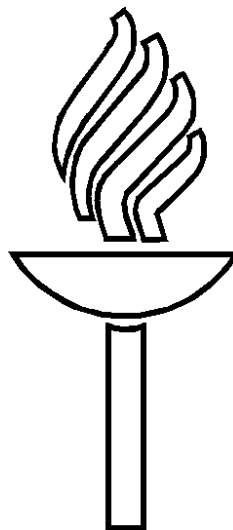


Mallipäällysterakenteiden analysoiminen röntgentomografian avulla

Tuomas Nuorento



Pro gradu -tutkielma
Jyväskylän yliopisto, Fysiikan laitos
Kesäkuu 2008

Tiivistelmä

Röntgentomografia on kuvantamismenetelmä, jolla saadaan tietoa kuvattavan näytteen kolmiulotteisesta rakenteesta mittaamalla eri suunnista röntgensäteilyn vaimenemista näytteessä. Teknisen kehityksen ansiosta tämä lääketieteen saralla paremmin tunnettu menetelmä soveltuu nykyään yhä paremmin myös materiaalitutkimuksen tarpeisiin. Valitettavasti kuitenkin esimerkiksi paperin päällystyksessä käytettävät pigmenttipartikkelit ovat niin pieniä, että niiden muodostamien päällystekerrosten rakennetta ei voida selvittää käytettävissä olevan röntgentomografian erotuskyvyllä. Täten tässä pro gradu -työssä tutkitaan suurempien paperin täyteaineena käytettävien pallomaisten pigmenttien ja levymäisten mineraalipigmenttien muodostamia mallipäällysterakenteita. Päällystekerrosten rakenteiden selvittäminen mahdollistaa myös niiden sisällä tapahtuvien nestevirtauksien simuloinnin ja auttaa ymmärtämään näihin liittyviä ilmiöitä.

Työn teoriaosassa tutustutaan röntgentomografiamenetelmän perusteisiin ja esitellään erilaisia tomografialla saatujen kuvien käsittely- ja analysointimenetelmiä. Loppuosassa kuvataan mallipäällysterakenteiden valmistamista, niille tehtyjä tutkimuksia ja esitellään saatuja tuloksia.

Esipuhe

Tämä tutkielma on syntynyt vuosien 2005–2008 aikana työskennellessäni osa-aikaisena tutkimusavustajana Jyväskylän yliopiston fysiikan laitoksen tomografiaryhmässä. Se kuuluu Teknologian kehittämiskeskuksen (TEKES) rahoittamaan NET-COAT-osaamisverkoston C-COAT -projektiin. Työskentely tutkimusavustajana tomografiaryhmässä on ollut mielekästä ja erittäin opettavaa. Erityiskiitokset tahdon osoittaa työn ohjaajille ja tarkastajille professori Jussi Timoselle sekä tutkija FT Markko Myllykselle heidän innostavasta, pitkäjänteisestä ja asiantuntevasta ohjauksestaan. Kiitokset myös koko tomografiaryhmälle mielekkästä työskentelyilmapiiristä, erityisesti FM Tuomas Turpeiselle, jonka käsialaa on suurin osa tässä työssä analysointiin käytetyistä koodeista. Kiitokset myös kaikille ystäville ja läheisille.

Jyväskylässä 12.6.2008

Tuomas Nuorento

Sisältö

1	Johdanto	1
2	Röntgentomografian perusteet	3
2.1	Röntgensäteily ja sen käyttö tomografiassa	3
2.2	Röntgentomografian perusteet	4
2.3	Kuvan rekonstruktio	6
3	Skyscan 1172 -tomografialaitteisto	7
3.1	Mittausperiaate ja -geometria	7
3.2	Skyscan 1172 -tomografialaitteisto	8
3.2.1	Skyscan 1172:n skannausparametreista	8
3.2.2	Kalibraatio	8
4	Tomografiakuvien häiriöt	10
4.1	Beam hardening	10
4.2	Ring artefacts	11
4.3	Muita häiriöitä	11
4.3.1	180 vai 360 asteen pyörähdyskulma?	11
4.3.2	Jälkikohdistus	11
5	Kuvankäsittely ja kuvien analysointi	15
5.1	ImageJ -ohjelma	15
5.2	Kuvankäsittely	15
5.2.1	Mediaanisuuodatus	15
5.2.2	Smooth -suodatus	15
5.2.3	Varianssisuodatin	15
5.2.4	Kynnystys	17
5.2.5	Dilate- ja erode - algoritmi	17
5.2.6	Watershed-algoritmi	17
5.2.7	Skeletonize	18
5.3	Kuvien analysointi	18
5.3.1	Analyze particles	18
5.3.2	Pore size distribution	18
5.4	Analysointialgoritmit	19
5.4.1	Algoritmi 1 - partikkelikokojakauman määrittäminen (ANP)	19
5.4.2	Huokosrakenteen analysoimiseen käytetyn algoritmin yleinen muoto (PSD)	19
5.4.3	Algoritmi 2 - partikkelikokojakauman määrittäminen (PSD)	19
5.4.4	Algoritmi 3 - huokoskokojakauman määrittäminen (PSD)	20
5.4.5	Algoritmi 4 - huokoskokojakauman määrittäminen (PSD)	20

6	Näytteiden valmistus	23
6.1	Tutkittavat pigmentit	23
6.1.1	Omyacarb 130 μm ja Durcal 65 μm	23
6.1.2	Omyacarb 130- ja Durcal 65- pigmenttien partikkelikokojakau- mien tutkiminen	23
6.1.3	Mica 160-400 μm ja 400-500 μm	29
6.2	Puristinlaitteisto	29
7	Tutkimustuloksia	31
7.1	Mica 400-500 -pigmentin huokosrakenne puristuspaineen funktiona	31
7.2	Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden huokosrakenne puristuspaineella 15,6 bar	37
7.3	Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien huokosrakenteen erot huokoisuutta muutettaessa	41
7.3.1	Näytteiden puristaminen käyttäen puristinlaitteistoa	46
7.3.2	Huokosrakenteen analysoiminen	49
8	Johtopäätöksiä	58
8.1	Yhteenvedoa johtopäätöksistä	58
8.2	Kehitettävää	59
	Liitteet	61
A	Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden huokosrakenne puristuspaineella 15,6 bar. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet ja huokoskokojakaumat.	61
B	Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien huokosrakenteen erot huokoisuutta muutettaessa. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet, vaihtoehtoinen esitys huokoskokojakaumien vertailulle sekä yksittäiset huokoskokojakaumat.	66
C	Visualisointeja Omycarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenteistä tehtyjen näytteiden huokosrakenteen analysoimisesta.	80

1 Johdanto

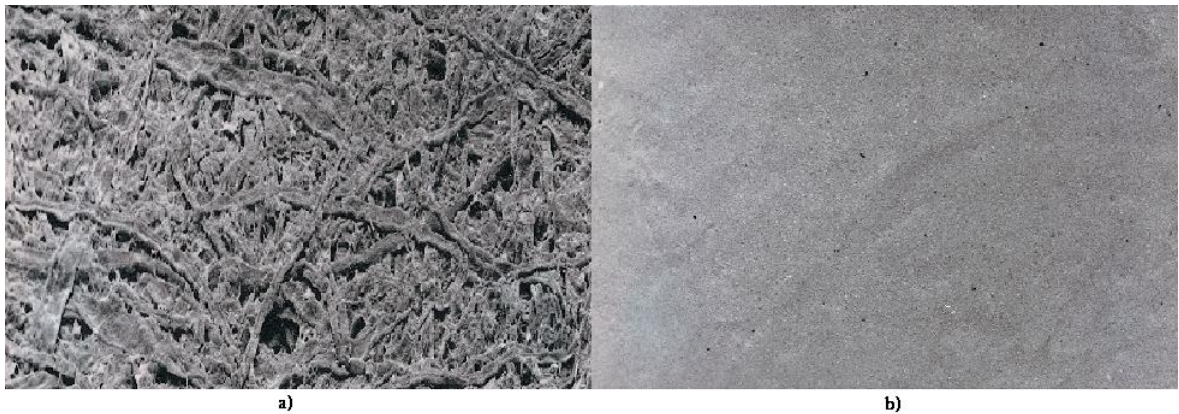
Paperin päällystämisen juuret ulottuvat aina 1850-luvulle saakka. Tuolloin kehitetyistä periaatteista on syntynyt nykyaikana tunnettu haastava tieteellis-teknillinen teollisuuden ala, jonka tärkeydestä kertoo se, että päällystettyjen paperilaatujen osuus myynnistä kasvaa nopeammin kuin päällystämättömien [1]. Seuraavana esitellään ainoastaan tämän työn kannalta oleellisista asioista koostuva suppea johdanto paperin päällystykseen ja siihen liittyviin seikkoihin. Aiheesta kiinnostuneen lukijan kannattaa tutustua sitä tarkemmin käsitteleviin teoksiin (esimerkiksi Lehtinen: Pigment Coating and Surface Sizing of Paper, 2001 [1]).

Paperin päällystämällä pyritään parantamaan paperin ulkonäköä ja painettavuusominaisuuksia, eli nostaa paperin arvoa (katso kuva 1.1). Päällystäminen suoritetaan pinnoittamalla pohjapaperia sopivalla materiaalilla. Päällystyksessä pohjapaperin toiselle tai molemmalle pinnalle levitetään ns. päällystyspasta, joka sisältää pigmenttiä ja sideainetta sekä erilaisia lisäaineita [2]. Tarkoituksena on peittää pohjapaperin pinta ja täyttää sen pinnalla olevat onkalot, mikä huomataan paperin pinnan karheuden pienentymisenä, ja siis painojäljen parantumisena [1]. Päällystyspigmentteinä voidaan käyttää esim. kaoliinia, talkkia tai karbonaattia ja sideaineina tärkkelystä sekä lateksia. Painatuslaadun parantamiseksi paperi voidaan päällystää useampaankin kertaan, ja monet korkealuokkaiset paperit voivatkin olla jopa kolme kertaa päällystettyjä. Päällysteet voidaan jakaa käyttötarkoituksen mukaan 1) pigmenttipäällysteisiin, jotka parantavat ulkonäköä ja painettavuutta, 2) vaha- ja lakkapinnoitteisiin sekä muovipäällysteisiin, jotka parantavat pakkauspaperin suojaominaisuuksia sekä 3) erikoispäällysteisiin (esim. valoherkät kalvot).

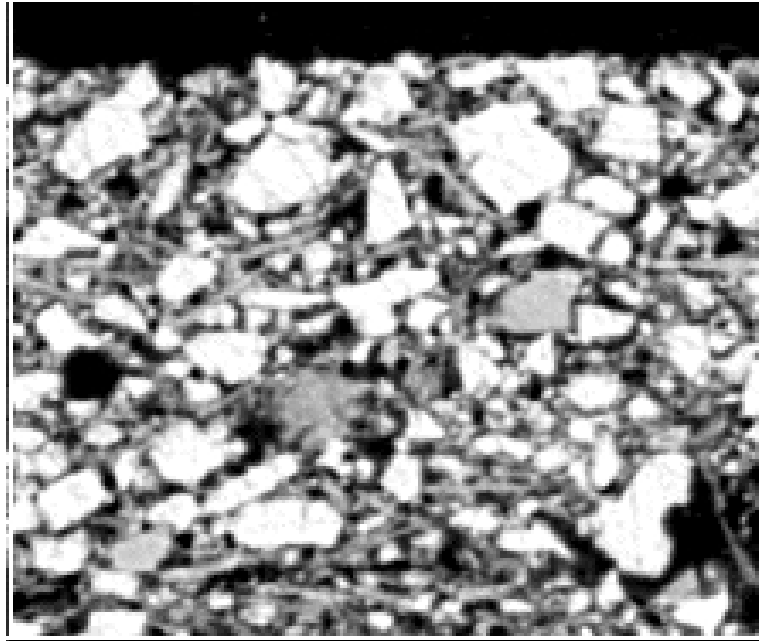
Pigmentti muodostaa suurimman osan päällystysmateriaalista. Yleensä sen osuus päällysteen painosta on 80-95% ja tilavuudesta noin 70%. Täten päällystyksessä käytettävän pigmentin tai pigmenttien valinta vaikuttaa suuresti myös syntyneen päällystekerroksen ominaisuuksiin. Esimerkiksi levymäinen kaoliini aiheuttaa tiheän ja kiiltävän (glossy) päällystekerroksen, kun taas pallomainen kalsiumkarbonaatti synnyttää kirkkaan (bright) ja huokoisen päällystekerroksen. Pigmenttien perusominaisuuksia ovat partikkelikokojakauma, partikkelimuotojakauma, taitekerroin (refractive index), tiheys sekä valon sironna ja absorptio. Päällystekerrosten ominaisuuksia taasen kuvaavat kiilto (gloss), opasiteetti (opacity), heijastusarvo, huokoisuus, painoväriin imeytyminen (ink absorption), bulkki (bulk) sekä peittävyys (coverage).

Paperin päällystykseen kasvaneen roolin vuoksi on kasvanut myös tarve päällystekerroksen rakenteen yksityiskohtaiseen tuntemiseen, mikä on johtanut uusien tutkimusmenetelmien kehittämiseen tuoreen ja arvokkaan tiedon saamiseksi [3]. Tutkimusten päämääränä on pyrkiä ymmärtämään paremmin paperin mekaanisiin-, optisiin- ja painettavuusominaisuuksiin vaikuttavat tekijät. Eräs tutkimuksia haittaava seikka on pigmenttipartikkelien pieni koko, yleensä vain alle muutaman mikrometrin, mikä tekee niiden muodostamien rakenteiden yksityiskohtaisesta havaitsemisesta haastavaa. Yleisimmin käytettyjen menetelmien kirjo on laaja: mm. pyyhkäisyelektronimikroskopia (scanning electron microscopy, SEM) konfokaalinenmik-

roskopia (confocal microscopy), nestepisaran imeyttäminen (fluid absorption), goniofotometria (goniophotometry), elohopeaporosimetri- (mercury porosimetry) ja permeabilitettimittaukset (permeability), värjäys (staining) sekä viipalointi (physical cross sectioning) [1]. Tehtyjen tutkimusten perusteella on huomattu, että ainakin pigmenttipartikkelien koko ja suuntautuneisuus vaikuttavat suuresti päällystekerroksen huokosrakenteen koostumukseen. Huokosten koon ja suuntautuneisuuden taas on huomattu olevan olennaisia tekijöitä mm. saavutettavan painokiillon (print gloss) määräytymisessä [3]. Kuvassa 1.2 on esitetty SEM-menetelmän avulla saatu poikkileikkauskuvaa päällystekerroksesta.



Kuva 1.1: Paperin päällystämisen vaikutukset: a) päällystämättömän paperin pinta ja b) paperi, jonka pinta on päällystetty kalsiumkarbonaatilla CaCO₃ [4].



Kuva 1.2: Poikkileikkauskuva LWC-paperin pinnasta noin 12 μm :n syvyydelle saakka [3].

2 Röntgentomografian perusteet

2.1 Röntgensäteily ja sen käyttö tomografiassa

Elektromagneettista röntgensäteilyä voidaan tuottaa pommittamalla metallia korkeanopeuksisilla elektroneilla. Röntgenlähteestä saadaan sekä jatkuvaa jarrutussäteilyä että karakteristista säteilyä. Röntgenlähteen hyvyyden mittoja tomografian kannalta ovat pistemäisen röntgenlähteen koko (focal spot size) sekä syntyneen säteilyn energiajakauma ja intensiteetti [5]. Tomografialaitteen erottelukyvyn tarkkuuden määrää lähinnä röntgenlähteen koko, kun taas säteilyn energiajakaumaa optimoimalla saadaan ilmaisimelle tuleva säteily sopivaksi - suurienerginen säteily lävistää materiaalin paremmin, mutta ei ole niin herkkä muutoksille tutkittavassa materiaalissa. Säteilyn intensiteetti vaikuttaa suoraan läpivalaisukuvan signaali-kohinasuhteeseen.

Pääasialliset röntgensäteilyn vaimenemisprosessit ovat valosähköinen ilmiö, Comptonsironna ja parinmuodostus [6]. Valosähköisessä ilmiössä atomi absorboi fotonin, joka antaa kaiken energiansa sisäkuoren elektronille. Elektroni käyttää osan saamastaan energiasta sidosenergian voittamiseksi ja loppu muuttuu sen liike-energiaksi. Comptonsironnassa fotoni siroaa lähes vapaasta elektronista menettäen energiansa, kun taas parinmuodostuksessa fotoni ($E_\gamma \geq 1,022 \text{ MeV}$) muuttuu elektronipositronipariksi. Fotonienergioilla 20 – 150 keV pääasialliset vaimenemisprosessit ovat valosähköinen ilmiö ja Comptonsironna. Näistä valosähköinen ilmiö on huomattavasti energiariippuvaisempi.

Monoenergeettisen röntgensäteilyn vaimenemista homogeenisessa väliaineessa kuvaa Beerin yhtälö

$$I = I_0 e^{-\mu x}, \quad (2.1)$$

missä I_0 on alkuperäisen säteilyn intensiteetti, I on läpi tulleen säteilyn intensiteetti, μ on lineaarinen vaimenemiskerroin ja x on väliaineessa kuljettu matka.

Tämä yleistämällä saadaan kappaleelle, joka koostuu useista materiaaleista,

$$I = I_0 e^{-\sum_n \mu_n x_n}, \quad (2.2)$$

missä n :llä on merkitty materiaalikerrosta, jonka vaimennuskertoin on μ_n ja paksuus x_n .

Huomioimalla vielä se, että vaimennuskertoin riippuu energiasta, voidaan yhtälö (2.2) yleistää muotoon

$$I = \int I_0(E) e^{-\sum_n \mu_n x_n} dE. \quad (2.3)$$

Tämän lausekkeen ratkaiseminen saattaa olla vaivalloista, sillä yleensä lähteen tarkkaa röntgenspektrin muotoa vain arvioidaan teoreettisesti tarkan mittaamisen sijaan. Yleensä rekonstruktiostrategioissa käytetäänkin yhtälöä (2.2), koska halutaan antaa pikselille yksi numeroarvo eikä energiariippuvaista arvojoukkoa.

2.2 Röntgentomografian perusteet

Kuvattaessa esinettä röntgensäteilyllä saadaan kuva, joka on kaksiulotteinen projektio kolmiulotteisesta kappaleesta [7]. Se kertoo kuinka paljon säteen reitillä ollut aine on sitä vaimentanut. Yhden tällaisen kuvan avulla emme vielä pysty saamaan kuvaa koko kappaleen rakenteesta, vaan tähän tarvitaan useita kuvia eri suunnista. Kappaleen kolmiulotteisen rakenteen rekonstruktioita voidaankin ajatella tapahtumana, jossa funktio rekonstruoidaan erilaisista viivaintegraaleistaan.

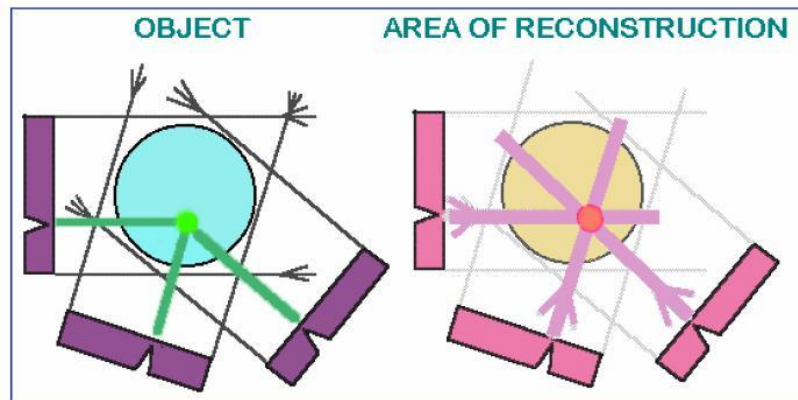
Jos näytteen lineaarinen vaimennuskertoin pisteessä \vec{r} on $f(\vec{r})$, on kunkin läpivalaisukuvan jokaisen pikselin sisältämä informaatio muotoa

$$g(L) = \int_L f(\vec{r}) dl, \quad (2.4)$$

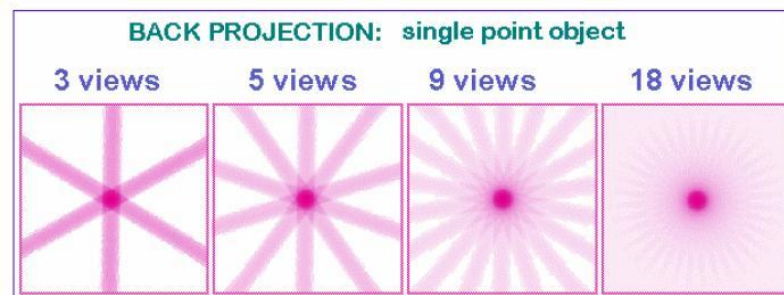
missä L on yhteen pikseliin osuneiden röntgensäteiden kulkema reitti näytteen läpi ja dl reitin pituusalkio. Ongelmana on nyt selvittää f :n arvo kaikista läpivalaisukuvista saaduista, muotoa (2.4) olevista integraaleista.

Tomografiaskannauksen ideaa voidaan tutkia tarkastelemalla esineen yhtä pistettä (jolla on erottuva vaimenemiskerroin) yhdensuuntaisessa monoenergeettisessä röntgensuihkussa (kuva 2.1). Lähettämällä röntgensäde ilmaisimen ensimmäisestä paikasta saadaan pisteessä vaimenneen säteilyn alue (varjostettu alue) määritettyä ilmaisimella. Nyt tiedetään, että tutkittava piste on jossakin alueella, joka aiheuttaa

tämän "varjon", ja tallennetaan alueen pikselit tietokoneen muistiin. Tätä operaatiota nimitetään takaisinprojisoinniksi (back-projection). Aluetta voidaan yksiulotteisessa tapauksessa kuvata viivoilla ja sitä nimitetään rekonstruktioalueeksi. Kiertämällä ilmaisinta saadaan määritettyä uusi rekonstruktioalue, jolla piste sijaitsee. Jatkamalla ilmaisimen kiertämistä (ottaen huomioon sen, että tutkittava piste pysyy kuvakentässä (field of view)), saadaan vaimennuspisteen paikka määritettyä ja se on sitä tarkempi mitä enemmän esineen kiertoja on suoritettu (kuva 2.2). Takaisinprojisointi aiheuttaa vaimennuspisteen ympärille epätarkkuutta (blur), joka pitää poistaa vielä konvoluutiolla, jossa pisteen ympärille määritetään negatiivista absorptiota. Näin tilanne saadaan vastaamaan paremmin todellisuutta. Nyt tutkitu menetelmä voidaan helposti yleistää reaali maailman kappaleille tutkimalla niitä joukkona tilavuusalkioita (voxel).



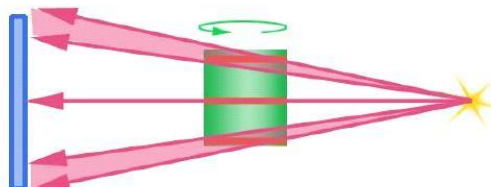
Kuva 2.1: Tarkasteltava piste tomografiaskannauksessa [7].



Kuva 2.2: Tarkasteltavan pisteen rekonstruktio. Esineen kiertojen lisääminen tarkentaa rekonstruktioita [7].

Mittaustilanteessamme lähteestä tulevat röntgensäteet eivät kuitenkaan ole yhden-suuntaisia, vaan lähes pistemäisestä röntgenlähteestä tulevat säteet muodostavat kartiosuihkun (cone beam) tutkittavan esineen alueelle (kuva 2.3). Nyt säteet, jotka ovat kaukana optisesta akselista, taipuvat ja aiheuttavat rekonstruoituun kuvaan

virheitä. Samalla korkeudella näytteen etu- ja takareunalla olevat alueet eivät projisoidu samalle poikkiriville ilmaisimissa. Tilanne voidaan selvittää käyttämällä 3D cone beam-rekonstruktioalgoritmia (kuten Feldkamp), joka ottaa esineen paksuuden huomioon. Koska optisella akselilla säteet menevät vaakasuoraan näytteen läpi, ei sen rekonstruoimiseen tarvita korjauksia. Tästä johtuen rekonstruktio on nopein optisella akselilla ja sitä hitaampi mitä kauemmaksi siitä liikutaan.



Kuva 2.3: Mittauslaitteistomme käyttämä kartiosuihkumallinen (cone beam) röntgensäteily lävistää tutkittavan esineen [7].

2.3 Kuvan rekonstruktio

Kuvan muodostamisen ongelma röntgenkuvista oli siis selvittää f :n arvo integraaleista (2.4),

$$g(L) = \int_L f(\vec{r}) dl.$$

Tähän ongelmaan löysi ratkaisun Radon jo vuonna 1917 käyttämällä seuraavana esitettävää muunnosta (nykyisin Radonmuunnos, käsittely muutettu kolmiulotteiseksi) [8].

Jos L kuvataan suorana viivana $\vec{r} \cdot \vec{\theta} = s$, missä $\vec{\theta} \in S$ ja $s \in \mathbb{R}^1$, niin yhtälö (2.4) voidaan kirjoittaa muodossa

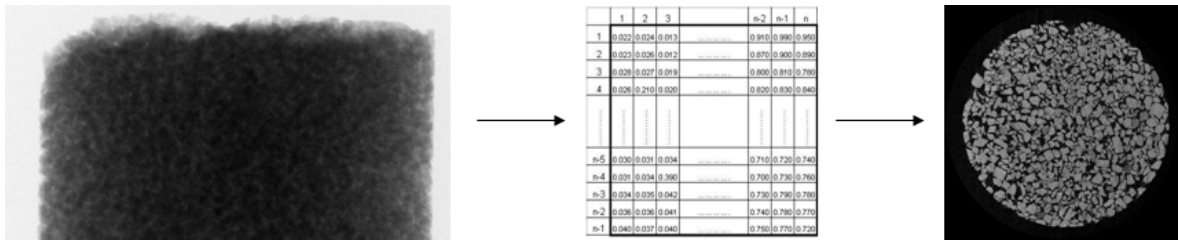
$$g(\vec{\theta}, s) = \int_{\vec{r} \cdot \vec{\theta} = s} f(\vec{r}) dl = (Rf)(\vec{\theta}, s). \quad (2.5)$$

Käänteistä Radonmuunnosta

$$f(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi^2} \int_S \int_{\mathbb{R}^1} \frac{\frac{d}{ds} g(\vec{\theta}, s)}{\vec{r} \cdot \vec{\theta} - s} ds d\vec{\theta} \quad (2.6)$$

voidaan käyttää algoritmiin, jolla saadaan rekonstruoitua kuva f datasta g .

Käyttämämme Skyscan 1172 - röntgentomografialaitteisto käyttää kuvan rekonstruoimiseen modifioitua Feldkamp-algoritmiä. Feldkampin, Davisin ja Kressin vuonna 1984 esittämä Feldkamp-algoritmi on nykyään yleisin käytössä oleva CB-rekonstruktio-kaava. Feldkamp-algoritmi ja sen tarkka johtaminen on esitetty lähteessä [8].



Kuva 2.4: Tomografiakuvauksen vaiheet. CCD-kennon tallentamien läpivalaisukuvien avulla määritetään kappaleen vaimennuskerroinmatriisit, joiden avulla voidaan luoda kappaletta viipaleittain kuvaavat harmaasävykuvat.

Kuva 2.4 esittää tomografiakuvauksen vaiheita. Skannauksen aikana otetaan ilmaisimella kuva vaimennuksesta tutkittavassa esineessä sen määritetyissä pyörähtämissasannoissa [7]. Nämä kuvat tallennetaan laitteistossamme 16-bitin TIFF-tiedostoiksi. Skannauksen jälkeen voidaan aloittaa rekonstruktio, jossa näiden läpivalaisukuvien (kuvat 7.17 ja 7.19) avulla määritetään matriisit, jotka kuvaavat yhden viipaleen pisteiden vaimenemiskertoimia. Näiden matriisien avulla voidaan luoda kappaletta viipaleittain esittävät kuvat, jossa on 256 harmaasävyä asetettujen minimi- ja maksimiarvojen välillä. Minimien alapuolella olevat vaimennuskertoimen arvot kuvataan mustalla (tai valkoisella) ja maksimin yläpuolella olevat arvot valkoisella (tai mustalla). Näin saadut kuvat voidaan tallentaa 8-bitin BMP-tiedostoiksi analysointia varten (kuvat 7.18 ja 7.20).

3 Skyscan 1172 -tomografialaitteisto

Kuvantamismenetelmää, jolla saadaan tietoa kuvattavan näytteen rakenteesta mittaamalla esimerkiksi röntgensäteilyn vaimenemista eri suunnista, kutsutaan tietokonetomografiaksi [7]. Tomografialaite (CT scanner) on laite, jota käytetään läpivalaisukuvien tuottamiseen. Yleensä se koostuu säteilylähteestä (source), näytteenpidikkeestä (sample holder) ja ilmaisimesta (detector). Käyttämämme Skyscan 1172 CT-laitteisto (kuvat 3.1 ja 3.2) edustaa kyseisen valmistajan yleisimmän mallin ns. kolmannen sukupolven tomografialaitteistoa, jonka toimintaperiaate on esitetty kuvassa 3.3.

3.1 Mittausperiaate ja -geometria

Käyttämässämme laitteistossa lähteestä tuleva viuhkakeilaröntgensäteily lävistää näytteen, joka on asetettu alustalle, joka pyörii 180 astetta. Yleensä alustan pyörimiskulman lisääminen 360 asteeseen ei kannata, koska väli 180-360 astetta ei antaisi lisää tietoa kappaleesta ja hidastaisi prosessia (kts. myös kappale 4.3.1). Jokaisessa

näytteen asennossa mitataan näytteen läpi menneiden säteiden intensiteetti ilmaisimella. Ilmaisimena toimiva tuikeilmaisimella muuttaa saamansa röntgensäteilyn valoksi ja siirtää sen optisen kuidun avulla CCD-kennolle, joka mittaa valon intensiteetin. Tämä tallennetaan kohteen kuvana. Yhdestä näytteen asennosta tehtyä läpivalaisua kutsutaan näkymäksi (view), joten skannauksen tuloksena saadaan joukko näkymiä (views) joukosta näytteen asentoja. Nyt saaduista kuvista voidaan rekonstruoida kolmiulotteiset läpileikkeet (slices), jotka esittävät miltä näyte näyttäisi, jos se olisi viipaloitu mittaustason suhteen.

3.2 Skyscan 1172 -tomografialaitteisto

Käyttämämme Skyscan 1172 -tomografialaitteisto sisältää röntgenlähteen, jonka koko on 5 μm . Kiihdytysjännite voidaan valita väliltä 20–100 kV ja virta väliltä 0–250 μA . Ilmaisimena toimii 10 megapikselin (4000 x 2300 pikseliä) jäähdytetty CCD-kemno. Analysoitavan esineen koko on 2 – 68 mm vastaten erottelukykä 0,9 – 20 μm .

3.2.1 Skyscan 1172:n skannausparametreista

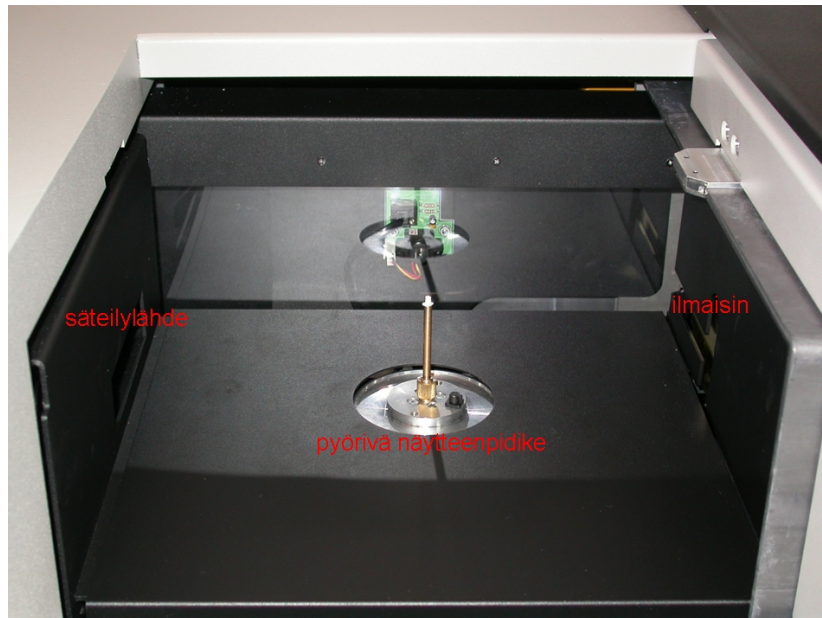
- **Averaging frames (AVF).** Tämä parametri kertoo näytteen yhdestä pyörähdyskulmasta otettujen kuvien lukumäärän. Näiden kuvien keskiarvoa käytetään siis lopullisena läpivalaisukuvana. AVF:n lisääminen parantaa kuvanlaatua, mutta pidentää skannausaikaa.
- **Rotation step (RS).** Rotation step kertoo peräkkäisten pyörähdyskulmien välisen asteluvun skannauksessa. Pienempi parametrin arvo tarkoittaa kuvia, mutta kasvattaa skannaukseen käytettävää aikaa.
- **Random movement (RM).** Käytettäessä tätä parametrin arvoa liikutetaan näytettä jokaisella näytteenasennolla ylös/alas-suunnassa annetulla pikselimäärällä häiriöiden poistamiseksi. Tämä poistaa tehokkaasti rengaskohinaa, mutta lisää skannausaikaa erityisesti pienillä suurennuksilla. RM:n käyttöä kannattaa harkita tarkoin erityisesti haurailta näytteillä, jolloin näytteen liikuttaminen saattaa muokata sitä kesken skannauksen pilaten rekonstruktion.

3.2.2 Kalibraatio

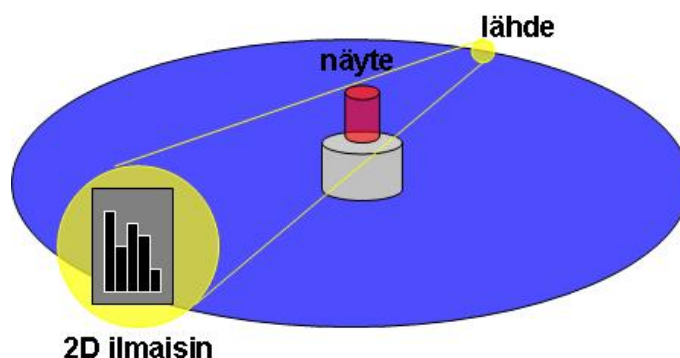
Koska CCD-kennon kaikki pikselit eivät ole täysin identtisiä, reagoivat ne tulevaan signaaliin hieman eri tavoin. Tämä totta kai heikentää kuvien laatua, ja siksi ns. flat-field -kuvien ottaminen onkin tarpeellista. Flat-field -korjaus toimii siten, että otetaan kuva ilman kuvattavaa esinettä/sen pidintä röntgenlähteen olleessa päällä ja pois päältä halutuilla asetuksilla. Nyt saadun kalibraatiokuvan avulla laitteisto voi poistaa mahdolliset häiriöt.



