

Menetelmiä jauheen resistiivisyyden kosteusriippuvuuden tutkimiseksi

Pro gradu -tutkielma
Turun yliopisto
Fysiikan ja tähtitieteen laitos
Fysiikka
Syyskuu 2014
LuK Janne Peltonen
Tarkastajat:
dos. Matti Murtomaa
dos. Jarno Salonen

Turun yliopiston laatujärjestelmän mukaisesti tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -järjestelmällä.

TURUN YLIOPISTO
Fysiikan ja tähtitieteen laitos

PELTONEN, JANNE: Menetelmiä jauheen resistiivisyyden kosteusriippuvuuden tutkimiseksi

Pro gradu -tutkielma, 45 s.
Fysiikka
Syyskuu 2014

Resistiivisyys on materiaalille ominainen sähkövirranvastustuskykyä kuvaava suure, joka liittyy olennaisesti esimerkiksi eristejauheiden varautumiseen. Teollisuudessa tällä on merkitystä varautumisprosesseissa ja siinä, kuinka nopeasti varausta poistuu materiaalista. Varausta kertyy jauheita kuljetettaessa ja sekoitettaessa. Varautumista voidaan kuitenkin pienentää esimerkiksi lisäämällä kosteutta, sillä kosteus lisää pinnan johtavuutta. Kosteuden lisääminen saattaa kuitenkin muuttaa jauheiden ominaisuuksia kuten lääkeaineiden puristuvuutta. Kosteusriippuvuuden tutkiminen on tärkeää lääketeollisuuden kannalta, sillä farmaseuttiset jauheet ovat pääasiassa eristäviä jauheita, ja liiallinen kosteus voi haitata niiden ominaisuuksia.

Tutkielmassa perehdytään jauheiden resistiivisyyden kosteusriippuvuuden mittaamenetelmiin. Kahden laktoosin, monoammoniumfosfaatin, natriumkloridin ja tavallisen sokerin resistiivisyyksien kosteusriippuvuutta tutkittiin eri menetelmillä. Perinteisellä steady state -menetelmällä jauhe kostutetaan standardin mukaisessa resistiivisyyskammiossa vuoron perään tiettyyn kosteuteen, minkä jälkeen mitataan sen resistiivisyys. Uudessa yksivaiheisessa menetelmässä ideana on mitata jauheen resistiivisyys kosteuden funktiona jauheen kostuessa. Ympäröivä kosteus nostetaan nopeasti korkealle hyvin kuivasta, ja resistiivisyyttä mitataan jatkuvasti veden diffundoituessa jauheeseen. Yksivaiheista menetelmää varten kehitetyssä uudessa kammio-geometriassa varmistutaan suojaelektrodin avulla siitä, että virta kulkee elektrodien välissä olevassa jauheessa eikä karkaa kosteammille alueille elektrodien ulkopuolelle. Menetelmä kärsii kuitenkin suuresta hystereesi-ilmiöstä, kun mittaus toistetaan vastaavanlaisessa kuivausprosessissa.

Tutkielmassa tehtiin molemmilla kammioilla yksivaiheisia mittauksia sekä perinteisiä steady state -mittauksia. Lisäksi tehtiin tietokonesimulaatioita, joissa tutkittiin esimerkiksi uudessa kammio-geometriassa suojaelektrodin vaikutusta mitattuun resistiivisyyteen.

Tutkimuksessa tultiin siihen johtopäätökseen, että vaikka yksivaiheinen mittaus kärsiikin hystereesistä, on menetelmä nopeutensa vuoksi hyödyllinen mittaussuomenetelmä jauheen resistiivisyyden kosteusriippuvuuden määrittämisessä; yksivaiheinen mittaus kestää pari vuorokautta, kun taas steady state -mittaukset vievät aikaa viikkoja.

Asiasanat: jauheet, kosteusriippuvuus, mittaussuomenetelmät, resistiivisyys, varautuminen

Sisältö

Johdanto	1
1 Sähkönjohtavuuden teoriaa	3
1.1 Vapaiden elektronien malli	3
1.1.1 Druden malli	3
1.1.2 Sommerfeldin malli	4
1.2 Vyömalli	7
2 Resistiivisyys	10
2.1 Yleistä	10
2.2 Kiinteiden aineiden resistiivisyyden mittaaminen	13
2.3 Resistiivisyyden kosteusriippuvuus	15
2.3.1 Kosteuden vaikutus jauheiden käyttäytymiseen	15
2.3.2 Perinteiset monivaiheiset mittaukset	16
2.3.3 Yksivaiheinen mittaus	16
3 Jauheen kostuminen	19
3.1 Suhteellinen kosteus	19
3.2 Kostutusmenetelmiä	19
3.3 Jauheen kostumiseen vaikuttavia tekijöitä	20
3.3.1 Adsorptio	20
3.3.2 Absorptio	21
3.3.3 Diffuusio	21
4 Tutkimus resistiivisyyden kosteusriippuvuuden määrittämiseksi	23
4.1 Käytetyt laitteet	23
4.2 Käytetyt mittausmenetelmät	23
4.3 Tutkitut jauheet	24

5	Tietokonesimulaatiot	27
6	Kokeelliset tulokset	31
6.1	Käytetyn jännitteen vaikutus	31
6.2	Vakaan tilan mittaukset	32
6.3	Yksivaiheiset mittaukset	34
7	Johtopäätökset	41
	Viitteet	43

Johdanto

Resistiivisyys on materiaalille ominainen sähkövirranvastustuskykyä kuvaava suure, jonka käänteisarvo on johtavuus. Se liittyy olennaisesti esimerkiksi eristejauheiden varautumiseen. Resistiivisyyttä voidaan pienentää esimerkiksi nostamalla kosteutta.

Tutkielmassa perehdytään jauheiden resistiivisyyden riippuvuuteen kosteudesta. Kahden laktoosin, monoammoniumfosfaatin, natriumkloridin ja tavallisen sokerin resistiivisyyksien kosteusriippuvuutta tutkittiin eri menetelmillä. Standardin mukaisessa resistiivisyyskammiossa jauhenäyte sijoitetaan isojen pyöreiden elektrodien väliin. Hiljattain esitellyssä uudessa kammio geometriassa elektrometrille menevä elektrodi on pieni, ja sen ympärillä on suojaelektrodi. Perinteisessä steady state -menetelmässä jauhe kostutetaan vuoron perään tiettyyn kosteuteen, minkä jälkeen mitataan sen resistiivisyys. Tämän jälkeen siirrytään seuraavaan kosteuteen ja mitataan taas resistiivisyys. Uudessa yksivaiheisessa menetelmässä jauheen kosteus nostetaan nopeasti korkealle hyvin kuivasta, ja resistiivisyyttä mitataan jatkuvasti kostutusprosessin aikana. Tämä menetelmä kärsii kuitenkin suuresta hystereesi-ilmiöstä, kun mittaus toistetaan kuivausprosessin yhteydessä. Etuna on kuitenkin steady state -mittauksiin verrattuna nopeus: yksivaiheinen mittaus saattaa olla valmis vajaassa vuorokaudessa, kun taas steady state -mittauksissa kunkin mittapisteen saamiseksi pitää odottaa noin viikon verran, että kosteus on näytteessä tasainen.

Tutkielman ensimmäisessä luvussa tutustutaan sähkönjohtavuuden teoriaan. Ensiksi käydään läpi metallien sähkönjohtavuutta kuvaavat Druden malli ja Sommerfeldin malli, minkä jälkeen syy eristeiden olemassaololle selitetään vyömallin avulla. Toisessa luvussa tutustutaan tarkemmin sähköiseen resistiivisyyteen, sen mittaamismenetelmiin ja kosteusriippuvuuteen. Kolmannessa luvussa käydään läpi merkittävimmät tekijät, jotka vaikuttavat jauhenäytteen kostumiseen, ja siihen, kuinka sitä voidaan hallita.

Neljäs luku on katsaus tutkielmassa tehtyyn kokeelliseen tutkimukseen. Siinä

esitellään käytetyt mittalaitteet, menetelmät ja jauhenäytteet. Viidennessä luvussa esitetään tietokoneella tehtyjen simulaatioiden antamat tulokset ja kuudennessa luvussa kokeelliset tulokset. Viimeinen luku tekee yhteenvedon tehdystä tutkimuksesta.

1 Sähkönjohtavuuden teoriaa

1.1 Vapaiden elektronien malli

1.1.1 Druden malli

Metallien sähkönjohtavuutta on yritetty selittää elektronien avulla heti siitä lähtien, kun elektroni löydettiin 1800-luvun lopussa [1, s. 270]. Yksinkertaisin malli metallille on niin sanottu Druden malli, joka pyrkii selittämään metallien ominaisuuksia klassisesti kineettisen kaasuteorian avulla. Vaikkei Druden malli kaikkia ilmiöitä pystykään selittämään, se on silti hyvä lähtökohta sähkönjohtavuuden tarkasteluun [1, s. 271].

Druden malli tarkastelee metalli-ioneja massiivisina, paikallaan pysyvinä kappaalina, joita ympäröi johtoelektronien muodostama ”meri”. Elektronimerta käsitellään ideaalikaasuna. Niin sanotussa itsenäisten elektronien approksimaatiossa elektronit eivät törmäile toisiinsa eivätkä vuorovaikuta keskenään. Elektroni törmää johonkin keskimäärin ajassa, jota kutsutaan keskimääräiseksi vapaaksi ajaksi τ [1, s. 272]. Törmäysten välillä jätetään huomioimatta elektronien vuorovaikutus ionien ja toisten elektronien kanssa. Elektronien energiajakauma noudattaa Druden mallissa Maxwellin–Boltzmannin jakaumaa.

Druden mallista saa helposti johdettua Ohmin lain. Oletetaan, että metalliin vaikuttaa sähkökenttä. Tällöin elektroniin vaikuttaa voima $\mathbf{F} = -e\mathbf{E}$, missä $e = 1,6021773 \cdot 10^{-19}$ C on alkeisvaraus ja \mathbf{E} sähkökenttä. Jos m_e on elektronin massa, saadaan liikeyhtälö

$$\frac{d\mathbf{v}}{dt}m_e = -e\mathbf{E}, \quad (1)$$

josta ratkaisuna

$$\mathbf{v}(t) = \frac{-e\mathbf{E}t}{m_e}. \quad (2)$$

Oletuksen mukaan aika törmäysten välillä on keskimäärin τ . Tällöin saadaan sähkö-

kentän aiheuttamaksi elektronin keskimääräiseksi nopeudeksi

$$\bar{\mathbf{v}} = \frac{-e\mathbf{E}\tau}{m_e}. \quad (3)$$

Tarkastellaan pintaa S , joka on kohtisuorassa kenttää vastaan. Pinnan läpi kulkee virtaa eli varausta aikayksikössä

$$I = -en|\bar{\mathbf{v}}|S, \quad (4)$$

missä n on elektronien määrä tilavuusyksikössä. Jakamalla yhtälö pinta-alalla ja sijoittamalla siihen keskimääräinen nopeus saadaan virrantiheydeksi

$$\mathbf{J} = \frac{ne^2\tau}{m_e}\mathbf{E} \equiv \sigma\mathbf{E}, \quad (5)$$

missä on määritelty sähkönjohtavuuden olevan

$$\sigma = \frac{ne^2\tau}{m_e}. \quad (6)$$

Yhtälö 5 on Ohmin lain eräs esitysmuoto.

Druden mallin avulla lasketut johtavuudet ovat metalleilla oikeaa kertaluokkaa verrattuna kokeellisiin arvoihin, mutta matalissa lämpötiloissa Druden malli antaa liian pieniä johtavuuksia.

1.1.2 Sommerfeldin malli

Toisin kuin Druden mallissa, todellisuudessa elektronit ovat fermioneja eli spin-1/2-hiukkasia, joten ne noudattavat Fermin–Diracin jakaumaa [1, s. 274]. Kvanttimekaniikan huomioivassa Sommerfeldin mallissa (myös vapaiden elektronien fermikaasu, Druden–Sommerfeldin malli) ero Druden malliin on, että elektronien oletetaan olevan energiatasoilla Fermin–Diracin jakauman mukaisesti [2, s. 139]. Oletuksen mukaan elektroni ei vuorovaikuta muiden hiukkasten kanssa, joten sen aaltofunktio toteuttaa ajasta riippumattoman Schrödingerin yhtälön

$$-\frac{\hbar^2}{2m}\nabla^2\psi(\mathbf{r}) = \mathcal{E}\psi(\mathbf{r}), \quad (7)$$

missä siis potentiaalitermi U on oletettu nolllaksi. Yhtälön ratkaisu on

$$\psi(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}}, \quad (8)$$

missä elektroni on rajattu V -tilavuiseen kuutioon, jonka sivun pituus on L . Energian suuruus on

$$\mathcal{E}(\mathbf{k}) = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}. \quad (9)$$

Reunaehtojen

$$\begin{cases} \psi(x+L, y, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y+L, z) = \psi(x, y, z) \\ \psi(x, y, z+L) = \psi(x, y, z) \end{cases}$$

mukaan elektroni on kullakin kuution reunalla samassa tilassa kuin jos se olisi vastakkaisella reunalla. Yhtälö (8) toteuttaa nämä reunaehdot vain, jos eksponenttitermi saavat arvon 1. Näin tapahtuu tarkalleen silloin, kun vektorin \mathbf{k} komponentit saavat arvot

$$\begin{cases} k_x = \frac{2\pi n_x}{L} \\ k_y = \frac{2\pi n_y}{L} \\ k_z = \frac{2\pi n_z}{L}. \end{cases}$$

Yhtälöissä termit n_x , n_y ja n_z ovat kokonaislukuja. Siten käänteisavaruudessa, jonka akselit ovat k_x , k_y ja k_z , vektori \mathbf{k} voi saada vain sellaisia arvoja, joissa sen komponentit ovat $2\pi/L$ -kerrannaisia. Kun elektroneja lisätään kullekin energiatasolle, niin metalleissa elektronit täyttävät käänteisavaruudessa pallon, jonka säde on [3, s. 138]

$$k_F = \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{1/3}. \quad (10)$$

Pallon pintaa sanotaan Fermi-pinnaksi. Vastaavaa energiaa kutsutaan Fermi-energiaksi

