

Tomi Piirainen

Hiukkasanturin katalyytit

Metropolia Ammattikorkeakoulu
Insinööri (AMK)
Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Insinöörityö
4.6.2012

Tekijä Otsikko	Tomi Piirainen Hiukkasanturin katalyytit
Sivumäärä Aika	24 sivua + 5 liitettä 4.6.2012
Tutkinto	Insinööri (AMK)
Koulutusohjelma	Materiaali- ja pintakäsittelytekniikka
Suuntautumisvaihtoehto	
Ohjaaja(t)	Yliopettaja Kai Laitinen Intellectual Property Manager Markku Rajala
<p>Insinööri työ tehtiin Pegasor Oy:lle. Yrityksen toiminta perustuu hiukkasanturien valmistamiseen ja myymiseen. Insinööri työ oli osa hiukkasanturin kehitysprojektia.</p> <p>Opinnäytetyön tavoitteena oli määrittellä tunnetuista diesel-noenpolttoon käytetyistä katalyyteistä tehokkain. Katalyyttien toimivuutta testattiin lämmityskokeilla. Lisäksi katalyytteja tutkittiin konfokaalimikroskooppilla ja SEM/EDX-analyysillä. Koekappaleita valmistettiin kahdesta eri teräslajista tarkoituksena tutkia pohjamateriaalin vaikutusta katalyyttisen pinnoitteen toimintaan.</p> <p>Työ aloitettiin tekemällä taustatutkimusta katalyyteistä ja keräämällä tietoa olemassa olevien katalyyttitutkimuksien pohjalta sekä keskustelemalla suomalaisten noki- ja katalyyttitutkijoiden kanssa. Koekappaleiden materiaalien ja koemenetelmien varmistuttua aloitettiin koekappaleiden valmistus. Koekappaleet pinnoitettiin katalyyteilla atomikerroskasvatus (ALD) -menetelmää hyödyntäen ja noettiin tarkoitusta varten rakennetulla laitteella. Noettuja koekappaleita lämmitettiin tarkoitusta varten rakennetulla lämmityslevyllä. Lämmityskokeista otettujen seurantakuvien avulla luotiin katalyyttien toimivuutta kuvaavat taulukot. Konfokaalimikroskooppilla ja SEM/EDX-analyysillä tarkasteltiin koekappaleiden pintoja, ja näistä tutkimuksista saatiin kuvia ja tulokset taulukoituina.</p> <p>Työn tuloksena saatiin määriteltyä katalyyttipinnoitteiden toimivuusjärjestys ja kaksi parhaiten toimivaa katalyyttipinnoitetta. Pintojen tarkastelu antoi tärkeää tietoa katalyyttipintojen ominaisuuksista. Lisäksi käytetyllä teräksellä havaittiin olevan vaikutusta katalyyttien toimivuuteen.</p> <p>Työn tärkeimpänä tuloksena voidaan katsoa ceriumdioksidi (CeO₂) -pinnoitteen ja ceriumdioksidi/zirkoniumdioksidi (CeO₂^{0,75}/ZrO₂^{0,25}) -pinnoitteen olevan kaksi toimivinta katalyyttia.</p>	
Avainsanat	Katalyytti, noki, hiukkasanturi.

Author(s) Title	Tomi Piirainen Particle sensor's catalytic coatings
Number of Pages Date	24 pages + 5 appendices 4 June 2012
Degree	Bachelor of Engineering
Degree Programme	Materials Technology and Surface engineering
Specialisation option	
Instructor(s)	Kai Laitinen, Principal Lecturer Markku Rajala, Intellectual Property Manager
<p>This thesis was made for Pegasor Oy (Ltd.). The company produces particle sensors. This thesis was a part of a product development project.</p> <p>The aim of the thesis project was to determine the most effective catalyst from well-known catalysts which are used to burn diesel-soot. The functionality of catalysts was studied with heating experiments. Experiments with confocal microscope and SEM/EDX analyses were also conducted. Samples were manufactured from two types of steel to determine whether the substrate has any influence on the functionality of catalyst.</p> <p>Background literature on catalysts was studied, Finnish catalyst and soot researchers were interviewed to gather information on catalyst reaction as well as soot burning reaction. Sample manufacturing started when the sample and sample materials were determined. Samples were coated with catalytic coating by using the atomic layer deposition (ALD) procedure and were later coated with soot with a specially build device. Soot coated samples were heated with a specially build heating plate. Heat experiments were photographed and a table of catalyst functionality was compiled from these tracking photos. Confocal microscope and SEM/EDX analyses were used to examine sample surfaces. Images and results in the form of a table were obtained from these experiments.</p> <p>The results of the experiments helped to determine an order for the functionality of the catalysts and showed the two most effective catalysts. Surface examinations gave important information on the catalyst surface properties. The steel substrate used in the experiments was observed to have an influence on the functionality of catalytic coating.</p> <p>The most important result found is that cerium dioxide (CeO_2) and cerium dioxide zirconium dioxide ($\text{CeO}_2^{0.75}/\text{ZrO}_2^{0.25}$) coatings were the two most effective catalysts.</p>	
Keywords	catalyst, soot, particle sensor

Sisällys

1	Johdanto	1
2	Hiukkasanturi	1
2.1	PPS-M-hiukkasanturi	1
3	Nokeentuminen	3
4	Katalyytti ja katalyysireaktio	4
5	Koemateriaalit ja -menetelmät	5
5.1	Koekappaleet	5
5.2	Kappaleiden nokeaminen	9
5.3	Pintojen tarkastelu	12
5.4	Katalyyttien toimivuuden tutkiminen	12
6	Koetulokset	15
6.1	Pintojen tarkastelu	15
6.2	Lämmityskokeen tulokset	19
7	Tulosten tarkastelu	21
7.1	Pintojen tarkastelut	21
7.2	Lämmityskokeen tulokset	21
8	Johtopäätös	23
	Lähteet	24
	Liitteet	
	Liite 1. Pinnankarheusmittaustulokset	
	Liite 2. Konfokaalimikroskooppikuvat	
	Liite 3. SEM/EDX-analyysitiedot katalyyttipinnoitetuista koekappalaista	
	Liite 4. Lämmityskokeiden tulokset taulukoituina	
	Liite 5. Lämmityskokeen 2 seurantakuvat	

1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tilasi tamperelainen Pegasor Oy. Pegasor Oy on perustettu vuonna 2008. Yrityksen toiminta perustuu hiukkasantureiden valmistamiseen ja myymiseen. Pegasor Oy:n valmistamat PPS-M-hiukkasanturit mittaavat ultrapieniä hiukkasia ilmasta. Yrityksen tavoitteena on kehittää hiukkasantureitaan ja saada ne ajoneuvoteollisuuden massakäyttöön.

Opinnäytteen tavoitteena oli kirjallisuuteen ja aiempiin tutkimustuloksiin nojaten valita dieselpolttoaineen muodostaman noen palamisreaktiota kiihdyttäviä katalyytteja ja kokeellisesti määrittää toimivimmat katalyytit. Työ suoritettiin osana hiukkasanturin kehittämisprojektia. Kehitysprojektissa tavoitellaan hiukkasanturin huoltovapaata toimintaa dieselajoneuvon pakoputkistossa. Katalyyttipinnoitteen tarkoitus on parantaa hiukkasanturin toimivuutta tavoitellussa käyttökohteessa ja parantaa käyttövarmuutta tuomalla puhdistava ominaisuus laitteeseen. Tämä opinnäytetyö käytännössä aloitti projektin ensimmäisen vaiheen.

2 Hiukkasanturi

Hiukkasantureita on ulkonäöltään ja toiminnaltaan erilaisia. Hiukkasantureita käytetään tyypillisesti ajoneuvo- ja teollisuuspäästöjen sekä ulko- ja sisäilman hiukkaspitoisuuksien mittaamisessa. Useimpien antureiden toimintaperiaate perustuu mahdollisimman edustavan näytteen poimintaan ja näytteen tutkimiseen. Tämä näytteen otto on tällöin joko käyttäjämääritely tai automatisoituun aikamääritely.

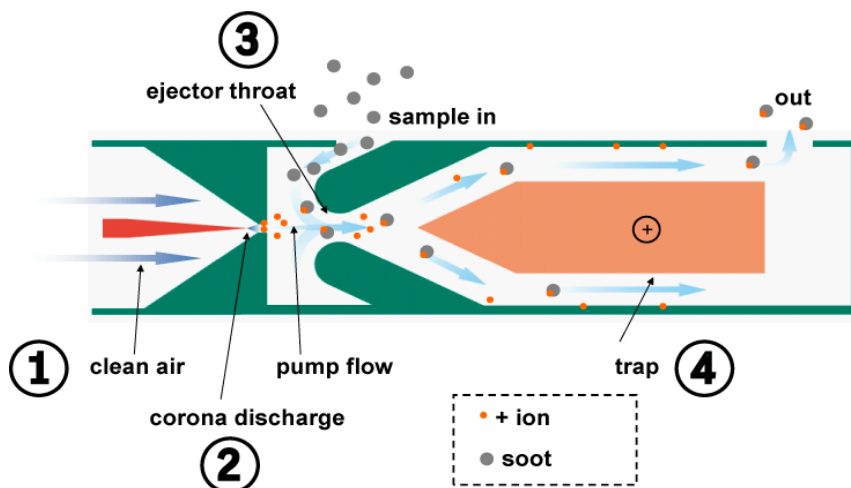
2.1 PPS-M-hiukkasanturi

Pegasor Oy:n valmistaman PPS-M-hiukkasanturin (kuva 1) toiminta on erilaista kuin perinteisillä hiukkasantureilla.



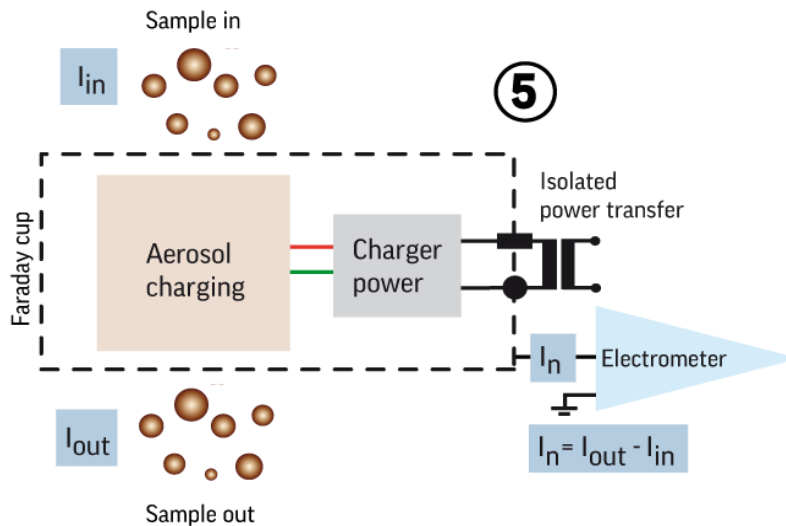
Kuva 1: PPS-M-hiukkasanturin ulkoasu.

Hiukkasanturi kerää vapaasti virtaavan näytekaasun sisääntuloputken kautta. Näytekaasu virtaa laitteen läpi ja poistuu ulostuloputken kautta. Näytteen virtaus anturin läpi näkyy kuvassa 2.



Kuva 2: Näytteen virtaus läpi PPS-M-hiukkasanturin.

Anturi mittaa hiukkaspitoisuutta reaaliaikaisesti ja jatkuvatoimisesti näytteen virratessa anturin läpi. Mittaustoiminta perustuu hiukkasten varaamiseen koronapurkauksen avulla, ja varsinainen mitattava suure on hiukkasten mukana poistuva varaus. Mittaustapahtuma sähkökaaviona näkyy kuvasta 3. Tästä varaushäviöstä määritetään hiukkaspitoisuus anturin mukana tulevalle ohjelmistolla. (1)



Kuva 3: PPS-M-hiukkasanturin mittaustapahtuma.

Hiukkasanturia käytetään markkinoilla moottoreiden pakokaasujen mittaukseen ja teollisuuden hiukaspäästöjen mittaukseen. Anturi voidaan kytkeä mittaamaan melkein mitä tahansa kaasunäytettä huoneilmasta aina savupiipun suuaukon päästöihin asti.

(1)

3 Nokeentuminen

Tuhka, terva, koksi ja noki muodostuvat kaikki korkean lämpötilan tai epätäydellisen palamisen lopputuloksena. Tuhka on jäljelle jäävä osa palavasta lähtöaineesta, puhtaan puun tapauksessa jäljelle jää enimmäkseen mineraaleja. Tervaa valmistetaan polttamalla puuta alle 400 °C:n lämmössä vähäisellä hapella. Tällöin puun pihka ei syty palamaan, vaan valuu tervahaudan pohjalle ja kerätään talteen. Tervamaisia tuotteita syntyy myös moottoreissa öljyn höyrystyessä ja nesteytyessä uudelleen ilman palamisreaktiota. Koksi on kivihiiltä puhtaampi polttoaine, jota käytetään kivihiilen tapaan lämmittämiseen tai esimerkiksi malmipohjaisen teräksen valmistuksessa pelkistysaineena. Koksia valmistetaan lämmittämällä hienoksi jauhattua kivihiiltä 900–1200 °C:n lämpötiloissa hapettomissa olosuhteissa, jolloin hiili ei pala, mutta kaikki haihtuvat aineet tislautuvat pois. Koksia syntyy sivutuotteena myös raakaöljyn tislauksen vaiheissa eli öljyn jalostuksessa sekä tietyissä olosuhteissa öljyn palamisen yhteydessä. Nokea muodostuu yleisesti palokaasuista härmistymällä pinnoille tai nukleoitumalla kaasufaasissa, kun palamisolosuhteiden vaateet eivät täyty.

(2, 3, 4, 5 ja 6)

Yleismaailmallisena esimerkkinä noen muodostumisesta on puun palaminen nuotiossa. Reaktio on hiilen kannalta seuraavanlainen: lämpötilan tulee olla riittävän korkea saadakseen hiilen sublimoitumaan puun pinnalta kaasuksi. Kaasumainen hiili hapettuu ilman hapen vaikutuksesta helposti korkeassa lämpötilassa, mutta tähän on aikaa vain sekunnin murto-osia, sillä lämpötila laskee ilmassa huomattavan nopeasti matkalla ulospäin liekin ulkopinnalta. Lämpötilan lasku aiheuttaa kaasumaisen hiilen nukleoitumisen ja kiinteän partikkelin muodostumisen. Nämä kiinteät partikkelit voivat vielä koaguloitua isommiksi partikkeliketjuiksi, joista lopulta syntyy ilmassa leijailevia silmällä havaittavia mustia hiukkasia. (5 ja 6)

Dieselmootoreissa ja hiilivetypolttomootoreissa ylipäänsä noki syntyy polttoaineen epätäydellisen palamisen seurauksena. Epätäydellisen palamisen pakokaasut sisältävät kaasufaasissa olevaa hiiltä, ja tämä hiili härmistyy lämpötilaeroista johtuen kylmemmälle pinnalle kiinteäksi hiukkaseksi. Kylmiä pintoja ovat esimerkiksi pakoputkessa olevat katalysaattorit sekä muut päästöihin vaikuttavat laitteet ja tulevaisuudessa haitallisten aineiden pitoisuutta reaaliaikaisesti mittaavat instrumentit. (6)

Nokea kerääntyy tai muodostuu kahdella tavalla anturin pinnoille edellä kuvaillun termoforeesin aiheuttamana. Kaasufaasissa ennen anturia atomeista voi ydintyä pienen pieniä hiukkasia, jotka matkalla kerääntyvät isommiksi hiukkasiksi ja saapuessaan anturiin ajautuvat pinnoille termoforeesin vaikutuksesta muodostaen nokikerroksen. Pakokaasu on lämpimämpää kuin anturin sisäpinnat, jolloin kaasut härmistyvät pinnalle, nukleoituvat hiukkasiksi ja muodostavat pintaa liikaavan ohuen noki kerroksen, joka kasvaa pakokaasujen yhä virratessa anturin läpi. (1)

4 Katalyytti ja katalyysireaktio

Kemialliseen reaktioon vaikuttavat eniten lähtöaineet ja tuoteaineet sekä näille sopivin katalyytti. Lähtökohtaisesti jokaiseen kemialliseen reaktioon voidaan vaikuttaa ulkoisesti nopeuttaen tai hidastaen. Helpoimmillaan ulkoisesti voidaan muokata reaktion lämpötilaa ja painetta. Yleisesti pätee sääntö: mitä korkeampi lämpötila tai paine, sitä nopeampi reaktio. Muita tapoja vaikuttaa reaktioon on lisätä katalyyttistä

ainetta, joka helpottaa reaktiota ilman lämpötilan tai paineen muutosta. Tällöin puhutaan katalyysireaktiosta. (6, 7, 8, 9, 10, 16 ja 17)

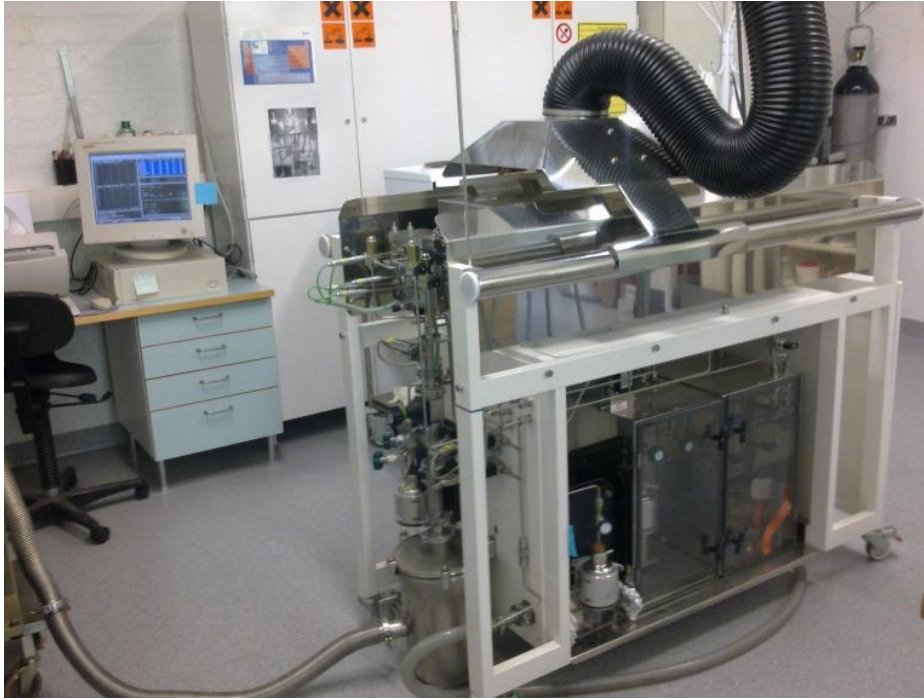
Katalyyttisiä aineita ovat sellaiset aineet, jotka aikaansaavat toivotun reaktion lähtöaineesta lopputuotteeksi olosuhteissa, joissa nämä aineet eivät muuten kykenisi spontaanisti reagoimaan. Katalyytti alentaa reaktioenergiaa, jolloin se alentaa reaktion alkamislämpötilaa ja nopeuttaa sitä. (6, 7, 8, 9, 10, 16 ja 17)

Katalyysireaktiossa katalyyttinen aine mahdollistaa lähtöaineiden ja tuoteaineiden välisen kemiallisen reaktion, joka muuten ilman katalyyttia ei toteutuisi kyseisissä olosuhteissa. Platina esimerkiksi ottaa osaa hapetusreaktioon diesel-auton hapetuskatalysaattorissa toimien katalyyttina typen oksidien (NO) hapettuessa typpidioksidiksi (NO₂). Platina osallistuu reaktioon kaappaamalla ilmasta happi-ioneja O^{-/+} pinnalleen ja välittämällä nämä typenoksidin hapetusreaktioon (NO + O -> NO₂) toimien ikään kuin välittäjänä. Metallioksidi-katalyytin (ceriumdioksidin) toimintatapa katalyyttina eroaa esimerkiksi jalometallisesta platinasta. Ceriumdioksidilla on kyky varastoida happea pinnalleen. Noen palamisreaktiossa ja hiilimonoksidin reagoidessa hiilidioksidiksi ceriumdioksidi luovuttaa reaktioon happi-ioneja O^{-/+}. Metall- ja metallioksidikatalyytin välinen ero tulee esille hapettomissa olosuhteissa, sillä platina ei kiihdytä hapetusreaktiota, mikäli kaasufaasissa ei ole happea saatavilla. Ceriumdioksidi taas voi purkaa varastoimansa hapen reaktion käyttöön. (6, 7, 8, 9, 10, 16 ja 17)

5 Koemateriaalit ja -menetelmät

5.1 Koekappaleet

Kokeessa käytetyt koekappaleet valmistettiin yhden millimetrin paksuisista AISI 304- ja AISI 316 -teräslevyistä meistäamalla halkaisijaltaan kolmen millimetrin nappeja. Koekappaleet pinnoitettiin atomikerroskasvatuksella (ALD:lla). Atomic layer deposition (ALD) -laitteistona käytettiin Surfion Oy:n päätoimipisteessä Lahdessa olevaa ASM Microchemistry F-120-laitetta (kuva 4). Suomessa kehitetty ALD—menetelmä kasvattaa atomikerros kerrallaan näytteen pinnalle haluttua ainetta. (10) Lisäksi valmistettiin vertailukoekappaleita, joita ei pinnoitettu.



Kuva 4: ASM Microchemistry F-120 -laitteisto.

Pinnoitus tapahtuu kuumentamalla reaktorikammio pinnoitusalueen ja pinnoiteaineen spontaanin yhdistymisreaktion vaatimaan lämpötilaan. Pinnoitteena toimivat alkuaineet saatetaan kaasufaasiin ja ajetaan reaktorikammioon (kuva 5) yksitellen omissa sykleissään.



Kuva 5: ALD-reaktorikammio.