Kuva 3.1: Skyscan 1172 -tomografialaitteisto.



Kuva 3.2: Kalsiumkarbonaatinäyte paikoillaan valmiina kuvattavaksi.



Kuva 3.3: Kartiosuihkua käyttävän CT-laitteiston toimintaperiaate.

4 Tomografiakuvien häiriöt

Vaikka tomografiakuvien ottaminen onkin nykyajan laitteilla melko helppoa ja suoraviivaista, haittaavat kuvien tulkintaa ja analysointia kuvissa esiintyvät virheet, jotka ovat peräisin röntgensäteilyn luonteesta ja mittaustaitteiston epätarkkuudesta [5]. Kuvissa esiintyvät häiriöt on syytä yrittää poistaa jo skannaus- ja rekonstruktiovaiheessa, mutta yleensä ainakin osa niistä jää jäljelle kuvankäsittelyvaiheeseen, jolloin niitä myös voidaan poistaa.

4.1 Beam hardening

Eräs tomografiakuvien häiriöistä, beam hardening (BH), aiheutuu röntgensäteilyn luonteesta. Kun röntgensäteilyä menee tutkittavan kappaleen läpi, niin matalaenergiset säteet vaimenevat enemmän kuin suurienergiset. Tästä johtuen läpi menneessä säteilyssä suurienergistien säteiden suhteellinen määrä kasvaa aiheuttaen läpimenneen säteilyn kokonaisspektrin suurienergisien osuuden kasvun (vaikka säteilyn intensiteetti pienenee) verrattuna alkuperäiseen säteilyyn. Matalaenergiset säteet vaimenevat siis jo lähelle tutkittavan esineen pintaa aiheuttaen suuren säteilyn intensiteetin pienenemisen pinnassa. Koska suuri intensiteetin pieneneminen vastaa materiaalin suurta vaimennuskertoimen (tiheyden) arvoa, niin tästä seuraa se, että säteilytettävän kappaleen reunat näyttävät kirkkaammilta kuin keskiosa, vaikka kuvattava kappale olisikin samasta materiaalista ("säteilyn kovettuminen") (katso kuva 4.1).

Beam hardening on helppo havaita kuvattaessa kappaletta, joka on pyöreä ja homogeeninen, mutta ei-pyöreässä ja/tai epähomogeenisessa kappaleessa, jossa tiheys muuttuu, sen vaikutuksen erottaminen on äärimmäisen vaikeaa. Laitteistopohjaisesti BH:n vaikutuksia voidaan hieman poistaa, mutta kuvankäsittelyn avulla sen korjaaminen on todella vaivalloista. Eräs usein toimiva BH:n estämiskeino on suodattimen käyttö skannauksessa. Tällöin osa matalamman energian röntgensäteilyä vaimenee jo suodattimessa ja näytteeseen tulevan ja läpimenneen suurienergisien

säteilyn suhteelliset osuudet ovat lähempänä toisiaan, joten BH:n vaikutus pienenee (katso kuva 4.2).

4.2 Ring artefacts

Ring artefacts (RA) eli rengaskohina esiintyy tomografiakuvissa kokonaisina tai osittaisina häiriörenkaina, joiden keskipiste on pyörähdysakselilla (kuva 4.3). Se aiheutuu yksittäisten ilmaisimien (tässä pikselit) lähtösignaalien vaihe-eroista, mikä aiheuttaa kyseisen säteen tai säteiden arvoihin epäsäännöllisyyksiä eri näkymissä. RA:ta aiheutuu ilmaisimien reagoinnista olosuhteiden muutoksiin kuten lämpötilaan tai säteilyn voimakkuuteen. Myös BH aiheuttaa rengaskohinaa epätasaisissa kappaleissa, koska eri näkymissä BH on vaikuttanut eri asteisesti (tietyn kohdan kautta kulkevan säteen kulkema matka kappaleen sisällä ei ole sama kaikissa näkymissä). BH:n seurauksena syntyvät RA:n osittaiset renkaat.

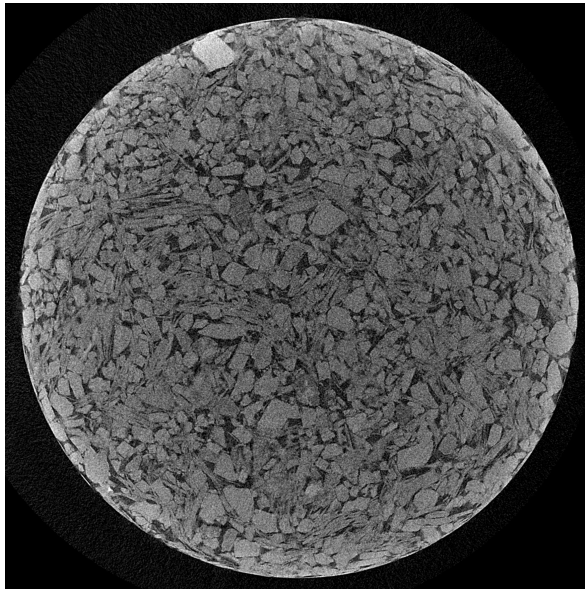
4.3 Muita häiriöitä

4.3.1 180 vai 360 asteen pyörähdykskulma?

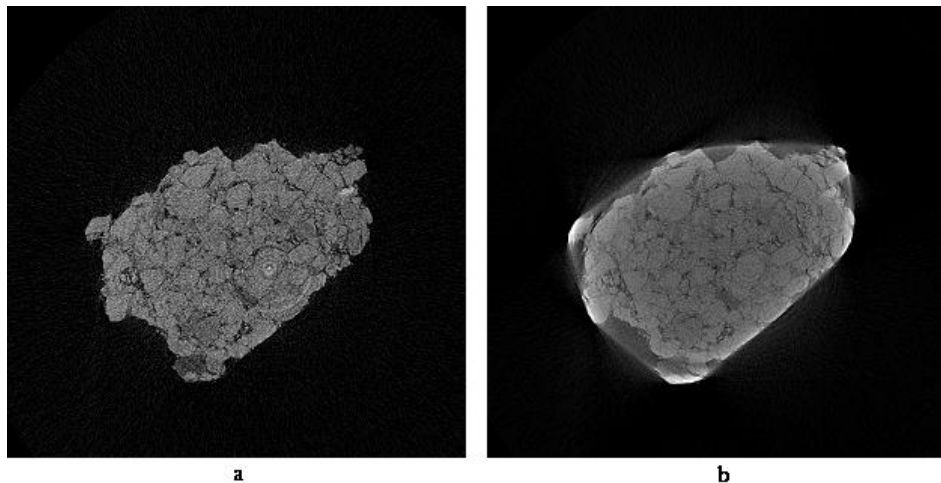
Kuvattaessa kappaletta röntgentomografialaitteistollamme eivät kiertokulmat 180-360 astetta tarjoa lisäinformaatiota. Kuitenkin, jos kappaleessa on teräviä kulmia, kannattaa 360 asteen skannauksen käyttöä harkita, sillä se pienentää kappaleiden kulumista lähteviä häiriöviuhkoja (flares). Huonona puolena 360 asteen skannauksessa on sen aiheuttama skannausajan kaksinkertaistuminen. 180/360 asteen skannauksen käyttöä on siis syytä miettiä tutkittavan kappaleen ja saatujen kuvien analysoinnin kannalta tapauskohtaisesti.

4.3.2 Jälkikohdistus

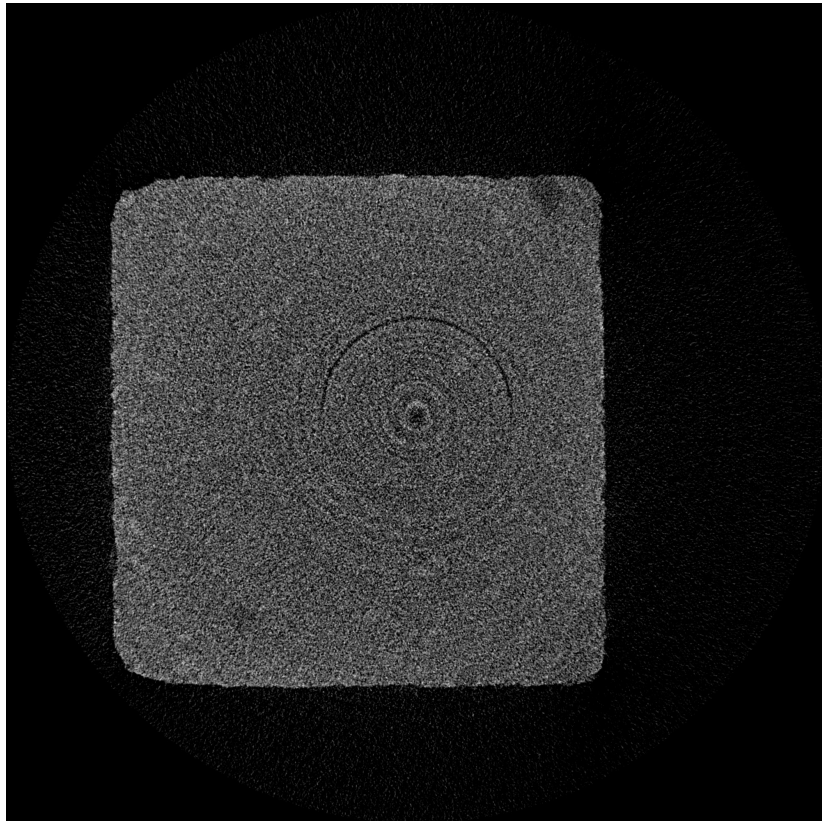
Yksi kuvien häiriöiden aiheuttaja on se, että näytteenpidikkeen pyörimisakseli ei ole tarkalleen optisella akselilla (pyörimisakseli ei ole kameralinjalla). Tästä johtuen kuvissa esiintyy viuhkahäiriöitä, joiden poistaminen käyttäjän on suoritettava itse tapauskohtaisesti. Häiriöiden poistoon on rekonstruktio-ohjelmassa jälkikohdistus (post alignment, PA) -parametri, joka siirtää pyörimisakselia annetulla pikselimäärällä. Parhaan parametrin arvo riippuu mittaustilanteesta, ja parhaan kuvien laadun antava parametri löydetään kokeilemalla eri arvoja yhden viipaleen rekonstruoimiseen, vertailemalla näitä ja valitsemalla sitten paras koko esineen rekonstruktioon (katso kuva 4.4).



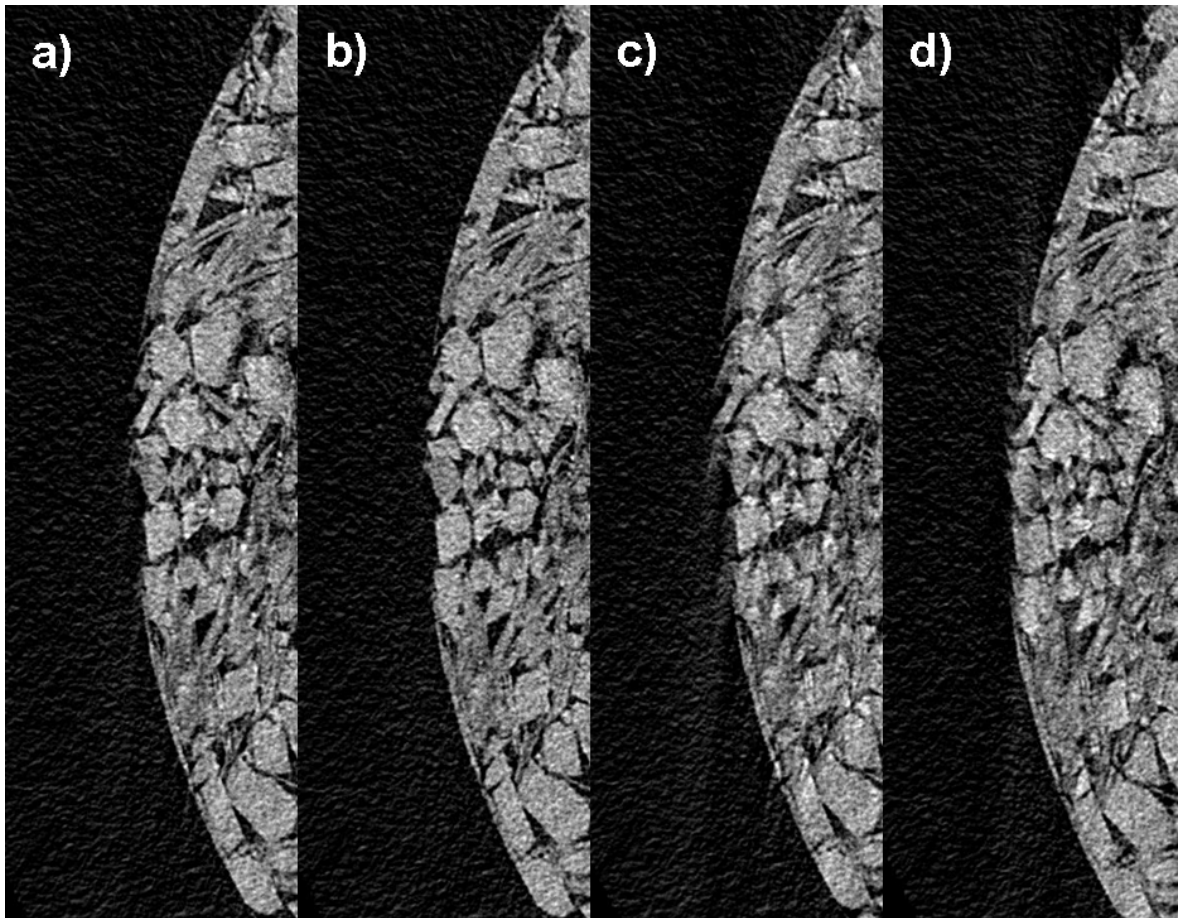
Kuva 4.1: Beam hardening -häiriö on helposti havaittavissa Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 -pigmenteistä valmistetun näytteen (O50M50) reunoilla.



Kuva 4.2: BH:n vaikutusten vaimentaminen suodattimen avulla: a) rekonstruoitu viipale Omyacarb 130 -näytteestä, kun mittauksessa on käytetty Al+Cu -suodatinta, b) sama viipale, mutta nyt skannaus tehty ilman suodatinta.



Kuva 4.3: Omyacarb 15 -näytteestä otetussa rekonstruktioviipaleessa on selvästi havaittavissa rengaskohinaa (RA).



Kuva 4.4: Jälkikohdistuksen vaikutus Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 -pigmenteistä valmistetun näytteen (O50M50) rekonstruktio kuvan laatuun. Tarkasteltava alue on leikattu näytteen vasemmasta laidasta. Tarkkaile erityisesti näytteen vasemmalla reunalla sijaitsevien viuhkahäiriöiden määrää. a) $PA=0.0$, eli kuvaan ei tehty jälkikohdistusta. Reunalla havaittavissa hieman alaspäinsuuntautuvia viuhkahäiriöitä, b) $PA=02.0$, kokeilun kautta on löydetty optimaalinen jälkikohdistuksen arvo ja häiriöt ovat vähentyneet, c) $PA=-6.0$, PA :n arvo on selvästi liian pieni, sillä reunassa havaitaan paljon alaspäinsuuntautuvia viuhkahäiriöitä ja d) $PA=10.0$, PA :n arvo on liian suuri, joten tuloksena on kuva, jossa on paljon ylöspäinsuuntautuvia viuhkahäiriöitä.

5 Kuvankäsittely ja kuvien analysointi

5.1 ImageJ -ohjelma

Kuvien käsittelyyn ja analysointiin käytettiin ImageJ:tä, joka on yksi nopeimmista "puhtaista" Java-kuvankäsittelyohjelmista [9]. Se voi suodattaa (smooth filter) 2048x2048 pikselin kokoisen 8-bittisen kuvan 0,1 sekunnissa eli 40 miljoonaa pikseliä sekunnissa. ImageJ:n käyttöetuihin nopeuden lisäksi kuuluu myös hyvät kuvankäsittely- ja analysointimahdollisuudet sekä omien lisäohjelmien (plugins) ja macrojen teko. Avattaessa rekonstruktio kuvat ImageJ:llä näkyvät ne pinona (stack) poikileikkokuvia (slice), joita selaamalla päästään siis tutkimaan koko kuvattu kappale.

5.2 Kuvankäsittely

5.2.1 Mediaanisuodatus

Mediaanisuodatin on yleinen kuvankäsittelyn suodatusmenetelmä, jolla pyritään poistamaan kohinaa (noise). Suodatin toimii siten, että se laskee käsittelyssä olevan pikselin naapurijoukolle mediaanin (eli asettaa pikselien alkiot suuruusjärjestykseen ja valitsee keskimmäisen alkion) ja asettaa sen tarkasteltavan pikselin arvoksi. ImageJ:ssä käytimme näytteillemme mediaanisuodattimen säteenä arvoa 8, joten naapurijoukoksi tulee 17x17 -matriisi.

5.2.2 Smooth -suodatus

Smooth -suodattimen käyttö sumentaa hieman kuvaa, mutta se pehmentää myös kappaleen reunoja, jolloin esimerkiksi ns. watershed -algoritmi osaa eritellä kuvan partikkelit paremmin. Se korvaa jokaisen pikselin sen 3x3 -ympäristön pikseleiden keskiarvolla.

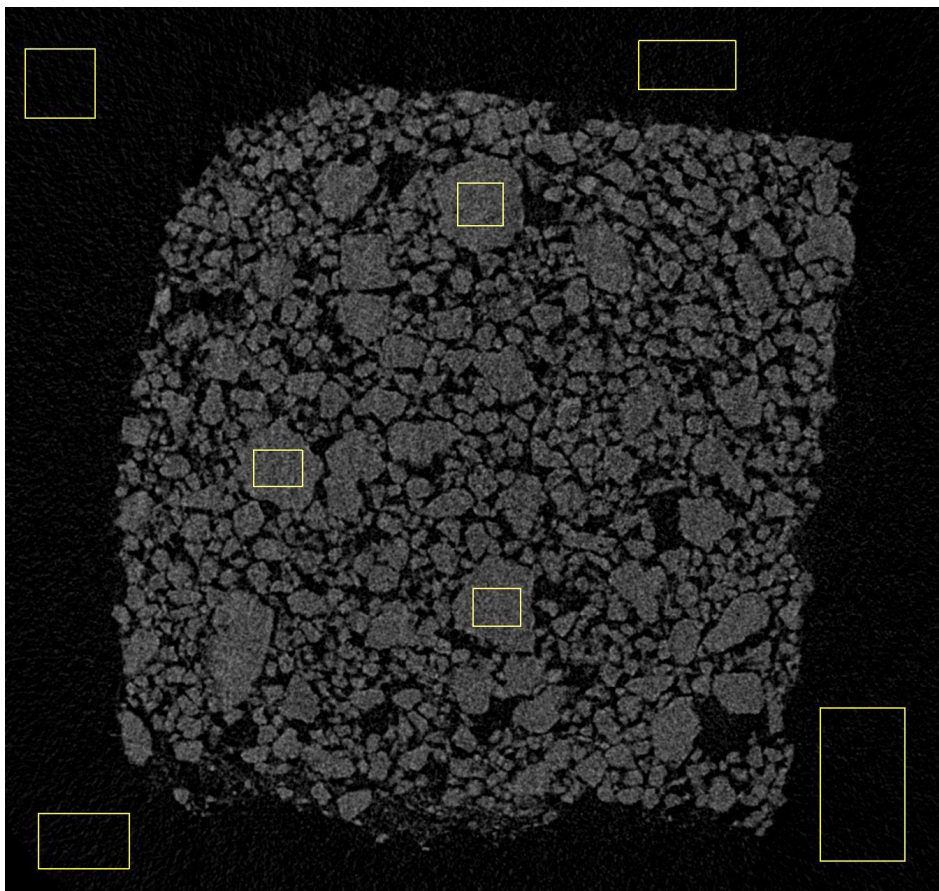
5.2.3 Varianssisuodatin

Tomografiassa saaduista leikekuvista pyrittiin poistamaan kohinaa käyttämällä varianssisuodatinta. Suodattimelle syötetään parametreiksi haluttu ikkunakoko ja häiriön keskihajonta. Häiriön keskihajonta saadaan määritettyä kuvankäsittelyohjelman avulla leikekuvien alueista, joissa taustasta erottuvat ainoastaan häiriöpikselit. Näissä alueissa ei siis ole kappaleeseen kuuluvia pikseleitä. Käytännössä helpointa häiriön keskihajonta on määrittää leikekuvien reunoilta tai jostakin tasaisesta pinasta (kts. kuva 5.1). Suodattimen toimintaideaa voidaan kuvailla seuraavasti: se analysoi leikekuvat pikseli kerrallaan tutkimalla kunkin pikselin ympärille määritettyä kolmiulotteista ikkunaa. Se laskee pikselin ikkunalle varianssin ja vertaa sitä parametrina syötetystä häiriön keskihajonnasta laskettuun varianssiin. Jos varianssit eroavat vain vähän, käyttää se pikselin arvolle ikkunasta määritettyä keskiarvoa.

Jos varianssit eroavat paljon jättää se pikselin entiselleen. Suodattimen toiminta on matemaattisesti ilmaistuna [10]

$$\hat{f}(x, y) = g(x, y) - \frac{\sigma_{\eta}^2}{\sigma_L^2} [g(x, y) - m_L], \quad (5.1)$$

missä (x, y) on kuvan suodatettavan pikselin paikka, $\hat{f}(x, y)$ on suodatetun pikselin arvo, $g(x, y)$ on (häiriöisen) kuvan pikselin arvo, σ_{η}^2 on häiriön varianssi, σ_L^2 on varianssi tarkasteltavassa ikkunassa ja m_L on ikkunan pikseleiden arvojen keskiarvo. Olkoon vielä $\frac{\sigma_{\eta}^2}{\sigma_L^2} = 1$, kun $\sigma_{\eta}^2 > \sigma_L^2$. Varianssisuodatin toimii erittäin hyvin tilanteissa, joissa on tarpeen säilyttää pienet yksityiskohdat suodatettuun kuvaan.



Kuva 5.1: Häiriön keskihajonnan määrittäminen leikekuvista. Määrittäminen on helpointa kuvien reunoilta, koska täällä vain häiriöpikseleiden arvot eroavat taustasta. Toinen vaihtoehto on käyttää määrittelyalueena jotain tasaista pintaa. Tässä kuvassa varianssi voidaan määrittää myös CaCO_3 -kiteiden sisältä. Kuvaan on merkitty seitsemän esimerkkiä alueen valinnasta.

5.2.4 Kynnystys

Kuvankäsittelyn ja analysoinnin edellytyksenä on, että saadut harmaasävy-rekonstruktio kuvat muunnetaan binäärikuviksi, joissa pikseleillä on joko arvo 0 (musta/valkoinen) tai 255 (valkoinen/musta). Tätä tapahtumaa kutsutaan kynnystykseksi (threshold) [11]. Tarkoituksena on siis päättää, mitkä kuvan pikseleistä kuuluvat tarkasteltavaan kappaleeseen ja mitkä taustaan. ImageJ:ssä tämä suoritetaan valitsemalla kuvan histogrammin avulla haluttu arvokaista, jonka sisällä olevat pikselit kuuluvat esineeseen. Kynnystystä ei voi täysin automatisoida, vaan käytettävän arvokaistan (ja siten myös tutkittavan kappaleen) pikseleiden valinta on loppujen lopuksi käyttäjän päätettävissä.

Käsitellyille näytteille hyväksi segmentointimenetelmäksi havaittiin määrittämällä ImageJ:n "Autothreshold" -toiminnolla kynnystysarvoja osalle yksittäisiä leikekuvia ja valitsemalla sitten koko pinolle käytettäväksi arvoksi joku arvo läheltä näiden keskiarvoa. Autothreshold käyttää Isodata -algoritmia, jossa ensin segmentoidaan kuvan harmaasävyhistogrammi kahteen osaan käyttämällä jotain aloituskynnystysarvoa θ_0 , esimerkiksi dynaamisen alueen maksimin puolikasta. Sitten se laskee harmaasävyjen keskiarvon näille molemmille alueille erikseen, eli taustaan kuuluville pikseleille arvon m_t ja esineeseen kuuluville pikseleille arvon m_e . Nyt uudeksi kynnystysarvoksi θ_1 valitaan näiden keskiarvo ja iteraatioiden tekemistä jatketaan kunnes kynnystysarvo ei enää muutu. Sama matemaattisesti muotoiltuna [9], [12] on

$$\theta_k = \frac{(m_{e,k-1} + m_{t,k-1})}{2}, \quad (5.2)$$

kunnes $\theta_k = \theta_{k-1}$.

5.2.5 Dilate- ja erode - algoritmi

Dilata ja erodea käytetään kynnystettyihin binäärikuviin, jolloin dilate lisää mustan kappaleen reunoille pikselin. Tällöin taustaansa tummempi kappale suurenee ja pienet aukot kappaleen sisällä häviävät. Erodin vaikutus on juuri päinvastainen, se poistaa mustan kappaleen reunoilta pikselin. Käyttämällä ensin dilata ja sitten erodea saadaan tumman kappaleen keskellä olevia pieniä (häiriöistä aiheutuvia) aukkoja poistettua melko hyvin. Haittapuolena on kappaleen reunojen epäselventyminen ja yhteenliittyminen.

5.2.6 Watershed-algoritmi

Watershed -algoritmin (WS) avulla pyritään automaattisesti erottelemaan toisiaan koskettavat partikkelit. Sitä käytetään binäärikuviin, joissa kappale näkyy mustana valkoisella taustalla, jolloin se ensin laskee euklidisen etäisyyskartan (Euclidian distance map, EDM) ja etsii äärimmäiset syöpymispisteet (Ultimate eroded points, UEP). Tämän jälkeen kasvatetaan UEP:tä dilaten avulla niin kauan, että törmätään

partikkelin tai toisen kasvavan UEP:n reunaan. Parhaiten WS toimii kuville, joissa kappaleet ovat sileitä eivätkä mene liian paljon toistensa päälle.

5.2.7 Skeletonize

Tämä toiminto poistaa binäärikuvista pikseleitä mustien kappaleiden reunoilta (erode) kunnes jäljelle jää yhden pikselin levyisiä "luurankoja". Tämän toiminnon tarkoituksena on säilyttää alkuperäisten kappaleiden mitta ja kytkeytyneisyys mahdollisimman vähällä kappaleiden pikselimäärällä. Toimintoa käytetään binäärikuviin, joissa on mustia kappaleita valkoisella taustalla. Toiminnon ideaa selventää vertauskuva, jossa homogeenisen tasaisesti palavan kappaleen reunat sytytetään samanaikaisesti tuleen jokaisesta kohdasta. Kohdat joissa kaksi eri tulirintamaa kohtaavat muodostavat kappaleen skeletonin.

5.3 Kuvien analysointi

5.3.1 Analyze particles

"Analyze particles"-toiminto numeroi kynnystettyjen binäärikuvien yksittäiset partikkelit, ja laskee niille haluttuja ominaisuuksia kuten pinta-alat tai mediaanin jokaisessa viipalekuvassa ja koko näytteessä. Toiminto tutkii kuvaa niin kauan, että se löytää kappaleen (partikkelin) reunan, sitten valitsee sen reunat käyttämällä sauvatyökalua (wand tool) ja mittaa siitä halutut ominaisuudet käyttämällä "measure"-komentoa. Lopuksi se täyttää vielä partikkelin sisuksen läpinäkyväksi (valkoisella). Tätä jatketaan niin kauan, että päästään kuvan reunaan.

5.3.2 Pore size distribution

Pore size distribution toimii kolmiulotteisesti sovittamalla kaikkiin rekonstruktio-kuvan huokosien skeletonvokseleihin pallon, jonka sädettä kasvatetaan, kunnes törmätään huokosen reunaan (skeletonvokselit määritetään kaksiulotteisesti kullekin leikekuvalle erikseen). Tämän jälkeen annetaan vokseleille arvo, joka kertoo suurimman pallon säteen arvon johon se kuului. Täten kiintoainevokselit saavat arvon 0, ja huokosvokselit jonkun positiivisen kokonaisluvun. Ohjelma tulostaa vokseleista lasketun kokonaishuokoisuuden sekä sovitettujen pallojen säteet ja niitä vastaavien vokselien osuuden huokosvokselien kokonaismäärästä - eli huokoskokojakauman. Näin saatu jakauma on eräänlaisesti tilavuuspainotettu, sillä isoon huokoseen mahtuu enemmän vokseleita kuin pieneen. Ohjelmassa voidaan valita onko kuvien huokokset esitetty mustalla vai valkoisella, kääntämällä väritys voidaan siis haluttaessa tutkia myös kiintoainepartikkelien ominaisuuksia.

5.4 Analysointialgoritmit

Käyttämällä edellä esitettyjä kuvankäsittely- ja analysointikeinoja pyrittiin muodostamaan kuhunkin tutkimuskohteeseen mahdollisimman hyvin käyviä algoritmeja.

5.4.1 Algoritmi 1 - partikkelikokojakauman määrittäminen (ANP)

Käytetty algoritmi toimi analysoimalla viipalekuvia yksitellen. Algoritmi sisälsi seuraavat vaiheet (katso myös kuva 5.2).

1. Kuvaan ajetaan mediaanisuodatus säteellä 8 häiriöiden poistamiseksi.
2. Valitaan kappaleen keskeltä pienempi alue (suorakaide) tarkasteltavaksi ImageJ:n "crop"-komennon avulla.
3. Kynnystetään saatu kuva binäärikuvaksi "threshold"-komennolla partikkelien erottamiseksi taustasta ja esitetään kiteet tummalla värillä.
4. Ajetaan kuvaan "smooth"-suodatus, jotta WS erottelisi partikkelit paremmin (sileämmät pinnat, joten WS ei murra suurempia partikkeleita niin paljon).
5. Erotellaan partikkelit toisistaan WS:n avulla.
6. Määritetään partikkelien pinta-alat ja pinta-alojen keskiarvo jokaisessa viipalekuvassa ja koko näytteessä "analyze particles"-komennon avulla.

Algoritmia voidaan käyttää partikkelikokojakauman määrittämiseen binäärikuvista. Kuva 5.2 esittää ANP-algoritmin vaiheita.

5.4.2 Huokosrakenteen analysoimiseen käytetyn algoritmin yleinen muoto (PSD)

Huokosrakenteen analysoimiseen käytettyä algoritmia jouduttiin muokkaamaan aina kuhunkin tutkimuskohteeseen sopivaksi. Lisäksi algoritmia pyrittiin tietysti kehittämään koko ajan yhä paremmaksi tutkimusten edetessä niistä saadun palautteen perusteella. Näin ollen käytetyssä algoritmissa voi olla hieman eroja eri tutkimusten välillä. Yleisesti voidaan algoritmin toiminta kuitenkin jakaa seuraaviin vaiheisiin.

1. Valitaan kappaleen keskeltä pienempi alue tarkasteltavaksi.
2. Poistetaan häiriöitä harmaasävykuvista käyttämällä jotain sopivaa suodatinta.
3. Kynnystetään saadut kuvat binäärikuviksi huokosten erottamiseksi partikkeleista sekä käytetään mahdollisesti lisää kuvankäsittelyä binäärikuviin.
4. Analysoidaan kuvat käyttämällä jotain analysointimenetelmistä (esimerkiksi "pore size distribution"-pluginia.)

Seuraavassa on esitelty tarkemmin tutkimuksissa käytettyjä, edelliseen yleiseen malliin pohjautuvia algoritmeja sekä niiden kehittämiseen vaikuttaneita tekijöitä.

5.4.3 Algoritmi 2 - partikkelikokojakauman määrittäminen (PSD)

1. Valitaan kappaleen keskeltä pienempi alue tarkasteltavaksi ImageJ:n "crop"-komennon avulla.

2. Kuvaan ajetaan mediaanisuodatus säteellä 8 häiriöiden poistamiseksi.
3. Kynnystetään saatu kuva binäärikuvaksi "threshold"-komennolla partikkelien erottamiseksi taustasta ja esitetään kiteet tummalla värillä.
4. Ajetaan kuvaan ensin "dilate"- ja sitten "erode"-komento mahdollisten häiriöpikseleiden poistamiseksi partikkelien sisältä.
5. Lasketaan kappaleen huokoisuus ja partikkelien kokojakauma käyttäen "pore size distribution"-pluginia.

Partikkelikokojakaumien määrittämisessä pore size distribution -pluginin avulla on tärkeää, että partikkelien sisälle jää mahdollisimman vähän häiriöpikseleistä aiheuttavia reikiä, sillä ne vaikuttavat erittäin paljon tuloksiin. Tämän vuoksi jouduttiin käyttämään mediaanisuodatusta varsin suurella säteen arvolla (8), mikä tuhosi näytteistä melko paljon yksityiskohtia. Mediaanisuodatuksessa jääneitä reikiä pyrittiin vielä paikkaamaan käyttämällä dilate/erode -komentoja, joiden käyttäminen puolestaan aiheuttaa jakaumiin jonkin verran hyppyjä, kuten esimerkiksi kuvassa 7.3.

5.4.4 Algoritmi 3 - huokoskokojakauman määrittäminen (PSD)

1. Valitaan kappaleen keskeltä pienempi alue tarkasteltavaksi.
2. Määritetään kuvista häiriöpikseleistä aiheutuva keskihajonta (määrittäminen reunoilta).
3. Poistetaan häiriöitä kuvista käyttämällä varianssisuodatinta (ikkunakoko 2).
4. Kynnystetään saadut kuvat binäärikuviksi huokosten erottamiseksi partikkeleista.
5. Ajetaan kuvaan ensin "dilate"- ja sitten "erode"-komento mahdollisten häiriöpikseleiden poistamiseksi partikkelien sisältä.
6. Lasketaan huokoisuus ja huokoskokojakauma käyttäen "pore size distribution"-pluginia sekä määritetään syvyysuuntainen huokoisuusprofiili.