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2 k_F^2}{2m}. \quad (11)$$

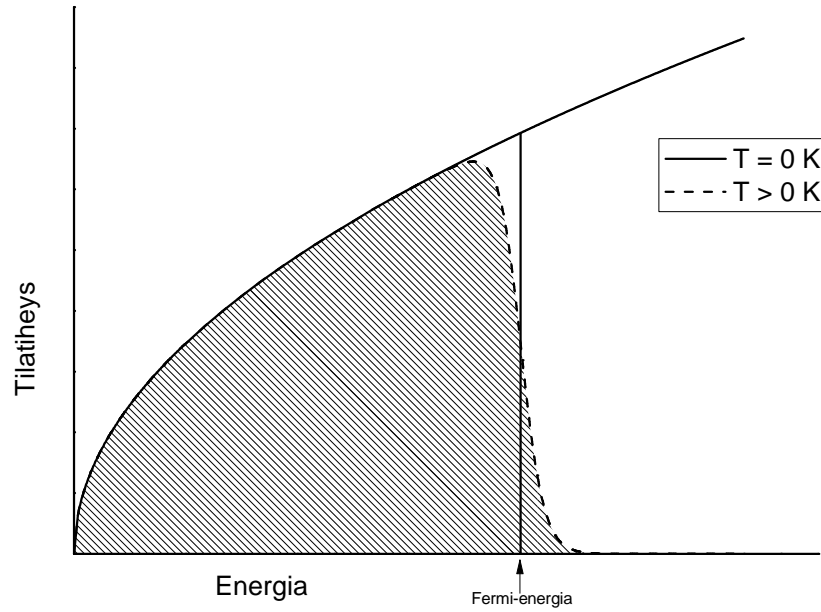
Kun sijoitetaan Fermi-säteen yhtälö Fermi-energian lausekkeeseen, saadaan

$$\mathcal{E}_F = \frac{\hbar^2}{2m} \left(\frac{3\pi^2 N}{V} \right)^{2/3}. \quad (12)$$

Lisäksi saadaan määritettyä tilatiheys kolmiulotteisessa systeemissä: [3, s. 140]

$$D(\mathcal{E}) = \frac{V}{2\pi^2} \left(\frac{2m}{\hbar^2} \right)^{3/2} \sqrt{\mathcal{E}}. \quad (13)$$

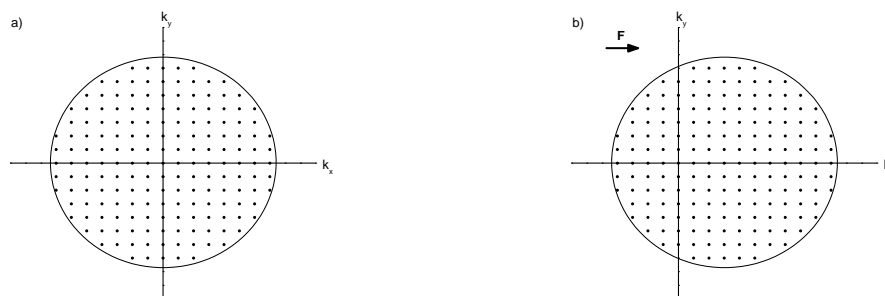
Tilatiheyden lämpötilariippuvuus on esitetty kuvassa 1. Absoluuttisessa nollassa tilat täyttyvät Fermi-energiaan asti, mutta äärellisessä lämpötilassa tiheyskäyrä pyöristyy Fermi-energian lähellä.



Kuva 1. Elektronien tilatiheys energian funktiona äärellisessä lämpötilassa (viivoitettu alue) ja absoluuttisessa nollassa (pystyviivan rajaama alue).

Kun tarkastellaan sähkökentän \mathbf{E} vaikutusta elektroniin, saadaan selville, että sähkökenttä siirtää Fermi-palloa matkan $-e\mathbf{E}t/\hbar$, missä t on aika, verran (kuva 2). Vapaiden elektronien malli johtaa Druden mallin tapaan Ohmin lakiin (5).

Vapaiden elektronien mallin heikkouksia on muun muassa se, että se ei enusta sähkönjohtavuudelle lämpötila- eikä kidesuuntariippuvuutta, vaikka tällaiset kokeellisesti havaitaan. Lämpötilariippuvuus saadaan mukaan fononien avulla



Kuva 2. Sähkökentän aiheuttama voima \mathbf{F} siirtää Fermi-palloa arvolla $\mathbf{F}t/\hbar$.

lisäoletuksena. Malli ei myöskään selitä, miksi jotkin aineet ovat eristeitä [3, s. 163]. Seuraavaksi tarkasteltava vyömalli selittää nämä ominaisuudet.

1.2 Vyömalli

Merkittävin vapaiden elektronien mallin puute on se, ettei se huomioi hilaa lainkaan. Ensimmäisenä on syytä tarkastella tilannetta, jossa ionit pysyvät paikallaan ja jossa hila on täydellinen. Blochin teoreeman oletuksena on, että hilan synnyttämä potentiaali on jaksollinen [1, s. 280].

Yksittäisessä atomissa elektronin voidaan ajatella liikkuvan atomiytimen ympärillä. Elektronit eivät kuitenkaan voi saada mitä tahansa energia-arvoja, vaan ne voivat olla atomin ympärillä vain tietyillä kvantittuneilla energiatioilla eli niin sanotuilla elektronikuorilla. Tilaa kutsutaan miehitettyksi tai miehittämättömäksi sen mukaan, onko tilalla elektronia vai ei.

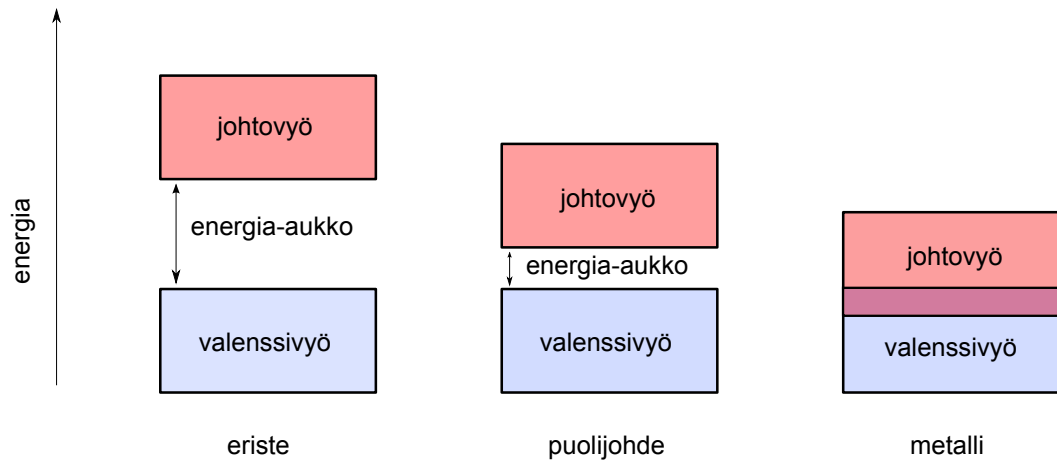
Jos atomeja tuodaan toistensa läheisyyteen, ne vuorovaikuttavat toistensa kanssa. Uloimmat energiatasot levenevät ja tulevat huonommin määritellyiksi. Energiatasojen väliset energiat muuttuvat pienemmiksi ja pienemmiksi, jolloin energiat ovat käytännössä jatkuvia [4, s. 18]. Muodostuu kvasijatkumo, jota kutsutaan energia-vyöksi.

Koska sisemmät elektronit vuorovaikuttavat keskenään heikommin kuin uloim-

mat elektronit, on sisempien elektronien vyö kapeampi kuin uloimmilla valenssielektroneilla [4, s. 18]. Ylintä vyötä, jolle elektronit voivat virittyä, kutsutaan johtovyöksi. Tällä vyöllä olevat elektronit voivat osallistua sähkönjohtoon. Johtovyön alla on valenssivyö. Aineen sähkönjohtokyky riippuu siitä, kuinka elektronit ovat asettuneet näille vöille. Vöiden välillä on energia-aukko, joka syntyy ionien aiheuttamasta jaksollisesta potentiaalista. Jos aine on puhdas, energia-aukossa ei ole sallittuja tiloja, joissa elektronit voisivat olla. Kullakin vyöllä voi olla kvanttimekaniikan mukaisesti vain tietty määrä elektroneja. Kullakin mahdollisella energiatilalla on Paulin kieltosääntö huomioiden korkeintaan yksi elektroni.

Tämä energiavyömalli pystyy selittämään, miksi jotkut materiaalit ovat johteita ja jotkut eristeitä. Johteilla johto- ja valenssivyön välissä ei ole energia-aukkoa, vaan vyöt menevät osittain päällekkäin [4, s. 19]. Virran kulkeminen on mahdollista, sillä aineessa on vapaita varauksenkuljettajia. Johtovyöllä varauksenkuljettajia ovat elektronit ja valenssivyöllä elektronien puuttumista kuvaavat virtuaalihiukkaset eli aukot. Ainoastaan osittain täytetyillä vöillä on vaikutusta virran kulkemiseen; täydet ja tyhjät vyöt eivät siihen osallistu [5, s. 419]. Lämpötilassa $T = 0$ K energiatasot ovat täydellisesti miehitettyjä alimmasta tasosta lähtien. Tätä suuremmissa lämpötiloissa jotkin elektroneista voivat saada tarpeeksi energiaa ylittääkseen energia-aukon ja virittyäkseen johtovyölle. Eristeillä valenssivyö on täynnä ja johtovyö tyhjä, ja vöiden välinen energia-aukko on niin suuri, etteivät elektronit juurikaan pääse virittymään johtovyölle termisesti. Tällöin energia-aukon suuruus on suurempi kuin $k_B T$, missä k_B on Boltzmannin vakio ja T lämpötila. Puolijohteet sen sijaan ovat eristeitä, joilla energia-aukko on sen verran pieni (suuruusluokkaa $k_B T$), että virittyminen johtovyölle termisesti on mahdollista [5, s. 419]. Energiavyöt on esitetty kaaviona kuvassa 3, jossa pystyakselilla on energia. Usein tällainen kaavio on havainnollistava, eikä vaaka-akselilla ole aina fysikaalista merkitystä.

Lähestymistapaa, jossa ionien aiheuttamalla jaksollisella potentiaalilla katsotaan



Kuva 3. Energiavyöt eristeellä, puolijohdeella ja metallilla. Eristeillä valenssi- ja johtovyön välissä on suuri energia-aukko. Puolijohdeilla aukko on sen verran pieni, että elektroneja voi virittyä termisesti johtovyölle. Metallit ovat johteita, ja niillä vyöt menevät osittain päällekkäin.

olevan vain heikko vaikutus elektroneihin, kutsutaan lähes vapaiden elektronien malliksi. Tärkeää tässä lähestymistavassa on, että elektronit ovat delokalisoituneet kiteeseen eivätkä kuulu mihinkään tiettyyn atomiin [4, s. 20].

Ylintä energiatasoa, jolla on elektroneja, kutsutaan Fermi-pinnaksi. Työfunktioksi kutsutaan johteilla energiaa, joka tarvitaan siirtämään elektroni Fermi-pinnalta äärettömän kauas [6, s. 458]. Työfunktion sijasta käytetään eristeiden tapauksessa yleensä termiä efektiivinen työfunktio, joka tarkoittaa kielletyllä vyöllä olevaa energiaa. Eristeillä kiellettyyn vyöhön muodostuu energiatiloja epäpuhtauksien ja kidevirheiden vaikutuksesta, minkä takia eristeet johtavat jonkin verran sähköä [4, s. 21].

2 Resistiivisyys

2.1 Yleistä

Tavallisen elektroniikan tärkeimmät suureet ovat jännite V , virta I ja resistanssi R , joiden yksiköt ovat vastaavasti voltti (V), ampeeri (A) ja ohmi (Ω). Virta alkaa kulkea, kun materiaalin läpi kytketään jännite. Ohmin laki

$$R = \frac{V}{I} \quad (14)$$

antaa näille suureille yhteyden. Se määrittelee resistanssin jännitteen ja virran suhteena, joten se kuvaa systeemin virranvastustuskykyä. Resistanssi riippuu systeemin geometriasta ja materiaalin johtavuudesta [7, s. 287]. Sähköstatiikassa tutkittavia suureita sen sijaan ovat varaus Q , sähkökenttä E ja resistiivisyys ρ , joiden yksiköt ovat vastaavasti C, V/m ja Ωm . Resistiivisyys eli ominaisvastus on kullekin materiaalille ominainen kokeellisesti määritettävä suure, joka kuvaa aineesta riippuvaa virranvastustuskykyä.

Resistiivisyyden ja resistanssin välillä on yhteys

$$\rho = R \frac{A}{d}, \quad (15)$$

missä A on kulkevaa virtaa vastaan kohtisuora pinta-ala ja d virran kulkema matka [6, s. 121]. Yhdessä Ohmin lain kanssa yhtälö voidaan kirjoittaa siten myös muodossa

$$\rho = \frac{V A}{I d}. \quad (16)$$

Resistiivisyyden ja resistanssin suhdetta kutsutaan erikoistapauksessa myös kammiiovakioksi [8].

Varsinkin johteiden kanssa käytetään myös resistiivisyyden käänteisarvoa eli johtavuutta $\sigma = 1/\rho$ [7, s. 285]. Resistiivisyydestä puhuttaessa on syytä erottaa kaksi tapausta: tilavuus- eli bulk-resistiivisyys ja pintaresistiivisyys. Tilavuusresistiivisyys kuvaa kolmiulotteisen kappaleen virranvastustuskykyä eikä sitä pidä sotkea pinnan

resistiivisyyteen. Siinä missä tilavuusresistiivisyyden yksikkö on Ωm , on pintaresistiivisyyden yksikkö pelkästään Ω , jolle tosin usein käytetään nimitystä *ohms per square* [4].

Yleisesti resistiivisyys voidaan määritellä sähkökentän avulla. Sähkökentän vaikutuksesta aineen sisällä alkaa kulkea sähkövirta. Resistivisyys on sähkökentän E ja sen aiheuttaman virrantiheyden J suhde:

$$\rho = \frac{E}{J}. \quad (17)$$

Aineiden resistiivisyys kattaa valtavan alueen: esimerkiksi kuparin ja polyetyleenin resistiivisyyksissä on 26 kertaluokan ero [4]. Lisäksi eristeiksi luokiteltavien aineiden välillä on useiden kertaluokkien eroja. Eräiden aineiden resistiivisyyksiä on esitetty taulukossa I. Huomattavaa on, että eristeiden resistiivisyyksille löytyy eri lähteistä erilaisia arvoja.

