



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

TEEMU YLI-HALLILA
PERMITTIIVISYYSMUUTOSTEN MITTAAMINEN
ALUMIINIOKSIDISSA
Diplomityö

Tarkastajat: professorit Matti Vilkko
ja Erkki Levänen
Tarkastajat ja aihe hyväksytty
Teknisten tieteiden tiedekuntaneu-
voston kokouksessa 5. kesäkuuta
2013

TIIVISTELMÄ

TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO

Automaatiotekniikan koulutusohjelma

YLI-HALLILA, TEEMU: Permittiivisyysmuutosten mittaaminen alumiinioksidissa

Diplomityö, 62 sivua

Lokakuu 2013

Pääaine: Prosessiautomaatio

Tarkastajat: professorit Matti Viikko ja Erkki Levänen

Avainsanat: NDT-menetelmät, taajuusvaste, huokoiset keraamit, alumiinioksidi, permittiivisyys, PRBS, adsorptio

Keraamimateriaalien käyttö teollisuuden sovelluksissa on lisääntynyt huomattavasti viime vuosina uusien teknisten keraamien ansiosta. Keraamien ominaisuuksien mittaamiseen käytettävät tutkimusmenetelmät eivät ole kuitenkaan kehittyneet teollisuuden käyttöön sopiviksi. Puutteena perinteisissä mittausmenetelmissä on mm. soveltumattomuus jatkuvatoimiseen mittaukseen.

Tässä diplomityössä tutkitaan huokoisten alumiinioksidien mittaamista sähköisellä ainetta rikkomattomalla menetelmällä, joka perustuu mitattavan materiaalin dielektrisiin ominaisuuksiin. Menetelmässä mitattava näyte asetetaan vastuksen ja tasolevykondensaattorin muodostaman elektronisen alipäästösuotimen kondensaattorin eristemateriaaliksi, jolloin näytteen permittiivisyys vaikuttaa kondensaattorin kapasitanssiin. Mittaustuloksena lasketaan näyttemateriaalin aiheuttama taajuusvaste 0 – 125 kHz:n taajuuskaistalta käyttäen apuna monitaajuussignaalia, jonka avulla voidaan tehostaa mittaustuloksia ja toteuttaa jatkuvatoiminen mittaaminen.

Ensimmäisissä mittauksissa havaittiin, että huokoisissa keraameissa tapahtui hitaita muutoksia, jotka näkyivät epäideaalisena taajuusvasteena. Näiden huokoisesta materiaalista johtuvien epäideaalisuuksien syntymekanismeja selvitetään tekemällä taajuusvastemittauksia usealla tavalla käsitellyille huokoisille keraameille. Keraameja käsitellään mm. vedellä, hapolla ja suolalla. Mittauksia varten valmistettiin lietevalumenetelmällä kolme näytesarjaa alumiinioksidikeraameja, joiden keskimääräiset huokoisuusosuudet olivat 3 %, 18 % ja 33 %.

Tuloksissa löydettiin yhteys kosteuden ja taajuusvasteessa esiintyvien epäideaalisuuksien välille. Havaittiin, että epäideaalisuudet voidaan poistaa väliaikaisesti, kun näytteistä poistetaan kosteus. Tarpeeksi kosteutta saatiin poistettua ja taajuusvasteen epäideaalisuudet katoamaan jo 120 °C:ssa uunissa. Lisäksi kokeissa havaittiin, että taajuusvasteissa ei tapahdu muutoksia, jos keraameja säilytetään kuivissa olosuhteissa eksikaattorissa. Tulokset osoittavat myös, että sähköinen mittaaminen soveltuu huokoisuuden mittaamiseen keraamista, kun näytteistä on poistettu häiriötä aiheuttava kosteus. Lisäksi kokeiden tulokset tukevat hypoteesia, jonka mukaan epäideaalisuudet johtuvat huokosrakenteeseen adsorpoituvan ohuen vesikerroksen polarisaatiosta.

ABSTRACT

TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

Master's Degree Programme in Automation Technology

YLI-HALLILA, TEEMU: Measurements of permittivity changes in alumina

Master of Science Thesis, 62 pages

October 2013

Major: Process automation

Examiners: Professors Matti Vilkkö and Erkki Levänen

Keywords: NDT, Frequency response, porous ceramics, alumina, permittivity, PRBS, adsorption

New technical ceramics are more and more used to replace conventional materials in challenging conditions of many industrial fields. However, there is not a suitable method to measure ceramic properties, such as porosity, fast enough and continuously.

In this thesis, the measuring of porous ceramics with an electric non-destructive technique has been studied. The method is based on the variation in the values of dielectric constant of materials. The idea of the method is to connect a ceramic sample between resistor-capacitor circuit's parallel capacitor plates, so that the permittivity of the sample will affect to the circuit's capacitance. Then the circuit's frequency response, magnitude and phase shift is measured. In order to enhance the measurement performance and to enable the continuous measurement, the pseudo random binary sequence is used as an excitation signal. The used frequency range is 0 – 125 kHz.

The first measurements show that there are slow changes in permittivity of porous ceramics. Due to the permittivity changes, the frequency response of porous ceramics is non-ideal when it is compared with a theoretical frequency response of resistor-capacitor circuit. The main point of this thesis is to study the observed changes in porous alumina and figure out why the changes appear. This is done by measuring the frequency responses in porous alumina which have been processed with water, salt and acid. The average porosity of the three sample groups were about 3 %, 18 % and 33 %.

The results show that there is a link between the permittivity changes and adsorbed water in the ceramic's pore structure. The permittivity changes will disappear temporarily when the samples are oven-dried at 120 °C. Also the changes will not form if the samples are kept in exsiccator. The comparison between measured frequency responses and calculated porosity from Archimedes' test shows that the porosity can be measured by this measurement method after the changes are eliminated by oven-drying. In addition, the results indicate that the non-ideal behaviour is caused by bound and capillary water in porous structure.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on osa Tampereen teknillisessä yliopistossa tehtävää tutkimusprojektia ”Monitaajuussignaalin Materiaalivasteet”. Projekti tehdään yhteistyössä Systemitekniiikan ja Materiaaliopin laitosten välillä. Tarkoituksena on yhdistää molempien laitosten tietämys suunniteltaessa uusia ainetta rikkomattomia tutkimusmenetelmiä keraamimateriaaleille. Suurimpana rahoittajana tutkimusprojektissa on toiminut teknologian ja innovaatioiden kehittämiskeskus Tekes.

Erityiskiitokset haluan esittää työn ohjaajana toimineelle professori Matti Vilkolle asiantuntevasta ohjauksesta ja paneutumisesta työhöni. Suuret kiitokset esitän myös työn toiselle tarkastajalle Erkki Leväselle. Lisäksi haluaisin kiittää Sari Seppälää näyttemateriaalien valmistuksesta sekä avunannosta mittauksissa. Timo Salpavaaraa kiitän mittalaitteen elektroniikan suunnittelusta ja toteutuksesta. Kiitokset myös samassa projektissa työskenteleville Jarmo Verholle sekä Matti Järveläiselle hyvistä vinkeistä ja avusta omalta osaltaan. Lopuksi haluaisin kiittää vielä kavereitani Kimmoa ja Juhaa hermoja säästävistä kahvihetkistä TTY:llä sekä perhettä ja Katia koko opiskelujan keskeisestä kannustuksesta.

Tampereella 14.10.2013

Teemu Yli-Hallila

SISÄLLYS

Tiivistelmä	i
Abstract	ii
Alkusanat	iii
Sisällys	iv
Termit ja niiden määritelmät	v
1 Johdanto	1
2 Dielektrisiin ominaisuuksiin perustuva mittaus	5
2.1 Eristeet sähkökentässä	5
2.2 Polarisatio ja dielektriset häviöt	8
2.3 Alumiinioksidi eristeenä	9
2.4 Huokoisuuden vaikutus dielektrisyyteen	10
2.5 Kiinteän pinnan varautuminen	14
2.6 Sähköinen kaksoiskerros	15
3 Lineaarisen järjestelmän taajuusvaste	19
3.1 RC-alipäästösuotimen teoreettinen taajuusvaste	19
3.2 Taajuusvasteen kokeellinen määrittäminen siniaaltoherätteellä	21
3.3 Fourier-analyysi	22
3.4 PRBS-heräte	24
4 Mittausjärjestelyt	28
4.1 Mittausmenetelmä	28
4.2 Mittalaitteisto	29
4.3 Näyttemateriaalit	32
4.4 Koejärjestelyt	34
5 Mittaustulosten tarkastelu	38
5.1 Mittaussarja 1: Huokoisten keraamien taajuusvasteet	38
5.2 Mittaussarja 2: Havaittujen epäideaalisuuksien selvittäminen	42
5.3 Huokoisuusominaisuuksien mittaus taajuusvasteesta	50
6 Yhteenveto	55
Lähteet	58

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

A	Pinta-ala
a	Amplitudi
Al_2O_3	Alumiinioksidi
$AlO(OH)$	Böhmiitti
$Al(OH)_3$	Gibbsiitti
C	Kapasitanssi
d	Etäisyys
E	Sähkökentän voimakkuus
f	Taajuus
f_{gn}	PRBS-signaalin generointitaajuus
f_0	Ominaistaajuus
$G(j\omega)$	Siirtofunktio
$G_N(e^{i\omega})$	Taajuusvaste
K	Vahvistus
P	MLBS-signaalin jakson pituus
R	Resistanssi
r	Jaksojen lukumäärä
T	Jaksonaika
$u(t)$	Herätesignaali
$U_N(\omega)$	Herätesignaalin Fourier-muunnos
V_{ab}	Levyjen potentiaaliero
$v(t)$	Häiriösignaali
$y(t)$	Vastesignaali
$Y_N(\omega)$	Vaste-signaalin Fourier-muunnos
ε	Permittiivisyys
ε_0	Tyhjiön permittiivisyys ($8,854187817 \cdot 10^{-12}$ F/m)
ε_r	Suhteellinen permittiivisyys
ε_r'	Suhteellisen permittiivisyyden reaaliosa (polarisoitumis- kyky)
ε_r''	Suhteellisen permittiivisyyden imaginääriosaa (dielektriset häviöt)
δ	Häviökerroin
φ	Vaihesiirto
ω	Kulmanopeus

DT	Destructive testing
EDL	Electrical double layer, sähköinen kaksoiskerros
FFT	Fast Fourier Transform, matemaattinen algoritmi nopeaan Fourier-muunnokseen
FFTW	Fastest Fourier transform on the West, matemaattinen algoritmi nopeaan Fourier-muunnokseen
IEP	Isoelectric point, isoelektrinen piste
MLBS	Maximum length binary sequence
NDT	Non-destructive testing, Ainetta rikkomaton testausmenetelmä
PRBS	Pseudo random binary sequence, satunnaiselta näyttävä itseään toistava binäärisignaali
PZC	Point zero charge, nollavaraus-pH
SEM	Scanning electron microscopy

1 JOHDANTO

Nykyaikaisessa prosessikehityksessä tähdätään prosessin hyötysuhteen ja turvallisuuden parantamiseen, mitä varten on kehitetty mittausmenetelmiä tuotantolaitteiden ja tuotteiden vikojen etsimiseen. Tuotantolaitteiden testauksella tehostetaan kunnossapitoa: kun komponentin vikaantuminen ennustetaan oikein, voidaan huolto suorittaa taloudellisesti optimaaliseen aikaan, jossa vältytään kalliilta vikatilanteilta, mutta ei vaihdeta komponenttia liian aikaisin. Tuotteiden testauksella pyritään havaitsemaan viallisia tuotteita, jotta ne voidaan korjata mahdollisimman aikaisin tai poistaa kokonaan tuotantolinjasta. Mitä aikaisemmin vika tuotteessa havaitaan, sitä vähemmän resursseja kuluu tarvittavien toimenpiteiden suorittamiseen. Monissa tuotteissa vikojen havaitseminen on erityisen tärkeää turvallisuuden kannalta. Esimerkiksi siltojen ja rautateiden rakennusmateriaalit tai voimalaitoksissa ja lentokoneissa käytetyt komponentit voivat viallisina aiheuttaa monen ihmishengen vaativan onnettomuuden.

Tuotteiden testausmenetelmät voidaan jakaa ainetta rikkoviin DT-menetelmiin [1] (Destructive Testing) ja ainetta rikkomattomiin NDT-menetelmiin [2; 3] (Non-Destructive Testing). Ainetta rikkovasta testauksesta on kyse mm. materiaalin lujuustestissä, jossa taivutetaan kappaletta hajoamiseen saakka ja mitataan taivutukseen käytettävä voima. NDT-menetelmiksi luetellaan menetelmät, joiden käytössä testattava materiaali pysyy toimintakuntoisena. NDT-menetelmien perusajatuksena on kohdistaa tuotteeseen jokin ulkoinen impulssi, mitata herätteen materiaalisissa aiheuttama vaste ja päätellä impulssin ja vasteen erosta tutkittavat ominaisuudet. Mittaaminen voi perustua esimerkiksi ultraäänen etenemiseen tai magneetti- tai sähkökenttään tutkittavassa materiaalisissa. Tuotteen säilyminen käyttökelpoisena on NDT-menetelmissä huomattava etu, koska mittaus voidaan suorittaa useammalle tuotteelle, eikä hävikkiä synny. NDT-menetelmillä päästään myös mittaamaan ominaisuuksia aineen sisältä, jolloin muutokset mitattavan kohteen ominaisuuksissa on mahdollista nähdä aikaisessa vaiheessa. Monille materiaaleille ei ole olemassa sovellettavaa NDT-testausmenetelmää, minkä takia uusia mittausmenetelmiä kehitetään jatkuvasti.

NDT-menetelmiä on pääasiassa käytetty teräsrakenteille ja muille metalleille. Tässä työssä keskitytään erikoissovellukseen, jossa sähköistä NDT-mittausta käytetään keraamimateriaaleihin. Keraameilla on materiaaleina monia kiinnostavia ominaisuuksia, kuten hyvä lämmön- ja korroosionkestävyys. Maailman kovimmat tunnetut aineet, kuten timantti ja piikarbidi, kuuluvat keraameihin. Hyvien ominaisuuksien takia keraameja tutkitaan ja niillä on käyttökohteita monilla tekniikan osa-alueilla. Keraameja käytetään mm. yhä useammin korvaamaan metalleja korkean sulamislämpötilansa ansiosta. Keraamit ovat rakenteeltaan tyypillisesti huokoisia. Useimmiten huokoisuus on keraamille

epätoivottu ominaisuus, koska se tekee keraamista hauraan. Eräs merkittävä huokoisten keraamien käyttökohde on kuitenkin kaivos- ja energiatekniikan suodatusprosessit. Suodatusprosesseissa huokoisista keraameista voidaan tutkia NDT-menetelmillä esimerkiksi suodattimen likaantumista tai rakenteellisia vikoja, jolloin voidaan ajoittaa suodattimen pesu tai vaihto taloudellisesti oikeaan aikaan.

Keramiikkaa on totuttu testaamaan perinteisellä Arkhimedeen kokeella [4] tai elohopeaporosimetrimittauksen avulla [5], joilla saadaan selvitettyä keraamin huokoisuus ja rakenneominaisuuksia. Valmistusvirheitä keraamipinnasta voidaan etsiä mm. tunkeuma-ainetta käyttämällä [6] tai elektronimikroskoopilla [7]. Lisäksi keraamien ominaisuuksien mittaamiseen voidaan käyttää tietokonetomografiaa [8] tai magneetti-resonassikuvantamista [9]. Kaikkien näiden menetelmien käyttöä rajoittaa menetelmän hitaus. Lisäksi monet niistä tarvitsevat laboratorio-olosuhteet, joten ne eivät sovellu teolliseen käyttöön laajamittaiseksi keraamien testausmenetelmäksi.

Keraamimateriaalien karakterisointia NDT-menetelmin on tutkittu mm. ultraäänellä, röntgensäteilyn, gammasäteilyn sekä akustisten aaltojen avulla. [10] Ultraäänen käyttöä keraamimateriaalien ominaisuusmittauksiin on tutkittu useammassa lähteessä. Tor Bardolet on diplomityössään tutkinut yleisesti huokoisen keraamin mittaamista ultraäänellä [11]. Salazar et al. Valencian yliopistosta ovat tutkineet ultraäänen soveltumista arkeologisten keraamikappaleiden iän määrittämiseen [12].

Eräs tapa toteuttaa mittaus on mitata materiaalin taajuusvaste käyttäen joko mekaanista tai sähköistä herätettä. Mekaanista herätettä käytettäessä tutkitaan esimerkiksi ultraäänellä etenemistä materiaalissa; sähköisissä mittauksissa taas johtavuutta tai dielektrisyttä. Järveläinen et al. [13] Tampereen teknillisestä yliopistosta ovat aikaisemmin tutkineet sähköisen taajuusvastemittauksen soveltuvuutta huokoisten keraamien karakterisointiin ja todenneet huokoisuuden ja permittiivisyyden välillä olevan riippuvuuden. Lisäksi Bandara et al. [14] ovat todenneet tutkimuksessaan mekaanisen taajuusvastemittauksen soveltuvan hyvin materiaalin rakenteellisten vikojen etsimiseen.

Tässä diplomityössä tutkitaan huokoisia alumiinioksidikeraameja NDT-menetelmällä, jossa mitataan sähköisen herätteen tuottama taajuusvaste. Materiaalina mittauksissa käytetään alumiinioksidia, koska se on maailman yleisimmin käytetty tekninen keraamimateriaali ja sen ominaisuudet tunnetaan hyvin. Työssä käytetty mittalaitteisto on yksinkertaistetusti RC-alipäästösuodin, jonka kondensaattorin levyjen väliin tarkasteltava materiaali asetetaan. Tällöin kondensaattorin kapasitanssi muuttuu näyte-kappaleen permittiivisyyden mukaan ja eri materiaalilla saadaan erilainen vaste. Menetelmällä pystytään siis havaitsemaan materiaalista ominaisuudet, jotka vaikuttavat aineen sähköisiin ominaisuuksiin, kuten permittiivisyyteen ja sähkönjohtavuuteen. Mittauselektroniikan on kehittänyt TTY:n systeemitekniikan laitoksen tutkija Timo Salpavaara ja samaa mittauselektroniikkaa on käytetty keraameille suoritetuissa taajuusvastemittauksissa, joiden tuloksia esiteltiin automaatio^{xx} seminaarissa 22.5.2013 [13].

Tämän diplomityön mittaukset ovat jaettu kahteen mittaussarjaan. Ensimmäisessä mittaussarjassa selvitetään yleisesti huokoisen keraamin mittaamista yllä mainitulla mittausmenetelmällä. Ensimmäisen mittaussarjan tuloksista havaitaan, että huokoisissa

keraameissa tapahtuu hitaita muutoksia, jotka näkyvät mitatun taajuusvasteen muuttumisena ajan kuluessa. Muutoksien ilmestyttyä mittalaitteiston kondensaattori, jonka väliaineena huokoinen keraami on, ei tuota enää ideaalista vastetta, vaan eroaa selvästi teoreettisesta RC-alipäästösuotimen taajuusvasteesta. Toisen mittaussarjan tarkoituksena on selvittää näitä kondensaattorin kannalta huokoisesta materiaalista johtuvia epäideaalisuuksia. Työssä pyritään dokumentoimaan havaitut epäideaalisuudet ja niiden syntymiseen vaikuttavat mekanismit. Syntymekanismien selvittämisen lisäksi tarkoituksena on löytää keino, jolla havaitut epäideaalisuudet saadaan eliminoitua. Tämä on tärkeää tulevien mittausten kannalta, jotta pystyttäisiin poistamaan mittauksesta muutosten aiheuttamat häiriöt.

Toinen mittaussarja koostuu neljästä erilaisesta kokeesta, joilla havaittuja epäideaalisuuksia tutkitaan. Kokeissa suoritetaan taajuusvastemittauksia monella eri tavalla käsitellyille huokoisille keraameille. Keraameja käsitellään ennen mittausta mm. vedellä, suolalla ja hapolla. Lisäksi tutkitaan uunikuivauksen ja eksikaattorissa säilyttämisen vaikutusta keraamien taajuusvasteisiin.

Mittaussarja suunniteltiin kahden hypoteesin perusteella: Ensimmäisen hypoteesin mukaan havaitut epäideaalisuudet taajuusvasteessa aiheutuvat huokosrakenteeseen adsorpoituneesta vedestä. Veden tiedetään esiintyvän huokosrakenteessa vapaana vetenä, sidosvetenä ja kapillaarivetenä.[15; 16] Vapaan veden permittiivisyyden arvoksi on mitattu noin 80, kun taas sidosveden permittiivisyydeksi on mitattu arvo 3. Huokosrakenteessa olevan veden permittiivisyys voi siis vaihdella suuresti, mikä näkyy dielektrisyteen perustuvissa mittauksissa. Toinen hypoteesi havaittujen muutosten syntymiselle on keraamipinnassa ja sen läheisyydessä tapahtuvat elektrokemialliset muutokset, kuten keraamipinnan varautuminen ja sähköisen kaksoiskerroksen kehittyminen adsorpoituneeseen veteen.

Perinteisesti taajuusvastemittauksissa on käytetty herätesignaalina useita eri taajuuksisia siniaaltoja, joilla haluttu taajuuskaista saadaan katettua. Tällä tavoin tehtynä ison taajuuskaistan pyyhkäisy kestää ajallisesti kauan, varsinkin pienillä taajuuksilla, eikä menetelmä sovi jatkuvatoimiseen mittaukseen. Tässä diplomityössä mittaussnopeutta tehostetaan käyttämällä herätesignaalina PRBS -monitaajuuksignaalia (Maximum Length Binary Sequence), jonka avulla saadaan koko haluttu taajuuskaista laskettua nopeasti ja tehokkaasti yhden signaalin avulla. Roinila et al. [17; 18; 19; 20] ovat tutkineet PRBS-signaalin soveltuvuutta taajuusvasteen nopeaan laskemiseen. Mittaukset suoritettiin taajuusalueella 0 kHz -125 kHz.

Tämän diplomityön luvuissa 2-3 käydään läpi työn teoreettiset lähtökohdat. Aluksi esitellään yleisesti eristeiden käyttäytymistä sähkökentässä, mihin kuuluvat erilaiset polarisoitumisilmiöt ja dielektriset häviöt. Luvuissa 2.3-2.6 keskitytään keraamimateriaalien sähköisiin ominaisuuksiin, jotka mahdollisesti vaikuttavat keraamimateriaalin permittiivisyyteen ja näkyvät dielektrisyteen perustuvassa taajuusvastemittauksessa. Luvuissa perehdytään esimerkiksi keraamin huokoiseen rakenteeseen, veden adsorptioon sekä keraamipinnan varautumiseen. Luvussa 2.6 käydään läpi sähköisen kaksoiskerroksen synty. Työn kolmannessa kappaleessa käydään läpi taajuusvastemittaus-

ten kannalta oleelliset asiat, kuten taajuusvasteen esitystavat sekä kokeellinen määrittäminen ja PRBS-herätteellä. Kappaleessa neljä esitellään käytetty mittalaitteisto, mittausjärjestelyt, näytemateriaalien ominaisuudet sekä käydään läpi suoritettut mittaukset. Kuudennessa luvussa esitellään mittaustulokset.

Diplomityö liittyy Tekesin rahoittamaan pieneen strategiseen avaukseen ”Monitaajuussignaalin Materiaalivasteet” (MotaSigMA), joka suoritetaan yhteistyössä Tampereen teknillisen yliopiston Materiaali- ja Systemiteknikan laitosten kesken. Projektin tarkoituksena on mm. kehittää uusia tekniikoita jatkuvatoimiseen ja kontaktittomaan prosessiohjaukseen.

2 DIELEKTRISIIN OMINAISUUKSIIN PERUSTUVA MITTAUS

Dielektrisyyteen perustuvalla NDT-mittauksella, jonka herätteenä toimii ulkoinen sähkökenttä, voidaan materiaalista havaita ominaisuuksia, jotka vaikuttavat materiaalin sähkönjohtavuuteen tai kykyyn varastoida energiaa sähkökentässä. Mittaustulosten ymmärtämisen ja järkevä analysoinnin kannalta on tärkeää tietää, mitä eristemateriaalissa tapahtuu ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta, minkä takia tämän kappaleen luvussa 2.1 käydään läpi yleisesti eristemateriaalien polarisoituminen ulkoisessa sähkökentässä sekä mittauksen kannalta oleelliset sähköiset suureet, permittiivisyys ja kapasitanssi. Luvussa 2.2 käydään läpi eristeiden yleiset polarisaatiomekanismit ja dielektrinen häviö vaihtosähkökentässä.

Luvussa 2.3 käydään läpi keraamien ominaisuuksia ja erityisesti tämän työn kohteissa näyttemateriaalina käytettävän alumiinioksidin sähköiset ominaisuudet. Keraamit ovat tyypillisesti huokoista materiaalia. Huokoisuus itsessään vaikuttaa sekä keraamin mekaanisiin, että sähköisiin ominaisuuksiin, mutta myös huokosten kautta keraamiin adsorpoituvilla epäpuhtauksilla ja kosteudella on merkitystä. Huokoisuuden vaikutusta dielektrisiin mittauksiin on käsitelty luvussa 2.4.

Kappaleen lopussa pyritään tuomaan esiin mahdollisia keraamimateriaalien ominaisuuksia ja ilmiöitä, jotka saattavat näkyä dielektrisyyteen perustuvassa mittauksessa. Luvussa 2.5 käsitellään keraamimateriaalin pinnan sähköinen varautuminen ja luvussa 2.6 sähköisen kaksoiskerroksen muodostuminen keraamimateriaalin pinnan läheisyyteen elektrolyyttiliuoksessa.

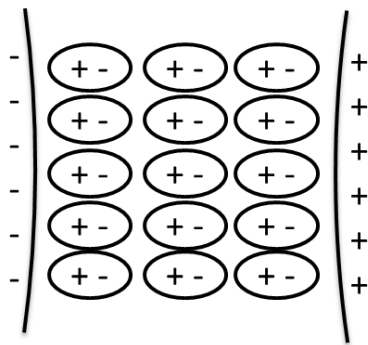
2.1 Eristeet sähkökentässä

Materiaalit voidaan jakaa niiden johtavuusominaisuuksien mukaan johteisiin, puolijohteisiin ja eristeisiin. Johteissa sähkövirta etenee helposti, kun taas eriteissä sähkönjohtavuus on vähäistä. Puolijohteissa sähkönjohtavuus on jotain johteiden ja eristeiden väliltä ja riippuu usein lämpötilasta: matalilla lämpötiloilla puolijohteet ovat yleensä eristeitä, mutta lämpötilan noustessa ne muistuttavat enemmän johteita. [21]

Kiinteissä aineissa varauksenkuljettajina toimivat pääsääntöisesti negatiivisesti varatut elektronit ja sähkön johtuminen niissä voidaan selittää elektronien energiatiloja tarkastelemalla. Sähkönjohtavuuden kannalta merkitsevät elektronit voivat sijaita joko atomin valenssivyöllä tai johtavuusvyöllä. Johtavuusvyöllä sijaitsevat elektronit pystyvät kuljettamaan sähkövirtaa. Valenssi- ja johtavuusvyön välissä on ns. kielletty energiavyö, jossa elektronit eivät pysty sijaitsemaan, koska elektroneiden energia on kvantit-

tunutta. Johteilla valenssivyö on tyypillisesti vajaa ja kielletty vyö pieni, jolloin elektronien energiatilan muuttamiseen tarvitaan vähän energiaa. Eristeillä valenssivyö on yleensä täynnä ja kielletty energiavyö niin suuri, ettei elektronien energiatilan nostaminen johtavuusvyölle onnistu kuin hyvin korkeissa lämpötiloissa. [21, s. 632-634]

Kun eristekappaleeseen vaikuttaa ulkoinen sähkökenttä, ei siinä esiinny sähkövirtaa kuten johteilla. Eristemateriaaleissa on kuitenkin sähköisesti varautuneita osia, joihin ulkoinen sähkökenttä vaikuttaa ja aiheuttaa polarisaatiota. Polarisaatioilmiössä eristekappaleen sähköisesti varatut osat pyrkivät asettumaan sähkökentän suuntaisesti, vaikka eivät pääsekään liikkumaan vapaasti. Kuvassa 2.1 on havainnollistettu eristemateriaalin polarisoitumista varattujen pintojen välissä. Polarisaation eri ilmenemismuodot on käsitelty luvussa 2.2.



