



Osaamista
ja oivallusta
tulevaisuuden
tekemiseen

Juuso Hukkila

Ultratest IP-8 -ultraäänimittausjärjestelmän menetelmän kehitys ja testaus

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalyttikko (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

27.11.2019

Tekijä Otsikko Sivumäärä Aika	Juuso Hukkila Ultratest IP-8 -ultraäänimittausjärjestelmän menetelmän kehitys ja testaus 23 sivua + 15 liitettä 27.11.2019
Tutkinto	laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma	laboratorioanalytiikka
Ohjaajat	Yliopettaja Jukka Niiranen Kehityspäällikkö Gunnar Laurén Kehityspäällikkö Janne Liimatainen
Tämä opinnäytetyö tehtiin Weberin tuotekehitysosastolla Paraisilla. Weber on osa Saint-Gobain konsernia ja yksi johtavista rakennustuoteteollisuuden toimijoista. Työn aiheena on seinälaastin kovettumisen seuraamiseen käytettävä Ultratest IP-8-ultraäänimittausjärjestelmä ja siihen sovellettava kineettinen tunnus -menetelmä. Seinälaastin raaka-aineet sekoitetaan veteen, jonka jälkeen kovettuvan laastin läpi ohjataan ultraäänipulssi minuutin välein 140 minuutin ajan. Ultraäänimittajärjestelmän vastaanotin kirjaa äänennopeuden jokaisesta pulssista. Saatuja tuloksia käsitellään Excel-taulukossa. Tarkoituksena on luoda tuotekohtainen, neljätoistaosainen kineettinen tunnus sovittamalla alkuperäisen äänennopeus/mittausaika-käyrän päälle logaritminen käyrä, joka koostuu neljästätoista kolmen muuttujan funktioista. Yksi työn tavoitteista on erottaa kuivumisprosessissa tapahtuvia reaktioita toisistaan sekä tuotekohtaisesti kiinnittää tunnistettu reaktio kineettisen tunnuksen huippuihin. Tätä varten suunnitellaan standardinlisäyssarjaa. Projektin aikana onnistuttiin osittain tekemään tunnus tuotteelle, mutta suurin osa työajasta kului taulukko-ohjelman luontiin sekä sen säätöjen tekemiseen, eikä täten tarkemmille mittauksille ollut aikaa. Lopputuloksena ei ole valmis laadunvalvonnan työväline, mutta lisämitauksilla ja ohjelman säätämisellä sellainen on mahdollista kehittää.	
Avainsanat	Hydrataatio, ultraäänimittaus, sementti

Author Title Number of Pages Date	Juuso Hukkila Method Development and Testing of Ultratest IP-8-Ultrasonic Measuring System 23 pages + 15 appendices 27 November 2019
Degree	Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme	Laboratory sciences
Instructors	Jukka Niiranen, Principal lecturer Gunnar Laurén, Development Manager Janne Liimatainen, Development Manager
This study was made in the research and development department of Weber in Parainen, Finland. Weber is part of Saint-Gobain corporation and is the world leader in industrial mortars. The aim of this study was to test the ultrasound measuring system IP-8 and to develop and test the kinetic fingerprinting method. After the ingredients of mortar were mixed with water, an ultrasound pulse was directed through the setting mortar every minute for the period of 140 minutes. The measuring system receiver recorded the speed of the pulse. The data was processed in a Excel spreadsheet. The goal was to create a kinetic fingerprint consisting of fourteen terms by fitting a logarithmic curve on top of the original speed of sound/time graph. The fourteen terms were fitted by adjusting the three changing parameters in each term. One of the objectives was to detect and separate reactions in the setting process of the mortar and to label a specific peak with the reaction in the kinetic fingerprint. This was planned to be done with a standard addition series. A kinetic fingerprint was made for one product, but most of the project was spent creating the Excel-tables. The ending result was not a ready-to-use tool for quality control. With more measurements and more time spent adjusting the Excel workbook a ready-to-use tool can be developed.	
Keywords	Hydration, ultrasonic measurement, cement

Sisällys

Lyhenteet ja käsitteet

1	Johdanto	1
2	Aineisto	2
3	Seinälaastin perusteita	2
4	Menetelmät	6
4.1	Ultratest IP-8	6
4.2	Sitomisaika-arvojen merkitseminen ultraäänikuvaajaan	8
5	Kineettinen tunnus	9
6	Kineettisen tunnuksen laskennalliset arvot	16
7	Mittaukset	18
8	Tulokset	19
9	Pohdinta	22
	Lähteet	23

Liitteet

Liite 1. Vertailuarvojen kaavat

Liite 2. Visual Basic For Application

Liite 3. Tuotteen D kuvaajat

Lyhenteet ja käsitteet

Ajanjakso Tässä opinnäytetyössä ajanjaksolla tarkoitetaan logistista regressiokäyrää, joka vastaa kymmenen minuutin osaa kuvaajasta. Kuvaajan y-akselina toimii äänennopeus laastissa ja x-akselina on mittausaika. Ajanjakso laskeetaan kolmen muuttujan funktiolla, joka esitellään Kineettinen tunnus- osiossa.

CCN CCN eli cement chemist notation on sementtikemiassa käytettävä yhdisteiden merkintätapa.

Huokosneste

Sementin ja veden hydrataatioreaktiot tapahtuvat huokosnesteessä. Sementtipastaan jää kapillaarihuokosia, joissa on raaka-aineita sekä vettä, jotka liukenemis- ja saostumisreaktioilla aiheuttavat mm. laastin kovettumisen. [1, s. 1]

Hydrataatio Tarkoittaa reaktiota, jossa aineeseen lisätään vettä. Sementtikemiassa kyseessä on sementin raaka-ainemineraalien kiderakenteisiin lisäystä vedestä. [2, s. 17]

Hydrataation lämpöenergia

Sementin ja veden väliset hydrataatioreaktiot ovat eksotermisiä eli ne luovuttavat lämpöä ulkoiseen systeemiin. Suuret määrät sementtiä nopeasti kovettuessaan luovuttavat paljon energiaa, jolla voi olla vaikutuksia laatuun ja pahimmassa tapauksessa aiheuttaa välittömän kovettumisen. [3] Lämpönlouovutukseen pyritään vaikuttamaan lisäaineilla sekä sitä seurataan lämpöä mittaamalla.

Kimmokerroin

Kimmokerroin on elastinen kerroin, joka vaikuttaa äänen nopeuteen materiaalissa. Se on kappaleeseen kohdistuvan jännityksen suhde sen aikaansaamaan suhteelliseen venymään, ja se kuvaa kappaleen venymistä venyttävän voiman vaikutuksesta. [4]

Klinkkeri Klinkkeri on sementin perusosa, jota valmistetaan polttamalla alumiini-, rauta-, pii- sekä kalsiumpitoisia raaka-aineita kuten kalkkikiveä ja savea noin 1400 - 1500 °C:ssa. [5, s. 1] Poltetu materiaali jauhetaan hienoksi jauheeksi sekä siihen lisätään kipsiä ja muita lisäaineita haluttujen ominaisuuksien saavuttamiseksi. Polton aikana klinkkeriin muodostuu aliitti-, be-liitti-, aluminaatti- sekä ferriittimineraaleja, jotka vaikuttavat pääosin sen kemiallisiin reaktioihin.

Poissonin luku

Materiaalia venytettäessä se ohenee tietyssä suhteessa. Tätä ainekohtaista suhdetta kutsutaan Poissonin luvuksi.

Sitomisaika Sitomisaika määritellään työstettävyyttä mittaamalla. Alkusitomisajaksi kutsutaan hetkeä, jolloin työstettävyys loppuu laastin tai betonin valamisen jälkeen. Loppusitomisaika saavutetaan, kun tuote on kovettunut niin että mahdolliset tukirakenteet voidaan poistaa. [6]

Työstettävyys

Työstettävyys on laastin ja betonin ominaisuus. Se kuvaa aikaa, jolloin tuotetta voidaan levittää vaivatta.

Välitön kovettuminen (Flash-set)

Välitön kovettuminen on trikalsium-aluminaatin aiheuttama tavoitekovettumisaikaa nopeampi kovettuminen, joka aiheuttaa heikkoutta laastiin ja vähentää työstöaikaa. Tätä voidaan estää lisäämällä kipsiä huokosnesteeseen.

1 Johdanto

Opinnäytetyö tehtiin seinälaasteja valmistavan Weberin tuotekehitysyksikön toimeksian-
nosta. Yksikkö sijaitsee tuotantolaitoksen yhteydessä Paraisilla. Parainen on kalkkiki-
vialuetta ja siellä on valmistettu poltettua kalkkia jo yli sadan vuoden ajan. Sementtiteol-
lisuus on yhä tärkein työllistäjä alueella. Weber Oy toimii Nordkalkin kaivoksen liepeillä,
josta osa raaka-aineista hankitaan.

Tekijä työskentelee päätoimisesti Paraisten tehtaalla tuotantotöissä. Työstä saatu koke-
mus tuotteiden valmistusprosesseista, tuotannon laadunvalvonnasta ja raaka-aineista
antaa pohjaa opinnäytetyön tekoon.
Itse mittaukset tehtiin tuotekehityksen laboratoriossa sijaitsevassa lämpötilasäädelyssä
huoneessa. Työ rajattiin yhdelle tuotteelle tehtyyn mittaussarjaan menetelmän perus-
idean toteutuskelpoisuuden selvittämiseksi.

Ultratest IP-8 -ultraäänimittausjärjestelmällä mitataan äänen nopeutta sen kulkiessa ko-
vettuvan seinälaastin läpi. Tuloksista muodostuu kuvaaja, josta voidaan seurata kovet-
tumisen kulkua. Kuvaajaan voidaan asettaa tunnuksia eri vaiheille, kuten alku- ja loppu-
sitomisajoille.

Laitteelle on kehitetty menetelmä, jossa tuotteille luodaan yksilölliset kineettiset tunnuk-
set. Menetelmä esitellään yrityksen sisäisessä muistiossa, jota tulkitsemalla tehdään Ex-
cel-taulukko kineettistä tunnusta varten. Tämän opinnäytetyön tavoitteena on kokeilla,
toimiiko kineettinen tunnus sekä onko saaduista tuloksista mahdollista tulkita eri reakti-
oita tai laaturvirheitä tuotteissa. Tärkein tavoite on luoda käyttäjästä riippumaton tulosten-
käsittelytaulukko, jota voidaan käyttää laadunvalvonnassa.