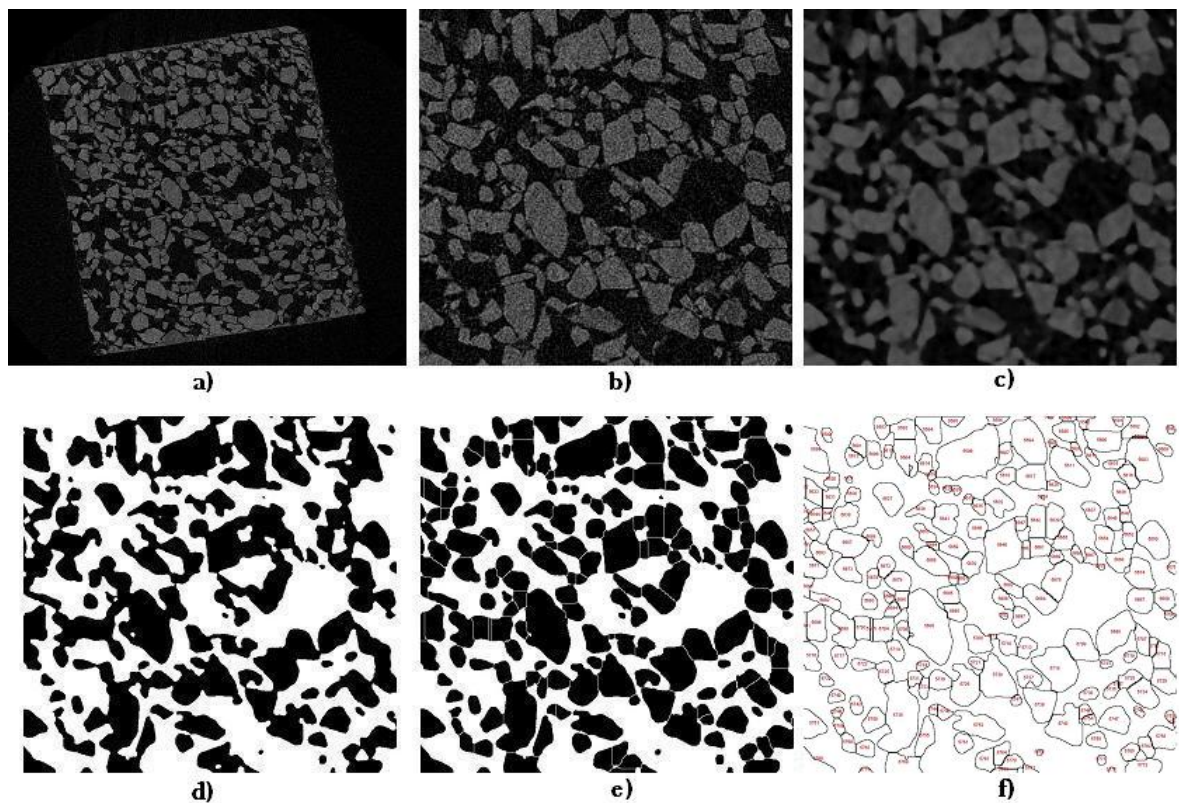
Varianssisuodatin havaittiin tutkimuksissa toimivammaksi suodatuksena kuin mediaanisuodatin. Se säilytti huomattavasti paremmin kuvien yksityiskohtia, kuten kapeita huokosia, ja häiriöpikseleiden poisto oli vähintäänkin yhtä tehokasta kuin mediaanisuodattimella. Suodattimen vaatima keskihajonta -parametri määritettiin kuvien reunoilta. Kuvien partikkeleissa havaittiin kynnystämisen jälkeen vielä hieman reikiä, joten dilate/erode -komentojen käyttöä päätettiin jatkaa.

5.4.5 Algoritmi 4 - huokoskokojakauman määrittäminen (PSD)

1. Valitaan kappaleen keskeltä pienempi alue tarkasteltavaksi.
2. Määritetään kuvista häiriöpikseleistä aiheutuva keskihajonta (määrittäminen partikkelien sisältä).
3. Poistetaan häiriöitä kuvista käyttämällä varianssisuodatinta (ikkunakoko 2).
4. Kynnystetään saadut kuvat binäärikuviksi huokosten erottamiseksi partikkeleista.

5. Lasketaan huokoisuus ja huokoskokojakauma käyttäen "pore size distribution" -pluginia sekä määritetään syvyysuuntainen huokoisuusprofiili.

Havaittiin, että kuvista määritetty keskihajonta oli suurempi partikkelien sisällä kuin kuvan reunoilla. Partikkeleilla näyttää siis olevan jonkin asteista sisäistä rakennetta. Lisäksi huomattiin, että häiriöpikseleiden aiheuttamat reiät partikkeleissa poistuvat tehokkaammin käytettäessä näin määritettyä keskihajontaa, mikä on tietenkin luonnollista, sillä nyt keskihajonta määritetään juuri alueista, joihin reiät syntyvät. Näin siirryttiin käyttämään keskihajonnan määrittämistä partikkelien sisältä ja kuvien laatu parani sen verran, että dilate/erode -komentojen käytöstä ja samalla niiden käytön aiheuttamista ongelmista voitiin luopua.



Kuva 5.2: Omyacarb 130 - näytteen analysointi ANP-algoritmin avulla. CaCO_3 -kiteet näkyvät kuvassa harmaina. a) Koko näytteen poikkileikkauskuva ($4 \times 4 \text{ mm}^2$), b) äskeisestä poikkileikkausalueesta on otettu analysoitavaksi pienempi alue, c) samaan poikkileikkauskuvaan on käytetty mediaanisuodatusta ($r=8$) häiriöiden poistamiseksi, d) poikkileikkauskuva on kynnystetty CaCO_3 -kiteiden ja taustan erottamiseksi, e) kuvan kidepartikkelit on eroteltu "watershed" -algoritmin avulla ja f) partikkelien pinta-ala on selvitetty ImageJ:n "analyze particles" -toimintoa käyttäen. Kuvassa näkyy numeroidut partikkelit.

6 Näytteiden valmistus

6.1 Tutkittavat pigmentit

6.1.1 Omyacarb 130 μm ja Durcal 65 μm

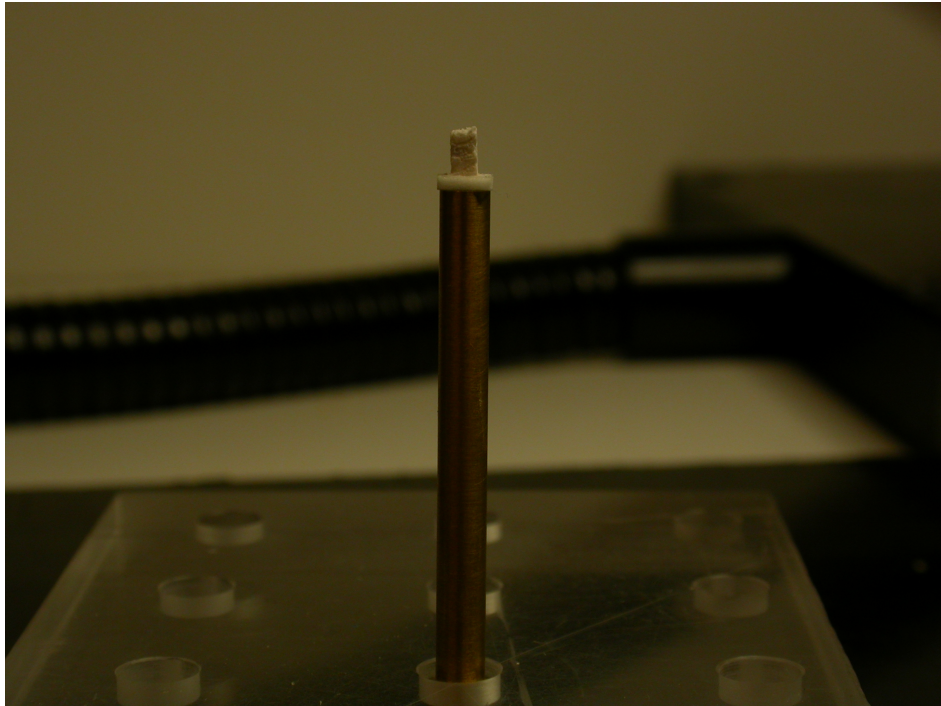
Tutkittavat näytteet olivat kalsiumkarbonaattia (CaCO_3), josta tehdään ns. hydrofobisia eli vesipakoisia päällysteitä. Ne kasvattavat pintajännitystä, jolloin vesi ei pääse tunkeutumaan paperin kuitujen väliin. CaCO_3 -fillerit ovat yleistyneet viimeisen 30 vuoden aikana ja niiden etuja ovat korkea valkoisuus, kuivumisajan lyhentäminen, hyvät painatusominaisuudet ja kestävyys sekä tiivis monikerrospäällystys. Koska päällystyksessä käytettävät CaCO_3 -pigmentit ovat niin pieniä, että niiden muodostamien päällystekerrosten rakennetta ei voida selvittää käytettävissä olevan röntgentomografian erotuskyvyllä, käytetään tässä työssä paperin täyteaineena käytettäviä Omyacarb 130 μm - ja Durcal 65 μm - pigmenttejä. Niiden keskimääräiset pigmenttikoot ovat 130 μm (Omyacarb) ja 65 μm (Durcal). Durcal 65 μm -pigmenteistä oli poistettu pienimmät partikkelit ja pöly seulomalla 38 μm :n seulalla ja Omyacarb 130 μm -pigmenteistä 63 μm :n seulalla. Käytetään pigmenteille tästä lähtien nimitystä Omyacarb 130 ja Durcal 65.

6.1.2 Omyacarb 130- ja Durcal 65- pigmenttien partikkelikokojakaumien tutkiminen

Kaikki tutkittavat näytteet olivat alunperin sylinterinmuotoisia (halkaisija n. 25 mm ja korkeus n. 8 mm). Ne sisälsivät hieman sideaineita, jotta ne eivät olisi liian hauraita. Valmistus oli tapahtunut kuivattamalla puristetut näytteet uunissa. Röntgentomografialla tutkitut suorakulmaiset särmiöt sahattiin näistä ns. märkätableteista. Durcal 65 -näytepalan (ylhäältäpäin nähtävän) tahkon ala on noin 2 mm x 2 mm ja Omyacarb 130:n noin 4 mm x 4 mm. Näytteet kiinnitettiin messinkiseen näytteenpidikkeeseen kaksipuoleisella teipillä. Kuva 6.1 esittää näytettä, joka on asetettu pidikkeeseen.

ANP-algoritilla (algoritmi 1, kts. kappale 5.4.1) mitatuista näytteistä saatiin taulukon 6.1 mukaiset arvot. Saadut partikkelien keskimääräiset halkaisijat ovat hyvin lähellä valmistajan ilmoittamia arvoja 65 μm ja 130 μm . Koska analysoiduista näytteistä oli seulottu pienimmät partikkelit pois voidaan olettaa, että keskimääräinen partikkelikoko on hieman kasvanut valmistajan arvoista, aivan kuten tuloksissa onkin tapahtunut. Myös eri näytepaloista saadut tulokset vastaavat hyvin toisiaan, eroa ei ole kuin korkeintaan 2 μm . Saatuja ja valmistajan ilmoittamia arvoja vertailemalla voidaan päätellä, että näytteiden partikkelit ovat suuntautuneet satunnaisesti - eli läpileikkausakselista riippumatta. Tästä voidaan todeta, että vaikka algoritmi toimii vain analysoimalla yhden viipalekuvan informaatiota kerrallaan, niin edellä mainitun kriteerin täyttävillä partikkeleilla se antaa luotettavia tuloksia.

Kaikille näytteille määritettiin myös partikkelikokojakaumat laskemalla ensin yk-



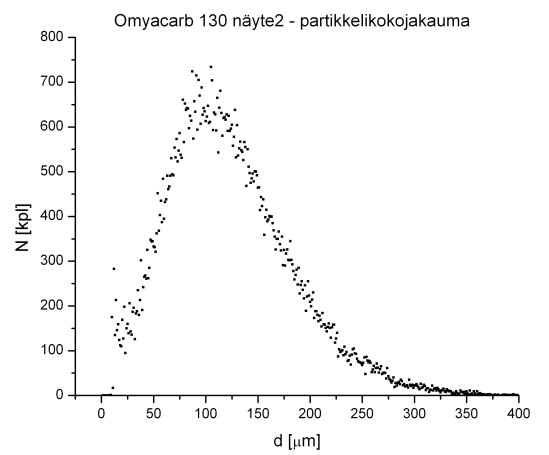
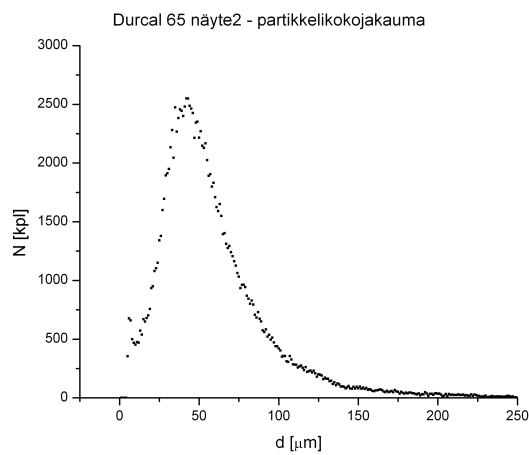
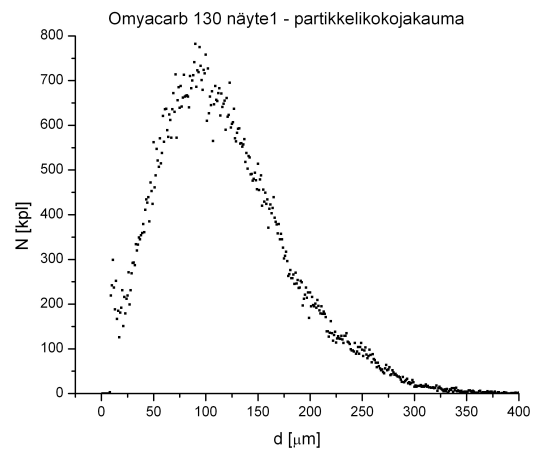
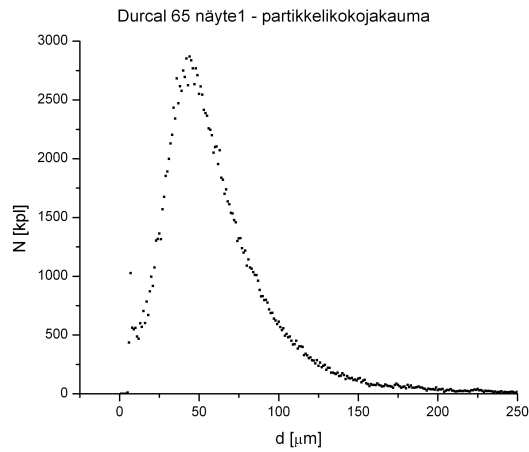
Kuva 6.1: Durcal 65 -näyte on asetettu kiinni näytteenpidikkeeseen ja on valmiina skannattavaksi (näytepalan korkeus noin 4 mm).

sittäisten partikkelien pinta-aloista halkaisija d , jonka jälkeen arvoista tehtiin histogrammi. Partikkelikokojakaumat on esitetty kuvassa 6.2.

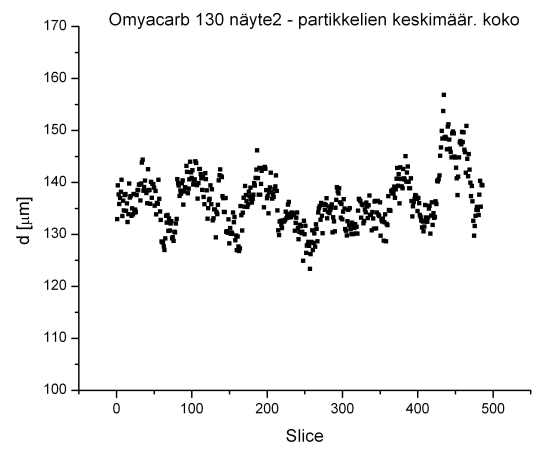
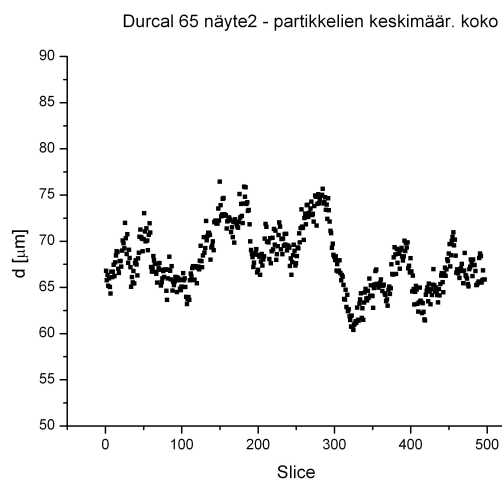
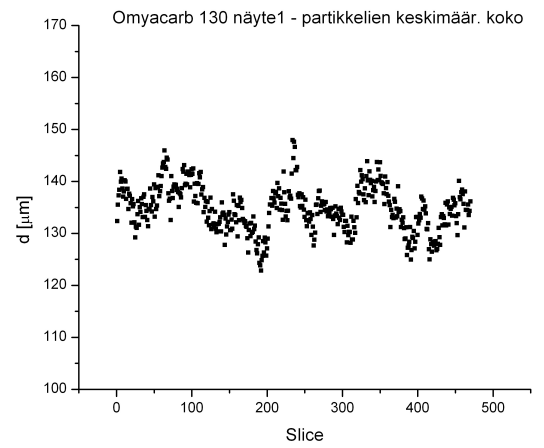
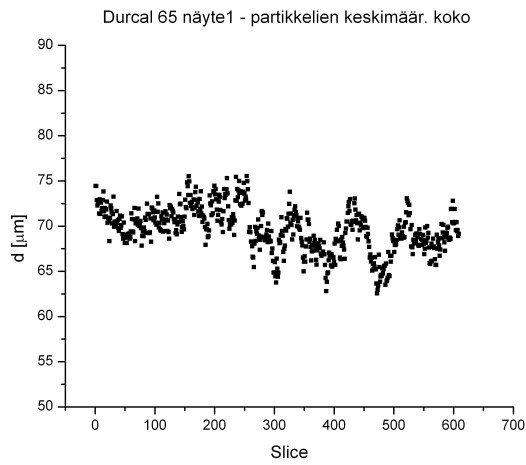
Näytteiden partikkelikokojakaumat ovat hyvin samanmuotoisia kaikilla näytteillä. Omyacarb 130 -näytteiden jakauman halkaisijan keskiarvon lähetyvillä on jonkin verran enemmän hajontaa kuin Durcal 65 -näytteiden jakaumassa.

Näytteiden syvyysuuntaista profiilia voidaan tutkia tarkastelemalla partikkelien keskimääräistä kokoa kussakin viipalekuvassa (slice 1 vastaa näytteen alareunaa)(kuva 6.3).

Näytteiden partikkelien keskimääräinen koko pysyy kaikissa Durcal 65:n viipalekuvissa noin $8 \mu\text{m}$:n ja Omyacarb 130:n noin $20 \mu\text{m}$:n säteellä koko näytteen keskiarvosta. Voidaan siis todeta, että partikkelien koon vaihtelu näytteiden syvyysuunnassa on vähäistä.



Kuva 6.2: Näytteiden partikkelikokojakaumat (ANP). Vaaka-akselilla partikkelien halkaisija ja pystyakselilla lukumäärä kappaleessa.



Kuva 6.3: Näytteiden partikkelien keskimääräinen koko kussakin viipalekuvassa (ANP).

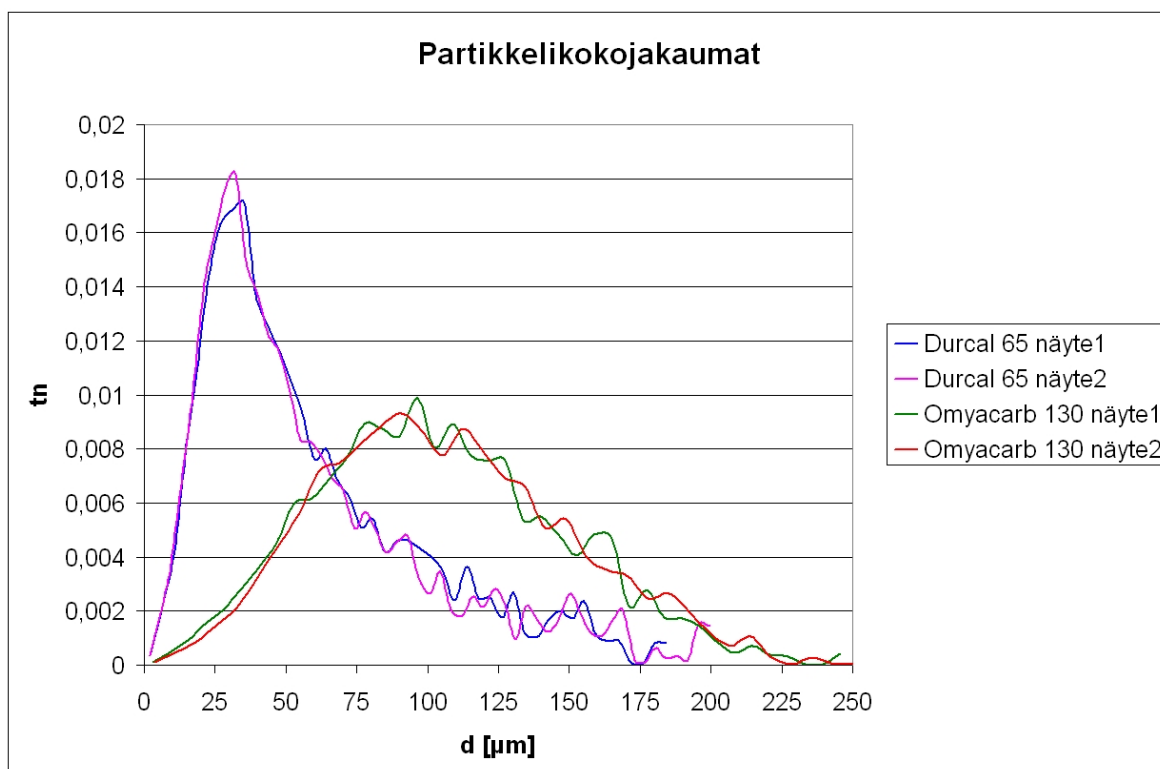
Taulukko 6.1: ANP-algoritmillä saadut tulokset. Taulukossa A on partikkelien keskimääräinen pinta-ala, d on pinta-alasta laskettu halkaisija (partikkeli oletettu ympyräksi), res on analysoidun kuvan resoluutio (eli yksi pikseli \triangleq res μm) ja khaj on viipalekuvien partikkelien keskiarvopinta-aloista laskettu halkaisijan keskihajonta.

Näyte	A (pix)	d (pix)	res	d (μm)	khaj (μm)
Durcal 65 näyte1	887,2	33,6	2,07	70	3
Durcal 65 näyte2	999,5	35,7	1,90	68	4
Omyacarb 130 näyte1	1472,8	43,3	3,11	135	5
Omyacarb 130 näyte2	1105,5	37,5	3,63	136	6

Taulukko 6.2: PSD-algoritmillä saadut tulokset. Taulukossa r_{tn} on partikkelien todennäköisin säde, res on käytetty resoluutio, d_{tn} on partikkelien todennäköisin halkaisija, d_{av} on partikkelien keskimääräinen halkaisija, khaj on halkaisijoiden keskihajonta ja h on näytteen huokoisuus.

Näyte	r_{tn} (pix)	res	d_{tn} (μm)	d_{av} (μm)	khaj (μm)	h (%)
Durcal 65 näyte1	9	2,07	37	57	6	39,1
Durcal 65 näyte2	9	1,90	30	58	6	37,8
Omyacarb 130 näyte1	15	3,11	93	101	7	48,5
Omyacarb 130 näyte2	13	3,63	94	103	8	49,8

PSD-algoritmillä (algoritmi 2, kts. kappale 5.4.3) saatiin näytteistä taulukon 6.2 mukaiset arvot. Durcal 65 -näytteiden partikkelien halkaisijoiden keskiarvot poikkeavat merkittävästi todennäköisimmistä halkaisijoista. Omyacarb 130 -näytteissäkin on havaittavissa pientä eroa. Erojen mahdollinen selitys on PSD-algoritmin puutteissa, jotka vaikuttavat partikkelien kokojakaumaan lisäämällä jakauman alkupään partikkelien määrää todellisesta. Tämä johtuu siitä seikasta, että "pore size distribution" sovittaa kaikkiin skeletonpisteisiin pallon. Kun isoon partikkeliin sovitetaan suurin mahdollinen pallo, jää sen reunoille vielä tilaa pienemmille palloille, jotka vaikuttavat jakaumaan. Lisäksi jakaumaan vaikuttaa se seikka, että sovitetut pallot ovat aina pienempiä kuin itse partikkeli. Edellä mainituista syistä johtuen saaduissa tuloksissa näytteiden keskimääräiset partikkelikoot ovat selvästi ANP-algoritmillä saatuja ja valmistajan ilmoittamia arvoja pienemmät. Tuloksia tarkastelemalla huomataan myös, että Durcal 65 -näytteiden huokoisuus on hieman pienempi kuin Omyacarb 130 -näytteillä.



Kuva 6.4: Näytteiden partikkelikokojakaumat (PSD). Partikkelikoon todennäköisyys partikkeleihin sovitettujen pallojen halkaisijan funktiona.

Esittämällä todennäköisyys partikkeleihin sovitettujen pallojen halkaisijan funktiona saadaan partikkeleille kokojakauma, joka on esitetty kuvassa 6.4.

Saadut partikkelikokojakaumat eroavat selvästi ANP-algoritmillä saaduista. Jakauksia vertaillessa on syytä ottaa huomioon se, että ne kuvaavat tilannetta hieman eri tavoin: ANP:n jakaumat ovat frekvenssijakaumia, joissa lasketaan ainoastaan tietyn kokoisten partikkelien esiintymislukumääriä, eikä jakauma ole täten mitenkään tilavuuspainotettu (yksi iso huokonen vastaa yhtä pientä, vaikka isommat huokokset vievät enemmän tilaa). PSD:n jakaumat taas ovat tilavuuspainotettuja, sillä niissä esiintymistodennäköisyydet lasketaan vokseleista, ja isoon huokoseen mahtuu enemmän huokosvokseleita kuin pieneen. PSD:n jakaumissa todennäköisyyden huippu saavutetaan pienemmällä halkaisijan arvoilla kaikissa näytteissä. Erityisesti Durcal 65 -näytteiden jakaumassa tämä huomataan selkeästi Omycarb 130 -näytteitä epäsymmetrisemmän jakauman muodossa. Tästä syystä Durcal 65 -näytteillä todennäköisen halkaisijan arvo d_{tn} eroaa huomattavasti Omycarb 130 -näytteitä enemmän halkaisijoiden keskiarvosta.

6.1.3 Mica 160-400 µm ja 400-500 µm

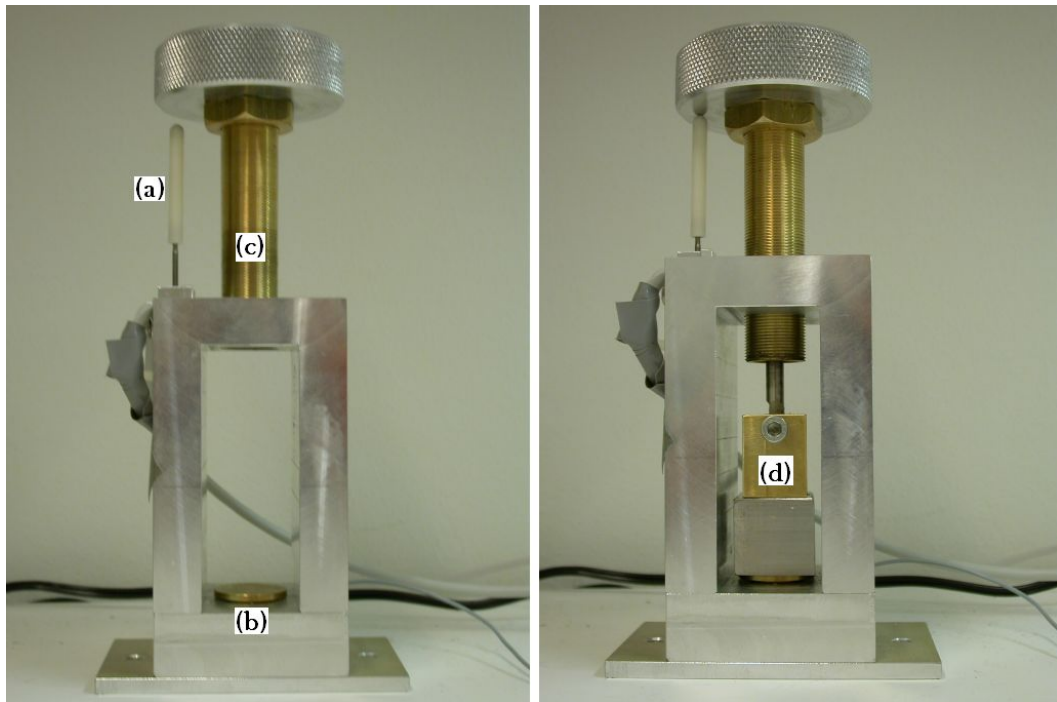
Paperin päällystyksessä usein käytetty mineraali on levymäinen kaoliini, jonka muotosuhde (halkaisija:paksuus) on yleensä välillä 10:1 ja 80:1 [1]. Koska päällystyksessä käytettävät kaoliinipigmentit ovat niin pieniä, että niiden muodostamien päällystekerrosten rakennetta ei voida selvittää käytettävissä olevan röntgentomografialaitteen erotuskyvyllä, käytetään suurempia levymäisiä Mica -pigmenttejä mallintamaan kaoliinia. Käyttämällä 160 µm:n, 400 µm:n ja 500 µm:n seulaa saatiin alunperin suuremmista Mica -partikkeleista seulottua pigmentit, joissa partikkelien halkaisijat olivat välillä 160-400 µm ja 400-500 µm. Käytetään näille pigmenteille tästä lähtien nimitystä Mica 160-400 ja Mica 400-500. Näytteistä rekonstruoitujen viipalekuvien perusteella näiden pigmenttien muotosuhde vaihtelee välillä 15:1-20:1.

6.2 Puristinlaitteisto

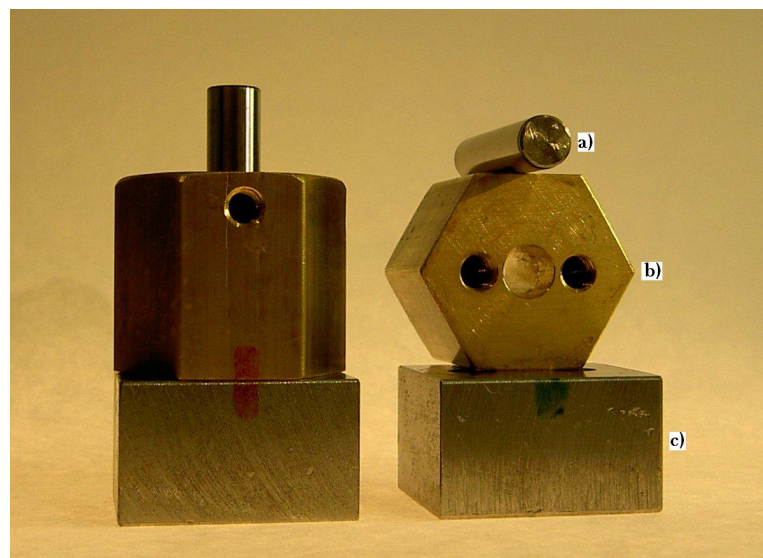
Pigmenttinäytteiden puristamiseen pääasiallisesti käytetty laitteisto on esitetty kuvassa 6.5. Laitteiston sisään asennetaan vielä varsinainen puristin (kuva 6.6), jonka sisällä on puristettavaa ainetta. Puristaminen tapahtuu kiertämällä laitteiston ruuvmäntää, samalla mitaten pigmenttipillerin korkeutta paikka-anturilla sekä käytettyä voimaa voima-anturilla. Paikka-anturi on eräänlainen säätövastus, jossa resistanssi muuttuu anturina toimivan tapin korkeutta muuttamalla, antaen ulos jännitteen 0 – 10 V. Suojuksen alla oleva voima-anturi mittaa puristamiseen käytetyn voiman 0 – 1000 N, antaen ulos jännitteen 0 – 10 V. Mittaustiedon keräämiseen käytettiin NI DAQPad-6016 -laitteistoa ja Labview -tietokoneohjelmaa. Laitteistolla voidaan puristaa siis halutun huokoisuuden omaavia pillereitä, kunhan vain tiedetään pillerin korkeus (paikka-anturi), massa, puristettavan aineen tiheys ja puristusmännän halkaisija. Tällöin pillerin huokoisuudelle voidaan johtaa kaava

$$h = 1 - \frac{m}{\rho \pi \left(\frac{d}{2}\right)^2 x}, \quad (6.1)$$

missä h on huokoisuus, m on massa, ρ on tiheys, d on männän halkaisija ja x on pillerin korkeus.



Kuva 6.5: Pigmenttinäytteiden puristamiseen käytetty laitteisto. Vasemmalla laitteisto ilman puristinta, oikealla kuva laitteistosta kun puristin on asetettu paikoilleen. (a) paikka-anturi, jolla määritetään pillerin korkeus; (b) voima-anturi; (c) puristinlaitteiston mäntä ja (d) puristin asetettuna paikoilleen.



Kuva 6.6: Pigmenttipillereiden tekemiseen käytetty puristin. a) mäntä, jonka halkaisija on 6 mm, b) muotti ja c) vastinkappale. Vasemmalla puolella kasattu puristin.

7 Tutkimustuloksia

7.1 Mica 400-500 -pigmentin huokosrakenne puristuspaineen funktiona

Mica 400-500 -pigmentin huokosrakennetta tutkittiin puristusvoiman funktiona kolmella eri kokeella. Tutkimuksissa käytetty näytteenpidike /-puristin on esitelty kuvissa 7.1 ja 7.2. Huokosrakenteen analysointi suoritettiin käyttämällä algoritmin 3 mukaista menettelyä (kts. kappale 5.4.4). Kaikissa leikekuvissa resoluutio oli välillä 4,4 – 4,8 μm ja analysoidun alueen koko oli noin $1000 \times 1000 \times 400$ (pix)³.

