



OULUN YLIOPISTO
UNIVERSITY of OULU

SÄHKÖTEKNIIKAN KOULUTUSOHJELMA

Polylaktidikomposiittien valmistus ja niiden dielektristen ominaisuuksien mittaus

Esa Hannila

KANDIDAATINTYÖ

2017

Hanna Kähäri

Jari Hannu

TIIVISTELMÄ

Polylaktidikomposiittien valmistus ja niiden dielektristen ominaisuuksien mittauss

Esa Hannila

Oulun yliopisto, Sähkötekniikan koulutusohjelma

Kandidaatintyö 2017, 39 s.

Hanna Kähäri, Jari Hannu

Tämän tutkielman tavoitteena on komposiittinäytteiden valmistaminen ja niiden dielektristen ominaisuuksien tutkiminen. Valmistusta seuraa mittaukset, joiden pohjalta näytteiden dielektrisiä ominaisuuksia arvioidaan. Mittauksissa tutkitaan suhteellisen permittiivisyyden ja häviöiden lisäksi myös ferrosähköisiä ominaisuuksia sekä ilmankosteuden vaikutusta suhteellisen permittiivisyyteen.

Tutkielma aloitetaan sekoittamalla polylaktidi kahden eri keraamin kanssa eri tilavuusprosenttein. Komposiitista ruiskuvaletaan dielektristen ominaisuuksien mittaukseen sopivia näytteitä. Valettuihin näytteisiin valmistetaan elektrodit mittauspäitä varten ja tehdään mittaukset.

Tuloksista pystyttiin päättämään suhteellisen permittiivisyyden ja häviöiden kasvu täyteaineen tilavuusprosentin kasvaessa suuremmaksi. Myös ferrosähköisten ominaisuuksien pystyttiin toteavan kasvavan lisättäessä täyteainetta näytteisiin. Kosteuden vaikutus kapasitanssin mittauksessa oli pientä, mutta tässäkin parempia tuloksia saatiin näytteillä, joissa keraamin tilavuusprosentti oli suurempi.

Asiasanat: Dielektrisyys, Ferrosähköisyys, Pietsosähköisyys, Polymeerikomposiitit, Suhteellinen permittiivisyys

ABSTRACT

Fabrication of Polylactid Composites and Dielectric Measurements

Esa Hannila

University of Oulu, Degree Programme of Electrical Engineering

Bachelor's thesis 2017, 39 p.

Hanna Kähäri, Jari Hannu

The purpose of this bachelor's thesis is to fabricate composite samples and measure their dielectric properties. After fabricating the samples, dielectric properties of the composites are determined by measuring relative permittivity and dielectric loss value. In addition, some ferroelectric properties and the effect of increasing humidity on capacitance are also studied in this thesis.

The composites of this thesis are prepared by mixing the polylactic acid with two different ceramic powders with different volume percents. Composite granules are then melted and molded into a suitable shape for the dielectrical measurements. Electrodes are made to samples and measurements can be performed.

The dielectric measurement results showed that relative permittivity and dielectric losses increased when the volume percent of the filler ceramic powder was increased. Also, in ferroelectric properties and the effect of humidity on capacitance were greater.

Keywords: Dielectricity, Ferroelectricity, Piezoelectricity, Polylactid composites, Relative permittivity

ALKULAUSE

Tämä kandidaatin työ on tehty Oulun yliopiston tieto- ja sähkötekniikan tiedekunnan mikroelektronikan tutkimusyksikölle. Kiitokset kuuluvat ohjaajalleni Hanna Kähärille työhön motivoinnista, neuvoista ja kannustamisesta. Erilliset kiitokset kuuluvat myös Mikko Nelolle, Tuomo Siponkoskelle, Timo Vaheralle ja Maria Väätäjälle yhteistyöstä ja neuvoista laboratoriossa näytteiden valmistusvaiheissa sekä mittauksissa.

Oulu, 3.1.2017

Esa Hannila

SISÄLLYSLUETTELO

| | |
|--|----|
| TIIVISTELMÄ | 2 |
| ABSTRACT | 3 |
| ALKULAUSE | 4 |
| SISÄLLYSLUETTELO | 5 |
| MERKINNÄT JA LYHENTEET | 7 |
| 1 JOHDANTO | 8 |
| 2 DIELEKTRINEN ILMIÖ | 9 |
| 2.1 Dielektriset ominaisuudet | 9 |
| 2.2 Pietsosähköinen ilmiö | 9 |
| 2.3 Ferrosähköinen ilmiö | 10 |
| 2.4 Täyteaineet | 11 |
| 3 NÄYTTEIDEN VALMISTUS | 12 |
| 3.1 Näytteet | 12 |
| 3.2 Valmistusmenetelmät | 12 |
| 3.2.1 Polylaktidin ja täyteaineen mittaaminen | 12 |
| 3.2.2 Komposiittipellettien valmistaminen | 13 |
| 3.2.3 Ruiskuvalaminen | 14 |
| 3.2.4 Näytteiden siistiminen ja tiheyden mittaus | 15 |
| 3.2.5 Elektrodiin valmistus | 16 |
| 4 MITTAUSMENETELMÄT | 18 |
| 4.1 Yleistä mittaamisesta | 18 |
| 4.2 LCR-mittaus | 18 |
| 4.3 Impedanssianalysointimittaus | 19 |
| 4.4 Kosteuden vaikutus kapasitanssiin | 19 |
| 4.5 Ferrosähköisyysmittaus | 20 |
| 5 TULOKSET | 21 |
| 5.1 Teoreettiset tulokset | 21 |
| 5.2 Dielektriset ominaisuudet | 23 |
| 5.2.1 LCR-mittari | 23 |
| 5.2.2 Impedanssianalysointimittaus | 26 |
| 5.3 Ferrosähköiset ominaisuudet | 29 |
| 5.4 Suhteellisen ilmankosteuden vaikutus | 32 |

| | |
|---------------------------------------|----|
| 6 JOHTOPÄÄTÖKSET..... | 34 |
| 6.1 Dielektriset ominaisuudet..... | 34 |
| 6.2 Ferroelektriset ominaisuudet..... | 35 |
| 6.3 Ilmankosteuden vaikutukset..... | 35 |
| 7 YHTEENVETO | 37 |
| 8 LÄHDELUETTELO..... | 38 |

MERKINNÄT JA LYHENTEET

| | |
|-------------------------|---|
| A | Poikkipinta-ala |
| A_e | Elektrodin pinta-ala |
| C | Mitattu kapasitanssi |
| D | Häviökerroin |
| F | Mittaustaajuus |
| M | Näytteen massa |
| R | Näytteen halkaisijan keskiarvo |
| S | Näytteen paksuuden keskiarvo |
| T | Lämpötila |
| V | Näytteen tilavuus |
| X | Täyteaineen suhteellinen osuus tilavuudesta |
| $^{\circ}\text{C}$ | Celsius aste |
| ϵ_0 | Tyhjiön suhteellinen permittiivisyys |
| ϵ_{com} | Komposiitin suhteellinen permittiivisyys |
| ϵ_f | Keraamin suhteellinen permittiivisyys |
| ϵ_m | Matriisin suhteellinen permittiivisyys |
| ϵ_r | Näytteen suhteellinen permittiivisyys |
| BTO | BaTiO_3 , Bariumtitanaattioksidi |
| PLA | Polylaktidi |
| PZ29 | PZT, Lyijyzirkonaattititanaatti |
| Rh% | Suhteellinen ilmankosteus |
| $\tan(\delta)$ | Häviötangentti |
| Vol.% | Keraamin määrä tilavuusprosentteina |

1 JOHDANTO

Tämän kandidaatintyön aiheena on komposiittinäytteiden valmistus ja niiden dielektristen ominaisuuksien tutkiminen. Tutkielmassa valmistetaan poly-laktidikomposiittinäytteet, joille suoritetaan dielektriset mittaukset. Mittaustuloksia käytetään näytteiden dielektristen ominaisuuksien arvioimiseen. Lisäksi tutkitaan lyijyzirkonaattititanaatti-poly-laktidi (PZ29-PLA) näytteiden ferroelektrisiä ominaisuuksia ja bariumtitanaattioksidipoly-laktidi (BTO-PLA) näytteiden suhteellisen permittiivisyyden muutosta ilmankosteuden vaihdellessa.

Näytteet valmistettiin keväällä 2016. Komposiittinäytteisiin käytettiin biohajoavaa polymeerimatriisia ja kahta eri täyteainetta. Ensimmäisiin näytteisiin käytettiin lyijyzirkonaattititanaatti-keramia (PZ29) ja toisiin näytteisiin käytettiin bariumtitanaattioksidikeramia (BTO). Kummallakin täyteaineella valmistettiin näytteitä eri tilavuusprosenttein, aloittaen 10 prosenttiyksiköstä, jatkaen aina 40 prosenttiyksikköön, 10 prosenttiyksikön hyppäin. Näytteet mitattiin Oulun yliopiston mikroelektroniikan tutkimusyksikön tiloissa. Mittaustuloksien perusteella näytteille lasketaan suhteellinen permittiivisyys. Suhteellisen permittiivisyyden lisäksi näytteiden massaa ja tilavuutta käytetään tiheyden laskemiseen ja niiden laadun arvioimiseen.

Tutkielma koostuu lyhyestä teoriaosasta, valmistusvaiheista, mittauksista ja mittaustuloksista sekä yhteenvedosta. Tutkielman alussa käsitellään lyhyesti dielektrisyyttä, pietsosähköisyyttä, ferrosähköisyyttä sekä tutkielman komposiiteissa käytettäviä täyteaineita. Mittauksissa käytettävien näytteiden valmistus on selostettu lyhyesti, jota seuraa mittausvaiheiden selostus. Tutkielman lopuksi esitetään mittaustulokset, pohditaan niiden paikkaansapitävyyttä sekä tuloksiin vaikuttavia tekijöitä.

2 DIELEKTRINEN ILMIO

2.1 Dielektriset ominaisuudet

Materiaaleilla on erilaisia sähköisiä ominaisuuksia ja niitä kuvataan eri tavoilla. Materiaalin eristäviä ominaisuuksia kuvataan dielektrisillä ominaisuuksilla. Materiaalia voidaan kutsua dielektriseksi, jos sillä on kyky varastoida energiaa itseensä ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta. Dielektriset ominaisuudet ovat jokaiselle materiaalille ominaiset. Ne kuvaavat materiaalin kykyä olla vuorovaikutuksessa ulkoisen sähkökentän kanssa. Vuorovaikutuksen voimakkuuteen vaikuttaa materiaalin suhteellinen permittiivisyys. [1, 2]

Materiaalin dielektrisiä ominaisuuksia kuvataan numeerisella arvoilla: materiaalin suhteellisella permittiivisyydellä sekä häviöluvulla. Suhteellinen permittiivisyys ilmaisee materiaalin permittiivisyyden suhteessa tyhjiön permittiivisyyteen. Häviöluku kuvaa kadonnutta energiaa. Permittiivisyys aiheuttaa materiaalille ominaisen varausjakauman, joka reagoi ulkoiseen sähkökenttään. Suhteellinen permittiivisyys koostuu reaali-osasta, joka on mitta sähkökentästä varastoituneelle energialle, ja imaginääriosasta, joka näkyy häviökertoimen arvossa. Häviökerroin kuvaa, kuinka häviöllinen materiaali on ulkoisessa sähkökentässä eli kuinka paljon energiaa muuttuu esimerkiksi lämpöenergiaksi. Suhteellinen permittiivisyys on riippuvainen taajuudesta ja lämpötilasta. [1, 2]

2.2 Pietsosähköinen ilmiö

Pietsosähköinen ilmiö havaittiin Jacques ja Pierre Curien toimesta vuonna 1880. He havaitsivat, että kappaleeseen kohdistuva paine aiheuttaa sähköisen varauksen epäsymmetrisen kiderakenteen omaavilla materiaaleilla kuten esimerkiksi kvartsissa. Jacques ja Pierre Curie nimesivät havaitsemansa ilmiön pietsosähköiseksi ilmiöksi.

