

VĚDECKÉ SPISY VYSOKÉHO UČENÍ TECHNICKÉHO V BRNĚ

*Edice Habilitační a inaugurační spisy, sv. 615*

*ISSN 1213-418X*

**Ivo Kusák**

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

VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

Fakulta stavební

Ústav fyziky

Mgr. Ivo Kusák, Ph.D.

**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

ZKRÁCENÁ VERZE HABILITAČNÍ PRÁCE  
V OBORU  
FYZIKÁLNÍ A STAVEBNĚ MATERIÁLOVÉ INŽENÝRSTVÍ



BRNO 2018

## **KLÍČOVÁ SLOVA**

nedestruktivní testování, vodivost, impedanční spektroskopie, dielektrické ztráty, stavební inženýrství, model a simulace, beton, struska, alkalická aktivace, grafit, sensorické vlastnosti, elektrický odpor

## **KEYWORDS**

non-destructive testing, conductivity, impedance spectroscopy, dielectric losses, civil engineering, model and simulation, concrete, slag, alkaline activation, graphite, sensory properties, electrical resistance

## **MÍSTO ULOŽENÍ ORIGINÁLU HABILITAČNÍ PRÁCE:**

Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav fyziky.

Originál práce je uložen v archivu PVO FAST.

# Obsah

<b>Úvod .....</b>	<b>6</b>
<b>Cíle habilitační práce .....</b>	<b>6</b>
<b>1 Základní popis dielektrika .....</b>	<b>7</b>
1.1 Rozdělení dielektrik .....	7
<b>2 Měřicí systémy a bloková schémata .....</b>	<b>9</b>
2.1 Automatizovaný měřicí celek .....	9
2.2 Přípravek na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky .....	10
2.3 Vektorový analyzátor ZNC pro měření elektrických vlastností dvou pólových a čtyřpólových obvodů od firmy Rohde&Schwarz .....	11
<b>3 Srovnání elektrod různých typů zapuštěných do hydratující směsi betonu .....</b>	<b>12</b>
3.1 Příprava vzorků a experiment .....	13
3.2 Výsledky .....	14
<b>4 Elektrické parametry tepelně namáhaných vzorků na cementové bázi .....</b>	<b>17</b>
4.1 Příprava vzorků a experiment .....	17
4.2 Výsledky .....	18
<b>5 Elektrické parametry tepelně namáhaných vzorků na cementové bázi s přidavkem pryžového granulátu .....</b>	<b>23</b>
5.1 Příprava vzorků a experiment .....	23
5.2 Výsledky .....	24
<b>6 Vliv přidavku grafitu na elektrickou vodivost alkalicky aktivovaných struskových malt .....</b>	<b>29</b>
6.1 Příprava vzorků a experiment .....	30
6.2 Výsledky .....	31
<b>7 Senzorické vlastnosti alkalicky aktivovaného struskového kompozitu při zatěžování v tlaku .....</b>	<b>35</b>
7.1 Příprava vzorků a experiment .....	35
7.2 Výsledky .....	37
<b>Závěr .....</b>	<b>40</b>
<b>Možnosti využití v praxi</b>	
<b>Literatura</b>	
<b>Abstract</b>	

## Představení autora



### Mgr. Ivo Kusák, Ph.D.

Narozen  
Adresa do zaměstnání

20. 10. 1978  
Ústav fyziky, Fakulta stavební VUT v Brně  
Veveří 331/95, 602 00 Brno, Česká republika  
Telefon: 541147663, email: kusak.i@fce.vutbr.cz

<b>Pracovní pozice a zaměření</b>	<p>2006-2017 Odborný asistent</p> <ul style="list-style-type: none"><li>- Chování stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli</li><li>- Nedestruktivní sledování stavebních materiálů metodou impedanční spektroskopie</li><li>- Akustická emise a impact-echo metoda</li><li>- Analýza povrchu stavebních materiálů s využitím konfokálního mikroskopu</li><li>- Přednáška fyziky</li><li>- Laboratorní cvičení z fyziky</li><li>- Fyzikální kurzy CŽV</li><li>- Zástupce vedoucího pro pedagogiku</li><li>- Správa počítačů</li><li>- Zahraniční výjezdy pracovníků</li><li>- Člen oborové rady K a T</li></ul>
<b>Vzdělání</b>	<p>Ph.D. 2003-2006, Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, studijní program Fyzikální a stavebně materiálové inženýrství ukončeno státní závěrečnou zkouškou.</p> <p>Mgr. 1999-2003, Masarykova univerzita, Pedagogická fakulta, studijní program Fyzika; Technika a informační technologie ukončeno státní závěrečnou zkouškou.</p>
<b>Vědecko-výzkumná činnost</b>	<ol style="list-style-type: none"><li>1. Chování stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli</li><li>2. Nedestruktivní sledování stavebních materiálů metodou impedanční spektroskopie</li><li>3. Akustická emise a impact-echo metoda</li><li>4. Analýza povrchu stavebních materiálů s využitím konfokálního mikroskopu</li></ol> <p>Odborná činnost pokrývá oblast vývoje a studia vlastností stavebních materiálů s využitím metod založených na elektromagnetickém principu. Věnuje se nedestruktivnímu zkoušení stavebních materiálů ve fázi zrání až po různé druhy namáhání. Blíže se zaměřuje na elektrická impedanční měření a teplotní měření stavebních materiálů. Impedančnímu měření a chování stavebních materiálů ve střídavém elektrickém poli se věnuje jeho habilitační práce. Obecně se věnuje výzkumu a vývoji v oblasti teoretické i experimentální – využívá a sestavuje aplikace pro fyzikální měření, plně automatizuje měřicí celky pro analýzu fyzikálních jevů s následným vyhodnocením a analýzou výsledků. V oblasti výzkumu využívá i konfokální mikroskop. (h-index: 6)</p>

<b>Pedagogická činnost</b>	<p>BB001 Fyzika, přednáška (od roku 2012)  BB001 Fyzika, laboratorní cvičení (od roku 2004)  BB001 KS vedení studentů (přednášející) a garant kombinovaného studia na UFYZ (od roku 2014)  GB01 Fyzika I, laboratorní cvičení z Fyziky (od roku 2004)  HB51 Automatizované měřicí systémy, laboratorní cvičení (od roku 2010)  Dále vedení laboratorního cvičení předmětů (od roku 2004)  BB002 Aplikovaná fyzika  GB03 Fyzika II  CB001 Aplikovaná fyzika (obor S)  CB052 Speciální fyzika (obor K)  CB054 Aplikovaná fyzika (obor V)  CB055 Aplikovaná fyzika (obor E)</p>
<b>Projekty a spolupráce</b>	<p>Zapojení v 7 národních externích grantech a projektech jako řešitel, spoluřešitel i spolupracovník.</p> <p>Vybrané spolupráce:</p> <p>2004-2010 - Sledování betonových směsí nedestruktivními metodami; ŽPSV a.s., Křížkova 68, 60200 Brno, Czech Republic. Nyní již v Uherském Ostrohu: <a href="https://www.zpsv.cz/">https://www.zpsv.cz/</a> Kontakt: Doc. Ing. Vlastimil Bílek, Ph.D., <a href="mailto:bilek@zpsv.cz">bilek@zpsv.cz</a></p> <p>2014 – 2015 - Spolupráce s Národní knihovnou České republiky (Klementinum 190, 11000 Praha 1) <a href="https://www.nkp.cz/">https://www.nkp.cz/</a> v rámci projektu Testování účinnosti běžných způsobů mechanického čištění papíru. Naše zapojení spočívalo ve stanovení parametrů drsnosti s využitím konfokálního mikroskopu u vzorků papíru gumovaných různými postupy. V rámci tohoto projektu byl zapojen konfokální mikroskop, kterým disponujeme na pracovišti (Ústav fyziky). Kontakt v Národní knihovně: Marie Benešová, <a href="mailto:marie.benesova@nkp.cz">marie.benesova@nkp.cz</a></p>
<b>Publikační činnost</b>	<p>2004-2017  <a href="http://synchro.fce.vutbr.cz/cdb/publikace/list.asp?fastId=10848">http://synchro.fce.vutbr.cz/cdb/publikace/list.asp?fastId=10848</a></p> <ol style="list-style-type: none"> <li>1. Učebnice (1x)</li> <li>2. Monografie (1x)</li> <li>3. Impaktované časopisy (4x)</li> <li>4. Původní vědecká práce ve vědeckém časopisu s IF menším než 0,100 nebo ve vědeckém časopisu bez IF (3x)</li> <li>5. Příspěvek ve sborníku světového nebo evropského kongresu, sympózia, vědecké konference (promítnuto do databáze SCOPUS) (28x)</li> <li>6. Ostatní časopisy (nebodované) (12x)</li> <li>7. Konference ze seznamu Thomson Reuters (včetně promítnutí do databáze SCOPUS) (2x)</li> <li>8. Ostatní konference (nebodované) (celkem 75x, domácí 62x, zahraniční 13x)</li> <li>9. Funkční vzory (4x)</li> </ol>
<b>Další informace</b>	<p>Základní vojenská služba (1998) – VÚ 1852 Rapotice, kompletace, laborace zařízení protivzdušné obrany  Certifikát pro rozvod počítačových sítí (kabel)  Svářečský průkaz skupiny E, G  Řidičské oprávnění skupiny A, B  Jazyk anglický  Programovací nástroj – Python, C++</p>

# 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 biosenzoru 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 strukturálními 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 dalších kapitolách 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 senzorickými vlastnostmi a umožnění lepší měřitelnosti těchto materiálů metodami založenými na elektromagnetickém principu. V poslední kapitole jsou sledovány senzorické vlastnosti alkalicky aktivovaného struskového kompozitu při zatěžování v tlaku.