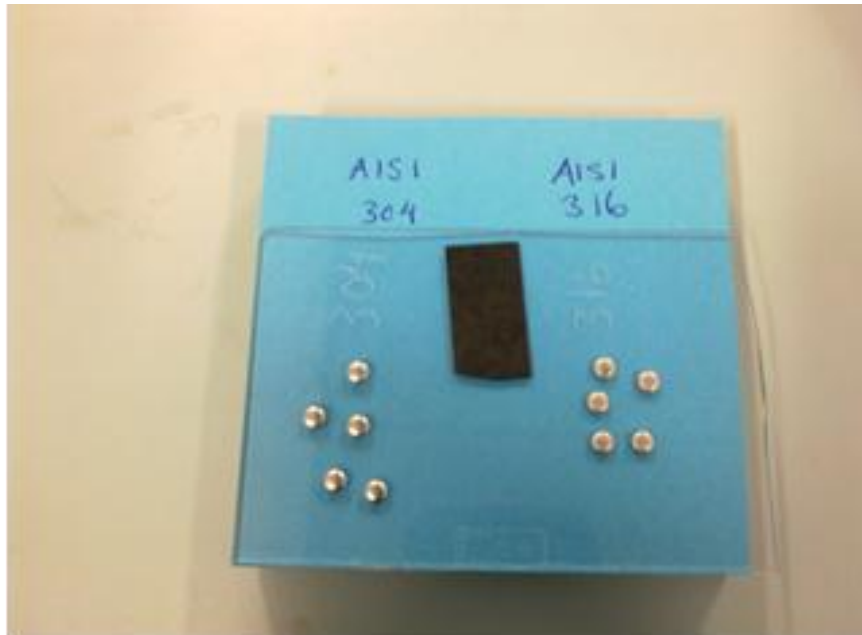
Reaktiolle annetaan tietty aika tapahtuakseen, ja tämän jälkeen reaktori tyhjenetään inertillä kaasulla tyhjäksi reaktioaineesta. Tämän jälkeen ajosykli toistetaan satoja tai tuhansia kertoja, jolloin atomikerroksista saadaan rakentumaan erilaisen paksuuden omaavia pinnoitteita. Riippuen ajosykliden määrästä pinnoitteet ovat aina kuitenkin hyvin ohuita, kymmeniä tai satoja nanometrejä paksuja.

Pinnoitteina käytettiin seuraavia:

- Platinapartikkelit (myöhemmin Pt).
- Platina yhtenäisenä kerroksena (myöhemmin $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$).
Yhtenäinen kerros saatiin aikaan kasvattamalla Pt-kalvo Al_2O_3 -kalvon pinnalle, joka estää platinan nukleoitumista.
- Ceriumdioksidi CeO_2
- Zirkoniumdioksidi ZrO_2
- Ceriumdioksidin ja zirkoniumdioksidin yhdistelmä seossuhteella 3:1 $\text{CeO}_{2(0.75)}\text{ZrO}_{2(0.25)}$
- Platinan, ceriumdioksidin ja zirkoniumdioksidin yhdistelmä seossuhteella 8,3:3:1 $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$
- Alumiinioksidin, platinan, ceriumdioksidin ja zirkoniumdioksidin yhdistelmä seossuhteella 8,8:3:1 ($\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$)

Ceriumdioksidipinnoite muodostuu kappaleen päälle kaasumaisen ceriumin ja vetyperoksidin H_2O_2 :n toimiessa reaktantteina. Reaktantit saatetaan kaasufaasiin käyttämällä lämmitystä ja tyhjiötä. Vetyperoksidi kaasu luovuttaa happi-ioninsa, ja ceriumionit (Ce^{+4}) muodostavat happi-ionien (O^{-2}) kanssa kemiallisena reaktiona teräksen pinnalle ceriumdioksidi kerroksen. Tälle reaktiolle määritetyn ajanjakson jälkeen reaktorikammio huuhdellaan typpikaasulla puhtaaksi. Puhdistuksen jälkeen käynnistyy uusi ajosykli kaasufaasiin saatettujen reaktanttien kanssa. Ceriumdioksidin kohdalla ajosykli toistettiin 2575 kertaa. (11)

ALD:lla pinnoitettiin molempia teräslajeja viisi kappaletta kullakin pinnoitteella. Koekappaleet pestiin isopropanoli-kylvyssä ultraäänellä ja asetettiin lasilevyille (kuva 6), joka siirrettiin lasiseen ALD-reaktorikammioon (kuva 7).



Kuva 6: Koekappaleet lasilevyllä.



Kuva 7: Koekappaleet reaktorikammiossa.

Taulukosta 1 näkyvät ALD-pinnoitusprosessin parametrit ja käytetyt aineet.

Taulukko 1. ALD-ajojen raportti.

Pvm	Ajo- nro	Subs- traatti	Kalvo	Prosessi- lämpötila °C	Jaksot	Lähtöaineet
5.3.2012	3979	AISI304 AISI316	ZrO ₂	300	1500	ZrCl ₄ +H ₂ O
6.3.2012	3980	AISI304 AISI316	CeO ₂	450	2575	Ce(thd) ₄ +H ₂ O ₂
6.3.2012	3981	AISI304 AISI316	CeO ₂ / ZrO ₂	450	1360x (3+1)	Ce(thd) ₄ +H ₂ O ₂ ZrCl ₄ +H ₂ O
7.3.2012	3983	AISI304 AISI316	Pt	250	830	Me ₃ MeCpPt+O ₂
7.3.2012	3984	AISI304 AISI316	Al ₂ O ₃ /Pt	250	50 + 830	AlCl ₃ + H ₂ O Me ₃ MeCpPt+O ₂
8.3.2012	3985	6+6 kpl ajoista 3983 ja 3984	Pt/CeO ₂ / ZrO ₂ ja Al ₂ O ₃ /Pt/ CeO ₂ /ZrO ₂	450	400x (3+1)	Ce(thd) ₄ +H ₂ O ₂ ZrCl ₄ +H ₂ O

5.2 Kappaleiden nokeaminen

Nokeamislaite (kuva 8) perustuu dieselpolttoaineella toimivaan ajoneuvomoottorin lämmityslaitteistoon, jonka palamistoimintaa häiritään muuttamalla sytytystaajuutta. Tämä sytytyksen häirintä tekee palamistapahtumasta epätäydellisen. Epätäydellinen palaminen synnyttää vahvasti nokeavaa pakokaasua, jota ajetaan pakoputken läpi.



Kuva 8: Nokeamislaitteisto. Kuvassa näkyy lämmityslaitteen jälkeinen pakoputken kohta punahehkuisena. Kuvassa oikealla on viistoleikattu taitekohdan aukko valkoisenlämmityslevyn päällä.

Laitteiston pakoputki on nostettava, ja sen taitekohdan pohjassa on viistoleikkauksella tehty aukko. Teräslevyn päällä olevat koekappaleet asetetaan pakoputken sisälle laskemalla pakoputken viistoleikattu aukko teräslevyn ja koekappaleiden päälle. Koekappaleet olivat teräslevyllä kookkaan alumiinisen lämmityslevyn päällä. Teräslevyä käytettiin koekappaleiden siirtämisessä pakoputken sisälle sekä estämään mahdollinen lämmityslevyn alumiinin tarttuminen koekappaleisiin (kuva 9). Lämmityslevyä pidettiin noin 150 celsiusasteen lämpötilassa läpi nokeamisen. Koekappaleiden pitäminen yli 100 celsiusasteen lämpötilassa esti veden kondensoitumisen koekappaleiden pinnalle.



Kuva 9: Nokeamislaitteen pakoputki on viistoleikatusta taitekohdastaan teräslevyn päällä ja teräslevy alumiinisen lämmityslevyn päällä. Teräslevyllä on pakoputken sisällä olleita koekappaleita valmiiksi noettuina, joista yksi koekappale on siirretty paremmin näkyville pinseteillä.

Kuitenkin noen parhaan tarttumisen varmistukseksi koekappaleiden tulee olla viileämpiä kuin pakokaasu itsessään on. Tätä lämpötila-eroista johtuvaa tarttumista kutsutaan termoforesiksi. Neljä kappaletta kutakin koekappaleityyppiä oli kerrallaan nokeamislaitteessa. Kaikki samalla pinnoitteella pinnoitetut napit noettiin kerralla sekaantumisen estämiseksi. Testinokeamisen (kuva 9) aikana todettiin pakokaasun muodostavan peittävän ja yhtenäisen nokikerroksen minuutin pakoputkessa olo aikana. Koekappaleita päädyttiin testinokeamisen perusteella nokeamaan yhden minuutin ajan pakokaasussa.

Tämä dieselpolttoaineen pakokaasun luoma noki on verrattavissa dieselajoneuvon pakoputkiston pakokaasun nokeen. Tällä nokeamislaitteistolla pyrittiin simuloimaan tuotekehittelyn tavoitteen kaltaisia olosuhteita mahdollisimman hyvin. Useissa dieselnoen katalyyttisen palamisen tutkimuksissa on käytetty koostumukseltaan erilaista nokea eli synteettistä laboratorio-nokea tai ominaisuuksiltaan vastaavaa nokea.

5.3 Pintojen tarkastelu

Konfokaalimikroskoopilla (kuva 10) mitattiin koekappaleiden pinnankarheutta 20- ja 100-kertaisella suurennoksella ja tarkasteltiin pintojen rakennetta. Analysoinnissa otettiin viisi mittauspistettä jokaisesta pinnoitetusta koekappaleesta. Näiden mittauksien pohjalta laskettiin pinta-arvojen keskiarvot.



Kuva 10: Konfokaalimikroskooppilaitteisto.

Pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (SEM-Scanning Electron Microscope) ja energia-dispersiivisellä röntgenspektroskopiolla (EDX-Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) tutkittiin pinnoitteiden koostumus. SEM:llä otettiin yksi analyysi jokaisesta koekappaleesta. Tuloksista laskettiin pinnoitteiden alkuaineiden suhteelliset osuudet. Tämän pohjalta tarkasteltiin, ovatko ALD:lla ajetut alkuaineiden suhteelliset määrät toteutuneet pinnoitteiden koostumuksessa.

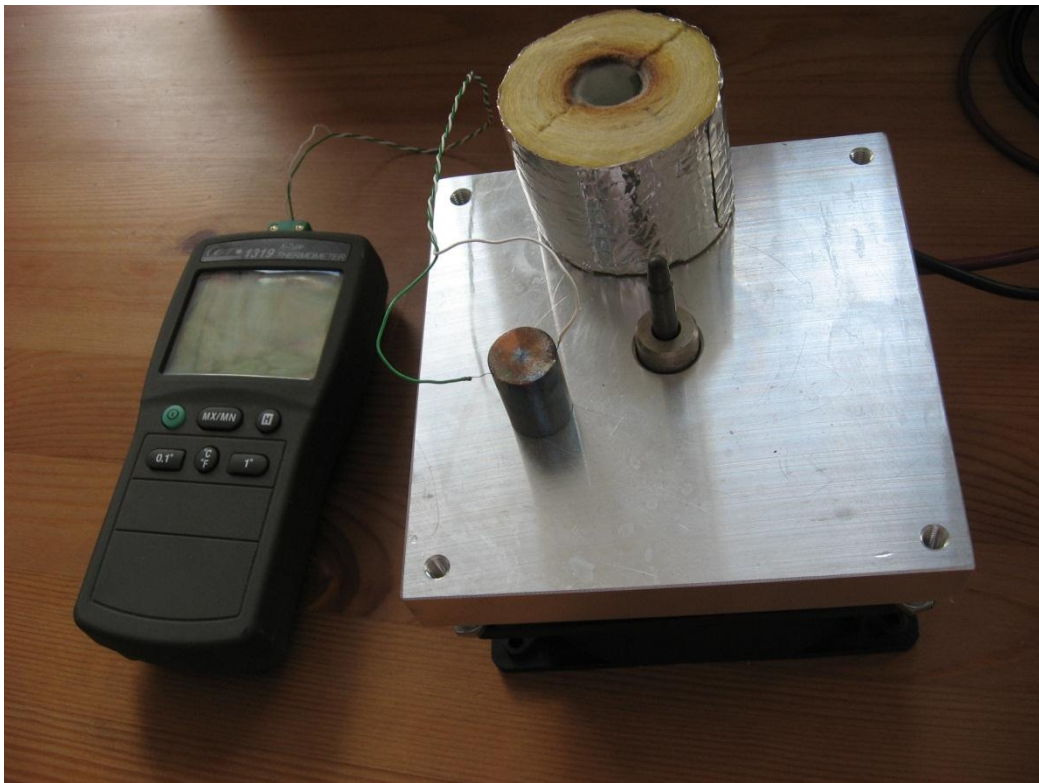
5.4 Katalyyttien toimivuuden tutkiminen

Tutkimuksissa verrattiin katalyyttipinnoitteiden vaikutusta noen palamiseen mahdollisimman alhaisessa lämpötilassa.

Termogravimetrinen analyysi (TGA) perustuu koenäytteen lämmittämiseen ja palamisreaktion aiheuttaman massahäviön mittaamiseen. Kuitenkin osoittautui, että näytekappaleiden massa oli niin suuri, ettei laite kyennyt havainnoimaan

noenpalamisesta johtuvaa massan häviötä. Koska kaupalliset analyyttorit eivät pysty havaitsemaan pieniä massamuutoksia tai pienten nokimäärien palamisesta syntyviä hiilidioksidimääriä, päätettiin lämmittää koekappaleita ja kuvata koekappaleiden nokisuuden muutokset.

Tätä varten rakennettiin lämmityslevy (kuva 11) alumiinipalasta, dieselauton hehkutustulpasta ja teräskappaleesta. Alumiinilevyyteen asennettiin kiinni hehkutustulppa, jonka päälle asetettiin teräksestä valmistettu alusta. Teräsalusta toimi koekappaleiden lämmityslevynä. Teräsalustaan oli porattu läpimeno, johon asetettiin termoelementti. Teräsalusta eristettiin lämpövilla-vuorauksella koekappaleiden kosketuspinnan lämpötilan tasaisuuden varmentamiseksi.



Kuva 11: Lämpötilamittari CET-1319, termoelementti (vihreä ja valkoinen johto) teräsalustan sisälle asennettuna, teräsalustan eristysvilla ja hehkutustulppa alumiinilevyn keskelle kiinnitettynä.

Koejärjestelyssä lämmityslevylle asetettiin koekappaleet. Lämmityskokeissa oli mukana kumpaakin teräslajia seitsemällä katalyytilla pinnoitettuna ja lisäksi pinnoittamaton vertailukappale. Kumpaakin teräslajia oli näin yhteensä 8 erilaisella pinnalla eli yhteensä koekappaleita oli 16 erilaista. Jokaista koekappaleelaatua oli noettu neljä,

jolloin kappaleiden kokonaismäärä oli 64. Lämmitysvaiheen kävi samanaikaisesti läpi 8 erilaisella pinnalla olevaa noettua koekappaletta, joten yhteensä suoritettiin kahdeksan lämmityskoetta. Kahdessa koeajossa ei ollut mukana noettua Pt-pinnoitettua AISI 304 teräsnappia, sillä nämä kaksi olivat Åbo Akademiassa suoritetuissa TGA-kokeiluissa.



Kuva 12: Lämmityskoejärjestely

Yllä on kuva 12 koejärjestelystä. Lämmitysvaiheessa koekappaleita kuvattiin, ja samaan kuvaan saatiin myös termoelementin lämpötila. Tämä koejärjestely osoittautui toimivaksi määrittäessä noen reagoinnin alkaminen ja loppuun palaminen.

Lämmityskokeessa alustan lämpötilaa nostettiin säätämällä virtalähteestä jännitettä suuremmaksi. Lämmityslaitteiston vastus kasvaa lämpötilan noustessa, jolloin virta ja täten lämmitysteho systeemissä pyrkii asettumaan vakio-tilaan vakio-jännitteellä. Tämä mahdollisti lämpötilan säätämisen pysyvään tasoon. Lämpötilan nostaminen vaatii jatkuvaa jännitteen nostamista.

Lämmityslevy päädyttiin lämmittämään aluksi 150 °C:seen ja pitämään tässä 10 minuutin ajan, jotta lämpötila koenapeissa tasaantui ja kaikki haihtuvat aineet nokipinnoitteesta pääsivät haihtumaan pois. Seuraavassa vaiheessa lämpötila nostettiin 400 °C:seen ja pidettiin taas 10 minuuttia tässä koenappien lämpötilojen tasoittumista

ajatellen. Kolmannessa vaiheessa lämpötilaa nostettiin maltillisesti ylöspäin noin 5 celsiusastetta minuutissa, kunnes jokainen koenappi oli puhdistunut noesta.

Lämmityslevyn sisälämpötilan ja lämmityslevyn pintalämpötilan ero mitattiin termoelementillä ja pintalämpötila-anturilla. Lämmityslevyn sisälle asennetun termoelementin antaessa lämpötilaksi 621 °C antoi lämpöanturi pinnan lämpötilaksi 600 °C, eroksi näiden kahden välille saatiin 21 celsiusastetta. Samalla yritettiin määrittää koenappien pinnalta lämpötilaa, mutta lämpöanturin kärjen ollessa halkaisijaltaan isompi kuin koekappaleet jouduttiin mittaamaan pintalämpötilaa kaikilta koekappaleilta vierekkäin aseteltuna. Lämpötilaeroksi koekappaleiden pinnan ja lämmityslevyn sisälämpötilan välille saatiin määriteltyä 93 celsiusastetta. Lämpötilamittauksessa oli kaksi erilaista mittalaitetta, TES-1319-lämpötilamittari (-50 °C - 1000 °C $\pm(0,5 \% \text{ rdg} + 1 \text{ }^\circ\text{C})$) sekä termoelementti ja Testo-925-lämpötilamittari (-40 °C - 900 °C $\pm(0,7 \text{ }^\circ\text{C} + 0,5\text{ma})$ pintalämpöanturilla), molemmat käyttävät K-tyyppin termopareja. Koekappaleiden pinnan lämpötilamittauksen haasteellisuudesta johtuen lämpötilaerot ovat tarkkuudeltaan suuntaa antavia.

Tätä lämmityslevyn ja koekappaleiden pinnan lämpötilaeroa pyrittiin määrittämään myös infrapunalämpökameran avulla. Kuitenkin lämpökameran mittaus-ohjelmistosta ja pienistä mittauskappaleista johtuen ei saatu toivottuja selkeitä dataa antavia kuvia. Kuitenkin lämpökameran ja lämpötilamittauksen tulokset tukevat toisiaan siinä, että koekappaleiden pintalämpötila on huomattavasti alempi kuin lämmityslevyn sisälämpötila.

6 Koetulokset

6.1 Pintojen tarkastelu

Konfokaalimikroskooppitutkimuksessa saadut pintojen karheuden Ra-arvojen keskiarvot ovat taulukoissa 2 ja 3. Kaikki pinnankarheusmittaustulokset löytyvät liitteestä 1.

Taulukko 2. Koekappaleiden 20-kertaisella suurennoksella mitattujen Ra-arvojen keskiarvot.

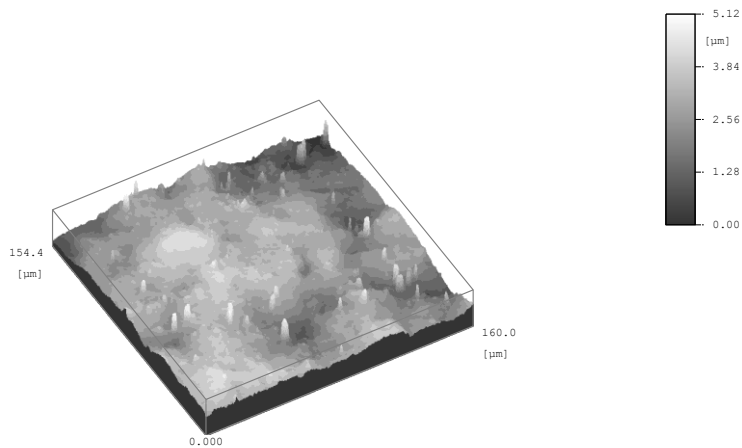
20X		
Ra-arvot mitattuna viidestä pisteestä		
Pohjamateriaali ja pinnoite	Ra-arvon keskiarvo	
AISI 304 Pt	354,2	nm
AISI 304 ZrO ₂	377,4	nm
AISI 304 CeO ₂	425	nm
AISI 304 Al ₂ O ₃ -Pt	359,8	nm
AISI 304 Al ₂ O ₃ -Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	407,2	nm
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	453,4	nm
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂	408,2	nm
AISI 316 Pt	493,4	nm
AISI 316 ZrO ₂	542,4	nm
AISI 316 CeO ₂	419,2	nm
AISI 316 Al ₂ O ₃ -Pt	430,4	nm
AISI 316 Al ₂ O ₃ -Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	406	nm
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	500,6	nm
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂	478,4	nm

Taulukko 3. Koekappaleiden 100-kertaisella suurennoksella mitattujen Ra-arvojen keskiarvot.

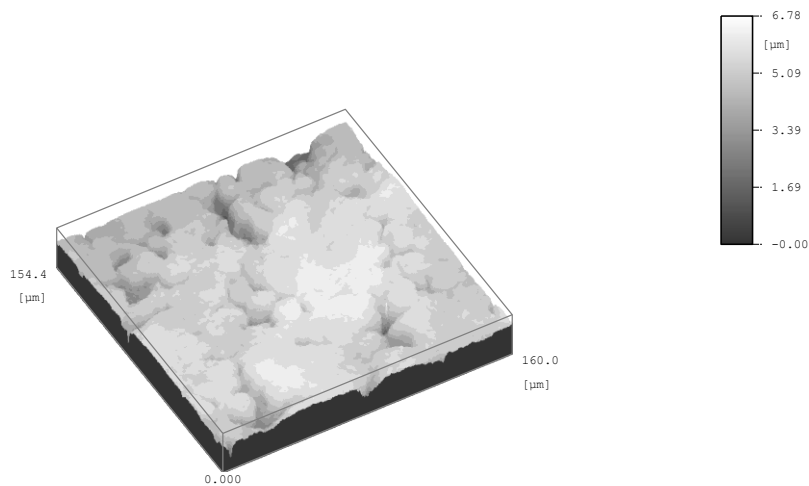
100X		
Ra-arvot mitattuna viidestä pisteestä		
Pohjamateriaali ja pinnoite	Ra-arvon keskiarvo	
AISI 304 Pt	178,4	nm
AISI 304 ZrO ₂	198	nm
AISI 304 CeO ₂	212	nm
AISI 304 Al ₂ O ₃ -Pt	183,4	nm
AISI 304 Al ₂ O ₃ -Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	201,2	nm
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	239,8	nm
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂	218,8	nm
AISI 316 Pt	242,8	nm
AISI 316 ZrO ₂	381	nm
AISI 316 CeO ₂	322,8	nm
AISI 316 Al ₂ O ₃ -Pt	257,4	nm
AISI 316 Al ₂ O ₃ -Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	246,4	nm
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂	209	nm
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂	237,4	nm

Taulukoiden 4 ja 5 arvoja ei voi verrata toisiinsa johtuen mikroskoopin erilaisesta suurennoksesta. Ainoastaan saman suurennoksen antamia arvoja voidaan verrata toisiinsa.

Alla on konfokaalimikroskoopilla 100-kertaisella suurennoksella otettuja kuvia. Kuvista nähdään koekappaleen teräslajin merkitys pinnan profiiliin.



Kuva 13: CeO₂:lla pinnoitettu AISI 304 -teräs 100-kertaisella suurennoksella.