Sana ”Piezo” on lainaus kreikan kielisestä sanasta ”piezein” ja sen suora käänös on ”painaa” tai ”puristaa”. [3]

Pietsosähköinen ilmiö tarkoittaa ilmiötä, jossa kappale muodostaa ulkoisen nettovarauksen kun siihen kohdistuva paine muuttuu, eli mekaaninen energia muuttuu sähköiseksi energiaksi. Ilmiö perustuu kiderakenteen muodon muuttumiseen voiman kohdistuessa siihen. Lepotilassa materiaalin kiderakenne on tarkasti järjestäytynyt. Kun kappaleeseen kohdistuu ulkoinen voima, sen kiderakenne venyy tai painautuu kasaan. Kiderakenteen venymä aiheuttaa muutoksen materiaalin nettopolarisaatioon, joka näkyy sähköisen varauksen muutoksena. Ilmiö voi tapahtua myös toisinpäin. Sähkökentän muuttuessa materiaalin kiderakenne muuttuu. Varsinainen teollinen läpimurto tapahtui, kun monikiteisten materiaalien eli keraamien ominaisuudet pietsosähköisenä materiaalina havaittiin. Aiemmat materiaalit olivat yksikiteisiä ja niiden valmistaminen oli vaikeaa sekä kallista. [3, 4]

2.3 Ferrosähköinen ilmiö

Ensimmäisen kerran ferrosähköisyys havaittiin kaliumnatriumtartraatissa vuonna 1921. Useimmilla materiaaleilla on spontaanisia polarisoitumisia. Puhutaan materiaaleista, joilla on niin sanottu ferrosähköinen kiderakenne. Tällaisilla materiaaleilla on sisäisiä polarisoituneita alueita, joita kutsutaan domeeneiksi. Domeenin sisällä polarisaation suunta on samansuuntainen. Materiaalissa voi olla useampi polarisaatio alue.

Ominaista ferrosähköisille materiaaleille on, että ulkoisella sähkökentällä voidaan järjestää materiaalin sisäiset polarisoituneet alueet samansuuntaisiksi ja siten kasvattaa kokonaispolarisaatiota. Domeenien polarisaation suunnat pysyvät lähes vakiona, kun ulkoinen sähkökenttä poistetaan. Polarisaation suunnat taittuvat hieman ja jäljelle jäävää jäännöspolarisaatiota kutsutaan nettopolarisaatioksi. Kokonaispolarisaation suuntaa voidaan myös vaihtaa päinvastaiseksi käyttämällä käänteistä sähkökenttää. Ferrosähköiset ominaisuudet katoavat lämpötilan ylittäessä Curie-pisteen. [3, 5]

2.4 Täyteaineet

Toinen tutkielman keraameista on lyijyzirkonaattititanaatti (PZ29). Se on PZT keraami, eli lyijyn, zirkoniumin ja titaanin yhdistelmä. PZT keraamit ovat paljon tutkittuja ja käytettyjä ja siksi ne ovatkin vahvoja ja halpoja valmistaa. Ne ovat myös kemiallisesti neutraaleja. Laajan tutkimisen myötä PZT keraameja on myös valmiiksi räätälöityinä eri tarkoituksiin. PZ29 on erittäin pehmeä pietsokeraami materiaali, jolla on erittäin korkea pietsosähköinen varauskerroin ja kytkentäkerroin. Se sopii erittäin hyvin sovelluksiin, missä vaaditaan todella suurta herkkyyttä tai suuria siirtymiä. PZT keraamit ovat herkempiä ja toimivat suuremmissa lämpötiloissa kuin bariumtitanaattioksidi (BTO). [6, 7]

Toinen tutkielmassa käytettävä keraamimateriaali on BTO. PZT materiaalit ovat usein antureissa parempia niiden ollessa BTO:ta huomattavasti herkempiä. BTO ei kuitenkaan sisällä ympäristölle vaarallista lyijyä toisin kuin PZ29. BTO:ta käytettiin tutkielmassa kosteusanturin tekemiseen sen reagoiessa ilmankosteuteen ja lämpötilaan. [7, 8, 9]

3 NÄYTTEIDEN VALMISTUS

3.1 Näytteet

Kandidaatin työssä valmistetaan näytteitä kahdella eri täyteaineella ja kahteen eri käyttötarkoitukseen. Kosteudelle herkkää BTO:a käytetään komposiitissa, joita voitaisiin käyttää esimerkiksi kosteusanturina. Kosteusanturien toiminta perustuu PLA- ja BTO-komposiiteilla permittiivisyyden muutokseen. Pietsosähköistä PZ29-komposiittia voisi käyttää esimerkiksi paineanturina. Polylaktidi (PLA) -muovia käytetään näytteissä matriisina, johon keraamipartikkelit on sekoitettu tasaisesti. Näytteitä valmistetaan eri tilavuusprosentteilla. Mitä suurempi täyteaineen tilavuusprosentti on, sen suurempi permittiivisyys.

3.2 Valmistusmenetelmät

Kandidaatintutkielman kokeellinen osuus on kaksiosainen. Ensimmäiseen osaan kuuluu näytteiden valmistaminen. Näytteitä tehdään kahdella eri täyteaineella, eri tilavuusprosenttein. Näytteet täytyy myös siistiä ja puhdistaa valmistamista seuraavia mittauksia varten. Näytteiden valmistus alkaa komposiittimassan sekoittamisella Haake MiniLab-ekstruuderilla (Thermo, Electron Corporation). Ekstruuderilla tehdyistä pelleleistä ruiskuvaletaan ohuita kiekkoja Haake minijet-ruiskuvalukoneella (Thermo, Electron Corporation).

3.2.1 Polylaktidin ja täyteaineen mittaaminen

Kuten aiemmin mainittu, tutkielmassa valmistettavia näytteitä tehdään kahdella eri täyteaineella. Täyteaineina käytetään lyijyzirkonaattititanaattia (PZT) sekä bariumtitanaattioksidia (BaTiO_3), jotka sekoitetaan komposiitin matriisina käytettyyn PLA-muoviin.

Komposiitin täyteaineen tilavuutta kasvatetaan 10 tilavuusprosentin välein aloittaen nollanäytteestä, jossa täyteainetta ei ole. Sekoitusekstruuderin sekoituskammion tilavuus on 5 cm³ ja se on otettava huomioon, jotta täyteainetta ja matriisia punnitaan sopivia määriä. Mahdollisimman tarkka punnitseminen vaikuttaa komposiitin laatuun.

Kun ekstruuderin kammion kokonaistilavuus tiedetään, lasketaan PLA-muovin ja käytettävien täyteaineiden määrä. Täyteaineen ja matriisin tiheyden ja tarvittavan tilavuuden avulla voidaan laskea, kuinka paljon PLA:a ja täyteainetta täytyy punnita. Kun tarvittavat määrät on punnittu, aloitetaan komposiittimassan sekoittaminen ekstruuderilla.

3.2.2 Komposiittipellettien valmistaminen

Kun matriisipolymeeri eli PLA sekä täyteaineet ovat punnittuna valmiiksi, voidaan aloittaa komposiitin sekoittaminen. Sekoittamisvaiheessa matriisipolymeeri ja täyteaine syötetään ekstruuderiin. Ekstruuderissa matriisi ja keraamipartikkelit sekoittuvat tasaiseksi. Kovettuneesta komposiitista leikataan pellettejä ruiskuvalukonetta varten. Ensimmäisenä vaiheena on ekstruuderin puhdistaminen. Puhdistaminen on tärkeää, jotta mahdolliset epäpuhtaudet poistuisivat eivätkä joudu komposiittiin. Epäpuhtaudet vaikuttavat komposiitin laatuun.

Puhdistaminen alkaa ekstruuderin käynnistämällä. Ekstruuderin asetetaan lämpötilaan 220 - 230 °C, jossa puhdistusmuovi sulaa juoksevaksi. Kansi suljetaan tasaisesti kiristämällä kannen pultteja aina vastakkaisista kulmista. Puhdistusmuovia kierrätetään ekstruuderin kammiossa noin 5 minuuttia, jonka jälkeen se juoksetaan ulos ekstruuderista. Kaikkea muovia ei saa ulos näin, vaan osa siitä jää kammion sisään. Kammioon jäävä ylimääräinen muovi on puhdistettava teräsharjalla. Näin ekstruuderin sisältämät epäpuhtaudet saadaan tarttumaan puhdistusmuoviin ja voidaan aloittaa varsinaisten näytteiden sekoittaminen.

Puhdistamisen jälkeen ekstruuderin lämpötila lasketaan 185 °C:seen PLA-muovin sulamispisteen mukaan. Lämpötilan oikea valinta on tärkeää, sillä liian korkea lämpötila voi aiheuttaa rakenteellisia muutoksia muovissa. Tämä johtaa siihen, ettei muovi välttämättä enää käyttäydy sille ominaisella tavalla [10]. Lämpötilan laskettua aloitetaan muovin syöttäminen ekstruuderiin. Matriisipolymeeri on sulatettava ekstruuderissa juoksevaksi ”pohjaksi” komposiitille ennen keraamin lisäämistä. Pieni määrä muovia jätetään syötettäväksi keraamin jälkeen. Näin syöttöputkeen jäävä keraami saadaan vielä mukaan seokseen. Keraamia ei pidä syöttää liian nopeasti, sillä se voi johtaa laitteen tukkeutumiseen. Kun PLA-muovi ja täyteaine on syötetty, komposiittia sekoitetaan noin 20 minuuttia, jonka aikana siitä pitäisi tulla tasaista. Tarpeen vaatiessa sitä voidaan sekoittaa pidempään. Kun komposiitti on tasaista, se juoksetaan ulos ekstruuderista. Komposiitti tulee ekstruuderista ulos ohuena nauhana. Komposiittinauhasta leikataan pellettejä ruiskuvalamista varten. Mitä suuremmaksi komposiitissa olevan täyteaineen osuus kasvoi, sen vaikeammaksi komposiitin saaminen ulos ekstruuderista oli. Esimerkiksi täyteaineen osuuden ollessa 40 % kokonaistilavuudesta, joutui lähes kaiken komposiitin kaapimaan ulos ekstruuderista spaattelilla, koska se oli liian paksua tullakseen ulos suuttimen kautta. Lopuksi vielä puhdistetaan sekoitusekstruuderin kuten aiemminkin.

3.2.3 Ruiskuvalaminen

Kun komposiitti on sekoitettu ja siitä on tehty pellettejä, voidaan siirtyä näytteiden painamiseen muottiin ruiskuvalumenetelmällä. Näytteistä tehdään ohuita kiekkoja. Näytteiden muoto on käytännöllinen, sillä niihin on helppo tehdä isot ja selkeät elektrodit, joihin mittapäät voidaan asettaa. Toimintaperiaate menetelmässä on suoraviivainen. Pelletit lämmitetään sulaksi ja painetaan muottiin ilmanpaineen avulla. Muotista saadaan siistimistä vailla olevat näytteet. Ennen näytteiden painamista ruiskuvalukone on puhdistettava.

