

Miten paperin päällysteen massajakauma pystytään määrittämään laserindusoidulla plasmaspektroskopiolla ja kuinka tarkka menetelmä on?

Fysikaalisen kemian tutkielma

Petri Valkama

Jyväskylän Lyseon lukio

1.10.2002

# Miten paperin päällysteen massajakauma pystytään määrittämään laserindusoidulla plasm-spektroskopiolla ja kuinka tarkka menetelmä on?

## Tiivistelmä

Paperille levitettävän päällysteen massajakauman tasaisuus on tärkeä paperin laatuun vaikuttava tekijä. Laadunvalvonnassa on siksi tärkeää pystyä määrittämään päällysteen massajakauma. Tässä tutkimuksessa pyrittiin kehittämään menetelmä, jolla yksi- tai kaksikerroksisen päällysteen massajakauma pystyttiin määrittämään laserindusoidulla plasm-spektroskopiolla (LIPS). Lisäksi pyrittiin määrittämään menetelmän tarkkuus ja keinoja, miten sitä voitaisiin tarkentaa.

Päällysteen paksuus määritettiin kuorimalla sitä pois laserilla kerros kerrokselta. Päällysteen paksuus laskettiin läpäisyyn tarvittavien säteiden määrästä, aiemmin tehtyjen kalibrointimittausten perusteella. Päällysteen tasosuuntainen massajakauma määritettiin kun mittaus toistettiin useissa kohdissa. Mittauksia ja kalibrointia varten valmistettiin omat näytteet päällystämällä muovikalvoja ja kopiopaperia  $\text{CaCO}_3$ :sta ja styreeni-butadieenilateksista koostuvalla päällysteellä.

Päällystekerrokset erotettiin toisistaan ja pohjapaperista plasman emittoiman säteilyn spektrin muutosten perusteella. Eri päällystekerrosten erottamiseksi toisistaan ja pohjapaperista lisättiin lähempänä pohjapaperia olevaan päällystekerrokseen pieni määrä tunnisteainetta,  $\text{BaSO}_4$ :ia, jota ei normaalisti esiinny paperissa tai päällysteissä. Tämän aineen esiintymisen muutoksista oli tarkoitus pystyä määrittämään päällystekerrosten ja paperin rajakohdat tarkasti. Eroa päällysteen kerrosten välille ei  $\text{BaSO}_4$ :n avulla pystytty tekemään. Jonkinlainen yhteys kerrosten rajapinnan ja  $\text{BaSO}_4$ :n esiintymisen välillä löydettiin, mutta sian todettiin vaativan lisätutkimusta.

Koska tutkimuksen tavoitteena oli selvittää tutkittavan menetelmän tarkkuus ja sopivuus kyseisiin mittauksiin, laskettiin analyttisesti päällysteen paksuuden määrittämisessä esiintyvä virhe. Virheen huomattiin vaihtelevan päällysteen paksuudesta riippuen. Mitatuille näytteille virheeksi saatiin noin 7,5%. Menetelmän huomattiin näin ollen sopivan paperin päällysteen massajakauman määrittämiseen. Lisäksi löydettiin useita keinoja tarkentaa menetelmää.

Työhön kuului menetelmän suunnitteleminen, näytteiden valmistaminen, mittausten tekeminen ja laskujen sekä virheanalyysin tekeminen.

# Sisällysluettelo

	<b>Nimiösivu</b>	s.1
	<b>Tiivistelmä</b>	s.2
	<b>Sisällysluettelo</b>	s.3
<b>1.</b>	<b>Johdanto</b>	s. 4.
<b>2.</b>	<b>Menetelmän teoria ja työn toteutuksen suunnittelu</b>	s.4-9
	- 2.1. LIPS-menetelmän teoriaa	s.4-5
	- 2.2. LIPS-menetelmän käyttö paperin päällysteen analysoinnissa	s.5-6
	- 2.3. Suunnitelma paperin päällysteen massajakauman analysoimiseksi	s.6-9
<b>3.</b>	<b>Näytteiden valmistaminen</b>	s.9-12
	- 3.1. Valmistettavat näytteet	s.9
	- 3.2. Suunnitelma näytteiden valmistukseen ja kokeilumittausten tekeminen	s.9-10
	- 3.3. Lopulliset näytteet joihin päädyttiin ja niiden dataa	s.10-12
<b>4.</b>	<b>Mittausten tekeminen</b>	s.12-14
	- 4.1. Kalibrointinäytteiden mittaukset	s.12-13
	- 4.2. Paperinäytteiden mittaukset	s.13-14
<b>5.</b>	<b>Laskut, virheanalyysi ja tulokset</b>	s.14-19
	- 5.1. Vakioiden I ja V laskeminen	s.14-15
	- 5.2. Virheanalyysi	s.15-16
	- 5.3. Menetelmän tarkkuutta rajoittavat seikat keinot joilla tarkkuutta voidaan parantaa	s.16-19
	- 5.4. Paperinäytteen päällysteen massajakauman analysointi ja kartta massajakaumasta	s.19
<b>6.</b>	<b>Johtopäätökset</b>	s.20-21
	<b>Lähteet</b>	s.21
	<b>Asiantuntijat ja ohjaajat</b>	s.21
	<b>Liitteet</b>	s.21-25

# 1. Johdanto

Päällysteen tehtävä on parantaa paperin paino-ominaisuuksia. Päällyste koostuu neljästä pääkomponentista, vedestä, pigmenteistä, sideaineista ja lisäaineista. Pigmentteinä käytetään mm.  $\text{CaCO}_3$ :a, kaoliinia tai talkkia. Sideaineina käytetään erilaisia latekseja, jotka sitovat päällysteen yhtenäiseksi ja kiinnittää se pohjapaperiin. Lisäaineita ovat esimerkiksi optiset kirkasteet, dispergointiaineet ja CMC. Ne vaikuttavat lähinnä paperin prosessoitavuuteen ja niiden pitoisuudet ovat hyvin pieniä.<sup>1</sup>

Päällyste ei jakaudu tasaisesti paperille. Pienetkin vaihtelut päällysteen paksuudessa voivat aiheuttaa painetussa paperissa paperin pinnan laikullisuutta, niin sanottua mottlingia. Siksi laadunvalvonnassa on tärkeää pystyä määrittämään päällysteen tasaisuus eli massajakauma.

Päällysteen paksuus on vaikea mitata. Erityisesti kaksikerroksisen päällysteen eri kerrosten mittaaminen on vaikeaa. Tämä on kuitenkin tärkeää arvioitaessa päällystysprosessin eri vaiheiden toimintaa. Tämän tutkielman tarkoituksena on selvittää kuinka yksi- tai kaksikerroksisen päällysteen massajakauma mitataan LIPS-menetelmää käyttäen, kuinka tarkkoihin tuloksiin tällä menetelmällä päästään, mitkä ovat tarkkuutta rajoittavat tekijät ja miten menetelmää voidaan tarkentaa.

## 2. Menetelmän suunnitteleminen ja teoria

### 2.1. LIPS-menetelmän teoriaa

LIPS-menetelmässä aineen pintaan kohdistetaan voimakas, laserpulssi, jonka energia on muutamia millijouleja. Osa pinnan materiaalista muuttuu tämän vaikutuksesta kuumaksi plasmaksi, jonka lämpötila voi nousta kymmeneen tuhansiin kelvineihin. Tällöin pintaan muodostuu kuoppa eli kraateri.

Kun plasma muodostuu, on siinä höyrystyneitä atomeita ja ioneja, kaikista niistä alkuaineista, joita näytteessä oli. Hiukkaset ovat virittyneitä. Kun plasma jäähtyy ja hiukkasten viritystilat purkautuvat, emittoivat ne sähkömagneettistasäteilyä. Alkuaineet emittoivat säteilyä niille ominaisille aallonpituuksilla, joita sanotaan alkuaineen spektriviivoiksi. Tarkkailemalla plasman spektriä voidaan tunnistaa plasmassa esiintyvät alkuaineet.

Pääasiassa LIPS-menetelmää voi käyttää siis aineen koostumuksen analysointiin, mutta sillä voidaan myös erotella aineen kerroksia toisistaan. Niinpä sitä voitiin käyttää myös paperin päällysteen massajakauman

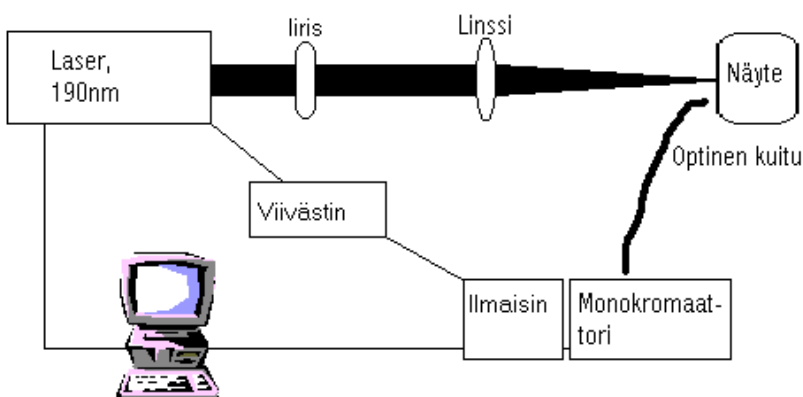
---

<sup>1</sup> H.Häkkinen, 1999

analysointiin ja eri päällystekerrosten erottamiseen toisistaan ja pohjapaperista. LIPS-menetelmää on ennenkin käytetty paperin päällysteen tutkimiseen, mutta tämä on ensimmäinen työ, jossa päällysteen paksuus on määritetty kuorimalla sitä pois kerros kerrokselta. Lisäksi tässä työssä on ensimmäistä kertaa määritetty analyttisesti menetelmään liittyvä virhe. Heikki Häkkänen esittelee väitöskirjassaan<sup>1</sup> muita LIPS-menetelmään perustuvia paperin päällysteen tutkimuksia.