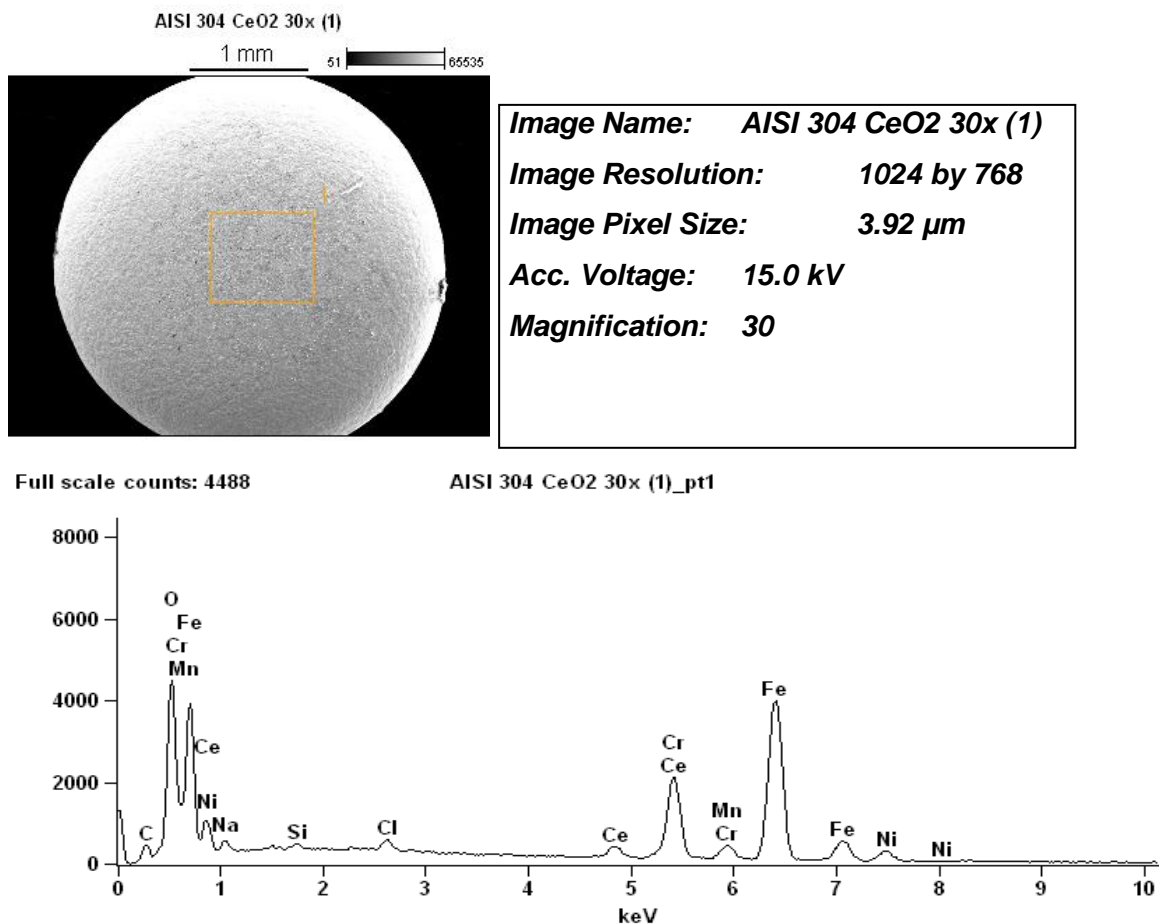


Kuva 14: CeO₂:lla pinnoitettu AISI 316 -teräs 100-kertaisella suurennoksella.

AISI 304 -teräksen pinnalla (kuva 13) on havaittavissa suuria kuoppia ja kumpuja sekä joitakin pieniä korkeita pisteitä. Kumpuja ja kuoppia esiintyy kaikissa AISI 304-teräskoekappaleista otetuissa kuvissa.

AISI 316 -teräksen pinnalla (kuva 14) on havaittavissa pienempiä ja terävämpiä kuoppia, mutta ei kumpumaisia ulokkeita. Tämä rakeinen pinnanmuoto toistuu kaikissa AISI 316 -teräskoekappaleista otetuissa kuvissa. Liitteessä 2 on lisää konfokaalimikroskooppikuvia 100-kertaisella ja 20-kertaisella suurennoksella.

SEM/EDX-analyysi suoritettiin 30-kertaisella suurennoksella. Kuvassa 15 ja taulukossa 4 ovat esimerkkinä CeO_2 :n analyysitiedot. Liitteessä 3 ovat kaikki analyysitiedot pinnoitteista.



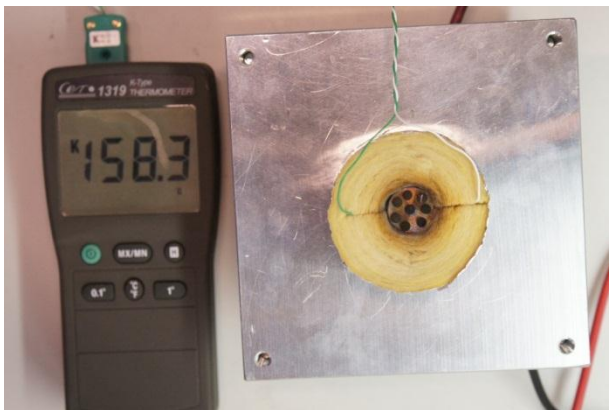
Kuva 15: CeO_2 -pinnoitetun AISI 304 -teräksen SEM-kuva vasemmalla ylhäällä, oikealla ylhäällä kuvauksen parametritiedot ja alhaalla EDX-käyrä.

Taulukko 4. CeO₂-lla pinnoitetun AISI 304 -teräksen EDX-analyysin tulokset.

Weight %										
	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ 30x (1)_pt1	3.25	8.58	1.68	0.31	0.79	15.74	1.34	56.55	6.13	5.62
Weight % Error (+/- 1 Sigma)										
	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ 30x (1)_pt1	+/- 0.12	+/- 0.17	+/- 0.09	+/- 0.05	+/- 0.03	+/- 0.19	+/- 0.11	+/- 0.42	+/- 0.34	+/- 0.30
Atom %										
	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ 30x (1)_pt1	11.29	22.37	3.05	0.46	0.93	12.62	1.02	42.23	4.36	1.67
Atom % Error (+/- 1 Sigma)										
	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ 30x (1)_pt1	+/- 0.42	+/- 0.44	+/- 0.16	+/- 0.07	+/- 0.04	+/- 0.15	+/- 0.09	+/- 0.31	+/- 0.24	+/- 0.09
Formula										
	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ 30x (1)_pt1	C	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Ce
Compound %										
	C	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Ce
AISI 304 CeO ₂ 30x (1)_pt1	3.25	8.58	1.68	0.31	0.79	15.74	1.34	56.55	6.13	5.62

6.2 Lämmityskokeen tulokset

Seurantakuvia otettiin kaikista koesarjoista reagoinnin alkamisjärjestyksen ja loppuun palamisjärjestyksen määrittämiseksi. Kuva 16 on seurantakuva lämmityskoesarjasta 2. Näiden kuvien pohjalta luotiin noen palamisen alkamiselle ja loppuun palamiselle järjestystaulukko teräslajikohtaisesti.



Kuva 16: Lämmityslaitte, termoelementtiyksikkö ja koekappaleet.

Lisää seurantakuvia koesarjasta 2 on liitteessä 5.

Alla on taulukoituna lämmityskokeiden tuloksia. Taulukossa 4 on AISI 304- ja taulukossa 5 on AISI 316 -koekappaleiden noen loppuun palamisen järjestys, kun lämpötilaa nostettiin. Vähiten pisteitä kerännyt pinnoite on menestynein, mikä käy ilmi taulukon viimeiseltä riviltä. Noettujen Pt-pinnoitettujen AISI 304 -koekappaleiden loputtua, päädyttiin laskemaan keskiarvot saaduista tuloksista. Pt-pinnoitettujen AISI 304 -koekappaleiden tulokset ovat keskiarvot kahdesta kokeesta, kun muilla AISI 304 -teräslajin koekappaleilla on keskiarvot neljästä kokeesta. AISI 316 -teräslajin koekappaleilla on kaikilla neljän kokeen tuloksien keskiarvot. Liitteessä 4 ovat kaikki lämmityskokeiden tulokset.

Taulukko 5. Järjestys, jossa noki paloi loppuun AISI 304 -koekappaleiden pinnalla.

	Reagoinnin loppumisjärjestys AISI 304							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
Koe1	6	8	5	3	7	1	2	4
Koe3	6	8	7	3	4	2	1	5
Koe5	7	-	3	6	5	1	2	4
Koe7	8	-	6	3	4	1	2	5
yht	27	16	21	15	20	5	7	18
keskiarvo	6,75	8	5,25	3,75	5	1,25	1,75	4,5
järjestys	7	8	6	3	5	1	2	4

Taulukko 6. Järjestys, jossa noki paloi loppuun AISI 316 -koekappaleiden pinnalla.

	Reagoinnin loppumisjärjestys AISI 316							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
Koe2	8	5	4	2	6	3	1	7
Koe4	8	6	2	3	7	4	1	5
Koe6	8	3	4	5	6	2	1	7
Koe8	8	3	2	5	7	4	1	6
yht	32	17	12	15	26	13	4	25
keskiarvo	8	4,25	3	3,75	6,5	3,25	1	6,25
järjestys	8	5	2	4	7	3	1	6

CeO₂-pinnoitetun koekappaleen noen palamisreaktio alkoi lämmityslevyn lämpötilan ollessa 470–510 celsiusastetta. CeO₂:n reaktion alkaessa ensimmäisenä, reaktio alkoi usein 10–30 celsiusastetta muita alemmassa lämpötilassa. CeO₂-pinnoitetun koekappaleen noen palamisreaktio eteni loppuun asti nopeasti muutaman minuutin aikana, jolloin lämpötilan nousulla ei kerinnyt olla huomattavaa vaikutusta reaktion kiihtymiseen. Platinapinnoitetulla ja platinayhdistelmäpinnoitetuilla koekappaleilla reaktio saattoi alkaa usein ensimmäisten joukossa, mutta reaktion nopeus ei ollut samaa luokkaa kuin ceriumdioksidin ja ceriumdioksidi/zirkoniumdioksidin.

7 Tulosten tarkastelu

7.1 Pintojen tarkastelut

Kunkin koekappaleen pinnankarheuden keskihajonta pitää sisällään suuren osan muiden koekappaleiden pinnankarheuksien keskiarvoista. Pinnankarheuksien arvojen samankaltaisuus ja pinnoitepaksuuden ohuus indikoivat, ettei pinnoitteella ole juuri vaikutusta teräsnapin pinnankarheuteen. Pinnoitteen ollessa mikrometrin kymmenyksiä tämä on hyvin ymmärrettävä tulos. Teräslajien välinen pinnankarheuden ero tulee esiin mittaustuloksista, ja AISI 304:n voidaan todeta olevan sileämpi kuin AISI 316:n. Seitsemän pinnoitettua koekappaleparia tutkittiin 20- ja 100-kertaisella suurennoksella. Näin pinnankarheusmittauksia tuli yhteensä 28. Vain kolmella mittaustuloksella on AISI 304:n pinta karkeampi kuin AISI 316 -koekappaleella. Nämä tulokset ovat liitteessä 1.

Konfokaalimikroskoopin kuvista nähdään pinnanmuotojen toistuvan kaikissa saman teräslajin kuvissa huolimatta koekappaleen pinnoitteesta. Kuvista ei käy ilmi esimerkiksi, onko platinapinnoite nukleoituneena partikkeleiksi vai onko se kyennyt muodostamaan yhtenäisen pinnan. Tämä tiedonkeruu- ja suunnitteluvaiheessa herännyt kysymys platinan muodostaman pinnan homogeenisyydestä jäi siis vaille vastausta.

EDX-analyysin tulokset osoittavat tämän tutkimusmenetelmän ongelmat, kun tarkastellaan ohutta pinnoitetta paksun näytekappaleen päällä. Elektronisuihkun muodostama data sisältää pakostakin pohjamateriaalia, joten on hieman hankalaa varmasti todeta saaduista tiedoista, onko pinnoite onnistunut koostumukseltaan. Tästä huolimatta pinnoitteen $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2$:n EDX-tuloksista voidaan todeta ainakin tutkimuskohdassa olleen huomattavasti enemmän zirkoniumia kuin ceriumia ja platinaa. Tämä osaltaan kertoo, ettei toivottu 1/4:n zirkonia sisältävä koostumus tälle pinnoiteyhdistelmälle onnistunut ALD:llä.

7.2 Lämmityskokeen tulokset

Kahden katalyytillä pinnoitetun pohjamateriaalin AISI 304 ja AISI 316 suorituksen välillä voi todeta olevan eroja. AISI 304- ja AISI 316 -koekappaleiden noen reagoinnin alkamis- ja reagoinnin loppumisjärjestyksen kolmen kärki poikkeaa toisistaan.

Molempien teräslajien kohdalla yksi ja sama pinnoite tuli ensimmäiseksi molemmissa noen reagoinnin alkamisen ja loppumisen suhteen.

AISI 304 -koekappaleissa $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ oli menestynein pinnoite niin reagoinnin alkamisjärjestystä kuin reagoinnin loppumisjärjestystä tarkastellen. Toiseksi menestynein pinnoite oli CeO_2 .

AISI 316 -koekappaleissa taas CeO_2 oli menestynein pinnoite molemmissa tarkasteluissa. Toiseksi menestynein pinnoite oli $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ja kolmantena oli $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ toimii paremmin AISI 316 -koekappaleilla kuin AISI 304-koekappaleilla. $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ oli toisena noen loppuunreagoitijärjestystä kuvaavissa tuloksissa, mutta kokonaisuutena $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ toimii hieman paremmin ja pisteiden keskiarvo oli 0,125 pienempi kuin $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$. Kaikki lämmityskokeiden tulokset ovat liitteessä 4.

Teräslajien merkitystä katalyyttisen pinnoitteen toimintaan ei tämän tutkimuksen pohjalta voi määrittää, toisaalta tutkittujen materiaalien koostumuserot ovat pieniä. Pinnanprofiilien erojen ollessa näin pieniä on pinnanprofiilin vaikutusta mahdoton todeta tuloksista. Kenties AISI 316 -koekappaleissa paremmin toimivat platinapinnoitteet hyötyvät AISI 316:n karkeammasta pinnanprofiilista ja täten suuremmasta pinta-alasta. Koekappaleiden valmistusmenetelmänä käytetty meistäminen aiheuttaa yläpinnan kuperuutta ja alapinnan koveruutta, mikä heikentää lämmityslevyn ja koekappaleen välistä kontaktia. Sattumalla pinnoitukseen valitut koekappaleet aiheuttavat varianssia kontaktin tasaisuudessa teräslajin sisällä sekä teräslajien välillä. Kontaktilla voi olla vaikutusta koekappaleiden pintalämpöihin ja tätä kautta reagointi järjestyksiin.

Teräslajien yhdistetyistä tuloksista voidaan todeta CeO_2 :n ja $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$:n olevan kaksi herkimmin reagoivaa katalyyttia. Reagoinnin loppuun viemisen nopeudessa CeO_2 oli ylivoimainen: tätä kuvaa viisi ykkössijaa ja kolme kakkossijaa molempien teräslajien noen loppuun palamisjärjestystä kuvaavissa taulukossa. Kiinnostavin tulos on noen loppuun palamisjärjestys.

8 Johtopäätös

Haluttujen pinnoitteiden aikaansaaminen ALD:lla jäi ilman varmistusta, sillä EDX-analyysin tulokset näyttäisivät häiriintyvän alustamateriaalista.

Teräslajilla näyttäisi tulosten valossa olevan vaikutusta katalyyttipinnoitteen toimivuuteen. Tulosten perusteella ei pystytä sanomaan, johtuivatko erot koostumuksesta, erilaisesta pintaprofiilista vai pintalämpötilaeroista.

Lämmityskokeissa AISI 304 -koekappaleilla $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ pinnoite osoittautui katalyytiksi, jonka pinnalla noki paloi pois alhaisimmassa lämpötilassa, mutta CeO_2 oli lähes yhtä hyvä. AISI 316 -koekappaleilla CeO_2 osoittautui jokaisessa lämmityskokeessa toimivimmaksi katalyytiksi, jonka pinnalla noki alkoi palaa ensimmäisenä ja paloi pois alhaisimmassa lämpötilassa.

Kun otetaan huomioon kaikki tulokset, CeO_2 oli paras ja $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ oli toiseksi paras katalyyttipinnoite.

Lähteet

- 1 Kauko Janka, Jan Landkammer ja Markku Rajala. Pegasor Oy. Suullinen tieto. (Keskustelut heidän kanssaan.)
- 2 Tuhka. <<http://www.tuhka.info/>> Luettu 3.3.2012
- 3 Terva.
<http://www.kainuunterva.com/index.php?option=com_content&task=view&id=23&Itemid=33> Luettu 3.3.2012
- 4 Koksi. <www.teknologiateollisuus.fi/file/7427/H_KOKSI.pdf.html> Luettu 3.3.2012
- 5 Noki.
<http://www.virtuaali-amk.fi/material/attachments/vanhaamk/digma/5h58cSCfA/Hiukkasmuodostus_0.6.swf> Luettu 3.3.2012
- 6 Hupa Mikko. Professori. Åbo Akademi. Suullinen tieto. (Keskustelu.)
- 7 Pekka Lehtonen & Paula Lehtonen. Teknisten alojen kemia. Sanoma Pro. 2008.
- 8 Lehtonen Pekka. Yliopettaja. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Suullinen tieto. (Keskustelut.)
- 9 Laitinen Timo. Fysikaalinen kemia. Luentomateriaali. Metropolia. 2011.
- 10 Laitinen Timo. Kemian lehtori. Metropolia Ammattikorkeakoulu. Suullinen tieto. (Keskustelut)
- 11 Riikka L. Puurunen. Surface chemistry of atomic layer deposition: a case study for the trimethylaluminium/water process. VTT. 2005
- 12 Konfokaalimikroskooppi.
<<http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/konfokaalimikroskopia/3/>> Luettu 24.4.2012
- 13 Confocal microscope. <<http://www.physics.emory.edu/~weeks/confocal/>> Luettu 24.4.2012
- 14 Energy dispersive spectroscopy. <http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy> 25.4.2012
- 15 Scanning electron microscope.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Scanning_electron_microscope> Luettu 25.4.2012
- 16 J.P.A. Neeft, Michiel Makkee, A. Jacob. Catalyst for the oxidation of soot from diesel exhaust gases I. Artikkelitietokannasta. 1997

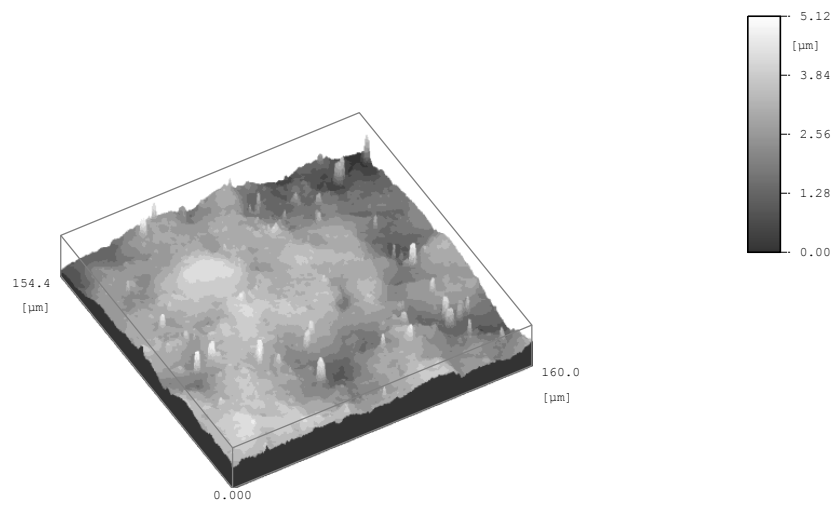
- 17 J.P.A. Neeft, Olaf P. van Pruissen, Michiel Makkee, Jacob A. Moulijn. Catalyst for the oxidation of soot from diesel exhaust gases II. Artikkel Deebdyve tietokannasta. 1997

Taulukko 7. 20-kertaisella suurennoksella mitatut Ra-arvot.

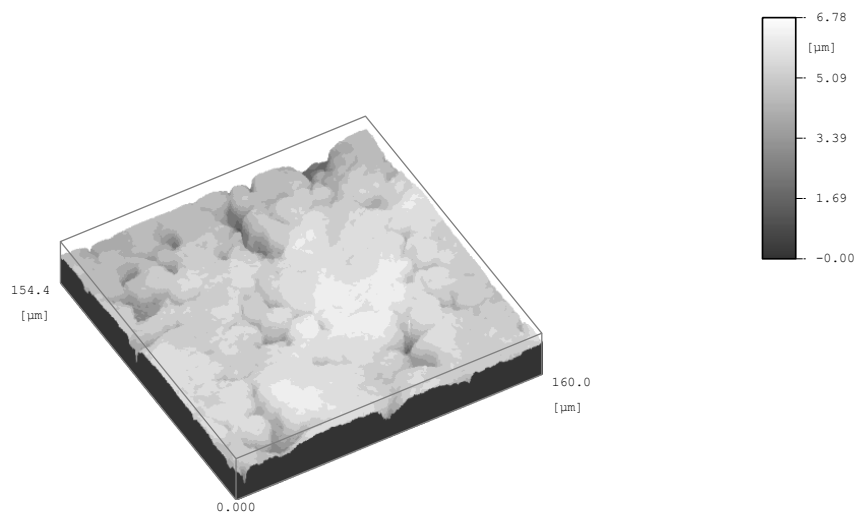
20X	Ra-arvot mitattuna viidestä pisteestä suodatin 800nm									
	Aisi 304 Pt	Aisi 304 ZrO2	Aisi 304 CeO2	Aisi 304 Al2O3-Pt	Aisi 304 Al2O3-CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 304 CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 304 CeO2-ZrO2			
Ra	339	318	350	271	294	445	428	nm		
	368	335	436	399	348	423	402	nm		
	333	377	492	383	429	448	380	nm		
	365	436	423	421	466	455	388	nm		
	366	421	424	325	499	496	443	nm		
Keskiarvo	354,2	377,4	425	359,8	407,2	453,4	408,2	nm		
Keskihajonta	16,8	51,6	50,6	61,1	84,7	26,7	26,7	nm		
Sa suodatin 800nm	382	413	472	401	466	457	410	nm		
	Aisi 316 Pt	Aisi 316 ZrO2	Aisi 316 CeO2	Aisi 316 Al2O3-Pt	Aisi 316 Al2O3-CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 316 CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 316 CeO2-ZrO2			
Ra	549	574	419	446	405	675	242	nm		
	598	542	498	441	350	415	508	nm		
	578	391	426	342	500	362	372	nm		
	388	776	344	444	374	419	728	nm		
	354	429	409	479	401	632	542	nm		
Keskiarvo	493,4	542,4	419,2	430,4	406	500,6	478,4	nm		
Keskihajonta	113,7	151,1	54,8	51,8	57,1	142,2	183,3	nm		
Sa suodatin 800nm	502	591	517	474	452	554	516	nm		

Taulukko 8. 100-kertaisella suurennoksella mitatut Ra-arvot.