Ruiskuvalukone puhdistetaan kuten ekstruuderin käyttämällä samaa puhdistusmuovia. Puhdistaminen aloitetaan ruiskuvalukoneen sylinterin ja muotin lämmittämisellä.

Sylinterin lämpötila on oltava tarpeeksi korkea, jotta puhdistusmuovi sulaa juoksevaksi. Muotin lämpötilaksi riittää noin kolmasosa sylinterin lämpötilasta. Muotin lämmitys helpottaa massan puristamista muottiin. Kun lämpötilat ovat nousseet sopiviksi, valitaan vielä asetuksista paine ja aika männän puristamiseen, sekä jälkipuristukseen. Muovin sulattua, voidaan aloittaa puristaminen. Suljetaan ruiskuvalukoneen ovi ja aloitetaan massan puristus. Puhdistamiseen riittää kolmesta viiteen puristusta muottiin.

Näytteiden painaminen muottiin alkaa asettamalla oikeat lämpötilat muotille ja sylinterille sekä oikeat paineet ja ajat puristamiseen ja jälkipuristukseen. PLA muovin sulamispiste on 155 - 170 °C [10], joten säädetään sylinterin lämpötilaksi 185 °C. Muotin lämpötila säädetään aluksi lämpötilaan 50 - 60 °C. Muotin lämpötilan ja paineiden avulla saadaan säädettyä näytteen painautumista muottiin. Mikäli komposiittimassa ei puristu muottiin kunnolla vaan jää muotin suulle, voidaan muotin lämpötilaa ja paineita hieman nostaa. Jos taas komposiitti leviää muotista yli, voidaan muotin lämpötilaa ja puristamiseen käytettävää painetta laskea. Komposiittipelletit asetetaan sylinterin sisään, ja asetetaan mäntä sylinterin suulle. Sylinteri asetetaan muotin yläpuolelle, ruiskuvalukoneen ovi suljetaan ja paino-ohjelma käynnistetään. Näytteet irroitetaan muotista varovasti niin etteivät ne halkea. Näytteisiin jäävä ylimääräinen häntä voidaan leikata leikkureilla. Näytteet säilötään elektrodien valmistamista varten.

3.2.4 Näytteiden siistiminen ja tiheyden mitta

Tutkielman mittaus- ja tulososiota varten on tiedettävä näytteiden dimensiot. Mittauksissa ja permittiivisyyden laskemisessa pitää tietää esimerkiksi näytteiden paksuus. Komposiitin tiheyden laskemiseen tarvitaan näytteiden tilavuus sekä massa. Jotta näytteiden dimensiot saataisiin mahdollisimman tarkasti, näytteet täytyy hioa mahdollisimman tasaiseksi.

Näytteiden ruiskuvalumuotista johtuva ”häntä” saadaan leikattua leikkureilla. Leikkaamisesta jäävä epätasaisuus tasoitetaan hiomapaperilla. Näytteiden laakea pinta

pitää myös tasoittaa hiomapaperilla. Pinnan epätasaisuudet vaikuttavat hyvin paljon elektrodien onnistumiseen. Mitä paremmat elektrodit ovat, sitä tarkemmat myös dielektristen ominaisuuksien mittaustulokset ovat.

Näytteiden halkaisija ja paksuus mitataan millimetriruuvilla. Mittaus tehdään viidestä eri kohdasta ja lasketaan mittauspisteiden keskiarvo. Näytteiden paksuudella ja halkaisijalla lasketaan tilavuus käyttäen kaavaa (1).

$$V = AS = \pi(R/2)^2S, \quad (1)$$

missä V on näytteen tilavuus
 R on näytteen halkaisijan keskiarvo
 A on näytteen poikkipinta-ala
 S on näytteen paksuuden keskiarvo

Näytteet myös punnitaan. Tilavuuden ja massan avulla näytteille lasketaan tiheys käyttäen kaavaa (2). Komposiitin laatua arvioidaan vertaamalla laskettuja tiheyksiä teoreettisiin tiheyksiin.

$$\rho = M/V, \quad (2)$$

missä M on näytteen massa
 V on näytteen tilavuus

3.2.5 Elektrodien valmistus

Näytteissä tarvitaan elektrodeja mittaamiseen, sillä mittareiden mittapäät asetetaan johtavien elektrodien pinnalle. Näytteisiin, joiden permittiivisyyden mittaamiseen käytetään LCR-mittaria ja impedanssianalysointia, teetetään elektrodit Oulun yliopiston mikroskopian ja nanoteknologian keskuksessa (MNT-keskus). MNT-keskuksessa elektrodit valmistetaan sputteroimalla. Ferrosähköisten ominaisuuksien

mittaamiseen elektrodit valmistetaan sähköjohtavalla hopeahiukkasia sisältävällä musteella silkkipainamalla.

Silkkipainamisessa toiminnallinen muste painetaan sopivan painoverkon läpi. Painoverkossa on ympyrän muotoinen kuvio, jonka muste läpäisee. Alustamateriaali kohdistetaan painoverkon alapuolelle. Kun kappale on kohdistettu, asetetaan mustetta ohut kaistale painoverkon kuvion viereen. Muste vedetään lastalla kuvion yli tasaisesti. Epätasainen, nykäisevä liike aiheuttaisi elektrodiin epätasaisen pinnan, joka vaikuttaa mittaustuloksiin. Musteen annetaan tasoittua näytteiden pinnalla ja sen lopullinen kovettuminen tapahtuu uunissa.

Tutkielmassa valmistettujen näytteiden elektrodit tehdään erityisellä hopeahiukkasia sisältävällä sähköjohtavalla musteella (Dupont 5064H). Kohdistamiseen käytetään aukollista muovikalvoa. Kalvo auttaa myös pitämään näytteen paikallaan. Kun näyte on kohdistettu oikein, laitetaan pöydässä oleva imu päälle auttamaan kappaleen pitämistä paikallaan. Hopeamuste-elektrodit silkkipainetaan näytteisiin molemmille puolille. Musteen annetaan tasoittua pöydällä noin kymmenen minuuttia, jonka jälkeen näytteet laitetaan uuniin 100 °C:seen noin kymmeneksi minuutiksi.

4 MITTAUSMENETELMÄT

4.1 Yleistä mittaamisesta

Tutkielmaan kuuluvissa mittauksissa keskitytään näytteiden dielektristen ominaisuuksien eli permittiivisyyden ja dielektristen häviöiden määrittämiseen. Näitä ominaisuuksia mitataan LCR-mittarilla ja impedanssianalysoitsijalla. Lisäksi tutkielmassa mitataan näytteiden ferrosähköisiä ominaisuuksia, sekä kosteuden vaikutusta dielektrisiin ominaisuuksiin käyttäen kosteuskammiota.

Vaikka mittaamiset suoritetaan eri mittalaitteilla, itse mittaukset, laitteesta riippumatta, muistuttavat hyvin paljon toisiaan. Mittapäät esimerkiksi ovat samantyyppisiä. Ennen mittaamista huomioitavat asiat olivat myös samoja. On tärkeää antaa mittalaitteen lämmitä ennen mittaamista, jotta lämpeneminen ei vaikuta mittaustuloksiin. Jokainen mittalaite täytyy myös kalibroida suljetulla ja avoimella piirillä.

4.2 LCR–mittaus

LCR–mittariin (Agilent HP E4980A Precision LCR Meter, Agilent Technologies) kiinnitetään mittauskärki ja annetaan mittarin lämmitä. Mittari kalibroidaan avoimella ja suljetulla piirillä. LCR-mittarin asetuksista asetetaan keskiarvoistus kahdeksaan. Keskiarvoistuksella mittari laskee automaattisesti mittaustuloksista keskiarvon. Näin tulokset ovat helpommin luettavissa mittarin näytöltä jos arvo vaihtelee paljon.

Näytteet asetetaan neulamaisten mittapäiden väliin ja mittaukset tehdään 1, 10, 100 ja 1000 kHz taajuuksilla. LCR–mittarin näytöltä luetaan kapasitanssin arvo ja häviöluku. Näytteen paksuuden keskiarvoa käytetään permittiivisyyksien laskemiseen käyttäen levykondensaattorin kaavaa (4). [11]

$$C = (\epsilon_0 \epsilon_r A) / S, \tag{3}$$

$$\epsilon_r = (CS) / (A_e \epsilon_0), \quad (4)$$

missä S on näytteen paksuuden keskiarvo,
 A_e on elektrodin pinta-ala,
 ϵ_0 on tyhjiön permittiivisyys,
 ϵ_r on näytteen permittiivisyys

4.3 Impedanssianalysaattori mittaus

Impedanssianalysaattorimittauksissa (Agilent E4991A RF Impedance/Material Analyzer, Agilent Technologies) mittapää on erilainen kuin muissa mittalaitteissa. MNT-keskuksessa teetetyt elektrodit ovat valmistettu impedanssianalysaattorin mittapäää varten. Ne ovat samankokoisia ja ne on asetettava tarkasti oikealle kohdalle. Virheellinen näytteen asettelu mittauspäähän aiheuttaa mittaustuloksiin virheitä. Ennen mittauksia impedanssianalysaattorin on lämmentävä ja se on kalibroitava mittausrvirheiden vähentämiseksi.

Kun laite on lämmennyt, suoritetaan kalibrointi avoimella ja suljetulla piirillä sekä teflon-kiekolla. Kalibroinnin jälkeen mittauserimetrit syötetään laitteeseen ja näyte asetetaan mittapäiden väliin. LCR-mittarista eroten tulokset saadaan suoraan tekstitiedostona.

4.4 Kosteuden vaikutus kapasitanssiin

Mitattaessa kosteuden vaikutusta kapasitanssiin, mitaamiseen käytetään vastaavaa LCR-mittaria ja mittapäää kuin aiemmin. Ennen mitaamista mittarin täytyy lämmentä ja se pitää kalibroida kuten aiemmin. Mittapää asetetaan tiiviisti kosteuskammioon, jossa suhteellista ilmankosteutta voidaan säätää manuaalisesti. Lisäksi mittauksessa käytetään sekuntikelloa, jolla voidaan mitata suhteellisen ilmankosteuden nousemiseen kulunut aika. Sekuntikellolla mitataan myös näytteelle kapasitanssin asettumisaika.

Mittaus aloitetaan asettamalla kammion lämpötilaksi $T = 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ja suhteellisen ilmankosteuden arvoksi (Rh%) 35 %. Sekuntikellolla mitataan, kuinka kauan aikaa kuluu, jotta haluttu ilmankosteus saavutetaan. Kun Rh% on oikea, otetaan LCR-mittarista kapasitanssin arvo ylös ja sekuntikellosta tähän kulunut aika. Tämän jälkeen sekuntikellolla mitataan 5 minuuttia, jonka jälkeen näytteen kapasitanssin voidaan olettaa asettuneen ja näytteelle mitataan uusi kapasitanssin arvo. Mittaus toistetaan nostamalla suhteellista ilmankosteutta 10 %.

4.5 Ferrosähköisyysmittaus

Ferrosähköisiä ominaisuuksia mitataan (Precision Materials Analyzer, Precision 10 kV HVI-SC, Radiant Technologies) ainoastaan PLA-PZ-näytteille. Mittalaitteet on yhdistetty windows-käyttöjärjestelmällä toimivaan ohjelmistoon. Ferrosähköisiä ominaisuuksia mitataan hystereesin ja vuotovirran avulla. Kun mittausjärjestelmä on lämmennyt ja kalibroitu, mittaus voidaan aloittaa. Näytteet mitat tarkistetaan millimetritruuvilla ja ne syötetään mittausjärjestelmään jokaiselle näytteelle erikseen. Mittaus kullekin näytteelle tehdään useassa kierroksessa nostaten joka kierroksella näytteeseen syötettävää jännitettä. Tästä syystä järjestelmään asetetaan ylä- ja alaraja jännitteelle.

