



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

ENNI HARTIKAINEN
TERMISESTI RUISKUTETUT MUOVIPINNOITTEET ARKTISISSA
OLOSUHTEISSA

Kandidaatintyö

Tarkastaja: TkT Heli Koivuluoto
Tarkastaja ja aihe hyväksytty
6. kesäkuuta 2017

TIIVISTELMÄ

ENNI HARTIKAINEN: Termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet arktisissa olosuhteissa

Tampereen teknillinen yliopisto

Kandidaatintyö, 29 sivua

Toukokuu 2018

Materiaalitekniikan kandidaatin tutkinto-ohjelma

Pääaine: Materiaalitekniikka

Ohjaaja: tohtori Heli Koivuluoto

Tarkastaja: tohtori Heli Koivuluoto

Avainsanat: terminen ruiskutus, muovipinnoitteet, jäänadheesio, jäätyminen

Jäätyminen aiheuttaa ongelmia erityisesti pohjoisilla alueilla, vuoristoissa sekä ilmassa. Jään kertyminen lentokoneiden rakenteisiin voi aiheuttaa onnettomuuksia, joissa menetetään useita ihmishenkiä. Jäätymistä pyritään estämään aktiivisesti jäänestoaineilla, kappaletta lämmittämällä tai mekaanisesti jäätä poistamalla, jolloin ympäristö kuormittuu kemikaalien ja energiankulutuksen takia. Jään kertyminen on mahdollista estää myös passiivisesti sellaisten pinnoitteiden avulla, joista jää irtoaa helposti tai joihin jää ei pääse kerääntymään ollenkaan.

Polymeerien terminen ruiskutus voisi olla yksi vaihtoehto matalan jäänadheesio pinnoitteiden tuottamisessa. Polymeerien termisen ruiskutuksen ongelmana on polymeerien matala sulamislämpötila ja lasisiirtymälämpötila, joiden takia termisen ruiskutuksen lämpötilaikkuna on pieni verrattuna metalleihin ja keraameihin. Polymeereille yleisin termisen ruiskutuksen menetelmä on liekkiruiskutus, sillä siinä käytettävät lämpötilat ovat plasmaruiskutusta ja suurnopeusliekkiruiskutusta matalammat. Pinnoite muodostuu osittain tai kokonaan sulaneiden partikkelien muokkautuessa voimakkaasti niiden iskeytyessä pinnoitettavaan pintaan.

Tässä työssä tutkittiin termisesti ruiskutetun polyeteenin (PE), fluorinoidun etyleenipropyleenin (PE) sekä PE:hen sekoitettujen mangaanisulfidin (MnS) ja molybdeenisulfidin (MoS₂) käyttäytymistä arktisissa olosuhteissa. Näytteet valmistettiin ja testattiin Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa. Testattaville pinnoitteille mitattiin vedellä kontaktikulmat sekä ennen että jälkeen jäädytyskokeiden. Koska kontaktikulmat eivät huomattavasti muuttuneet, voitiin päätellä, että kyseiset pinnoitteet sietivät kylmiä olosuhteita hyvin. Näytteille ei saatu mitattua selkeitä jäänadheesioarvoja, vaikka näytteet mitattiin kahden kertaan. Ensimmäisellä mittauskerralla osassa näytteistä jäätyminen epäiltiin tapahtuneen metallisubstraattissa, koska tulokset olivat hyvin korkeita. Toisella mittauskerralla jäädytyslaitteistossa ilmeni odottamattomia ongelmia ja tulokset olivat hyvin matalia. Tämän työn perusteella voidaan siis päätellä, että termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet soveltuvat kylmien olosuhteiden sovelluksiin, ja että jäätyoppi vaikuttaa suuresti pinnoitteen jäänadheesioon.

ABSTRACT

ENNI HARTIKAINEN: Thermally Sprayed Polymer Coatings in Arctic Environments

Tampere University of Technology

Bachelor of Science Thesis, 29 pages

May 2018

Bachelor's Degree Programme in Materials Science

Major: Materials Science

Examiner: Doctor Heli Koivuluoto

Keywords: icing, ice adhesion, thermal spraying, polymer coatings

Icing causes problems and even hazards in arctic or cold regions such as Scandinavia, the mountains and polar areas. In addition, aviation industry suffers from ice accretion on wings, which can cause accidents. Energy infrastructure such as wind turbines and power lines can get covered with ice and snow. Ice is generally removed by spraying anti-icing chemical on airplanes, removing ice mechanically from the turbine wings or heating the power lines. All these methods consume energy and damage the environment.