## 2.2. LIPS-menetelmän käyttö paperin päällysteen analysoinnissa

Paperin päällystettä analysoitaessa käytettiin ArF-eksimeerilaaseria. Laserin aallonpituus oli 193nm ja se tuotti energialtaan 4,6mJ pulsseja, joiden kesto oli noin 10ns. Laserpulssi kohdistettiin kohtisuorasti päällysteen pintaan kvartsilinssillä, jonka polttoväli oli 4,0cm. Näyte oli kiinnitettynä siirtimiin, joiden askelmoottoreita voitiin liikuttaa askel kerrallaan, tietokoneella ohjaten. Tällöin mittaus pystyttiin suorittamaan tarkasti 2000µm eli 2,00mm etäisyydellä olevista pisteistä. Plasman lähettämä säteily kerättiin 45 asteen kulmassa laseriin nähden, optisia kuituja hyväksi käyttäen. Säteily jaettiin monokromaattorilla spektriä aallonpituuden suhteen, jonka jälkeen se havaittiin ilmaisimella, muutettiin digitaaliseen muotoon ja ohjattiin tietokoneelle. Tietokoneella voitiin tämän jälkeen nähdä spektri, josta voitiin eri aallonpituuksilla esiintyvien intensiteettihiippujen perusteella erottaa näytteessä esiintyneet alkuaineet. Alla on esitetty kuva käytetystä laitteistosta.



**Kuva1:** Mittauksissa käytetty laitteisto

Plasma lähettää jäähtyessään niin sanottua termistä taustasäteilyä atomeille ja ioneille tunnusomaisten emissoiden lisäksi. Varsinkin heti plasman synnyttyä terminen taustasäteily

on niin voimakasta, ettei atomeiden ja ioneiden emissioita voida erottaa. **Liitteessä 1 kuvassa 1** on kuva tällaisesta spektristä. Tämän takia plasman lähettämän säteilyn havainnointihetkeä viivästyttiin, jotta plasma olisi kerennyt jäähtyä sen verran että lähetettävästä säteilystä voitaisiin selvästi havaita atomeiden ja ioneiden emissiot. Tällainen luettavissa oleva spektri on **liitteessä 1 kuvassa 2**. Spektrissä näkyy myös tässä tutkielmassa tärkeille alkuaineille, kalsiumille ja bariumille, ominaiset spektriviivat.

<sup>1</sup>H.Häkkänen, 1999

Plasman lähettämän säteilyn perusteella erotettiin eri päällystekerrokset toisistaan ja pohjapaperista/muovista. Paperille levitettiin kaksi päällystekerroste, josta lähempänä paperia oleva sisälsi bariumsulfaattia. Bariumilla on useita tunnistettavia spektriviivoja, joten sitä oli tarkoitus käyttää tunnistaineena eri päällystekerrosten välillä. Bariumia ei normaalisti esiinny päällysteessä tai paperissa. Bariumsulfaatilla oli etuna myös niukkaliukoisuus veteen, mikä parantaa mittauksen tarkkuutta. Kuten myöhemmin tarkemmin selitetään, jouduttiin tekemään kaksi erillistä kalibrointinäytesarjaa, jotta voitiin ottaa huomioon näytteessä esiintyvien päällystekerrosten erilainen koostumus.

Kun pyrittiin erottamaan päällyste pohjapaperista/muovista, turvauduttiin bariumia selvempään havaintoaineeseen, kalsiumiin. Kalsiumia oli kaikissa päällysteissä, ja sen tarkkailtu spektriviiva on aallonpituudella 422,7nm. Kun päällyste on läpäisty, kalsiumin pitoisuus pienenee selvästi, sitä on pohjapaperissa/-muovissa vähän.

### 2.3. Suunnitelma paperin päällysteen massajakauman analysoimiseksi

Päällysteen analysoinnin perustana LIPS-menetelmässä on laserin synnyttämä kraateri. Kun samaan pisteeseen kohdistetaan toistuvia laserpulseja, kuluu päällyste pikkuhiljaa pois. Tällä tavoin voidaan porautua koko päällystekerroksen läpi. Kerroksen läpäisyyn tarvittavien säteiden lukumäärän perusteella pystytään laskemaan päällysteen paksuus, kun ensin on tehty sopivia kalibrointimittauksia. Jokainen säde poistaa noin 2-3 $\mu$ m päällystettä, riippuen päällysteen koostumuksesta. Jokainen säde poistaa likimain saman massamäärän päällystettä, koska säteiden energia on likipitään vakio ja päällysteen koostumuksen vaihtelun paikoittain voidaan olettaa olevan pientä. Tähän perustuen voidaan olettaa, että päällysteen läpäisyyn tarvittavien säteiden lukumäärän, ja sen, kuinka monta grammaa päällystettä on pinta-alayksikköä kohden, välillä on lineaarinen riippuvuus.

Määritellään uusi suure **neliömassa**, jota merkitään isolla **G**:llä, siten että  $G=m/A$ , jossa  $m$  on päällysteen massa ja  $A$  on pinta-ala jolle tuo massa on levitetty. Merkitään lisäksi päällysteen läpäisyyn kulloinkin tarvittavien säteiden lukumäärää, **säteisyyttä**, isolla **S**:kirjaimella. Koska  $S$ :n ja  $G$ :n välillä vallitsee lineaarinen riippuvuus, saadaan yhtälö  $S=G*I+V$  (**Yhtälö 1**), missä  $I$  ja  $V$  ovat vakioita. Koska ei ole mitään syytä olettaa toisin, voidaan olettaa, että erilaisilla päällystekoostumuksille  $I$  ja  $V$  ovat erilaisia. Toisin sanoen saman paksuisten mutta koostumukseltaan erilaisten päällysteiden läpäisyyn tarvitaan eri määrä säteitä.

Tämän teorian perusteella voidaan ajatella, että jos määritetään ensin kyseessä olevalle päällysteelle kertoimet  $I$  ja  $V$  ja mitataan sitten jossain kohdassa päällysteen läpäisyyn tarvittavien säteiden lukumäärä, voidaan päällysteen neliömassa kyseisessä kohdassa laskea yhtälöstä  $G=(S-V)/I$  (**Yhtälö 2**).  $I$  ja  $V$  määritetään kalibrointimittauksilla.

Sivellään viidelle muovikalvolle päällystekerros samalla päällysteellä, siten että jokaisen päällysteen neliömassa on eri. Mitataan mahdollisimman monesta, käytännössä noin kolmesta sadasta, pisteestä näytettä kohden päällysteen säteisyys. Otetaan jokaisen näytteen säteisyyskeskiarvo. Tämä keskiarvo kertoo sen, kuinka monta sädettä tarvitaan keskimäärin läpäisemään kukin päällyste. Oikeasti päällysteen neliömassa vaihtelee tässä kalibrointivaiheessakin huomattavasti. Tämän takia missään yksittäisessä pisteessä mitattu säteisyys ei kerro sitä säteisyyttä, joka tarvitaan läpäisemään täsmälleen kyseessä olevan päällysteen neliömassaa vastaava tasainen päällyste. Tämä keskiarvostaminen ottaa huomioon päällysteen neliömassan paikalliset vaihtelut, sillä kolmen sadan pisteen päällysteen neliömassojen keskiarvo on likimain koko päällysteen neliömassan suuruinen. Vastaavasti näiden kolmen sadan pisteen säteisyyden keskiarvo kertoo, kuinka monta sädettä tarvitaan läpäisemään kyseistä neliömassaa vastaava tasainen päällyste.

Keskiarvoistamisen etuja ovat, että se ottaa huomioon epätarkkuuden, joka syntyy siitä, että mitattaessa päällysteen läpäisyyn säteisyyttä, ei voida tarkalleen sanoa, onko viimeinen säde läpäissyt päällysteen juuri ja juuri, vai onko se läpäisynsä jälkeen vielä kulkenut pitkän matkan muovin sisään. Päällysteen läpäisyyn tarvittavien säteiden lukumäärän virhe on siis aina noin puoli sädettä. Tämä virhe joudutaan ottamaan huomioon kun mitataan paperinäytteille levitetyn päällysteen neliömassan virhettä, mutta tässä kalibrointivaiheessa virhe voidaan jättää huomiotta. Mitattaessa säteisyyskeskiarvo kolmesta sadasta pisteestä, on tuo puolen säteen virhe joskus toiseen suuntaan ja joskus toiseen suuntaan. Eri suuntiin olevat virheet kompensoivat toisiaan, jolloin kun otetaan keskiarvo säteisyyskeskiarvoista, jää virheen merkitys olemattomaksi.

Tämän keskiarvostamisen jälkeen on saatu viisi neliömassan arvoa, joita jokaista vastaa yksi säteisyyden arvo. Alussa oletettiin, että neliömassan ja säteisyyden välillä on lineaarinen riippuvuus. Tämä riippuvuus voidaan tarkistaa korrelaatiokertoimen  $r$  avulla. Mitä lähempänä  $r$ :n itseisarvo on yhtä, sitä vahvempi riippuvuus  $S$ :n ja  $G$ :n välillä on.<sup>1</sup> Korrelaatiokertoimen yhtälö on:

---

<sup>1</sup> J.R.Taylor, 1997, s.217

$$r = \frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X}) * (Y_i - \bar{Y})}{\sqrt{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2 \sum_{i=1}^N (Y_i - \bar{Y})^2}} \quad \text{Yhtälö 3} \quad \text{Jokaista regressiota varten tarkistetaan lineaarisen riippuvuuden}$$

olemassaolo. Jos riippuvuus on lineaarinen, eli  $r$  lähellä yhtä, laaditaan päällysteiden neliömassojen ja säteisyyksien välille lineaarisen regression yhtälö, joka saa muodon  $S_K = G_K * I + V$ . Alaindeksi  $K$   $S$ :ssä ja  $G$ :ssä ilmaisee kyseessä olevan kalibroinnissa käytetyt suureet.

Koska oletettavasti päällysteen läpäisyyn ei tarvita yhtään sädettä, jos päällystettä ei ole paperin pinnalla laisinkaan. Tällöin voidaan olettaa että  $V$ :n tulisi olla mahdollisimman lähellä nollaa. Koska kyse on lineaarisen regression avulla löydetystä vakioista, on epätodennäköistä että  $V$  on tasan nolla. Jos jostain syystä  $V$  on hyvin paljon suurempi tai pienempi kuin nolla, herättää se epäilyksen menetelmän tarkkuudesta. Erityisesti, jos kahdessa käytetyssä kalibrointisarjassa  $V$  poikkeaa huomattavasti nolasta samaan suuntaan, saa se epäilemään, että menetelmässä on jokin systemaattinen virhe, jota ei ole otettu asianmukaisesti huomioon.