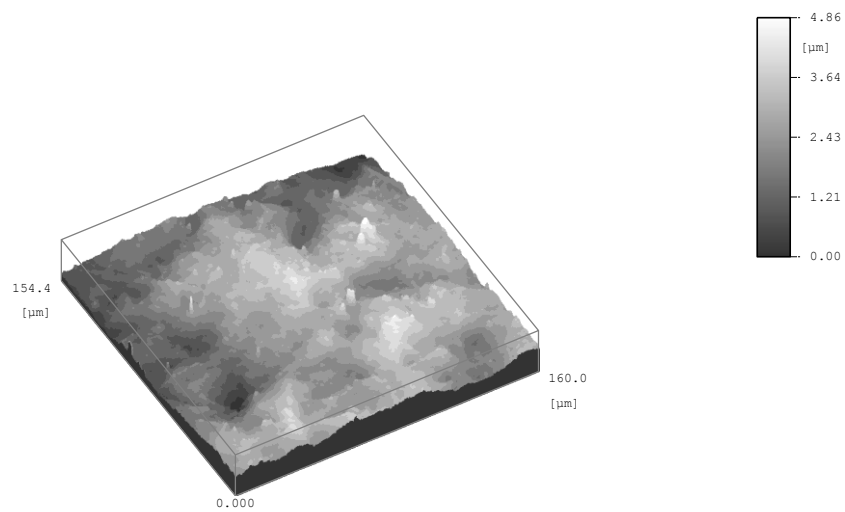
100X	Ra-arvot mitattuna viidestä pisteestä suodatin 80nm									
	Aisi 304 Pt	Aisi 304 ZrO2	Aisi 304 CeO2	Aisi 304 Al2O3-Pt	Aisi 304 Al2O3-CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 304 CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 304 CeO2-ZrO2			
Ra	180	190	154	203	171	221	191	nm		
	160	168	207	127	123	281	214	nm		
	171	227	206	185	275	226	207	nm		
	214	182	285	185	258	240	247	nm		
	167	223	208	217	179	231	235	nm		
Keskiarvo	178,4	198	212	183,4	201,2	239,8	218,8	nm		
Keskihajonta	21,2	25,9	46,8	34,3	63,6	24,1	22,3	nm		
Sa suodatin 800nm	346	382	405	343	388	384	392	nm		
Sa suodatin 80nm	231	265	287	260	281	284	277	nm		
	Aisi 316 Pt	Aisi 316 ZrO2	Aisi 316 CeO2	Aisi 316 Al2O3-Pt	Aisi 316 Al2O3-CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 316 CeO2-ZrO2-Pt	Aisi 316 CeO2-ZrO2			
Ra	285	222	454	260	192	267	272	nm		
	169	347	437	182	384	310	316	nm		
	296	461	188	333	221	175	214	nm		
	311	444	203	252	228	176	196	nm		
	153	431	332	260	207	117	189	nm		
Keskiarvo	242,8	381	322,8	257,4	246,4	209	237,4	nm		
Keskihajonta	75,5	99,1	125,4	53,5	78,1	77,9	54,7	nm		
Sa suodatin 800nm	321	623	408	363	422	317	382	nm		
Sa suodatin 80nm	276	550	343	295	357	251	305	nm		



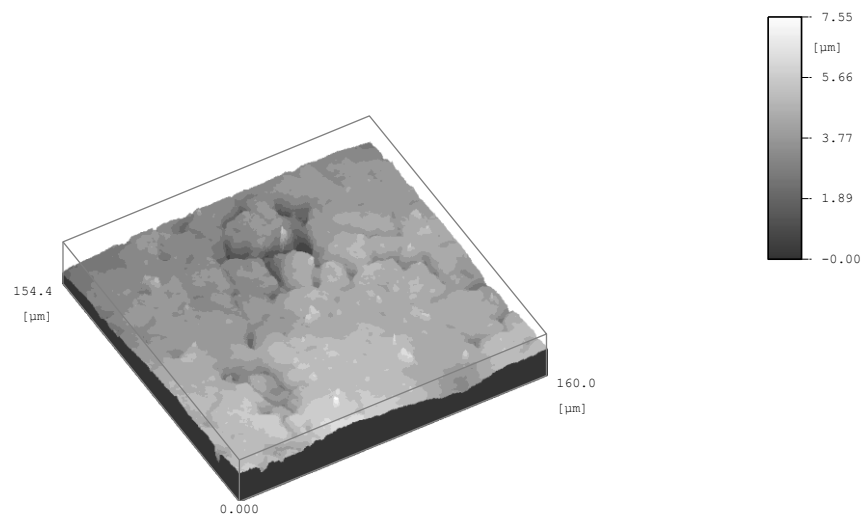
Kuva 17: Koekappale AISI 304 CeO_2 -pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



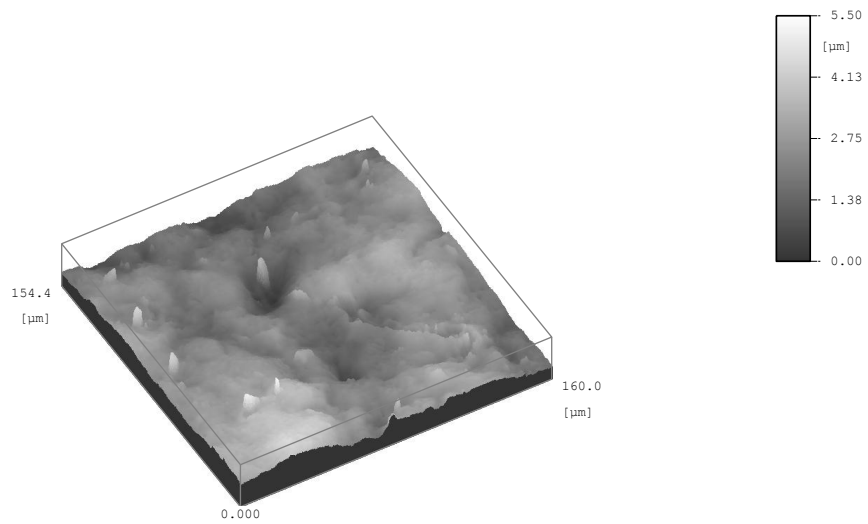
Kuva 18: Koekappale AISI 316 CeO_2 -pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



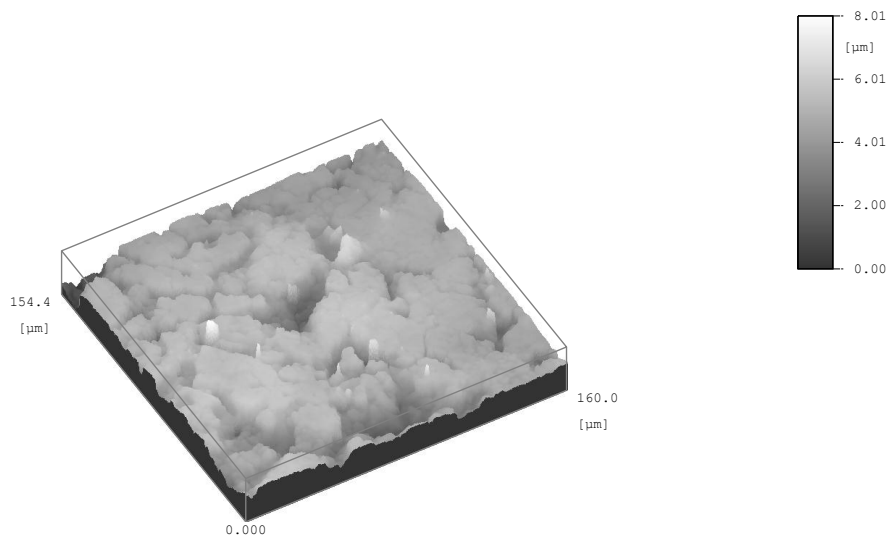
Kuva 19: Koekappale AISI 304 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



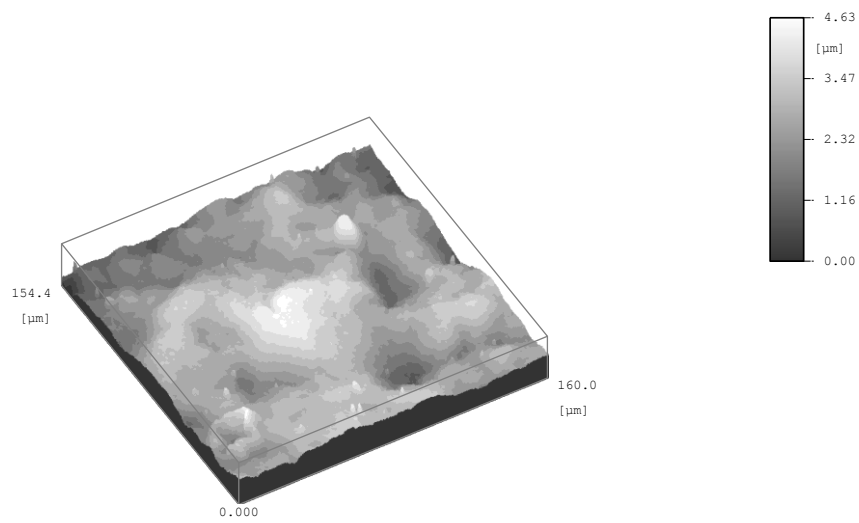
Kuva 20: Koekappale AISI 316 $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



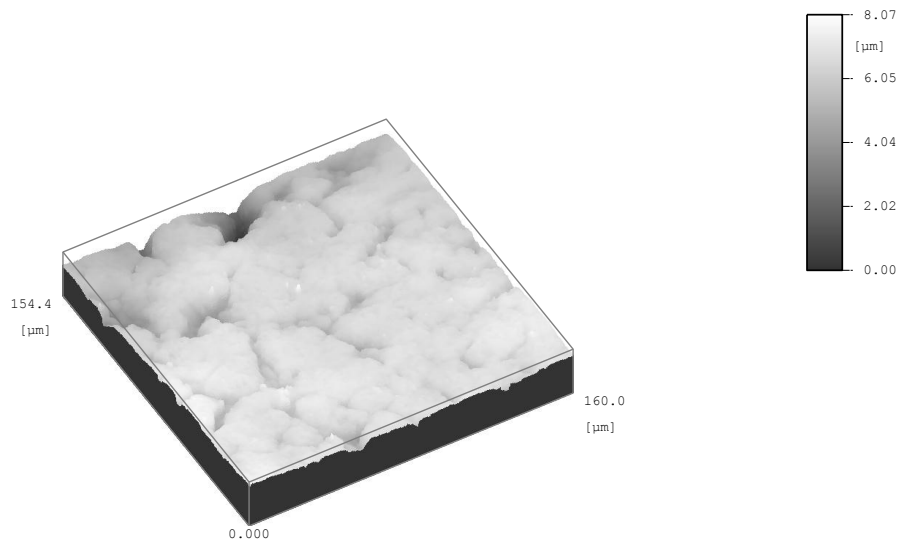
Kuva 21: Koekappale AISI 304 ZrO₂-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



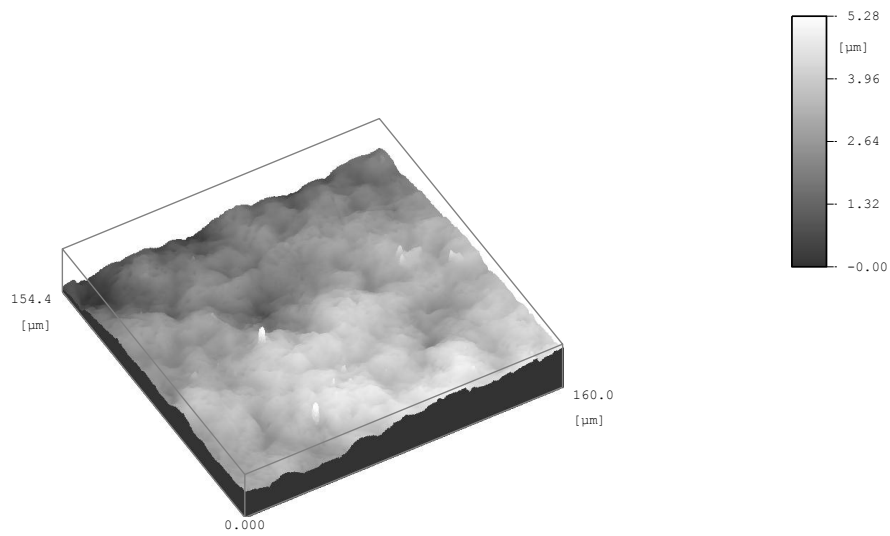
Kuva 22: Koekappale AISI 316 ZrO₂-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



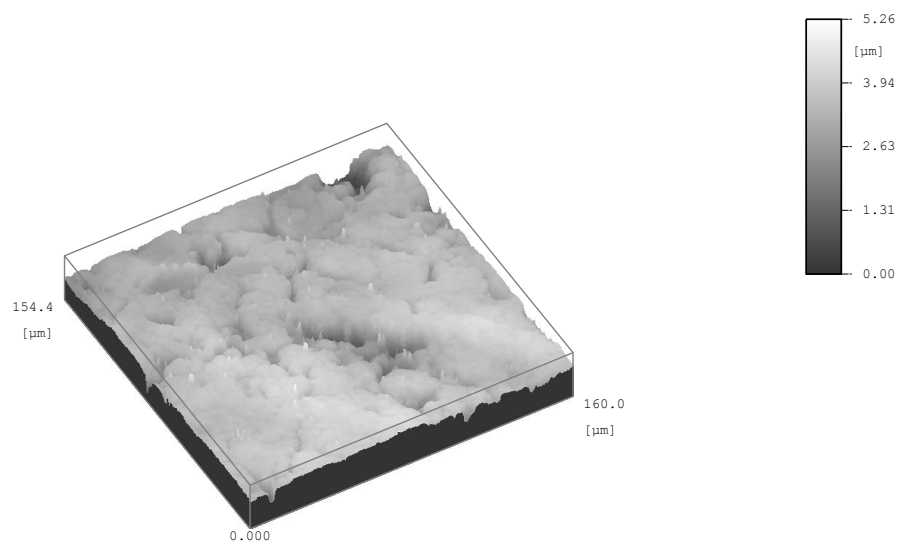
Kuva 23: Koekappale AISI 304 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



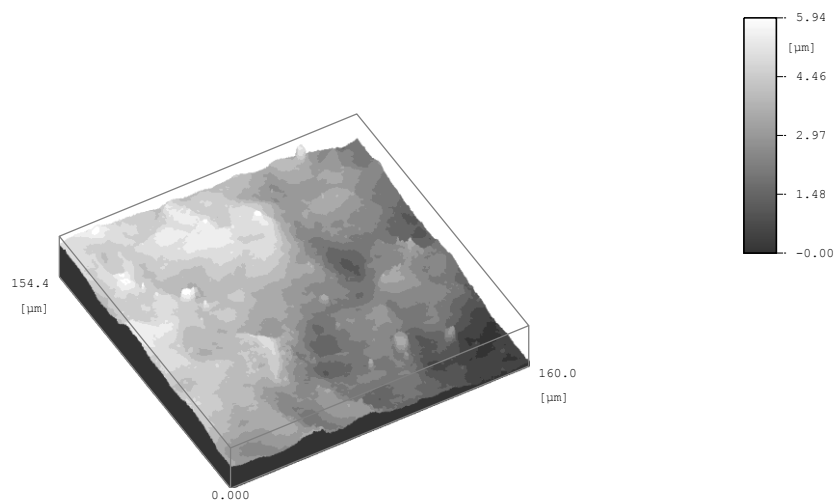
Kuva 24: Koekappale AISI 316 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



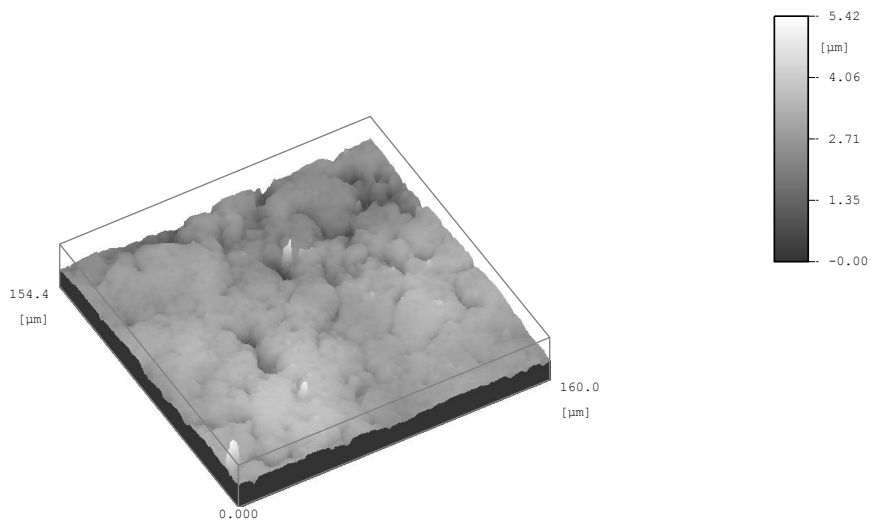
Kuva 25: Koekappale AISI 304 Al_2O_3 -Pt-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



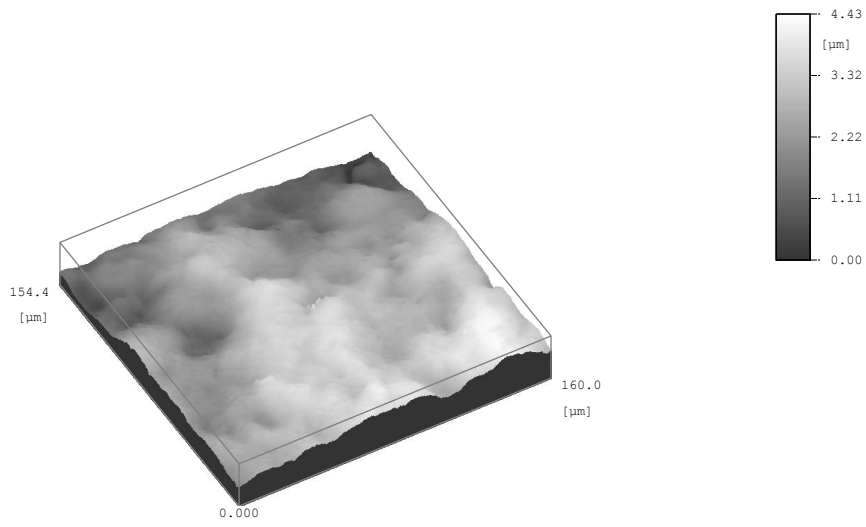
Kuva 26: Koekappale AISI 316 Al_2O_3 -Pt-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



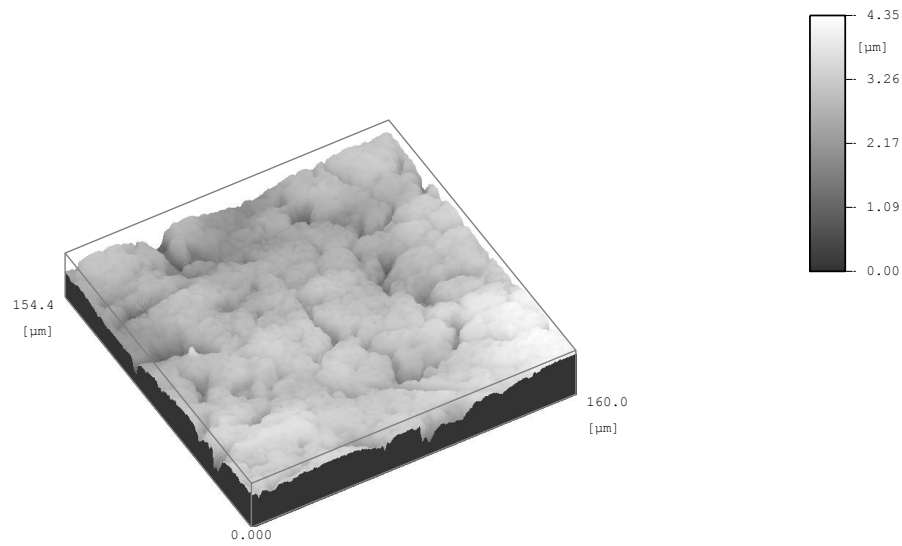
Kuva 27: Koekappale AISI 304 Pt-CeO₂-ZrO₂-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



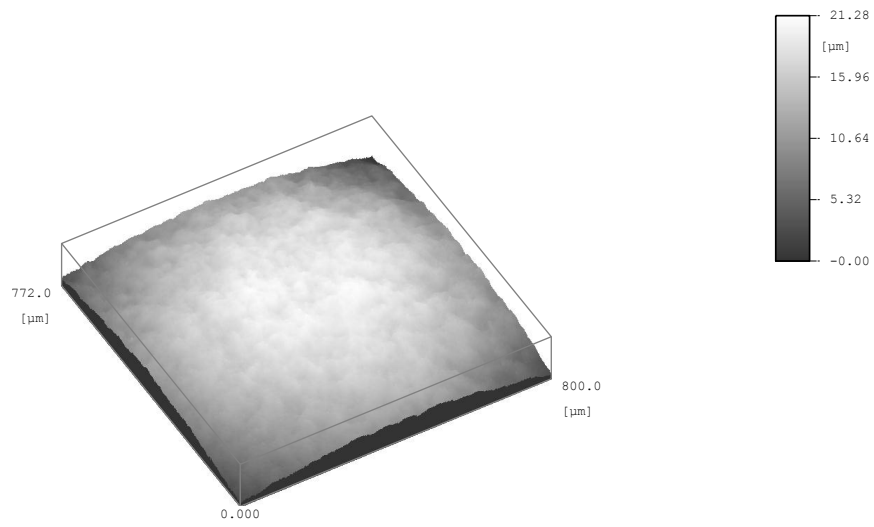
Kuva 28: Koekappale AISI 316 Pt-CeO₂-ZrO₂-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



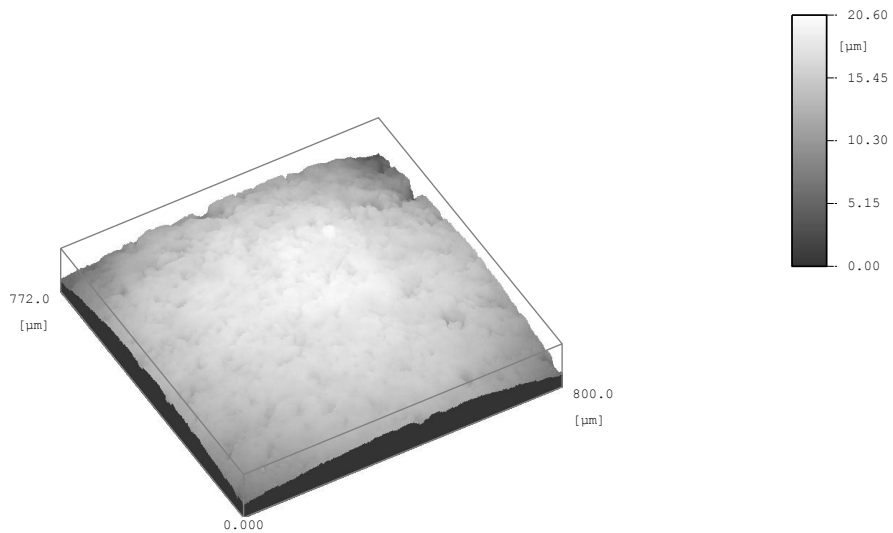
Kuva 29: Koekappale AISI 304 Pt-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



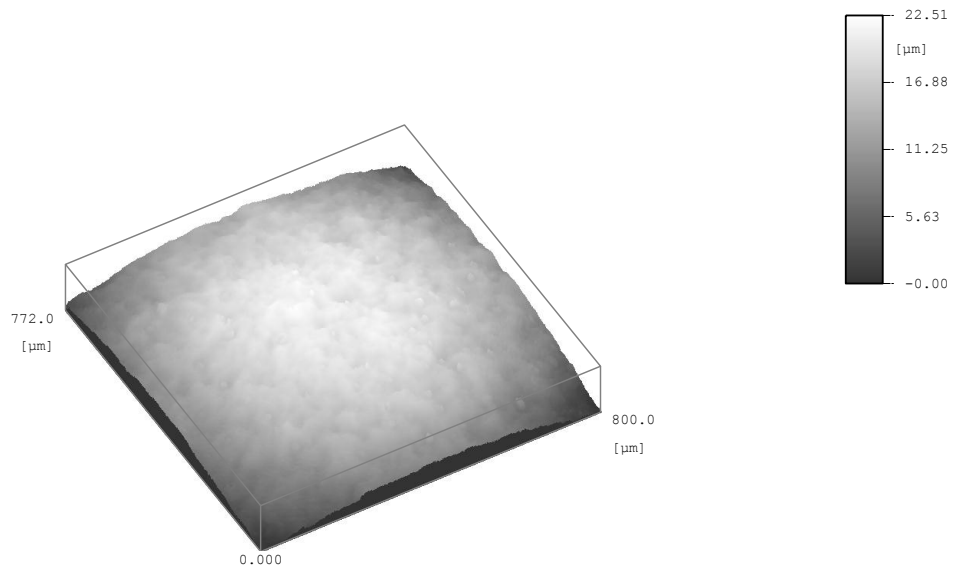
Kuva 30: Koekappale AISI 316 Pt-pinnoitteella on kuvattuna 100-kertaisella suurennoksella.



