jeví jako vhodná příměs grafitový prášek, který zvýší vodivost testovaných těles. Zvýšená vodivost zvýší měřitelnost a umožní lepší využití mimo jiné metody impedanční spektroskopie. Příměs grafitového prášku se pohybuje řádově v jednotkách procent celkové hmotnosti vzorku a měřením by mohlo jít detekovat dosažení tzv. perkolačního prahu.

Mechanismus elektrické vodivosti kompozitních materiálů je studován v mnoha publikacích [Jager, Jana, Rovnaník]. Bylo zjištěno, že elektrická vodivost závisí na typu částic, dispergaci v polymeru a teplotě. Dle některých studií nastává přenos nábojů podél řetězce vodivých částic, které jsou v přímém kontaktu. Jiná teorie vychází z toho, že vedení se uskutečňuje hlavně tepelnou emisí elektronů štěrbinami mezi sousedními částicemi. Přenos nábojů mezi částicemi oddělenými nevodivou vrstvou polymerní matrice lze popsat přeskokovým mechanismem. Podle této teorie se nosiče náboje pohybují mezi polymerními řetězci sousedních částic přeskokem přes energetickou bariéru, přičemž jejich střední volná dráha je určena vzdáleností přeskokových míst. Hlavním faktorem určujícím vodivost daného kompozitního materiálu je právě perkolační práh, jedná se o kritický obsah částic plniva, při kterém se začne daný materiál chovat jako vodič. Znamená to, že se vytvoří řetězec, ve kterém jsou částice plniva v přímém kontaktu [Jager]. Zásadní informaci o vodivosti kompozitního materiálu vypovídá perkolační křivka, jedná se o závislost elektrické vodivosti, popřípadě odporu na koncentraci plniva v matrici. U většiny materiálů má tradiční esovitý charakter, v inflexním bodu křivky můžeme odečíst kritickou koncentraci resp. perkolační mez.



Zvyšováním obsahu částic v polymeru při koncentraci, kdy se částice začnou dotýkat a vytváří makroskopickou síť vodivých řetězců (oblast perkolace) vodivost vzroste o několik řádů skokem a postupně se pak blíží vodivosti plniva. Perkolační teorie vede ke třem základním vztahům mezi stejnosměrnou vodivostí kompozitu  $\sigma$  a objemovou koncentrací částic  $v$  [Matsutani].

### 11.1 Příprava vzorků a experiment

Pro přípravu vzorků bylo použito několik druhů vstupních surovin: granulovaná vysokopecní struska SMŠ 380, sušené vodní sklo SUSIL MP 2.0, písek PG1-3, grafitový prach COND 8 96, neiontový detergent Triton X-100, odpěňovač Lukosan S.

K vodnímu sklu (Susil) byla nejprve přidána suspenze grafitového prášku (COND) s detergentem (Triton X-100) a částí vody (cca 100 ml) a 1 minutu byla tato směs míchána v míchačce. Pak byla přimíchána struska (SMŠ 380) a 3 frakce písku (PG1-3) a nakonec byl přidán odpěňovač (Lukosan S). Po odformování byly vzorky uloženy do vody. Po 28 dnech byly vytaženy a ponechány na vzduchu 7 dní pro ustálení vlhkosti. Následovalo sušení při teplotě 105 °C do konstantní hmotnosti.

Testovaná tělesa byla vyrobena o rozměrech 40x40x160 mm a byla vyrobena v množství 3 kusy pro každou z patnácti směsí. Jednotlivé výsledky jsou porovnávány s referenčním vzorkem.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>
39,75	6,61	0,46	39,03	10,45	0,63	0,38	0,37	0,71

Tab. 11.1a Chemické složení granulované vysokopecní strusky (%)

Směs	Struska [g]	Vodní sklo [g]	Písek [g]	Grafit [g]	Triton X-100 [ml]	Lukosan S [ml]	Voda [ml]
G0				0	0	0	185
G1				4,5	30	5	150
G2				9	30	5	155
G3				13,5	30	5	160
G4				18	30	5	165
G5				22,5	60	10	135
G6				27	60	10	140
G7	450	90	1350	31,5	90	15	110
G8				36	90	15	115
G9				40,5	120	20	85
G10				45	120	20	90
G15				67,5	180	30	75
G20				90	240	40	70
G25				112,5	300	40	70
G30				135	390	40	70

Tab. 11.1b Složení směsí

Připravená testovaná tělesa (Tab. 11.1b) byla charakterizována metodou impedanční spektroskopie. Byly použity sinusový generátor signálu Agilent 33220A a dvoukanálový paměťový osciloskop Agilent 54645A. Tyto přístroje byly sestaveny dle navrženého schématu pro plně automatizovaného měření (kapitola 5). Pro komunikaci zařízení a zpracování dat byl vytvořený software v programovacím prostředí C++ Builder. Vzorky byly



proměřovány ve využitém frekvenčním spektru 40 Hz až 1 MHz. Sledované veličiny byly: měrný elektrický odpor  $\rho$  ( $f$ ), měrný elektrický odpor  $\rho$  v závislosti na obsahu grafitu a dále měrná elektrická vodivost  $\sigma$  ( $f$ ) a měrná elektrická vodivost  $\sigma$  na obsahu grafitu. Pro možnost provedení impedanční analýzy bylo nutné umístit vzorky mezi mosazné elektrody s plochou (30 × 100) mm. Pro vyšší frekvence 100 MHz až 3 GHz byl využit vektorový analyzátor R&S ZNC s koaxiální sondou DAK-12 od firmy Speag. V tomto frekvenčním spektru byla sledována měrná elektrická vodivost  $\sigma$ .

Vzorky byly také testovány na jejich reziduální mechanické vlastnosti. Síly v ohybu byly stanoveny za použití standardního tříbodového testu a pevnosti v tlaku byly měřeny na vzdálených okrajích každého ze dvou zbytkových kusů získaných z ohybové zkoušky podle normy EN 196-1.

Pro objektivní stanovení objemu a distribuce pórů byla využita rtuťová porozimetrie. Zkouška byla provedena na vzorcích s využitím porozimetru Micromeritics Poresizer 9300, který může generovat maximální tlak 207 MPa a může vyhodnotit teoretický průměr pórů až 0,006  $\mu\text{m}$ .

Mikrosnímky alkalických aktivovaných struskových malt byly pořízeny na TESCAN MIRA3 XMU s využitím rastrovacího elektronového mikroskopu v režimu SEM. Experimenty byly prováděny na suchých vzorcích, na které byl nanesený zlatý prach s využitým urychlujícím napětím 20 kV.



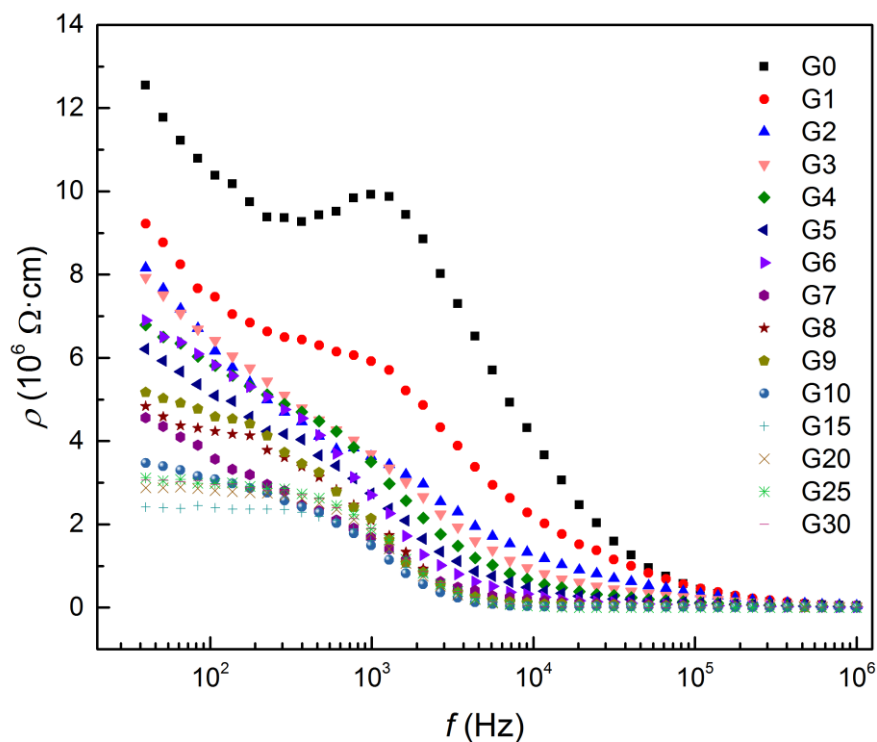
Obr. 11.1a Vyobrazení vzorků s přidavkem grafitu 1 % a 30 %. Velikost vzorků 40x40x160 mm.

## 11.2 Výsledky

Elektrické vlastnosti byly měřeny ve dvou různých frekvenčních pásmech střídavého elektrického pole.

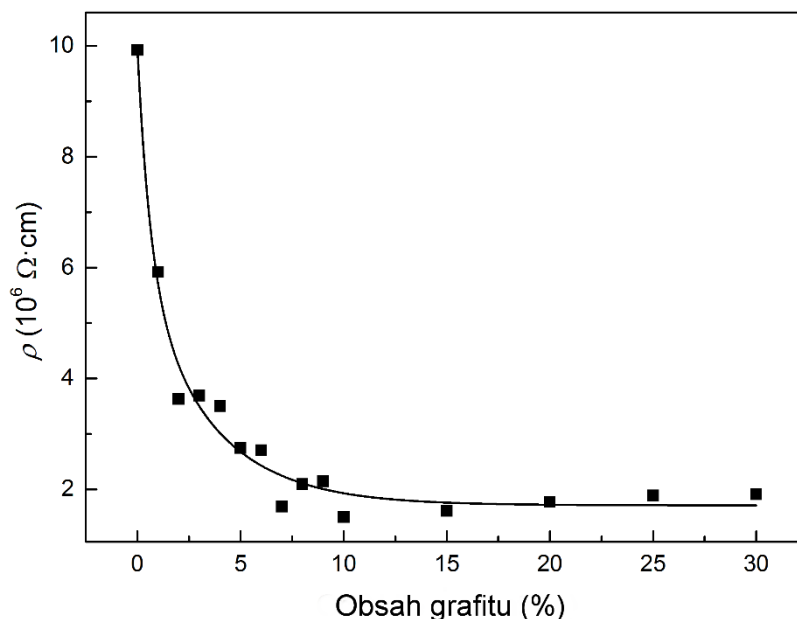
Obrázek 11.2a znázorňuje měrný odpor s rostoucím přidavkem grafitového prášku ve frekvenčním rozsahu 40 Hz - 1 MHz. Měrný elektrický odpor klesá s rostoucím množstvím grafitu a frekvencí střídavého pole. Existuje však jeden významný vrchol, který se nachází přibližně u frekvence 1 kHz a to u křivky naměřené u referenční směsi. U této frekvence lze drobný vrchol také pozorovat u směsi s 1 % grafitu. Při vyšších množstvích grafitu bylo pozorováno pouze postupné snižování měrného odporu bez specifických anomálií. Měrný odpor kompozitu s vyšším obsahem grafitového prášku dosáhne své minimální hodnoty při relativně nízkých frekvencích pod 10 kHz. Nad frekvencí 100 kHz je již měrný odpor snížen na podobnou úroveň u všech testovaných vzorků. Aby bylo možné analyzovat vliv obsahu

grafitu, tak byla zvolena referenční frekvence 1 kHz (u této frekvence dochází k vizuálně největším rozdílům v hodnotách měrného odporu).



Obr. 11.2a Měrný elektrický odpor AAS kompozitů s přidavkem grafitového prášku 0-30 % ve frekvenčním rozsahu 40 Hz - 1 MHz (osa frekvence je v logaritmické souřadnici).

Obrázek 11.2b ukazuje, že i malé množství přidavku grafitu způsobuje podstatné snížení měrného elektrického odporu. Měrný odpor klesá s rostoucím množstvím vodivého plniva a dosahuje své nejefektivnější hodnoty (v poměru množství grafitu/elektrický odpor) na obsahu grafitu přibližně 10 %. Lze předpokládat, že takové množství grafitu je dostatečně vysoké, aby zajistilo kontakt mezi sousedními částicemi, a proto se v rámci elektrického odporu (elektrické vodivosti) jeví jako nejvhodnější. Z tohoto důvodu lze říci, že větší množství grafitového přidavku (více jak 10 %) má již menší vliv na snížení elektrického odporu AAS kompozitu ve frekvenčním oblasti nízké a střední.

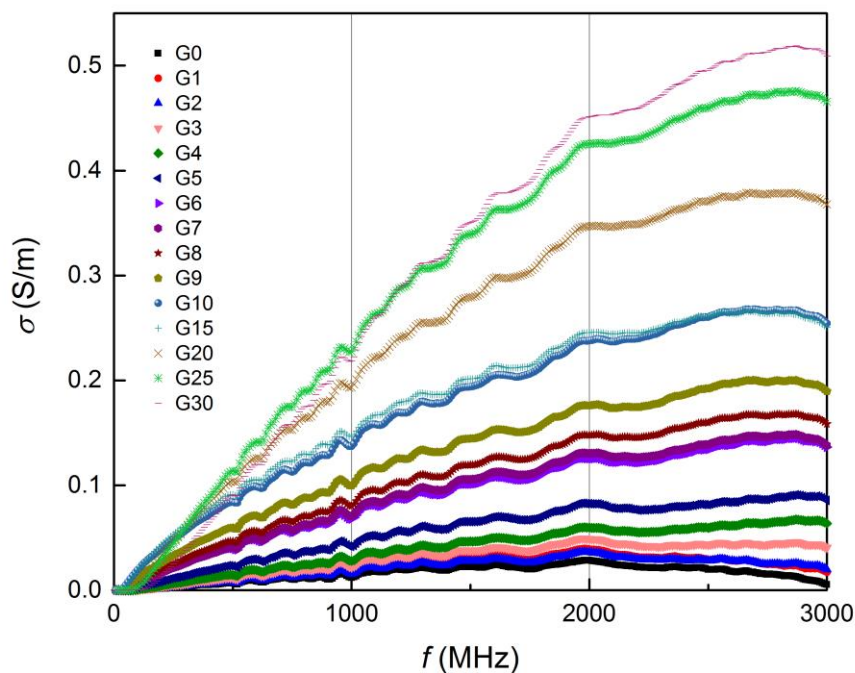


Obr. 11.2b Změna měrného elektrického odporu AAS kompozitů v závislosti na obsahu grafitu při referenční frekvenci 1 kHz.