Näyte kiinnitetään mittauspähän ja asetetaan silikoniöljyyn. Näytteiden mitat syötetään järjestelmään ja asetetaan jännitteen rajat. Silikoniöljy vähentää ympäristön vaikutusta mittaukseen. Silikoniöljy estää myös virran kulkua ilman kautta, sekä pitää näytteen oikeassa lämpötilassa. Jännitteen nostaminen voi johtaa läpilyöntiin ja tehdä näytteestä käyttökelvottoman. Kun näyte on upotettu silikoniöljyyn, voidaan mittaus aloittaa tietokoneelta.

Tulokset saadaan mittalaitteesta Excel tiedostona. Mittausjärjestelmä piirtää myös kuvaajat hysteresistä ja vuotovirrasta. Kuvaajien perusteella voidaan analysoida näytteiden ferrosähköisiä ominaisuuksia.

5 TULOKSET

5.1 Teoreettiset tulokset

Dielektrisiä ominaisuuksia voidaan arvioida matemaattisesti laskemalla likiarvo komposiitin permittiivisyydelle Lichteneckerin kaavalla (5). Kaava on kokeellisesti määritetty ja laskettava tulos on likiarvo. Siinä ei huomioida lämpötilan vaikutusta [12]. Kaavaan tarvitaan materiaalien suhteelliset permittiivisyydet, jotka on annettu 1kHz taajuudella [6, 13, 14].

Taulukko 1. Suhteelliset permittiivisyydet matriisille ja täyteaineille.

| Materiaali | ϵ_r |
|--------------------|--------------|
| PZT | 2900 |
| BaTiO ₃ | 2000 |
| PLA | 3,1 |

$$\log(\epsilon_{com}) = (1-X)\log(\epsilon_m) + X\log(\epsilon_f), \quad (5)$$

missä ϵ_{com} on komposiitin suhteellinen permittiivisyys
 ϵ_m on matriisin suhteellinen permittiivisyys
 ϵ_f on täyteaineen suhteellinen permittiivisyys
 X on täyteaineen suhteellinen osuus tilavuudesta

Taulukko 2. Mitatut ja teoreettiset suhteelliset permittiivisyydet komposiiteille 1 kHz taajuudella sekä suhteellinen virhe.

| Täyteaineen tilavuus-% | Teoreettinen ϵ_r | Mitattu ϵ_r (LCR) | Suhteellinen virhe (%) | Teoreettinen ϵ_r | Mitattu ϵ_r (LCR) | Suhteellinen virhe (%) |
|------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|---------------------------|----------------------------|------------------------|
| | PZ29 | PZ29 | PZ29 | BTO | BTO | BTO |
| 0 | 3,10 | 5,07 | 63,5 | 3,1 | 5,07 | 63,5 |
| 10 | 6,11 | 7,18 | 17,4 | 5,92 | 6,45 | 9,0 |
| 20 | 12,18 | 11,49 | 5,6 | 11,18 | 9,71 | 14,1 |
| 30 | 24,14 | 19,38 | 19,7 | | | |
| 40 | 47,84 | 34,81 | 27,2 | | | |

Näytteiden laatua arvioidaan tiheyden lasketuista arvoista käyttäen kaavaa (1) ja (2) kappaleesta 3.2.4 ja vertaamalla niitä teoreettisiin tiheyden arvoihin.

Taulukko 3. Komposiittien teoreettinen tiheys ja laskettu tiheys sekä suhteellinen virhe.

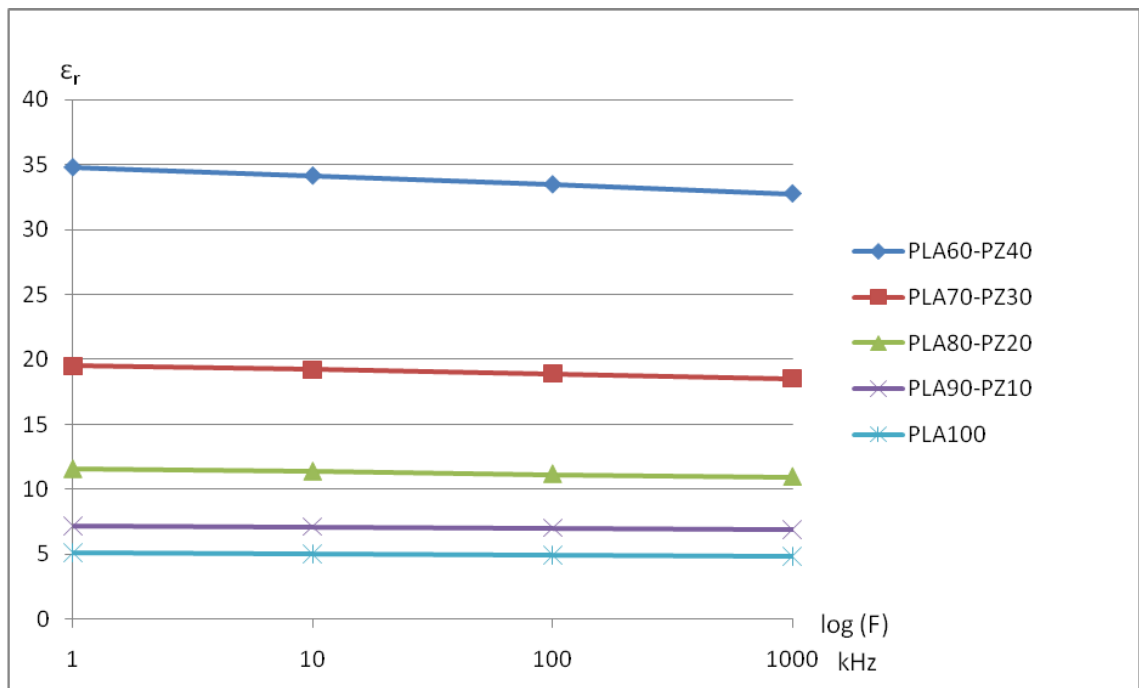
| Komposiitti | Teoreettinen tiheys (kg/m ³) | Mitattu tiheys (kg/m ³) | Suhteellinen virhe (%) |
|-------------|--|-------------------------------------|------------------------|
| PLA100 | 1,24 | 1,18 | 4,8 |
| PLA90-PZ10 | 1,86 | 1,79 | 3,8 |
| PLA80-PZ20 | 2,48 | 2,51 | 1,2 |
| PLA70-PZ30 | 3,10 | 3,08 | 0,6 |
| PLA60-PZ40 | 3,72 | 3,76 | 1,1 |
| PLA90-BTO10 | 1,72 | 1,66 | 3,5 |
| PLA80-BTO20 | 2,21 | 2,11 | 4,5 |

5.2 Dielektriset ominaisuudet

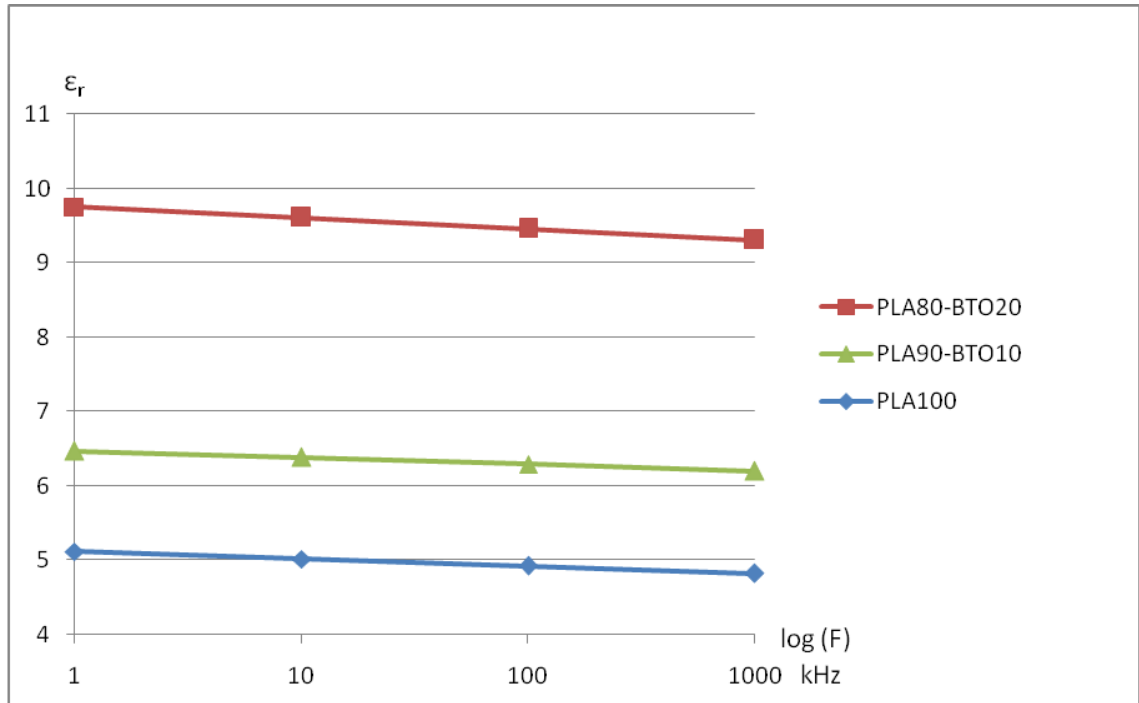
Näytteiden dielektrisiä ominaisuuksia tarkastellaan näytteistä mitattujen permittiivisyyksien ja häviöiden avulla. Mittauksissa käytettiin LCR-mittaria sekä impedanssianalysaattoria.

5.2.1 LCR-mittari

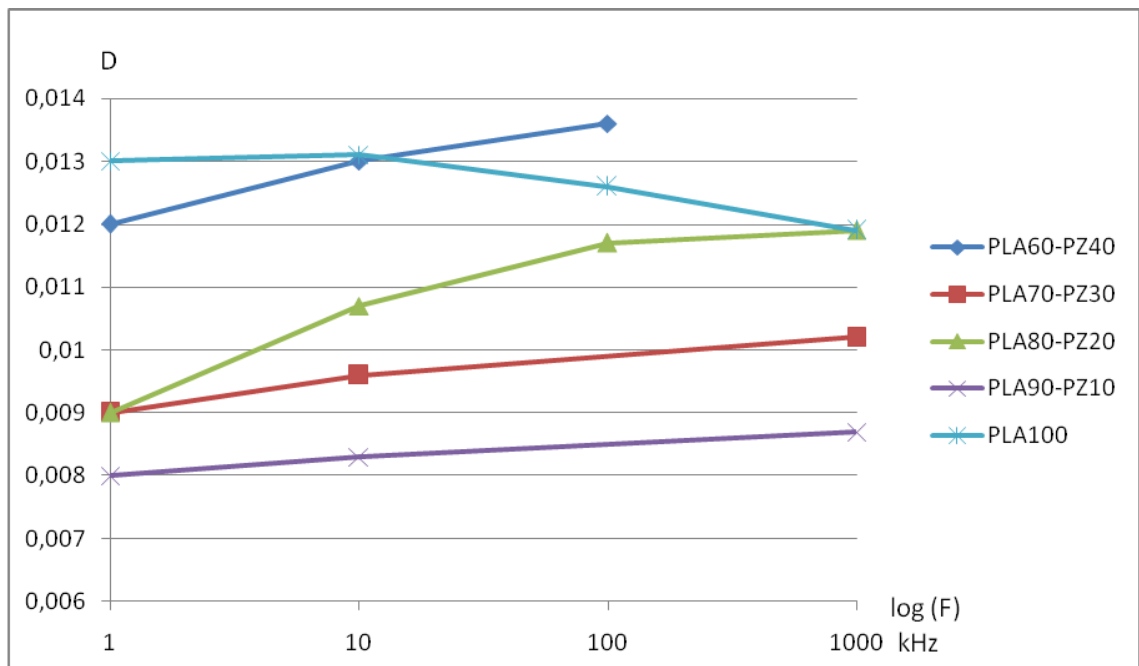
LCR-mittarilla mitataan näytteistä kapasitanssia ja häviölukua. Näytteen permittiivisyys lasketaan kapasitanssista käyttäen kaavaa (4). Häviökerroin D vastaa impedanssianalysaattorista saatavaa häviötangenttia $\tan(\delta)$ ja saadaan suoraan mittarista.