Ensin näyte ripoteltiin sattumanvaraisesti pidikkeeseen ja puristettiin voimalla 0, 19, 28, 37, 46, 56 ja 65 N (vastaten paineita 0, 4.9, 7.3, 9.6, 12.0, 14.6 ja 16.9 bar) sekä kuvattiin röntgentomografialla. Tehty koe uusittiin myös uudelle sarjalle näytteitä. Tämän jälkeen tehtiin vielä koe, jossa siroteltiin näytettä pidikkeeseen vain pieni kerros kerrallaan, jonka jälkeen ohutta kerrosta painettiin hieman männällä. Tarkoituksena tässä kokeessa oli saada Mica -partikkelit orientoitumaan mahdollisimman vaakasuoraan pidikkeeseen nähden. Kaikissa kokeissa tarkasteltiin lisäksi näytteen huokoisuutta puristuspaineen funktiona.



Kuva 7.1: Mica -näyte on puristuksissa näytteenpidikkeessä.

Kuvassa 7.3 on esitetty ensimmäisen sarjan puristeiden huokoskokojakauma, jossa pigmenttipartikkelit olivat siroteltuina satunnaisesti. Jakaumaa tarkasteltaessa huomataan, että puristusvoiman suurentaminen kaventaa jakaumaa ja siirtää sen keski-kohtaa pienemmille huokoskoon arvoille kuten voidaan olettaakin. Kuvaajasta huomataan, että ilman puristusta jakaumalla on kaksi huippua ja puristettaessa vasem-



Kuva 7.2: Näytteenpidikkeen osat: (a) pidikkeen runko, (b) käytetyt vastinkappaleet, (c) puristuksessa käytetty jousi ja (d) puristinruuvi. Puristamiseen käytettyjen vastinkappaleiden halkaisija oli 7 mm. Puristettavaa pigmenttiä asetettiin vastinkappaleiden b väliin ja sen jälkeen kierrettiin ruuvia d jolloin jousi c puristaa näytettä. Puristusvoima voidaan määrittää kun tiedetään jousen jousivakio ja ruuvin nousu yhdellä kierroksella.

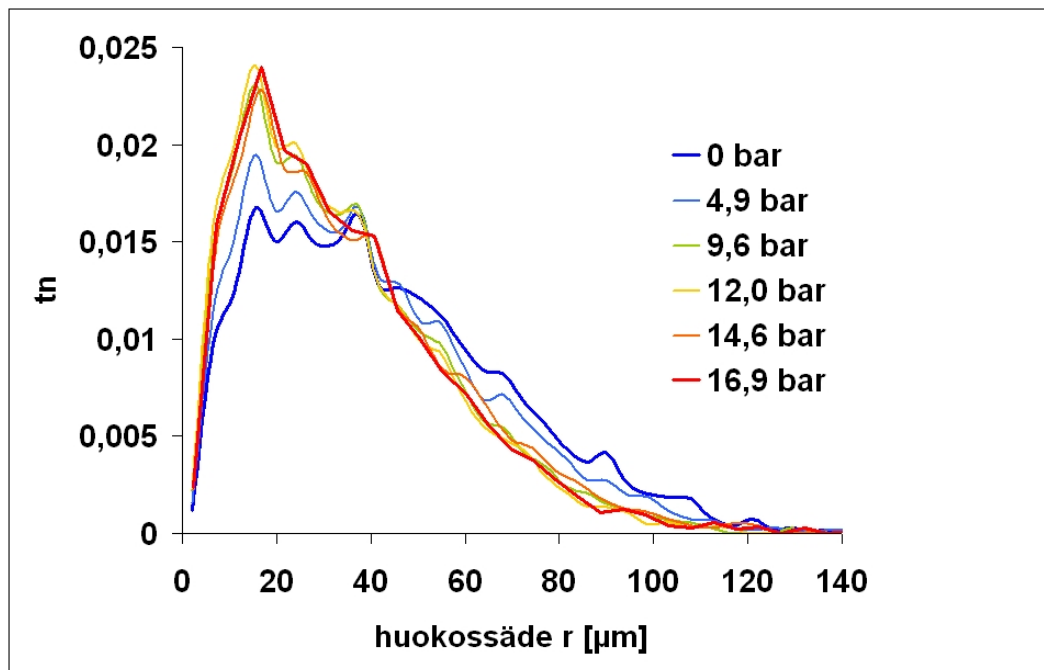
manpuoleinen huippu kasvaa ja oikeanpuoleinen laskee. Voidaankin olettaa, että vasemmanpuoleisen huipun ($r_v \approx 17 \mu\text{m}$) aiheuttavat horisontaaliset partikkelit ja oikeanpuoleisen huipun ($r_o \approx 40 \mu\text{m}$) vertikaaliset partikkelit, koska puristettaessa voimakkaasti puristinmännän suuntaiset partikkelit kääntyvät kohtisuoraan. Edellistä havaintoa tukevat myös toisen sarjan ja litteän puristeen tulokset. Toisen sarjan (partikkelit satunnaisesti) huokoskokojakauma on esitetty kuvassa 7.4 ja se on hyvin samankaltainen ensimmäisen sarjan kanssa, mikä osaltaan tukee tehtyjä havaintoja.

Kuvassa 7.5 on esitetty litteän puristeen huokoskokojakauma. Jakauma eroaa hie- man edellisistä tapauksista. Nyt jakauma ei muutu enää puristusvoimaa kasvatet- taessa niin selvästi koska partikkeleja puristettiin vasten toisiaan jo näytteen val- mistelussa. Silti huomataan, että ilman puristusta havaitaan vaimea huippu huokos- säteen arvolla $r_o \approx 40 \mu\text{m}$, jonka voidaan ajatella johtuvan vertikaalisista par- tikkeleista. Puristettujen näytteiden jakaumilla on selvästi vain yksi huippu, joten voidaan olettaa, että valtaosa partikkeleista on nyt horisontaalisesti suuntautuneita

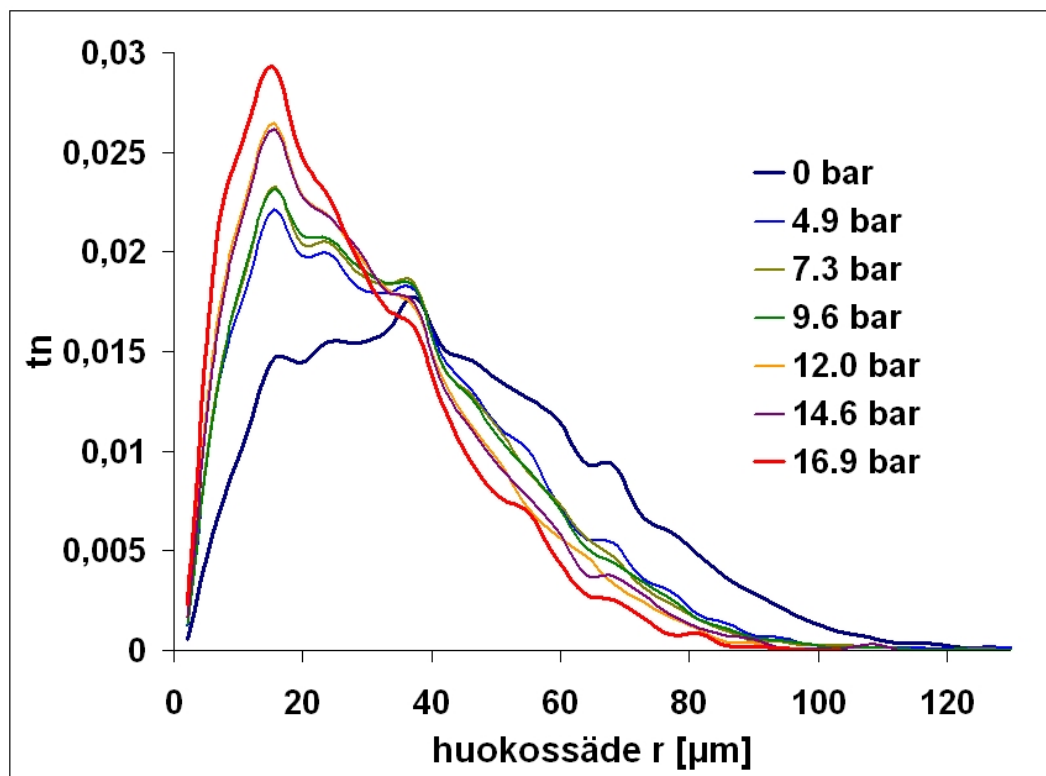
aiheuttaen huipun huokoskoolle $r_v \approx 17 \mu\text{m}$. Tästä huomiosta voidaan todentaa se seikka, että horisontaalisesti suuntautuneet partikkelit tosiaan aiheuttavat kaikkiin käsittelyihin jakaumiin huipun huokoskoolle $r_v \approx 17 \mu\text{m}$.

Kuvissa 7.6, 7.7 ja 7.8 on esitetty kunkin puristeen huokoisuus h puristuspaineen p funktiona. Kaikissa kuvissa huokoisuus näyttää riippuvan lähes lineaarisesti puristusvoimasta, pieneten voiman kasvaessa kuten sopii olettaakin.

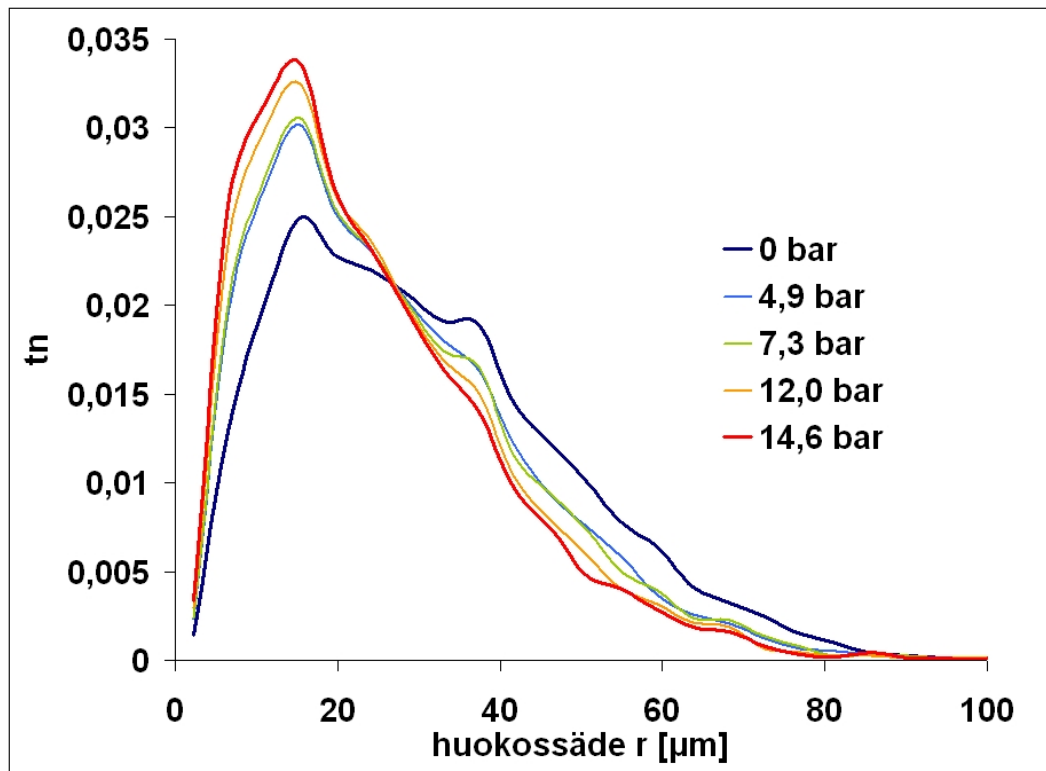
Eräs tutkimuksen ongelmista oli puristimen "nollakohdan määrittäminen" eli se, milloin vastinkappaleita puristava ruuvi on sellaisessa kohdassa, jolloin puristusvoima on nolla ($F=0$), mutta ruuvia käännettäessä puristusvoima alkaa välittömästi kasvaa. Tämän määrittämiseen ei keksitty erityisen toimivia keinoja, joten sillä on varmasti vaikutusta tuloksiin. Lisäksi Mica -partikkelien paksuus on niin pieni, että analysointiin olisi parempi käyttää vieläkin tarkempaa resoluutiota, mikä tietysti aiheuttaa ongelmia kuvien analysointiin: tarvittavan muistin määrän ja suoritusaikojen kasvu sekä riittävän tilastoinnin varmistaminen.



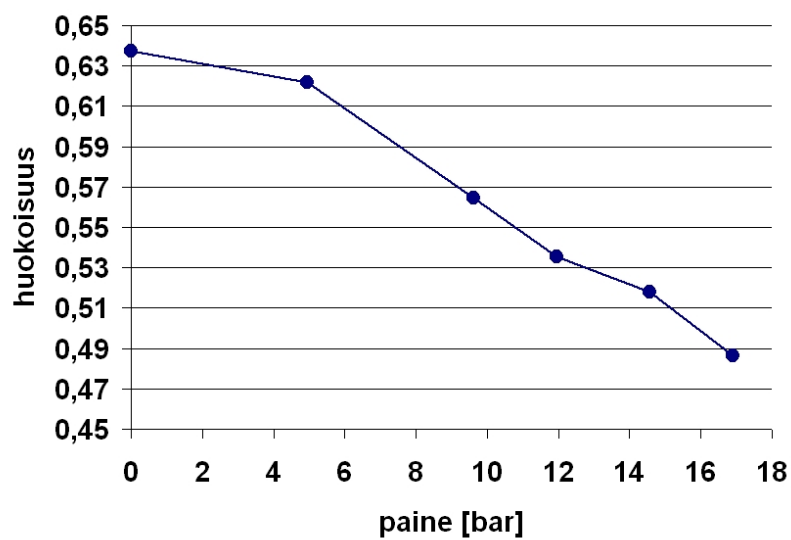
Kuva 7.3: Mica 400-500 -partikkeleiden satunnaisesti ripotellun puristeen huokoskokojakauma eri puristuspaineilla (sarja 1).



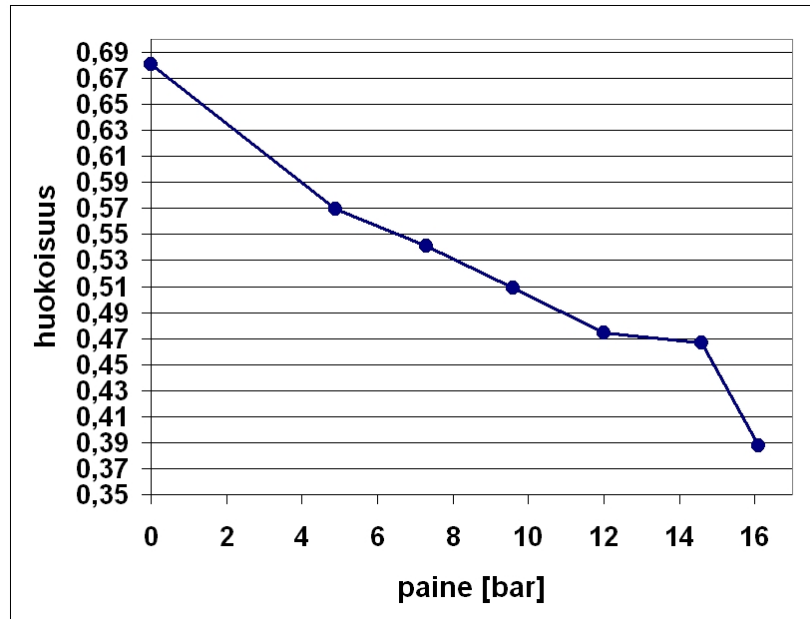
Kuva 7.4: Mica 400-500 -partikkeleiden satunnaisesti ripotellun puristeen huokos-
kokojakauma eri puristusaineilla (sarja 2).



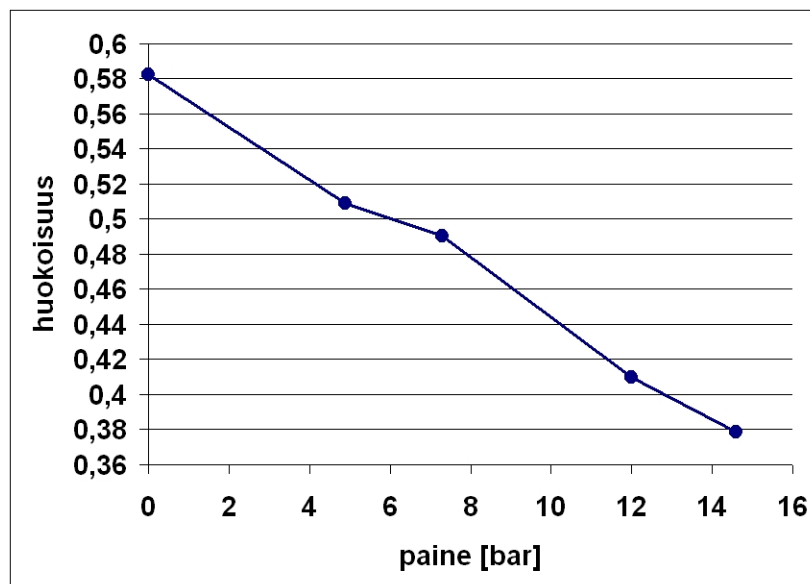
Kuva 7.5: Mica 400-500 -partikkeleiden litteän puristeen huokoskokojakauma eri puristuspaineilla.



Kuva 7.6: Mica 400-500 -partikkeleiden satunnaisesti ripotellun puristeen huokoisuus puristuspaineen funktiona (sarja 1).



Kuva 7.7: Mica 400-500 -partikkeleiden satunnaisesti ripotellun puristeen huokoisuus puristuspaineen funktiona (sarja 2).



Kuva 7.8: Mica 400-500 -partikkeleiden litteän puristeen huokoisuus puristuspaineen funktiona.

7.2 Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden huokosrakenne puristuspaineella 15,6 bar

Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenteistä tehtiin näytetabletteja puristamalla niitä eri sekoitussuhteilla. Tablettien puristuksessa käytetty puristin on esitetty kuvassa 6.6. Halutun puristuspaineen aikaansaamiseksi käytettiin sopivankokoista punnusta. Huokosrakenteen analysointi suoritettiin käyttämällä algoritmin 3 mukaista menettelyä (kts. kappale 5.4.4). Kaikissa leikekuvissa resoluutio oli välillä 3,2-4,3 μm ja analysoidun alueen koko oli noin $1000 \times 1000 \times 400$ (pix)³. Kuiva-ainepainojen osuuksien mukaan määrätyt sekoitussuhteet on esitetty taulukossa 7.1.

Ensin sekoitettiin sopivat määrät eri pigmenttejä (tai pigmenttiä), lateksia ja vettä astiassa. Tämän jälkeen valutettiin seos puristimeen (halkaisija 6 mm) ja puristettiin voimalla 44 N, vastaten painetta 15,6 bar. Lateksia käytettiin n. 4% kuiva-ainepainosta, jotta saatu pilleri pysyisi kasassa. Puristin asetettiin kuivumaan tyhjiöuuniin, jonka jälkeen pilleri poistettiin muotista ja liimattiin kiinni näytteenpidikkeeseen.

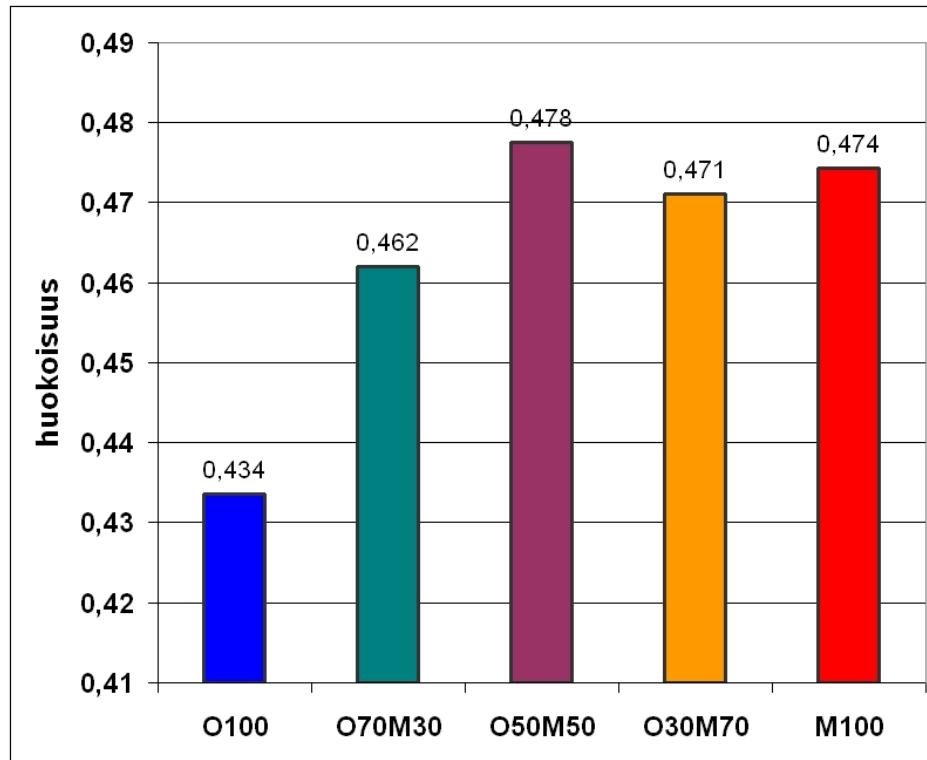
Taulukko 7.1: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteet.

Käytetty lyhenne	Omyacarb (%)	Mica (%)
O100	100	0
O70M30	70	30
O50M50	50	50
O30M70	30	70
M100	0	100

Tabletteja puristettiin noin kuusi jokaiselle eri sekoitussuhteelle, jonka jälkeen jokaiselle määritettiin huokoskokojakauma ja huokoisuus. Tämän jälkeen määritettiin yksittäisistä tableteista eri sekoitussuhteelle huokoisuus (keskiarvo) ja huokoskokojakauma (jakaumat yhdistämällä), jotka on esitetty kuvissa 7.9 ja 7.10. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet on esitetty taulukossa A.1. Kuvassa 7.11 on esitetty kolmiulotteiset visualisoinnit eräille tableteille.

Huokoisuuksia tarkasteltaessa huomataan, että O100 -näytteen huokoisuus on pienin (43,4 %) ja se kasvaa Mica 160-400 -pigmenttiä lisättäessä. Suurin huokoisuus (47,8 %) saavutetaan sekoitussuhteella O50M50, jonka jälkeisillä sekoitussuhteilla O30M70 ja M100 huokoisuus pysyy (virherajat huomioiden) lähes samalla tasolla (47,1 % ja 47,4 %).

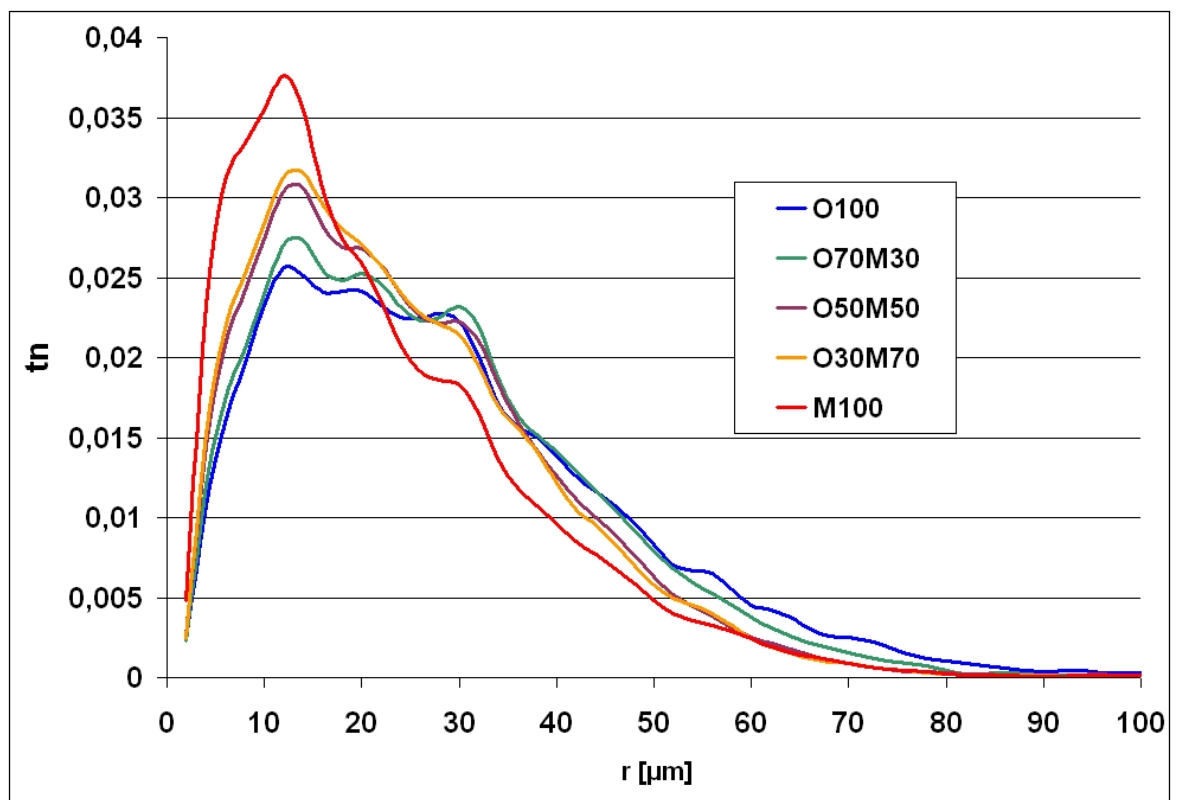
Tarkasteltaessa huokoskokojakaumia huomataan, että puhtaalla M160-400 -pigmentillä (M100) huokoskokojakaumalla on terävä huippu noin huokossäteen arvolla 13



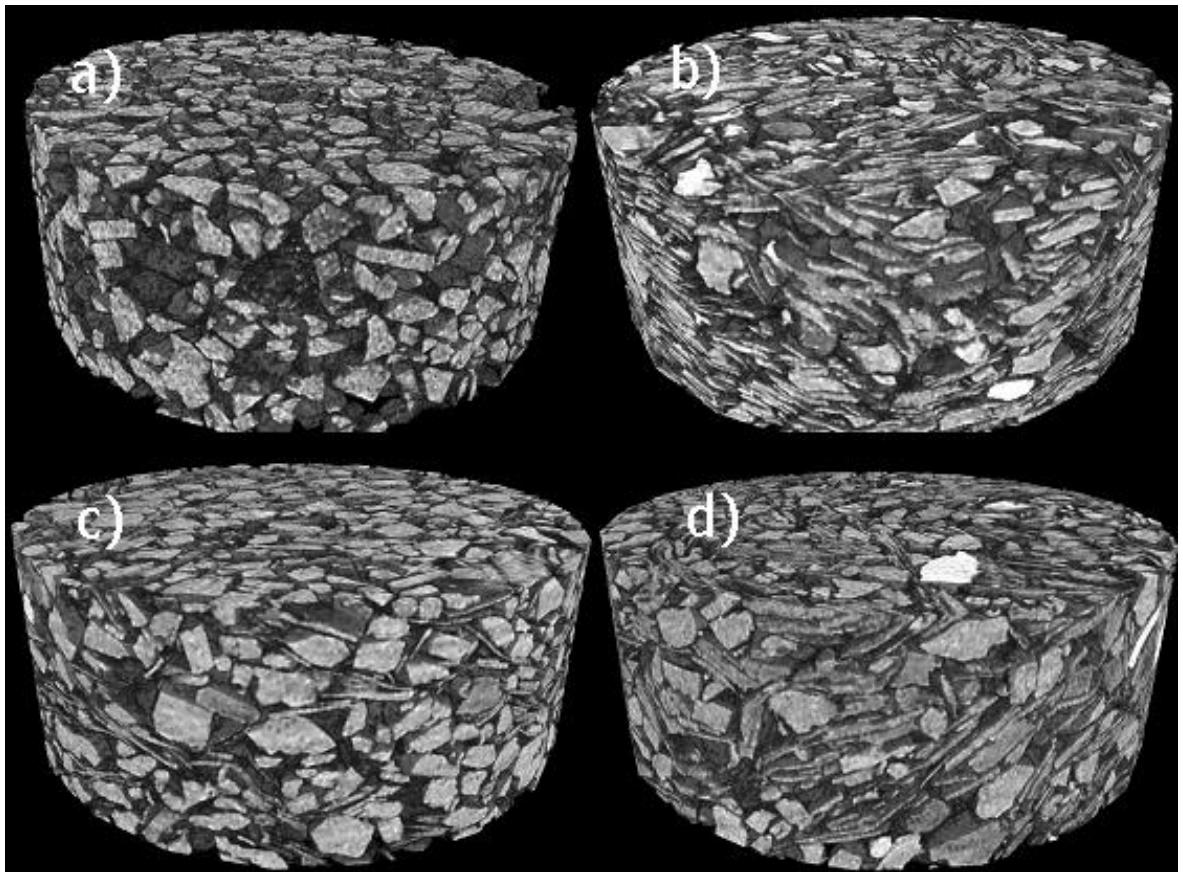
Kuva 7.9: Mica 160-400 ja Omyacarb 130 pigmenttien eri sekoitussuhteiden keskimääräiset huokoisuudet ($p=15,6$ bar).

μm . Toista ääripäätä edustaa puhdas O130 -pigmentti (O100), jonka huokoskokojakauman huippu on selvästi leveämpi, itse asiassa jakaumalla näyttäisi olevan kaksi selkeää huippua huokossäteiden arvoilla $13 \mu\text{m}$ ja $30 \mu\text{m}$. Tämä huokossäteiden $30 \mu\text{m}$ arvolla saatavan huipun jäänte näyttäisi löytyvän myös sekoitussuhteen M100 jakaumasta, tosin varsin heikkona. Kuvan perusteella näyttäisi siltä O130 -pigmentin pienelläkin lisäämisellä näyttäisi olevan melko suuria vaikutuksia huokoskokojakaumaan (vrt. jakaumia M100 ja O30M70). Kuvaajista huomataan selvästi se, että lisäämällä O130 CaCO_3 -pigmenttiä jakauma levenee ja päällystekerrokseen saadaan suurempia huokosia. Toisaalta lisäämällä M160-400 Mica -pigmenttiä saadaan kapeampi jakauma ja pienempiä huokosia.

Kuvissa A.1-A.5 on esitelty yksittäisten mittausten huokoskokojakaumat ja näistä määritetyt yhdistetyt jakaumat. Kuvista havaitaan, että vaihtelua yksittäisten näyttöjen välillä on jonkin verran, joten olisi tarpeen tutkia vieläkin suurempi määrä näytteitä.



Kuva 7.10: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden huokoskokojakaumat ($p=15,6$ bar).



Kuva 7.11: Pigmenteistä puristettujen tablettien visualisointeja. a) O100, b) M100, c) O70M30 ja d) O30M70.

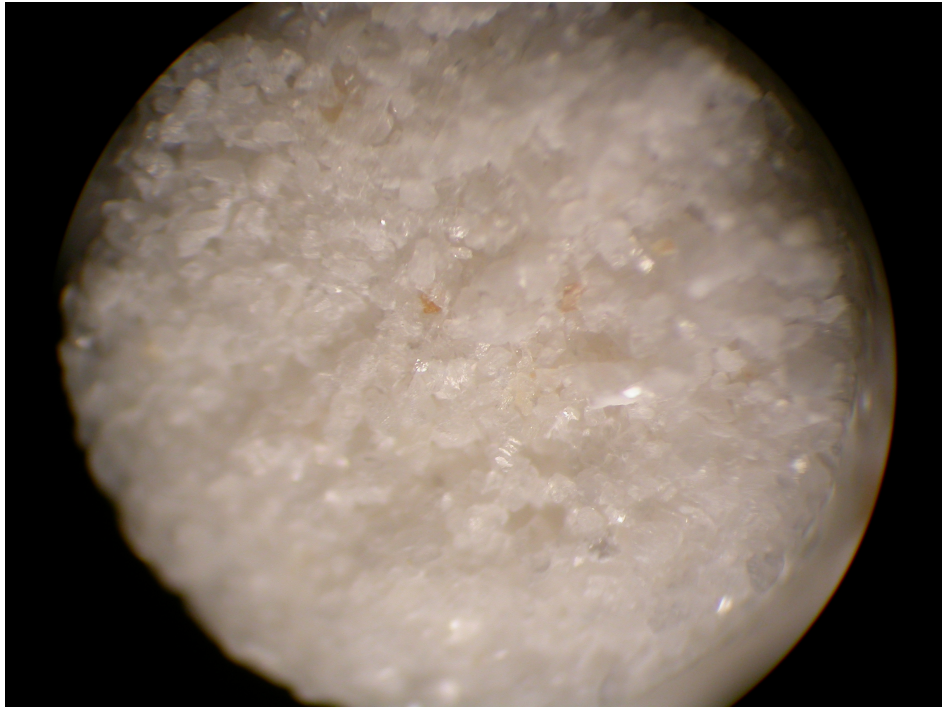
7.3 Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien huokosrakenteen erot huokoisuutta muutettaessa

Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenteistä sekä niiden sekoituksesta tehtiin näytetabletteja puristamalla niitä eri huokoisuuksiin. Tablettien puristuksessa käytetty puristin on esitetty kuvassa 6.6. Ensin sekoitettiin sopiva määrä pigmenttiä, lateksia ja vettä astiassa. Tämän jälkeen valutettiin seos puristimeen (halkaisija 6 mm) ja puristettiin haluttuun huokoisuuteen käyttäen kappaleessa 6.2 esiteltyä puristinlaitteistoa. Lateksia käytettiin vähemmän kuin 7% kuiva-ainepainosta, jotta saatu pilleri pysyisi kasassa. Puristin asetettiin kuivumaan tyhjiöuuniin, jonka jälkeen pilleri poistettiin muotista, sahattiin kahtia käyttäen timanttisaha ja lopuksi pillerin puolikkaat kiinnitettiin vielä näytteenpidikkeisiin kaksipuoleisella teipillä tomografia-kuvauksia varten (katso kuvat 7.12-7.20).