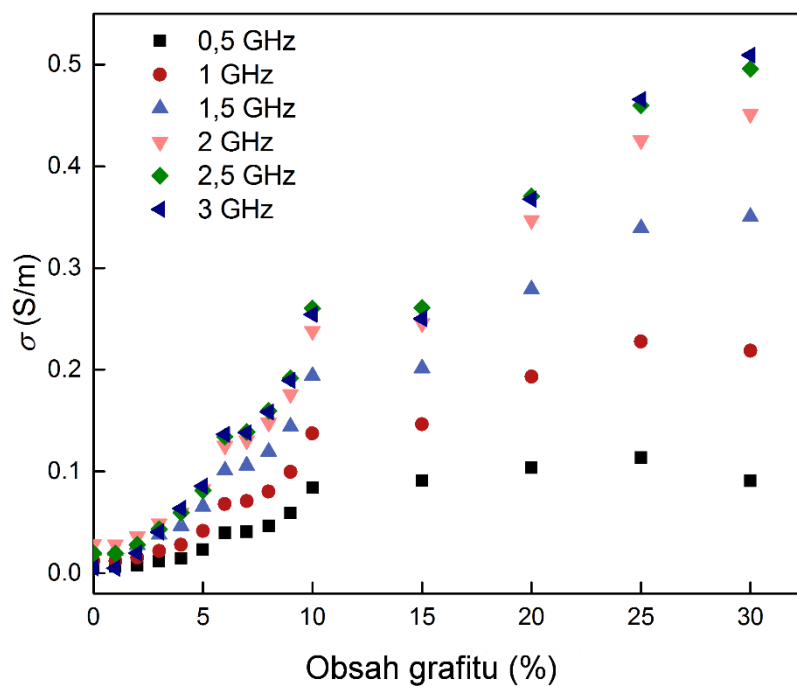
Elektrické vlastnosti byly sledovány i ve vyšších frekvencích v rozsahu (10 – 3 000) MHz. Měrná elektrická vodivost AAS kompozitů v závislosti na frekvenci je znázorněna na obrázku 11.2c. Vlnitost křivek je dle předpokladu způsobena systematickou chybou spojenou s testovacím zařízením, protože přesně stejný vzor je u všech křivek. Měrná elektrická vodivost téměř lineárně stoupá se zvyšující se frekvencí střídavého pole mezi (10 – 2 000) MHz. Nicméně je pozorované i maximum, které se u všech směsí vyskytuje u frekvence 2 - 3 GHz. Tento vrchol se nachází na frekvenci 2 GHz pro referenční směs a posouvá se směrem k vyšším frekvencím se zvyšujícím se množstvím grafitu.

Obrázek 11.2d popisuje závislost měrné elektrické vodivosti na obsahu grafitu pro šest různých frekvencí elektrického pole 0,5 GHz, 1 GHz, 1,5 GHz, 2 GHz, 2,5 GHz a 3 GHz. Směs s přídatkem grafitu 10 % dosahuje značného nárůstu měrné elektrické vodivosti pro všechny vybrané frekvence elektrického pole. Limitní elektrická vodivost je patrná u nižších frekvencí 0,5 GHz, 1 GHz a 1,5 GHz a obsahu grafitu přibližně 25 % a dále. Pro ostatní frekvence pozorujeme stálý nárůst měrné elektrické vodivosti bez ohledu na množství grafitu (odpovídá to například směsi G30, s množstvím grafitu 30 %). Obecně nejstřmější nárůst měrné elektrické vodivosti pozorujeme do přídatku grafitu přibližně 10 %, poté je nárůst pozvolnější. Je zde jasně patrná změna měrné elektrické vodivosti pro různé frekvence. Největší rozdíly měrné elektrické vodivosti lze pozorovat u frekvence 3 GHz a obsahu grafitového prášku 30 %. Čím větší frekvence elektrického pole, tím větších hodnot měrné elektrické vodivosti u vzorků s obsahem grafitu 30 % dosahujeme.

Růst elektrické vodivosti s frekvencí obecně je způsoben přítomností polarizačního proudu, který vzniká orientačním oscilačním pohybem dipólů. Celková hodnota střídavé (elektrické) vodivosti je tedy dána součtem stejnosměrné vodivosti a polarizační dipólové vodivosti [Kusak].



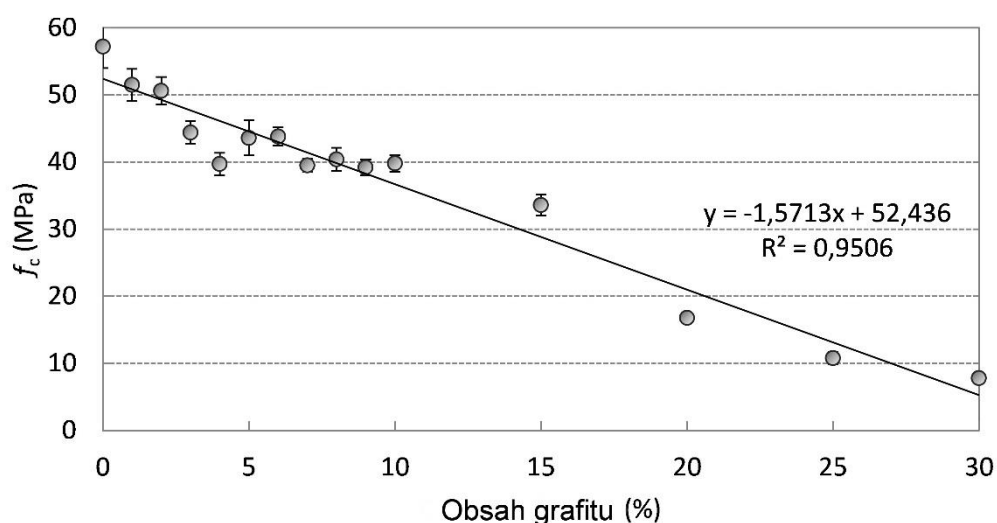
Obr. 11.2c Měrná elektrická vodivost AAS kompozitů s přidavkem grafitového prášku 0 až 30 % ve frekvenčním rozsahu 10 – 3 000 MHz.



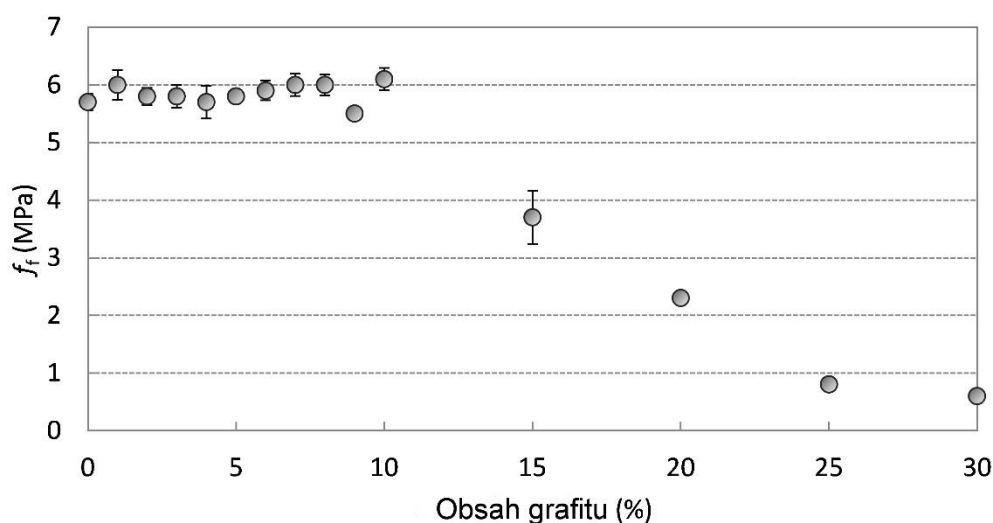
Obr. 11.2d Závislost měrné elektrické vodivosti AAS kompozitů na přidavku grafitového prášku 0-30 % (pro zvolené frekvence elektrického pole).

### 11.3 Mechanické vlastnosti

Pevnost v tlaku pro kompozity, které mají odlišné množství grafitového plniva, jsou uvedeny na obrázku 11.3a. Pevnost v tlaku AAS kompozitu bez přídavku grafitového prášku byla 57 MPa. Přídavek grafitu způsobil značné snížení této pevnosti, což lze vysvětlit rostoucím poměrem vody ke strusce a poměrně měkkou strukturou grafitu. Ta má poměrně dlouhé a slabé vazby mezi paralelními uhlíkovými vrstvami, které jsou náchylné k prokluzování, což způsobuje zničení struktury při použití napětí. Výsledky ukazují, téměř lineární snížení pevnosti s nejnižší hodnotou 8 MPa dosažené pro směs G30, na kterou stačilo použít jen 14 % referenční síly. Odchylka od linearity lze přičíst rozdílům v množství organických příměsí.



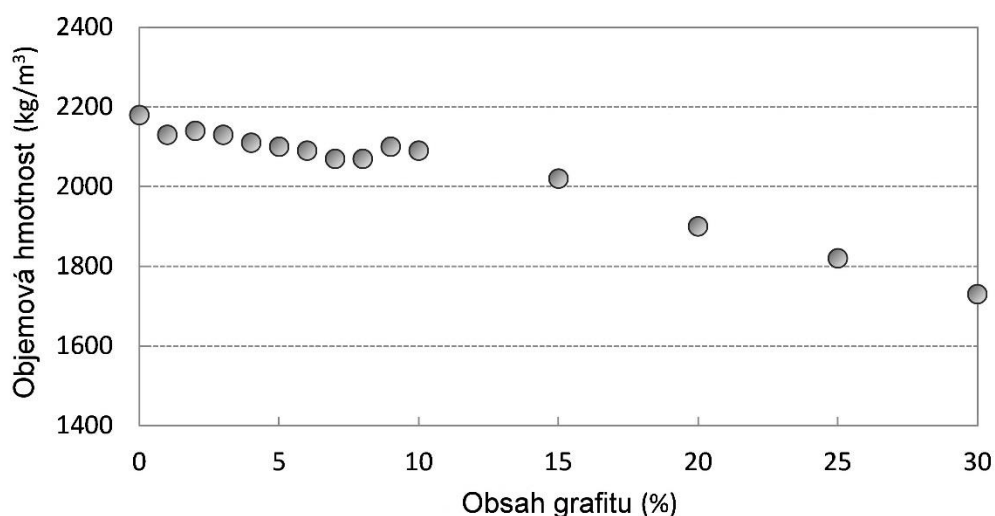
Obr. 11.3a Pevnost v tlaku AAS kompozitů s (0 až 30) % přídavku grafitového prášku (standardní odchylky jsou prezentovány jako chybové úsečky).



Obr. 11.3b Pevnost v ohybu AAS kompozitů s (0 až 30) % přídavku grafitového prášku (standardní odchylky jsou prezentovány jako chybové úsečky).

Pevnost v ohybu ovšem tak silně ovlivněna nebyla. Pokud bylo množství grafitu nižší než 10 %, tak byla průměrná hodnota pevnosti v ohybu 5,8 MPa (obr. 11.3b). Nicméně, s vyšším přídatkem grafitu byla pevnost v ohybu AAS kompozitu značně lineárně snížena až po dosažení hodnoty 0,6 MPa pro směs s největším množstvím grafitu 30 %.

Podobný trend jako v případě pevnosti v ohybu lze pozorovat také při měření objemové hmotnosti (Obr. 11.3c). Přidáním až 10 % grafitového prášku poklesla objemová hmotnost pouze o 5 % vzhledem k referenčním vzorkům. Následně dochází ke strmějšímu poklesu objemové hmotnosti, což lze také přisoudit mnohem nižší hustotě grafitu v porovnání se struskou. Vyšší množství grafitu způsobilo významný pokles objemové hustoty AAS kompozitu o 20 % od maximální hodnoty.

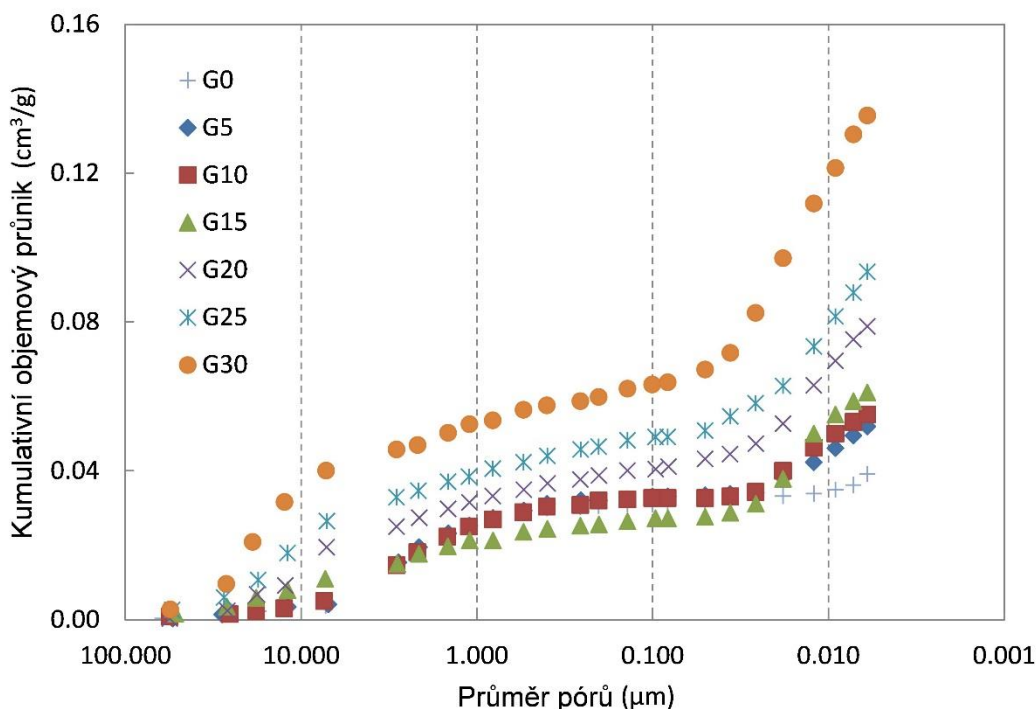


Obr. 11.3c Objemová hmotnost AAS kompozitů s (0 až 30) % přídatku grafitového prášku.