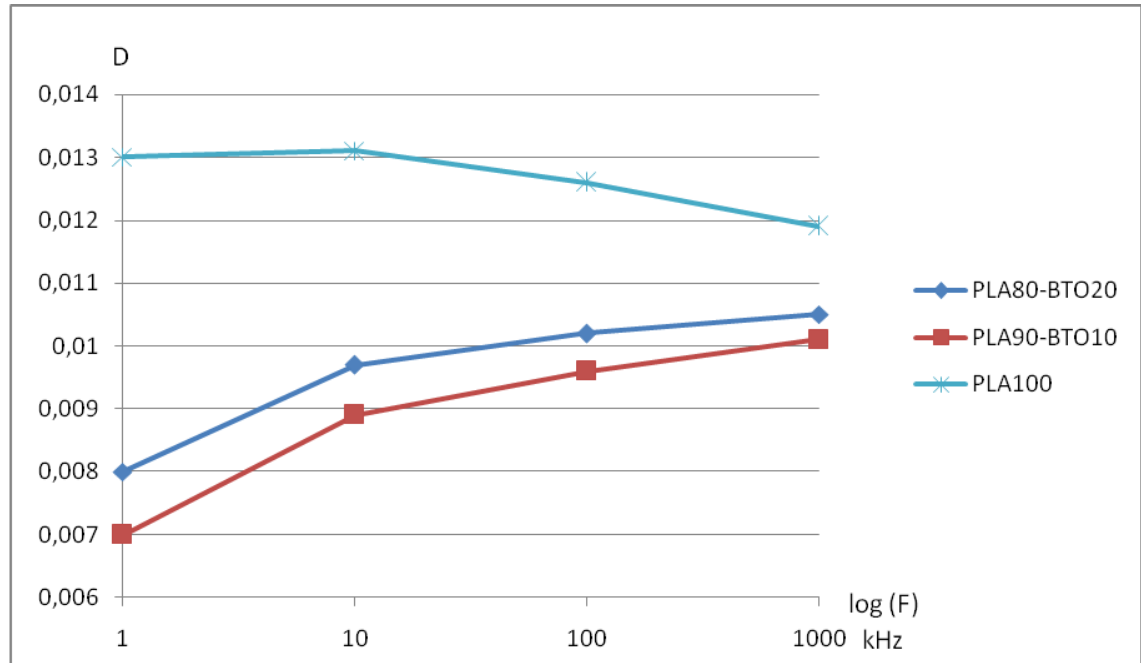
Kuva 1. Permittiivisyyden muutos taajuuden funktiona PLA-PZ-näytteille.



Kuvat 2. Permittiivisyyden muutos taajuuden funktiona PLA-BTO-näytteille.



Kuva 3. Häviökerroin PLA-PZ-näytteille.



Kuva 4. Häviökerroin PLA-BTO-näytteille.

Taulukko 4. Permittiivisyydet ja niitä vastaavat taajuudet.

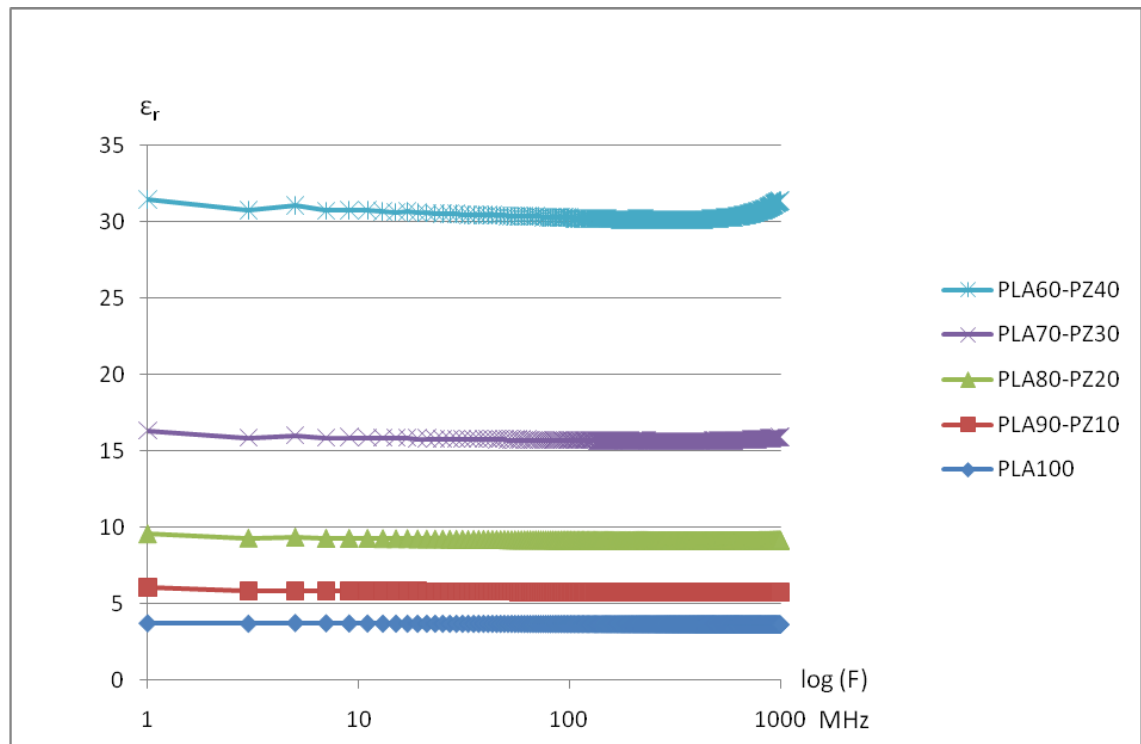
| F (kHz) | ϵ_r | | | | | | |
|------------|--------------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | PLA100 | PLA90-PZ10 | PLA80-PZ20 | PLA70-PZ30 | PLA60-PZ40 | PLA90-BTO10 | PLA80-BTO20 |
| 1 | 5,07 | 7,18 | 11,49 | 19,38 | 34,81 | 6,45 | 9,71 |
| 10 | 4,97 | 7,09 | 11,31 | 19,10 | 34,16 | 6,37 | 9,56 |
| 100 | 4,88 | 6,99 | 11,11 | 18,79 | 33,48 | 6,28 | 9,42 |
| 1000 | 4,78 | 6,85 | 10,90 | 18,43 | 32,77 | 6,18 | 9,27 |

Taulukko 5. Häviöluvut ja niitä vastaavat taajuudet.

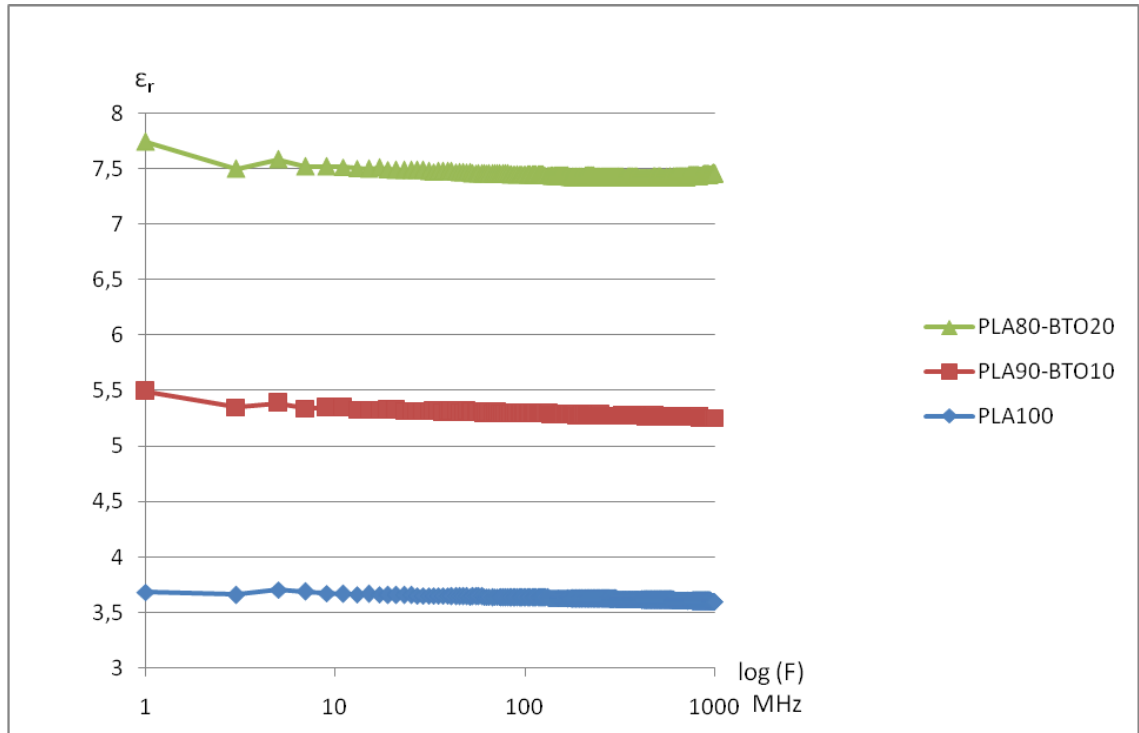
| F (kHz) | D | | | | | | |
|------------|--------|------------|------------|------------|------------|-------------|-------------|
| | PLA100 | PLA90-PZ10 | PLA80-PZ20 | PLA70-PZ30 | PLA60-PZ40 | PLA90-BTO10 | PLA80-BTO20 |
| 1 | 0,013 | 0,008 | 0,009 | 0,009 | 0,012 | 0,007 | 0,008 |
| 10 | 0,013 | 0,008 | 0,011 | 0,010 | 0,013 | 0,009 | 0,010 |
| 100 | 0,013 | 0,012 | 0,012 | 0,117 | 0,014 | 0,010 | 0,010 |
| 1000 | 0,012 | 0,009 | 0,012 | 0,010 | 0,135 | 0,010 | 0,011 |