Teoria osiossa käydään läpi Excel-ratkaisijan käyttöä, makrojen ohjelmoimista sekä
muistion kaavoja. Kaavojen avulla iteroidaan logaritminen kuvaaja ja rakennetaan ki-
neettinen tunnus. Tärkeimpiä lähteitä ovat sisäinen muistio, haastattelut, kokoukset, oh-
jekirjat ja työohjeet. Liitteenä löytyy ratkaisin-makrojen koodit, joilla Excel-taulukon sovi-
tusnäppäimet ohjelmoitiin.

2 Aineisto

Opinnäyte perustuu yrityksen sisäiseen muistioon, jossa Kineettinen tunnus -menetelmää käytetään betoneille. Tästä muistiosta ovat peräisin käytetyt kaavat, jotka tulkittiin ja muokattiin Excel-taulukoon. Teoriaa käytiin läpi opinnäytetyön ohjaajien kanssa kokouksissa sekä kirjallisuus- ja internetlähteistä. Ultraäänimittalaitteen käyttöperiaatteet opeteltiin ohjekirjasta ja Ultratestin internet-sivuilta, josta löytyy päivitettyt versiot. Vicat-kojeen ja muiden laadunvalvonnalanlaitteiden periaatteet saatiin työohjeista.

3 Seinälaastin perusteita

Seinälaastin perusraaka-aineet ovat vesi, sementti ja hieno runkoaine kuten hiekka. Hiekan sijasta voidaan käyttää kierrätettyjä materiaaleita kuten jauhettua betonia. Sementin sijasta voidaan käyttää myös muita liima-aineita, mutta portlandsementti on yleisin ja eniten käytetty niin seinälaasteissa kuin betoneissakin. Lisäaineilla ja runkoaineiden valinnalla tuotetaan erilaisten laastien ominaisuudet. Yleisimpiä lisäaineita ovat silikaatit, kipsi ja aluminaattisementti.

Tässä työssä mitattiin seinälaastituotetta, jonka pohjana toimii portlandsementti. Tuotetta käytetään pieniin asennus- ja tasoitustöihin ja sen ominaisuuksiin kuuluu nopea kovettuminen sekä noin tunnin työstöaika. Tarkkaa koostumusta tietämättä voidaan arvioida, että portlandsementtipohjaisena tuotteena tärkeimmät reaktiot tapahtuvat klinkkerissä olevien mineraalien aliitti Ca_3SiO_5 (CCN C₃S), beliitti Ca_2SiO_4 (CCN C₂S), trikalسيوم-aluminaatti $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ (CCN C₃A) ja tetrakalsium aluminoferritiitti $2(\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5)$ (CCN C₄AF) sekä veden välillä (CCN H). [7]

Sementtikemiassa käytetään omaa merkintätapaa (CCN Cement chemist notation) kemiallisille reaktioille, jotta reaktioyhtälöistä tulisi lyhyempiä ja selvempiä kuten alla olevassa taulukko 1:ssä näkyy.

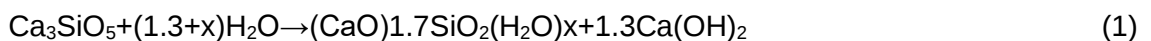
Osa tässä osiossa olevista reaktioyhtälöistä on merkitty normaalin käytännön mukaan, mutta pidemmät yhtälöt ovat kirjattu sementtikemian merkintätavan mukaan.

Sementtipohjaisten laastien neljä perusmineraalia reagoivat eri tahdissa ja ne muodostavat erilaisia kiinteitä aineita seinälaastipastassa. Seuraavassa läpikäydyt reaktiot on syntetisoitu yksitellen puhtaista raaka-aineista. Tästä saa kuvan syntyvistä reaktiotuotteista ja reaktioiden kulusta, vaikka sementin ja veden sekoittuessa tapahtuu useita muita pienempiä ja jopa tuntemattomia reaktioita raaka-aineiden vaihtelevuuden ja laatuerojen takia.

Taulukko 1. Sementtikemistien merkintätapa yleisimmille sementissä käytettäville yhdisteille. [8]

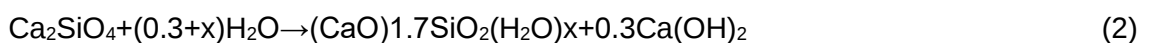
C=CaO	M=MgO
S=SiO ₂	T=TiO ₂
A=Al ₂ O ₃	H=H ₂ O
F=Fe ₂ O ₃	$\bar{S}$ =SO ₃
K=K ₂ O	$\bar{C}$ =CO ₂
N=Na ₂ O	

Kalsiumsilikaattimineraalit aliitti ja beliitti ovat yleisimpiä portlandsementistä löytyvistä mineraaleista, jotka vaikuttavat pääosin alkupään vahvuuden kehitykseen. Veteen yksitellen sekoittuessaan ne reagoivat seuraavien reaktioyhtälöiden mukaan:



jossa (CaO)1.7SiO₂(H₂O)x on kalsiumsilikaattihydraattigeeli (C-S-H), CH on kalsiumhydroksiitti, toiselta nimeltään portlandiitti. Aliittihydrataation kinetiikka muistuttaa huomattavasti koko portlandsementin hydrataatiota, sillä sen kovettuminen tapahtuu suurin piirtein samaa tahtia kuin koko portlandsementin kovettuminen. [7]

Beliitti reagoi seuraavasti:



Hydrataatituotteet ovat samoja kuin aliitin reaktiossa, mutta kalsiumhydroksidia muodostuu vähemmän. Beliitti liukenee hitaammin kuin aliitti, joten hydrataation nopeus on hitaampi. Beliitti ei lisää sementin aikaisen vaiheen vahvistumista, mutta se vahvistaa huomattavasti kovettunutta/kypsää laastia. [7]

Trikalsium-aluminaatin $\text{Ca}_3\text{Al}_2\text{O}_6$ sekä tetrakalsium aluminoferritiin $2(\text{Ca}_2\text{AlFeO}_5)$ hydrataatio on jonkin verran monimutkaisempi kuin kalsiumsilikaattien. Tapahtuvat reaktiot riippuvat siitä, onko sulfaatti-ioneita läsnä huokosnesteessä. Trikalsium-aluminaatti on hyvin liukenevaa, jopa aliittia liukenevampaa. Trikalsium-aluminaatin liuetessa veteen tapahtuu seuraava reaktio:



Jossa ensimmäinen reaktio on erittäin nopea ja toinen reaktio tapahtuu hitaammin. Lopputuotteena saatava C_3AH_6 on nimeltään hydrogarnet. Ensimmäinen reaktio on niin nopea, että jos sen annetaan tapahtua portlandsementtipastassa, vapauttaisi se suuret määrät lämpöä, mistä seuraisi laastin kovettuminen muutaman minuutin jälkeen sekoituksesta. Tätä ei toivottua tilaa kutsutaan välittömäksi kovettumiseksi eli flash-setiksi. [7]

Tästä syystä portlandsementtiin lisätään kipsiä ($\text{C} \bar{\text{S}} \text{H}_2$), jonka tarkoituksena on estää tätä tapahtumasta. Kipsi on erittäin liukenevaa, jolloin se luovuttaa kalsium ja sulfaatti-ioneita huokosnesteeseen. Sulfaattien läsnäolo pakottaa C_3A :n käymään läpi erilaisen hydrataatioreaktion. Kipsin ja C_3A :n reaktio on:



Jossa $\text{C}_6\text{A} \bar{\text{S}}_3 \text{H}_{32}$ on mineraali nimeltään ettringiitti. Kaikissa portlandsementeissä on kipsiä siksi (4) on C_3A :n päähydrataatioreaktio. [7]

Hydrogarnettia voi silti muodostua pieniä määriä (3), mutta jos portlandsementissä oleva kipsi ehtii reagoida kokonaan ennen kuin C_3A , niin silloin sulfaatti-ionien konsentraatio huokosnesteessä pienenee radikaalisti ja ettringiitti muuttuu epävakaaaksi. Tällöin se muuttuu toiseen kiinteään faasiin, joka vaatii vähemmän sulfaatteja:



Jossa uusi tuote on nimeltään monosulfaattiamiini (C_4ASH_{12}). Yleisesti useimmissa sementteissä ei ole tarpeeksi kipsiä reagoimaan kaiken C_3A :n kanssa, minkä takia suurin osa tai kaikki ettringiitistä muuttuu monosulfaattiamiiniksi muutaman päivän sisällä. [7]

Molemmat reaktiot 4 ja 5 ovat eksotermisiä ja tuottavat lämpöä sementin hydrataatioprosessissa. C_3A :n aikaisen vaiheen hydrataatio joka muodostaa ettringiittiä on nopea, millä on vaikutuksia alkupään kinetiikkaan. Niin kuin aikainen C-S-H:n muodostuminen, ettringiitin muodostuminen erottaa C_3A hiukkaset huokosnesteessä ja näin hidastaa niiden liukenemista. [7]

Usean tunnin jälkeen aikaisin muodostunut ettringiitti muuttuu monosulfaattiamiiniksi, jonka aikana C_3A hiukkaset liukenevat ja saostuvat nopeasti uudelleen vaikuttaen näin koko sementin kovettumisen kinetiikkaan. [7]

Lisättyjen sulfaatti-ionien reaktiot

Yleensä sementissä ei ole tarpeeksi kipsiä reagoimaan kaiken C_3A :n ja C_4AF :n kanssa, jolloin ettringiitti muuttuu monosulfaatiksi. Siksi kovettuneessa sementtipastassa löytyy yleensä monosulfaattia mutta ei juurikaan ettringiittiä. [7]

Jos sementtipastaan tulee kovettumisen aikana uusi sulfaatti-ionilähde, niin silloin on termodynaamisesti kannattavaa muodostaa ettringiittiä uudelleen. Tämä tapahtuu jo muodostuneen monosulfaatin kustannuksella, mikä johtaa tuotteen laatuvirheisiin ja heikkouteen. [7]

Ettringiitillä ja muilla reaktiotuotteilla on omat kimmokertoimensa ja suurien määrien muodostuminen muuttaa äänennopeutta laastissa. Äänennopeuden muutoksia seurataan ultraäänimittajärjestelmällä. [7]