Taulukko I. Eräiden aineiden resistiivisyyksiä MAOL:n taulukoiden mukaan [9].

Materiaali	Resistiivisyys [Ωm]
Kupari	$1,678 \cdot 10^{-8}$
Rauta	$9,71 \cdot 10^{-8}$
Hiili	$1,375 \cdot 10^{-5}$
Germanium	0,46
Tislattu vesi	$5 \cdot 10^3$
Lasi	$5 \cdot 10^{11}$
Teflon	10^{13}
Akryyli	10^{15}

Ohmin laki (14) on idealisoitu malli, eikä se välttämättä täysin päde kaikille aineille [10, s. 850]. Esimerkiksi eristeiden resistiivisyys voi riippua esimerkiksi jännitteestä [11]. Tavallisesti resistiivisyyden on havaittu laskevan jännitettä nostet-

taessa, sillä jännitettä suurennettaessa materiaalista irtoaa jatkuvasti enemmän varausta kuljettavia elektroneja. Resisttiivisyyden on havaittu riippuvan myös kosteudesta, paineesta ja lämpötilasta. Esimerkiksi metalleille lämpötilan kasvaessa ionien lämpöliike kasvaa, jolloin varauksenkuljettajat todennäköisemmin siroavat niistä. Noin lämpötilaan 100 °C asti metallien resisttiivisyyden lämpötilariippuvuus on muotoa

$$\rho(T) = \rho_0[1 + \alpha(T - T_0)], \quad (18)$$

missä ρ_0 on resisttiivisyys vertailulämpötilassa T_0 ja α on resisttiivisyyden lämpötilakerroin [10, s. 852].

Resisttiivisyys on tärkeä parametri kuvaamaan eristeiden, kuten jauheiden, ominaisuuksia [12, 13]. Se liittyy läheisesti varautumisprosesseihin ja siihen, kuinka nopeasti varausta poistuu materiaalista. Jos Ohmin laki pätee, materiaalin varaus pienenee eksponentiaalisesti ajan t mukana kuten

$$Q = Q_0 \exp(-t/\tau), \quad (19)$$

missä Q_0 on alkuperäinen varaus ja $\tau = \epsilon_r \epsilon_0 \rho$ on aikavakio. Mittaamalla varauksen poistumisnopeus voidaan siten saada arvio materiaalin resisttiivisyydestä ja päinvastoin. Koska varsinkaan eristeille Ohmin laki ei päde, saadaan resisttiivisyysmittausten avulla tavallisesti liian pieni nopeus varauksen poistumiselle [4, s. 136].

European Committee for Electrotechnical Standardization eli CENELEC on luokitellut [14] jauheet kolmeen luokkaan niiden resisttiivisyyden mukaan:

1. vähäinen resisttiivisyys: $\rho < 10^6 \Omega\text{m}$ (esim. metallit)
2. keskitason resisttiivisyys: $10^6 \Omega\text{m} < \rho < 10^{10} \Omega\text{m}$ (esim. monet luonnon orgaaniset jauheet)
3. suuri resisttiivisyys: $\rho > 10^{10} \Omega\text{m}$ (esim. jotkin synteettiset orgaaniset jauheet, polymeerit ja erittäin kuivat luonnon orgaaniset jauheet).

2.2 Kiinteiden aineiden resistiivisyyden mittaaminen

Yleisimmin käytetty menetelmä tilavuusresistiivisyyden mittaamiseen on British Standardin BS5958 [15] mukainen resistiivisyyskammio (standardikammio), joka soveltuu erityisesti jauhenäytteille. Kammio on eristävä sylinterisymmetrinen astia, jonka sisällä on kaksi yhdensuuntaista ympyränmuotoista elektrodia. Elektrodien säde on 25 mm, ja niiden välinen etäisyys 5 mm. Tällöin yhtälö (16) saadaan muotoon

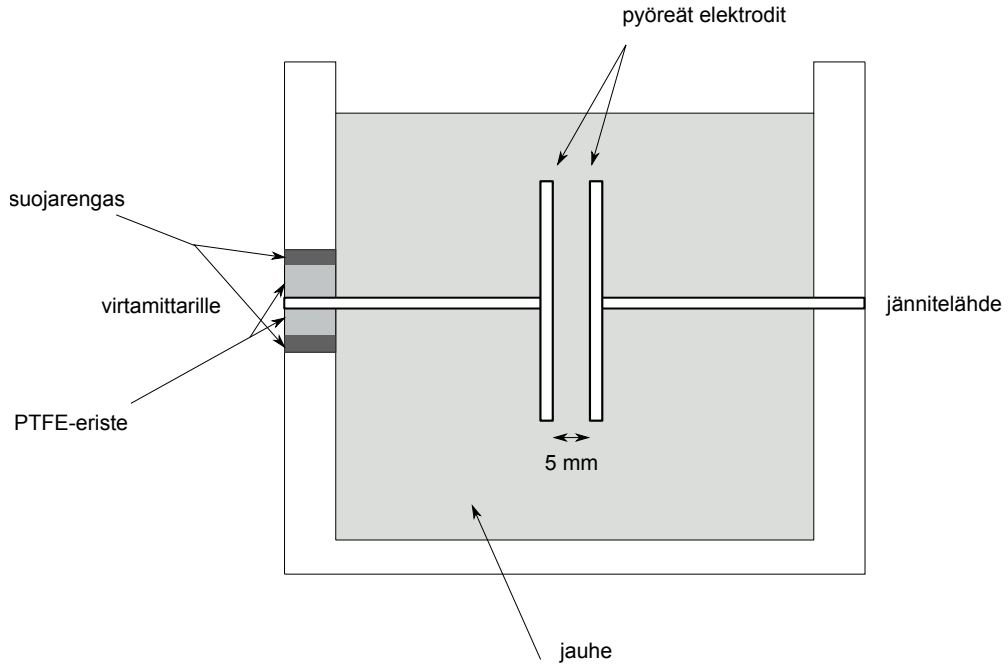
$$\rho = 0,393 \text{ m} \cdot \frac{V}{I}, \quad (20)$$

joten resistiivisyys saadaan laskettua, kun jännite ja virta tunnetaan.

Tutkittava jauhe laitetaan kammioon ja elektrodille tuodaan suuri jännite. Maapotentiaalissa olevan elektrodin ympärillä on lisäksi maadoitettu suojarahas, joka varmistaa sen, että kaikki mittarille saapuva virta on todellakin kulkenut elektrodilta elektrodille. Kuvassa 4 on kaaviokuva järjestelystä. Tutkielmaa varten tehdyissä tutkimuksissa käytetyssä kammiossa elektrodit olivat ruostumatonta terästä, kammio akryyliä ja suojarahas kuparia.

Eräs tämän mittausmenetelmän ongelmakohtista on jauheen pakkautuminen elektrodien välillä. Standardin mukaan jauhe pakataan elektrodien väliin taputtamalla kammiota pöytään. Tämän takia toistettavien tulosten saaminen on käytännössä mahdotonta, sillä pakkautuminen vaikuttaa merkittävästi jauheen tiheyteen ja sitä kautta mittaustuloksiin [16]. Monesti mittauksia täytyykin tehdä huolellisemmin kuin mitä standardit vaativat [17]. Mittausten toistettavuutta voidaan parantaa esimerkiksi puristamalla jauhe elektrodien väliin vakiovoimalla. Resisttiivisyysmittauksia onkin tehty kammiolla, jossa jauhe on puristettu elektrodien väliin 10 N voimalla jousen avulla [16].

Resistiivisyyden riippuminen voimasta, jolla elektrodit painetaan näytteeseen kiinni, voidaan ratkaista maalaamalla johtavalla maalilla näytteeseen elektrodit [4, s. 131]. Tämä tapa ei kuitenkaan sovellu jauheille. Jos mittaus tehdään näin, saa-



Kuva 4. Sivukuva British Standardin mukaisesta resistiivisyyskammioista. Jauhe asetetaan elektrodien väliin, minkä jälkeen elektrodille tuodaan jännite. Mittaamalla läpi kulkenut virta saadaan laskettua näytteen resistiivisyys.

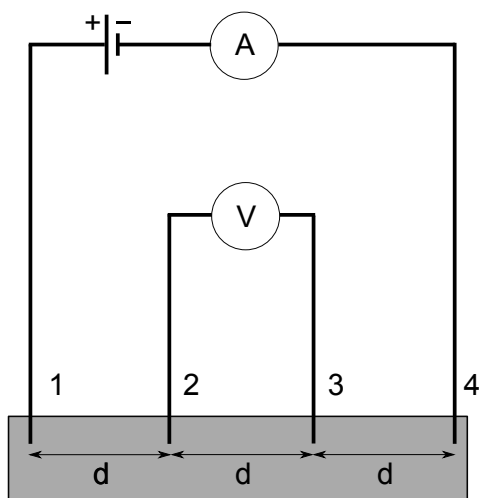
daan tulokseksi suurempia resistiivisyyksiä. Näytteen ja elektrodin välisen kontaktin aiheuttamasta ongelmasta päästään myös eroon niin sanotulla nelipistemittauksella, joka on esitetty kuvassa 5. Nelipistemittauksessa näytteeseen kiinnitetään neljä elektrodia, joista kahteen uloimpaan kytketään jännite. Kun mitataan kahden keskimmäisen elektrodin välinen jännite-ero V ja kahden uloimman elektrodin välinen virta I , saadaan resistiivisyys laskettua. Paksulle näytteelle se saadaan yhtälöstä

$$\rho = 2\pi d \frac{V}{I} \quad (21)$$

ja ohuelle näytteelle yhtälöstä

$$\rho = \frac{\pi}{\ln 2} \frac{V}{I} t. \quad (22)$$

Yhtälöissä d on keskimmäisen elektrodin välinen etäisyys ja t näytteen paksuus. Jännitemittarin sisäisen resistanssin on kuitenkin oltava suurempi kuin materiaalin resistanssi keskimmäisten elektrodien välillä. Käytännössä suurin mitattavissa oleva resistiivisyys on siten korkeintaan $10^8 \Omega\text{m}$ [4, s. 133].



Kuva 5. Nelipistemittauksen peruseriaate. Elektrodiin 1 ja 4 välille laitetaan jännite. Kun mitataan elektrodien 1 ja 4 välinen virta I ja elektrodien 2 ja 3 välinen jännite V , saadaan resistiivisyys laskettua.

2.3 Resisttiivisyyden kosteusriippuvuus

2.3.1 Kosteuden vaikutus jauheiden käyttäytymiseen

Eristävien jauheiden resistiivisyys riippuu voimakkaasti jauheen kosteudesta [11, 13]. Kosteuden lisääminen pienentää resistiivisyyttä partikkelien pinnalle adsorboituneen veden myötä [13, 18].

Koska jauheiden resistiivisyys liittyy läheisesti prosesseihin, joissa jauheet helposti varautuvat, on myös kosteudella merkittävä rooli varautumisessa [19]. Tilanteita, joissa jauheet varautuvat, ovat esimerkiksi jauheiden sekoittaminen ja kuljettaminen, joissa jauheet joutuvat kosketuksiin erilaisten pintojen kanssa ja varautuvat [20]. Nettovaraus kasvaa, jos varausta poistuu jauheesta hitaammin kuin mitä sitä kertyy [13]. Nettovarausta voidaan kuitenkin pienentää esimerkiksi lisäämällä kosteutta [21, 22], sillä kosteus lisää pinnan johtavuutta, jolloin kertynyt varaus pääsee helpommin purkautumaan [19].

Toisaalta kosteuden lisääminen saattaa hankaloittaa koneiden toimintaa tai muuttaa jauheiden ominaisuuksia [11, 23]. Useimmissa tutkimuksissa kosteuden lisäämisen

on havaittu heikentävän jauheiden virtausta [24]. Kosteus vaikuttaa myös esimerkiksi lääkejauheiden puristuvuuteen [25]. Kosteusriippuvuuden tutkiminen onkin tärkeää juuri lääketeollisuuden kannalta, sillä farmaseuttiset jauheet ovat pääasiassa eristäviä jauheita [19], ja kosteus voi vaikuttaa haitallisesti lääkeaineen ominaisuuksiin. Tutkiminen on tärkeää myös, koska kosteuden lisääminen esimerkiksi nostaa pölyräjähdykseen tarvittavaa minimisyttymisenergiaa ja siten pienentää pölyräjähdysvaaraa [17].

2.3.2 Perinteiset monivaiheiset mittaukset

Useimmiten resistiivisyyden riippuvuus kosteudesta on määritetty tekemällä useita yksittäisiä resistiivisyysmittauksia tietyillä suhteellisen kosteuden (RH) arvoilla esimerkiksi British Standardin mukaisella kammiolla. Tässä niin sanotussa ”steady state” -menettelyssä ympäröivän ilman kosteus nostetaan haluttuun arvoon, kunnes veden diffuusio näytteeseen on saavuttanut vakaan tasapainotilan. Tällöin tehdään mittausta, minkä jälkeen kosteutta nostetaan noin 10 RH%, kunnes tasapainotila on jälleen saavutettu. Proseduuria jatketaan, kunnes koko kosteusalue tai kiinnostuksen kohteena oleva osa siitä on katettu. Tasapainotilan saavuttaminen kestää usein päiviä, joten koko kosteusalueen läpikäyminen kestää kauan.

