

Moniseinäisten hiilinanoputkien verkostoituminen vesipisaran pinnalla

Pro gradu -tutkielma, 17.5.2022

Tekijä:

ESA HYYRYLÄINEN

Ohjaaja:

MARKUS AHLKOG

JUHA MERIKOSKI



JYVÄSKYLÄN YLIOPISTO
FYSIIKAN LAITOS

© 2022 Esa Hyyryläinen

Julkaisu on tekijänoikeussäännösten alainen. Teosta voi lukea ja tulostaa henkilökohtaista käyttöä varten. Käyttö kaupallisiin tarkoituksiin on kielletty. This publication is copyrighted. You may download, display and print it for Your own personal use. Commercial use is prohibited.

Tiivistelmä

Hyyryläinen, Esa

Moniseinäisten hiilinanoputkien verkostoituminen vesipisaran pinnalla

Pro Gradu -tutkielma

Fysiikan laitos, Jyväskylän yliopisto, 2022, 112 sivua

Tässä tutkielmassa tarkastellaan kokeellisesti vesipisaran ja erittäin hydrofobisten hiilinanoputkien vuorovaikutusta. Työssä suoritetuissa kokeissa katsotaan niitä yllättävän monimutkaisia vaiheita, jotka seuraavat, kun vesipisara laitetaan hydrofiiliselle piisubstraatille, jolla on hiilinanoputkidepositio. Tutkimus on jatkoa aiemman väitöskirjantyon eräälle tietylle kokeelle.

Vesipisaran ensin laajetessa ja myöhemmin kuivuessa sitä kuvataan kaukomikroskoopilla videoiden. Tutkimuksessa havaitaan hiilinanoputkien päätyvän vesipisaran päälle verkostoituen sen päällä todennäköisesti kapillaarivoimien vaikutuksesta. Pisaran kuivuttua verkostoitunut depositio jää piipalan pinnalle. Tätä niin sanottua redepositiota voidaan tarkastella kokeen jälkeen optisella mikroskoopilla ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla. Redepositio voitiin luokitella eri kategorioihin. Näitä kategorioita ovat näytteelle muodostuvat ketjut, depositiorengas ja muu redepositio. Selkeää riippuvuutta parametreistä ei löydetty kaikelle redepositiolle. Lisäksi havaittiin, että depositiolle muodostuvan tyhjentyminenrenkaan ulkohalkaisija vastaa hyvin pallomaisella mallilla laskettua pisaran dimensiota.

Tutkimuksessa muuttuvia parametrejä ovat suhteellinen kosteus, lämmitettävän näytealustan lämpötila, pisaran koko ja piipalan päällä olevan deposition vahvuus. Näiden parametrien havaittiin jonkin verran vaikuttavan jäljelle jäävään depositioon, mutta tarkka vaikutus jäi hieman avoimemmaksi kysymykseksi.

Tutkielmassa käydään läpi myös laajasti tutkimuksen tekemiseen tarvittavaa laitteistotekniikkaa kosteudensäätelyyn, kosteuden mittaamiseen, lämpötilansäätelyyn ja kuvantamiseen liittyen.

Avainsanat: hiilinanoputki, hydrofiilisyyys, hydrofobisuus, kontaktikulma, kosteudensäätely.

Abstract

Hyyryläinen, Esa

The networking of the multiwalled carbon nanotubes on a water droplet

Master's Thesis

Department of Physics, University of Jyväskylä, 2022, 112 pages.

In this thesis I experimentally examined the interactions of a water droplet with highly hydrophobic carbon nanotubes. Of the experiments performed in this work, I will discuss in detail the surprisingly complicated steps that result from placing a drop of water on a hydrophilic substrate having a carbon nanotube deposit. The study is a continuation of previous experiments, in a recent doctoral dissertation.

When a drop of water first expands and then dries, it is imaged with a long-distance microscope. It was found that carbon nanotubes end up on top of the water droplet. Here, the nanotubes form networks, probably due to capillary forces. After the droplet dries, the networked deposit remains on the surface of the silicon. This so-called redeposition can be examined after the experiment with optical and electron microscopy. In addition, the redeposition could be classified into different categories. These categories include chains, a deposit ring, and other redeposition types. No clear dependence on parameters was found for all these types. In addition, it was found that the outer diameter of the empty ring formed for the deposit corresponds to the droplet dimension calculated with a spherical model.

In the research, the variable parameters were the relative humidity, the temperature of the sample base, the size of the droplet and the amount of deposition on the silicon surface. These parameters were found to have some effect on the redeposition, but the exact effect remains a somewhat open question.

In this thesis I also review the equipment needed to conduct the research. This includes equipment for humidity control and measurement, temperature control, and imaging.

Keywords: carbon nanotube, multiwalled carbon nanotubes, hydrophilicity, hydrophobicity, contact angle, humidity control

Esipuhe

Ensimmäisenä haluan esipuheessani kiittää ohjaajiani Markus Ahlskogia ja Juha Merikoskea. Oli mahtavaa päästä työskentelemään juuri tämän aiheen parissa. Toisena kiitokset laboratorioinsinööreille Tarmo Suppulalle ja Kimmo Kinnuselle ilman heidän apuaan ja asiantuntemustaan gradun kokeellinen puoli ei olisi onnistunut. Kolmantena kiitokset hyvälle ystävälleni ja opiskelukaverille Matti Hellgrenille, jonka loistavan teoriaosaamisen ja auttamisen ansiosta muutamat fysiikan opintojen aikana haastavat kurssit tulivat lopulta suoritetuksi. Ilman Mattia tuskin oltaisiin graduun asti selvitty. Suuret kiitokset myös työkaverilleni Jaana Tiaiselle tsemppaamisesta, vertaistuesta ja positiivisen mielialan ylläpitämisestä gradun teon aikana. Kiitokset myös kaikille muille, jotka olivat avuksi opintojeni ja gradun teon aikana.

Jyväskylässä 16. toukokuuta 2022

Esa Hyyryläinen

Sisältö

Tiivistelmä	3
Abstract	5
Esipuhe	7
1 Johdanto ja hiilinanoputket	11
1.1 Hiilinanoputket	11
1.2 Työn motivaatio	17
2 Nestemekaniikka	19
2.1 Pintajännitys ja Youngin yhtälö	19
2.2 Kontaktikulmat, hydrofiilisuus ja hydrofobisuus	22
2.3 Pisanan dimensioiden laskemista	23
2.3.1 Pisanan korkeus kontaktikulman ja tilavuuden avulla	24
2.3.2 Pisanan pohjan halkaisija korkeuden ja tilavuuden avulla	28
2.4 Pisanan haihtuminen	30
2.5 Partikkelien siirtyminen kiinteältä pinnalta pisanan pinnalle	34
2.6 Partikkelit pisanan pinnalla	37
3 Koejärjestelmät	41
3.1 Kosteudensäätösystemit	41
3.1.1 Plas-Labs hanskakaappi	42
3.1.2 Omavalmisteinen kosteuskammio	44
3.1.3 Kosteusanturit	45
3.2 Lämpötilakontrolleri	48
3.3 Kuvantaminen	51
3.3.1 Kuvaustarkkuus	52
3.3.2 Kaukomikroskoopin optiikka	58
3.3.3 Kameran optiikka	61

3.3.4	Kameratekniikka	62
4	Kokeet	65
4.1	Alkuvalmistelut	65
4.2	Kontaktikulmamittaukset	68
4.2.1	Kontaktikulman mittaaminen	68
4.2.2	Pisaran tilavuuden, korkeuden ja pohjan halkaisijan luotettavuus	70
4.2.3	Pisaran kontaktikulma piipalalla, jossa on nanoputkidepositio	71
4.3	Aiemmat pisarakokeet ja tyhjentymisrengas	73
4.4	Varsinaiset kokeet	75
4.5	Depositio	76
4.5.1	Pisaran alle ensikontaktissa jäävä depositio	77
4.5.2	Tyhjentymisrengas	77
4.6	Redepositio	82
4.6.1	Ketjut	82
4.6.2	Depositioirengas	90
4.6.3	Muu redepositio	99
4.7	Kuivumisaika	100
5	Johtopäätökset	105
	Lähteet	106
A	Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit	113
B	Kokeista määritettyjä suureita	121
C	Kokeista tehtyjä kuvaajia ja diagrammeja	135

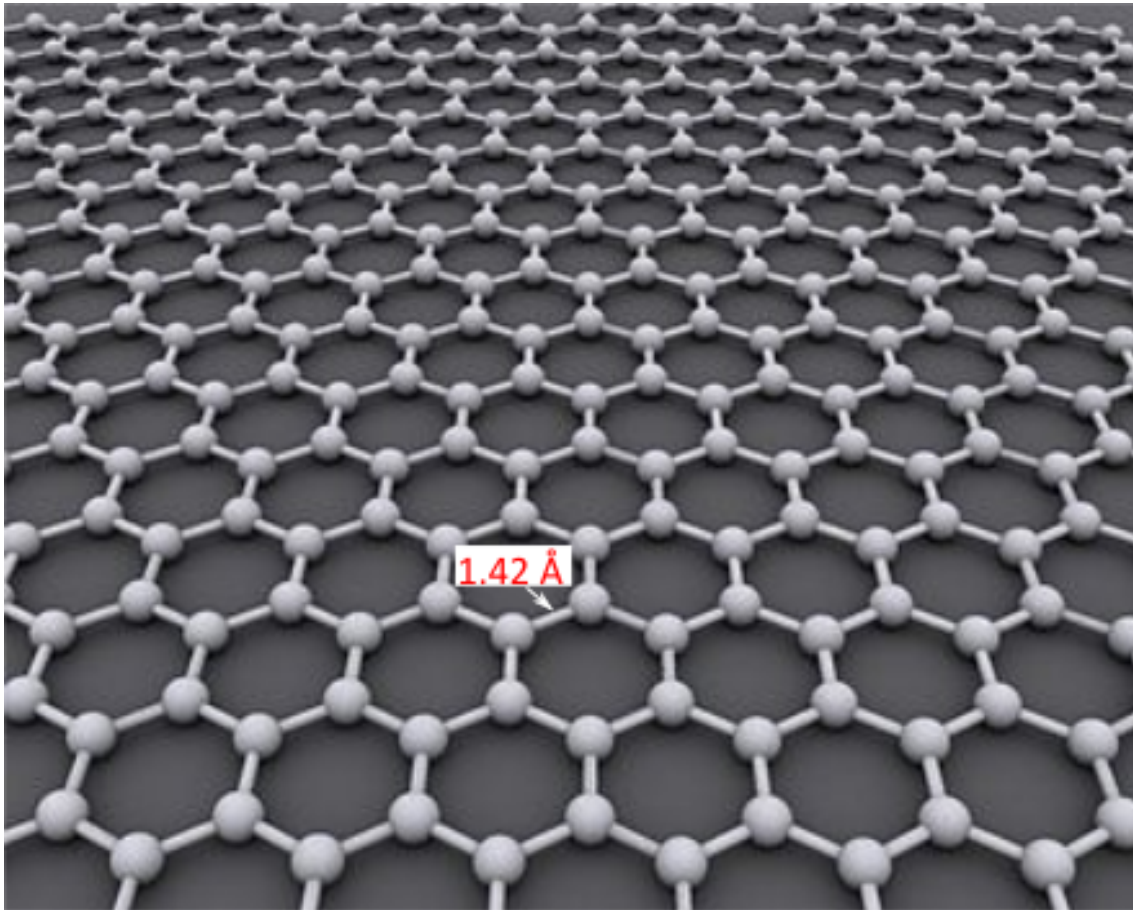
1 Johdanto ja hiilinanoputket

Nanoluokan partikkelien ja nesteiden vuorovaikutus on tärkeä osa-alue nanoteknologiassa. Esimerkiksi niin sanotut nanofluidit, jossa nesteessä on nanokokoluokan partikkeleja, ovat osoittautuneet kiinnostavaksi lämmönsiirto-ominaisuuksiltaan, mutta myös muilta ominaisuuksiltaan [1][2]. Nanopartikkeleista puolestaan hiilinanoputket ovat pitkään olleet kiinnostuksen kohde erinomaisten sähköisten ja mekaanisten ominaisuuksiensa ansiosta [3, s. 3]. Tässä työssä keskityttiin tutkimaan hiilinanoputkien ja veden vuorovaikutusta hydrofiilisellä piipinnalla. Palaamme nesteisiin ja hydrofiilisyyteen tarkemmin luvussa 2 Nestemekaniikka. Tässä luvussa käsittelemme hieman hiilinanoputkia, haemme motivaatiota työlle aiemmasta Matti Hokkasen väitöskirjatyöstä ja niin sanotun kahvirengasefektin pohjalta ja kerromme miten työmme eroaa nanofluideista, joissa nanopartikkelit ovat nesteessä.

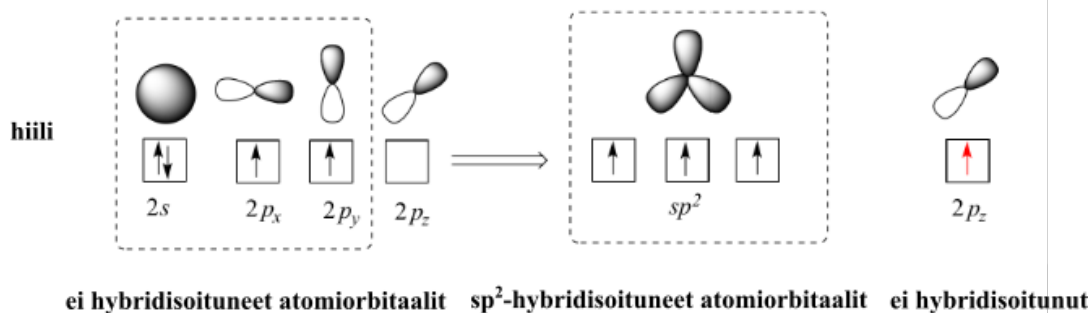
1.1 Hiilinanoputket

Ymmärtääksemme mitä hiilinanoputket ovat aloitetaan toisesta hiilirakenteesta, joka on grafeeni. Grafeeni on kaksikulotteinen sp^2 -hybridisoituneista hiiliatomeista koostuva hunajakennomainen rakenne kuten kuvasta 1 on nähtävissä. Hiili puolestaan on järjestysluvultaan kuudes alkuaine, jolla on neljä ulkoelektronia, joista kaksi sijaitsee kuvan 2 mukaisesti 2s orbitaalilla ja kaksi kahdella eri 2p orbitaalilla. Grafeenissa esiintyvä sp^2 -hybridisaatio tarkoittaa, että hiiliatomin yksi 2s orbitaali ja kaksi 2p orbitaalia ($2p_x$ ja $2p_y$) ovat yhdistyneet muodostaen kolme sp^2 -hybridisoitunutta orbitaalia ja jättäen yhden ei hybridisoituneen 2p orbitaalin ($2p_z$). Grafeenissa jokaisella hiiliatomilla on kolme naapurihiihiatomia, joihin jokaiseen hiiliatomi on erikseen sitoutunut jaetulla sp^2 -hybridisoituneella orbitaalilla ja joihin jokaiseen etäisyys on noin 1.42 Å. Näitä sp^2 -hybridisoituneista orbitaaleista muodostuneita sidoksia kutsutaan σ -sidoksiksi. σ -sidokset tekevät grafeenin rakenteesta vahvan. [6, s. 494–496][7, s. 1–2]

Grafeenilla on vahvuuden lisäksi myös tärkeitä sähköisiä ominaisuuksia. Jos σ -sidokset tekevät grafeenista vahvan, niin mikä sitten aiheuttaa grafeenin sähköiset



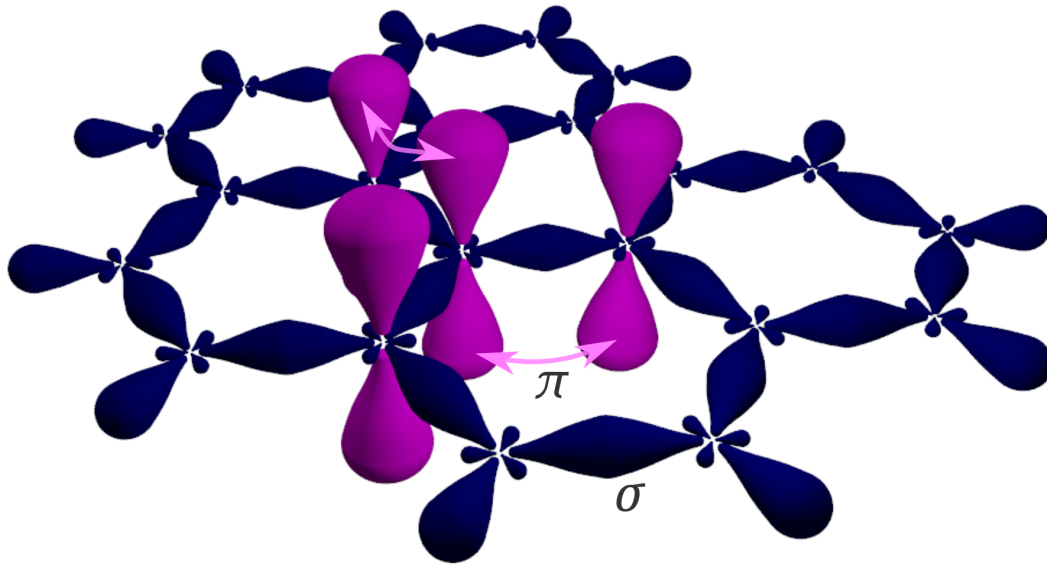
Kuva 1. Grafeeni on hiilen muoto, jossa jokainen hiiliatomi on sitoutunut kolmeen muuhun hiiliatomiin sp^2 -hybridisaatiolla muodostaen kuvassa näkyvän kaksiulotteisen hunajakennomaisen rakenteen. Kuvaan merkitty sidoksen pituus 1,42 Å. Kuva lainattu ja muokattu lähteestä [4].



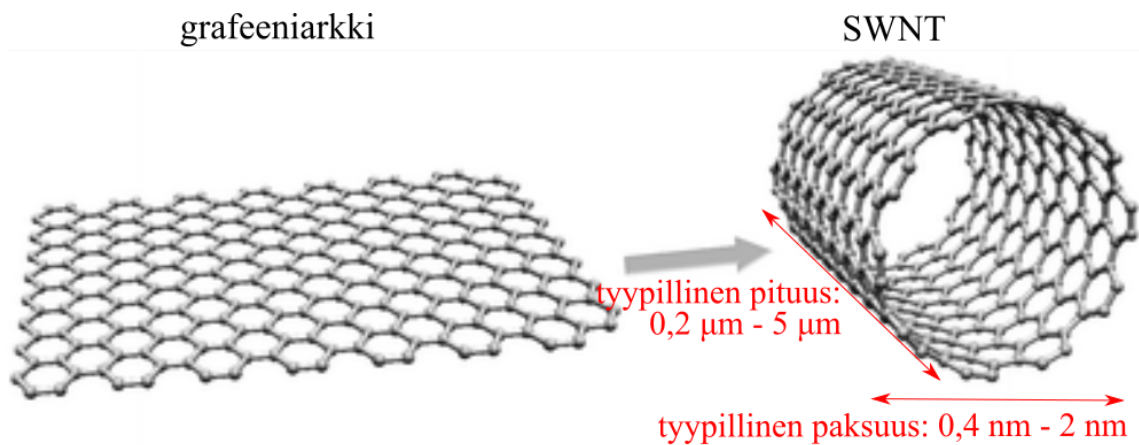
Kuva 2. Kuvassa on hiilen sp^2 -hybridisaation muodostuminen. Poikittaisnuolen vasemmalla puolella on hybridisoitumattoman hiiliatomin $2s$, $2p_x$, $2p_y$, $2p_z$ orbitaalit. Hiilen neljä ulkoelektronia sijaitsevat tällöin $2s$, $2p_x$ ja $2p_y$ orbitaaleilla. Poikittaisnuolen oikealla puolella on sp^2 -hybridisoituneen hiiliatomin kolme sp^2 orbitaalia ja $2p_z$ orbitaali. Jokaisella näistä on yksi elektroni. Kolme sp^2 orbitaalia on muodostunut $2s$, $2p_x$ ja $2p_y$ orbitaaleista ja $2p_z$ orbitaali on jäänyt yli. Pystynuolet orbitaaleilla kuvaavat elektroneja ja niiden spinejä. Kuva lainattu ja suomennettu lähteestä [5].

ominaisuudet? Kuten tiedämme, koska vain kaksi $2p$ orbitaalia ($2p_x$ ja $2p_y$) osallistuvat sp^2 -hybridisaation muodostumiseen, yksi $2p$ orbitaali ($2p_z$) jää yli. Tämä $2p_z$ orbitaali on kohtisuorassa kuvassa 1 olevaa hiiliatomien muodostamaa tasoa vastaan hybridisoituen muiden hiiliatomien kohtisuorassa tasoa vastaan olevien $2p_z$ orbitaalien kanssa π - ja π^* -vöiksi, jossa elektronit voivat liikkua vapaasti. Nämä π -vyöt aiheuttavat suurimman osan grafeenin sähköisistä ominaisuuksista. σ - ja π -sidoksia on visualisoitu kuvassa 3. [6, s. 494–496][7, s. 1–2]

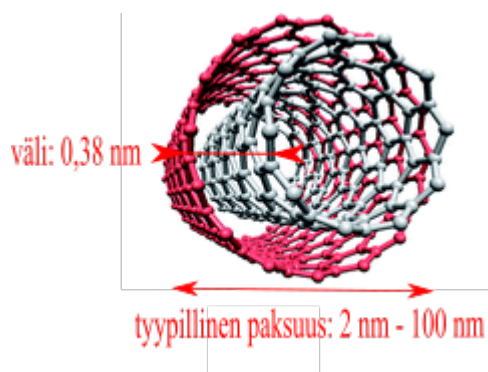
Tutustuttuamme grafeeniin voimme sanoa, mitä hiilinanoputket ovat. Kuten kuvassa 4 on havainnollistettu, yksiseinäinen hiilinanoputki (SWCNT = single walled carbon nanotube) voidaan mallintaa saumattomasti sylinterimuotoon käärittynä grafeeninä ja näin ollen ei ole yllätys, että monet grafeenin ominaisuuksista kuten sähkönjohtavuus ja vahvuus pätevät myös hiilinanoputkiin. Hiilinanoputkia on myös moniseinäisiä. Moniseinäiset hiilinanoputket voidaan mallintaa niin, että yhden grafeeniputken tai sylinterin ympärille on laitettu konsentrisesti lisää halkaisijaltaan isompia grafeeniputkia. Kaksiseinäisten hiilinanoputkien tapauksessa tätä on havainnollistettu kuvassa 5. Tässä työssä käytettiin moniseinäisiä hiilinanoputkia joiden pituus oli tyypillisesti muutamia mikrometrejä ja paksuus kymmenien nanometrieni luokkaa. Tämän työn kannalta erittäin oleellista on myös se, että hiilinanoputket ovat hydrofobisia kappaleita [11][12]. Kuten hydrofiilisyyteen myös hydrofobisuuteen palaamme tarkemmin luvussa 2 Nestemekaniika. [9]



Kuva 3. Orbitaalien avulla piirretty kuva grafeenista. Limittyvät sp^2 orbitaalit muodostavat σ -sidoksia ja kohtisuorassa tasoa vastaan olevat $2p_z$ orbitaalit muodostavat π -sidoksia. Kuva lainattu lähteestä [8].



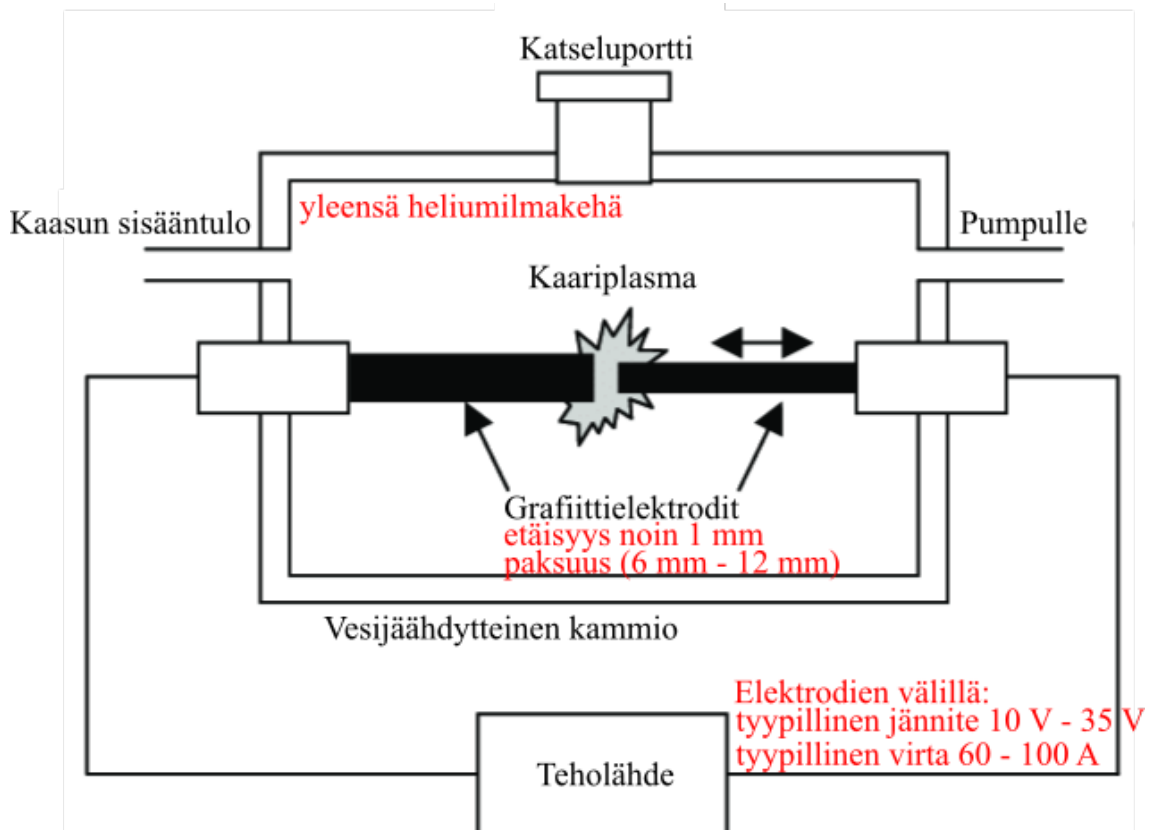
Kuva 4. Yksiseinäinen hiilinanoputki voidaan mallintaa rullalle käärittynä grafeenina. Kuva lainattu lähteestä [9]. Yksiseinäisten nanoputkien dimensiot saatu lähteestä [10, s. 2].



Kuva 5. Kuvassa on yksinkertainen moniseinäinen hiilinanoputki eli kaksiseinäinen hiilinanoputki mallinnettuna kahtena sisäkkäisenä rullalle käärittynä grafeeninä. Kuvassa olevat dimensiot vastaavat moniseinäisten hiilinanoputkien dimensioita. Dimensiot on saatu lähteestä [10, s. 2]. Kuva on lainattu ja muokattu lähteestä [9].

Hiilinanoputkien valmistukseen on olemassa muutamia menetelmiä, joita ovat kaaripurkaus (arc-discharge), laserablaatio (laser ablation), CVD (Chemical vapour deposition), sekä harvinaisempi liekkipyrolyysi (flame pyrolysis). Riippumatta valitusta valmistusmenetelmästä on nanoputkien joukossa aina epäpuhtauksia. Useimmiten nämä epäpuhtaudet ovat muita hiilinanopartikkeleja tai valmistuksen aikana katalyyttinä käytettyjä metalleja. [9]

Tässä työssä käytetyt moniseinäiset hiilinanoputket on valmistettu kuvassa 6 esitellyllä kaaripurkausmenetelmällä. Yleensä kaaripurkausmenetelmässä käytetään kahta vesijäähdytteistä grafiittielektroodia, jotka on sijoitettu alipaineiseen heliumilmakehään. Tyypillisesti elektrodit ovat halkaisijaltaan 6-12 mm paksuja ja elektrodit ovat noin 1 mm päässä toisistaan. Elektrodilta höyrystetään hiiliatomeja tasavirran avulla. Nanoputkien valmistuksessa käytetyt virrat ovat tyypillisesti 60-100 ampeeria ja elektrodien välinen jännite on 10-35 voltia. Valmistettaessa yksiseinäisiä hiilinanoputkia käytetään anodin joukossa katalyyttinä useimmiten jotain siirtymämetallia. Koska moniseinäisiä nanoputkia kaaripurkausmenetelmällä valmistettaessa ei tarvita katalyyttiä, ovat kaikki tämän työn kannalta joukossa olevat epäpuhtaudet muita hiilipartikkeleja, kuten amorfista hiiltä. [13, s. 3121]



Kuva 6. Kuvassa on kaaviokuva kaaripurkausmenetelmästä. Kaksi grafiittielektrodia on laitettu alipaineiseen heliumilmakehään. Elektrodeista höyrystetään hiiliatomeja tasavirran avulla. Kuva lainattu ja muokattu lähteestä [13].

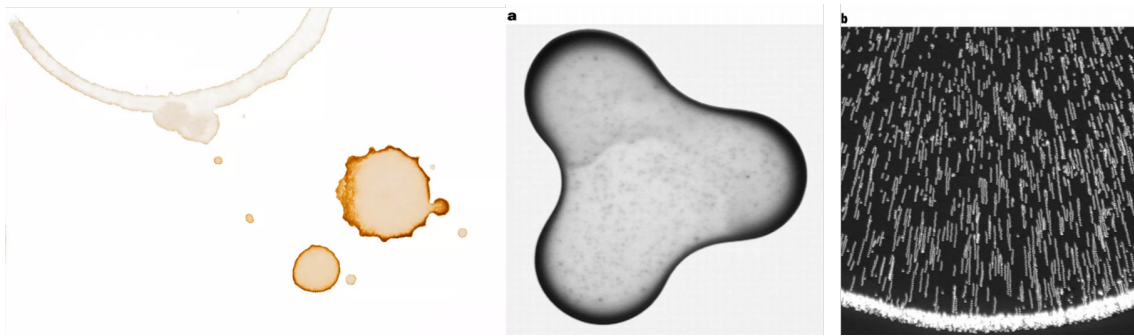
1.2 Työn motivaatio

Käsitelyämme hiilinanoputkia palataan työn motivaatioon. Matti Hokkasen väitöskirjatyössä tutkittiin yksinkertaisin kokein hiilinanoputkien ja veden vuorovaikutuksesta syntyviä ilmiöitä. Hokkasen kokeissa keskityttiin tutkimaan hiilinanoputkien puhdistamista hydrofiiliseltä piipinnalta muista hiilipartikkeleista nesterajapinnan avulla. Yksinkertaisin koe Hokkasen väitöskirjassa oli koe, jota kutsumme pisarakokeeksi. Hokkasen tekemässä pisarakokeessa hydrofiiliselle piipinnalle oli spinnattu hiilinanoputkia, jonka jälkeen pinnalle pipetoitiin vesipisara, joka puhallettiin pois typpipistoolilla. Ennen pisaran poistoa se jatkuvasti laajeni. Kokeissa havaittiin pisaran etenevän nesterajapinnan pyyhkivän pois suuren osan hiilipartikkeleista, mutta jättävän osan hiilinanoputkista piin pinnalle. Kokeissa havaittiin myös muita mielenkiintoisia ilmiöitä, joita ei kuitenkaan väitöskirjassa juurikaan käsitelty. Nämä ilmiöt liittyvät hiilinanoputkien orientoitumiseen pisaran pinnalla ja pisaran kuivussa piin pinnalle jäävään depositioon¹, ja näitä ilmiöitä keskitytään tutkimaan tässä Pro gradu-työssä kehittämällä Hokkasen kokeita ja koejärjestelyjä edelleen. [14]

Tämän tutkimuksen pisarakokeessa vesipisara asetetaan pinnalla olevan hiilinanoputkideposition päälle. Pisaran reunoilla äärimmäisen hydrofobiset nanoputket osittain siirtyvät pisaran päälle ja muodostavat tietynlaisia kuvioita. Tässä tutkimuksessa tätä prosessia seurataan pisaran haihtuessa. Hokkasen väitöskirjatyössä tämä koe ei ollut pääosassa. Lisäksi vasta myöhemmin on selvinnyt että prosessin kulku on ratkaisevasti riippuvainen ilman kosteudesta. Niinpä tämän tutkimuksen kokeille on olennaista että kokeet tehdään säädettävässä kosteusympäristössä. Suuri osa tehdystä työstä koostuu koejärjestelyn rakentamisesta niin että kosteuden säätö toteutuu.

Tämän luvun lopuksi piin pinnalle jäävän deposition mielenkiintoisuuden perusteluksi mainittakoon vielä kuvassa 7 näkyvä niin sanottu kahvirengasilmiö (coffee ring effect), joka on ehkä tunnetuin tämän gradun aihetta läheltä liippaavista ilmiöistä. Kun kahvipisara kuivuu kiinteällä pinnalla, se jättää kapillaarivirtauksista johtuvan tiheän rengasmaisen deposition kuivumisjäljen reunoille. Tällaisen kuvion syntyminen on yleistä silloin, kun neste, joka sisältää dispergoituneita kiinteitä aineita, kuivuu kiinteällä pinnalla. Ilmiö vaikuttaa esimerkiksi tulostamiseen, pesemiseen ja pinnoittamiseen (coating). Esimerkiksi tulostettavassa elektroniikassa renkaan syntyminen

¹Meidän tapauksessamme nanopartikkelit ovat nestepisaran pinnalla, joka on ero johdannossa mainittuihin nanofluideihin, joissa nanopartikkelit ovat nesteessä.



Kuva 7. Vasemman puoleisin kuva on viitteestä [15] ja keskimmäinen on viitteestä [16] lainattu kuva kahvin kuivuessaan pinnalle jättämästä jäljestä. Huomattavaa on, että läikkien reunat ovat tummempia kuin keskusta (ns. kahvirengasilmio). Oikeanpuoleisin kuva on jälleen viitteestä [16]. Se on yhdistelmä useammasta kuvasta kuivumisen aikana. Se kuvaa renkaan syntymistä kapillaarivirtausten johdosta.

on epätoivottua, koska tällöin pisaran haluttaisiin jättävän kuivuessaan mahdollisimman tasainen depositio jälkeensä [17]. Meidän kokeemme eroaa jonkin verran kahvirengaskokeesta, mutta mielenkiinnon kohteena on joka tapauksessa pisaran kuivussa jälkeen jäävä depositio ja sen muodostuminen. [16]

2 Nestemekaniikka

Tässä luvussa käsittelemme nestemekaniikkaa (fluid mechanics). Lähdemme liikkeelle pintajännityksestä, josta pääsemme Youngin yhtälön kautta kontaktikulmiin, hydrofiilisyyteen, hydrofobisuuteen ja siihen, kuinka kontaktikulman ja pisaran tilavuuden avulla voimme määrittää kiinteän aineen pinnalla olevan pisaran korkeuden ja sen halkaisijan. Lopuksi käsittelemme pisaran haihtumista kiinteän aineen pinnalla, hiilinanoputkien päätymistä pisaran pinnalle sekä kapillaarivoimia.

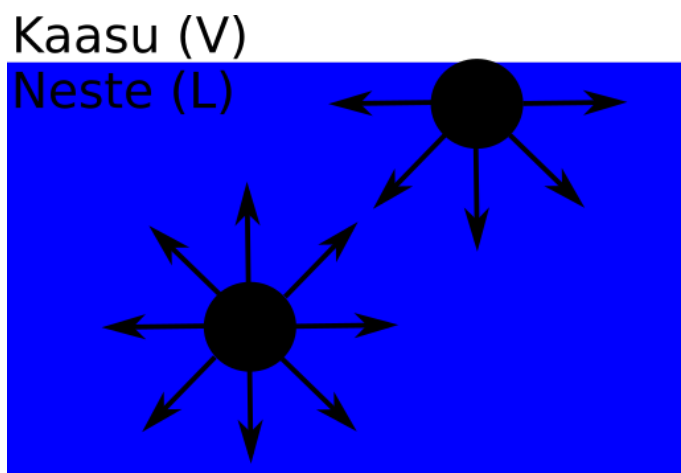
2.1 Pintajännitys ja Youngin yhtälö

Vesimittari pysyy veden pinnalla pintajännityksen ansiosta. Makroskooppisesti pintajännitys voidaan havaita voimana rajapinnalla. Mikroskooppisesti tarkasteltuna pintajännitys johtuu molekyylien välisistä vuorovaikutuksista. Pintajännitystä voidaan tarkastella ainakin kahdella eri lähestymistavalla.

Ensimmäinen tapa on tarkastella pintajännitystä energian kannalta [18, s. 1]. Kuten näemme kuvasta 8, johon on piirretty kaksi nestemolekyyliä, joista toinen on nesteen pinnassa ja toinen nesteessä, nesteen pinnassa on pintamolekyyleillä vähemmän nestemolekyylien välisiä puoleensavetäviä sidoksia kuin nesteessä olevilla molekyyleillä. Tämä aiheuttaa sen, että vapaa energia on suurempi systeemillä, jolla on paljon pintamolekyyliä kuin systeemillä, jolla pintamolekyyliä on vähemmän. Samalla selittyy myös se miksi vapaa nestepisara pyrkii pallomaiseen muotoon. Tämä johtuu siitä, että tasapainotilassa termodynaamisen systeemin vapaa energia on minimissä [19, s. 121], ja nestepisaran tapauksessa vapaaenergia on minimissä, kun rajapinnan pinta-ala on mahdollisimman pieni eli kun pisaran muoto on pallomainen. Pintajännitys voidaankin määrittää Helmholtzin vapaan energian F avulla

$$\gamma_{lv} = \left(\frac{\partial F}{\partial A} \right)_{T,V,N}, \quad (1)$$

jossa γ_{lv} on neste-kaasu-rajapinnan pintajännitys, V on systeemin tilavuus, N on hiukkasten määrä systeemissä, T on systeemin lämpötila ja A on rajapinnan pinta-ala. Lämpötilan ja paineen P ollessa vakioita voitaisiin määritelmä myös yhtä hyvin



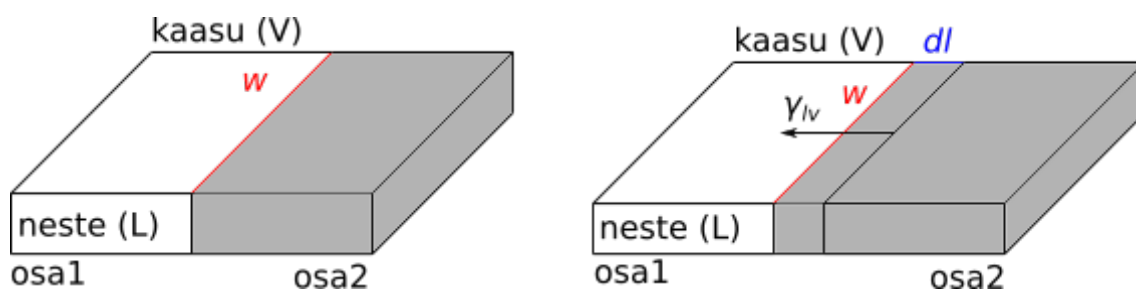
Kuva 8. Kuva nesteessä olevasta nestemolekyulistä ja nesteen pinnassa eli neste-kaasurajapinnassa olevasta nestemolekyulistä. Vektorit kuvaavat vesimolekyyliin välisiä puoleensavetäviä sidoksia. Huomaamme, että nesteen pinnassa molekyyliin kohdistuu vähemmän puoleensavetäviä sidoksia kuin nesteessä. Tämä johtuu siitä, että pinnan yläpuolella ei ole enää nestemolekyylejä, joten pintamolekyyleillä on vähemmän lähimpiä naapurinestemolekyylejä, joiden kanssa vuorovaikuttaa, kuin nesteessä olevilla molekyyleillä. Tämän johdosta systeemin vapaaenergia pinta-alayksikköä kohti kasvaa pintamolekyyliin lisääntyessä.

tehdä Gibbsin vapaan energian avulla [20, s. 299]

$$\gamma_{lv} = \left(\frac{\partial G}{\partial A} \right)_{T,P,N}. \quad (2)$$

Näin ollen pintajännitys kertoo kuinka paljon energiaa tarvitaan, jotta rajapinnan pinta-alaa saataisiin kasvatettua yhden yksikön verran. Yhtälöstä 1 voidaan huomata myös, että pintajännityksen yksiköksi tulee energiaa pinta-alayksikköä kohden (J/m^2). Tätä yksikköä käytettäessä puhutaan yleensä pintaenergiasta. Useimmiten käytetään kuitenkin toista yhtäpitävää yksikköä, joka selviää parhaiten tarkasteltaessa toisella lähestymistavalla pintajännitystä. [18, s. 1]

Toinen tapa tarkastella pintajännitystä on tarkastella systeemiä, jossa nesteen osan on jaettu kahteen osaan kuten kuvassa 9. Nämä kaksi osaa kokevat toisiinsa nähden paineesta johtuvan hylkivän vuorovaikutuksen. Mikäli pinta, joka jakaa nesteen kahteen osaan kohtaa neste-kaasu-rajapinnan, on myös pintajännityksestä aiheutuva puoleensavetävä voima otettava huomioon. Jos w levyistä nesteenosaa liikutetaan dl :n verran pois päin toisesta nesteen osasta, neste-kaasu-rajapinnan pinta-ala kasvaa $w dl$:n verran. Tällöin voimme päätellä yhtälön 1 avulla, että systeemin



Kuva 9. Kuva kahdesta nesteen osasta. Vasemmalla on alkutilanne ja oikealla tilanne, jossa nesteen nestekaasurajapinnan pinta-alaa kasvatettu $w dl$:n verran. Pintajännitys γ_{lv} pyrkii vastustamaan pinta-alan kasvamista.

vapaaenergia kasvaa $\gamma_{lv} w dl$:n verran. Koska vapaan energian kasvu reversiibelissä prosessissa vastaa pintajännityksen tekemää työtä W eli

$$W = \gamma_{lv} w dl, \quad (3)$$

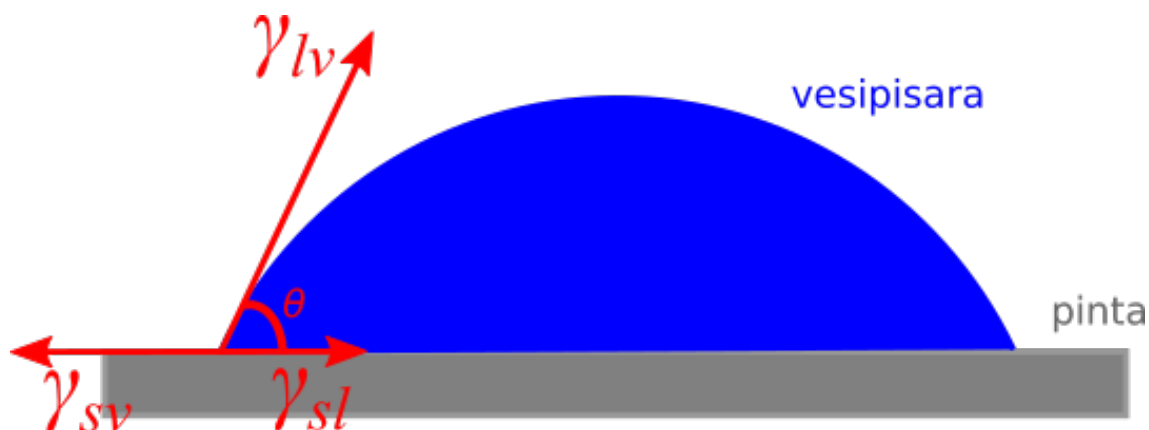
voidaan työn määritelmän avulla päätellä, että pintajännitysvoima on suuruudeltaan $\gamma_{lv} w$ ja että se on neste-kaasu-rajapinnan kanssa samansuuntaisessa tasossa ja kohtisuorassa nesteenosia rajaavaa pintaa vastaan. Näin ollen pintajännitys γ_{lv} on voima pituusyksikköä kohti ja pintajännityksen yksiköksi saadaan useimmiten käytetty N/m , joka on yhtäpitävä yksikön J/m^2 kanssa². [18, s. 1–2]

Tarkastellaan seuraavaksi miten pintajännitysvoimat liittyvät kappaleen pinnalla olevaan pisaraan ja kontaktikulmiin. Olkoon meillä termodynaamisessa tasapainotilassa oleva systeemi, jossa on vesipisara isotrooppisella, homogeenisella, sileällä pinnalla. Jätetään gravitaatio huomioimatta. Kuvaan 10 on piirretty tällainen pisara ja tilanteessa kontaktikulman θ kannalta oleelliset pintajännitysvoimat. Kuten kuvasta voimme havaita, vaikuttaa kolme faasin kohtaamispisteessä myös muita voimia kuin neste-kaasu-rajapinnan pintajännitys γ_{lv} . γ_{sv} on kiinteä-kaasu-rajapinnan pintajännitystyyppinen voima ja γ_{sl} on kiinteä-neste-rajapinnan pintajännitystyyppinen voima³.

Kuvan piirtämiseen käytettyjen oletusten voimassa ollessa, päädytään pinta-

²Jos yksi Newton ilmaistaan SI-perusyksikköjen avulla vastaa se yksikköä kgm/s^2 , jolloin N/m vastaa yksikköä kg/s^2 . Toisaalta Joule ilmaistuna SI-perusyksiköiden avulla on kgm^2/s^2 , joten J/m^2 vastaa myös yksikköä kg/s^2 . Näin ollen yksiköt N/m ja J/m^2 ovat yhtäpitäviä.

³Vaikka puhummekin kiinteä-kaasu-rajapinnasta ja pintajännitystyyppisestä voimasta, on pintajännitys silti nesteisiin liittyvä ominaisuus. Oleellista kolmen faasin kohtaamispisteessä on energia, joka saavutetaan mikäli pisara laajenee tai vetäytyy pinnalla.