## Cíle habilitační práce

1. Shrnutí dosavadních poznatků v oblasti aplikace metodiky dielektrického měření ve stavebnictví.
2. Navržení a realizování měřicích schémat pro různé typy impedančního měření, včetně plného zautomatizování.
3. Posouzení vlivu (tvaru) elektrod na sledování hydratačních procesů, včetně řešení problematiky přechodu materiál-elektroda.
4. Studium impedančního spektra tepelně zatěžovaných vzorků betonu v korelaci se strukturálními změnami.
5. Studium impedančního spektra tepelně zatěžovaných vzorků betonu s přídavkem pryžového granulátu v korelaci se strukturálními změnami.
6. Studium a měření stavebních materiálů se zvýšenou elektrickou vodivostí, stanovení perkolační prahu a popis jejich senzorických vlastností.

# 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**.

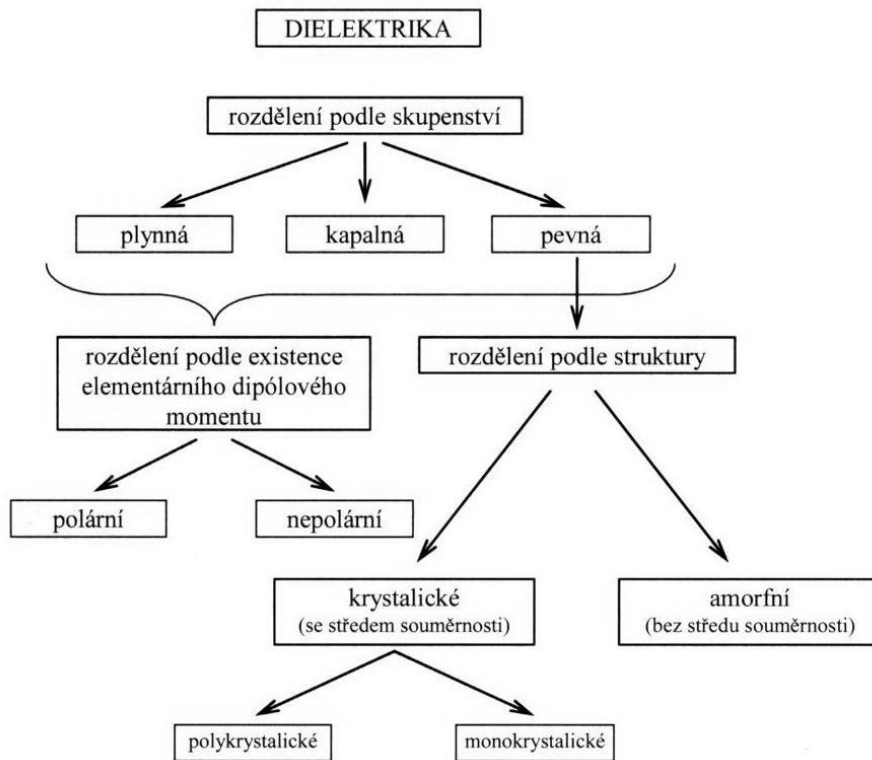
## 1.1 Rozdělení dielektrik

**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, existují-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.

Nezkrácená verze habilitační práce podrobně popisuje polarizaci, polarizační mechanismy a jejich příspěvky ke změně permitivity a impedance. Popisuje polarizaci dielektrika (stavebního materiálu) ve stejnosměrném a střídavém elektrickém poli. Dále se podrobně věnuje právě popisu komplexní permitivity a impedance a jejich rozkladu v komplexní rovině. Celá kapitola je také věnována funkcím rozdělení relaxačních dob, kde jsou uvedeny klíčové modely, pomocí nichž lze vyjádřit relaxační časy, případně separovat reálnou a imaginární složku komplexní permitivity.

## 2 Měřicí systémy a bloková schémata

Pro realizaci testování stavebních materiálů navrženými metodikami byla využita tato zařízení: RC Generátor Agilent 33220A, dvoukanalový paměťový osciloskop Agilent 54645A, PC karta Agilent 82357A, PC, komunikační kabely IEEE-488 a koaxiální kabely s BNC konektory. Využití ve frekvenčním rozsahu 40 Hz až 1 MHz.

Jako samostatnou analyzační jednotkou byl využit vektorový analyzátor ZNC pro měření elektrických vlastností dvou pólových 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. Využití ve frekvenčním rozsahu 10 MHz až 3 GHz

### 2.1 Automatizovaný měřící celek

#### RC Generátor Agilent 33220A

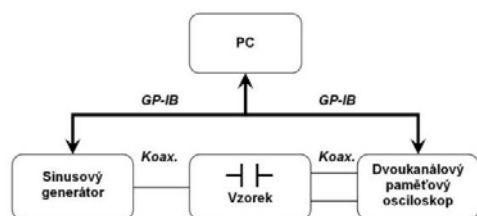
Zdroj s možností včlenění do bloku pro plně automatizované měření s grafickým LCD displejem, základními tlačítky a numerickou částí. Má vestavěný 14ti bitový modul s rychlostí vzorkování 50 MSa/s pro libovolné křivky. Má deset možností nastavení tvaru výstupního signálu pomocí tlačítek (pilovité, čtvercové, 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.

#### Dvoukanalový osciloskop Agilent 54645A

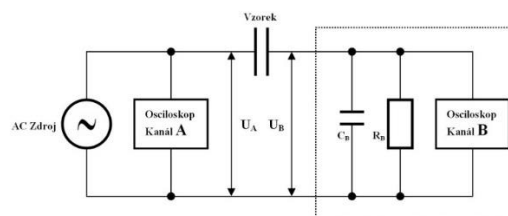
Univerzální A/D osciloskop se šířkou pásma 100 MHz, rychlostí vzorkování 200 MSa/s, paměti 1 MB pro každý z kanálů, vertikální citlivostí 1 mV/div - 5 V/div a vstupní impedancí 1 M $\Omega$  (~13 pF).

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

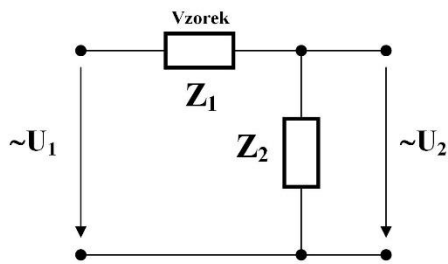
Standardní vysokorychlostní karta se sériovým rozhraním IEEE488 a vestavěným bufferem. Její softwarové ovládání je kompatibilní s SICL (Standard Instrument Control Library) a VISA IO (Virtual Instrument Software Architecture) knihovnamí pro Windows 98/Me/NT/2000/XP.



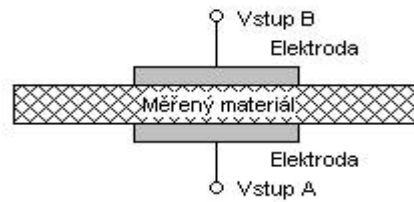
Obr. 2.1a Zapojení přístrojů (RC Generátor Agilent 33220A): vzorek-testovaná soustava pomocí kabelů.



Obr. 2.1b Detailní zapojení přístrojů: zdroj střídavého napětí, testovaný vzorek, dvoukanalový osciloskop (čárkovaná oblast charakterizuje vstupní parametry kanálu B osciloskopu).



Obr. 2.1c Zjednodušené schéma zapojení.



Obr. 2.1d Testovaná soustava: mosazné elektrody jsou přitlačovány přípravkem k měřenému materiálu. Jde tedy o soustavu kov-stavební látka-kov.