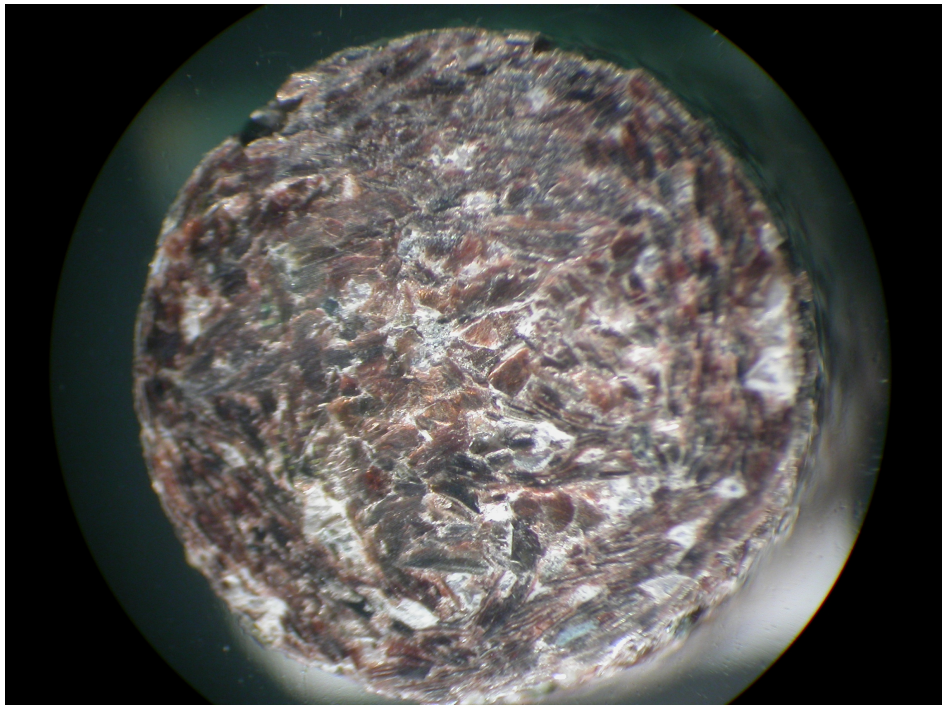
Kuvista voidaan havaita se, että eri pigmenteistä tehtyjen pillereiden pintojen sahausjäljet poikkeavat toisistaan merkittävästi. M100 -näytteillä partikkelit ovat niin lujasti sidoksissa toisiinsa, että timanttisaha pystyy katkaisemaan ne. Tämä huomataan tasaisena sahausjälkenä sekä sahatuista partikkeleista irtoavana pölynä, joka tukkii osan huokosista. Jos näytteille on tarkoitus tehdä esimerkiksi imeytymiskokeita tai pintatutkimusta, on pölyä yritettävä imeä pois mahdollisimman paljon. O100 -näytteillä partikkelit ovat sen verran heikosti kiinni toisissaan, että ne irtoavat pääosin kokonaisina pinnasta, mikä aiheuttaa varsin karkean pinnan.



Kuva 7.12: O100- (vasemmalla) ja M100- (oikealla) näytteet kiinnitettyinä näytteenpidikkeisiin.



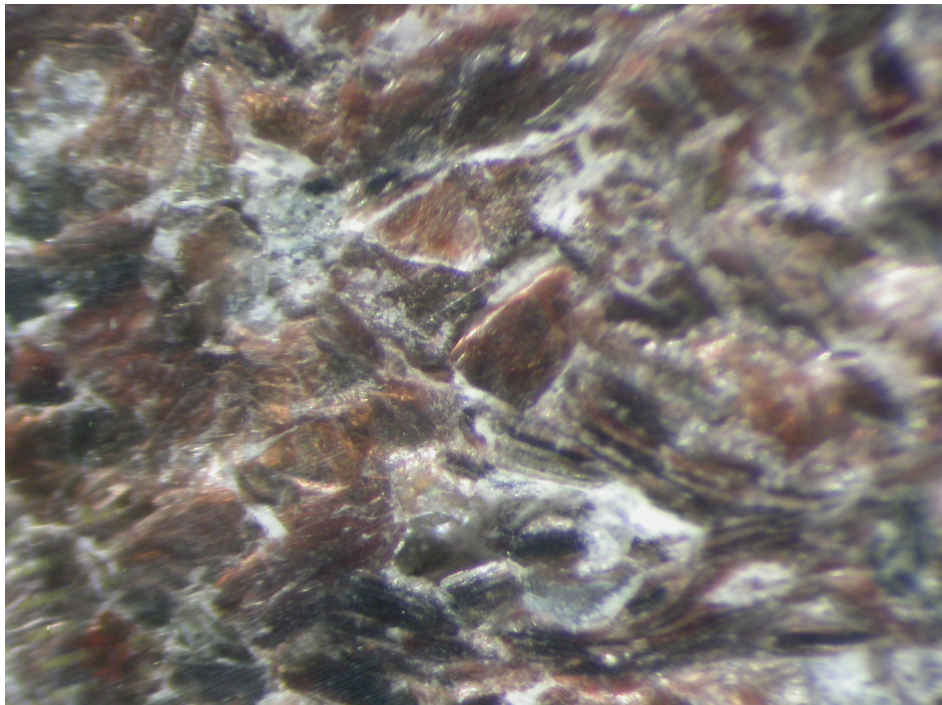
Kuva 7.13: Mikroskooppikuva O100 -näytteen pinnasta.



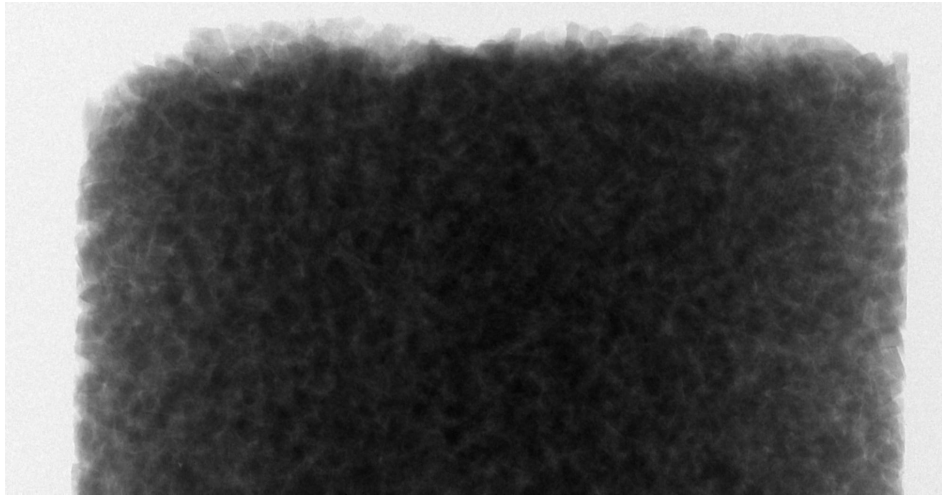
Kuva 7.14: Mikroskooppikuva M100 -näytteen pinnasta.



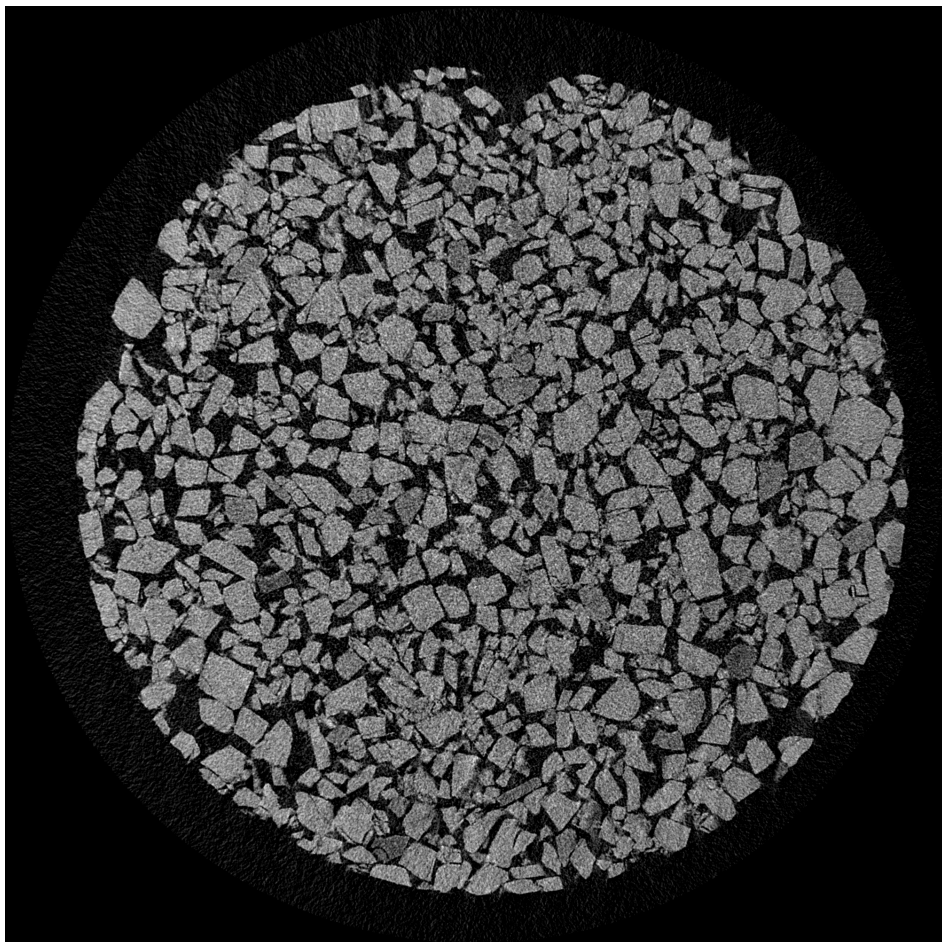
Kuva 7.15: Mikroskooppikuva O100 -näytteen pinnasta.



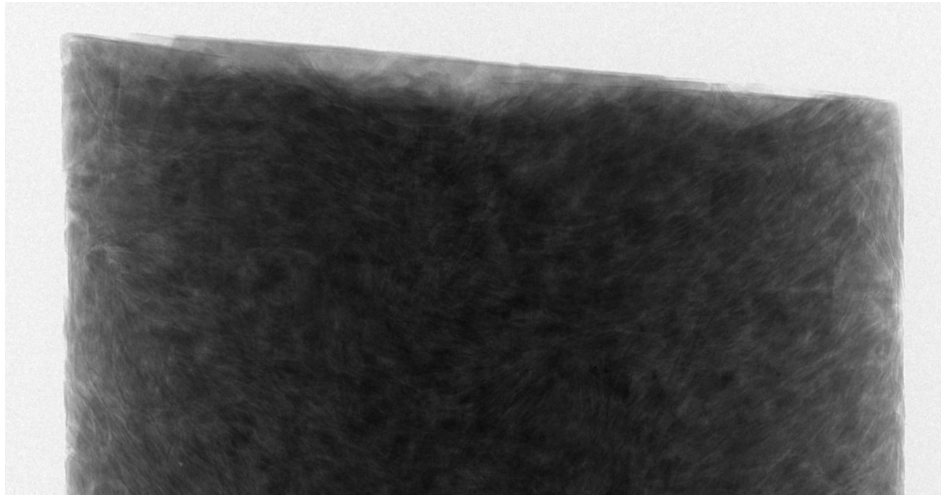
Kuva 7.16: Mikroskooppikuva M100 -näytteen pinnasta.



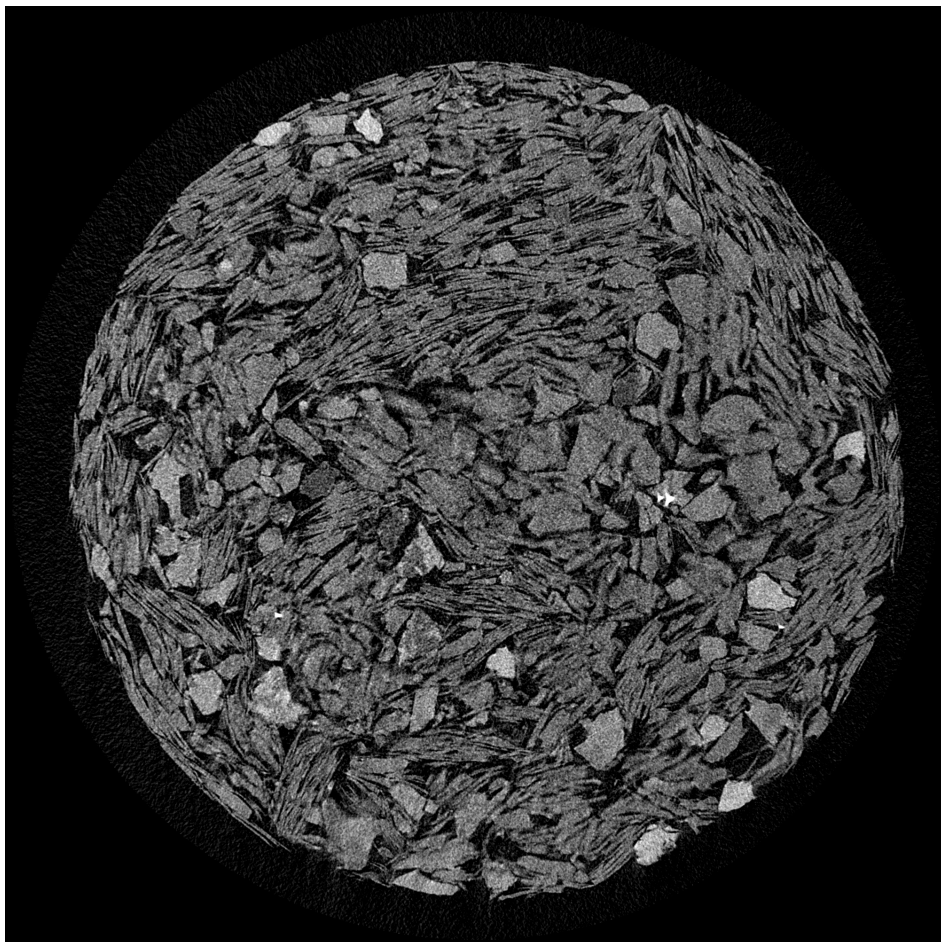
Kuva 7.17: Läpivalaisukuva O100 -näytteestä.



Kuva 7.18: Rekonstruoitu viipalekuva O100 -näytteestä.



Kuva 7.19: Lämpivalaisukuva M100 -näytteestä.



Kuva 7.20: Rekonstruoitu viipalekuva M100 -näytteestä.

7.3.1 Näytteiden puristaminen käyttäen puristinlaitteistoa

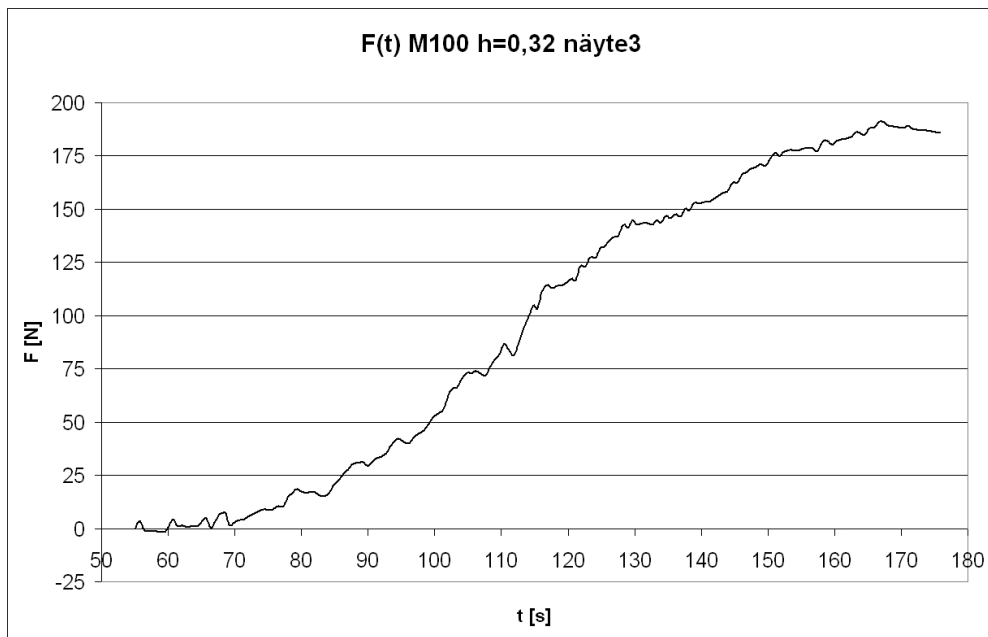
Puristinlaitteistolla voitiin puristaa siis halutun huokoisuuden omaavia pillereitä, kunhan vain tiedetään pillerin korkeus (paikka-anturi), massa, puristettavan aineen tiheys ja puristuskäyrän halkaisija. Voima- ja paikka-anturin avulla saadaan informaatiota miten tietyistä pigmentistä koostuva näytepilleri muodostuu. Kuvassa 7.21 on esitetty eräs esimerkki näytteille tyypillisestä $F(t)$ -puristuskäyrästä. Puristusvoiman muuttumista ajan funktiona ei pidetty vakiona tai edes samanlaisena tehdyissä tutkimuksissa (puristinlaitteiston mäntää pyöritettiin käsin), joten eri pigmenttien eroja puristustilanteessa on parempi verrata tutkimalla puristusvoimaa F puristuksessa olevan pillerin korkeuden x funktiona.

Kuvissa 7.22 ja 7.23 on esitetty kahden O100- ja M100- näytteen $F(x)$ puristuskäyrät huokoisuuden arvoilla 0,32 ja 0,39. Molemmissa kuvissa M100 -näytteillä vaaditaan puristuksen alkuvaiheessa ($x = 12 - 17$ mm) hieman O100 -näytteitä enemmän puristusvoimaa kunnes O100 -näytteiden vaatima puristusvoima alkaa kasvaa jyrkästi. M100 -näytteillä puristusvoima kasvaa jo alusta lähtien huomattavasti tasaisemmin eikä O100 -käyrien jyrkkyyttä saavuteta edes lopussa. Tehtyjen havaintojen perusteella voidaan päätellä, että puristuksen alkuvaiheessa melko pallomaiset Omyacarb -pigmentit hakeutuvat lähemmäksi ideaalista pakkaustaan kuin levymäiset Mica -pigmentit, joiden orientaatio saattaa olla tässä vaiheessa vielä hyvin satunnaista. Kun pigmenttipillerin korkeus pienenee pakottaa se yhä enemmän levymäisiä Mica -partikkeleita horisontaalisiksi ja tämä havaitaan juuri melko tasaisena puristusvoiman kasvuna. Omyacarb -pigmenteillä taas puristusvoima pysyy hyvin lähellä nollaa kunnes x saavuttaa luonnollisesti pakkautuneen pillerin korkeuden, jolloin puristusvoima alkaa kasvaa rajusti, koska pallomaisten pigmenttien pakkaus on jo Mica -näytteitä lähempänä ideaalista pakkausta. Mica -näytteilläkin havaitaan käyrän jyrkkenemistä puristuksen loppuvaiheessa, mutta se on huomattavasti Omyacarb -näytteitä vaimeampaa.

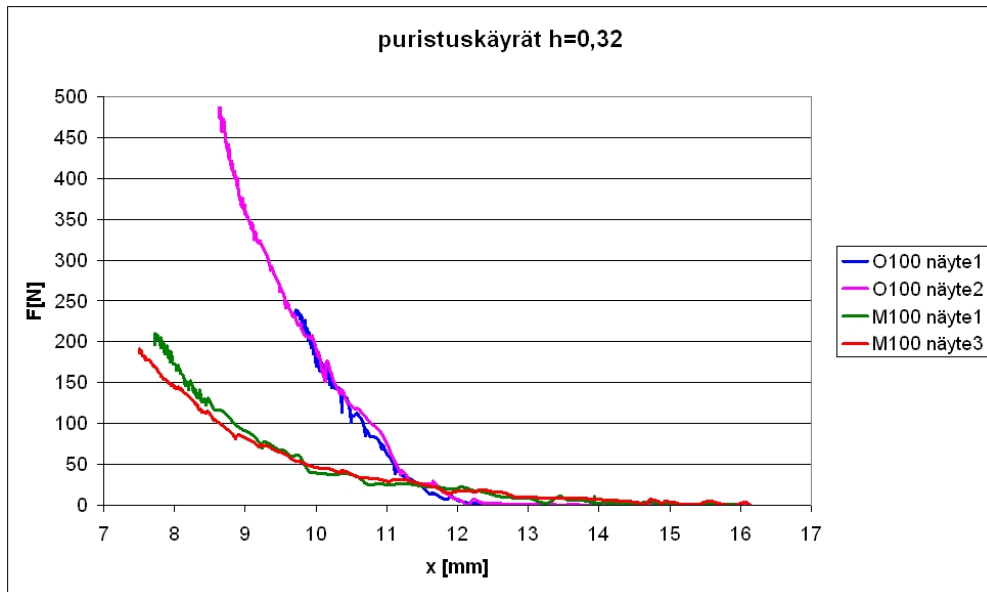
Lisäksi tutkimuksissa havaittiin, että kummankin pigmentin näytepillereiden puristuskäyrien muoto oli hyvin samanlainen kaikilla yksittäisillä näytteillä riippumatta huokoisuuden arvosta, lukuun ottamatta kuvaajan päätepistettä. Toisin sanoen yksittäiset kuvaajat seurasivat pigmentille ominaista $F(x)$ -käyrään johonkin päätepisteeseen (x_p, F_p) asti, joka määräytyi lähinnä näytteen huokoisuudesta. Päätepisteen puristusvoiman F_p arvoja on esitetty taulukossa B.1, josta nähdään, että vaihtelua saman huokoisuuden omaavilla näytteillä on melko paljon varsinkin Omyacarb -pigmentin tapauksessa.

Tutkimuksissa saatuja puristuskäyriä kannattaa kuitenkin ajatella lähinnä suuntaantavina, sillä puristustilanteeseen liittyi jonkin verran epäkohtia. Ensiksikin yhteen pilleriin käytetyn pigmenttimäärän massa ei ollut vakio, ja sen virheen ennustaminen oli melko vaikeaa (valmistusvaiheessa työvälineisiin jäävän osan). Lisäksi pigmenttien tiheyksiä ei määritetty kokeilla, vaan tyydyttiin käyttämään kirjallisuudesta löytyviä suuntaantavia arvoja ominaispainoille, joita sitten korjattiin kalibraatiomittausten avulla: 2,7 (Omyacarb) ja 2,9 (Mica). Tiheydet olisi voitu toki määrittää myös kokein, mutta laitteiston muutenkin vaatiman kalibraation määrä oli

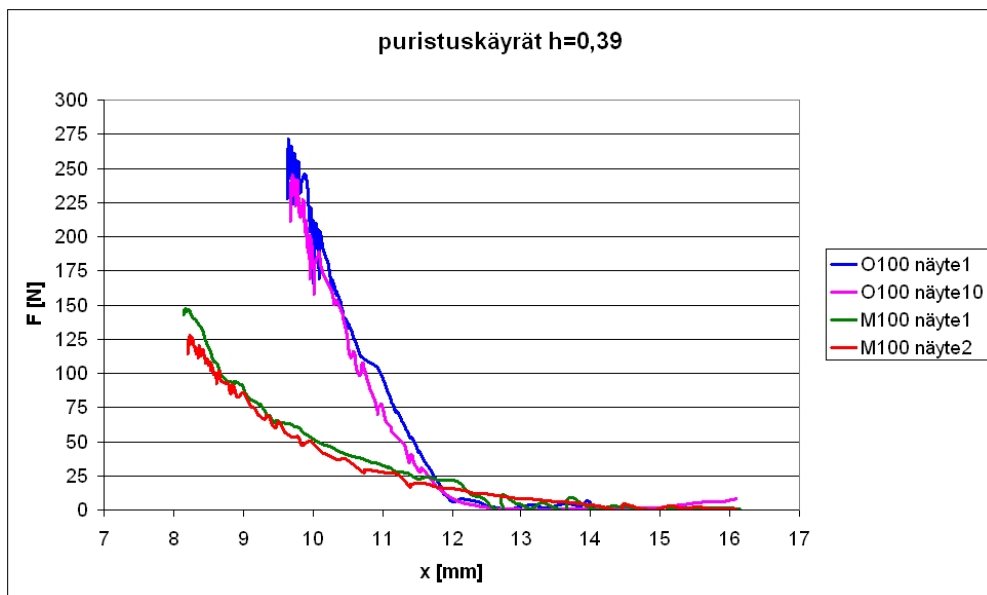
niin suuri, että tästä päätettiin luopua. Lisäksi pilleriin käytetyn pigmenttimäärän massan määrittäminen oli sen verran vaikeaa (massat noin 0,45 g), että sitä ei nähty edes kannattavaksi. Tärkeintä olikin vain saada valmistettua halutun huokoisuuden omaavia pillereitä. Lisäksi tutkimuksissa havaittiin, että näytteiden huokosrakenne oli melko epähomogeeninen (tästä lisää jäljempänä), mikä myös osaltaan aiheuttaa vaikeutta puristuskäyrien tutkimiseen.



Kuva 7.21: Erään M100 -näytteen ($h=0,32$) puristuskäyrä. Puristusvoima F ajan t funktiona.



Kuva 7.22: Kahden O100- ja M100- näytteen puristuskäyrät, kun $h=0,32$. Puristusvoima F puristuksessa olevan pillerin korkeuden x funktiona.



Kuva 7.23: Kahden O100- ja M100- näytteen puristuskäyrät, kun $h=0,39$. Puristusvoima F puristuksessa olevan pillerin korkeuden x funktiona.

7.3.2 Huokosrakenteen analysoiminen

Huokosanalyysi yksittäisille näytteille suoritettiin kappaleessa 5.4.5 esitellyn algoritmi 4:n mukaisesti. Kaikissa leikekuvissa resoluutio oli välillä 3,2-3,8 μm ja analysoidun alueen koko oli noin $900 \times 900 \times 400$ (pix)³. Tämän jälkeen yhdistettiin yksittäisille näytteille saatuja huokoskokojakaumia siten, että saatiin keskiarvostetut jakaumat huokoisuuden arvoilla 0,32; 0,35; 0,37; 0,39 ja 0,41 molemmille pigmenteille (sekä h=0,45 M100 -näytteille) ja niiden sekoitukselle huokoisuuden arvoilla 0,32; 0,35 ja 0,39. Yhdistämiseen käytettiin aina 2-12 kappaletta yksittäisiä jakaumia. Yhdistämiseen kelpuutettiin pääosin näytteet, joilla huokoisuus poikkesi enintään yhden prosentin verran sarjan huokoisuusarvosta, jonka jälkeen tutkittiin vielä huokoskokojakauman mahdollista eroavaisuutta muista sarjan näytteistä. Huokoisuuden yhden prosentin toleranssista luovuttiin osissa sarjoista, jos näytteitä olisi tullut liian vähän ja/tai huokoskokojakaumassa ei havaittu suurta eroavaisuutta (O100 h=0,41 ja M100 h=0,32).

O100 -näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla on esitetty kuvassa 7.24. Jakaumia tutkimalla havaitaan, että niillä on kaksi selkeää huippua huokossäteiden arvoilla 13 μm ja 30 μm . Suurilla huokoisuuden arvoilla (yli 0,41) oikeanpuoleinen huippu ($r=30$ μm) näyttäisi olevan jopa hallitseva. Huokoisuutta pienennettäessä (näytettä puristettaessa) isojen huokosten osuus vähenee melko tasaisesti, joka havaitaan jakauman kaventumisena ja oikeanpuoleisen huipun vaimenemisena. Samalla pienten huokosten aiheuttama vasemmanpuoleinen huippu ($r=13$ μm) terävöityy yhä enemmän, kunnes huokoisuuden ollessa 0,32 oikeanpuoleisesta huipusta ei ole jäljellä kuin vaimea jäännös.

M100 -näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla on esitetty kuvassa 7.25. Kaikista jakaumista voidaan havaita selkeä huippu huokossäteiden arvolla 13 μm . Suurilla huokoisuuden arvoilla (yli 0,45) voidaan jakaumassa havaita pieni kohouma huokossäteiden 30 μm ympärillä. Huokoisuutta pienennettäessä havaitaan lähinnä pienten huokosten aiheuttaman huipun kasvu sekä isojen huokosten osuuden väheneminen.

Kuvassa 7.26 on esitetty O100- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla samassa kuvassa. Kuvasta voidaan havaita ensiksikin se seikka, että Omycarb 130 -pigmentillä tehdyissä näytteissä huokoskokojakauma näyttäisi olevan selkeästi leveämpi kuin vastaavan huokoisuuden omaavassa Mica 160-400 -näytteessä. Täten valtaosa Mica -näytteen huokoisuudesta rakentuu suuresta määrästä pienikokoisia huokosia, kun taas Omycarb -näytteen huokosrakenteeseen kuuluu sekä pieniä että suuria huokosia tasaisemmassa suhteessa. Kuvasta voidaan havaita myös, että Mica -partikkelit pakkautuvat siten, että Omycarbille ominaista huippua huokossäteiden arvolla 30 μm ei pääse syntymään. Kuvissa 7.28 ja 7.29 on esitetty kolmiulotteiset visualisoinnit yhden O100- ja M100- näytteen huokosrakenteelle. Molempien näytteiden huokoisuus on 0,32.

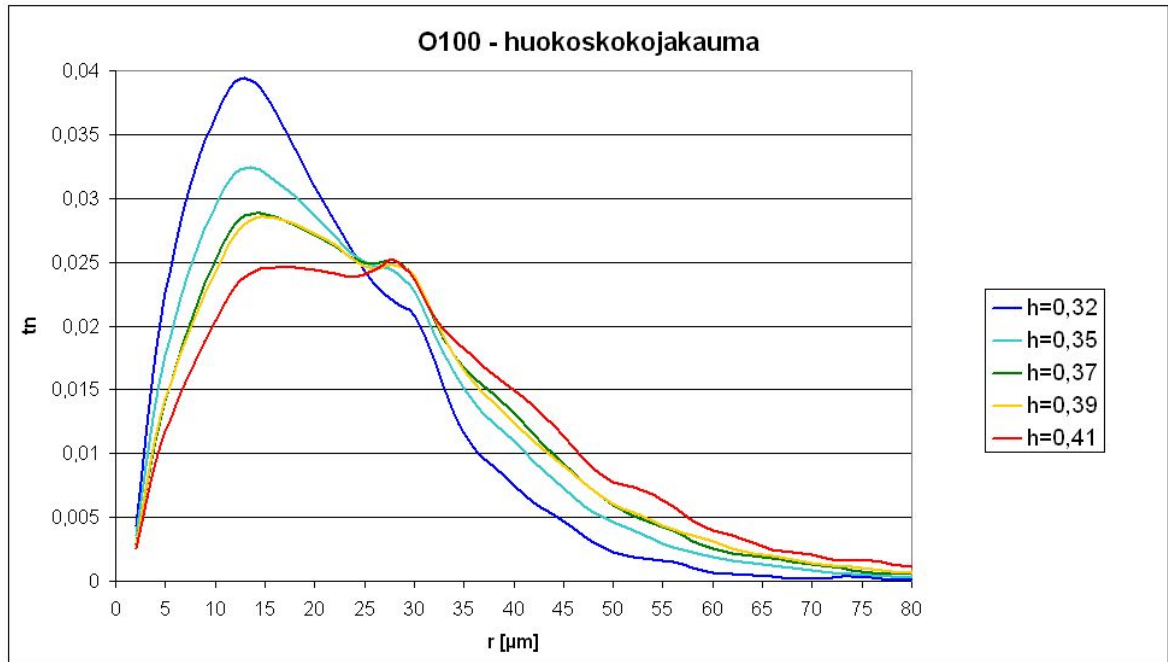
Kuvassa 7.27 on esitetty Omycarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien sekoituksesta (O50M50) valmistetuille näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat.

Kuvissa B.1-B.5 on esitetty O100- ja M100- näytteiden ja niiden sekoituksen (O50M50) yhdistetyt kuvaajat pareittain kullekin huokoisuuden arvolle, joten kuvien avulla on helppo vertailla kuvaajien käyttäytymistä huokoisuuden muuttuessa. Sekoituksen huokosrakenne näyttäisi muistuttavan enemmän M100- näytteiden huokosrakennetta erityisesti pienillä huokoisuuden arvoilla.

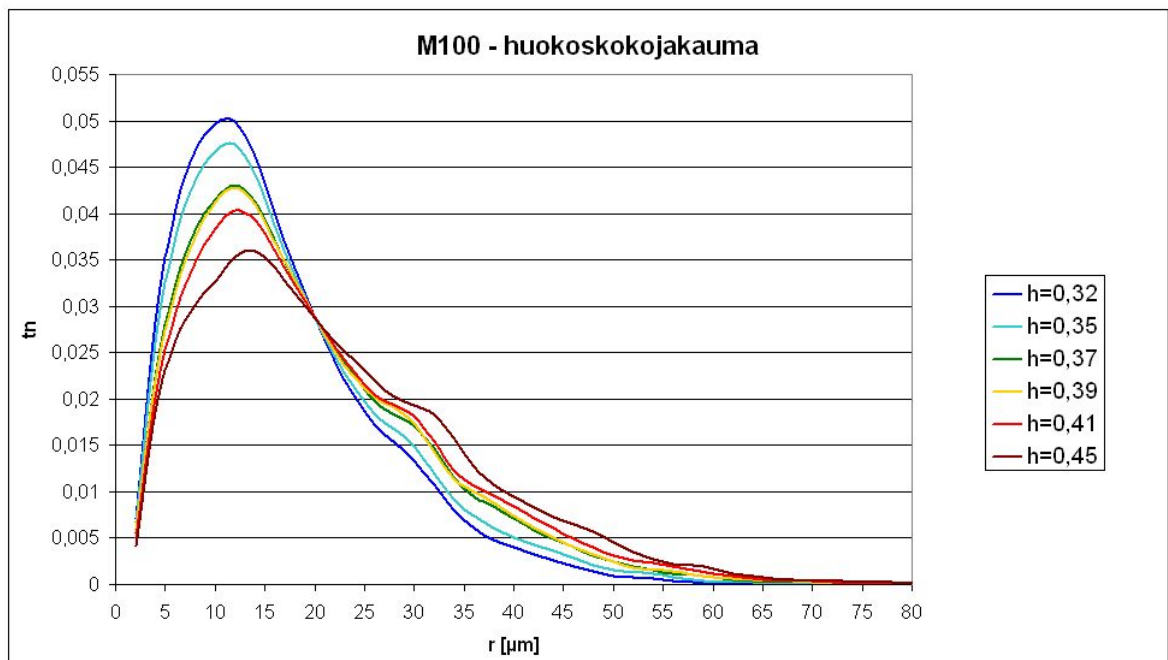
Lisäksi huokoskokojakaumista tutkittiin tarkemmin O100 -näytteen jakauman oikeanpuoleisen huipun ($r=30 \mu\text{m}$) syitä. Esittämällä leikekuvien kiintoainepartikkelit valkoisella, huipun aiheuttavat huokokset ($r=23\text{-}34 \mu\text{m}$) värjätynä sekä muut huokokset mustalla, voidaan huipun aiheuttavaa pakkausrakennetta tarkastella leikekuvittain (kuvat 7.30 ja 7.31). Kuvista voidaan huomata, että käytetyn Omycarb-pigmenttien pakkautuminen näyttäisi todellakin synnyttävän partikkelien välille juuri huipun aiheuttavien huokosten kokoa vastaavan huokostilan. Lisäksi havaitaan, että kun pakkausrakenteessa on suuri huokostila, johon sovitetaan suurin mahdollinen pallo, jää sen reunoille vielä sopivasti tilaa, johon koodi sovittaa tyypillisesti huipun aiheuttavia huokosia. Tämän osan huipun rakentumisesta voidaan ajatella johtuvan huokosanalyysin toteutuksesta, mutta sen vaikutus kokonaistilanteeseen vaikuttaa vähäiseltä. Huipun rakentumisen voidaan siis päätellä aiheutuvan pääosin kyseisten partikkelien luonnollisesta tavasta pakkautua, eikä koodin puutteista. Visualisointeja koodin toiminnasta O100- ja M100 -näytteille on esitetty kappaleen C kuvissa C.1-C.4.