Thermally sprayed polymer coatings are light and ice adhesion can be lowered by adding supplements to the sprayed material. These kinds of coatings could be an environmentally friendly solution way of preventing ice accretion and lowering costs in material and energy section. The main issue with thermal spraying of polymers is their poor heat resistance. The most common method for polymer thermal spraying is combustion flame spraying, and new suitable materials are still found.

In this thesis polyethylene (PE) was combined with manganese sulphide (MnS), fluorinated ethylene-propylene (Fep), and molybdenum disulphide (MoS₂). These materials were combustion flame sprayed and the ice adhesions of these coatings were tested in the icing lab at Tampere University of Technology. Some significant variations in ice adhesion were recorded and after further testing it was concluded that the variation in recorded results was caused by different types of ice. Nonetheless, the coatings endured well in cold conditions and the tested materials were found to have potential as icephobic coating.

ALKUSANAT

Tämän kandidaatintyön kokeellinen osuus tehtiin Materiaaliopin laboratorion pinnoitus-tekniikan tutkimusryhmän avustuksella kesästä 2017 kesään 2018. Kiitän erityisesti työni ohjaajaa TkT Heli Koivuluotoa ohjeista, palautteesta ja kannustuksesta työni edetessä. Lisäksi kiitän DI Henna Niemelä-Anttosta mahdollisuudesta työskennellä kylmälaboratoriossa sekä perusteellisesta perehdytyksestä jäänadheesiolaitteiston sielunmaailmaan. Kiitän myös pinnoitustekniikan tutkimusryhmää mukavasta työskentelyilmapiiristä sekä kannustuksesta työni parissa.

Erityiskiitos läheisille sekä opiskelukavereille henkisestä tuesta ja kirittämisestä loppusuoralla. Aion mennä vapaaehtoisesti pakkaseen jatkossakin!

Tampereen Hervannassa 31.5.2018

Enni Hartikainen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	1
2.	TEORIA	3
2.1	Termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet	3
2.1.1	Ruiskutusmenetelmät	4
2.1.2	Prosessin muuttujien vaikutus pinnoitteeseen	5
2.1.3	Polymeerikomposiittien terminen ruiskutus	7
2.2	Jäätymiskäyttäytyminen	7
3.	KOKEELLINEN OSUUS	11
3.1	Pinnoitteiden valmistus	11
3.2	Näytteenvalmistus	14
3.3	Kastuvuus	15
3.4	Jäänadheesio mittaaminen	16
3.5	Pinnankarheuden mittaaminen	17
4.	TULOKSET	18
4.1	Kastuvuus	18
4.2	Jäänadheesio	21
4.3	Pinnankarheus	24
5.	ANALYYSI	25
6.	YHTEENVETO	27
	LÄHTEET	28

LYHENTEET JA MERKINNÄT

CA	eng. contact angle, kontaktikulma
DA_A	eng. advancing dynamic angle, etenevä dynaaminen kontaktikulma
DA_R	eng. reducing dynamic angle, vetäytyvä dynaaminen kontaktikulma
EMAA	etyleenimetakryylihapo
Feb	fluorinoitu etyleenipropyleni
glaze	märkä jäätyyppi
HVOF	eng. high velocity oxyfuel, suurnopeusliekkiruiskutus
Mixed ice	kuivan ja märän jäätyypin sekoitus
MnS	mangaanisulfidi
MoS ₂	molybdeenisulfidi
PA	polyamidi
PE	polyeteeni
PEA	polyesteriamidi
PEEK	polyeetterieetteriketoni
PP	polypropyleeni
rime	kuiva jäätyyppi, kuura
S _a	keskimääräinen pinnankarheus mitatulla pinta-alalla
S _z	suurin vaihtelu pinnassa olevien syvimpien ja korkeimpien kohtien välillä
S _{10z}	viiden korkeimman ja viiden syvimmän kohdan keskimääräistä vaihtelua
SLIPS	eng. slippery liquid impregnated porous surfaces, huokoinen materiaali, joka on kyllästetty voiteluaineella
TTY	Tampereen teknillinen yliopisto
VOC	eng. volatile organic compound, haihtuva orgaaninen yhdiste, joka voi olla terveydelle vaarallinen hengitettynä
<i>A</i>	pinta-ala, [m ²]
<i>F</i>	voima, [N]
<i>m</i>	massa, [kg]
<i>r</i>	säde, [m]
<i>t</i>	aika, [s]
<i>α</i>	kulmakiihtyvyys, [rad/s ²]
<i>τ</i>	leikkausvoima, jäänadheesio, [Pa]
<i>ω</i>	kulmanopeus [rad/s]