2.3.3 Yksivaiheinen mittaus

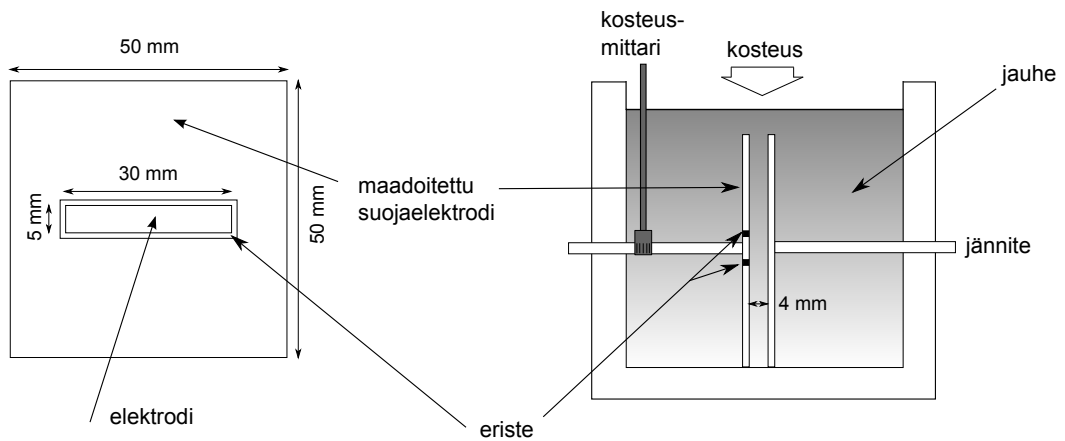
Murtomaa et al. [13] ovat esittäneet järjestelyn, jossa kosteuden vaikutus resistiivisyyteen voidaan määrittää nopeammin uudella resistiivisyyskammiolla ja yksivaiheisella mittauksella. Ideana on nostaa ympäröivän ilman kosteus nopeasti hyvin kuivasta lähelle arvoa 100 RH%. Jauhepedin kostuessa elektrodille tuodaan jännite ja samalla mitataan jatkuvasti resistiivisyyttä.

Järjestelyn resistiivisyyskammiossa elektrodit ovat ympyrälevyn sijaan kapeita ja suorakulmaisia. Virran ”karkaaminen” elektrodien välistä johtavammille alueille es-

tetään suojaelektrodeilla. Suojaelektrodit homogenisoivat sähkökentän, ja johtavampaa reittiä kulkenut virta päätyy elektrodin sijaan suojaelektrodille, joten karannut virta ei päädy virtamittarille. Jännitelähteeseen kytketty elektrodi on neliö, jonka sivu on 50 mm. Mittarille menevä elektrodi on kaksiosainen. Varsinaisen elektrodin korkeus on 5 mm ja leveys 30 mm, ja sitä ympäröivä maadoitettu suojaelektrodi on 50 mm leveä neliö. Elektrodin ja sen suojaelektrodin erottaa 1 mm leveä eriste. Elektrodeja ympäröivä akryylinen kammio on kuutio, jonka sivu on 80 mm. Kosteusmittari asetetaan samalle korkeudelle kuin elektrodit, jolloin saadaan elektrodin välissä olevan jauheen kosteus selville. Kammion ympärillä on metallilaatikko, joka toimii Faradayn häkkinä ja auttaa pitämään ilmankosteuden halutun suuruisena. Mittausjärjestely on esitetty kuvassa 6.

Tälle geometrialle yhtälö (16) saa muodon

$$\rho = 0,0375 \text{ m} \cdot \frac{V}{I}. \quad (23)$$



Kuva 6. Uusi kammigeometria. Vasemmalla on lähikuva elektrometrille menevästä elektrodista ja suojaelektrodista. Oikealla on sivukuva kammioista. Yksivaiheisessa mittauksessa jauhe kostuu ylhäältä alas.

Näin mitattu resistiivisyys muuttuu voimakkaasti, kun kosteutta hiemankin muutetaan. Resistiiivisyys pienenee voimakkaasti, kun kuivaa jauhetta aletaan kostuttaa, minkä jälkeen pieneminen hidastuu. Jos taas kosteaa jauhetta kuivataan, havai-

taan voimakas hystereesi-ilmiö: resistiivisyys kasvaa voimakkaasti kuivauksen alussa. Hystereesin takia näin saadut tulokset eivät ole täysin verrattavissa standardikammion saatuihin tuloksiin. Tällä menetelmällä pystytään mittauksiin käytettävää aikaa kuitenkin pienentämään runsaasti.

Vastaavanlaista mittausjärjestelyä voitaisiin periaatteessa käyttää myös standardikammion avulla. Ongelmina ovat kuitenkin virran karkaaminen elektrodien välistä johtavimmille alueille, laskujen vaikeus sekä se, että Fickin diffuusiolakien diffuusio-kerroin ei ole vakio vaan riippuu kosteudesta. Standardijärjestelmän mukaisiin mittauksiin verrattuna uuden kammion yksivaiheinen menetelmä näyttää suurempia resistiivisyyksiä, eli mitattu virta on pienempi, ilmeisesti suojaelektrodien aiheuttaman homogeenisen sähkökentän takia.

3 Jauheen kostuminen

3.1 Suhteellinen kosteus

Suhteellinen kosteus (relative humidity, RH) tarkoittaa veden höyrynpaineen ja kyllästyshöyrynpaineen välistä suhdetta. Kyllästyshöyrynpaine tarkoittaa absoluuttisen kosteuden ylärajaa, ja se on lämpötilariippuvainen. Clausius–Claypeyron-yhtälön mukaan veden höyrynpaine riippuu lämpötilasta siten, että höyrynpaineen luonnollinen logaritmi on kääntäen verrannollinen vallitsevaan lämpötilaan [26, s. 159].

Kriittiseksi suhteelliseksi kosteudeksi RH_0 kutsutaan suhteellisen kosteuden arvoa, jossa aine adsorboi niin paljon kosteutta, että se liukenee. Veteen liukenemattomille aineille kriittistä suhteellista kosteutta ei ole.

3.2 Kostutusmenetelmiä

Mittauksia varten on tärkeää pystyä kontrolloimaan ilman ja jauheen kosteutta mahdollisimman tarkasti. Ilman ja sitä kautta myös jauheen kosteuteen voidaan vaikuttaa eri menetelmin.

Kylläisten suolaliuosten käyttö kosteuden säätelyssä on suosittua sen yksinkertaisuuden vuoksi [27]. Toiminta perustuu siihen, että kylläisissä suolaliuoksissa on ylimäärin suolaa. Jos ilma on kuivaa, suolaliuos vapauttaa enemmän vettä kuin mitä se sitoo ilmasta. Kosteassa ilmassa sen sijaan suolaliuokseen sitoutuu enemmän vettä kuin mitä siitä vapautuu. Lopulta muodostuu tasapainotilanne, jolloin sidotun ja vapautetun veden määrät ovat yhtä suuret. Kylläisillä suolaliuoksilla voidaan siis sekä kuivata että kostuttaa ilmaa. Vaihtoehtoisesti voidaan käyttää kylläisiä happoliuoksia. Myös pelkkää vettä voidaan käyttää, jos halutaan päästä suuriin kosteuksiin.

Ympäröivän ilman lämpötilan säätelyllä voidaan vaikuttaa ilman absoluuttisen kosteuden ylärajaan eli siihen, kuinka paljon ilma pystyy sisältämään vettä; lämmin ilma voi sisältää enemmän kosteutta kuin kylmä ilma. Tästä syystä kylläisillä suola-

ja happoliuksilla tehdyissä mittauksissa lämpötila on kyettävä pitämään vakiona.

Tässä tutkimuksessa tehdyissä resistiivisyysmittauksissa on käytetty vettä ja kylläisiä suolaliuoksia.

3.3 Jauheen kostumiseen vaikuttavia tekijöitä

3.3.1 Adsorptio

Adsorptio tarkoittaa ilmiötä, jossa nesteen tai kaasun atomeja kerääntyy kiinteään aineen pintaan. Ilmiön taustalla on adheesio eli vetovoima näiden aineiden välillä. Adsorption käänteistä reaktiota sanotaan desorptioksi. Pinnalle adsorboituvaa ainetta kutsutaan adsorbaatiksi, ja ainetta, jonka pinnalle adsorbaatin molekyylit kertyvät, kutsutaan adsorbentiksi [28]. Tavallisesti adsorptio jaotellaan fysisorptioon ja kemisorption sen mukaan, mitkä voimat ovat ilmiössä pääroolissa: fysisorptiossa adsorbaatin molekyylit sitoutuvat adsorbenttiin heikoilla van der Waalsin voimilla, kun taas kemisorptiossa kovalenttisilla sidoksilla [29].

Tyypillisesti adsorptiota kuvataan isotermeillä, joiden avulla kuvataan adsorbentin pinnalle kertyneen materiaalin määrää. Isotermin funktiona on joko kaasun osapaine, jos adsorptio tapahtuu kiinteän aineen pinnalle kaasusta, tai aineen konsentraatio, jos se tapahtuu nesteestä. Tunnetuin isotermi on semiempiirisesti johdettu Langmuirin isotermi, joka alkujaan kehitettiin kuvaamaan kaasun adsorptiota kiinteän aineen pinnalle [30]. Se on käytetyimpiä malleja kuvaamaan adsorptiota, koska se on yksinkertainen ja sillä on vahva teoreettinen tausta. Eräs tämän teorian oletuksista on, että adsorptio on yksikerrosadsorptiota eli että adsorboitunutta ainetta kertyy adsorbentin pinnalle vain yksi atomikerros [30].

Usein tapahtuu kuitenkin monikerrosadsorptiota eli adsorboitunutta ainetta kertyy adsorbentin pinnalla useampia kerroksia. Langmuirin teoriasta laajennettu BET-teoria ottaa tämän huomioon. BET-teorialla voidaan kaasun adsorptiota hyödyntäen määrittää aineen ominaispinta-ala [m^2/g], sillä adsorptionopeus on suoraan verran-

nollinen ominaispinta-alaan [26].

Tehdyissä tutkimuksissa adsorbaattina oli vesi ja adsorbenttina tutkittu jauhe. Vesi adsorboituu jauheen pinnalle ympäröivästä ilmasta. Vesimolekyylit tarttuvat jauheen pintaan van der Waals -sidoksilla eli kyse on fysisorptiosta. Veden adsorptionopeus riippuu ympäröivän ilman kosteudesta siten, että kosteammassa ilmassa vettä adsorboituu pinnalle nopeammin kuin kuivemmassa ilmassa [26, s. 184]. Kun jauhe adsorption myötä kostuu, saavutetaan lopulta tasapainotila, joka sekin riippuu ympäröivän ilman kosteudesta [26, s. 186].

Hygroskooppisuudella kuvataan aineen kykyä imeä ilmasta kosteutta. Parhaiten sitä kuvaavat aineen kosteudenottokapasiteetti sekä adsorptionopeus eli nopeus, jolla aine kosteutta itseensä ottaa [26, s. 159].

3.3.2 Absorptio

Absorptio on prosessi, jossa kaasun molekyylit tunkeutuvat kiinteään aineen tai nesteen sisään tai jossa nesteen molekyylit tunkeutuvat kiinteään aineen sisäosaan eli bulkiin [28, s. 1]. Siinä missä adsorptio on pintailmiö, niin absorptiossa absorboitua aine tunkeutuu toisen materiaalin sisään ja on siten bulk-ilmiö [31, s. 2].

3.3.3 Diffuusio

Molekyylien satunnaisesta liikkeestä aiheutuvaa aineen kulkeutumista paikasta toiseen kutsutaan diffuusioksi [32, s. 223]. Usein on tarpeellista tietää, kuinka nopeasti diffuusio tapahtuu. Tätä voidaan kuvata diffuusiovuolla J , joka määritellään

$$J = \frac{m}{At}. \quad (24)$$

Diffuusiovuo siis kertoo tietyn pinta-alan läpi kohtisuoraan diffundoituneen aineen massan aikayksikköä kohti. Vuon yksikkö on siten $\text{kgm}^{-2}\text{s}^{-1}$. Yhtä hyvin massan tilalla voidaan käyttää atomien lukumäärää. Differentiaalisesti yhtälö voidaan esittää

muodossa [33, s. 92]

$$J = \frac{1}{A} \frac{dm}{dt}. \quad (25)$$

Diffuusiota kutsutaan vakaan tilan diffuusioksi, jos diffuusiovuo pysyy ajan suhteen vakiona. Jos tarkastellaan diffuusiota x-suunnassa, voidaan kirjoittaa

$$J = -D \frac{dC}{dx}, \quad (26)$$

missä dC/dx kuvaa aineen konsentraatiogradienttia ja D on materiaalikohtainen diffuusiokerroin (yksikkö m^2/s). Miinusmerkki kuvaa sitä, että konsentraatiogradientti ajaa diffuusiota suuremmasta pitoisuudesta pienempään. Yhtälöä (26) kutsutaan Fickin ensimmäiseksi laiksi [33, s. 94].

Tilanne on eri, jos diffuusiovuo ja konsentraatiogradientti muuttuvat ajan suhteen. Tällaista tapausta voidaan kuvata osittaisdifferentiaaliyhtälöllä

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D \frac{\partial C}{\partial x} \right), \quad (27)$$

jota kutsutaan Fickin toiseksi laiksi [33, s. 95]. Jos diffuusiokerroin on vakio, tämä voidaan kirjoittaa muotoon

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2}. \quad (28)$$

Diffuusiokerroin ei kuitenkaan yleensä ole vakio, vaan se riippuu lämpötilasta eksponentiaalisesti Arrheniuksen lain mukaisesti [11].

4 Tutkimus resistiivisyyden kosteusriippuvuuden määrittämiseksi

4.1 Käytetyt laitteet

Kokeellinen tutkimus tehtiin British Standardin mukaisella järjestelyllä ja Murto-
maan et. al [13] kehittämällä uudemmallalla menetelmällä. Molemmat laitteet oli ra-
kennettu Turun yliopistolla. Molemmilla kammioilla tehtiin sekä yksivaiheisia mit-
tauksia että perinteisiä monivaiheisia vakaan tilan mittauksia tietyillä kosteuksilla.
Näin saatiin vertailtua yksivaiheisen menetelmän antamia tuloksia perinteisiin mit-
tauksiin.

Resistiivisyyskammio kytkettiin koaksiaalikaapelilla Keithley 6517A -elektromet-
riin (Keithley Instruments Inc.), jossa oli sisäinen jännitelähde. Jauheen kosteus mi-
tattiin Vaisalan valmistamalla kosteusmittarilla HMP37E elektrodin keskikohdan
korkeudelta ja ympäröivän ilman kosteus Vaisalan mittarilla HMP35E. Resistii-
visyyskammion ympärillä oli olosuhdekammion tehtävää hoitanut metallilaatikko, jo-
ka toimi myös Faradayn häkkinä. Elektrometri ja kosteusmittarit kytkettiin tietoko-
neeseen, ja resistanssi ja kosteudet tallennettiin käyttämällä LabVIEW-ohjelmalla
tehtyä virtuaali-instrumenttia.