5.2.2 Impedanssianalysaattori

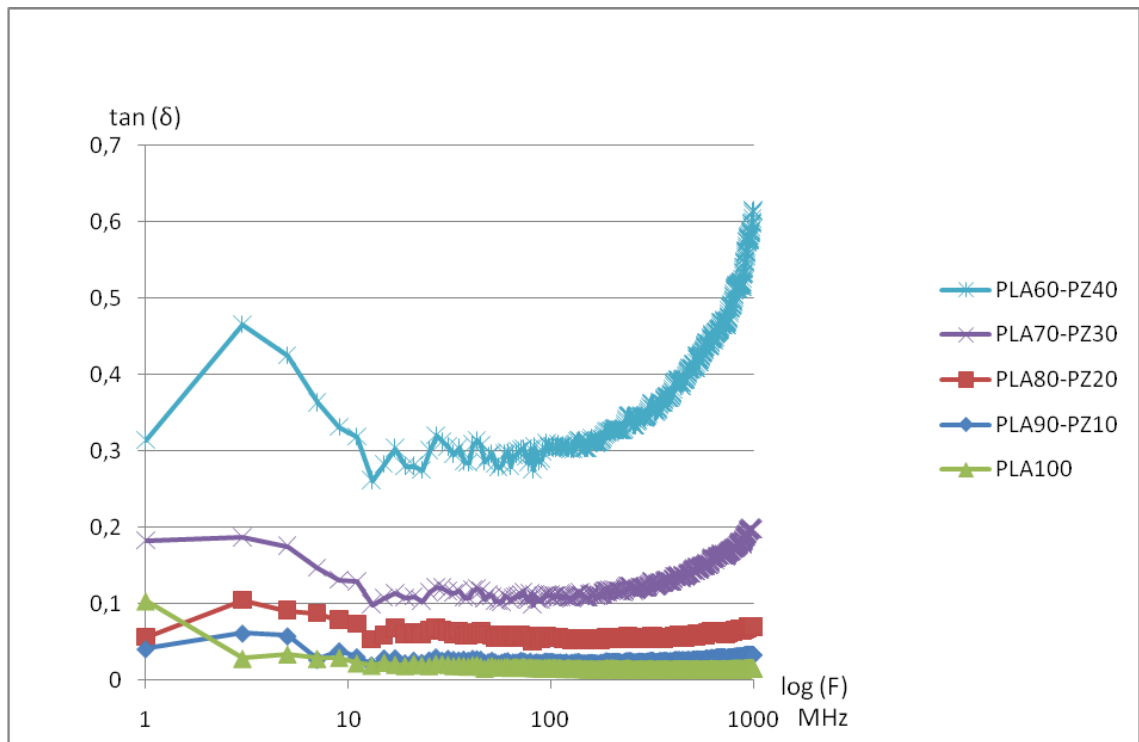
Impedanssianalysaattori antaa permittiivisyyksien ja dielektristen häviöiden arvot suoraan tekstitiedostona.



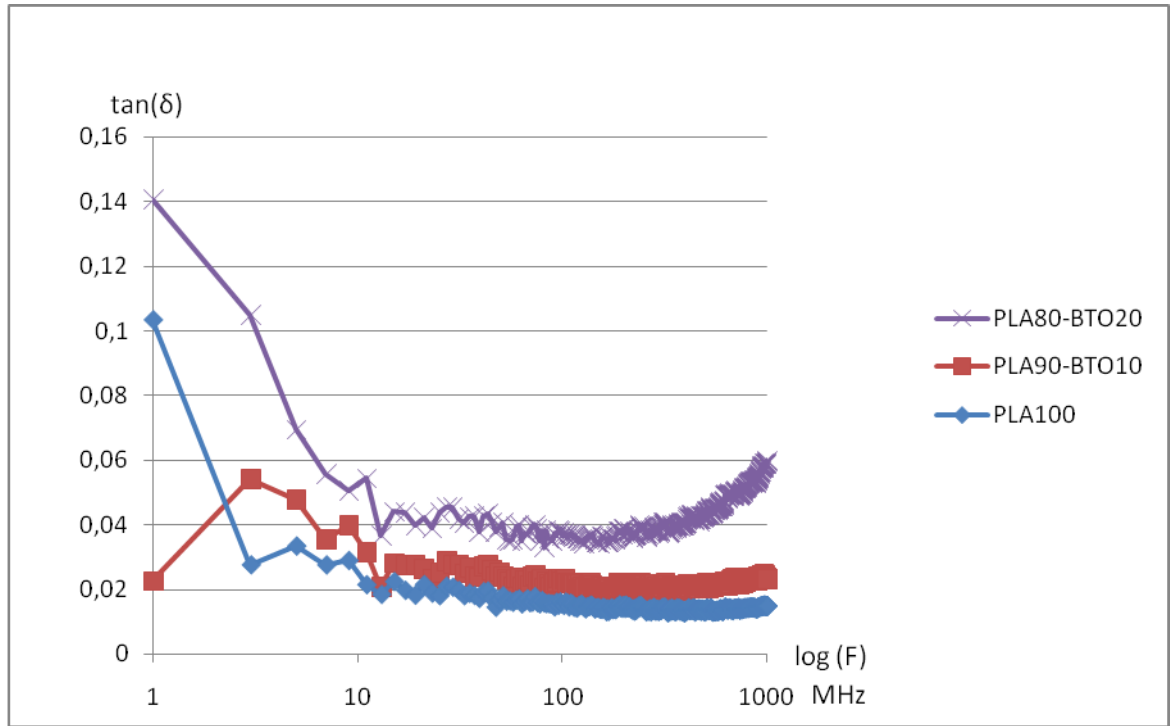
Kuva 5. Permittiivisyyden muutos taajuuden funktiona PLA-PZ-näytteille.



Kuva 6. Permittiivisyyden muutos taajuuden funktiona PLA-BTO-näytteille.



Kuva 7. Häviötangentti PLA-PZ-näytteille.



Kuva 8. Häviötangentti PLA-BTO-näytteille.

Taulukko 6. Permittiivisyydet ja niitä vastaavat taajuudet.

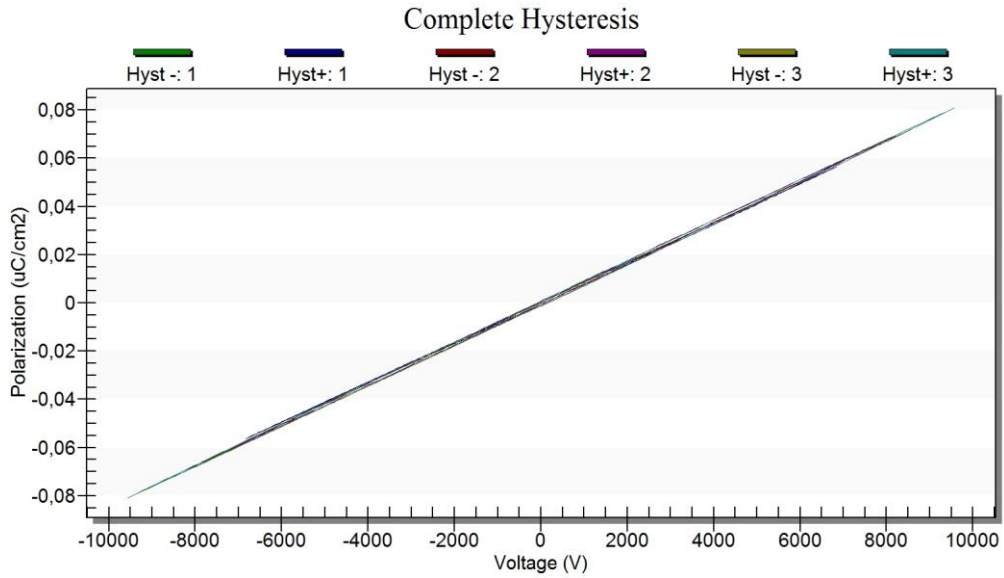
| F (MHz) | ϵ_r | | | | | | |
|------------|--------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | PLA | PLA90- PZ10 | PLA80- PZ20 | PLA70- PZ30 | PLA60- PZ40 | PLA90- BTO10 | PLA80- BTO20 |
| 1,00 | 3,69 | 6,08 | 9,58 | 16,3 | 31,5 | 5,50 | 7,74 |
| 5,01 | 3,70 | 5,86 | 9,37 | 16,0 | 31,0 | 5,39 | 7,59 |
| 11,0 | 3,67 | 5,83 | 9,29 | 15,9 | 30,7 | 5,34 | 7,52 |
| 51,2 | 3,64 | 5,79 | 9,20 | 15,7 | 30,4 | 5,31 | 7,47 |
| 101,3 | 3,64 | 5,78 | 9,18 | 15,7 | 30,2 | 5,29 | 7,45 |
| 500,5 | 3,61 | 5,76 | 9,13 | 15,6 | 30,2 | 5,27 | 7,42 |
| 1000 | 3,60 | 5,75 | 9,17 | 15,9 | 31,4 | 5,25 | 7,46 |

Taulukko 7. Häviötangentin arvot ja niitä vastaavat taajuudet.

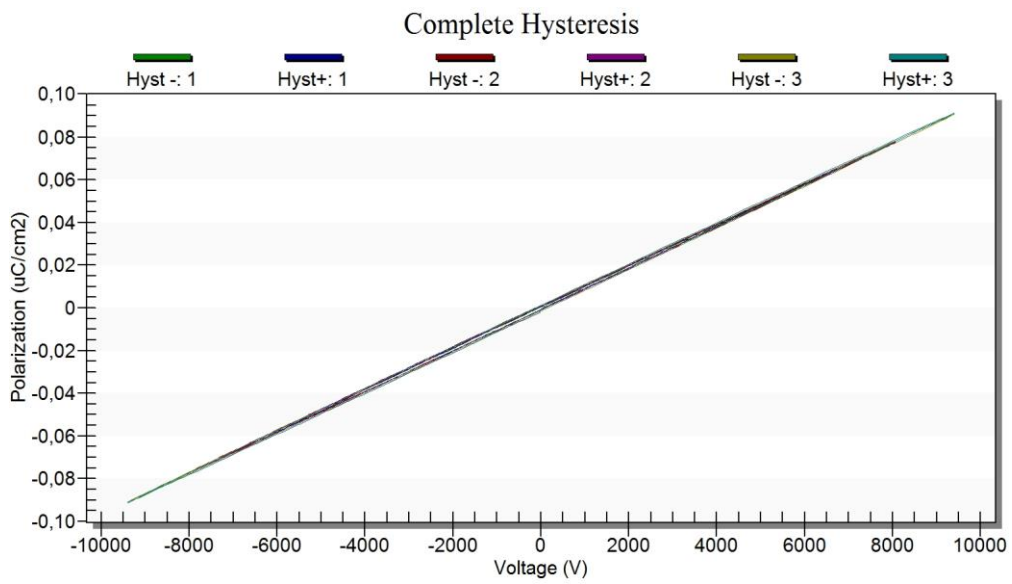
| F (MHz) | tan (δ) | | | | | | |
|------------|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|-----------------|
| | PLA | PLA90- PZ10 | PLA80- PZ20 | PLA70- PZ30 | PLA60- PZ40 | PLA90- BTO10 | PLA80- BTO20 |
| 1,0 | 0,103 | 0,041 | 0,056 | 0,183 | 0,314 | 0,023 | 0,141 |
| 5,01 | 0,033 | 0,057 | 0,091 | 0,176 | 0,425 | 0,048 | 0,069 |
| 11,0 | 0,021 | 0,030 | 0,073 | 0,129 | 0,319 | 0,032 | 0,054 |
| 51,2 | 0,018 | 0,026 | 0,058 | 0,109 | 0,296 | 0,024 | 0,041 |
| 101,3 | 0,015 | 0,024 | 0,055 | 0,108 | 0,305 | 0,023 | 0,037 |
| 500,5 | 0,013 | 0,026 | 0,057 | 0,143 | 0,410 | 0,021 | 0,043 |
| 1000 | 0,015 | 0,033 | 0,070 | 0,198 | 0,615 | 0,023 | 0,060 |