Kuva 10. Vesipisara isotrooppisella, homogeenisella, sileällä ideaalisella pinnalla. Kuvaan piirretty kontaktikulma θ , sekä kontaktikulman kannalta oleelliset pintajännitysvoimat eli γ_{lv} neste-kaasu-rajapinnan pintajännitys, γ_{sv} kiinteä-kaasu-rajapinnan pintajännitystyyppinen voima ja γ_{sl} kiinteä-neste-rajapinnan pintajännitys tyyppinen voima.

jännitysvoimien vaakasuuntaisia komponentteja tarkastelemalla⁴ Youngin yhtälöön

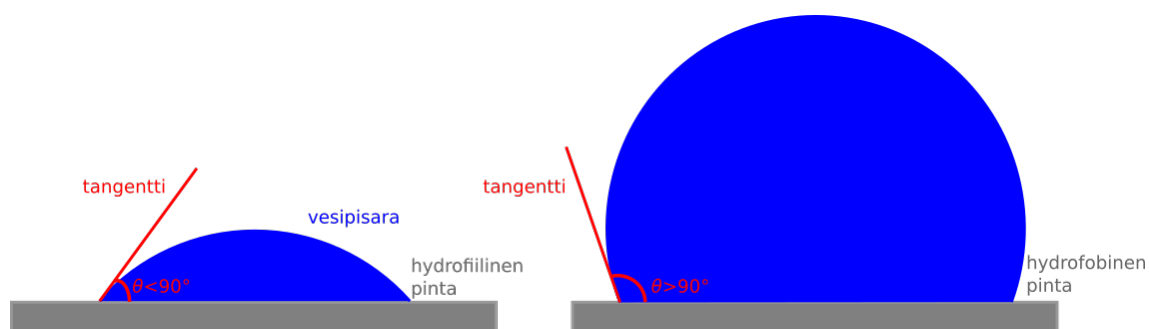
$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta, \quad (4)$$

jossa jo aiemmin mainittu θ on kontaktikulma eli kolmen faasin kohtamispisteessä nestefaasin puolelta mitattava neste- ja kaasufaasin välisen rajapinnan tangentin muodostama kulma kiinteän faasin kanssa. Youngin yhtälö antaa meille relaation pintajännitysvoimien ja kontaktikulman välille. [21, s. 150]

2.2 Kontaktikulmat, hydrofiilisuus ja hydrofobisuus

Yhtälöä 4 ja kuvaa 10 tarkasteltaessa tuli esiin käsite kontaktikulma. Pintoja, joilla pisaran kontaktikulma on alle 90 astetta kutsutaan hydrofiiliseksi ja pintoja, joilla kontaktikulma on yli 90 astetta kutsutaan hydrofobiseksi [22, s. 123–124]. Pisaran kontaktikulmaa hydrofiilisella ja hydrofobisella pinnalla on havainnollistettu kuvassa 11. Hydrofiilisiä pintoja sanotaan kostuviksi (wetting) ja hydrofobisia pintoja puolestaan ei-kostuviksi (non-wetting). Hydrofiilisiä pintoja voidaan valmistaa happiplasmakäsittelyllä RIE:n (Reactive-ion etching) avulla, kuten tässä työssä on tehty. Muita

⁴Entäs γ_{lv} :n pystysuuntainen komponentti? Kuvan 10 mukaan näyttäisi siltä etteivät voimat olisi tasapainossa pystysuunnassa. Tarkempi tarkastelu on tämän gradun aiheen ulkopuolella, mutta kuten lähteestä [18, s. 7] voidaan lukea, on olemassa kolmen faasin kohtaamispaikassa vaikuttava voima, joka on suuruudeltaan yhtäsuuri kuin $\gamma_{lv} \sin \theta$ ja joka tasapainottaa pystysuuntaiset voimat.



Kuva 11. Pintoja, joilla kontaktikulma on alle 90 astetta, sanotaan hydrofiiliseksi. Pintoja, joilla kontaktikulma on yli 90 astetta, sanotaan hydrofobiseksi.

tapoja tehdä hydrofiilisiä pintoja on käyttää RCA1-liuosta tai piranha-liuosta [14, s. 30–31]. Tämän työn kannalta pinnan hydrofiilisyys on erittäin tärkeä ominaisuus, sillä kokeet eivät onnistuisi hydrofobisella pinnalla⁵.

Vaikka tässä työssä ei superhydrofobisia pintoja käytettykään, ovat ne kuitenkin maininnan arvoisia. Superhydrofobisilla pinnoilla kontaktikulma on yli 150 astetta. Superhydrofobiset pinnat ovat karkeita tai pintakäsiteltyjä. Laboratoriossa superhydrofobisia pintoja valmistetaan nanovalmistustekniikoilla⁶. Syy miksi superhydrofobiset pinnat ovat maininnan arvoisia on niiden itsepuhdistuvuus. Esimerkiksi yksi tunnetuimmista luonnosta löytyvistä superhydrofobisista pinnoista on lotuslehti. Superhydrofobisuuden ansiosta lotuslehden pinta puhdistuu, sillä vesipisarat huuhtovat lian mukanaan vieressään lehdenpinnalta pois. [22, s. 123–125]

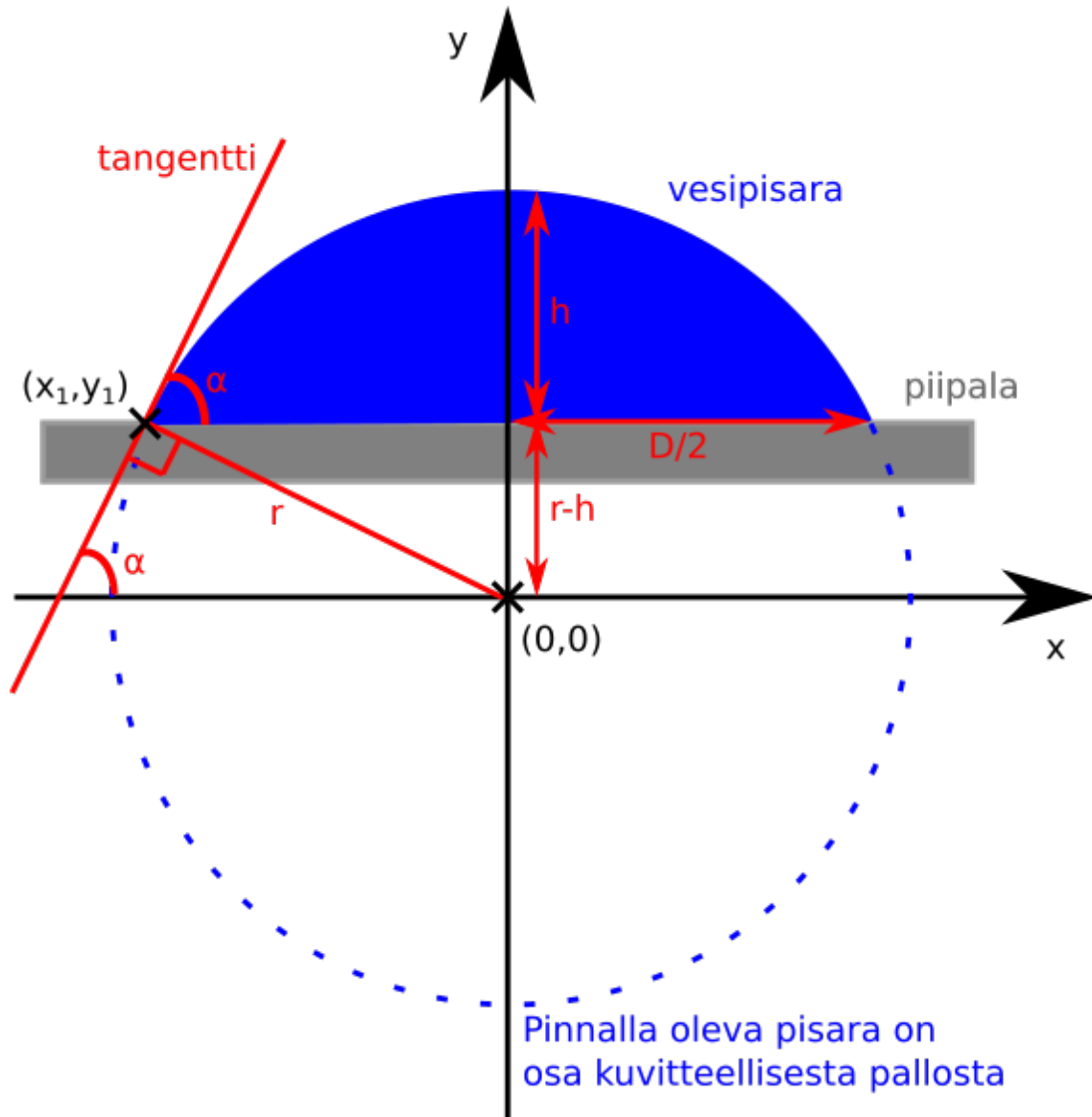
2.3 Pisanan dimensioiden laskemista

Nyt kun olemme ottaneet selvää mitä kontaktikulma tarkoittaa hydrofiilisuuden ja hydrofobisuuden kannalta, voisi olla mielenkiintoista tietää voisimmeko esim. kontaktikulman ja pisanan tilavuuden avulla laskea kiinteän aineen pinnalla olevan pisanan muita suureita, kuten korkeutta ja pohjan halkaisijaa. Käytämme yksinkertaista oletusta, että pisara pinnalla on kalotti kuvitteellisesta pallosta.

⁵Tämä johtuu siitä, että piin pinnalla olevat hiilinanoputket eivät hydrofobiseksi tehdyllä piipinnalla ollessaan siirry vesipisaran päälle.

⁶Superhydrofobisen pinnan valmistus onnistuu myös kotikonstein. Ota metallilusikka, polta sitä pari sekuntia kynttilän liekillä, niin että mustaa hiilinokea muodostuu lusikan sisäpinnalle. Nyt laittaessa vesipisara lusikan pinnalle huomataan, että se on lähes pallomainen ja vierii pinnalla.

2.3.1 Pisanan korkeus kontaktikulman ja tilavuuden avulla



Kuva 12. Vesipisara kiinteän aineen pinnalla. Kuvaan merkitty pisanan korkeuden ja pohjan halkaisijan laskemisen kannalta oleellisia merkintöjä.

Tarkastellaan kuvan 12 mukaista pisaraa piipalan pinnalla. Oletetaan, että kontaktikulma α ja pisanan tilavuus V_p ovat tiedossa. Tavoitteena on ilmaista pisanan korkeus h ja pohjan halkaisija D pisanan tilavuuden ja kontaktikulman avulla. Oletetaan, että pisara piipalan pinnalla on osa kuvitteellista palloa⁷, jonka säde on r .

⁷Muita esimerkiksi kontaktikulmamittauksissa käytettyjä tapoja arvioida pisanan muotoa olisi elliptisyys tai Young-Laplace yhtälön käyttö, joka on tyypillisin tapa ja jonka avulla gravitaation vaikutus voidaan huomioida. [23, s. 3858–3859][24, s. 7090–7091]

Tällöin pisaran tilavuus voidaan ilmaista yhtälön [25, s. 69]

$$V_p = \frac{\pi \cdot h^2}{3}(3r - h) \quad (5)$$

avulla. Meillä on nyt yhtälö, joka kertoo pisaran tilavuuden muuttujien r ja h avulla. Tarvitsemme vielä yhtälön, joka kertoo meille kuinka kontaktikulma riippuu muuttujista r ja h , jotta voisimme ratkaista pisaran korkeuden ja halkaisijan kontaktikulman ja tilavuuden funktiona.

Aloitetaan tiedosta, että tangentti kontaktikulmasta α on sama kuin kuvaan 12 piirretyn ympyrän tangentin kulmakerroin k . Näin ollen siis

$$\tan \alpha = k. \quad (6)$$

Yhtälö 6 seuraa siitä, että tangentti suorakulmaisen kolmion kulmasta on vastainen kateetti jaettuna viereisellä kateetilla, sekä kulmakertoimen määritelmästä.

Ilmaistaan seuraavaksi kulmakerroin k yhtälöstä 6 koordinaattien x_1 ja y_1 avulla. Koska ympyrän tangentti on kohtisuorassa pisteen $(0,0)$ ja (x_1, y_1) kulkevan suoran kanssa, täytyy näiden kulmakertoimien tulo olla -1 eli

$$k \cdot \frac{y_1}{x_1} = -1. \quad (7)$$

Nyt voimme ratkaista yhtälöstä 7 ympyrän tangentin kulmakertoimen, sijoittaa sen yhtälöön 6 ja tulevaisuutta varten korottaa yhtälön molemmat puolet toiseen, jolloin saamme

$$\tan^2 \alpha = \frac{x_1^2}{y_1^2}. \quad (8)$$

Seuraavaksi haluamme korvata koordinaatit x_1 ja y_1 yhtälöstä 8 pallon säteellä ja pisaran korkeudella. Kuvasta 12 huomaamme, että y_1 on pallon säteen ja pisaran korkeuden erotus eli

$$y_1 = r - h. \quad (9)$$

Koordinaatin x_1 saamme ratkaistua ympyrän yhtälön [26, s. 18]

$$x^2 + y^2 = r^2 \quad (10)$$

avulla. Ympyrän yhtälöstä saadaan, että

$$x_1^2 = r^2 - y_1^2. \quad (11)$$

Sijoittamalla yhtälö 9 yhtälöön 11 saamme myös koordinaatin x_1 toisen potenssin ilmaistua säteen ja korkeuden avulla eli

$$x_1^2 = 2rh - h^2. \quad (12)$$

Näin ollen saamme nyt sijoittamalla yhtälöt 9 ja 12 yhtälöön 8 yhtälön

$$\tan^2 \alpha = \frac{2rh - h^2}{(r - h)^2}, \quad (13)$$

joka kertoo kontaktikulman riippuvuuden pallon säteestä ja pisaran korkeudesta.

Nyt olemme valmiit ratkaisemaan pisaran korkeuden kontaktikulman ja pisaran tilavuuden funktiona. Ratkaistaan ensin yhtälöstä 5 pallon säde, jolloin saadaan

$$r = \frac{3V_p + \pi h^3}{3\pi h^2}. \quad (14)$$

Sijoitetaan nyt yhtälö 14 yhtälöön 13. Saamme siis yhtälön

$$\tan^2 \alpha = \frac{(6V_p + 2\pi h^3)/(3\pi h) - h^2}{((3V_p + \pi h^3)/(3\pi h^2) - h)^2} = \frac{18V_p \pi h^3 - 3\pi^2 h^6}{9V_p^2 + 4\pi^2 h^6 - 12V_p \pi h^3}, \quad (15)$$

josta voimme alkaa ratkaista pisaran korkeutta.

Kerrotaan yhtälö 15 yhtälön oikealla puolella olevalla nimittäjällä ja siirretään tämän jälkeen kaikki termit yhtälön vasemmalle puolelle, jolloin saadaan

$$(3\pi^2 + 4\pi^2 \tan^2 \alpha)h^6 + (-18V_p \pi - 12V_p \pi \tan^2 \alpha)h^3 + 9V_p^2 \tan^2 \alpha = 0. \quad (16)$$

Nyt huomaamalla, että h^6 on sama asia kuin $(h^3)^2$, voidaan yhtälön 16 ratkaisemiseksi käyttää toisen asteen yhtälön ratkaisukaavaa. Käytetään toisen asteen yhtälön ratkaisukaavaa ja otetaan termi $V_p \pi$ osoittajassa yhteiseksi tekijäksi ja $2\pi^2$ nimittäjässä yhteiseksi tekijäksi, jolloin saadaan

$$h^3 = \frac{V_p}{2\pi} \cdot \frac{18 + 12 \tan^2 \alpha \pm \sqrt{(-18 - 12 \tan^2 \alpha)^2 - 4 \cdot (3 + 4 \tan^2 \alpha) \cdot 9 \tan^2 \alpha}}{3 + 4 \tan^2 \alpha}. \quad (17)$$

Sievennetään yhtälöstä 17 juuren sisäpuolella oleva luku ja huomataan, että kutonen voidaan ottaa osoittajassa yhteiseksi tekijäksi. Tällöin saadaan

$$h^3 = \frac{3V_p}{\pi} \cdot \frac{3 + 2 \tan^2 \alpha \pm 3\sqrt{\tan^2 \alpha + 1}}{3 + 4 \tan^2 \alpha}. \quad (18)$$

Siistitään vielä hieman tulosta. Käytetään tietoa $\tan^2 \alpha = \sec^2 \alpha - 1$ [26, s. 54], jolloin saadaan

$$h^3 = \frac{3V_p}{\pi} \cdot \frac{1 + 2 \sec^2 \alpha \pm 3 \sec \alpha}{4 \sec^2 \alpha - 1}. \quad (19)$$

Nyt voimme käyttää tietoa, että [26, s. 53]

$$\sec \alpha = \frac{1}{\cos \alpha}. \quad (20)$$

Sijoitetaan yhtälö 20 yhtälöön 19 ja kerrotaan sekä osoittaja, että nimittäjä termillä $\cos^2 \alpha$, jolloin saadaan

$$h^3 = \frac{3V_p}{\pi} \cdot \frac{\cos^2 \alpha + 2 \pm 3 \cos \alpha}{4 - \cos^2 \alpha}. \quad (21)$$

Lisäämällä ja vähentämällä yhtälön 21 osoittajaan 4 saadaan yhtälö muokattua muotoon

$$h^3 = \frac{3V_p}{\pi} \cdot \left(-1 + \frac{6 \pm 3 \cos \alpha}{4 - \cos^2 \alpha}\right) \quad (22)$$

Huomataan, että yhtälössä 22 voidaan sulkujen sisäpuolella osoittajasta ottaa kolmonen yhteiseksi tekijäksi ja nimittäjä ilmaista muodossa

$$(2 + \cos \alpha)(2 - \cos \alpha), \quad (23)$$

jolloin saamme siistittyä yhtälön 22 muotoon

$$h^3 = \frac{3V_p}{\pi} \cdot \left(-1 + \frac{3}{2 \pm \cos \alpha}\right). \quad (24)$$

Nyt saamme pisaran korkeuden hyvin nätissä muodossa ottamalla yhtälöstä 24 kuutiojuuren. Näin ollen pisaran korkeudeksi saadaan

$$h = \sqrt[3]{\frac{3V_p}{\pi}} \cdot \sqrt[3]{-1 + \frac{3}{2 \pm \cos \alpha}}. \quad (25)$$

Ainoaksi ongelmaksi jää oikean merkin valinta. Oikean merkin päättelystä

varten mietitään ensin tilannetta, jolloin kontaktikulma on nolla astetta. Tällöin korkeuden täytyy olla nolla eli oikea merkki olisi plus. Toinen kohta, josta olemme huolissamme on 90 astetta, jonka jälkeen $\cos \alpha$ vaihtaa merkkiään. Korkeuden täytyisi kasvaa kontaktikulman kasvaessa aina 180 asteeseen asti, joka on maksimi mahdollinen kontaktikulma. Huomaamme, että tämäkin toteutuu ainoastaan merkin ollessa plus. Näin ollen päättellemme oikeaksi korkeuden yhtälöksi

$$h = \sqrt[3]{\frac{3V_p}{\pi}} \cdot \sqrt[3]{-1 + \frac{3}{2 + \cos \alpha}}. \quad (26)$$

Yhtälön 26 avulla voimme laskea teoreettisia arvoja pisaran korkeudelle kontaktikulman funktiona tämän työn kannalta mielenkiintoisilla pisaran tilavuuksilla. Tämä on tehty kuvassa 13.

2.3.2 Pisanan pohjan halkaisija korkeuden ja tilavuuden avulla

Pisanan halkaisijan D ratkaisemiseksi tarkastellaan, jälleen kuvaa 12, jolloin huomaamme, että pallon säde r , pisanan etäisyys pallon keskipisteestä $(r - h)$ ja pallosegmentin pohjan säde R muodostaa suorakulmaisen kolmion. Näin ollen voimme käyttää Pythagoraan lausetta ratkaistaksemme pohjan säteen ja kertoa tuloksen kahdella saadaksemme pohjan halkaisijan. Näin ollen

$$D = 2\sqrt{r^2 - (r - h)^2}. \quad (27)$$

Nyt sijoittamalla yhtälöön 27 yhtälö 14 saadaan

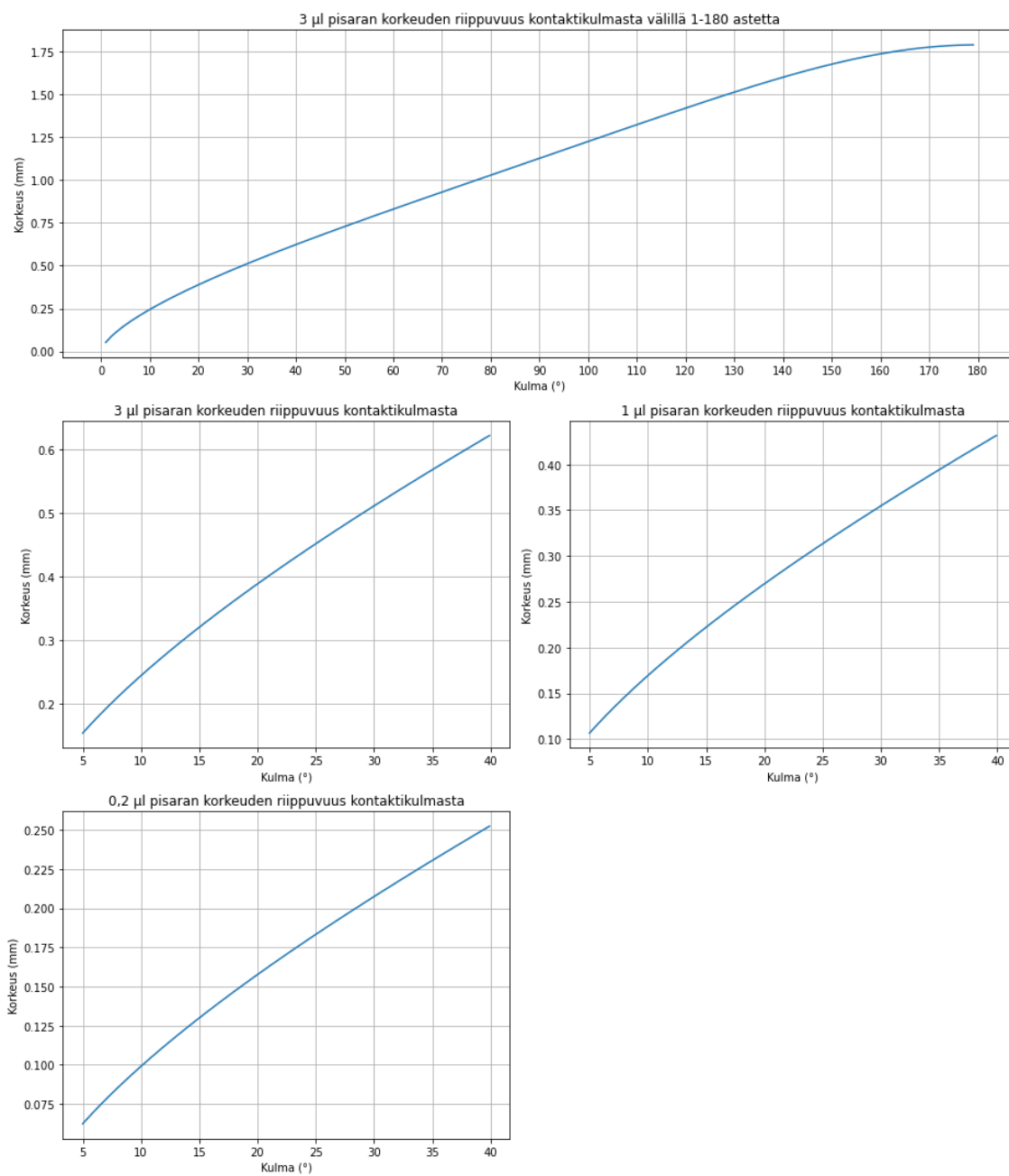
$$D = 2\sqrt{\left(\frac{3V_p + \pi h^3}{3\pi h^2}\right)^2 - \left(\frac{3V_p + \pi h^3}{3\pi h^2} - h\right)^2}. \quad (28)$$

Yhtälöä 28 sieventämällä saadaan lopulta

$$D = 2\sqrt{\frac{6V_p - \pi h^3}{3\pi h}}. \quad (29)$$

Yhtälön 29 ja yhtälön 26 avulla on kuvaan 14 laskettu teoreettisia pisanan pohjan halkaisijan arvoja kontaktikulman funktiona eri kokoisilla pisaroilla tämän työn kannalta mielenkiintoisella alueella sekä $3 \mu\text{l}$ pisaralle myös alueella 1-180 astetta.

Myöhempää käyttöä varten ratkaistaan yhtälöstä 29 tilavuus V_p ja sijoitetaan



Kuva 13. Yhtälön 26 avulla laskettuja teoreettisia arvoja pisaran korkeudelle kontaktikulman funktiona.

$D = 2R$ saatuun yhtälöön, jolloin saadaan

$$V_p = \frac{1}{6}\pi h(3R^2 + h^2). \quad (30)$$

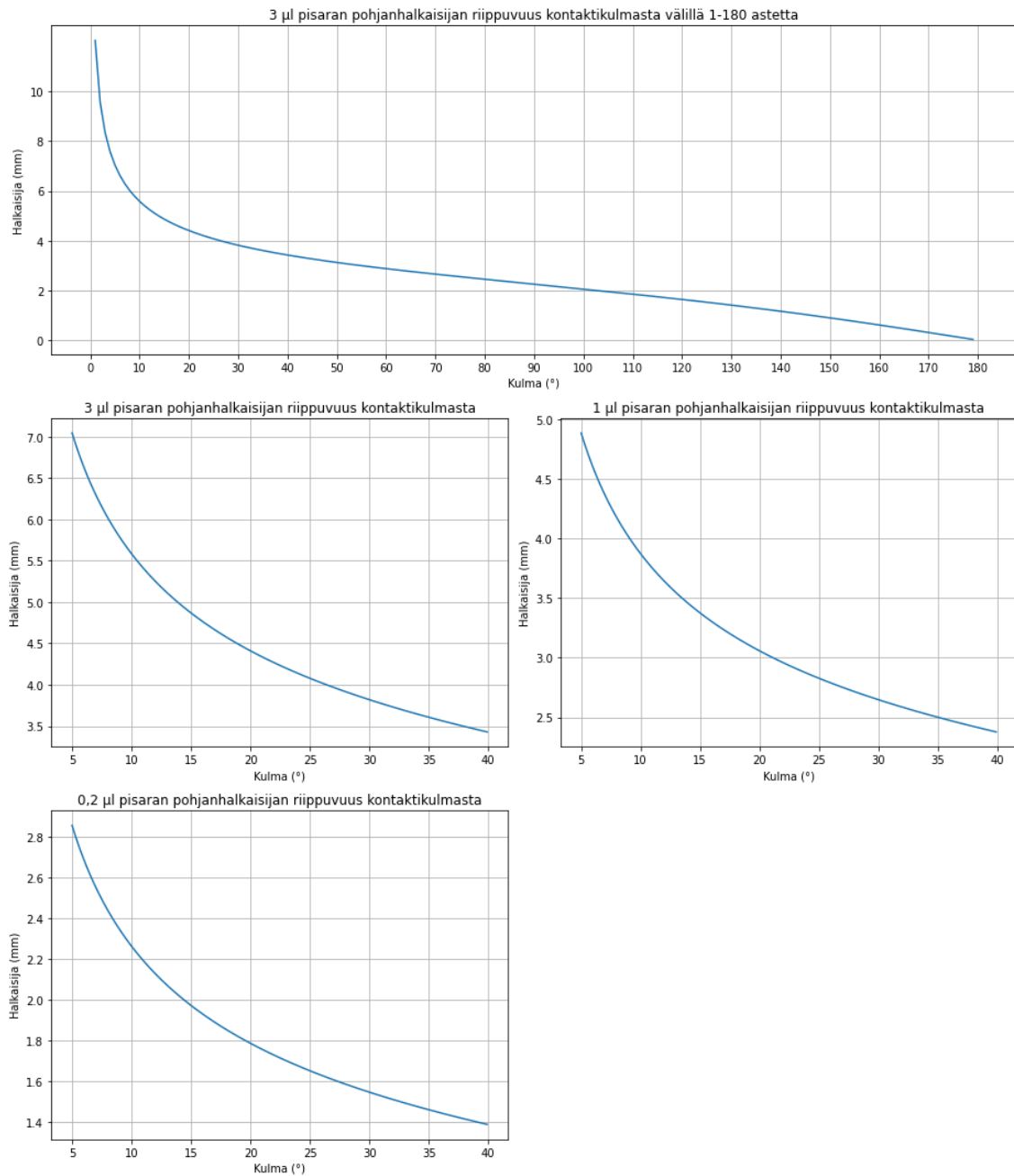
2.4 Pisanan haihtuminen

Koska tämän gradun kannalta on erityisen mielenkiintoista pisanan haihtumiseen liittyvät ilmiöt, käsitellään sitäkin hieman. Tarkastellaan suljettua systeemiä, jonka sisällä on vakio suhteellinen kosteus ja pieni vesipisara substraatin esimerkiksi piipalan päällä (kuva 12). Oletetaan, että pisara on niin pieni ettei siitä aiheutuva haihtuminen juurikaan vaikuta systeemin suhteelliseen kosteuteen. Oletetaan lisäksi, että suhteellinen kosteus on alle 100 % ja että systeemissä on vakiolämpötila ja paine.

Mielenkiintoinen kysymys on: millä tavoin pisara haihtuu tällaisessä systeemissä? Lähteen [27] mukaan kaksi eniten tutkittua tilannetta pisanan kuivumisessa ovat: 1) Pisanan kontaktilinja pysyy täysin ankkuroituna paikallaan ja 2) Tilanne, jossa kontaktilinjan ankkuroitumista ei tapahdu eli esimerkiksi pisara täysin kostuvaa nestettä täydellisen sileällä pinnalla. Kuva 15 esittää skemaattisesti nämä kaksi tilannetta.

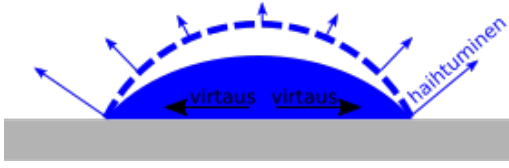
Tarkastellaan kuvan 15 ensimmäistä tilannetta, jossa kontaktilinja on ankkuroitunut, hieman tarkemmin. Ensinnäkin koska kontaktilinja on ankkuroituneena paikalleen täytyy kontaktikulman pienentyä haihtumisen aikana. Toiseksi pisanan huippu on paljon kauempana alustasta kuin kontaktilinjan ympäristö. Tämä tarkoittaa, että pisanan huipulla on pidempi lämmönjohtumisreitti isotermiseen alustaan, jonka johdosta, koska alusta johtaa yleensä paremmin lämpöä kuin neste, on pisara yleensä haihtuessaan kylmempi huipulta kuin kontaktilinjan läheisyydestä. Tämä puolestaan johtaa siihen, että pisara haihtuu kontaktilinjan läheisyydestä nopeammin kuin huipulta. Koska kontaktilinja pysyy paikallaan, on nopeammasta haihtumisesta aiheutuvaa massavajetta paikattava ja näin aiheutuu virtaus pisanan keskeltä kohti kontaktilinjan läheisyyttä. Tätä virtausta kutsutaan kapillaarivirtaukseksi. Kapillaarivirtaus on jo luvussa Johdanto mainitun kahvirengasilmiön aiheuttaja. Se saa nesteessä olevat partikkelit virtaamaan kohti kontaktilinjaa. [22]

Ennen siirtymistä kuvan 15 toiseen tilanteeseen mainitaan myös muista haihtuvaan pisaraan mahdollisesti vaikuttavista virtauksista. Yksi maininnan arvoisista virtauksista on Marangoni-virtaus. Marangoni-virtaus johtuu pintajännityseroista pi-



Kuva 14. Yhtälöiden 29 ja 26 avulla laskettuja teoreettisia arvoja pisaran pohjan halkaisijalle kontaktikulman funktiona.

1. Kontaktilinja ankkuroitunut



2. Kontaktilinja ei ankkuroidu



Kuva 15. Kuvassa esitetty tilanne, jossa kontaktilinja on ankkuroitunut ja tilanne, jossa kontaktilinja ei ole ankkuroitunut. Sininen katkoviiva kuvaa pisaraa ennen kuin siitä on haihtunut nestettä pois. Sininen yhtenäinen pisara puolestaan hetkeä, kun pisarasta on haihtunut nestettä. Siniset nuolet kuvaavat pisaran haihtumisvuota eri kohdissa pisaraa. Mustat nuolet kuvaavat virtausta pisaran sisällä kohti kontaktilinjaa.

saran eri kohdissa, joita nesteessä olevat kemialliset aineet (esimerkiksi saippua, joka tunnetusti laskee veden pintajännitystä) tai epätasaisesta haihtumisesta aiheutuvat lämpötilagradientit aiheuttavat. Koska korkeampi pintajännitys vetää nestettä vahvemmin puoleensa kuin matalampi, saavat pintajännityserot aikaan sen, että neste virtaa matalamman pintajännityksen alueista kohti vahvemman pintajännityksen aluetta⁸. Kuvan 15 ensimmäisessä tapauksessa pintajännitys on lämpötilagradientista johtuen suurempi kontaktilinjan läheisyydessä. [22]

Siirrytään sitten tarkastelemaan kuvan 15 toista tilannetta, jossa kontaktilinjan ankkuroitumista ei tapahdu. Tällöin kontaktikulma pysyy likipitään vakiona haihtumisen aikana. Lisäksi tällöin voidaan pisaran pohjan säteelle johtaa ajasta riippuva yhtälö. Johdetaan tässä kyseinen yhtälö. Jos lämpö- ja Marangoni-ilmiöt jätetään huomiotta, ja jos oletetaan, että haihtuminen tapahtuu pääasiassa kontaktilinjan lähellä, on voimassa yhtälö [27, s. 308]

$$\frac{dV}{dt} \propto -2\pi R, \quad (31)$$

jossa V on pisaran tilavuus, t on aika ja R on pisaran pohjan säde. Yhtälöistä 30 ja 24 huomaamme kontaktikulman ollessa vakio, että pisaran muodon pysyessä samana

$$V \propto R^2 h. \quad (32)$$

⁸Marangoni-virtausta voidaan demonstroida laittamalla sopivaan astiaan vettä ja ripottelemalla sen päälle esimerkiksi pippurijauhetta. Jos nyt tämän liuoksen keskelle pipetoidaan saippualiuosta, joka laskee veden pintajännitystä, huomataan, että vedenpinnalla oleva pippurijauhe virtaa Marangoni ilmiön takia kohti astian reunaa.

Edelleen kontaktikulman ollessa vakio huomaamme yhtälöstä 26, että

$$h \propto \sqrt[3]{V}. \quad (33)$$

Nyt sijoittamalla yhtälö 32 yhtälöön 33 ja ratkaisemalla V saadaan yhtälö

$$V \propto R^3 \quad (34)$$

Nyt derivoimalla yhtälöä 34 saadaan, että

$$dV = CR^2 dR, \quad (35)$$

jossa C on vakio. Sijoitetaan yhtälö 35 yhtälöön 31, siirretään muuttujaa R sisältävät termit yhtälön vasemmalle puolella ja muuttujaa t sisältävät termit yhtälön oikealle puolelle, sisällytetään vakio-termit vakion C sisään ja integroidaan puolittain, jolloin saadaan yhtälö

$$C \int_R^0 R dR = \int_t^{t_0} dt, \quad (36)$$

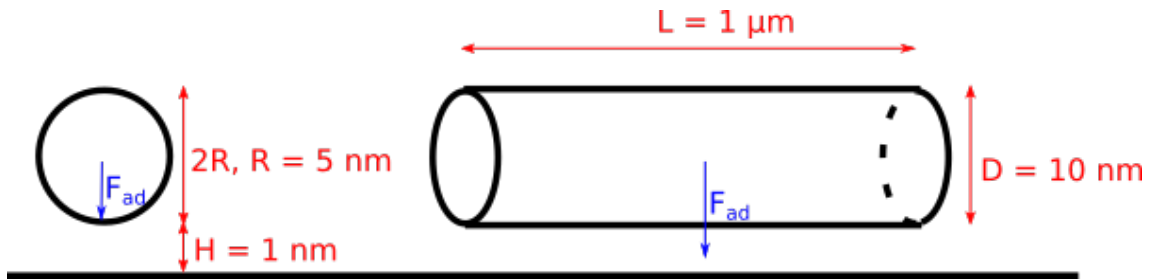
jossa integroimisrajat on valittu niin, että ajanhetki t_0 vastaa tilannetta, jossa pisara on kokonaan kuivunut eli pisanan pohjan säde on nolla ja ajanhetki t vastaa tilannetta, jolloin pisanan pohjan säde on R . Nyt integroimalla yhtälö 36 loppuun, ratkaisemalla saadusta yhtälöstä R ja sisällyttämällä vakio-termit vakion C sisään saadaan lähteestä [27, s. 308] löytyvä yhtälö pisanan pohjan säteelle ajan funktiona, joka on muotoa

$$R = C(t_0 - t)^{1/2}. \quad (37)$$

Yhtälössä 37 on eksponentin arvo 0,5, joka on totta, kun haihtuminen on täysin diffuusiosta johtuvaa eli molekyylit siirtyvät väkevämmästä pitoisuudesta matalampaan. Arvo 0,5 pätee orgaanisille liuksille, mutta veden tapauksessa eksponentti saa arvon 0,6, jonka vuoksi tarkastellaan yhtälöä

$$R = C(t_0 - t)^a, \quad (38)$$

jossa olemme korvanneet yhtälön 37 eksponentin arvon 0,5 eksponentilla a . Eksponentin a arvo ei riipu kosteudesta eikä lämpötilasta. Haihtumisen ollessa täysin konvektiivista on a :n arvo 1. Veden tapaus on siis välitapaus täysin diffusiivisesta ja



Kuva 16. Kuvassa pallomainen ja sylinterimäinen kappale kiinteällä pinnalla. Molempia kappaleita pinnalla pitää van der Waalsin voimat F_{ad} . Kuvaan on myös merkitty arvioita kappaleiden pituudelle mikäli ne olisivat hiilinanopartikkeleita. H kuvaa kappaleen etäisyyttä kiinteästä pinnasta, R on palloimaisen kappaleen säde, L on sylinterin pituus ja D on sylinterin halkaisija.

konvektiivisesta haihtumisesta. [27]

Veden erilainen arvo verrattuna orgaanisiin liuoksiin selittyy sillä, että vesihöyry on kevyempää kuin ilma. Tällöin vesipisaran haihtuessa pisaran yläpuolelle jää alikylläistä ilmaa. Muiden nesteiden tapauksessa tilanne on toinen, sillä ne ovat tiheämpiä kuin ilma, jolloin kylläistä ilmaa kertyy pisaran ympärille. [27]

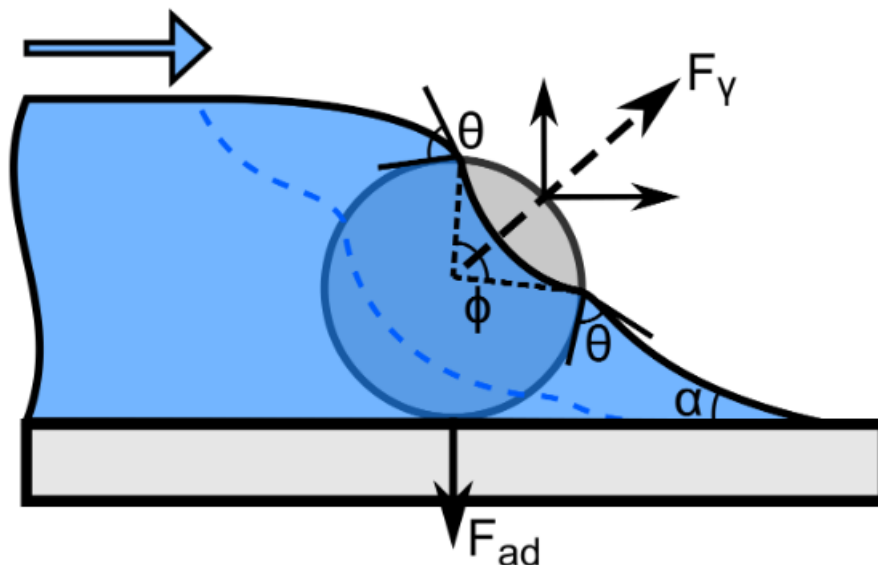
2.5 Partikkelien siirtyminen kiinteältä pinnalta pisaran pinnalle

Tähän asti olemme käsitelleet puhdasta vesipisaraa kiinteällä pinnalla. Oletetaan seuraavaksi kuitenkin, että hydrofiilisellä piipinnalle johon vesipisara laitetaan on deponoitu esimerkiksi hiilinanoputkia. Tällöin, kuten Matti Hokkanen väitöstyössään esitti, osa hiilinanoputkista ja muista mahdollisista hiilinanopartikkeleista kulkeutuu pisaran laajetessa sen pinnalle. Tärkein voima, joka saa hiilinanoputket irroitettua piin pinnalta ja ajautumaan pisaran pinnalle, on pintajännitysvoima. [14, s. 88]

Hiilinanoputkia ja muiden piin pinnalla olevien hiilinanopartikkelien pisaran pinnalle ajautumista tarkastellessa lähdetään liikkeelle ensin hiilinanoputkia pinnalla kiinni pitävistä voimista. Näistä hiilinanoputkien tapauksissa merkittävin on van der Waalsin adheesio voimat F_{ad} . Sileällä, tasaisella pinnalla pätee pallomaisten partikkelien kohdalla yhtälö [14, s. 72]

$$F_{ad} = \frac{A_{132}R}{6H^2}, \quad (39)$$

jossa A_{132} on systeemin yhdistetty Hamakerin vakio, R on pallomaisen partikkelin



Kuva 17. Kuvassa yhtälöön 41 liittyvää geometriaa. Kuvassa F_γ on pintajännitysvoima, F_{ad} on adheesiovoima, θ on nesteen ja partikkelin välinen kontaktikulma ja α on nesteen ja kiinteän pinnan välinen kontaktikulma. Kuva lainattu lähteestä [14, s. 70].

säde ja H on etäisyys partikkelin pinnan ja piin pinnan välillä. Sylinterin muotoisille kappaleille pätee puolestaan [14, s. 72]

$$\frac{F_{ad}}{L} = \frac{A_{132}D^{1/2}}{6H^{5/2}}, \quad (40)$$

jossa L on sylinterin pituus ja D on sylinterin pohjan halkaisija. Kuvassa 16 on pallomainen ja sylinterimäinen kappale kuvattu kiinnittyneenä pinnalle sekä jonkinlaista arviota tilanteeseen vaikuttavien muuttujien suuruudelle hiilinanopartikkelien tapauksessa.

Pallomaiselle hiilipartikkelille on yhtälön 39 avulla Hokkasen väitöksessä laskettu arvio adheesiovoiman suuruudelle. Suuruuden arvioon on käytetty lukuja $A_{132} = 2.59 \cdot 10^{-21}$ J, $R = 5$ nm ja $H = 1$ nm. Tällöin saadaan kiinni pitäväksi voimaksi noin 0.002 nN. Hiilinanoputkien tapauksessa saadaan yhtälön 40 avulla noin 1000 kertaa suurempia voimia arvioimalla, että $L = 1$ μm ja $D = 10$ nm. Tässä täytyy muistaa, että etenkin Hamarkin vakio A ja etäisyys H ovat vain arvioita, joihin liittyy paljon epävarmuutta. Huomaamme kuitenkin, että hiilinanoputket ovat suuren pituutensa ansiosta selvästi tiukemmin kiinni pinnassa kuin pallomaiset hiilipartikkelit. [14, s. 78]

Entä sitten hiilinanopartikkeleja irrottavan pintajännitysvoiman suuruus? Oletetaan kuvan 17 tilanne eli, että irroitettava partikkeli on pallomainen kolloidi ja että nesteen ja kiinteän aineen välinen kontaktikulma α on alle 90° ja että neste on leviämässä pinnalle esim. pisaran pipetoinnin seurauksena. Tällöin pintajännitysvoiman pystysuuntaiselle komponentille pätee [14, s. 69–70]

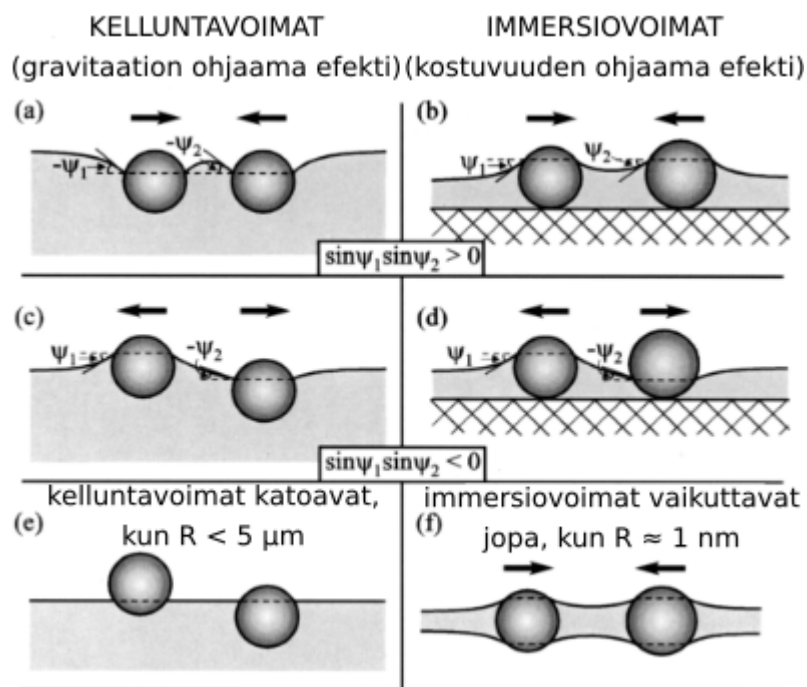
$$F_{\gamma,max}^z = 2\pi R\gamma \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \cos \alpha, \quad (41)$$

jossa $F_{\gamma,max}^z$ on maksimaalinen partikkeliin vaikuttava pystysuuntainen voima, R on partikkelin säde, θ on nesteen ja partikkelin välinen kontaktikulma ja α on nesteen ja kiinteän pinnan välinen kontaktikulma.

Pallomaisten hiilipartikkelien tapauksessa Hokkasen väitöskirjassa on laskettu arvio irrottavalle voimalle yhtälön 41 avulla. Arvioimalla $\gamma = 72.86$ mN/m, $\alpha \approx 0^\circ$, $\theta \approx 90^\circ$ ja $R = 5$ nm saadaan irrottavan voiman olevan noin muutaman nN luokkaa. Vertaamalla tähän aiemmin laskettuun kiinnipitävään voimaan, joka oli noin 0.002 nN huomaamme, että pintajännitysvoima riittää irrottamaan partikkelin piin pinnalta. Koska sekä yhtälö 39 ja 41 riippuvat lineaarisesti partikkelin säteestä, huomaamme, että näin tapahtuu myös suuremmilla pallomaisilla nanopartikkeleilla. [14, s. 77]

Hiilinanoputkien tapauksessa yhtälö 41 ei enää päde, sillä ne ovat sylinterimäisiä kappaleita. Tällöin oleelliseksi nousee kuinka nanoputki on orientoitunut suhteessa vesirintamaan. Mikäli nanoputki on kohtisuoraan vesirintamaan kohden on siihen vaikuttava pintajännitysvoima huomattavasti pienempi kuin mitä se olisi, jos nanoputki on poikittain vesirintamaa kohden. Voidaan todeta, että poikittain vesirintamaa vasten olevat hiilinanoputket irtoavat todennäköisemmin kuin kohtisuoraan olevat. [14]

Muita tilanteeseen vaikuttavia voimia on käsitelty tarkemmin Matti Hokkasen väitöskirjassa [14, s. 67–79].