Kuvissa B.6-B.19 on esitetty huokoskokojakaumat yksittäisille näytteille sekä niistä muodostettu yhdistetty jakauma O100-, M100- ja O50M50- näytteille eri huokoisuuden arvoilla. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet on esitetty taulukossa B.1.

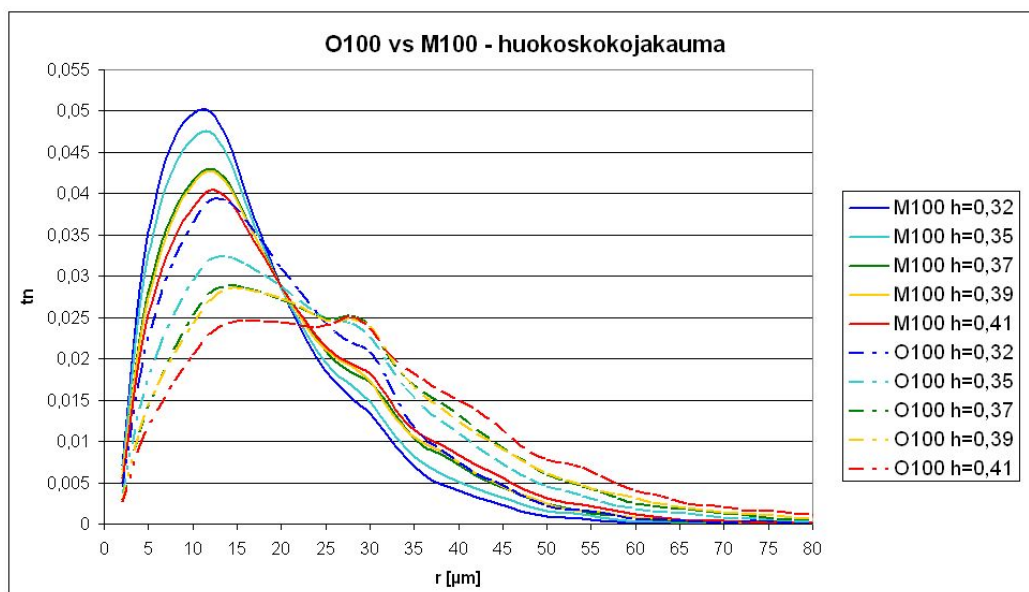
Eräs tutkimuksen ongelmista oli tehtyjen pillereiden huokosrakenteen epähomogeenisuus. Huokoisuuden vaihtelu oli melko rajua sekä näytteen syvyys suunnassa että poikittaissuunnassa. Kuvissa 7.32 ja 7.33 on esitetty esimerkkejä näytteiden syvyysuuntaisista huokoisuusprofiileista. Profiileissa voi olla jopa 10 %:n vaihteluita saman näytteen sisällä, ja kuvaajalla voi olla nouseva tai laskeva trendi. Tämä vaikeuttaa halutun huokoisuuden omaavien näytteiden valmistamista huomattavasti, koska sillä on merkitystä millä kohdalla pilleriä analysoituva alue sijaitsee. Tämä havaittiin muun muassa siinä, että katkaistun pillerin puolikkailla saattoi olla jopa 4 %:n ero kokonaishuokoisuuksissa. Analysoitavat alueet pyrittiin valitsemaan mahdollisimman läheltä sahattu pintaa (alkuperäisen pillerin keskeltä), koska samoille näytteille tutkittiin myös nesteen imeytymistä. Näin välttyttiin myös analysoimasta puristuspintoja, joissa huokosrakenne eroaa luultavasti merkittävästi muusta näytteestä (pienempi huokoisuus). Leikekuvia tutkimalla huomataan lisäksi, että Mica-partikkelien muodostamien rakenteiden tarkka analysoiminen vaatisi ehkä hieman parempaa resoluutiota kuten jo aiemmin todettiin.



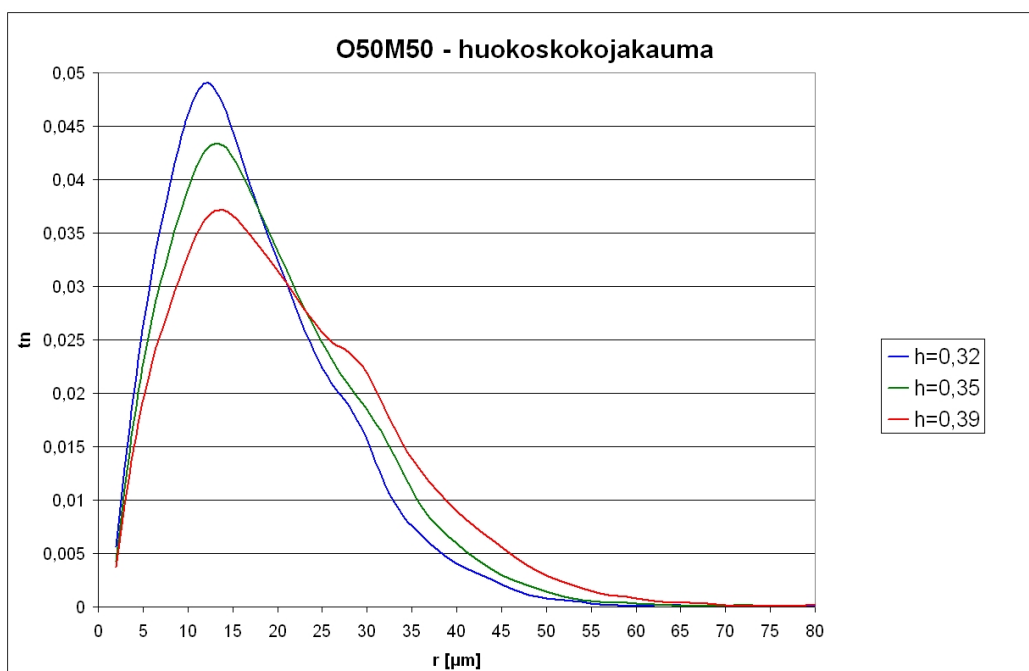
Kuva 7.24: Omyacarb 130 -pigmentin huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



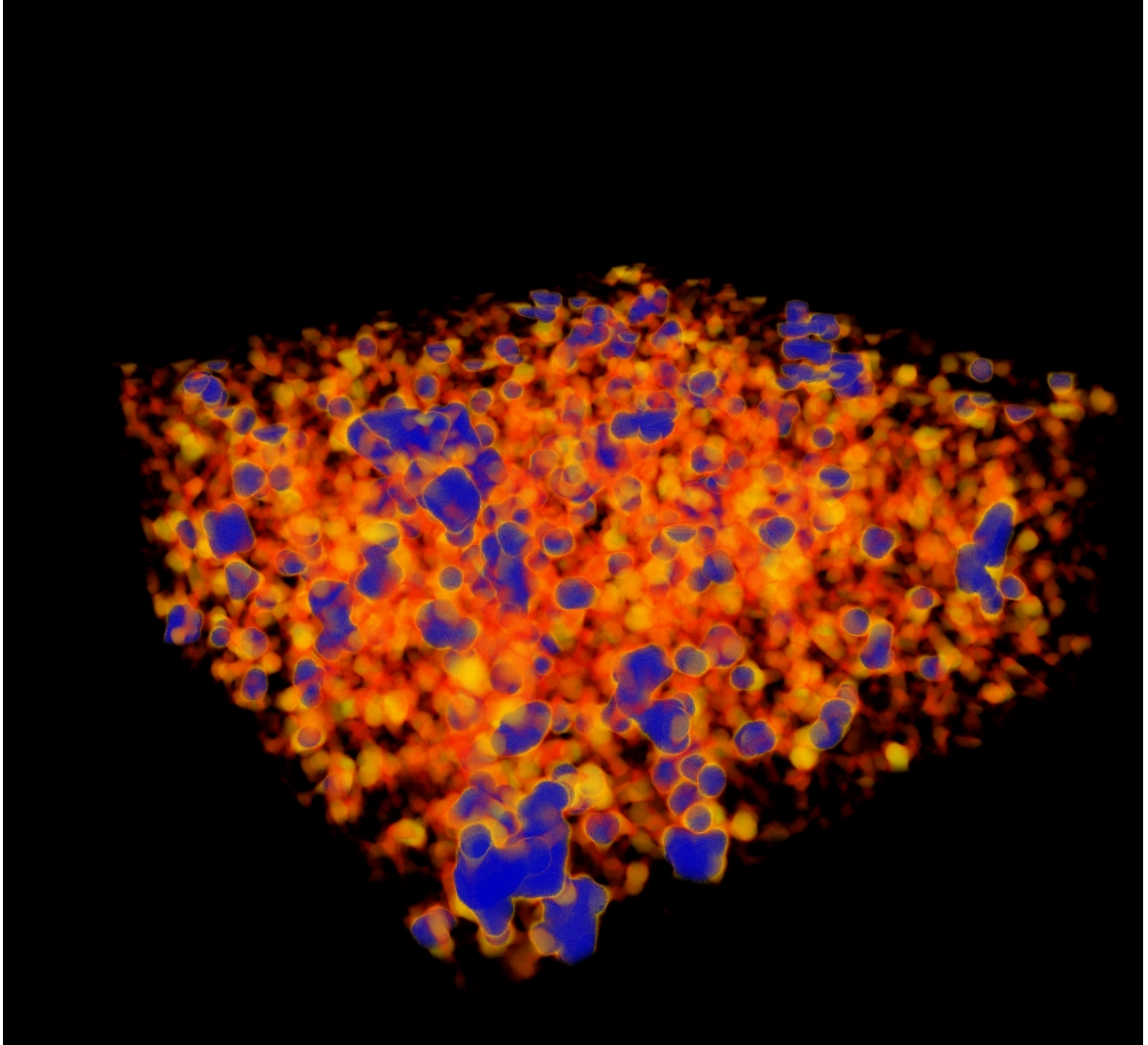
Kuva 7.25: Mica 160-400 -pigmentin huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



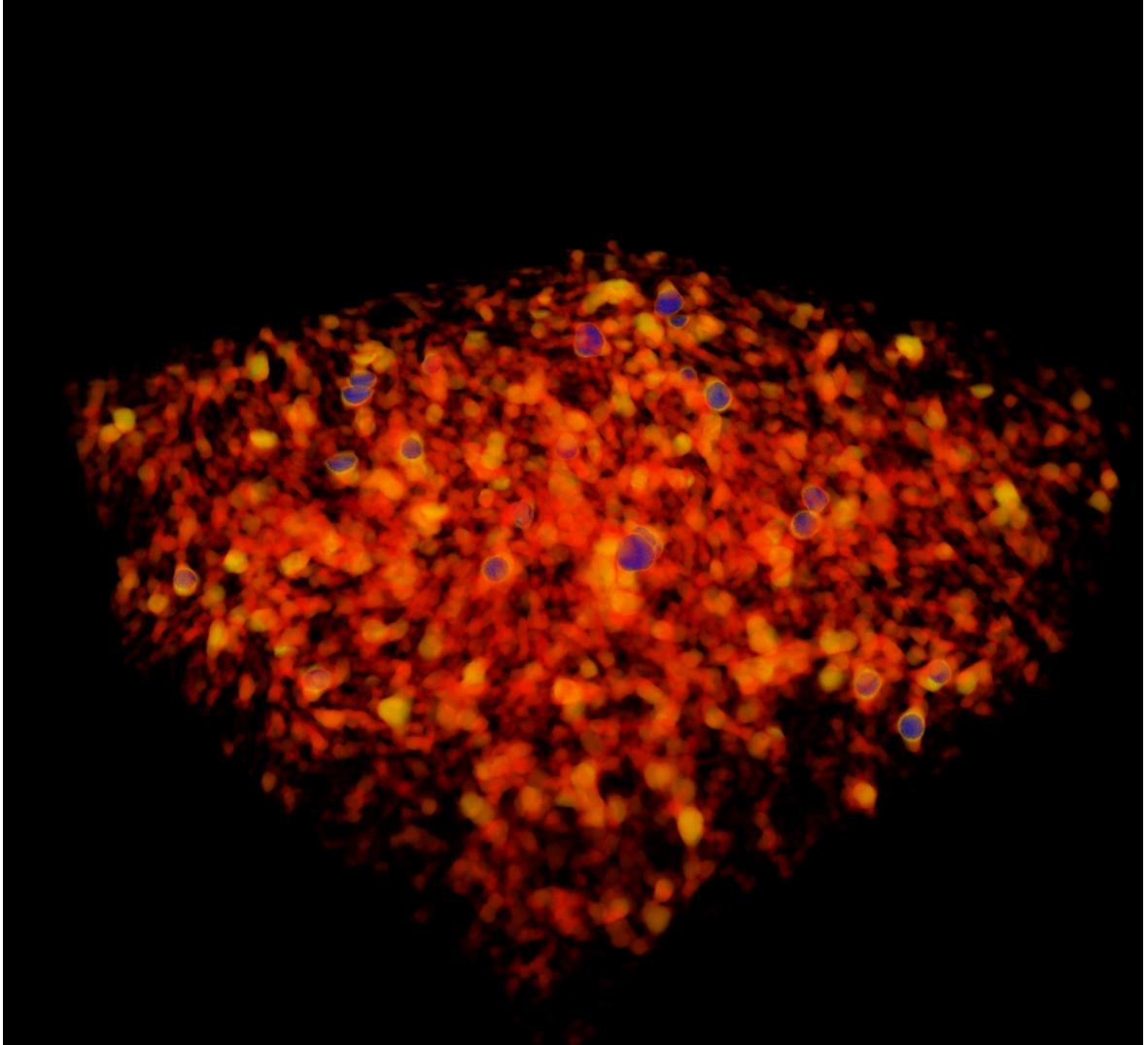
Kuva 7.26: O100- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla samassa kuvassa. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



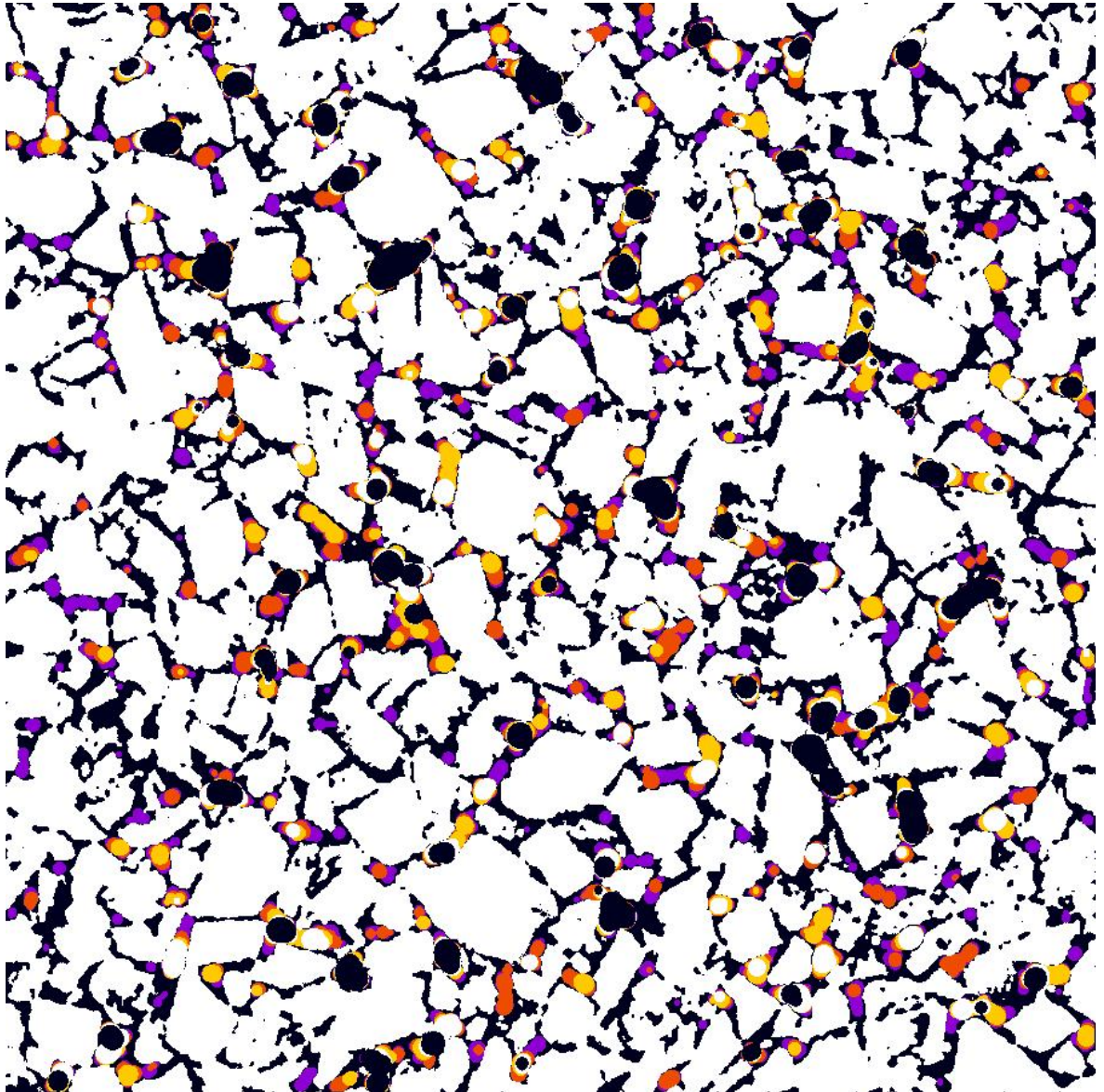
Kuva 7.27: Omyacarb 130 ja Mica 160-400 -pigmenttien sekoituksen (O50M50) huokoskokojakaumat eri huokoisuuden arvoilla. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



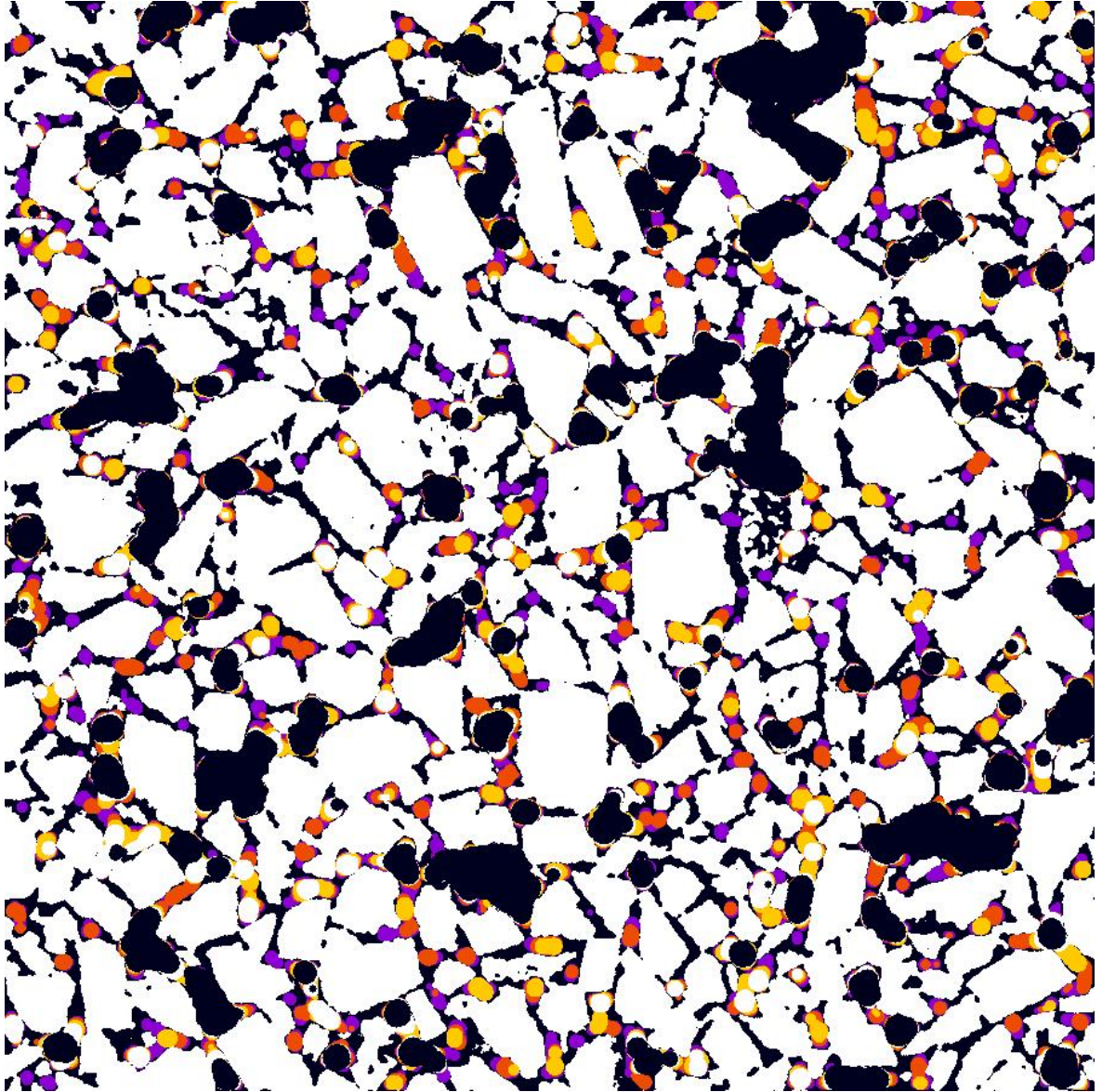
Kuva 7.28: O100- näytteen huokosrakenteen kolmiulotteinen viusalisointi. Näytteen huokoisuus on 0,32. Sovitetut huokokset on esitetty värjättyinä. Punainen väri vastaa pientä huokosta ja sininen suurta.



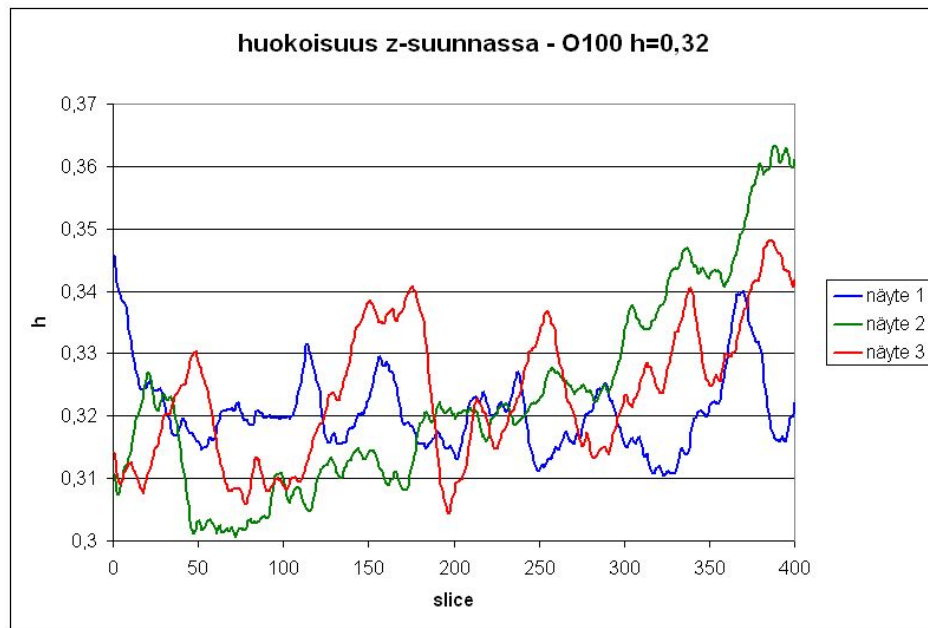
Kuva 7.29: M100- näytteen huokosrakenteen kolmiulotteinen viusalisointi. Näytteen huokoisuus on 0,32. Sovitetut huokokset on esitetty värjättyinä. Punainen väri vastaa pientä huokosta ja sininen suurta.



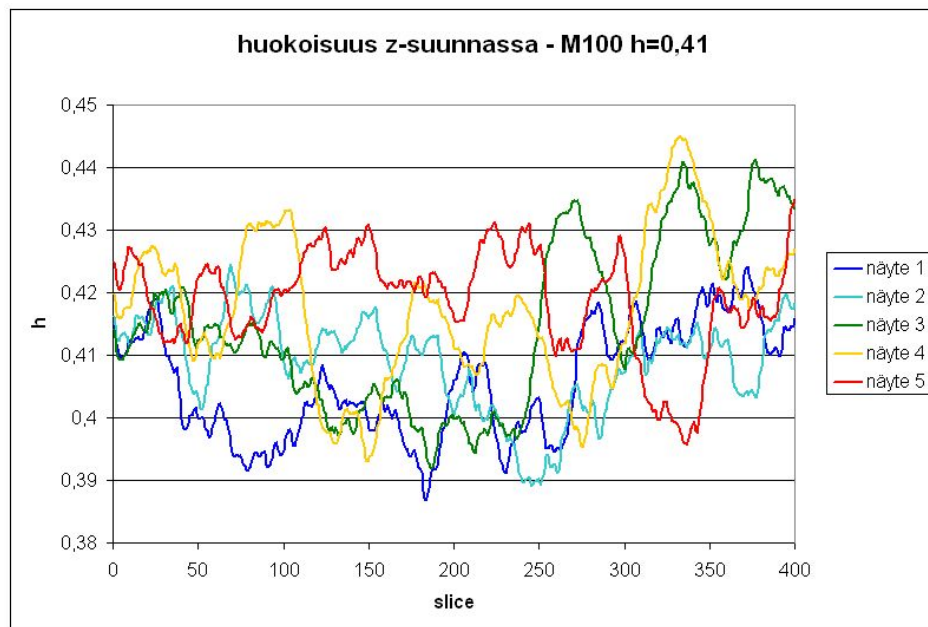
Kuva 7.30: O100- huokoskokojakauman oikeanpuoleisen huipun ($r=30\mu\text{m}$) aiheuttavan huokosrakenteen selvitys. Näytteen huokoisuus on 0,32. Kiintoainepartikkelit on esitetty valkoisella, huipun aiheuttavat huokokset ($r=23\text{-}34\mu\text{m}$) värjättyinä sekä muut huokokset mustalla.



Kuva 7.31: O100- huokoskokojakauman oikeanpuoleisen huipun ($r=30\mu\text{m}$) aiheuttavan huokosrakenteen selvitys. Näytteen huokoisuus on 0,41. Kiintoainepartikkelit on esitetty valkoisella, huipun aiheuttavat huokokset ($r=23\text{-}34\mu\text{m}$) värjättyinä sekä muut huokokset mustalla.



Kuva 7.32: Esimerkki huokoisuuden vaihtelusta näytteissä, O100, $h=0,32$. Vaaka-akselilla leikekuvan numero alkaen näytteen alareunasta (slice 1) ja pystyakselilla leikekuvasta laskettu huokoisuus h .



Kuva 7.33: Esimerkki huokoisuuden vaihtelusta näytteissä, M100, $h=0,41$. Vaaka-akselilla leikekuvan numero alkaen näytteen alareunasta (slice 1) ja pystyakselilla leikekuvasta laskettu huokoisuus h .

8 Johtopäätöksiä

8.1 Yhteenvetoa johtopäätöksistä

Tehtyjen tutkimusten perusteella voidaan tehdä päätelmiä käytettyjen Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - sekä 400-500 - pigmenttien tavasta muodostaa rakenteita ja muodostuneiden rakenteiden ominaisuuksista.

Pallomaiset Omyacarb -partikkelit pakkautuvat luonnostaan varsin tiheään, kun taas levymäiset Mica -partikkelit muodostavat vähäisillä puristusaineilla varsin huokoisia rakenteita, joissa partikkelit ovat orientoituneet satunnaisesti. Lisäämällä puristusvoimaa puristusmannän suuntaisesti asettuneet Mica -partikkelit alkavat kääntyä kohtisuoraan, mikä havaitaan melko tasaisena huokoisuuden pienemisenä, jossa tosin voi olla pieniä hyppyjä. Puristusvoimaa yhä kasvattaessa on mahdollista muodostaa tiheitä rakenteita, joissa levymäiset partikkelit ovat samansuuntaisesti toisiaan vasten. Omyacarb -pigmenttiä käytettäessä puristusvoima alkaa kasvaa rajusti kun yritetään puristaa luonnollisesti pakkautuneita pallomaisia partikkeleja yhä tiheämpään. Näin ollen hyvin tiheiden rakenteiden valmistus Omyacarb -pigmentistä ei onnistu. Näytteitä sahattaessa huomattiin lisäksi, että Mica -pigmenttien muodostamissa rakenteissa partikkelit ovat paljon lujemmin kiinni toisissaan kuin Omyacarb -pigmenttien rakenteissa.

Pigmenttien huokoskokojakaumia tutkimalla huomataan, että Omyacarb 130 -pigmentillä tehdyissä näytteissä huokoskokojakauma näyttäisi olevan selkeästi leveämpi kuin vastaavan huokoisuuden omaavissa Mica 160-400 -näytteissä. Täten valtaosa Mica -näytteen huokoisuudesta rakentuu suuresta määrästä pienikokoisia huokosia, kun taas Omyacarb -näytteen huokosrakenteeseen kuuluu tasaisemmassa suhteessa sekä pieniä että suuria huokosia. Kaikissa Mica 160-400 -pigmentin huokoskokojakaumissa voidaan havaita selkeä huippu huokossäteen arvolla 13 μm . Suurilla huokoisuuden arvoilla (yli 0,45) voidaan jakaumassa havaita lisäksi pieni kohouma huokossäteen 30 μm ympärillä. Omyacarb -pigmentin jakaumissa voidaan puolestaan havaita kaksi selkeää huippua huokossäteen arvoilla 13 μm ja 30 μm . Suurilla huokoisuuden arvoilla (yli 0,41) oikeanpuoleinen huippu ($r=30 \mu\text{m}$) näyttäisi olevan jopa hallitseva. Tutkimusten perusteella oikean puoleisen huipun rakentamisen voidaan päätellä aiheutuvan pääosin Omyacarb -partikkelien luonnollisesta tavasta pakkautua, eikä koodin puutteista. Huokoisuutta pienennettäessä (näytteitä puristettaessa) Omyacarb -pigmentin jakaumat alkavat lähestyä Mica -pigmentin jakaumia. Varsin pienillä huokoisuuden arvoilla (0,32-0,41) molempien pigmenttien muodostamat huokosrakenteet näyttäisivät muuttuvan melko tasaisesti huokoisuutta pienennettäessä.

Tutkittaessa pigmenttien sekoituksista muodostettuja näytteitä voidaan havaita, että pienillä puristusaineilla vähäininkin Omyacarb -pigmentin lisääminen Mica -pigmenttiin aiheuttaa sen, että näytteen huokoskokojakauma alkaa muistuttaa paljon Omyacarb -pigmentin jakaumaa. Pienillä huokoisuuksilla (suurilla puristusaineilla) O50M50 -sekoituksen huokoskokojakauma puolestaan muistuttaa enemmän Mica -pigmentin jakaumaa.

8.2 Kehitettävää

Tutkimusten edetessä havaittiin monia osa-alueita, joita voitaisiin kehittää. Ensinnäkin pigmenteistä valmistetut näytteet olivat melko epähomogeenisia. Täten olisi syytä tutkia suurempi määrä yksittäisiä näytteitä. Leikekuvia tutkittaessa havaittiin myös, että varsinkin Mica -partikkelien muodostamien rakenteiden tarkka analysoiminen vaatisi ehkä hieman parempaa resoluutiota. Nämä uudistukset tietysti aiheuttaisivat erinäisiä ongelmia analyyseihin, kuten suoritusaikojen kasvun ja muistin tarpeen lisääntymisen. Lisäksi kannattaisi tutkia tarkemmin tomografialaitteen kiihdytysjännitteen (röntgensäteiden energian) vaikutusta pigmenttimateriaalien vaimennuskertoimien erottuvuuteen toisistaan [5] sekä jonkinlaisen raskaan nesteen (kuten osmiumtetroksidin OsO_4) käyttöä lateksin erottamiseksi huokostilavuudesta [3].

Näytteitä kuvattaessa huomattiin, että resoluutio kannattaa pitää täsmälleen samana kaikille näytteille, sillä sen vaihtelusta saattaa aiheutua vähäisiä muutoksia huokoskokojakaumaan (kuvaajan siirtyminen r-akselin suunnassa). Lisäksi havaittiin, että näytteiden rekonstruoimisessa kannattaa kappaleeseen kuuluvien pikseleiden harmaasävyarvoalue pitää täsmälleen samana kaikille tietyistä pigmentistä tehdyille näytteille. Näin yksittäisten näytteiden kynnystysarvoja voitaisiin paremmin vertailla.