Lineaarisen regression<sup>1</sup> mukaan  $I$ :n ja  $V$ :n yhtälöt ovat:

$$I = \frac{N * \sum (G_K * S_K) - \sum (G_K) * \sum (S_K)}{N * \sum (G_K)^2 - (\sum (G_K))^2} \quad \text{(Yhtälö 4)} \quad V = \frac{\sum (G_K)^2 * \sum (S_K) - \sum (G_K) * \sum (G_K * S_K)}{N * \sum (G_K)^2 - (\sum (G_K))^2} \quad \text{(Yhtälö 5)}$$

Yhtälöissä  $N$  on suoritettujen mittausten lukumäärä.

Kun  $I$  ja  $V$  oli näin saatu selville, voitiin mistä tahansa näytteestä, yksittäisestä  $xy$ -tason pisteestä, laskea päällysteen neliömassa yhtälön 2 mukaisesti. Koko paperin neliömassan jakauma voidaan selvittää mittaamalla neliömassa useissa pisteissä ja laskemalla niiden pisteiden neliömassan keskiarvo. Lisäksi voidaan rakentaa kartta, esimerkiksi paperin poikkileikkauksena, kuvaamaan päällysteen massajakaumaa suuremmalla alueella.

Tähän mennessä teoriaa on käsitelty vain päällystekerroksen kannalta. Alussa mainittiin, että  $I$ :n ja  $V$ :n arvot ovat päällyskohtaisia. Mittauksissa käytetään kahta päällystettä, joten loogisesti pitää laatia omat  $I$ :n ja  $V$ :n arvot molemmille päällysteille. On kuitenkin huomioitava se, että lisätty bariumsulfaatti on ainoa ero kahden päällysteen välillä, ja lisäksi sen pitoisuus on vielä hyvin pieni. Tällöin saattaa olla, että  $I$ :n ja  $V$ :n arvot kahdelle eri päällysteelle ovat niin lähellä toisiaan, ettei eroa tarvitse ottaa huomioon.

<sup>1</sup> J.R. Taylor, 1997, s.184

Koska ei voitu tietää onko näin, tehtiin omat kalibrointiin tarkoitetut muovikalvot eripaksuisine päällysteineen sekä sellaisella päällysteelle jossa on, että sellaiselle jossa ei ole bariumsulfaattia. Yllä esitetyllä tavalla laadittiin lineaarisen regression yhtälöt molemmille päällysteille, jolloin voitiin verrata päällysteiden I:n ja V:n arvoja. Merkitään  $I_I$ :llä ja  $V_I$ :llä sen päällysteen arvoja, jossa ei ollut bariumsulfaattia ja  $I_B$ :llä ja  $V_B$ :llä sen päällysteen arvoja, jossa oli bariumsulfaattia.

Jos päällysteiden I:n ja V:n arvojen välillä on huomattava ero, joudutaan mitattavan päällysteen neliömassa analysoimaan kahdessa osassa. Ylemmän päällystekerroksen, eli sen jossa ei ollut bariumsulfaattia, neliömassa on tällöin  $G_I=(S_I-V_I)/I_I$  ja alemman kerroksen neliömassa on  $G_B=(S_B-V_B)/I_B$ , jolloin kokonaisneliömassa on  $G_I+G_B$ , eli  $G=G_I+G_B=(S_I-V_I)/I_I+(S_B-V_B)/I_B$  (**Yhtälö 6**). Tämä muutos pidentää laskuja ja suurentaa mitattavan päällysteen neliömassan virhearviota, kuten myöhemmin nähdään.

### 3. Näytteiden valmistaminen

#### 3.1. Valmistettavat näytteet

Näytteitä valmistettiin kolmenlaisia, viisi muoville levitettyä päällystettä, joissa ei ollut bariumsulfaattia, sekä viisi muoville levitettyä päällystettä, joissa oli bariumsulfaattia. Nämä näytteet olivat kalibraatiota varten. Lisäksi laadittiin kolme näytettä paperille ja yksi paperi (numero 4) leikattiin samasta arkista, ja säilytettiin päällystämättömänä vertailukappaleena. Kolmella paperinäytteellä oli tarkoitus suorittaa lopulliset mittaukset. Paperille laadittavissa näytteissä päällyste oli kaksi kerroksien, lähempänä pohjapaperia oli bariumsulfaattia sisältävä kerros, jonka päällä oli kerros, joka ei sisältänyt bariumsulfaattia. Muoveille levitetyt päällysteet olivat yksikerroksisia. Kalibrointivaiheessa päällyste levitettiin muovikalvoille, koska muovin pinta on tasaisempi kuin paperin. Tällöin päällysteestäkin tuli tasaisempi, ja tasainen päällyste on etu kalibrointivaiheessa. Koska koko kalibrointinäytettä oli mahdoton mitata, antoi 300 mitatun pisteen keskiarvo sitä paremman kuvan koko päällysteestä, mitä tasaisempaa päällyste oli.

#### 3.2. Suunnitelma näytteiden valmistukseen ja kokeilumittausten tekeminen

Päällyste valmistettiin 250ml dekantterilasiin. Koska käytetystä styreeni-butadieeni-lateksista haihtuu mm. aivoille vaarallista liuotinta styreeniä, tehtiin koko työ vetokaapissa. Tarkoitus oli valmistaa kahdenlaisia päällysteitä. Molemmissa oli alkuperäisen suunnitelman mukaan tarkoitus olla 100 massaosaa  $\text{CaCO}_3$ :a, 14 massaosaa lateksia, 0,1 massaosaa CMC:tä ja toisessa lisäksi 2,5 massaosaa  $\text{BaSO}_4$ :a.

Päällysteitä sekoitettaessa huomattiin 100 osan  $\text{CaCO}_3$ :a vaativan niin paljon vettä sekoittuakseen tasaisesti, että sen määrää pudotettiin noin 40 osaan. Ilman teollisuuden käyttämiä dispergointiaineita, joiden avulla  $\text{CaCO}_3$  sekoittuu veteen huomattavasti paremmin, ei 100 osan käyttäminen ollut mahdollista.

Lisäksi huomattiin, että myöskään CMC eli tapettiliisteri ei sekoitu tarpeeksi hyvin ilman dispergointiaineita. CMC muodosti veden kanssa paakkuja, ja lisäsi pieninäkin määrinä veden viskositeettia niin, ettei muiden aineiden sekoittaminen onnistunut. Niinpä CMC jätettiin kokonaan pois. Tällä ei ole mitään vaikutusta tutkimuksen tuloksiin, sillä sekä kalibrointi, että paperinäytteen mittaukset on tehty samalle päällysteelle, jossa ei ole CMC:tä.

Ennen lopullisten näytteiden valmistusta valmistettiin 5 koeliuskaa, joilla tutkittiin sitä, kuinka paljon  $\text{BaSO}_4$ :a pitää päällysteessä olla, jotta se havaitaan spektrissä. Liuskoissa oli päällystettä, jonka koostumus oli 100 osaa  $\text{CaCO}_3$ :a ja 14 osaa lateksia, sekä 0,05, 0,20, 0,50, 1,00 tai 2,51 osaa bariumsulfaattia. Vain 2,51 osaisessa päällysteessä nähtiin selvä Ba:n spektriviiva.  $\text{BaSO}_4$ :n osien määrä pidettiin 2,51:ssä, ja  $\text{CaCO}_3$ :n osien määrä laskettiin 40:neen. Tällöin bariumin spektriviivan toivottiin näkyvän vielä paremmin.

### 3.3. Lopulliset näytteet joihin päädyttiin ja niiden dataa

Lopullisesti päällysteitä valmistettiin kahta laatua, sellaista jossa oli kiinteitä aineita 40 osaa  $\text{CaCO}_3$ :a ja 14 osaa lateksia, sekä sellaista, jossa oli 40 osaa  $\text{CaCO}_3$ :a, 14 osaa lateksia ja 2,5 osaa bariumsulfaattia. Laatua, jossa bariumsulfaattia ei ole, kutsutaan laaduksi A, laatua jossa bariumsulfaattia on, laaduksi B. Ensin sekoitettiin mahdollinen bariumsulfaatti pieneen määrään vettä. Varmistettiin bariumsulfaatin leviäminen kaikkialle ja rikottiin syntyneet pienet paakut. Tämän jälkeen lisättiin lateksi. Koska lateksi oli 48% vesiliuoksena, piti sitä punnita  $14/0.48=29.166666$  osaa eli noin 29.167 osaa. Lopuksi sekoitettiin mukaan  $\text{CaCO}_3$ . Sekoittaminen oli edelleen vaikeaa, vaikka  $\text{CaCO}_3$ :n osien määrää olikin vähennetty. Tämän takia jouduttiin lisäämään vettä enemmän kuin oli suunniteltu. M-Realin Kankaan paperitehtaan insinööriltä Sirkka Taipaleelta saatiin tietoja normaaleista massa koostumuksista. Hän kertoi mm. että normaalisti päällysteessa tulee olla noin 40% vettä. Valitettavasti käytetty veden määrä oli suurempi, ilman sopivia dispergointiaineita ei 40%:a onnistuttu saavuttamaan.

Kiinteiden ainesosien kokonaismäärä valittiin siten, että yksi osa vastaa yhtä grammaa. Lateksia punnittiin siis 29,167g,  $\text{CaCO}_3$ :a 40g ja mahdollisesti vielä bariumsulfaattia 2,5g. Massat punnittiin laboratoriovaa'alla, jonka tarkkuus oli 0,001 grammaa.

Ennen päällysteiden levittämistä muovi-/paperialustojen massa, leveys ja korkeus mitattiin. Kaikki muovi-/paperialustat oli leikattu 10/10cm kokoisiksi. Pituuden/leveyden virhe oli 0,05cm eli 0,0005m. Massojen virhe oli 0,001 grammaa. Muovit ja paperit numeroitiin ja niiden massat listattiin talukkoon 1.