Olosuhdekammio tiivistettiin reunoistaan teipillä ja tiivistetahnalla. Laatikon
kansilevy oli poistettavissa näytteen asettamista varten. Tiivistystä varten kannen
sisäpinnassa oli vaahtomuovia. Kun kansi oli kiinni, kannen päällä oli lisäksi tiivis-
tystä parantanut paino ja ulkopuolisia häiriöitä estänyt maadoitusjohto.

4.2 Käytetyt mittausmenetelmät

Yksivaiheisessa menetelmässä tutkittava jauhe kaadettiin resistiivisyyskammioon,
minkä jälkeen ympäröivää ilmaa ja jauhetta alettiin kuivata syöttämällä laatikkoon
kuivaa ilmaa. Kun jauhe oli kuivunut suurin piirtein arvoon 10 RH%, jännite kytket-

tiin päälle. Virran annettiin hetken aikaa tasaantua, minkä jälkeen aloitettiin kostutus. Kostutus toteutettiin asettamalla laatikkoon astia, jossa oli huoneenlämpöistä hanavettä. Veden diffuusio jauheeseen alkoi ympäröivän ilman kostutuksen myötä. Resistanssi mitattiin elektrometrillä koko kostutuksen ajan, kunnes saavutettiin tasapainotila, jossa resistanssin arvo ei juurikaan muuttunut. Tällöin jauheen kosteus oli noin 90 RH%. Kostutuksen jälkeen mittaukset tehtiin kuivausprosessille. Kuivaus toteutettiin syöttämällä laatikkoon molekyylliseuloilla kuivattua paineilmaa.

Perinteisissä steady state -resistiivisyysmittauksissa jauheita kostutettiin asettamalla laatikkoon kylläistä suolaliuosta petrimaljassa. Mittaukset tehtiin samoilla mittalaitteilla kuin edellä.

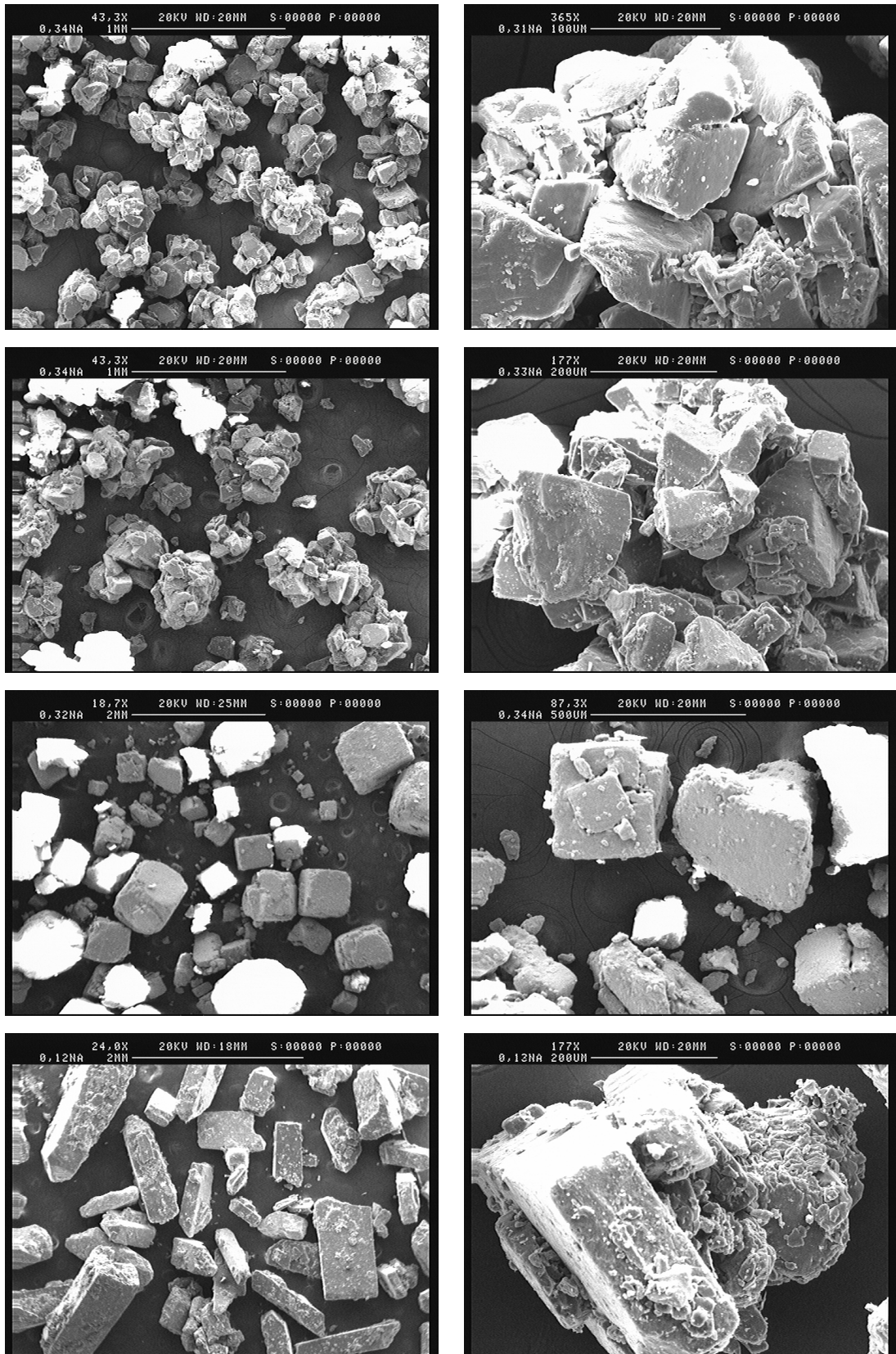
Mittaukset tehtiin huoneenlämpötilassa 21 °C. Myös kostutuksessa käytetty vesi ja suolaliuokset olivat huoneenlämpöistä.

4.3 Tutkitut jauheet

Mittaukset tehtiin α -laktoosimonohydraattijauheilla Primalac 40 ja Capsulac 60 (Meggle), tavallisella sokerilla (Suomen Sokeri Oy), natriumkloridilla (Merck) ja monoammoniumfosfaatilla (Yara). Laktoosijauheet ($C_{12}H_{22}O_{11}$) ovat suosittuja farmaseuttisissa tarkoituksissa, esimerkiksi lääkkeiden apuaineena [34], ja ovat helposti veteen liukenevia [25]. Käytetyillä laktoosijauheilla oli kapea partikkelikokojakauma. Partikkelikoko ja ominaispinta-ala olivat suuremmat Primalacilla kuin Capsulacilla. Sokeria ja natriumkloridia käytetään ruoanlaitossa ja natriumkloridia myös kemianteollisuudessa. Monoammoniumfosfaattia ($NH_4H_2PO_4$) käytetään muun muassa tehokkaana lannoitteena ja lisäravinteena. Laktooseista, natriumkloridista ja monoammoniumfosfaatista (MAP) otetut pyyhkäisyelektronimikroskooppili SEM-kuvat on kuvassa 7.

Näytteestä ja sen kostumisominaisuuksista riippuen jauhe oli kostutuksessa tai kuivauksessa ainakin vuorokauden ajan tai kunnes näyte ei enää merkittävästi kostu-

nut. Toistettavuuden takia tutkitusta jauheesta pidettiin kammiossa samaa näytettä koko mittaussarjan ajan, eikä siihen koskettu mittausten välissä. Käytettyjä laktoosijauheita oli jo ennen kyseisiä mittauksia kostutettu ja kuivattu aiemmissa mittauksissa muutamaan otteeseen.



Kuva 7. SEM-kuvat ylhäältä alas: Capsulac, Primalac, NaCl ja MAP

5 Tietokonesimulaatiot

Jauheiden resistiivisyyden kosteusriippuvuutta sekä sen tutkimisjärjestelyjä simuloitiin tietokoneella COMSOL Multiphysics -ohjelmalla (COMSOL, Inc.). COMSOL Multiphysics on simulointiohjelmisto, jota hyödynnetään fysiikan ja teknisten ongelmien mallinnuksessa. Se on kehitetty MATLAB-ympäristöön. Ohjelma perustuu elementtimenetelmään, ja se ratkaisee osittaisdifferentiaaliyhtälöitä numeerisesti. Erityisesti COMSOL on hyödyllinen simuloitaessa tilanteita, joissa on mukana useamman tyyppistä fysiikkaa.

Ohjelmalla simuloitiin kostutusprosessi standardikammiolla ja Murtomaan et al. [13] esittämällä kammiolla sekä jälkimmäisen muunnelmalla.

Molempien kammioiden simulaatioissa toinen elektrodi asetettiin 1000 V jännitteeseen ja toinen maadoitettiin. Simulaatiossa käytetyt fysiikat olivat ohjelman tarjoamat *Electric Currents* ja *Transport of Diluted Species*. Ympäröivä kosteus nostettiin nopeasti arvoon 100 RH%. Aiemmin tehtyjen kokeiden perusteella jauheen sähkönjohtavuuden oletettiin muuttuvan eksponentiaalisesti. Diffuusiokertoimen arvoksi asetettiin $D = 10^{-7} \text{ m}^2/\text{s}$. Standardikammiota simuloitaessa elektrodien ja niiden varsien materiaaliksi määritettiin teräs.

Uudemman geometrian kammiota verrattiin systeemiin, jossa elektrodien ympärillä ei ollut suojaelektrodia. Elektrodit olivat kapeita ja suorakaiteisia, ja niiden koko oli 5 x 30 mm. Havaittiin, että ilman suojaelektrodeja mitattu virta oli suurempi – resistiivisyys siten pienempi – kuin suojaelektrodien kanssa. Tämä viittaa siihen, että ilman suojaelektrodia mitatuksi tulee myös virtaa, joka ei kulje elektrodien välisessä jauheessa vaan joka on karannut kosteammille alueille. Suojaelektrodien vaikutus näkyy selvästi, kun tarkastellaan virrantiheyttä eri korkeuksilla eri ajanhetkillä (kuvat 8 ja 9). Taulukoihin II ja III on koottu simulaatioissa käytetyt geometriat.

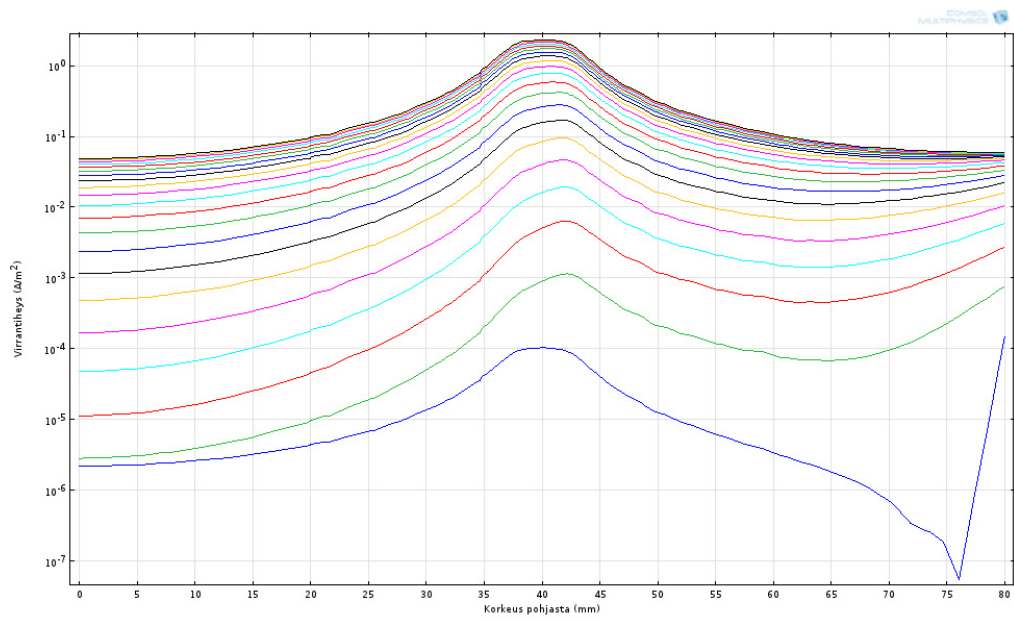
Taulukko II. Standardikammion mallintamisessa käytetyt mitat. Elektrodit, varsi ja jauhekerros olivat lieriömuotoisia.

Elektrodit ja varret	
Säde	25 mm
Paksuus	2 mm
Elektrodien väl. etäisyys	5 mm
Varren paksuus	5 mm
Jauhekerros	
Korkeus	9,2 cm
Halkaisija	8 cm

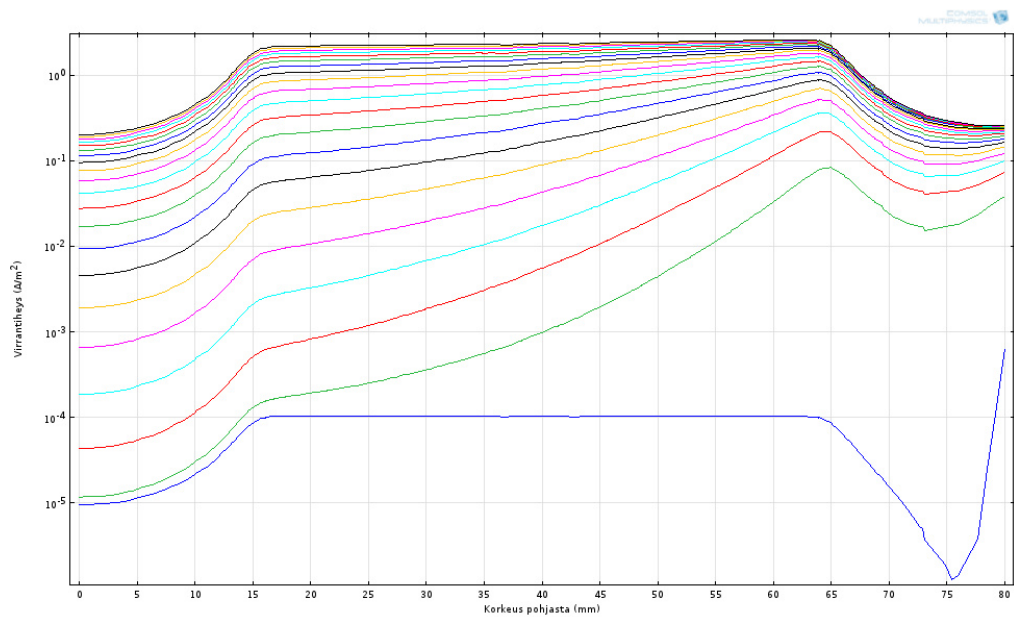
Taulukko III. Uudemman geometrian mallintamisessa käytetyt mitat. Elektrodit ja jauhekerros olivat suorakulmaisia ja elektrodin varret lieriömuotoisia.