Kuva 18. Kuvassa kaksi eri kapillaarivuorovaikutuksen tyyppiä. Vasemmassa sarakkeessa kelluntavoimat ja oikeassa sarakkeessa immersiovoimat. Nuolet kuvaavat kapillaarivoimien suuntaa ja Ψ_1 on veden pintaan liittyvä kulma ensimmäisen partikkelin kohdalla ja Ψ_2 veden pintaan liittyvä kulma toisen partikkelin kohdalla. Kuvan kohdassa (a) ja (b) on kuvattu vetovoima kahden samanlaisen partikkelin välillä. Kuvan kohdassa (c) on kuvattu hylkivävuorovaikutus kevyen ja painavan partikkelin välillä. Kuvan kohdassa (d) on hylkivä voima hydrofiilisen ja hydrofobisen partikkelin välillä. Kuvan kohta (e) kuvaa siten miten kelluntavoimat katoavat pienellä partikkeleilla. Kuvan kohta (f) kuvaa sitä, että immersiovoimat vaikuttavat hyvin pienilläkin partikkeleilla. Kuva lainattu ja muokattu lähteestä [28, s. 151].

2.6 Partikkelit pisaran pinnalla

Käsitellään Nestemekaniikka-luvun loppuun vielä hieman partikkeleja pisaran pinnalla sekä osittain nesteeseen upotettuina. Kuten aiemmin pisaran haihtumista käsitellessämme totesimme, pisaran haihtuessa pisarassa on kapillaarivirtauksia ja Marangoni-virtauksia. Nämä virtaukset vaikuttavat pisaran pinnalla oleviin partikkeleihin. Meillä on kuitenkin vielä yksi tärkeä vuorovaikutus käsittelemättä. Tämä vuorovaikutus on kapillaarivuorovaikutus.

Kapillaarivuorovaikutuksen ymmärtämiseksi käsitellään pallomaisia kolloidisia

partikkeleja⁹ Kapillaarivuorovaikutus voidaan jakaa kahteen tyyppiin kelluntavoimiin ja immersiovoimiin. Kelluntavoimat liittyvät tilanteeseen, jossa partikkelit kelluvat pisaran pinnalla. Immersiovoimat puolestaan tilanteeseen, jossa pisarat ovat kiinteän aineen pinnalla osittain upotettuna nesteeseen. Kuvassa 18 on tarkemmin kuvattu näiden voimien vaikutusta. [28, s. 150]

Käsitellään näistä kahdesta voimasta ensin kelluntavoimia. Oletetaan, että veden pinta ilman partikkeleja on tasainen. Nyt laitettaessa partikkeli veden pinnalle pyrkii painovoima saamaan partikkelia alaspäin, kun puolestaan pintajännitys pyrkii pitämään partikkelin veden pinnalla. Tämä aiheuttaa sen, että veden pinta ei ole enää tasainen partikkelin kohdalla vaan esimerkiksi kahden samanlaisen partikkelin kohdalla kuvan 18 kohdan (a) mukainen. Se vetävätkö partikkelit puoleensa toisiaan vai hylkivätkö ne toisiaan riippuu partikkeleista. Oleellista on milloin partikkelien painovoimasta johtava potentiaalienergia on minimissä. Kahden samanlaisen partikkelin tapauksessa potentiaalienergia pienenee, kun ne lähestyvät toisiaan. Kevyen ja painavan partikkelin kohdalla taas potentiaalienergia pienenee, kun partikkelit etäännyvät toisistaan, kuten kuvan 18 kohdasta (b) havaitaan. Potentiaalienergian pieneminen molemmissa tapauksissa johtuu veden pinnan muodon muutoksesta. Koska kelluntavoimat katoavat, kun partikkelin säde on pienempi kuin $5\ \mu\text{m}$, vaikuttaa siltä, että kelluntavoimat eivät ole meidän tapauksessamme kovinkaan merkittäviä. [28, s. 150–152]

Käsitellään sitten immersiovoimia. Immersiovoimat esiintyvät partikkelien ollessa osittain upotettuna nesteeseen. Siinä missä kelluntavoimat liittyivät partikkelin painon aiheuttamaan muutokseen veden pinnassa liittyvät immersiovoimat partikkelin pinnan kostuvuusominaisuuksiin, joka aiheuttaa muutoksia veden pinnassa. Näitä kostuvuusominaisuuksia ovat esimerkiksi kontaktikulma ja kontaktilinjan paikka. Immersiovoimienkin tapauksessa kaksi samanlaista partikkelia vetää toisiaan puoleensa, kuten kuvan 18 kohdassa (b). Hydrofiilinen ja hydrofobinen partikkeli puolestaan hylkivät toisiaan, kuten kuvan 18 kohdassa (d). Immersiovoimat vaikuttavat vielä hyvinkin pienillä partikkeilla, kuten kuvan 18 kohdasta (f) voidaan havaita. Tämä on huomattava ero kelluntavoimiin. [28, s. 150–152]

Tarkastellaan nyt kahden partikkelin kapillaarivoimista aiheutuvaa vuorovaikutusta. Olkoon Ψ_1 kuvan 18 mukainen kulma, joka liittyy ensimmäisen partikkelin

⁹Tässä työssä käytetyt partikkelit eivät ole pallomaisia vaan anisotrooppisia, joten partikkelien käytös voi erota pallomaisista partikkeleista. Kapillaarivuorovaikutusta anisotrooppisten partikkelien välillä on tutkittu esimerkiksi lähteessä [29].

nesteen pintaan aiheuttamaan muutokseen ja Ψ_2 kuvan 18 mukainen kulma, joka liittyy toisen partikkelin nesteen pintaan aiheuttamaan muutokseen. Tällöin kapillaarivoimille pätee, että kun

$$\sin \Psi_1 \sin \Psi_2 > 0 \quad (42)$$

on partikkelien välinen voima puoleensavetävä ja mikäli

$$\sin \Psi_1 \sin \Psi_2 < 0 \quad (43)$$

on partikkelien välinen voima hylkivä. [28, s. 150–151]

3 Koejärjestelmät

Tässä luvussa käydään läpi kokeissa käytettyä laitteistoa ja laitteiston toimintaperiaatetta. Tutkimuksessa tehtyjen pisarakokeiden vaatimuksena oli, että koe tehdään säädellyssä ilmakehässä. Näin ollen koelaitteiston tarkoituksena oli: 1) Saada aikaan suljettu systeemi, jonka kosteutta voidaan säädellä. 2) Kontrolloida näytteen lämpötilaa. 3) Kuvata mitä näytteellä tapahtuu. Yleisesti koelaitteisto koostui:

- kosteuskaapista/-kammioista
- kosteudensäätäjistä
- kosteutta mittaavasta anturista
- kuvantamiseen käytetyistä laitteistoista
- lämmitettävästä näytealustasta ja sen kontrollointiin käytetystä laitteistosta

3.1 Kosteudensäätösystemit

Yleisesti kosteuden säätelyyn tarvitaan: 1) Suljettu tila, jossa kosteutta säädellään 2) Laitteisto, jolla voidaan generoida tai tarvittaessa poistaa kosteutta 3) Kosteutta mittaava anturi. Lisäksi voidaan tarvita: 4) Säätyksikkö (kontrolleri), joka päättää generoidaanko vai poistetaanko kosteutta.

Kosteuskaappeja oli kaksi: Plas-Labsin hanskakaappi ja omavalmisteinen kosteuskammio. Näistä Plas-Labsin kaapissa oli kaikki neljä kosteuden säätelyyn tarvittavaa asiaa ja kosteutta voitiin säädellä lähes vapaasti. Omavalmisteisessa kammiossa kosteuden säätelyyn tarvittavista asioista toteutui kolme ensimmäistä ja kosteuden säätely oli vähemmän vapaata kuin Plas-Labsin kaapissa.

3.1.1 Plas-Labs hanskakaappi

Kokeita tehtäessä käytettiin kuvan 19 mukaista Plas-Labsin valmistamaa hanskakaappia 830-ABC/EXP, jonka sisällä olevaa suhteellista kosteutta voidaan säätää erillisellä kosteudensäätäjällä. Kosteudensäätämistä varten hanskakaappiin oli liitettynä Plas-Labsin valmistama kosteuden säädin (Humidity control box MODEL 800-HCB/EXP). Ennen kosteudensäätäjää hanskakaapin kosteutta voitiin säädellä höyrystämällä vettä lämpölevyn avulla tai laskemalla hanskakaappiin typpeä.

Hanskakaapin kosteudensäädön tarkastelemista varten käydään läpi säätöjärjestelmän yleisperiaate. Säätöjärjestelmät ovat yleisesti joko avoimen silmukan säätöjärjestelmiä tai suljetun silmukan säätöjärjestelmiä. Avoimen silmukan säätöjärjestelmä koostuu asetetusta suureesta, aktuaattorista eli toimilaitteesta ja mitatusta suureesta. Suljetun silmukan säätöjärjestelmässä on asetettu suure (kosteus), aktuaattori, joita voi olla myös kaksi (kuivauskanta ja ultraäänisumutin), mitattu suure ja takaisinkytkentä. [30, s. 263–264]

Kuvassa 20 on lohkokaaaviokuva Plas-Labsin kosteudensäätimen toiminnasta. Plas-Labsin kosteudensäädin on suljetun silmukan säätöjärjestelmä. Kosteudensäädin koostuu säätöyksiköstä, kosteusanturista, ultraääni haihduttajasta ja kuivauskannasta. Käytännössä säätöyksiköstä valitaan haluttu kosteus. Asetetun arvon perusteella säätöyksikkö päättää kierrätetäänkö kosteuskaapissa olevaa ilmaa kuivauskannan läpi, jolloin ilma kuivaa, vai höyrystetäänkö ultraäänisumuttimella ultrapuhdasta vettä kosteuskaappiin, jolloin saadaan kosteampaa ilmaa. Valmistaja lupaa kosteudensäädön välillä 5-80 % [31]. Käytännössä kuitenkin myös korkeampiin kosteusarvoihin päästiin. Lisäksi asetetulle kosteuden arvolla valmistaja lupaa 1.0 % tarkkuuden ja mitatulle kosteudelle 2.0 % tarkkuuden [31].

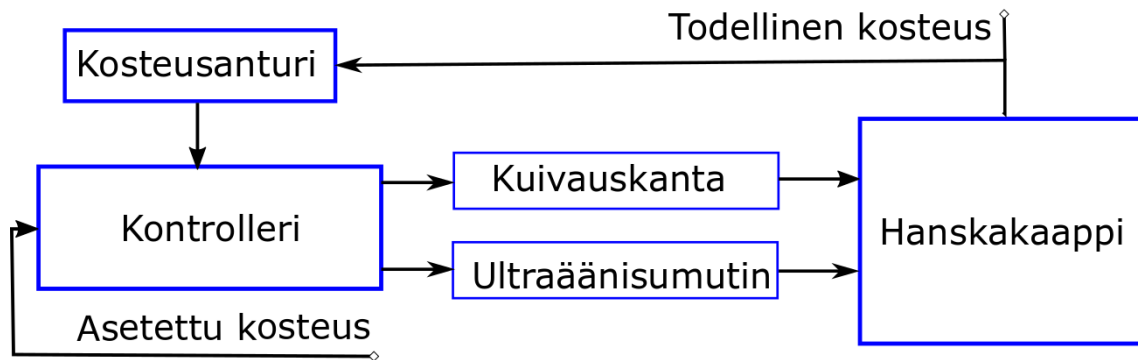
Hanskakaapissa oli lisäksi erillinen latauskammio, jonka kautta näytteet ja muut kokeissa tarvittavat välineet voitiin siirtää hanskakaappiin tai sieltä pois. Latauskammio on tilavuudeltaan pienempi kuin varsinainen kaappi ja erotettu varsinaisesta kaapista tiivistä suljetulla väliovella. Pieni tilavuus mahdollistaa sen etteivät kaapissa olevat olosuhteet muutu yhtä paljon kuin jos siirrettäisiin näyte suoraan ilman kammiota kaappiin. Latauskammioon voidaan myös tarvittaessa pumpata tyhjiö (20" Hg), jonka jälkeen kammio täytetään esim. typellä. Näin kaapissa oleva typpiilmakehä ei häiriinny tavaroita siirrellessä kaappiin ja sieltä pois. Kammion typellä täyttöä ei kuitenkaan käytetty.

Hanskakaapissa tehtiin liitteen A näytesarjat 46-62. Osaan näistä kokeista liit-

tyi eräs ongelma. Käytetty kosteudensäätöyksikkö oli aluksi hanskakaapin päällä aiheuttaen kuivatessaan ilmaa tärinöitä. Näin ollen etenkin näytesarjoihin 46-54 on vaikuttanut kosteudensäätäjistä aiheutuneet tärinät. Näytesarjasta 55 lähtien kosteudensäätäjä on siirretty pois hanskakaapin päältä, jolloin kosteudensäätäjistä aiheutuneet tärinät eivät enää ainakaan suuressa määrin häirinneet kokeita.



Kuva 19. Valmistajan kuva kokeissa käytetystä Plas-Labsin 830-ABC/EXP hanskakaapista. Kokeissa käytettyyn versioon oli tehty pieniä modifikaatioita, kuten vasemmalle puolelle pieni lasi-ikkuna kokeiden kuvaamista varten, sekä taakse oli tehty johdoille ja antureille läpivientejä. Lisäksi hanskakaappiin oli liitetty kosteudensäädin, jolla kokeissa tarvittavaa ilmankosteutta säädeltiin. (Kuva lainattu viitteestä [32])



Kuva 20. Lohkokaaviokuva hanskakaapin kosteudensäädön toiminnasta. Kosteusanturi mittaa hanskakaapissa olevaa kosteutta ja lähettää kosteusarvon analogisena signaalina kontrollerille. Kontrolleri päättää saadun signaalin ja asetetun kosteuden perusteella kuivataanko hanskakaapissa olevaa ilmaa kuivauskannan avulla vai kostutetaanko sitä ultraäänisumuttimen avulla.

3.1.2 Omavalmisteinen kosteuskammio

Kokeita tehtiin myös omatekoisessa Plas-Labsin kaappiin verrattuna täysin eri kokoluokkaa olevassa pienemmässä kosteuskammiossa (kuva 25). Pienemmän kosteuskammion etuna oli se, että näytteitä voitiin kuvata kammion ulkopuolelta kaukomikroskoopilla korkeissakin kosteuksissa. Lisäksi kosteuskammio voitiin suunnitella kokeiden tarpeiden mukaan ja sitä voitiin käyttää prototyypinä tulevaa uutta kammiota varten, jota tässä gradussa ei käsitellä.

Pienemmän kosteuskammion kosteutta säädettiin suolaliuosten ja silikageelirakeiden avulla. Suolaliuksella kosteus asetettuu tietylle tasolle. Silikageelirakeet puolestaan kuivaavat kosteuden periaatteessa nollaan. Käytännössä kosteuden säätö tapahtui laittamalla kylläistä suolaliuosta tai silikageelirakeita sisältävä lasi- tai muovivastia kammion pohjalle. Kylläisten suolaliuosten avulla kosteus voidaan saada vain tiettyyn arvoon, joka riippuu suolasta. Käytössä olleet suolaliuokset ja niiden suhteellisten kosteuksien kirjallisuusarvot 25 asteen lämpötilassa on lueteltu taulukossa 1.

Taulukko 1. Kokeissa käytettyjen kylläisten suolaliuosten suhteellisten kosteuksien kirjallisuusarvot 25 asteen lämpötilassa [33].

Suola	RH-%
Magnesiumkloridi (MgCl)	33
Natriumkloridi (NaCl)	75
Kaliumnitraatti (KNO ₃)	93

Magnesiumkloridi- ja kaliumnitraattiliuoksien kohdalla mitattu kosteus oli suurempi kuin kirjallisuusarvo. Kirjallisuusarvoja suuremmat mitatut arvot voivat johtua siitä, että liuokset eivät olleet välttämättä täysin kylläisiä. Mittausten kannalta kirjallisuusarvoja suuremmat arvot eivät kuitenkaan haitanneet, sillä kosteus haluttiin vain asettaa eri tasoille, jotka poikkeavat toisistaan ja jotka voitiin luotettavasti saavuttaa. Silikageelirakeilla päästiin alle 10 % kosteuksiin.

Liitteen A näytesarjasta 63 lähtien kaikki kokeet on tehty omavalmisteisessa kosteuskammiossa.

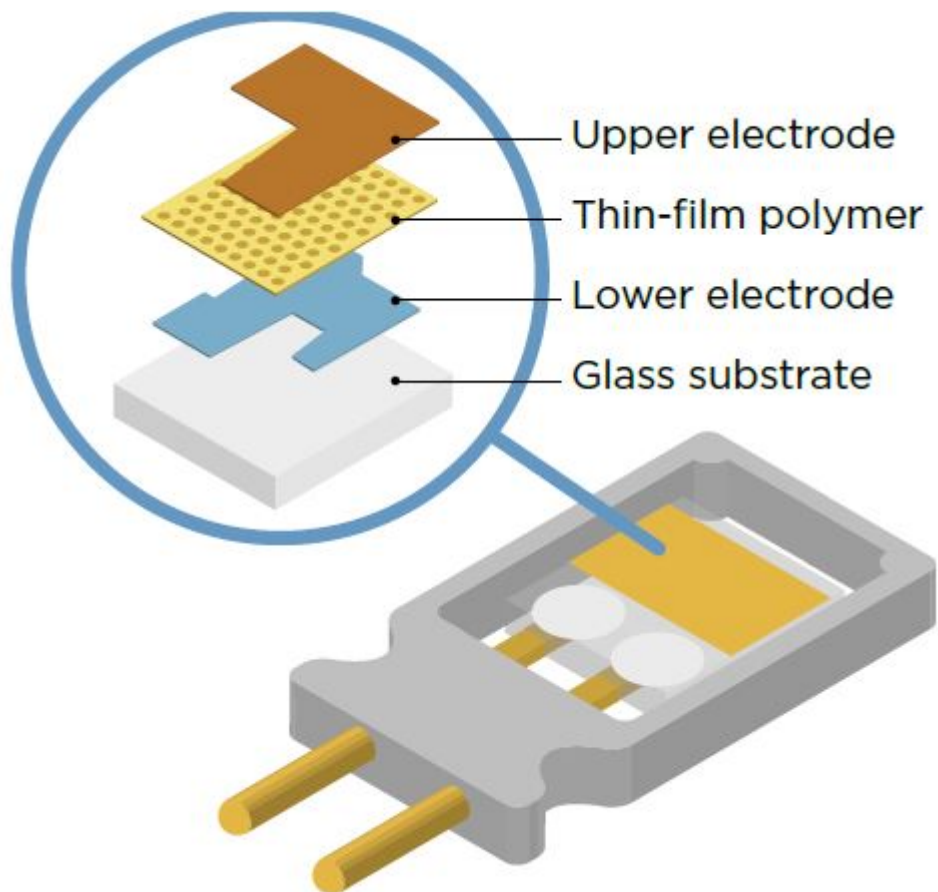
3.1.3 Kosteusanturit

Yleisesti sähköisten ominaisuuksien muutoksiin perustuvat kosteusanturit ovat joko kapasitiivisia tai resistiivisiä. Tässä työssä kosteuden mittaamiseen käytettiin kapasitiivisia kosteusantureita. Yksi esimerkki kapasitiivisesta kosteusanturin rakenteesta on kuvassa 21 oleva Vaisalan Humicap-kosteusanturi. Kosteusanturi koostuu kahdesta metallisesta elektrodista, joiden välissä on eristeenä kosteudelle herkkä polymeeri. Polymeerin absorboima kosteuden määrä riippuu ilman suhteellisesta kosteudesta. Polymeerin suhteelliseen permittiivisyys muuttuu absorboidun kosteuden myötä ja näin ollen kondensaattorin kapasitanssi riippuu ilman suhteellisesta kosteudesta. [34]

Plas-Labsin valmistamassa kosteuskaapissa käytettiin kahta erillistä kosteusanturia. Toinen kosteusantureista oli kytketty Vaisalan HMT333 kosteus- ja lämpötilälähettimeen ja toinen Plas-Labsin kosteudensäätäjään. Molemmat kosteusanturit ovat toimintaperiaatteeltaan kapasitiivisia. Vaisalan kosteusmittarille virheeksi luvataan huoneenlämpötilassa $\pm 1,0$ % lukemasta välillä 0 % - 90 % ja $\pm 1,7$ % lukemasta välillä 90 % - 100 % [35, s. 169]. Kosteudensäätäjään kytketyn sensorin tarkkuudeksi luvataan 2,0 % lukemasta [31].

Omatekoisessa kosteuskammiossa kosteuden mittaamiseen käytettiin Ahlbornin ALMEMO 2690 dataloggeriin kytkettyä FH0D 46-C sensorimoduulista, joka pystyy mittaamaan lämpötilaa, ilmankosteutta ja ilmanpainetta. Valmistajan mukaan sensorilla kyetään mittaamaan kosteutta välillä 5,0-98,0 %. Mitatun kosteuden virheeksi luvataan lämpötilassa (23 ± 5) °C maksimissaan ± 2 %, kun kosteus on välillä 10-90 %, ja ± 4 %, kun kosteus on välillä 5-98 %. Lisäksi valmistaja sanoo sensorin käyttävän I²C -rajapintaa sensorin tiedonsiirrossa ja, että sensorissa on sisäänrakennettu EEPROM tietojen tallentamista varten. [36]

Ahlbornin sensorimoduulin koostumusta selvitettiin tarkemmin tutkimalla senso-



Kuva 21. Kuvassa Vaisalan kapasitiivisen Humicap -kosteusanturin rakenne. Anturi on toimintaperiaatteeltaan vastaava kuin tämän työn kokeissa käytetyt kosteusanturit. Kosteusanturi koostuu lasisubstraatista sekä sähköjohtavista ylä- ja alaelektrodeista, jotka muodostavat yhdessä elektrodien välissä olevan ohutkalvopolymeerin kanssa kondensaattorin. Ylimmän elektrodin tehtävänä on lisäksi suojata ohutkalvopolymeeriä pölyltä, liialta ja sähköä johtavilta hiukkasilta sekä päästää vesihöyry lävitse. Elektrodien välissä oleva ohutkalvopolymeerin tehtävänä on absorboida ilmasta kosteutta, jolloin kondensaattorin kapasitanssi muuttuu. Absorboidun kosteuden määrä riippuu ilman kosteudesta. Kuva on lainattu viitteestä [34].

rimoduulin piirilevyä ja lukemalla piirilevyllä olleiden komponenttejen merkintöjä (kuva 22). Komponenteissa olevien merkintöjen avulla selvisi, että käytännössä sensorimoduuli koostui kahdesta eri sensorista: Sensirionin valmistamasta SHT25 lämpötila- ja kosteusanturista sekä BMP180 ilmanpaineanturista. Näiden sensoreiden ohjelehdistä selvisi lisää tietoa sensoreista [37][38]. BMP180 ohjelehdessä selvisi, että BMP180 ilmanpainemittaus perustuu piezoresistiivisyyteen. Lisäksi BMP180 sisältää tietojen tallennukseen käytettävän EEPROM:in ja käyttää I²C -rajapintaa tiedonsiirrossa. SHT25 ohjelehdessä puolestaan selvisi, että sekin käyttää I²C -rajapintaa tiedonsiirrossa. Ohjelehdessä selvisi, että SHT25 kosteusmittaus on kapasitiivinen ja lämpötilamittaus perustuu puolijohteen energia-aukkoon. Varaukskuljettajien tiheys, ja sen myötä puolijohteen resistiivisyys, on energia-aukon kautta herkkä funktio lämpötilasta. Lisäksi ohjelehdistä selvisi SHT25 ja BMP180 liitosten tarkoitus ja sijainti. Näiden tietojen avulla voitiin alkaa piirtää FH0D sensorin piirikaaviota. Piirikaavio on kuvassa 23.

Komponenttien tunnistuksessa käytettiin apuna komponenteissa olevia merkintöjä. Pintaliitosvastukset 472 ja 18X tunnistettiin niissä olevien merkintöjen avulla. Käytännössä 472 vastuksen kohdalla kaksi ensimmäistä numeroa kertoo merkitsevät numerot ja kolmas numero kertoo kymmenpotenssin. Näin ollen vastuksen arvoksi saatiin 4,7 kohmia. Vastus 18X käyttää puolestaan EIA-96 merkintää, jossa 18 vastaa arvoa 150 ja X kerrointa 0,1. Näin ollen vastuksen arvoksi saadaan 15 ohmia. Nämä lukemat tarkistettiin vielä yleismittarin avulla ja mitattujen arvojen todettiin olevan hyvin lähellä pääteltyjä arvoja. Lisäksi SHT25 ja BMP180 ohjelehdistä löytyvien tyyppillisten käyttöpiirien avulla todettiin, että piiriltä tulisi löytyä kaksi kappaletta 4,7 kohmin vastuksia, kuten löytyykin. Tyyppilliset käyttöpiirit viittasivat myös siihen, että piirillä löytyisi vähintään yksi kappale 100 nF kondensaattoreita. Tämän ja kytkentöjen perusteella todettiin, että piirillä olevat merkitsemättömät pienet pintaliitoskomponentit olisivat kolme rinnan kytkettyjä kondensaattoria. Kondensaattorien kapasitanssista ei kuitenkaan saatu varmuutta. Kapasitanssin tarkka määrittäminen vaatisi komponenttien irrottamista piirilevyiltä. Piiriltä kondensaattoreiden päiden väliltä saatiin kuitenkin koko piirin kapasitanssiksi mitattua noin 200 nF.

Varsinaisten sensorien, vastusten ja kondensaattorien tunnistamisen jälkeen piirille jää kaksi tunnistamatonta, viisi-jalkaista pintaliitoskomponenttia, joihin on pintaan merkitty koodit W233J ja M42M. W233J:n pääteltiin mittojen (2.2 mm x 1.15) ja jalkojen lukumäärän perusteella olevan pakkaustyyppiltään todennäköisesti

Taulukko 2. Taulukossa on kuvassa 23 käytettyjen merkintöjen selitykset.

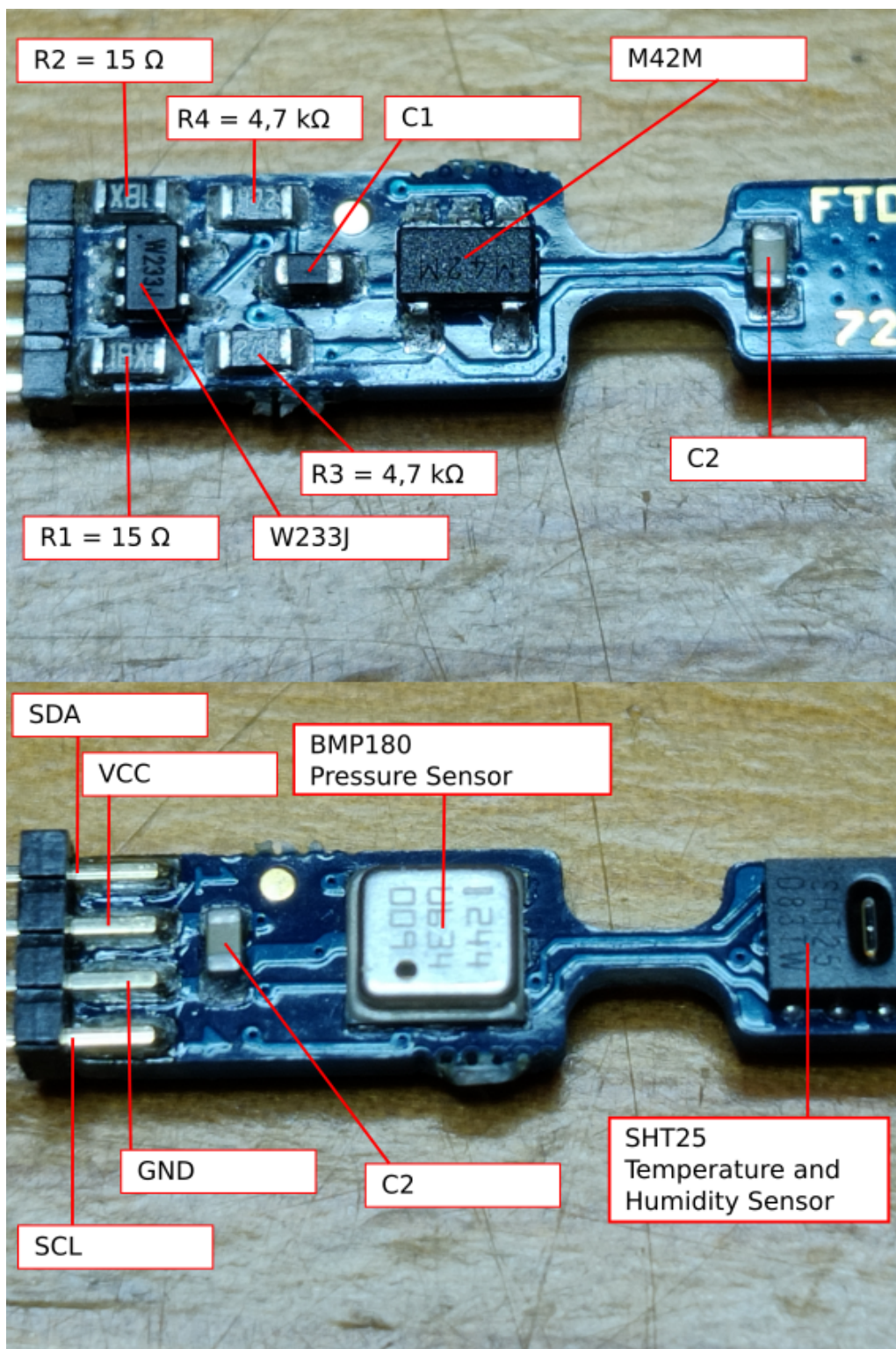
Merkintä	Selitys
SCL	I ² C sarjakellolinja (I ² C serial bus clock input)
GND	Maa
VCC	Käyttöjännite liittimestä
SDA	I ² C sarjadataalinja (I ² C serial bus data)
VDDIO	BMP180:n digitaalinen käyttöjännite
VDD	BMP180:n ja SHTT25:n käyttöjännite
CSB	Ei käytössä I ² C rajapintaa käytettäessä
SDO	Ei käytössä I ² C rajapintaa käytettäessä
VSS	SHT25:n maa
NC	Ei käytössä
R	Vastus
C	Kondensaattori
W233J	Mahdollisesti ESD-suojapiiri
M42M	Tunnistamaton komponentti

SOT353. Samoin perustein oletetaan M42M-komponentin (3.1 mm x 1.75 mm) olevan tyyppiä SOT-23-5 tai SOT-25. Laajoista internet- hauista huolimatta varmaa vastaavuutta ei löytynyt. Todennäköisimpänä vaihtoehtona pidetään, että W233J on ESD-suojapiiri. On perusteltua olettaa, että piirillä olisi jonkinäköistä suojausta sähköstaattisia purkauksia vastaan. Lisäksi kytkennät täsmäisivät esimerkiksi viitteestä [39] löytyvään PESD5V0L4UG ESD-piiriin. M42M-komponentti jäi paljon epävarmemmaksi. Mahdollista voisi olla, että tämä on tietojentallennukseen käytettävä EEPROM muistipiiri, vaikka sellainen onkin sisäänrakennettu BMP180 sensoriin.

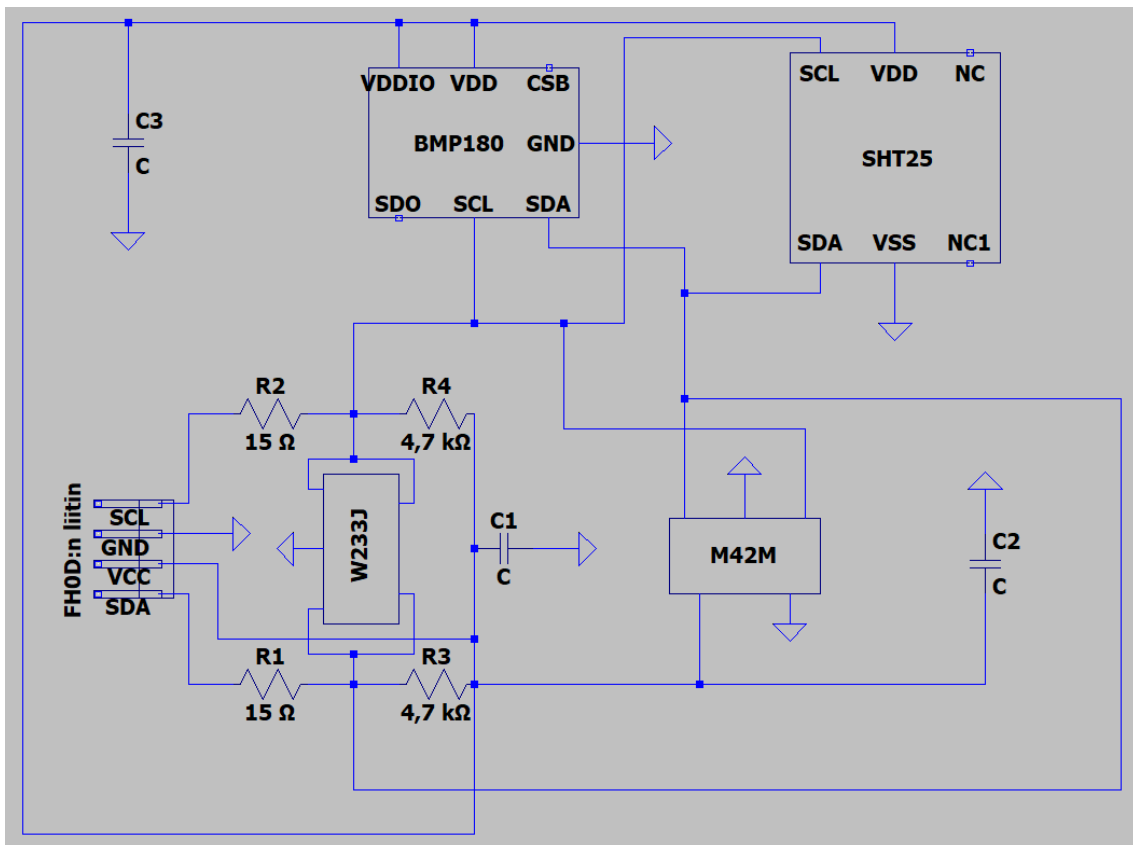
3.2 Lämpötilakontrolleri

Osassa kokeissa käytettiin lämmitettävää näytealustaa. Lämpötilan säätämiseen käytettiin Adaptive Junior ADJ-48-450-UR lämpökontrolleria. Lämpötilakontrolleriin liitettiin lämmitettäväksi näytealustaksi Adaptiven DT-AR-014-12 termoelektrinen kokoonpano (käytännössä Peltier-elementti, jossa ilmajäähdytys), ja lämpötilasensoriksi K-tyypin termopari. Käytännössä lämpötilasensori kiinnitettiin metallista tehdyn kiinnittimen, Kapton teipin ja GE Varnishin avulla Peltier-elementin pintaan. Lohkokaaviokuva lämpötilakontrollerin toiminnasta on kuvassa 24.

Peltier-elementtien toiminta on hyvin yksinkertaista. Kun Peltier-elementin läpi syötetään tasavirtaa, elementin toinen puoli jäähtyy ja toinen lämpenee. Se kumpi puoli jäähtyy ja kumpi lämpenee riippuu virran suunnasta. Ilmiötä, jossa sähkövirta

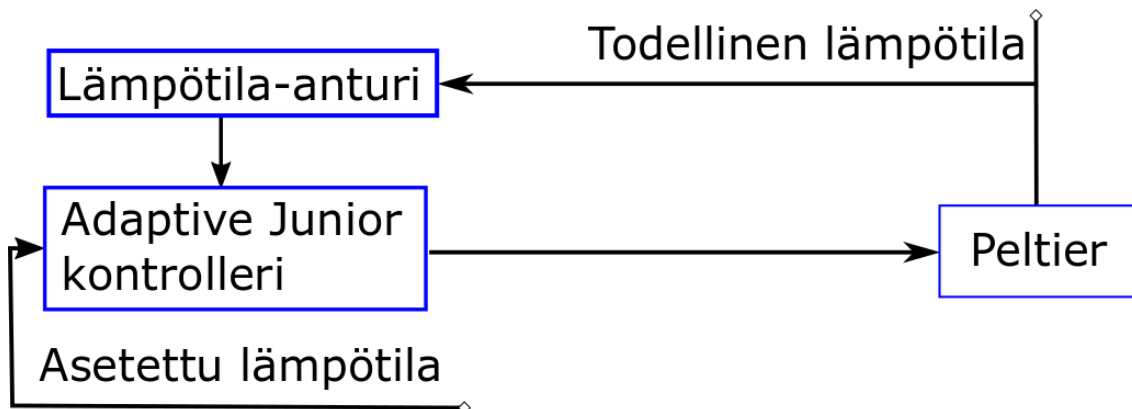


Kuva 22. Kameralla otettu kuva FH0D 46-C sensorimoduulin molemmista puolista. Kuvaan on nimetty sensorimoduulista tunnistetut komponentit tai niiden merkinnät. Merkintöjen selityksiä on koottu taulukkoon 2.



Kuva 23. FH0D 46 sensorimoduulista otetun kuvan 22 ja yleismittarin jatkuvuustestin avulla piirretty piirikaavio sensorimoduulista. Merkintöjen selitykset on koottu taulukkoon 2.

aiheuttaa kahden eri materiaalin välille lämpötilaeron kutsutaan Peltierin ilmiöksi. Tässä työssä käytettävä Peltier-elementti toimii noin muutaman ampeerin virralla [40]. [41]



Kuva 24. Lohkokaavio näytealustan lämpötilansäädön toiminnasta. Lämpötila-anturi (K-tyypin termopari) mittaa Peltier-elementin pinnan lämpötilaa. Kontrolleri lukee mitatun lämpötila-arvon ja säätelee tämän perusteella Peltier-elementin läpi kulkevaa virtaa siten, että lämpötila pysyisi mahdollisimman hyvin käyttäjän asettamassa lämpötila-arvossa.

3.3 Kuvantaminen

Kuvantamista tehtiin kahdella eri tavalla. Ensimmäinen tapa oli kuvata kokeita sivulta tai ylhäältä päin Stingray F-080B CCD kameralla, joka oli liitetty tietokoneeseen. Kamerassa oli myös suurentava objektiivi. Tällä tavoin kuvaamalla saatiin yleiskuva näytteestä.

Toinen tapa oli kuvata kokeita kaukomikroskoopin avulla (kuva 25), jolloin saadaan tarkempaa kuvaa mitä näytteellä tapahtuu. Kaukomikroskooppina käytettiin INFINITYn valmistamaa InfiniMax KX kaukomikroskooppia, johon oli liitetty videokuvaamista varten Olympuksen SC100 kamera (tietokoneeseen liitetty). Käytössä oli kaksi eri objektiivia: MX-1 ja MX-5. Näistä ensin mainitulla MX-1:lla sai laajempaa kuvaa ja MX-5:lla puolestaan suuremman suurennoksen. Koska varsinkin suuremmalla suurennoksella näytteen fokukseen saaminen oli hankalaa, käytettiin apuna motorisoitua Thorlabsin xyz-stagea, jonka avulla mikroskooppia voitiin liikuttaa tarkasti, niin vaaka-, pysty- kuin korkeussuunnassakin.

Kaukomikroskooppia käytettäessä tarvittiin myös erillinen valonlähde, jotta mikroskooppi saisi tarpeeksi valoa kuvaamisen onnistumiseksi. Tätä varten käytettiin

Intralux 4000 valolähdettä, josta valo johdettiin näytteelle optisen kaapelin avulla. Käytännössä kuvaamisen onnistumiseksi jouduttiin myös käyttämään hyvin pitkää 500 millisekunnin tai 1 sekunnin valotusaikaa.

3.3.1 Kuvaustarkkuus

Ilman apuvälineitä paljaalla silmällä voidaan kaksi kohdetta havaita erilliseksi, jos niiden etäisyys on minimissään noin $150 \mu\text{m}$ ¹⁰. Voidaankin esittää kysymys kuinka pieniä yksityiskohtia kaukomikroskoopilla voidaan havaita?

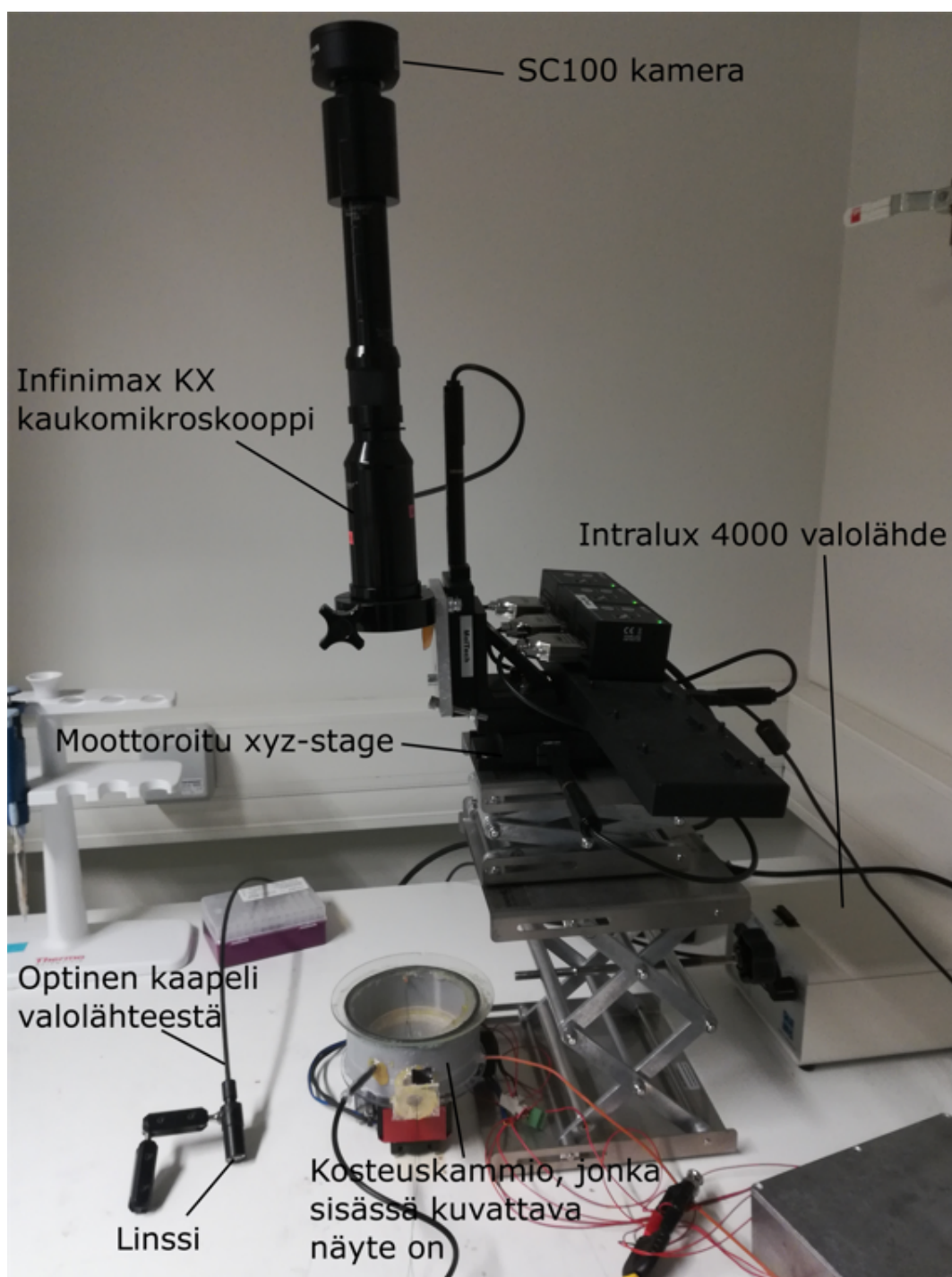
Periaatteessa valon aallonpituus rajoittaa kuinka pieniä yksityiskohtia optisella mikroskoopilla on mahdollista havaita, mitä kutsutaan erotuskyvyksi. Erotuskyky (resolving power) näin ymmärrettynä, on fundamentaalimpi tekijä kuin resoluutio (resolution), jota käsittelem hieman myöhemmin. Valon diffraktio linssistä on fyysikaalisesti optista erotuskykyä rajoittava tekijä. Valon diffraktiosta johtuen optisilla linseillä valopistettä ei voi fokusoida pienemmäksi halkaisijaltaan kuin valon aallonpituus. Edelleen diffraktiosta johtuen kaksi kohdetta voidaan havaita erilliseksi ainoastaan, jos niiden välinen kuvan 26 mukainen kulma α on suurempi kuin Rayleighin kriteerin antama kulmaresoluutio

$$\alpha_{min} = \frac{1,22\lambda}{D}, \quad (44)$$

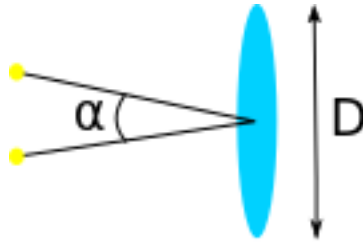
jossa λ on valon aallonpituus ja D on linssin apertuurin halkaisija. Tätä pienemmillä kulmilla kahta erillistä kohdetta ei voida kunnolla erottaa toisistaan. Karkeasti ottaen voidaan sanoa, että teoriassa kaksi kohdetta voidaan havaita erilliseksi optisella mikroskoopilla, jos niiden välinen etäisyys on suurempi kuin valon aallonpituus (noin 500 nm). Käytännössä kuitenkin kaukomikroskoopin optiikka ja kameran resoluutio vaikuttavat siihen miten lähelle tätä valon diffraktiosta johtuvaa rajaa päästään. [42, s. 707–710]

Mikroskoopin objektiivien valmistajat ilmoittavat yleensä objektiivin numeerisen apertuurin (NA). Numeerinen apertuuri kertoo mistä kulmista objektiivi voi

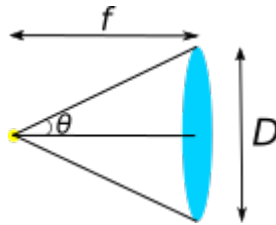
¹⁰Näkyvän valon aallonpituus on noin 500 nm, ja silmän pupillin halkaisija kirkaalla valolla on noin 2 mm [42, s. 710]. Sijoittamalla nämä yhtälöön 44 saadaan minimi kulmaksi $3,05 \cdot 10^{-4}$ rad. Nyt käyttämällä lähintä etäisyyttä, jolla normaalinäöllä voidaan fokusoida tarkasti eli 25 cm saadaan trigonometrialla ratkaistua kahden pisteen väliseksi etäisyydeksi noin $150 \mu\text{m}$.