Muovi	Massa, g ± 0,001g	Paperi	Massa, g ± 0,001g
1	1,406	1	0,818
2	1,410	2	0,808
3	1,388	3	0,804
4	1,369	4	0,813
5	1,376		
6	1,400		
7	1,393		
8	1,399		
9	1,390		
10	1,395		

**Taulukko 1:** Muovien ja papereiden massat ennen päällysteen levittämistä

Päällyste levitettiin isolla, 35mm leveällä pensselillä, jotta päällysteestä tulisi mahdollisimman tasainen. Kokeilut

pienemmillä pensseleillä antoivat epätasaisemman tuloksen. Päällysteiden annettiin kuivua. Tämän jälkeen ne punnittiin uudelleen. Muoveille 1-5 levitettiin päällystettä A, muoveille 6-10 päällystettä B. Paperinäytteille levitettiin ensin päällystettä B, sitten niiden annettiin kuivua, paperit punnittiin ja kuivuneelle päällysteelle levitettiin edelleen päällystettä A. Tämän jälkeen paperit punnittiin vielä kolmannen kerran. Paperinäytteistä ensimmäinen ja toinen epäonnistuivat, päällyste karisi niistä pois, eikä niitä näin ollen voitu punnita tai mitata. Ne hylättiin.

Uudet massat listattiin taulukkoon 2 ja massan muutokset sekä kunkin näytteen päällysteiden neliömassat taulukkoon 3. Taulukossa 3 jokaisessa ruudussa ennen viivaa on massa muutos ja viivan jälkeen päällysteen neliömassa, joka saatiin jakamalla massan muutos paperin/muovin pinta-alalla. Kolmannesta eli onnistuneesta paperista kirjattiin sekä ensimmäisen, että toisen päällysteen jälkeiset tulokset. Sarakkeessa 3.a. on ensimmäisen, B päällystäneen levittämisen jälkeen mitattu massa muutos ja neliömassa, sarakkeessa 3.b. on päällysteen A levittämisen jälkeen mitattu massan muutos ja neliömassa. Koko päällysteen neliömassa on siis 3.a. ja 3.b. sarakkeiden neliömassojen summa.

Muovi	Massa, g	Paperi	Massa, g
1	2,341	1	Epäonnistui
2	2,234	2	Epäonnistui
3	3,080	3.a.	1,284
4	1,564	3.b.	2,358
5	2,790	4	0,813
6	1,681		
7	2,887		
8	3,166		
9	1,640		
10	2,634		

**Taulukko 2:** Muovien ja papereiden massat päällysteen levittämisen jälkeen.

Tämän jälkeen näytteet vietiin mitattaviksi.

## 4. Mittausten tekeminen

Mittaukset tehtiin Jyväskylän yliopiston fysikaalisen kemian osastolla. Ohjaajana työssä ja mittauksissa toimivat FT Heikki Häkkänen ja FM Saara Kaski. Käytetty laitteisto esitettiin ylempänä.

### 4.1. Kalibrointinäytteiden mittaukset

Kalibrointivaiheessa mitattiin kaksi viiden näytteen sarjaa eli yhteensä 10 näytettä. Jokaisesta näytteestä mitattiin 300 pistettä. Jokaisessa pisteessä ammuttiin päällysteeseen laserpulsseja, päällysteen paksuudesta riippuen 40-100 pulssia pistettä kohti. Päällysteessä oli paljon kalsiumia,  $\text{CaCO}_3$ :a, joten kalsiumin spektriviivat näkyi hyvin. Kun päällyste loppui ja muovi tuli vastaan, putosi kalsiumin spektriviivojen intensiteetti. Liitteen 1 kuvassa 3 on spektri, jossa näkyy päällysteestä havaittu suuri kalsiumin intensiteetti ja pohjapaperia vastaava pieni intensiteetti. Tietokone keräsi datan mittauksista. Datan pohjalta piirrettiin kalsiumin aallonpituudella 422,7nm olevan spektriviivan intensiteetin muutos ammuttujen pulssien lukumäärän funktiona. Kuvaajasta nähtiin minkä pulssin kohdalla tämä intensiteetti putosi huomattavasti. Tästä voitiin päätellä päällysteen loppuneen ja pohjapaperin/-muovin tulleen vastaan. Tämä ero näkyi selvästi, kuten voidaan nähdä liitteen 1 kuvan 4 sarjassa 1. Päällysteen säteisyys oli siis helppo määrittää

Myös epäselviä tapauksia oli, esimerkiksi sellainen kuin liitteessä 1 kuvassa 4, sarjassa 2. Tällaisia tapauksia varten ei auttanut muu kuin laatia tarkat säännöt siitä, missä kohtaan päällysteen milloinkin tulkitaan päättyneen.

Muovi	Massa, g	Paperi	Massa, g
1	0,935 / 93,5	1	Epäonnistui
2	0,824 / 82,4	2	Epäonnistui
3	1,692 / 169,2	3.a.	0,480 / 48,0
4	0,195 / 19,5	3.b.	1,074 / 107,4
5	1,411 / 141,1	4	0,813
6	0,281 / 28,1		
7	1,494 / 149,4		
8	1,767 / 176,7		
9	0,250 / 25,0		
10	1,239 / 123,9		

**Taulukko 3:** Muovien ja papereiden massojen muutokset päällysteen levittämisen jälkeen, sekä päällysteiden neliömassat

Tärkeintä näissä säännöissä oli, että niitä noudatettiin myös paperinäytteitä mitattaessa, jotta kalibroinnissa määritetyt luvut pitivät delleen paikkansa.

Jokaisessa näytteessä säteisyysdet tietysti vaihtelivat. Hajonta oli suurta, mutta keskittyi selvästi tiettyjen arvojen ympärille, päällysteestä riippuen. Jokaiselle näytteelle laskettiin päällysteen säteisyyskeskiarvo. Keskiarvot kirjattiin taulukkoon 4.

Näyte	1	2	3	4	5
Keskiarvo	5,3600	4,734693878	9,433846154	2,591362126	7,394136808
Näyte	6	7	8	9	10
Keskiarvo	3,304878049	8,216494845	10,03322259	3,155629139	7,185810811

**Taulukko 4 -** Kalibrointinäytteiden säteisyyskeskiarvot

Näitä tuloksia käsiteltiin edelleen luvussa 5-Laskut, virheanalyysi ja tulokset

#### 4.2. Paperinäytteiden mittaukset

Paperille laadittuja päällysteitä analysoitaessa mitattiin päällysteen neliömassaa neljällä peräkkäisellä senttimetrin pätkällä. Eri päällystekerrosten välille pyrittiin tekemään ero bariumsulfaatin esiintymisen perusteella. Mittauksissa porauduttiin päällysteen läpi ampumalla siihen laserpulseja yksi kerrallaan. Ensimmäisenä vastassa oli päällystekerros A, jossa ei ollut bariumsulfaattia. Kun oltiin päästy päällimmäisen kerroksen läpi, olisi spektrissä ollut määrä alkua näkyä bariumin spektriviiva. Tämä olisi pitänyt jatkua kunnes päällysteen toinen kerros olisi kulunut pois ja pohjapaperi olisi tullut vastaan. Näin ei käynyt. Barium spektriviivan aallonpituudella nähtiin tasaisesti pienempiä piikkejä, ja aina yksi, selvästi muita korkeampi, piikki. Esimerkki tällaisesta spektristä on liitteessä 1 kuvassa 5. Tämä tarkoitti sitä, ettei voitu sanoa, mihin kohtaan ensimmäinen kerros loppui, ja mistä toinen alkoi. Huomattiin tosin, että korkein piikki asettui keskimäärin niille kohdin, missä ensimmäisen päällysteen oli, kerrosten suhteellisten paksuuksien perusteella, määrä loppua ja toisen päällysteen määrä alkaa. On mahdollista, että päällystekerrosten raja on suurimman intensiteettihiipun kohdalla, mutta tämän asian varmentaminen vaatisi lisää tutkimuksia. Niinpä se jätettiin myöhempien tutkimusten selvitettäväksi.

Päällysteiden rajaa ei voitu määrittää, mutta päällysteen kerroksien yhteinen säteisyys voitiin mitata. Tämän säteisyyden perusteella laskettiin koko päällysteen neliömassa jokaisessa mitatussa pisteessä. Päällyste oli hyvin epätasaisesta. Tällöin koko päällysteen keskimääräistä neliömassaa ei voitu määrittää tarkasti, vaikka päällysteen neliömassa mitattiinkin useassa kohdassa. Tällainen tarkka koko päällysteen neliömassan määrittäminen vaatisi koko näytteen kartoittamista, ja sellaisen pistemäärän analysointi vaatisi tehokkaan tietokoneohjelman, muuten työ

veisi yli 300 tuntia. Luvussa 5- Laskut, virheanalyysi ja tulokset on esitetty kartta, jossa nähdään kokonaispäällysteen massajakauma neljän senttimetrin pätkältä. Tämä kartta on yksi varteenotettavimmista tavoista päällysteen massajakauman esittämiseen, ja sitä on käytetty muissakin vastaavissa tutkimuksissa<sup>1</sup>.

## 5. Laskut, virheanalyysi ja tulokset

### 5.1. Vakioiden I ja V laskeminen

Kun tarvittavat mittaukset oli tehty, määritettiin molemmille päällysteille A ja B korrelaatiokerroin  $r$  kaavalla 3. Päällyste A:lla tehdyille sarjalle eli näytteille 1-5 saatiin  $r_I=0,9891512081$  ja päällyste B:llä tehdyille sarjalle eli näytteille 6-10 saatiin  $r_B=0,9966031793$ . Lisäksi laskettiin korrelaatiokerroin kaikkien kymmenen kalibroitinnäytteen yhteiselle sarjalle,  $r_Y=0,9885480305$ . Tämä tarkoitti, että sekä molemmissa sarjoissa erikseen, että yhdessä yhdistetyssä kalibroitisarjassa vallitsee lineaarinen riippuvuus neliömassan ja säteisyyden välillä. Menetelmän suunnitelluvaiheessa tehty oletamus oli oikeassa.

Kun tiedettiin neliömassan ja säteisyyden riippuvan toisistaan lineaarisesti, laskettiin lineaarisen regression yhtälön kertoimet I ja V kaavojen 4 ja 5 avulla.