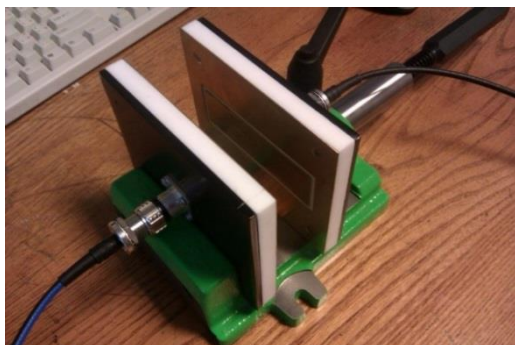


Obr. 5.1e Vyobrazení měřicího pracoviště: zdroj střídavého napětí (RC Generátor Agilent 33220A), dvoukanálový osciloskop, testovaný vzorek, osobní počítač vybavený měřícím softwarem.

## 2.2 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 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), 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.

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. Bližší informace o přípravku naleznete v kompletní verzi habilitační práce. 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>).



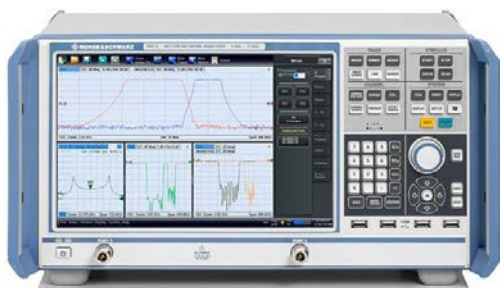
Obr. 2.2a Celkový vzhled přípravku na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky.



Obr. 2.2b Pohled na přípravek na přiložení deskových elektrod na plátové vzorky různé tloušťky s vloženým vzorkem betonu 4 x 4 x 16 cm.

### 2.3 Vektorový analyzátor ZNC pro měření elektrických vlastností dvou pólových a čtyř pólových obvodů od firmy Rohde&Schwarz

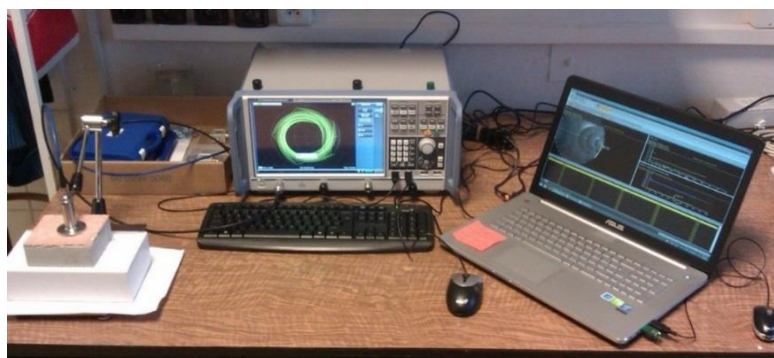
Princip analyzátoru je založený na měření odezvy obvodu na známý signál (přímou a odraženou vlnu). Měří tedy především parametry vysokofrekvenčních obvodů (dvoj pólů, čtyř pólů a n-branů). Konkrétně to jsou: koeficient odrazu, zpětný útlum, poměr stojatých vln, přenosový činitel, vložený útlum, zisk, 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  $\Omega$ , případně 75  $\Omega$ .



Obr. 2.3a Čelní ilustrativní pohled na přístroj R&S ZNC Vector Network Analyzer [Rohde&Schwarz].



Obr. 2.3b Detailní pohled na sondu DAK-12 od firmy Speag pracující ve frekvenčním rozsahu 10 MHz až 3 GHz.



Obr. 2.3c Vyobrazení měřicího pracoviště: vektorový analyzátor ZNC od firmy Rohde Schwarz, sonda DAK-12 od firmy SPEAG [SPEAG], testovaný vzorek, osobní počítač vybavený měřícím softwarem.

### 3 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 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 (viz. také Kapitola 6 habilitační práce), 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. 3a) 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. Kabely 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 měřící technice.



Obr. 3a Celkový vzhled přípravku na uchycení válcových a deskových elektrod vkládaných do čerstvého betonu.



Obr. 3b Typy elektrod zapouštěných do 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 štěrbin, kolmé na plochu desky. Vzdálenost štěrbin 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.

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. 3c Pohled na přípravek (včetně elektrod) na uchycení válcových a deskových elektrod vkládaných do čerstvého betonu.

### 3.1 Příprava vzorků a experiment

Pro srovnání rozdílných typů elektrod byla namíchána směs betonu o následující receptuře (Tab 3.1a).

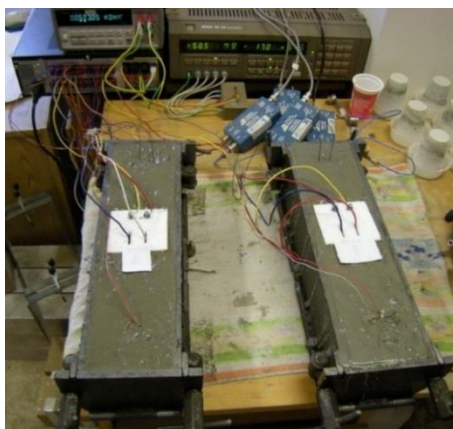
Receptura betonu		Mechanické vlastnosti	
	1 m <sup>3</sup>		
Vodní součinitel	0,33	Zpracovatelnost	F4
CEM I 42,5 R Mokrá	420	$f_{c1}$ [MPa]	48,4
Metakaolin Mefisto K05	35	$E_1$ [GPa]	29,0
Voda	150	$f_{c2}$ [MPa]	60,5
Superplastifikátor	7,5	$E_{2,rh=95}$ [GPa]	-
Písek 0/4 Kinsky	625	$E_{2,rh=60}$ [GPa]	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. 3.1a 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.

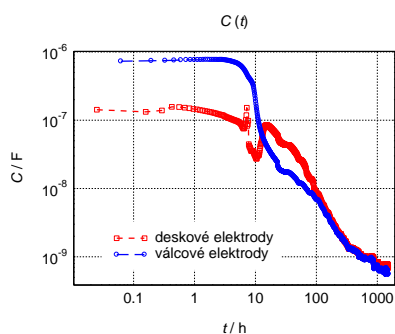
U této směsi s vodním součinitelem 0,33 je patrné, že statické moduly pružnosti a pevnosti v tlaku se se stářím zvyšují. Svoji roli zde patrně hraje voda ve struktuře a utváření výše zmíněné pórovité struktury.



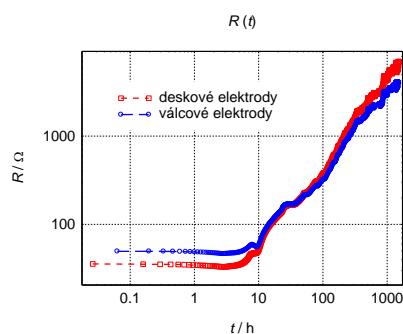
Obr. 3.1a Zobrazení pracoviště (betonové vzorky, přístroje a zapuštěné elektrody). Vzorek vpravo označen číslo 1, vzorek vlevo označen číslo 2 a v průběhu experimentu obalen smršťovací folií. Přístroje: RLCG Meter Tesla BM 595, Multimetr Agilent 34410A, Přepínací aparatura, PC.

### 3.2 Výsledky

Graf na obrázku 3.2a 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 mým záměrem srovnávat pouze absolutní hodnoty elektrické kapacity mezi rozdílnými elektrodami, ale také elektrický odpor a tvar spektra (obálky) ztrátového činitele.



Obr. 3.2a Elektrická kapacita vzorku za použití dvou typů elektrod,  $f=1$  kHz.



Obr. 3.2b Elektrický odpor vzorku za použití dvou typů elektrod,  $f=1$  kHz.

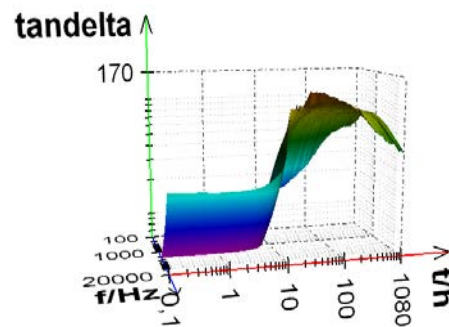
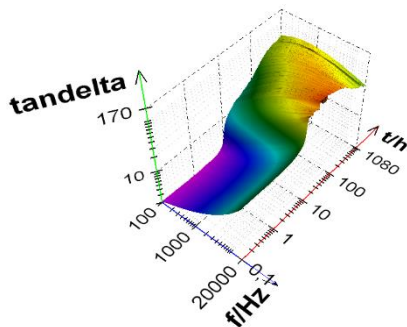
V obrázku 3.2a pozorujeme v prvních hodině minimální nárůst elektrické kapacity u obou použitých elektrod, po první hodině od započetí měření, což odpovídá přibližně 1,5 hodiny od namíchání, dochází k poklesu kapacity o jeden řád. Krátce před 10 hodinou pozorujeme u deskových elektrod nárůst kapacity, který může být způsoben přechodem mezi měřicími rozsahy použitého RLCG mostu. 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.