Kuva 2.1: Eristemateriaalin polarisoituminen varattujen pintojen välissä [21].

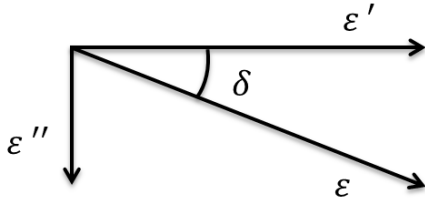
Suuretta joka kuvaa aineen käyttäytymistä ulkoisessa sähkökentässä kutsutaan permittiivisyydeksi. Se kertoo kuinka suuri sähkövuon tiheys materiaaliin muodostuu tietyn suuruudessa sähkökentässä. Permittiivisyys määritellään seuraavasti:

$$\varepsilon = \varepsilon_0 \varepsilon_r , \quad (2.1)$$

missä ε_0 on tyhjiön permittiivisyys ($8,854187817 \cdot 10^{-12}$ F/m) [21] ja ε_r aineen suhteellinen permittiivisyys. Yleensä aineen permittiivisyydestä puhuttaessa tarkoitetaan suhteellista permittiivisyyttä. Tyhjiön suhteellinen permittiivisyys on $\varepsilon_r = 1$ ja kaikkien muiden aineiden tätä isompi.

Aineen permittiivisyyttä kuvataan usein kompleksisena suurena, jossa reaaliosa määräytyy polarisaatiosta ja imaginääriosa dielektrisistä häviöistä. Dielektriset häviöt ovat aineen polarisoituessa tapahtuvia tehohäviöitä, jotka aiheutuvat viereisten molekyylien liikettä rajoittavasta molekyylikitkasta. Kun eristekappale on vaihtosähkökentässä, jää polarisoituminen molekyylien hitausmomentin ja kitkan vaikutuksen vuoksi aina hieman jälkeen sähkökentän vaihtelusta. Tätä ilmiötä kutsutaan dielektriseksi jälki-vaikutukseksi. Tehohäviöitä syntyy myös siksi, että eristeet eivät ole ideaalisia. Erilaiset epäpuhtaudet aiheuttavat eristemateriaaleissa heikkoa johtavuutta. Johteisiin verrattuna tämä vuotovirta on kuitenkin vähäistä. Kompleksista permittiivisyyttä on havainnollis-

tettu kuvassa 2.2, jossa ε' on permittiivisyyden reaaliosa ja ε'' imaginääriosia. Häviökulma δ kertoo kuinka paljon eriste eroaa ideaalisesta eristeestä. Tavallisesti eristeelle pitää paikkaansa $\varepsilon'' \ll \varepsilon'$, mistä seuraa $\varepsilon \approx \varepsilon'$.



Kuva 2.2: Kompleksinen permittiivisyys ja häviökulma [22, s. 51].

Kappaleen polarisoituessa siihen varastoituu energiaa. Suuretta, joka kuvaa sähkökentän kykyä varastoida energiaa sanotaan kapasitanssiksi. Kapasitanssi määritellään yhtälöllä [21]

$$C = \frac{Q}{U}, \quad (2.2)$$

missä Q on sähkövaraus ja U on potentiaaliero. Kapasitanssi on useimmiten kondensaattoreiden yhteydessä käytetty suure. Yksinkertainen esimerkki kondensaattorista on tasolevykondensaattori, joka koostuu kahdesta sähköä johtavasta levystä, joiden välissä on sähköeriste. Kun toiseen levyyn tuodaan sähkövaraus, muodostuu kondensaattorin levyjen välille varausero, jolloin niiden väliin muodostuu homogeeninen sähkökenttä. Tasolevykondensaattorin levyjen väliselle potentiaalierolle voidaan johtaa Gaussin laista seuraava yhtälö: [21]

$$U = Ed = \frac{Q}{A\varepsilon}d, \quad (2.3)$$

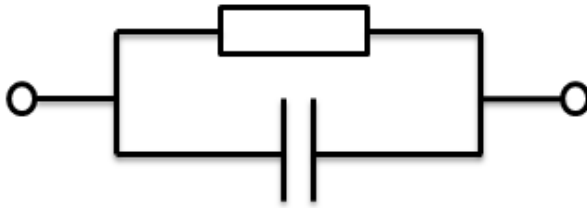
missä E on sähkökentän voimakkuus, d on levyjen välinen etäisyys, Q on kondensaattorin varaus ja A on kondensaattorilevyjen pinta-ala. Yhdistämällä kaavat 2.2 ja 2.3 voidaan tasolevykondensaattorin kapasitanssi ilmaista yhtälöllä:

$$C = \frac{A\varepsilon}{d} \quad (2.4)$$

Tasolevykondensaattorin kapasitanssiin vaikuttaa siis levyjen välinen etäisyys d , pinta-ala A sekä väliaineen permittiivisyys ε .

Kuvassa 2.3 on esitettyä eristemateriaalin sijaiskytkentä elektroniikan komponenteilla. Eristemateriaali voidaan siis mallintaa resistanssin R ja kondensaattorin C

avulla, missä kondensaattori kuvaa kytkennässä polarisoitumista ja vastus vuotovirtaa eli dielektrisiä häviöitä.



Kuva 2.3: Eristerakenteen sijaiskytkentä[22, s. 51].

2.2 Polarisaatio ja dielektriset häviöt

Eristemateriaalin polarisoituminen voi tapahtua neljällä eri perusmekanismilla, joita ovat elektronipolarisaatio, atomipolarisaatio, orientaatiopolarisaatio eli dipolipolarisaatio sekä avaruuspolarisaatio. [22, s. 49-51] Kun eristemateriaali on vaihtosähkökentässä, polarisaatioon vaikuttaa materiaaliominaisuuksien lisäksi sähkökentän taajuus. Tämä johtuu polarisaatiomekanismien hitaudesta. Taajuuden kasvaessa osa polarisaatiomekanismeista on liian hitaita seuraamaan sähkökentän vaihteluita, jolloin kokonaispolarisaatio pienenee.

Elektronipolarisaatiolla tarkoitetaan atomin negatiivisten elektronien liikkumista atomiytimen positiivisiin protoneihin nähden, kun taas atomipolarisaatio on positiivisesti ja negatiivisesti varautuneiden atomien ja ionien toisiinsa nähden olevaa liikettä. Ilman ulkoista sähkökenttää aineen kiderakenteiden sidosvoimat määräävät atomien ja ionien paikat tasapainotilassa. Elektronit, atomit ja ionit ovat kooltaan erittäin pieniä, joten ne pystyvät seuraamaan sähkökentän liikkeitä helposti. Siksi elektroni- ja atomipolarisaatiota havaitaan suurillakin taajuuksilla.

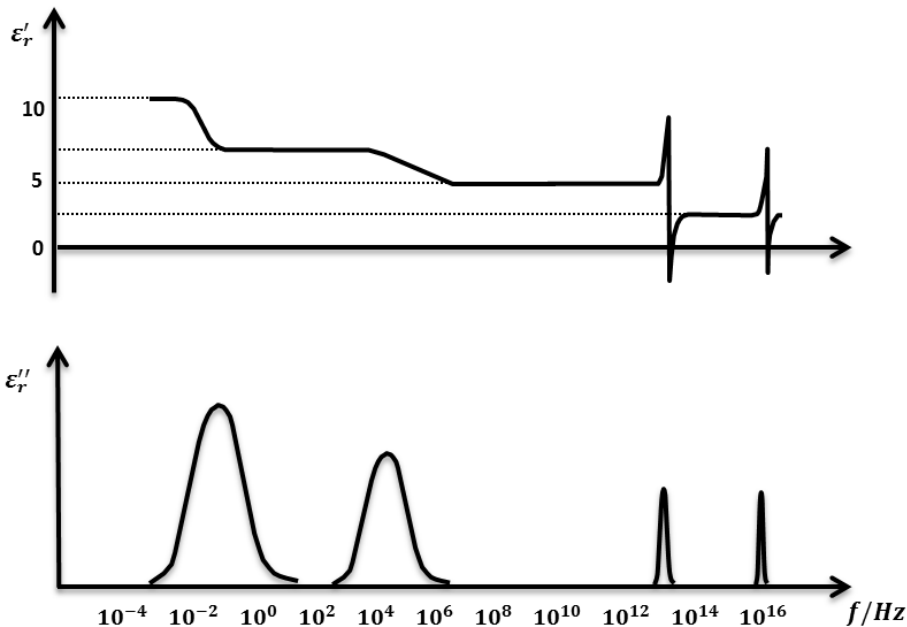
Orientaatio- eli dipolipolarisaatio aiheutuu polaaristen molekyylien pyrkimyksestä kääntyä sähkökentän suuntaisesti. Dipolivaikutus on suurta aineissa, joissa on suuret tai epäsymmetrisesti rakentuneet molekyylit. Tunnetuin polaarinen molekyyli on vesi, jossa elektronegatiivisempi happiatomi vetää elektroneja puoleensa vetyatomeja tehokkaammin saaden negatiivisen varauksen ja jättäen vetyatomeille positiivisen varauksen. Monet yhdisteet ovat sen sijaan poolittomia eli ne ovat sähköisesti neutraaleja. Esimerkiksi hiilidioksidissa happiatomit ovat järjestyneet rakenteessa symmetrisesti hiiliatomin vastakkaisille puolille kumoten polaarisen vaikutuksen.

Avaruuspolarisaatio on polarisaatiomekanismeista hitainta. Sitä havaitaan heterogeenisissa eristeissä aineiden rajapinnoilla, joille positiiviset ja negatiiviset varaukset kertyvät sähkökentän voimavaikutusten johdosta. Se voidaan jättää huomiotta jo muutamien kymmenien hertsien taajuudella, joten sillä ei ole vaikutusta tämän työn mittauksiin.

Tarkasteltaessa monimutkaisempia systeemejä voidaan perus polarisaatiomekanismien lisäksi erottaa muita sähköiseen polarisoitumiskykyyn vaikuttavia tekijöitä. Näitä ovat esimerkiksi rajapintapolarisaatio eli Maxwell-Wagner-Sillars -polarisaatio,

jota havaitaan kahden permittiivisyydeltään erilaisen aineen rajapinnassa.[23] Lisäksi systeemin eristäviin ominaisuuksiin vaikuttaa veden läsnä ollessa ionien diffuusio kaksoiskerroksessa varattujen pintojen lähellä.

Kuvassa 2.4 on esitetty eri polarisaatiomekanismien ja dielektristen häviöiden riippuvuus taajuudesta siten, että pystyakselilla on ylemmässä kuvaajassa kompleksisen permittiivisyyden reaaliosa ϵ'_r ja alemmassa kuvaajassa imaginääriosa ϵ''_r . Esiintyvät polarisaatiolajit vasemmalta oikealle lueteltuna ovat: avaruuspolarisaatio, dipolipolarisaatio, atomipolarisaatio ja elektronipolarisaatio. Kuvasta huomataan, että permittiivisyys pienenee taajuuden kasvaessa. Tämä johtuu siitä, että osa polarisaatiomekanismeista on liian hitaita seurataksaan sähkökentän suunnan muutoksia. Taajuuden kohdissa, joissa jokin polarisaatiomekanismi menettää toimintakykyään havaitaan paikallinen nousu dielektrisissä häviöissä.



Kuva 2.4: Polarisaatio ja dielektriset häviöt taajuuden funktiona. Esiintyvät polarisaatiolajit vasemmalta oikealle ovat: avaruuspolarisaatio, dipolipolarisaatio, atomipolarisaatio ja elektronipolarisaatio [22, s. 53].

2.3 Alumiinioksidi eristeenä

Keraami on yleisnimitys materiaaleille, jotka valmistetaan korkeissa lämpötiloissa epäorgaanisista raaka-aineista. Keraameilla on materiaaleina monia hyviä ominaisuuksia, kuten korkea lämmön- ja korroosionkestävyys sekä kovuus. Hyvien ominaisuuksien takia keraameja tutkitaan ja niillä on käyttökohteita monilla tekniikan osa-alueilla. Keraameilla mm. korvataan yhä useammin metalleja korkean sulamislämpötilansa ansiosta. Sähköisiltä ominaisuuksiltaan suurin osa keraameista on eristeitä. [24]

Keraamimateriaalit voidaan jakaa kahteen ryhmään: perinteisiin ja teknisiin keraameihin. Perinteisiin keraameihin kuuluvat savipohjaisista aineista valmistetut materi-

aalit kuten rakennustiilet. Tekniset keraamit ovat puhtaasti synteettisesti valmistettuja keraameja, joissa ominaisuudet ovat tarkemmin säädettävissä käyttökohteiden vaatimusten mukaan.

Yleisimmin käytössä oleva tekninen keraami on alumiinioksidi (Al_2O_3), minkä takia se on valittu myös tässä diplomityössä suoritettavien mittausten näyttemateriaaliksi. Alumiinioksidi on ominaisuuksiltaan kemiallisesti ja fysikaalisesti kestävä sekä halpaa verrattuna muihin keraameihin [24]. Sähköisiltä ominaisuuksiltaan alumiinioksidi on eriste, jonka eristävät ominaisuudet vaihtelevat epäpuhtauksien ja rakenteen mukaan. Puhtaalle alumiinioksidille on mitattu suhteellisen permittiivisyyden arvoja väliltä 9,5-10,1 [25; 26]. Alumiinioksidin permittiivisyyteen on todettu vaikuttavan mm. lämpötila ja materiaalin huokoisuus [27].

Materiaalin rakenne voidaan jakaa kokoluokkansa perusteella atomi-, kide-, mikro- ja makrorakenteisiin. Kukin rakennetaso vaikuttaa materiaalin ominaisuuksiin omalla tavallansa. Atomitasolla tarkasteltuna useimmat keraamit, kuten alumiinioksidi, ovat metalli- ja epämetalliatomien muodostamia yhdisteitä. Yleisesti atomit muodostavat yhdisteitä kolmen tyyppisillä sidoksilla, joita ovat metallisidos, ionisidos sekä kovalenttinen sidos. Keraamiset yhdisteet ovat yleensä ionisidosten ja kovalenttisten sidosten välimuotoja. Koska ionisidoksissa ja kovalenttisissa sidoksissa ei ole metallisidosten tapaan vapaita elektroneja, johtavat keraamit huonosti lämpöä ja sähköä. Ionisidoksista johtuen ionijohtavuutta saattaa kuitenkin keraameilla esiintyä [27].

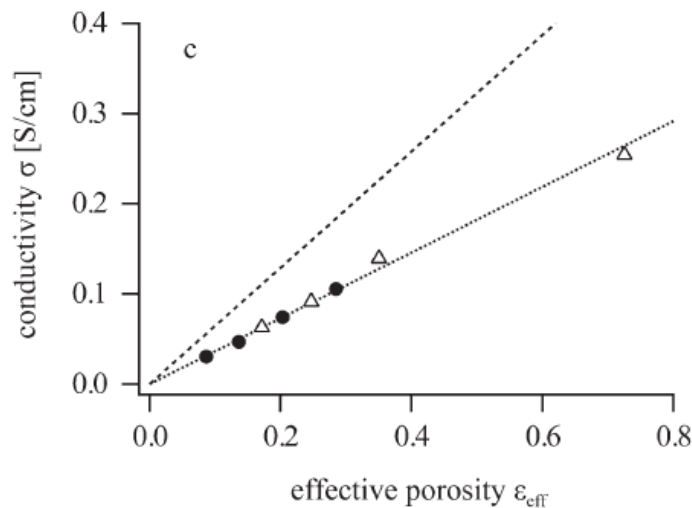
Atomitasoa ylemmällä tasolla voidaan tutkia atomien järjestäytymistä materiaalissa. Useimmilla keraameilla atomit ovat järjestäytyneet säännölliseksi rakenteeksi, jota sanotaan kidehilaksi. Kiteinen rakenne tekee materiaalista lujan, mutta sillä on vaikutusta myös materiaalin sähkönjohtavuuteen. Erityisesti virheet kiderakenteissa voivat aiheuttaa ionijohtavuuden kasvua [27]. Alumiinioksidista tunnetaan kahdeksan erilaista kiderakennetta, jotka ovat α -, χ -, η -, δ -, κ -, θ -, γ -, ja ζ -rakenteet. Näistä kuitenkin vain korundi eli α -alumiinioksidi on termodynaamisesti stabiili [27], minkä takia tässä työssä puhuttaessa alumiinioksidista tarkoitetaan stabiilia α -alumiinioksidin muotoa.

Materiaalin mikrorakenteella tarkoitetaan useista kiteistä koostuvaa kokonaisuutta. Keraameille tyypillistä on, että mikrorakenne ei ole yhtenäinen, vaan sisältää epäjatkuvuuskohtia, joita voidaan kutsua tavanomaisemmin huokosiksi. Huokoisuus kertoo kuinka monta prosenttia materiaalin tilavuudesta on jotain muuta ainetta kuin itse materiaalia ja sillä on vaikutusta moniin keraamin ominaisuuksiin, kuten kimmomoduliin, kulumiskestävyyteen, ominaispinta-alaan, lujuuteen, lämmönjohtavuuteen ja hapettumiseen. Lisäksi sillä on yhteys materiaalin sähköisiin ominaisuuksiin, kuten permittiivisyyteen ja sähkönjohtavuuteen.[27]

2.4 Huokoisuuden vaikutus dielektrisyyteen

Kokonaishuokoisuus voidaan jakaa efektiiviseen eli avoimeen sekä suljettuun huokoisuuteen. Suljetulla huokoisuudella tarkoitetaan kappaleen sisällä olevaa huokoisuutta, jolla ei ole yhteyttä ilmaan kuten avoimella huokoisuudella. Koska avoin huokoisuus on

yhteydessä ilmaan, pääsevät erilaiset epäpuhtaudet avoimen huokoisuuden kautta materiaalin sisälle huokosiin. Siksi avoin huokoisuus on usein kokonaishuokoisuutta tärkeämpi suure tarkasteltaessa kappaleen ominaisuuksia. Osa avoimesta huokoisuudesta muodostaa keraamin läpi kulkevia onkaloita, joita pitkin mm. vesi pääsee virtaamaan. Myös varauksenkuljettajina toimivat ionit pääsevät liikkumaan avoimien huokosten kautta. Wiedenmann et al.[28] ovat tutkineet huokoisten keraamien ionijohtavuutta ja todenneet lineaarisen yhteyden ionijohtavuuden ja avoimen huokoisuuden välillä. Ionijohtavuuden kasvua avoimen huokoisuuden kasvaessa havainnollistetaan kuvassa 2.5.



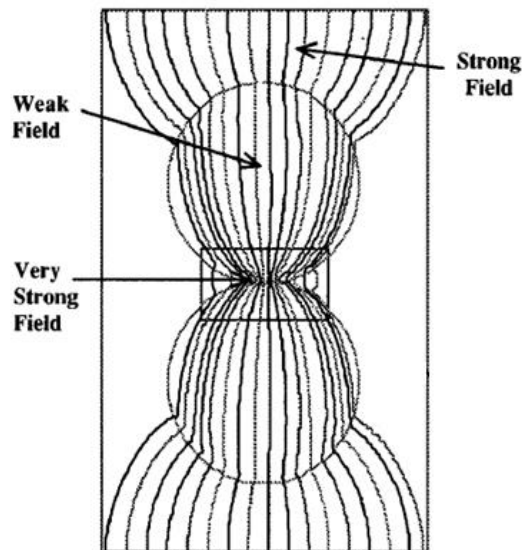
Kuva 2.5: Ionijohtavuuden lisääntyminen avoimen huokoisuuden lisääntyessä [28].

Huokoisuudella on todettu olevan yhteys myös materiaalin permittiivisyyteen. Gershon et al. [29] ovat tutkineet huokoisuuden ja kompleksisen permittiivisyyden välistä yhteyttä ja todenneet lineaarisen kasvun suhteellisen permittiivisyyden reaaliosan eli polarisoitumiskyvyn ja huokoisuuden välillä. Lineaarinen riippuvuus on selitettävissä helposti kappaleessa olevan ilman osuuden lisääntymisellä huokoisuuden lisääntyessä. Huokoisuuden kasvaessa suhteellisen permittiivisyyden reaaliiosa lähestyy ilman permittiivisyyden arvoa, joka on noin 1. Tutkimuksessa havaittiin permittiivisyyden imaginääriosan eli dielektristen häviöiden sen sijaan kasvavan huokoisuuden kasvaessa. Tutkimuksessa mitatut permittiivisyyksien lukuarvot on esitetty taulukossa 2.1. Taulukosta nähdään, että dielektriset häviöt ovat huokoisemmalla keraamilla lähes viisinkertaisia tiiviimpään keraamiin verrattuna. Dielektristen häviöiden kasvua selitetään artikkelissa ilmasta huokosrakenteeseen adsorpoituneella vedellä.

Taulukko 2.1: Alumiinioksidin suhteellisen permittiivisyyden riippuvuus huokoisuudesta [29].

Huokoisuus [%]	Suhteellinen permittiivisyys ϵ'	Permittiivisyyden imaginääriosa ϵ''
3,2	9,22	0,004
40,7	4,33	0,018

Huokosrakenteessa olevalla vedellä on todettu olevan vaikutusta dielektrisiin häviöihin erityisesti tietynlaisissa huokosrakenteissa. Birnboin et al. [30] ovat tutkineet sähkökentän käyttäytymistä keraamin huokosissa ja havainneet, että tietynlaisissa mikrorakenteissa sähkökenttä huokoisen keraamin sisällä kasvaa suuresti. Tällainen rakenne on esimerkiksi kahden ympyränmuotoisen keraamin välisellä alueella keraamien kosketuskohdassa (kuva 2.6). Tutkimuksen mukaan sähkökentän suuruus tällaisessa paikassa, keraamien välisessä ilmassa, voi olla jopa 30-kertainen ulkoiseen sähkökenttään verrattuna. Lisäksi tällaisissa kohdissa sijaitsevan veden on erityisesti havaittu kasvattavan dielektrisiä häviöitä [29].



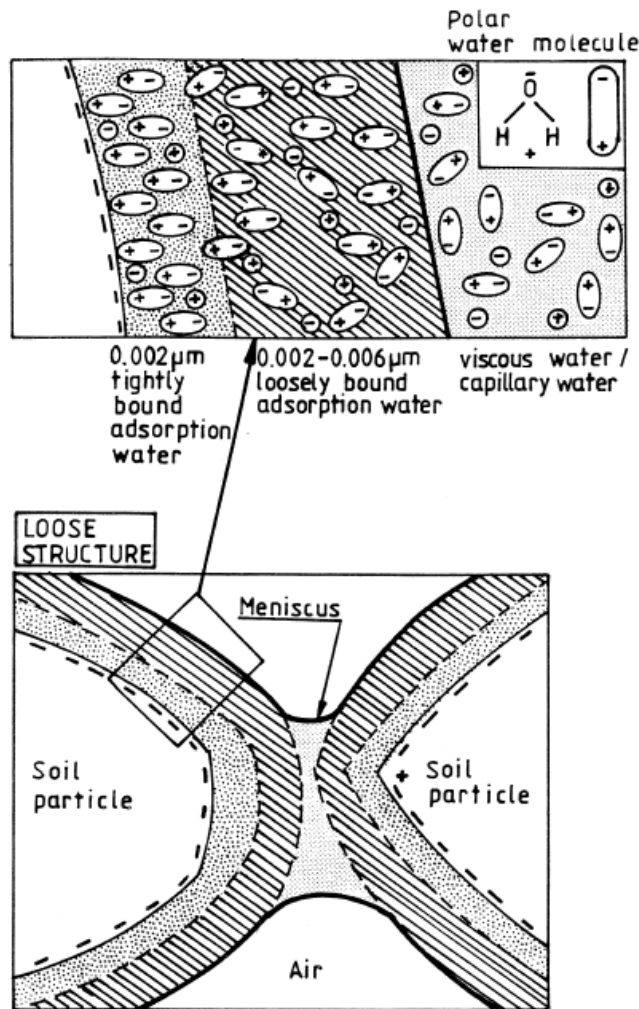
Kuva 2.6: Sähkökenttä kahden ympyränmuotoisen keraamin välissä [30].

Kiinteän aineen pintaan adsorpoituu yleensä ohut vesikerros. Vesi on molekyylinä polaarinen ja sillä tapahtuu voimakasta orientaatiopolarisaatiota sähkökentässä, minkä takia pienikin vesimäärä näkyy helposti dielektrisyteen perustuvassa mittauksessa. Huokosrakenteessa oleva vesi voidaan jaotella kolmeen eri ryhmään: vesi voi esiintyä vapaana (eng. free water), kapillaarivetenä (eng. capillary water) tai sidonnaisvetenä (eng. bound water) [15; 16].

Vapaalla vedellä tarkoitetaan vettä, joka pystyy virtaamaan helposti huokosissa esimerkiksi painovoiman aiheuttaman paine-eron vaikutuksesta. Vapaan veden suhteel-

lisen permittiivisyyden arvoksi on mitattu noin 80 [21, s. 463]. Kapillaarivesi ei pääse liikkumaan huokosissa yhtä helposti kuin vapaa vesi, koska kapillaariset voimat pitävät sitä paikoillaan. Kapillaarivettä esiintyy huokosten kulmakohdissa sekä kohdissa, joissa huokokset päättyvät umpikujaan. Sidonnaisvedellä tarkoitetaan kaikkialle keraamin pintaan adsorpoituvaa erittäin ohutta vesikerrosta, joka on paksuudeltaan vain muutamien molekyylien paksuinen. Vesimolekyylit kiinnittyvät kiinteän aineen pintaan, koska kiinteän aineen pinta on usein varautunut, jolloin polaarinen vesimolekyyli kääntyy pintava- rauksen mukaisesti. Keraamien sidosten luonteesta johtuen metallioksidien pinnalle jää käyttämättömiä valenssielektroneja, minkä takia ne adsorpoivat helposti vettä pintaansa muodostaen samalla hydroksyyli-ryhmiä (OH-ryhmiä). Sidonnaisvedeksi luetaan myös vesi, joka on kiinnittynyt vetysidoksilla pinnan OH-ryhmiin. Sidonnaisvedellä on veden ilmenemismuodoista kaikista vähiten vapauksia liikkua.

Kuvassa 2.7 on havainnollistettu eri vesityyppien ilmenemistä huokoisessa rakenteessa, jonka pinta on negatiivisesti varautunut. Kuvasta nähdään, että sidonnaisvettä ilmenee myös kapillaarisen veden ja pinnan välissä. Sidonnaisveden muodostumiseen ja ominaisuuksiin vaikuttavat mm. lämpötila, ilman suhteellinen kosteus sekä ilmanpaine [31].