Kuva 25. Yksi esimerkki koejärjestelystä, jossa kaukomikroskooppia käytettiin kuvaamaan näytettä. Kaukomikroskooppia pystyttiin liikuttamaan tarkasti motorisoidun xyz-stagen avulla. Olympuksen SC100 kameran ja usb-kaapelin avulla kuva saatiin välitettyä tietokoneelle. Intralux 4000 valolähdettä, optista kaapelia ja linssiä käyttämällä tarpeeksi valoa saatiin kohdistettua näytteelle kuvaamisen onnistumiseksi (Huom. kuvasta puuttuu usb-johto ja kuvassa valoa ei ole kohdistettu näytteelle).



Kuva 26. Kuvassa halkaisijaltaan D oleva linssi, sekä kaksi pistemäistä objekta. Kaksi pistettä ovat erotettavissa toisistaan mikäli kulma α on suurempi kuin Rayleighin antama kulmaresoluutio.



Kuva 27. Kuvassa halkaisijaltaan D oleva linssi sekä kulma θ , joka on puolikas kulma kulmasta mistä valo voi tulla linssiin. Linssin polttoväli on f .

vastaanottaa valoa. Numeerinen aperttuuri määritellään seuraavasti [43, s. 1]

$$NA = n \sin \theta, \quad (45)$$

jossa n on sen väliaineen taitekerroin, jossa linssi on ja θ on puolikas kulma suurimmasta kulmasta mistä valo voi tulla linssiin. Kulmaa θ on havainnollistettu kuvassa 27. Pienimmät yksityiskohdat, joita mikroskoopilla voidaan havaita ovat verrannollisia tekijään [43, s. 1]

$$\frac{0,61\lambda}{NA}. \quad (46)$$

Näin ollen suurempi numeerinen aperttuuri kertoo paremmasta erotuskyvystä.

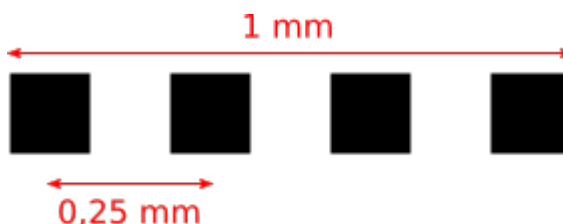
Numerisen aperttuurin lisäksi käytetään myös f-lukua N , joka on määritetty yhtälöllä [42, s. 698]

$$N = f/D. \quad (47)$$

Olettaen väliaineeksi ilman, saadaan numeerisen aperturin ja f-luvun välille yhteys¹¹

$$N = \frac{1}{2NA}. \quad (48)$$

Käytännössä usein f-luku nähdään ilmoitettavan muodossa $f/\#$, jossa $\#$ paikalla on f-lukua kuvaava numero esimerkiksi $f/2,8$, jolloin f-luku on 2,8 [42, s. 698].



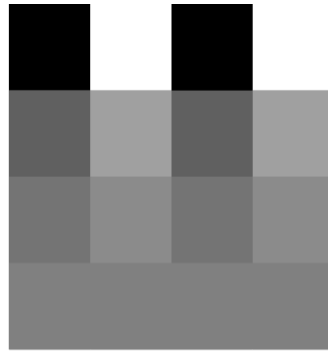
Kuva 28. Oletetaan, että objektiivin resoluutio olisi 4 lpmm. Tällöin kuvan neljä mustaa neliötä olisivat vielä juuri ja juuri erotettavissa toisistaan ja kahden mustan neliön välinen etäisyys olisi 0,25 mm, joka vastaa 250 mikronin resoluutiota.

Käsitellään seuraavaksi resoluutiota, johon vaikuttavat myös tietyt käytännöllisemmät seikat. Objektiivin tai kameran resoluutio voidaan ilmoittaa kahdella eri tavalla. Ensimmäinen tapa on ilmoittaa resoluutio yksikössä viivaparia millimetriä kohti (lpmm [lines per millimeter]) ja toinen mikroneina (mikrometreinä). Näitä kahta eri tapaa on havainnollistettu kuvassa 28. Yksikkö viivaparia millimetriä kohti kertoo kuinka monta mustasta ja valkoisesta viivasta koostuvaa viivaparia voidaan erottaa toisistaan millimetrin matkalla. Resoluutio mikroneina kertoo puolestaan kuinka lähellä kaksi mustaa viivaa voi olla, niin että ne ovat vielä erotettavissa. Yksiköt ovat yhtenevät. Linssien resoluutio riippuu kuitenkin kontrastista. Kontrasti on ero luminanssissa tai värissä, joka tekee kohteet erotettavaksi toisistaan. Näin ollen resoluutiota ilmoittaessa olisi hyvä ilmoittaa myös kontrasti, jolla resoluutio on saavutettu. Eräs tapa määrittää kontrasti on määrittää se yhtälöllä

$$\frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}, \quad (49)$$

jossa I_{max} on maksimi intensiteetti ja I_{min} on minimiintensiteetti. Kuva 29 on esimerkki kontrastin vaikutuksesta kuvaan. [44]

¹¹Jos väliaine on ilma, pätee $n = 1$. Tällöin yhtälön 45 perusteella $NA = \sin \theta$. Toisaalta kuvan 27 perusteella $\sin \theta = \frac{D/2}{f}$, joten $NA = \frac{D/2}{f}$. Nyt kertomalla saatu yhtälö kahdella ja ottamalla käänteisluku saadaan $\frac{f}{D} = \frac{1}{2NA}$, joten yhtälön 47 perusteella $N = \frac{1}{2NA}$.

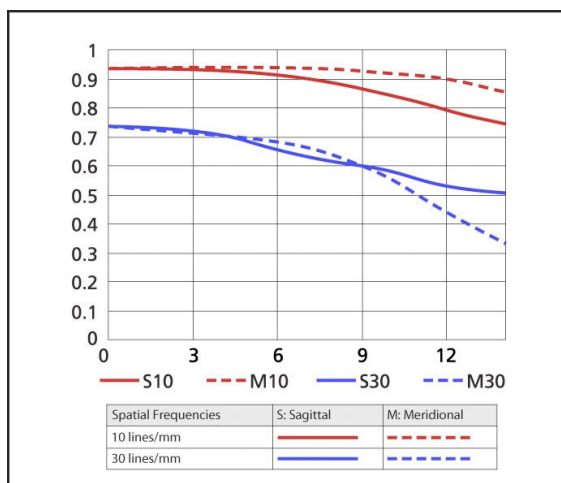


Kuva 29. Kuva on esimerkki kontrastin vaikutuksesta. Ylärivillä mustia ja valkoisia suorakulmioita, jotka erottuvat toisistaan hyvin, koska kontrasti on hyvä. Myös kolmella alemmalla rivillä on mustia ja valkoisia suorakulmioita, joiden kontrastia on Inkscape-ohjelman Lightness-Contrast -suotimella huononnettu. Kontrasti on aina alemmalla rivillä huonompi kuin ylemmällä. Huomaamme, että alimmalla rivillä mustat ja valkoiset suorakulmiot eivät enää erotu toisistaan.

MTF-kaavio (modulation transfer function) on linssin valmistajien käyttämä kaavio, joka kertoo meille jotain linssin suorituskyvystä. MTF-kaaviossa x-akselilla on etäisyys linssin keskipisteestä. Y-akseli puolestaan kertoo kuinka hyvin linssi läpäisee valoa verrattuna täydelliseen linssiin. MTF-kaaviossa piirretään yleensä kaksi mittausta. Toinen mittausta on tehty 10 viivaparilla millimetriä kohti ja toinen mittausta 30 viivaparilla millimetriä kohti. 10 lpmm mittausta kertoo linssin suorituskyvystä matalalla resoluutiolla ja kontrastista. 30 lpmm mittausta puolestaan kertoo linssin suorituskyvystä korkealla resoluutiolla ja erotuskyvystä. MTF-kaavio on parhaimmillaan verrattessa kahta hyvin samanlaista linssiä samalta valmistajalta. Kuvassa 30 on esimerkki MTF-kaaviosta. [45]

Koska optinen systeemi koostuu sekä linseistä, että kameran sensorista, niin mikä on kameran sensorin resoluutio? Kameroiden kohdalla markkinoinnissa resoluutiosta puhuttaessa puhutaan yleensä pikselimääristä. Kuitenkin erotuskyvyn kannalta pikseleiden määrän lisäksi myös pikseleiden koko on merkitsevä. Jos mietitään resoluutiota jälleen viivaparien kautta, niin yhden viivaparin ilmaisemiseen tarvitaan vähintään kaksi pikseliä. Yksi pikseli edustaa mustaa viivaa ja toinen valkoista viivaa. Näin ollen sensorin maksimiresoluutio mikroneina on yhtäkuin kahden pikselin leveys. Tätä kutsutaan Nyquistin rajaksi.

Systeemin maksimiresoluution laskemisessa tarvitaan sensorin resoluution lisäksi systeemin suurennus. Suuremmalla suurennoksella samalle pikselimäärällä kuvataan pienempää aluetta kuin pienemmällä suurennoksella. Mikäli resoluutio ilmoitetaan



Kuva 30. Esimerkkikuva MTF-kaaviosta. Kuvassa y-akseli kuvaa linssin läpäisemän valon määrää suhteessa täydelliseen linssiin, ja x-akseli kuvaa etäisyyttä linssin keskipisteestä. Punainen viiva kuvaa linssin suorituskykyä, kun suorituskykyä on mitattu 10 viivaparilla millimetriä kohden ja sininen viiva kuvaa linssin suorituskykyä, kun suorituskykyä on mitattu 30 viivalla millimetriä kohden. Katkoviivat eroavat tasaisesta viivaasta siten, että niissä on erilainen viivaparien orientaatio suhteessa linssiin. Kuva on lainattu lähteestä [45].

yksikössä lpmm voidaan systeemin kamerasensorista ja suurennoksesta riippuva maksimiresoluutio laskea yhtälöllä

$$\epsilon_{max} = \epsilon_{sensor} \cdot m, \quad (50)$$

jossa ϵ_{max} on systeemin maksimiresoluutio, ϵ_{sensor} on sensorin maksimiresoluutio ja m on systeemin suurennos. Mikäli resoluutio on ilmoitettu mikroneissa saadaan systeemin kamerasensorista ja suurennoksesta riippuva maksimiresoluutio laskettua yhtälöllä

$$\epsilon_{max} = \frac{\epsilon_{sensor}}{m} \quad (51)$$

Todellinen saavutettava resoluutio jää kuitenkin tätä maksimi resoluutiota pienemmäksi, sillä resoluutioon vaikuttaa myös esimerkiksi linssien suorituskykyyn liittyviä tekijöitä.

3.3.2 Kaukomikroskoopin optiikka

Käydään seuraavaksi läpi hieman Infinimax KX kaukomikroskoopin optiikkaa. Käytössä oli siis kaksi eri objektiivia MX-1 ja MX-5. Näiden objektiivien tärkeimmät optiset tiedot on koottu taulukkoon 3. Taulukon näkökentänlaajuuden (FOVmm) tiedot on annettu olettaen, että käytetään tyypin 1/2" kamera sensoria¹². Tyypin 1/2" kamerasensori on kooltaan (6,4 x 4,8) mm [47].

Taulukko 3. Valmistajan antamat tiedot kaukomikroskoopin MX-1 ja MX-5 objektiiveille. Näkökentän laajuus eli FOVmm on annettu olettaen, että käytetään tyypin 1/2"kamera sensoria. Tiedot saatu lähteestä [47].

	MX-1	MX-5
Suurennus	0,64 - 0,58	1,42
FOVmm	10,0 - 11,0	4,5
NA	0,05 - 0,04	0,11 - 0,10
Resoluutio (lpmm)	143 - 118	336 - 308
Resoluutio (mikronia)	7,0 - 8,5	3,0 - 3,2
DOFmm	0,24 - 0,35	0,043 - 0,051

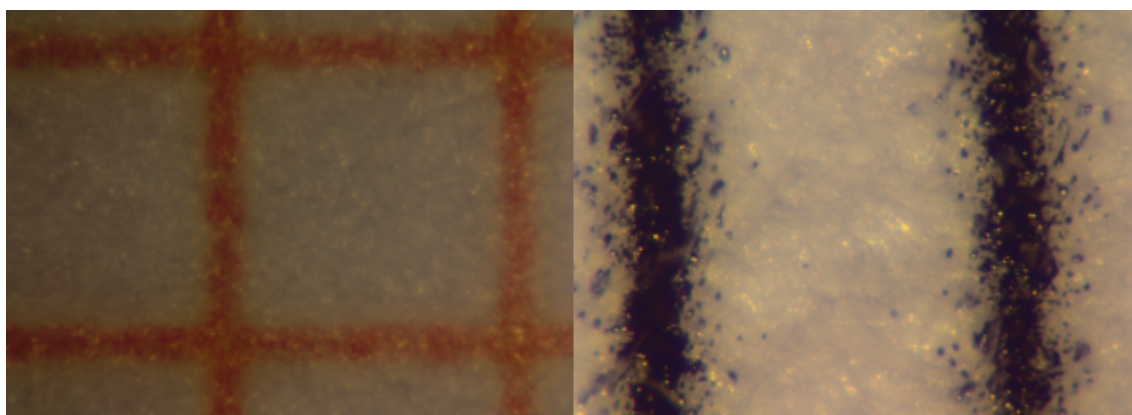
Taulukon suurennus rivi kertoo kuinka paljon objektiivi suurentaa kohdetta. Todellisuudessa kaukomikroskooppi koostuu kuitenkin useista erilaisista linseistä, joten kaukomikroskoopin kokonaissuurennus ei ole suoraan objektiivin suurennus. Kaukomikroskooppiin onkin saatavilla vahvistin, jolla voi kaksinkertaistaa suurennuksen, sekä lisäksi suuren formaatin vahvistin (large format amplifier), joka vahvistimessa olevan lukeman perusteella kolminkertaistaa suurennoksen. Olettaen, että nämä molemmat vahvistimet ovat kaukomikroskoopissa, voidaan päätellä, että objektiivin suurennus on kerrottava luvulla 6, jotta saadaan kaukomikroskoopin kokonaissuurennus.

Rivi FOVmm kertoo näkökentän laajuuden vaakasuunnassa millimetreinä eli kuinka suuri alue kaukomikroskoopin avulla näytteestä nähdään. Olettaen edelleen, että molemmat vahvistimet on kytketty, on tämä luku jaettava luvulla 6, jotta saadaan todellinen näkökentän laajuus kaukomikroskooppia käytettäessä. Näkökentän

¹²Kamerasensorin koot perustuvat vanhoihin videokameraputkiin, jolloin ulkohalkaisijaltaan 1" putken kuvausalue oli diagonaaliltaan 16 mm kokoinen. Karkeasti ottaen sensorin diagonaalinen koko on noin 2/3 vastaavan videokameraputken ulkohalkaisijasta. Esimerkiksi tyypin 1/3" kamerasensorin diagonaalinen koko on 6,0 mm. [46]

laajuuteen vaikuttaa myös se, minkä kokoista kamerasensoria käytetään, ja käytettäessä muuta kuin tyypin 1/2" kamerasensoria on luku kerrottava vielä erillisellä korjauskertoimella.

DOFmm eli näkökentän syvyys (depth of field) kertoo etäisyyden lähimmän ja kauimman kohteen välillä, jolla kohde on vielä fokuksessa. Lisäksi taulukossa on ilmoitettu numeerinen apertuuri ja resoluutio. Ilmoitettu resoluutio vaikuttaa olevan lähellä arvoa, joka saadaan, jos taulukossa oleva numeerinen apertuuri ja näkyvän valon aallonpituus sijoitetaan yhtälöön 46, vaikka ei täysin vastaakaan tätä.



Kuva 31. Vasemmalla puolella Olympuksen kameralla ja kaukomikroskoopin MX-1 objektiivilla otettu kuva millimetripaperin viivoista ja oikealla Olympuksen kameralla ja kaukomikroskoopin MX-5 objektiivilla otettu kuva paperille 500 μm välein tulostetuista viivoista.

Lasketaan suurennos ja näkökentänlaajuus vielä erikseen kaukomikroskoopin kuvan avulla, jotta voimme varmistaa päätelmämme taulukon 3 suurennosten kertomisesta luvulla kuusi ja näkökentän laajuuden jakamisesta luvulla kuusi. Kuvassa 31 on otettu kuva Olympuksen SC100 kameralla resoluutiolla 3840x2748 MX1 objektiivilla millimetripaperista ja MX5 objektiivilla paperille 500 μm välein tulostetuista viivoista. Käytetään tätä kuvaa apuna suurennoksen ja näkökentän laajuuden määrittämiseen.

Kaukomikroskoopin MX-1 objektiiville voidaan millimetripaperin viivojen avulla määrittää kuinka montaa mikrometrin osaa on yksi pikseli SC100 kameralla resoluutiolla 3840x2748 otetussa kuvassa. Kuvasta voidaan imageJ:n line työkalulla mitata, että

$$2010,036 \text{ px} = 1 \text{ mm}, \quad (52)$$

jolloin

$$1 \text{ px} = 0,50 \text{ }\mu\text{m}. \quad (53)$$

Tiedetään kuvan leveys pikseleinä (3840), jolloin voidaan nyt laskea näkökentän laajuus millimetreinä (FoV):

$$\text{FoV} = 0,50 \text{ }\mu\text{m} \cdot 3840 = 1910,4 \text{ }\mu\text{m} = 1,9 \text{ mm} \quad (54)$$

Kameran sensorin leveydeksi tiedetään 6,5 mm, jolloin suurennokseksi saadaan:

$$\text{Mag} = \frac{6,5 \text{ mm}}{1,9104 \text{ mm}} = 3,4024 = 3,4 \quad (55)$$

Kaukomikroskoopin MX-5 objektiiville voidaan paperille 500 μm välein tulostettujen viivojen avulla määrittää kuinka montaa mikrometrin osaa on yksi pikseli SC100 kameralla resoluutiolla 3840x2748 otetussa kuvassa. Kuvasta voidaan imageJ:n line työkalulla mitata, että

$$2472,000 \text{ px} = 500 \text{ }\mu\text{m}, \quad (56)$$

jolloin

$$1 \text{ px} = 0,20 \text{ }\mu\text{m}. \quad (57)$$

Tiedetään kuvan leveys pikseleinä (3840), jolloin voidaan nyt laskea näkökentän laajuus millimetreinä (FoV):

$$\text{FoV} = 0,20 \text{ }\mu\text{m} \cdot 3840 = 776,6 \text{ }\mu\text{m} = 0,78 \text{ mm} \quad (58)$$

Kameran sensorin leveydeksi tiedetään 6,5 mm, jolloin suurennokseksi saadaan:

$$\text{Mag} = \frac{6,5 \text{ mm}}{0,7766 \text{ mm}} = 8,3698 = 8,4. \quad (59)$$

Tulokset on koottu taulukkoon 4, josta näemme, että laskettu suurennus on lähellä, mutta ei täysin vastaa pääteltyä suurennusta, joka on taulukon 3 suurennukset kerrottuna luvulla kuusi. Tulos on kuitenkin sen verran lähellä, että oletamme päätelmämme olevan oikea.

Taulukko 4. Taulukossa kaukomikroskooppiin kytkettyjen vahvistimien avulla päätelty suurennus ja näkökentän laajuus eli taulukon 3 luvut kerrottuna kuudella. Taulukossa on lisäksi näytteestä otetun kuvan avulla laskettu suurennus ja näkökentän laajuus.

	Päätelty	Laskettu
Suurennus MX-1	3,84 - 3,48	3,4
Suurennus MX-5	8,52	8,4
FOVmm MX-1	1,7 - 1,8	1,9
FOVmm MX-5	0,75	0,78

3.3.3 Kameran optiikka

Stingrayn kameran maksimiresoluutio on valmistajan mukaan (1032 x 776) pikseliä ja yhden pikselin koko on (4,65 x 4,65) μm [48]. Kertomalla pikselikoko maksimiresoluutiolla voidaan sensorin kooksi laskea (4,8 x 3,6) mm. Valmistaja ilmoittaa sensorin koon olevan tyyppiä 1/3, joka lähteen [47] mukaan vastaa samaa kokoa kuin pikselikoon ja maksimiresoluution avulla laskettu sensorin koko. Mikäli kameraa käytetään kaukomikroskoopin kanssa on kaukomikroskoopin objektiiveille annettu näkökentän laajuus kerrottava luvulla 0,75 [47]. Voimme laskea Nyqvistin rajan avulla sensorin resoluutioksi 9,3 mikronia, joka siis vastaa kahden pikselin leveyttä. Lasketaan tästä yhtälöllä 51 kaukomikroskoopin suurennoksen avulla, joka siis on taulukon 4 päätelty suurennus, systeemin kameran rajoittama maksimiresoluutio. Resoluutioksi saadaan MX-1 objektiiville 2,4 mikronia ja MX-5 objektiiville 1,1 mikronia. Vertailukelpoisempia tuloksia saamme käyttämällä suoraan taulukon 3 suurennoksia. Tällöin voimme verrata saamaamme resoluutio taulukon 3 resoluutioihin, joka siis kertoo meille valmistajan ilmoittaman objektiivin resoluution. Näillä luvuilla saamme resoluutioksi MX-1 objektiiville 14,5 mikronia ja MX-5 objektiiville 6,5 mikronia. Vertaamalla näitä laskettuja lukuja taulukon 3 resoluutioon huomaamme, että Stingrayn kamera rajoittaa resoluutiota selvästi.

Olympuksen kameran maksimiresoluutio on (3840 x 2748) pikseliä ja yhden pikselin koko on (1,67 x 1,67) μm [49]. Näin ollen sensorin kooksi voidaan pikselikoon ja maksiresoluution avulla laskea (6,4 x 4,6) mm. Valmistaja ilmoittaa sensorin kooksi 1/2,3. Voimme laskea Nyqvistin rajan avulla sensorin resoluutioksi 3,34 mikronia. Näin ollen Olympuksen kamerassa on suurempi pikselimäärä ja pikselitiheys kuin

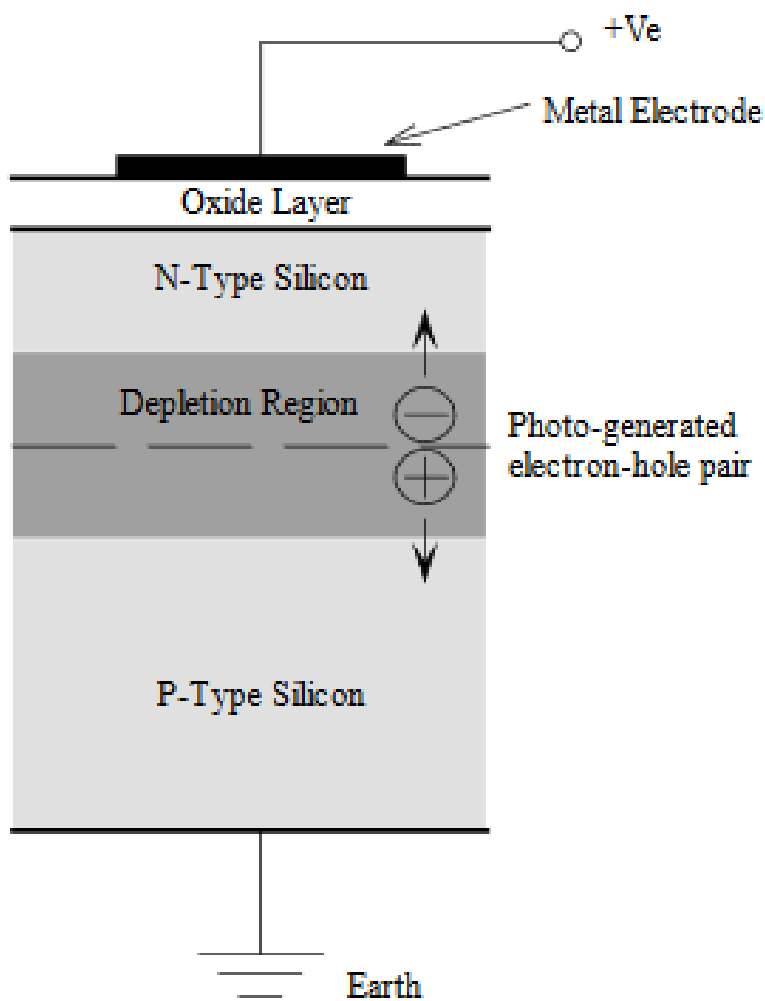
Stingrayn kamerassa. Lasketaan samaan tapaan kuin Stingrayn kameran kohdalla systeemin kameran rajoittama resoluutio. Saamme systeemin resoluutioksi MX-1 objektiivilla 0,86 mikronia ja MX-5 objektiiville 0,39 mikronia. Huomaamme, että nämä Nyqvistin rajan avulla lasketut resoluutiot alkavat olla valon aallonpituuden luokkaa. Lasketaan vielä vertailukelpoiset arvot eli MX-1 objektiiville 5,2 mikronia ja MX-5 objektiiville 2,4 mikronia. Vertaamalla taulukon 3 resoluutioihin huomaamme, että Olympuksen kamera ei vaikuttaisi rajoittavan systeemimme resoluutiota ainakaan pikselitiheydensä puolesta. Tästä johtuen Olympuksen kameralla saatiin parempaa kuvaa kuin Stingrayn ja siksi sitä käytettiin, kun kuvattiin näytettä kaukomikroskoopilla.

3.3.4 Kameratekniikka

Stingrayn kamera perustuu CCD-kennoon [48]. CCD on lyhenne sanoista Charge-Coupled Device. Yleisesti CCD-kenno koostuu yksiulotteisesta tai kaksiulotteisesta rivistöstä valoherkkiä antureita. Anturi kerää valonvaikutuksesta varausta. Kerätyn varauksen määrä riippuu valotusajasta ja valon intensiteetistä. Mittaamalla varaus voidaan muodostaa kuva, jolloin jokainen valoherkkä anturi vastaa yhtä pikseliä. [42, s. 699]

Käytännössä CCD-kennossa olevat anturit ovat metallioksidipuolijohde kondensaattoreita (MOSCAP). Kuva 32 on kaaviokuva yksittäisestä metallioksidipuolijohde kondensaattorista. MOSCAP valmistetaan yleensä käyttäen p-tyypin piitä substraattina, jonka päällä on ohut n-tyypin piikerros. N-tyypin piikerroksen päälle on kasvatettu eristävä oksidikerros ja oksidikerroksen päällä on metallinen elektrodi. Kun positiivinen jännite kytketään metalliseen elektrodiin muodostuu n-tyypin piin alueelle potentiaalikuoppa, johon elektronit kulkeutuvat ja jäävät vangiksi tyhjenysalueella (depletion region) valon vaikutuksesta muodostuneista elektroni-aukko pareista. [50, s. 2–3]

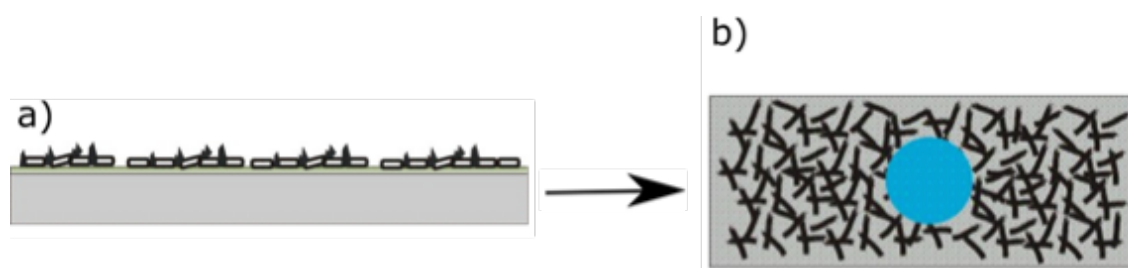
Olympuksen SC100 kamera perustuu CMOS (complementary metal-oxide semiconductor) sensoriin. CMOS-kennon yleisperiaate on sama kuin CCD-kennon. Yleisperiaate siis on, että kenno koostuu yksi- tai kaksi ulotteisesta rivistöstä valoherkkiä antureita, joista jokainen kerää valon vaikutuksesta varausta [50, s. 9].



Kuva 32. Kaaviokuva yksittäisestä CCD-detektorista. Tyhjennysalueelle muodostuu valon vaikutuksesta elektroni-aukko pareja. Metalli elektrodiin kytketyn positiivisen jännitteen vuoksi elektronit jäävät vangiksi n-tyypin piin alueelle. Kuva lainattu lähteestä [50].

4 Kokeet

Kokeissa hiilinanoputkimateriaali oli spinnattu hydrofiilisen piipalan pinnalle. Tämän jälkeen vesipisara deponoitiin useimmiten kontrolloidussa kosteudessa piipalan päälle ja tarkasteltiin mitä tapahtuu (kuva 33). Luvussa 4.1 Alkuvalmistelut kerrotaan tarkemmin kuinka piipalat oli valmisteltu ennen kokeita. Luvussa 4.2 kerron kontaktikulmamittauksista ja luvussa 4.3 kerron varsinaisista kokeista.



Kuva 33. Kokeissa deponoitiin vesipisara hydrofiilisen piin pinnalle, jossa hiilinanoputkidepositio: a) Skemaattinen kuva sivultapäin kuvattuna hiilinanoputkidepositiosta hydrofiilisen piipalan päällä ennen vesipisaran deponointia. b) Skemaattinen kuva vesipisarasta deponoituna hiilinanoputki deposition päälle ylhäältäpäin kuvattuna. Tässä kuvassa ei mennä vielä tarkemmin siihen mitä tapahtuu, kun vesipisara deponoidaan. Kuva on lainattu ja muokattu ryhmän arkistokuvista.

4.1 Alkuvalmistelut

Kokeita varten piipaloja leikattiin piilevystä. Piipalat pyrittiin leikkaamaan joko käsin timanttikärkikynällä tai piisahalla pituudeltaan ja leveydeltään kahdeksan millimetrin kokoisiksi neliöiksi. Käsin leikkaamalla piipalojen koko saattoi vaihdella. Piisahalla leikatessa piilevylle spinnattiin ensin PMMA-resisti suojaksi, jotta levy ei naarmuntuisi leikatessa tulevasta piipölystä. Loput kokeiden alkuvalmisteluvaiheet tehtiin Jyväskylän Yliopiston nanotiedekeskuksen puhdastiloissa.

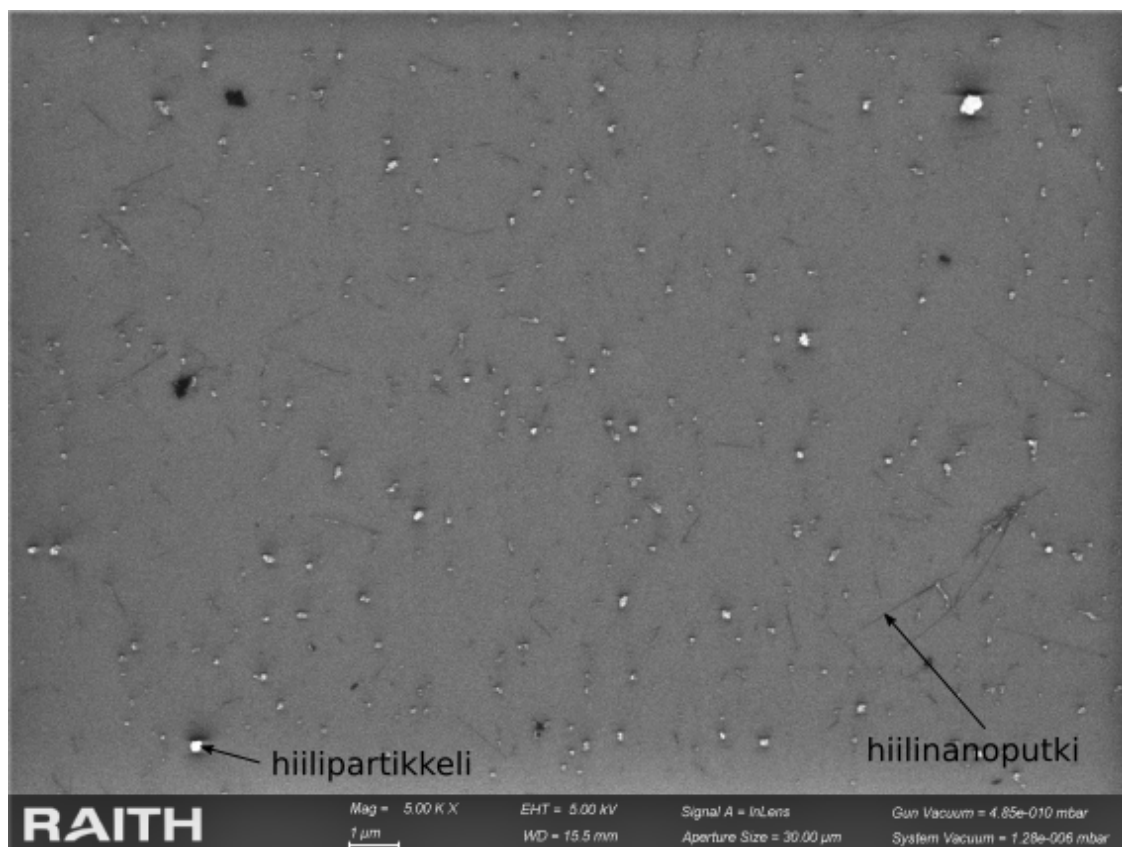
Leikkaamisen jälkeen piipalat puhdistettiin, jotta piipalojen pinta saatiin mahdollisimman puhtaaksi. Tässä vaiheessa myös viimeistään piisahalla leikatessa suojaksi

spinnattu PMMA-resisti saadaan pois. Puhdistus tehtiin upottamalla piipalat asetonia sisältävään astiaan. Tämän jälkeen astia asetettiin FinnSonicin valmistamaan allasonikaattoriin, jossa paloja sonikoitiin kolmen minuutin ajan. Sonikoinnin jälkeen piipalat siirrettiin uuteen asetoniastiaan, jossa niitä hangattiin hellästi puhdistuspuikolla neljästä eri suunnasta. Hankauksen jälkeen piipalat siirrettiin isopropanolia sisältävään astiaan, jossa niitä jälleen hangattiin neljästä eri suunnasta uudella puhdistuspuikolla. Tämän jälkeen piipalat kuivattiin typpipistoolin avulla ja asetettiin näyterasiaan. Lisäksi puhdistus voitiin vielä viimeistellä hiilidioksidipuhalluksella.

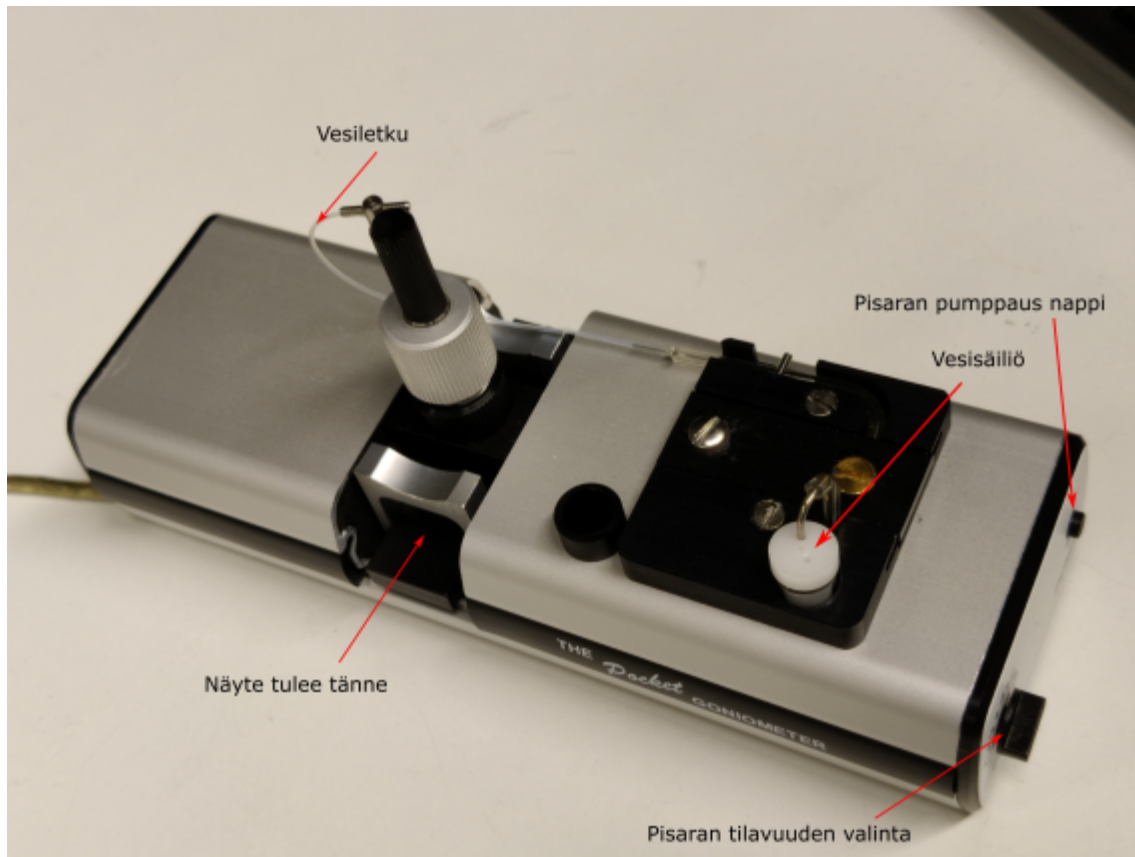
Seuraavaksi piipalojen pinta käsiteltiin hydrofiiliseksi. Hydrofiilisyyskäsittelyssä käytettiin Oxfordin Instrumentsin valmistamaa PlasLabs80Plus RIE:a, jossa piipala altistettiin happiplasmalle 200 watin teholla, 40 mTorr paineessa ja 50 sccm kaasun virtauksella kahden minuutin ajaksi.

Viimeinen vaihe kokeiden alkuvalmisteluissa oli hiilinanoputkien spinnaus piipalan päälle. Spinnausta varten moniseinäisiä hiilinanoputkia oli liuotettu 1,2-dikloorietaaniin. Spinnauksessa piipala laitettiin pyörimään 3000 rpm nopeudella. Pyörimisen aikana piipalan päälle pipetoitiin lasipipetillä hiilinanoputkiliuosta. Ennen spinnausta liuosta oli sonikoitu Hielscher UP400S sormisonikaattorilla vähintään 20 minuutin ajan, 0,5 sekunnin syklillä (0,5 s tauko ja 0,5 s päällä) ja vähintään 60 % amplitudilla. Liuosta oli sonikoitava ennen spinnausta, jotta liuos olisi mahdollisimman tasainen, sillä hiilinanoputkilla on taipumusta kasaantua toisiinsa, mikäli liuos seisoo liian pitkään sonikoimatta. Tässä työssä käytettiin nanoputkiliuosta, jonka vahvuus oli 0,1 mg/ml. Pipetoitujen pisaroiden määrä vaihteli 1 ja 8 pisaran välillä. Tarkka määrä kullekin näytteelle löytyy liitteessä A sarakkeesta D.

Suoritetuissa kokeissa vesipisara siis leviää hiilinanoputkideposition keskelle mutta ei koko piipalalle. Kutsumme koskemattomaksi depositioksi sitä pinta-alaa joka niin sanotusti jää kuivaksi (tai ei ole vielä läpikäynyt koetta). Kuvassa 34 on pyyhkäiselektronimikroskoopin kuva (SEM-kuva) koskemattomasta depositiosta, jonka vahvuus on 4 pisaraa nanoputkiliuosta. Huomaamme, että deposition joukossa on moniseinäisten hiilinanoputkien lisäksi myös muita hiilipartikkeleja, kuten kaaripurkausmenetelmällä valmistetuista hiilinanoputkista oli oletettavissa.



Kuva 34. Kuva on SEM-kuva näytteestä EH20180802-2. Kuvassa on koskematonta depositiota. Kuvaa on muokattu kuvankäsittelyohjelmalla kontrastin ja kuvanlaadun parantamiseksi.



Kuva 35. Kuvassa on PG3 pocket goniometri, jolla kontaktikulman mittaukset suoritettiin.

4.2 Kontaktikulmamittaukset

Ennen varsinaisia mittauksia kerrotaan kontaktikulman mittauksista, sillä kuten luvussa 2. Nestemekaniikka huomasiimme, kontaktikulma liittyy varsin olennaisesti nestepisaraan kiinteän aineen pinnalla. Lisäksi on mielenkiintoista kokeidemme kanalta tietää, minkä suuruisia kontaktikulmia liittyy hydrofiiliseksi tehtyyn piipalaan, jolla on hiilinanoputkidepositio. Mielenkiintoista on myös, että koska pipetoissa tiedämme pisaran tilavuuden, voimme kontaktikulman määrittämisen jälkeen arvioida luvun 2. Nestemekaniikka yhtälöiden 29 ja 26 toimivuutta pisaran dimensioiden laskemiseksi.

4.2.1 Kontaktikulman mittaaminen

Kontaktikulmamittaukset suoritettiin PG3 pocket goniometrillä (kuva 35). Goniometrillä saa tulokset paitsi kontaktikulmalle, myös pisaran tilavuudelle, pohjan

halkaisijalle ja korkeudelle. Se kalibroitiin valmistajan antaman ohjeen mukaan ennen jokaista käyttökertaa [51]. Mitattavana oli tavallinen piipala sellaisenaan, sekä RIE:llä hydrofiilisyy- ja hydrofobisuuskäsittelyn läpikäyneenä¹³. Lisäksi oli piipala kasvatetulla oksidikerroksella ja piinitridillä. Jokaisesta tutkittavasta näytteestä tehtiin kuusi identtiseen tapaan valmistettua piipalaa, joille jokaiselle suoritettiin goniometrillä mittaus ja näistä laskettiin keskiarvo sekä keskiarvon keskivirhe, joiden yhtälöt löytyvät lähteestä [52, s. 98, 100]. Jokainen näyte oli puhdistettu asetonilla ja isopropanonilla luvun 4.1 Alkuvalmistelut mukaisesti, mutta muita puhdistuksen jälkeisiä toimenpiteitä, kuten hiilinanoputkien spinnausta ja RIE käsittelyä ei oltu suoritettu ellei niitä ole erikseen mainittu.

Goniometri pumppasi pisaran, jonka kooksi oli valittu goniometrin ohjeessa suositeltu 4 μl , goniometrissä olevan pipetin kärkeen. Tämän jälkeen pisara tuotiin kontaktiin näytteen kanssa ja pipetti nostettiin pois. Seuravaksi odotettiin noin kymmenen sekuntia, että pisara vaikuttaisi olevan näytteellä tasapainotilassa. Nyt pisaran ollessa näytteellä voitiin sen kontaktikulma mitata goniometrissä olevan kameran ja goniometrin mukana toimitetun ohjelmiston avulla. Mittauksen ohjelmisto hoiti automaattisesti, joten käyttäjältä ei vaadittu muita toimenpiteitä kuin klikata halutulla mittaushetkellä painiketta.

Taulukko 5. Taulukossa on goniometrillä mitattuja kontaktikulmia. Hydrofiiliseltä piipalalta kontaktikulmaa ei saatu mitattu, koska kontaktikulma meni liian pieneksi.

Puhdistettu piipala	$27,1^\circ \pm 0,5^\circ$
Kasvatettu oksidi	$44,5^\circ \pm 0,5^\circ$
Piinitridi	$46,8^\circ \pm 1,5^\circ$
Hydrofiilinen	$< 16^\circ$
Hydrofobinen (1 tunti)	$87,8^\circ \pm 0,5^\circ$
Hydrofobinen (4 tuntia)	$87,4^\circ \pm 0,3^\circ$

Kontaktikulman tulokset vaikuttivat silmämääräisesti goniometrin kameran välittämän kuvan perusteella luotettavilta ja näimpä saadut kontaktikulmat on taulukoitu taulukkuun 5. Hydrofiilisellä piipalalla kontaktikulma meni kuitenkin niin pieneksi, ettei goniometrin ohjelmisto enää onnistunut tunnistamaan kameran kuvasta pisaraa ja näimpä taulukkoon on merkitty hydrofiilisen palan kohdalla vain kulman yläraja.

¹³RIE:n hydrofobisuuskäsittelyssä piipalalta etsattiin parin nanometrin paksuinen natiivioksidikerros pois. Reseptissä käytettiin 30 mTorr:in paineessa CHF_3 ja Ar kaasuja 35 sccm virtauksella ja 200 wattin teholla minuutin ajan. Reseptin nimen mukaan oksidia pitäisi tällä reseptillä etsaantua 42 nanometriä minuutissa.

4.2.2 Pisanan tilavuuden, korkeuden ja pohjan halkaisijan luotettavuus

Goniometri siis antaa arvot pisanan tilavuudelle, korkeudelle ja pohjan halkaisijalle. Voimme käyttää asetettua tilavuusarvoa ja laitteen antamaa kontaktikulmaa laskeaksemme luvussa 2 Nestemekaniikka esiteltyjen yhtälöiden 26 ja 29 avulla pisanan korkeuden ja pohjan halkaisijan. Laskettuamme ne voimme verrata miten hyvin arvomme pitävät paikkansa goniometrin suoraan antamien arvojen kanssa.

Ensin muutama huomio tilavuuden ongelmasta. Tilavuusarvoja on kaksi: se joka asetetaan goniometrille ja se jonka laite laskee syntyvästä pisarasta. Tilanne luotettavuuden suhteen oli heikompi verrattuna kontaktikulmaan, sillä ohjelman antamat tilavuudet poikkesivat merkittävästi goniometrin asetuksista valitusta 4 μl :sta. Puhdistetun piipalan, kasvatetun oksidin ja piinitridin tapauksessa kaikille paloille ohjelma antoi jokaiselle tilavuudeksi tapauksessa hieman alle 2 μl . Hydrofobisuuskäsittelyn läpikäyneiden piipalojen tapauksessa ohjelma antoi tilavuudeksi hieman yli 5 μl . Goniometrin pumppaaman pisanan tilavuus voinee poiketa 4 μl :sta, mutta poikkeama tuskin muuttuu mittausten välillä juurikaan. Näin ollen, koska ohjelman antama pisanan tilavuus muuttuu radikaalisti kontaktikulman ollessa lähellä 90 astetta, voidaan olettaa ohjelmiston algoritmeissa olevan jotain pielessä pisanan tilavuuden määrittämisen ja mahdollisesti myös pisanan pohjan halkaisijan ja korkeuden määrittämisen suhteen ainakin hydrofobiseksi tehdyn piipalan tapauksessa. Tämä ei ollut yllättävää ottaen huomioon laitteen iän ja sen miten vielä aivan viime vuosinakin on esimerkiksi superhydrofobisten pintojen kohdalla kontaktikulmien määrittämisessä ollut melko paljonkin epävarmuutta [24].

Taulukko 6. Taulukossa on goniometrin antaman tilavuuden, kontaktikulman ja yhtälöiden 26 ja 29 avulla laskettu pisanan pohjan halkaisija D . Lisäksi on goniometrin antama halkaisija ja lasketun halkaisijan suhteellinen poikkeama goniometrin antamasta halkaisijasta.