V grafu na obrázku 3.2b 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 3.2c a 3.2d jsou znázorněna spektra u válcových elektrod.



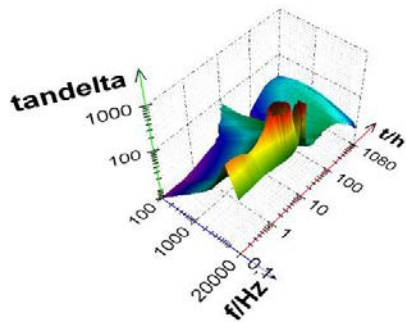
Obr. 3.2c Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno válcovými elektrodami, pohled 1. Obr. 3.2d Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno válcovými elektrodami, pohled 2.

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.

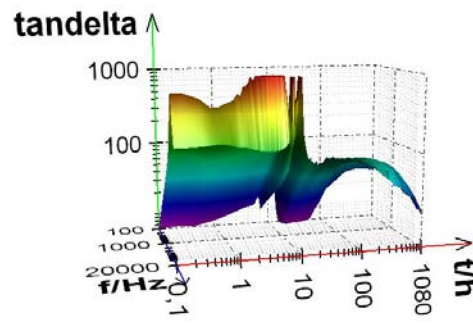
Na obrázcích 3.2e a 3.2f vidíme opět spektra ztrátového činitele v prostorovém grafu pro měření pomocí deskových elektrod, velmi podobného průběhu i hodnotami předchozímu případu. Velmi znepokojivými jsou přítomnosti úzkých extrémů. První se nachází při první fázi tuhnutí pouze u nejvyšších frekvencí 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. Koresponduje s pozorovanou anomálií u závislosti elektrické kapacity na čase ve stejném intervalu tuhnutí, stejně jako s poklesem elektrické vodivosti v uvedeném intervalu.

V grafech na obrázcích 3.2g a 3.2h 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).

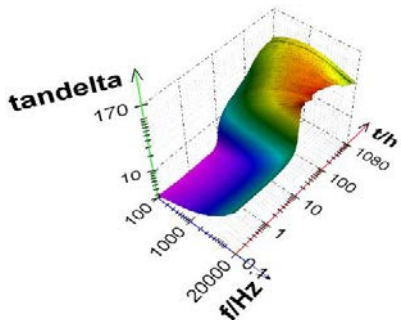




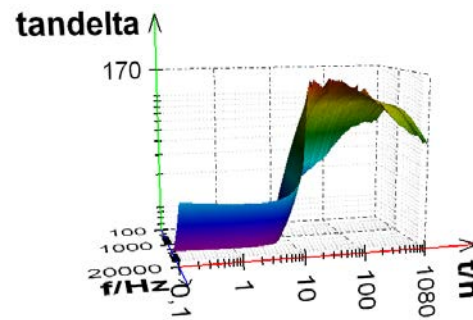
Obr. 3.2e Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno plošnými elektrodami, pohled 1.



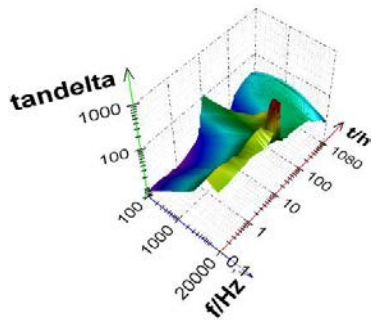
Obr. 3.2f Ztrátový činitel v čase - vzorek č.1, měřeno plošnými elektrodami, pohled 2.



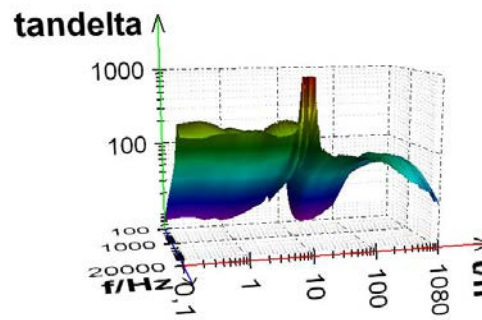
Obr. 3.2g Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno válcovými elektrodami, pohled 1.



Obr. 3.2h Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno válcovými elektrodami, pohled 2.



Obr. 3.2i Ztrátový činitel v čase - vzorek č.2, měřeno plošnými elektrodami, pohled 1.



Obr. 3.2j 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 změny 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.

## 4 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, přehrady, 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, extrémních 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 strukturálních změn při tepelném namáhání je velmi důležité například pro určení spolehlivosti celé konstrukce.

### 4.1 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 Mokrém 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.

V kapitole se zaměřuji 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. 4.1a Uchycení testovaného vzorku v přípravku mezi mosazné elektrody o ploše 7x3,5 cm.



Obr. 4.1b 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 habilitační práce). 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.

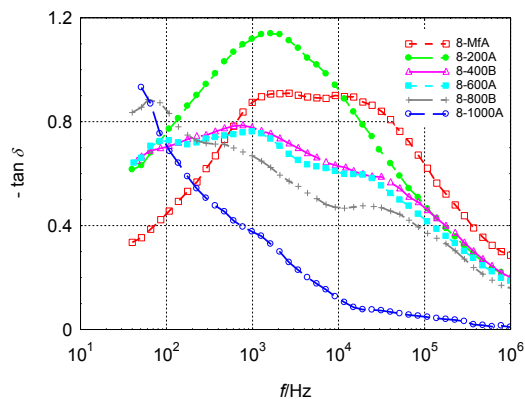
## 4.2 Výsledky

V grafu závislosti ztrátového činitele na frekvenci (Obr. 4.2a) 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. 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.

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.

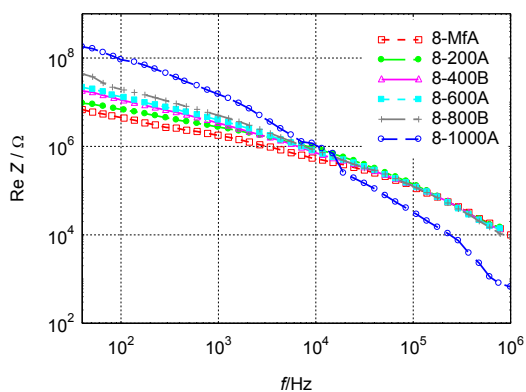


Obr. 4.2a Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci.

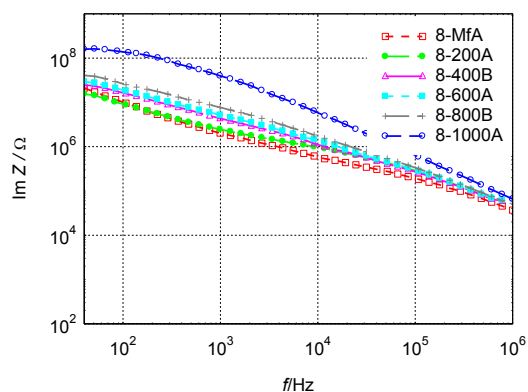
Vzorek ohříváný na 400 °C vykazuje menší maximum při frekvencích 70 Hz, dále při 800 Hz a objevuje se plytké maximum při frekvenci 30 kHz. Celkové hodnoty grafu výrazně poklesly oproti vzorku předchozímu (200 °C). Výrazně se zmenšily polarizační ztráty, což odpovídá odpařené vodě (dehydrataci) a rozkladu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



Obr. 4.2b Graf závislosti reálné složky impedance na frekvenci. Osa x a y v logaritmické souřadnici.