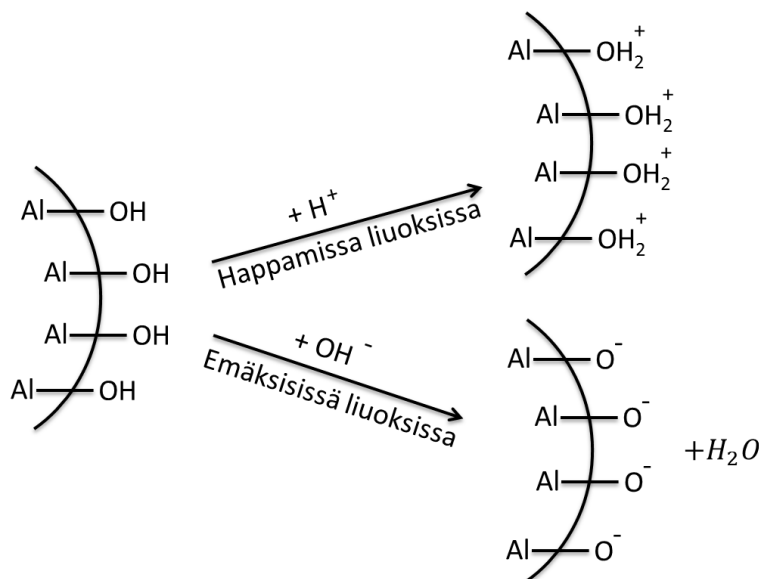
Kuva 2.7: Veden ilmenemismuodot huokoisessa rakenteessa [31].

Sidonnaisvesi voidaan jakaa vielä kahteen eri vesikerrokseen. Pinnan lähellä on tiukasti pinnassa kiinni oleva vesikerros ja kauempana pinnasta löyhästi pintaan sidoksissa olevaan vesikerros. Pintaa lähimpänä olevassa vesikerroksessa vesimolekyylit ovat tiukasti paikoillaan, eikä näillä vesimolekyyleillä havaita polarisoituessaan dipolipolarisaatiota, vaan ainoastaan elektroni- ja atomipolarisaatiota. Pinnan läheisyydessä olevan sidosveden suhteellisen permittiivisyyden arvon on laskettu olevan noin 3,5 - 3,8 [31], mikä vastaa jään permittiivisyyttä, vaikka jään ja veden rakenne eroavatkin toisistaan. Huokosrakenteessa ilmenevän veden suhteellinen permittiivisyys vaihtelee siis suuresti tiukasti pinnassa olevan sidosveden arvosta 3,5 vapaan veden arvoon 80. Lisäksi sidonnaisveden ja kapillaariveden uloimpien vesikerrosten permittiivisyyden on raportoitu olevan jopa vapaan veden permittiivisyyttä suurempaa tietyillä materiaaleilla [31]. Uloimpien vesikerrosten eli tiukasti sidotun veden ja löyhästi sidotun veden raja- mailla, on havaittu myös permittiivisyyden dispersiota eli suhteellisen permittiivisyyden muuttumista taajuuden muuttuessa [31].

2.5 Kiinteän pinnan varautuminen

Kun kiinteä aine on kosketuksissa nesteen kanssa, muodostuu eri faasien välille yleensä potentiaaliero. Syynä potentiaalieron muodostumiselle voi olla mm. pinnalla olevien kemiallisten ryhmien ionisaatio tai ionien adsorptio aineen pintaan [32, s. 149]. Metallioksidikeraameilla pinnan varautuminen aiheutuu lähinnä pinnassa olevien hydroksyyli-ryhmien dissosiaatiosta: OH-ryhmät voivat joko luovuttaa tai vastaanottaa vetyatomin, jolloin pintaan syntyy nettovaraus.

Happamissa liuoksissa pinnan OH-ryhmillä on taipumus vastaanottaa vetyatomi, jolloin pinnalle syntyy positiivinen varaus. Emäksisissä olosuhteissa OH-ryhmällä on taipumus luovuttaa vetyatomi, jolloin pinta saa negatiivisen varauksen. Pinnan varautumista on havainnollistettu kuvassa 2.8.



Kuva 2.8: Alumiinioksidin pinnan varautuminen [32, s. 151].

Liuksen pH:n arvoa, jossa pinnassa olevien negatiivisten ja positiivisten hydroksyyliyhymien määrä on sama, kutsutaan nollavaraus-pH:ksi (eng. Point of zero charge, PZC). Tässä pH:ssa pinnan nettovaraus on nolla. PZC-arvo on materiaalista riippuvainen. Alumiinioksidille PZC-arvoksi on mitattu 9,1 [33]. Liuoksen pH:n ollessa alle 9,1 muodostuu alumiinioksidin pintaan siis positiivinen nettovaraus, kun taas liuksen pH:n ollessa yli 9,1 muodostuu pintaan negatiivinen nettovaraus.

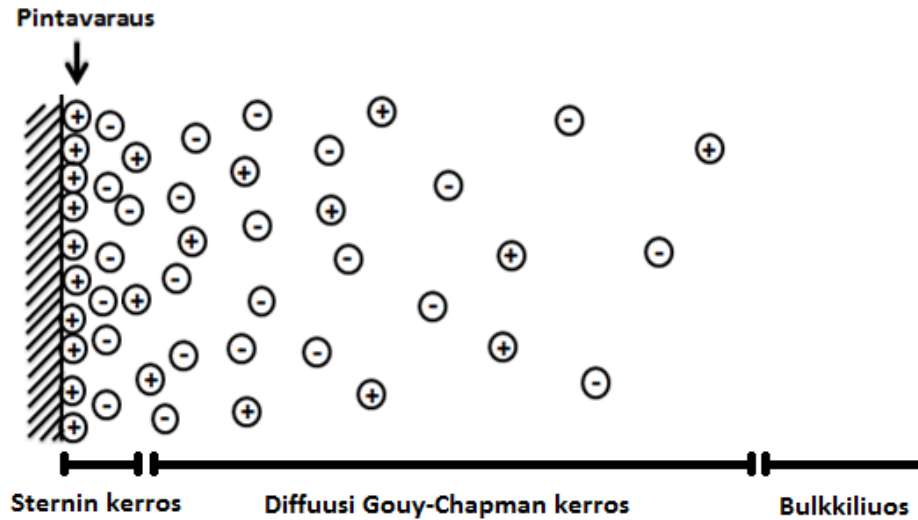
Smit et al. [34] ovat tutkineet veden vaikutusta PZC-arvoon. Tutkimuksessa alumiinioksidin PZC-arvon mitattiin olevan pH-välillä 9,0-9,1, kun näyte oli ollut vedessä kolmen päivän ajan. Kun näytekappale oli ollut vedessä kolmen kuukauden ajan, alumiinioksidin PZC-arvon mitattiin olevan välillä 10,1-10,2. Artikkelissa tätä PZC-arvon nousua vedessä selitetään pintaan muodostuvalla alumiinihydroksidilla eli gibbiittillä ($Al(OH)_3$).

2.6 Sähköinen kaksoiskerros

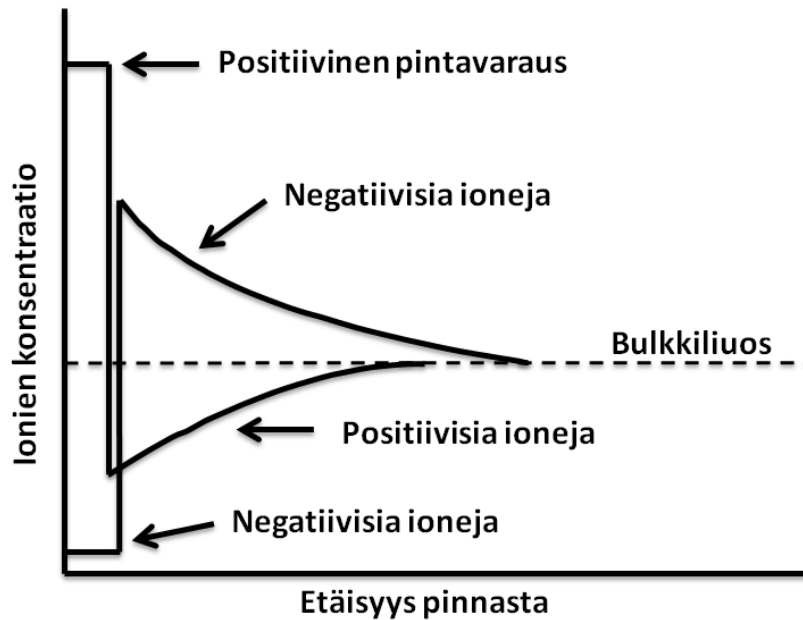
Sähköisesti varautuneen kiinteän aineen pinnan läheisyyteen muodostuu elektrolyyttiliuoksessa sähköinen kaksoiskerros [35; 36]. Sähköinen kaksoiskerros on malli, jolla selitetään sähköisesti varautuneiden hiukkasten käytöstä pinnan läheisyydessä. Kemian ja biotekniikan näkökulmasta pinnan varautumista sekä sähköistä kaksoiskerrosta on tutkittu paljon ja niille löytyy useita sovelluksia. Ilmiöt ovat suuressa osassa esimerkiksi vedenpuhdistuksessa. Tässä työssä sähköinen kaksoiskerros käsitellään siksi, että sillä on todennäköisesti vaikutusta dielektriseen materiaalivasteeseen.

Yksinkertaisimman mallin mukaan sähköinen kaksoiskerros koostuu kahdesta erillisestä kerroksesta, joista ensimmäistä kutsutaan Sternin kerrokseksi. Se sijaitsee pinnan välittömässä läheisyydessä ja koostuu itse pintavarauksesta sekä vastakkaismerkkisesti varautuneista hiukkasista, jotka ovat kiinni pinnassa sähköisillä vetovoimilla, eivätkä pääse tällöin liikkumaan vapaasti. Sternin kerroksen lisäksi sähköinen kaksoiskerros koostuu diffuusista Gouy-Chapman kerroksesta, joka muodostuu Sternin kerroksen ja bulkkiliuksen välille. Se koostuu positiivisesti ja negatiivisesti varatuista hiukkasista, jotka pystyvät liikkumaan vapaammin kuin Sternin kerroksen hiukkaset. Kuvissa 2.9 ja 2.10 on sähköisen kaksoiskerroksen periaatekuvat, joista nähdään varattujen hiukkasten konsentraation muutokset sähköisessä kaksoiskeroksessa.

Sähköisen kaksoiskerroksen yhteydessä käytetään monesti suuretta zeta-potentiaali, jolla tarkoitetaan potentiaalia pinnan ja Sternin kerroksen uloimman osan välillä. Aikaisemmin tässä diplomityössä määriteltiin nollavaraus-pH (PZC) eli pH, jossa pinnan nettovaraus on nolla. Nollavaraus-pH:ta yleisemmin käytetään käsitettä isoelektrinen piste (IEP), jolla tarkoitetaan sitä pH:n arvoa, jolla zeta-potentiaalın arvo on nolla. Ideaalitapauksessa isoelektrinen piste ja nollavaraus-pH vastaavat samaa arvoa. Käytännössä arvoissa on kuitenkin pieniä eroja, jotka johtuvat mm. pintaan adsorpoituneista epäpuhtauksista [32, s. 151].



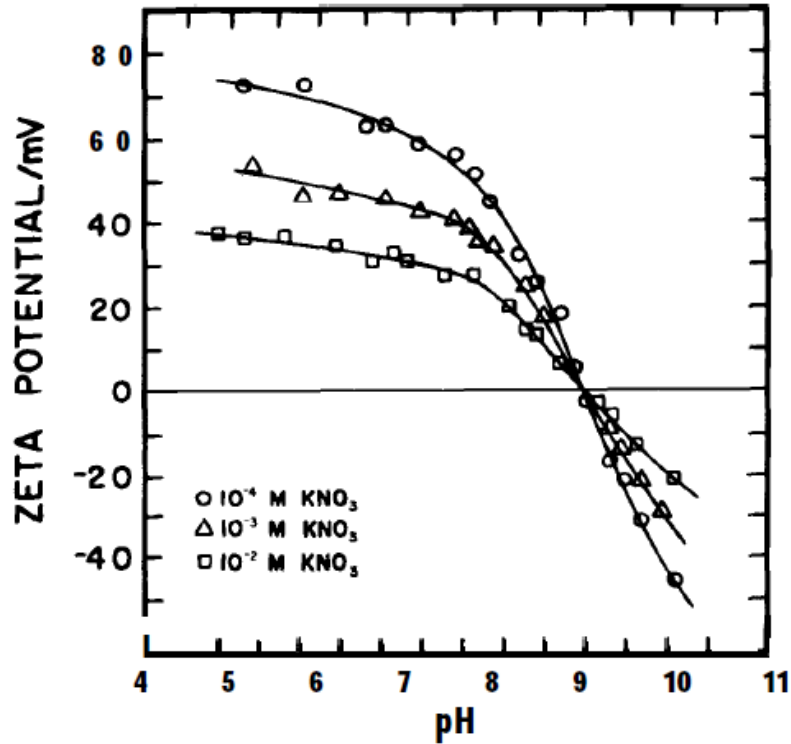
Kuva 2.9: Pinnan varautumisen aiheuttama sähköinen kaksoiskerros [32, s. 154].



Kuva 2.10: Ionien konsentraation muutos sähköisessä kaksoiskerroksessa pinnan etäisyyden funktiona [32, s. 154].

Metallioksidien kohdalla zeta-potentiaali on lujasti pH-riippuvainen, koska pinnan varautumisen aiheuttaa lähinnä pH-riippuvainen OH-ryhmien dissosiaatio. Zeta-potentiaalin arvoon vaikuttaa kuitenkin myös liuoksen ionipitoisuus. Liuoksen pH määrää zeta-potentiaalin nollakohdan, mutta liuoksen elektrolyyttien eli suolojen määrällä on vaikutusta zeta-potentiaalin arvoon. Kuvassa 2.11 on esitetty alumiinioksidin zeta-potentiaali pH:n funktiona kolmessa eri vahvuudessa kaliumnitraattiliuoksessa. Kuvasta nähdään, että zeta-potentiaalin itseisarvo laskee suolan konsentraation lisääntyessä. Kaikissa suolakonsentraatioissa zeta-potentiaalin nollakohta on kuitenkin sama. Huomattavaa on myös, että alumiinioksidin isoelektrinen piste, zeta-potentiaalin nollakohta, on lähellä aikaisemmin käsiteltyä nollavaraus-pH:n arvoa 9,1.

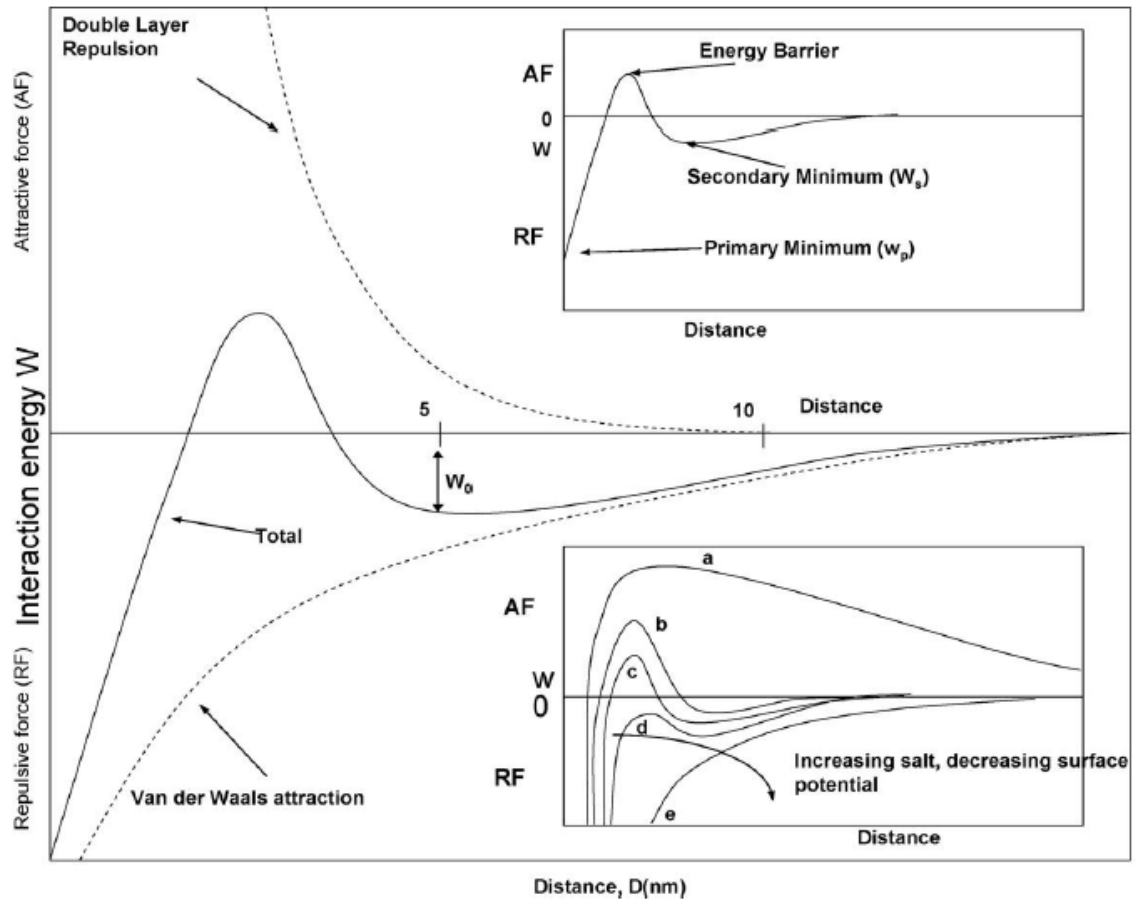
Diffuusissa kaksoiskerroksessa pintavaraukseen nähden vastakkaismerkkisesti varattuihin hiukkasiin vaikuttaa kaksi erisuuntaista voimaa: pinnasta pois päin suuntautuva hylkimisvoima ja pintaan päin kohdistuva Van der Waalsin voima. Kuvassa 2.12 on havainnollistettu voimien yhteisvaikutusta diffuusissa kaksoiskerroksessa. Kuvaan on piirretty hylkimisvoimat, Van der Waalsin voimat sekä voimien yhteisvaikutus etäisyyden funktiona varatusta pinnasta.



Kuva 2.11: Alumiinioksidin zetapotentiali pH:n funktiona kolmessa eri vahvuisessa kaliumnitraattiliuoksessa [37].

Kun zeta-potentiaali on tarpeeksi suuri, diffuusi kaksoiskerros käyttäytyy stabiilisti. Tällöin hylkimisvoimat ja Van der Waalsin voimat pitävät varautuneet hiukkaset stabiilisti kaksoiskerroksessa. Zeta-potentiaalin heiketessä kaksoiskerros muuttuu epästabiiliksi ja varatut hiukkaset alkavat törmäillä toisiinsa. Jos zeta-potentiaali heikkenee tarpeeksi, voittavat Van der Waalsin voimat pinnan hylkimisvoimat ja tapahtuu hiukkasten sakkaantumisen varatulle pinnalle.

Kuvan 2.12 oikeassa alareunassa on havainnollistettu elektrolyyttien määrän vaikutusta kaksoiskerroksessa vallitsevaan kokonaisvoimaan. Suolan määrän lisääminen liuokseen heikentää zeta-potentiaalia, kuten jo aiemmin todettiin. Näin suolan määrää lisäämällä pinnan hylkimisvoimien vaikutus pienenee ja saadaan aikaan hiukkasten sakkaus varatun aineen pintaan.



Kuva 2.12: Kaksoiskerrosvoimat etäisyyden funktiona diffuusissa kaksoiskerroksessa, sekä suolan vaikutus kokonaisvoimiin [39].

Myös ilmasta veteen liuenneen hiilidioksidin on todettu vaikuttavan zeta-potentiaaliin [38]. Tässä tapauksessa zeta-potentiaalin muuttuminen johtuu siitä, että hiilidioksidi laskee liuoksen pH:ta, mikä vaikuttaa etenkin metallioksidien pinnan varautumiseen. Lisäksi pH:n muutos vaikuttaa liuoksen ionivahvuuteen, jolla havaittiin myös olevan yhteys zeta-potentiaaliin.

3 LINEAARISEN JÄRJESTELMÄN TAAJUUS- VASTE

Siirtofunktio on matemaattinen esitys, jolla kuvataan lineaarisen järjestelmän herätteen ja vasteen suhdetta. Siirtofunktiota taajuustasossa esitettynä kutsutaan taajuusvasteeksi. [40] Taajuustasossa esitettynä signaaleita kuvataan kompleksiluvuilla, jolloin niiden itseisarvo kuvaa signaalin amplitudia ja kulma signaalin vaihetta. Taajuusvastefunktiossa kuvataan järjestelmään syötetyn heräte- ja vastesignaalin suhde eli järjestelmän tuotama vahvistus ja vaihesiirto taajuuden funktiona. [41]

Taajuusvastetta on jo pitkään käytetty säätötekniikan työkaluna, koska se kuvaa laajasti järjestelmää ja sen avulla voidaan päätellä mm. järjestelmän stabiiliusominaisuuksia. [41] Taajuusvastetta voidaan käyttää myös materiaalien ominaisuuksien mittaamiseen. Tällöin materiaaliin johdetaan jokin tunnettu heräte ja lasketaan materiaalivaste. Materiaalivasteella tarkoitetaan materiaalin aiheuttamaa muutosta herätesignaalin suhteessa. Taajuusvaste on tehokas työkalu taajuudesta riippuvien ominaisuuksien mittaamiseen, koska mitattaessa vaste eri taajuuskaistalta voidaan havaita eri ominaisuuksia.

Tässä kappaleessa käydään läpi diplomityön mittausten teoreettinen tausta. Luvussa 3.1 on esitelty mittaamiseen olennaisesti liittyvän RC-suotimen teoreettinen taajuusvaste sekä yleisimmin käytetyt graafiset esitystavat taajuusvasteelle. Luvussa 3.2 käydään läpi taajuusvasteen mittaaminen siniherätteellä, luvussa 3.3 käsitellään Fourier-analyysin hyödyntämistä taajuusvastemittauksissa ja luvussa 3.4 esitellään monitaajuus-signaalin käyttöä taajuusvasteen laskemisessa.

3.1 RC-alipäästösuotimen teoreettinen taajuusvaste

Sarjaan kytkettynä vastus ja kondensaattori muodostavat alipäästösuodattimen, jonka siirtofunktio on muotoa

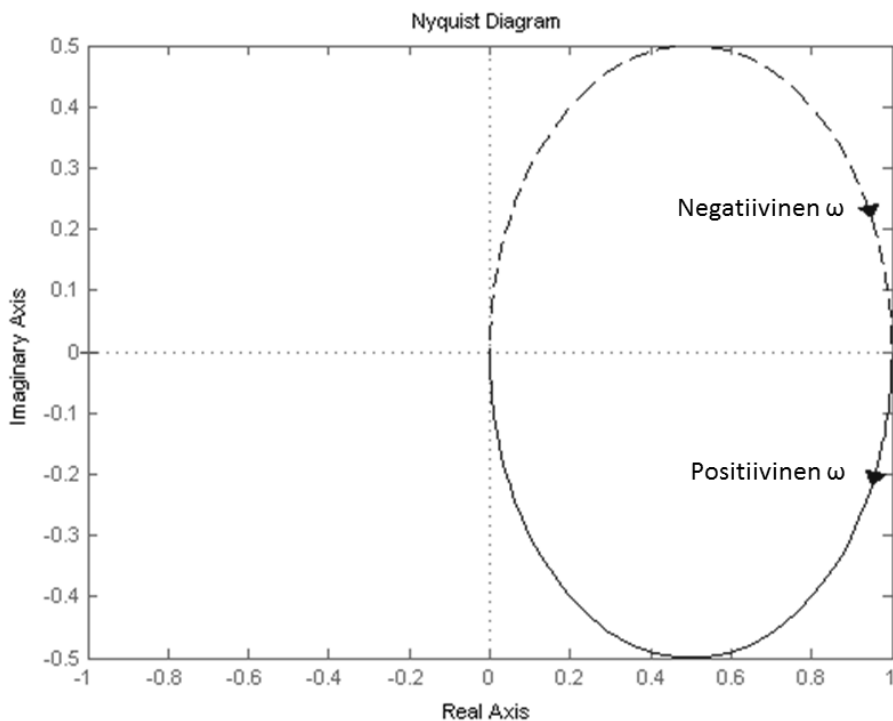
$$G(s) = \frac{1}{1 + RCs}, \quad (3.1)$$

missä R on vastuksen resistanssi ja C on kondensaattorin kapasitanssi. Tällaisen järjestelmän vahvistus on nolla desibeliä pienillä taajuuksilla. Taajuuden kasvaessa lähelle RC-piirille ominaista rajataajuutta alkaa vahvistus laskea nolasta. Rajataajuudella vahvistus on laskenut nolasta -3 dB:iin. Tämän jälkeen vahvistus laskee tasaisesti 20 dB dekadilla. Vaihesiirto RC-piirin tapauksessa on pienillä taajuuksilla nolla astetta, mutta laskee tasaisesti 90 astetta siten, että rajataajuuden kohdalla vaihesiirto on 45 astetta.

Vastuksen ja kondensaattorin muodostaman alipäästösuodattimen rajataajuus voidaan esittää seuraavasti:

$$f_0 = \frac{1}{2\pi RC} \quad (3.2)$$

Taajuusvastefunktio on määritelmänsä mukaan kompleksinen ja se voidaan esittää Nyquistin diagrammin avulla suoraan kompleksitasossa. Kuvassa 3.1 on esitetty teoreettisen RC-piirin taajuusvaste Nyquistin diagrammin avulla vastuksen resistanssin ollessa 1 M Ω ja kondensaattorin kapasitanssi ollessa 100 pikofaradia. Tällöin rajataajuus on noin 16 kHz:ä. Taajuusalue kuvassa on negatiivisesta äärettömästä positiiviseen äärettömään.

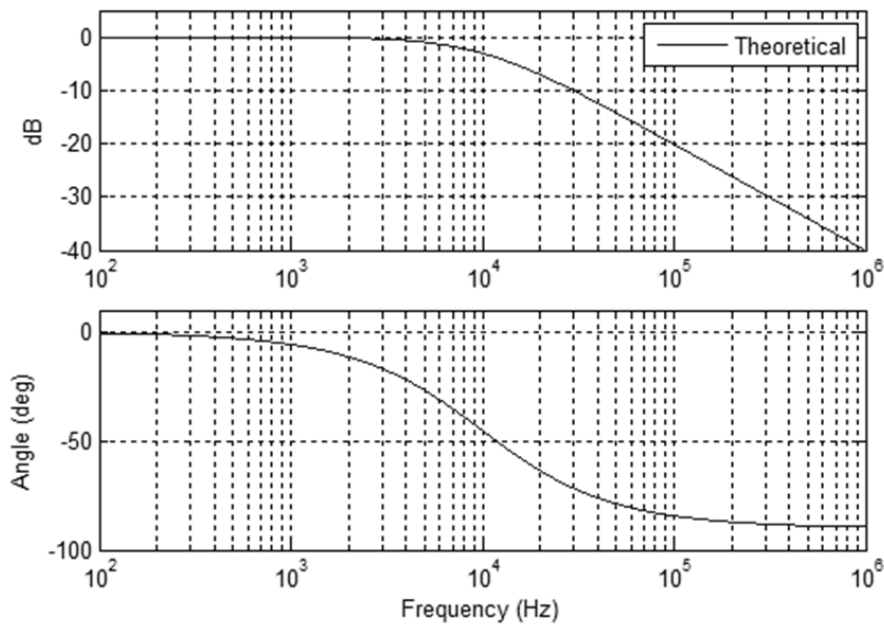


Kuva 3.1: RC-piirin teoreettinen taajuusvaste esitettyä Nyquistin diagrammin avulla.

Monesti havainnollisempi esitystapa taajuusvasteelle on bode-diagrammi, jossa vahvistus ja vaihesiirto esitetään taajuuden funktiona erillisissä kuvaajissa. Kuvassa 3.2 on piirretty teoreettisen RC-piirin taajuusvaste Bode-diagrammin avulla. Kondensaattorin ja vastuksen arvoina on käytetty samoja arvoja kuin edellä esitetyn Nyquistin diagrammin tapauksessa. Vakiintuneena tapana Bode-diagrammissa on ilmoittaa y-akselin vahvistus desibeliasteikolla ja x-akselin taajuus logaritmisena.