4 Menetelmät

4.1 Ultratest IP-8

Ultraääniaallot ovat akustisia aaltoja, joiden taajuus on korkeampi kuin 20 kHz. Ne kulkevat aineen läpi paineen muutoksina. äänen nopeus muuttuu materiaalin ominaisuuksien mukaan. Atomien väliset sidokset venyvät, kun ääniaalto kulkee aineen läpi ja palautuvat takaisin sen mentyä. Tätä kuvaa aineen elastisuus. Ääniaallon nopeus riippuu osittain atomien välisten sidosten voimista. Vahvat sidokset vaikuttavat atomien liikkeeseen nopeammin, jolloin ääniaaltokin liikkuu nopeammin kuin se tekisi heikkojen sidosten omaavien atomien välillä. Aineiden elastisuutta kuvataan erilaisilla kimmokertoimilla. Kimmokertoimien avulla lasketaan äänen nopeutta aineessa kaavan 7 mukaan. [9]

$$V = \sqrt{\frac{C}{\rho}} \quad (7)$$

Jossa **V** on äänen nopeus, **C** on kimmokerroin ja **ρ** on materiaalin tiheys. Tämä funktio voidaan piirtää monella tavalla riippuen aaltotyypistä sekä mitä kimmokertoimia käytetään. Tässä tapauksessa käytämme Poissonin suhdetta sekä Youngin kerrointa, sillä ääniaallot ovat pitkätaajuisia aaltoja, jotka kulkevat materiaalin läpi aiheuttaen paineenmuutoksia. [9]

Ultraäänimittaus on monella alalla käytettävä menetelmä, jota käytetään laadunvarmistuksessa esimerkiksi hitsausaumojen, sekä betonin sisäisten laadunmuutosten tarkkailuun. Kuvassa 8 oleva Ultratest IP-8-ultraäänimittausjärjestelmä mittaa betonin tai

seinälaastin

kovettumista.



Kuva 1. Laitteisto koostuu kahdeksasta kammioista ja niihin kiinnitettävistä lähetin- sekä vastaanotinantureista. Niiden lisäksi kammioihin kiinnitetään lämpötila-anturit.

Keskusyksikkö kytketään tietokoneeseen, johon on asennettu UltratestLab-ohjelmisto. Tämän kautta mittausten säädöt ja seuranta tapahtuu sekä tiedonsiirto Excel-taulukoon. [10, s. 34]

Anturi lähettää halutun taajuisen ääniaallon ennalta määritellyin väliajoin, kuten minuutin välein 100 ml näytekammion läpi, jonka vastaanotin havaitsee kammion toiselta puolelta. Lähettimen ja vastaanottimen välimatka asetetaan sopivaksi, tässä tapauksessa 40 mm, joka merkitään ohjelmaan kyseisen kanavan kohdalle. Mittausväliaika, anturien välimatka sekä taajuus säädetään alussa ja tallennetaan ohjelmaan.

4.2 Sitomisaika-arvojen merkitseminen ultraäänikuvaajaan

Alkusitomisaika on se hetki, jolloin laasti alkaa menettää työstettävyyttään eli muokattavuuttaan. Tätä edeltävä aika kuluu märkää laastia kuljettaessa ja levitettäessä. Loppusitomisaika tarkoittaa hetkeä, jolloin laasti on menettänyt kokonaan työstettävyytensä ja mahdolliset muotit ja tukirakenteet voidaan poistaa. Loppusitomisaika ei tarkoita, että laasti olisi saavuttanut kaikkia kestävyysominaisuuksiaan vaan kovettuminen jatkuu tämän jälkeenkin.

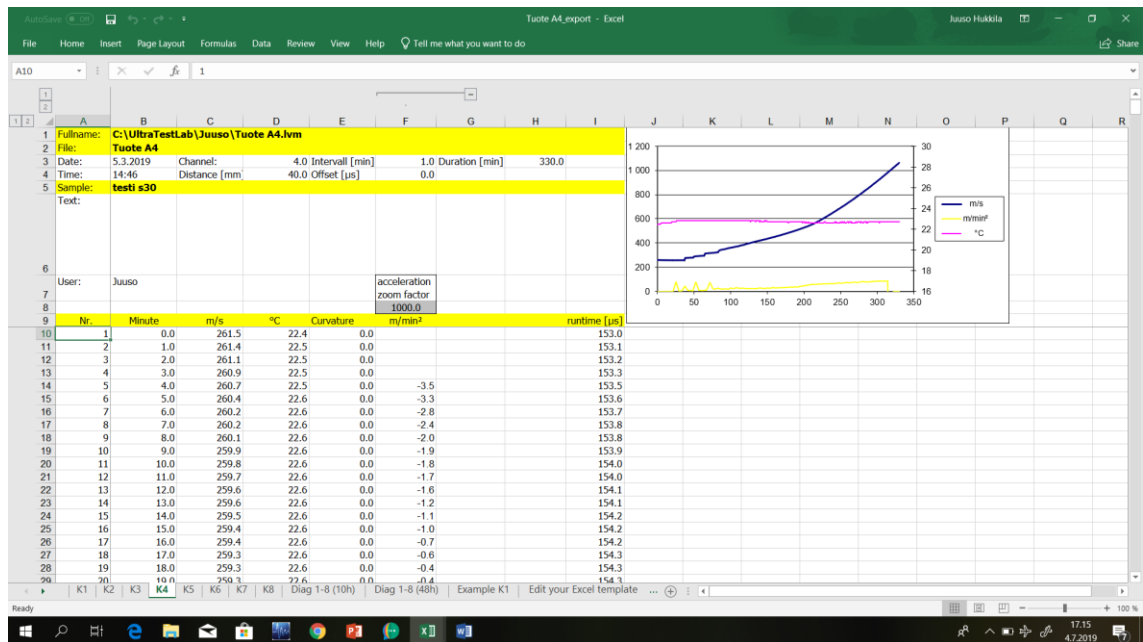
Kuvan 2 Vicat-kojeella mitataan laastin sitomisaikaa laskemalla vastasekoitettuun laastiin 300g painava neula, jonka toiseen päähän on kiinnitetty kynä ja piirturipaperi. Neula uppoaa halutuun väliajoin, kuten 2 minuutin välein, omalla painollaan laastiin ja piirtää upotussyvyyden paperiin. Alkusitomisaika lasketaan alkavan siitä pisteestä, jossa neula ei mene enää pohjaan saakka. Lopullinen sitomisaika on se hetki, jonka jälkeen peräkkäiset piirrot eivät enää lyhene eli neula enää uppoa näytteeseen. [6] Tuotekehityksessä IP-8:aa käytetään tällä hetkellä päätoimisesti Vicat-laitteiston tukemiseen ja myöhemmin, tarvittavan verifiointin jälkeen, korvaamiseen. Hyötynä on laajempi data tuotteista samalla kun saadaan tarpeelliset sitomisajat.



Kuva 2. Vicat-koje

Vicat-kojeen rinnakkaiskokeista saaduista sitomisajoista voidaan määrittää alku -ja loppusitomisaikojen äänennopeus. Kun tutkittavalle tuotteelle on asetettu nämä arvot, voidaan IP-8:lla korvata Vicat-koje laboratorioissa. Lämpömittarilla pystytään näennäisesti määrittämään reaktioiden entalpiaa. Ultraäänimittauksen etuna on sen nopea toistettavuus sekä tällä hetkellä käytössä olevia menetelmiä tarkemmat mittaukset.

Ohjelmisto kirjaa tulokset reaaliaikaisesti ja tuottaa jokaisesta mittauksesta kuvaajan, jonka y-akselina on äänennopeus ja x-akselina on aika. Kammioihin kytketyt lämpötila-anturit tuottavat toisen käyrän, jonka y-akselina on lämpötila ja x-akselina on aika. Laitteistossa on 8 kammiota ja niiden vastaavat anturit, jolloin voidaan tuottaa kahdeksan rinnakkaismittauksen sarjat samalla ja seurata niiden tuloksia koko mittauksen ajan. Kun sovittu mittausaika on loppunut, voidaan kaikki tulokset siirtää suoraan samaan, alla olevan kuvan 3 kaltaiseen Excel-taulukkoon tulosten jatkokäsittelyä varten.



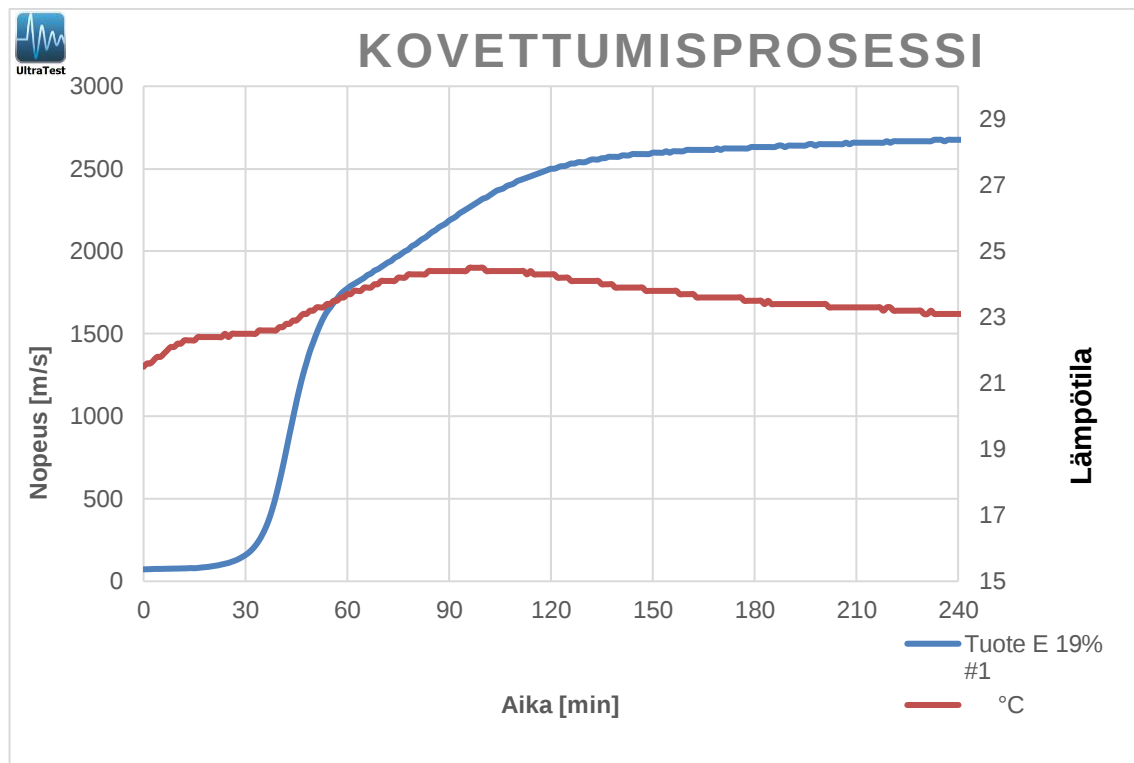
Kuva 3. Muokkaamaton Excel-tulostaulukko, jossa mittaustulokset näkyvät vasemmalla ja oikeassa yläkulmassa on sinisellä äänennopeus/aika -käyrä sekä vaaleanpunaisella lämpötila-aikakäyrä. Keltaisella näkyy myös äänenkiihtyvyys suhteessa aikaan m/min².