## 11.4 Mikrostruktura

Mikrostruktura kompozitů AAS s vodivým plnivem byla analyzována pomocí rtuťové porozimetrie (intruze rtuti) a rastrovací elektronové mikroskopie.

Distribuční velikosti pórů ukazující kumulativní objemový průnik rtuti v závislosti na průměru pórů jsou znázorněny na obrázku 11.4a. Údaje ukazují, že většina objemu pórů v referenčním AAS kompozitu se pohybuje v rozmezí (1-10)  $\mu\text{m}$  průměru pórů. Přidání grafitového prášku až do výše 10 % bylo pozorováno pouze malé zvýšení objemu pórů spojené s tzv. gelovými póry, které jsou menší než 20 nm v průměru. Větší množství grafitového plniva způsobilo výrazné zvýšení gelových pórů, stejně jako pórů, které jsou větší než 7  $\mu\text{m}$ . To vedlo k celkovému zvýšení pórovitosti, což se projevilo v poklesu objemové hmotnosti. Zvýšení objemu zejména velkých pórů u směsí s vyšším obsahem grafitu způsobuje již dříve zmíněné zhoršení pevnosti. U vzorku označeném G30 (30 % grafitového prášku) došlo k největšímu kumulativnímu objemovému průniku rtuti.

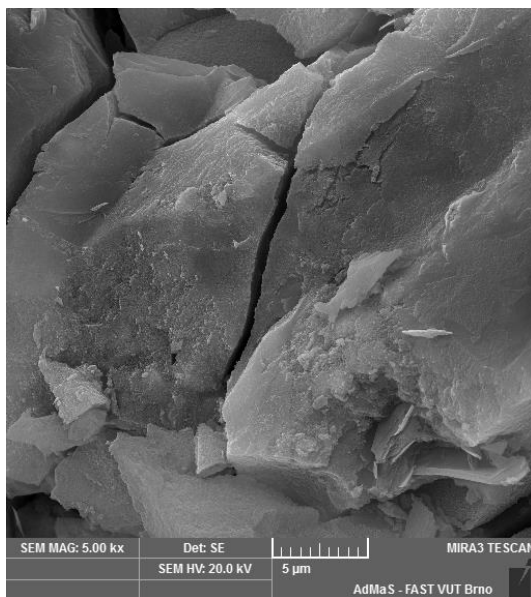


Obr. 11.4a Rozdíly v distribuci pórů AAS kompozitů s grafitovým práškem.

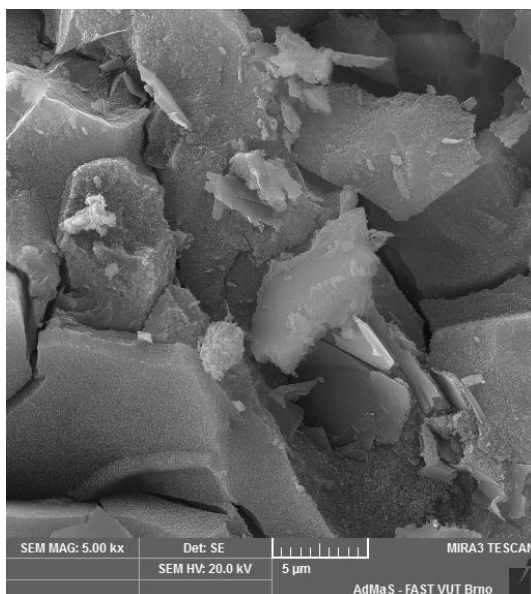
Morfologie lomové plochy AAS kompozitů s vodivým plnivem je uvedena na obrázku 11.4b, 11.4c a 11.4d. Grafitové částice jsou jasně viditelné jako poměrně tenké desky s lamelární strukturou (obr. 11.4e). Vzhledem k tomu, tyto částice jsou nejdříve poměrně řídko rozptýleny (v AAS matrici je pouze 5 % grafitu), tak je zde viděno jen málo grafitových částic. Na obrázku z mikroskopu je převážně viděna amorfní struktura, která odpovídá alkalicky aktivované strusce, která zde převažuje (obr. 11.4b). Při postupném zvyšování množství grafitu se částice mnohem více blíže k sobě, což se odráží ve zvýšené měrné elektrické vodivosti. Po přidání 30 % grafitového prášku, začne grafit zaujímat asi 50 % objemu matrice a částice jsou v těsném vzájemném kontaktu (obr. 11.4d). Takové množství umožňuje kontaktní vodivost matrice AAS a limitujícím faktorem se stává vnitřní odpor grafitu. Vyšší počet pórů viditelných okem potvrzuje výsledky získané z měření porozimetrií. Zvýšení pórovitosti lze na jedné straně přičíst ztíženému obalení deskovitých částic na druhé straně dispergátorem Triton X-100. Ačkoli se odpěňovadlo přidružuje k pevné fázi, tak lze stále nalézt některé tuhé pěnové oblasti na mikrofotografii při větším zvětšení (viz obr. 11.4e).

Poděkování patří Dr. Patriku Bayerovi za porozimetrické (MIP – Micromeritics Poresizer) a mikroskopické (SEM – Scanning Electron Microscope) měření.



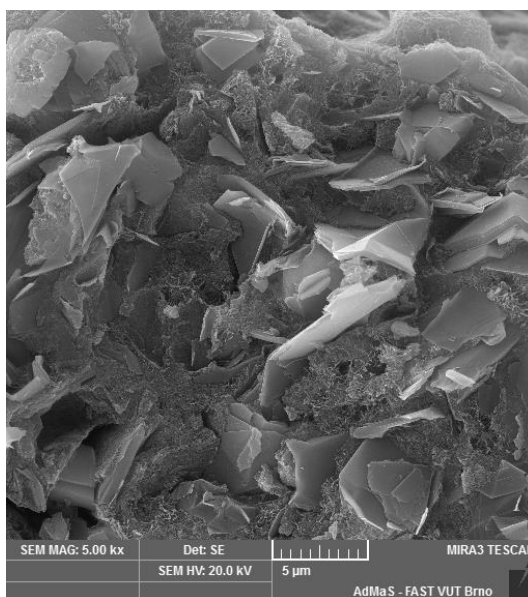


Obr. 11.4b Mikrostruktura AAS kompozitů s grafitovým plnivem – 5 % grafitu.

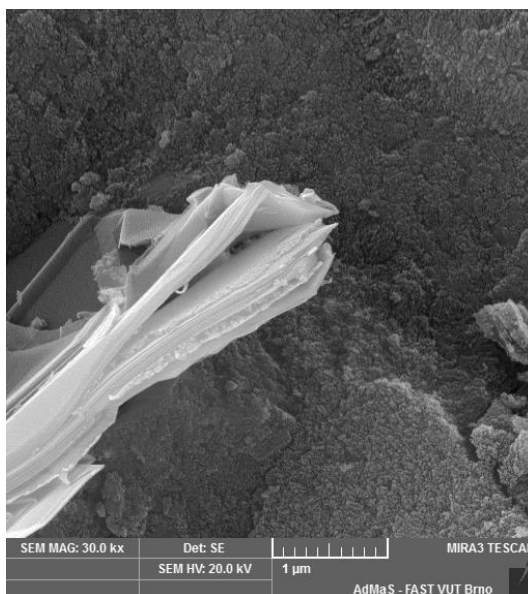


Obr. 11.4c Mikrostruktura AAS kompozitů s grafitovým plnivem – 10 % grafitu.

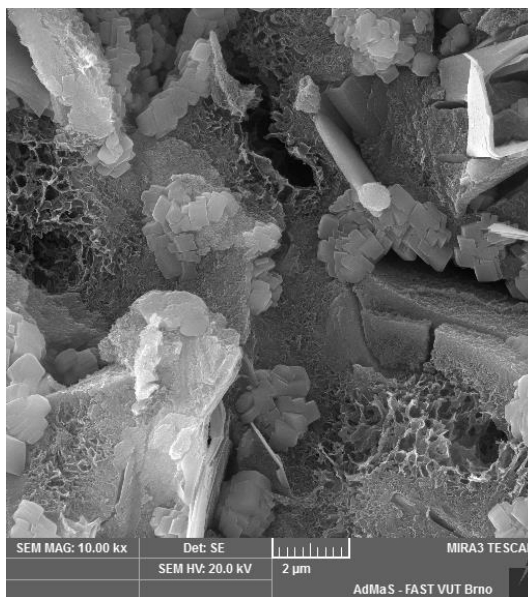




Obr. 11.4d Mikrostruktura AAS kompozitů s grafitovým plnivem – 30 % grafitu.



Obr. 11.4e Lamelární struktura grafitových částic.



Obr. 11.4f Tuhá fáze odpěnovadla ve struktuře kompozitu AAS s 30 % grafitu.

V kapitole 11 je popisována změna elektrických parametrů u alkalicky aktivovaných struskových malt s přidavkem grafitu. Tímto grafitovým přidavkem se materiály stávají lépe elektricky vodivými a jsou tedy lépe měřitelné metodami založené na elektromagnetickém principu. Byl podrobně popsán ideální grafitový přidavek, jak z hlediska množství, tak nejefektivnějšího navýšení měrné elektrické vodivosti. Další sledovanou veličinou byl měrný elektrický odpor v závislosti na frekvenci. Vzorky byly podrobeny mechanickému testování (pevnost v tlaku a ohybu). Mikrostruktura kompozitů AAS s vodivým plnivem byla také analyzována pomocí rtuťové porozimetrie (intruze rtuti) a rastrovací elektronové mikroskopie.

## 12 Vliv přídavku uhlíkových nanotrubiček na elektrickou vodivost alkalicky aktivovaných struskových malt

Kapitola 12 volně navazuje na předchozí kapitolu 11. Grafit jako plnivo byl nahrazen uhlíkovými nanotrubičkami (CNT – carbon nanotubes), jejichž použitím lze docílit nových jedinečných vlastností stávajících kompozitních materiálů. Ve struktuře těchto materiálů jsou vzduchové mezery, které přímo i nepřímo ovlivňují výsledné vlastnosti. V porézním prostředí kompozitů mohou působit uhlíkové nanotrubičky jako mikroplniva, která vytvoří hutnější a méně porézní strukturu [Monica]. Dochází ke zmenšení nebo úplnému zániku vzduchových mezíprostorů v kompozitním materiálu. Směs se tak stává homogennější, projevuje se zásadní vliv na pozitivní změnu fyzikálně-mechanických vlastností. V této kapitole se tedy zabýváme alkalicky aktivovanými materiály na bázi jemně mleté granulované vysokopecní strusky. Je sledována změna elektrických parametrů nanokompozitu (geopolymeru) jako je např. elektrická kapacita bez a s využitím uhlíkových nanotrubiček. Výsledky mohou přispět k dalšímu výzkumu a vývoji alkalicky aktivovaných systémů se zaměřením na praktické využití ve stavebnictví.

Výsledky poukazují, že aplikace uhlíkových nanotrubiček v materiálech má za následek zvýšení pevnosti, pružnosti a celkové trvanlivosti [Saafi]. Nanotrubičky vykazují nízkou hustotu ( $1,3\text{--}1,4\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  dle typu uhlíkové nanotrubičky), vysokou tepelnou vodivost ( $1\ 750\text{--}5\ 800\text{ W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) a díky delokalizovaným vazbám podél celé uhlíkové vrstvy také vynikající elektrickou vodivost. Uhlíkové nanotrubičky jsou považovány za potenciální náhradu výztuže v kompozitech, protože mají mechanické, elektrické, chemické a tepelné vlastnosti lepší než tradiční vlákna [Saafi].

Alkalicky aktivované materiály, resp. geopolymery představují specifickou skupinu anorganických bezcementových hmot. Vznikají reakcí latentně hydraulických látek nebo pucolánů (granulovaná struska, popílek, metakaolín) s vhodným aktivátorem. Jako aktivátory lze použít roztoky rozpustných sloučenin alkalických kovů, především sodných a draselných, konkrétně uhličitanů, hydroxidů nebo křemičitanů. Produktem této aktivace jsou hydraulická pojiva, která jsou po přídavku vody využitelná pro tvorbu kompozitních látek výborných užitných vlastností [Lhoták]. Alkalicky aktivované materiály mohou prakticky sloužit jako alternativy klasických stavebních hmot, zejména cementového betonu, ale díky svým parametrům se mohou uplatnit v řadě ostatních oborů (např. při restaurování památek apod.). Především ve stavebnictví je ale jejich potenciál využit jen ve sporadickém měřítku, a to přesto, že výzkumy alkalicky aktivovaných materiálů probíhají již od šedesátých let minulého století.