Kummallakin esitystavalla on omat hyvät ja huonot puolensa. Bode-diagrammi on usein kaikista selvin tapa esittää taajuusvaste ja siitä huomataan Nyquistin diagram-

mia helpommin järjestelmän yksittäisten napojen ja nollien vaikutus taajuusvasteeseen. Nyquistin diagrammilla saadaan taas esitettyä suuri taajuusalue helposti.

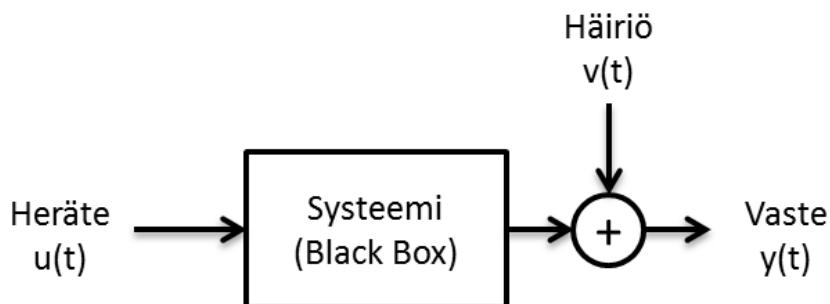


Kuva 3.2: RC-piirin teoreettinen taajuusvaste esitettyinä Boden-diagrammin avulla.

Taajuusvasteen esittämiseksi on olemassa myös muita yleisesti käytössä olevia menetelmiä, kuten Nicholsin kartta. Näitä menetelmiä ei kuitenkaan esitellä tässä diplomityössä.

3.2 Taajuusvasteen kokeellinen määrittäminen siniaaltoherätteellä

Taajuusvasteen määrittämiseen kokeellisesti on olemassa monta tapaa. Yhteistä niille on, että systeemiin tuodaan jokin tunnettu heräte, mitataan sen aiheuttama vaste ja muodostetaan systeemin taajuusvaste mitatun herätteen ja vasteen avulla. Taajuusvasteen kokeellisessa määrittämisessä systeemi voi olla täysin tuntematon funktio eli tarkastelijan näkökulmasta kuin musta laatikko. Yksinkertaisin tapa taajuusvasteen määrittelyyn on testata järjestelmää siniherätteillä.



Kuva 3.3: Lineaarinen järjestelmä, jonka ulostulossa on häiriö.

Tarkastellaan kuvan 3.3 mukaista lineaarista järjestelmää, jonka tuottama vaste on muotoa

$$y(t) = G_0(e^{i\omega})u(t) + v(t), \quad (3.3)$$

jossa $u(t)$ on järjestelmän heräte, $v(t)$ on häiriökomponentti ja G_0 on järjestelmän siirtofunktio. Määritellään järjestelmään syötetty heräte sinimuotoiseksi, jolloin se voidaan kirjoittaa muodossa

$$u(t) = a \cos(\omega t), \quad (3.4)$$

missä a on siniaallon amplitudi, ω on kulmanopeus ja t on aika. Kun järjestelmään syötetään vakiotajuista siniherätettä (kaava 3.4), voidaan osoittaa [41], että transientin hävittyä vaste on samantajuista sinimuotoista värähtelyä, jonka amplitudi ja vaihekulma eroavat herätesignaalista järjestelmän siirtofunktiosta riippuen. Tällöin vasteen lauseke voidaan kirjoittaa seuraavasti:

$$y(t) = a|G_0(e^{i\omega})| \cos(\omega t + \varphi) + v(t), \quad (3.5)$$

jossa

$$\varphi = \arg G_0 e^{i\omega} \quad (3.6)$$

Taajuusvaste saadaan laskettua, kun mitataan taajuusvasteen pisteitä tarpeeksi tiheästi eri siniheränteillä niin, että saadaan katettua haluttu taajuuskaista. Tarpeeksi tiheästi mitattujen pisteiden jälkeen taajuusvasteen muut pisteet voidaan interpoloida. Sinisignaaleilla testaaminen on yksinkertaista, mutta vie paljon aikaa etenkin pienillä taajuuksilla.

3.3 Fourier-analyysi

Fourier-muunnos on jatkuva integraalimuunnos, jonka perusajatuksena on esittää signaali sen sisältämien sinikomponenttien avulla. Fourier-muunnoksella päästään siirtymään aika-avaruuden ja taajuusavaruuden välillä. Funktion $f(x)$ fourier muunnos määritellään kaavalla

$$\check{f}(\omega) = \int_{-\infty}^{\infty} f(x)e^{-i\omega x} dx, \quad (3.8)$$

missä ω on kulmataajuus. Fourier-muunnoksella on myös käänteismuunnos, jonka kaava on

$$f(\omega) = \frac{1}{2\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \hat{f}(\omega) e^{i\omega x} d\omega \quad (3.9)$$

Fourier-muunnosta voidaan käyttää taajuusvasteen laskemiseen. Tällöin lasketaan järjestelmän heräte- ja vastesignaalin Fourier-muunnokset. Fourier-muunnetut signaalit ovat kompleksimuuttujia, jotka sisältävät informaation signaalin vaiheesta ja vahvistuksesta, jolloin taajuusvaste saadaan laskettua Fourier-muunnosten suhteesta kaavalla [41]

$$G_N(e^{i\omega}) = \frac{Y_N(\omega)}{U_N(\omega)}, \quad (3.10)$$

missä $Y_N(\omega)$ on Fourier-muunnettu vastesignaali ja $U_N(\omega)$ Fourier-muunnettu herätesignaali.

Laskennan tapahtuessa nykyisin tietokoneella, käytetään laskennassa diskreettejä signaaleja, jotka saadaan näytteistämällä alkuperäinen analoginen signaali. Nyquistin teoreeman mukaan signaalista tarvitaan vähintään kaksi näytettä signaalin jaksonaikkaa kohti, jotta signaalin taajuus saadaan määritettyä oikein [42]. Siten suurin oikein mitattavissa oleva taajuus on

$$f = 2f_0, \quad (3.11)$$

missä f_0 on näytteistystaajuus. Tätä suuremmat taajuudet laskostuvat matalammille taajuuksille. Digitaalisille signaaleille on olemassa diskreetti Fourier-muunnos (DFT), joka määritellään kaavalla

$$F_N = \sum_{k=0}^{N-1} f_k e^{-2\pi i n k / N}, \quad n = 0, \dots, N-1, \quad (3.12)$$

missä N on signaalin näytteiden lukumäärä. Diskreetin Fourier-muunnoksen käänteismuunnos on

$$f_k = \frac{1}{N} \sum_{n=0}^{N-1} F_n e^{2\pi i n k / N} \quad (3.13)$$

Laskettaessa diskreetti Fourier-muunnos suoraan määritelmänsä perusteella tarvitaan N^2 monimutkaista kompleksista kertolaskua sekä $N(N-1)$ summausta [43, s.693]. Kun näytteitä on paljon, muuttuu laskeminen tietokoneella tehottomaksi suurten laskutoimitusmäärien takia. Diskreetin Fourier-muunnoksen laskemiseen on kehitelty algoritmeja, jotka nopeuttavat laskutoimitusta huomattavasti. Näistä tunnetuin on 1975-luvulla kehitetty FFT-algoritmi (Fast Fourier Transfer) [44]. FFT-algoritmin rajoitukse-

na on, että signaalin näytteiden lukumäärä täytyy olla kakkosen potenssi eli signaalista otettujen näytteiden lukumäärän N täytyy olla 2^y kappaletta, missä y on jokin nollaa suurempi kokonaisluku. Nykyisin diskreetin Fourier-muunnoksen laskemiseen on kehitetty myös yleiseen tapaukseen sopivia algoritmeja, jotka sopivat siis kaiken pituisille signaaleille. Tällainen algoritmi on esimerkiksi FFTW (Fastest Fourier Transform in the West) [45]. Useat eri laskentaohjelmat, kuten Matlab, tukevat nykyisin FFT:tä ja FFTW:tä.

3.4 PRBS-heräte

Kun taajuusvaste lasketaan Fourier-muunnosten avulla kaavan 3.10 mukaisesti, voidaan herätteenä käyttää monitaajuussignaaleita. Monitaajuussignaalien etuna on, että järjestelmää ei tarvitse testata useilla eri signaaleilla, kuten siniaaltotestauksessa, vaan koko taajuuskaista saadaan laskettua yhdellä signaalilla. Tämä nopeuttaa taajuusvasteen laskemista etenkin matalilla taajuuksilla. Yleisesti käytettyjä monitaajuuksisia testisignaaleita ovat PRBS-signaalit (Pseudo Random Binary Sequence), jotka ovat itseään toistavia binäärisignaaleita. Signaalin nimessä oleva pseudosatunnaisuus tarkoittaa sitä, että signaalit muistuttavat ulkoisesti satunnaista signaalia, vaikka signaali on tarkasti määriteltävissä parametriensa avulla. Roinila et al. Tampereen teknillisestä yliopistosta ovat tutkineet PRBS-signaalien käyttöä taajuusvasteen nopeaan laskemiseen [15; 16; 17; 18].

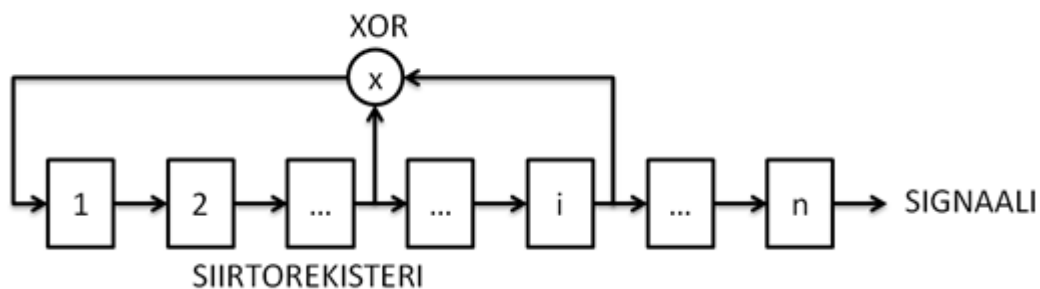
Eräs lineaarisille järjestelmille sopiva PRBS -signaali on nimeltään maksimipituinen binäärisekvenssi eli MLBS (Maximum Length binary sequence). Signaali on maksimipituinen binäärisekvenssi (MLBS) toteuttaessaan yhtälön

$$a_k = \sum_{i=1}^n c_i a_{k-i} \pmod{2}, \quad (3.14)$$

missä c_i on binäärinen ja saa vain arvoja 0 tai 1, sekä ollessaan pituudeltaan

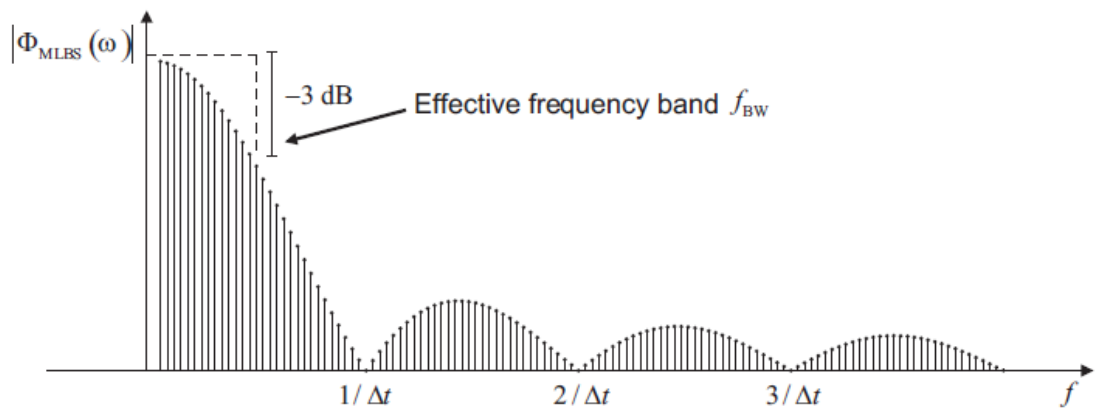
$$P = 2^n - 1, \quad (3.15)$$

missä n on signaalin asteluku. MLBS-Signaali voidaan muodostaa siirtorekisterin ja loogisen XOR-portin avulla kuvan 3.4 mukaisesti.



Kuva 3.4: PRBS -signaalin luonti siirtorekisterin avulla [15].

Tarkasteltaessa MLBS-signaalin tehosppektriä eli tehon jakautumista eri taajuuksille, havaitaan, että signaalin tehosppektrissä ilmenee harmonisia kupuja, joiden määrä riippuu *Multisample*-vakion arvosta. Tätä on havainnollistettu kuvassa 3.7, jossa on piirretty MLBS-signaalin tehosppektri *Multisample*-vakion ollessa 4. Kuvasta nähdään myös, että suurin osa tehosta on signaalin ensimmäisessä harmonisessa kuvussa. Kuvaan on merkitty kohta, jossa signaalin teho on tippunut -3 dB:iä. Vain tätä kohtaa ennen oleva signaalin osuus on hyödynnettävissä taajuusvasteen laskemiseen. Tämän takia signaalin generointitaajuus f_{gn} täytyy mitoittaa tarpeeksi suureksi, että haluttu taajuuskaista saadaan laskettua. Generointitaajuudella tarkoitetaan siirtorekisterin kellopulssien taajuutta.



Kuva 3.7: 5-bittisellä siirtorekisterillä luodun MLBS-signaalin tehosppektri, jossa $1/\Delta t$ on signaalin luontitaajuus. Syntyvien kupujen määrästä huomataan *Multisample*-vakion arvo, joka on 4 [15].

PRBS-signaalin suunnittelussa täytyy ottaa huomioon mittauksen tavoitteet, jotta saadaan luotua käyttökohteeseen sopiva testisignaali. Taajuuskaistan leveyden lisäksi signaalin suunnitteluun vaikuttavat tarvittava taajuusresoluutio sekä taajuusvasteen suurin sallittu varianssi. PRBS-signaalin luontiin tarvittavat parametrit *multisample*-vakion lisäksi ovat:

- P yhden MLBS-signaalin jakson pituus,
- T yhden MLBS-signaalin jakson kesto,
- f_{gn} generointitaajuus,
- r jaksojen lukumäärä ja
- a MLBS-signaalin amplitudi.

Näiden parametrien arvot, lukuun ottamatta amplitudia, voidaan määrittää haluttujen vaatimusten, taajuuskaistan, taajuusresoluution ja suurimman sallitun varianssin, perusteella. Amplitudi täytyy määrittää sopivaksi mittalaitteiston ominaisuuksista riippuen.

Parametreista generointitaajuus f_{gn} ja *multisample* määräävät taajuuskaistan. Yhden MLBS-signaalin jakson kesto ja pituus täytyy määrittää alla esitetyn kaavan mukaisesti, jotta mittaustulokseen ei tulisi virhettä.[15]

$$P = 2^n - 1 \geq f_{gn}T \quad (3.16)$$

Parametreista jaksojen lukumäärä r kertoo kuinka monesti signaali toistaa itsensä. Jaksojen lukumäärän kasvattaminen pienentää häiriöiden vaikutusta. Käytännössä järjestelmään syötetään PRBS-heräte, joka toistaa itseään r määrän. Mitatuista heräte- ja vastesignaaleista poistetaan järjestelmän transientin takia yleensä ainakin ensimmäinen jakso. Loput jaksoista yhdistetään ottamalla keskiarvo signaaleista, mikä vähentää mittauksen kohinaa ja mittausrvirhettä [15].

4 MITTAUSJÄRJESTELYT

Tässä diplomityössä tutkitaan huokoisia alumiinioksidikeraameja ainetta rikkomattomalla menetelmällä, jossa mitataan sähköisen herätteen tuottama taajuusvaste keraamisesta. Mittausmenetelmä perustuu materiaalien erilaisiin dielektrisiin vakioihin ja sillä on mahdollista havaita materiaalin ominaisuudet, jotka vaikuttavat aineen suhteelliseen permittiivisyyteen. Mittausmenetelmää käsitellään paremmin luvussa 4.1. Luvussa 4.2. esitellään käytössä ollut mittalaitteisto ja sen osat. Luvussa 4.3 käydään läpi lyhyesti näyttemateriaalien valmistuksen perusasiat ja näytteiden ominaisuudet. Tarkempi kuvaus näyttemateriaalien valmistuksesta ja ominaisuuksista löytyy Sari Seppälän diplomityöstä [27].

Mittauksia suoritettiin kahdessa vaiheessa. Ensimmäisessä vaiheen tarkoituksena oli yleisesti selvittää huokoisen keraamin mittaamista dielektrisyyteen perustuvalla menetelmällä. Ensimmäinen mittaussarja koostuu useista näytekerameille suoritetuista taajuusvastemittauksista, joita suoritettiin eri ajan hetkillä. Tuloksista havaittiin, että huokoisissa keraameissa tapahtui hitaita muutoksia, jotka saivat taajuusvasteen poikkeamaan teoreettisesta arvostaan. Toisen mittaussarjan tarkoituksena oli selvittää näitä ensimmäisessä mittaussarjassa havaittuja huokoisesta materiaalista johtuvia epäideaalisuuksia. Epäideaalisuuksia päätettiin tutkia, koska ne toimivat mittauksessa häiriönä. Esimerkiksi useamman viikon vanhoissa keraameissa muutokset taajuusvasteessa olivat niin voimakkaita ja näytekohtaisia, että kahden huokoisuudeltaan eroavan keraamin erottelu ei helposti onnistunut. Lisäksi epäideaalisuudet olivat mittauksessa suurin varianssia lisäävä tekijä.

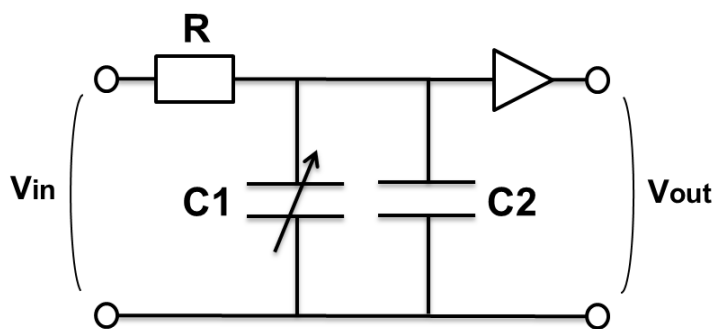
Toisen mittaussarjan avulla pyritään selvittämään havaittujen epäideaalisuuksien syntymekanismit. Mittaussarja koostuu neljästä kokeesta, joissa suoritetaan taajuusvastemittauksia eri tavalla käsitellyille huokoisille keraameille. Mittauksessa tutkitaan mm. kuivattuja keraameja sekä kuivuvan keraamin tuottamia vasteita. Lisäksi keraameja käsitellään hapolla ja suolalla. Tarkemmat kuvaukset tehdyistä mittauksista on esitetty luvussa 4.4.

4.1 Mittausmenetelmä

Keraamimateriaalien tutkimista varten suunniteltiin ja rakennettiin TTY:n Systeemiteknikan laitoksella tutkija Timo Salpavaaran toimesta mittauselektroniikka, jolla on mahdollista havaita materiaalin permittiivisyyteen vaikuttavat ominaisuudet. Samaa mittauselektroniikkaa käytettiin taajuusvastemittauksissa, joiden tuloksia esiteltiin Automaatio^{xx} seminaarissa 22.5.2013 [13]. Mittalaite koostuu sarjaan kytketystä vastuksesta ja tasolevykondensaattorista. Ideana on kytkeä tutkittava kappale tasolevykondensaattorin

väliin eristeeksi. Kaavan 2.4 mukaan kondensaattorin kapasitanssiin vaikuttavat levyjen välinen etäisyys, pinta-ala sekä väliaineen permittiivisyys. Mittalaitteistossa kondensaattorin levyjen välinen etäisyys ja pinta-ala ovat vakioita, joten kapasitanssin määrää väliaineena olevan keraamin permittiivisyys.

Kuvassa 4.1 on esitetty kytkentäkaavio mittalaitteiston sisältämästä elektronikasta. Kuvan kapasitanssi C_1 esittää levykondensaattoria, jonka kapasitanssi määräytyy väliaineena olevan keraamin permittiivisyyden mukaan. Kapasitanssi C_2 esittää mittalaitteiston pohjakapasitanssia, joka aiheutuu suurimmaksi osaksi mittalaitteistossa käytettävistä sähköjohdoista ja on pieni verrattuna kapasitanssiin C_1 . Mittaus suoritetaan pitämällä tasolevykondensaattorin toinen levy vakiopotentialissa ja syöttämällä herätesignaali V_{in} piiriin vastuksen R kautta. Herätesignaalina käytetään PRBS-signaalia, joka on suunniteltu niin, että saadaan mittakortin puitteissa katettua mahdollisimman iso taajuuskaista. Tämän jälkeen mitataan ja tallennetaan kondensaattorin C_1 yli oleva jännite V_{out} sekä herätesignaali V_{in} . Taajuusvaste lasketaan mitattujen jännitteiden V_{in} ja V_{out} avulla Fourier-muuntamalla signaalit ja laskemalla taajuusvaste kaavan 3.10 mukaisesti. Kytkentäkaavioon on piirretty myös signaalin vahvistin, joka vahvistaa vastesignaalia ja pienentää häiriöiden vaikutusta.



Kuva 4.1: Mittauselektronikan kytkentäkaavio.

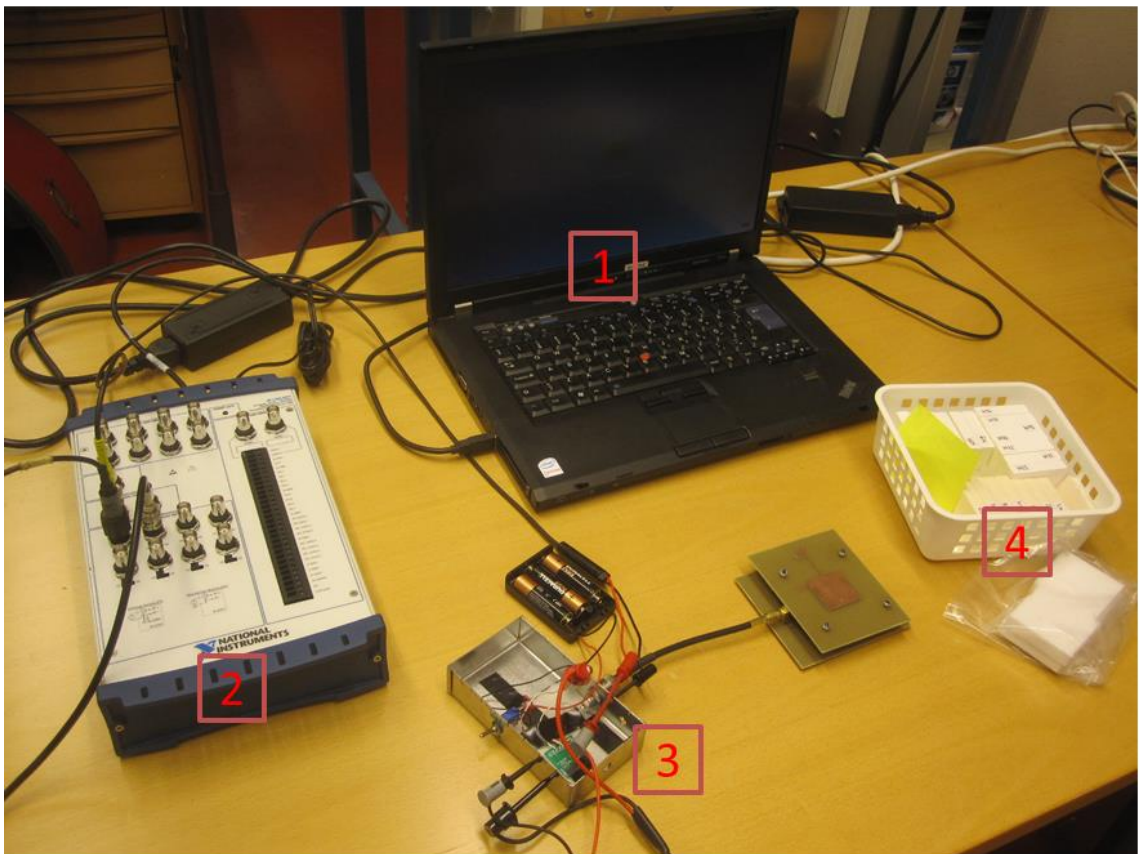
Yllä esitetty menetelmä mitata materiaalin dielektrisiin ominaisuuksiin perustuva taajuusvaste on valittu tähän työhön, koska se on yksinkertainen toteuttaa. Lisäksi se sopii hyvin tutkimusmenetelmäksi, koska RC-suotimen teoreettinen taajuusvaste tiedetään, joten tuloksia on helppo verrata teoreettisiin arvoihin. Tässä työssä RC-suotimen teoreettinen vaste käsiteltiin luvussa 3.1.

4.2 Mittalaitteisto

Kuvassa 4.2 on esitelty mittalaitteiston pääkomponentit: tietokone, mittakortti ja mittauselektronikka. Kuvassa näkyy myös kori, jossa on näytekerameja. Tässä luvussa käydään läpi tarkemmin mittalaitteiston osat ja niiden tehtävät. Myös mittauselektronikkaa käsitellään syvällisemmin kuin viime luvussa.

Mittalaitteiston tietokonetta käytettiin mittakortin ohjaamiseen sekä mittausdatan tallennusvälineenä. Tietokoneelle oli asennettuna tarvittavat ohjelmistot mittakortin hallintaa varten sekä Matlab-ohjelmisto, jonka kautta mittaustapahtumaa ohjattiin. Tarvittava Matlab-koodi muokattiin vanhoista TTY:n mittauskoodeista tähän mittaukseen sopivaksi.

Mittakorttina käytettiin National Instrumentin mallia NI PCI-6052E. Mittakortin tukema signaalien maksimitaajuus oli 1 MHz, mikä oli jaettu jokaisen mittakanavan kesken. Mittakortin kautta otettiin tietokoneelle talteen herätesignaalin ja vastesignaalin arvot, jolloin kummankin kanavan maksimitaajuus oli 500 kHz. Mitatut taajuusvasteet ovat taajuusväliltä 0 – 125 kHz. Tätä suurempien taajuuksien laskemiseen olisi tarvittu tehokkaampaa mittakorttia.

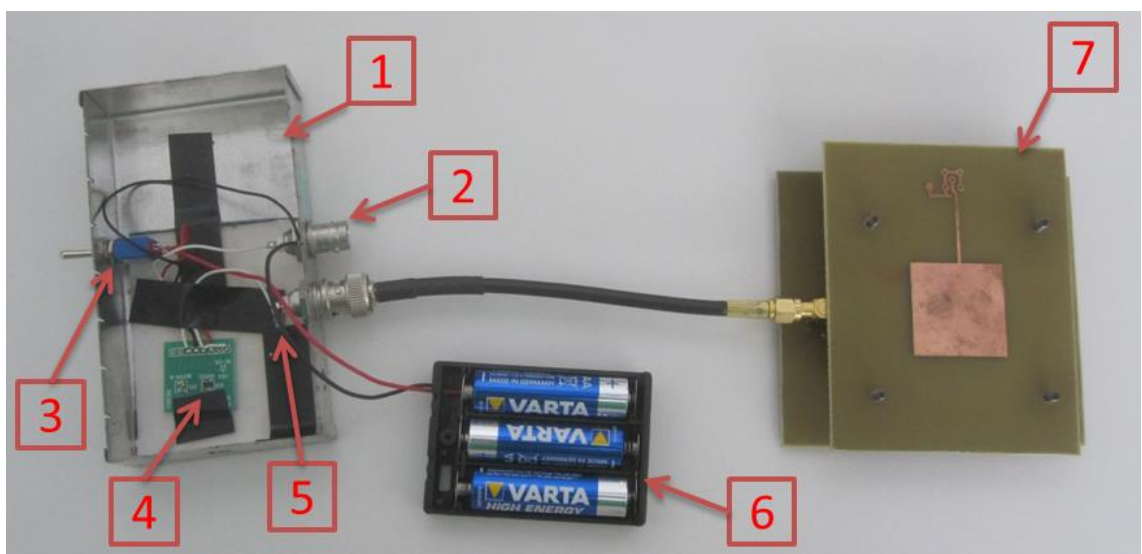


Kuva 4.2: Mittalaitteisto: Tietokone (1), mittakortti (2) ja mittauselektroniikka (3). Lisäksi pöydällä näkyy näytekerameja (4).