Ohjelman mukana tullessa taulukossa on valmiiksi mittausten kuvaajat, lämpötilan kuvaajat sekä kaikki datapisteet mittauskanavien omilla välilehdillä. Tätä taulukkoa lähdettiin muokkaamaan kineettistä tunnusta sekä derivointeja varten. Ohjelma itsessään laskee äänennopeuden kuvaajan ensimmäisen derivaatan, mutta ei esimerkiksi lämpötilakäyrän derivaattoja.

5 Kineettinen tunnus

Ultraääni liikkuu eri aineiden läpi eri nopeuksilla. Betonin ja seinälaastin kovettumisen aiheuttaa kiteytymisreaktiot, jotka tapahtuvat raaka-aineiden sekoittuessa veteen. Kun

aine kiteytyy, sen läpi kulkeman äänen nopeus muuttuu. Kovettumisvaiheessa olevien sementtipohjaisten laastien läpi kulkevan ääniaallon nopeus muuttuu. Kuvassa 4 näkyvä nopeuden muutoksen muodostama käyrä muistuttaa biologiassa käytetyn rajoitettujen olojen mikrobien kasvukäyrää. Kun bakteereilta loppuu ravinto, niiden eksponentiaalinen kasvu pysähtyy, jolloin käyrä tasaantuu ja lopulta kääntyy laskuun. [11]



Kuva 4. Alkuperäinen Ip-8-mittajärjestelmän äänennopeuden käyrä sekä lämpötiläkäyrä tuotteelle E, jonka vesiprosentti on 19.

Samankaltainen käyrä muodostuu, kun seinälaastissa olevat raaka-aineet ovat kaikki reagoineet eikä kiteytymistä juuri enää tapahdu. Tällöin äänen nopeus ei enää kasva vaan käyrä tasaantuu ja ääni kulkee tasaista nopeutta. Biologisen kasvukäyrän kuolinvaihetta ei äänennopeuden käyrässä tosin tapahdu. [11]

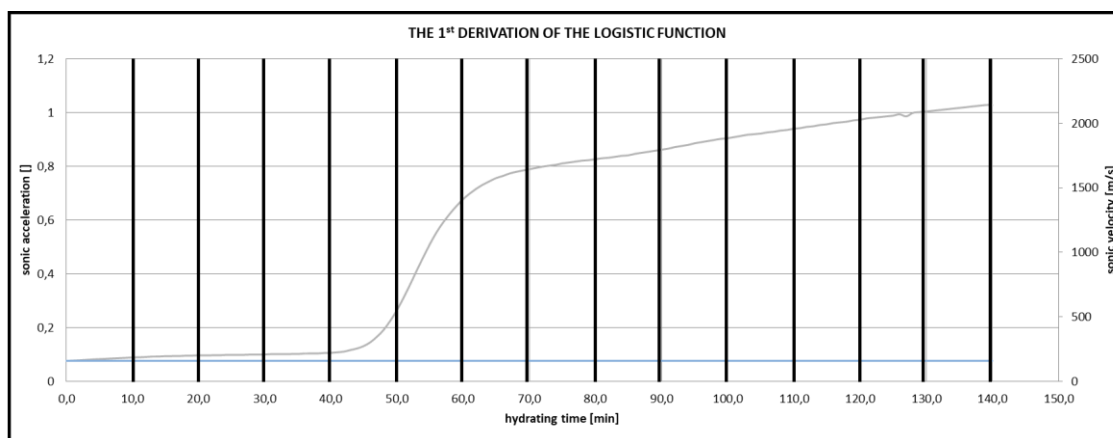
Kineettinen tunnus on tuotekohtainen yhdestä tai useammasta ajanjaksosta koostuva sormenjälki, joka muodostaa yksilölliset kuvaajat kaikille ajanjaksoille. Tässä opinnäytetyössä tunnus koostuu 14 osasta. Samaa menetelmää on käytetty jo aiemmin toisella järjestelmällä, mutta huomattavasti pidemmällä aikavälillä (>24h). Opinnäytetyössä

tavoitteena on tunnistaa seinälaastin kuivumisvaiheen alkupään prosessit, joten aikaväliksi valikoitui 140minuuttia.

Lisäainepaketilla voidaan määritellä tuotteen ominaisuuksia kuten kuivumisaikaa, kovettumista sekä työstettävyyttä. Kineettisen tunnuksen hyötyinä voidaan ajatella olevan laadunvalvonnassa laatuvirheen paikantaminen tiettyyn hydrataatioprosessiin ja täten tiettyihin raaka-aine- tai työvirheisiin, mutta vähintään tiettyyn ajankohtaan. Seuraavassa esitellään menetelmän periaatteet.

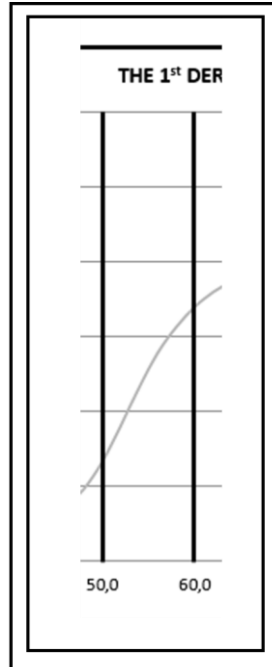
Ultraäänimittajärjestelmästä saadun äänen nopeuden käyrän päälle sovitetaan kuvaaja, joka koostuu 14:sta logistisen regressiomallin funktiosta. Näistä funktioista jokainen kohdistuu yhteen 10 minuutin ajanjaksoon, joiden ensimmäisistä derivaatoista luodaan 14 huipun tunniste. Kuvat 5 ja 6 kuvaavat alkuperäisen mittaustulosten jakamista 10 minuutin osiin, joiden päälle sovitetaan kuvaajat.

Hyvälaatuisessa tuotteessa eri näytteiden piikkien tulisi vastata toisiaan. Kaikilla huipuilla tuskin kuitenkaan tulee koskaan olemaan täysin samoja arvoja, johtuen seinälaastissa käytettävistä sekalaatuisista täyteaineista, mutta tuotteen tärkeimpien reaktioiden tulisi muodostaa toistuvia huippuja spektriin. Näitä tiettyjä huippuja tulisi tuotekohtaisesti seurata ja kirjata ylös, jotta niistä voitaisiin tehdä laaduntarkkailun välineitä.



Kuva 5. 140 minuutin mittausaika pilkotaan 10:n minuutin ajanjaksoihin, joista jokainen sovitaan omaksi kuvaajaksi kolmen muuttujan logistisen regressiomallin mukaan.

Alkuperäisten mittapisteiden käyrän välille 50-60 min, kuten kuvassa 6 olevan ajanjakso viiden, päälle sovitetaan kolmen muuttujan, w_0 , k ja t_0 avulla logaritminen kuvaaja kaavan 8:n mukaan.



Kuva 6. Ajanjakso 5

$$v(t) = w_0 + \frac{u}{1 + \left(\frac{u}{w} - 1\right)e^{-ku(t-t_0)}} \quad (8)$$

Vaikka koko 140 minuuttia sovitetaan ajanjakson mukaan, niin muuttujat vertaavat vain ja ainoastaan 50-60 minuutin aikapisteitä. Ajanjaksot lasketaan yhteen ja muodostetaan kokonaisderivaatta näistä kymmenen minuutin pätkistä. Ajanjaksojen sovitetut funktiot lasketaan yhteen kaavan 9 mukaan.

$$v(t) = w_0 + \frac{u_1}{1 + \left(\frac{u_1}{w_1} - 1\right)e^{-k_1 u_1(t-t_1)}} + \frac{u_2}{1 + \left(\frac{u_2}{w_2} - 1\right)e^{-k_2 u_2(t-t_2)}} + \frac{u_3}{1 + \left(\frac{u_3}{w_3} - 1\right)e^{-k_3 u_3(t-t_3)}} + \dots \quad (9)$$