Lopullisiksi kertoimiksi päällysteelle, jossa ei ollut bariumsulfaattia saatiin:

$$I_I=0,00448224068 \quad \text{ja} \quad V_I=1,36946957$$

Ja päällysteelle, jossa oli bariumsulfaattia saatiin:

$$I_B=0,0433336224 \quad \text{ja} \quad V_B=2,018978002$$

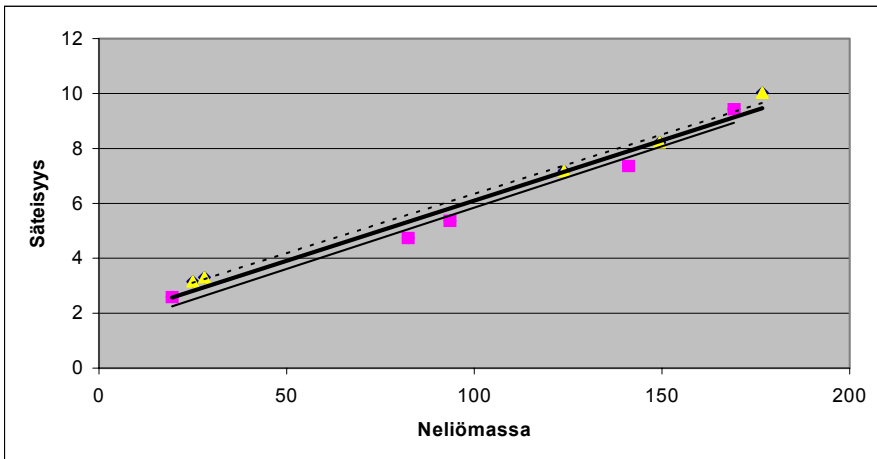
I:den huomattiin olevan hyvin lähellä toisiaan, ja vaikka V:iden arvot erosivatkin suuresti, päätettiin laatia yhteinen lineaarisen regression yhtälö kaikista kymmenestä kalibroitinnäytteestä. Suuret erot V:iden arvoissa selitetään kappaleessa 5.3.

Lineaarisen regression mukaan saatiin  $I_Y=0,0439143063$  ja  $V_Y=1,710932217$ . Näitä suureita käytettiin koko päällysteen neliömassan määrittämiseen paperinäytteen mittauspisteissä. Kuvassa 6 on esitetty sekä kaksi erillistä, että yksi yhteinen regressiosuora. Kuten nähdään, ovat ne hyvin lähellä toisiaan.

---

<sup>1</sup> H.Häkänän, 1997

Koska mittauksissa ei pystytty tekemään eroa päällystekerrosten välille, oli ainoa keino koko päällysteen neliömassan määrittämiseen se, että kohdellaan päällystekerroksia samanlaisina ja laaditaan niille näin ollen yhteinen lineaarisen regression yhtälö, joka ottaa huomioon molemmista näytteistä tehdyt mittaukset. Kuten virheanalyysissä nähdään, tämä pienensi päällysteen neliömassan virhettä.



**Kuva 6** - Näytteiden regressiosuorat. Paksu viiva kuvaa 10 näytteen yhteistä regressiota, katkoviiva sarjan B ja ohut, yhtenäinen viiva sarjan A regressiota.

## 5.2. Virheanalyysi

Päällysteen neliömassan laskemisen lisäksi oli tärkeää laskea myös neliömassan virhe. Virheen määrittäminen tapahtui virheen etenemislailalla ja lineaariseen regressioon liittyvien virheiden käsittelyllä.<sup>1</sup>

Lähtökohtana virheanalyysissä oli koko päällysteen neliömassan kaava  $G = (S_Y - V_Y) / I_Y$ , joka voidaan tässä vaiheessa yksinkertaistaa, pudottamalla alaindeksi Y:t pois. **Liitteessä 2** on näytetty virheen johto.

Lopulliseksi neliömassan virheeksi saatiin:

$$\delta G = \sqrt{\left( \sqrt{\left( \frac{\delta S}{I} \right)^2 + \left( -\frac{\delta V}{I} \right)^2 + \left( -\frac{S-V}{I^2} * \delta I \right)^2} \right)^2 + \left( \frac{0,05 * (S-V)}{\sqrt{S} * I} \right)^2} \quad \text{Yhtälö 6}$$

Ja suhteelliseksi virheeksi saatiin:

$$\frac{\delta G}{G} = \sqrt{\left( \frac{I \sqrt{\left( \frac{\delta S}{I} \right)^2 + \left( \frac{\delta V}{I} \right)^2 + \left( \frac{S-V}{I^2} * \delta I \right)^2}}{S-V} \right)^2 + \left( \frac{0,05}{\sqrt{S}} \right)^2} \quad \text{Yhtälö 7}$$

<sup>1</sup> J.R. Taylor, 1997, s.75 ja s.187-190

Näillä yhtälöillä voidaan jokaisessa mitatussa näytteen pisteessä laskea päällysteen neliömassan virhe ja suhteellinen virhe. Näiden yhtälöiden merkitystä, menetelmässä ilmenneitä epätarkkuuksia ja mahdollisuuksia tarkkuuden parantamiseen pohditaan seuraavassa alaluvussa.

Säteisyys	Suht. Virhe	Säteisyys	Suht. Virhe	Säteisyys	Suht. Virhe
3	44,63%	6	14,47%	9	9,63%
4	25,59%	7	12,18%	10	8,86%
5	18,28%	8	10,68%	11	8,29%

**Taulukko 4** - Eri säteisyysiksi vastaavat neliömassan suhteelliset virheet.

### 5.3. Menetelmän tarkkuutta rajoittavat seikat ja keinot, joilla tarkkuutta voidaan parantaa

Menetelmän tarkkuutta rajoittavat sekä matemaattiset, virhefunktioista johtuvat syyt, että mittausten ja näytteiden laatimisen epätarkkuudesta johtuvat syyt.

Kuten suhteellisen virheen yhtälöstä huomataan, kyse on funktiosta S:n suhteen. Funktion asymptotina on suora  $S=V$ , ja kun S kasvaa, virhe pienenee, kääntäen verrannollisena S:ään. Suhteellinen virhe siis pienenee nopeasti S:n kasvaessa, ja on vastaavasti suuri kun S on lähellä V:tä. Tämä säteisyden vaikutus suhteellisen virheeseen nähdään taulukossa 4. Menetelmän heikkous on, ettei sillä voida mitata luotettavasti ohuita päällysteitä, joiden läpäisyyn kuluu vähän säteitä. Yksi tapa tarkkuuden parantamiseen on säteiden energian pienentäminen, tällöin säteisyys kasvaa ja virhe pienenee. Tässä tulee kuitenkin raja vastaan. Laitteisto voi havaita plasman emittoiman säteilyn vain, jos laserpulssin energia on ollut riittävän voimakas. Raja tulee vastaan myös siinä, kuinka pieneksi virhe voi käytännössä kutistua säteisyttä lisäämällä. Mitä suuremmaksi säteisyys kasvaa, sitä hitaammin virhe pienenee säteisyden kasvaessa. Esimerkiksi yhteiselle 10 näytteen kalibraatiosarjalla saaduille arvoille, jos säteisyys olisi 40, olisi suhteellinen virhe 5,62% ja jos säteisyys olisi 60, olisi suhteellinen virhe edelleen 5,49%. Voidaan siis todeta, että säteisyttä kasvattamalla eli pulssien energiaa pienentämällä, ei virhettä saada kutistettua alle 5,5%:tin. Tästä tarkempaa tulokseen pääseminen edellyttäisi tarkempaa kalibroitua, jolloin lineaariseen regressioon liittyvät virheet pienenesivät.

Suhteellinen virhe kasvaa kun S pienenee, sillä suhteellisen virheen lausekkeen termeistä vain yksi pienenee S:n

pienentyessä. Termit  $\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2$  ja  $\left(\frac{\delta V}{I}\right)^2$  pysyvät vakioina. Tämä asettaa suhteelliselle ja absoluuttiselle

virheelle rajan, absoluuttisen virheen minimiarvo saavutetaan kun  $S=V$ , jolloin virhe on  $\delta G = \sqrt{\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2 + \left(\frac{\delta V}{I}\right)^2}$

Suhteellista virhettä ei tällöin voida laskea, koska  $V-S=0$ . Tämä on luonnollista, sillä tässä tapauksessa yhtälö 2

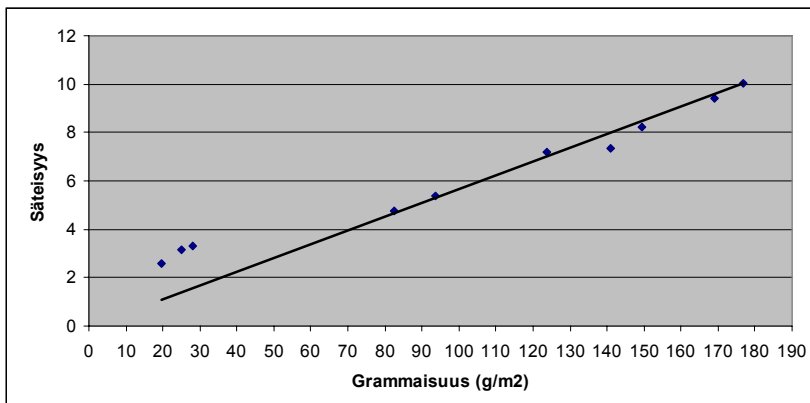
antaa päällysteen neliömassaksi  $0\text{g/m}^2$ , mikä on aivan järjetön tulos. Jos päällysteen säteisyys jossain kohdassa on suurempi kuin nolla, pitäisi tuossa kohdassa ilman muuta olla jonkin verran päällystettä. Niinpä ei ole ollenkaan erikoista, ettei suhteellista virhettä tässä paikassa voi laskea. Paljon nolasta poikkeava V:n arvo on siis yksi menetelmän heikkouksista. Syitä tähän suureen V:n arvoon käsitellään edempänä tässä kappaleessa.

Saatu virheen riippuvuus S:stä selittää, miksi koko päällysteen neliömassa ja virhe kannattaa laskea yhden, vaikkakin hieman epätarkemman, kalibraation, kuin kahden tarkan kalibraation avulla. Jos päällyste jaetaan kahteen osaan, on molempien osien säteisyys paljon pienempi, kuin koko päällysteen säteisyys. Koska molempien päällysteiden suhteellinen virhe lisääntyy nopeasti S:n pienentyessä, saadan eri kerrosten virheet yhdistettäessä suurempi virhe, kuin jos virheet lasketaan yhdellä kalibraatiolla ja suuremmalla S:n arvolla. Esimerkiksi liitteessä 2 saatiin yhden kalibraation menetelmällä koko päällysteen virheeksi noin 8,72%, mutta kahdessa eri osassa laskettaessa, olettaen että kerrokset ovat yhtä paksuja, saataisiin virheeksi noin 14%.