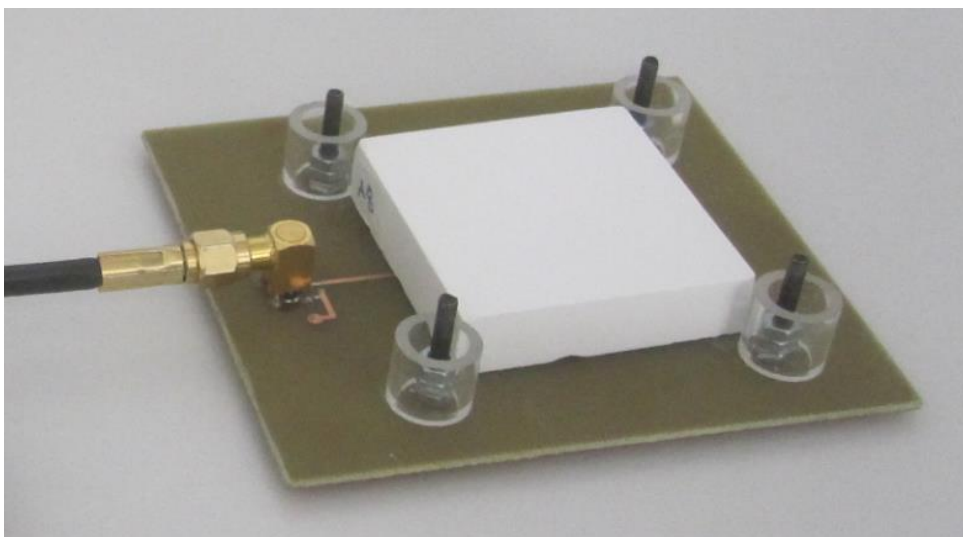
Kuvassa 4.3 on esiteltyä tarkemmin mittausta varten rakennettu elektroniikka ja sen osat: metallikotelo, output-liitin, virtakytkin, signaalinvahvistin, vastus, paristokotelo ja tasolevykondensaattori. Kuvassa näkyvä vihreä piirilevy (nro 4) on signaalinvahvistin. Signaalinvahvistamiseen käytettiin kolmea sarjaan kytkettyä 1,5 V:in AA-paristoa. Metallikotelo sekä tasolevykondensaattorin ylempi levy yhdistettiin samaan potentiaaliin paristoyhdistelmän negatiivisen navan kanssa. Jännitemittauksissa mita-

taan aina kahden johtavan materiaalin välistä potentiaaliero. Tässä mittauksessa mitataan kondensaattorilevyjen välistä potentiaaliero eli kondensaattorin alemman levyn ja metallikotelon välistä potentiaaliero, koska kondensaattorin ylempi levy on samassa potentiaalissa metallikotelon kanssa.

Tasolevykondensaattori tehtiin piirilevystä ja se on esillä kuvassa 4.4, jossa näkyy alempi kondensaattorilevy sekä sen päälle asetettu näytekerami. Alemmassa kondensaattorilevyssä on samanlainen johtava elektrodialue, joka näkyy kuvan 4.3 ylemmän kondensaattorin pinnassa. Elektrodialue eli kondensaattori on pinta-alaltaan 3x3 cm ja kondensaattorin levyjen välinen etäisyys on 1 cm. Vastukseksi RC-suotimeen laitettiin 1 M Ω vastus, jolloin RC-suotimen ominaistajuus asettui suurin piirtein mitattavan taajuusalueen keskelle.

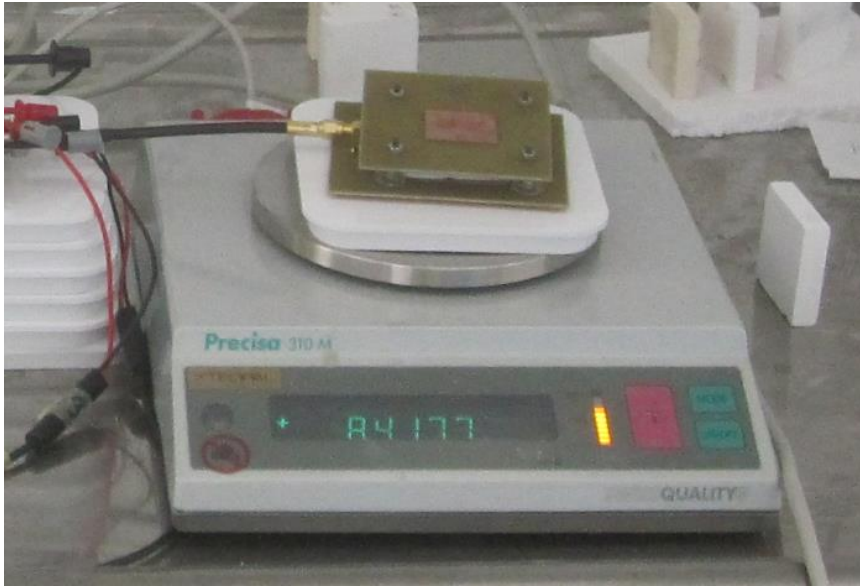


Kuva 4.3: *Elektronikka: Metallikotelo (1), output-liitin (2), virtakytkin (3), signaalivahvistin (4), vastus (5), paristokotelo (6) ja tasolevykondensaattori (7).*



Kuva 4.4: *Mittauskondensaattorin alempi levy, jonka päälle on aseteltuna paikoilleen näytekerami.*

Osassa mittauksista mittalaitteistoon oli kytkettynä lisäksi tarkkuusvaaka mallia Precisa 310M, jolla tarkasteltiin keraamin painon muutosta. Kuva 4.5 on mittaustilanteesta, jossa tasolevykondensaattori on aseteltuna vaa'an päälle. Näin tasolevykondensaattorin välissä olevan keraamin painon muutokset voidaan havaita vaa'an lukeman muuttumisena. Vaaka oli liitettyä tietokoneeseen sarjaporttiliitännällä, jolloin vaakaa voitiin ohjata tietokoneen avulla. Myös vaa'an lukema tallennettiin tietokoneelle sarjaporttiliitännän kautta



Kuva 4.5: Tarkkuusvaaka Precisa 310M, joka mittaa keraamin painoa.

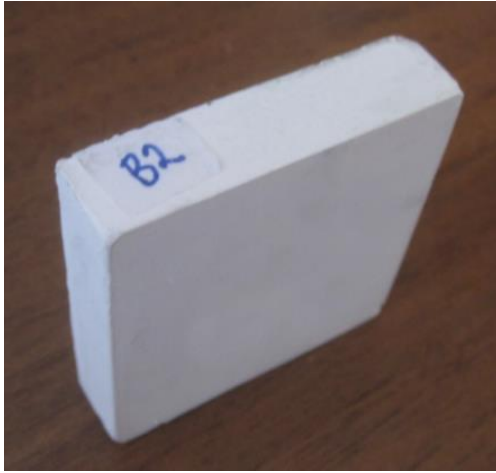
4.3 Näyttemateriaalit

Mittauksia varten valmistettiin TTY:n Materiaaliteknikan laitoksella näytesarja alumiinioksidikeraameja, joiden ominaisuuksia karakterisoitiin perinteisin menetelmin Arkhimedeiden kokeella, elohopeaporosimetrillä ja elektronimikroskoopilla. Tässä luvussa käydään läpi pääasiat näytekeraamien valmistuksesta ja niiden ominaisuuksien karakterisoinnista. Tarkempi selvitys näistä löytyy Sari Seppälän diplomityöstä [27].

Keraaminen näytesarja valmistettiin lietevalumenetelmällä ja se sisälsi useita näytekappaleita, jotka voitiin jakaa kolmeen eri huokoisuusryhmään. Huokoisuuserot keraameihin tehtiin sintraamalla eli lämpökäsittelmällä keraamit eri lämpötiloissa. Lämpökäsittelyn aikana keraamit tiivistyvät ja saavuttavat lopulliset ominaisuutensa, minkä jälkeen niitä pystytään työstämään enää hiomalla. Sintrauksessa käytetyt maksimilämpötilat olivat huokoisimmilla keraameilla 1100 °C, keskimmaisilla näytteillä 1300 °C ja tiiveimmillä näytteillä 1550 °C. Kokonaishuokoisuudet keraamiryhmillä olivat huokoisimmasta tiiveimpään keraamiryhmään keskimäärin 33 %, 18 % ja 3 %.

Koska keraamit tiivistyvät sintrauksessa, jokaista huokoisuusryhmää varten valmistettiin omat muottinsa, jotta saataisiin kaikkien keraamien paksuudeksi noin 1 cm, mikä on myös mittalaitteiston kondensaattorin levyjen välinen etäisyys. Valmistuksen jälkeen keraamit merkattiin, jotta voitaisiin yhdistää tehty mittaus aina tiettyyn ke-

raamiin. Kuvassa 4.6 on huokoisinta keraamiryhmää oleva näytekeraami, joka on merkattu nimellä B2.



Kuva 4.6: Näytekeraami B2.

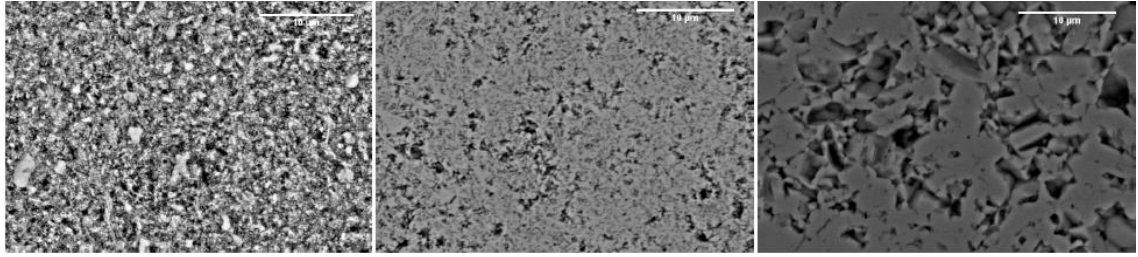
Valmistuksen jälkeen keraamien rakenteellisia ominaisuuksia mitattiin Arkhimedeeseen kokeella sekä elektronimikroskoopin avulla. Arkhimedeeseen kokeen avulla määritettiin näytekappaleiden bulkkitiheys, näennäistiheys sekä avoin- ja kokonaishuokoisuus. Kokeen tulokset on esitetty taulukossa 4.1. Tuloksista nähdään, että sintrauslämpötilaa nostettaessa huokoisuus vähenee ja tiheys kasvaa. Lisäksi avoimen huokoisuuden osuus kokonaishuokoisuudesta vähenee nopeasti huokoisuuden noustessa. Tiiveimmässä keraamiryhmässä avointa huokoisuutta ei käytännössä ole, vaan huokoisuus on lähinnä suljettua huokoisuutta. Arkhimedeeseen kokeen perusteella arvioitiin myös keraamiryhmien huokoisuusominaisuuksien vaihtelua: tuloksien perusteella eniten hajontaa kappaleiden huokoisuusominaisuuksissa oli keskimmaisessä lämpötilassa sintratuilla kappaleilla. Vähiten hajontaa oli tiiveimmässä keraameissa.

Taulukko 4.1: Arkhimedeeseen kokeella mitatut näytekappaleiden ominaisuudet [27].

Sintraus- lämpötila [°C]	Bulkkitiheys [g/cm ³]	Näennäis- tiheys [g/cm ³]	Avoin huokoisuus [%]	Kokonais- huokoisuus [%]
1550	3.85	3.86	0,09	3,23
1300	3.27	3.89	15,78	17.94
1100	2.66	3.89	31,62	33,10

Elektronimikroskoopilla (eng. SEM, scanning electron microscopy) tarkasteltiin keraamien mikrorakennetta. Tarkastelu suoritettiin yhdelle sattumanvaraisesti valitulle keraamille kustakin huokoisuusryhmästä. Kuvassa 4.7 on esitettynä elektronimikroskoopilla saadut kuvat niin, että vasemmalla on huokoisimman ja oikealla tiiveimmän keraamin kuva. Kuvasta nähdään huokoisuuden (kuvan mustan alueen) väheneminen

sintrauslämpötilaa nostettaessa. Kuvasta havaitaan myös, että sintrattujen kappaleiden raekoko pienenee huokoisuuden kasvaessa.



Kuva 4.7: Elektronimikroskoopilla saadut kuvat keraamin rakenteesta. Kuvissa olevien keraamien huokoisuudet vasemmalta oikealle ovat: 33 %, 18 % ja 3 %. Kuvien ylä-laidassa olevan mittajanan pituus on 10 μm . [27]

4.4 Koejärjestelyt

Tämän diplomityön mittaukset on jaettu kahteen mittaussarjaan: ensimmäisessä mittaussarjassa tarkastellaan yleisesti huokoisen keraamin mittausta luvussa 4.1 esitellyllä mittaussarjalla. Toisessa mittaussarjassa tarkastellaan tarkemmin ensimmäisen vaiheen tuloksissa raportoitavia hitaita muutoksia huokoisissa keraameissa. Pääpaino tässä työssä on toisessa mittaussarjassa. Tässä luvussa esitetään kokeita varten suoritettuja esivalmisteluita ja kerrotaan kokeiden suorituksista. Varsinaiset mittaustulokset on esitetty seuraavassa kappaleessa; ensimmäisen mittaussarjan tulokset kappaleessa 5.1 ja toisen mittaussarjan tulokset kappaleessa 5.2.

Ensimmäinen mittaussarja koostuu yksinkertaisesti useista taajuusvastemittauksista, joita on suoritettu näytekeraameille, joita ei ole esikäsitelty mitenkään. Mittauskertoja on useampi siten, että ensimmäiset mittaukset on suoritettu noin viikko sintrauksen jälkeen, kun taas viimeiset mittaukset ovat tehty noin kaksi kuukautta sintrauksen jälkeen. Saman näytekeraamin taajuusvaste pyrittiin mittaamaan useampaan kertaan, jotta voitaisiin tarkkailla mittauksen hajontaa. Mittausten välillä näytekeraami on otettu pois kondensaattorilevyjen välistä ja asetettu uudestaan levyjen väliin niin, että keraami on jokaisella mittauskerralla samoin päin levyjen välissä. Mittausten välissä keraameja on säilytetty työpöydällä avonaisessa säilytysastiassa.

Työtä varten suoritetuissa mittauksissa käytettiin signaalina PRBS-signaalia, jonka parametrin ovat koottu taulukkoon 4.2. Signaali suunniteltiin siten, että saadaan mittakortin asettamisessa rajoissa katettua mahdollisimman suuri taajuusalue (0 – 125 kHz). Samaa signaalia käytettiin myös toisen mittaussarjan kokeissa. Transienttijaksolla tarkoitetaan sitä signaalin jaksojen lukumäärää, joka jätetään taajuusvastelaskennassa käyttämättä. Mittauksessa syötetään siis keraamiin signaali, joka koostuu neljästä jaksosta, mutta laskennassa näistä käytetään vain kolmea viimeistä jaksoa.

Taulukko 4.2: *Mittauksessa käytetyn PRBS-signaalin parametrit*

Parametrin nimi	Parametrin arvo
Signaalin pituus	$2^{14} - 1$
Multisample	2
Jaksojen lukumäärä	4
Transientijaksot	1
Luontitaajuus	250000 Hz

Mittauksia varten jokaiselle näytekeramille annettiin kirjain-numeroyhdistelmä, josta näyte voitaisiin tunnistaa ja yhdistää yksilöllisesti tiettyyn mittaukseen. Ensimmäiset näytekappaleet nimettiin juoksevasti kirjain-numeroyhdistelmällä N1-N24. Näistä N1-N7 olivat tiiveintä keraamiryhmää, N9-18 toiseksi huokoisinta ja N16-N24 huokoisinta keraamiryhmää. Kahta huokoisinta keraamiryhmää tehtiin kumpaakin kymmenen ylimääräistä näytekeramia, jotka nimettiin kirjain-numeroyhdistelmillä A1-A10 ja B1-B10, missä A:lla merkataan huokoisinta ja B:llä tiiveintä keraamiryhmää.

Ensimmäisen mittaussarjan tuloksista havaitaan, että huokoisissa keraameissa tapahtuu hitaita muutoksia, jotka näkyvät mitatun taajuusvasteen muuttumisena ajan kuluessa. Muutoksien ilmestyttyä mittalaitteiston kondensaattori, jonka väliaineena huokoinen keraami on, ei tuota enää ideaalista vastetta, vaan eroaa selvästi teoreettisesta RC-alipäästösuotimen taajuusvasteesta.

Havaittujen epäideaalisuuksien synnystä tehtiin hypoteesit, joiden perusteella toinen mittaussarja suunniteltiin. Ensimmäinen hypoteesi havaittujen epäideaalisuuksien synnystä oli huokosrakenteeseen ilmasta avointen huokosten kautta adsorpoituva vesi ja veden vahva polarisoituminen. Kuten kappaleessa kaksi kerrotaan, veden permittiivisyys voi vaihdella huokoisessa rakenteessa riippuen siitä, onko vesi rakenteessa sidosvetenä, kapillaarivetenä vai vapaana vetenä. Vapaan veden suhteellisen permittiivisyyden arvon on mitattu olevan noin 80, joka on moninkertainen alumiinioksidin suhteelliseen permittiivisyyteen verrattuna, minkä takia pienikin vesimäärä näkyy hyvin materiaalin dielektrisyteen perustuvassa mittauksissa.

Toisena hypoteesina oli alumiinioksidin pinnan varautuminen ja sähköisen kaksoiskerroksen synty keraamin pinnan läheisyyteen. Pinnan varautumiseen ja kaksoiskerroksen muodostumiseen tarvitaan myös vettä, joten huokosrakenteeseen adsorpoituva vesi on oleellisena osana molemmissa hypoteeseissa. Tämän takia toisen mittaussarjan kokeet 1-3 liittyvät kaikki jollain tapaa huokosrakenteessa olevan kosteuden tutkimiseen. Kokeessa 1 tutkitaan, mitä tapahtuu, kun keraameista poistetaan kosteus. Kokeessa 2 testataan ilmestyykö huokoisten keraamien taajuusvasteisiin epäideaalisuuksia, jos keraameja säilytetään kuivassa ja ilmatiiviissä eksikaattorissa. Kokeessa 3 taas mitataan taajuusvasteita kuivuvista huokoisista keraameista.

Kokeen 4 tarkoituksena on testata hypoteesia, jonka mukaan epäideaalisuudet johtuisivat pinnan varautumisesta ja sähköisestä kaksoiskerroksesta. Kokeessa mitataan taajuusvastetta keraamista, jota on happokäsittely. Happokäsittelyllä pyritään luomaan

keraamin pintaan voimakas positiivinen nettovaraus. Kokeessa happokäsittelyn keraamin taajuusvastetta mitataan eri vahvuuksisissa suolaliuoksissa. Suolan määrällä pyritään vaikuttamaan zeta-potentiaalin arvoon. Jos ilmiö aiheutuu kaksoiskerroksesta, taajuusvasteessa pitäisi näkyä muutoksia suolan lisäämisen seurauksena.

Alla on esitetty toisen mittaussarjan kokeiden yksityiskohtaiset mittausjärjestelyt. Mittaukset on numeroitu lukemisen helpottamiseksi.

1. Uunikuivaus
2. Eksikaattorissa säilytys
3. Keraamin kuivumisen seuraaminen
4. Keraamin happokäsittely ja suolapitoisuuden vaikutus

1. uunikuivaus:

Ensimmäisessä kokeessa mitattiin taajuusvasteita keraameista, joista poistettiin kosteus uunissa kuivaamalla. Mittausta ennen keraameja pidettiin uunissa 120 °C:ssa yhden vuorokauden ajan. Tämän jälkeen näytteiden annettiin jäähtyä eksikaattorissa huoneen lämpötilaan. Kappaleita säilytettiin eksikaattorissa, ettei ilmasta adsorpoituva vesi tai pöly vaikuttaisi vasteeseen. Kappaleita ei myöskään mitattu kuumina, jotta lämpötilan vaikutuksesta ei aiheutuisi mittaukseen häiriöitä. Kokeeseen valittiin sattumanvaraisesti viisi keraamia kustakin huokoisuusryhmästä ja jokaisen näytekappaleen taajuusvaste mitattiin viiteen kertaan. Mittaus suoritettiin näytekeraameille, joiden taajuusvasteissa epäideaalisuudet olivat selvästi huomattavissa.

2. Eksikaattorissa säilytys:

Toisessa kokeessa tarkoituksena oli tarkastella, kehittykö taajuusvasteisiin epäideaalisuuksia, kun keraamit ovat säilöttyinä eksikaattorissa. Kokeessa osa keraameista säilöttiin eksikaattoriin ja osa keraameista avonaiseen muoviasiaan kuukauden ajaksi. Keraamien taajuusvasteet mitattiin ennen säilömistä sekä kuukauden jälkeen säilömisestä. Tämän jälkeen verrattiin eri tavalla säilöttyjen keraamien vasteita keskenään.

3. Keraamin kuivumisen seuraaminen:

Kolmannessa kokeessa mitattiin kuivuvien keraamien taajuusvasteita. Koetta varten suoritettiin esivalmistelut, jossa näytekeraamia keitettiin vedessä tunnin ajan. Keittämisellä pyrittiin poistamaan avoimista huokosista kaikki ilma ja korvaamaan se vedellä. Keittämisen jälkeen keraami asetettiin mittalaitteiston tasolevykondensaattorin väliin ja annettiin kuivua. Tasolevykondensaattorin elektrodit suojattiin kokeessa ohuella muovikalvolla, jonka tarkoituksena oli estää ioninen sähkönjohtavuus.

Tietokone ohjelmoitiin suorittamaan taajuusvastemittaus kuivuvalla keraamille 15 minuutin välein. Mittauksessa käytössä oli myös tarkkuusvaaka, jolla tarkkailtiin kuivuvan keraamin painoa. Vaa'an lukema tallennettiin taajuusvastemittauksen yhteydessä tietokoneelle vaa'an sarjaporttiliitännän kautta. Mittaustuloksia tallennettiin neljän päivän ajan, kunnes keraami oli kuivunut niin, ettei taajuusvasteessa enää havaittu muu-

toksia. Kuivumismittaukset suoritettiin yhdelle sattumanvaraisesti valitulle keraamille jokaisesta huokoisuusryhmästä.

4. Keraamin happokäsittely ja suolapitoisuuden vaikutus:

Neljännän kokeen tarkoituksena oli testata hypoteesia, jonka mukaan pinnan varautumisella ja kaksoiskerroksen muodostumisella pinnan läheisyyteen olisi vaikutusta havaittujen epäideaalisuuksien syntyyn. Kokeen esivalmisteluissa keraamin päälle kaadettiin 20 ml typpihappoa (HNO_3), jonka pH oli 2. Hapon annettiin vaikuttaa keraamissa viikon ajan. Happokäsittelyllä pyrittiin tuomaan keraamin pintaan voimakkaasti positiivinen nettovaraus tämän diplomityön luvun 2.5 teorian mukaisesti.

Happokäsittelyn jälkeen keraami asetettiin astiaan, jossa oli puoli litraa ioni-vaihdettua vettä. Keraami pidettiin astiassa 15 minuutin ajan, jonka jälkeen suoritettiin ensimmäinen mittaus. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin vaiheittain suolaa (NaCl) ja suoritettiin mittaus jokaisen suolanlisäyksen välillä. Suolan lisäyksen tarkoituksena oli laskea zeta-potentiaalın arvoa, jotta nähtäisiin onko kaksoiskerroksen ominaisuuksien muutoksella vaikutusta taajuusvasteeseen. Jokaisen suolanlisäyksen jälkeen keraamia pidettiin liuoksessa viiden minuutin ajan. Vastaavat mittaukset suoritettiin happokäsittelyn keraamin ohella myös keraamille, jota ei happokäsitelty.

5 MITTAUSTULOSEN TARKASTELU

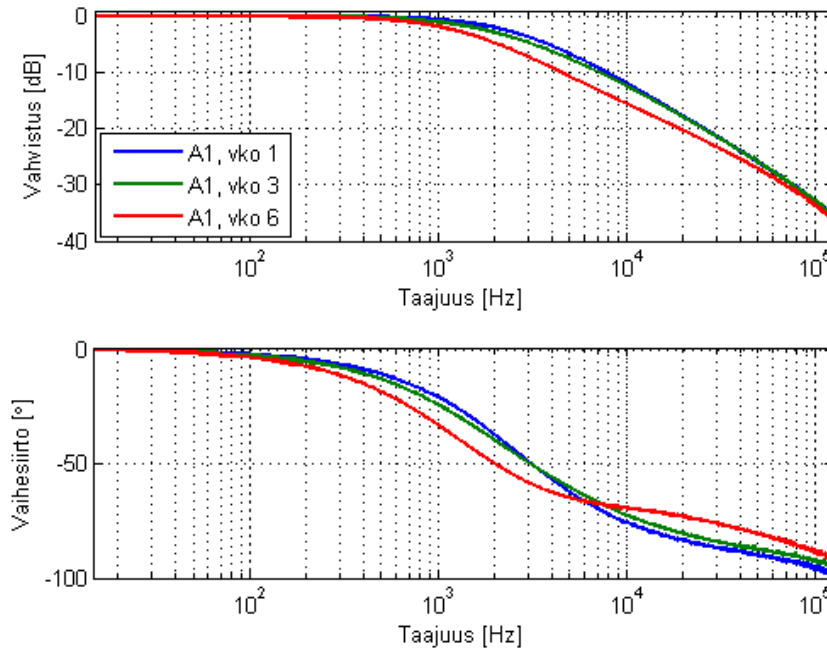
Tässä kappaleessa esitetään suoritettujen mittausten mittaustulokset. Luvussa 5.1 käydään läpi ensimmäisen mittaussarjan tulokset. Näissä tuloksissa esitellään taajuusvasteissa havaitut epäideaalisuudet. Toisessa mittaussarjassa syvennyttään näihin epäideaalisuuksiin: tavoitteena on löytää keino, jolla epäideaalisuudet saadaan poistettua sekä selvittää epäideaalisuuksiin vaikuttavat syntymekanismit. Toisen mittaussarjan kokeiden tulokset on esitettyä luvussa 5.2.

Kappaleessa 5.3 tarkastellaan sähköisen mittauksen soveltuvuutta keraamien huokoisuusominaisuuksien mittaamiseen. Kappaleessa verrataan taajuusvastemittauksesta saatujen vahvistuksen ja vaihesiirron arvoja Arkhimedeen kokeella laskettuihin keraamikappaleiden huokoisuuksien arvoihin.