1. JOHDANTO

Auton tuulilasin raaputtaminen on monelle pohjoismaalaiselle tuttu talvinen tapa aloittaa aamu. Jään ja kuuran kertyminen auton tuulilasiin, liikennemerkkeihin ja jalkakäytävälle ovat ilmiöitä, jotka koetaan ärsyttävinä ja ongelmallisina. Jos jäätä pääsee kertymään suuria määriä ei-toivottuihin paikkoihin, voi aiheutua jopa vaaratilanteita. Esimerkiksi lentokoneiden siipiin kertyvä jää muuttaa siiven profiilia ja siten siihen vaikuttavaa aerodynamiikkaa, mikä voi aiheuttaa koneen putoamisen. [1, 2] Perinteisesti jäätymistä on pyritty estämään ruiskuttamalla esimerkiksi lentokoneiden pintaan jäänestoainetta ennen nousua tai esimerkiksi sähkölinjoja lämmittämällä. Jäätä pyritään poistamaan myös mekaanisesti esimerkiksi tuulilasia raaputtamalla tai putsaamalla tuulimyllyjen lapoja lennokkien avulla. Näissä keinoissa ongelmina ovat kuitenkin ympäristöön joutuvat kemikaalit sekä energiankulutus.

Tässä työssä jäätymisellä tarkoitetaan jäätymistä, joka tapahtuu ilmassa olevien pisaroiden kautta eikä niinkään suuren nestemäärän jäätymistä jääkimpaleeksi. Jäätä hylkivillä pinnoitteilla jäätymisen voitaisiin estää passiivisesti, jolloin sekä säästetään energiaa että suojellaan ympäristöä. [3] Tästä syystä yritetään löytää pinnoitteita, joilla on mahdollisimman matala jäänadheesio eli jää irtoaa pinnasta helposti tai ei tartu siihen ollenkaan. Näitä pinnoitteita voitaisiin hyödyntää esimerkiksi lentokoneissa ja tuulimyllyjen laivoissa, mutta myös kylmäsäilytystiloissa tai liikennemerkeissä.

Termisen ruiskutuksen saralla polymeerejä on käytetty pinnoitemateriaalina 1940-luvulta lähtien [4], ja eri menetelmille sopivia materiaaleja etsitään koko ajan lisää. Termisesti ruiskutettujen muovipinnoitteiden etuna on niiden tiiviys ja keveys. Pinnoitteen ominaisuuksiin vaikuttavat pinnoitemateriaalin lisäksi pinnoitusmenetelmä, prosessin lämpötila, ruiskutuksen aikainen partikkelinopeus sekä ruiskutusetaisyys. Polymeereille soveltuvia pinnoitusmenetelmiä ovat liekkiruiskutus, plasmaruiskutus sekä suurnopeusliekkiruiskutus. [5] Näistä menetelmistä kerrotaan tarkemmin alaluvussa 2.1.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on tutkia termisesti ruiskutettujen muovipinnoitteiden jäätymiskäyttäytymistä sekä sitä, millaisia vaikutuksia jäänadheesioon saadaan lisäämällä polyeteeniin (PE) muita ainesosia, kuten molybdeenisulfidia (MoS_2), mangaanisulfidia (MnS) ja fluorinoitua etyleenipropyyleeniä (Feb). Feb testataan myös itsenäisesti. MnS:n ja MoS_2 :n toivotaan alentavan PE:n jäänadheesiota toimimalla pinnoitteessa voiteluaineina. Työssä tutkitaan myös, miten pinnan kastuvuus ja pinnankarheus korreloivat jäänadheesioon kanssa sekä pohditaan, miten jäänadheesiota voitaisiin parantaa. Työtä

varten tutkittavat näytteet on valmistettu ja mittaukset tehty Tampereen teknillisen yliopiston (TTY) Materiaaliopin laboratorion tiloissa kesän ja syksyn 2017 sekä kevään 2018 aikana.