Viitteet

- [1] Esa Lehtinen. *Pigment Coating and Surface Sizing of Paper*, s.19,61-63,73,727-743. Fapet Oy, 2000.
- [2] <http://www.knowpap.com/>, knowpap -demo, jälkikäsitely - demo, 2007.
- [3] Gary Chinga. *Structural studies of LWC paper coating layers using SEM and image analysis techniques*, s.7,33-41,75,83. Norwegian University of Science and Technology, Department of Chemical Engineering, 2002.
- [4] <http://www.omya.com>, 2005.
- [5] William D. Carlson Richard A. Ketcham. *Acquisition, optimization and interpretation of X-ray computed tomographic imagery: applications to the geosciences*. Computers & Geosciences, 2001.
- [6] Malcolm Slaney Avinash C. Kak. *Principles of Computerized Tomographic Imaging*, s.114. SIAM, 2001.
- [7] *Skyscan 1172 Desktop X-ray Microtomograph, Instruction Manual*, s.1-13. Skyscan, 2005.
- [8] Frank Wubbeling Frank Natterer. *Mathematical Methods in Image Reconstruction*, s.1,128-129. SIAM, 2001.
- [9] <http://rsb.info.nih.gov/ij/>, 2005.
- [10] Richard E. Woods Rafael C. Gonzalez. *Digital Image Processing, Second Edition*, s.239-241. Prentice hall, 2002.
- [11] <http://homepages.inf.ed.ac.uk/rbf/hipr2/index.htm/>, thresholding, 2005.
- [12] <http://www.ph.tn.tudelft.nl/courses/fip/noframes/fip-segmenta.html>, 2007.

Liitteet

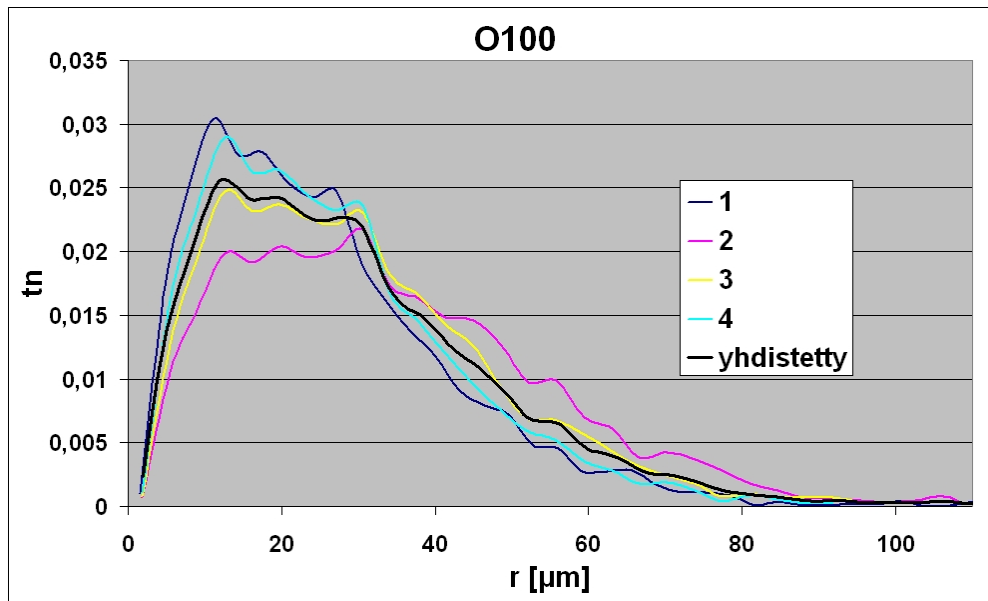
- A Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden huokosrakenne puristuspaineella 15,6 bar. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet ja huokoskokojakaumat.**

Taulukko A.1: Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden huokosrakenne puristusaineella 15,6 bar. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet. (hy) tarkoittaa hylättyä näytettä.

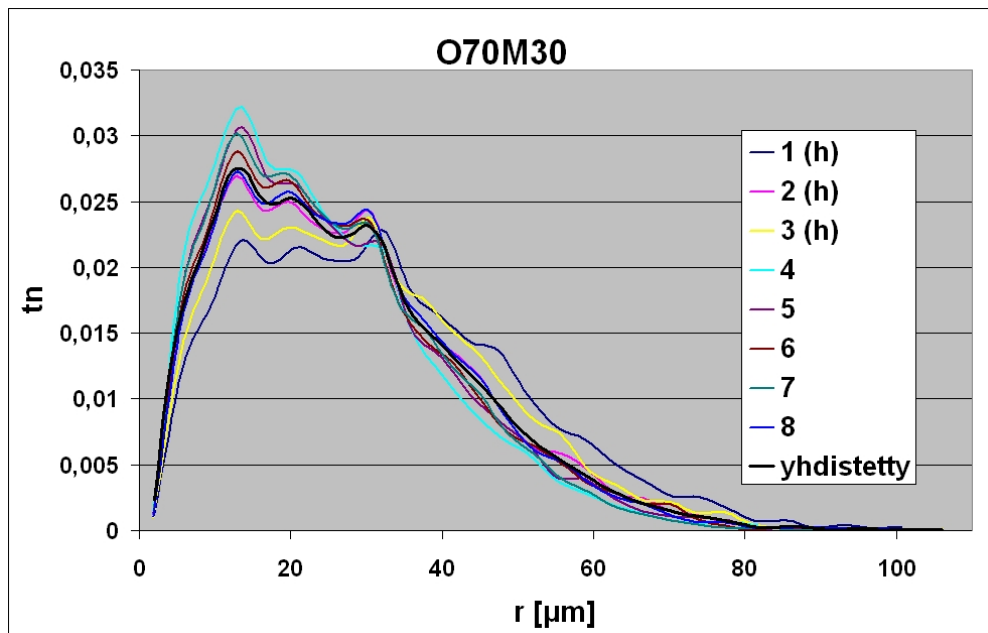
O100			O70M30		
näyte	res [μm]	h	näyte	res [μm]	h
1	3,2	0,408	1 (hy)	3,8	0,516
2	3,6	0,454	2 (hy)	3,6	0,466
3	3,6	0,449	3 (hy)	3,6	0,488
4	3,6	0,422	4	3,8	0,443
			5	3,8	0,465
			6	3,6	0,464
			7	3,6	0,457
			8	3,6	0,480

O50M50			O30M70		
näyte	res [μm]	h	näyte	res [μm]	h
1	4,1	0,521	1	3,6	0,464
2	3,6	0,495	2	3,6	0,471
3	3,8	0,465	3	3,6	0,452
4	3,8	0,483	4	3,6	0,472
5	3,6	0,441	5	4,3	0,469
6	3,6	0,462	6	4,3	0,499

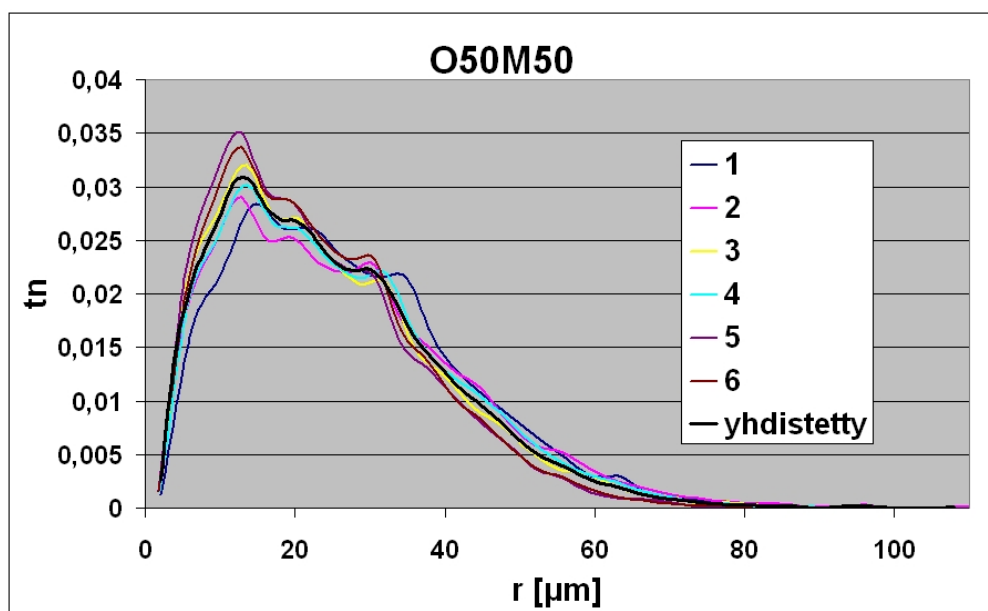
M100		
näyte	res [μm]	h
1	3,9	0,491
2 (hy)	3,6	0,565
3	3,6	0,447
4	3,6	0,472
5	3,6	0,495
6	3,6	0,467



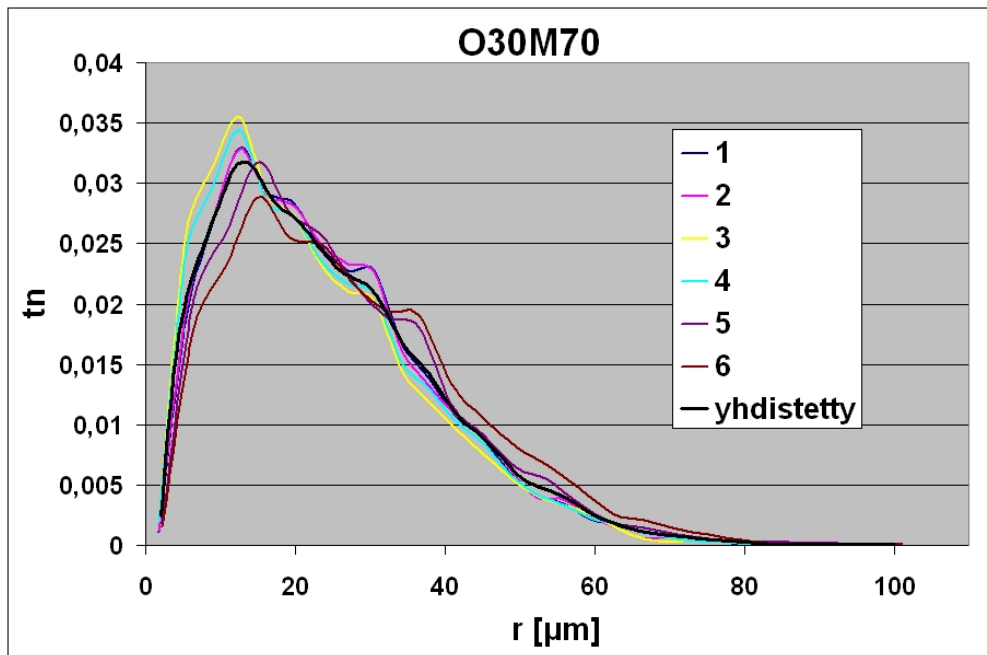
Kuva A.1: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden yksittäiset huokoskokojakaumat ($p=15,6$ bar).



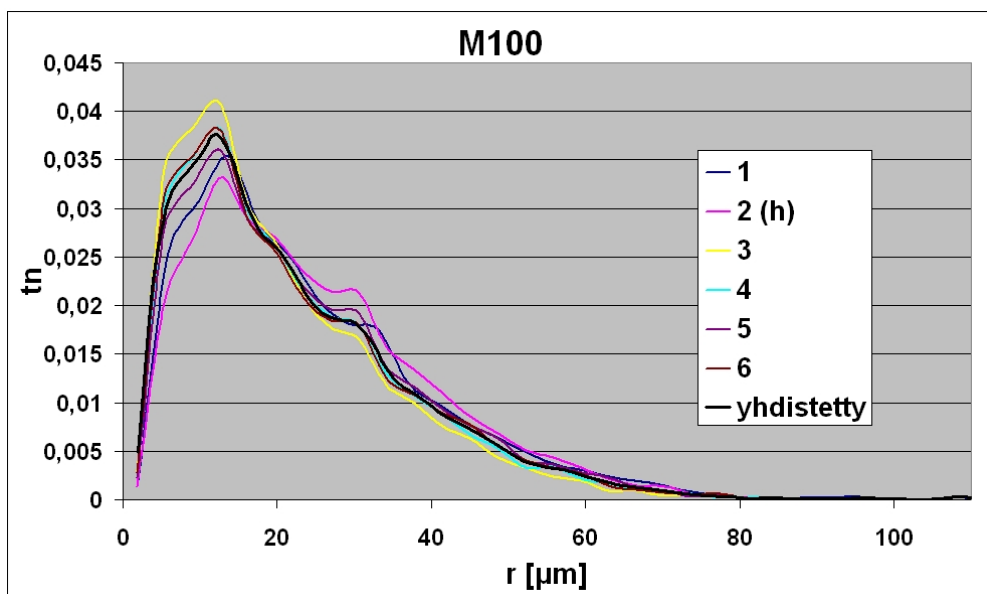
Kuva A.2: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden yksittäiset huokoskojakaumat ($p=15,6$ bar).



Kuva A.3: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden yksittäiset huokoskojakaumat ($p=15,6$ bar).



Kuva A.4: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden yksittäiset huokoskokojakaumat ($p=15,6$ bar).

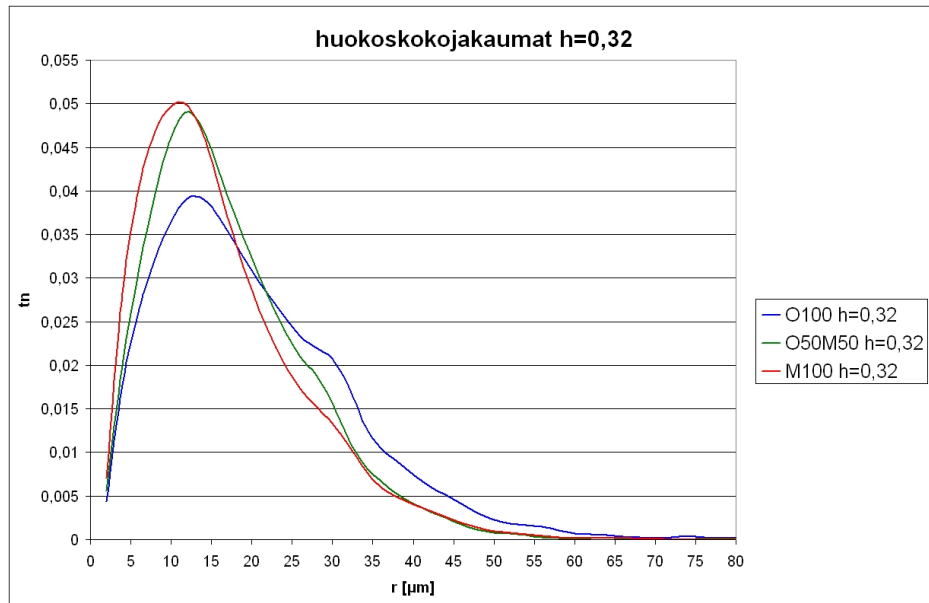


Kuva A.5: Mica 160-400 - ja Omyacarb 130 - pigmenttien eri sekoitussuhteiden yksittäiset huokoskokojakaumat ($p=15,6$ bar).

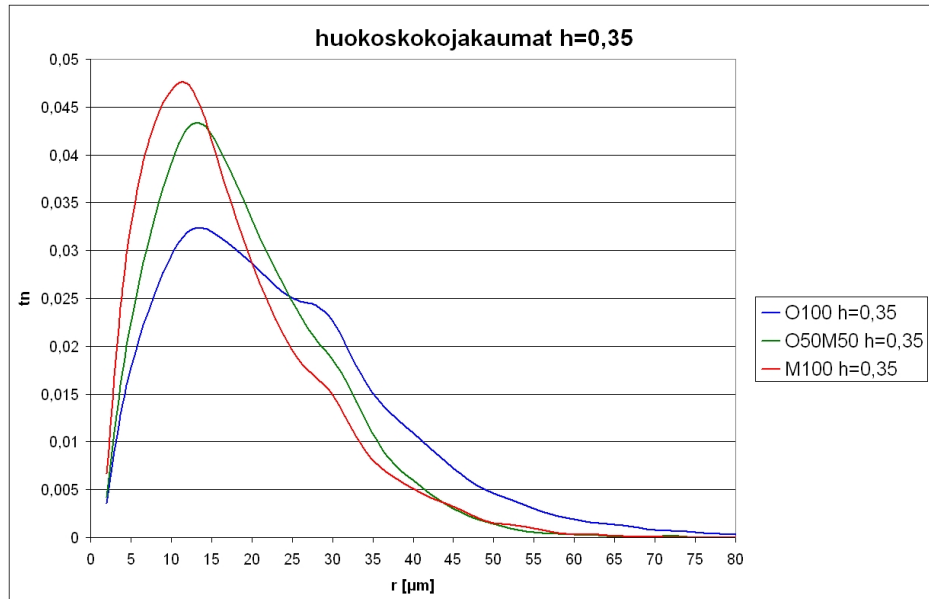
B Omyacarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenttien huokosrakenteen erot huokoisuutta muutettaessa. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet, vaihtoehtoinen esitys huokoskokojakaumien vertailulle sekä yksittäiset huokoskokojakaumat.

Taulukko B.1: Omyacarb 130 -, Mica 160-400 - pigmenttien ja niiden sekoituksen huokosrakenteen erot huokoisuutta muutettaessa. Yksittäisten näytteiden tärkeimmät ominaisuudet.

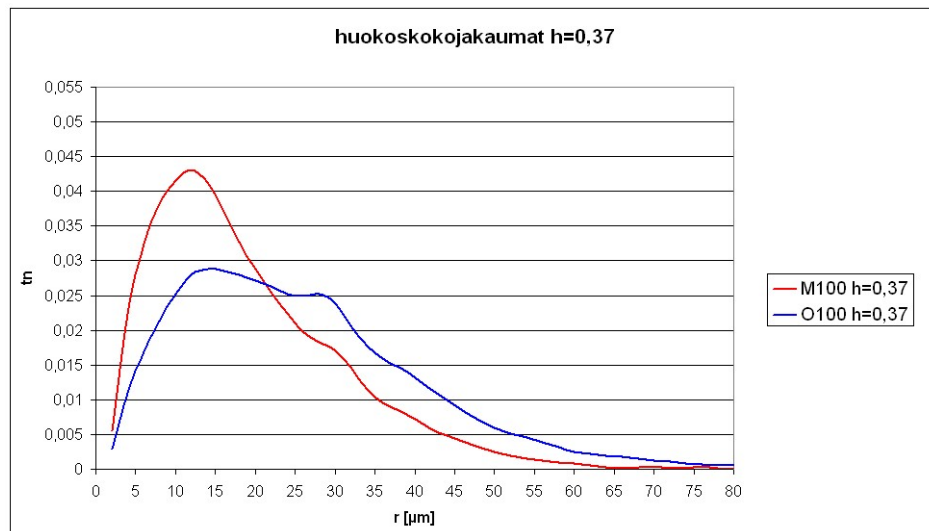
O100				M100				O50M50			
h=0,32				h=0,32				h=0,32			
näyte	res [μm]	h	F [N]	näyte	res [μm]	h	F [N]	näyte	res [μm]	h	F [N]
1	3,6	0,321	238	1	3,6	0,305	210	1	3,6	0,312	484
2	3,6	0,323	486	2	3,4	0,309	170	2	3,4	0,319	491
3	3,6	0,324	486	3	3,6	0,312	191	3	3,4	0,325	491
				4	3,8	0,321	181	4	3,4	0,330	484
h=0,35				h=0,35				h=0,35			
näyte	res [μm]	h	F [N]	näyte	res [μm]	h	F [N]	näyte	res [μm]	h	F [N]
1	3,2	0,342	416	1	3,6	0,343	123	1	3,8	0,342	347
2	3,4	0,346	376	2	3,4	0,348	142	2	3,4	0,347	374
3	3,4	0,347	388	3	3,8	0,351	174	3	3,8	0,348	288
4	3,4	0,349	337	4	3,4	0,355	126	4	3,8	0,351	288
5	3,8	0,349	486	5	3,6	0,359	178	5	3,6	0,353	347
6	3,6	0,350	391								
7	3,8	0,351	275	h=0,37				h=0,39			
8	3,6	0,352	486	näyte	res [μm]	h	F [N]	näyte	res [μm]	h	F [N]
9	3,4	0,353	447	1	3,6	0,366	131	1	3,8	0,388	219
10	3,4	0,357	336	2	3,6	0,368	119	2	3,6	0,390	219
11	3,4	0,358	388	3	3,8	0,371	117	3	3,4	0,391	197
				4	3,6	0,375	131	4	3,4	0,391	217
h=0,37				5	3,4	0,380	170	5	3,8	0,394	354
näyte	res [μm]	h	F [N]	h=0,39				6	3,6	0,396	354
1	3,4	0,362	416	näyte	res [μm]	h	F [N]	7	3,4	0,400	217
2	3,6	0,363	375	1	3,6	0,391	147				
3	3,6	0,363	290	2	3,4	0,394	126				
4	3,2	0,366	303	h=0,41							
5	3,6	0,373	238	näyte	res [μm]	h	F [N]				
6	3,4	0,374	189	1	3,6	0,406	147				
7	3,4	0,374	337	2	3,6	0,409	87				
8	3,4	0,377	391	3	3,4	0,415	123				
h=0,39				4	3,6	0,417	117				
näyte	res [μm]	h	F [N]	5	3,6	0,419	67				
1	3,6	0,381	271	h=0,45							
2	3,4	0,381	376	näyte	res [μm]	h	F [N]				
3	3,4	0,382	375	1	3,8	0,441	53				
4	3,4	0,384	194	2	3,8	0,443	67				
5	3,4	0,384	193	3	3,8	0,460	87				
6	3,4	0,385	205								
7	3,6	0,388	228								
8	3,6	0,389	116								
9	3,6	0,391	103								
10	3,6	0,394	245								
11	3,8	0,397	290								
12	3,4	0,397	189								
h=0,41											
näyte	res [μm]	h	F [N]								
1	3,4	0,404	215								
2	3,4	0,409	228								
3	3,2	0,411	200								
4	3,6	0,413	137								
5	3,4	0,415	235								
6	3,4	0,421	99								



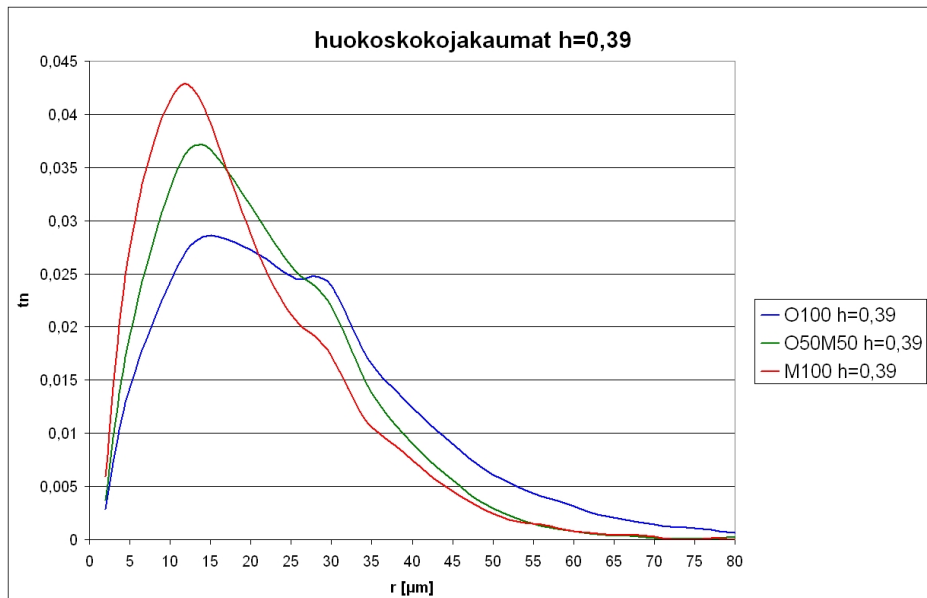
Kuva B.1: O100-, O50M50- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat, kun $h=0,32$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys f .



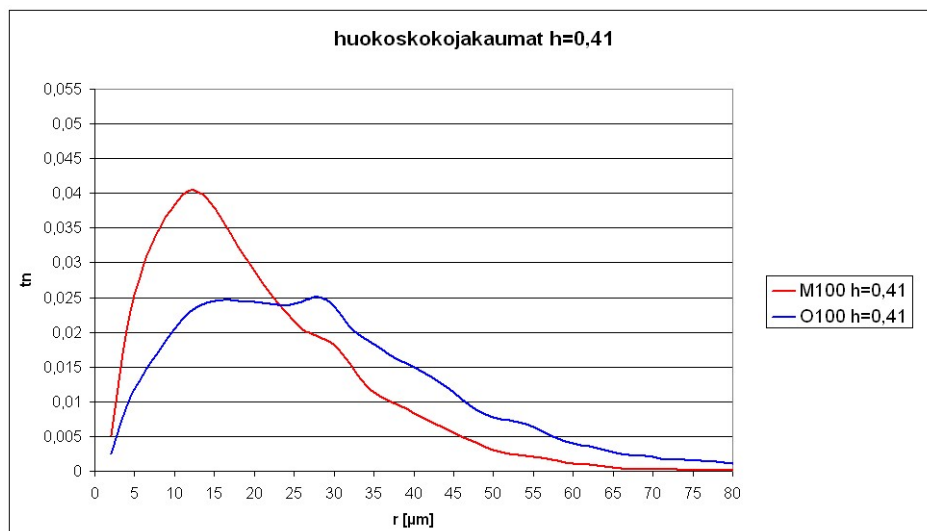
Kuva B.2: O100-, O50M50- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat, kun $h=0,35$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



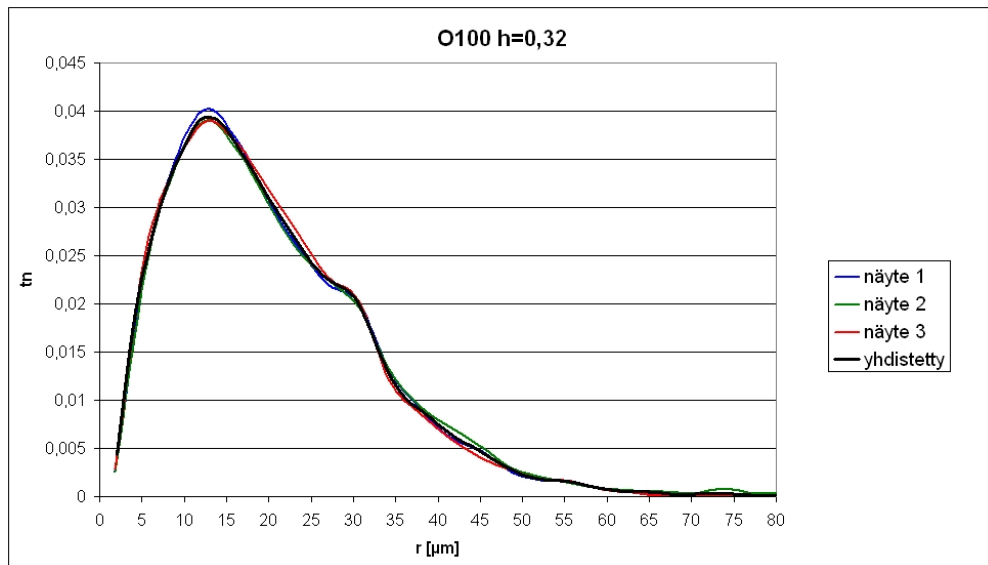
Kuva B.3: O100- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat, kun $h=0,37$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



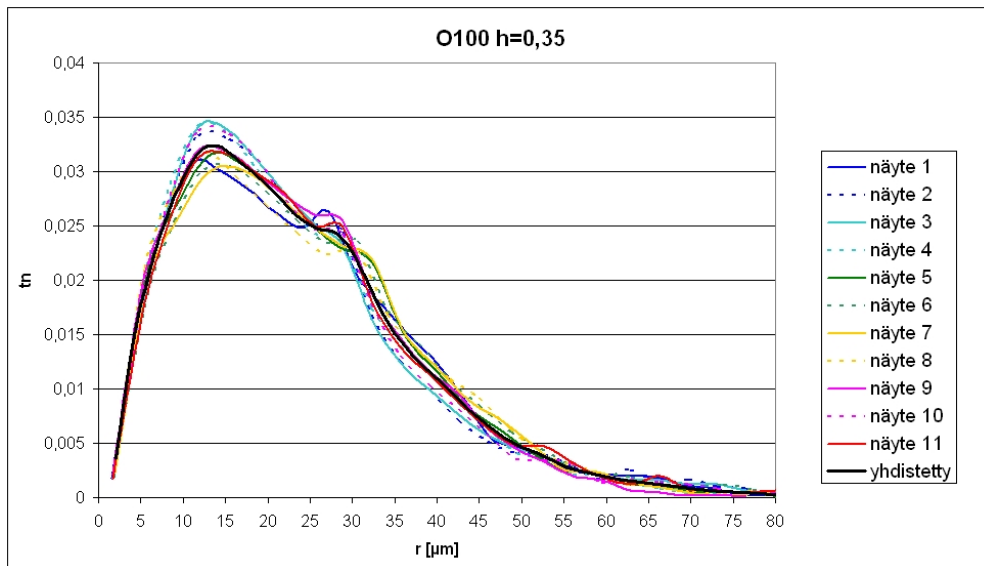
Kuva B.4: O100-, O50M50- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat, kun $h=0,39$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



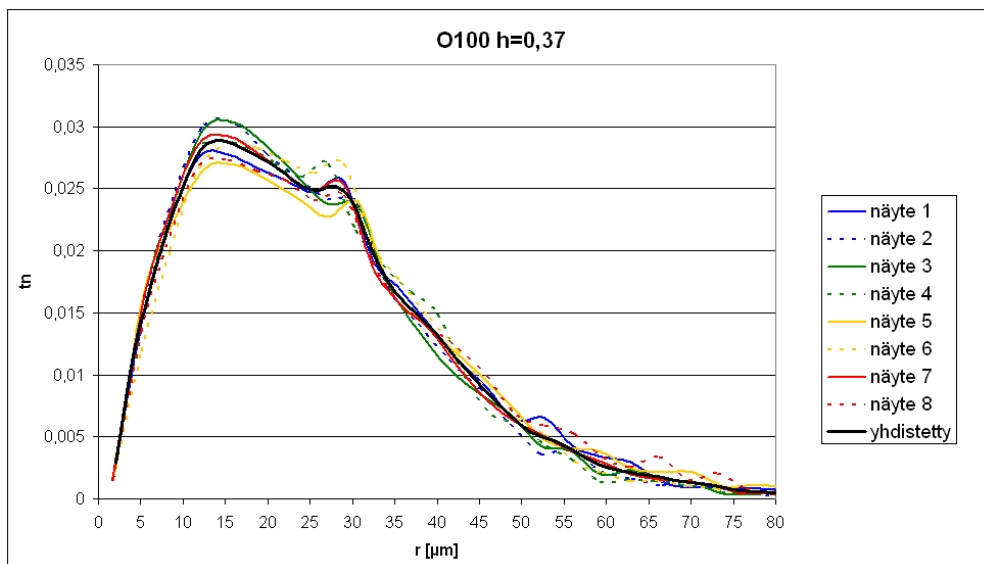
Kuva B.5: O100- ja M100- näytteille saadut yhdistetyt huokoskokojakaumat, kun $h=0,41$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



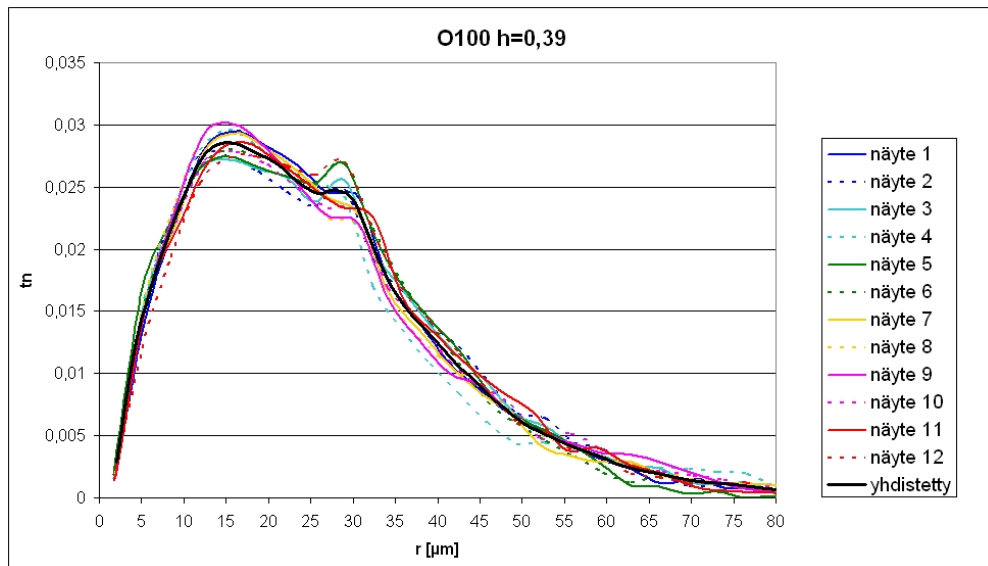
Kuva B.6: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O_{100}), kun $h=0,32$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



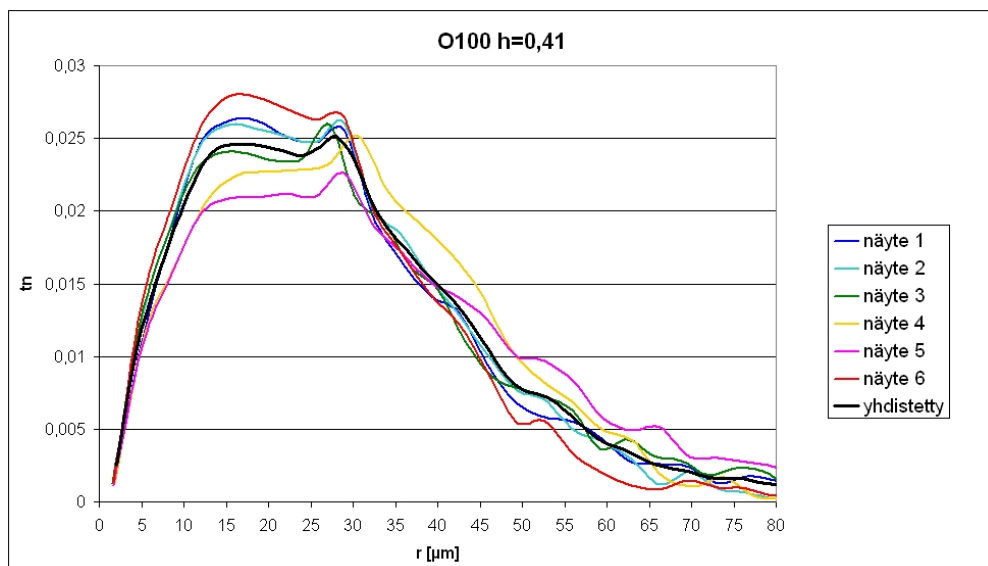
Kuva B.7: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O100), kun $h=0,35$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