	Laskettu D	Goniometrin D	Suhteellinen poikkeama
Puhdistettu piipala	3,10 mm	3,06 mm	1,19 %
Kasvatettu oksidi	2,68 mm	2,61 mm	2,77 %
Piinitridi	2,72 mm	2,66 mm	2,40 %
Hydrofobinen (1 tunti)	2,82 mm	2,82 mm	0.09 %

Tilavuuden määrittämisestä esiintyvistä ongelmista huolimatta voimme käyttää ohjelman antamia pisanan tilavuuksia ja kontaktikulman arvoja laskeaksemme halkaisijan ja korkeuden. Käytämme jälleen keskiarvoa kuudesta samaan tapaan teh-

Taulukko 7. Taulukossa on goniometrin antaman tilavuuden, kontaktikulman ja yhtälön 26 avulla laskettu pisaran korkeus h . Lisäksi on goniometrin antama korkeus ja lasketun korkeuden suhteellinen poikkeama goniometrin antamasta korkeudesta.

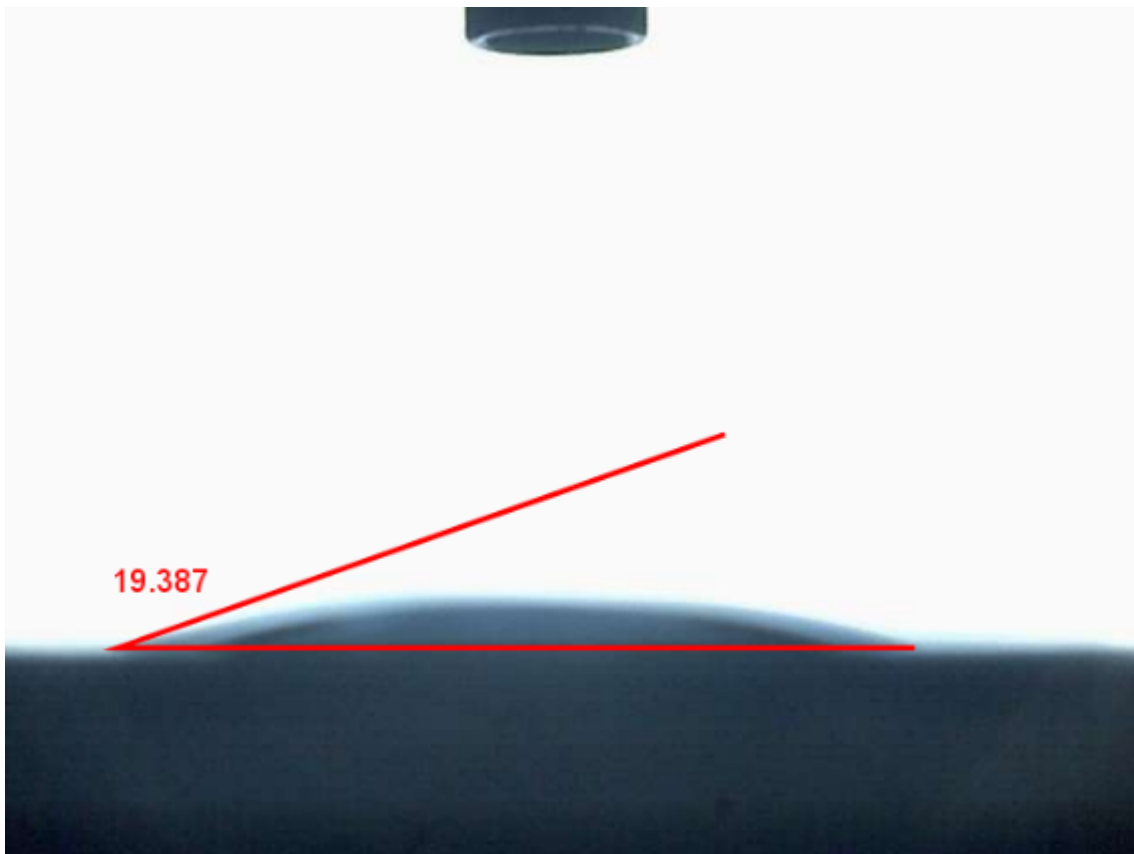
	Laskettu h	Goniometrin h	Suhteellinen poikkeama
Puhdistettu piipala	0,37 mm	0,34 mm	8,9 %
Kasvatettu oksidi	0,55 mm	0,46 mm	19,0 %
Piinitridi	0,59 mm	0,58 mm	1,4 %
Hydrofobinen (1 tunti)	1,36 mm	1,34 mm	1,4 %

dystä näytteestä. Taulukossa 6 on yhtälön 29 avulla lasketut halkaisijat, goniometrin antamat halkaisijat ja lasketun halkaisijan suhteellinen poikkeama goniometrin antamasta halkaisijasta. Taulukossa 7 on puolestaan yhtälön 26 avulla lasketut korkeudet, goniometrin antamat korkeudet ja lasketun korkeuden suhteellinen poikkeama goniometrin antamasta korkeudesta. Halkaisijan tapauksessa yhtälössä 29 käytetty oletus pisaran pallomaisesta muodosta näyttää pitävän melko hyvin yhtä goniometrin antamien lukemien kanssa. Ero johtunee siitä, että goniometrin ohjelmisto käyttänee Young-Laplace-yhtälöä pisaran muodon määrittämiseen pallomaisuus oletuksen sijaan. Korkeuden tapauksessa suhteellinen poikkeama on esimerkiksi kasvatetun oksidin kohdalla hyvinkin suuri. Tämä johtuu siitä, että pisaran korkeuden arvot ovat hyvin pieniä, jolloin pienikin absoluuttinen poikkeama näkyy suurena suhteellisena poikkeamana.

4.2.3 Pisaran kontaktikulma piipalalla, jossa on nanoputkidepositio

Mennään sitten hydrofiiliseen piipalaan, jolle on spinnattu nanoputkidepositio. Tässä tapauksessa goniometrin ohjelmisto ei jostain syystä tunnista pisaraa pinnalla. Voimme kuitenkin ottaa goniometrin kameralla kuvan pisarasta tällaiselle pinnalla ja tämän jälkeen koittaa arvioida pisaran kontaktikulmaa.

Kuvassa 36 on arvioitu goniometrillä pumpatun 3 ul pisaran kontaktikulmaa. Kuva on otettu kun pisaran laajeneminen piipalalla on päättynyt eli noin kymmenen sekuntia pisaran deponoimisen jälkeen. Kuvan piipala on tehty hydrofiiliseksi ja sen päälle on spinnattu 6 pisaraa 0,1 mg/ml vahvuista hiilinanoputkiliuosta. Kuvassa on jälkikäteen ImageJ-ohjelman kulmatyökalulla pyritty arvioimaan pisaran kontaktikulmaa. Tulokseksi on saatu 19 astetta. Arvio on hyvin karkea, mutta kuitenkin antaa suuntaa kuinka hydrofiilinen piipala on. Pisarasta on esimerkiksi vaikea sanoa

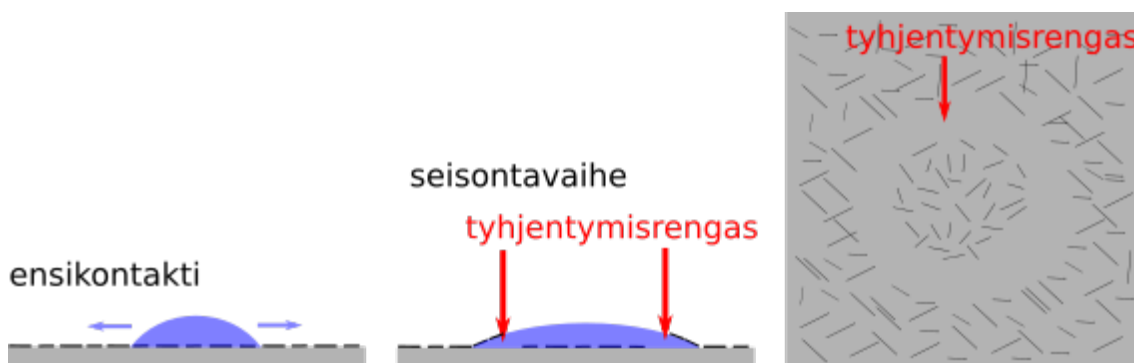


Kuva 36. Goniometrin kuvasta ImageJ:n kulma työkalulla silmämääräisesti arvioitu kontaktikulma. Näyte tehty RIE:lla hydrofiiliseksi ja siihen spinnattu 0,1 mg/ml hiilinanoputkiliuosta 6 pisaraa. Kuvan näyte on vuodelta 2021 (EH20210811).

ovatko kuvassa vaaleammalla olevat kohdat pisaraa vai jonkinlaisia heijastuksia.

Arvion karkeudesta huolimatta käytetään tätä kontaktikulman arvoa myöhemmin arvioitaessa luvussa 4.5.2 pisaran pohjan halkaisijaa yhtälöillä 29 ja 26.

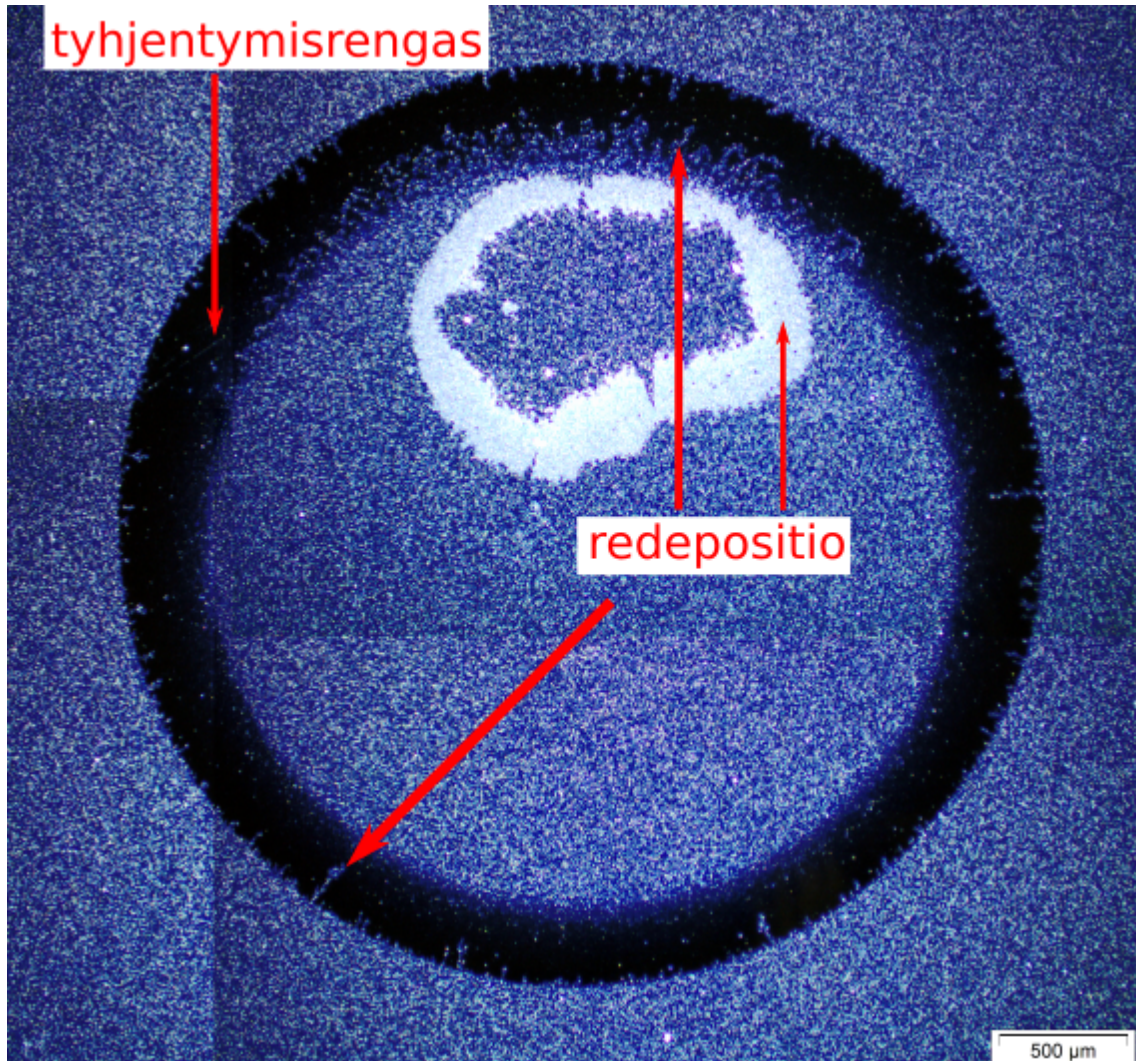
4.3 Aiemmat pisarakokeet ja tyhjentymisrenkas



Kuva 37. Kuvasarja tyhjentymisrenkaan synnystä. Pisara laajenee ensikontaktin jälkeen huuhtoen samalla hydrofiilisen piin pinnalta hiilinanoputkia pinnalleen. Näin syntyy rengasmainen melko tyhjä alue. Kuvasta on jätetty pois pisaran kuivuessa jälkeensä jättämä niin sanottu redepositio.

Ennen kuin menemme varsinaisiin kokeisiin kertaamme, mitä tehtiin Matti Hokkasen väitöskirjassa, koska se on oleellinen alustus näihin kokeisiin, kuten johdannossa jo sanottiin. Kuvassa 37 havainnollistetaan, mitä aluksi tapahtuu kun nanoputkideposition päälle pudotetaan vesipisara. Tyhjentymisrenkas on pisaran ensikontaktin jälkeen laajenemisvaiheessa muodostuva alue kuten kuvasarjasta 37 ilmenee. Tyhjentymisrenkas syntyy, koska pisaran laajetessa sen pinnalle siirtyy hydrofiilisen piin pinnalta valtaosa hiilinanopartikkeleista ja osa hiilinanoputkista.

Kuvassa 38 on optisen mikroskoopin kautta otettu kuva tyhjentymisrenkaasta. Piin pinnalle jää etenkin pisaran laajenemissuunnan suuntaisia hiilinanoputkia. Jälkimmäiset ovat hyvin puhdistuneita, mikä oli Hokkasen väitöskirjatyön päämotiivi. Tyhjentymisrenkaan muodostumisen edellytyksenä on piipinnan hydrofiilisyys, sillä muuten hydrofoobinen hiilimateriaali jää piin pinnalle. Jonkinlainen tyhjentymisrenkas löytyy jokaisesta normaalista näytteestä. Hokkasen työssä pisara puhallettiin pois heti sen laajentumisvaiheen jälkeen, kun taas tässä Pro gradu-työssä katsomme mitä tapahtuu kun pisaran annetaan kuivua.



Kuva 38. Optisen mikroskoopin kuva tyhjentyminenrengasta näytteessä EH20210821-9. Kuva on konstruoitu useammasta optisen mikroskoopin kuvasta. Kuvassa näkyy tyhjentyminenrengaan ulkopuolella koskematonta depositiota, ja sen sisäpuolella pisaran alle ensikontaktissa jäänyt depositio ja erimuotoista repositiota.

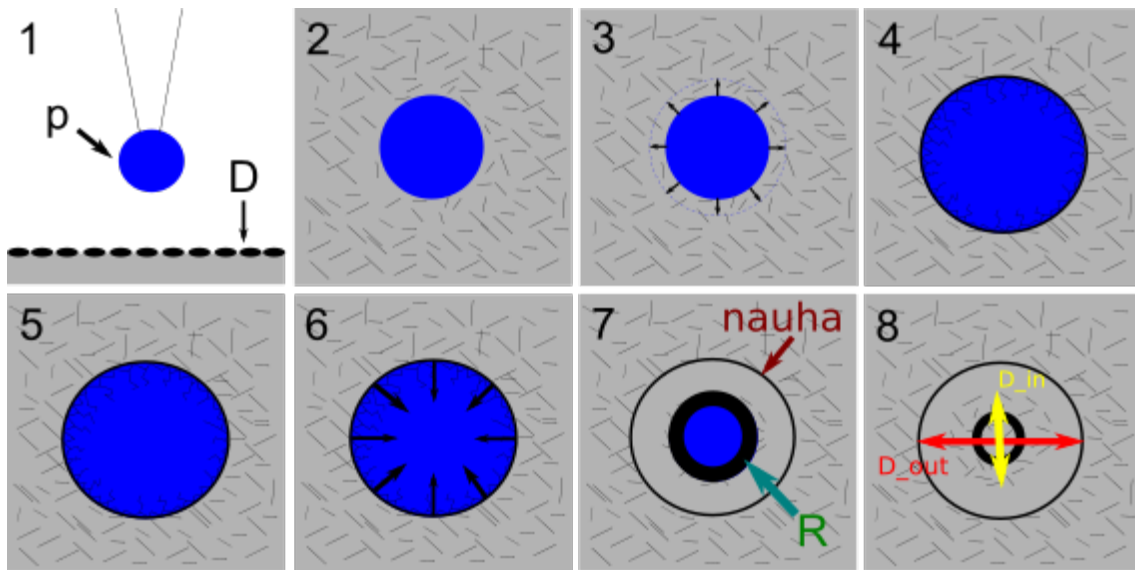
4.4 Varsinaiset kokeet

Kuvassa 39 esitellään koe, joka tehtiin luvun 3.1 Alkuvalmistelut mukaisesti valmistetuille piipaloille ja joka on tämän Pro gradu -työn aihe. Kuvan 39 kuvasarjan kolme-neljä ensimmäistä kuvaa esittävät samat vaiheet kuin kuvassa 37. Kokeissa vesipisara deponoitiin kontrolloidussa kosteudessa hydrofiilisen piipalan päälle. Piipalan päällä oli hiilinanoputkidepositio. Joissain tapauksissa piipala oli lisäksi näytealustalla, jonka lämpötilaa voitiin kontrolloida. Kosteutta ja näytealustan lämpötilaa kontrolloitiin luvun 3. Koejärjestelmät mukaisella laitteistolla.

Kuvassa kirjain p vastaa liitteessä A olevan taulukon saraketta, joka kertoo pisaran tilavuuden. Käytetyt pisaran tilavuudet olivat 0,2 μl , 0,5 μl , 1 μl , ja 3 μl . D vastaa saraketta, joka kertoo deposition vahvuuden. Seuraavassa on lueteltu kuvan 39 vaiheet:

1. Pisara on pipetin päässä lähestymässä piipalaa, mutta ei ole vielä koskettanut sitä.
2. Pisara on tehnyt ensikontaktin piipalan kanssa. Tämä ensikontakti on hyvin nopea arviolta vain muutamia kymmeniä millisekunteja kestävä vaihe, jonka aikana pisara saavuttaa alustavan muotonsa piipalalla.
3. Ensikontaktin jälkeen pisara laajenee hitaasti, noin 10 sek. ajassa. Tällöin muodostuu aikaisemmin kerrotulla tavalla tyhjentyminenrengas.
4. Pisaran laajeneminen on käytännössä lakannut.
5. Pisara on niin sanotussa seisontavaiheessa. Sen pinnalla oleva materiaali liikkuu ja aggregoituu. Pisara luonnollisesti haihtuu koko ajan, kosteudesta riippuvalla tahdilla.
6. Pisara alkaa vetäytyä, ajassa joka riippuu haihtumisnopeudesta. Tällöin suuri osa pisaran pinnalla olevasta hiilinanoputkimateriaalista alkaa kulkeutua pisaran vetäytymisen mukana kesemmälle. Uloimmalle reunalle on jäänyt materiaalia, jota kutsumme nauhadepositioksi. Kesemmälle alkaa muodostua ns. redepositiota, joka on kutistuvan pisaran pinnalta takaisin näytteen pinnalle siirtyvää nanoputkidepositiota.
7. Pisara on jo lähes kuivunut. Sen päällä on vielä nk. redepositiorengas, jota merkitsemme kirjaimella R.

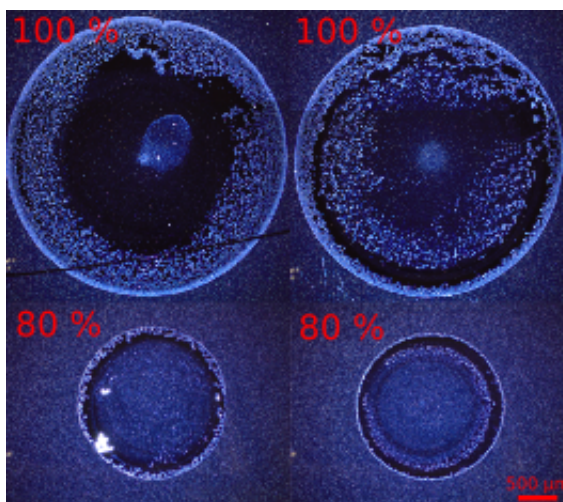
8. Pisanan kuivuttua piipalalla näkyy pyöreä alue jonka ulkopuolella on koskematon depositiota. Pyöreän alan ulkoreunalta sisään päin katsottaessa tyypillisesti näkyy nauhadepositio, tyhjentymisrenkas, pisanan alle ensikontaktissa jäänyt depositio, redepositiota ja/tai redepositiorengas. Puhumme näistä tarkemmin seuraavissa kappaleissa. Kuvan 38 tapauksessa näkyy tyhjentymisrenkaan lisäksi ensikontaktissa jäänyt depositio ja sen päällä redepositiorengas.



Kuva 39. Tyypillisen pisarakokeen eri vaiheet

4.5 Depositio

Tässä luvussa esitellään niitä ilmiöitä, jotka johtavat deposition muokkautumiseen kokeen aikana ja jotka ovat mikroskoopilla havaittavissa kokeen jälkeen. Nanoputkimateriaalin reorganisaatiota esitellään suunnilleen siinä järjestyksessä kuin se kokeessa tapahtuu. Syntyviä rakenteita ovat mm. pisanan alle ensikontaktissa jäävä depositio ja tyhjentymisrenkas.



Kuva 40. Kuvasta huomaamme, että 100 % kosteudessa tehdyssä kokeessa pisaran alle ensikontaktissa jäävä depositio on enimmäkseen poistunut. 80 % kosteudessa tehdyssä kokeessa puolestaan poistumaa ei ole selkeästi nähtävissä.

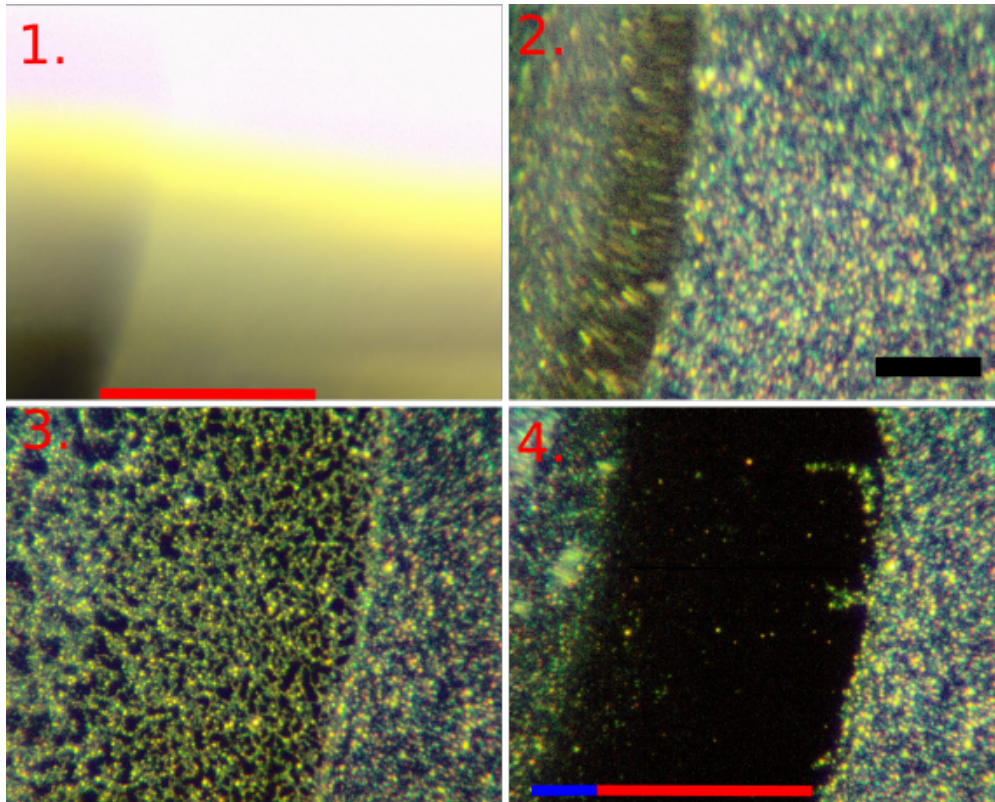
4.5.1 Pisaran alle ensikontaktissa jäävä depositio

Kuten kuvassa 37 esitettiin, pisara on heti ensikontaktin jälkeen tietyn kokoinen, jolloin se peittää jo osan depositiota. Tämä pisaran alle ensikontaktissa jäävä depositio on hyvin saman näköistä kuin koskematon depositio, niin optisella mikroskoopilla kuin SEM:llä kuvattaessa. Hyvin korkeilla kosteuksilla tehdyissä kokeissa huomaamme kuitenkin, että tästä alle jäävästä depositiosta on ehkä huomattavakin osa poistunut. Vielä noin 80% kosteudessa tehdyssä näytesarjassa poistuma ei ole ainakaan kovin selkeästi näkyvissä, mutta erittäin korkean kosteuden näytesarjassa EH20190702 näytteissä 1 ja 2 poistuma on selkeästi näkyvissä. Poistumaa on havainnollistettu kuvassa 40.

4.5.2 Tyhjentymisrenkas

Puhumme nyt tarkemmin tyhjentymisrenkaasta, jollainen näytettiin jo kuvassa 38. Kuva on useamman optisen mikroskoopin 5x-objektiivilla otetun kuvan kooste näytteestä EH20210821-9. Näemme, että pientä redepositiota lukuunottamatta tyhjentymisrenkas on hyvin puhtaan näköinen.

Kuvassa 41 on puolestaan kaukomikroskoopilla näytteestä EH20180816-4 MX-5 objektiivilla otetusta videosta koottu kuvasarja tyhjentymisrenkaan muodostumisesta eli niistä vaiheista kun pisaran reuna ensin etenee, jää paikalleen seisontavaiheeseen ja sitten alkaa vetäytymään. Kuvatekstissä selitetään tarkemmin mitä kuvissa näkyy.



Kuva 41. Kaukomikroskoopin MX-5 objektiivilla videokuvasta tehty kuvasarja tyhjentymisrenkaan muodostumisesta. Kuvasarjassa on kuvattu EH20180816-4 näytettä ja kuvasarjassa näkyy vain segmentti tyhjentymisrenkaasta.

Kuva 1: Pisara ensikontaktin jälkeen. Kuvan kohdistaminen ei aivan silmänräpäyksessä onnistu. Kuva on otettu maksimissaan pari sekuntia ensikontaktin jälkeen. Punainen viiva kuvaa kuinka paljon pisara tulee vielä laajenemaan kuvaan 3 mentäessä.

Kuva 2: Pisara on hieman laajentunut. Näemme pisaran päälle siirtynyttä materiaalia, sen alla olevaa depositiota sekä jo hieman tyhjentynettä aluetta pisaran alla. Reunan oikeanpuoleinen alue on koskematonta depositiota. Kuvien 1 ja 2 välillä on noin pari sekuntia aikaa.

Kuva 3: Pisara seisontavaiheessa. Oikealla koskematonta depositiota. Pisaran päällä näkyy depositiota sekä hieman tyhjentynettä aluetta pisaran päällä olevan deposition alta. Kuvien 1 ja 3 välillä on noin kymmenen minuuttia.

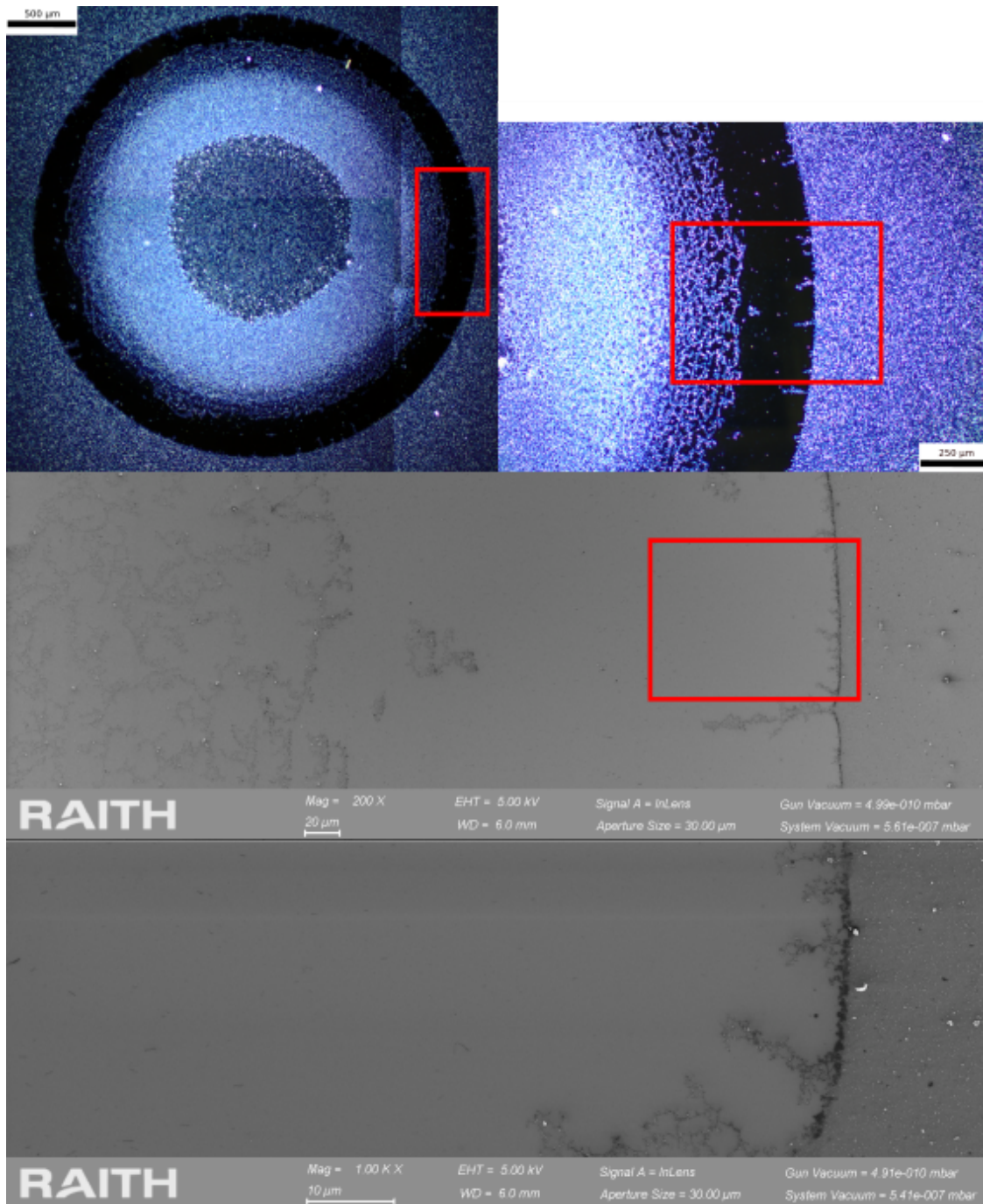
Kuva 4: Pisara on jo lähes kokonaan vetäytynyt kuvatulta alueelta. Oikealta laskien koskematonta depositiota, tyhjentymisrenkaan aluetta, redepositiota, ensikontaktin alle jäänyttä depositiota ja vasemmassa yläkulmassa hieman pisaran päällä olevaa depositiota. Kuvien 1 ja 4 välillä on noin kaksikymmentä minuuttia. Tämän kuvan punainen viiva on sama kuin kuvassa 1 oleva viiva, sininen viiva kuvaa puolestaan kuinka paljon suurempi tyhjentyneet alue on kuin kuvissa nähty pisaran laajeneminen. Tämä johtuu todennäköisesti siitä, että aivan ensimmäisiä hetkiä ei saada videolle.

Kuvassa 2 oleva musta viiva on 50 μm mitta.

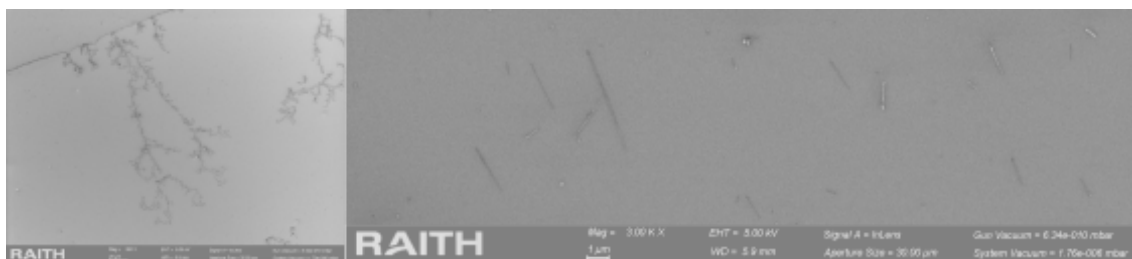
Parin ensimmäisen sekunnin puuttumisen vuoksi pisaran peittämästä alueesta ensikontaktissa ei saada täyttä varmuutta. Näyttää kuitenkin melkoisen varmalta, että tyhjentyminen sisähalkaisijan suuruus on sama kuin pisaran peittämä alue ensikontaktissa. Tyhjentyminen sisä- ja ulkohalkaisijat määritettiin jälkikäteen optisen mikroskoopin kuvasta. Halkaisijat määritettiin mittaamalla Feret halkaisija imageJ ohjelman Oval-työkalulla. Image J:n antama Feret halkaisija on pisin etäisyys minkä tahansa kahden pisteen välillä valitulla alueella. Mittaustulokset löytyvät liitteestä B olevasta taulukosta 6. Sisähalkaisija on sarakkeessa D_{in} ja ulkohalkaisija sarakkeessa D_{out} . Lisäksi sisä- ja ulkohalkaisijan suhde löytyy sarakkeesta D_{in}/D_{out} .

Tarkastellaan sitten vielä kuvan 42 kuvasarjaa. Kuvassa on otettu optisen mikroskoopin kuvat ja SEM-kuvat samasta alueesta. Kuten kuvista näemme, on tyhjentynyt alue myös SEM-kuvassa hyvin puhdas. Tässä paperilla olevassa kuvassa ei erotu, että tyhjällä alueella on muutamia hiilinanoputkia saman suuntaisesti kuin kuvassa näkyvät ketjut, eli kohtisuoraan tyhjennysalueen reunaan nähden. Hyvällä näytöllä alkuperäistä kuvaa katsottaessa nämä kyllä näkyvät (asiaa tutkittiin Hokkasen väitöskirjatyössä). Paremmin tätä hiilinanoputkien orientoitumista on kuvattu kuvassa 43. Kuvasta 42 erottuu myös eräs ongelma, joka tuli vastaan osassa näytteitä mitattaessa ensikontaktin alle jäävän deposition halkaisijaa, nimittäin redepositio on tässä näytteessä osittain tyhjentyneen alueen päällä, jolloin ensikontaktin alle jäävän alueen suuruutta ei voida täysin tarkasti määrittää.

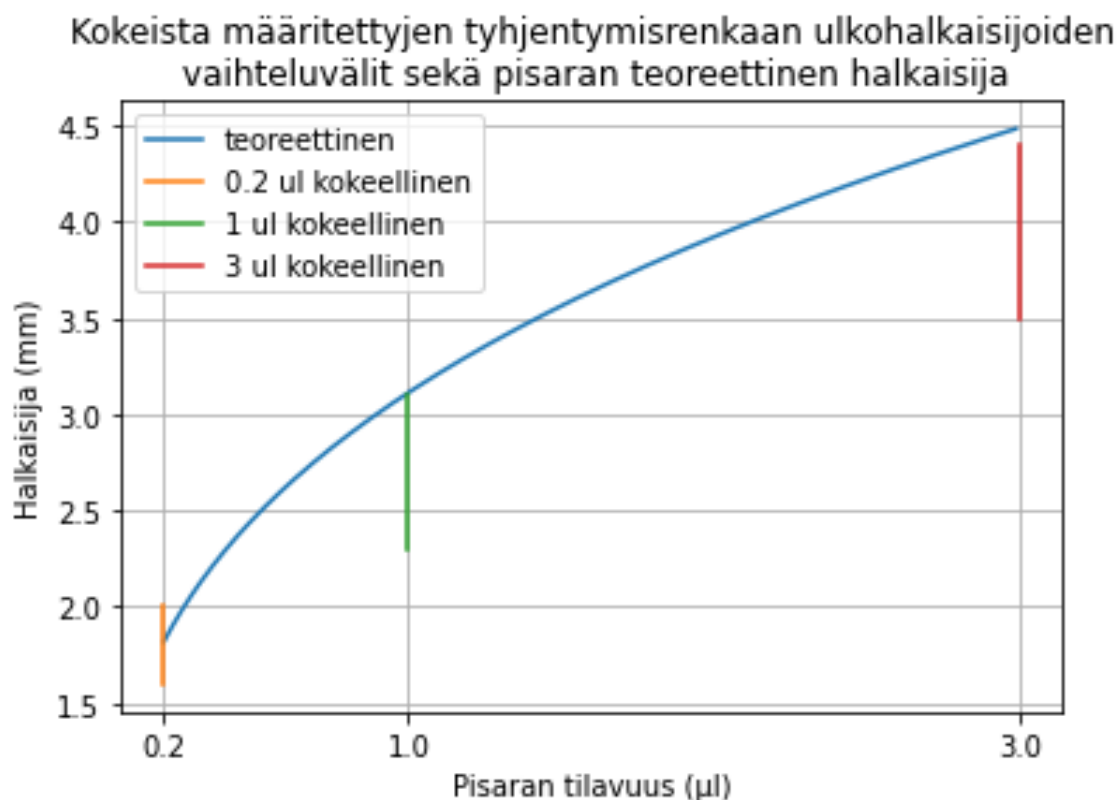
Kuvaan 44 on piirretty taulukosta 6 olevien halkaisijoiden vaihteluväli pisaran tilavuuden funktiona. Lisäksi kuvaan 44 on sovitettu yhtälöiden 26 ja 29 avulla laskettu teoreettinen käyrä pisaran halkaisijalle olettaen kontaktikulmaksi $19,4^\circ$, jonka aiemmin määritimme näytteestä, jolle oli spinnattu 6 tippaa $0,1 \text{ mg/ml}$ liuosta. Huomaamme, että sovitettu käyrä sopii mittaustulosten yläpäähän. Tätä voisi selittää se, että pipetin kärkeen voi pipetoidessa jäädä pieni määrä vettä. Lisäksi piin hydrofiilisyys kuluu ajan funktiona, jolloin pipetoitujen pisaroiden kontaktikulmat voivat olla suurempia kuin olettamamme kontaktikulma. Käytetyn deposition vahvuus voi myös mahdollisesti vaikuttaa kontaktikulmaan ja näin ollen pisaran halkaisijaan.



Kuva 42. Optisen mikroskoopin ja SEM-kuvia näytteestä EH20180810-3. Punaisilla suorakulmioilla on merkattu suunnilleen seuraavassa kuvassa tarkemmin kuvattu alue. Kuvista näkyy, että tyhjentymisrenkas on hyvin puhdasta aluetta lukuunottamatta redopositiota kuten ketjuja ja esimerkiksi ensimmäisessä SEM-kuvassa vasemmalla näkyvää verkostomaista aluetta. Ensimmäisessä kuvassa on 500 μm ja toisessa 250 μm mitta mustalla viivalla merkitty. Kolmannessa kuvassa on 20 μm ja neljännessä 10 μm mitta valkoisella viivalla merkitty.



Kuva 43. Kuvassa on SEM-kuvat näytteestä EH20180807-2. Vasemmalla on pienemmällä suurennoksella otettu kuva ja oikealla suuremmalla suurennoksella otettu kuva vasemmalla olevan ketjun vierestä puhtaalta alueelta. Huomaamme, että puhtaalla alueelta löytyy pääosin samansuuntaisesti orientoituneita puhtaita hiilinanoputkia.



Kuva 44. Kuvassa on tyhjentyminenrenkaan ulkohalkaisijan vaihteluväli pisaran tilavuuden funktiona. Teoreettinen käyrä on laskettu yhtälöiden 26 ja 29 avulla.

4.6 Redepositio

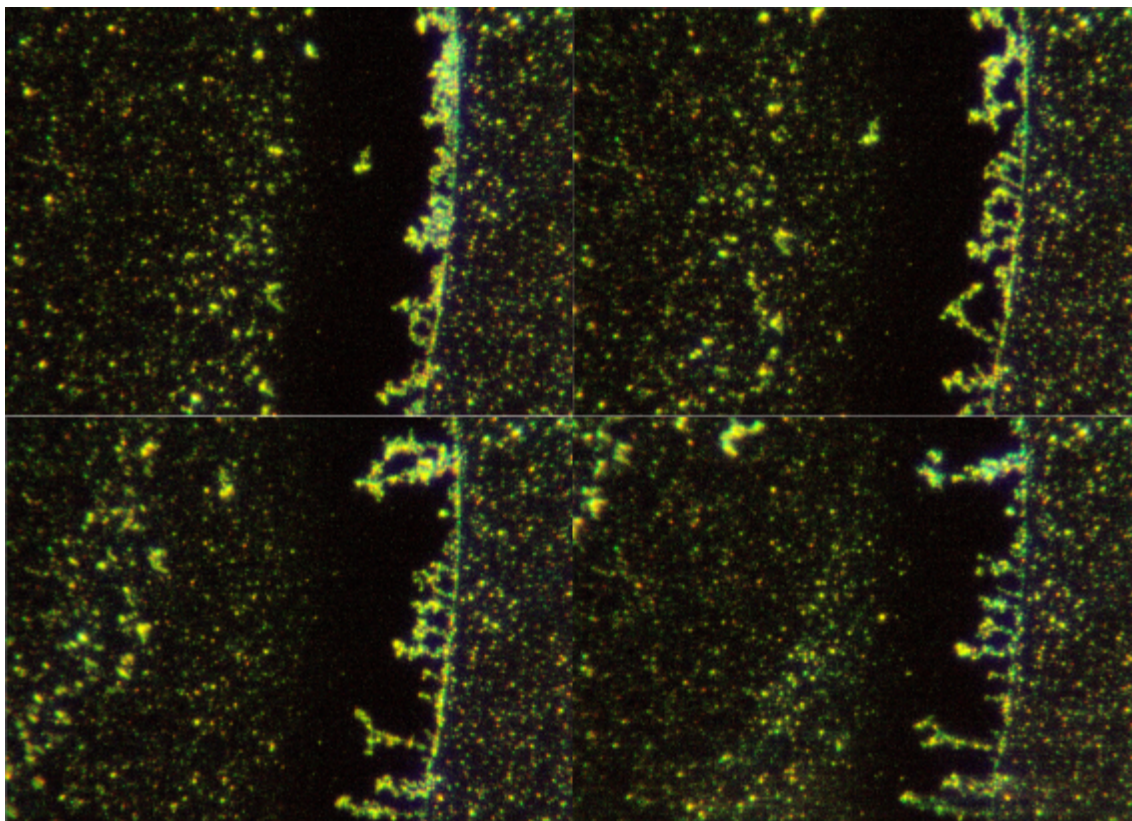
Redepositiolla tarkoitetaan depositiota, joka on ensin huuhtoutunut pisaran päälle ja tämän jälkeen pisaran kuivuttua jälleen deponoitunut piin pinnalle. Erilaisia redepositioita ovat hiilinanoputkista muodostuneet ketjut, depositiorengas ja muu redepositio.

4.6.1 Ketjut

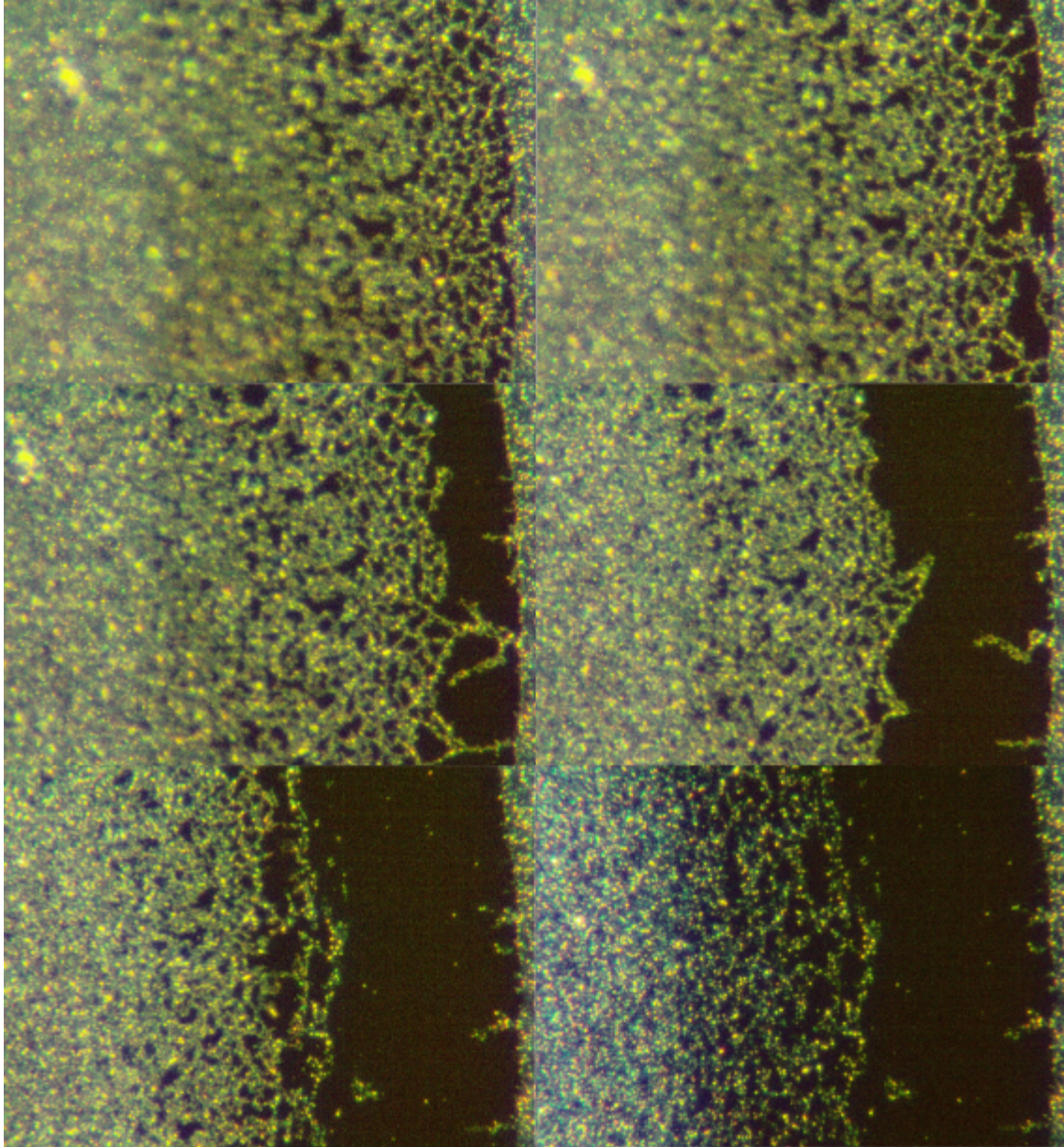
Pisaran piipalalle aiheuttaman ympyrän reunoilta lähtee ketjumaisia rakenteita, jotka jatkuvat parhaimmillaan vain yhden nanoputken varassa. Kuvassa 42 on optisen mikroskoopin kuva ja SEM-kuvia näytteestä EH20180810-3, jossa näkyy ketjuja. Ketjut syntyvät, kun pisara lähtee vetäytymään. Tällöin osa laajenemis- ja seisontavaiheessa olleesta hiilinanoputkimateriaalista ei lähde ajautumaan keskelle pisaran mukana vaan jää deposition reunaan kiinni. Ketjujen suunta on pisaran kuivumissuuntaa kohti.