Työssä esitellään ensin termisen ruiskutuksen menetelmiä sekä niiden soveltuvuutta polymeerien termiseen ruiskutukseen. Lisäksi kerrotaan tarkemmin jäätymisestä ilmiönä sekä jäänadheesion merkityksestä jäätä hylkivien sovelluksien suunnittelussa. Työn kokeellisesta osuudesta kerrotaan tarkemmin alaluvussa 3 ja työn tulokset esitellään alaluvussa 4. Alaluvuissa 5 ja 6 analysoidaan tuloksia sekä tehdään lopulliset johtopäätökset saatujen tulosten perusteella.

2. TEORIA

Termisesti ruiskutettuja pinnoitteita käytetään pinnoitteiden hyvien ominaisuuksien kuten keveyden ja kulumiskestävyuden takia muun muassa auto- ja lentokonealaluissa. Lisäksi pinnoitusprosessi on nopea ja helppo. [4, 5] Termisesti ruiskutetut pinnoitteet ovat yleensä tiiviitä ja yhtenäisiä, mikä tuo etuja muun muassa korroosionkestossa. Tässä luvussa kerrotaan muovipinnoitteiden termisestä ruiskutuksesta ja kerrotaan jäätymisestä ilmiönä.

2.1 Termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet

Termisellä ruiskutuksella tarkoitetaan menetelmää, jossa pinnoitettavalle pinnalle ruiskutetaan hienojakoisia, kiinteitä tai osittain sulaneita partikkeleita kaasuvirtauksen mukana. Pintaan törmätessään partikkelin muoto muuttuu mekaanisesti ja se jähmettyy tiiviiksi kerrokseksi substraatin pinnalle. [5, 6] Terminen ruiskutus voidaan tehdä joko kuuma- tai kylmäruiskutuksena, ja ruiskutettava materiaali voi olla jauheena, lankana, tankona tai nesteinä. Ruiskutuksen aikana materiaali sulaa kokonaan tai osittain, jolloin partikkeleissa voi tapahtua myös virtaamista substraatin pinnassa ennen jähmettymistä. [5] Polymeerejä ruiskutetaan termisen hajoamisen välttämiseksi matalammassa lämpötiloissa kuin esimerkiksi metalleja. Ruiskutettava materiaali syötetään joko ruiskutuspuistoolin sisällä aksiaalisesti suuttimeen tai radiaalisesti suuttimen ulostuloaukon ulkopuolella. Pinnoitteen ominaisuuksiin vaikuttavat erityisesti ruiskutetun materiaalin partikkelikoko, lentoaika, liekin lämpötila sekä substraatin esilämmitys. [5] Polymeereille käytettyjä termisen ruiskutuksen menetelmiä ovat liekkiruiskutus, suurnopeusliekkiruiskutus (eng. *high velocity oxyfuel*, HVOF) sekä plasmaruiskutus, joista liekkiruiskutus on yleisin menetelmä. Menetelmistä kerrotaan lisää alaluvussa 2.1.1.

Termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet suojaavat substraattia korroosiolta ja kulumiselta [5, 7]. Polymeeripinnoitteiden sovelluksia ovat myös bioaktiiviset, magneettiset tai sähköjohtavat sekä –eristävät pinnat [5]. Termisen ruiskutuksen eduksi polymeerien pinnoitusprosessissa voidaan laskea se, että prosessissa ei tarvita terveydelle haitallisia helposti haihtuvia orgaanisia yhdisteitä (eng. *volatile organic compounds*, VOC) [4]. Liuotimia ei tarvita, koska polymeeri muokkautuu kineettisen energian ja lämpöenergian avulla. Polymeerin ei tarvitse olla edes täysin sula prosessin aikana, vaan pehmeä tila riittää. Lisäksi termisen ruiskutuksen avulla voidaan pinnoittaa laajoja pinta-aloja nopeasti paikan päällä myös kosteissa tai kylmissä olosuhteissa. [4, 5]