$v(t)$ on äänen nopeus hetkellä t

w_0 on käyrän korkeutta säätelevä muuttuja

u on äänen nopeuden maksimiarvo

w on äänen nopeus hetkellä 0

e on eksponentiaalifunktio e^x

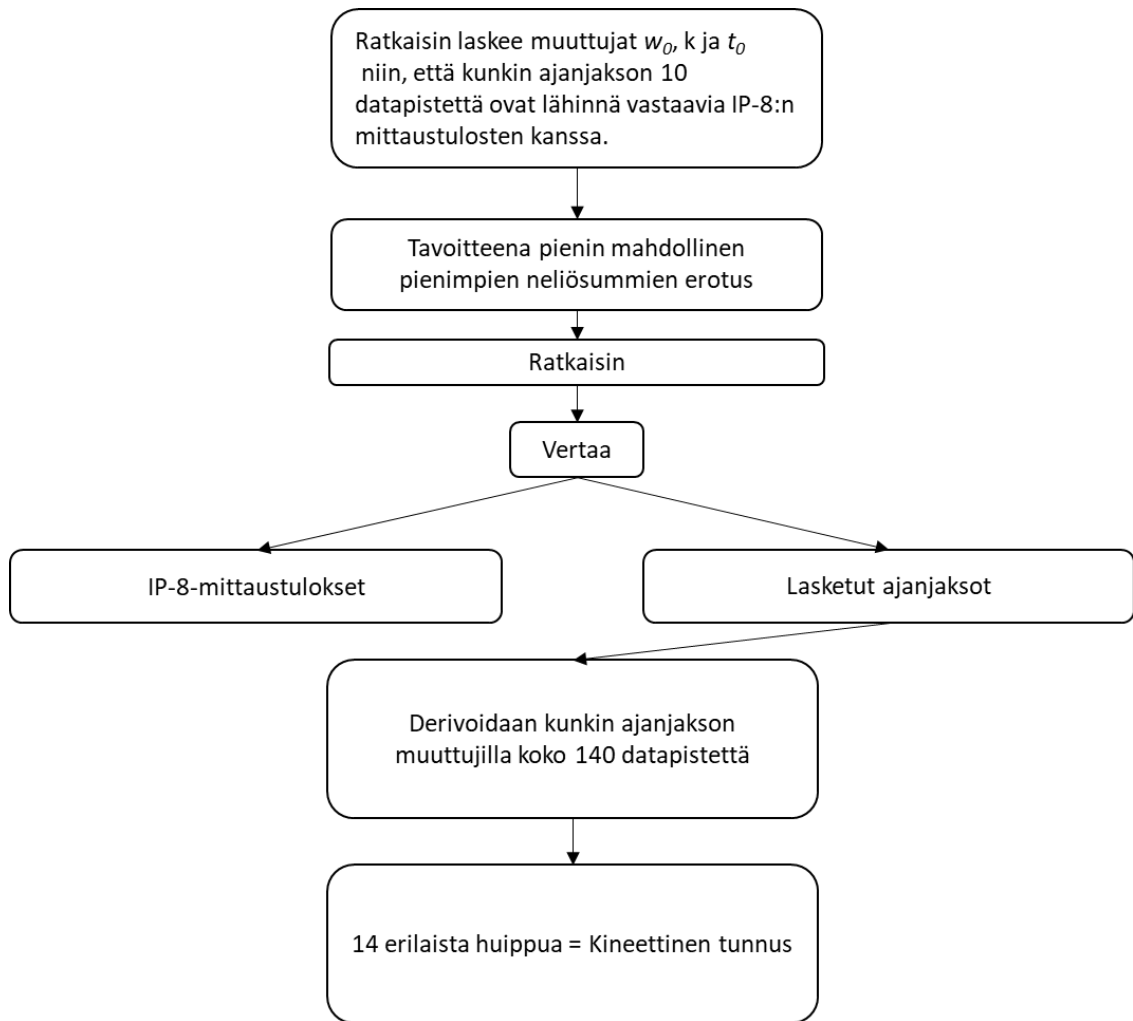
k määrittelee äänen nopeuden kasvun ajanjaksoa

t on aika

Sovitusfunktioilla lasketut mittapisteet täsmäävät niiltä 10:ltä minuutilta, jotka kyseiselle ajanjaksolle on määrätty. Tämän jälkeen muodostetaan ajanjaksojen yksittäiset kuvaajat derivoimalla lasketut mittapisteet koko 140 minuutin mittauksen ajalta. Seinälaastin kovettumisen aiheuttama äänen nopeuden muutoksen käyrä on useimmiten monimutkaisempi kuin perinteinen eksponentiaalinen kasvukäyrä. Siksi tarvitaan useampi ajanjakso, jotka lasketaan yhteen. Näin voimme sovittaa monimutkaisiakin käyriä.

Funktioiden muuttujat säädetään niin, että alkuperäinen ja sovitettu käyrä vastaavat toisiaan. Tämä tapahtuu Excelin ratkaisin-työkalulla. Ongelmaa lähestyttiin niin, että Ratkaisin etsii mahdollisimman pientä pienimmän neliösumman arvoa. Tämä toteutettiin Visual Basic for Application-ohjelmalla, jolla ohjelmoitiin automaattisesti laskevia ratkaisinmakroja.

Ajanjaksojen sovitussfunktioiden muuttujia w_0 , k ja t_0 säätämällä saatiin alkuperäinen ja sovitettu käyrä vastaamaan toisiaan. Muuttuja w_0 siirtää sovitettua kuvaajaa ylös tai alas, k muuttaa kaareutuvuutta ja t_0 vaikuttaa myös pystysuunnassa, jolloin yhteisvaikutuksessa w_0 :n kanssa voidaan vaikuttaa kuvaajan suuntaan. Kuvassa 7 olevassa vuokaviossa ajanjaksojen laskettuja arvoja verrataan Ratkaisin-työkalulla alkuperäisiin äänen nopeuden mittaustuloksiin.



Kuva 7. Ratkaisin-makron vuokaavio

Ajanjakson datapisteet ja alkuperäiset mittapisteet siis täsmäävät vain niissä kymmenessä mittapisteessä, jotka aikatermille on määritetty. Ajanjaksojen omista kuvaajista muodostuu huippuja, joita kutsutaan kineettiseksi tunnuksiksi.

Jotta taulukko olisi mahdollisimman käyttäjästä riippumaton, luotiin etusivulle sovitinnäppäimiä. Ne käyttävät Excelin Ratkaisin-työkalua vertaamaan pienimpiä neliösummia ja löytämään pienimmän arvon mitatun ja sovitetun mittapisteiden erotukselle.

Ratkaisin-makroille kirjoitettiin koodit Visual Basic Applications-ohjelmalla, joista yhden ajanjakson koodi löytyy liitteestä 2.

Ajanjaksojen erotuksien suuruudet ovat ympäröityinä kuvassa 8. Muuttujina käytetään kunkin ajanjakson omia w_0 -, k - ja t_0 -muuttujia.

w_0	u	w	k	t	t_0	Sum of sqrs	209.826925
18.502509	77.3	15.8	0.74075984	85	-4.6841692		
0.20460663	1	0.20460663					161.024744
						Aikajakso 1	
w_0	u	w	k	t	t_0		
56.9617915	167.9	15.8	0.24018753	170	-1.9086099		
0.09418015	1	0.09418015					13.5
						Aikajakso 2	
w_0	u	w	k	t	t_0		
75.3897737	279.8	15.8	0.1640875	255	-1.1526094		
0.05650816	1	0.05650816					25.8
						Aikajakso 3	
w_0	u	w	k	t	t_0		
43.7294849	351.2	15.8	0.11893185	340	0.23787232		
0.0450247	1	0.0450247					0.9

Kuva 8. Taulukko-ohjelman etusivulla olevat ajanjaksojen muuttujat.

Vihreällä näkyvä summa on kaikkien ajanjaksojen summien summa, josta nähdään alkuperäisen sekä sovitettun kuvaajan eron suuruus ja josta voidaan arvioida kyseiselle tuotteelle tehdyn kineettisen tunnuksen vertailukelpoisuutta. Ratkaisijan päätyarvoja säätämällä voidaan pienentää sovitukseen kuluva aikaa, mutta tämä tulee tehdä jatkokehitysvaiheessa.

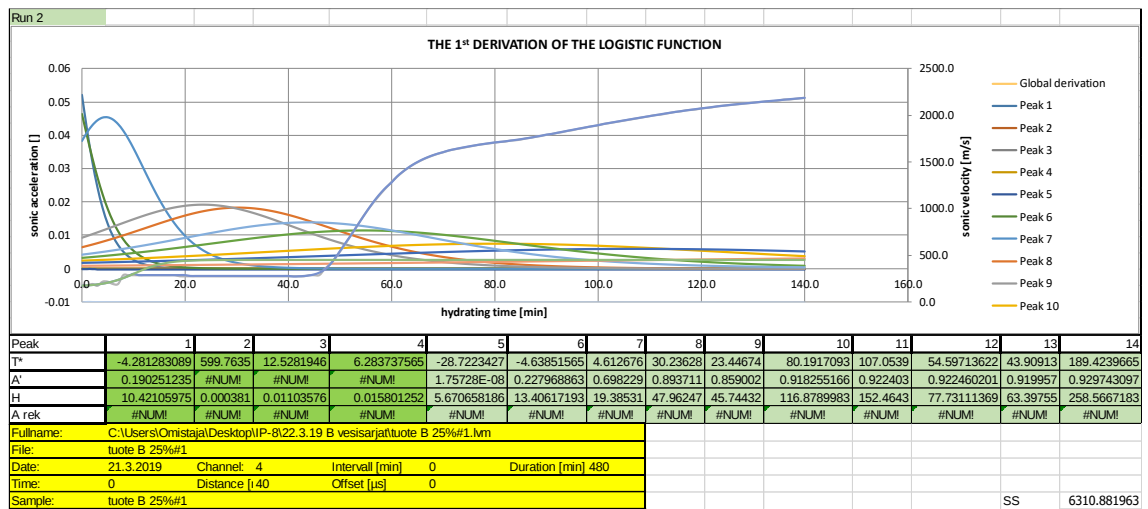
6 Kineettisen tunnuksen laskennalliset arvot

Kineettisessä tunnuksessa vertaillaan huippujen kokoa, korkeutta ja suhteita toisiinsa. Niistä selviää myös kunkin ajanjakson kiihtyvyys. Rinnakkaismittauksilla etsitään yhtäläisyyksiä etenkin huippujen suurimpien kiihtyvyyksien kohdista.

Kineettisen tunnuksen laskennalliset arvot ovat

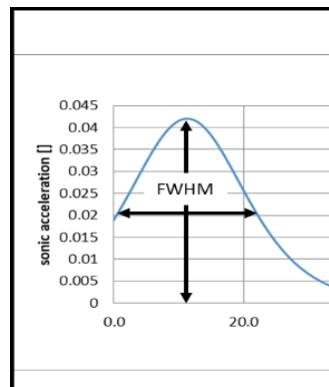
- T^* = hetki, jolloin ajanjakson kiihtyvyys on suurin
- A' = huipun pinta-ala
- H = puoliarvoveveys (kuvassa 9)
- A_{rek} = pinta-ala suhteessa kaikkien huippujen pinta-alaa

Kuvassa 9 näkyvät huippujen kuvaajat sekä laskennalliset arvot jokaiselle huipulle omalla sarakkeellaan. Alanurkassa oleva SS-merkintä on pienimmän neliösumman menetelmän arvo mittauksen sovitukselle.