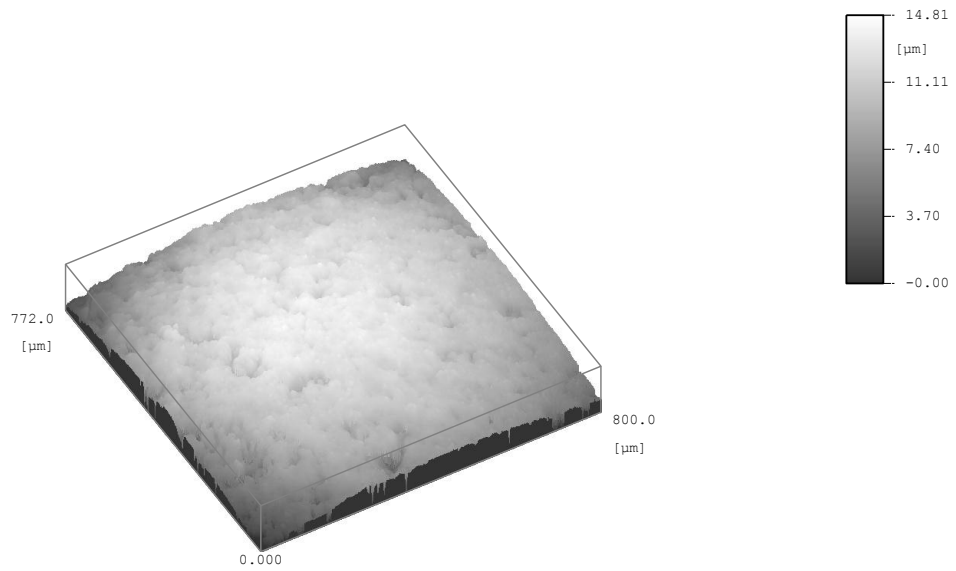
Kuva 31: Koekappale AISI 304 CeO_2 -pinnoitteella on kuvattuna 20-kertaisella suurennoksella.



Kuva 32: Koekappale AISI 316 CeO_2 -pinnoitteella on kuvattuna 20-kertaisella suurennoksella.

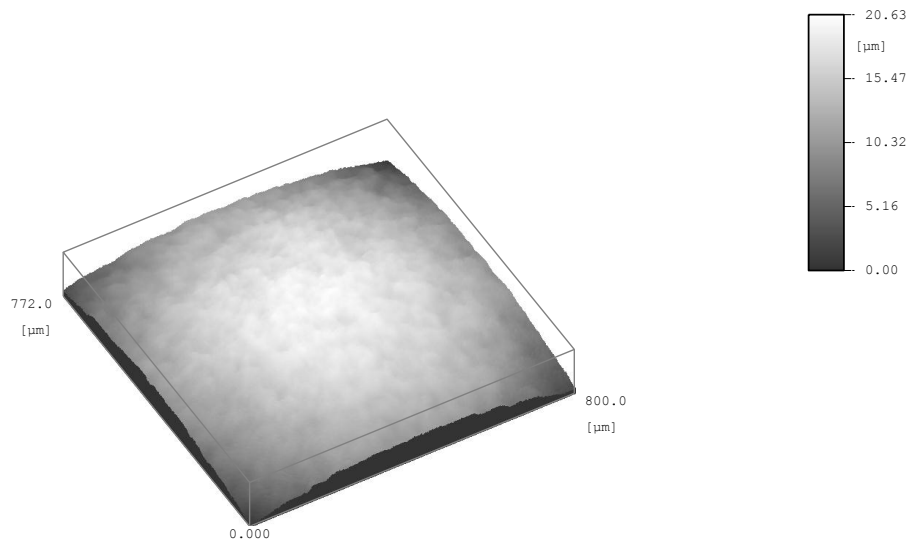


Kuva 33: Koekappale AISI 304 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -pinnoitteella on kuvattuna 20-kertaisella suurennoksella.

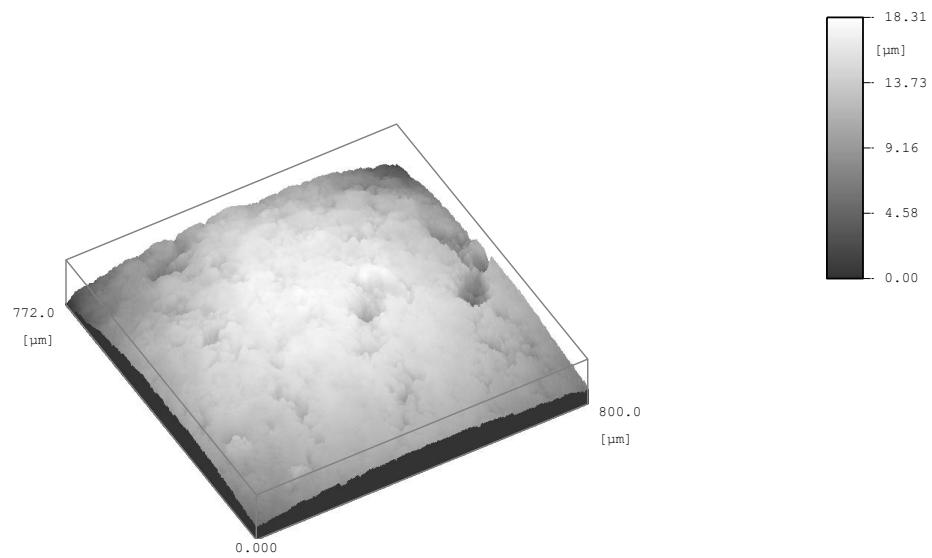


Kuva 34: Koekappale AISI 316 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Pt-CeO}_2\text{-ZrO}_2$ -pinnoitteella on kuvattuna 20-kertaisella suurennoksella.

Konfokaalimikroskooppikuvat



Kuva 35: Vertailukappale AISI 304 on kuvattuna 20-kertaisella suurennoksella.



Kuva 36: Vertailukappale AISI 316 on kuvattuna 20-kertaisella suurennoksella.

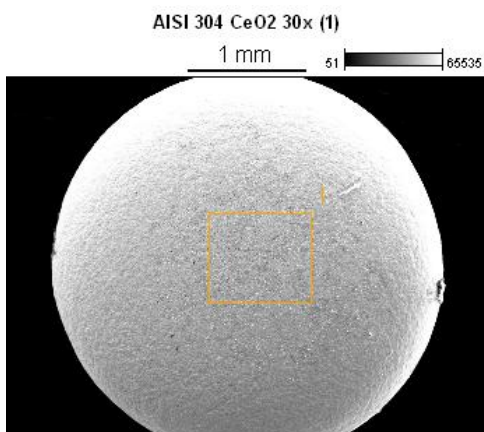
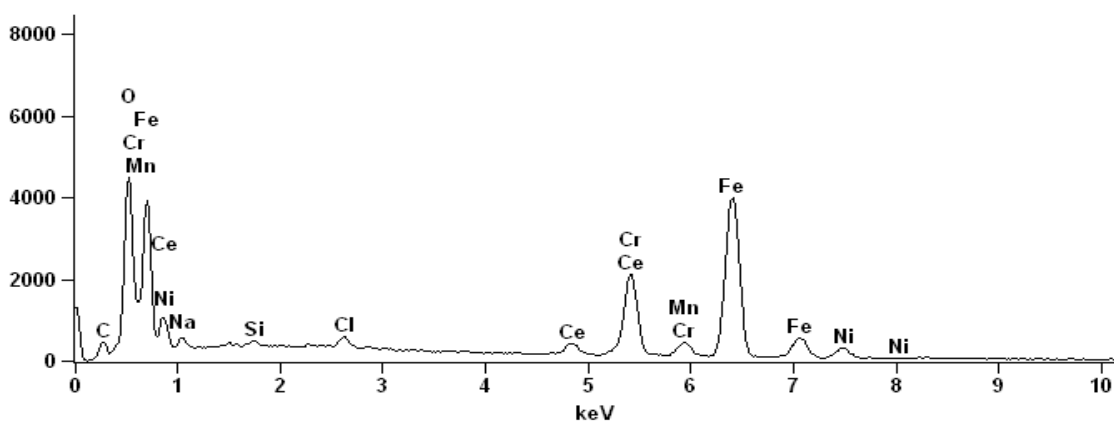


Image Name: AISI 304 CeO2 30x (1)
Image Resolution: 1024 by 768
Image Pixel Size: 3.92 μm
Acc. Voltage: 15.0 kV
Magnification: 30

Full scale counts: 4488

AISI 304 CeO2 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO2 30x (1)_pt 1	3.25	8.58	1.68	0.31	0.79	15.74	1.34	56.55	6.13	5.62

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO2 30x (1)_pt1	+/- 0.12	+/- 0.17	+/- 0.09	+/- 0.05	+/- 0.03	+/- 0.19	+/- 0.11	+/- 0.42	+/- 0.34	+/- 0.30

Atom %

	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO2 30x (1)_pt1	11.29	22.37	3.05	0.46	0.93	12.62	1.02	42.23	4.36	1.67

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

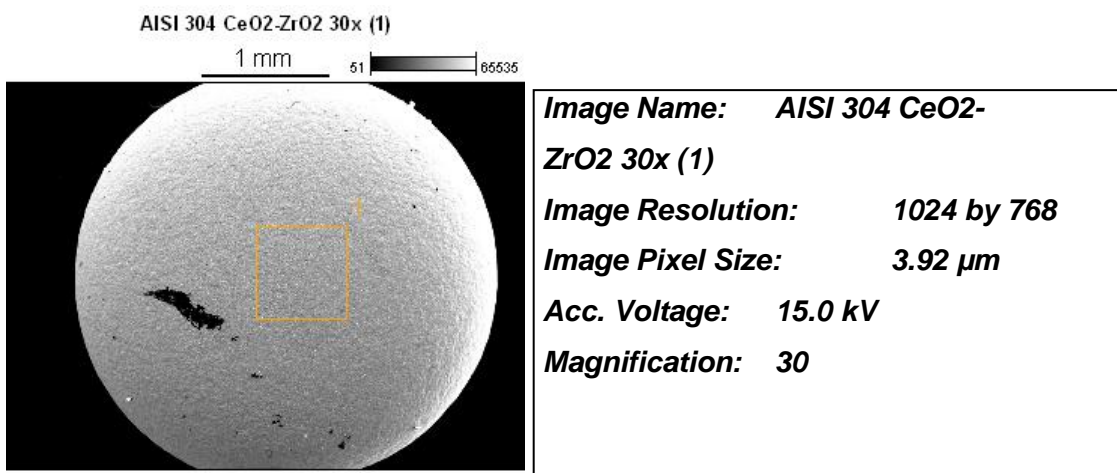
	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO2 30x (1)_pt1	+/- 0.42	+/- 0.44	+/- 0.16	+/- 0.07	+/- 0.04	+/- 0.15	+/- 0.09	+/- 0.31	+/- 0.24	+/- 0.09

Formula

	C-K	O-K	Na-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Ce-L
AISI 304 CeO2 30x (1)_pt1	C	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Ce

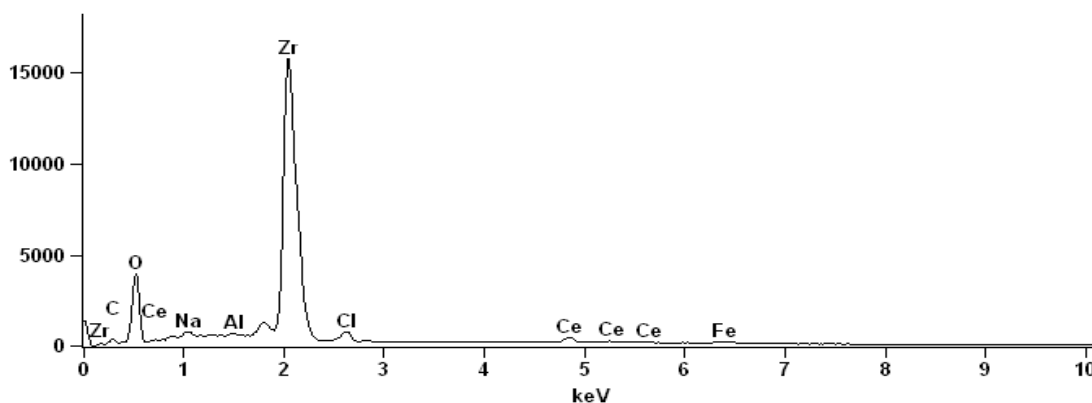
Compound %

	C	O	Na	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Ce
AISI 304 CeO2 30x (1)_pt 1	3.25	8.58	1.68	0.31	0.79	15.74	1.34	56.55	6.13	5.62



Full scale counts: 15687

AISI 304 CeO₂-ZrO₂ 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.03	26.25	0.88	0.14	1.88	2.22	61.20	5.39

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/-0.12	+/-0.24	+/-0.05	+/-0.02	+/-0.08	+/-0.20	+/-0.28	+/-0.32

Atom %

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	6.38	61.77	1.45	0.20	2.00	1.50	25.26	1.45

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

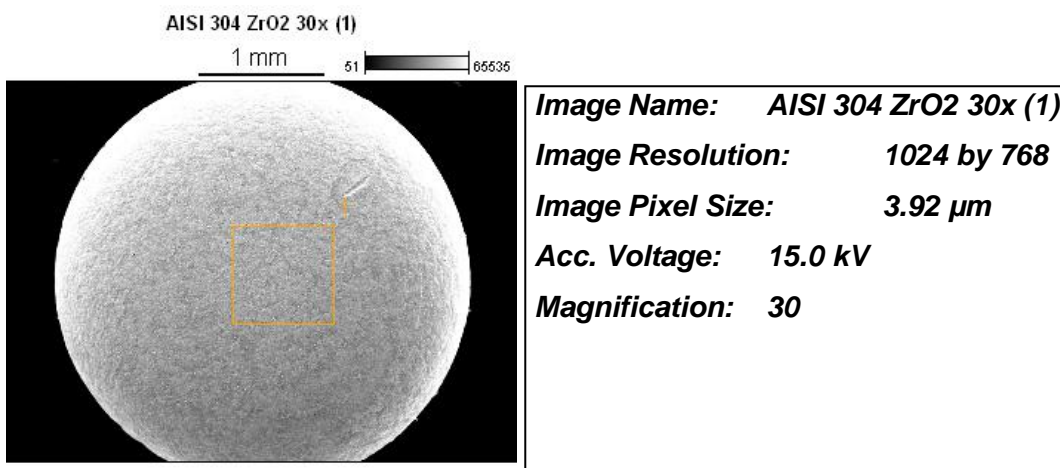
	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/-0.39	+/-0.56	+/-0.08	+/-0.03	+/-0.08	+/-0.14	+/-0.12	+/-0.09

Formula

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zr	Ce

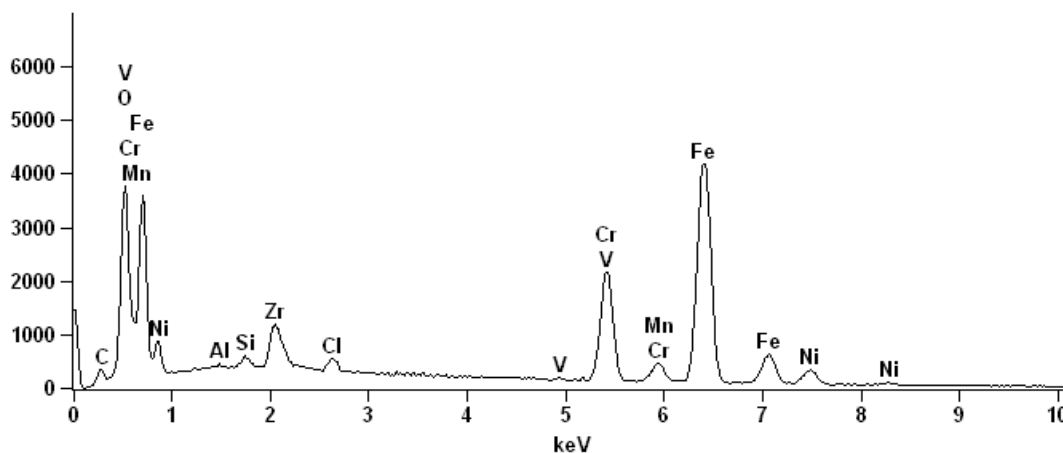
Compound %

	C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zr	Ce
AISI 304 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.03	26.25	0.88	0.14	1.88	2.22	61.20	5.39



Full scale counts: 4173

AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1	2.20	8.52	0.12	0.38	0.67	0.15	16.37	1.22	59.65	6.86	3.86

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.09	+/- 0.15	+/- 0.03	+/- 0.06	+/- 0.03	+/- 0.05	+/- 0.18	+/- 0.11	+/- 0.42	+/- 0.35	+/- 0.13

Atom %

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1	7.88	22.95	0.20	0.59	0.82	0.13	13.57	0.96	46.05	5.04	1.82

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

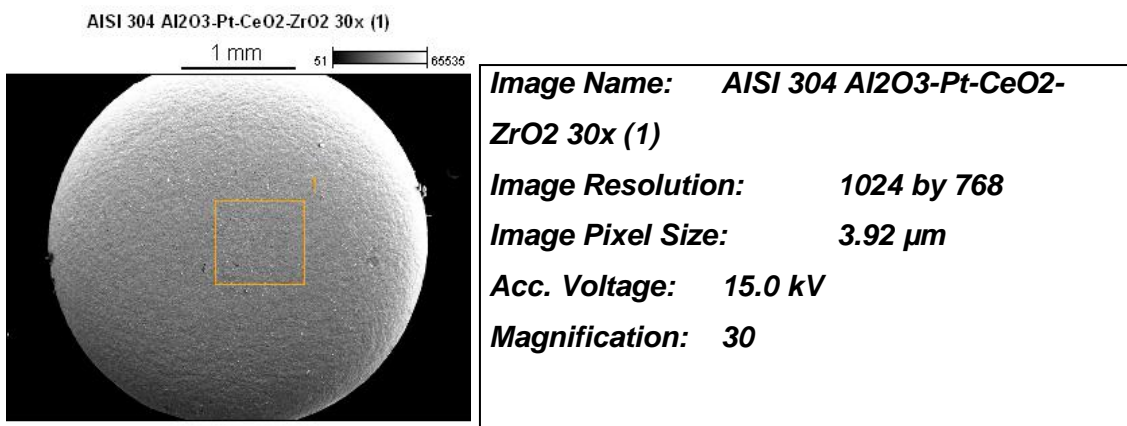
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.31	+/- 0.40	+/- 0.05	+/- 0.08	+/- 0.04	+/- 0.04	+/- 0.15	+/- 0.09	+/- 0.33	+/- 0.26	+/- 0.06

Formula

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	V-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L
AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1	C	O	Al	Si	Cl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr

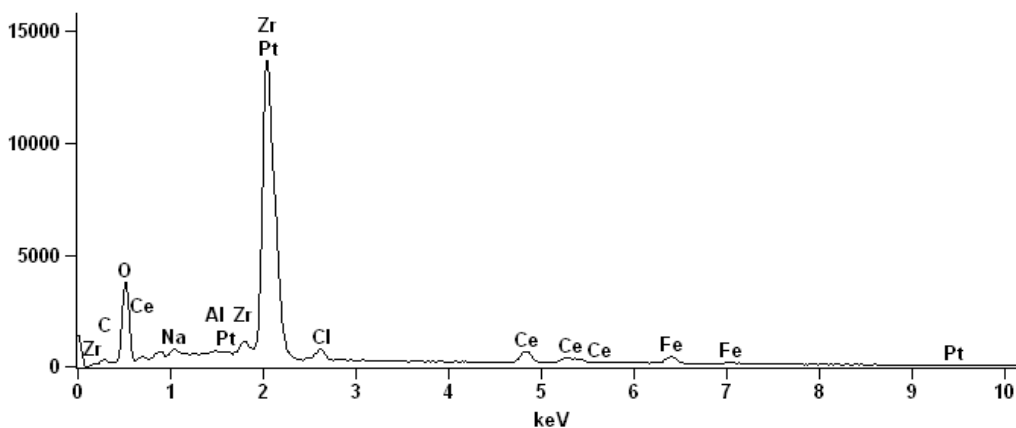
Compound %

	C	O	Al	Si	Cl	V	Cr	Mn	Fe	Ni	Zr
AISI 304 ZrO2 30x (1)_pt1	2.20	8.52	0.12	0.38	0.67	0.15	16.37	1.22	59.65	6.86	3.86