2.1.1 Ruiskutusmenetelmät

Polymeerien termisessä ruiskutuksessa sopiva ruiskutusmenetelmä valitaan ruiskutettavan materiaalin sekä pinnoitteeseen haluttujen ominaisuuksien mukaisesti. Eniten polymeerien termisessä ruiskutuksessa käytetty menetelmä on liekkiruiskutus [5, 6], sillä menetelmä on yksinkertainen ja halpa, ja siksi sitä käytetään erityisesti teollisuuden puolella. Liekkiruiskutuksessa liekin lämpötila on noin 3 000 °C ja partikkeli-kaasusuihkun nopeus enintään 100 m/s. Vaikka liekin lämpötila kuulostaa korkealta, liekkiruiskutus soveltuu hyvin matalan sulamispisteen omaaville polymeereille. Polymeerit eivät ehdi lämmetä prosessin aikana liikaa, jolloin ne eivät hajoa termisesti prosessin aikana. Polttokaasuna liekkiruiskutuksessa käytetään yleisimmin propaania ja asetyleeniä, jolloin liekin lämpötila riippuu hapen ja polttoaineen suhteesta. Jauheen partikkelikoko on tässä menetelmässä 50–180 µm, ja ruiskutusetaisyys vaihtelee ruiskutettavan polymeerin mukaisesti. Menetelmää on käytetty korroosiolta suojaaviin pinnoitteisiin esimerkiksi kaiteissa, silloissa ja sukellusveneiden pakojärjestelmissä. Koska liekkiruiskutuksessa liekin lämpötila ei nouse kovinkaan korkeaksi, on substraattia esilämmitettävä 90–200 °C:n lämpötilaan substraatin materiaalin ja ruiskutettavan polymeerin mukaan. [5] Esilämmitys haihduttaa substraatin mahdollisesti olevan veden, mutta myös edesauttaa polymeerin virtaamista substraatin pinnasta tehden pinnoitteesta tiiviin ja yhtenäisen [4]. Liekkiruiskutus soveltuu esimerkiksi polyetyleenille (PE), polypropyleenille (PP), polyamidille (PA) ja polyeetterieetteriketonille (PEEK), sillä tutkimusten perusteella näiden polymeerien partikkelit olivat sulaneet ruiskutusprosessin aikana hyvin [5]. Näistä polymeereistä ainakin PE on testattu myös kylmissä olosuhteissa, ja testien perusteella sen ominaisuudet eivät muuttuneet pakkasen vaikutuksesta [3].

Uudempi termisen ruiskutuksen menetelmä on suurnopeusliekkiruiskutus (HVOF), mutta polymeerien termisessä ruiskutuksessa se ei ole vielä kovin yleinen [5, 6]. HVOF:ssa liekin lämpötila on korkeampi kuin liekkiruiskutuksessa, mutta matalampi kuin plasmaruiskutuksessa. Polymeerien tapauksessa tämä voisi tarkoittaa sitä, että HVOF-menetelmässä polymeereissä tapahtuu vähemmän termistä hajoamista ja heikkenemistä kuin plasmaruiskutuksessa [4, 6]. HVOF:ssa partikkelien nopeus voi olla jopa 1 000 m/s, mikä tuo niille lisää kineettistä energiaa iskeytymishetkellä [5]. Suuren liike-energian ja siitä seuraavan huomattavan muokkautumisen ansiosta partikkelit leviävät substraatin pintaan laajemmalle alueelle kuin liekkiruiskutuksessa ja pinnoitteesta tulee sitä kautta tiiviimpi [4, 6]. Ainakin PEEK:a ja Nylon 11:sta on onnistuttu ruiskuttamaan HVOF-menetelmällä syöttämällä pinnoitemateriaali juuri pistoolin suuaukon ulkopuolella [5].