Nespornou výhodou použití alkalicky aktivovaných materiálů jsou ekonomické a ekologické přednosti. V těchto materiálech se totiž mohou významně zhodnotit druhotné suroviny, vykazující latentní hydraulitu nebo pucolánovou aktivitu, především velkoobjemové vedlejší produkty z metalurgie a energetiky. Příprava alkalicky aktivovaných pojiv a kompozitů probíhá za běžných nebo jen málo zvýšených teplot, nevyžaduje předcházející výpal poloproduktů na vysokou teplotu (jako je tomu např. u portlandského slínku), ani zpevňování slinováním za vysokých teplot a omezuje se tedy vznik  $\text{CO}_2$  ze spalovacích procesů a z rozkladu vápence. Předností alkalicky aktivovaných hmot je také možnost širokého využití často nestandardních plniv, která nejsou používána v technologii výroby betonu.

V této kapitole jsou prezentovány základní elektrické vlastnosti laboratorně připravených alkalicky aktivovaných kompozitních materiálů na bázi jemně mleté granulované vysokopecní strusky s přídavkem různého množství uhlíkových nanotrubiček.

## 12.1 Příprava vzorků a experiment

Pro přípravu vzorků bylo použito několik druhů vstupních surovin. Funkci pojiva tvoří alkalicky aktivovaná jemně mletá granulovaná vysokopecní struska. Aktivace se provedla roztokem vodního skla, jehož silikátový modul byl upraven 50 % roztokem hydroxidu sodného na hodnotu  $M_s=2,0$ . Jako plnivo byl použit jednak normový zkušební písek používaný pro přípravu cementových zkušebních těles při zkoušení pevnosti cementu, tak uhlíkové nanotrubičky v odlišném množství pro různé sady. Složení dílčích směsí popisuje Tabulka 12.1b.

Testovaná tělesa byla vyrobena o rozměrech 40x40x160 mm a byla vyrobena v množství 3 kusy pro každou ze směsí. Jednotlivé výsledky jsou porovnávány s referenčním vzorkem.

SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	K <sub>2</sub> O	Na <sub>2</sub> O	MnO	SO <sub>3</sub>
39,75	6,61	0,46	39,03	10,45	0,63	0,38	0,37	0,71

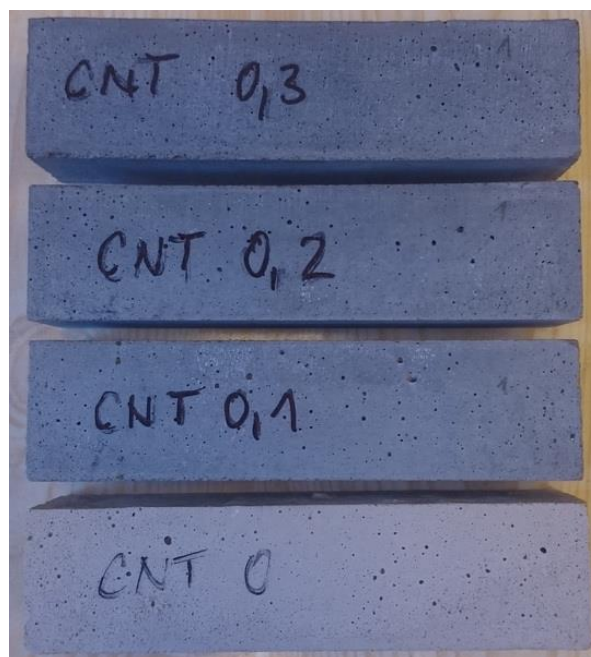
Tab. 12.1a Chemické složení granulované vysokopecní strusky (%). Stejné složení strusky jako u vzorků v kapitole 11.

Směs	Struska [g]	Vodní sklo [g]	Písek [g]	CNT [g]	Voda [ml]
REF				0	185
0,1 % CNT				4,5	185
0,2 % CNT				9	185
0,3 % CNT				13,5	185
0,5 % CNT	450	90	1350	18	185
1,0 % CNT				22,5	185
1,5 % CNT				27	185
2,0 % CNT				31,5	185
2,5 % CNT				36	185

Tab. 12.1b Složení směsí.

Připravená testovaná tělesa (Tab. 12.1b) byla charakterizována metodou impedanční spektroskopie. Byly použity sinusový generátor signálu Agilent 33220A a dvoukanálový paměťový osciloskop Agilent 54645A. Tyto přístroje byly sestaveny dle navrženého schématu pro plně automatizovaného měření (kapitola 5). Pro komunikaci zařízení a zpracování dat byl vytvořený software v programovacím prostředí C++ Builder. Vzorky byly proměřovány ve využitém frekvenčním spektru 40 Hz až 1 MHz. Sledované veličiny byly: měrný elektrický odpor  $\rho$  v závislosti na frekvenci a dále měrný elektrický odpor v závislosti na obsahu CNT ve vzorcích. Pro možnost provedení impedanční analýzy bylo nutné umístit vzorky mezi mosazné elektrody s plochou 30 × 100 mm (přípravek viz. kapitola 5). Pro vyšší frekvence 100 MHz až 3 GHz byl využit vektorový analyzátor R&S ZNC s koaxiální sondou DAK-12 od firmy Speag. V tomto frekvenčním spektru byla sledována měrná elektrická vodivost  $\sigma$  v závislosti na frekvenci a také měrná elektrická vodivost v závislosti na obsahu CNT ve vzorcích.

Vzorky byly také testovány na jejich reziduální mechanické vlastnosti. Síly v ohybu byly stanoveny za použití standardního třibodového testu a pevnosti v tlaku byly měřeny na vzdálených okrajích každého ze dvou zbytkových kusů získaných z ohybové zkoušky podle normy EN 196-1.



Obr. 12.1a Vyobrazení vzorků s přidavkem CNT 0 %, 0,1 %, 0,2 % a 0,3 %. Velikost vzorků 40x40x160 mm.

## 12.2 Výsledky

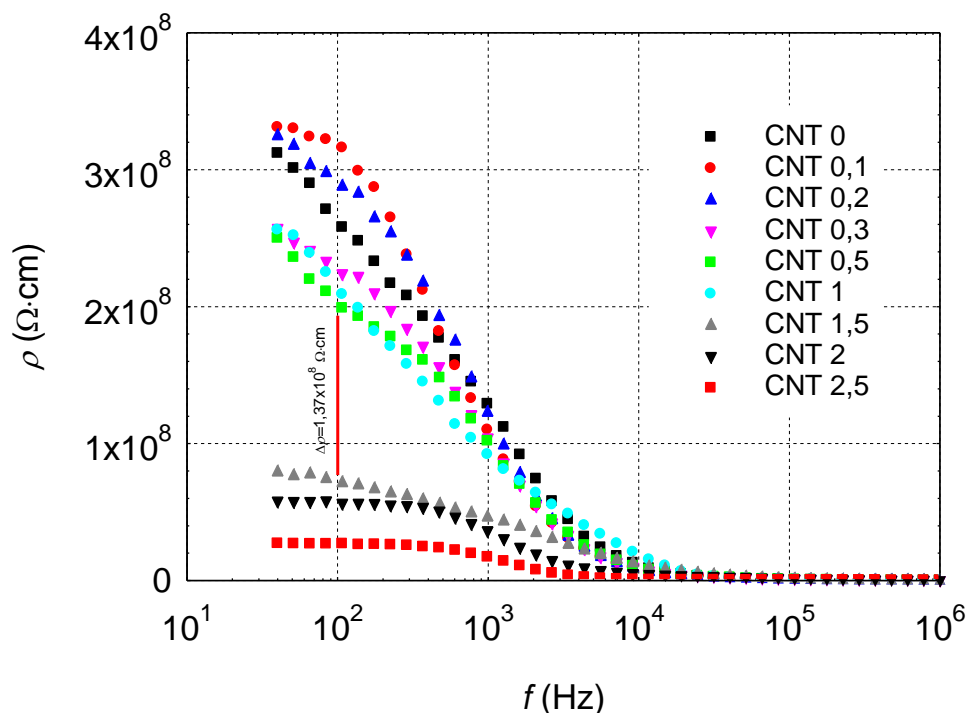
Měrný elektrický odpor  $\rho$  AAS kompozitů s přidavkem CNT 0 až 2,5 % byl zjištěn pro frekvence 40 Hz až 1 MHz (Obr. 12.2a). Maximální hodnoty měrného elektrického odporu jsou  $3,3 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  při frekvenci 40 Hz. Tyto hodnoty měrného elektrického odporu odpovídají vzorkům s přidavkem CNT 0, 0,1 a 0,2 % a jsou si velmi blízké. Hodnoty měrného elektrického odporu klesají u všech vzorků společně a blíží se řádově k desítkám  $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}$  u frekvencí nad 10 kHz. U vyšších frekvencí tedy mají hodnoty měrného elektrického odporu klesající trend a nad frekvencí 10 kHz téměř splývají, a to pro všechny příměsi CNT (0 až 2,5 %).

Přítomnost uhlíkových nanotrubiček vytváří ve vzorku vodivé cesty, což odpovídá snížení měrného elektrického odporu pro vzorky s vyšší koncentrací CNT, které pozorujeme v grafu na Obr. 12.2a. Křivky měrného elektrického odporu u vzorků s CNT 0 až 1 % se mírně prolínají v celém spektru. K významnějšímu poklesu dochází až u vzorků s CNT 1,5 %. U vybrané frekvence 100 Hz je rozdíl měrného elektrického odporu mezi vzorky s CNT 1 a 1,5 % přibližně  $1,37 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ .

Zastavení snižování měrného elektrického odporu s rostoucí koncentrací CNT zřejmě nastane až u podstatně vyšší procentuální koncentrace. U vyšších koncentrací ovšem narážíme na reálné problémy při míchání jemných CNT do čerstvé směsi geopolymery, kdy se trubičky shlukují k sobě, a tak nejsou rovnoměrně rozprostřeny při stěnách vzorku, na které jsou později přikládány vodivé deskové elektrody. K problémům u vyšších koncentrací CNT přispívá zřejmě i rozbití trubiček na menší části, opět v důsledku míchání.

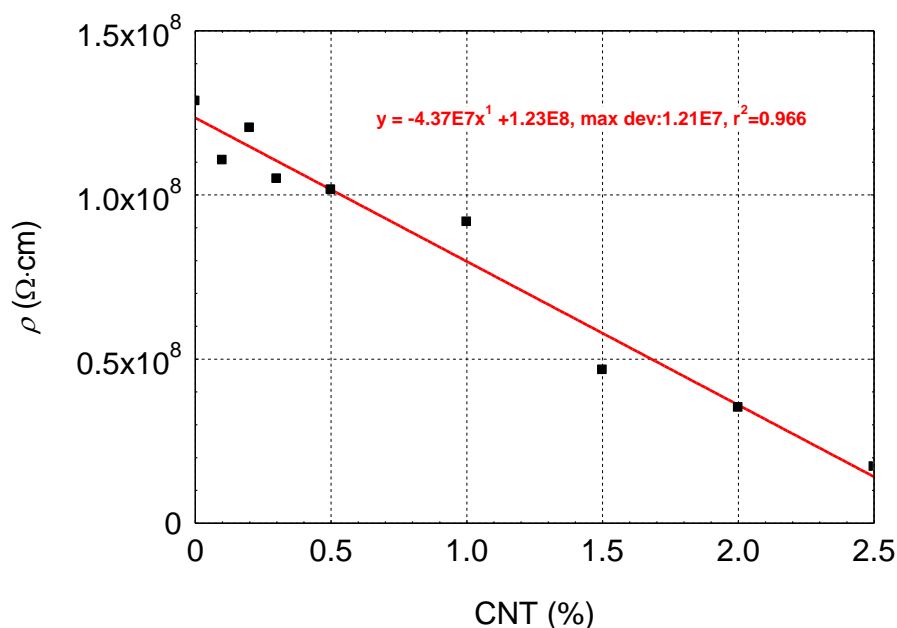
Obecně lze ale říci, že jsou rozdíly měrného elektrického odporu pro koncentraci 0,1 až 1 % CNT velmi malé a k výraznějším změnám elektrických parametrů dochází až při koncentraci 1,5 % CNT a výše. Srovnání se vzorky s přidavkem grafitu (kapitola 11) není v absolutních hodnotách možné, neboť vzorky byly proměřovány v jiných časech s různou absolutní vlhkostí. Svůj příspěvek do rozdílu naměřených výsledků má také jiný postup

míchání, suroviny i jiné datum míchání. Cílem je tedy především porovnat trend v jednotlivých sadách, a ne sady s plnivem grafitu a CNT mezi sebou.



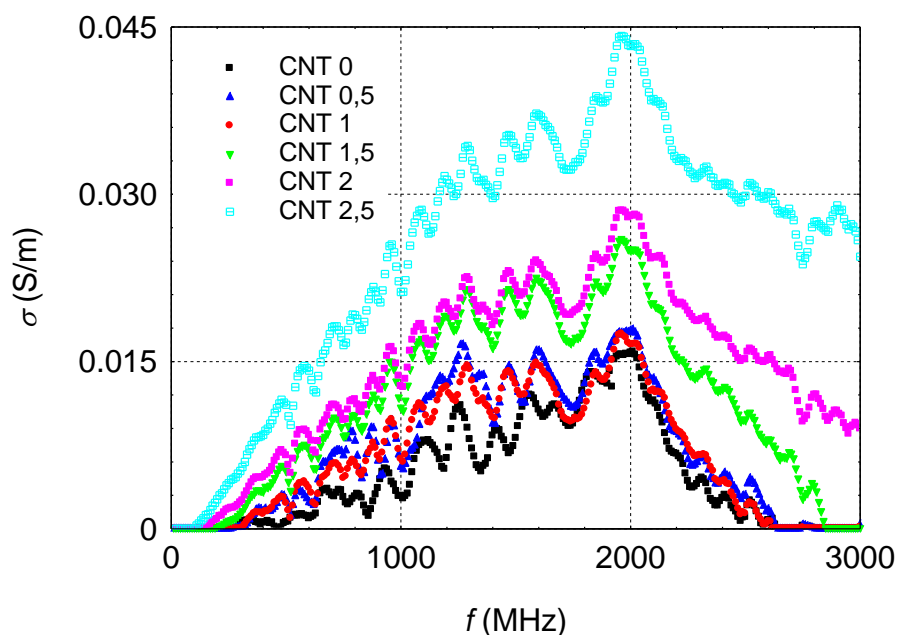
Obr. 12.2a Měrný elektrický odpor AAS kompozitů s přidavkem CNT 0 až 2,5 % ve frekvenčním rozsahu 40 Hz – 1 MHz (osa frekvence je v logaritmické souřadnici).