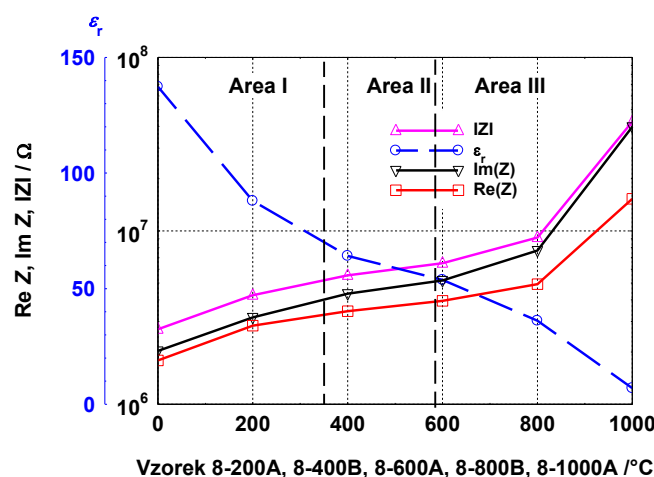
Obr. 4.2c Graf závislosti imaginární složky impedance na frekvenci. Osa x a y v logaritmické souřadnici.

V grafu závislosti reálné složky impedance na frekvenci Obr. 4.2b (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 kΩ (pro frekvenci 1 MHz).

V grafu závislosti imaginární složky impedance na frekvenci Obr. 4.2c (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 odchylují. Referenční vzorek 8-MfA má ve zbylém frekvenčním rozsahu nejnižší hodnoty imaginární složky impedance.

Vzorek	$\text{Re } Z/\Omega$	$\text{Im } Z/\Omega$	$Z/\Omega$	$C/F$	$\epsilon_r$
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. 4.2a Hodnoty impedance, elektrické kapacity a relativní permitivity při referenční frekvenci 1 kHz.



Obr. 4.2d Změna hodnot permitivity a složek impedance pro vzorky zatěžované různými teplotami (měřeno při frekvenci 1 kHz).

V grafu na obrázku 4.2d 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 CO<sub>2</sub>. 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 (β-křemen na α-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 CaSO<sub>4</sub> → 2H<sub>2</sub>O. Důsledkem je výskyt explosivního 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 Ca(OH)<sub>2</sub> → CaO + H<sub>2</sub>O. Při teplotě 573 °C dochází ke změně krystalové fáze z β na α v kamenivu a písku. Při teplotě 600 °C dochází ke druhé fázi rozkladu CSH gelů a tvorbě β-C<sub>2</sub>S. Při teplotách okolo 700 °C dochází k rozkladu uhličitanu vápenatého CaCO<sub>3</sub> → CaO + CO<sub>2</sub>. 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 β (CaO → SiO<sub>2</sub>). 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].



Obr. 4.2e Povrch 1 mm<sup>2</sup> referenčního vzorku, tj. bez namáhání zvýšenou teplotou.

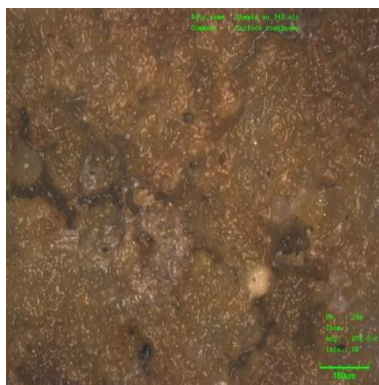


Obr. 4.2f Povrch 1 mm<sup>2</sup> vzorku po namáhání teplotou 600 °C.

Na obrázcích 4.2e, 4.2f, 4.2g a 4.2h 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. 4.2e – referenční vzorek).



Obr. 4.2g Povrch 1 mm<sup>2</sup> vzorku po namáhání teplotou 1 000 °C.



Obr. 4.2h Povrch 1 mm<sup>2</sup> vzorku po namáhání teplotou 1 200 °C.

Na obrázcích 4.2f a 4.2g 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.

Rozsah teplot	Změny v mikrostrukturu 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. 4.2c 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 žhání klesá.

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

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

V této kapitole se zabývám 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].

### 5.1 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 5.1a.

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. 5.1a 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. 5.1a) 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  $\text{Im } \mathbf{Z} (f)$ , reálná složka impedance  $\text{Re } \mathbf{Z} (f)$  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.



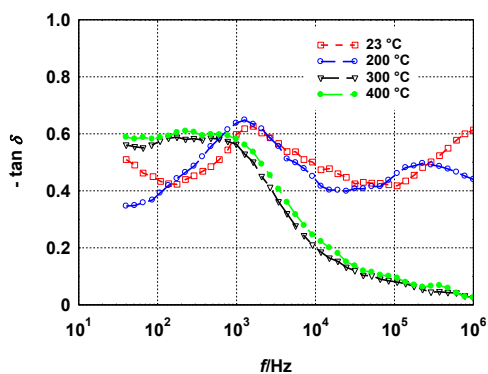
Obr. 5.1a Vyobrazení tepelně namáhaných vzorků betonu s pryžovým granulátem o velikostech 40x40x160 mm.

## 5.2 Výsledky

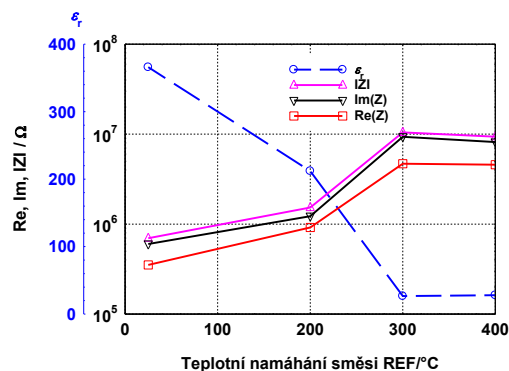
Na Obr. 5.2a můžeme vidět závislost ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta (f)$  pro vzorky směsi REF (bez pryžového granulátu a plastifikátoru). Sledovaný frekvenční rozsah je 40 Hz - 1 MHz. Jednotlivé křivky odpovídají různému teplotnímu namáhání. Křivka ztrátového činitele  $\tan \delta$  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 zahříváného 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. 5.2b popisuje změnu relativní permitivity  $\epsilon_r$ , reálné složky impedance  $\text{Re } \mathbf{Z}$ , imaginární složky impedance  $\text{Im } \mathbf{Z}$  a komplexní hodnoty impedance  $\mathbf{Z}$  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. 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 5.2a.



Obr. 5.2a Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (REF vzorky).

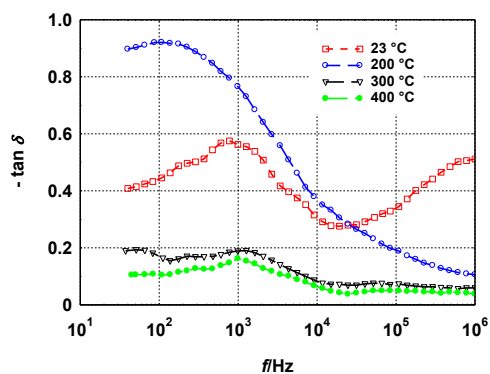


Obr. 5.2b Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (REF vzorky,  $f = 1$  kHz).

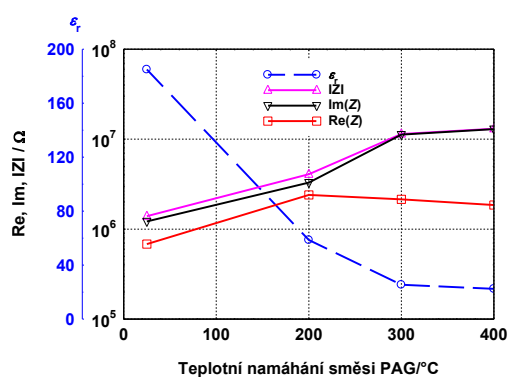
Na Obr. 5.2c můžeme vidět závislost ztrátového činitele na frekvenci  $\tan \delta (f)$  pro vzorky směsi PAG. Směs PAG oproti předešlé REF obsahuje o 25 % méně písku, kde toto chybějící množství je nahrazeno drcenou pryží. Sledovaný frekvenční rozsah je 40 Hz - 1 MHz. Jednotlivé křivky odpovídají různému 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. Vyžeháním 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 žiháním 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 povrchu ulpěly uhlíkové složky pryže a povrch se stal více vodivým. Křivky ztrátového činitele  $\tan \delta$  vzorků po žihání 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. 5.2d 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 nevyžíhaných (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 žihání 400 °C). Vzorky směsi PAG (Obr. 5.2d) vykazují o (7-73) % nižší hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  se zahrnutím všech teplot žihání než je tomu u vzorků směsi REF (Obr. 5.2b).



Obr. 5.2c Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (PAG vzorky).

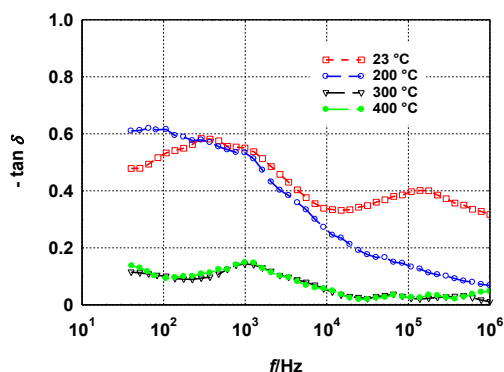


Obr. 5.2d Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (PAG vzorky,  $f = 1$  kHz).