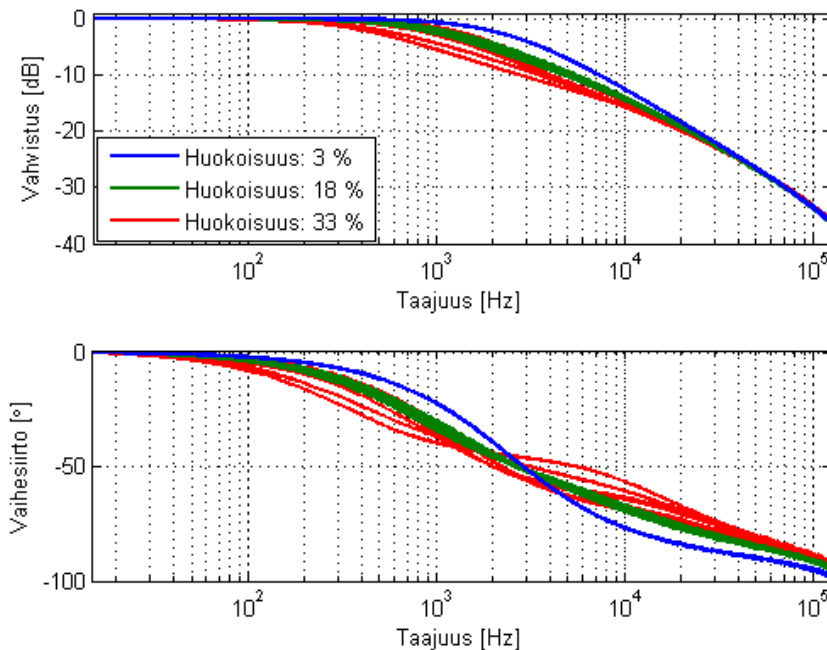
5.1 Mittaussarja 1: Huokoisten keraamien taajuusvasteet

Ensimmäisessä mittaussarjassa mitattiin huokoisten alumiinioksidikeraamien tuottamia taajuusvasteita. Näytekerameita oli kolme eri huokoisuusryhmää, joiden keskimääräiset kokonaishuokoisuudet olivat 3 %, 18 % ja 33 %, mistä efektiivistä avointa huokoisuutta oli keskimäärin 0,1 %, 15,8 % ja 31,6 %. Mittauksista huomattiin, että kahden huokoisimman keraamiryhmän näytteiden taajuusvaste muuttuu hitaasti ajan funktiona.

Kuvassa 5.1 on piirrettynä tyypillinen tapaus huokoisimman näytesarjan keraamin taajuusvasteesta kolmella eri ajan hetkellä. Muilla ryhmän näytekerameilla taajuusvasteet käyttäytyvät samoin. Ensimmäinen mittaus (kuvan sininen käyrä) on mitattu näytekerameesta noin viikon sisällä siitä, kun näytekerame on sintrattu. Toinen mittaus (vihreä käyrä) on mitattu kolme viikkoa sintrauksesta ja kolmas mittaus kuusi viikkoa sintrauksen jälkeen. Kuvasta huomataan, että taajuusvasteessa näkyvät muutokset kehittyvät sintrauksen jälkeen aluksi hitaasti, eikä ensimmäisen kolmen viikon jälkeen taajuusvasteessa ole näkyvissä suurta muutosta. Seuraavan kolmen viikon aikana taajuusvaste muuttuu kuitenkin merkittävästi verrattuna edellisen kolmen viikon aikana tapahtuneeseen muutokseen. Taajuusvasteessa tapahtuvissa muutoksissa on siis havaittavissa kaksi vaihetta, joista ensimmäisessä vaiheessa taajuusvaste muuttuu selvästi hitaammin kuin toisessa vaiheessa. Toisen vaiheen nopean kasvun jälkeen taajuusvasteessa tapahtuvat muutokset pysähtyvät. Taajuusvaste saavuttaa siis tasapainotilan, jossa muutoksia ei havaita.



Kuva 5.1: Epäideaalisuuksien kehittyminen huokoisessa keraamissa. Toinen mittaus on suoritettu kaksi viikkoa ensimmäisen jälkeen ja kolmas mittaus on suoritettu viisi viikkoa ensimmäisen jälkeen.



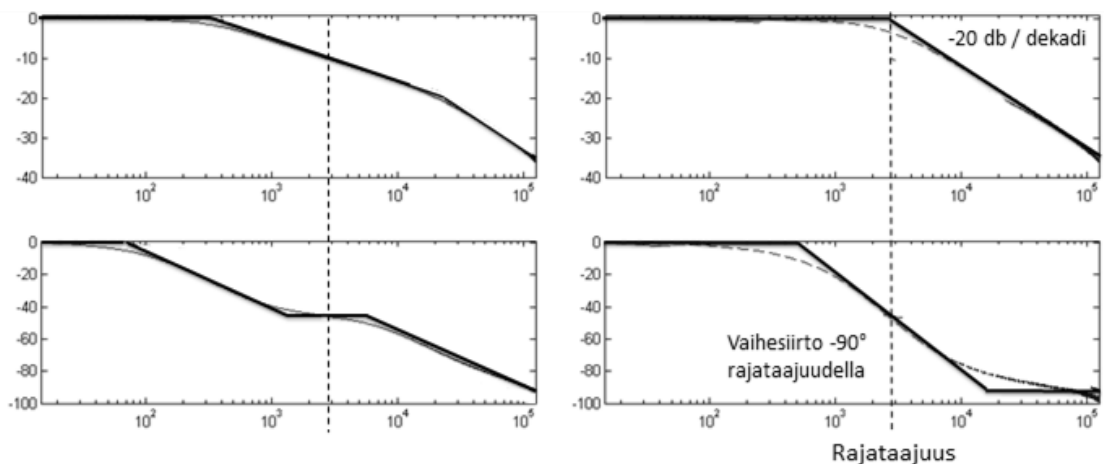
Kuva 5.2: Muutokset taajuusvasteissa. (Kuusi keraamia kustakin huokoisuusryhmästä. Yksi mittaus kullekin keraamille.)

Kuvaan 5.2 on piirretty 18 eri keraamin taajuusvasteet; kuusi vastetta jokaisesta huokoisuusryhmästä. Taajuusvasteet ovat mitattu ajanhetkellä, jolloin näytekeraamit ovat olleet pöydällä säilöttynä avonaisessa astiassa noin kahden kuukauden ajan, jolloin epäideaalisuudet ovat saavuttaneet tasapainotilan, eikä muutoksia taajuusvasteissa havaita. Eri huokoisuusryhmiin kuuluvien keraamien taajuusvasteet ovat piirretty eri värillä, jotta huokoisuusryhmät olisivat helposti havaittavissa. Kuvasta huomataan, että vain tiiveimpien keraamien vasteet asettuvat mittauksessa päällekkäin, eikä mittauksissa ole

juurikaan hajontaa. Lisäksi tämä on ainoa näyteryhmä, jonka vasteet muistuttavat muodoltaan kappaleessa 3 esitetyn teoreettisen RC-suotimen taajuusvastetta. Kuvan perusteella huokoisimmassa keraamiryhmässä on selvästi eniten hajontaa ja ryhmä sisältää myös keraamit, joiden vaste eroaa teoreettisesta RC-suotimen vasteesta eniten. Poikkeaman suuruus teoreettisesta vasteesta ei näytä kuitenkaan olevan suoraan verrannollinen keraamin huokoisuuteen, koska osa suurinta huokoisuutta omaavista keraameista aiheuttaa lähes identtisen vasteen toiseksi huokoisimman keraamiryhmän vasteiden kanssa.

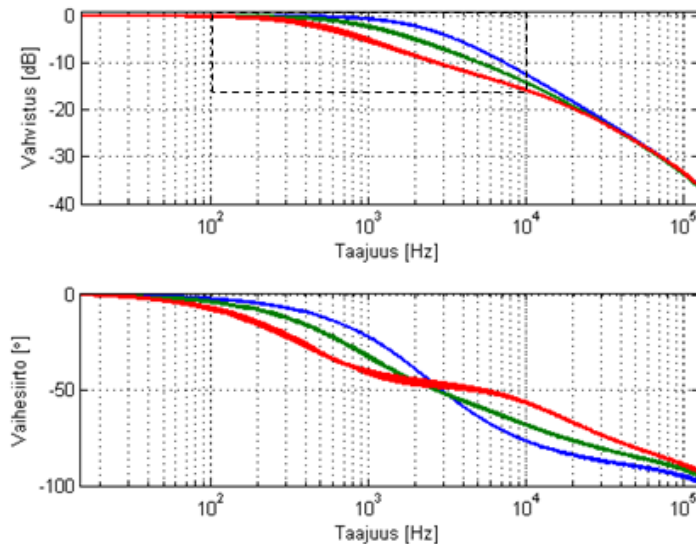
Huomioitavaa on myös, että kuvassa 5.2 huokoisempien keraamien vahvistus alkaa laskea pienemmillä taajuuksilla kuin tiiviiden keraamien vaste. Teorian mukaan huokoisuuden, eli ilman tilavuuden, lisääntyminen keraamissa laskee permittiivisyyden arvoa, koska ilman suhteellinen permittiivisyys on alumiinioksidia pienempi. Tällöin kaavan 2.4 mukaan kondensaattorin kapasitanssi pienenee, mikä taas nostaa kaavan 3.2 mukaan RC-piirin ominaistaajuutta. Teorian mukaan huokoisten keraamien taajuusvasteen pitäisi siis alkaa laskea isommilla taajuuksilla kuin tiiviiden keraamien taajuusvasteen. Näin ei kuitenkaan kuvan 5.2 perusteella käy.

Kun huokoisen keraamin vastetta verrataan RC-piirin teoreettiseen vasteeseen, näyttäisi siltä, että huokoisen keraamin aiheuttamassa vahvistuskäyrässä olisi kaksi kulmapistettä yhden kulmapisteen sijaan. Tätä on havainnollistettu kuvassa 5.3, jossa on piirrettynä periaatekuva huokoisten keraamien aiheuttamasta epäideaalisesta vasteesta ja tiiviin keraamin aiheuttavasta teoreettisen mallin mukaisesta vasteesta. Huokoisen keraamin tapauksessa vahvistus alkaa laskea teoreettista vahvistusta alemmilla taajuuksilla ja laskunopeus on pienempi kuin teorian mukainen laskunopeus, joka RC-piirillä on -20 dB dekadilla. Myöhemmin vaste taittuu ja yhdistyy teoreettiseen vasteeseen. Myös vaihesiirto eroaa teoreettisesta taajuusvasteesta: vaihesiirrossa näyttäisi olevan kaksi ylimääräistä kulmapistettä. Muutos vaihesiirrossa alkaa alemmilla taajuuksilla, mutta ennen ominaistaajuutta vaihesiirron kasvu hidastuu hetkeksi.

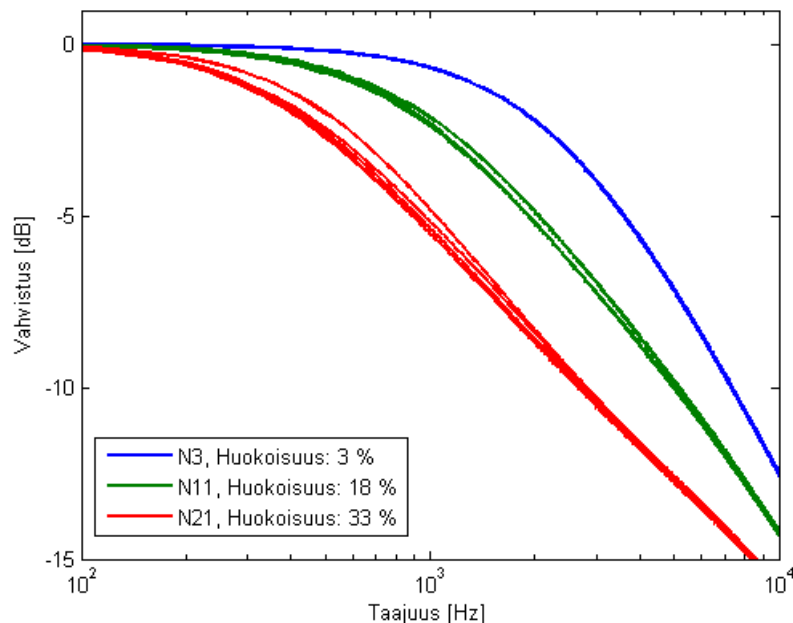


Kuva 5.3: Erot huokoisen keraamin aiheuttaman ja teoreettisen taajuusvasteen välillä. Vasemmalla on periaatekuva huokoisen keraamin tuottamasta taajuusvasteesta ja oikealla teoreettisen piirin taajuusvasteen periaatekuva. Katkoviiva kuvassa merkkää teoreettisen RC-piirin ominaistaajuutta eli kohtaa, jossa vaihesiirto on -45 astetta.

Suoritettaessa useampia mittauksia samalle näytetekeraamille havaitaan, että hajonta taajuusvasteissa on pienempää tiiviimmillä keraameilla, joilla ei ole havaittavissa epäideaalisuuksia vasteessa. Hajontaa on havainnollistettu kuvissa 5.4 ja 5.5. Kuvissa on piirretty kolmen eri keraamin N3, N11 ja N21 taajuusvasteet. Keraameista N3 on huokoisuudeltaan 3 %, N11 on 18 % ja N21 on 33 %. Mittauksia on suoritettu viisi kappaletta jokaiselle keraamille. Kuva 5.5 on tarkennettu kuvasta 5.4 taajuusväliltä 100 Hz -10 kHz.



Kuva 5.4: Hajonnan lisääntyminen epäideaalisuuksien voimistuessa.



Kuva 5.5: Zoomaus kuvaan 5.4 (katkoviivalla merkattu osa).

Kuvista 5.4 ja 5.5 havaitaan, että kaikista tiiveimmän keraamin (N3) vasteet menevät päällekkäin, eikä niissä ole paljoa eroa. Sen sijaan huokoisemmilla keraameilla hajontaa mittauskertojen välillä on enemmän. Mittaukset on suoritettu niin, että mitta-

uksien välillä näytekerami on otettu pois mittalaitteesta ja asetettu se takaisin samoin päin jokaisella mittauksella. Jos näytekeramiin ei kosketa mittauksien välillä saadaan mittaustulos, jossa huokoisemminkin keraameilla hajonta on vähäistä. Hajonta siis aiheutuu suurimmaksi osaksi siitä, että näytekerami on asetettu hieman eri asentoon mittalaitteiston levykondensaattorin väliin. Huokoisimmalla keraamilla mitattuna vaihteluväli on jopa 13-kertainen siinä tapauksessa, että näytekerami otetaan mittauksien välillä pois tasoveykondensaattorin välistä.

5.2 Mittaussarja 2: Havaittujen epäideaalisuuksien selvittäminen

Toisen mittaussarjan kokeilla pyrittiin saamaan lisätietoa epäideaalisuuksista, joita ilmeni huokoisten keraamien taajuusvasteissa ajan kuluessa. Epäideaalisuuksia tutkittiin neljällä kokeella, joiden tulokset on esitelty seuraavaksi:

1. Uunikuivaus
2. Eksikaattorissa säilytys
3. Keraamin kuivumisen seuraaminen
4. Keraamin happokäsittely ja suolapitoisuuden vaikutus

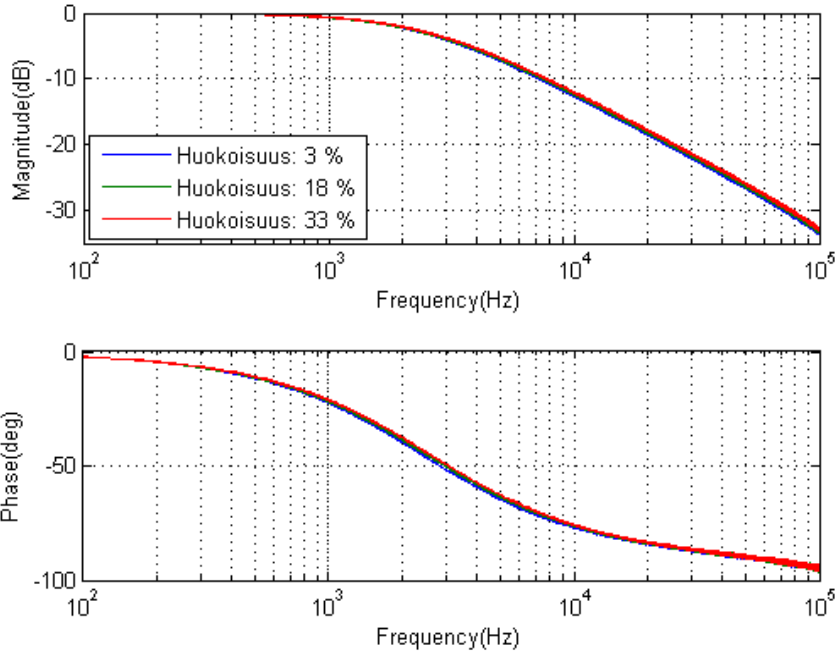
1. Uunikuivaus:

Ensimmäisessä kokeessa tarkasteltiin uunissa kuivaamalla toteutetun kosteuden poiston vaikutusta huokoisten keraamien taajuusvasteisiin. Kuvaan 5.6 on piirretty taajuusvasteet kuivaamisen jälkeen. Ennen uunissa kuivaamista taajuusvasteet olivat kuvan 5.2 kaltaiset. Kuvasta 5.6 huomataan, että uunissa kuivaamisen jälkeen kaikkien keraamien taajuusvasteet käyttäytyvät muodoltaan teoreettisen RC-piiriin vasteen mukaisesti. Uunissa kuivaamalla huokoisista keraameista saadaan siis havaitut epäideaalisuudet poistettua. Muutokset alkavat näkyä vasteissa kuitenkin jo muutaman päivän kuluttua, joten muutosten häviäminen on väliaikaista. Epäideaalisuudet palautuvat kokonaisuudessaan vasteisiin muutaman kuukauden päästä kuivauksesta.

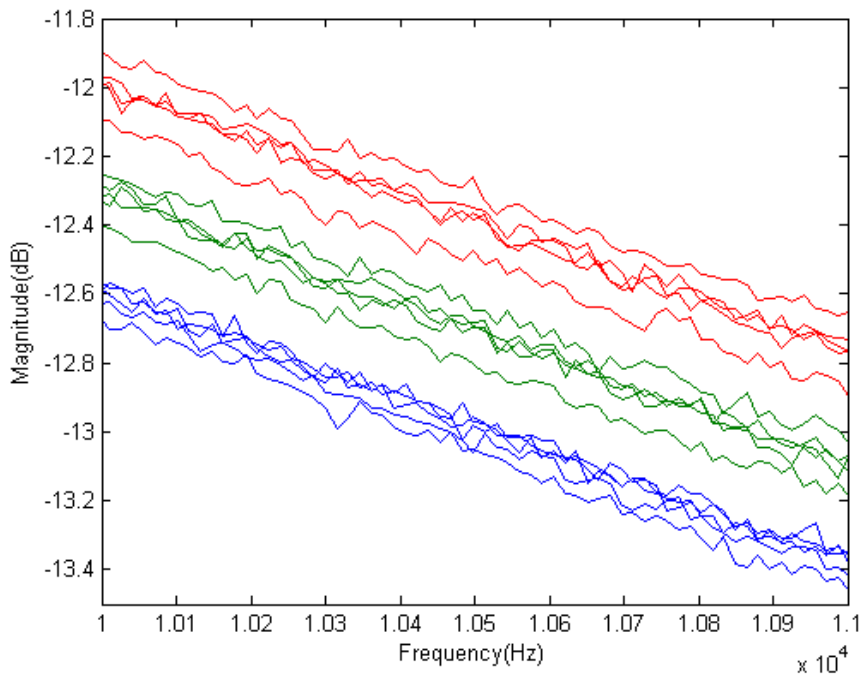
Vääristymät häviävät kuumennettaessa nopeasti. Tässä kokeessa keraameja pidettiin uunissa vuorokauden ajan. Lähes sama vaikutus taajuusvasteeseen saadaan aikaan pitämällä keraameja uunissa vain puolen tunnin ajan. Havaitut epäideaalisuudet tulevat kuitenkin sitä hitaammin näkyviin, mitä kauemmin kappaleita on pidetty uunissa. Vertailuna voidaan sanoa, että vuorokauden uunissa olleeseen keraamiin vääristymien palautuminen kokonaisuudessaan kuivausta edeltäneeseen tilaansa kestää noin kaksi kuukautta, mutta puoli tuntia uunissa olleen kappaleen vaste vain muutaman päivän.

Kuvassa 5.7 on esitettyä sama mittaus kuin kuvassa 5.6, mutta taajuusalue on tarkennettu välille 10-11 kHz. Kuvasta nähdään, että eri huokoisuusryhmien vasteet osuvat omille alueilleen. Menetelmällä pystytään siis havaitsemaan huokoisuuserot keraameista, kun niistä on ensin poistettu kosteus. Luvussa 5.3 on tarkempi tarkastelu menetelmän soveltuvuudesta huokoisuuden mittaamiseen materiaalista.

Havaitsemisen arvoista kuvista 5.6 ja 5.7 on myös se, että uunikuivaamisen jälkeen huokoisempien keraamien vahvistuskäyrä alkaa laskea isommilla taajuuksilla kuin tiiviiden keraamien vahvistuskäyrä. Vasteet käyttäytyvät nyt siis teorian osoittamalla tavalla (vrt. kuva 5.2).



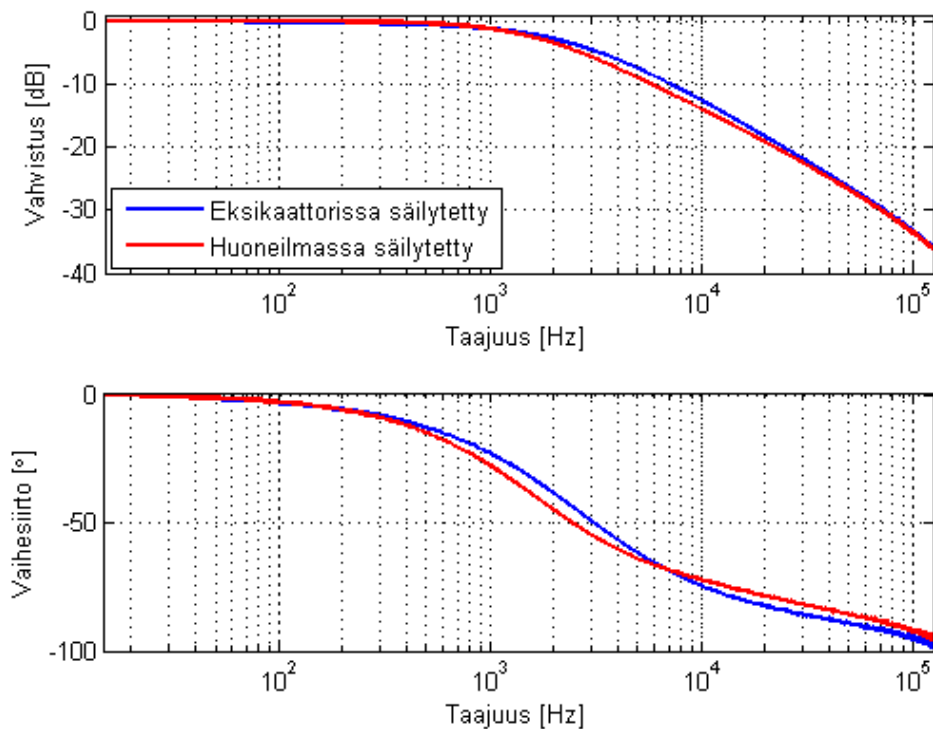
Kuva 5.6: Uunissa kuivattujen keraamien vasteet.



Kuva 5.7: Kuvan 5.6 taajuusväliltä 10 kHz – 11 kHz tarkennettu kuvaaja.

2. Eksikaattorissa säilytys:

Toisessa kokeessa tutkittiin onko epäideaalisuuksien muodostumisessa taajuusvasteeseen eroa, kun keraameja säilytetään avonaisessa astiassa tai suljetussa eksikaattorissa kuivissa olosuhteissa. Kuvaan 5.8 on piirretty esimerkkitapaus kokeen 2 tuloksista. Kuvassa on keskimmäistä huokoisuusryhmää olevien keraamien vasteet. Punaisella värillä mitattu taajuusvaste on mitattu keraamista, jota on säilytetty avonaisessa muovirasiassa ja sinisellä värillä merkattua keraamia on säilytetty eksikaattorissa kuukauden ajan. Kuvasta nähdään, että huoneilmassa säilytettävän keraamin vasteessa on vääristymää, mutta eksikaattorissa säilytetyn keraamin vaste on kuukauden jälkeen muuttumaton. Muutokset taajuusvasteessa voidaan siis estää säilyttämällä kappaleita eksikaattorissa.



Kuva 5.8: eksikaattorissa ja avonaisessa astiassa säilytettyjen keraamien vasteet

3. Kuivumisen seuraaminen:

Kokeessa 3 tutkittiin huokosissa esiintyvän veden vaikutusta keraamin tuottamiin taajuusvasteisiin. Tutkiminen suoritettiin mittaamalla taajuusvasteita kuivuvista keraameista. Mittauksissa huomattiin, että tiiveimmän keraamiryhmän taajuusvasteissa ei ole eroa märän ja kuivan keraamin välillä. Vesi ei siis pääse tiiveimpien keraamien huokosrakenteeseen, koska niissä ei ole tarpeeksi avointa huokoisuutta. Mittauksissa havaittiin myös, että kun kahden huokoisimman keraamiryhmän keraameja mitataan märkinä ilman, että mittalaitteiston kondensaattorin elektrodit suojataan muovikalvolla, ovat märkien keraamien tuottamat taajuusvasteet epämääräisiä, mikä johtuu ionijohtavuuden kasvusta. Seuraavaksi esitettävät tulokset on mitattu huokoisimman keraamiryhmän näytteellä, kun kondensaattorin elektrodit ovat suojattu muovikalvolla. Toiseksi huokoisimmalla keraamiryhmällä suoritettut mittaustulokset olivat vastaavia, mutta huokoisuu-

den ollessa pienempi taajuusvasteen vaihtelut olivat pienempiä kuin huokoisella keraamilla.

Kuvassa 5.9 on esitettyä kuivuvasta keraamista taajuusvasteet kolmella eri ajan hetkellä: sininen käyrä on kokeen alkutilanne, jossa keraami on mitattu märkänä, vihreä käyrä on piirretty ajan hetkellä, jolloin keraami on ollut kuivumassa 50 tuntia ja punainen käyrä on mitattu noin neljän päivän kuivumisen jälkeen. Kuvassa 5.10 on piirrettyä kuivuvan keraamin massa ajan funktiona. Tästä kuvasta huomataan, että kuivuminen on aluksi nopeaa ja painon väheneminen on lähes lineaarista. Noin 20 tunnin kohdalla kuivumisen kulmakerroin muuttuu ja kuivuminen hidastuu. Jos verrataan vastaavia ajanhetkiä taajuusvasteessa, huomataan, että nopean kuivumisen aikana, siis ensimmäisen 20 tunnin aikana, vahvistuskäyrässä ei näy muutoksia. Vaihesiirtokäyrässä suurilla taajuuksilla alkaa tapahtua pieniä muutoksia hieman ennen 20 tunnin rajaa.