Obrázek 12.2b ukazuje změnu měrného elektrického odporu AAS kompozitů v závislosti na obsahu CNT 0 až 2,5 % (pro referenční frekvenci 1 kHz). Je jasně patrný pokles měrného elektrického odporu. Při prokládání bodů bylo v tomto případě nejpřesnější přímkové proložení s korelačním koeficientem 0,966. U referenčního vzorku dosahujeme hodnoty měrného elektrického odporu (pro frekvenci 1 kHz)  $1,29 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  a u vzorku s příměsí 2,5 % CNT dosahujeme hodnoty  $0,18 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . U frekvence 1 kHz tedy došlo k poklesu o hodnotu  $1,12 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$ . U nižších frekvencí je tento rozdíl ještě výraznější. Např. u frekvence 100 Hz je tento rozdíl  $2,94 \times 10^8 \Omega \cdot \text{cm}$  mezi vzorkem referenčním (0 % CNT) a s přidavkem CNT 2,5 %. Z hlediska skokového snížení měrného elektrického odporu se jeví jako nejvhodnější přidavek CNT 1,5 % (pro frekvenční rozsah 40 Hz až 1 MHz).



Obr. 12.2b Změna měrného elektrického odporu AAS kompozitů v závislosti na obsahu CNT při referenční frekvenci 1 kHz.

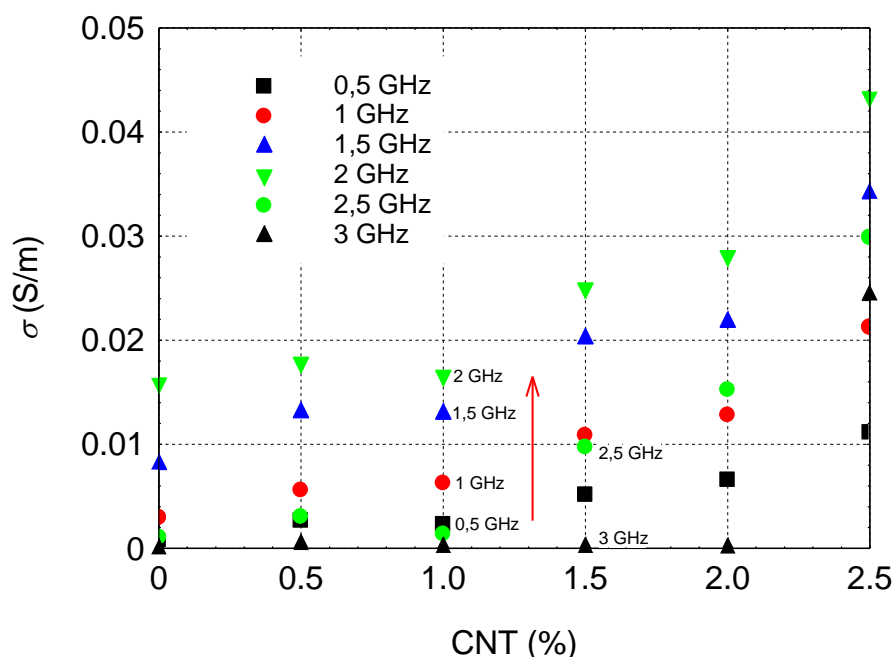
Elektrické vlastnosti AAS kompozitů s přidavkem CNT byly sledovány stejně, jako v kapitole 11 i ve vyšších frekvencích. Konkrétně v rozsahu (10 – 3 000) MHz a využitím vektorového analyzátor R&S ZNC s koaxiální sondou DAK-12 od firmy Speag. Měrná elektrická vodivost AAS kompozitů v závislosti na frekvenci je znázorněna na obrázku 12.2c. Měrná elektrická vodivost zpočátku opět stoupá se zvyšující se frekvencí střídavého pole mezi hodnotami (10 – 2 000) MHz. Maximum je pozorováno u frekvence 2 GHz pro všechny směsi s různým množstvím přidavku CNT i směs referenční (bez přidavku CNT). Vrchol je tedy u této frekvence konstantní a k jeho posunutí se zvyšující se frekvencí nedochází. Následně dochází k poklesu měrné elektrické vodivosti.



Obr. 12.2c Měrná elektrická vodivost AAS kompozitů s přidavkem CNT 0 až 2,5 % ve frekvenčním rozsahu 10 – 3 000 MHz.



Charakter křivek s přidavkem CNT (0 až 1) % je velmi podobný a rozdíly v hodnotách velmi malé. K výraznějšímu skoku měrné elektrické vodivosti dochází u přidavku CNT 1,5 %. Koresponduje to tedy s měrným elektrickým odporem. Největší rozdíly měrné elektrické vodivosti jsou u frekvence 2 GHz, u které současně pozorujeme již zmíněné maximum. Například u vzorku s přidavkem CNT 0 % dosahujeme při frekvenci 2 GHz hodnoty měrné elektrické vodivosti 0,0156 S/m, u přidavku CNT 0,5 % hodnoty 0,0175 S/m, u přidavku CNT 1 % hodnoty 0,0170 S/m, u přidavku CNT 1,5 % hodnoty 0,0252 S/m, u přidavku CNT 2 % hodnoty 0,0281 S/m, u přidavku CNT 2,5 % hodnoty 0,0433 S/m. Například přidavkem CNT 2,5 % došlo k navýšení měrné elektrické vodivosti u frekvence 2 GHz o hodnotu 0,0277 S/m oproti vzorku referenčnímu (CNT 0 %).



Obr. 12.2d Závislost měrné elektrické vodivosti AAS kompozitů na přidavku CNT 0 až 2,5 % (pro zvolené frekvence elektrického pole).

Graf na obrázku 12.2d popisuje závislost měrné elektrické vodivosti na obsahu CNT jakožto materiálovém přidavku. V grafu je patrný nárůst měrné elektrické vodivosti se zvyšujícím se obsahem CNT. Současně lze pozorovat nárůst měrné elektrické vodivosti s vyšší frekvencí střídavého pole. Koresponduje to s vybranými frekvencemi 0,5 GHz, 1 GHz, 1,5 GHz a 2 GHz. Se zvyšující se frekvencí dochází tedy také k nárůstu měrné elektrické vodivosti, a to pro všechny přidavky CNT. Pro vyšší frekvence 2 GHz a 2,5 GHz však pozorujeme pokles elektrické vodivosti. Toto lze dokumentovat i lokálním maximem u frekvence 2 GHz pozorovaném na obrázku 12.2c. Růst elektrické vodivosti s frekvencí je způsoben přítomností polarizačního proudu, který vzniká orientačním oscilačním pohybem dipólů. Celková hodnota střídavé (elektrické) vodivosti je tedy dána součtem stejnosměrné vodivosti a polarizační dipólové vodivosti [Kusák, Luňák]. Z jakého důvodu došlo u frekvence 2 GHz ke snížení měrné elektrické vodivosti bude předmětem dalšího výzkumu.



### 12.3 Mechanické vlastnosti

Pevnosti v tlaku pro kompozity, které mají odlišné množství CNT plniva, jsou uvedeny v tabulce 12.3a. Pevnost v tlaku AAS kompozitu bez přídavku CNT byla 58,6 MPa. Přídavek CNT způsobil značné snížení této pevnosti, což lze vysvětlit rostoucím poměrem vody ke struse a komplikací při míchání suspenze se zvyšujícím se obsahem CNT. K navýšení pevnosti došlo u přídavku CNT 0,5 % a to na hodnotu 51,3 MPa. Následně již docházelo k zásadnímu snižování. Vzorky s přídavkem CNT 2,5 % dosahují přibližně polovičních hodnot pevností v tlaku, než vzorky s CNT 0 % a 0,5 %. Výsledky ukazují, že na vzorky s přídavkem CNT 2,5 % stačilo použít jen 45 % referenční síly.

Směs	$f_c$ [MPa]	Směrodatná odchylka
REF (0 % CNT)	58,6	3,2
0,1 % CNT	46,8	3,3
0,2 % CNT	48,4	5,6
0,3 % CNT	44,1	1,6
0,5 % CNT	<b>51,3</b>	2,0
1,0 % CNT	47,4	1,3
1,5 % CNT	45,0	1,1
2,0 % CNT	27,0	1,2
2,5 % CNT	26,2	1,8

Tab. 12.3a Pevnosti v tlaku AAS kompozitů s 0 až 2,5 % přídavku CNT, včetně směrodatných odchylek.

Pevnost v ohybu (Tabulka 12.3b) má podobný trend. Nejvyšší hodnoty pevnosti v ohybu 7,01 MPa dosahujeme u vzorku s CNT 0,3 %. Se zvyšujícím se obsahem CNT dochází opět k zásadnímu snižování pevnosti. Na vzorek s přídavkem CNT 2,5 % stačilo použít jen 52 % referenční síly.

Směs	$f_r$ [MPa]	Směrodatná odchylka
REF (0 % CNT)	6,92	0,55
0,1 % CNT	6,19	0,91
0,2 % CNT	6,96	0,15
0,3 % CNT	<b>7,01</b>	0,25
0,5 % CNT	4,84	0,25
1,0 % CNT	4,69	0,20
1,5 % CNT	5,06	0,13
2,0 % CNT	3,74	0,18
2,5 % CNT	3,63	0,03

Tab. 12.3b Pevnosti v ohybu AAS kompozitů s 0 až 2,5 % přídavku CNT, včetně směrodatných odchylek.

V kapitole 12 je popisována změna elektrických parametrů u alkalicky aktivovaných struskových malt s přídavkem uhlíkových nanotrubiček. Tímto CNT přídavkem se materiály stávají lépe elektricky vodivými a jsou tedy lépe měřitelné metodami založené na elektromagnetickém principu. Byl podrobně popsán vhodný přídavek CNT, jak z hlediska množství, tak nejefektivnějšího navýšení měrné elektrické vodivosti. Další sledovanou veličinou byl měrný elektrický odpor v závislosti na frekvenci. Měření bylo sledováno ve dvou frekvenčních oblastech 40 Hz – 1 MHz a 10 MHz – 1 GHz s využitím dvou měřících

systemů (kapitola 5). Vzorky byly následně podrobeny mechanickému testování (pevnost v tlaku a ohybu).

## 13 Senzorické vlastnosti alkalicky aktivovaného struskového kompozitu při zatěžování v tlaku

Rozvoj a studium vlastností elektricky vodivých cementových kompozitů lze zaznamenat především v posledních dvaceti letech. Výzkum v této kapitole je zaměřen především na chování materiálů v elektrickém poli, a to jak stejnosměrném, tak i střídavém s proměnnou frekvencí, a také na stanovení materiálových vlastností, jež úzce souvisejí se změnou elektrické vodivosti [Han, Ding]. Aluminosilikátové stavební materiály jsou považovány za elektrické izolanty, proto je pro zvýšení jejich vodivosti nutné do nich přidávat vodivé příměsi. Běžně používanými plnivy jsou ocelová nebo uhlíková vlákna, kovový prach, grafit, uhlíkové saze nebo uhlíkové nanotrubičky [Hou, Tian, Han]. Zvýšení jejich vodivosti poskytuje nové aplikační možnosti, jako jsou materiály se senzorickými vlastnostmi [Han], samovyhřívání materiály [Sun] nebo materiály pro stínění elektromagnetického smogu [Guan].

Navzdory pozornosti věnované studiu cementových kompozitů s vodivými příměsemi, jen málo prací bylo doposud věnováno kompozitům s alkalicky aktivovanou aluminosilikátovou maticí [Vilaplana]. Tyto materiály přitom vykazují v některých ohledech lepší užité vlastnosti než klasické betony. Jedná se především o jejich lepší korozní odolnost vůči agresivnímu prostředí [Bakharev] a také vyšší odolnosti vůči působení vysokých teplot a požáru [Guerrieri]. Spojením těchto materiálů s elektricky vodivými příměsemi můžeme získat velmi odolný materiál s rozšířenou funkcionalitou.

Tato kapitola se věnuje studiu senzorických vlastností kompozitního materiálu na bázi alkalicky aktivované strusky s přidávkou grafitu jako vodivé příměsi. Hlavním cílem je pak sledování změn elektrického odporu při cyklickém zatěžování testovaných těles v tlaku, aniž by došlo k porušení materiálu. Pro zjištění optimální testovací konfigurace bylo měření prováděno jak ve stejnosměrném, tak i ve střídavém elektrickém poli při frekvencích 50 Hz a 1 kHz.

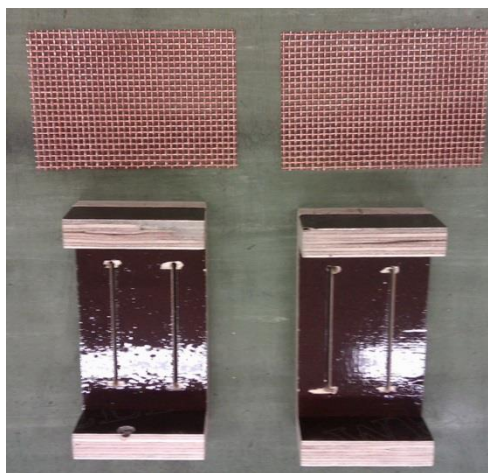
### 13.1 Příprava vzorků a experiment

Základní materiál byl vytvořen na bázi alkalicky aktivované strusky jako pojiva. Vysokopeční granulovaná struska (Kotouč, a.s.) byla namleta na jemnost  $383 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Jako aktivátor byl použit práškový křemičitan sodný SUSIL MP 2,0 (Vodní sklo, a.s.) se silikátovým modulem 1,99 a obsahem  $\text{SiO}_2$  25,03 %. Jako plnivo byl použit čistý křemenný písek o maximální velikosti zrna 2,5 mm. Práškový grafit PMM 11 (Kooh-i-noor) se střední velikostí zrn  $11 \mu\text{m}$  a obsahem uhlíku 99,5 % byl použit jako vodivá příměs pro zvýšení elektrické vodivosti referenčního materiálu. Pro snazší dispergaci nepolárního grafitu ve vodném prostředí byl použit 2 % roztok Tritonu X-100 jako smáčedla a 1 % roztok Lukosanu S jako odpěňovače pro vypuzení vmíseného vzduchu. Obsah grafitu ve směsi byl 3 a 10 % a složení jednotlivých směsí je uvedeno v tabulce 13.1a.