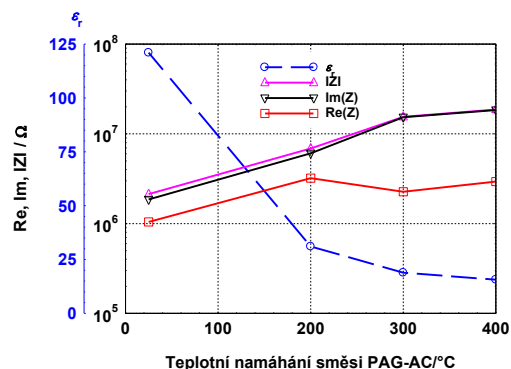
Velikost elektrické impedance a jejích složek má opět stejný trend jako u předešlé směsi REF. Hodnoty reálné složky impedance  $Re Z$ , imaginární složky impedance  $Im Z$  i komplexní hodnoty impedance  $Z$  se zvyšují se zvyšující se teplotou namáhání. Blízké hodnoty těchto složek se opět vyskytují 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  $Im Z$  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  $Re Z$  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 5.2a.

Na Obr. 5.2e 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. 5.2c a Obr. 5.2e) pozorujeme téměř shodu pro ztrátový činitel  $\tan \delta$  nevyžiháných vzorků (23 °C), odchylka nastala v oblasti  $f > 10^5$  Hz. Výrazný rozdíl ve spektru nalzáme pro vzorky vyžihané teplotou 200 °C, kde pro směs PAG-AC nastal pokles hodnot v celém spektru frekvencí. U vzorku s plastifikátorem nevzrostly prvním stupněm vyžihání polarizační ztráty. Vyšším stupněm žihání už došlo u obou vzorků k poklesu hodnot ztrátového činitele  $\tan \delta$ , kde předpokládáme degradaci pryže.

Graf na Obr. 5.2f znázorňuje hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$ , reálné složky impedance  $Re Z$ , imaginární složky impedance  $Im Z$  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 nevyžiháných (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. 5.2f) vykazují o (24-36) % nižší hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  se zahrnutím všech teplot žihání než je tomu u vzorků směsi PAG (Obr. 5.2d). Trend poklesu relativní permitivity  $\epsilon_r$  s teplotou žihání je společný a odpovídá postupné degradaci pryže.



Obr. 5.2e Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (PAG-AC vzorky).



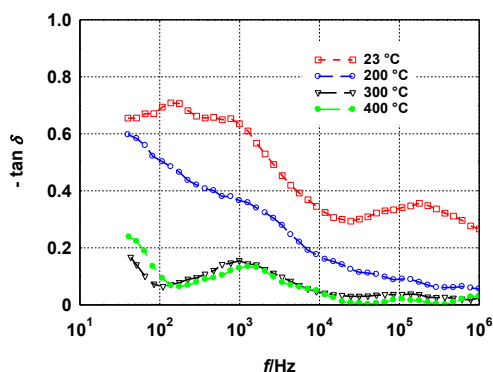
Obr. 5.2f Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (PAG-AC vzorky,  $f = 1$  kHz).

Závislosti komplexní impedance  $Z$  a jejích složek mají opět stejný trend jako u předešlé směsi PAG. Hodnoty reálné složky impedance  $Re Z$ , imaginární složky impedance  $Im Z$  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.

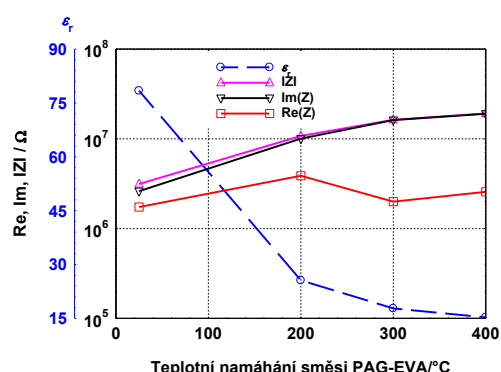
Před žiháním se komplexní impedance  $Z$  směsi PAG-AC (bez konkrétního určení složky impedance) pohybuje mezi  $1 \times 10^6 \Omega$  až  $2,2 \times 10^6 \Omega$ . Vyžiháním 200 °C se hodnoty impedance pohybovaly v rozmezí  $3,2 \times 10^6 \Omega$  až  $6,9 \times 10^6 \Omega$ . Dalším vyžiháním na 300 °C se hodnoty zvýšily až na hodnotu  $15,5 \times 10^6 \Omega$ . K pozvolnějšímu navýšení komplexní impedance  $Z$  došlo vyžiháním 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  $Im Z$  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 vzorků s pryžovým granulátem a akrylovým pojivem (PAG-AC) při teplotě žihání do 200 °C vyšší než u vzorků směsi PAG. Hodnoty reálné složky impedance  $Re Z$  jsou si po vyžihání teplotou 200 °C, 300 °C a 400 °C poměrně blízké. Hodnoty reálné a imaginární složky impedance ( $Re Z$  a  $Im Z$ ) v grafech na Obr. 8.2d a Obr. 8.2f mají stejný trend nárůstu. V Tabulce 5.2a 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 vytvoří 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. 5.2g 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. 5.2e a Obr. 5.2g) pozorujeme jen nepatrně vyšší hodnoty ztrátového činitele  $\tan \delta$  u vzorků směsi PAG-EVA nevyžihovaných vzorků (23 °C) v celé oblasti frekvenčního spektra.



Obr. 5.2g Graf závislosti ztrátového činitele na frekvenci (PAG-EVA vzorky).



Obr. 5.2h Hodnoty relativní permitivity a složky impedance (PAG-EVA vzorky,  $f=1$  kHz).

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. 5.2h 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 nevyžeháných (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. 5.2h) vykazují o (5-36) % nižší hodnoty relativní permitivity  $\epsilon_r$  se zahrnutím všech teplot žihání než je tomu u vzorků směsi PAG-AC (Obr. 5.2f). Trend poklesu relativní permitivity  $\epsilon_r$  s teplotou žihání je opět společný a odpovídá stupni degradace pryže.

V Tabulce 5.2a 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. 5.2a 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 přidávkou 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.

## 6 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 trámčů 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].

## 6.1 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. 6.1a 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. 6.1b Složení směsí

Připravená testovaná tělesa (Tab. 6.1b) 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 2). 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 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.

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.



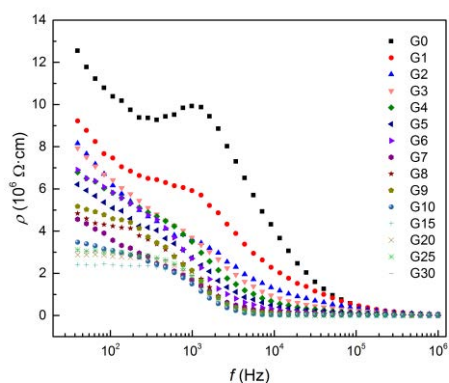
Obr. 6.1a Vyobrazení vzorků s přidavkem grafitu 1 % a 30 %. Velikost vzorků 40x40x160 mm.

## 6.2 Výsledky

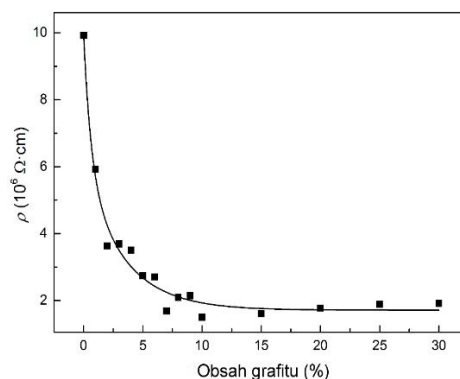
Elektrické vlastnosti byly měřeny ve dvou různých frekvenčních pásmech střídavého elektrického pole.

Obrázek 6.2a 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. 6.2a Měrný elektrický odpor AAS kompozitů s přidavkem grafitového prášku 0-30 % ve frekvenčním rozsahu 40 Hz – 1 MHz (osa frekvence je v logaritmické souřadnici).



Obr. 6.2b Změna měrného elektrického odporu AAS kompozitů v závislosti na obsahu grafitu při referenční frekvenci 1 kHz.