HVOF:ssa polttoaine tuodaan pistooliin joko kaasuna tai nesteenä. Käytetty polttoaine riippuu ruiskutettavasta materiaalista. Polttoaineena voidaan käyttää hapen ja vedyn, kerosiinin, propyleenin tai propaanin seosta. Ihanteellisimman ruiskutusetaisyys on todettu olevan 0,2–0,3 m, kun kaasun nopeus on 1 300 m/s. Tällöin partikkelin nopeus saa-

vuttaa 1 000 m/s ja plastinen muokkautuminen on huomattavaa. Mikäli polymeerin sulamislämpötila on kovin alhainen, voidaan se tuoda prosessiin myös vasta heti suuttimen ulkopuolella. Esimerkiksi PEEK:lla tämä on todettu hyväksi menetelmäksi. Kuitenkin esimerkiksi Nylon 11:n tapauksessa partikkeli ei lämmennyt tarpeeksi ja sen leviäminen substraattiin oli heikkoa. Nylon 11 tarvitsisi siis korkeamman ruiskutuslämpötilan, jolloin substraatti voisi ylikuumentua ja aiheuttaa polymeerin heikentymistä. [5]

Plasmaruiskutus soveltuu erityisesti termoplasteille eli kestopuoveille kuten epoksimuoveille ja polypropyleenille (PP) [8]. Korkean lämpötilan takia polymeerijauhe tuodaan ruiskutettavaksi yleensä vasta suuttimen ulkopuolella tai juuri ennen suuaukkoa [5]. Polymeerien plasmaruiskutusta käytetään erityisesti sähköeristeisiin, metallien korroosionestoon sekä parantamaan adheesiota keraamin ja komposiitin välillä. Plasmasuihkussa kaasun lämpötila voi ylittää lähes 25 000 °C:seen ja kaasun nopeus voi olla peräti 2 000 m/s. Plasmaruiskutuksessa käytetään kaasuna yleensä argonia, koska se on inerttiä ja saa aikaan kuumaa plasmaa. Tyyppien avulla saadaan kuumaa plasmaa, mutta käytännössä tyyppiä käytetään vähän, koska se reagoi herkästi monien materiaalien kanssa. [5] Plasmaruiskutuksessa onnistutaan parhaiten, kun käytetään kiihdytysuuttimia sekä normaalia leveämpää plasmasuihkuja, jotta liekin keskustan lämpötila olisi matalampi. Lisäksi valokaaren tehoa voidaan laskea, jotta plasmasuihkun entalpia olisi matalampi, tai lisätä ulkoinen jauheen syöttö. Plasmaruiskutukselle hyvä ruiskutusetaisyys on yleensä 0,2–0,4 m, mutta Sweet [8] on ruiskuttanut termoplasteja kuten PP:tä ja Nylon 11:a jopa 0,05 m etäisyydeltä. Näin läheltä ruiskuttamisen riskinä voi olla substraatin liiallinen lämpeneminen, mutta tutkimuksen mukaan lisäjähdytystä ei kuitenkaan tarvittu.

2.1.2 Prosessin muuttujien vaikutus pinnoitteeseen

Termisesti ruiskutettujen polymeeripinnoitteiden ominaisuudet riippuvat niiden termisestä historiasta ja materiaalin ominaisuuksista. Termisellä historialla tarkoitetaan polymeerin aiemmin kokemia lämpötilan muutoksia lasisiirtymälämpötilan sekä sulamislämpötilan alueilla. Jokaiselle polymeerille löytyy sille ominainen lasisiirtymä- ja sulamislämpötila, jotka voivat olla lähellä toisiaan. [9] Termiselle ruiskutukselle sopiva lämpötila-alue voikin olla hyvin kapea. Liian alhaisessa lämpötilassa ruiskutettu polymeeri saa aikaan huokoisen pinnoitteen, jolla on heikot mekaaniset ominaisuudet. Liian korkeassa lämpötilassa polymeeri alkaa puolestaan hajota termisesti, jolloin polymeeriketjut alkavat ristsilloittua, hajota tai hapettua. Nämä voivat heikentää pinnoitteen ominaisuuksia. [4] Broganin ja Berndtin [10] tekemässä kokeessa, etyleenimetakryylihapolle (EMAA) löydettiin kaksi merkittävää lämpötilaa liekkiruiskutusprosessissa. Ensinnäkin ruiskutuksen aikana 160 °C:n ruiskutuslämpötila on EMAA:lle sellainen viskoosin virtauksen minimilämpötila, jolla saatiin pinnoitteelle korkein tiheys. Tämän lämpötilan alapuolella pinnoite jäi kuitenkin huokoiseksi eikä pinnoite ollut kovinkaan luja ja kestävä. Sen sijaan 216 °C:n lämpötilassa saavutettiin pinnoitteelle suurin lujuus, sillä partikkelit sulautuivat