Složky	G0	G3	G10
struska (g)	600	600	600
Susil (g)	120	120	120
písek (g)	1800	1800	1800
grafit (g)	0	18	60
2 % Triton X-100 (ml)	0	10	40
1 % Lukosan S (ml)	0	7	27
voda (ml)	250	250	240

Tab. 13.1a Složení směsí.

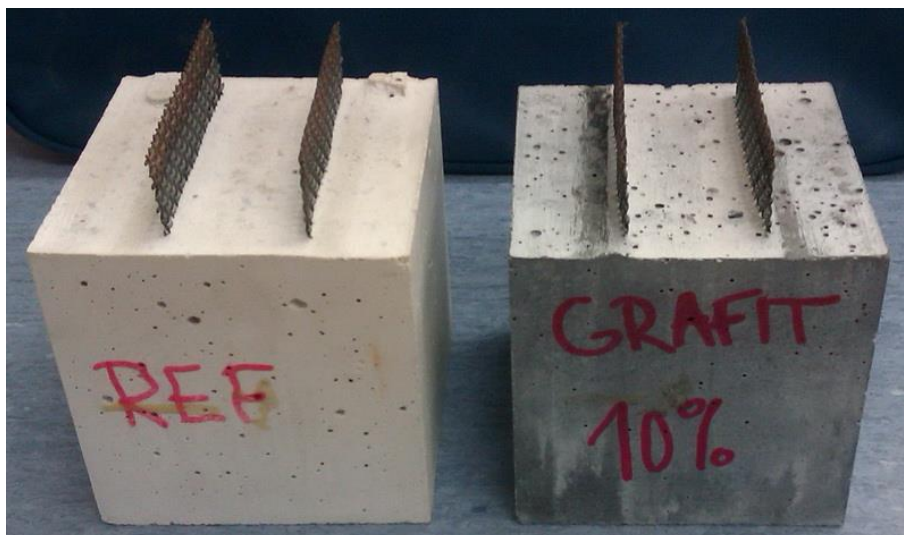
Čerstvé směsi byly míchány následujícím způsobem. Nejprve byla připravena suspenze grafitu v části záměsové vody s přidavkem Tritonu X-100, ke které byl přidán alkalický aktivátor. Suspenze byla převedena do planetového mixéru a postupně k ní byla přimíchána struska a písek, a nakonec byl přidán roztok Lukosanu S a zbytek záměsové vody. Referenční směs byla připravena obdobným způsobem pouze bez grafitu a přísad. Směsi byly nality do forem o rozměrech (100 × 100 × 100) mm, a ještě do čerstvých malt byly zasunuty Cu-elektrody o rozměrech (80 × 120) mm v planparalelním uspořádání s roztečí 40 mm. Cu-elektrody byly tvořeny pletivem o tloušťce drátu 1 mm a velikosti ok 2,5 mm.



Obr. 13.1a Vyobrazení přípravku s elektrodami zapouštěnými do směsí.



Obr. 13.1b Namíchaná směs ve formě se zapuštěnými elektrodami.



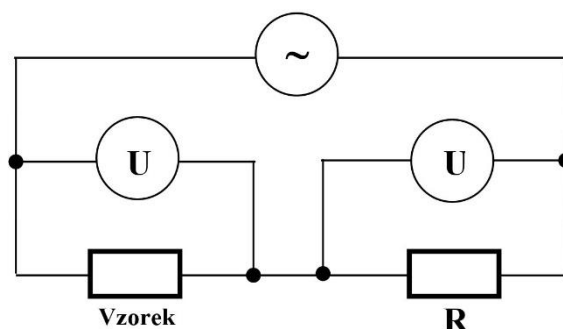
Obr. 13.1c Připravené vzorky pro měření se zapuštěnými elektrodami.



Obr. 13.1d Experimentální uspořádání při zkoušce senzoričských vlastností.

Zatěžování vzorku probíhalo na hydraulickém lise FORM+TEST Prüfsysteme s rozsahem (0–3 000) kN, jenž byl řízený programem Prometheus. Vzorky byly zatěžovány v tlaku vodorovně s plochou Cu-elektrod (Obr. 13.1d). Zatěžování a odtěžování vzorků probíhalo lineárně v pilovitých cyklech rychlostí  $400 \text{ N s}^{-1}$  v rozmezí zatěžovací síly (5–50) kN, což odpovídá přibližně 10 % hodnoty pro pevnost v tlaku.

Pro měření elektrického odporu ve stejnosměrném elektrickém poli byl použit multimetr Agilent 34410A. Pro měření elektrického odporu ve střídavém poli byl použit sinusový generátor signálu Agilent 33220A a dva multimetry Agilent 34410A. Tyto přístroje byly sestaveny dle navrženého schématu pro plně automatizované měření, komunikující přes sběrnici USB přímo s počítačem (Obr. 13.1e). Pro vzájemnou komunikaci zařízení a zpracování dat byl vytvořený program v programovacím prostředí Python, kde byly ošetřeny vnitřní odpory přístrojů pro zvolenou frekvenci střídavého pole 50 Hz a 1 kHz. Napětí sinusového generátoru bylo 5 V. Odpor  $R$  na obrázku představuje přesně definovaný odpor ( $6\,796 \Omega$ ), na kterém se dopočítal elektrický proud z napětí, které se na něm naměřilo jedním z voltmetrů. Následným využitím Ohmova zákona a zahrnutím vnitřních odporů voltmetrů byl dopočítán elektrický odpor měřeného vzorku z elektrického proudu protékajícím přesným odporem  $R$  a s využitím napětí, které se separovaně měřilo na testovaném vzorku. Naměřené hodnoty odpovídají absolutním.



Obr. 13.1e Schéma zapojení měřicího obvodu pro měření ve střídavém elektrickém poli.

## 13.2 Výsledky

Měření elektrické odezvy na cyklické zatěžování vzorků na bázi alkalicky aktivované strusky bylo jak ve stejnosměrném elektrickém poli, tak i ve střídavém při dvou referenčních frekvencích 50 Hz a 1 kHz. Elektrický odpor nezatížených vzorků je uveden v tabulce 13.2a. Je patrné, že s rostoucím přídavkem grafitu odpor materiálu klesá. Značné rozdíly hodnot zaznamenaných při měření ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli je způsoben především časovým odstupem jednotlivých měření, a tedy rozdílnými vlhkostními poměry uvnitř vzorků, jež mají vliv na absolutní hodnotu odporu. Tyto rozdíly však nejsou tak zásadním pro měření sensorických vlastností testovaných kompozitních materiálů.

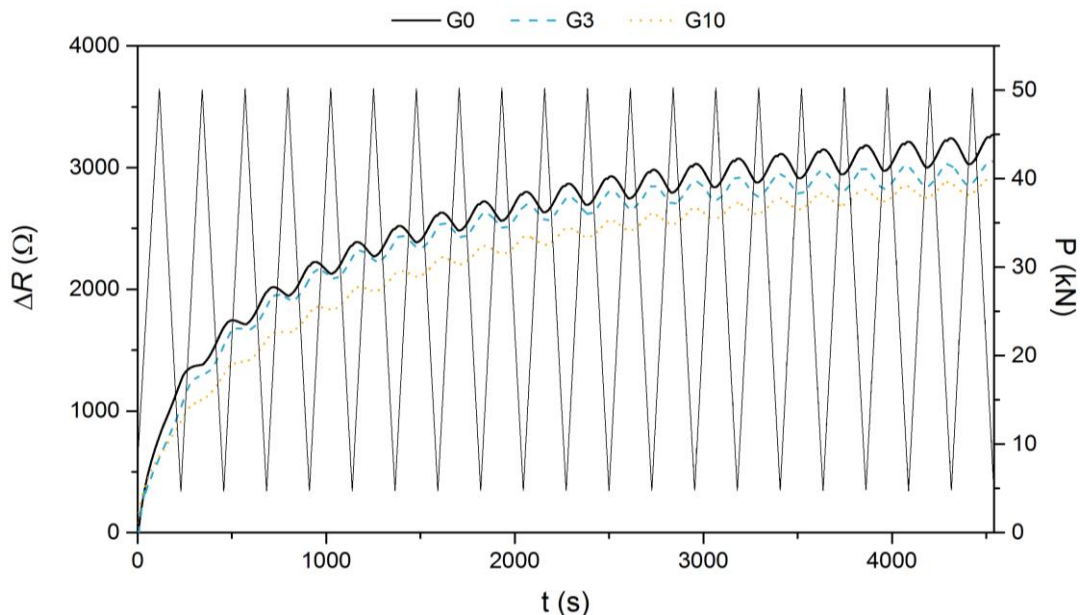
Vzorek	Elektrický odpor ( $\Omega$ )		
	DC	AC 50 Hz	AC 1 kHz
G0	8438	17378	19246
G3	6681	13704	10248
G10	2648	6997	3881

Tab. 13.2a Referenční elektrický odpor nezatížených vzorků.

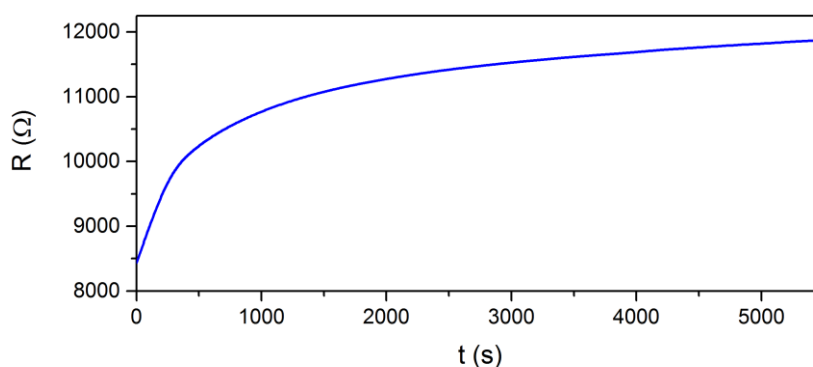
Graf na obrázku 13.2a ukazuje změny elektrického odporu měřeného ve stejnosměrném poli při prvních 20 zatěžovacích cyklech. Hodnota  $\Delta R$  je dána rozdílem naměřené hodnoty a referenční hodnoty nezatíženého vzorku  $R - R_0$ . U výsledných křivek byl zaznamenán postupný nárůst odporu v čase, což je způsobeno polarizací elektrod při průchodu stejnosměrného proudu, jak ukazuje obrázek 13.2b. Lze však předpokládat, že po dostatečně dlouhé době, v řádu několika hodin, dojde k ustálení hodnoty referenčního odporu. Odhlédneme-li od problému s polarizací, je patrné, že zatěžování v rozsahu 45 kN vede ke změnám elektrického odporu v rozmezí  $|\Delta R| = (144 - 266) \Omega$ , přičemž s rostoucím přídavkem grafitu  $\Delta R$  klesá. Působením tlakové síly přitom dochází k poklesu elektrického odporu a naopak. To je způsobeno několika faktory [Wang, Fu, How]:

- změna kontaktního odporu mezi maticí a funkčním plnivem,
- změna kontaktního odporu mezi částicemi plniva,
- deformace prostoru umožňující vodivost vlivem tunelového efektu.