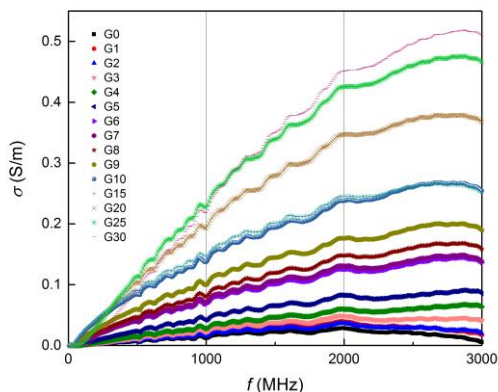
Obrázek 6.2b ukazuje, že i malé množství přidavku grafitu způsobuje podstatné snížení měrného elektrického odporu. Měrný odpor klesá s rostoucím množstvím vodivého plniva a dosahuje své nejefektivnější hodnoty (v poměru množství grafitu/elektrický odpor) na obsahu grafitu přibližně 10 %. Lze předpokládat, 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 frekvenční oblasti nízké a střední.

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 6.2c. 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.

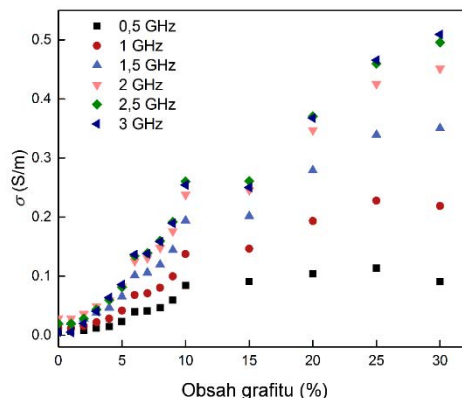
Obrázek 6.2d popisuje závislost měrné elektrické vodivosti na obsahu grafitu pro šest různých frekvencí elektrického pole 0,5 GHz, 1 GHz, 1,5 GHz, 2 GHz, 2,5 GHz a 3 GHz. Směs s přidavkem grafitu 10 % dosahuje značného nárůstu měrné elektrické vodivosti pro všechny vybrané frekvence elektrického pole. 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 nejstrmější nárůst měrné elektrické vodivosti pozorujeme do přidavku 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].



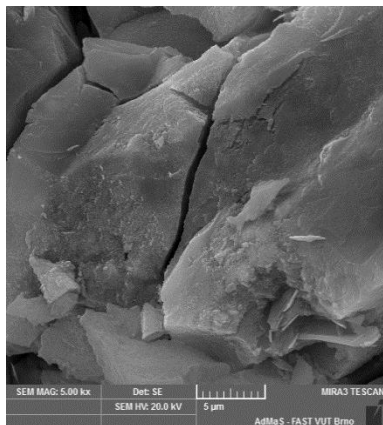
Obr. 6.2c Měrná elektrická vodivost AAS kompozitů s přidavkem grafitového prášku 0 až 30 % ve frekvenčním rozsahu 10 – 3 000 MHz.



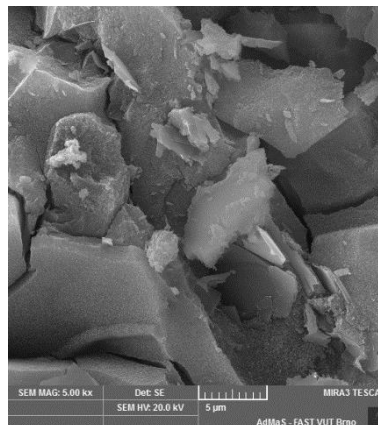
Obr. 6.2d Závislost měrné elektrické vodivosti AAS kompozitů na přidavku grafitového prášku 0 až 30 % (pro zvolené frekvence elektrického pole).

Morfologie lomové plochy AAS kompozitů s vodivým plnivem je uvedena na obrázku 6.2e, 6.2f a 6.2g. Grafitové částice jsou jasně viditelné jako poměrně tenké desky s lamelární strukturou (obr. 6.2h). Vzhledem k tomu, tyto částice jsou nejdříve poměrně řídky rozptýleny (v AAS matrici je pouze 5 % grafitu), tak je zde viděno jen málo grafitových částic. Na obrázku z mikroskopu je převážně viděna amorfni struktura, která odpovídá alkalicky aktivované strusce, která zde převažuje (obr. 6.2e). 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. 6.2g). 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 dispergátoru Triton X-100. Ačkoli se odpeňovadlo přidružuje k pevné fázi, tak lze stále nalézt některé tuhé pěnové oblasti na mikrofotografii při větším zvětšení (viz obr. 6.2i).

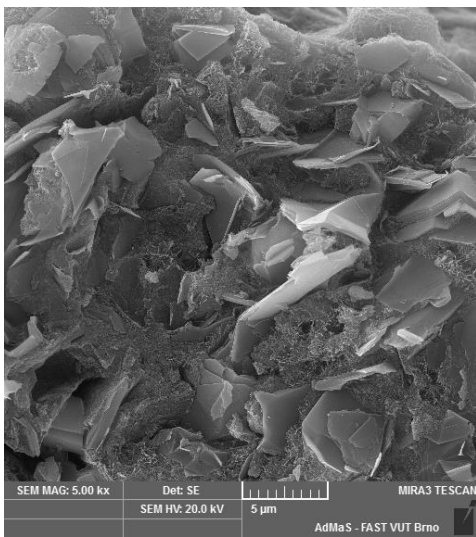
Poděkování patří Dr. Patriku Bayerovi za porozimetrické (MIP – Micromeritics Poresizer) a mikroskopické (SEM – Scanning Electron Microscope) měření.



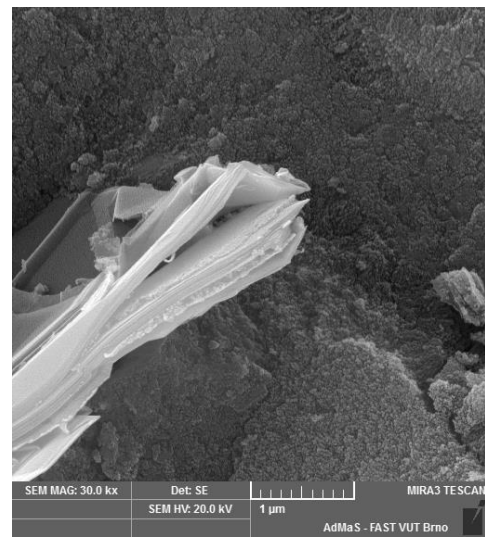
Obr. 6.2e Mikrostruktura AAS kompozitů s grafitovým plnivem – 5 % grafitu.



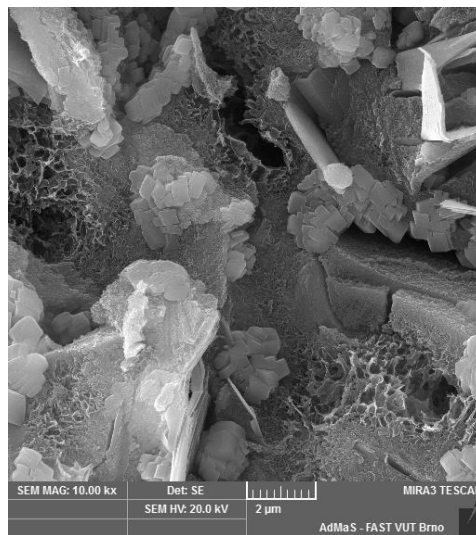
Obr. 6.2f Mikrostruktura AAS kompozitů s grafitovým plnivem – 10 % grafitu.



Obr. 6.2g Mikrostruktura AAS kompozitů s grafitovým plnivem – 30 % grafitu.



Obr. 6.2h Lamelární struktura grafitových částic.



Obr. 6.2i Tuhá fáze odpěňovadla ve struktuře kompozitu AAS s 30 % grafitu.

Nezkrácená verze habilitační práce podrobně popisuje mechanické vlastnosti a analýzu rtuťovou porozimetrií u měřených vzorků.

V této kapitole 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. Kompletní verze habilitační práce pojednává o dalším vodivostním přidavku (uhlíkové nanotrubičky) a je rozšířena o další kapitulu.

## 7 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], samovyhříváné 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 přidavkem 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.