Kuvassa 45 ketjujen syntymistä on kuvattu kaukomikroskoopin MX-5-objektiivilla heikolla depositiolla ja kuvassa 46 vahvalla depositiolla. Molemmista kuvista käy ilmi kuinka ketjut syntyvät tiheämmästä pisaran päällä olevasta depositiosta pisaran kuivumisen aikana ja se, että ketjujen suunta on pisaran kuivumissuuntaa kohti. Yksi ero vaikuttaisi vahvan ja heikon deposition kohdalla olevan. Tämä ero on ketjujen määrässä. Havainnon pohjaksi tarkastellaan kuvaa 47. Kuvan mukaan heikolla depositiolla depositiomateriaali näyttäisi jäävän paljon todennäköisemmin reunoille kiinni, kun taas vahvalla depositiomateriaali kulkeutuu todennäköisemmin pisaran mukana kesemmälle. Tämä viittaisi myös siihen, että todennäköisesti ketjuja olisi harvemmassa vahvan deposition näytteessä ja siihen, että ns. nauha depositio syntyy heikolla depositiolla todennäköisemmin. Todennäköisesti myös olosuhteet kuten kosteus ja näytealustan lämpötila vaikuttavat ketjuihin ja depositiomateriaalin irtoamiseen reunalta. Näitä asioita kuvassa 47 ei huomioida.

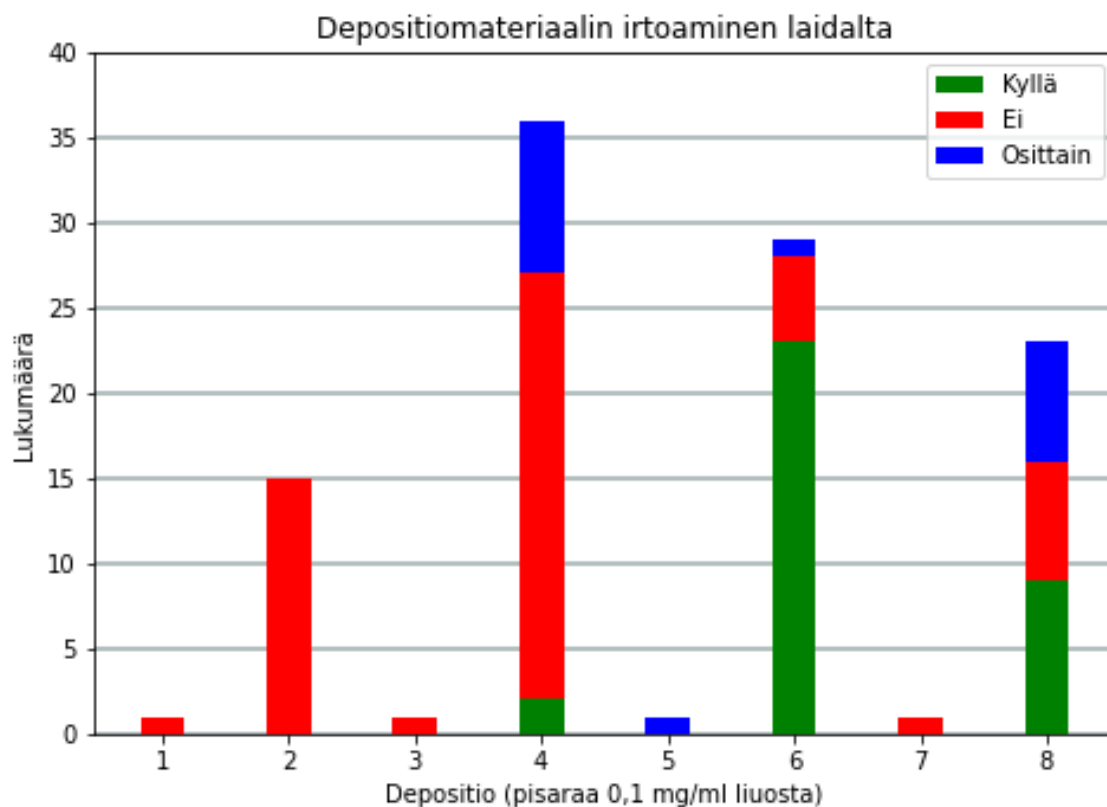
Kaukomikroskoopilla kuvatuista videoista voidaan myös määrittää niissä näkyvien ketjujen pituuksia. Tätä varten on valittu kaukomikroskoopin MX-5 objektiivilla kuvattuja videoita, joissa näkyy ketjuja, kun pisara on jo kokonaan kuivunut ketjun kohdalta. Ketjun pituus määritettiin kuvasta ImageJ -ohjelman segmented line -työkalulla. Seurataan ketjun haaraa piirtämällä sen päälle ImageJ:n segmented line -työkalulla ja määritetään measure -työkalulla haaran pituus pikseleinä.



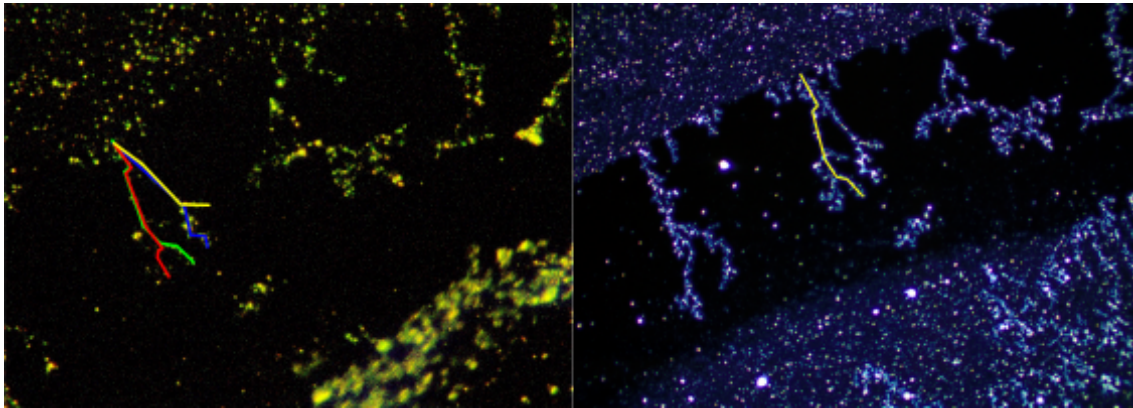
Kuva 45. Kuvassa on kuvasarja ketjujen muodostumisesta näytteessä EH20180814-5. Kuvasarja on otettu kaukomikroskoopin MX-5-objektiivilla. Näytteessä on ollut 2 pisaraa 0,1 mg/ml liuosta eli depositio on ollut heikko. Kuvasarjan eka kuva on pisaran seisontavaiheesta, jolloin depositiota on kertynyt tiiviisti pisaran reunoille. Kuvasarjan edetessä huomaamme miten pisaran kuivuesssa pisaran reunoille tiiviisti kertyneestä materiaalista alkaa muodostua ketjuja. Pisaran kuivumisen etenemistä näemme pisaran päällä olevan deposition liikkumisesta kuvien välillä. Viimeisessä kuvassa on myös näkyvissä kontrastieroja, joista voimme päätellä missä pisaran reuna sijaitsee. Huomaamme, että kuvatulle alueelle ketjuja on syntynyt melko tiheään.



Kuva 46. Kuvassa on kuvasarja ketjujen muodostumisesta näytteessä EH20180810-3. Kuvasarja on otettu kaukomikroskoopin MX-5-objektiivilla ja kuvasarjan kuvat on otettu noin 100 sekunnin välein. Näytteessä on ollut 8 pisaraa 0,1 mg/ml liuosta eli depositio on ollut vahva. Ensimmäinen kuva on pisaran seisontavaiheesta ja kuvasarjan edetessä pisara kuivuu. Verrattuna kuvan 45 heikkoon depositioon ketjuja muodostuu paljon vähemmän.



Kuva 47. Kuvassa on pylväskaavio pisaran päälle ajautuneen depositiomateriaalin irtoamisesta näytteen reunalta. Irtoaminen on jaettu kolmeen kategoriaan. Huomaamme, että vahvalla depositiolla irtoaminen vaikuttaisi olevan todennäköisempää kuin heikolla. Pylväskaavio on muodostettu liitteen B taulukon 16 pohjalta. Liitteestä on myös esimerkki kuvassa 61 kunkin kategorian tapauksesta. Kuvassa on huomattava ettei kuva liity pelkästään ketjuihin vaan ylipäättään depositiomateriaalin irtoamiseen reunalta.



Kuva 48. Kaukomikroskooppikuva ja mikroskooppikuva näytteestä EH20180807-2. Vasemmalla kaukomikroskooppikuva, jonka erivärillä merkittyjen ketjun haarojen pituudet taulukossa 8. Oikealla Olympuksen 20x objektiivilla otettu kuva, jossa pisin haara ketjusta keltaisella (kaukomikroskooppi kuvassa tämä on vihreällä). Pisimmän haaran pituudeksi on mitattu 230 μm Olympuksen kuvasta ja 220 μm kaukomikroskooppikuvasta.

Taulukko 8. Taulukossa on näytteen EH20180807-2 kaukomikroskooppikuvasta määritetyt ketjujen pituudet. Värien vastaavuudet löytyvät kuvasta 48.

Ketjun väri	Pituus (px)	Pituus (μm)
punainen	266,538	210
vihreä	279,183	220
sininen	260,188	210
keltainen	205,710	160

Aloitetaan ketjujen pituuden määrittäminen näytteestä EH20180807-2. Näyte on kuvassa 48. Vasemmalla puolella kuvassa on MX-5 objektiivilla otettu kaukomikroskooppikuva ja oikealla puolella kuvassa on Olympuksen mikroskooppilla 20x objektiivilla otettu kuva samasta kohtaa näytettä. Kuvaan on merkitty eri väreillä ketjujen haaroja, joista on määritetty ketjun pituus. Oletetaan, että MX-5 objektiivilla yksi pikseli on $0,7927 \mu\text{m}$. Arvo on laskettu alkuperäisen kuvan pikselileveyden ja tiedetyn näkökentän laajuuden avulla (taulukon 4 laskettu näkökentän laajuus). Ketjujen pituudet pikseleinä on mitattu Image J -ohjelmalla ja ne on taulukoitu taulukkoon 8. Taulukkoon 8 on taulukoitu myös ketjujen pituudet millimetrinä. Pituudet on laskettu kertomalla luku $0,7927 \mu\text{m}$ taulukossa olevalla pikselimäärällä. Esimerkiksi taulukon 8 punaiselle ketjulle saadaan pituudeksi

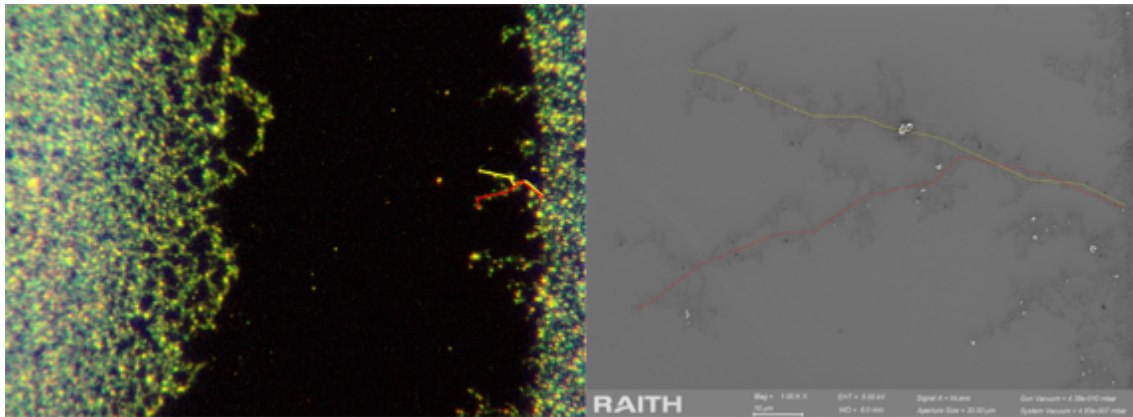
$$0,7927 \mu\text{m} \cdot 266,538 = 0,2113 \text{ mm} = 0,21 \text{ mm}. \quad (60)$$

Kaukomikroskooppikuvan lisäksi ketjulle on laskettu pituus Olympuksen mikroskooppilla 20x objektiivilla otetun kuvan perusteella. Olympuksen kuvassa keltaisen ketjun pituus on 1005,005 pikseliä. Olympuksen 20x objektiiville on määritetty paperille $500 \mu\text{m}$ välein tulostettujen viivojen avulla yhden pikselin vastaavan resoluutiolla 3840×2748 otetussa kuvassa $0,23020$ mikrometriä. Näin ollen pituudeksi mikrometreinä saamme $230 \mu\text{m}$. Tämän pitäisi suunnilleen vastata vihreää ketjua kaukomikroskooppilla otetussa kuvassa. Huomaamme, että pituudet eivät kuitenkaan täysin vastaa toisiaan, sillä kaukomikroskoopin kuvasta saimme tulokseksi $220 \mu\text{m}$. Tulokset ovat systemaattisesta virheestä huolimatta kuitenkin riittävän lähellä toisiaan, joten tyydymme käyttämään tätä arvoa ja varmistamme tuloksen vielä kolmannella tavalla.

Kuvassa 49 on kaukomikroskooppikuva ja SEM-kuva näytteestä EH20180814-1. Määritämme kaukomikroskooppikuvasta ketjun pituuden samaan tapaan kuin aiemmin. Nyt kuitenkin voimme verrata ketjun pituutta SEM kuvasta saatuun pituuteen. Tässä on se etu, että SEM kuvassa on jonkun muun kalibroima mittakaava valmiina. Tällöin voimme verrata näitä tuloksia itse kalibroimallamme kaukomikroskooppilla saatuihin tuloksiin.

SEM:llä 1 k suurennuksella ja resoluutiolla 2048×1536 otetussa kuvassa $10 \mu\text{m}$ on 180 pikseliä, jolloin yksi pikseli on

$$1 \text{ px} = \frac{10 \mu\text{m}}{180} = \frac{1 \mu\text{m}}{18}. \quad (61)$$



Kuva 49. Kaukomikroskooppikuva ja SEM-kuva näytteestä EH20180814-1. Vasemmalla kaukomikroskooppi kuva ja oikealla SEM:llä 1k suurennuksella otettu kuva samasta ketjusta. Erivärisillä merkittyjen ketjun haarojen pituudet taulukossa 9. Huomaamme, että molemmista kuvista saamme saman tuloksen ketjujen pituudelle.

Taulukko 9. Näytteen EH20180814-1 ketjujen pituudet (kuva 49).

Ketjun väri	Pituus (px)	Pituus (μm)
keltainen (SEM)	1722,268	100
punainen (SEM)	2000,629	110
keltainen (MX-5)	127,293	100
punainen (MX-5)	142,103	110

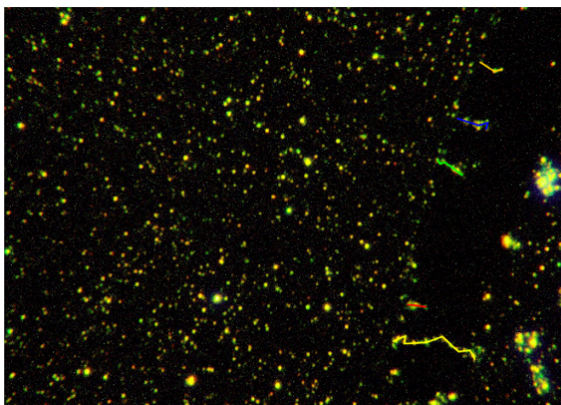
Tällöin esimerkiksi kuvan 49 ja taulukon 9 keltaisen ketjun pituudeksi saadaan

$$\frac{1 \mu\text{m}}{18} \cdot 1722,268 = 95,682 \mu\text{m} = 100 \mu\text{m}. \quad (62)$$

Tulokset kaukomikroskoopin kuvasta näytteelle määritetyistä ketjujen pituuksista ja SEM kuvasta määritetyistä näytteen ketjujen pituuksista on koottu taulukkoon 9. Huomaamme, että ketjujen pituudet vastaavat hyvin toisiaan.

Määritetään vielä parista näytteessä kaukomikroskooppikuvista ketjujen pituuksia. Kuvaan 50 on merkitty näytteestä EH20180807-6 määritetyt ketjut, joiden pituudet ovat taulukossa 10. Kuvaan 51 on puolestaan merkitty näytteestä EH20180809-3 määritetyt ketjut, joiden pituudet ovat taulukossa 11.

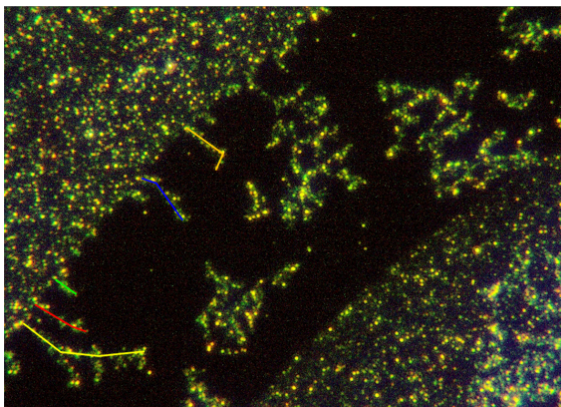
Mitä voimme määrittämistämme ketjuista sanoa? Huomaamme, että ketjut voivat olla jopa parinsadan mikrometrin pituisia. Mikäli ketjut koostuisivat pelkistä hiilinanoputkista ja hiilinanoputkien pituus olisi parin mikrometrin luokkaa tarkoittaisi tämä, että 200 mikrometrin ketjussa olisi noin sata hiilinanoputkea. Todellisuudessa



Kuva 50. Näyte (EH20180807-6): Erivärisillä merkittyjen ketjujen pituudet taulukossa 10.

Taulukko 10. Näytteen EH20180807-6 ketjujen pituudet (kuva 50).

Ketjun väri	Pituus (px)	Pituus (μm)
keltainen (MX-5)	178,189	140
punainen (MX-5)	30,265	20
vihreä (MX-5)	53,808	40
sininen (MX-5)	66,112	50
oranssi (MX-5)	43,283	30



Kuva 51. Näyte (EH20180809-3): Erivärisillä merkittyjen ketjujen pituudet taulukossa 11.

Taulukko 11. Näytteen EH20180809-3 ketjujen pituudet (kuva 51).

Ketjun väri	Pituus (px)	Pituus (μm)
keltainen (MX-5)	225,383	180
punainen (MX-5)	98,783	80
vihreä (MX-5)	41,617	30
sininen (MX-5)	102,719	80
oranssi (MX-5)	106,968	90

täytyy kuitenkin muistaa, että joukossa on ensinnäkin muita hiilipartikkeleja ja toisaalta myös keskimääräistä suurempia nanoputkia voi olla ketjussa huomattavasti. Joka tapauksessa vaikuttaisi siltä, että ketjuissa voi olla huomattava määrä hiilinanoputkia.

Entä vaikuttaako deposition vahvuus esimerkiksi ketjujen pituuteen? Nyt määritetyistä pisin ketju löytyi näytteestä EH20180807-2, jossa oli 2 pisaraa 0,1 mg/ml liuosta. Toisaalta samoilla parametreilla tehdystä näytteestä EH20180807-6 löytyi hyvin lyhyitä ketjuja. 8 pisaran näytteestä EH20180814-1 määritetyt olivat noin 100 mikrometrin luokkaa. Toteamme siis, että tarkempi määrittäminen vaikuttaako deposition vahvuus esimerkiksi ketjujen pituuteen vaatisi enemmän tarkasteltavia näytteitä ja suuremman alan kuin pelkän kaukomikroskoopin kuvaaman segmentin tarkastelemista. Määrittämisen työläyden takia on kuitenkin tyydytty vain määrittämään muutamasta näytteestä pituuksia.

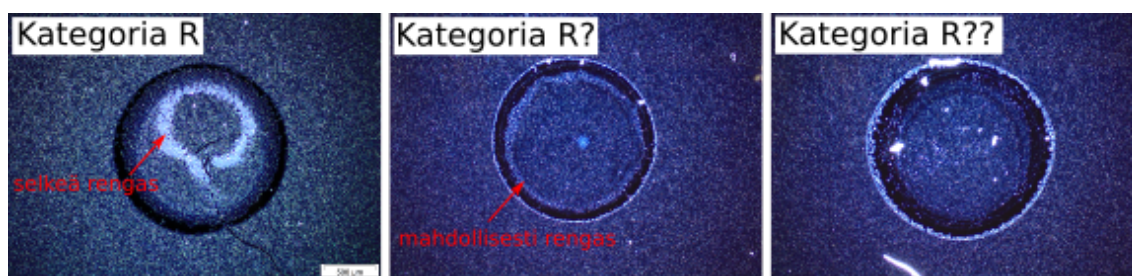
4.6.2 Depositiorengas

Depositiorengas on pisaran kuivumisen jälkeen näytteeltä löytyvä rengasmainen repositio. Tällöinen rengas on merkitty kirjaimella R kuvan 39 vaiheessa 7. Kuvan 42 ensimmäisessä kuvassa on optisen mikroskoopin kuva, jossa rengas näkyy. Depositiorengas löytyy suurimmasta osasta näytteistä. Rengas alkaa syntyä jo pisaran laajenemisen aikana. Lopullisen paikkansa näytteellä rengas kuitenkin saavuttaa vasta pisaran vetäytymisvaiheen päätteeksi.

Tarkastellaan renkaan syntyä hieman tarkemmin. Pisaran laajetessa se huuhtoo piin pinnalla olevia hiilinanoputkia pisaran pinnalle. Tästä syntyy rengasmainen muoto. Pisaran vetäytyessä osa pisaran päällä olevasta depositiomateriaalista jää laitaan tai tippuu muuten vain matkalta, mutta suurin osa jatkaa pisaran päällä vetäytymisen mukana, kunnes materiaali tippuu pisaran kuivuttua näytteelle muodostaen depositiorengaan. Syntyneestä renkaasta voidaan huomata ainakin muutama asia: vahvuus, koko, paikka ja yhtenäisyys.

Näiden asioiden tutkimiseksi on näytteet, joista on otettu optisen mikroskoopin kuva, luokiteltu siinä löytyvän mahdollisen renkaan mukaan kolmeen eri kategoriaan¹⁴. Kategoriat ovat R, R? ja R??. Kategoriassa R on näytteet, joista löytyy selkeä rengas. Kategoriassa R? on näytteet, joissa on mahdollisesti nähtävissä ren-

¹⁴Pari näytettä, jotka menisivät omaan erilliseen dps kategoriaansa on tästä poistettu. Emme käsittele dps sen tarkemmin tässä tutkielmassa.



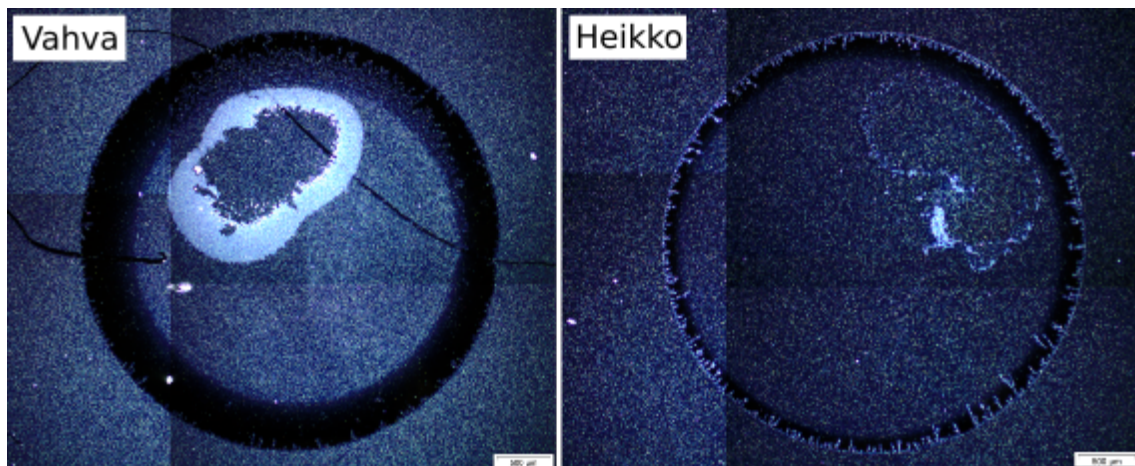
Kuva 52. Kuvat rengasdeposition eri kategorioista. Kuvat ovat vasemmalta oikealle näytteistä EH20180824-1, EH20190806-3 ja EH20190806-2.

gas. Kategoriassa R?? on näytteet, joissa ei selkeää reunasta erotettavaa rengasta ole havaittavissa. Esimerkki kuvat näistä kategorioista on kuvassa 52. Näytteiden luokittelu eri kategorioihin löytyy liitteestä B taulukosta 17.

Selkeää yhteistä tekijää milloin syntyy minkäkin kategorian näytteitä ei näyttäisi löytyvän kosteuden, pisarakoon tai deposition vahvuuden suhteen. Kuitenkin, kun tarkastellaan näytteitä, joissa ylimääräiset tärinät¹⁵ oli eliminoitu ja jotka oli tehty hanskakaapissa, niin lähes kaikki nämä näytteet näyttäisivät kuuluvan kategoriaan R. Tämä ilmenee liitteen C kuvasta 62. Tärinäellisissä hanskakaapissa tehdyissä kokeissa huomaamme kategorian olevan joko R? tai R??. Tärinät todennäköisesti haittaavat jonkin verran kuivumisvaiheessa rengasta ja siksi rengas ei ole niin selkeä tai rengasmainen, jolloin kategoriaksi on valikoitunut joko R? tai R??. Lisäksi voi olla, että luokitteluvaiheessa tärinättömät kokeet on helpommin tulkittu kategoriaan R kuuluviksi kuin R? kuuluviksi, sillä luokittelu oli silmämääräistä. Omatekoisessa kosteuskammiossa huomaamme näytteiden kuuluvan joko kategoriaan R? tai R??. Tämä voisi viitata siihen, että lämmitettävällä näytealustalla tai kammion koolla voisi olla jotain tekemistä sen kanssa, että selkeää rengasdepositiota ei näytteeltä löydy. Myös mahdollista pipetoinnin jälkeistä näytteen kammioon siirron vaikutusta ei voida täysin poissulkea, vaikka lieneekin todennäköisempää, että vetäytymisvaiheen olosuhteet vaikuttavat enemmän renkaaseen kuin laajenemisvaiheessa tehty näytteen siirto kammioon. Lisäksi kategorian R?? esimerkki näytettä katsottaessa kuvassa 52 voi olla myös niin ettei depositiomateriaali ole irronnut reunalta muodostaakseen erillistä rengasta.

Tarkastellaan sitten kategorioihin R ja R? kuuluvia näytteitä eli näytteitä, joissa jonkinlainen depositiorengas on havaittavissa. Lähdetään liikkeelle vahvuudesta. Kuvassa 53 on esimerkki vahvasta ja heikosta renkaasta. Tarkkaa määritelmää näille

¹⁵Kokeisiin liittyvistä tärinöistä on kerrottu aiemmin luvussa 3.1.1.

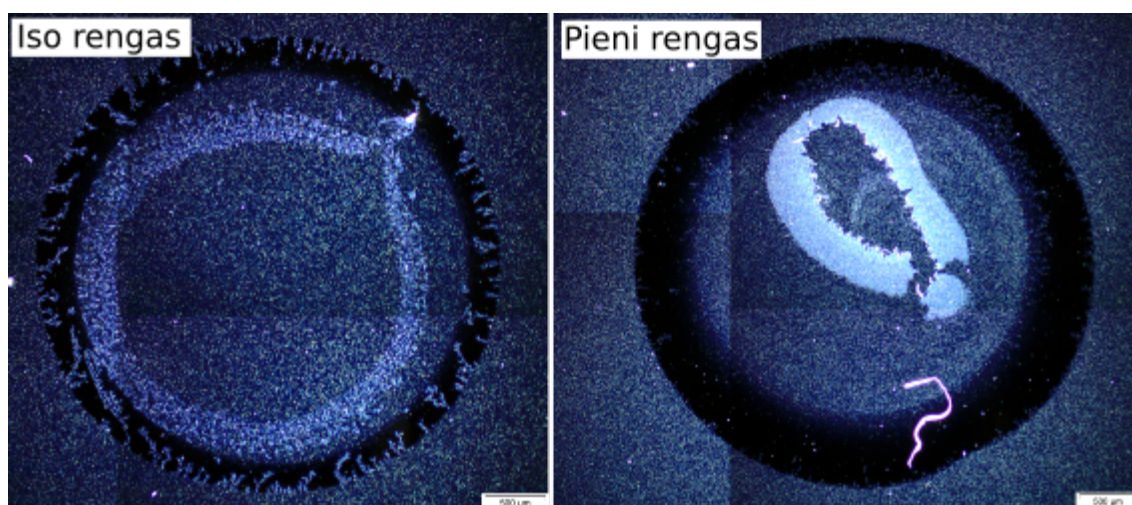


Kuva 53. Kuvassa on esimerkki vahvasta ja heikosta depositiorenkaasta. EH20180814-3 vahva, EH20180814-5 heikko

ei ole, kuten ei kategorioillekaan, vaan näytteitä on käyty enemmänkin silmämääräisesti läpi luokitellen ne vahvoin ja heikkoin. On kuitenkin selvää, että heikossa renkaassa on paljon vähemmän materiaa verrattuna vahvoin renkaisiin. Lisäksi heikko rengas ei vaikuta aivan yhtä yhtenäiseltä kuin vahva rengas. Käytyäni dataa läpi vaikuttaa vähemmän yllättävältä, että vahva rengas muodostuu vahvalla depositiolla ja heikko rengas puolestaan muodostuu heikolla depositiolla. Tämän voimme havaita liitteen C kuvasta 63.

Käsitellään sitten renkaan kokoa edelleen kategorian R ja R? näytteistä. Renkaan koot on luokiteltu kolmeen kategoriaan: iso, pieni ja keskikokoinen. Kuvassa 54 on esimerkki isosta ja pienestä renkaasta. Keskikokoinen rengas on kooltaan ison ja pienen renkaan välimaastosta. Renkaan koon luokitus ei ole absoluuttinen vaan suhteellinen suhteessa pisaran tekemään jälkeen. Lisäksi luokitus on silmämääräinen.

Tarkastellaan renkaan kokoon liittyen liitteen C kuvaan 64. Kuvasta huomaamme, että mikäli tarkastelemme renkaan kokoa esimerkiksi deposition vahvuuden funktiona kiinnittämättä kosteutta ja pisarakokoa huomaamme, että isoja ja pieniä renkaita näyttäisi muodostuvan kaikilla depositiovahvuuksilla. Samoin huomaamme, että jos tarkastelemme renkaan kokoa kosteuden funktiona kiinnittämättä pisarakokoa tai deposition vahvuutta, niin isoja ja pieniä renkaita esiintyy kaikilla kosteuksilla. Renkaan kokoa pisarakoon suhteen tarkastellessa huomaamme, että 1 μl ja 3 μl pisaroilla ilmenee isoja ja pieniä renkaita, mutta 0,2 μl pisaroilla ei näyttäisi ollenkaan ilmaantuvan pieniä renkaita. Tämä voi toki johtua tarkasteltujen 0,2 μl näytteiden vähäisestä määrästä, mutta myös mahdollisesti siitä ettei pienillä pisaroilla



Kuva 54. Kuvassa on esimerkki isosta ja pienestä depositiorengasta. Iso rengas on halkaisijaltaan lähes koko pisaran aiheuttaman jäljen kokoinen. Pieni rengas on halkaisijaltaan huomattavasti pienempi. EH20180810-6 iso, EH20180814-1 pieni

yksinkertaisesti ilmaannu pieniä renkaita suhteessa pisarakokoon.

Kuvasta 64 huomasimme ettei renkaan koon tarkasteleminen yksinään deposition vahvuuden, kosteuden tai pisarakoon funktiona antanut meille juurikaan tietoa kuinka voisimme vaikuttaa renkaan kokoon. Tämän vuoksi tarkastellaan renkaan kokoa kosteuden funktiona niin, että pisarakoko on kiinnitetty. Liitteen C kuvassa 66 on renkaan kokoa tarkasteltu kosteuden funktiona sekä 3 μl että 1 μl pisaroilla. 0,2 μl pisaroilla renkaan kokoa ei ole tarkasteltu, sillä näitä näytteitä oli vähän. 3 μl pisaralla huomaamme, että isoja renkaita vaikuttaisi muodostuvan noin 10 % kosteudella. Korkeammilla kosteuksilla vaikuttaisi muodostuvan puolestaan pienempiä renkaita. 1 μl pisaralla puolestaan vaikuttaisi siltä ettei selkeitä johtopäätöksiä käytöksestä voida tehdä. Molemmista pisarakoista voidaan kuitenkin sanoa, että korkeammilla kosteuksella tarvittaisiin enemmän tarkasteltuja näytteitä. Lisäksi lämmitettävän näytealustan vaikutusta ei ole poistettu vaan ne ovat yhtäläillä mukana 1 μl pisaran datassa. Näitä lämmitettyjä näytteitä on kuitenkin vain datassa mukana 4 kappaletta, joista kolme on tehty noin 10 % kosteudessa jakautuen tasaisesti kaikkiin kolmeen kategoriaan, ja yksi on tehty noin 100 % kosteudessa, joten ne eivät juuri vaikuta dataan. 3 μl pisarakoolla ei ole tehty yhtään koetta, jossa olisi käytetty lämmitettävää näytealustaa.

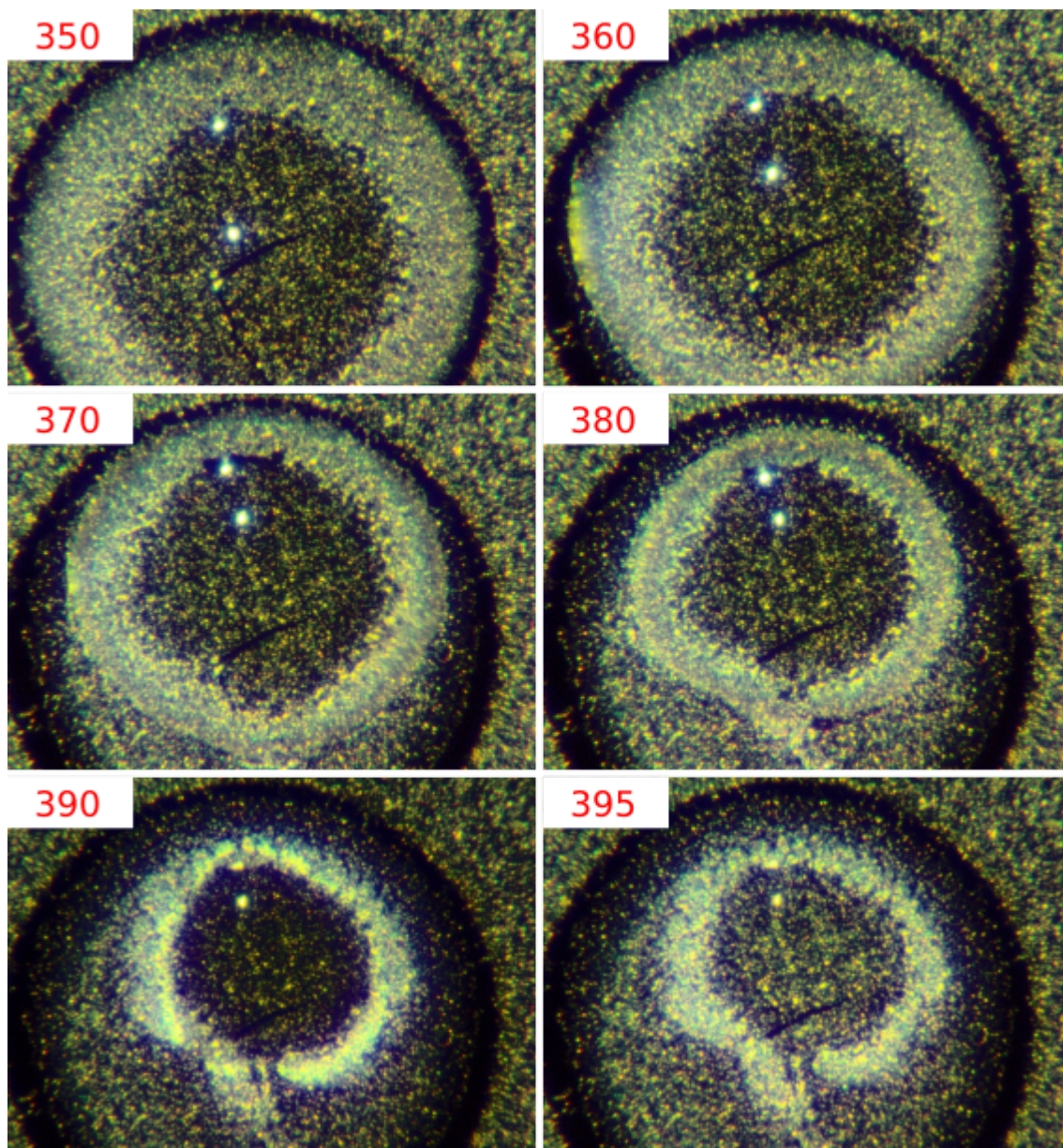
Koska havaitsimme 1 μl pisarakoolla ja 10 % kosteudella kaikkiin kategorioihin kuuluvia näytteitä tutkitaan dataa vielä tarkemmin deposition funktiona. Liitteen C

kuvaan 65 on piirretty pylväsdiagrammi, josta selviää isojen ja pienien renkaiden määrä deposition funktiona noin 10 % kosteudesta. Datasta on poistettu omatekoisessa kosteuskammiossa tehdyt kokeet eli käytännössä kokeet, joissa on käytetty lämmitettävää näytealustaa. Kuvasta huomaamme, että deposition suhteen ei vaikuttaisi löytyvän riippuvuutta, vaikka pisarakoko ja kosteus on vakioitu.

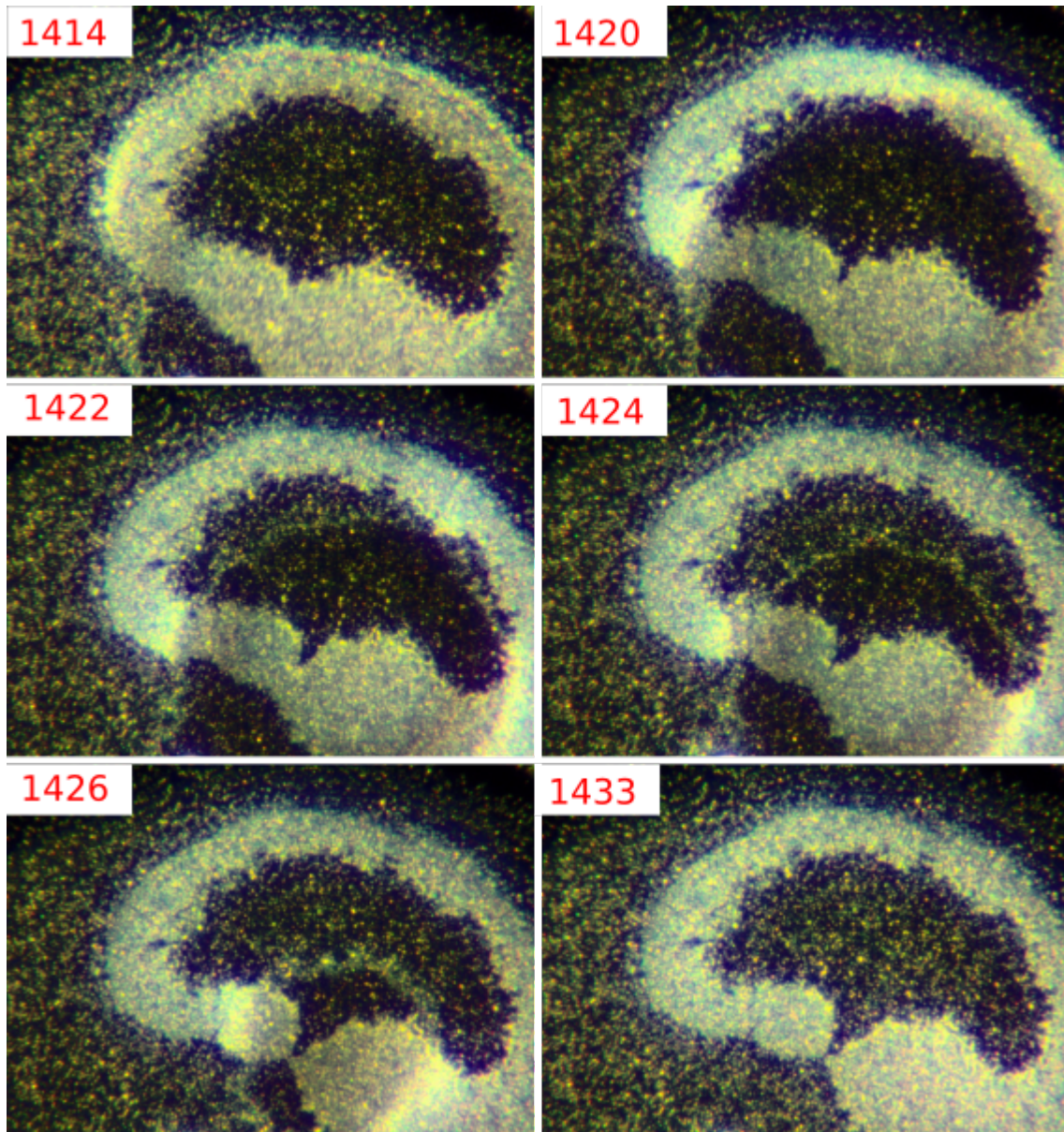
Entäs sitten renkaan paikka ja yhtenäisyys? Rengas ei aina välttämättä päädy keskelle kuten kuvasta 53 voimme havaita. Todennäköisin syy tähän on se, että vetäytymisvaiheessa pisaran kontaktin saattoi välillä toiselta laidalta ankkuroitua. Näin ollen pisara saattaa vetäytyä toiselta laidalta ja olla paikallaan toiselta. Tätä ei kuitenkaan selvitetty sen tarkemmin, mutta esim. kuvan 55 näytteellä pisara on ollut ankkuroituneena ylhäältä ja depositiorengas on päätenyt lähemmäs ankkuroitunutta reunaa. Kuvassa näkyy myös kuinka pisaran kuivussa rengas kulkeutuu pisaran mukana.

Osassa näytteitä havaittiin depositiorengaassa myös murtuma kuten kuvan 54 oikean puoleisesta kuvasta nähdään. Murtuman syntyminen näytteessä EH20180824-3 on kuvattu kuvassa 56. Huomaamme, että murtuma muodostuu melko loppuvaiheessa pisaran kuivumisesta. Tässä näytteessä murtuma on muodostunut noin parissakymmenessä sekunnissa. Lisäksi murtuma on muodostunut tässä näytteessä paikkaan johon pisara kuivuu.

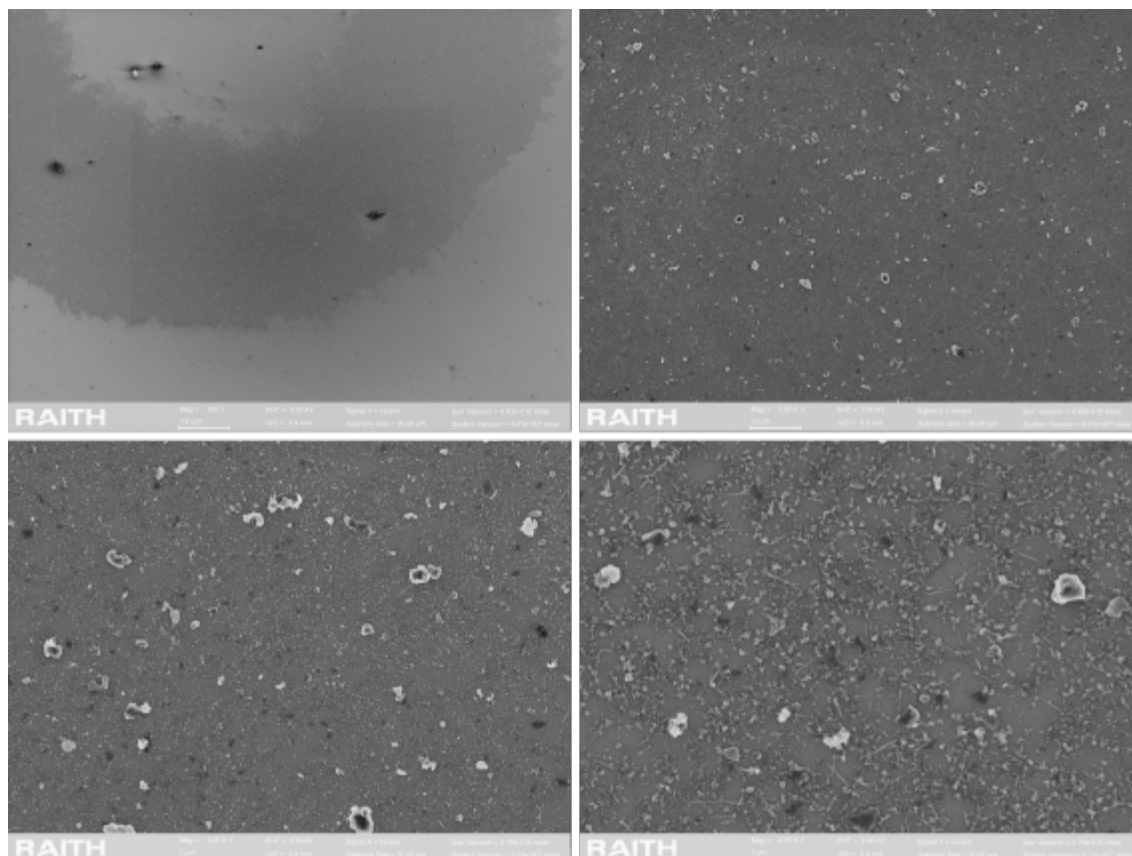
Lopuksi tarkastellaan vielä depositiorengasta hieman lähempää. Kuvassa 57 on SEM-kuvia näytteen EH20180823-3 depositiorengaasta. Huomaamme, että depositiorengas on hyvin tiheästä verkostosta osittain toistensa päällä olevia hiilinanoputkia ja muita hiilipartikkeleja. Kuvassa 58 on puolestaan SEM-kuvia näytteen EH20180814-1 depositiorengaasta. Erona kuvaan 57 on se, että kuvan 58 kuvat keskittyvät erityisesti renkaan ja renkaan vieressä olevan deposition rajakohtaan. Huomaamme, että renkaan ulkopuolinen depositio ei ole verkostoitunut. Lisäksi huomaamme, että näytteen EH20180814-1 rengas ei vaikuttaisi olevan ainakaan kuvatusta kohtaan aivan yhtä tiheää verkostoa kuin näytteen EH20180823-3 rengas.