5.3 Ferrosähköiset ominaisuudet

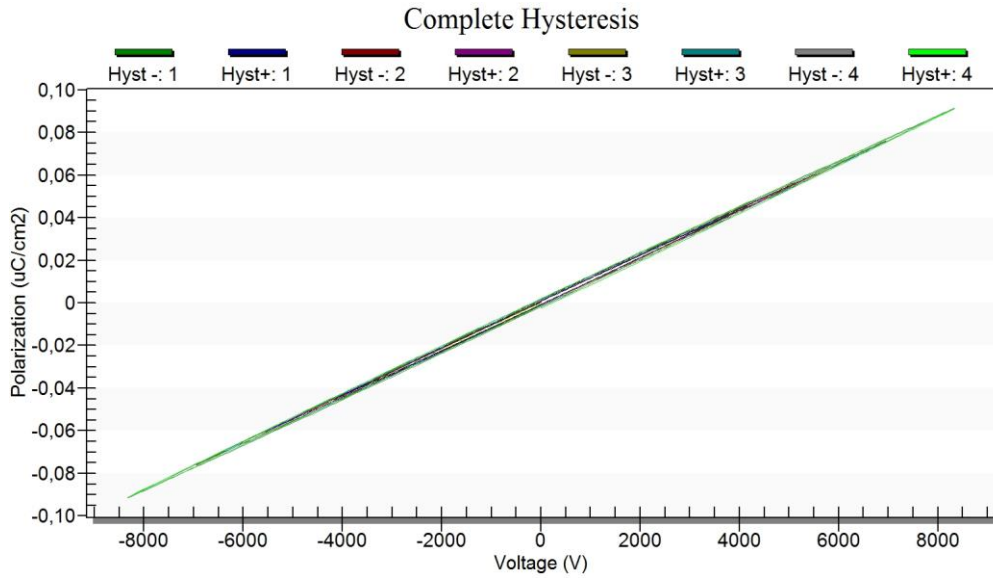
Ferrosähköisiä ominaisuuksia voidaan tarkastella mittalaitteelta saaduista hystereesikuvista. Mittalaite piirtää kuvaajan myös vuotovirrasta, jota voidaan käyttää ferrosähköisten ominaisuuksien analysointiin. Hystereesikuvaajista nähdään kokonaispolarisaation suuruus ja muutos ulkoisen sähkökentän vaikutuksesta. Näytteiden sisäiset polarisoituneet alueet kääntyvät samansuuntaisiksi ulkoisen sähkökentän kasvaessa ja se nähdään kuvaajissa kokonaispolarisaation voimistumisena aina sähkökentän maksimiarvoon asti. Mittauksissa näytteiden polarisaation suuntaa vaihdetaan ulkoisella sähkökentällä positiivisesta negatiiviseksi, josta PLA70-PZ30 ja PLA60-PZ40 kuvaajien silmukka syntyy. Silmukasta voidaan nähdä ferrosähköisten materiaalien ominainen kyky säilyttää polariteetin suunta eli jäännöspolarisaatio. [3, 15]



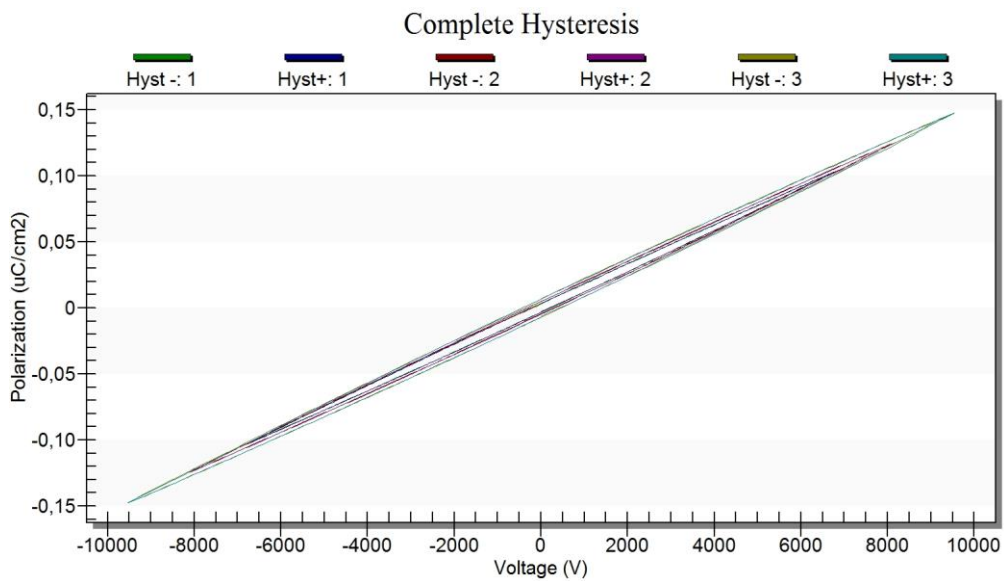
Kuva 9. Hystereesi PLA-100-näytteelle.



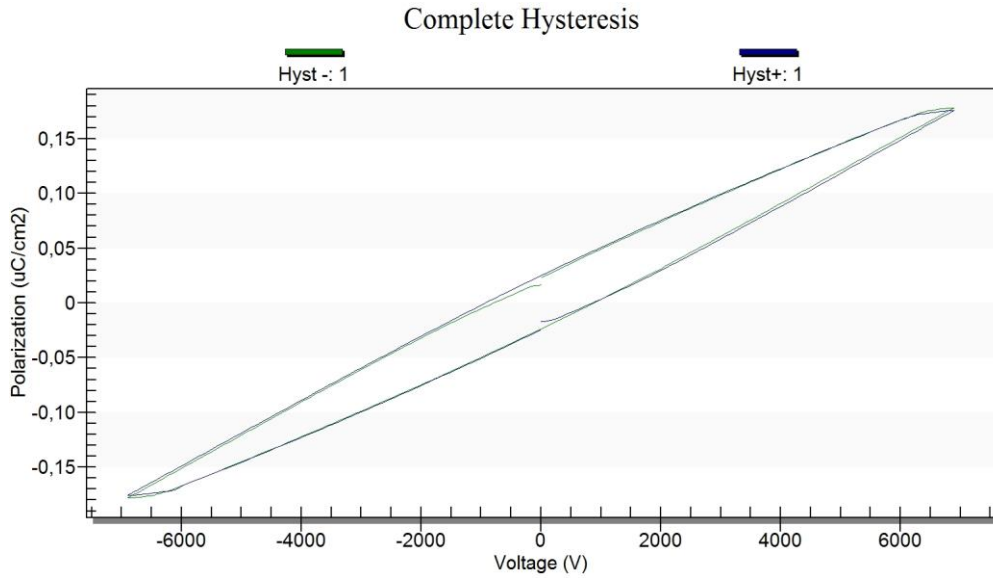
Kuva 10. Hystereesi PLA90-PZ10-näytteelle.



Kuva 11. Hystereesi PLA80-PZ20-näytteelle.



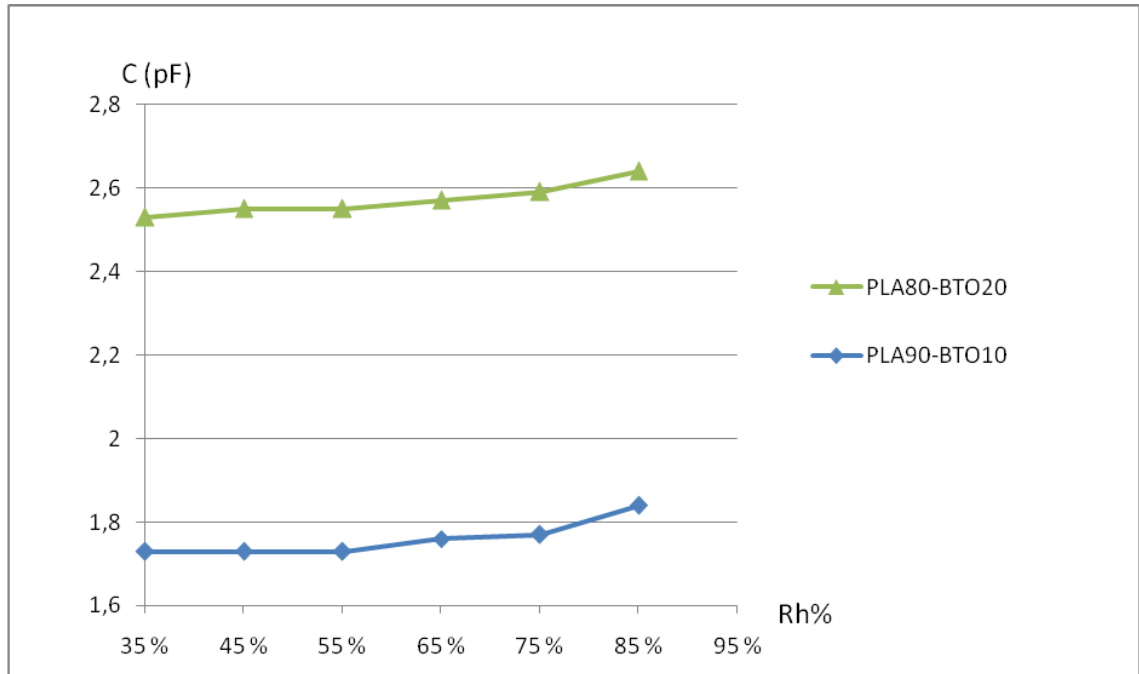
Kuva 12. Hystereesi PLA70-PZ30-näytteelle.



Kuva 13. Hystereesi PLA60-PZ40-näytteelle.

5.4 Suhteellisen ilmankosteuden vaikutus

Suhteellisen ilmankosteuden muutoksen vaikutus PLA-BTO näytteiden kapasitanssiin on mitattu LCR-mittarilla 1 kHz taajuudella.



Kuva 14. Ilmankosteuden vaikutus kapasitanssiin PLA-BTO -näytteille.

Taulukko 8. PLA-BTO -näytteiden kapasitanssit ja vastaavat ilmankosteuden arvot.

| Rh% | C (pF) | | |
|------|--------|-------------|-------------|
| | PLA100 | PLA90-BTO10 | PLA80-BTO20 |
| 35 % | 2,50 | 1,73 | 2,53 |
| 45 % | 2,50 | 1,73 | 2,55 |
| 55 % | 2,50 | 1,73 | 2,55 |
| 65 % | 2,50 | 1,76 | 2,57 |
| 75 % | 2,50 | 1,77 | 2,59 |
| 85 % | 2,50 | 1,84 | 2,64 |

6 JOHTOPÄÄTÖKSET

6.1 Dielektriset ominaisuudet

Tutkielman mittaustulokset suhteelliselle permittiivisyydelle eroavat vaihtelevasti teoreettisista arvoista kuten kappaleen 5.1 taulukosta 2 nähdään. Pienin permittiivisyyden suhteellinen virhe on PLA80-PZ20-näytteellä 5,6 % ja suurin PLA60-PZ40-näytteellä 27,2 %. Erot permittiivisyyksiin voivat syntyä näytteiden epäideaalisuuksista tai mittaustilanteessa, jos esimerkiksi näyte on kiinnitetty huonosti mittapähän. Näytteen epäideaalisuuteen vaikuttaa muun muassa epäpuhtaudet, komposiitin huono rakenne tai matriisin ja täyteaineen virheellinen määrä komposiitissa. Virheet matriisin ja täyteaineen määrässä voi johtua virheellisestä punnitsemisesta tai, jos osa täyteaineesta on jäänyt esimerkiksi ekstruuderin syöttöaukkoon. Kappaleen 5.1 taulukon 3 avulla komposiitin laatua ja ideaalisuutta voidaan arvioida tarkemmin. Kuten taulukosta nähdään, erot teoreettisilla tiheydellä ja näytteiden tiheydellä ovat suurimmillaan PLA-näytteellä, jonka tiheyden suhteellinen virhe on 4,8 %. Komposiitti on laadukasta, tiheydeltään lähes ideaalista. Esimerkiksi PLA70-PZ30-näytteellä tiheyden suhteellinen virhe on vain 0,6 %.