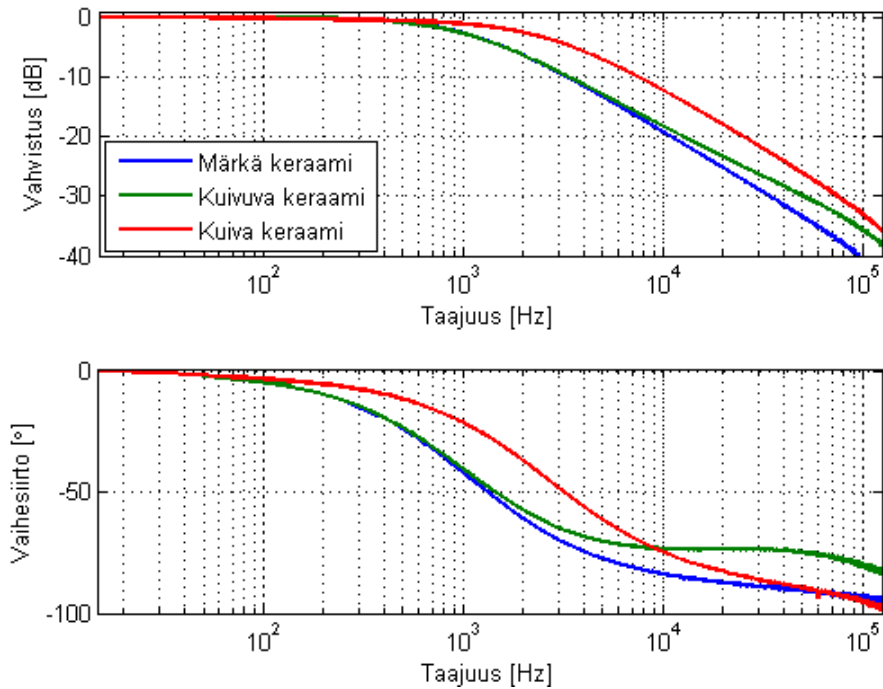
Kun hitaampi kuivuminen alkaa (20 tunnin jälkeen), alkaa muutoksia näkyä myös vahvistuskäyrässä. Kun keraami kuivuu, käyrän muoto alkaa muuttua ja se alkaa muistuttaa kappaleessa 5.1 esitettyjä epäideaalisuuksia. Kun kappale on kuivunut noin 50 tuntia, on vaihesiirtokäyrän poikkeama teoreettisesta muodostaan kaikkein suurimmillaan. Tässä kohdassa lähes kaikki vaa'alla havaittavissa oleva vesi on kuivunut keraamista. Kuvassa 5.9 tätä ajanhetkeä kuvaa vihreä käyrä.

Vaikka 50 tunnin kohdalla lähes kaikki vesi on kuivunut keraamin sisältä, on muutokset kuvan 5.9 ylemmässä kuvaajassa eli vahvistuskäyrässä vielä suhteellisen pieniä. Suurimmat muutokset vahvistuskäyrässä näkyvät vasta kuivumisen aikavälillä 50 h – 90 h. Tällä aikavälillä myös vaihesiirron käyrässä on eniten muutosta. Painon muutos keraamissa tällä aikavälillä on sen sijaan pientä. Noin 90 tunnin kohdalla mittaus on lopetettu, koska vahvistus ja vaihesiirtokäyrissä ei enää havaita merkittävää muutosta.

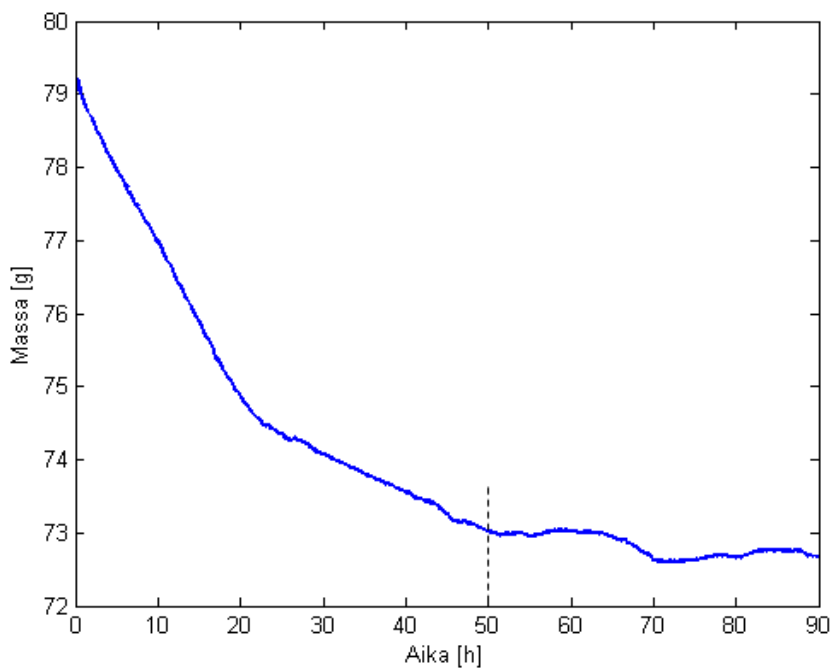
Kun tarkastellaan taajuusvasteikäyriä kuvassa 5.9, havaitaan, että myös märän keraamin taajuusvaste käyttäytyy teoreettisen mallin mukaan. Käyrien muoto poikkeaa teoreettisesta muodosta silloin, kun suurin osa vedestä on haihtunut keraamista. Keraamin kuivuessa vapaana oleva vesi haihtuu ensin, minkä jälkeen vasta osa kapillaarivedestä ja sidosvedestä.

Kun verrataan kokeessa 1 esitettyjen uunikuivattujen keraamien vasteita kuivuvien keraamien vasteisiin, huomataan, että kuivuvan keraamin taajuusvaste palautuu samalle tasolle kuin uunikuivatun keraamin vaste. Kuvan 5.9 punainen käyrä vastaa siis kuvan 5.6 huokoisimpien keraamien käyriä. Jos keraamin vasteessa on ollut epäideaalisuuksia ennen kuin kappale on keitetty, häviävät epäideaalisuudet keraamin kuivuessa uunikuivauksen tavoin. Tämä tapahtuu silloin, kun näytekappaletta on keitetty vedessä ja kuivuva keraami on keittämällä saatu täysin märäksi. Kun keraamikappaleet vain kastetaan veteen muutamaksi minuutiksi ja annetaan kuivua, ei taajuusvaste palaudu uunikuivatun kappaleen tasolle, vaan jää sille tasolle, millä se on ollut ennen kastelua. Mittauksien ohessa havaittiin myös, että märän keraamin vaste palautuu uunikuivatun keraamin tasolle ilman keittämistä, jos palaa pidetään vedessä tarpeeksi kauan. Tämä

havainto tehtiin, kun palaa oli pidetty vedessä neljän päivän ajan ja annettiin tämän jälkeen kuivua.



Kuva 5.9: Kuivuvan keraamin taajuusvasteet.

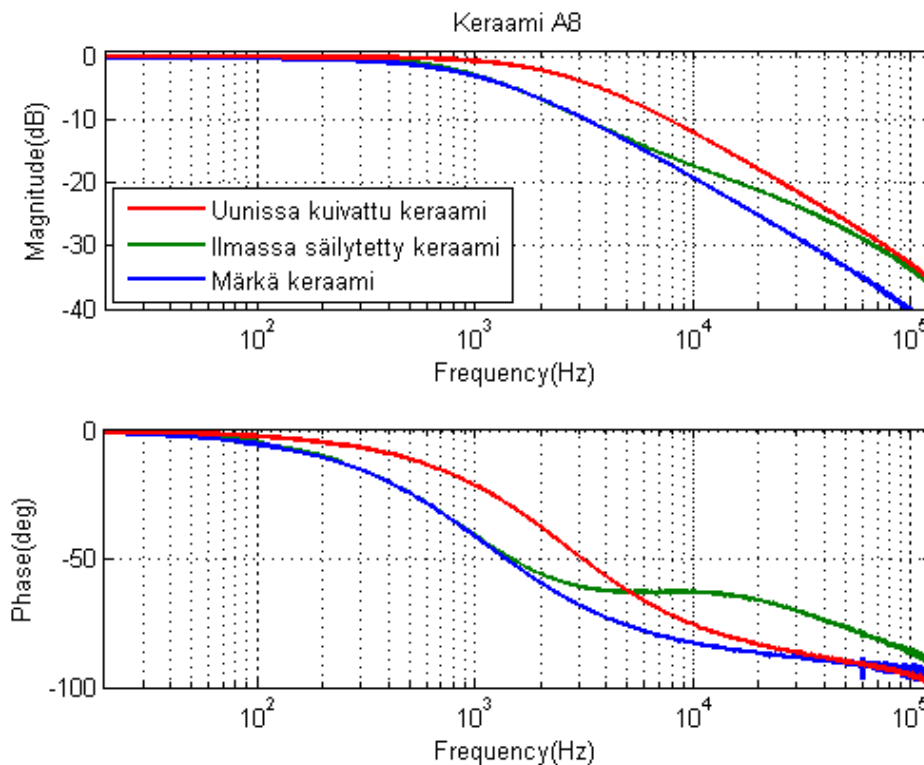


Kuva 5.10: Kuivuvan keraamin massa ajan funktiona.

Kuvassa 5.11 on piirrettyä vertailun vuoksi keraamin A8 kolme eri taajuusvasteita, jotka ovat kaikki mitattu eri mittauksista. Kuvan punainen käyrä on mitattu toisen mittaussarjan ensimmäisestä kokeesta, jossa keraami on uunikuivattu. Vihreä käyrä on otettu ensimmäisestä mittaussarjasta, jossa taajuusvasteen mittausajanhetkellä keraami

on ollut säilöttynä avonaiseen astiaan noin kahden kuukauden ajan, jolloin epäideaalisuudet ovat siinä näkyvissä. Sininen käyrä on mitattu kuivumismittauksesta keraamin ollessa täysin märkä. Kuvasta huomataan, että ilmassa hiljalleen muuttuneen keraamin vahvistuskäyrä on lähes identtinen märän keraamin vahvistuskäyrän kanssa taajuvälillä 0 kHz - 4 kHz. Myös vaihesiirtokäyrät ovat samanlaiset pienillä taajuuksilla.

Kun verrataan kuvaa 5.9 ja 5.11 keskenään huomataan selkeää yhtäläisyyttä taajuusvastekuvaajien kesken. Ilmassa kappaleeseen muodostunut taajuusvasteen vääristymä on kuitenkin selkeämmin havaittavissa kuin kuivuvan keraamin vasteesta mitattuna.



Kuva 5.11: Keraamin A8 vasteet kolmesta eri mittauksesta: uunikuivatun keraamin vaste, ilmassa säilötyn keraamin vaste sekä täysin märän keraamin vaste.

Kuivumismittausten (koe 3) jälkeen havaittiin yhden huokoisinta keraamiryhmää olevan keraamin käyttäytyvän muista keraameista poikkeavalla tavalla. Kyseiselle keraamille annettiin valmistuksen jälkeen tunnistusnumero N21. Tällä keraamilla taajuusvasteeseen ei näyttänyt tulevan huoneilmassa epäideaalisuuksia kuivumismittausten jälkeen, kuten muille keraameille. Näytekeraamia tarkkailtiin usean kuukauden ajan mittaamalla välillä siitä taajuusvaste. Kaikilla muilla kokeessa käytetyillä keraameilla, kuten tälläkin keraamilla aiempien mittausten jälkeen, epäideaalisuudet olivat tulleet näkyviin muutamassa viikossa. Tällä keraamilla kesti kuitenkin yli neljä kuukautta ennen kuin vasteessa näkyi selvää muutosta. Tasapainotilan epäideaalisuudet saavuttivat noin viidessä kuukaudessa, kun aiemmin epäideaalisuuksien oli todettu saavuttavan maksimiarvonsa alle kahdessa kuukaudessa. Tässä diplomityössä ei ole tarkemmin läh-

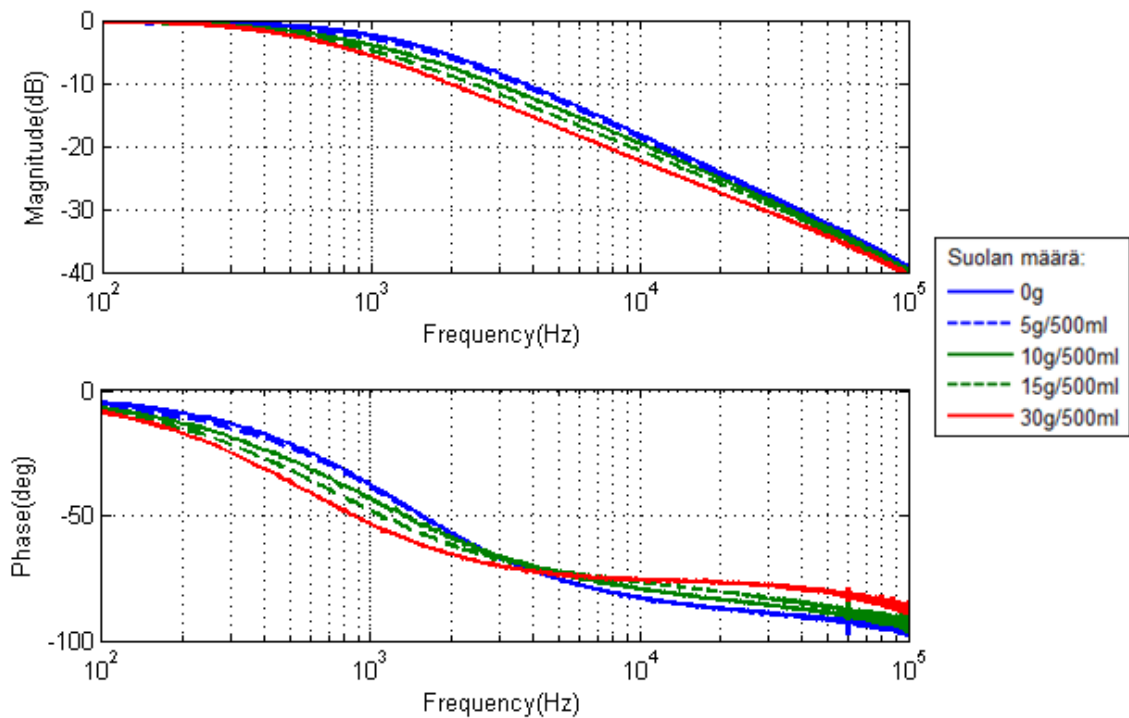
detty tutkimaan, miksi epäideaalisuuksien ilmenemisnopeudet vaihtelevat ja miksi keeraamilla N21 syntynopeus oli melkein kolmannes aiemmin havainnoidusta nopeudesta.

Keraami N21 on poikennut muista keraameista jo aikaisemminkin. Kyseisellä keraamilla epäideaalisuudet havaittiin kaikista voimakkaimpina ennen kuivumismittauksia.

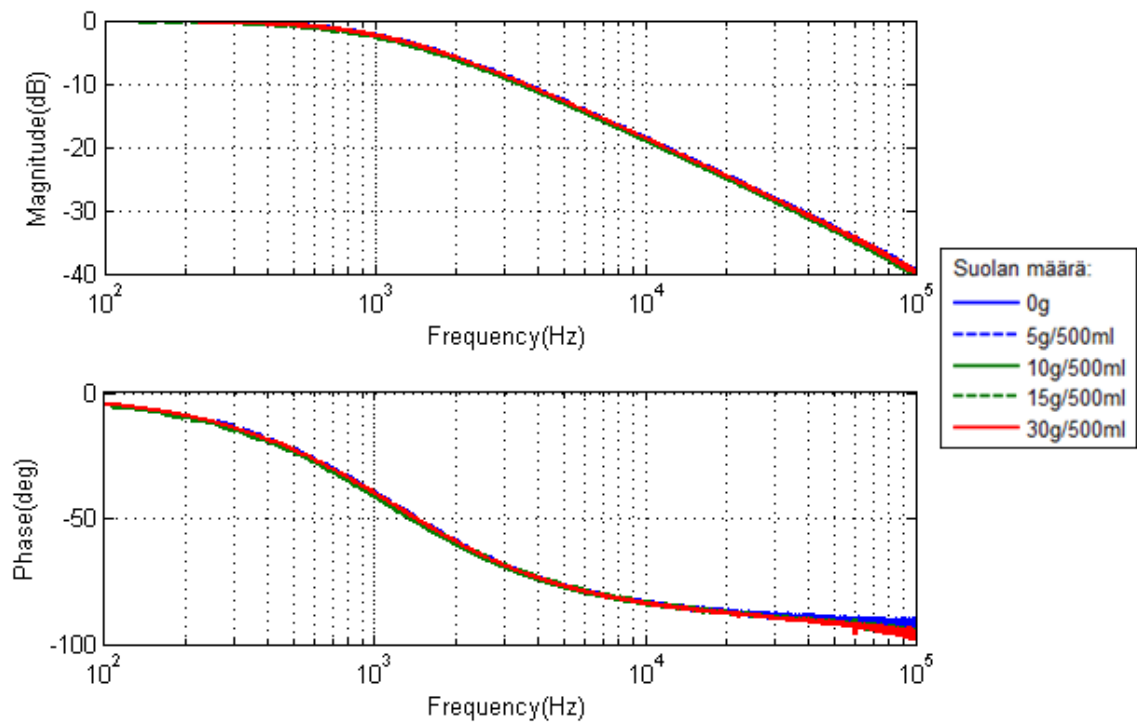
4. Keraamin happokäsittely ja suolapitoisuuden vaikutus:

Neljännessä kokeessa oli tarkoitus tutkia hypoteesia, jonka mukaan pinnan varautuminen ja sähköinen kaksoiskerros aiheuttaisivat taajuusvasteissa havaitut epäideaalisuudet. Kokeessa mitattiin taajuusvasteita kahdesta huokoisinta keraamiryhmää olevasta keeraamista, joita käytettiin suolaliuoksessa, jonka suolakonsentraatiota nostettiin jokaisen mittauksen välillä. Toinen keraami oli happokäsittely, jotta sen pintaan saataisiin voimakas positiivinen nettovaraus; toiselle keraamille ei ollut suoritettu esikäsittelyä.

Kuvaan 5.12 on piirretty happokäsittelyn keraamin tuottamat vasteet, kun taas kuvassa 5.13 nähdään esikäsittelemättömän keraamin vasteet. Kuvista nähdään, että happokäsittelyn keraamin vasteet eroavat toisistaan, mutta esikäsittelemättömän keraamin vasteet ovat kutakuinkin samoja.



Kuva 5.12: *Happokäsittelyn huokoisen keraamin taajuusvaste, kun näytettä on pidetty eri suolapitoisuuden omaavissa liuoksissa.*



Kuva 5.13: Esikäsittelemättömän huokoisen keraamin taajuusvaste, kun näytettä on pidetty eri suolapitoisuuden omaavissa liuoksissa.

Tarkastellaan paremmin kuvaa 5.12, jossa on happokäsitellyn keraamin vasteet. Ensimmäisessä mittauksessa keraami on ollut vedessä, johon ei ole lisätty suolaa (kuvan sininen yhtenäinen viiva). Taajuusvaste on tällöin identtinen kuivumismittauksissa esitellyn märän keraamin vasteen kanssa, eikä taajuusvasteessa ole epäideaalisuuksia. Kokeessa hapon tarkoituksena oli muodostaa keraamin pintaan voimakas positiivinen pintavaraus. Pintavaraus itsessään ei siis näyttäisi aiheuttavan havaittuja epäideaalisuuksia vasteessa, koska ennen suolan lisäystä muutoksia vasteessa ei havaita.

Kun suolan määrää liuoksessa lisätään, näyttäisi taajuusvasteessa tapahtuvan muutoksia, jotka vaikuttavat samanlaisilta, kuin kappaleessa 5.1 esitellyt epäideaalisuudet, jotka ilmaantuivat avonaisessa astiassa säilytettyihin huokoisiin keraameihin. Huomioitavaa on, että vaimennus vahvistuskäyrässä on suurempaa, kuin aikaisemmin mitatuissa märän keraamin vasteissa. Kuvan perusteella kappaleen permittiivisyys siis kasvaa tässä mittauksessa suuremmaksi kuin kuivumismittauksissa mitattu täysin märän keraamin permittiivisyys. Esimerkiksi kuvasta 5.11 nähdään, että ilmassa muodostuneet epäideaalisuudet eivät aiheuta vasteessa missään taajuuskohdassa suurempaa vaimennusta kuin märkä keraami.

Suolan lisäyksellä pyrittiin vaikuttamaan keraamipinnan zeta-potentiaaliin. Teorian mukaan zeta-potentiaalin arvo laskee, kun suolaa lisätään. Koe näyttäisi kuitenkin, että suolan lisääminen vahvistaisi epäideaalisuuksia, mikä tekee kokeen tuloksista odottamattomia. Odottamatonta on myös, että vääristymää ei havaita kappaleessa, jota ei

ollut happokäsitelty, koska tällaisen kappaleen zeta-potentiaali on valmiiksi pienempi kuin happokäsitellyllä palalla.

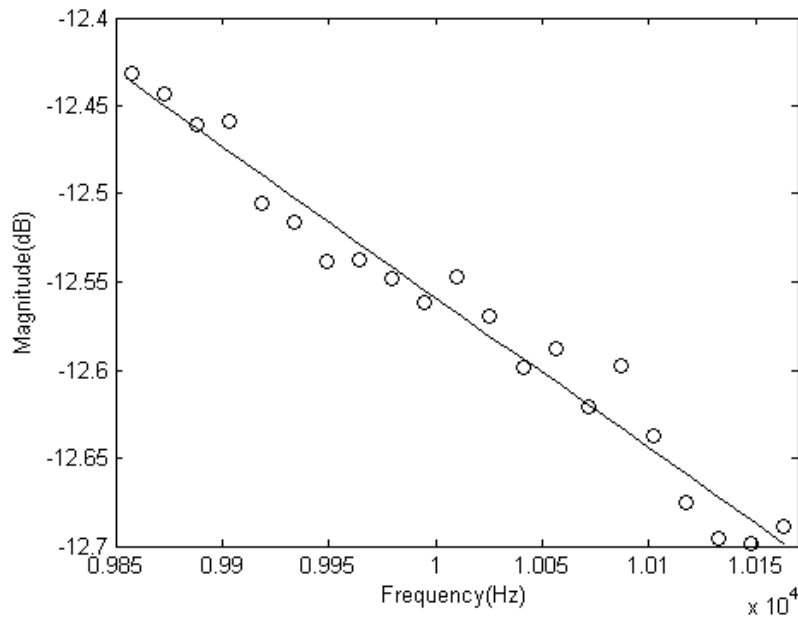
Kun keraamin annettiin olla suolavedessä, havaittu vääristymä taajuusvasteessa vaimeni ja lopulta katosi. Kun koe 4 toistettiin tulosten varmistamiseksi, ei saatu yhtä hyvää korrelaatiota suolan lisäyksen ja taajuusvasteen epäideaalisuuksien välille kuin ensimmäisellä mittauksella. Toisella mittauksella muutokset tulivat näkyville samoin kuin ensimmäisessä mittauksella eli silloin kun liukeseen lisättiin suolaa. Kuitenkin kokeen kohdassa, jossa suolapitoisuus nostettiin 15 g:aan, epäideaalisuudet vasteesta katosivat, eikä vasteesta saatu mitattua yhtä isoja muutoksia kuin kuvassa 5.12 nähdään. Epäideaalisuudet tulivat siis esiin happokäsitellyssä keraamissa, mutta vaimenivat nopeasti ja hävisivät näkyvistä. Toisellakaan mittauksella esikäsittelemättömän keraamin vasteissa ei havaittu muutoksia.

Suoritettussa kokeessa on monta epävarmuustekijää, joiden takia ei voida tarkalleen sanoa, mitä keraamissa tapahtuu. Yhtenä epävarmuustekijänä voidaan pitää kokeen huonoa toistettavuutta. On myös mahdollista, että havaitut muutokset kuvassa 5.12 eivät aiheudu suolasta, vaan jostain muusta tekijästä. Epäideaalisuudet voivat esimerkiksi kehittyä niin hitaasti, että jokaisen mittauksen ja suolan lisäyksen välillä näyttäisi, että suolan määrä olisi korreloinut taajuusvasteen kanssa.

5.3 Huokoisuusominaisuuksien mittaus taajuusvasteesta

Epäideaalisuudet taajuusvasteessa toimivat häiriönä dielektrisyyteen perustuvassa mittauksessa, kun menetelmällä yritetään mitata huokoisuutta. Kokeessa 1 havaittiin, että kuivaamalla keraamit saadaan epäideaalisuudet katoamaan. Tässä kappaleessa tarkastellaan hieman sähköisen mittauksen soveltamista huokoisuuden mittaamiseen sen jälkeen, kun keraameista on poistettu taajuusvasteeseen häiriötä aiheuttava kosteus uunissa kuivaamalla. Tarkastelu suoritetaan vertaamalla taajuusvasteesta mitattavia arvoja Arkhimedeen kokeella laskettuihin arvoihin.

Tarkastelussa käytetään toisen mittaussarjan ensimmäisen kokeen mittausdataa. Kokeessa mitattiin yhteensä 15 keraamin vasteet, kukin viiteen kertaan. Yhteensä tarkastelussa käytetään siis 75 mittauksen dataa. Arvot tarkastelua varten otettiin vasteesta 10 kHz:n kohdalta (kuvasta 5.6), jossa huokoisuuden erot ryhmien välillä näyttivät silmämääräisesti olevan suuret ja kohinan määrä suhteellisen pientä. Mittaukskohinan määrää pyrittiin minimoimaan sovittamalla mitattuun dataan sovitteet. Kuvassa 5.14 on esimerkki mittausdataan tehdystä sovitteesta, joka on tehty tiiveintä huokoisuusryhmää olevan näytteen mittausdataan. Lopulliset arvot luettiin sovitteista 10 kHz:n kohdalta. Vastaava menettely tehtiin myös vaihesiirtokäyrän kohdalla. Vaihesiirrosta katsottiin erottelun olevan silmämääräisesti suurimmillaan noin 3 kHz:n kohdalla, johon sovitteet tehtiin.



Kuva 5.14: Mittausdata ja sovite.

Vertailun vuoksi tehtiin viisi mittausta myös siten, että kondensaattorin väliaineena oli pala teflonia ja ilmaa. Myös näille mittauksille tehtiin yllä mainitut toimenpiteet. Taulukkoon 5.1 on laskettu mittauksien keskihajonnat. Taulukosta havaitaan, että ilmalla ja teflonilla mittauksen hajonta on erittäin pientä, mutta huokoista materiaalia mitattaessa hajonta kasvaa. Taulukon perusteella suurin hajonta on kuitenkin ollut mitattaessa keskimmäisen huokoisuuden keraameita. Näyttäisi siis siltä, että keskimmäisen huokoisuusryhmän keraameissa huokoisuusominaisuudet vaihtelevat kappaleen sisällä eniten.

Taulukko 5.1: Mittauksien keskihajonnat.

	Keskihajonta (Samalle näytteelle viidestä eri mittauksesta)
Ilma	0,002
Teflon PTFE	0,004
Huokoisuus 3 %	0,005
Huokoisuus 18 %	0,015
Huokoisuus 33 %	0,009

Taulukkoon 5.2 on laskettu koko huokoisuusryhmän suhteelliset keskihajonnat yhteensä 25 eri mittauksesta. Keskihajonnat on laskettu sekä vahvistus- että vaihesiirtokäyristä. Taulukosta nähdään, että sekä vahvistuksesta, että vaihesiirtokäyrästä laske-
tuissa hajonnoissa keskimmäisessä huokoisuusryhmän huokoisuusominaisuuksissa on eniten hajontaa. Vahvistuksesta laskettuna näyttäisi, että huokoisimmassa keraamiryh-

mässä olisi vähiten hajontaa, kun taas vaihesiirrosta laskettuna näyttäisi, että tiiveimmässä keraamiryhmässä olisi vähiten hajontaa. Vaihesiirrosta lasketut hajonnat tukevat kappaleessa 4.3 esitetyn Arkhimedeen kokeen tuloksia, jossa vähiten hajontaa oli 3 % huokoisuuden omaavassa näyteryhmässä ja eniten hajontaa 18 % huokoisuuden omaavassa ryhmässä.