hyvin yhteen ja lisäksi substraatin ja pinnoitteen rajapinnasta tuli tiivis. Tässä lämpötilassa polymeeriketjujen väliset sidokset alkoivat kuitenkin jo hajota, joten EMAA:ta ei voida käyttää termisessä ruiskutuksessa tämän lämpötilan yläpuolella. Partikkelin lämpötila sen iskeytyessä substraattiin onkin yksi tärkeimmistä muuttujista pinnoitusprosessissa, sillä se vaikuttaa myös partikkelin leviämiseen. Partikkelin leviäminen substraatin pinnalle vaikuttaa puolestaan pinnoitteen huokoisuuteen ja pinnanlaatuun [5, 11]. Jotta pinnoitteesta tulisi mahdollisimman luja, kestävä ja tiivis, tulisi partikkeleiden sulautua yhteen.

Partikkelin lämpötilaan voidaan vaikuttaa suuttimen pituudella sekä ruiskutusetaisyydellä [5, 12]. Liian pitkällä ruiskutusetaisyydellä partikkeli saattaa ehtiä jähmettyä jo ennen substraatin saavuttamista, mutta liian lyhyt ruiskutusmatka puolestaan voi aiheuttaa pinnoitteeseen yksittäisiä sombrero-maisia partikkeleita, koska partikkelit ovat ehtineet sulaa ainoastaan reunoiltaan. Partikkelien koko ja muoto vaikuttavat sen sulamisasteeseen, sillä isoilla partikkeleilla lämpötilagradientti on voimakas johtuen polymeerien huonosta lämmönjohtavuudesta. Pienillä partikkeleilla ongelmana on sen sijaan riski termiseen hajoamiseen. Lämpötilaa voidaan kuitenkin säädellä lyhentämällä suuttimessa vietettyä aikaa tai laskemalla suuttimen lämpötilaa. Kokeellisesti on todettu, että halkaisijaltaan alle 100 µm kokoisilla partikkeleilla saavutetaan pinnoitteelle paras tiiveys, lujuus ja kulutuskestävyys. Partikkelin leviämistä edesauttaa myös substraatin esilämmitys, sillä tällöin partikkelilla on aikaa virrata substraatin pinnassa sen sijaan, että se jähmettyisi heti. [5]

Partikkelin lämpötilan lisäksi sen leviämiseen ja tarttumiseen vaikuttavat substraatin esilämmitys ja prosessissa käytetty kaasu. Jotta pinnoitteen ja substraatin välinen adheesio olisi mahdollisimman korkea, on myös substraatin pinnanlaadulla merkitystä. Pinnan on oltava kuiva ja puhdas. Lisäksi adheesiota parantaa pinnan karkeus, joka saadaan aikaan esimerkiksi hiekkapuhaltamalla substraatti ennen pinnoittamista. Hiekkapuhaltaminen poistaa substraatista samalla mahdolliset oksidikerrokset. Toistaiseksi polymeerien termistä ruiskutusta hyödynnetään lähinnä metallien pinnoittamisessa. [5]

Pinnoitteen partikkeleiden morfologiaan vaikuttaa ruiskutuslämpötilan ja substraatin esilämmityksen lisäksi jäähtymisnopeus, jota voidaan säädellä paineilman ja jäähdytysveden avulla. Jäähtymisen aikana polymeeripinnoitteessa tapahtuu materiaalista riippuen kiteytymistä ja kutistumista. Molemmilla on vaikutusta pinnoitteen mekaanisiin ominaisuuksiin ja permeabiliteettiin eli läpäisevyyteen. Nopea jäähdytys vähentää polymeerin kiteisyysastetta ja kutistumaa, minkä myötä pinnoite tarttuu substraattiin paremmin. Matalampi kiteisyysaste huonontaa kuitenkin pinnoitteen mekaanisia ominaisuuksia ja permeabiliteettia. [5] Kiteisyysaste ei kuitenkaan aina riipu jäähdytysnopeudesta. Petrovica ja Schadler [5] viittaavat esimerkiksi George ja Reimerin tutkimukseen [13], jossa liekkiruiskutetun polyesteriamidin (PEA) kiteisyysaste nousi, kun jäähtyminen oli nopeaa. Kiteytymistä voi edesauttaa myös polymeeriin sekoitetut täyteaineet, joista kiteytyminen alkaa [5].