Häviökerrointa käytetään myös dielektristen ominaisuuksien määrittämiseen. Kertoimen täytyy olla mahdollisimman pieni. Kuten kuvien 3 - 4 sekä 7 - 8 tuloksista näkyy häviökerroin kasvaa keraamin tilavuusprosentin kasvaessa, koska täyteaineen häviöt ovat suurempia kuin matriisin. PLA60-PZ40- ja PLA70-PZ30-näytteiden häviökertoimen kuvaajista kuvassa 3 on jätetty mittapisteet pois taajuuksilla 100 kHz (PLA70-PZ30) ja 1 MHz (PLA60-PZ40). Syy tähän on häviökertoimen 10-kertainen kasvu. Mittapiste PLA90-PZ10-näytteen häviökertoimelle taajuudella 100 kHz on myös hylätty johtuen epärealistisesta piikistä. Kuvien 3. ja 4. mittaustulokset PLA-näytteelle vaikuttavat mahdottomilta. Teorian sekä kuvien 7. ja 8. mittaustulosten mukaan PLA-näytteen häviöt pitäisi olla pienimmät, ja PLA70-PZ30-näytteen häviöt suuremmat kuin PLA80-PZ20-näytteellä. Tulokset ovat epäluotettavia ja johtuvat todennäköisimmin

virheestä tuloksia käsin ylöskirjattaessa. Häviöiden arviointiin käytetään impedanssianalysaattorista saatuja mittaustuloksia, jotka vaikuttavat luotettavilta.

Mittaustuloksista nähdään eri näytteiden dielektristen ominaisuuksien muuttuvan, kuten niiden kuuluu. Kappaleen 5.2 taulukoista 4 - 7 nähdään suhteellisen permittiivisyyden ja häviöiden kasvu täyteaineen tilavuusosuuden kasvaessa. Esimerkiksi 1 kHz taajuudella PLA90-PZ10-näytteen $\epsilon_r = 7,18$ ja $\tan(\delta) = 0,008$ ja PLA60-PZ40 näytteen $\epsilon_r = 34,81$ ja $\tan(\delta) = 0,012$. Aiemmin komposiitti todettiin laadukkaaksi, joten erot teoreettisten ja mittattujen permittiivisyyksien välillä johtuu siitä, että Lichteneckerin kaavalla (5) saadaan vain arvio todellisesta permittiivisyydestä.

6.2 Ferroelektriset ominaisuudet

Ferrosähköisten ominaisuuksien mittauksissa nähdään myös muutoksia täyteaineen tilavuusosuuden kasvaessa. Jännöspolarisaatio kasvaa ja se on huomattavasti selkeämmin nähtävissä näytteellä, jossa keraamin osuus on 40 %, kuin näytteellä jolla keraamin osuus on vain 10 %. Kuvaajasta nähdään kuinka näyte pyrkii vastustamaan polariteetin suunnan muuttumista, kun sähkökentän suunta muuttuu. Tästä aiheutuu vääristymä hystereesisilmukkaan, eikä se ole symmetrinen maksimi pisteistä kulkevan suoran suhteen. Tuloksista nähdään myös kokonaispolarisoituman vahvistuminen täyteaineen määrän kasvaessa.

6.3 Ilmankosteuden vaikutukset

Ilmankosteuden vaikutukset BTO-PLA-näytteille ovat hyvin vähäisiä. Suuremmat vaikutukset kapasitanssiin ilmankosteudella on nähtävissä BTO:n määrän kasvaessa näytteessä. Näytteiden valmistaminen BTO:n tilavuusosuuden ollessa 30 % ja 40 % eivät onnistuneet. Näytteet menettivät muoveille ominaisen elastisuuden ja halkesivat ruiskuvalamisvaiheessa. BTO:n osuuden kasvattaminen massassa todennäköisesti johtaisi herkempiin näytteisiin ja ilmankosteuden vaikutus olisi herkemmin nähtävissä.

PLA-näyte vaihtui alkuperäisen vaurioituessa ferrosähköisten ominaisuuksien mittauksessa. Uuden PLA-näytteen suhteellisen permittiivisyyden arvo voidaan laskea käyttäen kappaleen 4.2 kaavaa (4) ja sen arvoksi saadaan $\epsilon_r = 10,14$. Permittiivisyys ei muutu ilmankosteuden vaihdellessa, mikä on nollanäytteelle oletettavaa. Permittiivisyyden korkea arvo vaikuttaa kuitenkin epäluotettavalta verrattaessa sitä kappaleen 5.2 taulukoiden 4. ja 6. PLA-näytteiden tuloksiin. Ulkoisesti näyte oli huonompi ja näytti sisältävän epäpuhtauksia. Suhteellisen permittiivisyyden korkea arvo viittaa myös tähän. PLA-näytteen tulokset ovat epäluotettavia ja ne hylätään.

Aiemmassa tutkimuksessa [16] BTO on ollut hyvä täyteaine ja sillä on saatu selkeä vaste. Kyseisessä tutkimuksessa näytteellä on polystyreenimatriisi, BTO-keraamipartikkeleiden koko on nanometrinen luokkaa ja BTO:n tilavuusosuus on 20 %. Käytettäessä PLA-matriisia ja BTO-keraamipartikkeleiden koon ollessa mikrometrien luokkaa, BTO:n tilavuusosuutta ei saatu kasvatettua yli 20 %:iin. Kapasitanssin pieni vaste johtunee BTO:n raekoosta ja vähäisestä määrästä.

7 YHTEENVETO

Tutkielman päätavoitteena on biohajoavaa polymeerimatriisia hyödyntävien komposiittien valmistus kahta eri dielektristä keraamia käyttäen ja niiden dielektristen ominaisuuksien mittaaminen. Mahdollisia anturisovelluksia ajatellen, dielektristen ominaisuuksien lisäksi mitataan PLA-PZ29-näytteiden ferrosähköisiä ominaisuuksia sekä suhteellisen ilmankosteuden vaikutusta PLA-BTO-näytteiden kapasitanssiin.

Permittiivisyyden ja häviöiden kasvu oli selkeästi näkyvillä täyteaineen tilavuusprosentin kasvaessa. Toisaalta komposiitin prosessointi vaikeutui muoville ominaisten elastisten ominaisuuksien huonontuessa. PLA-PZ29-näytteillä täyteaineen tilavuusosuuden kasvaessa arvosta 10 % arvoon 40 %, permittiivisyys kasvoi noin 4,85 kertaiseksi ja häviöt 12,7 kertaiseksi. PLA-BTO-näytteillä tilavuusosuuden kasvaessa arvosta 10 % arvoon 20 %, permittiivisyys kasvoi noin 1,5 kertaiseksi ja häviöt 1,6 kertaiseksi.

Komposiitin laatua arvioidaan vertaamalla mitattuja ja laskettuja tiheyksiä. Koska poikkeamat tiheyksissä ovat todella pienet, erot mitattujen ja teoreettisten permittiivisyyksien välillä johtuvat todennäköisimmin käytetystä laskukaavasta. Permittiivisyyden suhteellinen virhe PLA60-PZ40-näytteellä on 27,2 % ja PLA80-BTO20-näytteellä 14,1 %.

Ferrosähköisyyden lisääntyminen täyteaineen määrän kasvaessa oli myös selkeä mittaustuloksissa. Mitä enemmän täyteainetta näyte sisälsi, sen suurempia hystereesi ja kokonaispolariteetti olivat.

LCR-mittauksessa suhteellisen ilmankosteuden kasvu ei vaikuttanut kapasitanssiin yhtä selkeästi, koska BTO:n määrä komposiitissa jäi vain tilavuusosuuteen 20 % prosessointiongelmien vuoksi. Tuloksista näkee kuitenkin pientä kasvua kapasitanssissa ilmankosteuden noustessa.

8 LÄHDELUETTELO

- [1] Tolvanen, Jarkko (2015) PUR/PZT/C komposiittivaahtojen dielektriset ominaisuudet ja mittauksen mallinnus. Diplomityö. Oulun yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Sähkötekniikan osasto.
- [2] Agilent Technologies (luettu 19.12.2016) Agilent Basics of Measuring the Dielectric Properties of Material URL: http://academy.cba.mit.edu/classes/input_devices/meas.pdf
- [3] Piezo Technology (luettu 30.11.2016) Fundamentals of Piezo Technology URL: <https://www.piceramic.com/en/piezo-technology/fundamentals/>
- [4] Piezo Technology (luettu 31.11.2016) Piezoelectric Materials URL: <https://www.piceramic.com/en/products/piezoelectric-materials/>
- [5] Yuhuan Xu (1991) Ferroelectric Materials and Their Applications, North-Holland
- [6] FERROPERM (luettu 1.4.2016) PZ29 datasheet URL: <http://www.ferroperm-piezo.com/files/files/Pz29%20Datasheet.pdf>
- [7] APC International (luettu 25.12.2016) What is “PZT”? URL: <https://www.americanpiezo.com/piezo-theory/pzt.html>
- [8] Acros Organics (luettu 1.4.2016) Barium titanate datasheet URL: [http://wercs.acros.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR19686~~PDF~~MTR~~CLP1~~FI~~2012-10-15%2012:42:30~~BARIUM%20TITANATE\(IV](http://wercs.acros.com/DirectWebViewer/private/document.aspx?prd=ACR19686~~PDF~~MTR~~CLP1~~FI~~2012-10-15%2012:42:30~~BARIUM%20TITANATE(IV)
- [9] AZO Materials (luettu 25.12.2016) Barium Titanate (BaTiO₃) – Properties and Applications URL: <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2280>

- [10] NatureWorks (luettu 1.4.2016) Ingeo Biopolymer 3251D datasheet URL: http://www.natureworksllc.com/~media/Technical_Resources/Technical_Data_Sheets/TechnicalDataSheet_3251D_injection-molding_pdf.pdf
- [11] Capacitance of two parallel plates (luettu 18.9.2016) URL: <https://www.pa.msu.edu/courses/2000fall/PHY232/lectures/capacitors/twoplates.html>
- [12] Teirikangas, Merja (2011) Advanced 0-3 ceramic polymer composites for high frequency applications. Väitöskirja. Oulun yliopisto. Teknillinen tiedekunta. Sähkötekniikan osasto.
- [13] Mark P. McNeal, Sei-Joo Jang, Robert E. Newnham (1998) The effect of grain and particle size on the microwave properties of barium titanate (BaTiO_3), Journal of Applied Physics, Volume 83 Issue 6 s. 3288
- [14] Nakatsuka, Thoru (luettu 15.1.2016) Polylactid Acid-Coated Cable URL: http://www.fujikura.co.jp/eng/rd/gihou/backnumber/pages/_icsFiles/afieldfile/2011/04/19/40e_09_1.pdf
- [15] I. Mayergoyz & G.Bertotti (2005) The Science of Hysteresis Volume 3, Elsevier
- [16] Jing Wang, Bao Kun Xu, Sheng Ping Ruan, Shi Ping Wang (2003) Elsevier, Materials Chemistry and Physics, 78, s. 746-750