Full scale counts: 13622

AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	2.75	24.04	0.79	0.27	1.84	4.20	50.03	9.78	6.31

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.13	+/- 0.24	+/- 0.05	+/- 0.03	+/- 0.04	+/- 0.22	+/- 0.66	+/- 0.35	+/- 0.81

Atom %

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	8.97	58.85	1.34	0.39	2.03	2.94	21.48	2.73	1.27

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

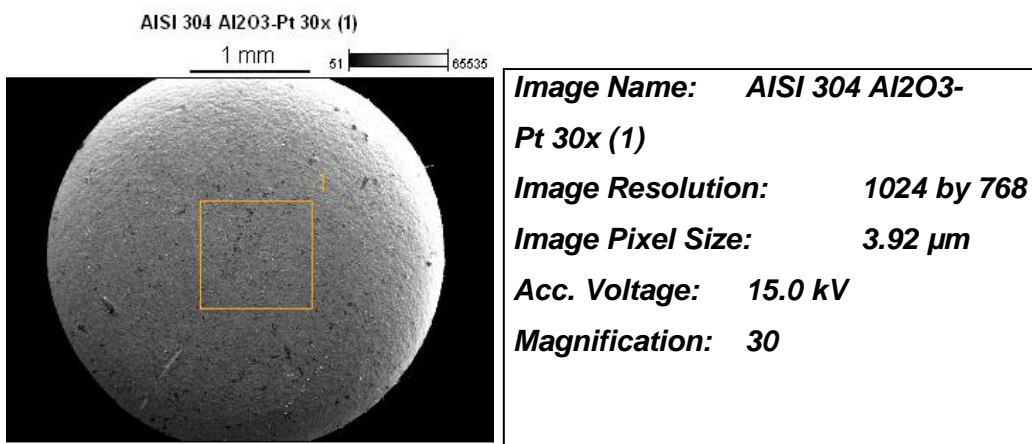
	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.43	+/- 0.60	+/- 0.09	+/- 0.04	+/- 0.05	+/- 0.16	+/- 0.28	+/- 0.10	+/- 0.16

Formula

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zr	Ce	Pt

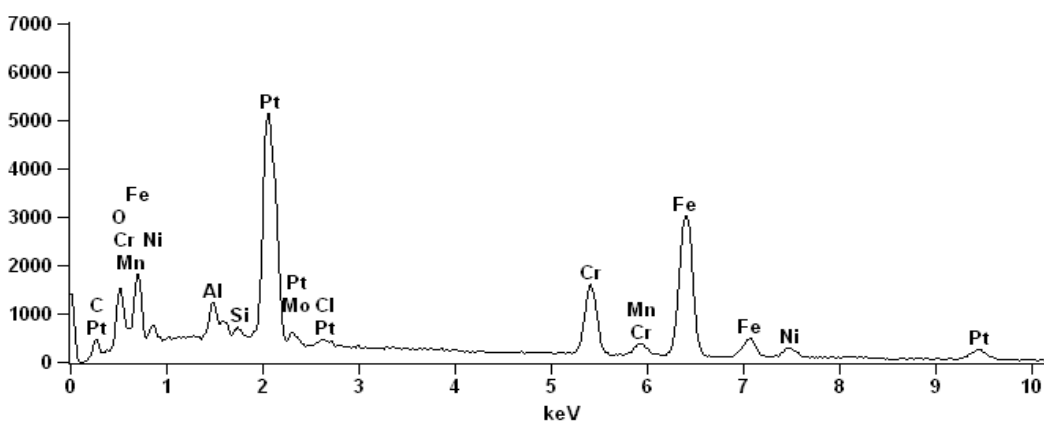
Compound %

	C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zr	Ce	Pt
AISI 304 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	2.75	24.04	0.79	0.27	1.84	4.20	50.03	9.78	6.31



Full scale counts: 5128

AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	2.86	4.80	1.47	0.30	0.41	12.08	0.94	39.93	4.29	0.92	31.99

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	+/- 0.11	+/- 0.14	+/- 0.06	+/- 0.03	+/- 0.03	+/- 0.11	+/- 0.11	+/- 0.37	+/- 0.18	+/- 0.15	+/- 0.32

Atom %

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	13.05	16.42	2.98	0.59	0.64	12.72	0.94	39.15	4.00	0.53	8.98

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

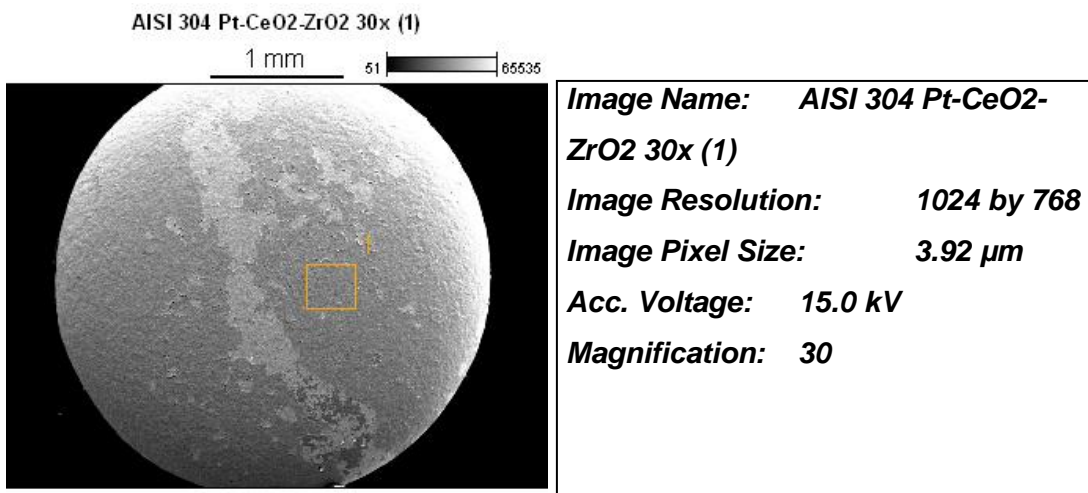
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	+/- 0.50	+/- 0.47	+/- 0.11	+/- 0.06	+/- 0.05	+/- 0.12	+/- 0.11	+/- 0.36	+/- 0.16	+/- 0.08	+/- 0.09

Formula

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt

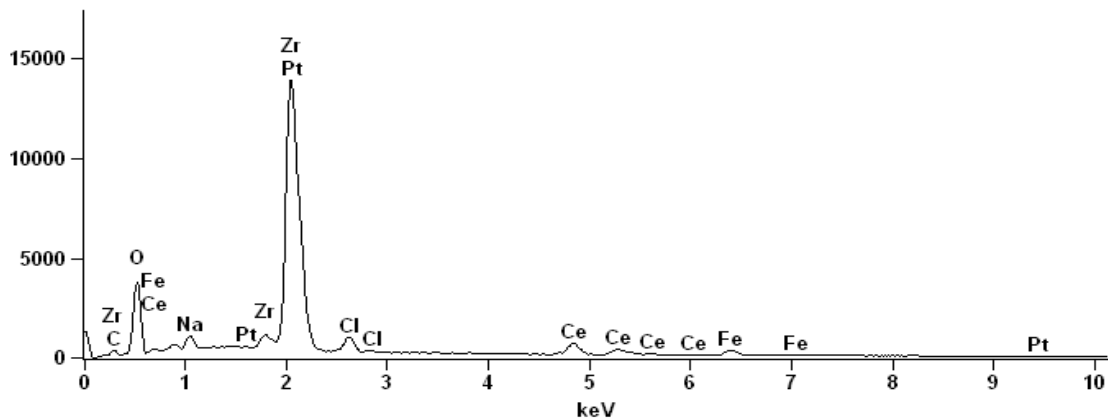
Compound %

	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt
AISI 304 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	2.86	4.80	1.47	0.30	0.41	12.08	0.94	39.93	4.29	0.92	31.99



Full scale counts: 13896

AISI 304 Pt-CeO₂-ZrO₂ 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.70	24.17	1.43	2.62	3.10	54.12	9.83	2.03

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/- 0.13	+/- 0.22	+/- 0.09	+/- 0.08	+/- 0.22	+/- 0.61	+/- 0.35	+/- 0.74

Atom %

	C-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	8.63	58.10	2.39	2.84	2.14	22.81	2.70	0.40

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

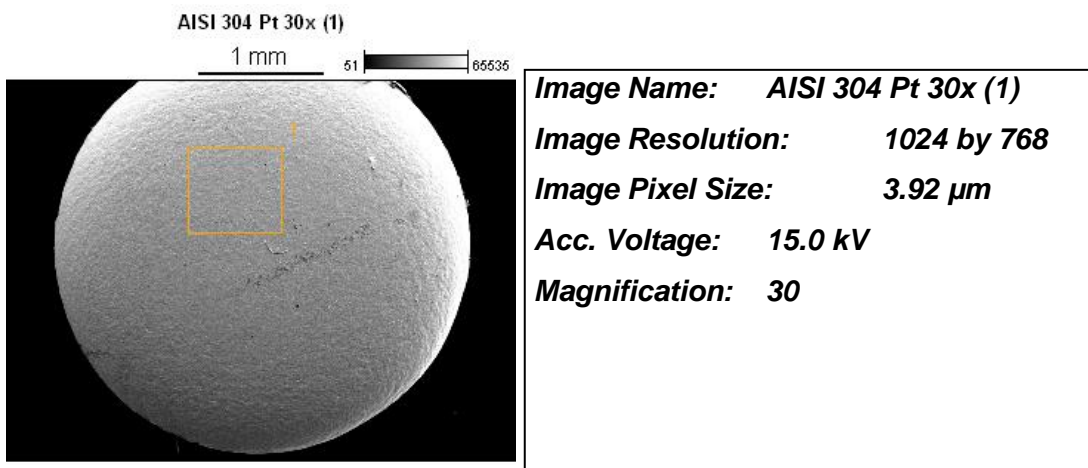
	C-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/- 0.42	+/- 0.52	+/- 0.14	+/- 0.09	+/- 0.15	+/- 0.26	+/- 0.09	+/- 0.15

Formula

	C-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	C	O	Na	Cl	Fe	Zr	Ce	Pt

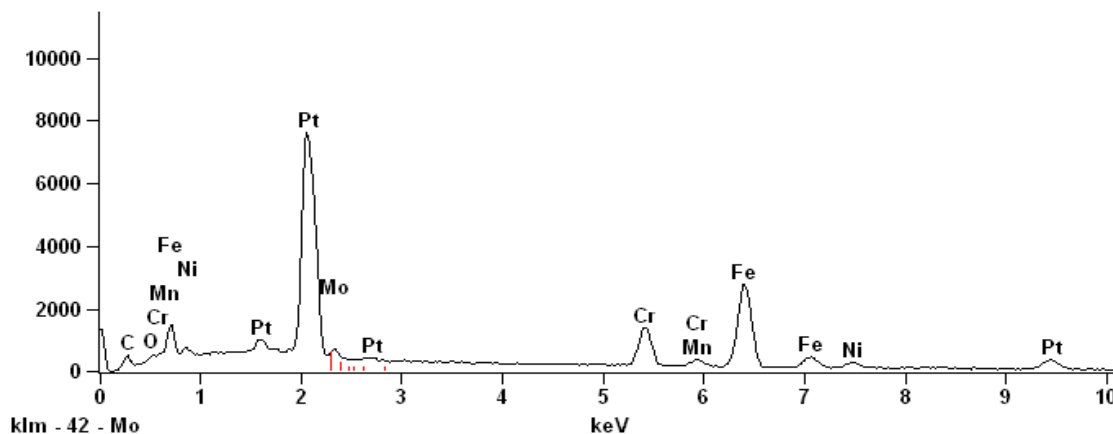
Compound %

	C	O	Na	Cl	Fe	Zr	Ce	Pt
AISI 304 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.70	24.17	1.43	2.62	3.10	54.12	9.83	2.03



Full scale counts: 7613

AISI 304 Pt 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Pt 30x (1)_pt1	3.51	0.00	10.08	0.89	34.24	3.83	0.92	46.52

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Pt 30x (1)_pt1	+/-0.12	+/-0.00	+/-0.17	+/-0.11	+/-0.35	+/-0.17	+/-0.17	+/-0.35

Atom %

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Pt 30x (1)_pt1	20.47	0.00	13.57	1.14	42.91	4.57	0.67	16.69

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

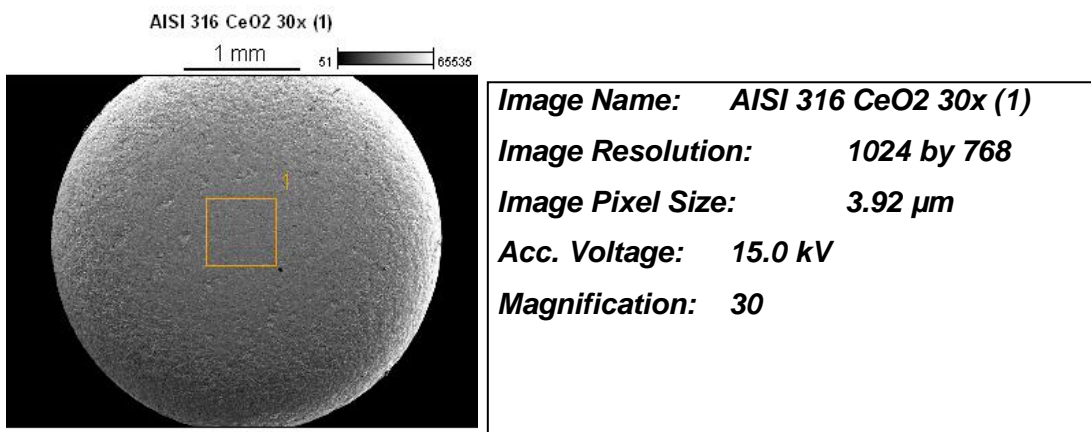
	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Pt 30x (1)_pt1	+/-0.73	+/-0.00	+/-0.23	+/-0.14	+/-0.44	+/-0.21	+/-0.12	+/-0.12

Formula

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 304 Pt 30x (1)_pt1	C	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt

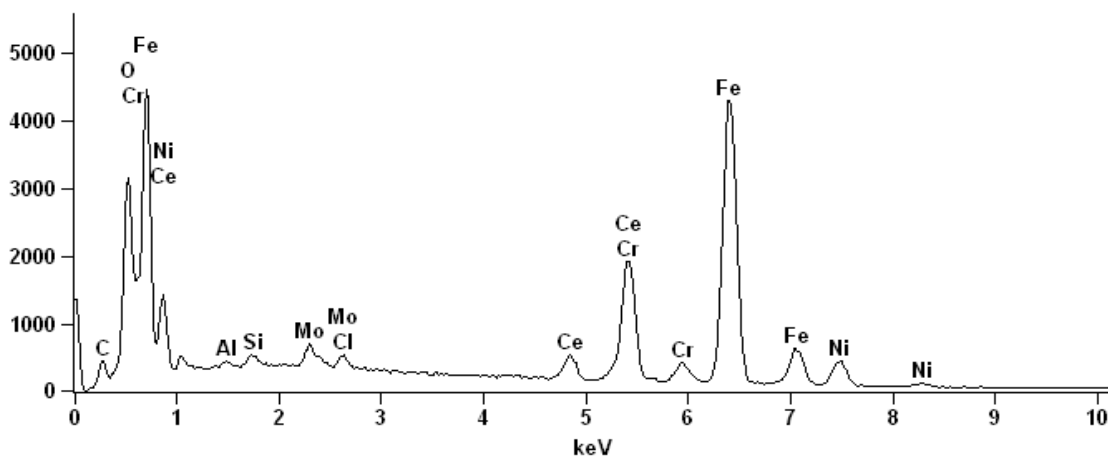
Compound %

	C	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt
AISI 304 Pt 30x (1)_pt1	3.51	0.00	10.08	0.89	34.24	3.83	0.92	46.52

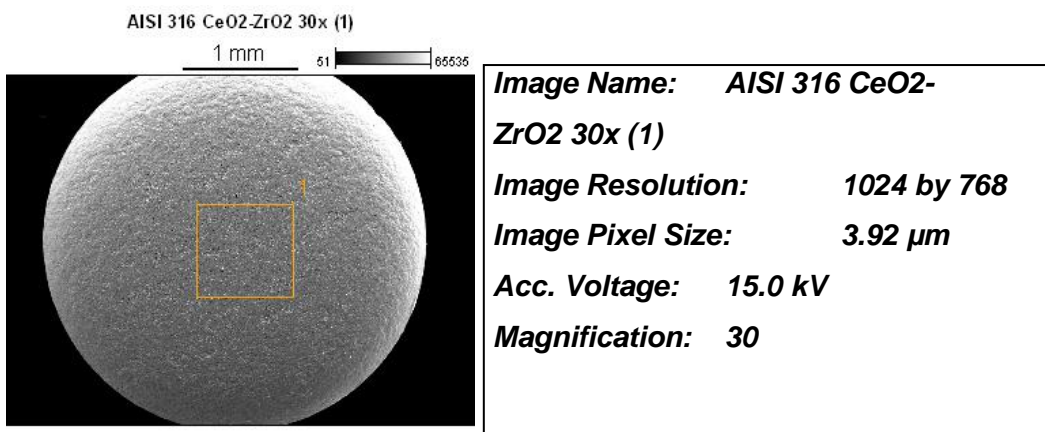


Full scale counts: 4444

AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1

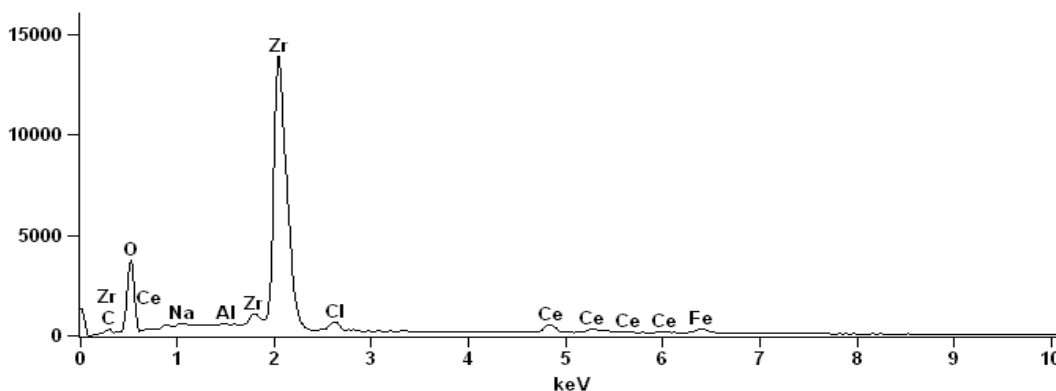


Weight %										
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Ce-L
AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1	2.76	5.50	0.23	0.42	0.59	14.95	58.55	8.49	1.78	6.73
Weight % Error (+/- 1 Sigma)										
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Ce-L
AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1	+/- 0.11	+/- 0.16	+/- 0.03	+/- 0.03	+/- 0.03	+/- 0.12	+/- 0.42	+/- 0.37	+/- 0.07	+/- 0.31
Atom %										
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Ce-L
AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1	10.63	15.90	0.39	0.70	0.77	13.31	48.53	6.69	0.86	2.22
Atom % Error (+/- 1 Sigma)										
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Ce-L
AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1	+/- 0.43	+/- 0.47	+/- 0.05	+/- 0.04	+/- 0.04	+/- 0.11	+/- 0.35	+/- 0.29	+/- 0.04	+/- 0.10
Formula										
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Ce-L
AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo	Ce
Compound %										
	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo	Ce
AISI 316 CeO2 30x (1)_pt1	2.76	5.50	0.23	0.42	0.59	14.95	58.55	8.49	1.78	6.73



Full scale counts: 13891

AISI 316 CeO₂-ZrO₂ 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.13	25.53	0.52	0.13	1.73	3.76	57.87	8.34

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/-0.10	+/-0.23	+/-0.05	+/-0.02	+/-0.04	+/-0.23	+/-0.28	+/-0.34

Atom %

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	6.78	61.14	0.87	0.18	1.86	2.58	24.30	2.28

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

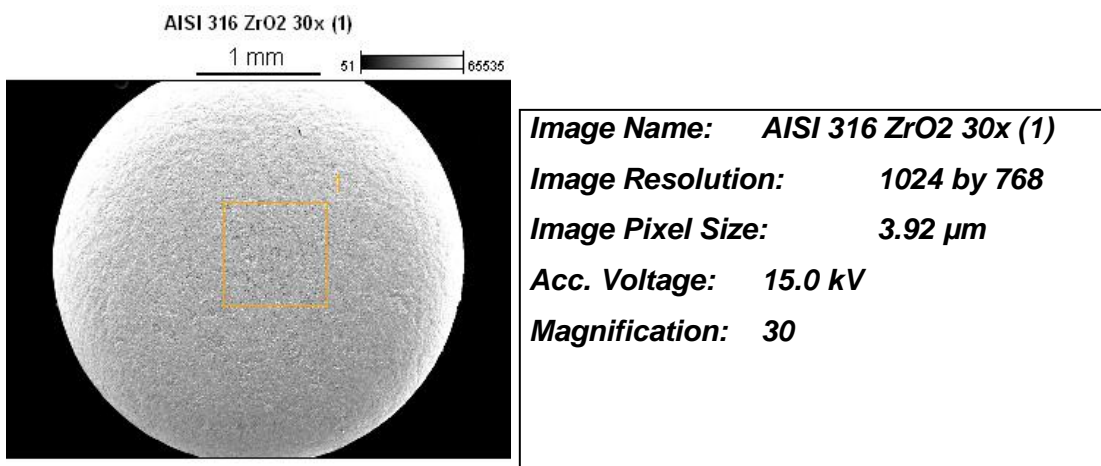
	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/-0.31	+/-0.55	+/-0.08	+/-0.03	+/-0.05	+/-0.15	+/-0.12	+/-0.09

Formula

	C-K	O-K	Na-K	Al-K	Cl-K	Fe-K	Zr-L	Ce-L
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zr	Ce