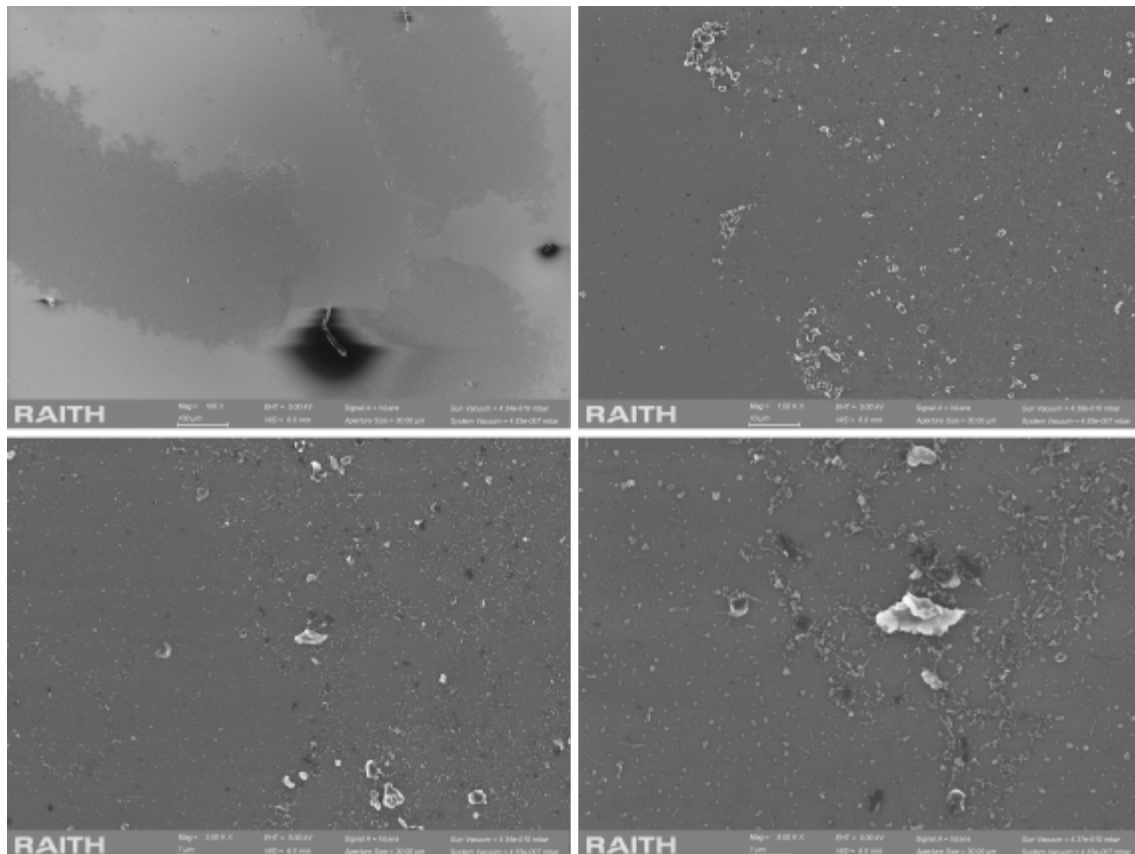
Kuva 55. Kuvassa on renkaan sijainti kaukomikroskoopin MX-1 objektiivilla kuvattuna pisaran kuivuessa näytteessä EH20180824-1. Punaiset luvut kuvaavat framen numeroa, kun fps on noin 1s. Huomaamme, että pisara on kuivuessaan ankkuroitunut yläreunasta ja rengas on päätyy pisaran kuivuessa lähemmäs ankkuroitunutta reunaa.



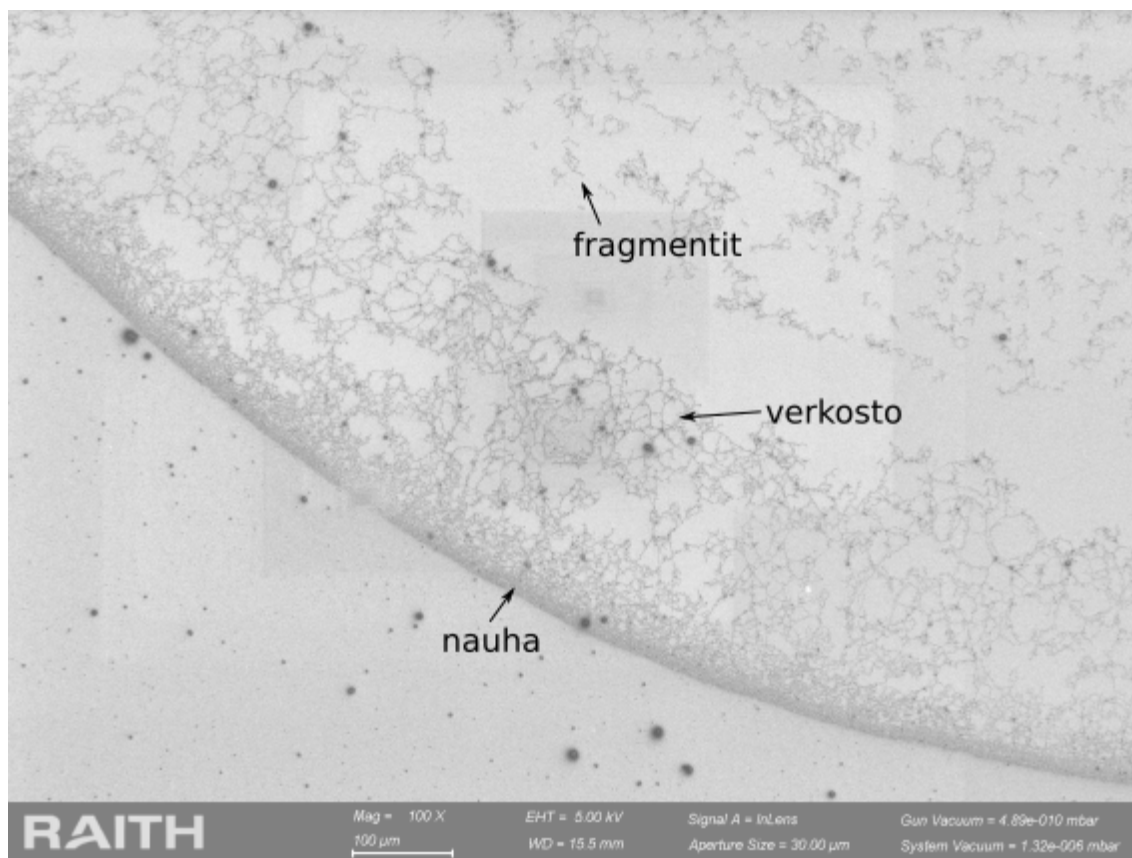
Kuva 56. Kuvassa on murtuman syntyminen näytteessä EH20180824-3 kaukomikroskoopin MX-1 objektiivilla kuvattuna. Punaiset luvut kuvaavat framen numeroa, kun fps on noin 1s. Huomaamme, että tässä näytteessä murtuma on syntynyt paikkaan johon pisara kuivuu.



Kuva 57. Kuvassa on SEM-kuvia depositiorengaasta näytteestä EH20180823-3. Ylhäällä vasemmalla kuva on otettu 100 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 100 μm mitta. Ylhäällä oikealla kuva on otettu samasta kohtaa 1000 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 10 μm mitta. Alhaalla vasemmalla on kuva otettu jälleen samasta kohtaa 3000 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 1 μm mitta. Alhaalla oikealla on kuva otettu samasta kohtaa 8000 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 1 μm mitta. Etenkin suuremmilla suurennoksilla huomaamme, että depositiorengas koostuu hyvin tiheästä osittain jopa toistensa päällä olevasta verkostosta hiilinanoputkia ja muita hiilipartikkeleja.



Kuva 58. Kuvassa on SEM-kuvia depositiorenkaasta näytteestä EH20180814-1. Ylhäällä vasemmalla kuva on otettu 100 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 100 μm mitta. Ylhäällä oikealla kuva on otettu samasta kohtaa 1000 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 10 μm mitta. Alhaalla vasemmalla on kuva otettu jälleen samasta kohtaa 3000 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 1 μm mitta. Alhaalla oikealla on kuva otettu samasta kohtaa 8000 kertaisella suurennoksella ja valkoinen viiva kuvassa on 1 μm mitta. Tarkemmat kuvat keskittyvät erityisesti renkaan ja renkaan vieressä olevan deposition rajakohtaan.

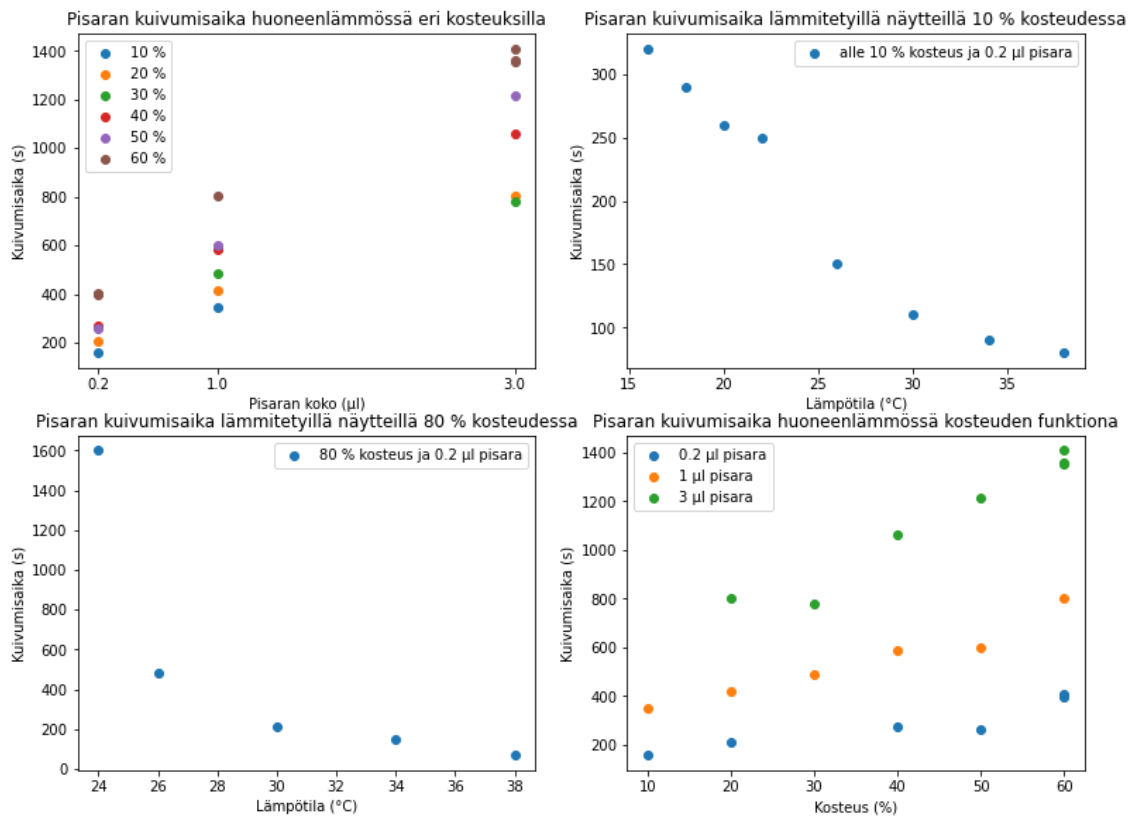


Kuva 59. Kuva on SEM-kuva näytteestä EH20190702-2. Kuvassa näkyy nauha- ja verkstoredepositiota, sekä jälkimmäisen fragmentteja.

4.6.3 Muu redepositio

Ketjujen ja depositiorengaan lisäksi näytteeltä voi löytyä muutakin redepositiota. Emme tässä tutkielmassa mene kovin tarkasti tähän muuhun redepositioon, mutta mainitsemme kuvan 59 kera muutaman. Eräs tällainen redepositio on jo aiemmin mainittu nauha-redepositio. Nauha-redepositio on tyhjentymisrenkaan ulkoreunalle kasaantuvaa nanoputkimateriaalia. Osassa näytteitä nauha voi olla kokonaan kiinni reunassa, osassa osittain irronnut ja osassa ei ole ollenkaa nauhaa. Kuvassa 59 nauha on kuvan kohdassa kokonaan kiinni reunassa.

Verkstoredepositio on nimensä mukaisesti verkostomaista redepositiota. Se ei ole yhtä tiivistä kuin depositiorengas parhaimmillaan, vaan muodostuu, kuten kuvasta 59 nähdään, silmukkamaisesta rakenteesta. Redeposition pienet fragmentit ovat puolestaan reunasta irronnutta hyvin samankaltaista rakennetta kuin ketjut.



Kuva 60. Liitteen B taulukon 18 avulla tehtyjä kuvaajia pisaran kuivumisajasta pisaran koon, näytealustan lämpötilan ja kosteuden funktiona.

4.7 Kuivumisaika

Kuvassa 60 on neljä eri kuvaa pisaran kuivumisaikaan liittyen. Kuvaajat on tehty liitteessä B olevan taulukon 18 perusteella. Ensimmäisessä kuvaajassa on plotattu pisaran kuivumiseen kulunut aika pisaran koon funktiona eri kosteuksissa huoneenlämmössä ilman lämmitettävää/jäähdyttävää näytealustaa. Kuvaajasta nähdään selkeästi ja odotetusti, että suuremmalla pisarakoolla pisara kuivumisessa kuluu suurempi aika, ja että suuremmalla kosteudella pisara kuivuu kauemmin kuin pienemmällä kosteudella.

Toisessa kuvaajassa on plotattu kuivumisaika näytealustan lämpötilan funktiona 0,2 μl pisaralla ja alle 10 % kosteudessa. Huomaamme, että kuivumisessa kuluu kauemmin pienemmällä lämpötilalla kuin suuremmalla. Huomaamme, että matalilla lämpötiloilla lämpötilan riippuvuus kuivumisajasta on paljon suurempaa kuin korkeilla lämpötiloilla.

Kolmannessa kuvaajassa on esitetty kuivumisaika näytealustan lämpötilan funk-

tiona 0,2 μl pisaralla ja 80 % kosteudessa. Huomaamme, että kuivumisajan riippuvuus matalilla lämpötiloilla korkeassa kosteudessa lämpötiloista on vieläkin voimakkaampaa kuin toisessa kuvaajassa alhaisella kosteudella. Lisäksi huomaamme, että lämpötilaa ei tarvitse juurikaan laskea huoneenlämmöstä, kun kuivumisaika menee jo hyvin suureksi.

Neljännessä kuvaajassa on käytännössä sama data kuin ensimmäisessä, mutta nyt kuivumisaika on esitetty kosteuden funktiona eri pisaran tilavuuksilla. Datassa on kuitenkin hieman epämääräisyyttä johtuen varmasti osittain siitä, että aina koko tilavuus ei välttämättä päätynyt piipalalle vaan osa saattoi jäädä pipetin kärkeen.

Kuvassa 60 oleva data ei juurikaan kerro meille muuta kuin kuivumiseen kuluneen ajan. Mielenkiintoista olisi tietää esimerkiksi milloin ollaan seisontavaiheessa eli pisaran kontaktinja on ankkuroitunut ja milloin vetäytymisvaiheessa. Tätä varten määritin muutamasta näytteestä pisaran halkaisijan pisaran laittohetkestä kuluneen ajan t funktiona. Näytteet oli tehty eri näytealustan lämpötiloilla. Halkaisijan määrittämiseen käytettiin ImageJ ohjelman straight -työkalua. Liitteessä C olevassa kuvassa 67 on halkaisija määritetty 16 °C, 18 °C ja 20 °C lämpötilassa alle 10 % kosteudessa, kuvassa 68 on halkaisija määritetty 22 °C, 30 °C ja 34 °C lämpötilassa alle 10 % kosteudessa ja kuvassa 69 on halkaisija määritetty 38 °C lämpötilassa alle 10 % kosteudessa. Jokaisella lämpötilalla tehdyn mittauksen vieressä on myös sama mittaus logaritmisella asteikolla $t_0 - t$ funktiona, jossa t_0 on aika, jolloin pisara on kuivunut kokonaan. Logaritmisellä asteikolla tehty kuvaajaan on valittu mittauspisteet siten, että ne osuvat logaritmisella asteikolla likimain suoralle¹⁶. Lisäksi valittuihin pisteisiin on tehty yhtälön 38 mukainen sovitus niin, että säteen sijasta y -akselilla on pisaran halkaisija¹⁷.

Kuvista 67, 68 ja 69 voimme määrittää kuinka kauan seisontavaihe eli vaihe, jolloin pisaran kontaktinja on ankkuroitunut kestää. Kuvista voidaan myös määrittää pisaran vetäytymisvaiheen kesto eli vaihe, jolloin pisaran kontaktinja ei ole enää ankkuroitunut, vaan pisaran halkaisija alkaa pienenemään. Saamme jonkinlaisen arvion pisaran kuivumiseen kuluneesta kokonaisajasta. Tehdyistä sovituksista saamme vakioiden a ja C arvot. Tulokset on taulukoitu taulukkoon 12.

Taulukosta 12 huomaamme, että pisaran kuivumisaika ja seisonta-aika pienenee

¹⁶Pääasiassa siis kaikki pisaran vetäytymisvaiheen pisteet eli pisteet, jolloin pisaran halkaisija pienenee.

¹⁷Yhtälössä 38 on käytetty pisaran sädettä R . Voimme kuitenkin yhtä hyvin korvata säteen halkaisijalla D ja sisällyttää kertoimen 2 vakion C sisään, sillä $D = 2R$.

Taulukko 12. Alle 10 % kosteudessa eri lämpötiloilla kaukomikroskoopin videosta määritettyjä pisaran kuivumiseen liittyviä suureita. Suureiden a ja C virheet on saatu sovitusohjelman tekemän epälineaarisen PNS-sovituksen virheistä.

T (°C)	t_0 (s)	Seisonta (s)	Vetäytym. (s)	Eksponentti a	Vakio C (mm/s)
16	323	≥ 278	46	$0,605 \pm 0,008$	$0,155 \pm 0,005$
18	266	≥ 220	47	$0,64 \pm 0,03$	$0,142 \pm 0,013$
20	262	≥ 221	40	$0,429 \pm 0,008$	$0,344 \pm 0,008$
22	250	≥ 205	45	$0,56 \pm 0,03$	$0,21 \pm 0,02$
30	112	≥ 91	22	$0,571 \pm 0,013$	$0,278 \pm 0,010$
34	94	≥ 76	18	$0,610 \pm 0,014$	$0,287 \pm 0,010$
38	78	≥ 62	16	$0,53 \pm 0,02$	$0,38 \pm 0,02$

Taulukko 13. Noin 80 % kosteudessa eri lämpötiloilla kaukomikroskoopin videosta määritettyjä pisaran kuivumiseen liittyviä suureita. Suureiden a ja C virheet on saatu sovitusohjelman tekemän epälineaarisen PNS-sovituksen virheistä.

T (°C)	t_0 (s)	Seisonta (s)	Vetäytym. (s)	Eksponentti a	Vakio C (mm/s)
24	1595	≥ 1345	250	$0,87 \pm 0,03$	$0,155 \pm 0,005$
30	214	≥ 175	40	$0,552 \pm 0,013$	$0,142 \pm 0,013$
38	76	≥ 50	26	$0,559 \pm 0,011$	$0,344 \pm 0,008$

näytealustan lämpötilan kasvaessa. Huomaamme näin käyvän myös pääasiassa vetäytymisajalle. Selkeän poikkeaman huomaamme 20 °C lämpötilassa. Eksponentin a arvon huomaamme olevan melko lähellä luvussa 2 toteamaamme vedelle tiedettyä arvoa 0,6. Tässäkin huomaamme selkeän poikkeaman 20 °C lämpötilassa. Huomaamme myös, että 38 °C lämpötilassa eksponentti on lähempänä arvoa 0,5 kuin 0,6. Vakion C kohdalla huomaamme, että se kasvaa lämpötilan funktiona, vaikkakin 20 °C lämpötila on jälleen selkeä poikkeus tästä.

Mietitään hetki mitä syitä havaittuihin poikkeamiin veden eksponentin teoreettisesti 0,6 arvosta voisi olla? Ensinnäkin yhtälöä 38 johdettaessa oletettiin, että kontaktikulma on likimain vakio ja että kontaktilinja ei ole ankkuroitunut. Yhtälön 38 mukainen sovitus on tehty dataan, kun pisara on vetäytymisvaiheessa. Vetäytymisvaiheessa kuitenkin osassa näytteissä havaittiin kontaktilinjan osittaista ankkuroitumista. Pisara saattoi vetäytyä yhdeltä laidalta ja olla toiselta vielä ankkuroitunut. Pahimmillaan tämä vaikutti pisaran muotoon, jolloin pisara ei ollut pyöreä vaan soikea. Myös pisaran halkaisijan määrittystavassa voi olla ongelmia. Käytännössä halkaisijaa on määritetty vain yhdeltä kohtaa, vaikka useammasta kohtaa määritetty halkaisija olisi parempi. Lisäksi pisaran kontaktilinjan tarkkaa

paikkaa voi olla joissain videoissa vaikea nähdä. Pisanan kontaktikulmasta meillä ei ole haihtumisen aikana tarkkaa tietoa, koska meillä ei ole sivulta päin kuvattua kuvaa pisanan haihtumisesta. Kosteudella ja lämpötilalla ei periaatteessa pitäisi olla vaikutusta eksponentin a arvoon vaan ainoastaan vakion C . Kuitenkin koska näytealustaa lämmitetään ja itse kammion lämpötila on eri verrattuna näytealustan lämpötilaan voisi tämä mahdollisesti aiheuttaa jonkinäköistä konvektiota sillä lämmin ilma on vähemmän tiheää kuin kylmä ilma. Tämän kuitenkin luulisi nostavan eksponentin a arvoa suuremmaksi kuin 0,6 38 °C lämpötilassa. Nyt eksponentti on kuitenkin lähempänä 0,5, joka vastaa diffuusiosta johtuvaa haihtumista.

Samoja asioita, joita määritimme alle 10 % kosteudessa on määritetty myös suuremmalla noin 80 % kosteudella. Kuvaajat näistä löytyvät liitteestä C kuvasta 70. Kuvaajien tulokset on taulukoitu taulukkoon 13. Taulukosta huomaamme kuivumisajan, seisonta-ajan ja vetäytymisajan pienevän lämpötilan kasvaessa. Huomaamme myös vakion C pääsääntöisesti kasvavan lämpötilan kasvaessa. Eksponentin a suhteen huomaamme sen olevan 30 ja 38 °C lämpötilassa lähempänä 0,6 kuin 0,5. Näin ollen eksponentti vastaisi näissä lämpötiloissa teoreettista 0,6 arvoa. Huomattavan poikkeuksen eksponentin a arvossa huomaamme 24 °C lämpötilassa. Eksponentti on lähellä 0,9. Tämä tarkoittaisi konvektiosta johtuvaa haihtumista. Samat syyt mitä jo aiemmin pohdimme voivat vaikuttaa eksponentin arvoon. Kuitenkin se, että eksponentin a arvo on korkealla näytealustan lämpötilalla matalassa kosteudessa pienempi ja matalalla lämpötilalla korkeassa kosteudessa selkeästi suurempi kuin 0,6 viittaisi siihen, että taustalla saattaisi olla jotain muutakin syytä, joka selittäisi käytöksen. Matalalla lämpötilalla kosteuden kondensoituminen voisi mahdollisesti vaikuttaa kuivumiseen. Siitä voisiko tämä mahdollisesti aiheuttaa merkittävän poikkeaman eksponentissa ei ole varmuutta. Lisäksi täytyy muistaa, että kyseessä on vain yksittäisestä näytteestä määritetty arvo.

Molemmissa kosteuksista tehdyistä kuvaajista ja taulukoista huomaamme myös, että kaikissa näytteissä pääosa laajenemisesta on jo tapahtunut videon alkuvaiheessa. Koska näytteen siirtämisessä ja pisanan etsimisessä kameraan menee jonkin aikaa, arviolta alle 10 sekuntia, voimme todeta, että 0,2 μ l pisaralla laajenemisvaihe on pääosin ohi alle 10 sekunnissa.

5 Johtopäätökset

Työn lähtökohtana oli tutkia hiilinanoputkien orientoitumiseen vesipisaran pinnalla liittyviä ilmiöitä kehittämällä Matti Hokkasen väitöskirjassa esitettyjä kokeita ja koejärjestelyjä edelleen.

Luvussa 2 esittämämme pallomainen malli pisaralle toimii melko hyvin ennustettaessa pisaran pohjan ja samalla laajenemisvaiheessa muodostuneen tyhjentymisrenkaan ulkohalkaisijaa, kuten saatoimme todeta jälkimmäistä määrittäessä. Malli oli määritettyjen tyhjentymisrenkaiden ylärajalla, joka sopisi siihen, että pipetistä ei aina tule haluttua tilavuutta vettä, vaan osa vedestä saattaa jäädä pipetin kärkeen. Myös hydrofiilisyyden kulumisena ajan funktiona saattaa olla vaikutusta.

Laajenemisvaiheen jälkeen pisara on seisontavaiheessa, jolloin kontaktinja on ankkuroitunut paikalleen. Tällöin pisaran pinnalla olevat hiilinanoputket ja muut hiilipartikkelit pysyvät pisaran laidalla verkostoituneena seisontavaiheessa eivätkä lähde keskemälle. Tämä on mitä todennäköisemmin seurausta kapillaarivirtauksista ja Marangoni-virtauksista, joiden suunta mitä ilmeisemmin on pisaran laitaa kohti. Hiilinanoputkien verkostoituminen laajenemisvaiheessa johtuneen kapillaarivoimista tai tarkemmin immersiovoimista, sillä kelluntavoimilla ei pitäisi olla merkittävää vaikutusta näin pienillä partikkeleilla ainakaan mikäli partikkelit olisivat pallomaisia.

Vetäytymisvaiheessa huomasimme pisaran kuivuessa rengasmaisen deposition päätyvän välillä keskemälle näytettä ja välillä lähemmäs laitaa. Tämän uskomme johtuvan siitä, että pisara on jossain näytteissä vetäytymisvaiheessa osittain ankkuroituneena. Lisäksi näytteelle jäänyt depositiorengas oli välillä isompi ja välillä pienempi suhteessa pisaran näytteelle jättämään jälkeen. 3 μl pisaralla pieniä renkaita syntyy isolla kosteudella ja isoja renkaita pienellä kosteudella. Samanlaista riippuvuutta ei näyttänyt löytyvän pienemmillä pisaroilla.

Osa depositiosta jää reunaan kiinni. Tämä osittainen kiinni jääminen ja irtoaminen aiheuttaa ketjuja tyhjentymisrenkaan reunaan. Deposition reunalla pysymisen liittyy deposition vahvuuteen. Depositio irtoaa reunoilta mieluummin vahvalla depositiolla kuin heikolla. Lisäksi muodostuneet ketjut olivat parhaimmillaan jopa parinsadan mikrometrin luokkaa. Tämä vastaisi noin sataa peräkkäin laitettua parin mikrometrin

nanoputkea. Nanoputkia on siis ketjuissa huomattava määrä. Täytyy kuitenkin muistaa, että lisäksi nanoputkien joukossa ja näin ollen ketjuissa on myös muita hiilipartikkeleja.

Pisaralle Nestemekaniikka-luvussa esittelemämme kuivumisajan riippuvuus pisan säteestä toimi kohtuullisesti vetäytymisvaiheessa oleville pisaroille. Pääsimme karkeasti veden eksponentin arvoon 0,6, vaikka poikkeuksiakin oli. Poikkeukset johtuivat todennäköisesti siitä, että johdetussa mallissa oletetaan ankkuroimaton kontaktilinja ja vakio kontaktikulma, joka ei välttämättä pidä vetäytymisvaiheessa olevalle pisaralle paikkaansa.

Jatkotutkimusten kannalta tutkimusaluetta olisi syytä rajata enemmän. Nyt tutkielma oli enemmän yleiskatsaus syntyvistä ilmiöistä.

Lähteet

- [1] W. Yu ja H. Xie. "A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications". *Journal of Nanomaterials* (2012). DOI: 10.1155/2012/435873.
- [2] N. Trong Tam ym. "Carbon Nanomaterial-Based Nanofluids for Direct Thermal Solar Absorption". *Nanomaterials* 10.6 (2020). ISSN: 2079-4991. DOI: 10.3390/nano10061199.
- [3] N. Saifuddin, A. Z. Raziah ja A. R. Junizah. "Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins". *Journal of Chemistry* 2013 (). DOI: 10.1155/2013/676815.
- [4] AlexanderAIUS. URL: <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphen.jpg> (viitattu 18.01.2022).
- [5] URL: <https://courses.lumenlearning.com/suny-potsdam-organicchemistry/chapter/2-2-hybrid-orbitals/> (viitattu 18.01.2022).
- [6] N. J. Tro. *Chemistry A Molecular Approach*. 3. painos. Pearson, 2014.
- [7] D. R. Cooper ym. "Experimental Review of Graphene". *International Scholarly Research Notices* 2012 (2012). DOI: 10.5402/2012/501686.
- [8] Ponor. URL: https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Graphene_-_sigma_and_pi_bonds.svg (viitattu 18.01.2022).
- [9] J. Prasek ym. "Methods for carbon nanotubes synthesis - review". *Journal of Materials Chemistry* 21 (40 2011), s. 15872–15884. DOI: 10.1039/c1jm12254a.
- [10] H. He ym. "Carbon Nanotubes: Applications in Pharmacy and Medicine". *BioMed Research International* 2013 (2013). DOI: 10.1155/2013/578290. URL: <https://doi.org/10.1155/2013/578290>.
- [11] M. Pavese ym. "An analysis of carbon nanotube structure wettability before and after oxidation treatment". *Journal of Physics: Condensed Matter* 20.47 (marraskuu 2008). DOI: 10.1088/0953-8984/20/47/474206. URL: <https://doi.org/10.1088/0953-8984/20/47/474206>.

- [12] H. Hydration ym. "Hydrodynamics of Carbon Nanotubes - Contact Angle and Hydrophobic Hydration". *2002 International Conference on Computational Nanoscience and Nanotechnology - ICCN 2002* (elokuu 2002).
- [13] C. T. Kingston ja B. Simard. "Fabrication of Carbon Nanotubes". *Analytical Letters* 36.15 (2003), s. 3119–3145. DOI: 10.1081/AL-120026564. eprint: <https://doi.org/10.1081/AL-120026564>. URL: <https://doi.org/10.1081/AL-120026564>.
- [14] M. Hokkanen. *On-chip purification of arc-discharge synthesized multiwalled carbon nanotubes via mobile liquid interface*. University of Jyväskylä, 2017. URL: <https://jyx.jyu.fi/handle/123456789/53281>.
- [15] P.-a. Belle-isle. URL: <https://www.dreamstime.com/royalty-free-stock-image-coffee-stain-image6589616> (viitattu 18.01.2022).
- [16] R. D. Deegan ym. "Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops". *Nature* 389 (1997), s. 827–829. DOI: 10.1038/39827.
- [17] Y. Ooi ym. "Suppressing the coffee-ring effect of colloidal droplets by dispersed cellulose nanofibers". *Science and Technology of Advanced Materials* 18.1 (2017), s. 316–324. DOI: 10.1080/14686996.2017.1314776.
- [18] A. Marchand ym. "Why is surface tension a force parallel to the interface". *American Journal of Physics* 79 (10 2011). DOI: 10.1119/1.3619866.
- [19] R. Bowley ja M. Sanchez. *Introductory Statistical Mechanics*. South Asia Edition 2. painos. UK: Oxford University Press, 2014.
- [20] G. L. Hornyak ym. *Introduction to Nanoscience*. United States: CRC Press, 2008.
- [21] B. Shaoxian ja W. Shizhu. *Gas Thermohydrodynamic Lubrication and Seals*. Academic Press, 2019. DOI: 10.1016/C2018-0-00831-2.
- [22] D. Mampallil. "Some physics inside drying droplets". *Resonance* 19 (helmikuu 2014), s. 123–134. DOI: 10.1007/s12045-014-0016-z.
- [23] J. T. Korhonen ym. "Reliable Measurement of the Receding Contact Angle". *Langmuir* 29.12 (2013), s. 3858–3863. DOI: 10.1021/la400009m.
- [24] M. Vuckovac ym. "Uncertainties in contact angle goniometry". *Soft Matter* 15 (35 2019), s. 7089–7096. DOI: 10.1039/C9SM01221D.

- [25] A. Polyanin ja A. Manzhirov. *Handbook of Mathematics for Engineers and Scientists*. CRC Press, 2006. ISBN: 9781420010510. URL: <https://books.google.fi/books?id=ge6nk9W0BCcC>.
- [26] R. Adams ja C. Essex. *Calculus: A Complete Course*. 8. painos. Pearson, 2013. ISBN: 9780321781079.
- [27] N. Shahidzadeh-Bonn ym. ”Evaporating droplets”. *J. Fluid Mech.* 549 (2006), s. 307–313. DOI: 10.1017/S0022112005008190.
- [28] P. A. Kralchevsky ja K. Nagayama. ”Capillary interactions between particles bound to interfaces, liquid films and biomembranes”. *Advances in Colloid and Interface Science* 85.2 (2000), s. 145–192. ISSN: 0001-8686. DOI: [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(99\)00016-0](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(99)00016-0). URL: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0001868699000160>.
- [29] L. Botto ym. ”Capillary interactions between anisotropic particles”. *Soft Matter* 8 (syyskuu 2012), s. 9957–9971. DOI: 10.1039/C2SM25929J.
- [30] N. Storey. *Electronics : a systems approach*. 5. painos. Harlow, England ; Pearson, 2017. ISBN: 9780273773276.
- [31] URL: <https://plas-labs.com/products/glove-box-accessories/humidity> (viitattu 01.03.2022).
- [32] URL: <https://www.fishersci.fi/shop/products/glove-box-830-abc-exp-compact/11892742> (viitattu 21.02.2022).
- [33] L. B. Rockland. ”Saturated Salt Solutions for Static Control of Relative Humidity between 5° and 40° C”. *Analytical Chemistry* 32.10 (1960), s. 1375–1376. DOI: 10.1021/ac60166a055.
- [34] URL: <https://www.vaisala.com/fi/vaisala-humicap-technology> (viitattu 01.03.2022).
- [35] *Käyttäjän opas: Vaisala HUMICAP® -kosteus- ja lämpötilalähetinsarja HMT330*. Vaisala. Helsinki, Finland, 2014. URL: <https://www.vaisala.com/sites/default/files/documents/HMT330%20User%27s%20Guide%20in%20Finnish%20M210566FI.pdf>.
- [36] *Operating instructions: Digital ALMEMO D6 sensor (V3.4 15.02.2016)*. Ahlborn, s. 14–16.

- [37] *Datasheet SHT25 Humidity and Temperature Sensor IC (Version 3 - May 2014)*. Sensirion. URL: https://developer.sensirion.com/fileadmin/user_upload/customers/sensirion/Dokumente/2_Humidity_Sensors/Datasheets/Sensirion_Humidity_Sensors_SHT25_Datasheet.pdf (viitattu 06.03.2020).
- [38] *Datasheet BMP180 Digital Pressure Sensor (V2.8 7.5.2015)*. Bosch Sensortec. URL: <https://eu.mouser.com/datasheet/2/783/BST-BMP180-DS000-1509579.pdf> (viitattu 06.03.2020).
- [39] *Product datasheet: PESDxL4UF; PESDxL4UG; PESDxL4UW Low capacitance unidirectional quadruple ESD protection diode arrays*. Nexperia. 2008. URL: https://assets.nexperia.com/documents/data-sheet/PESDXL4UF_G_W.pdf.
- [40] *Datasheet: Adaptive JUNIOR Controller ADJ-48-450-UR*. European Thermodynamics Limited. 2017. URL: <https://www.europanthermodynamics.com/products/datasheets/ADJ-48-450-UR%20JUNIOR%20controller%20v4.pdf>.
- [41] URL: <https://www.meerstetter.ch/customer-center/compendium/70-peltier-elements> (viitattu 01.03.2022).
- [42] R. D. Knight. *Physics for Scientist and Engineers: A strategic approach: with modern physics*. 3. painos. Boston: Pearson, 2013.
- [43] A. Holik. "Optical Microscopy". Teoksessa: *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Toim. K. J. Buschow ym. Oxford: Elsevier, 2001, s. 6458–6463. ISBN: 978-0-08-043152-9. DOI: <https://doi.org/10.1016/B0-08-043152-6/01142-6>.
- [44] URL: <https://www.edmundoptics.com/knowledge-center/application-notes/imaging/contrast/> (viitattu 07.05.2022).
- [45] URL: <https://www.nikonusa.com/en/learn-and-explore/a/products-and-innovation/what-is-a-lens-mtf-chart-how-do-i-read-it.html> (viitattu 22.02.2022).
- [46] URL: <https://www.dpreview.com/articles/8095816568/sensorsizes> (viitattu 20.04.2020).

- [47] *Model KX InfiniMax Long Distance Microscope System*. Infinity, 2019. URL: <https://www.infinity-usa.com/wp-content/uploads/2019/01/Model-KX-InfiniMax-OEM.pdf> (viitattu 22.03.2020).
- [48] URL: <https://vitalvisiontechnology.com/machine-vision-components/firewire-cameras/stingray-f-080b/> (viitattu 22.03.2020).
- [49] URL: <https://www.olympus-lifescience.com/en/camera/color/sc100> (viitattu 22.03.2020).
- [50] S. Taylor. "CCD and CMOS Imaging Array Technologies: Technology Review" (1999).
- [51] *The PocketGoniometer User's Manual*.
- [52] J. R. Taylor. *An Introduction to Error Analysis: The Study of Uncertainties in Physical Measurements*. 2. painos. University Science Books, 1997. ISBN: 0935702423.

A Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit

Taulukossa 14 on kuvailtu kaikki tehdyt kokeet. Näytesarjat 46-62 on tehty huoneenlämmössä hanskakaapissa lukuunottamatta muutamia näytteitä, joissa kosteuden kohdalla lukee huone. Näytteet, joissa lukee huone on tehty hanskakaapin ulkopuolella huoneilmassa. Näytesarjat 63-71 on tehty omatekoisessa kosteuskammiossa, jolloin myös näytealustan lämpötilaa oli mahdollista säätää. Näytesarjoissa 46-55 esiintyi kokeita häiritseviä tärinöitä, joista suurin osa aiheutui kosteudensäätäjistä. Näytesarjasta 55 eteenpäin suurimmasta osasta näytteistä on otettu videokuvaa kaukomikroskoopilla.

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
<p>Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl) RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)</p>						
46	EH20180629	1	8	3	82	-
		2	8	3	82	-
		3	8	3	82	-
		4	8	3	huone	-
		5	8	3	huone	-
		6	8	3	huone	-
		7	?	?	?	-
		8	?	?	goni?	-
		9	8	3	15	-
		10	8	3	15	-
		11	8	3	15	-
47	EH20180705	1	8	3	50	-
		2	8	3	50	-
		3	8	3	40	-
		4	8	3	40	-

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl) RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)						
		5	8	3	30	-
		6	8	3	30	-
		7	8	3	20	-
		8	8	3	20	-
48	EH20180706	1	8	3	10	-
		2	8	3	10	-
		3	8	3	10	-
		4	8	3	10	-
		5	8	0,5	10	-
		6	8	0,5	10	-
		7	8	0,2	10	-
		8	8	0,2	10	-
49	EH20180709	1	8	3	12	-
		2	8	0,5	12	-
		3	8	0,5	20	-
		4	8	3	20	-
		5	8	3	30	-
		6	8	0,5	30	-
		7	8	0,5	25	-
		8	8	3	25	-
50	EH20180720	1	8	1	30	-
		2	8	1	30	-
		3	8	1	30	-
		4	8	1	30	-
		5	8	1	30	-
		6	8	1	30	-
51	EH20180723	1	2	1	30	-
		2	2	1	30	-

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
<p>Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl) RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)</p>						
		3	4	1	30	-
		4	4	1	30	-
		5	6	1	30	-
		6	6	1	30	-
		7	8	1	30	-
		8	8	1	30	-
52	EH20180724	1	2	1	10	-
		2	2	1	10	-
		3	4	1	10	-
		4	4	1	10	-
		5	6	1	10	-
		6	6	1	10	-
		7	8	1	10	-
		8	8	1	10	-
53	EH20180725	1	2	3	10	-
		2	2	3	10	-
		3	4	3	10	-
		4	4	3	10	-
		5	6	3	10	-
		6	6	3	10	-
		7	8	3	10	-
		8	8	3	10	-
54	EH20180730	1	1	1	10	-
		2	2	1	10	-
		3	3	1	10	-
		4	4	1	10	-
		5	5	1	10	-
		6	6	1	10	-

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl) RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)						
		7	7	1	10	-
		8	8	1	10	-
55	EH20180807	1	2	3	10	-
		2	2	3	10	-
		3	2	3	10	-
		4	2	3	10	-
		5	-	-	-	-
		6	2	3	10	-
56	EH20180809	1	4	3	10	-
		2	4	3	10	-
		3	4	3	10	-
		4	6	3	10	-
		5	6	3	10	-
		6	6	3	10	-
57	EH20180810	1	8	3	10	-
		2	8	3	10	-
		3	8	3	10	-
		4	2	3	10	-
		5	2	3	10	-
		6	2	3	10	-
58	EH20180814	1	8	3	60	-
		2	8	3	60	-
		3	8	3	60	-
		4	2	3	60	-
		5	2	3	60	-
		6	2	3	60	-
59	EH20180816	1	4	3	60	-
		2	4	0,2	60	-

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl) RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)						
		3	4	3	60	-
		4	6	3	60	-
		5	6	0,2	60	-
		6	6	3	60	-
60	EH20180821	1	6	0,2	20	-
		2	6	1	20	-
		3	6	3	20	-
		4	6	0,2	30	-
		5	6	1	30	-
		6	6	1	30	-
		7	6	0,2	40	-
		8	6	1	40	-
		9	6	3	40	-
61	EH20180823	1	6	1	10	-
		2	6	0,2	10	-
		3	6	3	30	-
		4	6	1	50	-
62	EH20180824	1	6	0,2	50	-
		2	6	1	60	-
		3	6	3	50	-
		4	6	1	60	-
		5	6	0,2	huone	-
63	EH20190702	1	8	1	100	-
		2	8	1	100	-
64	EH20190724	1	8	?	80	23
		2	8	?	80	23
		3	8	?	80	30
		4	8	?	80	30

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl) RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)						
65	EH20190730	1	4	1	80	26
		2	4	1	76	
		3	4	1	76	26
		4	4	1	80	25
66	EH20190801	1	4	1	<10	
		2	4	1	<10	
		3	4	1	<10	26
		4	4	1	<10	30
		5	4	1	<10	34
		6	4	1	<10	38
67	EH20190802	1	4	1	100	26
		2	-	-	-	
		3	4	1	100	34
		4	4	1	100	25
		5	4	1	100	38
68	EH20190805	1	4	1	10	20
		2	4	1	<10	20
		3	4	1	<10	18
69	EH20190806	1	4	0,2	<10	20
		2	4	0,2	<10	18
		3	4	0,2	<10	16
		4	4	0,2	<10	22
		5	4	0,2	<10	26
70	EH20190807	1	4	0,2	<10	30
		2	4	0,2	<10	30
		3	4	0,2	<10	34
		4	4	0,2	<10	38
		5	4	0,2	80	26

Taulukko 14. Tehdyt kokeet ja kokeiden parametrit.

Nr	Koesarja	N	D	p	RH-%	T
<i>Nr – Näytesarjan numero Koesarja – Koesarjan nimi N – Näytteen numero</i>						
<i>D – Deposition vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) p – vesipisaran koko (µl)</i>						
<i>RH-% – Suhteellinen kosteus T – Näytealustan lämpötila (°C)</i>						
71	EH20190808	1	4	0,2	80	30
		2	4	0,2	80	30
		3	4	0,2	80	34
		4	4	0,2	80	38
		5	4	0,2	80	24
		6	4	0,2	80	22

B Kokeista määritettyjä suureita

Taulukossa 15 on määritetty tyhjentymisrenkaan sisä- ja ulkohalkaisijat näytteistä, joista on otettu optisen mikroskoopin kuva. Vaikka näytesarjoissa 51-54 esiintyi kokeita häiritseviä tärinöitä, tämän ei uskota juurikaan vaikuttaneen tyhjentymisrenkaan mittoihin. Aivan kaikkia näytesarjoja ei ole käyty läpi määrittämiseen kuluvan ajan vuoksi.

Taulukko 15. Näytteistä määritetyt tyhjentymisrenkaan mitat.

Nr	N	p	D _{in}	D _{out}	D _{in} /D _{out}
Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero p – vesipisaran koko (μl) D _{in} – Tyhjentymisrenkaan sisähalkaisija (mm) D _{out} – Tyhjentymisrenkaan ulkohalkaisija (mm) D _{in} /D _{out} – Sisä- ja ulkohalkaisijan suhde (%)					
51	1	1	2,5	3,1	82
	2	1	2,4	2,9	84
	3	1	2,0	2,3	89
	4	1	2,3	2,8	83
	5	1	2,3	2,9	79
	6	1	2,3	2,8	81
	7	1	2,2	2,8	79
	8	1	2,2	2,7	81
52	1	1	2,4	2,8	86
	2	1	2,3	2,7	83
	3	1	2,2	2,7	81
	4	1	2,2	2,7	81
	5	1	2,0	2,7	77
	6	1	2,1	2,7	78
	7	1	2,2	2,8	80
	8	1	2,2	2,7	80
53	1	3	3,3	3,7	90
	2	3	3,5	3,9	90

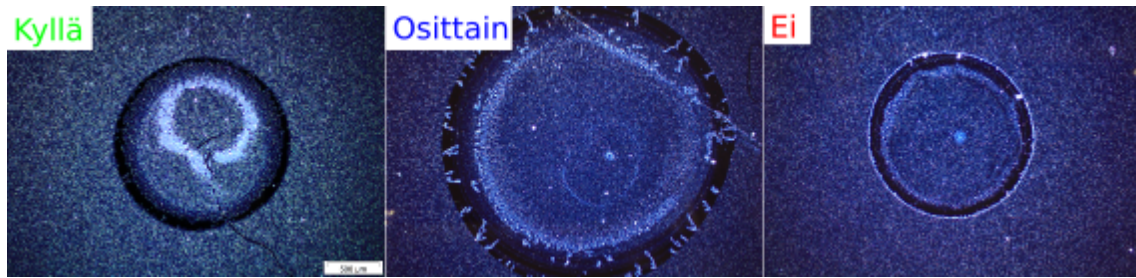
Taulukko 15. Näytteistä määritetyt tyhjentymisrenkaan mitat.