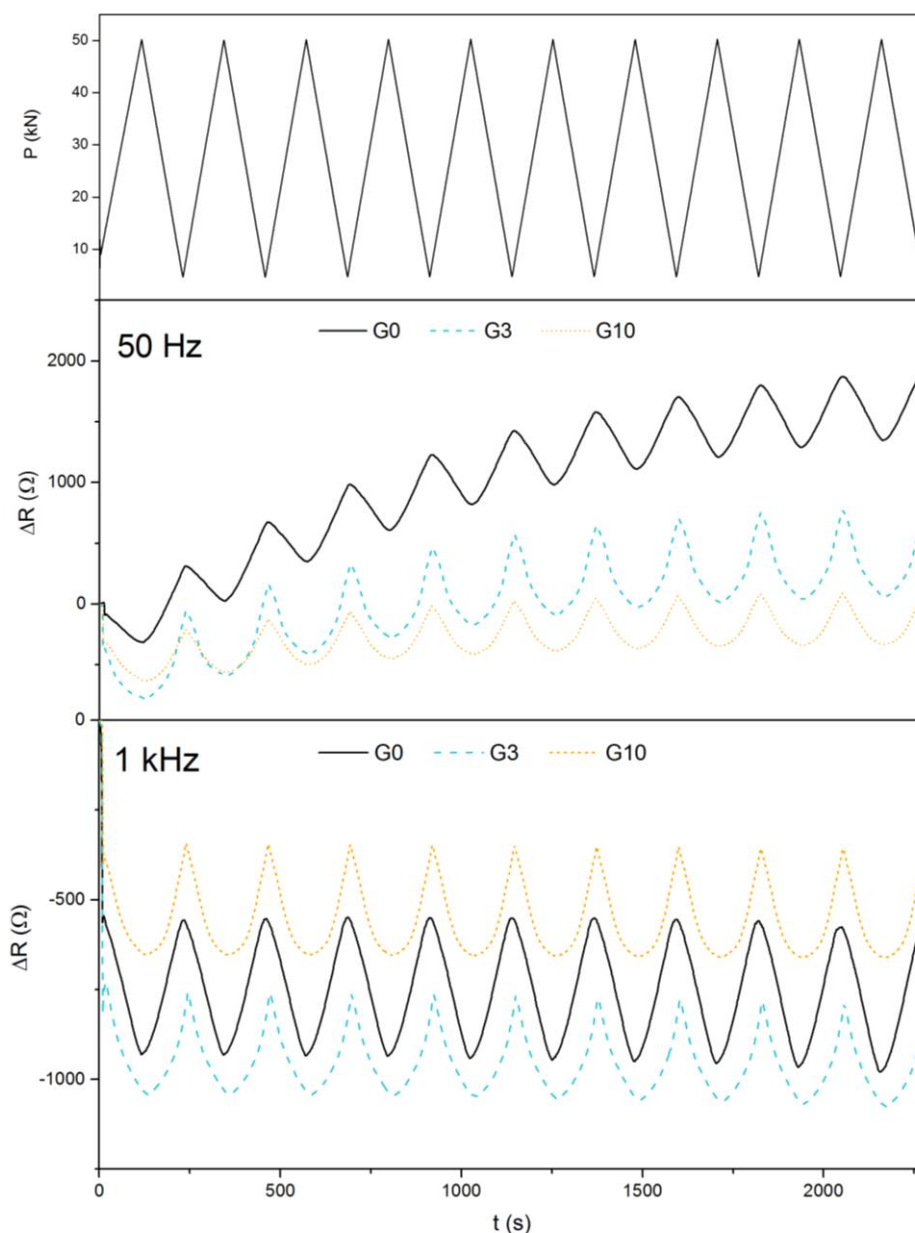


Obr. 13.2a Změna el. odporu měřená ve stejnosměrném poli při cyklickém zatěžování.



Obr. 13.2b Polarizace elektrod v čase při průchodu stejnosměrného proudu.

Měření elektrických vlastností ve střídavém elektrickém poli umožňuje eliminovat polarizační efekt, především při použití vyšších frekvencí, jak ukazuje obrázek 13.2c. U měření při frekvenci 50 Hz je polarizace stále ještě patrná, hlavně u referenční směsi, i když je přibližně poloviční ve srovnání se stejnosměrným elektrickým polem. Při frekvenci 1 kHz již nebyl polarizační efekt pozorován. Při použití střídavého pole pozorována vyšší citlivost elektrických vlastností na mechanické namáhání, neboť hodnoty  $|\Delta R|$  byly v rozmezí (412-689)  $\Omega$  při frekvenci 50 Hz, resp. (281-397)  $\Omega$  při frekvenci 1 kHz. Tyto rozdíly mohou být způsobeny jak charakterem měření, tak i rozdílným obsahem vnitřní vlhkosti vzorků.



Obr. 13.2c Změna el. odporu měřená ve střídavém poli 50 Hz, resp. 1 kHz při cyklickém zatěžování.

Naměřená data ukazují, že použitím grafitu jako funkční vodivé příměsi lze sice snížit elektrický odpor aluminosilikátového materiálu, ale nemusí to nutně vést ke zlepšení jeho sensorických vlastností. Sensorické vlastnosti samotné alkalicky aktivované strusky jsou pravděpodobně způsobeny velmi pohyblivými hydratovanými ionty alkalických kovů, jež jsou nedílnou součástí struktury těchto materiálů. Přídavkem vodivého plniva se navýší počet vodivých cest, které při dostatečném zatížení překonají perkolační práh a materiál tak ztrácí sensorické vlastnosti. Toto lze pozorovat především u směsi G10, kde jsou jednotlivá lokální minima, odpovídající maximálnímu zatížení, velmi neostrá a nekonkrétní.

Tato kapitola prezentuje výsledky sensorických vlastností alkalicky aktivovaných struskových malt s přídavkem grafitu jako elektricky vodivého funkčního plniva. Sensorické vlastnosti byly studovány při cyklickém zatěžování vzorků v tlaku a charakterizovány na



základě měření elektrického odporu při použití stejnosměrného i střídavého pole s frekvencí 50 Hz a 1 kHz. Výsledky měření ukázaly, že u stejnosměrného pole a střídavého pole s frekvencí 50 Hz dochází k nabíjení a polarizaci elektrod, což vede k nárůstu referenčního odporu v čase. Z praktického hlediska se tedy jeví být nejvhodnější metodou měření elektrických vlastností ve střídavém elektrickém poli při frekvenci minimálně 1 kHz, zvláště pokud se jedná o krátkodobá měření, kdy není dostatek času pro úplné nabití elektrod. Přídavek vodivé příměsi snižuje elektrický odpor aluminosilikátové matrice, ale nevede ke zlepšení jejích sensorických vlastností. Přídavkem grafitu se navýší počet vodivých cest, které při určitém zatížení překonají perkolační práh a materiál tak s rostoucím zatížením ztrácí své sensorické vlastnosti.



## Závěr

Hlavním cílem této habilitační práce je shrnutí dosavadních poznatků v oblasti aplikace metodiky dielektrického měření (impedanční spektroskopie) ve stavebnictví, vyhotovení metodiky měření, provedení reálných experimentů a diskuse vybraných měření. Ve stavebnictví odpovídá pojmu dielektrikum velká většina materiálů a prvků, takže se tato metodika zdá svojí použitelností vhodná. Popis chování stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli bude přínosem, díky němuž budeme schopni poukázat na sledovaný stavební parametr a jeho změnu.

Dalším cílem této práce bylo seznámení se s metodikami impedančního měření a navrhnout pro tyto účely měřicí celky a schémata pro plně automatizované měření. Součástí je také řídicí software zpravidla vytvořený v programovacím prostředí Python, pomocí kterého lze provádět kalibraci, samotné měření, ukládat a zobrazovat naměřená data v grafech. V práci jsou uvedeny příklady použití impedanční spektroskopie v oblasti stavebnictví.

V první praktické části (kapitola 6) je řešena problematika přechodu vzorek-elektroda, přičemž lze usoudit, že vzorky byly dobře měřitelné s potřením grafitovou pastou i bez ní. Grafitová pasta sice zprostředkuje lepší kontakt mezi elektrodou a vzorkem, nicméně současně se může vyskytnout negativum způsobené zatečením této pasty do pórovité struktury betonových vzorků. Změní se tak plocha přiložených měřících elektrod, a to je také jedním z důvodů změny naměřených elektrických parametrů - např. snížení reálné složky komplexní impedance  $\text{Re } Z$ .

V kapitole 7 jsou srovnávány 2 typy elektrod (válcové a deskové), které byly zapuštěny do čerstvě namíchaných směsí betonu. V průběhu 45 dní byly sledovány elektrické parametry při hydrataci a tuhnutí betonu uvedeného složení. Získané časové a frekvenční závislosti ukázaly některé rozdíly ve spektrech elektrických veličin závislé na typu elektrod. Během hydratace betonového vzorku nedocházelo v prvních hodinách k výrazným změnám v měřených elektrických veličinách, ke změnám dochází v intervalu 4 až 50 hodin (přibližně). Změna elektrického odporu a kapacity vzorku značí změny napětí ve vzorku, které dosahují vyšší intenzity různě rychle. Odformování vzorku nemělo zásadní vliv na průběh hydratace. V praxi jsou použitelné oba typy elektrod, přičemž např. pro výpočet měrného odporu se zdají výhodnější elektrody plošné, nicméně právě u plošných elektrod se přibližně v 10té hodině hydratace objevila anomálie (u obou měřených vzorků), která zatím nebyla věrohodně vysvětlena.

Kapitola 8 popisuje elektrické parametry směsí betonu, hydratujícího v různých prostředích. Odlišnosti ve spektrech ztrátového činitele svědčili o nejpravděpodobnějších relaxačních dobách, umístěných mimo využitě spektrum frekvencí. Model spektra to potvrdil a určil tyto hodnoty. Obtížným a méně přesným označujeme fitování spektra ztrátového činitele pro beton tuhnoucí na vzduchu, na základě nízké hodnoty Pearsonova korelačního koeficientu.

Kapitola 9 popisuje změny v elektrických parametrech u tepelně namáhaných cementových vzorků, čímž bylo dosaženo strukturální změny. Tyto změny byly současně pozorovány i vizuálně a byly prokázány související změny v impedančních spektrech vzorků. Byly vyhodnoceny hodnoty elektrických parametrů vzorků, zejména elektrická kapacita a permitivita při frekvenci 1 kHz a dány do vztahu se strukturálními událostmi pro tři oblasti tepelné zátěže. Reálná hodnota permitivity s rostoucí mírou žíhání klesá. Povrch vzorků podle fotografií pořízených konfokálním mikroskopem se mění z cementově šedé pro nevyžíhaný vzorek až po hnědě skleněnou barvu u nejvíce žíhaného vzorku.

Kapitola 10 popisuje vzorky betonu, kde je drcená automobilová pneumatika využita jako náhrada minerálního kameniva (písku), která má v pórobetonu zlepšit pružnost a tažnost a zlepšit tak mechanické vlastnosti například proti oděru a nárazu. Byla diskutována změna impedančního spektra u vzorků, které se lišily přidavkem plastifikátoru. Vzorky byly tepelně zatěžovány a byly dány do souvislosti změny ve struktuře vzorků s relativní permitivitou, ztrátovým činitelem a složkami impedance. S postupnou degradací akrylového polymeru (s následkem štěpení funkčních skupin a následné karbonizaci) dochází nejenom ke ztrátě polarizace a snížení vodivosti, ale také ke snížení jeho permitivity.

Betony se zvýšenou elektrickou vodivostí (kapitola 11, 12 a 13) se jeví jako velmi perspektivní materiál. Jejich využití přímo jako senzoru, umožňující nepřetržité sledování konstrukce a tím i informování o jejím stavu a vzniku případného poškození, je i ekonomicky výhodnější než výroba dosud používaných senzorů. Změny odporu betonu při zatížení lze využít například při detekci v dopravě. Může pomoci určit její hustotu, rychlost vozidla, nebo jeho hmotnost. Významná je také jeho schopnost zahřívání se při průchodu elektrického proudu, které může být využito například pro odstraňování sněhu, či ledu v zimních měsících. Na základě zjištění se nedá říci, které plnivo je jednoznačně nejlepší. Vlastnosti závisí nejen na tvaru zrna, ale také na dispergaci, teplotě a vlhkosti materiálu. Je tedy důležité zaměřit další výzkum na objevení vhodných technologických postupů výroby těchto kompozitů, aby došlo k co nejhomogennějšímu rozložení plniv. Bylo by v budoucnu žádoucí více prozkoumat vliv kombinace různých druhů plniv při odlišných koncentracích na materiálové vlastnosti.

Dosavadní výsledky měření a jejich analýzy potvrzují, že změny v chování stavebních materiálů velmi dobře poukazují na jejich změny ve struktuře, potažmo kvalitu. Z tohoto důvodu je vhodné i nadále rozšiřovat možnosti aplikace této metodiky nedestruktivního testování na další stavební prvky a materiály. Jako příklad pro nutnost tohoto rozvoje může být hledání nových možností pro detekci změn ve struktuře, které mohou mít nejrůznější příčiny. Právě vnější střídavé elektrické pole se jeví jako vhodný nástroj právě pro detekci těchto změn. Předložená habilitační práce sumarizuje poznatky měření stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli, přičemž navržená schémata měření a poznatky se stále více dostávají do popředí zájmu a jsou velmi perspektivní pro využití v praxi.

## Conclusion

The chief objective of this Habilitation Thesis consists in summarizing the present pieces of knowledge in the application field of the dielectric measurement methods (impedance spectroscopy) in the building industry, working out the measurement methodology, carrying out real experiment and discussing the selected measurement results. It is to be noted that most building industry materials correspond to the definition of a dielectric, so that the above methodology seems to be applicable here. The description of the behaviour of building materials in an AC electric field represents a contribution thanks to which we will be able to point to a building material parameter in question and its change.

The next objective of this Thesis was to get familiarized with the impedance measurement methods and to design measuring apparatuses and their block diagrams for fully automated measurements. The measuring setup includes also a control software, created, as a rule, in Python programming environment, which allows to carry out the calibration, the measurement proper and to save and plot the measured data. The Thesis presents examples of the impedance spectroscopy application in the building industry.

The first section of the practical part (Chapter 6) deals with the specimen-to-electrode interface issue. It is shown that the specimens could be properly measured when coated as well as when not coated with the graphite paste. The graphite paste secures a better contact between the electrode and the specimen but, on the other hand, it can leak in into the porous structure of concrete specimens. The effective area of the applied measuring electrodes would thus change, making one of the causes for the change of the electrical parameter readings - e.g., a decrease of the impedance real component  $\text{Re } Z$ .

Chapter 7 compares 2 electrode types (cylindrical and plate), which have been embedded into fresh concrete mixes. Electrical parameters have been tracked during the concrete hydration and setting in the course of 45 days. Thus obtained time and frequency domain curves showed certain differences in the electric quantity spectra, depending on the electrode type. No significant changes in the electric quantities readings were observed during the first hours of hydration of the concrete specimen. Significant changes of these quantities took place within the time interval of 4 to 50 hours approximately. Variations of the specimen resistance and capacitance correspond to the variations of the voltage across the specimen, which are reaching their new, higher values with different time rates. Reverse forming of the specimen did not influence substantially the hydration process. Both electrode types are applicable in practice. Plate electrodes seem to suit better for the resistivity calculations, however, it was just with the plate electrodes and both specimens measured that an abnormality occurred at about the 10th hour of hydration, which has not been plausibly clarified until now.