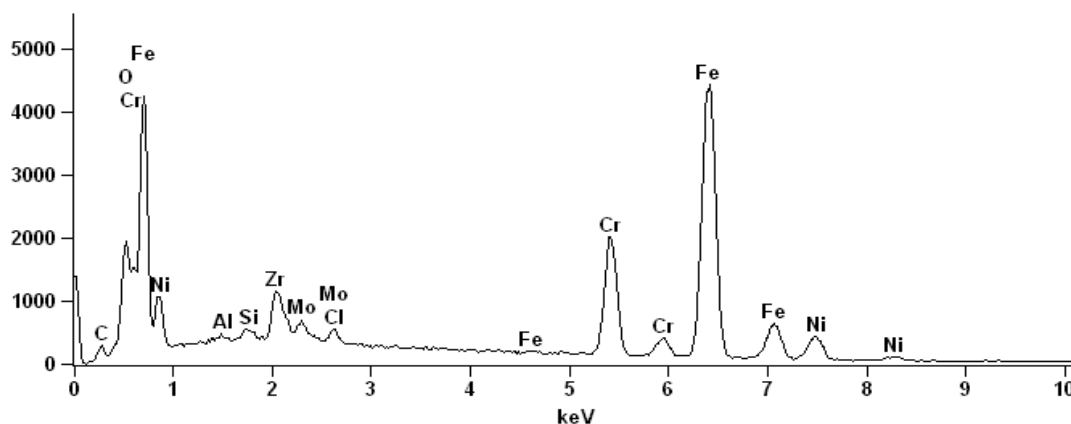
Compound %

	C	O	Na	Al	Cl	Fe	Zr	Ce
AISI 316 CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.13	25.53	0.52	0.13	1.73	3.76	57.87	8.34



Full scale counts: 4433

AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Mo-L
AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt 1	1.69	2.45	0.21	0.44	0.75	15.65	64.41	8.83	3.92	1.66

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Mo-L
AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.08	+/- 0.14	+/- 0.03	+/- 0.03	+/- 0.03	+/- 0.18	+/- 0.44	+/- 0.39	+/- 0.16	+/- 0.10

Atom %

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Mo-L
AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt 1	7.04	7.65	0.39	0.78	1.06	15.02	57.57	7.50	2.14	0.86

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

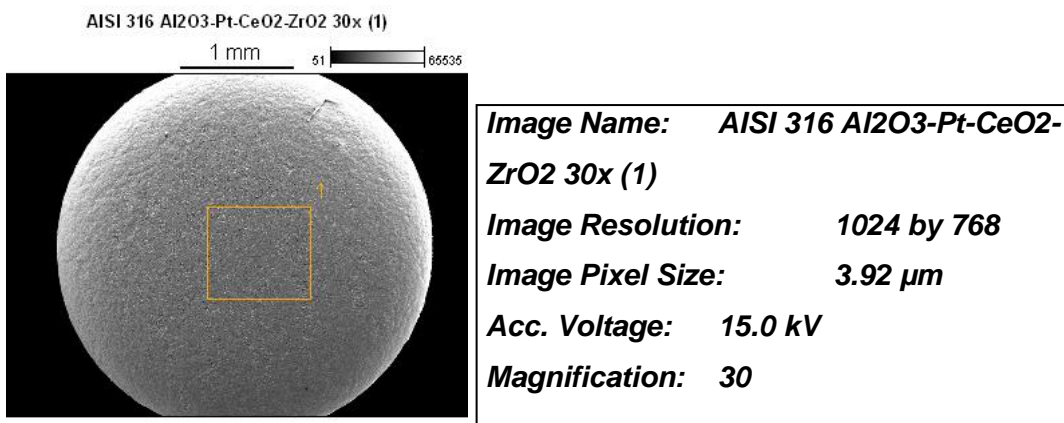
	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Mo-L
AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.32	+/- 0.45	+/- 0.05	+/- 0.05	+/- 0.05	+/- 0.17	+/- 0.39	+/- 0.33	+/- 0.09	+/- 0.05

Formula

	C-K	O-K	Al-K	Si-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Mo-L
AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt1	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo

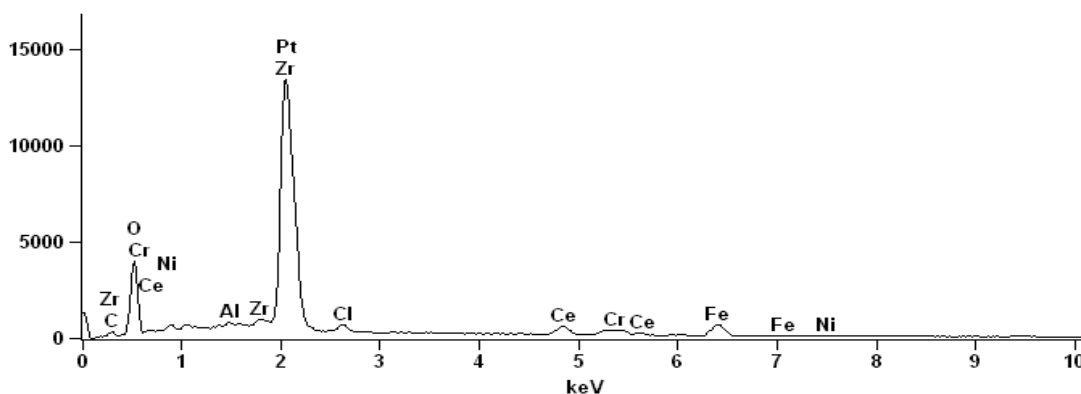
Compound %

	C	O	Al	Si	Cl	Cr	Fe	Ni	Zr	Mo
AISI 316 ZrO2 30x (1)_pt 1	1.69	2.45	0.21	0.44	0.75	15.65	64.41	8.83	3.92	1.66



Full scale counts: 13442

AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	1.83	19.55	0.35	1.24	1.95	7.17	1.06	40.36	8.67	17.81

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.08	+/- 0.60	+/- 0.03	+/- 0.08	+/- 0.08	+/- 0.24	+/- 0.14	+/- 1.09	+/- 0.34	+/- 1.50

Atom %

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	6.90	55.50	0.60	1.59	1.71	5.83	0.82	20.10	2.81	4.15

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

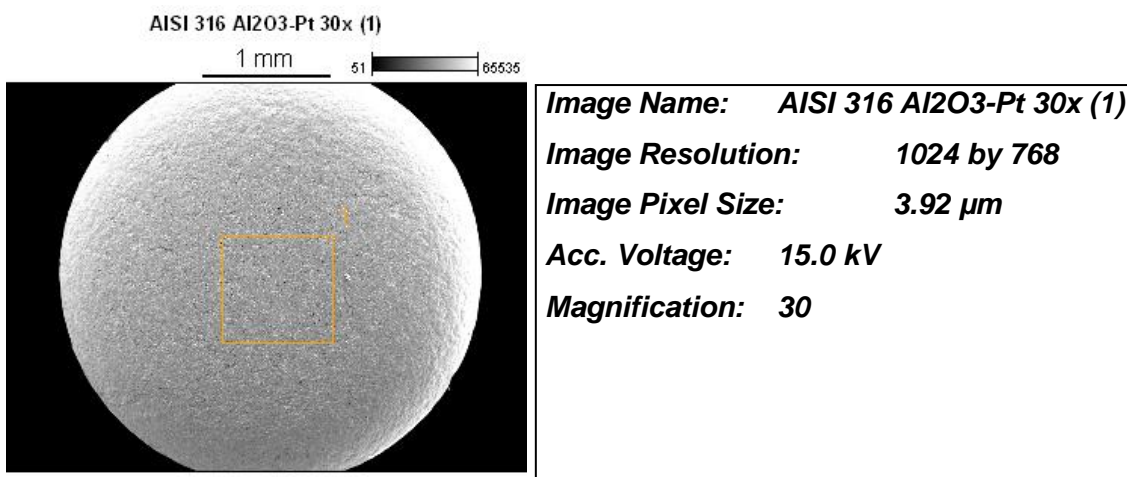
	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	+/- 0.32	+/- 1.70	+/- 0.04	+/- 0.10	+/- 0.07	+/- 0.20	+/- 0.11	+/- 0.54	+/- 0.11	+/- 0.35

Formula

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	C	O	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	Zr	Ce	Pt

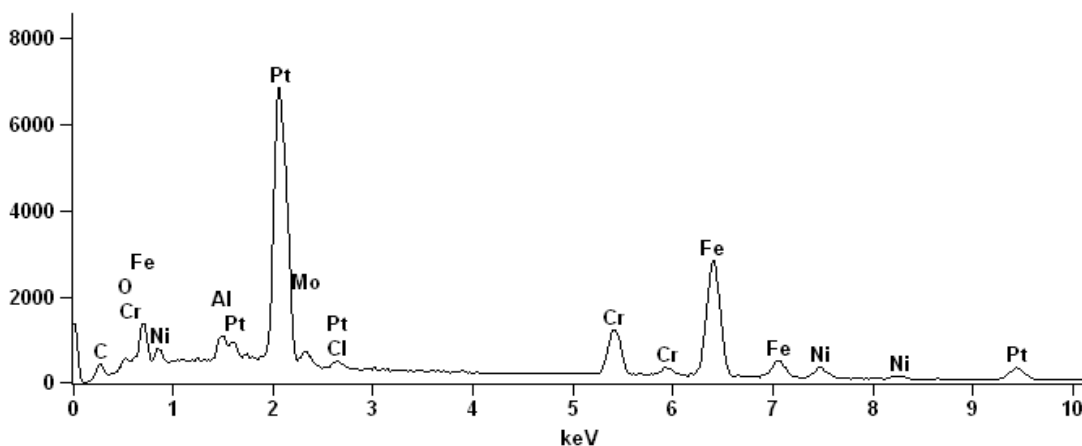
Compound %

	C	O	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	Zr	Ce	Pt
AISI 316 Al2O3-Pt-CeO2-ZrO2 30x (1)_pt1	1.83	19.55	0.35	1.24	1.95	7.17	1.06	40.36	8.67	17.81



Full scale counts: 6839

AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	2.72	0.91	1.07	0.45	9.50	35.97	5.55	1.88	41.96

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	+/- 0.16	+/- 0.15	+/- 0.05	+/- 0.04	+/- 0.10	+/- 0.35	+/- 0.18	+/- 0.20	+/- 0.33

Atom %

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	15.17	3.82	2.65	0.86	12.25	43.19	6.34	1.31	14.42

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

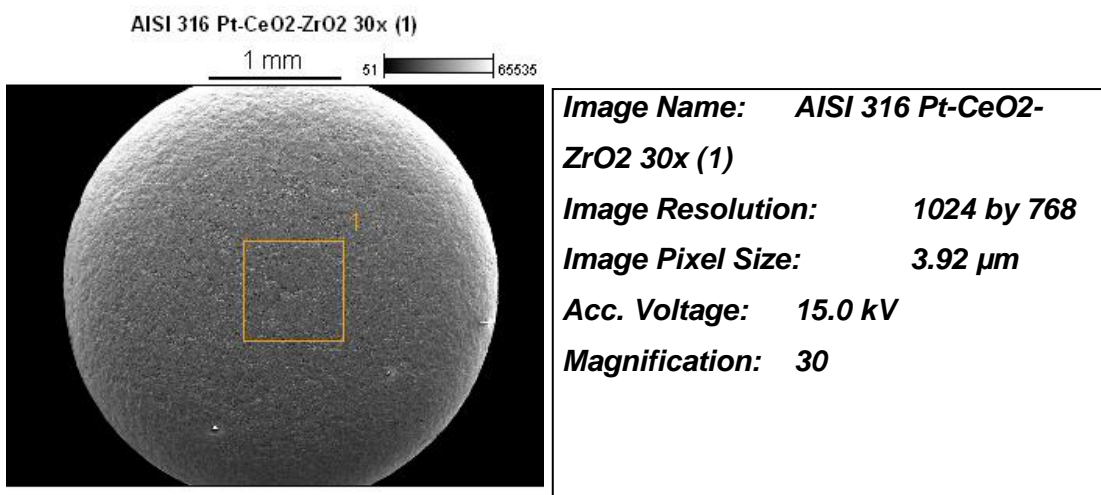
	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	+/- 0.87	+/- 0.63	+/- 0.14	+/- 0.07	+/- 0.13	+/- 0.42	+/- 0.21	+/- 0.14	+/- 0.11

Formula

	C-K	O-K	Al-K	Cl-K	Cr-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	C	O	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo	Pt

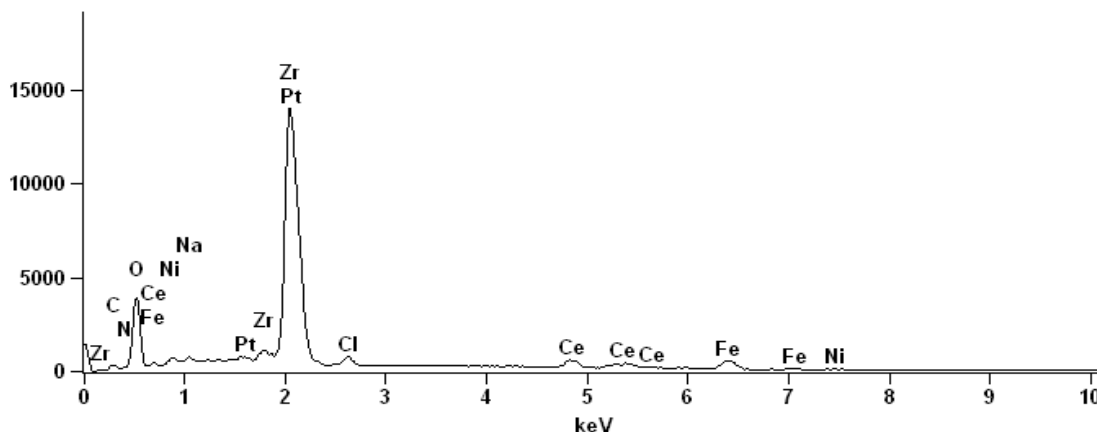
Compound %

	C	O	Al	Cl	Cr	Fe	Ni	Mo	Pt
AISI 316 Al2O3-Pt 30x (1)_pt1	2.72	0.91	1.07	0.45	9.50	35.97	5.55	1.88	41.96



Full scale counts: 13987

AISI 316 Pt-CeO₂-ZrO₂ 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	N-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.16	2.48	22.74	0.65	1.26	5.94	0.94	43.48	7.34	13.01

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	N-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/- 0.10	+/- 0.31	+/- 0.24	+/- 0.05	+/- 0.07	+/- 0.22	+/- 0.14	+/- 0.94	+/- 0.32	+/- 1.29

Atom %

	C-K	N-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	7.04	6.91	55.52	1.10	1.38	4.16	0.62	18.62	2.05	2.60

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

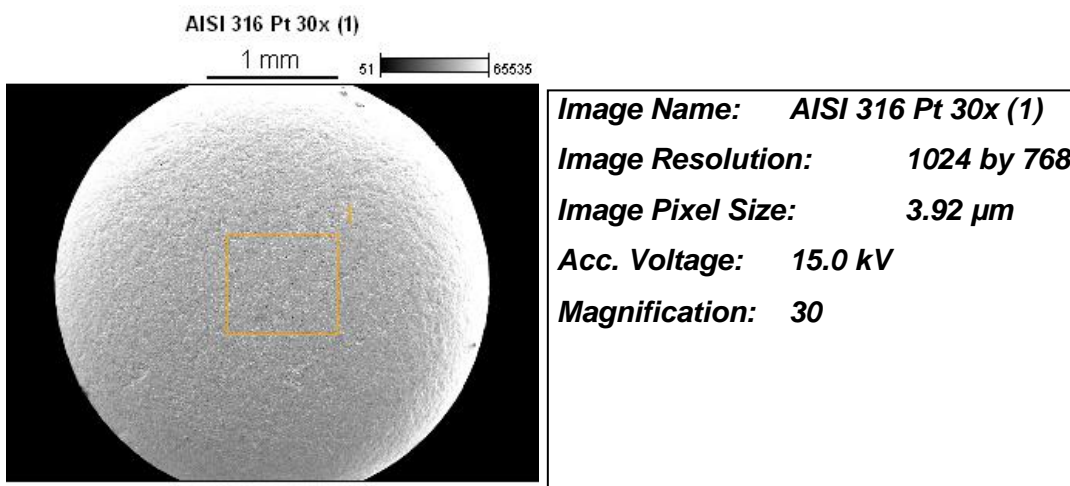
	C-K	N-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	+/- 0.34	+/- 0.86	+/- 0.59	+/- 0.08	+/- 0.08	+/- 0.16	+/- 0.09	+/- 0.40	+/- 0.09	+/- 0.26

Formula

	C-K	N-K	O-K	Na-K	Cl-K	Fe-K	Ni-K	Zr-L	Ce-L	Pt-M
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	C	N	O	Na	Cl	Fe	Ni	Zr	Ce	Pt

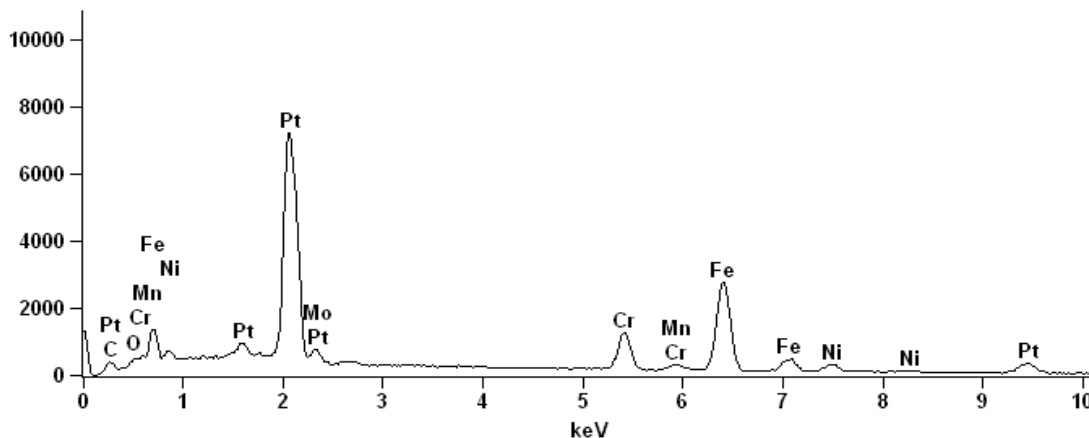
Compound %

	C	N	O	Na	Cl	Fe	Ni	Zr	Ce	Pt
AISI 316 Pt-CeO ₂ -ZrO ₂ 30x (1)_pt1	2.16	2.48	22.74	0.65	1.26	5.94	0.94	43.48	7.34	13.01



Full scale counts: 7207

AISI 316 Pt 30x (1)_pt1



Weight %

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Pt 30x (1)_pt1	2.89	0.97	8.90	0.47	35.07	5.03	1.85	44.81

Weight % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Pt 30x (1)_pt1	+/-0.11	+/-0.06	+/-0.17	+/-0.10	+/-0.36	+/-0.34	+/-0.21	+/-0.34

Atom %

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Pt 30x (1)_pt1	16.69	4.19	11.86	0.59	43.49	5.94	1.34	15.91

Atom % Error (+/- 1 Sigma)

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Pt 30x (1)_pt1	+/-0.63	+/-0.26	+/-0.22	+/-0.13	+/-0.44	+/-0.40	+/-0.15	+/-0.12

Formula

	C-K	O-K	Cr-K	Mn-K	Fe-K	Ni-K	Mo-L	Pt-M
AISI 316 Pt 30x (1)_pt1	C	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt

Compound %

	C	O	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Pt
AISI 316 Pt 30x (1)_pt1	2.89	0.97	8.90	0.47	35.07	5.03	1.85	44.81

Lämmityskokeiden tulokset taulukoituina

Taulukko 9. AISI 304 -teräslajin reagointi järjestys.

	Reagointi järjestys AISI 304							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
Koe1	7	8	5	4	6	1	2	3
Koe3	7	8	6	4	1	3	2	5
Koe5	7	-	4	6	2	1	3	5
Koe7	7	-	6	4	3	1	2	5
yht	28	16	21	18	12	6	9	18
keskiarvo	7	8	5,25	4,5	3	1,5	2,25	4,5
järjestys	7	8	6	4	3	1	2	4

Taulukko 10. AISI 304 -teräslajin loppuun reagointi järjestys.

	Reagoinnin loppumisjärjestys AISI 304							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
Koe1	6	8	5	3	7	1	2	4
Koe3	6	8	7	3	4	2	1	5
Koe5	7	-	3	6	5	1	2	4
Koe7	8	-	6	3	4	1	2	5
yht	27	16	21	15	20	5	7	18
keskiarvo	6,75	8	5,25	3,75	5	1,25	1,75	4,5
järjestys	7	8	6	3	5	1	2	4

Taulukko 11. AISI 304 -teräslajin yhdistetyt tulokset.

	AISI 304-teräslajin yhdistetyt tulokset							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
alkamisjärjestys ka	7	8	5,25	4,5	3	1,5	2,25	4,5
loppumisjärjestys ka	6,75	8	5,25	3,75	5	1,25	1,75	4,5
yhdistetty ka	6,875	8	5,25	4,125	4	1,375	2	4,5
järjestys	7	8	6	4	3	1	2	5

Taulukko 12. AISI 316 -teräslajin reagointi järjestys.

	Reagointi järjestys AISI 316							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
Koe2	8	3	2	6	5	4	1	7
Koe4	8	4	3	5	6	2	1	7
Koe6	8	3	4	5	6	2	1	7
Koe8	5	2	4	6	7	3	1	8
yht	29	12	13	22	24	11	4	29
keskiarvo	7,25	3	3,25	5,5	6	2,75	1	7,25
järjestys	7	3	4	5	6	2	1	7

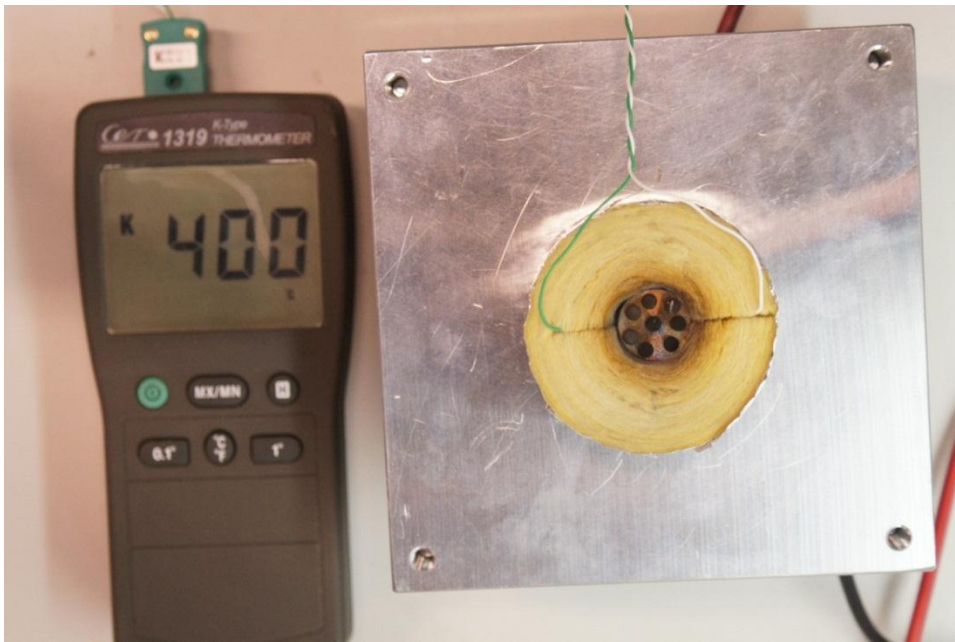
Taulukko 13. AISI 316 -teräslajin loppuun reagointi järjestys.