Kuva 9. Kineettinen tunnus

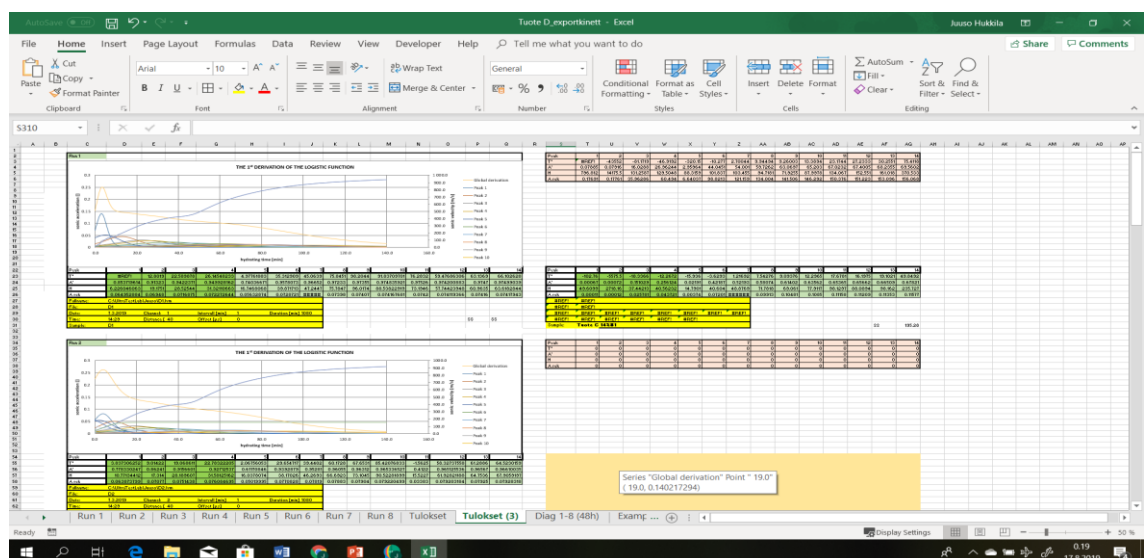
Puoliarvoveveys kuvaa huipun leveyttä sen korkeuden puolivälissä (kuva 10). Sitä käytetään yleisesti spektrin piikkien tunnistuksessa monella eri laitteistolla. [12] Kunkin arvon laskentakaavat löytyvät liitteestä 1.



Kuva 10. Puoliarvoveveys

Lopputuloksena saadaan arvot 14:sta piikille. Rinnakkaismittauksilla selviää, mitkä piikeistä ovat toistuvia ja mitkä ovat mittausvirheen tai raaka-aineiden epätasalaadun aikaansaamia.

Kuvan 11 tulostenkäsittelyvälilehdelle linkitty kunkin kanavan tulokset automaattisesti. Niitä on mahdollista vertailla kopioimalla vihreät tulokset ja liittämällä ne oikeanpuoleiseen taulukkoon (kellertävä taulukko). Vertailutaulukon yläpuolella oleva punainen taulukko vertaa vierekkäisten tulosten arvoja prosentuaalisesti suhteessa vasemman puoleiseen.



Kuva 11. Tulostenkäsittelyvälilehti

Taulukossa 2 ovat tulokset betonin 48 tunnin mittauksesta, jossa käytettiin seitsemää ajanjaksoa. Mitä monimutkaisempi alkuperäinen mittauskäyrä on, sitä useampaa ajanjaksoa tulee käyttää kineettisessä tunnuksessa.

Taulukko 2. Betonin tulostaulukko, jossa nimettynä reaktiot ajankohdan mukaan.

Huippu	t_i^* [h]	Huipun pinta- alojen suhde [%]	Puoliarvoveveys [h]	Prosessi
Huippu 1	0,4	7	0,7	Ensimmäinen ettringiitti muodostuu
Huippu 2	4,3	31	3,3	Pääsilikaatti hydrataatio
Huippu 3	8,0	27	6,6	Aluminaatti hydrataatio
Huippu 4	13,6	7	3,0	?
Huippu 5	14,7	15	18,8	Myöhemmän vaiheen hydrataatioprosessi
Huippu 6	28,6	9	37,3	Myöhemmän vaiheen hydrataatioprosessi

Betonin 48 tunnin mittaus muodostaa yksinkertaisen kasvukäyrän, jolloin tarvittiin vain seitsemää ajanjaksoa hyvän sovituksen aikaansaamiseksi.

7 Mittaukset

Opinnäytetyössä tutkittiin tuotetta D, jonka tiedot löytyvät taulukko 3:sta. Se on nopeasti kovettuva asennus- ja tasoituslaasti. Sen sidosaine on portlandsementti, kiihdyttimenä aluminaattisementti ja runkoaineena luonnonhiekkä sekä kalkkikivi.

Taulukko 3. Tuotteen D tuotekuvaus

Vedentarve	Vedentarve
Käyttölämpötila	Tasoitettaessa on alustan, tasoitteen ja huoneen lämpötilan oltava yli +5 °C
Käyttöaika	n. 1/2-1 tuntia veden lisäyksestä
Kovettumisaika	Kovettuminen alkaa 1-2 tunnin kuluttua veden lisäämisestä. Saavuttaa n. 50 % loppulujuudestaan 3 vuorokaudessa. Kylmissä olosuhteissa lujuudenkehitys hidastuu.
Sideaine	Sementti
Runkoaine	Luonnonhiekkia ja kalkkikivi, < 1,0 mm

Tuotteelle tehtiin viiden mittauksen sarja. Yksi tuloksista hylättiin, sillä anturiin oli tullut häiriö. Neljästä onnistuneesta näytteestä koottiin kineettinen tunnus. Sarja mitattiin 1 kg:n kuiva-ainemäärällä ja siihen lisätyllä 180 g:n vesimäärällä.

8 Tulokset

Aika vedenlisäyksestä mittauksen alkuun pidettiin vakiona. Tässä inhimillinen virhe saat-
taa siirtää piikkejä x-akselilla. Erot alkuperäisen käyrän y-akselin alkupisteiden korkeuk-
sissa kertoo, kuinka suuria eroja on vedensekoituksen ja mittauksen alun ajoissa. Koska
D4 näytteen alkuperäinen ja sovitettu kuvaaja alkaa muita näytteitä korkeammalta, on
nopeus muita suurempi alussa ja tästä voidaan päätellä mittausviiveen olleen muita suu-
rempi.

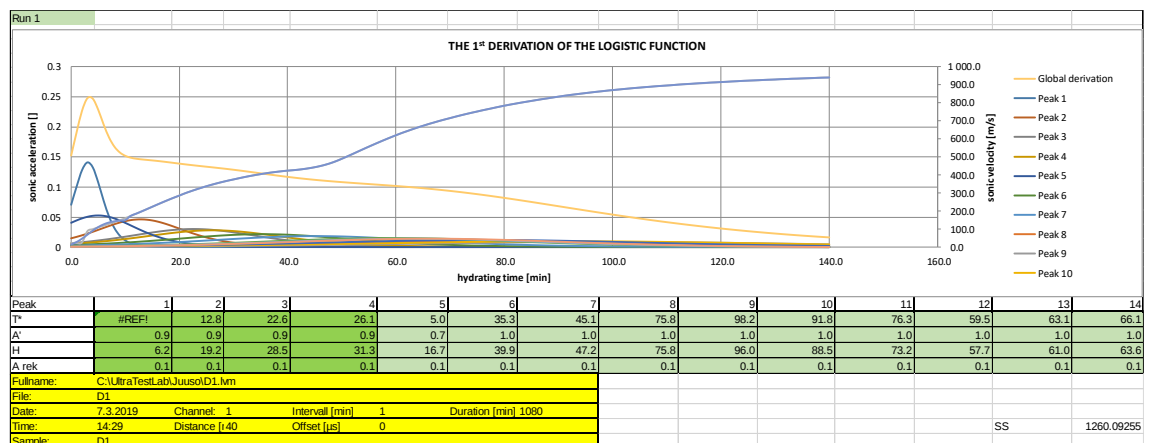
Vaikka kuvaajissa on eroja, toistuvia huippuja löydettiin mikä viittaisi siihen, että mit-
tausepävarmuuksista ja inhimillisestä tekijästä huolimatta olisi mahdollista luoda stan-
dardihuiput, joista kineettinen tunnus koostuisi.

Vertailutaulukosta (taulukko 4.) huomataan, että D1-, D2- ja D3-näytteen vastaavat usealta huipultaan toisiaan. D4:n tulosten eroavaisuus voi johtua mittausvirheestä tai antureiden väärästä asennosta.

Taulukko 4. Tuotteen D neljän eri mittauksen arvot taulukoituna.

		Peak	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
D1	Run 1	T*	#REF!	12.8	22.6	26.1	5.0	35.3	45.1	75.8	98.2	91.8	76.3	59.5	63.1	66.1
D2	Run 2	T*	3.8	9.0	19.1	22.8	2.1	29.7	39.4	60.2	67.7	85.4	-1.6	58.3	61.3	64.5
D4	Run 3	T*	-102.8	-5575.5	-18.3	-12.3	-15.9	-3.6	1.2	7.5	9.1	12.3	17.7	16.2	19.1	49.8
D3	Run 4	T*	-2.9	7.5	16.0	25.9	31.9	11.8	37.2	56.3	87.0	88.2	97.7	120.9	101.4	75.2
D1	Run 1	A'	0.85	0.91	0.94	0.95	0.74	0.96	0.97	0.97	0.97	0.97	0.98	0.97	0.97	0.97
D2	Run 2	A'	0.78	0.86	0.92	0.93	0.61	0.94	0.95	0.96	0.96	0.97	0.41	0.97	0.97	0.97
D4	Run 3	A'	0.00	0.00	0.15	0.26	0.02	0.42	0.52	0.58	0.61	0.64	0.65	0.66	0.67	0.68
D3	Run 4	A'	0.11	0.86	0.93	0.96	0.96	0.88	0.97	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98	0.98
D1	Run 1	H	6.2	19.2	28.5	31.3	16.7	39.9	47.2	75.8	96.0	88.5	73.2	57.7	61.0	63.6
D2	Run 2	H	10.8	17.3	28.2	31.6	16.0	38.2	46.3	66.7	73.1	90.5	15.5	61.9	64.8	67.9
D4	Run 3	H	49.6	2718.2	37.4	40.6	14.8	40.6	48.9	71.8	69.1	77.9	98.1	88.1	98.2	235.7
D3	Run 4	H	4.8	14.7	21.5	29.6	34.7	20.6	38.1	53.0	78.5	77.8	84.8	103.6	86.4	64.7
D1	Run 1	A rek	0.0650	0.0695	0.0717	0.0723	0.0563	0.0729	0.0735	0.0740	0.0741	0.0742	0.0742	0.0741	0.0742	0.0742
D2	Run 2	A rek	0.0639	0.0708	0.0751	0.0761	0.0502	0.0771	0.0782	0.0788	0.0790	0.0792	0.0338	0.0792	0.0792	0.0793
D4	Run 3	A rek	0.0001	0.0001	0.0258	0.0437	0.0037	0.0720	0.0891	0.0991	0.1048	0.1085	0.1116	0.1121	0.1135	0.1158
D3	Run 4	A rek	0.0086	0.0685	0.0743	0.0762	0.0767	0.0703	0.0773	0.0779	0.0782	0.0783	0.0784	0.0784	0.0785	0.0784

Kuvasta 12 huomaa, että tuotteen D äänennopeuden käyrä on yksinkertainen, minkä takia sovitus onnistuu hyvin. Monimutkaisemman käyrän omaava tuote olisi hyvä mitata eri mittausajoilla ja eri määrällä ajanjaksoja. Kolmen muun tuote D:n mittauksen kuvaajat ovat liitteessä 3.