Myös mittausten ja näytteiden laadinnassa ilmenevät virheet vaikuttavat menetelmän tarkkuuteen.

Virheanalyysin johtamisessa huomattiin, että yhtälössä  $\delta S_{K-TOT} = \sqrt{(\delta S_K)^2 + (I * \delta G_K)^2}$  termin  $(I * \delta G_K)^2$  merkitys on vähäinen, koska se on aina toista termiä paljon pienempi. Tällöin mittauksen epätarkimpien osien, päällysteen massan ja näytteiden mittojen virheiden merkitys jäi pieneksi.

Merkittävään asemaan nousivat kalibrintimitauksissa syntyvät virheet. Ohuimpien näytteiden mittauksissa ongelmaksi muodostui se, että vaikka päällyste oli selvästi niin ohutta, että laserin olisi pitänyt paikoin mennä läpi ensimmäisellä pulssilla, ei näin käynyt. Tai oikeammin, todellisuudessa näin varmaankin tapahtui. Koska läpäisyä mitattiin kalsiumin spektriviivan intensiteetin muutoksen perusteella, ja ensimmäinen pulssi antoi aina suuren intensiteetin arvon, laskettiin vastan toisen pulssin läpäisseen päällysteen.



**Kuva 7-** Kaikkien kalibraationäytteiden neliömassojen ja säteisyysien välille piirretty, origon kautta kulkevaksi sovitettu suora

Tähän ensimmäiseen korkeaan intensiteettiin riitti esim. pelkkä sormien

mukana kulkeutunut päällyste. Tämä sai ohutpäällysteiset näytteet poikkeamaan trendistä. **Kuvassa 7** on esitetty kaikkien kymmenen kalibrointinäytteen neliömassojen/säteisyyksien pisteet, ja siinä näkyy hyvin niiden pisteiden, joiden neliömassa on pieni, poikkeavuus trendistä. Piirretty suora ei ole oikea regressiosuora, vaan pistejoukon kautta sovitettu, pisteen (0,0) kautta kulkeva suora, jossa näkyy miten hyvin muut pisteet sopivat tälle "optimaaliselle" suoralle, jonka  $V$  on nolla. Tästä voidaan päätellä, että suuri  $V$ :n arvo oikeassa regressiosuorassa johtuu kolmesta, pienen neliömassan omaavasta, kalibrointinäytteestä, joiden säteisyyden arvo on liioitellun suuri. Syy suureen  $V$ :n arvoon on systemaattinen virhe. Virheestä päästään eroon, kun pienennetään säteiden energiaa eli lisään niiden määrää. Tällöin myös ohuisiin päällysteisiin kuluu useita säteitä.

Aluksi harkittiin niiden kolmen pisteen hylkäämistä, joiden neliömassa oli pieni, mutta näin suuren datamäärän hylkääminen ei alunalkaenkaan tuntunut viisaalta, ja lisäksi virhearvio tuli suuremmaksi kun kalibraatiopisteiden määrä pudotettiin kymmenestä seitsemään.

Pienten neliömassojen vaikutus  $V$ :n arvoon selittää myös, miksi näytesarjojen A ja B  $V$ :n arvot poikkeavat toisistaan. Sarjassa A oli yksi, ja sarjassa B kaksi näytettä, joiden neliömassa oli pieni. Tällöin sarjass B pienten neliömassojen vaikutus painottui enemmän, jolloin  $V$ :n arvo kohosi korkeammaksi kuin A:n. Tämä ongelma on helppo välttää tulevissa mittauksissa, riittää kun käytetään molemmissa sarjoissa suunnilleen samanlaisia, mieluiten nykyistä paksumpia päällysteitä.

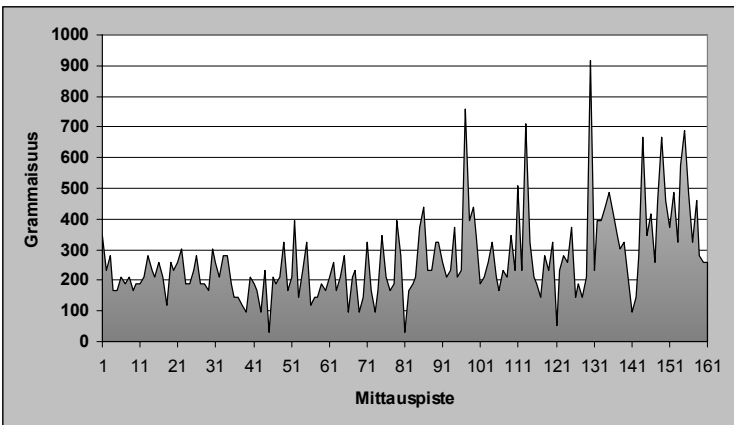
Muita menetelmän epätarkkuudesta johtuvia syitä olivat mm. se, ettei aina pystytty sanomaan varmasti, missä kohdin päällyste loppui ja missä muovi/paperi alkoi. Asia on tuoto jo esille luvussa 4.1. Yhdestä epäselvästä tilanteesta on kuva liitteessä 1, kuvassa 4, sarjassa 2. Aiemmin mainittiin myös säännöt, joiden mukaan näytteitä tulkittiin epäselvissä tilanteissa. Säännötkään eivät ratkaisseet kaikkia tilanteita. Kalibrointimittauksissa epätietoisuuden vaikutukset olivat vähäisemmät. Kolmen sadan mittauksen myötä ne tasapainottivat toisiaan. Paperinäytettä mitattaessa aiheuttivat tulkintavaikeudet selviä ongelmia päällysteen säteisyyden määrittämisessä. Nämä ongelmat olivat kuitenkin suhteellisen harvinaisia, joten ne eivät pilaa menetelmän soveltuvuutta päällysten massajakauman määrittämiseen. Lisäksi tietokone on mahdollista ohjelmoida tunnistamaan päällysteen päättymiskohta syöttämällä sille esimerkkidataa kuvaajista, joissa päällysteen päättymiskohta tiedetään.

Epäselvät tapaukset johtuivat mm. siitä, että laserin muodostama kraateri ei ollut pohjaltaan tasainen. Sen sijaan, että olisi kuorinut päällystettä vain altaan, kuori laser sitä myös sivuiltaan. Tällöin kraateri syveni ja leveni

jokaisen pulssin myötä. Tällöin joissain tapauksissa laser kohtasi sivuillaan niin paljon päällystettä, että kalsiumin intensiteetti säilyi korkeana, vaikka päällyste olikin jo läpäisty.

#### 5.4. Paperinäytteen päällysteen massajakauman analysointi ja kartta massajakaumasta

Paperinäytteen massasta mitattiin pieni alue hyvin tarkasti. Koko paperin kartoittaminen niin tarkasti, että koko näytteen keskimääräinen neliömassa voitaisiin selvittää, oli mahdotonta. Se olisi vaatinut vähintään tuhansia mittauspisteitä eli satoja työtunteja. Tyydyttiin laatimaan pieneltä alueelta kartta päällysteen neliömassasta. Kartta on poikkileikkaus paperista, siinä päällyste on kuvattu mustalla ja pohjapaperi valkoisella. Kartta on piirretty neljän sentin mittaiselta pätkältä. Sentin alueelta pisteitä on mitattu 250 $\mu\text{m}$  välein eli 40 pistettä senttimetriä kohden. Yhteensä siis 160 pistettä. Päällysteen eri kerrosten erottelu toisistaan bariumsulfaatin avulla ei onnistunut, mutta koko päällysteen neliömassa mitatuissa pisteissä voitiin määrittää, kun tehtiin yhteinen kalibrointi kaikkien kymmenen kalibrointinäytteen pohjalta. Koska datan esittäminen tässä muuten kuin kartan muodossa veisi liikaa tilaa, tyydytään karttaesitykseen. Kartan laatiminen tapahtui laskemalla jokaisesta 160 pisteestä neliömassa ja piirtämällä neliömassojen avulla kuvaaja. Y-akselille tuli neliömassa ja x-akselille tulivat mittauspisteet.



**Kuva 8** - Kartta paperinäytteen päällysteen massajakaumasta

Keskimääräiseksi päällysteen neliömassaksi näissä 160 pisteessä saatiin noin 266,5 g/m<sup>2</sup>. Tämä on selvästi enemmän kuin punnitsemalla saatu neliömassa, joka on noin 155,4 g/m<sup>2</sup>. Tämä kuvastaa

sitä, ettei 160 pisteen kartoittaminen riitä koko näytteen päällysteen neliömassan kartoittamiseen. Tämä tulos oli jo odotettavissa, sillä silmämääräisesti nähtiin, että mitatulla neljän senttimetrin alueella päällyste oli paksumpaa kuin muualla. Kyseinen mitattu alue oli kuitenkin tasaisin ja päällyste oli säilynyt siinä parhaiten, joten se oli mittaukselle paras paikka. Keskimääräinen säteisyys mitatuissa 160 pisteessä oli noin 13.40373, josta saatiin keskimääräiseksi suhteelliseksi virheeksi noin 7,54%. Säteisyys vaihteli välillä 3-42 jolloin suhteellinen virhe vaihteli välillä 44,6%-5,60%. Virheen vaihtelu oli suurta.

## 6. Johtopäätökset

Virheanalyysin jälkeen todettiin, että neliömassan määrittämisessä esiintyvä virhe on kohtuuden rajoissa. Lisäksi löydettiin monia keinoja mittausten tarkentamiseen, ja on todennäköistä, että näillä keinoin päästäisiin vielä tarkempiin mittauksiin. Tärkeä seikka, joka huomattiin, oli, että koko päällysteen virheen määrittämisen täytyisi tapahtua yhdessä osassa, vaikka päällyste olisikin kaksiosainen. Tällöin menetelmä sopii parhaiten sellaisille kaksikerroksisille päällysteille, joidenka päällystekerrosten koostumus on jotakuinkin sama, eli joille voidaan laatia yhteinen kalibraatio-suora. Toisaalta menetelmä sopii täydellisesti myös yksikerroksiselle päällysteelle.