Elektrodit ja varret	
Maaelektrodi	5 x 30 mm
Suojaelektrodi	50 x 50 mm
Jännite-elektrodi	50 x 50 mm
Paksuus	2 mm
Elektrodien väl. etäisyys	4 mm
Varren paksuus	5 mm
Jauhekerros	
Korkeus	8 cm
Leveys	8 cm
Syvyys	8 cm

Standardikammion mitattu virta osoittautui suuremmaksi kuin uudella geometrialla suojaelektrodien kanssa mitattu, joten uudempi geometria antaa suurempia resistiivisyyksiä kuin standardikammio. Kuvassa 10 on vertailu simuloidusta re-



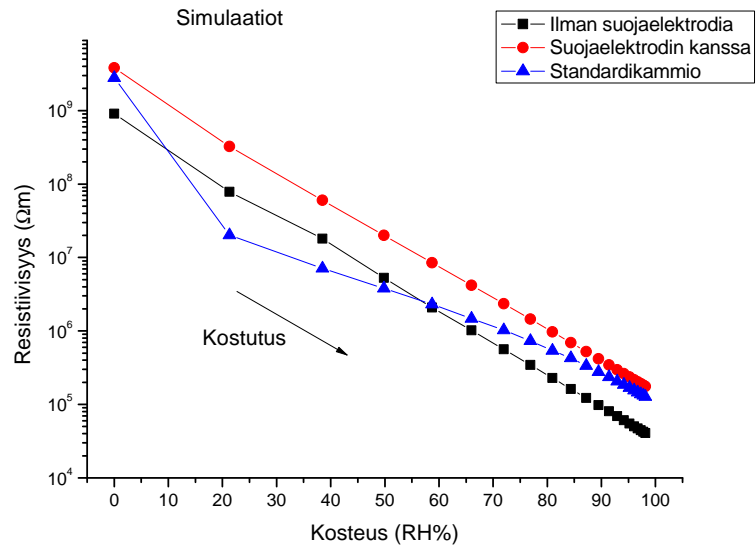
Kuva 8. Virtaantiheys korkeuden funktiona eri ajanhetkillä uudella kammiolla ilman suojaelektrodeja. Aika kulkee alhaalta ylös.



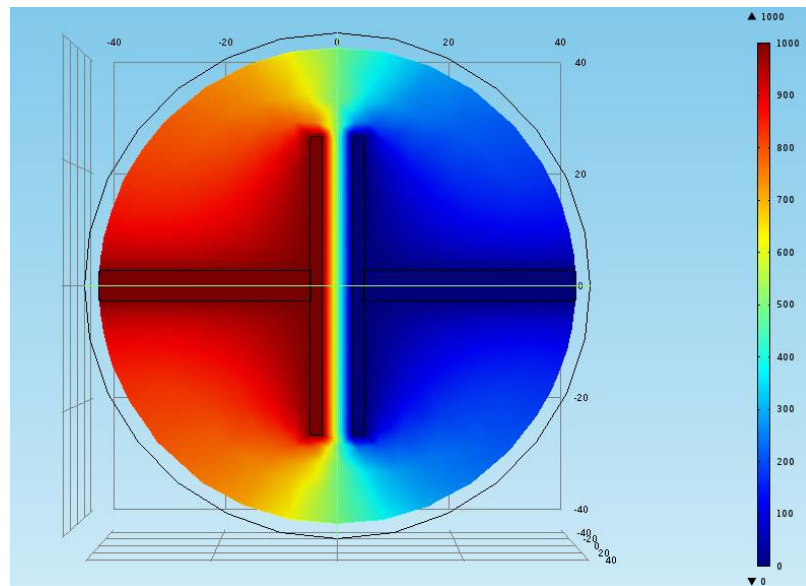
Kuva 9. Virtaantiheys korkeuden funktiona eri ajanhetkillä uudella kammiolla suojaelektrodien kanssa. Aika kulkee alhaalta ylös.

sistiivisyyden kosteusriippuvuudesta suojaelektrodisen ja suojaelektrodittoman sekä standardin mukaisen kammion kanssa. Uudemman geometrian ja standardikammion

resistiivisyksissä on paikoin yli kertaluokan ero. Kuvassa 11 on kuvattuna simuloitu jännitteen jakautuminen standardikammiossa.



Kuva 10. Simuloitu resistiivisyyden kosteusriippuvuus standardikammiolle sekä uudemman geometrian kammiolle ilman suojaelektrodia ja sen kanssa.



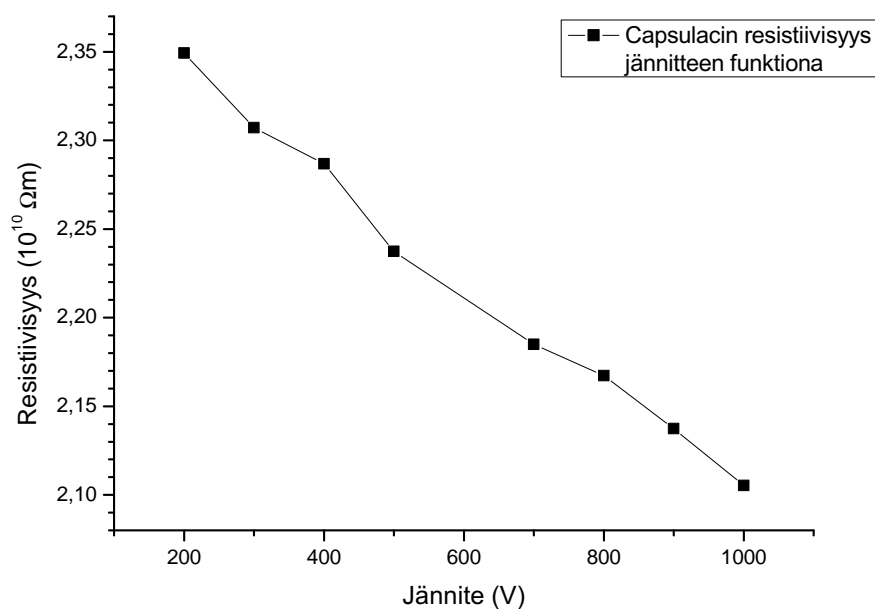
Kuva 11. Jännitteen jakautuminen standardikammiossa ylhäältä katsottuna. Vasemmanpuoleiselle elektrodille tuotiin 1000 V jännite. Oikeanpuoleinen oli maadoitettu.

6 Kokeelliset tulokset

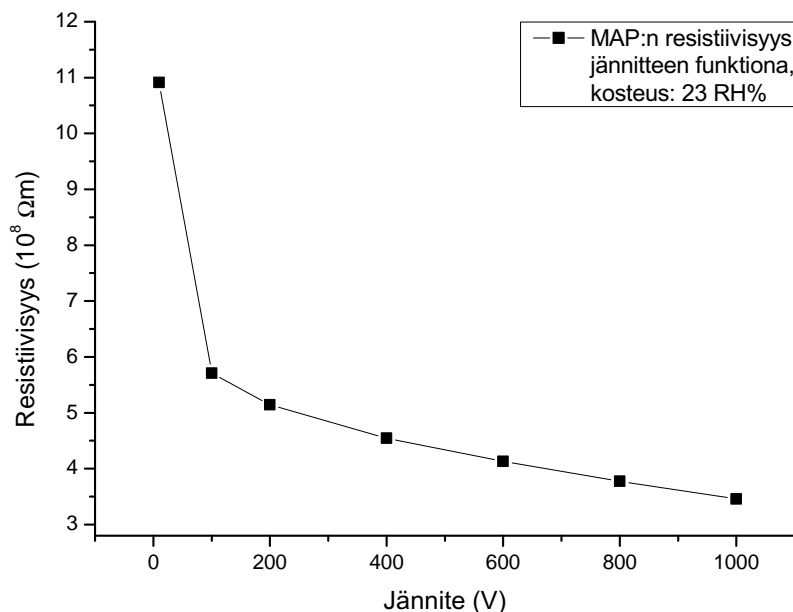
6.1 Käytetyn jännitteen vaikutus

Eristeet eivät noudata täsmällisesti Ohmin lakia, vaan niiden resistiivisyys voi riippua käytetystä jännitteestä. Jos näyte on hyvin eristävä, on käytettävä tarpeeksi suurta jännitettä, jotta saataisiin mitattavissa oleva virta. Capsulacilla jännitteen vaikutus oli pieni, mutta monoammoniumfosfaatilla hieman suurempi. Resisttiivisyyden pieneneminen jännitteen kasvaessa on selitettävissä sillä, että suuremmilla jännitteillä yhä suurempi määrä elektroneja pääsee liikkumaan ja siten kasvattamaan mitattua virtaa.

Capsulacin resistiivisyyden jänniteriippuvuus satunnaisella kosteudella on kuvassa 12 ja MAP:n kuvassa 13. Toistettavien tulosten saamiseksi mittauksissa tulisi käyttää samaa jännitettä.



Kuva 12. Capsulacin resistiivisyyden riippuminen käytetystä jännitteestä uudella kammiolla mitattuna. Riippuvuus vaikuttaa ainakin kyseisellä jännitealueella lineaariselta.



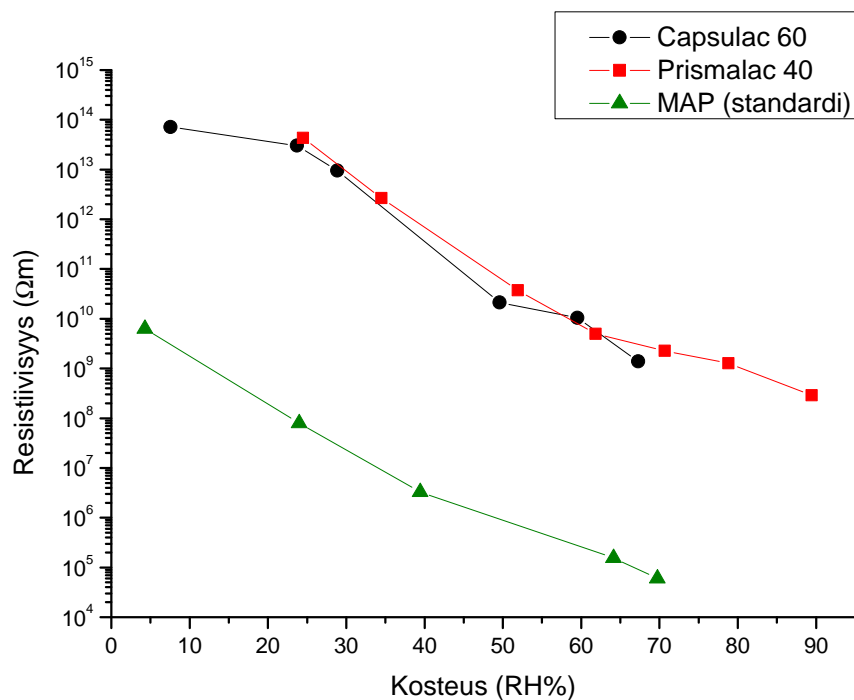
Kuva 13. MAP:n resistiivisyyden riippuminen käytetystä jännitteestä standardikammiolla mitattuna. Pieniä jännitteitä lukuun ottamatta riippuvuus oli likimain lineaarista.

6.2 Vakaan tilan mittaukset

Perinteisillä vakaan tilan mittauksilla eli niin sanotulla steady state -menetelmällä saatuja resistiivisyyksiä pidetään yleisesti ”oikeina” resistiivisyysarvoina. Vakaan tilan mittauksissa jauheen annetaan kostua vuorollaan tiettyyn kosteuteen.

Kostutus toteutettiin laittamalla metallilaatikkoon petrimaljassa kylläisiä suolaliuoksia. Suhteellisen kosteuden lämpötilariippuvuuden vuoksi saavutetut kosteudet eroavat hieman kirjallisuusarvoista. Mittauksissa jauheen annettiin kostua tarpeeksi kauan, jotta voitiin olla varmoja siitä, että kosteus oli jauheessa joka kohdassa sama. Vakaa tila todettiin saavutetuksi, kun mitattu kosteus ja virta saavuttivat tasapainotilan. Vakaan tilan mittauksissa kului aikaa kullekin näytteelle noin kuukausi.

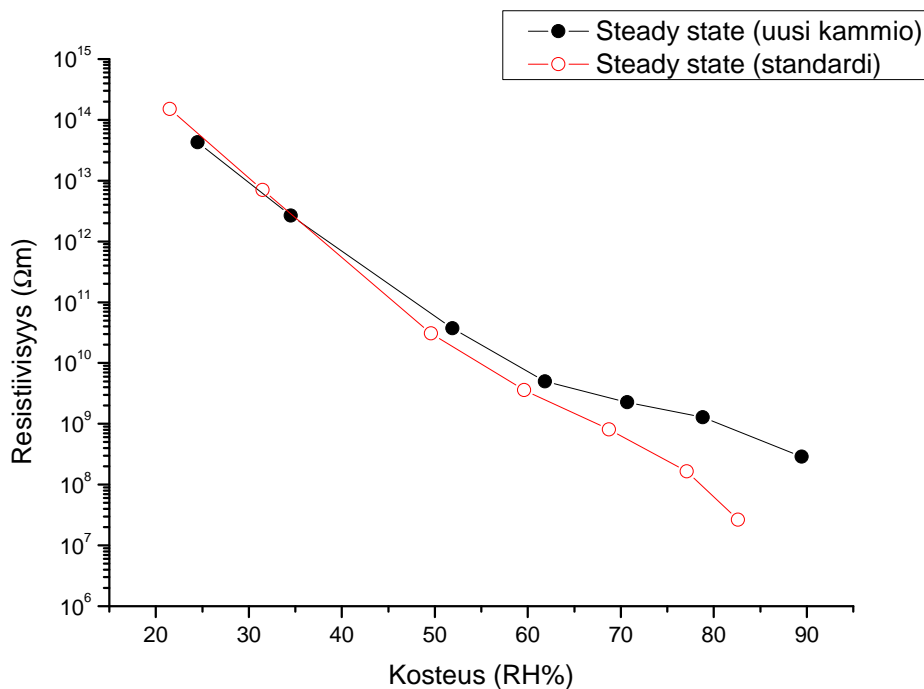
Prismalacille ja Capsulacille uudella kammiolla tehdyt ja MAP:lle standardi-



Kuva 14. Vakaan tilan resistiivisyysmittaukset Primalacille, Capsulacille ja MAP:lle.

kammiolla tehdyt steady state -mittaukset on esitelty kuvassa 14. Kaikilla aineilla havaittiin, että resistiivisyys pienenee kosteutta kasvatettaessa. Puolilogaritmisella asteikolla mittaustulokset asettuvat likimain suoralle, eli resistiivisyys putoaa eksponentiaalisesti kosteuden funktiona.