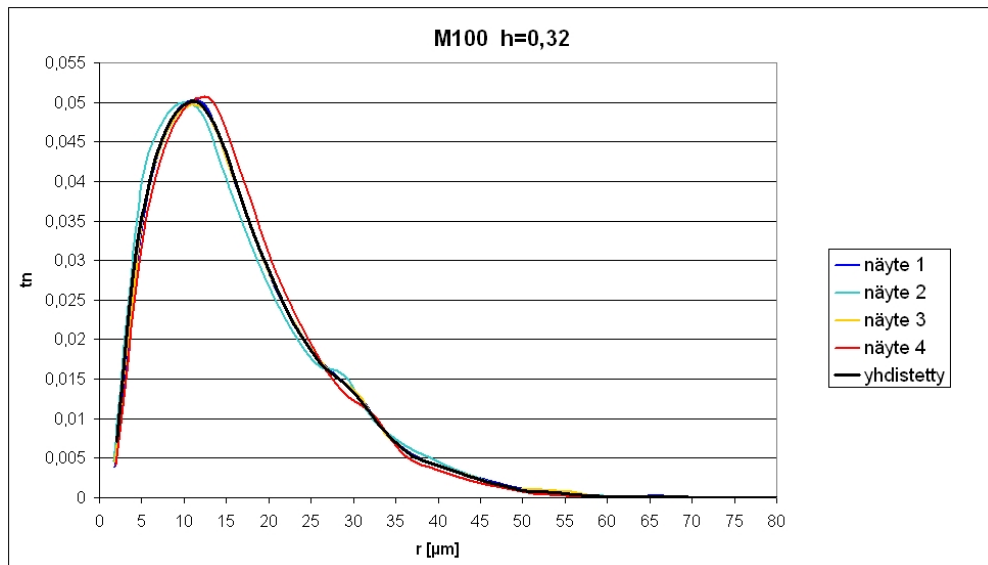
Kuva B.8: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O100), kun $h=0,37$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



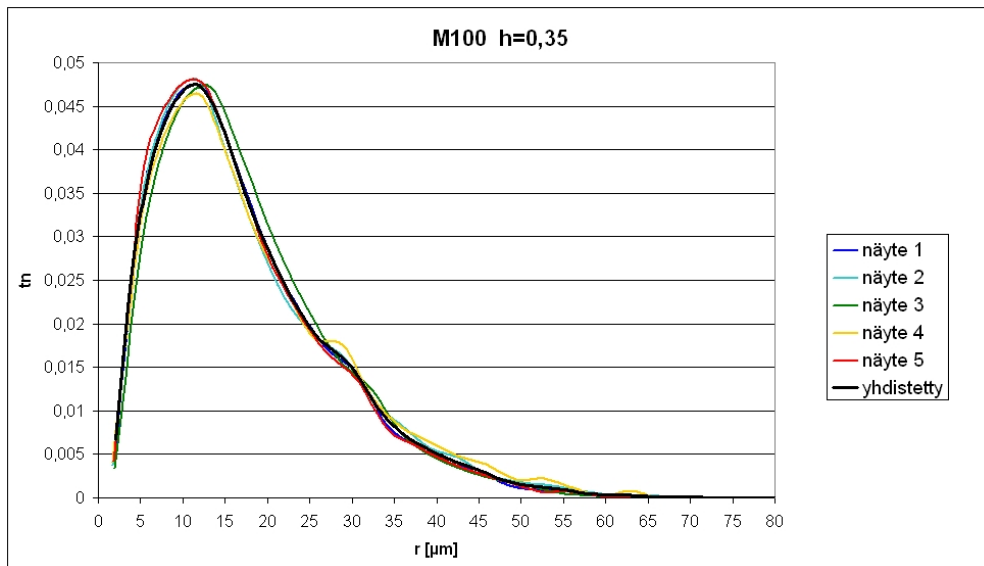
Kuva B.9: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O100), kun $h=0,39$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



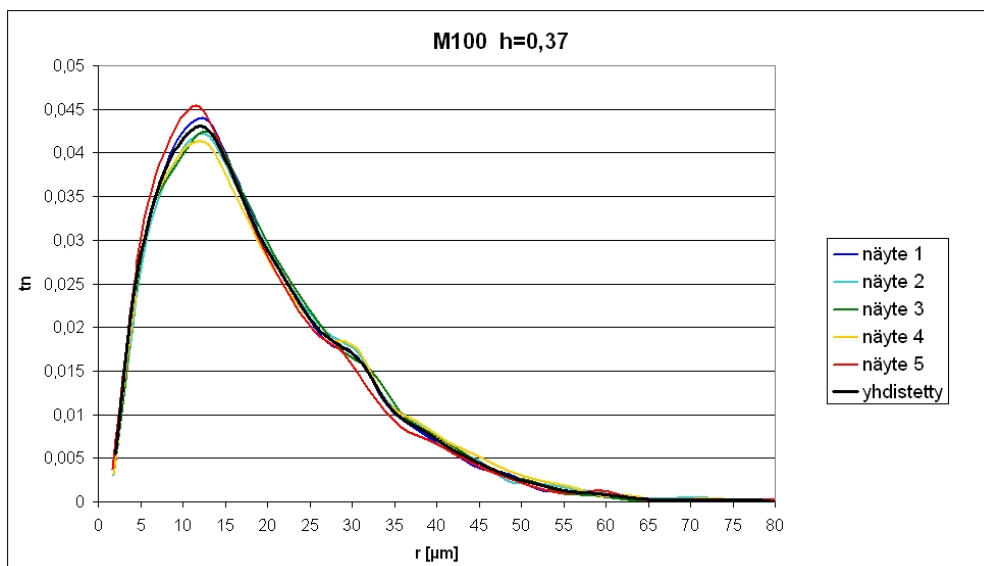
Kuva B.10: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O100), kun $h=0,41$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



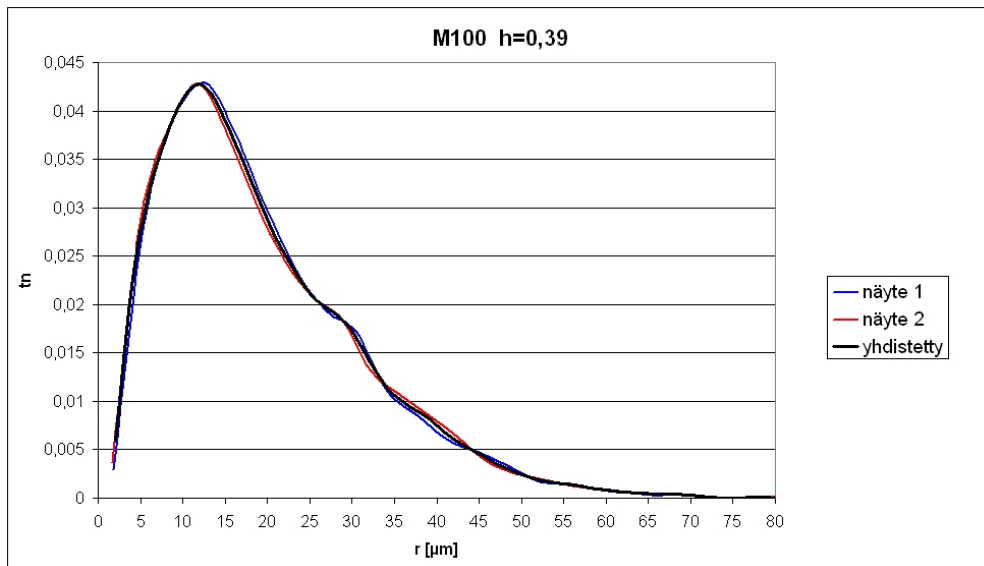
Kuva B.11: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (M100), kun $h=0,32$.
 Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



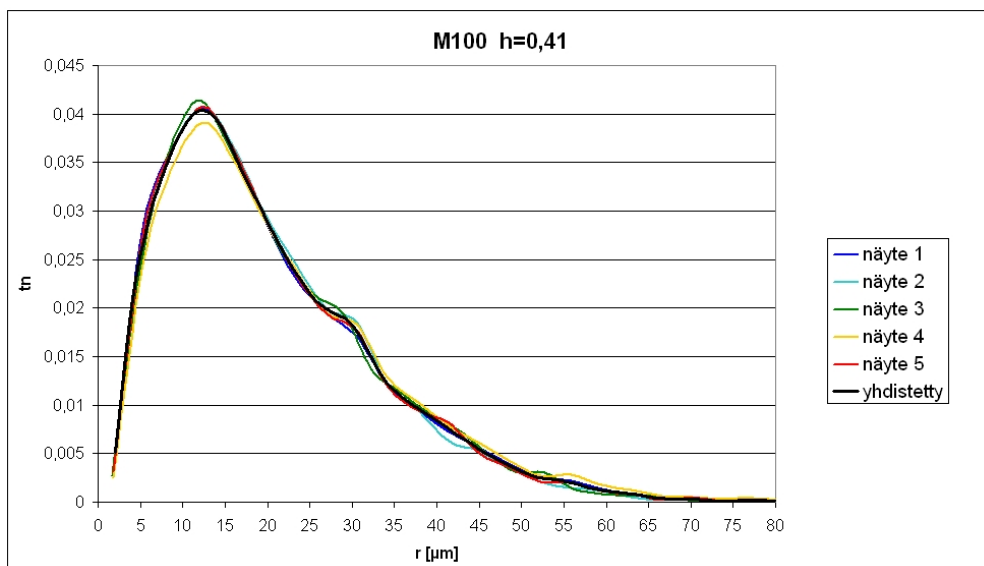
Kuva B.12: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (M100), kun $h=0,35$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



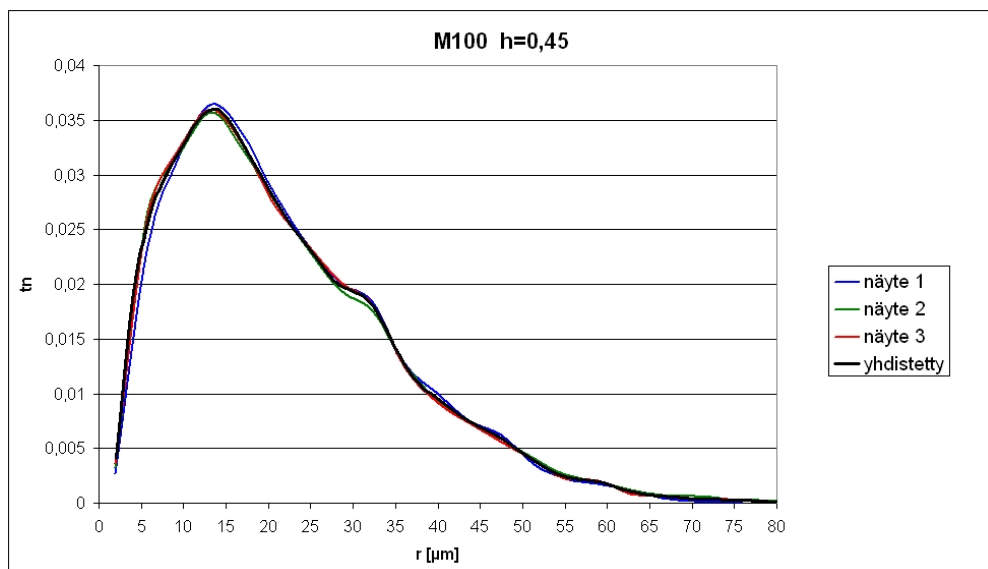
Kuva B.13: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (M100), kun $h=0,37$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys ϵ .



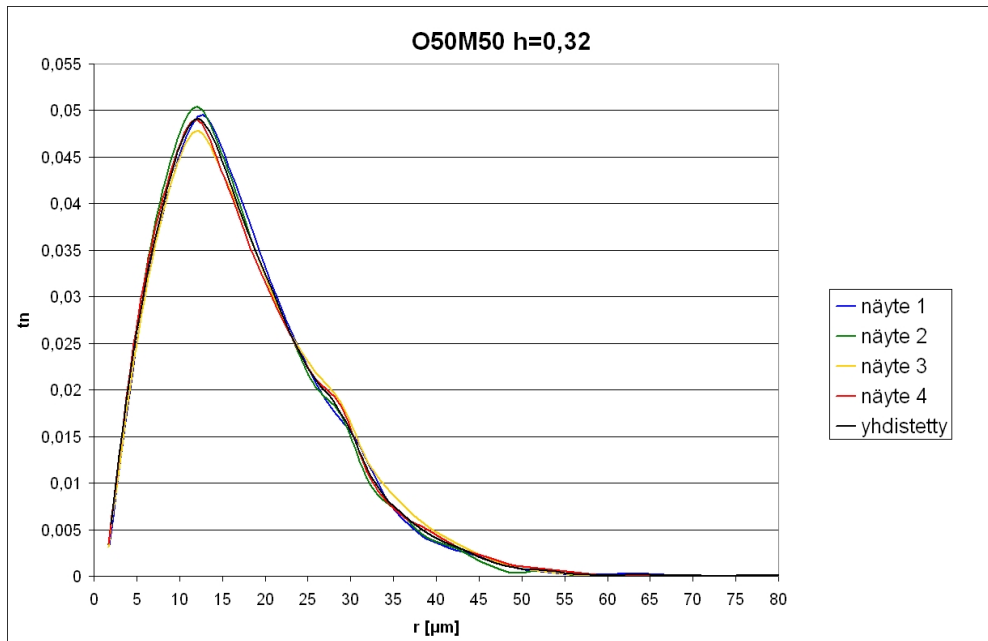
Kuva B.14: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (M100), kun $h=0,39$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



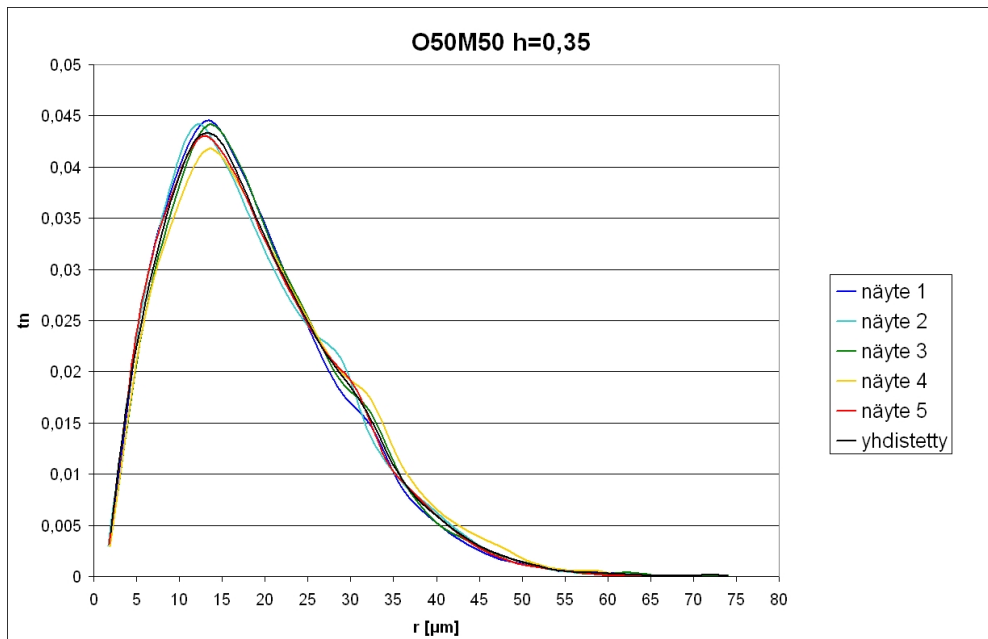
Kuva B.15: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (M100), kun $h=0,41$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



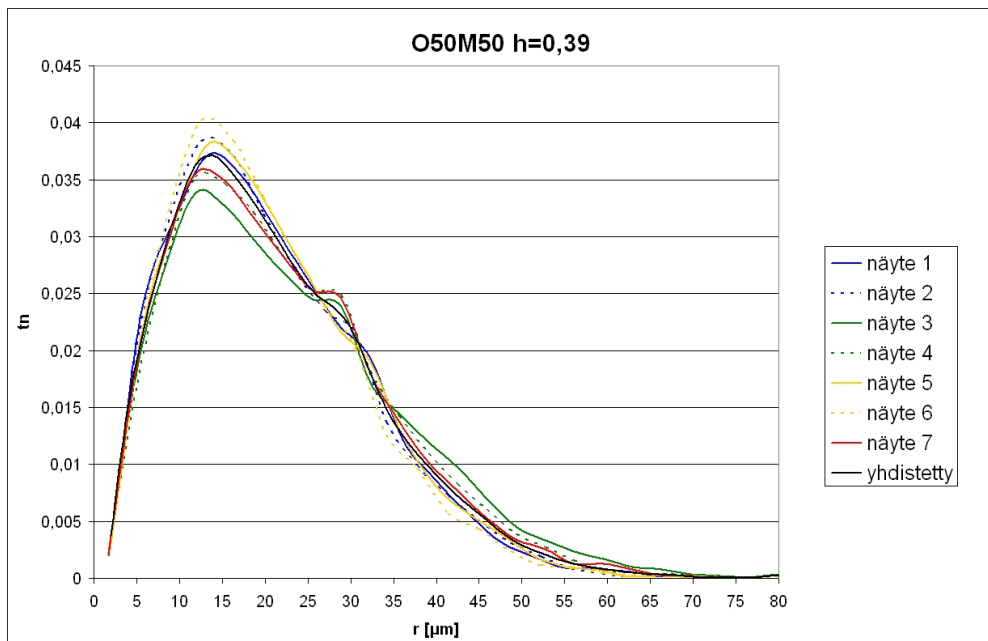
Kuva B.16: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (M100), kun $h=0,45$.
Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .



Kuva B.17: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O50M50), kun $h=0,32$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys t_n .

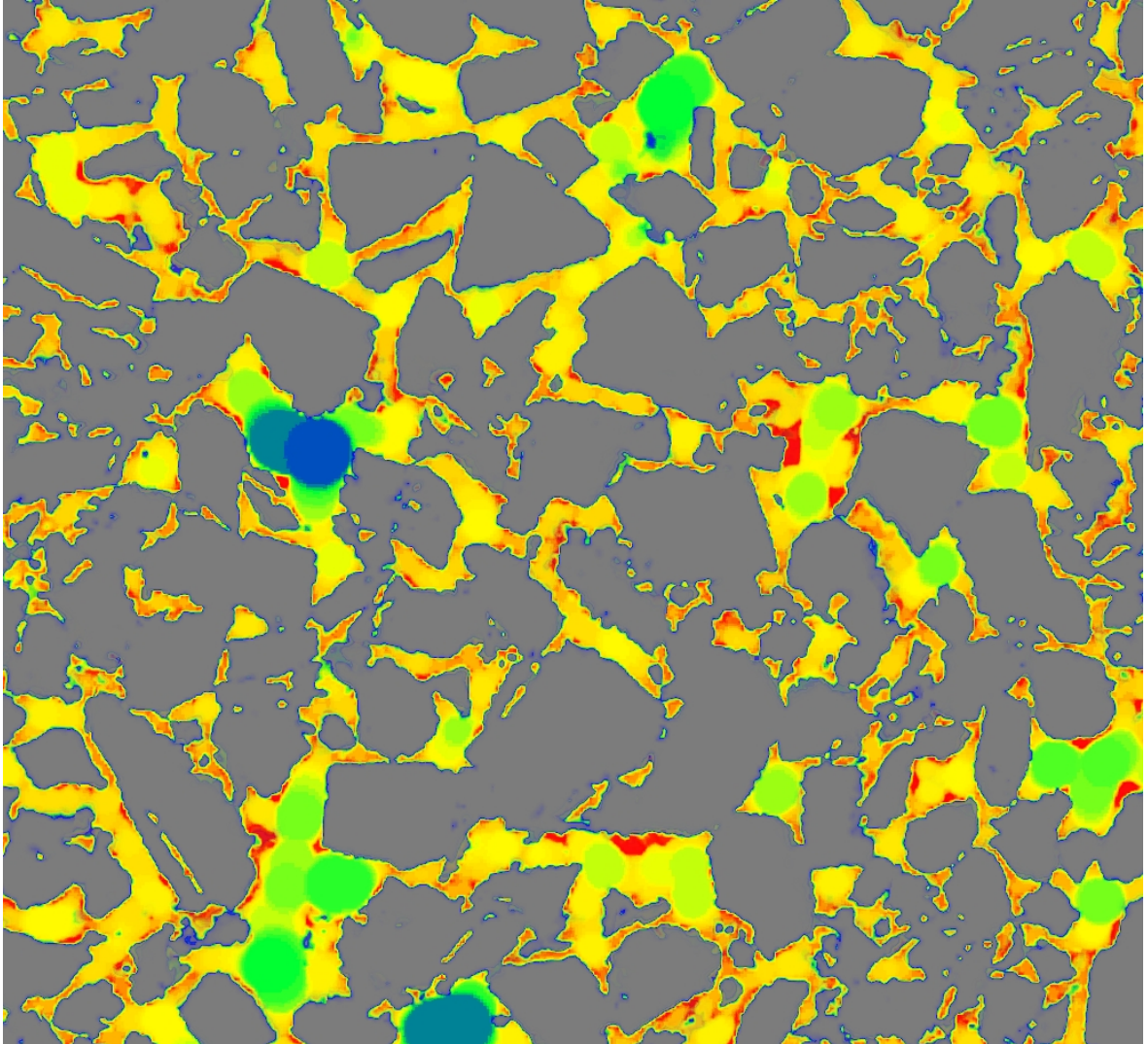


Kuva B.18: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O50M50), kun $h=0,35$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys f .

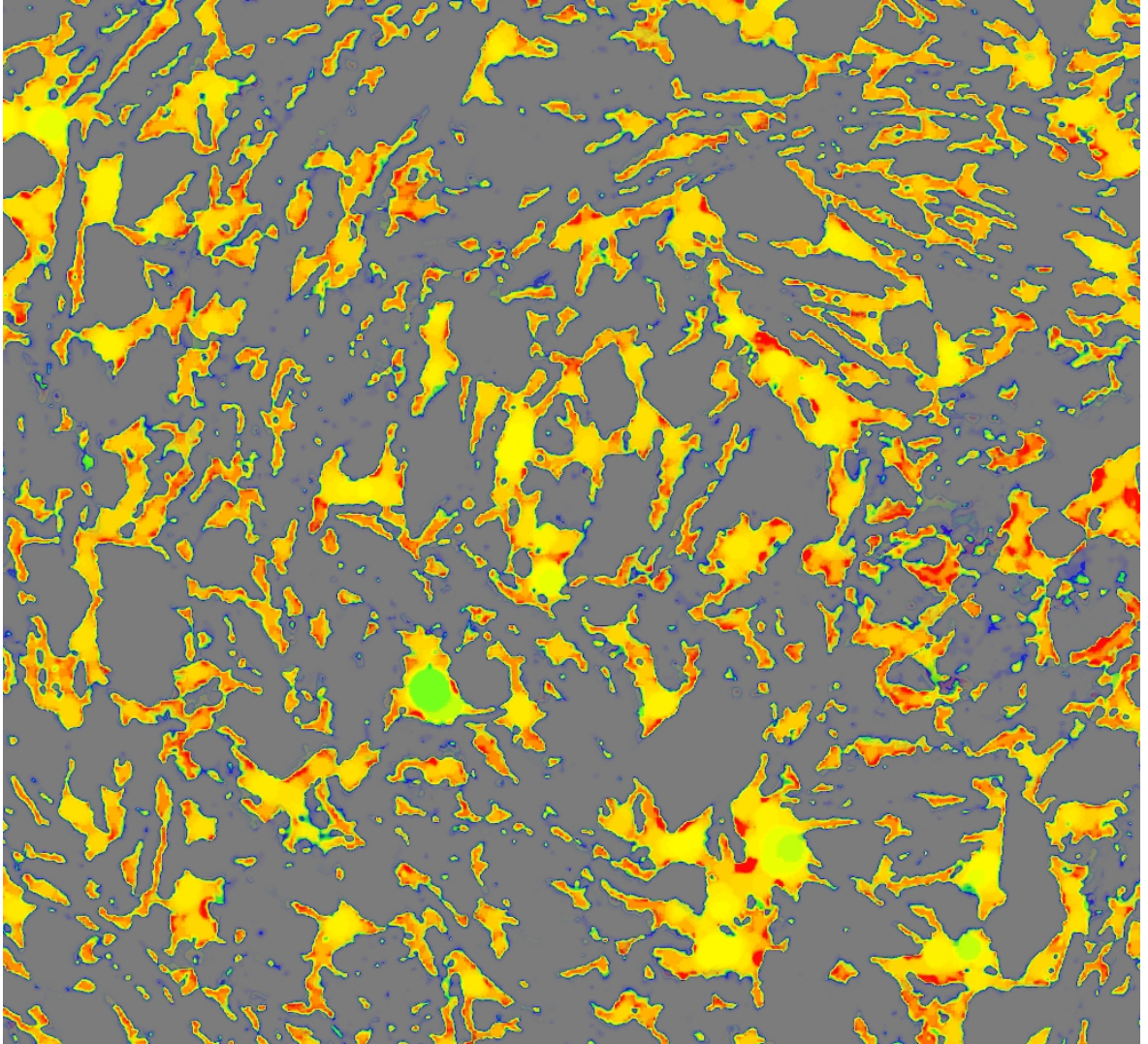


Kuva B.19: Yksittäisille näytteille saadut huokoskokojakaumat (O50M50), kun $h=0,39$. Vaaka-akselilla huokossäde r [μm] ja pystyakselilla todennäköisyys f .

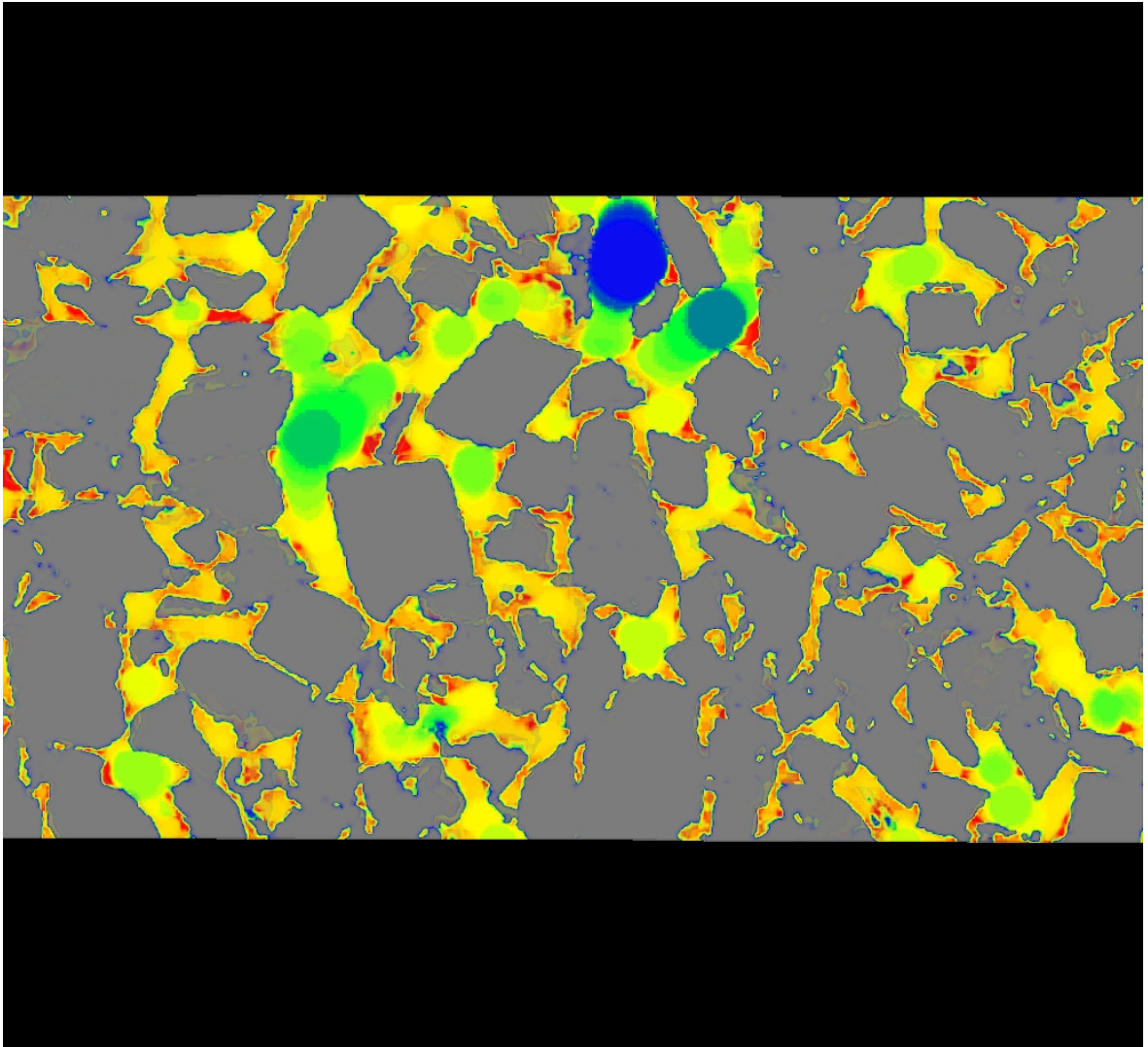
C Visualisointeja Omycarb 130 - ja Mica 160-400 - pigmenteistä tehtyjen näytteen huokosrakenteen analysoimisesta.



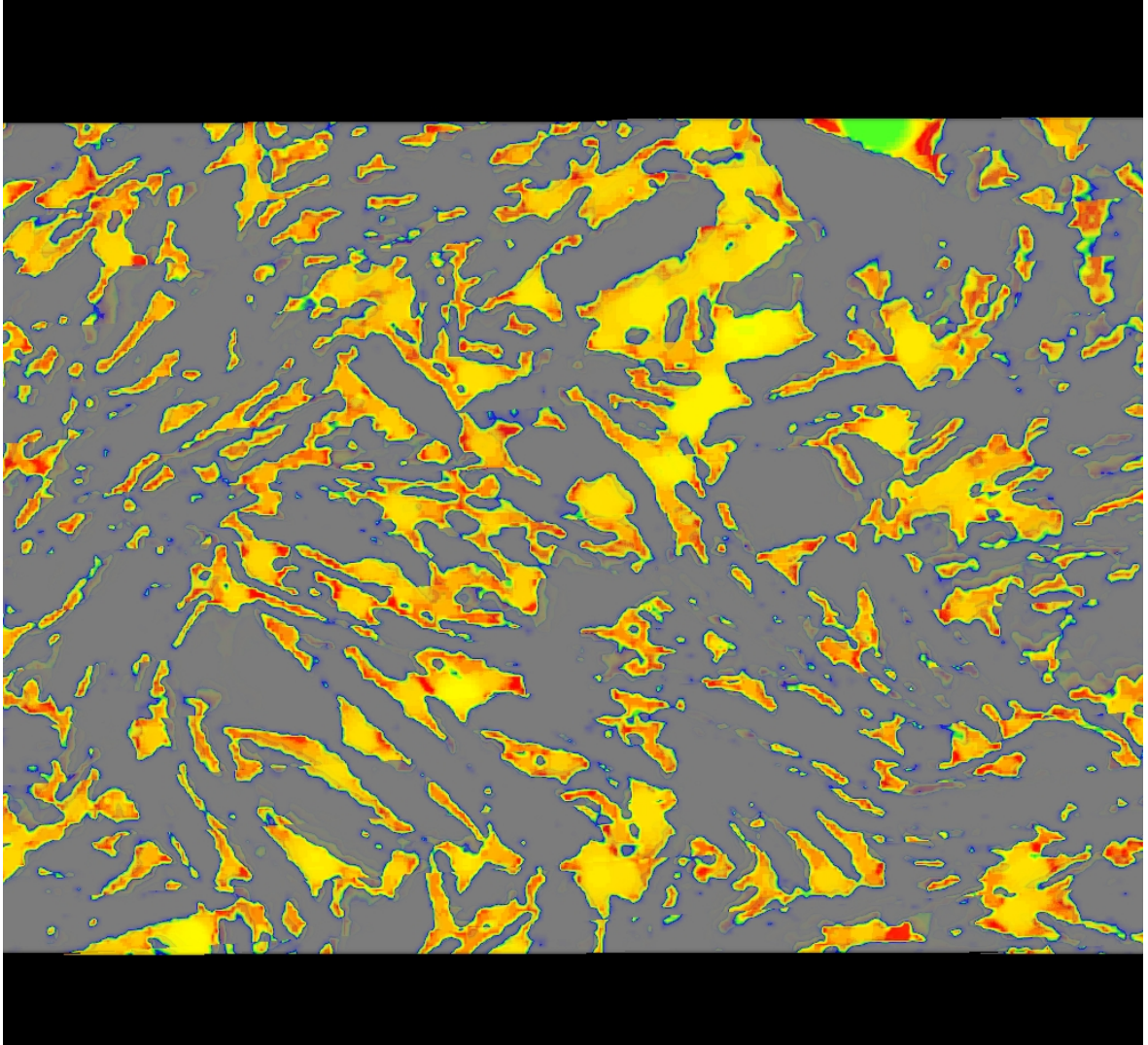
Kuva C.1: O100- näytteen ($h=0,32$) huokosrakenteen selvitys. Sovitetut huokokset on värjätty niiden koon mukaan, kiintoaine on esitetty harmaalla. Punainen väri vastaa pientä huokosta ja sininen suurta. Leikekuva on otettu ylhäältäpäin.



Kuva C.2: M100- näytteen ($h=0,32$) huokosrakenteen selvitys. Sovitetut huokokset on värjätty niiden koon mukaan, kiintoaine on esitetty harmaalla. Punainen väri vastaa pientä huokosta ja sininen suurta. Leikekuva on otettu ylhäältäpäin.



Kuva C.3: O100- näytteen ($h=0,32$) huokosrakenteen selvitys. Sovitetut huokokset on värjätty niiden koon mukaan, kiintoaine on esitetty harmaalla. Punainen väri vastaa pientä huokosta ja sininen suurta. Leikekuva on otettu sivultapäin.



Kuva C.4: M100- näytteen ($h=0,32$) huokosrakenteen selvitys. Sovitetut huokokset on värjätty niiden koon mukaan, kiintoaine on esitetty harmaalla. Punainen väri vastaa pientä huokosta ja sininen suurta. Leikekuva on otettu sivultapäin.