Bariumsulfaatti huomattiin sopimattomaksi merkkiaineeksi. Ainakaan se ei toiminut niin kuin oli suunniteltu. Avoimeksi jäi, pystytäänkö bariumin intensiteetin muutoksista päättelemään päällystekerrosten rajapinnan sijainti. Kuten sanottiin, tuon asian selvittäminen ei kuulu tähän tutkimukseen vaan jätetään myöhempien tutkimusten selvitettäväksi. Bariumsulfaatti oli huono merkkiaine myös siksi, että sitä jouduttiin lisäämään paljon ennen kuin se näkyi. Tällöin tuli ongelmaksi se, että oltiin vaarassa joutua käsittelemään päällystekerroksia kahtena erillisenä kerroksena. Tämän takia pitäisi valita sellainen merkkiaine, joka näkyy pienempinä määrinä. Näin säästyttäisiin kahden kerroksen ongelmalta. Merkkiaineen lisäämien on sinällään hyvä idea, sillä se mahdollistaisi esimerkiksi eri päällystysprosessin vaiheiden toimivuuden tarkkailun, kun pystyttäisiin erottamaan missä vaiheessa prosessia mikäkin osa päällysteestä on paperille ajettu.

Menetelmän rajoituksia ovat mm. se, ettei sillä saada päällysteen tarkkaa profiilia. Ei siis tiedetä sitä, että jos jossain kohdassa on paljon päällystettä, että onko päällyste itseasiassa koholla pinnasta, vai onko paperi päällysteen alla kuopalla. Tämän määrittämiseen tarvittaisiin kalliita profilometrejä, eikä moinen kuulu tämän tutkimuksen piiriin.

Teollisuuden kannalta menetelmä on sopiva päällysteen massajakauman määrittämiseen. Etuna menetelmässä on se, ettei teollisuuden tarvitse kertoa mitään näytteestään analyysin tekeväälle yhtiölle. Riittää kun heille annetaan muutamia kalibrointinäytteitä, joista annetaan tietoja. Itse mitattavista näytteistä ei tarvitse kertoa mitään. Tämä on etu, koska teollisuus ei yleensä halua kilpailusyistä paljastaa näytteistä mitään niitä tutkivalle yritykselle. Tämä saattaa vaikeuttaa mittauksia tekevän laboratorion ja työn teettäjän välistä yhteistyötä. Tällä menetelmällä ongelmaa ei synny.

Haittana menetelmässä teollisuuden kannalta ovat vaihtelevat virheet. Kun sekä absoluuttinen että suhteellinen virhe muuttuvat säteisyden funktiona, vaihtelee menetelmän tarkkuus suuresti. Tämän takia pitäisi pyrkiä käyttämään mahdollisimman suuria sädemääriä eli pienienergisiiä pulsseja, jolloin virhe olisi joka tapauksessa hyvin pieni, ja yhden tai kahden säteen muutokset säteisydessä eivät vielä muuttaisi virhettä dramaattisesti.

Kaiken kaikkiaan tutkimus pääsi taivoitteisiinsa, eli kehitti ja tutki menetelmää, jolla paperin päällysteen massajakauma voidaan määrittää.

**Lähteet**      Tekstissä viittaukseen käytetty nimi on lihavoitu. Lähdeteoksen nimi on kursivoitu.

1. **H.Häkkänen, 1999**, *Development of a method based on laser-induced plasma spectrometry for rapid spatial analysis of material distributions in paper coatings*, Väitöskirja, Jyväskylän yliopisto - kemian laitos, Jyväskylä.
2. **J. R. Taylor, 1997**, *An Introduction to Error Analysis*, toinen painos, University Science Books, California, USA.

## Asiantuntijat ja ohjaajat

Heikki Häkkänen, Filosofian tohtori, Jyväskylän yliopisto, Fysikaalisen Kemian Laitos

- Neuvoi työn käytännön toteutuksessa, antoi apua suunnitteluvaiheessa ja kertoi aiemmin tehdyistä tutkimuksista.

Saara Kaski, Filosofian maisteri, Jyväskylän yliopisto, Fysikaalisen Kemian Laitos

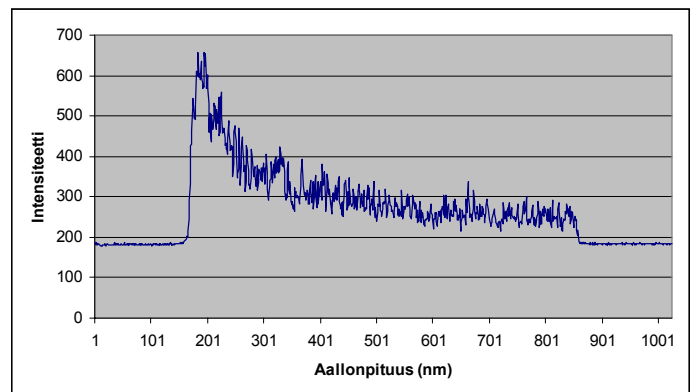
- Ohjasi työn toteutuksen ja neuvoi datan käsittelyssä, sekä tutkielman laatimisessa.

Sirkka Taipale, Asiakaspalveluinsinööri, Kankaan Paperitehdas, Jyväskylä

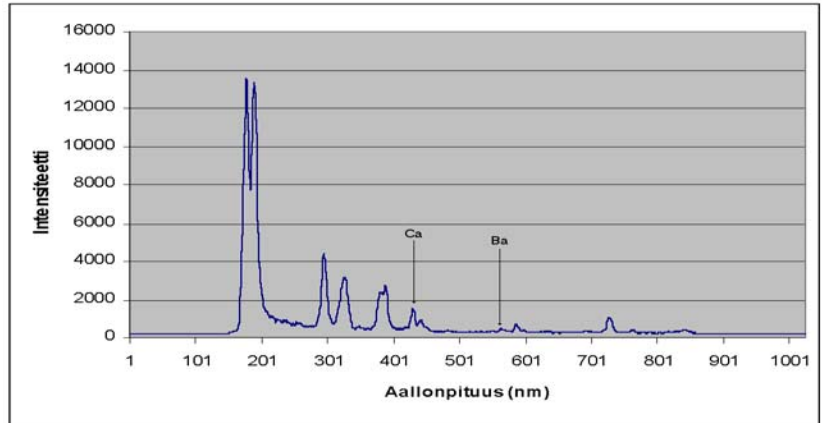
- Antoi yleistä tietoa paperin päällystämispölystä ja päällysteen merkityksestä paperille.

## Liitteet

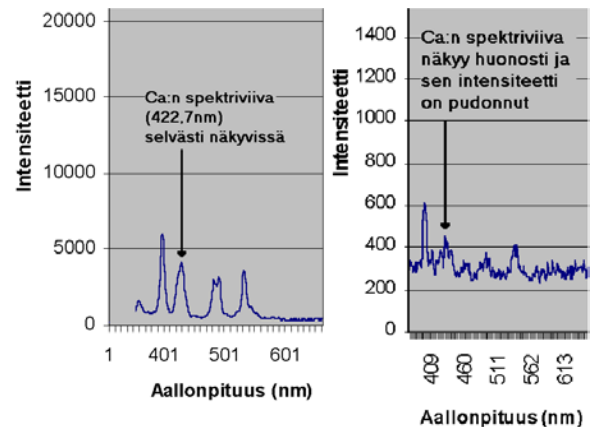
**Liite 1-Kuva 1:**-Spektri, jolla viivästysaika on ollut liian lyhyt. Atomien ja ionien emissioita ei termisen taustasäteilyn takia voida selvästi havaita.



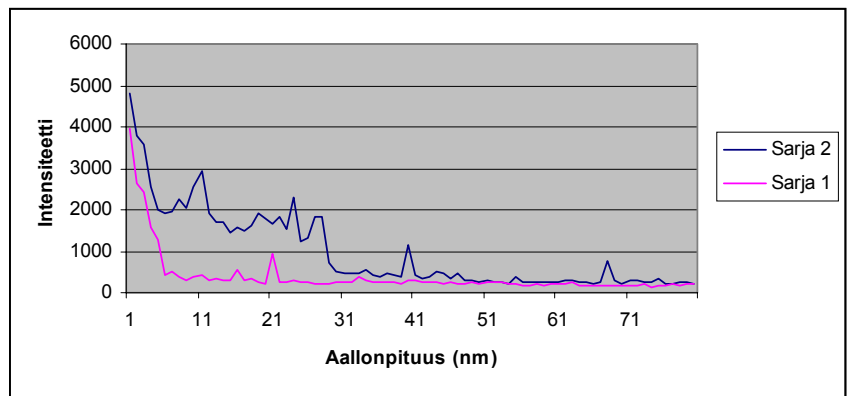
**Liite 1-Kuva 2:-**Spektri, jolla viivästysaika on ollut sopiva. Kuvassa on osoitettu nuolilla kalsiumin spektriviiva (422,7nm) ja bariumin spektriviiva (455,4 nm).



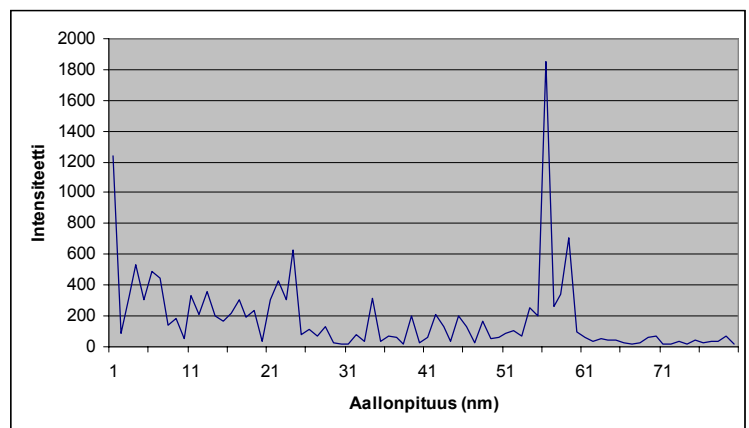
**Liite 1-Kuva 3:-**Spektri, joissa kalsiumin spektriviiva vielä näkyy, ja spektri, jossa päällyste on jo läpäisty ja kalsiumin spektriviiva intensiteetti on pudonnut



**Liite 1-Kuva 4:-**Ca:n spektriviivan (422,7nm) intensiteetin muutos ammuttujen pulssien määrän suhteen. Sarja 1 esittää helposti tulkittavaa, selvää tapausta, sarja 2 esittää vaikeasti tulkittavaa tapausta.