Vertailun vuoksi Primalacille tehtiin samat mittaukset käyttämällä standardikammiota. Tulokset ovat kuvassa 15. Arvoon 60 RH% asti tulokset ovat yhteneviä, mutta tätä kosteammilla standardikammiolla tehdyt mittaukset antavat liian pieniä arvoja uuden kammioon arvoihin verrattuna. Tämä saattaa johtua siitä, että suurilla kosteuksilla standardikammiossa virtaa karkaa elektrodien ulkopuolelle johtaville kosteille alueille. Uudessa kammiossa tämäntyyppisten virtojen rekisteröinti on estetty suojaelektrodien avulla.

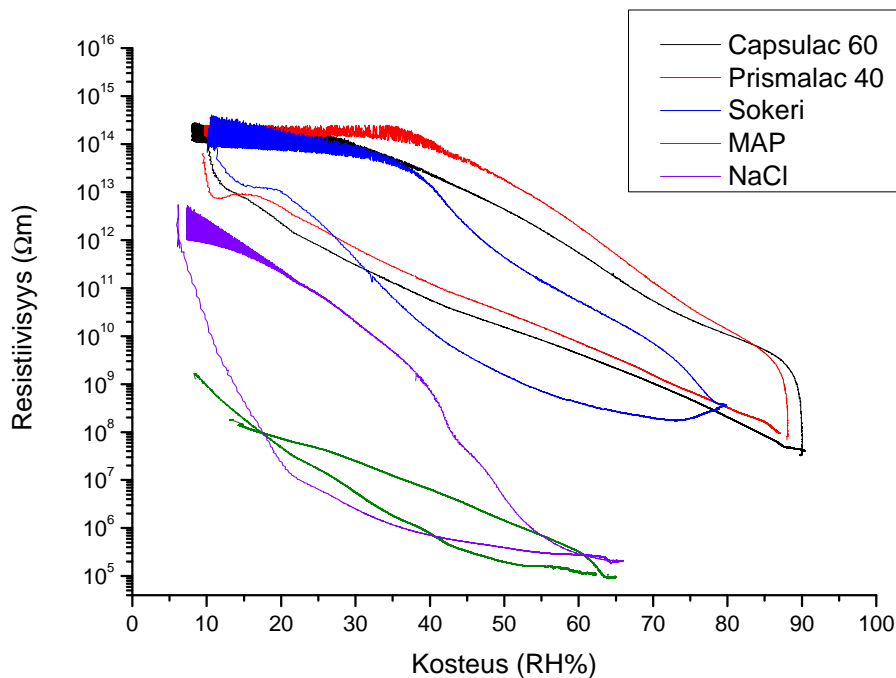


Kuva 15. Vakaan tilan mittausten vertailu uudella kammiolla ja standardikammiolla Primalacille. Pienillä kosteuksilla tulokset ovat yhteneviä, mutta suurilla kosteuksilla standardikammio antaa pienempiä resistiivisyyksiä.

6.3 Yksivaiheiset mittaukset

Yksivaiheisten mittausten ideana oli tehdä resistiivisyysmittaukset nopeasti joko nostamalla kosteus nopeasti kuivasta kosteaksi tai kosteasta kuivaksi. Mittaukset tehtiin laktoosijauheille, tavalliselle sokerille, natriumkloridille ja monoammoniumfosfaatille. Käytetyt jännitteet olivat laktooseille ja sokerille 1000 V, MAP:lle 100 V ja natriumkloridille 10 V.

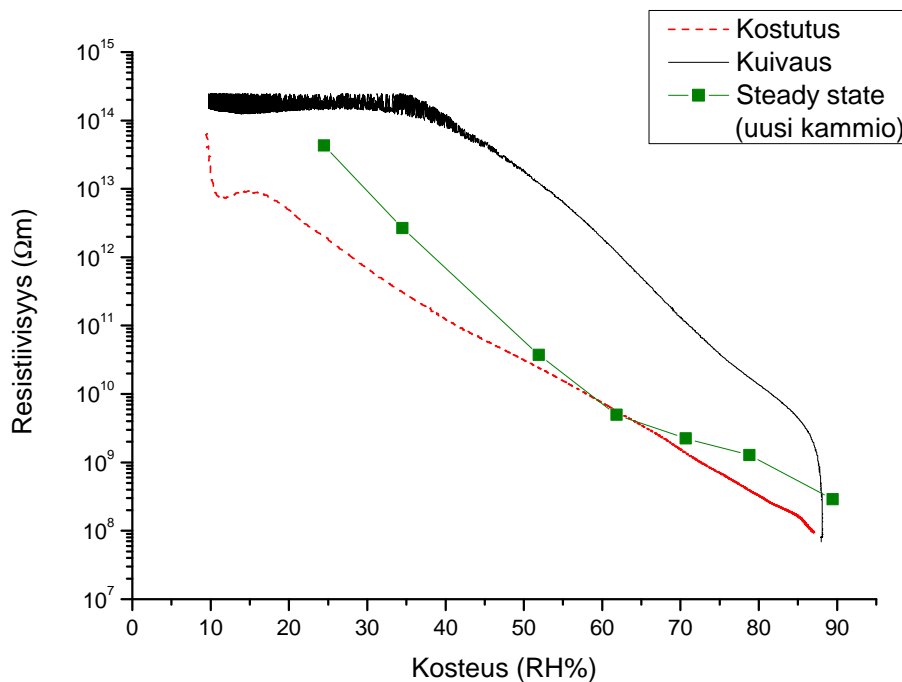
Uudella kammiolla tehtyjen yksivaiheisten mittausten tulokset on esitetty kuvassa 16. Menetelmä kärsii selvästi hystereesistä, sillä kostutuksessa ja kuivauksessa syntyvät käyrät ovat erilaisia. Kostutettaessa vettä adsorboituu kosteasta ilmasta jauheen partikkelien pinnalle, jolloin näyte alkaa nopeasti johtaa paremmin sähköä. Vastaavasti kuivatettaessa vesimolekyylien desorptio on aluksi nope-



Kuva 16. Uudella kammiolla tehdyt yksivaiheiset mittaukset Primalacille, Capsulacille, sokerille, natriumkloridille (NaCl) ja monoammoniumfosfaatille (MAP). Kostutuskäyrä kulkee alempana kuin kuivauskäyrä.

aa, jolloin resistiivisyys kuivauksen alussa kasvaa nopeasti. Hystereesikäyrän muoto vaihtelee eri näytteillä. Laktoosijauheille hystereesikäyrä oli hyvinkin toistettava. Kostutus-kuivausprosessi tehtiin kummallekin kolmesti, ja joka kerta saatiin toistettavia käyriä. Laktooseilla havaitaan, että mittalaitteen raja tulee vastaan resistiivisyydellä 10^{14} Ωm, joten tätä suuruusluokkaa olevia resistiivisyyksiä ei voi pitää kovin luotettavina.

Koska kostutus- ja kuivauskäyrältä luetuissa resistiivisyysarvoissa saattaa olla kahdenkin kertaluokan ero, ei datasta suoraan saada oikeaa resistiivisyyttä. Olisi-kin ollut toivottavaa, että oikeina pidetyt vakaan tilan (steady state) resistiivisyydet olisivat sijoittuneet hystereesikäyrän keskelle. Näin ei kuitenkaan aina ollut. Havaittavissa oli kuitenkin, että hystereesikäyrän pääty pisteet osuvat melko lähelle steady state -arvoja. Lisäksi kuivissa oloissa steady state -arvot ovat lähellä hystereesin kes-



Kuva 17. Uudella kammiolla tehty yksivaiheinen mittaus ja vakaan tilan mittaukset Primalacille.

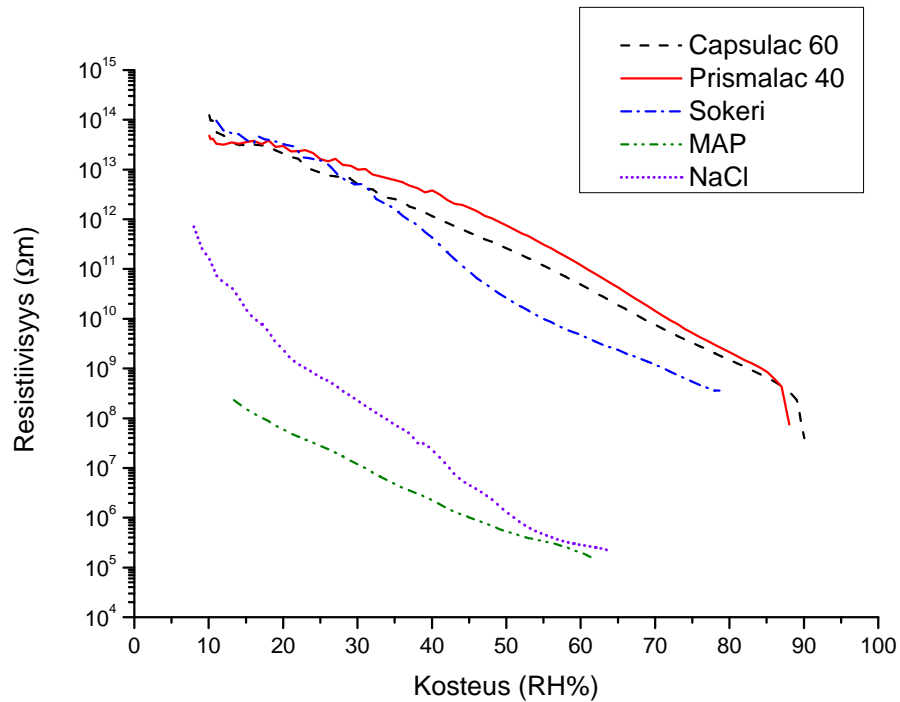
kikohtaa, kun taas kosteissa oloissa ne ovat lähellä hystereesin kostutuskäyrää. Primalacin steady state -arvot ja yksivaiheisella menetelmällä saadut arvot on esitetty kuvassa 17.

Tutkielmassa on päädytty approksimaatioon, jossa lasketaan kostutus- ja kuivausarvojen geometrinen keskiarvo. Kuvassa 18 on esitetty kostutus- ja kuivausprosessien geometriset keskiarvot yhtälön

$$\rho_{av} = \sqrt{\rho_{kost} \cdot \rho_{kuiv}} \quad (29)$$

mukaan laskettuna. Keskiarvokäyrä ei osu aivan yksi yhteen steady state -arvojen kanssa, mutta etuna on yksivaiheisen menetelmän nopeus steady state -mittauksiin verrattuna: yksivaiheisella menetelmällä mittaukset tehtiin parissa vuorokaudessa, kun taas steady state -mittaukset veivät neljä viikkoa.

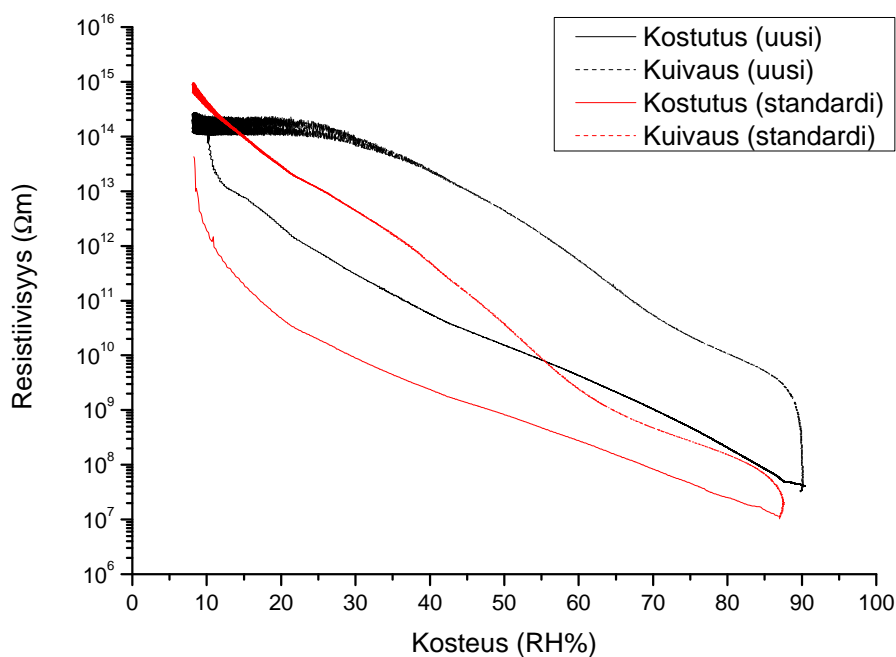
Yksivaiheisella menetelmällä suoritettiin vertailun vuoksi mittaukset myös stan-



Kuva 18. Uudella kammiolla yksivaiheisella menetelmällä saadut resistiivisyydet kosteuden funktiona geometrisinä keskiarvoina.

dardikammiolla. Tehdyt simulaatiot ennustivat standardikammion pienempiä resistiivisyyksiä, ja tämä havaittiin myös kokeellisesti. Laktoosijauheilla standardikammion hystereesikäyrän kuivan olosuhteen pää osui samoihin arvoihin kuin uudella kammiolla. Jauheen kostuessa resistiivisyys putosi standardikammiolla uutta kammiota nopeammin. Resistiiivisyyksissä oli kostutuksessa kammion välillä noin kertaluokan ero. Hystereesin kostean olosuhteen pää sen sijaan ei osunut samaan kohtaan uuden kammion käyrän kanssa, vaan eroa resistiivisyydessä oli vajaa kertaluokka. Kuivauksessa standardikammion käyrä oli uuden kammion kuivauskäyrää suurempi mutta arvoltaan paikoin jopa kaksi kertaluokkaa pienempi. Capsulacin resistiivisyydet kosteuden funktiona molemmilla kammiolla mitattuna on kuvassa 19.