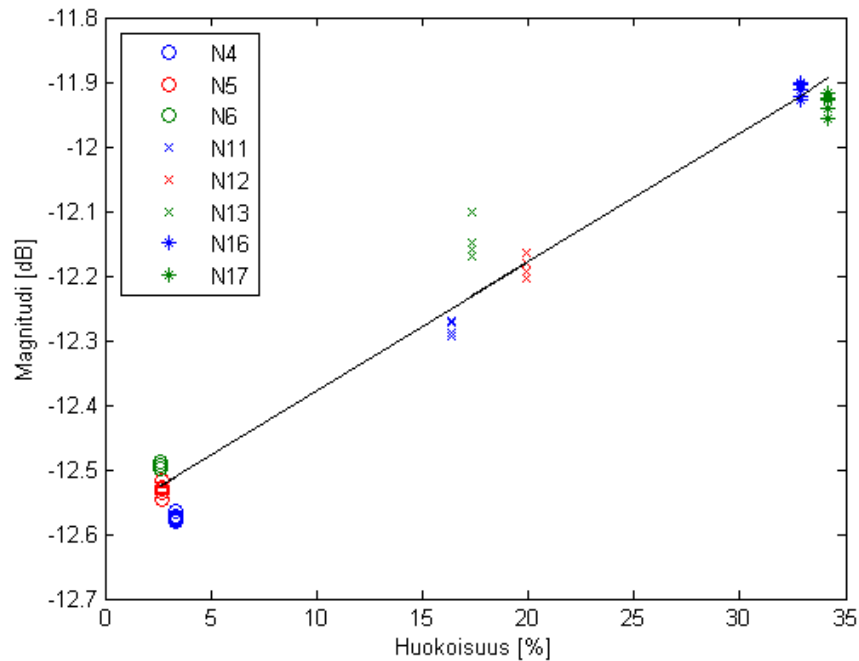
Taulukko 5.2: Keskiarvot ja keskihajonnat vahvistuksesta ja vaihesiirrosta laskettuna.

	Keskiarvo [dB]	Keskihajonta (Vahvistuksesta)	Keskiarvo [°]	Keskihajonta (vaihesiirrosta)
Huokoisuus 3 %	-12,52	0,00262	-50.17	0.00240
Huokoisuus 18 %	-12,21	0,00514	-49.00	0.00371
Huokoisuus 33 %	-11,93	0,00245	-48.05	0.00345

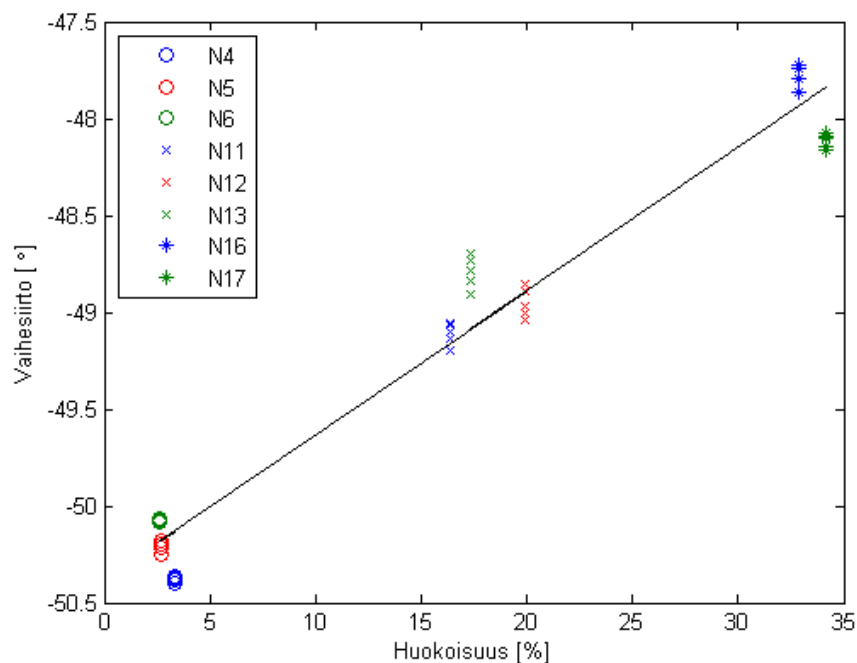
Kuvissa 5.15 ja 5.16 verrataan sähköisellä menetelmällä mitattujen taajuusvasteiden arvoja Arkhimedeen kokeella laskettuihin huokoisuuksien arvoihin. Kuvassa 5.15 on käytetty vahvistuksesta luettuja arvoja ja kuvassa 5.16 vaihesiirrosta luettuja arvoja. X-akselilla on Arkhimedeen kokeesta saadut huokoisuuden arvot kullekin keraamille ja Y-akselilla on taajuusvasteesta lasketut arvot. Mitattuja arvoja on viisi kappaletta kullekin keraamille, mistä nähdään hajonnan suuruus viidessä mittauksessa. Keraamit N4, N5 ja N6 kuuluvat tiiveimpään keraamiryhmään, keraamit N11, N12 ja N13 toiseksi tiiveimpään ja N16 ja N17 huokoisimpaan keraamiryhmään. Taulukossa 5.3 on esitetty Arkhimedeen kokeesta saadut huokoisuuden arvot.

Taulukko 5.3: Arkhimedeen kokeella mitatut keraamien huokoisuudet[27]

Näytekerami	N4	N5	N6	N11	N12	N13	N16	N17
Huokoisuus [%] (Arkhimedeen kokeesta)	3.30	2.72	2.65	16.37	19.90	17.35	32.84	34.19



Kuva 5.15: Sähköisen menetelmän ja Arkhimedeen kokeen vertailu. Sähköisen mittauksen arvot on laskettu taajuusvasteen vahvistuskäyrältä.



Kuva 5.16: Sähköisen menetelmän ja Arkhimedeen kokeen vertailu. Sähköisten mittausten arvot on laskettu vaihesiirtokäyrältä.

Kuvista 5.15 ja 5.16 nähdään, että sähköisen mittauksen ja huokoisuuden välillä on selkeä yhteys. Kukaan huokoisuusryhmä erottuu mittauksesta selkeästi. Verrattaessa saman huokoisuusryhmän keraameja keskenään nähdään, että Arkhimedeen kokeen arvoissa on ristiriitaisuuksia sähköisellä menetelmällä mitattuihin arvoihin, eivätkä kaikki mittaukset saman ryhmän sisällä asetu samalle suoralle. Erot Arkhimedeen ko-

keen ja sähköisen mittauksen tuloksissa selittyvät osaksi sillä, että Arkhimedeen kokeella mitataan huokoisuutta koko kappaleesta, eikä näytteen sisäisestä jakaumasta tiedetä mitään, kun taas sähköinen mittaus mittaa levykondensaattorin elektrodin kohdalta, jonka alueella huokoisuus voi olla kappaleessa erilainen. Lisäksi Arkhimedeen kokeella suoritettiin ainoastaan yksi mittaus keraamia kohden, joten kuvista ei voida päätellä Arkhimedeen kokeen tarkkuutta.

Vahvistuksesta ja vaihesiirrosta lasketut kuvaajat ovat samankaltaiset. Kuitenkin erityisesti kaikkein tiiveimmän keraamiryhmän hajonta näyttää olevan pienempi vaihesiirrosta laskettaessa. Tiiveimpien keraamien huokoisuuserot Arkhimedeen kokeella laskettuna ovat erittäin pienet. Sähköisellä mittauksella saadaan kuitenkin eroja keraamien kesken. Huokoisuuden erottelukyky sähköisellä mittauksella näyttäisi siis olevan Arkhimedeen koetta parempi ainakin tiiviitä keraameja mitattaessa.

6 YHTEENVETO

Tämän diplomityön tarkoituksena oli selvittää huokoisten keraamien mittaamista NDT-menetelmällä, joka perustuu mitattavan kohteen dielektrisiin ominaisuuksiin. Työssä tutkittiin erityisesti huokoisissa keraameissa havaittuja hitaita muutoksia, jotka vaikuttavat keraamin permittiivisyyteen. Alkuhypoteesina oli, että havaitut muutokset aiheutuvat huokosrakenteeseen adsorpoituneesta vedestä ja veden vahvasta polarisoitumisesta. Myös pinnan varautumista ja sähköisen kaksoiskerroksen kehittymistä keraamin pinnalle adsorpoituneeseen veteen pidettiin mahdollisena tekijänä havaittujen epäideaalisuuksien syntyyn. Tarkoituksena oli selvittää muutosten syntymekanismit sekä keksiä keino, jolla havaitut muutokset voidaan poistaa keraameista. Tätä varten suoritettiin mittauksia alumiinioksidista lietevalumenetelmällä tehdyille näytekerameille. Näytekerameja tehtiin kolmea eri huokoisuusryhmää, joiden keskimääräiset kokonaishuokoisuudet olivat 3 %, 18 % ja 33 %. Mittauksen ideana oli kytkeä vastus ja tasolevykondensaattori sarjaan niin, että ne muodostivat RC-alipäästösuotimen. Näytekeramei kytettiin levykondensaattorin väliin eristeeksi, jolloin kondensaattorin kapasitanssi muuttui näytekappaleen permittiivisyyden mukaan. Mittaustuloksena laskettiin RC-alipäästösuotimen taajuusvaste, josta voitiin nähdä näytekappaleen dielektrisiin ominaisuuksiin vaikuttavat tekijät. Mittausta tehostettiin käyttämällä herätesignaalinä monitaajuussignaalia, jonka avulla koko taajuusalueen mittaus onnistui yhtä signaalia käyttämällä.

Kahden huokoisimman keraamiryhmän näytteiden taajuusvastemittauksista havaittiin, että vahvistus ja vaihesiirto eivät käyttäydy teoreettisen taajuusvasteen mukaisesti. Havaitut epäideaalisuudet taajuusvasteessa olivat keskimäärin voimakkaampia 33 % huokoisuusryhmän keraameilla kuin 18 % huokoisuuden omaavilla keraameilla. Havaittujen epäideaalisuuksien ja huokoisuuden välillä ei näyttänyt olevan kuitenkaan suoraa yhteyttä, sillä huokoisimman keraamiryhmän vasteissa hajonta oli suurta ja osa huokoisimman keraamiryhmän vasteista oli lähes identtisiä toisiksi huokoisimman keraamiryhmän vasteiden kanssa. Huokoisuudeltaan 3 % keraamiryhmässä epäideaalisuuksia ei havaittu, mikä selittyy sillä, että ryhmän avoimen huokoisuuden määrä oli vain 0,1 %, jolloin keraamin sisälle huokosrakenteeseen ei pääse adsorpoitumaan kosteutta eikä epäpuhtauksia.

Mittaustuloksissa havaittiin vahva yhteys keraamin huokosrakenteeseen adsorpoituneen kosteuden ja taajuusvasteen epäideaalisuuksien välillä. Mittaukset osoittavat, että epäideaalisuudet voidaan poistaa väliaikaisesti kuivaamalla näytteet uunissa. Tarpeeksi kosteutta saatiin poistettua ja taajuusvasteen epäideaalisuudet katoamaan 120 °C:ssa uunissa. Lisäksi kokeissa havaittiin, että taajuusvasteessa ei tapahdu muutoksia,

jos keraamia säilytetään kuivissa olosuhteissa eksikaattorissa. Nämä tulokset ovat tärkeitä tulevaisuuden mittausten kannalta, koska niiden perusteella voidaan suorittaa näytteille tarvittavat esitoimenpiteet ennen mittausta ja saadaan poistettua kosteuden aiheuttama häiriö mittaustuloksista, jolloin voidaan keskittyä muihin dielektrisessä vasteessa näkyviin keraamin ominaisuuksiin.

Taajuusvasteita mitattiin myös kuivuvista keraameista. Mittaukset osoittivat, että täysin märän keraamin vaste käyttäytyy normaalin RC-alipäästösuotimen taajuusvasteen mukaisesti. Keraamin kuivuessa epäideaalisuudet taajuusvasteessa kasvavat ja ovat suurimmillaan, kun lähes kaikki vaa'alla mitattavissa oleva vesi on haihtunut keraamista. Tämän perusteella ilmasta keraamin huokosiin adsorpoituva ohut vesikerros siis riittäisi saamaan aikaan suuren muutoksen taajuusvasteessa. Aiemmin eri lähteissä on todettu huokosrakenteessa olevan veden permittiivisyyden vaihtelevan suuresti. [30; 31] Permittiivisyyteen vaikuttaa se, miten vesi on sitoutunut huokosrakenteeseen. Sidosveden sekä kapillaarisen veden uloimpien vesikerrosten permittiivisyydeksi on mitattu jopa suurempia arvoja kuin vapaan veden permittiivisyyden arvo 80 [31]. Tässä työssä tehtyjen mittausten tulokset tukevat hypoteesia, jonka mukaan havaitut epäideaalisuudet olisivat juuri tämän sidosveden ylimpien kerrosten polarisaatioa.

Toisen mittaussarjan viimeisessä kokeessa onnistuttiin luomaan havaittujen epäideaalisuuksien kaltaiset vääristymät taajuusvasteeseen täysin märälle keraamille. Muutokset saatiin näkyville, kun happokäsitelty keraami laitettiin neutraaliin liuokseen, johon lisättiin suolaa vaiheittain. Kokeessa epäideaalisuudet vahvistuivat suolan määrän lisäyksen myötä. Kun koe toistettiin, ei mittauksissa saatu enää niin vahvaa näyttöä, että suolan lisääminen olisi aiheuttanut havaitut muutokset. Lisäksi epäideaalisuudet katosivat kappaleen ollessa vedessä tarpeeksi kauan. Koska epäideaalisuuksia ei havaittu kappaleelle, jota ei ollut happokäsitelty, havaitut muutokset olivat näkyvissä vain hetken ja kokeen toistettavuus oli huono, on todennäköisempää, että havaitut epäideaalisuudet suolaliuoksessa happokäsitellyn keraamin taajuusvasteessa on seurausta pH:n muuttumisesta emäksisemmäksi ja sen aiheuttamasta pintavarauksen muuttumisesta, kuin sähköisen kaksoiskerroksen ominaisuuksien muuttumisesta. Kun pinnan varaus muuttuu emäksisemmäksi, pinnassa olevat hydroksyyliyhdyt dissoioituvat muodostaen vettä, joka jää pintaan sidosvedeksi. Juuri sidosveden määrän hetkellinen kasvu ja tästä pienellä viiveellä seuraava sidosveden uloimpien osien veden tiheyden kasvu saattaa tässä tapauksessa näkyä havaittuna permittiivisyyden voimistumisena.

Kuivumiskokeiden suorittamisen jälkeen havaittiin, että yhden huokoisinta keraamiryhmää olevan näytteen taajuusvasteeseen ei synny ajan kanssa epäideaalisuuksia yhtä nopeasti kuin ennen. Näytekeramiin taajuusvastetta mitattiin usean kuukauden ajan, mutta vasta noin viiden kuukauden kuluttua epäideaalisuudet saavuttivat maksimiarvonsa, kun ennen kaikilla keraameilla epäideaalisuuksien kehittyminen maksimiarvoonsa oli kestänyt alle kaksi kuukautta. Tässä diplomityössä ei voida antaa varmaa vastausta, miksi kyseisen näytekeramiin permittiivisyys ei muutu samalla tavalla kuin ennen kuivumismittauksia. Tällä hetkellä olettaisin, että keraamin pinta on muuttunut veden vaikutuksesta tavalla, joka vähentää veden adsorptiota pintaan. Vedessä alumiini-

nioksidin pintaan on havaittu muodostuvan esimerkiksi gibbsiittiä $Al(OH)_3$ [33] tai böhmiittiä $AlO(OH)$, jota muodostuu erityisesti kuumassa vedessä [47].

Diplomityössä verrattiin myös uunikuivattujen keraamien taajuusvasteita Arkhimedeen kokeella laskettuihin keraamien huokoisuusominaisuuksiin. Tulokset osoittivat, että menetelmä kykenee erottamaan huokoisuuserot keraameista tarkasti sen jälkeen, kun kosteus on poistettu. Toistettavuus sähköisessä mittauksessa oli hyvä etenkin tiiveimmällä keraamiryhmällä, eikä viidessä samalle näytteelle suoritettussa mittauksessa ollut juurikaan hajontaa. Permittiivisyyteen perustuva mittaus voi siis olla hyvin tehokas tapa mitata materiaalin huokoisuusominaisuuksia.

Huokoisuusryhmistä lasketut keskihajonnat laskettiin sekä taajuusvasteen vahvistusosasta, että vaihesiirrosta. Kummallakin tavalla laskettujen keskihajontojen mukaan keskimmaisessä huokoisuusryhmän huokoisuusominaisuuksissa oli eniten hajontaa. Keskihajonnasta laskettuna mittaukset näyttäisivät kuitenkin, että huokoisimmassa keraamiryhmässä olisi vähiten hajontaa, kun taas vaihesiirrosta laskettuna näyttäisi, että tiiveimmässä keraamiryhmässä olisi vähiten hajontaa. Vaihesiirrosta lasketut hajonnat ovat samankaltaiset kuin Arkhimedeen kokeesta saadut tulokset, jossa vähiten hajontaa oli 3 % huokoisuuden omaavassa näyteryhmässä ja eniten 18 % huokoisissa. Vaihesiirtokäyrä kuvaa siis tässä tapauksessa hieman paremmin keraamien huokoisuusominaisuuksia.

Jatkoa ajatellen pitäisi päästä mittaamaan isommalla taajuuskaistalla, jotta nähtäisiin havaitaanko epäideaalisuuksia suurilla taajuuksilla. Epävarmaa on myös tässä vaiheessa voidaanko havaittuja epäideaalisuuksia hyödyntää jotenkin vai ovatko ne ainoastaan häiriö materiaalin ominaisuuksien mittaukselle. Tulevaisuudessa kannattaisi selvittää, löytyykö epäideaalisuuksien ja jonkun materiaalin ominaisuuden välistä yhteyttä. Epäideaalisuudet olivat keskiarvoisesti voimakkaimpia huokoisimmassa keraamiryhmässä, mutta suoraa yhteyttä huokoisuuden ja epäideaalisuuksien välillä ei havaittu. Näytekerameissa raekoko pieneni huokoisuuden lisääntyessä. Tutkimisen arvoista olisi testata onko epäideaalisuuksien ja keraamin ominaispinta-alan välillä yhteyttä. Vaikka tässä työssä ei pystytäkään antamaan varmaa selitystä havaittujen epäideaalisuuksien synnystä, antaa työ hyvän pohjan suorittaa tulevia kokeita, joissa huokoisia keraameja karakterisoidaan dielektrisyyteen perustuvilla menetelmillä, sekä hyvän lähtökohdan huokoisuudesta johtuvien permittiivisyysmuutosten tarkempaan tarkasteluun.

LÄHTEET

- [1] Anderson, R. *Inspection of Metals: Destructive testing*, 1988, American Society for Metals.
- [2] Hallai, C., Kulcsar, P. *Non-Destructive Testing '92*, 1992, Elsevier Science Publishers B.V. Amsterdam.
- [3] *Nondestructive (NDT) Testing Encyclopedia*. [WWW]. Saatavilla: <http://www.ndt.net/ndtaz/ndtaz.php>. [viitattu 1.10.2013].
- [4] Sing, K. S., Everett, D., Haul, R. A., Moscou, L., Pierotti, R. A., Rouquerol, J., Siemieniowska, T. *REPORTING PHYSISORPTION DATA FOR GAS / SOLID SYSTEMS with Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity*. *Pure & Applied Chemistry*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619. 1985.
- [5] ASTM, *Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products*. 2006. ASTM (ASTM C373-88).
- [6] Giesche, H. *Mercury Porosimetry: A General (Practical) Overview*. *Particle & Particle Systems Characterization*, vol. 23, no. 1, pp. 9–19, Jun. 2006.
- [7] NDT Education Resource Center, *Penetrant Testing*. [WWW]. Saatavilla: www.ndt-ed.org. [Viitattu: 1.10.2013].
- [8] Taud, H., Martinez-Angeles, R., Parrot, J. F., Hernandez-Escobedo, L. *Porosity estimation method by X-ray computed tomography*. *Journal of Petroleum Science and Engineering*, vol. 47, no. 3–4, pp. 209–217, Jun. 2005.
- [9] Fagan, A. J., Davies, G. R., Hutchison, J. M. S., Glasser, F. P., Lurie, D. J. *Development of a 3-D, multi-nuclear continuous wave NMR imaging system*. *Journal of magnetic resonance (San Diego, Calif. : 1997)*, vol. 176, no. 2, pp. 140–50, Oct. 2005.
- [10] Kim, J., Liaw, P. K. *The Nondestructive Evaluation of Advanced Ceramics and Ceramic-Matrix Composites*. *Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, vol. 50, no. 11, 1998.
- [11] Tor Bardolet, G. *Measurements of Ceramics with Ultrasonic Transducers*. Tampereen teknillinen yliopisto, diplomityö, 2013.

- [12] Salazar, A., Miralles, R., Parra, A., Vergara, L., Carrascosa, B. *Ultrasonic Non-Destructive Testing of Archaeological Ceramics*. University of Valencia, Spain. 2006.
- [13] Järveläinen, M., Salpavaara, T., Seppälä, S., Roinila, T., Vilkkö, M., Levänen, E. *Huokoisien keraamin karakterisointi sähköisellä herätteellä*. 2013. Tampereen teknillinen yliopisto. Automaatio^{xx} seminar.
- [14] Bandara, R., Chan, T., Thambiratnam, D. *Frequency Response Function Based Structural Damage Detection Using Artificial Neural Networks*, 2012, School of Urban Development, Queensland University of Technology, Brisbane
- [15] Pallatt, N., Thornley, D. *The role of bound water and capillary water in the evaluation of porosity in reservoir rocks*. 1990. BP Research Centre, Sunbury-on-Thames
- [16] Traugott, M. *A Surface-Charge Model for Mudstones and the Application to Pore Pressure Prediction*. 2005. University of Durham, Department of Geological Sciences.
- [17] Roinila, T., Vilkkö, M., Taskinen, A. 2009. *Improved Fast Frequency Response Measurements of Switched-Mode Power Supplies Using Dirac-Ideal PRBS Excitation*. 2nd International Conference on Adaptive Science & Technology.
- [18] Roinila, T., Helin, T., Vilkkö, M., Hankaniemi, M, Koivisto, H. 2010. *Evaluating the Confidence of Frequency Response Function of a Switched-Mode Converter Using Distributional Models*. Tervajoki, Celerium Technologies Ltd.
- [19] Roinila, T., Vilkkö, M., Suntio, T. 2009. *Fast Frequency Response Measurement of Switched-Mode Converters in the Presence of Nonlinear Distortions*. Energy Conversion Congress and Exposition
- [20] Roinila, T. 2010. *Fast Frequency Response measurements of Switched-Mode Power Supplies*. Saarbrücken, LAP LAMBERT Academic Publishing AC & Co. KG . 62 s
- [21] Mansfield, M., O’Sullivan, C. 1998. *Understanding Physics*. West Sussex, John Wiley & Sons Ltd in association with Praxis Publishing Ltd. 755 s
- [22] Aro, M., Elovaara, J., Karttunen, M., Nousiainen, K., Palva, V. 2003. *Suurjännitetekniikka*. 3. painos. Jyväskylä, Bookwell Oy. 520 s

- [23] J. Lira-Olivares, D. Marcano, C. Lavelle, and F. G. Sánchez, "Determination of porosity by dielectric permittivity measurements in porous ceramics," *Revista Latinoamericana de Metalurgia, y Materiales*, vol. 20, no. 2, pp. 68–79, 2000.
- [24] Keraamit – VMV2005 – Tampereen teknillinen yliopisto. [WWW]. Saatavissa: http://www.ims.tut.fi/vmv/2005/vmv_4_3.php. [Viitattu: 1.10.2013]
- [25] Aluminum Oxide | Al₂O₃ Material Properties. [WWW]. Saatavissa: <http://accuratus.com/alumox.html>. [Viitattu: 1.10.2013].
- [26] Alumina (Al₂O₃) – Physical, Mechanical, Thermal, Electrical and Chemical Properties – Supplier Data by Ceramaret. [WWW]. Saatavissa: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=3382>. [Viitattu: 1.10.2013].
- [27] Seppälä, S. Keraamien ainettarikkomaton karakterisointi taajuusvastemenetelmillä. Tampereen teknillinen yliopisto, diplomityö, 2013.
- [28] Wiedenmann, D., Keller, L., Holzer, L., Stojadinovic, J., Münch, B., Suarez, L., Fumey, B., Hagendorfer, H., Brönnimann, R., Modregger, P., Gorbar, M., Vogt, U.F., Züttel, A. La Mantia, F., Wepf, R., Grobéty, B. Three-Dimensional Pore Structure and Ion Conductivity of Porous Ceramic Diaphragms, 2013, American Institute of Chemical Engineers, Wiley Online Library (wileyonlinelibrary.com)
- [29] Gershon, D., Calame, J. P., Birnboim, A. 2001. Complex permittivity measurements and mixing laws of porous alumina. AIP Publishing LLC.
- [30] Birnboim, A., Calame, J. P., Carmel, Y. Microfocusing and polarization effects in spherical neck ceramic microstructures during microwave processing. 1999. American Institute of Physics.
- [31] Saarenketo, T. Electrical properties of water in clay and silty soils. 1997. Finnish National Road Administration, Rovaniemi, Finland
- [32] Rahaman, M. N. 2007. Ceramic Processing. Boca Raton, Taylor & Fancis Group, LLC. 473 s.
- [33] Yopps, J.A., Fuerstenau, D.W. The zero point of charge of alpha-alumina. Department of Mineral Technology, University of California, Berkeley, USA. 1964.

- [34] Smit, W. and Holten, C. L. M., Zeta-potential and radiotracer adsorption measurements on EFG alpha-Al₂O₃ single crystals in NaBr solutions, *J. Colloid Interface Sci.*, 78, 1, 1980.
- [35] Delgado, A.V., González-Caballero, F., Hunter, R.J., Koopal, L.K., Lyklema, J. Measurement and interpretation of electrokinetic phenomena. 2007. Elkin 06, International Electrokinetics Conference, June 25-29, Nancy, France, Pages 194–224
- [36] Elimelech, M., Gregory, J., Jia, X., Williams, R.A. *Particle Deposition & Aggregation: Measurement, Modelling and Simulation*. 1. painos, 1995. Butterworth-Heinemann. 441 s.
- [37] Sposito, G. *The Environmental Chemistry of Aluminum*. 1995, 2. Painos. Department of Environmental Science. University of California. 333 s.
- [38] Carlson, J.J., Kawatra, S.K. Effects of CO₂ on the zeta potential of hematite. 2011. Michigan Technological University.
- [39] Al-Amoudi, A., Lovitt, R, Fouling strategies and the cleaning system of NF membranes and factors affecting cleaning efficiency. 2007.
- [40] Irvine, T. *An introduction to frequency response functions*. Fairborn, Ohio 2000. College of engineering and computer science, Wright State University.
- [41] Dorf, R, Bishop, R. *Modern Control Systems*, 2007, 11. painos, Prentice Hall, 1056 s.
- [42] Ljung, L. 1999. *System Identification: Theory for the User*. 2. painos. Prentice Hall PTR, New Jersey. 610 s
- [43] Aumala, O., Ihalainen, H., Jokinen, H., Kortelainen, J. 1998. *Mittaussignaalien käsittely*. 3. Painos. Tampere, Klingendahl Paino Oy . 323 s
- [44] Glyn, J. *Advanced Modern Engineering Mathematics*. 2010. 4. painos. Addison-Wesley Pub. 1064 s.
- [45] Brigham, E.O. *The Fast Fourier Transform*. 1978. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ.
- [46] *Fastest Fourier Transform in the West*. [WWW]. Saatavilla: <http://www.fftw.org/> [viitattu 1.10.2013]

- [47] Hart, R. K. A Study of Boehmite Formation on Aluminium Surfaces by Electron Diffraction. *Trans. Faraday Soc.* vol. 50, pp. 269-273, 1954. University of Cambridge.