	Reagoinnin loppumisjärjestys AISI 316							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
Koe2	8	5	4	2	6	3	1	7
Koe4	8	6	2	3	7	4	1	5
Koe6	8	3	4	5	6	2	1	7
Koe8	8	3	2	5	7	4	1	6
yht	32	17	12	15	26	13	4	25
keskiarvo	8	4,25	3	3,75	6,5	3,25	1	6,25
järjestys	8	5	2	4	7	3	1	6

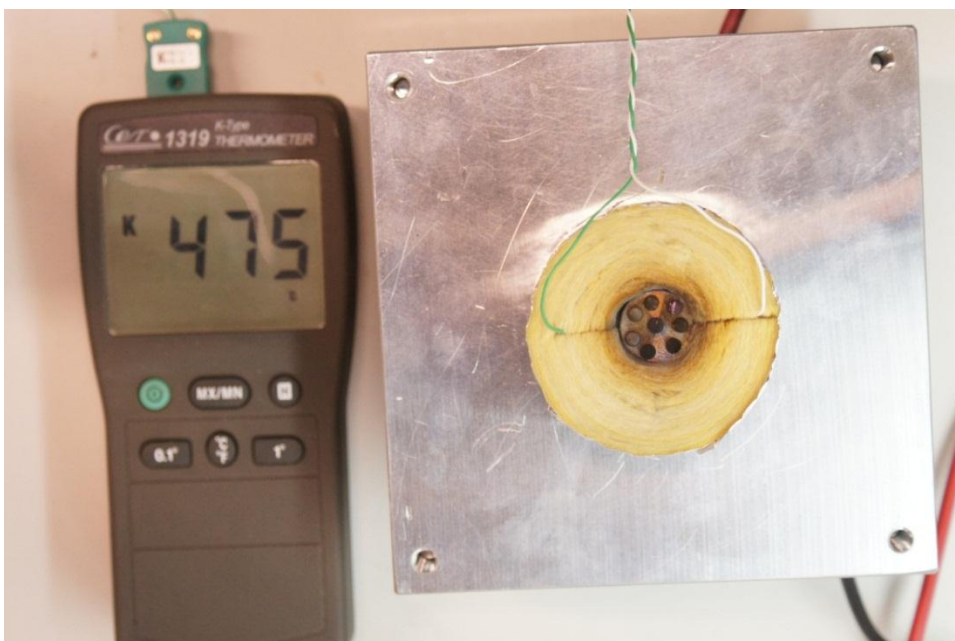
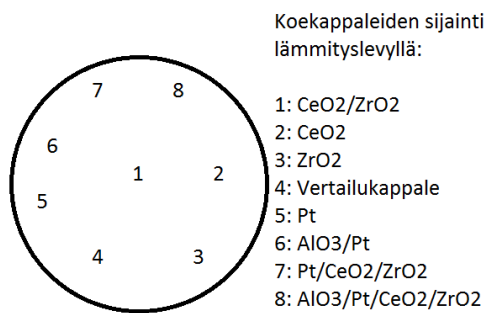
Taulukko 14. AISI 316 -teräslajin yhdistetyt tulokset.

	AISI 316-teräslajin yhdistetyt tulokset							
	Referenssi	Pt	Al2O3/Pt	Al2O3/Pt/CeO2/ZrO2	Pt/CeO2/ZrO2	CeO2/ZrO2	CeO2	ZrO2
alkamisjärjestys ka	7,25	3	3,25	5,5	6	2,75	1	7,25
loppumisjärjestys ka	8	4,25	3	3,75	6,5	3,25	1	6,25
yhdistetty ka	7,625	3,63	3,125	4,625	6,25	3	1	6,75
järjestys	8	4	3	5	6	2	1	7

Lämmityskokeen 2 seurantakuvat

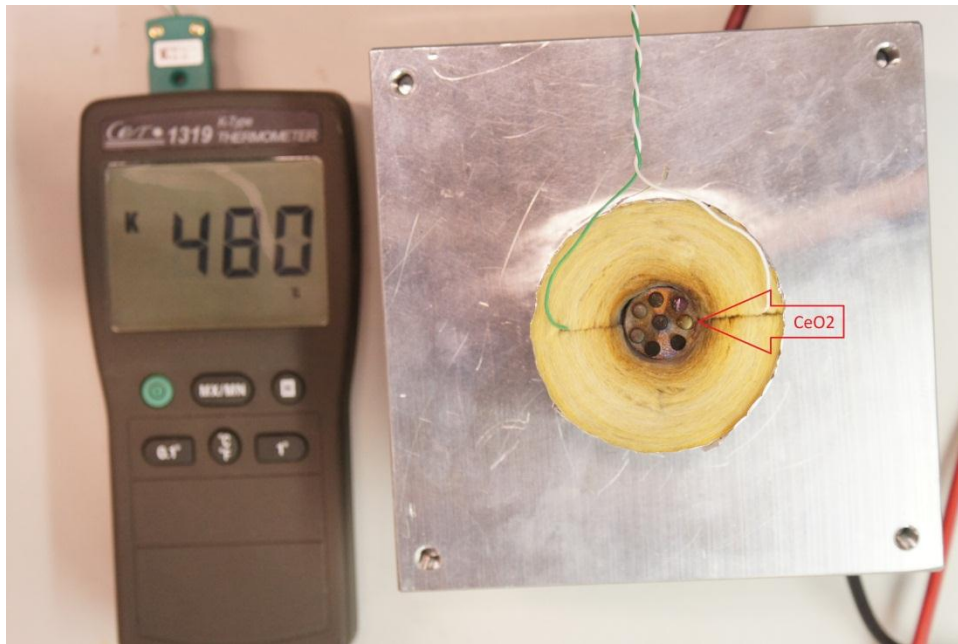


Kuva 22: Lämmityslaitte, termoelementtiyksikkö ja nokeentuneet koekappaleet.

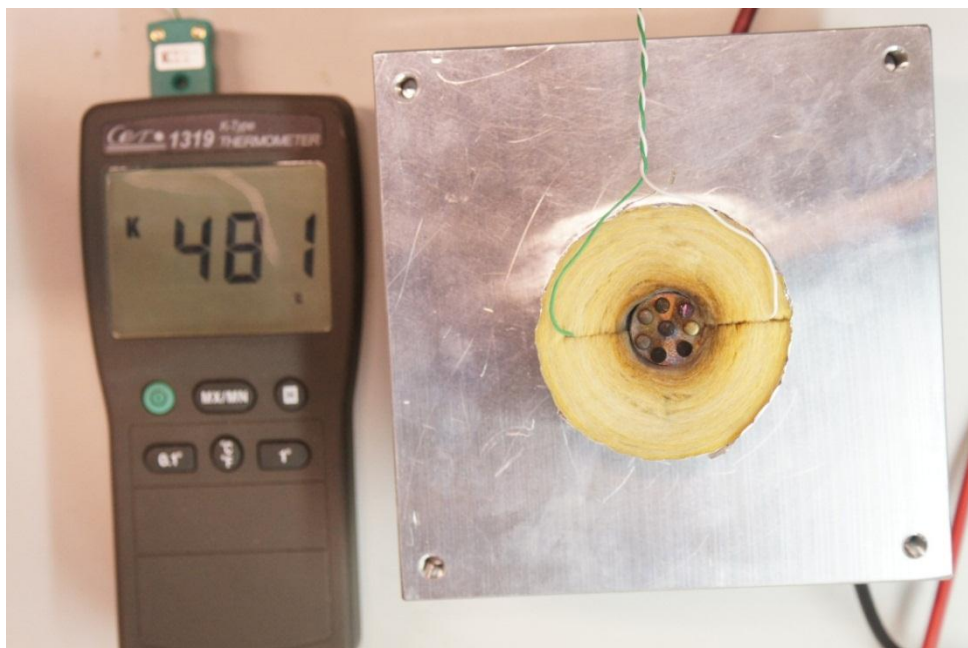
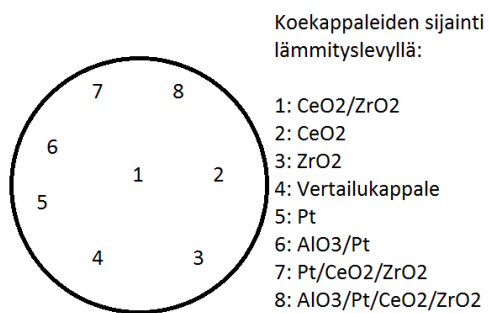


Kuva 23: Kaikki koekappaleet ovat vielä nokeentuneena.

Lämmityskokeen 2 seurantakuvat

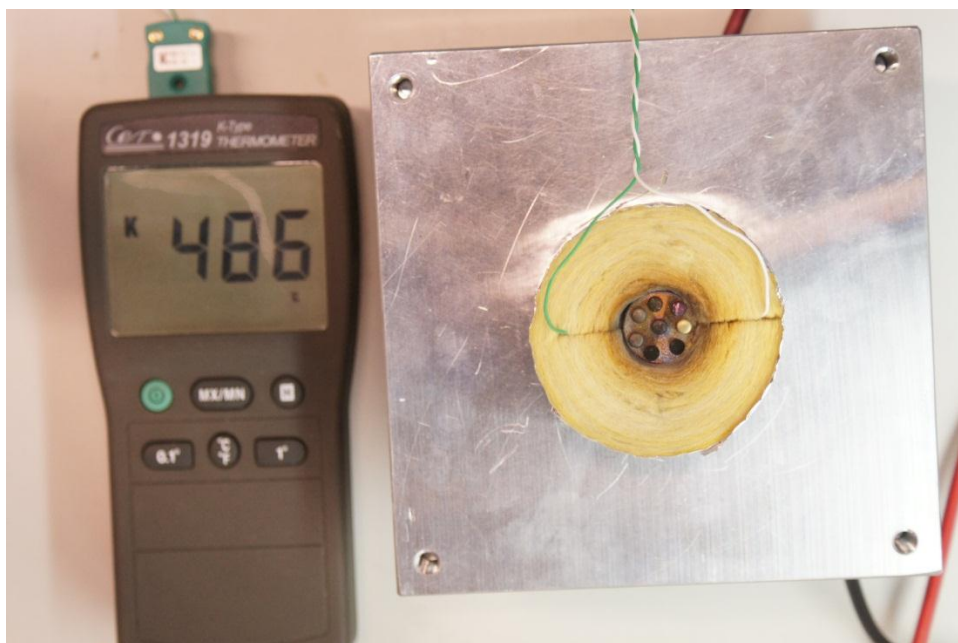


Kuva 24: Ceriumdioksidi (CeO_2) on alkanut reagoimaan oikeassa reunassa lämmityslevyä.

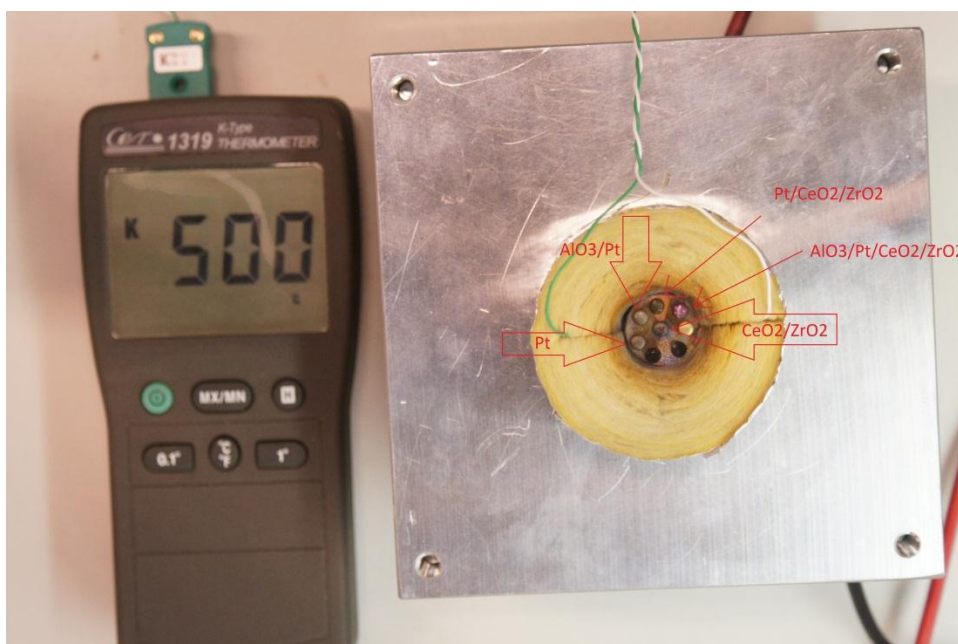
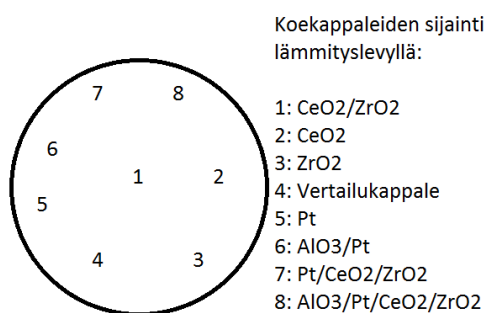


Kuva 24: CeO_2 on lähes puhdistunut.

Lämmityskokeen 2 seurantakuvat

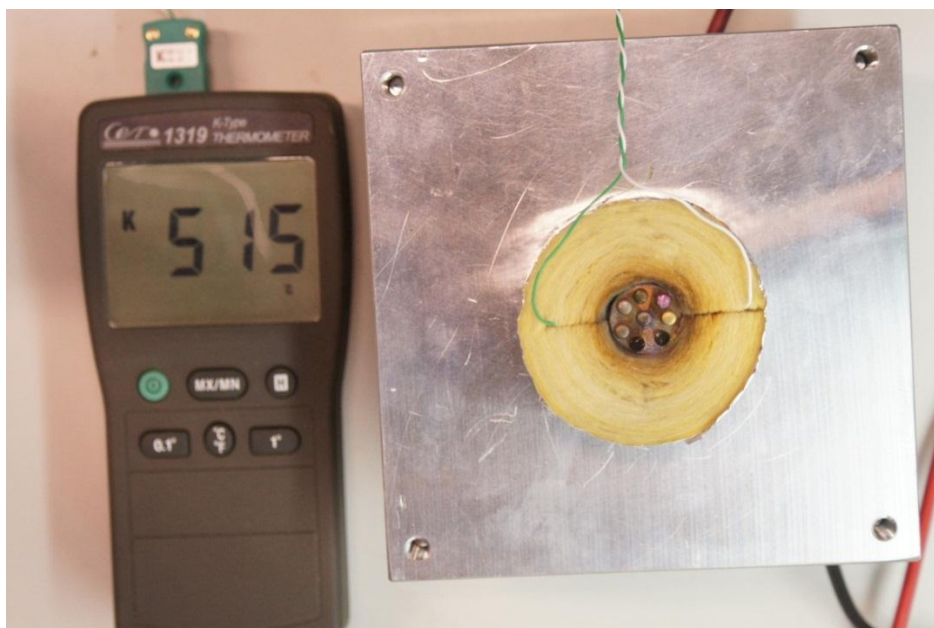


Kuva 25: $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, Pt ja $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ alkavat reagoida. CeO_2 on täysin puhdistunut.

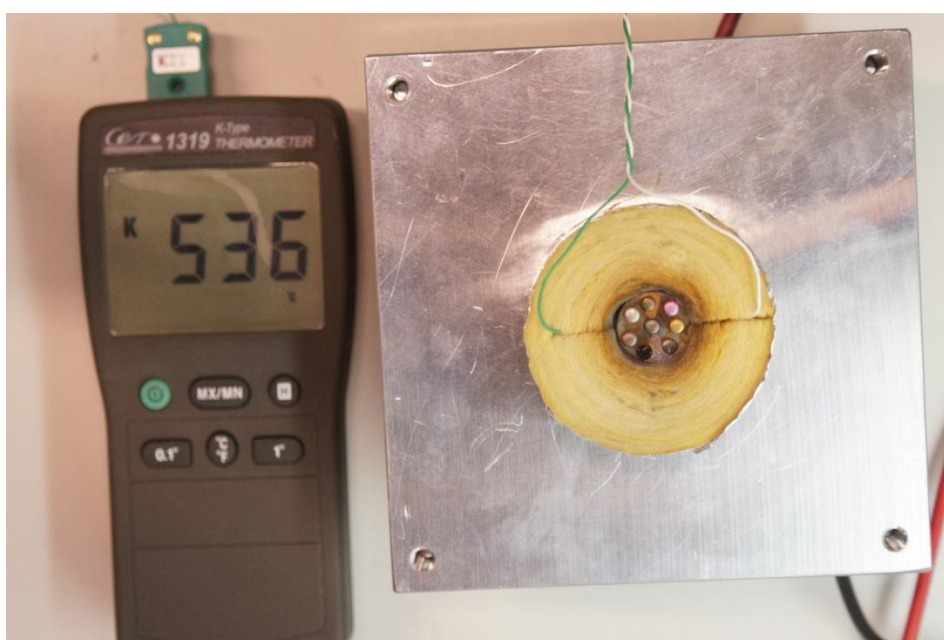
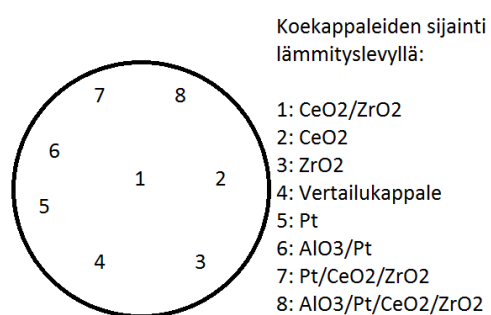


Kuva 25: $\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ ja $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Pt}/\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ alkavat reagoida.

Lämmityskokeen 2 seurantakuvat

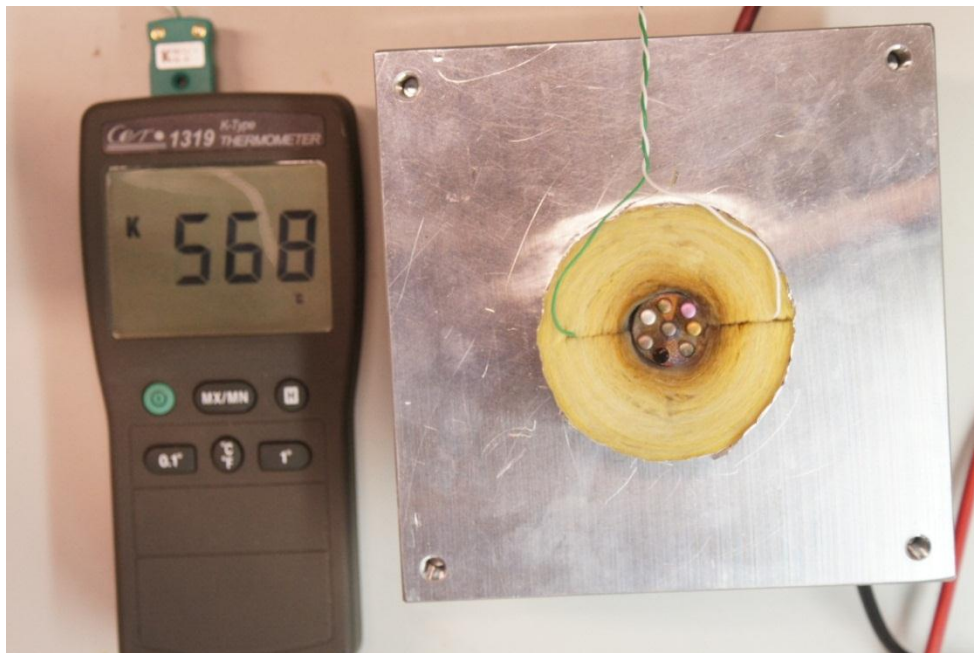


Kuva 26: Vertailukappale ja zirkoniumdioksidi ovat ainoat reagoimattomat koekappaleet.

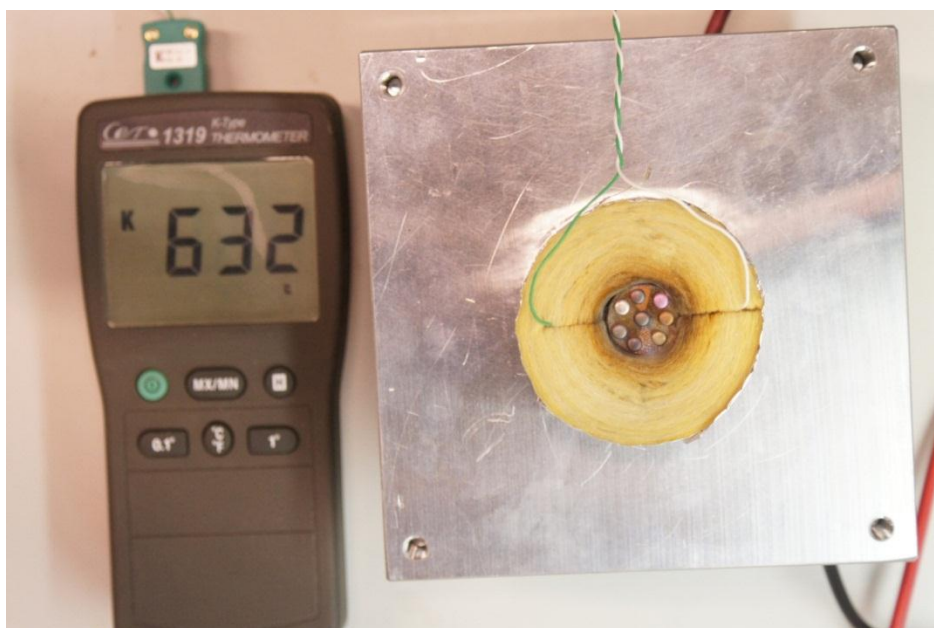
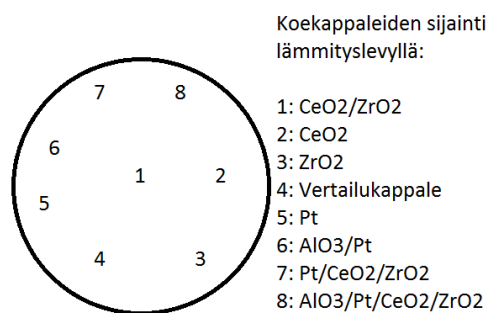


Kuva 27: Zirkoniumdioksidi on alkanut reagoida. Vertailukappale reagoimaton.

Lämmityskokeen 2 seurantakuvat



Kuva 27: Zirkoniumdioksidin reagointi jatkuu ja vertailukappale on ainoa reagoimaton koekappale, muiden koekappaleiden ollessa jo täysin puhdistuneita.



Kuva 28: Kaikki koekappaleet ovat puhdistuneet noesta.