### 7.1 Příprava vzorků a experiment

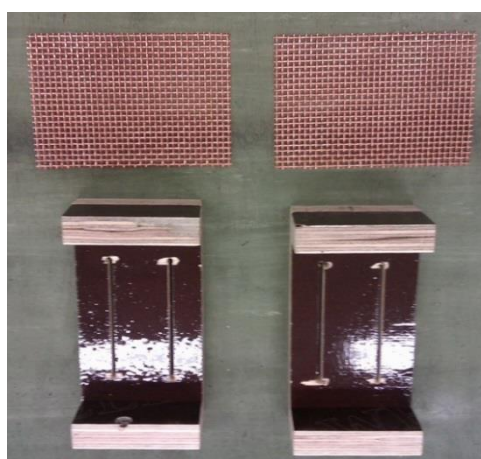
Základní materiál byl vytvořen na bázi alkalicky aktivované strusky jako pojiva. Vysokopecní granulovaná struska (Kotouč, a.s.) byla namleta na jemnost  $383 \text{ m}^2 \text{ kg}^{-1}$ . Jako aktivátor byl použit práškový křemičitan sodný SUSIL MP 2,0 (Vodní sklo, a.s.) se silikátovým modulem 1,99 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  $11 \text{ }\mu\text{m}$  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 směrů je uvedeno v tabulce 7.1a.

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  $(100 \times 100 \times 100) \text{ mm}$ , 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.

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

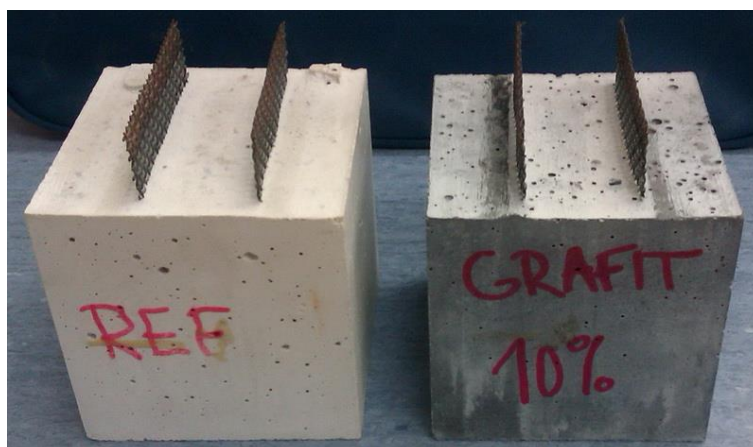
Tab. 7.1a Složení směsí.



Obr. 7.1a Vyobrazení přípravku s elektrodami zapuštěnými do směsi.



Obr. 7.1b Namíchaná směs ve formě se zapuštěnými elektrodami.



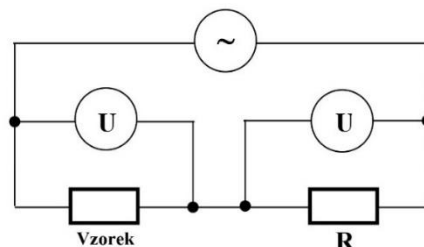
Obr. 7.1c Připravené vzorky pro měření se zapuštěnými elektrodami.

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. 7.1d). 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.



Obr. 7.1d Experimentální uspořádání při zkoušce senzorických vlastností.

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. 7.1e). 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. 7.1e Schéma zapojení měřícího obvodu pro měření ve střídavém elektrickém poli.

## 7.2 Výsledky

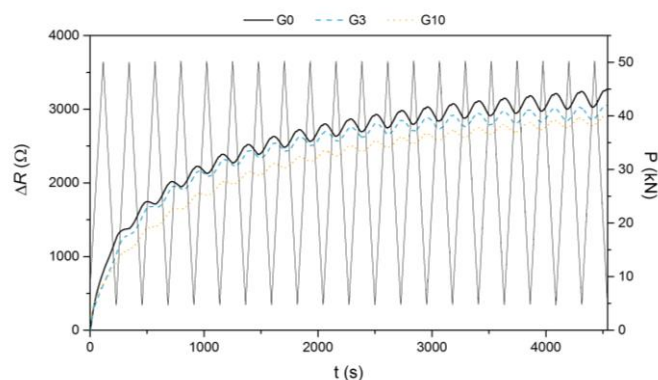
Měření elektrické odezvy na cyklické zatěžování vzorků na bázi alkalicky aktivované strusky bylo jak ve stejnosměrném elektrickém poli, tak i ve střídavém při dvou referenčních frekvencích 50 Hz a 1 kHz. Elektrický odpor nezatížených vzorků je uveden v tabulce 7.2a. Je patrné, že s rostoucím přídavkem 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 senzorických 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

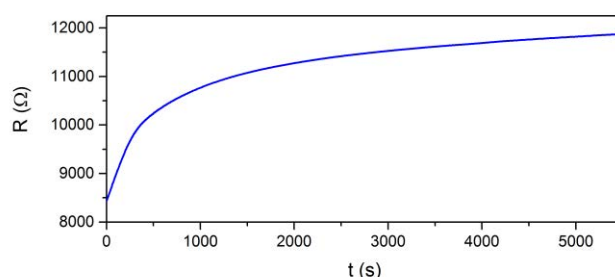
Tab. 7.2a Referenční elektrický odpor nezatížených vzorků.

Graf na obrázku 7.2a 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 7.2b. 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.



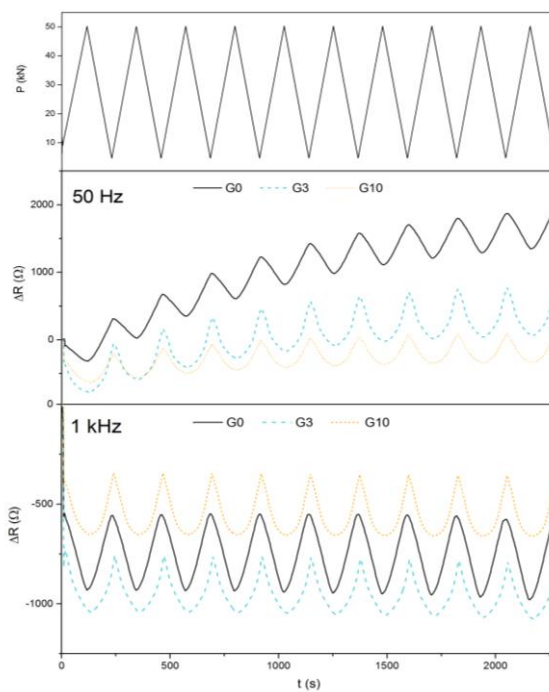
Obr. 7.2a Změna el. odporu měřená ve stejnosměrném poli při cyklickém zatěžování.



Obr. 7.2b 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. 7.2c 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 nabití 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

V práci jsem shrnul dosavadní poznatky v oblasti aplikace metodiky dielektrického měření (impedanční spektroskopie) ve stavebnictví, vyhotovil metodiky měření, provedl reálné experimenty a diskutoval vybraná 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 habilitační práce 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 práci 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.

Další část habilitační práce popisuje elektrické parametry směsí betonu, hydratujícího v různých prostředích. Odlišnosti ve spektrech ztrátového činitele svědčily 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.

Důležitou částí je popis změn elektrických parametrů u tepelně namáhaných cementových vzorků, u nichž 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 nejméně žíhaného vzorku.

Následující kapitola 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 přídatkem 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 karbonizací) dochází nejenom ke ztrátě polarity a snížení vodivosti, ale také ke snížení jeho permitivity.

Betony se zvýšenou elektrickou vodivostí 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.

## Možnosti využití v praxi

- Pro sledování průběhu hydratačních procesů (dvouelektrodové) s korelací impedančních spekter s pevnostmi již vyztučeného betonu: Srovnání veličin impedančního spektra se strukturními změnami a poukázání např. na budoucí pevnostní charakteristiky vyztučeného betonu již v hydratační fázi.
- Pro sledování strukturních změn tepelně namáhaného betonu: Korelace impedančních spekter betonu se strukturními změnami u tepelně zatěžovaných betonových vzorků (konstrukcí).
- Pro sledování strukturních změn betonu, či alkalicky aktivovaných kompozitů s příměsí pryžového granulátu: Drcené odpadní pneumatiky se mohou využívat jako přísada do betonu, či asfaltových směsí a přispět tak k hospodárnému řešení likvidace pneumatik. Využití popílku a pryžového granulátu pro výrobu geopolymerů.
- Využití senzorických (piezorezistivních) vlastností betonových směsí (chytrého betonu) umožňující detekci mechanického namáhání. Zjištění naznačují, že měřené kompozity mají velký potenciál např. pro sledování provozu, jako je detekce průtoku, vážení v pohybu a detekce rychlosti vozidel.

## 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 měřicích 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 geopolymers</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 spektroskopie</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.strela.wz.cz/Clanky/StepRecon_CZ.pdf">http://www.strela.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).

## Abstract

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 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  $\text{Re } Z$ .

In the next chapter 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.

In the next chapter 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 4 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 5 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 6 through 8) 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.