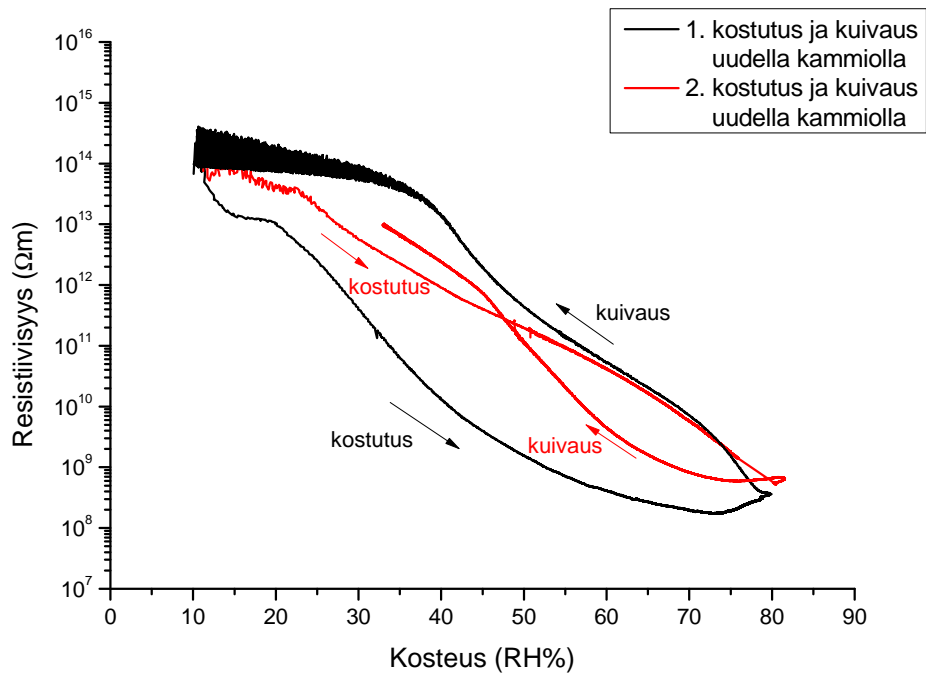
Standardikammiolla saadut pienemmät resistiivisyydet johtuvat mitä luultavimmin virran karkaamisesta elektrodien ulkopuolelle. Kun jauhe alkaa kostua, virtaa



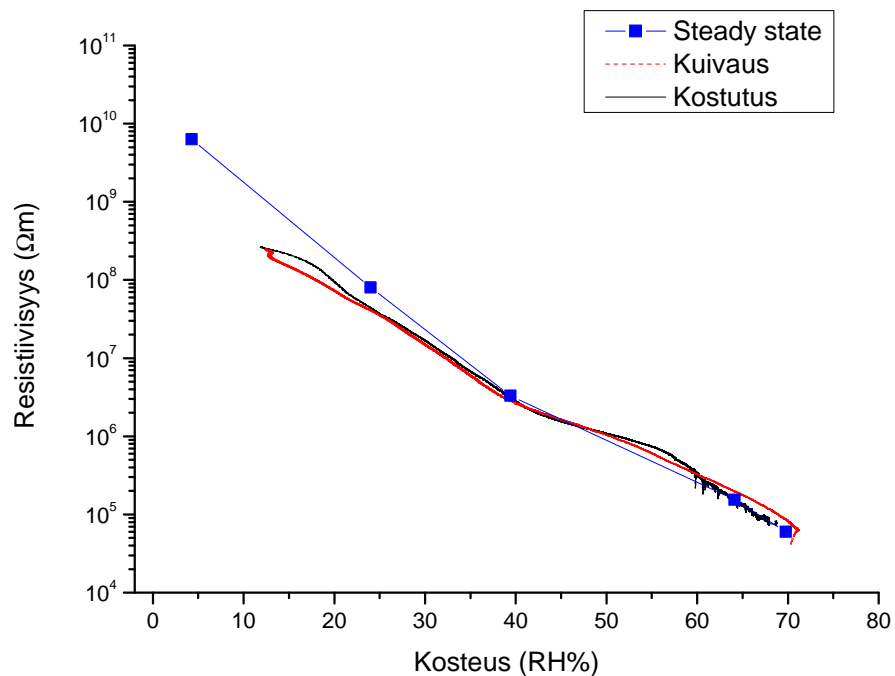
Kuva 19. Capsulacin resistiivisyys kosteuden funktiona uudella kammiolla ja standardikammiolla tehdyissä yksivaiheisissa mittauksissa.

kulkee myös johtavampien alueiden kautta elektrodien ulkopuolelta elektrodilta toiselle. Koska standardikammiossa elektrodit ovat korkeita, on eri kohdissa elektrodeja jatkuvasti kosteusgradientti. Tämä hankaloittaa elektrodien välisen jauheen kosteuden määrittämistä. Kaiken kaikkiaan standardikammiolla hystereesikäyrä oli uuden kammion käyrää epäsymmetrisempi.

Sokeri, MAP ja natriumkloridi olivat mittausten päätteeksi varsinkin pinnalta kovettuneet. Diffundoitunut vesi aiheutti rakenteellisia muutoksia, ja näytteet olivat mittausten päätteeksi vähemmän jauhemaisia. Partikkelien pinnalle adsorboitunut vesi sitoo partikkeleja suuremmiksi rykelmiksi, jotka eivät kuitenkaan kuivauksen yhteydessä palaudu aiempaan tilaan. Kuvassa 20 näkyy, kuinka ensimmäisen kostutuksen ja kuivauksen jälkeen tehtävä toinen yksivaiheinen mittaus antaa aivan erilaiset käyrät. Toinen kostutuskäyrä ei seuraa ensimmäistä kostutuskäyrää,



Kuva 20. Sokerin resistiivisyys kosteuden funktiona kahdessa perättäisessä kostutus-kuivausprosessissa.



Kuva 21. MAP:n resistiivisyys standardikammiolla mitattuna. Mittaukset on tehty järjestyksessä steady state, kuivaus ja kostutus.

minkä lisäksi toinen kuivauskäyrä antaa aluksi toista kostutusta pienempiä resistiivisyyksiä. Kuvassa 21 on MAP:lle tehdyt standardikammion vakaan tilan mittaukset sekä yksivaiheisen menetelmän kuivaus ja kostutus. Mittaukset suoritettiin tässä järjestyksessä. Vakaan tilan mittausten jälkeen tehty kuivaus ja kostutus eivät tällä kertaa annakaan hystereesiä, vaan käyrät osuvat päällekkäin. Todennäköisesti vakaan tilan mittauksissa jauheessa on tapahtunut sellaisia rakenteellisia muutoksia, ettei hystereesiä synny. Tämän takia mittaukset kannattaa tehdä sellaiseen kosteuteen asti, ettei jauhe ehdi juurikaan liueta.

7 Johtopäätökset

Jauheilla havaittiin resistiivisyyden pieneneminen kosteuden kasvaessa. Vakaan tilan mittauksissa mittapisteet asettuivat puolilogaritmisella asteikolla likimain suoralle eli resistiivisyyden riippuvuus kosteudesta oli eksponentiaalista. Uudella kammiolla ja standardin mukaisella kammiolla mitatut resistiivisyydet vastasivat kuivissa oloissa toisiaan, mutta kosteammissa oloissa uudella kammiolla mitatut arvot olivat suurempia.

Uudessa yksivaiheisessa menetelmässä kostutusprosessin alussa havaittiin voimakas resistiivisyyden aleneminen, vaikka kosteuden muutos oli pieni. Kuivauksessa pieni kosteuden laskeminen aiheutti suuren resistiivisyyden nousun. Havaittiin siis voimakas hystereesi-ilmiö. Kuivien laktoosijauheiden resistiivisyys oli hyvin suuri ($> 10^{13} \Omega\text{m}$). On oletettavaa, että kostutusprosessin alussa vettä adsorboituu jauhepartikkelien pinnalle, jolloin resistiivisyys pienenee. Tämän jälkeen kosteus absorboituu syvemmälle jauheeseen. Kuivausprosessissa partikkelien pinnalle adsorboitunut vesi poistuu nopeasti jauheesta, jolloin resistiivisyys vastaavasti alkaa nopeasti kasvaa.

Yksivaiheisen menetelmän tulokset eivät Primalacilla ja Capsulacilla tehdyissä mittauksissa täysin korreloineet vakaan tilan mittausten kanssa, kuitenkin uudella kammiolla standardikammiota selvästi paremmin. Standardikammiolla yksivaiheiset mittaukset antavat liian pieniä resistiivisyyden arvoja, koska kun jauhe alkaa kostua ylhäältä alaspäin, virtaa pääsee kulkemaan elektrodin yläosassa, jossa on elektrodin keskiosaa kosteampaa. Uudessa kammiossa sen sijaan maadoitettu suojaelektrodi estää sen, ettei elektrodin yläosassa kulkeva virta tule rekisteröidyksi, jolloin resistiivisyys on suurempi. Ilmeisesti tästä syystä myös standardikammion hystereesikäyrä on epäsymmetrisempi kuin uuden kammion. Standardikammio ei sovellu tämänkaltaiseen yksivaiheiseen mittaukseen.

Hyödyllistä olisi saada yksivaiheisesta mittauksesta oikeina pidetyt resistiivisyy-

det eli steady state -mittauksia vastaavat arvot. Tutkielmassa tätä on approksimoitu laskemalla kostutus- ja kuivausarvojen geometrinen keskiarvo. Ainakin laktooseilla tämä antaa suhteellisen hyvän arvion, varsinkin kun otetaan huomioon, että siinä missä steady state -mittaukset kestivät kaiken kaikkiaan useita viikkoja, saadaan tämä arvio parissa vuorokaudessa. Toisaalta saattaa olla aineita, joilla resistiivisyys ei riipu kosteudesta samalla lailla, jolloin tätä menetelmää ei ehkä voida käyttää.

Viitteet

- [1] F. C. Brown, *The Physics of Solids: Ionic Crystals, Lattice Vibrations, and Imperfections* (W. A. Benjamin, Inc., 1967).
- [2] N. Cusack, *The Electrical and Magnetic Properties of Solids*, 3rd ed. (Longmans, Green and Co Ltd, 1963).
- [3] C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, Inc., 2005).
- [4] J. A. Cross, *Electrostatics: Principles, Problems and Applications* (IOP Publishing Limited, 1987).
- [5] H. Ibach ja H. Lèuth, *Solid-state Physics: An Introduction to Principles of Materials Science, Advanced texts in physics* (Springer, 2009).
- [6] *McGraw-Hill Dictionary of Physics*, 3rd ed. (McGraw-Hill, 2003).
- [7] D. J. Griffiths, *Introduction to Electrodynamics*, 3rd ed. (Reed College, 1999).
- [8] W. Olthuis, W. Streekstra ja P. Bergveld, Sensors and Actuators B: Chemical **24**, 252 (1995).
- [9] *MAOL-taulukot* (Otava, 2005).
- [10] R. Young, H.D. ja Freedman, *Sears and Zemansky's University Physics with Modern Physics*, 12th ed. (Addison-Wesley, 2008).
- [11] L. Perrin, A. Laurent, V. Falk, O. Dufaud ja M. Traoré, Journal of Loss Prevention in the Process Industries **20**, 207 (2007).
- [12] L. Wang, Z.-q. Li, K. Luo, S.-y. Guan, W. Ge ja J.-y. Zhang, Powder Technology **214**, 400 (2011).

- [13] M. Murtomaa, E. Mäkilä ja J. Salonen, *Journal of Electrostatics* **71**, 159 (2012).
- [14] CLC/TR50404, *Electrostatics - Code of practice for the avoidance of hazards due to static electricity* (CENELEC, 2003).
- [15] *Code of Practice for Control of Undesirable Static Electricity, Part 1. General Considerations* (British Standard 5958, 1991).
- [16] M. Murtomaa ja E. Laine, *Journal of Electrostatics* **48**, 155 (2000).
- [17] M. Traoré, O. Dufaud, L. Perrin, S. Chazelet ja D. Thomas, *Process Safety and Environmental Protection* **87**, 14 (2009).
- [18] A. Elajnaf, P. Carter ja G. Rowley, *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **29**, 375 (2006).
- [19] S. Karner ja N. Anne Urbanetz, *Journal of Aerosol Science* **42**, 428 (2011).
- [20] A. Bailey, *Journal of Electrostatics* **30**, 167 (1993).
- [21] J. Guardiola, V. Rojo ja G. Ramos, *Journal of Electrostatics* **37**, 1 (1996).
- [22] G. Rowley ja L. Mackin, *Powder Technology* **135-136**, 50 (2003).
- [23] R. K. Eckhoff, *Dust Explosions in the Process Industries*, 3rd ed. (Gulf Professional Publishing, 2003), p. 487.
- [24] N. Sandler, K. Reiche, J. Heinämäki ja J. Yliruusi, *Pharmaceutics* **2**, 275 (2010).
- [25] P.-f. Sung, Y.-l. Hsieh, K. Angonese, D. O. N. Dunn, R. A. Y. J. King, R. Machbitz, A. Christianson, W. J. Chappell, L. S. Taylor ja M. T. Harris, *Journal of Pharmaceutical Sciences* **100**, 2920 (2011).
- [26] J. T. Carstensen, *Pharmaceutical Principles of Solids Dosage Forms* (Technomic Publishing Company, Inc., 1993).

- [27] L. Greenspan, *Journal of Research of the National Bureau of Standards* **81**, 89 (1977).
- [28] J. Daintith, *Chemistry, The Facts on File Science Dictionary Series* (Facts On File, Incorporated, 2009).
- [29] A. H. Berger ja A. S. Bhowan, *Energy Procedia* **4**, 562 (2011).
- [30] S. Sohn ja D. Kim, *Chemosphere* **58**, 115 (2005).
- [31] M. E. Ramanathan M. Sc., *Dictionary of Chemistry* (Sura Books, 2005).
- [32] R. H. Petrucci, G. F. Herring, J. D. Madura ja B. Carey, *General Chemistry: Principles and Modern Applications*, 10th ed. (Pearson Canada, 2011).
- [33] W. D. Callister, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 4th ed. (John Wiley & Sons, Inc., 1997).
- [34] J. Bronlund ja T. Paterson, *International Dairy Journal* **14**, 247 (2004).