Nr	N	p	D _{in}	D _{out}	D _{in} /D _{out}
Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero p – vesipisaran koko (μl) D _{in} – Tyhjentymisrenkaan sisähalkaisija (mm) D _{out} – Tyhjentymisrenkaan ulkohalkaisija (mm) D _{in} /D _{out} – Sisä- ja ulkohalkaisijan suhde (%)					
	3	3	3,0	3,5	86
	4	3	3,3	3,9	86
	6	3	3,7	4,4	84
	7	3	3,3	4,1	79
54	1	1	2,3	2,8	84
	2	1	2,2	2,5	88
	3	1	2,2	2,6	85
	4	1	2,2	2,8	81
	5	1	2,1	2,7	78
	6	1	2,1	2,6	80
	7	1	2,1	2,7	80
57	1	3	3,5	4,0	86
	2	3	2,9	3,9	75
	3	3	3,4	4,1	84
	4	3	3,3	3,9	85
	5	3	3,2	3,8	84
	6	3	3,2	3,9	83
58	1	3	2,9	4,0	73
	2	3	3,1	4,0	76
	3	3	3,1	3,9	78
	4	3	3,4	3,8	89
	5	3	3,3	3,7	90
	6	3	3,2	3,5	90
59	1	3	3,3	4,3	76
	2	0,2	1,7	2,0	83
	3	3	3,3	4,0	83
	4	3	3,1	3,9	80
	5	0,2	1,7	1,9	93

Taulukko 15. Näytteistä määritetyt tyhjentymisrenkaan mitat.

Nr	N	p	D_{in}	D_{out}	D_{in}/D_{out}
<i>Nr</i> – Näytesarjan numero <i>N</i> – Näytteen numero <i>p</i> – vesipisaran koko (μl) <i>D_{in}</i> – Tyhjentymisrenkaan sisähalkaisija (mm) <i>D_{out}</i> – Tyhjentymisrenkaan ulkohalkaisija (mm) <i>D_{in}/D_{out}</i> – Sisä- ja ulkohalkaisijan suhde (%)					
	6	3	3,0	3,7	82
60	1	0,2	1,7	1,8	94
	2	1	2,4	2,7	88
	3	3	3,2	3,8	84
	4	0,2	1,6	1,7	94
	5	1	2,3	2,6	86
	6	1	2,1	2,6	84
	7	0,2	1,5	1,7	86
	8	1	2,1	2,5	82
	9	3	2,9	3,6	81
61	1	1	2,3	2,8	84
	2	0,2	1,7	1,8	94
	3	3	3,1	3,9	78
	4	1	2,2	2,7	82
62	1	0,2	1,5	1,7	90
	2	1	2,5	2,7	91
	3	3	3,1	3,7	82
	4	1	2,1	2,6	81
	5	0,2	1,5	1,6	92

Taulukossa 16 on määritetty depositiomateriaalin irtoamista reunoilta näytteistä, joista on otettu optisen mikroskoopin kuva. Kuvassa 61 on esimerkki kuvat taulukon kategorioista.



Kuva 61. Esimerkki taulukon 16 kategorioista. Kyllä-kategoriaan kuuluu näytteitä, joissa depositiomateriaali on selvästi irronnut reunoilta. Ei-kategoriaan puolestaan näytteitä, joissa depositiomateriaalia on selvästi jäänyt reunoille. Osittain-kategoriassa depositiomateriaali on osittain irronnut ja osittain jäänyt kiinni reunalle. Kuvan esimerkki näytteet ovat vasemmalta oikealle EH20180824-1, EH20190801-3 ja EH20190806-3.

Taulukko 16. Depositiomateriaalin irtoaminen laidalta

Nr	N	D	Irronnut
<p>Nr – Näyttesarjan numero N – Näytteen numero D – Depositon vahvuus (pisaraa 0,1 mg/ml liuosta) Irronnut – <i>Kyllä: Depositomateriaali on irronnut laidalta. Ei: Depositomateriaali ei ole irronnut laidalta. Osittain: Depositomateriaali on osittain irronnut laidalta.</i></p>			
46	1	8	Osittain
	3	8	Ei
	10	8	Osittain
47	1	8	Osittain
	2	8	Osittain
	3	8	Osittain
	4	8	Ei
	5	8	Ei
	6	8	Ei
50	3	8	Ei
51	1	2	Ei
	2	2	Ei
	3	4	Ei
	4	4	Ei
	5	6	Ei
	6	6	Ei

Taulukko 16. Depositionmateriaalin irtoaminen laidalta

Nr	N	D	Irronnut
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero D – Depositon vahvuus (pissaraa 0,1 mg/ml liuosta) Irronnut – Kyllä: Depositionmateriaali on irronnut laidalta. Ei: Depositionmateriaali ei ole irronnut laidalta. Osittain: Depositionmateriaali on osittain irronnut laidalta.</p>			
	7	8	Osittain
	8	8	Osittain
52	1	2	Ei
	2	2	Ei
	3	4	Ei
	4	4	Osittain
	5	6	Kyllä
	6	6	Kyllä
	7	8	Kyllä
	8	8	Kyllä
53	1	2	Ei
	2	2	Ei
	3	4	Osittain
	4	4	Ei
	6	6	Kyllä
	7	8	Kyllä
	54	1	1
2		2	Ei
3		3	Ei
4		4	Osittain
5		5	Osittain
6		6	Ei
7		7	Ei
55	2	2	Ei
	3	2	Ei
56	1	4	Osittain
	2	4	Osittain

Taulukko 16. Depositomateriaalin irtoaminen laidalta

Nr	N	D	Irronnut
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero D – Depositon vahvuus (pi-saraa 0,1 mg/ml liuosta) Irronnut – Kyllä: Depositomateriaali on irronnut laidalta. Ei: Depositomateriaali ei ole irronnut laidalta. Osittain: Depositomateriaali on osittain irronnut laidalta.</p>			
	4	6	Ei
	5	6	Ei
57	1	8	Kyllä
	2	8	Kyllä
	3	8	Kyllä
	4	2	Ei
	5	2	Ei
	6	2	Ei
58	1	8	Kyllä
	2	8	Kyllä
	3	8	Kyllä
	4	2	Ei
	5	2	Ei
	6	2	Ei
59	1	4	Kyllä
	2	4	Osittain
	3	4	Osittain
	4	6	Kyllä
	5	6	Osittain
	6	6	Kyllä
60	1	6	Kyllä
	2	6	Kyllä
	3	6	Kyllä
	4	6	Kyllä
	5	6	Kyllä
	6	6	Kyllä
	7	6	Kyllä

Taulukko 16. Deposition materiaalin irtoaminen laidalta

Nr	N	D	Irronnut
<i>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero D – Depositon vahvuus (pi-saraa 0,1 mg/ml liuosta) Irronnut – Kyllä: Deposition materiaali on irronnut laidalta. Ei: Deposition materiaali ei ole irronnut laidalta. Osittain: Deposition materiaali on osittain irronnut laidalta.</i>			
	8	6	Kyllä
	9	6	Kyllä
61	1	6	Kyllä
	2	6	Kyllä
	3	6	Kyllä
	4	6	Kyllä
62	1	6	Kyllä
	2	6	Kyllä
	3	6	Kyllä
	4	6	Kyllä
	5	6	Kyllä
63	1	8	Ei
	2	8	Ei
66	2	4	Ei
	3	4	Osittain
	4	4	Osittain
	5	4	Kyllä
67	1	4	Ei
	3	4	Ei
	4	4	Ei
	5	4	Ei
69	1	4	Ei
	2	4	Ei
	3	4	Ei
	4	4	Ei
	5	4	Ei
70	1	4	Ei

Taulukko 16. Depositomateriaalin irtoaminen laidalta

Nr	N	D	Irronnut
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero D – Depositon vahvuus (pi-saraa 0,1 mg/ml liuosta) Irronnut – Kyllä: Depositomateriaali on irronnut laidalta. Ei: Depositomateriaali ei ole irronnut laidalta. Osittain: Depositomateriaali on osittain irronnut laidalta.</p>			
	2	4	Ei
	3	4	Ei
	4	4	Ei
	5	4	Ei
71	1	4	Ei
	2	4	Ei
	3	4	Ei
	4	4	Ei
	5	4	Ei
	6	4	Ei

Taulukossa 17 on määritetty depositiorengaaseen liittyviä asioita. Näitä asioita ovat löytyykö näytteeltä depositiorengasta, renkaan koko ja renkaan vahvuus.

Taulukko 17. Depositiorengaasta määritettyjä asioita.

Nr	N	R	Vahvuus
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero R/koko – R: Näytteelle on selkeä rengas. R?: Näytteellä on rengas, mutta ei yhtä selkeä. R??: Näytteellä ei ole rengasta. dps? ja dps: Näytteellä on depositiosilmä. Vahvuus – Muodostuneen redeposition vahvuus optisella mikroskoopilla katsottuna.</p>			
46	1	R?/pieni	vahva
	3	R?/pieni	vahva
	8	dps/pieni	vahva
47	1	dps?/pieni	vahva
	2	R?/?/pieni	vahva
	3	R?/pieni	vahva
	4	R?/pieni	-
	5	R?/pieni	-

Taulukko 17. Depositorenkaasta määritettyjä asioita.

Nr	N	R	Vahvuus
<i>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero R/koko – R: Näytteelle on selkeä rengas. R?: Näytteellä on rengas, mutta ei yhtä selkeä. R??: Näytteellä ei ole rengasta. dps? ja dps: Näytteellä on depositiosilmä. Vahvuus – Muodostuneen redeposition vahvuus optisella mikroskoopilla katsottuna.</i>			
	6	R?/pieni	-
50	3	R??/pieni	-
51	1	R??/ei	-
	2	R??/iso	heikko
	3	R??/ei	-
	4	dps?/pieni	-
	5	R??/pieni	vahva
	6	R??/pieni	vahva
	7	R/pieni	vahva
	8	R?/pieni	vahva
52	1	R?/iso	heikko
	2	R?/iso	heikko
	3	R?/iso	heikko
	4	R?/iso	heikko
	5	R?/iso	vahva
	6	R?/iso	vahva
	7	R?/iso	vahva
	8	R?/iso	vahva
53	1	R??/pieni	heikko
	2	R??/pieni	heikko
	3	R??/iso	vahva
	4	R??/pieni	vahva
	6	R??/iso	vahva
	7	R?/iso	vahva
	54	1	R?/iso
2		R?/pieni	heikko
3		R?/pieni	heikko

Taulukko 17. Depositionenkaasta määritettyjä asioita.

Nr	N	R	Vahvuus
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero R/koko – R: Näytteelle on selkeä rengas. R?: Näytteellä on rengas, mutta ei yhtä selkeä. R??: Näytteellä ei ole rengasta. dps? ja dps: Näytteellä on depositiosilmä. Vahvuus – Muodostuneen redeposition vahvuus optisella mikroskoopilla katsottuna.</p>			
	4	R?	vahva
	5	R?/pieni	vahva
	6	R?/pieni	vahva
	7	R/pieni	vahva
55	3	R/pieni	heikko
56	1	R/iso	vahva
	2	R/iso	vahva
	4	R/iso	vahva
	5	R/iso	vahva
	6	R/iso	vahva
57	1	R	vahva
	2	R	vahva
	3	R	vahva
	4	R/iso	-
	5	R/iso	-
	6	R/iso	-
58	1	R/pieni	vahva
	2	R/pieni	vahva
	3	R/pieni	vahva
	4	R?/pieni	heikko
	5	R?/pieni	heikko
	6	R?/pieni	heikko
59	1	R/pieni	vahva
	2	R/iso	-
	3	R/pieni	-
	4	R/pieni	vahva
	5	R/iso	-

Taulukko 17. Depositorengaasta määritettyjä asioita.

Nr	N	R	Vahvuus
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero R/koko – R: Näytteelle on selkeä rengas. R?: Näytteellä on rengas, mutta ei yhtä selkeä. R??: Näytteellä ei ole rengasta. dps? ja dps: Näytteellä on depositiosilmä. Vahvuus – Muodostuneen redeposition vahvuus optisella mikroskoopilla katsottuna.</p>			
	6	R/pieni	vahva
60	1	R/iso	-
	2	R/iso	vahva
	3	R	vahva
	4	R/iso	-
	5	R	vahva
	6	R/iso	vahva
	7	R	-
	8	R/pieni	vahva
	9	R/pieni	vahva
61	1	R/iso	vahva
	2	R/iso	vahva
	3	R/iso	vahva
	4	R	vahva
62	1	R	-
	2	R	-
	3	R/pieni	vahva
	4	R?/pieni	-
	5	R	heikko
63	1	R??/iso	vahva
	2	R??/iso	vahva
66	2	R??	-
	3	R?/iso	heikko
	4	R?	-
	5	R?/pieni	-
	6	R??	-
	67	1	dps?

Taulukko 17. Depositionenkaasta määritettyjä asioita.

Nr	N	R	Vahvuus
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero R/koko – R: Näytteelle on selkeä rengas. R?: Näytteellä on rengas, mutta ei yhtä selkeä. R??: Näytteellä ei ole rengasta. dps? ja dps: Näytteellä on depositiosilmä. Vahvuus – Muodostuneen redeposition vahvuus optisella mikroskoopilla katsottuna.</p>			
	2	R??/iso	-
	3	R??/iso	-
	4	R??	-
69	5	R?/iso	vahva
	1	R??	-
	2	R??	-
	3	R?	-
	4	R??	-
	5	R??	-
70	1	R??/iso	heikko
	2	R??/iso	heikko
	3	R?/iso	heikko
	4	R?/iso	heikko
	5	R??/iso	heikko
71	1	R??	-
	2	R?/iso	heikko
	3	R??/iso	heikko
	4	R?/iso	heikko
	5	R??	-
	6	R??	-

Taulukossa 18 on videolta jälkikäteen määritettyjä näytteiden kuivumisaikoja. Kaikkia tehtyjä kokeita ei ole käyty läpi, koska kaikista ei ole videota. Lisäksi kaikista videoista ei pystynyt määrittämään kuivumisaikaa, koska pisaran kuivumista ei ole kuvattu kokonaan. Näytesarjat 59-62 on tehty hanskakaapissa huoneenlämmössä ilman lämmitettävää näytealustaa. Näytesarjat 69-71 on tehty omavalmisteisessa kosteuskammiossa lämmitettävällä näytealustalla. Näytesarjoissa 69-71 muutamat ensi sekunnit jäävät näkemättä pisaran laitosta, sillä näytteen siirtäminen näytealustalle

vie aikaa. Suhteellinen kosteus on pyöristetty 10 % tarkkuuteen.

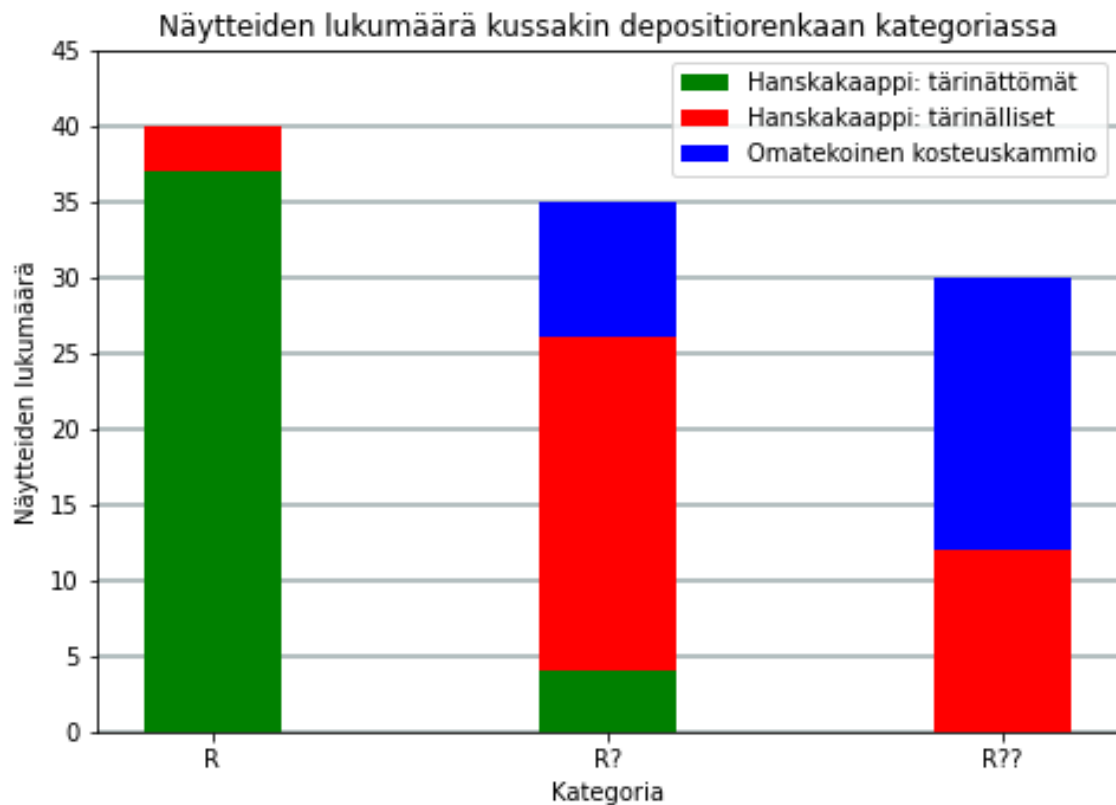
Taulukko 18. Kokeista määritetyt kuivumisaajat.

Nr	N	p	RH-%	Kuivumisaika	T
<p>Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero p – vesipisaran koko (μl) RH-% – Suhteellinen kosteus (%) Kuivumisaika – Pisaran kuivumiseen kulunut aika (s) T – Näytealustan lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)</p>					
59	2	0,2	60	406	huone
	3	3	60	1354	huone
	4	3	60	1409	huone
	5	0,2	60	397	huone
	6	3	60	1360	huone
60	1	0,2	20	208	huone
	2	1	20	417	huone
	3	3	20	803	huone
	5	1	30	487	huone
	7	0,2	40	272	huone
	8	1	40	586	huone
	9	3	40	1062	huone
61	1	1	10	347	huone
	2	0,2	10	158	huone
	3	3	30	779	huone
	4	1	50	600	huone
62	1	0,2	50	261	huone
	2	1	60	803	huone
	3	3	50	1215	huone
69	1	0,2	alle 10	260	20
	2	0,2	alle 10	290	18
	3	0,2	alle 10	320	16
	4	0,2	alle 10	250	22
	5	0,2	alle 10	150	26
70	2	0,2	alle 10	110	30
	3	0,2	alle 10	90	34
	4	0,2	alle 10	80	38

Taulukko 18. Kokeista määritetyt kuivumisajat.

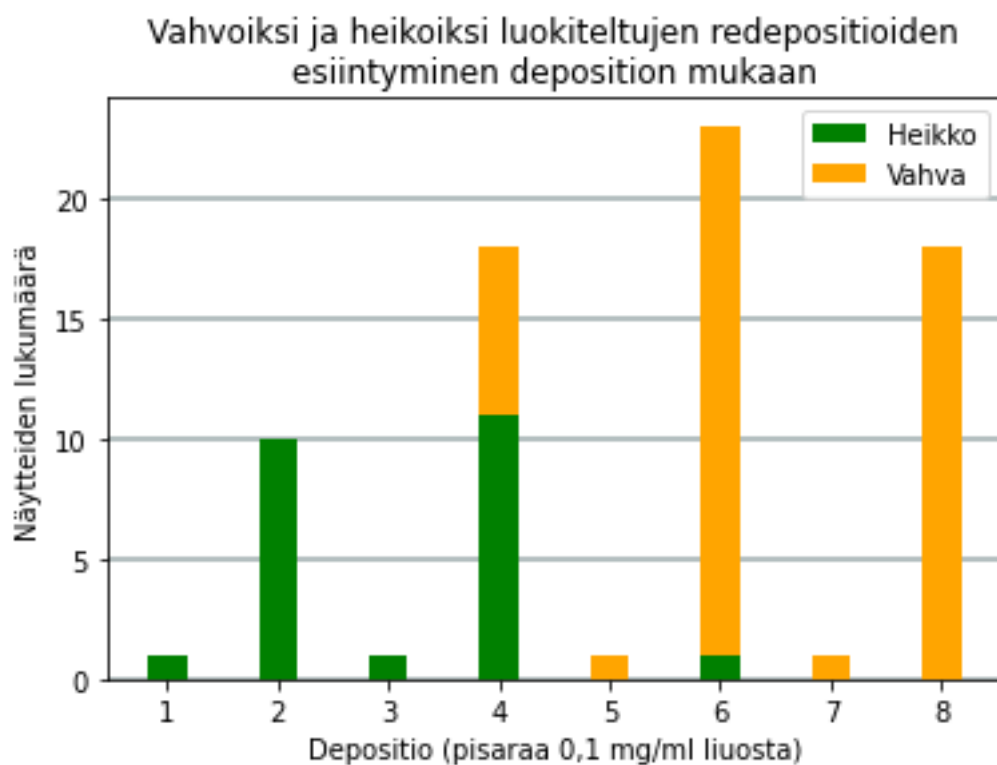
Nr	N	p	RH-%	Kuivumisaika	T
Nr – Näytesarjan numero N – Näytteen numero p – vesipisaran koko (μl) RH-% – Suhteellinen kosteus (%) Kuivumisaika – Pisaran kuivumiseen kulu- nut aika (s) T – Näytealustan lämpötila ($^{\circ}\text{C}$)					
	5	0,2	80	480	26
71	2	0,2	80	210	30
	3	0,2	80	150	34
	4	0,2	80	70	38
	5	0,2	80	1600	24

C Kokeista tehtyjä kuvaajia ja diagrammeja

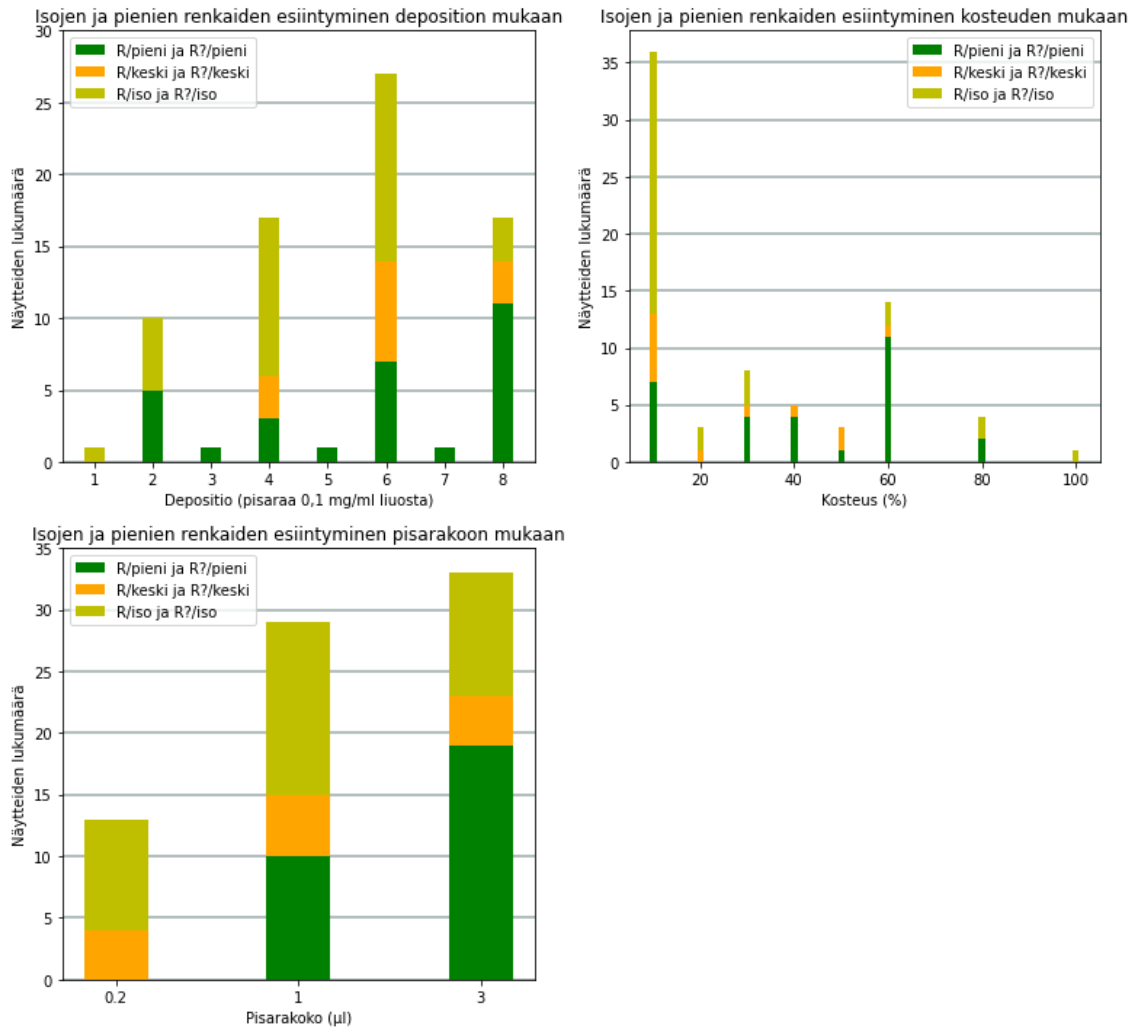


Kuva 62. Kuvassa on pylväsdiagrammi, josta huomaamme, että selkeä rengasdepositio syntyy hanskakaapissa tehdyissä tärinättömissä kokeissa. Pylväsdiagrammin tekemiseen on käytetty liitteen B taulukkoa 17.

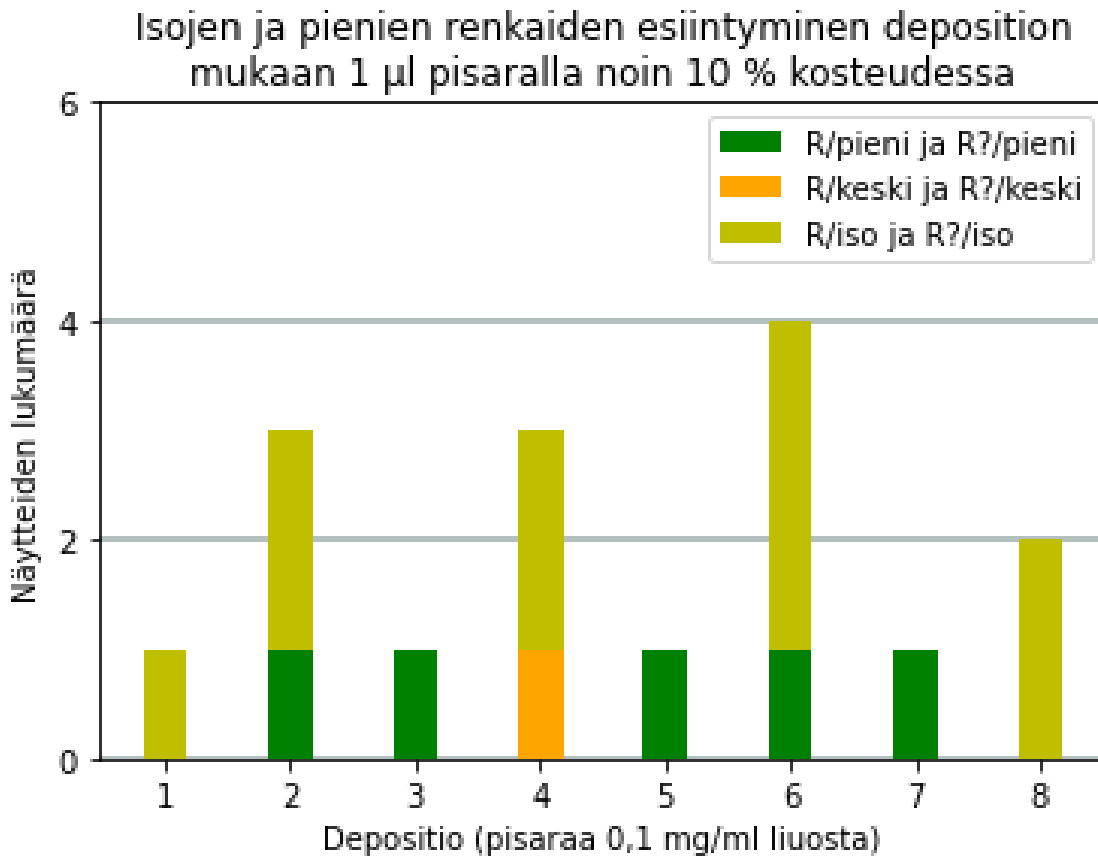
Kuvissa 67, 68 ja 69 on eri lämpötiloissa alle 10 % kosteudessa määritettyjä pisaran halkaisijoita pisaran laittohetkestä kuluneen ajan funktiona. Kuvassa 70 on noin 80 % kosteudessa määritettyjä pisaran halkaisijoita pisaran laittohetkestä kuluneen ajan funktiona.



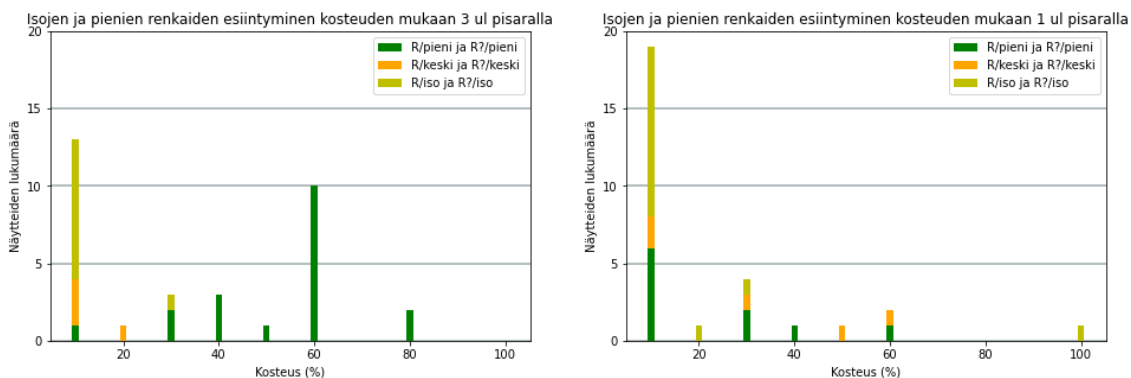
Kuva 63. Kuvassa on pylväsdiagrammi vahvoiksi ja heikoiksi luokiteltujen redepositioiden esiintymisestä deposition funktiona. Vähemmän yllättäen heikoilla depositioilla muodostuu heikkoja redepositioita ja vahvoilla depositioilla vahvoja redepositioita. Pylväsdiagrammien tekemiseen on käytetty liitteen B taulukkoa 17 ja liitteen A taulukkoa 14.



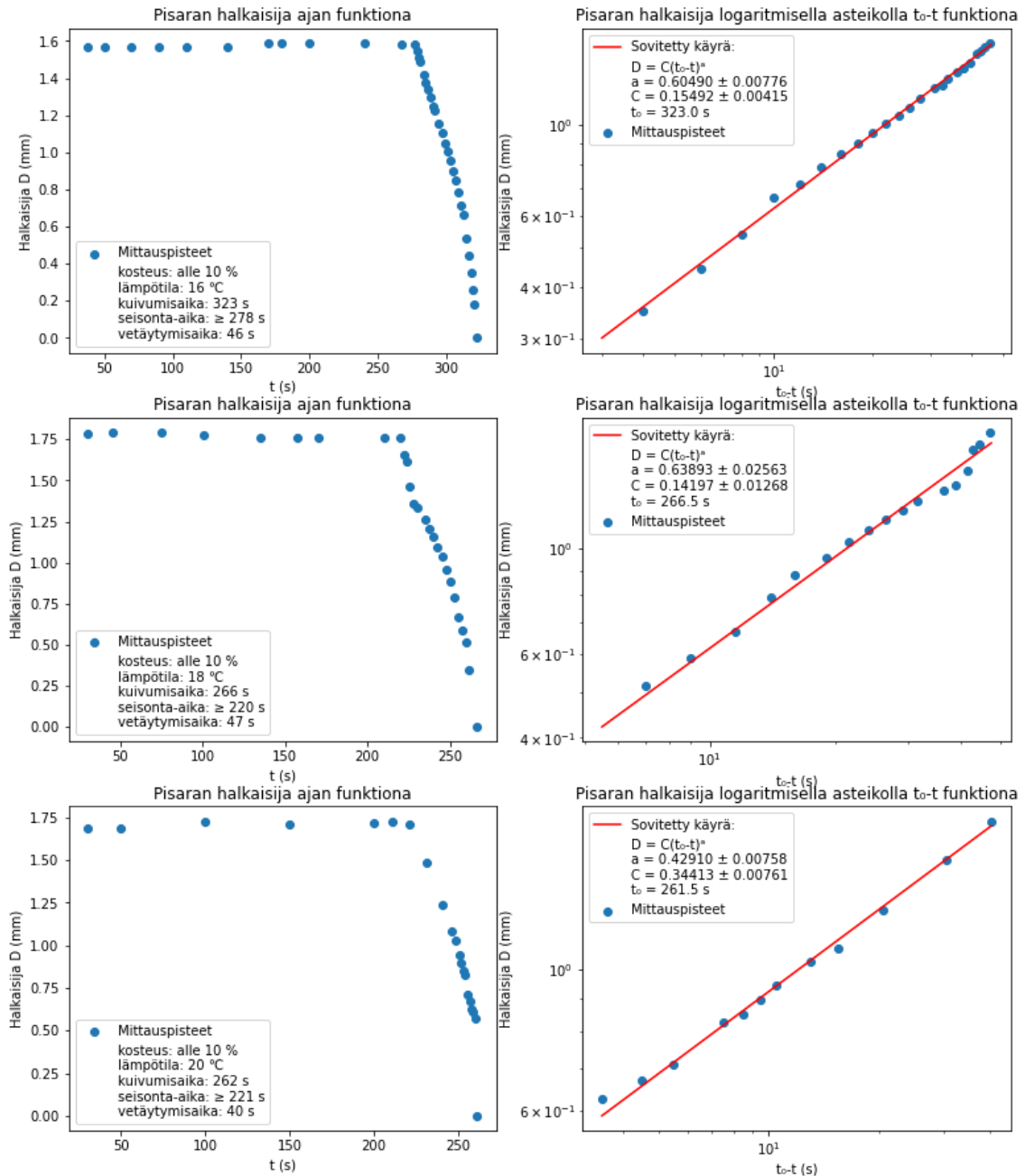
Kuva 64. Kuvassa on kolme pylväsdiagrammia. Pylväsdiagrammeissa on tutkittu isojen ja pienien renkaiden esiintymistä deposition, kosteuden ja pisarakoon mukaan. Näissä pylväsdiagrammeissa mitään parametria ei kuitenkaan ole kiinnitetty. Pylväsdiagrammien tekemiseen on käytetty liitteen B taulukkoa 17 ja liitteen A taulukkoa 14.



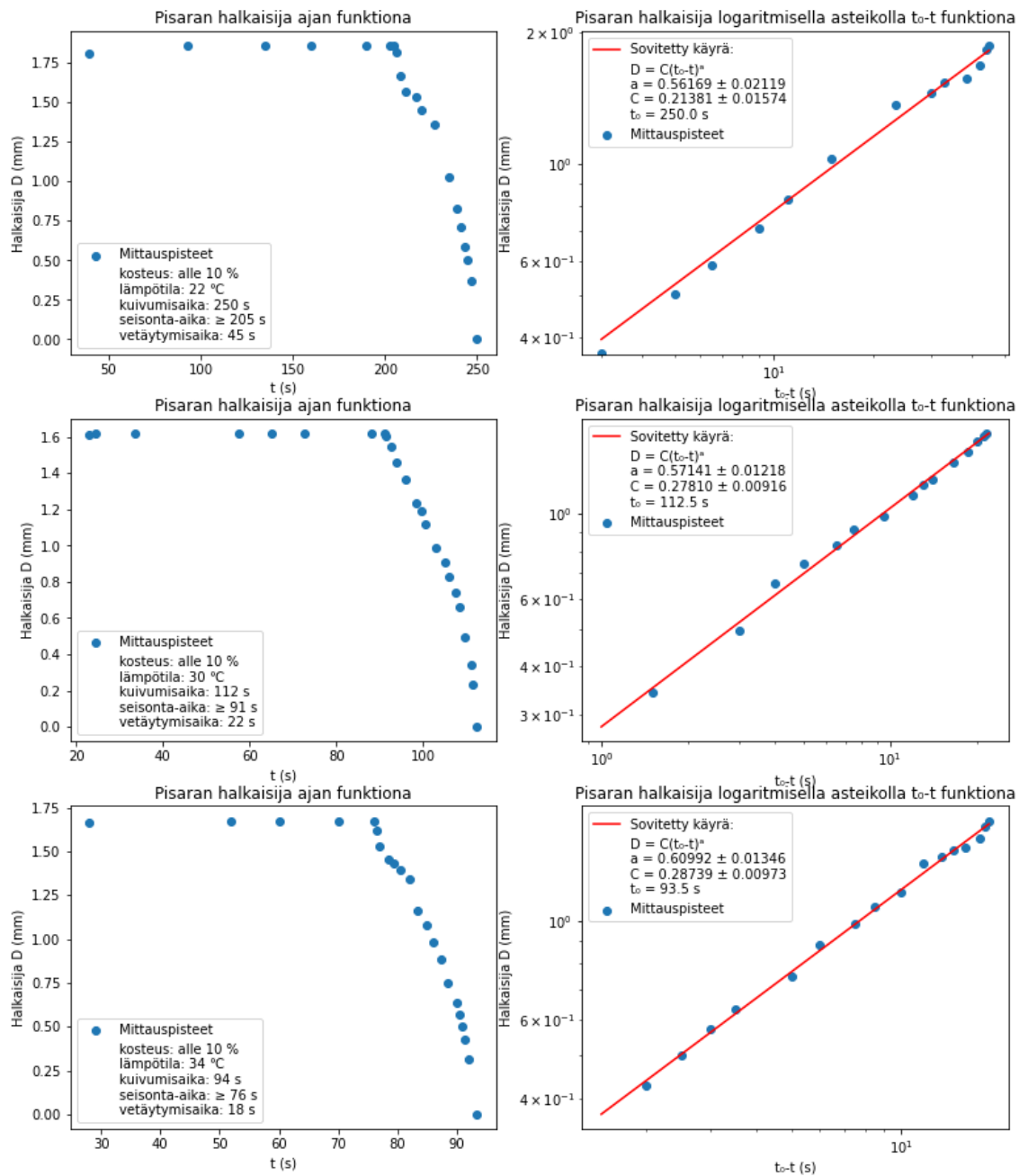
Kuva 65. Isojen pienien renkaiden esiintyminen deposition funktiona niin, että pisarakoko ja kosteus on kiinnitetty ja lämmitety näytteet on poistettu datasta. Pylväsdiagrammin tekemiseen on käytetty liitteen B taulukkoa 17 ja liitteen A taulukkoa 14.



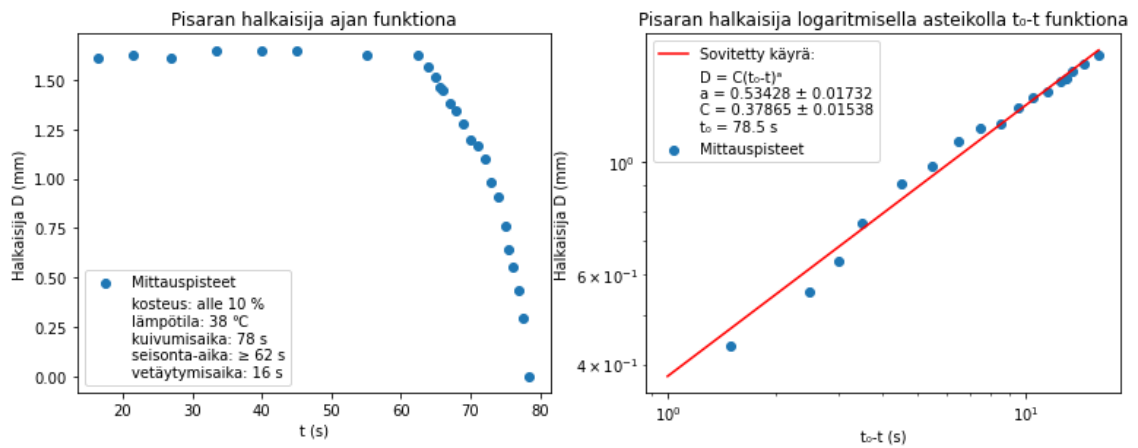
Kuva 66. Isojen pienien renkaiden esiintyminen kosteuden funktiona niin, että pisarakoko on kiinnitetty. Pylväsdiagrammien tekemiseen on käytetty liitteen B taulukkoa 17 ja liitteen A taulukkoa 14.



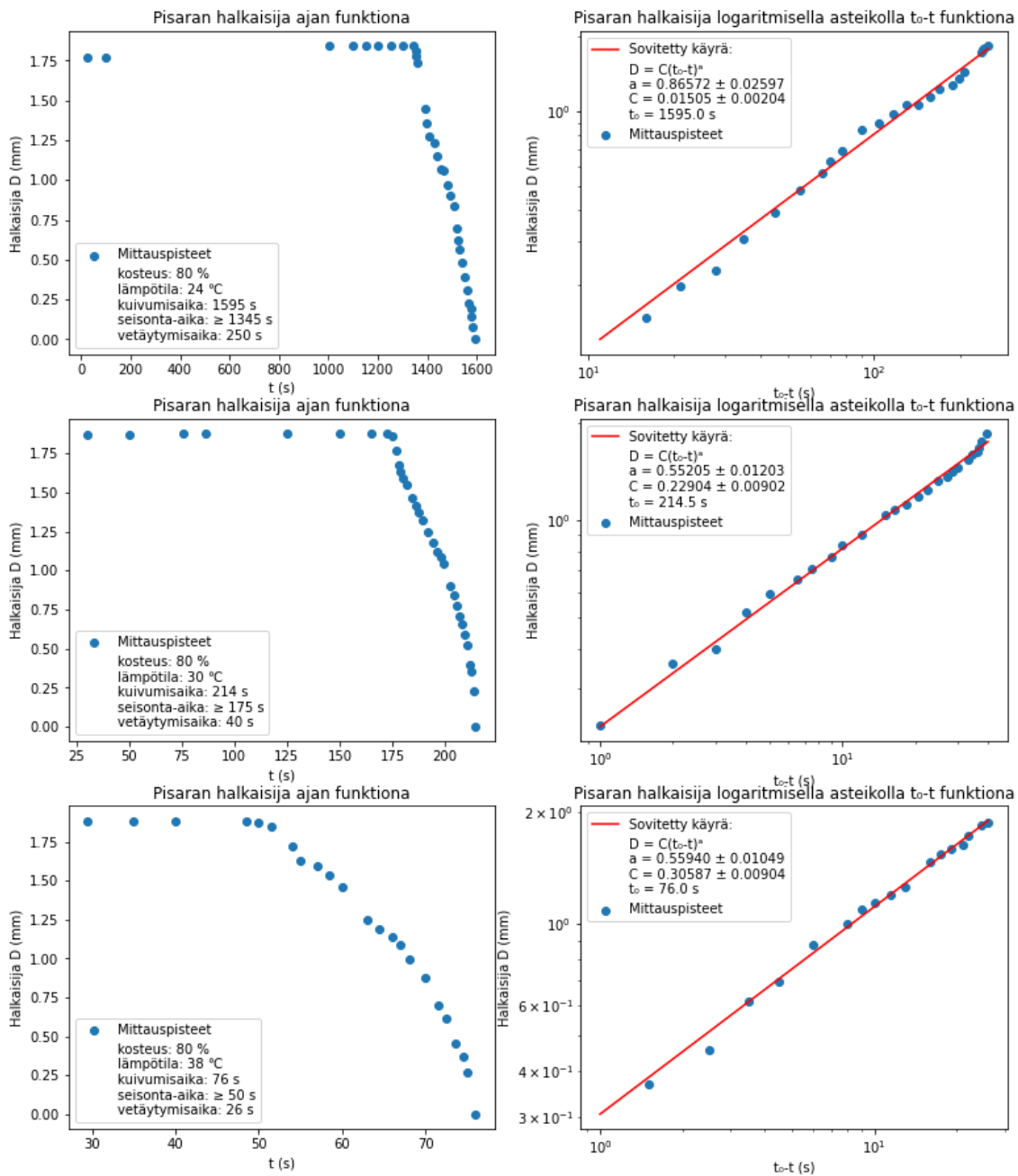
Kuva 67. Vasemmalla ylhäältä alaspain lukien pisanan halkaisija ajan funktiona näytteillä EH20190806-3, EH20190806-2 ja EH20190806-1. Oikealla samoille näytteillä yhtälön 38 mukainen Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` funktiolla tehty painottamaton epälineaarinen PNS-sovitus vetäytymisvaiheen datapisteille. Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` käyttää Levenberg-Marquardt algoritmia sovituksen tekemiseen.



Kuva 68. Vasemmalla ylhäältä alaspain lukien pisaran halkaisija ajan funktiona näytteillä EH20190806-4, EH20190807-2 ja EH20190807-3. Oikealla samoille näytteillä yhtälön 38 mukainen Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` funktiolla tehty painottamaton epälineaarinen PNS-sovitus vetäytymisvaiheen datapisteille. Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` käyttää Levenberg-Marquardt algoritmiä sovituksen tekemiseen.



Kuva 69. Vasemmalla pisaran halkaisija ajan funktiona näytteelle EH20190807-4. Oikealla samalle näytteelle yhtälön 38 mukainen Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` funktiolla tehty painottamaton epälineaarinen PNS-sovitus vetäytymisvaiheen datapisteille. Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` käyttää Levenberg-Marquardt algoritmia sovituksen tekemiseen.



Kuva 70. Vasemmalla ylhäältä alaspain lukien pisaran halkaisija ajan funktiona näytteillä EH20190808-5, EH20190808-2 ja EH20190808-4. Oikealla samoille näytteillä yhtälön 38 mukainen Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` funktiolla tehty painottamaton epälineaarinen PNS-sovitus vetäytymisvaiheen datapisteille. Pythonin `scipy.optimize.curve_fit` käyttää Levenberg-Marquardt algoritmiä sovituksen tekemiseen.