**Liite 1-Kuva 5:-**Bariumin spektriviivan (455,4nm) intensiteetin muutos ammuttujen pulssien määrän suhteen.



## Liite 2 - Neliömassan virheen johtaminen

Suureen virhettä merkitään suureen kirjaimella, jota edeltää merkki  $\delta$ .  $\partial$  on osittaisderivoinnin merkki.  $G=(S-V)/I$  jolloin virheen etenemislain mukaan:

$$\delta G = \sqrt{\left(\frac{\partial G}{\partial S} * \delta S\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial V} * \delta V\right)^2 + \left(\frac{\partial G}{\partial I} * \delta I\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2 + \left(-\frac{\delta V}{I}\right)^2 + \left(-\frac{S-V}{I^2} * \delta I\right)^2} \quad \text{Tässä, kuten}$$

muissakin yhtälöissä huomataan suureiden olevan toisistaan riippumattomia. Esimerkiksi tässä tapauksessa  $\delta S$ ,  $\delta V$  ja  $\delta I$ , samoin kuin S, V ja I ovat toisistaan riippumattomia. Lisäksi virheiden voidaan olettaa olevan satunnaisia, systemaattiset virheet käsitellään kappaleessa 5.3. Tällöin termit voidaan korottaa toiseen potenssiin ja summata toisiinsa neliöjuuren alla. Tällöin virhe tulee pienemmäksi, kuin jos termit olisi laskettu yhteen.<sup>1</sup>

Näistä yhtälöistä I ja V on määritetty lineaarisen regression yhtälöistä, ja S on päällysteen säteisyys kyseisessä pisteessä, joka on saatu mittaamalla. Tehtäväksi jää siis laskea  $\delta S$ ,  $\delta V$  ja  $\delta I$ . Näistä  $\delta S$ :ää ei tarvitse laskea. Jo aiemmin sanottiin, että virhettä seuraa kun ei tiedetä, läpäisikö viimeinen pulssi päällysteen juuri ja juuri, vai porautuiko reilusti muoviin/paperiin asti. Tästä seurasi jokaisessa mitatussa säteisyysessä noin puolen säteen virhe, eli  $\delta S = 0,5$ . Lineaarisen regression kertoimien virheyhtälöiden perusteella

$$\delta V = \delta S_K \sqrt{\frac{\sum G_K^2}{\Delta}} \quad \text{ja} \quad \delta I = \delta S_K \sqrt{\frac{N}{\Delta}} \quad \text{missä} \quad \Delta = N * \sum G_K^2 - (\sum G_K)^2 \quad \text{Alaindeksi K viittaa jälleen}$$

kalibraatiomittauksissa määritettyihin suureisiin. Näistä muuttujista N tiedetään,  $\Delta$  voidaan laskea, joten ainoa tuntematon on  $\delta S_K$ . Tämä voidaan laskea lineaarisen regression virhekaavan avulla. Koska sekä kalibraatiossa mitatuissa päällysteiden säteisyyksissä, että neliömassoissa esiintyy virhettä,

$\delta S_{K-TOT} = \sqrt{(\delta S_K)^2 + (I * \delta G_K)^2}$  missä  $\delta S_{K-TOT}$  on säteisyyden virhe, jossa on otettu huomioon virheet sekä säteisyysessä, että neliömassasta. Tästä kaavasta I on jo laskettu.  $G_K=m/A$ , joten virheen etenemislain mukaan

$$\delta G_K = \sqrt{\left(\frac{\partial G_K}{\partial m} * \delta m\right)^2 + \left(\frac{\partial G_K}{\partial A} * \delta A\right)^2} = \sqrt{\left(\frac{\delta m}{A}\right)^2 + \left(-\frac{m}{A^2} * \delta A\right)^2} \quad \text{lisäksi}$$

$$A = Le * Ko \quad \text{jolloin} \quad \delta A = \sqrt{\left(\frac{\partial A}{\partial Le} * \delta Le\right)^2 + \left(\frac{\partial A}{\partial Ko} * \delta Ko\right)^2} = \sqrt{(Ko * \delta Le)^2 + (Le * \delta Ko)^2} \quad \text{Missä Le ja Ko ovat}$$

<sup>1</sup> J.R.Taylor, 1997, s.75

näytteiden korkeus ja leveys.  $L_e = K_o = 0,1000m$ , ja  $\delta L_e = \delta K_o = 0,0005m$  jolloin

$$\delta A = \sqrt{(0,100m * 0,0005m)^2 + (0,100m * 0,0005m)^2} = 7,071 * 10^{-5} \text{ ja edelleen}$$

$$\delta G_K = \sqrt{\left(\frac{0,001g}{(0,0100m^2)}\right)^2 + \left(-\frac{1,0088g}{(0,0100m^2)^2} * 7,071 * 10^{-5}\right)^2} = 0,7203 \text{ m tarkoittaa tässä kaavassa päällysteen massaa.}$$

Tarkoitus on rakentaa kaikille eri päällysteen paksuuksille sopiva virheen kaava, mutta m vaihtelee päällysteen paksuuden mukaan. Tämän takia turvaututaan likiarvoitamiseen, m:ksi valitaan kaikki kalibroinnissa käytettyjen päällysteiden massojen keskiarvo,  $m = 1,0088g$ . Kuten luvussa 5.3. selitetään, päällysteen massan virheen vaikutus lopulliseen virheeseen on pieni, joten tämä likiarvoistus ei vaikuta lopulliseen virheeseen kuin hyvin vähän.

Enää täytyy laskea  $\delta S_K$  jotta voidaan laskea  $\delta S_{K-TOT}$ .  $\delta S_K = \sqrt{\frac{1}{N-5} \sum_{i=1}^N (S_i - V - I * G_i)^2}$  Tämä virhe on

kalibroitisarjakohtainen, ja koska nyt ollaan kiinnostuneita lähinnä kaikkien kymmenen näytteen yhteisestä kalibroitaisuorasta, lasketaan  $\delta S_K$  koko kymmenen näytteen sarjalle  $\delta S_K = 0,4267$ . Jonka jälkeen voidaan kyseiselle sarjalle laskea  $\delta S_{K-TOT} = 0,4278$  ja edelleen  $\delta V = 0,2734$  ja  $\delta I = 0,002356$ . Kun nämä tiedetään, voidaan alkuperäisestä  $\delta G : n$  kaavasta laskea G:n virhe missä tahansa mitatussa pisteessä. Sijoitusesimerkki yllä esitetyille arvoilla, kun  $S=10$ :

$$\delta G = \sqrt{\left(\frac{0,5}{0,004391}\right)^2 + \left(-\frac{0,2734}{0,004391}\right)^2 + \left(-\frac{10-1,711}{0,004391^2} * 0,002356\right)^2} = 16,4596g / m^2$$

Koska  $G = (S-V)/I$ , saadaan G:n suhteelliseksi virheeksi  $\frac{\delta G}{G} = \frac{I \sqrt{\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2 + \left(-\frac{\delta V}{I}\right)^2 + \left(-\frac{S-V}{I^2} * \delta I\right)^2}}{S-V}$  jonka

arvoksi yllä esitetyille arvoille saadaan  $\frac{\delta G}{G} = 0,08720 \approx 8,72\%$  ( $S=10$ )

Lisäksi täytyy ottaa huomioon laserpulssien energian vaihtelu, joka on noin 5%. Tämä tarkoittaa sitä, että

lopullinen neliömassan suhteellinen virhe saadaan yhtälöllä:  $\frac{\delta G_{Lopul}}{G_{Lopul}} = \sqrt{\left(\frac{\delta G}{G}\right)^2 + \left(\frac{0,05}{\sqrt{S}}\right)^2}$  Termi  $\frac{1}{\sqrt{S}}$  ottaa

huomioon sen, että kun pulsseja on useita, on todennäköisesti osassa pulsseista vaihtelu on toiseen suuntaan

kuin toisissa, ja nämä erisuuntaiset vaihtelut kumoavat osittain toisensa. Tällöin lopullinen vaihtelu on  $\frac{0,05}{\sqrt{S}}$ .

Tämä lopullinen vaihtelu saadaan sen perusteella, että usean säteen mittausten yhteistä virhettä voidaan käsitellä kuin keskiarvon keskivirhettä. Tässä tapauksessa 5% on mittausten hajonta, ja keskiarvon keskivirhe on hajonta jaettuna mittausten lukumäärän neliöjuurella. Lopulliseksi suhteellisen virheen kaavaksi saadaan

$$\text{tällöin: } \frac{\delta G}{G} = \sqrt{\left( \frac{I \sqrt{\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2 + \left(-\frac{\delta V}{I}\right)^2 + \left(-\frac{S-V}{I^2} * \delta I\right)^2}}{S-V} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{\sqrt{S}}\right)^2}$$

Ja lopulliseksi absoluuttisen virheen kaavaksi saadaan:

$$\begin{aligned} \delta G &= \sqrt{\left( \sqrt{\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2 + \left(-\frac{\delta V}{I}\right)^2 + \left(-\frac{S-V}{I^2} * \delta I\right)^2} \right)^2 + \left(\frac{0,05 * G}{\sqrt{S}}\right)^2} \\ &= \sqrt{\left( \sqrt{\left(\frac{\delta S}{I}\right)^2 + \left(-\frac{\delta V}{I}\right)^2 + \left(-\frac{S-V}{I^2} * \delta I\right)^2} \right)^2 + \left(\frac{0,05 * (S-V)}{\sqrt{S} * I}\right)^2} \end{aligned}$$

Tässä kaavassa pulssien energian vaihtelun takia lisätty termi on erilainen kuin suhteellisen virheen kaavassa.

5% suhteellinen virhe voidaan lisätä suoraan suhteellisen virheen lausekkeeseen, mutta absoluuttiseen virheeseen lisättäessä termi pitää muuttaa ensin absoluuttiseksi virheeksi kertomalla se neliömassalla.

Yllä esitetuille arvoille lopullinen suhteellinen virhe olisi tällöin 8,86% (S=10). Pulssien energian vaihtelun huomioonottaminen ei siis suurena virhearviota kuin hieman, jos säteisyys on suuri. Pienillä säteisyysillä vaikutus on suurempi, kuten koko suhteellinen virhe.