Kuva 12. Tuote D1

Menetelmä on vielä suuntaa antava, mutta tuotteille tehtävillä mittausajoilla se saadaan tarkemmaksi ajan kanssa. Alkuperäisen käyrän, lämpökäyrän ja näiden eri derivoitujen käyrien perusteella on mahdollista luoda kineettinen tunnus seinälaastituotteille. Opinnäytetyössä käytetyssä 14 ajanjakson ohjelmassa ei kaikki huiput ole toistuvia saman tuotteenkaan sisällä. Tätä selittää esimerkiksi tuotteissa käytettävä

vaihtelevanlaatuinen runkoaine. Siksi menetelmää käyttäessä tulisi seurata vain muutamaa tuotteelle ominaista huippua.

Tulosten tarkastelu

Kineettistä tunnusta voidaan tulevaisuudessa testata siten, että tutkitusti hyvälaatuiselle tuotteelle tehdään standardinlisäyssarja, jossa sidosainetta kuten portlandsementtiä lisätään tunnettu määrä suhteessa normaaliin reseptiin ja seurataan mitkä huiput kohoavat tunnuksessa.

Toinen tapa on luoda yksinkertainen testituote, jonka resepti tunnetaan tarkasti. Se voisi koostua portlandsementistä, aluminaattisementistä sekä hiekasta. Koetuotteella voidaan paremmin testata menetelmän tarkkuutta ja sen avulla määrittelemään mittausepävarmuutta. Koetuotteelle tehtävän standardinlisäyssarjan avulla voidaan tarkastella, onko kineettisessä tunnuksessa toistuvia kasvavia huippuja, joiden avulla voidaan päätellä reaktion kokoa ja kesto.

Jotta huiput voitaisiin nimetä, tulisi rinnakkaismittauksia tehdä muilla laadunvalvontamenetelmillä kuten kalorimetrillä, jolloin voitaisiin päätellä reaktioentalpioiden avulla mistä reaktiosta olisi mahdollisesti kyse.

Tässä vaiheessa mittausepävarmuuksia ei voi määritellä tarkasti, jolloin tuloksetkin ovat vain suuntaa antavia. Jatkotutkimusten ja tarkan raportoinnin avulla tulisi pitkällä aikavälillä tarkastella epävarmuuksia ja määritellä sopiva mittausepävarmuusprosentti.

Tällä hetkellä menetelmän mittausepävarmuuteen vaikuttaa:

- inhimillinen tekijä
- käyrien välinen sovitustarkkuus
- IP-8 -järjestelmän kalibroinnit
- tuotteiden sekalaatuisuus
- standardituotteiden puute

9 Pohdinta

Opinnäytetyötä voi pitää soveltuvuus selvityksenä idealle. Taulukon voisi luoda paremilla ohjelmilla kuten Mathcad tai R-calculator, mutta näiden opetteleminen olisi vienyt aikaa muilta töiltä ja opinnäytetyön tuntimäärä muutenkin ylittyi. Jos menetelmä halutaan ottaa käyttöön, voisi seuraavan version tehdä edellä mainituilla ohjelmilla.

IP-8 on hyödyllinen nyt käytännön laadunvalvontatyössä, mutta se ei vielä korvaa muita laadunvalvonnan menetelmiä. Ajan myötä se saattaa syrjäyttää VICAT-mittalaitteen sekä antaa tärkeää tietoa laatuviirheen ajankohdasta tuotteen kuivuessa. Mikäli tuotteille tehtäisiin kineettiset tunnuksot, olisi mahdollista luoda kunkin tuotteen yleisimmät laatuviirheet ja mahdollisesti myös niiden syyt suoraan mitatusta spektristä. Tällöin tuotannon olisi mahdollista reagoida niihin nopeammin.

Taulukko-ohjelmasta voidaan sanoa, ettei saatu data ole vielä tilastollisesti luotettavaa vaan ainoastaan suuntaa antavaa. Kineettinen tunnus on mahdollista tehdä ja se muuttuu tarkemmaksi, mitä enemmän lisämittauksia tehdään. Menetelmä pyrittiin tekemään mahdollisimman käyttäjästä riippumattomaksi siksi, ettei opinnäytetyön aikana ollut mahdollista kerätä tarvittavaa määrää tietoa, vaan pelkästään pohja tulevalle työlle. Alkuperäisen käyrän sekä sovitetun käyrän sovitustarkkuudelle tulee sopia sallittu toleranssi.

Itsenäisiä reaktioita ei vielä pystytty määrittämään, mutta suunniteltiin testisarjaa tämän mahdollistamiseksi. Tuotteiden laatuviirheitä pystytään erottamaan ultraäänikuvaajasta sekä kineettisestä tunnuksesta, mikäli hyvänlaatuiselle tuotteelle on tehty verrokkimitaukset.

Lähteet

- 1 Anya Vollpracht, Barbara Lothenbach, Ruben Snellings, Johannes Haufe. 2015. The pore solution of blended cements: a review. Verkkoaineisto. Materials and Structures. <<https://link.springer.com/article/10.1617/s11527-015-0724-1>> Luettu 29.10.2019.
- 2 Koskinen, Jari. 2000. Energiankäytön kartoitus Lappeenrannan sementtitehtaalla. Diplomityö. <<https://lutpub.lut.fi/bitstream/handle/10024/35256/nbnfi-fe20011006.pdf?sequence=1&isAllowed=y>>.
- 3 Thomas, Jeff & Jennings, Hamlin. Scientific Principles. Verkkoaineisto <<http://matse1.matse.illinois.edu/concrete/prin.html>>. 14.8.2008. Luettu 1.8.2019.
- 4 Askeland, Donald R & Phulé, Pradeep P. (2006). The science and engineering of materials (5th ed.). Cengage Learning.
- 5 Taylor, H.F.W. 1997. Cement chemistry 2nd edition. Thomas Telford Publishing.
- 6 Weberin sisäinen Sitomisajan työohje, perustuu EN196-3 standardiin. Methods of testing cement. Part 3: Determination of setting time and soundness. 1995. Rakennustuoteteollisuus RTT.
- 7 Cement chemistry. Verkkoaineisto. <http://iti.northwestern.edu/cement/monograph/Monograph5_1.html> Luettu 20.8.2019.
- 8 Understanding cement. Verkkoaineisto <<https://www.understanding-cement.com/notation.html>> Luettu 27.11.2019
- 9 Sound Propagation in Elastic Materials. Verkkoaineisto. NDT Resource Center <https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Ultrasonics/Physics/elastic_solids.htm> Luettu 18.10.2019.
- 10 User Manual. 2016. UltraTestLab V4.1 for Ultrasonic Tester IP-8 and BP-700 Pro. Ohjekirja.
- 11 Mikropopulaation kasvuvaiheet. Verkkoaineisto <http://www.solunetti.fi/fi/solubiologia/mikrobipopulation_kasvuvaiheet/3/> Luettu 27.11.2019
- 12 Weisstein, Eric W. Full width at half maximum. Verkkoaineisto. Wolframmathworld. <<http://mathworld.wolfram.com/FullWidthatHalfMaximum.html>> Päivitetty 17.9.2019. Luettu 20.10.2019

Vertailuarvojen kaavat

Vertailuarvoina käytetään piikkien puoliarvoveveyttä, pinta-alaa ja paikkaa x-akselilla.

$$t_j^* = t_j + \frac{\ln\left(\frac{u_j}{w_j} - 1\right)}{k_j u_j} \quad a_j^*(t) = \frac{k_j u_j^2}{4} \quad (8)$$

t_j^* on hetki ajanjaksossa j jolloin kiihtyvyys a on suurin

$$H_j = \frac{2}{k_j u_j} \ln \frac{1 + \sqrt{0.5}}{1 - \sqrt{0.5}} \approx \frac{3.5255}{k_j u_j} \quad (9)$$

H_j on ajanjakson puoliarvoveveys

$$W_j = \frac{2}{k_j u_j} \ln \frac{1 + \sqrt{1-x}}{1 - \sqrt{1-x}} \quad (10)$$

W_j on ajanjakson leveys eri korkeuksilla

Huipun pinta-ala

$$A_j = \int_0^{\infty} a_j(t) dt = \lim_{t \rightarrow \infty} v_j(t) - v_j(t=0) = u_j - \frac{u_j}{1 + \left(\frac{u_j}{w_j} - 1\right) e^{k_j u_j t_j}} \quad (11)$$

$$A_j = u_j - w_j \quad \text{for } t_j = 0$$

$$A_j \rightarrow u_j \quad \text{for } t_j \gg 0$$

A_j on j ajanjakson huipun pinta-ala

$$A_{j\text{rel}} = A_j / \sum_{i=1}^n A_i \quad a_{j\text{rel}}^* = a_j^* / \sum_{i=1}^n a_i^* \quad (12)$$

$A_{j\text{rel}}$ = Huipun pinta-ala suhteessa muihin huippuihin.
 $a_{j\text{rel}}^*$ = Äänen nopeuden huippu-
kiihtyvyys suhteessa muihin huip-
puihin

$v(t)$ on äänen nopeus hetkellä t

w_0 on käyrän korkeutta säätelevä muuttuja

u on äänen nopeuden maksimiarvo

w on äänen nopeus hetkellä 0

e on eksponentiaalifunktio e^x

k määrittelee äänen nopeuden kasvun ajanjaksoa

t on aika

Visual Basic For Application

Seuraavassa automaattisen ratkaisijamakron koodi yhdelle ajanjaksolle kirjoitettuna VBA-ohjelmalla.

```
Sub aikajaksol()  
  
    'Dim setCellRange as Range, valueOfRange as Range, byChangeRange  
    as Range  
    Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CU7")  
    Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O10, M10, J10")  
  
    SolverReset  
    SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False  
    SolverOk    SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address,    MaxMin-  
    Val:=2, ByChange:=byChangeRange.Address, _  
    Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"  
  
    SolverFinish KeepFinal:=1  
    SolverSolve UserFinish:=True  
  
    Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)  
    Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)  
    With Application  
        .Iteration = True  
        .MaxIterations = 100  
    End With  
    SolverFinish KeepFinal:=1  
End Sub
```

Sovitin 1 ja 2 -näppäinten koodi ovat usean sivun mittaisia, mutta pohjautuvat samaan koodin pätkään kuin yksittäinen ajanjakso.