Chapter 8 describes the electrical parameters of concrete mixes having hydrated in various environments. Variances in the loss factor spectra give evidence of the most probable relaxation times located outside the usable frequency spectrum. This was confirmed by the spectrum model, which was able to identify these values. Approximation and best-fit-search of the loss factor spectrum for the concrete specimen that hardened in the open air proved to be difficult and less accurate, which is due to the low value of Pearson's correlation coefficient.

Chapter 9 describes the alterations in the electrical parameters of thermally stressed cement specimens, in which structural changes had been induced. These alterations were observed visually at the same time and evidence was furnished for related alterations in the specimen impedance spectra. Values of the specimen electric parameters, in particular, the capacitance and the permittivity at a frequency of 1 kHz, were evaluated in order to be correlated with structural events for three thermal stress areas. The real component of the

permittivity decreases when the degree of annealing goes up. According to the photos taken by a confocal microscope, the colour of the specimen surface changes from cement-grey (non-annealed specimens) to glass-brown (most annealed specimens).

Chapter 10 describes the concrete specimens, in which – instead of mineral aggregates (sand) – a crushed rubber tyre was used with the intention of improving the elasticity and ductility of aerated concrete, thus enhancing its mechanical properties, such as the resistance against abrasion and impact. Impedance spectra variances for specimens with different amounts of plasticizer were discussed. The specimens were subjected to a thermal stress and the induced structural changes were correlated with the relative permittivity, loss factor and impedance components. Progressive degradation of the acrylic polymer (leading to functional group splitting and subsequent carbonization) results not only in the loss of polarity and reduction of conductivity, but also in the decrease of its permittivity.

Enhanced electrical conductivity concretes (Chapters 11 through 13) appear to be a very promising material. Being directly employed as sensors, they make it possible to continuously monitor the structures and acquire informations on their condition and the occurrence damage, if any. This is more economical than the manufacture and application of the sensors being used thus far. The load induced variations of the concrete resistance may be used, e.g., to detect the traffic parameters. These concretes may be useful when measuring the traffic flow density, the vehicle velocities and weights. Their ability to get warmer while dissipating electric power may be utilized, too, for example, when clearing snow and glazed ice from the carriageway in winter months. Based on our findings, no filler can be unambiguously declared to be the best. Its properties depend not only on the grain shape, but also on the material dispersive status, temperature and water content. It is therefore essential to focus the research efforts on looking for manufacturing technologies of the composites featuring the most homogeneous filler distribution. In future, it seems desirable to examine more closely the effect of combining various brands of fillers at different concentrations on the material properties.

Our measurement results and their analyses carried out up to now confirm the fact that the variations in the behaviour of building materials correlate well with the changes in their structure and/or quality. It is therefore considered appropriate to continue extending the application field of this non-destructive testing method to other building materials and elements. As an example of this application potential, let us mention the search for new methods of detecting the structure changes, which may be due to a multitude of causes. It is the alternating electric field, which appears to make a suitable tool for detecting these changes. The submitted Habilitation Thesis summarizes the pieces of knowledge acquired from our measurements of building materials' behaviour in an AC electric field. Our instrumentation block diagrams as well as our measurement results are increasingly getting into the limelight, their practical application being highly promising.

## Literatura

<b>A</b>	Agilent Technologies, <i>Agilent impedance measurement handbook: A guide to measurement technology and techniques</i> . 4. vyd. USA: Agilent Technologies, 2009. Dostupné z: <a href="http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf">http://cp.literature.agilent.com/litweb/pdf/5950-3000.pdf</a>
<b>B</b>	Bakharev, T., Sanjayan, J.G., Cheng, Y.-B., <i>Resistance of alkali-activated slag concrete to acid attack</i> , Cem Concr Res 33, 1607–1611 (2003).
	Barsoukov, E., MacDonald, J.R., <i>Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications</i> . 2nd ed. / Hoboken, N.J.: Wiley-Interscience, c2005, xvii, 595 p. ISBN 04-716-4749-7 (2005).
<b>C</b>	Cabeza, M., Merino, P., Miranda, A., Novoa, X.R. and Sanchez, I., <i>Impedance spectroscopy study of hardened Portland cement paste</i> , Cement and Concrete Research, 32 881-91 (2002).
	Cigánek, J., <i>Komunikace měřících přístrojů s počítačem – návrh laboratorních experimentů</i> , bakalářská práce. Brno: FEKT VUT v Brně, 44 s., 6 příl., (2008).
	Confocal Scanning Laser Microscope OLS3000/3100, User's manual, Ver. 5.0, (2007).
	Czech, Z., Pelech, R., <i>Thermal deradation of butyl acrylate-methyl acrylate-acrylic acid-copolymers</i> , in: J of Therm Anal Calorim, Vol. 96 (2), p. 583–586 (2009).
<b>D</b>	Ding, Y., Chen, Z., Han, Z., Zhang, Y., Pacheco-Torgal, F., <i>Nano-carbon black and carbon fiber as conductive materials for the diagnosing of the damage of concrete beam</i> , Construction and Building Materials 43, 233–241 (2013).
	Dubinsky, S., Grader, G.S., Shter, G.E., Silverstein, M.S., <i>Thermal degradation of poly(acrylic acid) containing cooper nitrate</i> , in: Polym Degrad Stabil., Vol. 86, p. 171-178 (2004).
<b>F</b>	Fagerlund, G., <i>Determination of pore-size distribution from freezing-point depression</i> , in: Matériaux et Constructions, Vol. 6, Issue 3, p. 215-225 (2003).
	Fajmon, B., Růžičková, I., <i>Matematika 3</i> , PDF. Brno: UMAT FEKT VUT, s. 1-266 (2003).
	Fernandez-Jimenez, A., <i>Alkali-activated slag mortars Mechanical strength behaviour</i> . Cement and Concrete Research, Vol. 29, 1313–1321 (1999).

	Fu, X.L., Chang, D.D.L., <i>Contact electrical resistivity between cement and carbon fiber: its decrease with increasing bond strength and its increase during fiber pull out</i> , Cem Concr Res 25, 1391–1396 (1995).
	Fu, X.L., Chang, D.D.L., <i>Sensitivity of the bond strength to the structure of the interface between reinforcement and cement, and the variability of this structure</i> , Cem Concr Res 28, 787–793 (1998).
<b>G</b>	Guan, H., Liu, S., Duan, Y., Cheng, J., <i>Cement based electromagnetic shielding and absorbing building materials</i> , Cem Concr Comp 28, 468–474 (2006).
	Guerrieri, M., Sanjayan, J.G., Collins, F., <i>Residual strength properties of sodium silicate alkali activated slag paste exposed to elevated temperatures</i> , Mater Struct 43, 765–773 (2010).
<b>H</b>	Han, B., Ding, S., Yu, X., <i>Intrinsic self-sensing concrete and structures: A review</i> , Measurement 59, 110–128 (2015).
	Han, B., Yu, X., Ou, J., <i>Self-Sensing Concrete in Smart Structures</i> , Oxford: Butterworth Heinemann, (2014).
	How, T.C., Lynch, J.P., <i>Conductivity-based strain monitoring and damage characterization of fiber reinforced cementitious structural components</i> . Proceeding SPIE 5765, 419–429 (2005).
	Hou, Z., Li, Z., Wang, J., <i>Electrical Conductivity of the Carbon Fiber Conductive Concrete</i> , J Wuhan Uni Technol-Mater Sci Ed 22, 346–349 (2007).
<b>J</b>	Jager, K.M., McQueen, D.H., Vilcakova, J., <i>Ac conductance and capacitance of carbon black polymer composites during thermal cycling and isothermal annealing</i> , Journ. of Ph. D-applied physics, Vol. 35, pp. 1068-1075 (2002).
	Jana, P.B., Chaudhuri, S., Pal A.K. and De, S.K., <i>Electrical conductivity of short carbon fiber-reinforced polychloroprene rubber and mechanism of conduction</i> , Polym. Eng. Sci. Vol. 32, pp. 448-456 (1992).
	Jirak, J., Liedermann, K., Sedlarikova, M., Autrata, R., Rozsivalova, Z., <i>Materiály v elektrotechnice</i> . Elektronické texty ETE004. Brno (2002).
<b>K</b>	Kim K.Y., Zun T.S., Park K.P., <i>Evaluation of pore structures and cracking in cement paste exposed to elevated temperatures by X-ray computed tomography</i> , Cement and Concrete Research, 50, 34–40 (2013).
	Kocman, V., <i>Fyzika a technologie elektrotechnických materiálů - Izolanty A</i> . Praha: SNTL - Nakladatelství technické literatury, 526 s (1971).



	Krejci T., Novy T., Sehnoutek L. and Sejnoha J., <i>Structure – Subsoil Interaction in view of Transport Processes in Porous Media</i> . CTU Reports 1, CTU Prague (2001).
	Kusak, I., <i>Nedestruktivní sledování stavebních materiálů metodou impedanční spektroskopie</i> . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 101 s, Vedoucí disertační práce doc. RNDr. Pavel Schauer, CSc. (2006).
<b>L</b>	Lhotak, P., <i>Chemie Fullerenů</i> [online], dostupné z: <a href="http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf">http://www.uochb.cas.cz/Zpravy/PostGrad2004/7_Lhotak.pdf</a> (2014)
	Lunak, M., <i>Model a interpretace impedanční spektroskopie stavebních materiálů</i> . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, 123 s, Vedoucí disertační práce doc. RNDr. Pavel Schauer, CSc. (2007).
<b>M</b>	MacDonald, J.R., <i>Impedance spectroscopy, emphasizing solid materials and systems</i> , ISBN 0-471-83122-0, bibliography, Canada (1987).
	Matsutani, S., Shimosako, Y., Wang, Y., <i>Fractal structure of equipotential curves on a continuum percolation model</i> , Physica A: Statistical Mechanics and its Applications, Vol. 391, pp. 5802-5809 (2012).
	Mehta, P., Monteiro P.J.M., <i>Concrete: structure, properties and materials</i> . Prentic-Hall, Englewood, Cliffs, NJ, (1993).
	Mentlik, V., <i>Dielektrické prvky a systémy</i> , BEN – technická literatura, Praha, ISBN 80-7300-189-6 (2006).
	Monica, J.H., Harris, A.T., <i>Nanotechnology innovations for the Construction industry</i> , Progress in Materials Science 2013 roč. 58, s. 1056 –1102 (2013).
<b>P</b>	Palai-Dany, T., <i>Dielektrická spektroskopie karboxymethylcelulózy v časové oblasti</i> . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 140 s. Vedoucí disertační práce Doc. Ing. Karel Liedermann, CSc. (2009).
	Pelisser, F., Zavarise, N., Longo, TA., et al., <i>Concrete made with recycled tire rubber. Effect of alkaline activation and silica fume addition</i> . J Cleaner Prod; 19:757–63 (2011).
	Puertas F. et al.: <i>A model for the C-A-S-H gel formed in alkali-activated slag cements</i> . Journal of the European Ceramic Society, č. 31, 2043–2056 (2011).
<b>R</b>	Rohde&Schwarz, <i>ZNC Vector Network Analyzers, Getting Started</i> 1316.2407.02 – 15.

	Rovnaník, P., Bayer, P., Rovnaníková, P., <i>Characterization of alkali activated slag paste after exposure to high temperatures</i> , Construction and Building Materials, 47, 1479–1487 (2013).
<b>S</b>	Saafi, M., Andrew, K., Mcghon, D., Taylor, S., Rahman, M., Yang, S., Zhou, X., Tang, P.L., <i>Multifunctional properties of carbon nanotube/fly ash geopolymeric</i> , Construction and Building Materials, 49, 46-55 (2013).
	Schneider, U., <i>Behaviour of concrete and high temperature</i> . Fachbereich Bauingenieurwesen, Univ. Kassel, Berlin (1982).
	Sliž, J. <i>Impedanční spektroskop</i> . Brno: Vysoké učení technické v Brně, Fakulta elektrotechniky a komunikačních technologií, 60 s. Vedoucí bakalářské práce doc. Ing. Petr Beneš, Ph.D. (2006).
	SPEAG, <i>DAK Professional Handbook V 1.12</i> , July (2014).
	Střelec, M., <i>Využití nelineární metody nejmenších čtverců při rekonstrukci přechodové charakteristiky</i> . Dostupné z <a href="http://www.strelca.wz.cz/Clanky/StepRecon_CZ.pdf">http://www.strelca.wz.cz/Clanky/StepRecon_CZ.pdf</a>
	Sun, M., Mu, X., Wang, X., Hou, Z., Li, Z., <i>Experimental studies on the indoor electrical floor heating system with carbon black mortar slabs</i> , Energ Build 40, 1094–1100 (2008).
	Szántó, L., <i>Maxwellovy rovnice a jejich názorné odvození</i> . Vyd. 1. Plzeň: BEN – technická literatura, 112 s. ISBN 80-7300-096-2 (2003).
<b>T</b>	Tian, X., Hu, H., <i>Test and study on electrical property of conductive concrete</i> , Proc Earth Planet Sci 5, 83–87 (2012).
	Topcu, IB., <i>The properties of rubberized concrete</i> . Cement Concrete Res 1995;25:304–10 (1995).
<b>V</b>	Vilaplana, J.L., Baeza, F.J., Galao, O., Zornoza, E., Garces, P., <i>Self-Sensing Properties of Alkali Activated Blast Furnace Slag (BFS) Composites Reinforced with Carbon Fibers</i> , Materials 6, 4776–4786 (2013).
<b>W</b>	Wang, Y.L., Zhao, X.H., <i>Positive end negative pressure sensitivities of carbon fiber-reinforced cement-matrix composites and their mechanism</i> , Acta Mater Comp Sin 22, 40–46 (2005).
<b>X</b>	Xie, G.M. and Qian, Z.Z., <i>Research on bond and pension behaviour of concrete after high temperature</i> . J Zhejiang Univ. 32, 597-602 (1998).
<b>Z</b>	Zhao, R., Sanjayan, J.G., <i>Geopolymer and Portland cement concretes in simulated fire</i> , Magazine of Concrete Research, 63, 163–173 (2011).