Sovitin 1 näppäimen koodi

```
Sub individual()
```

```
'Dim setCellRange as Range, valueOfRange as Range, byChangeRange as Range
```

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CU7")
```

```
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O10, M10, J10")
```

```
SolverReset
```

```
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False
```

```
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-  
ChangeRange.Address, _
```

```
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)
```

```
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)
```

```
With Application
```

```
.Iteration = True
```

```
.MaxIterations = 100
```

```
End With
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CV7")
```

```
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O15, M15, J15")
```

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CW7")

Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O20, M20, J20")

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CX7")

Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O25, M25, J25")

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CY7")

```
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O30, M30, J30")
```

```
SolverReset
```

```
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False
```

```
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-  
ChangeRange.Address, _
```

```
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)
```

```
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)
```

```
With Application
```

```
.Iteration = True
```

```
.MaxIterations = 100
```

```
End With
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CZ7")
```

```
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O35, M35, J35")
```

```
SolverReset
```

```
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False
```

```
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-  
ChangeRange.Address, _
```

```
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)
```

```
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)
```

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DA7")

Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O40, M40, J40")

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DB7")

Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O45, M45, J45")

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DC7")

Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O50, M50, J50")

SolverReset

SolverOptions precision:=0.000000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DD7")  
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O55, M55, J55")
```

```
SolverReset  
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False  
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-  
ChangeRange.Address, _  
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1  
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)  
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)  
With Application  
.Iteration = True  
.MaxIterations = 100  
End With  
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DE7")  
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O60, M60, J60")
```

```
SolverReset  
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False  
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-  
ChangeRange.Address, _  
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1  
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)
With Application
    .Iteration = True
    .MaxIterations = 100
End With
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DF7")
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O65, M65, J65")
```

```
SolverReset
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)
With Application
    .Iteration = True
    .MaxIterations = 100
End With
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DG7")
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O70, M70, J70")
```

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

.MaxIterations = 100

End With

SolverFinish KeepFinal:=1

Set setCellRange = ActiveSheet.Range("DH7")

Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("O75, M75, J75")

SolverReset

SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False

SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=by-
ChangeRange.Address, _

Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"

SolverFinish KeepFinal:=1

SolverSolve UserFinish:=True

Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)

Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)

With Application

.Iteration = True

```
.MaxIterations = 100  
End With  
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
End Sub
```

Sovitin 2 näppäimen koodi

```
Sub summat()  
,  
  
'Dim setCellRange as Range, valueOfRange as Range, byChangeRange as Range  
Dim i As Integer  
  
For i = 0 To 13  
Set setCellRange = ActiveSheet.Range("CU7")  
Set byChangeRange = ActiveSheet.Range("$O$10,$M$10,$J$10,$J$15,$M$15,$O$15,$O$20,$M$20,$J$20,$O$25,$M$25,$J$25,$J$30,$M$30,$O$30,$O$35,$M$35,$J$35,$J$40,$M$40,$O$40,$O$45,$M$45,$J$45,$O$50,$M$50,$J$50,$O$55,$M$55,$J$55,$O$60,$M$60,$J$60,$O$65,$M$65,$J$65,$O$70,$M$70,$J$70,$O$75,$M$75,$J$75")  
  
SolverOptions precision:=0.00000000001, AssumeNonNeg:=False  
  
SolverOk SetCell:=setCellRange.Offset(0, i).Address, MaxMinVal:=2, ByChange:=byChangeRange.Address, _  
Engine:=1, EngineDesc:="GRG Nonlinear"  
  
SolverFinish KeepFinal:=1
```

```
SolverSolve UserFinish:=True
```

```
Set setCellRange = setCellRange.Cells(1, 2)
```

```
Set byChangeRange = byChangeRange.Cells(1, 2)
```

```
With Application
```

```
.Iteration = True
```

```
.MaxIterations = 100
```

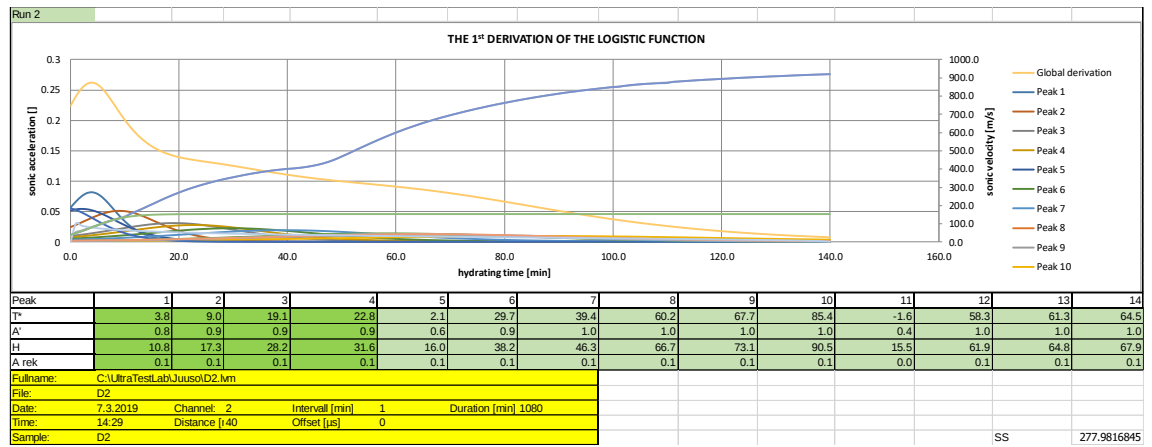
```
End With
```

```
SolverFinish KeepFinal:=1
```

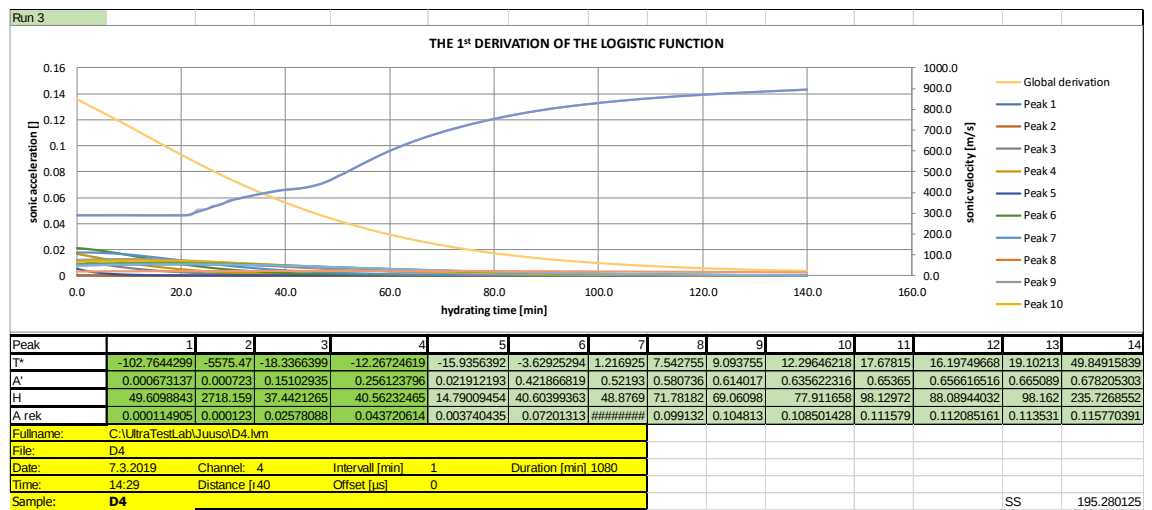
```
Next i
```

```
End Sub
```

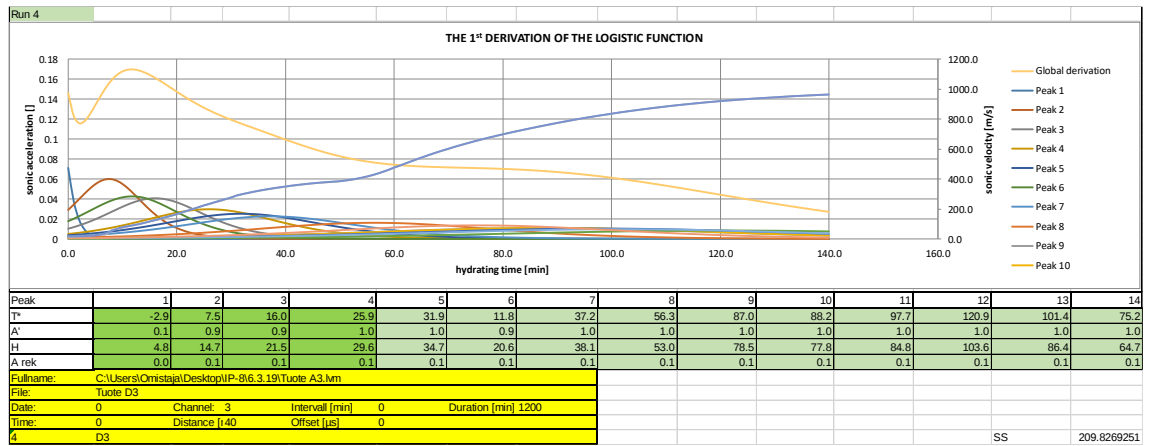
Tuotteen D kuvaajat



Kuva 13. Tuote D2



Kuva 14. Tuote D4



Kuva 15. Tuote D3