2.1.3 Polymeerikomposiittien terminen ruiskutus

Polymeerikomposiittien terminen ruiskutus on Petrovicovan ja Schadlerin mukaan [5] kasvava osa-alue polymeerien termisessä ruiskutuksessa. Komposiiteissa voidaan täyteaineiden avulla parantaa polymeerien ominaisuuksia parantamalla niiden virtaamista ruiskutusprosessin aikana, pienentää pinnoitteen kutistumista, helpottaa kiteytymistä ja ydintymistä sekä lujittaa pinnoitetta. Lisäksi täyteaineilla voidaan lisätä polymeeripinnoitteen ominaisuuksia tekemällä pinnoitteesta magneettisia tai sähköjohtavia, parantamalla UV-säteilyn kestävyyttä ja mekaanisia ominaisuuksia kuten kulumisen kestoa. [5]

Komposiitteja voidaan ruiskuttaa joko ruiskuttamalla polymeeri ja täyteaine erikseen omista kanavistaan tai sekoittamalla ne ennen termistä ruiskutusta esimerkiksi kuulamyllyn avulla. Esisekoituksen hyötynä voi olla myös se, että polymeeri ei pääse prosessin aikana lämpenemään liikaa, sillä täyteaine muodostaa polymeeripartikkelin ympärille kerroksen, jonka läpi lämpö johtuu polymeeriin. Polymeeri ei tällöin pääse hajoamaan termisesti ja siten sen ominaisuudet säilyvät pinnoitteessa mahdollisimman hyvin. Polymeerikomposiitteja voidaan sekoittaa myös sulatilassa, jolloin sekoittuminen on täydellisempää kuin erillisinä partikkeleina. Sulatilassa sekoittaminen tuo prosessiin kuitenkin lisää vaiheita. Lisäksi sekoittumisen parantamiseksi saatetaan tarvita haihtuvia orgaanisia yhdisteitä, joilla voi olla haitallisia terveysvaikutuksia. [5]

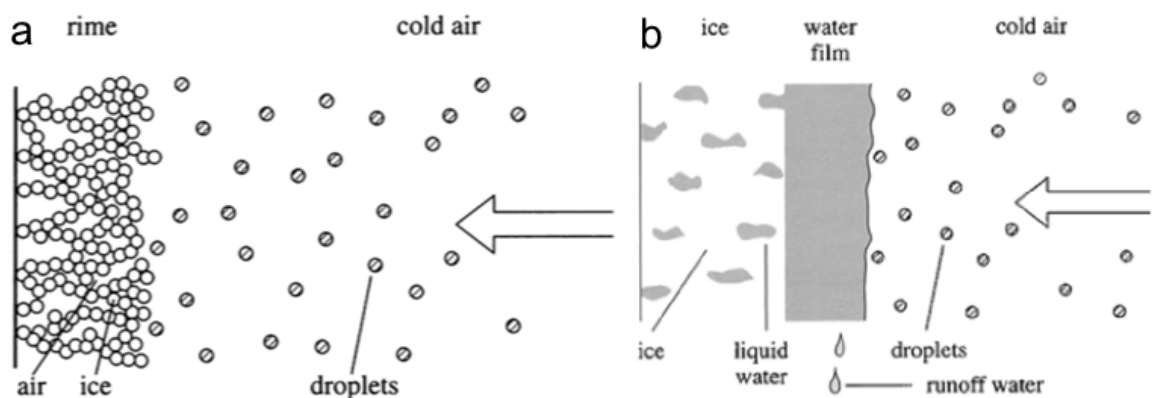
2.2 Jäätymiskäyttäytyminen

Jään kertymisen estäminen matalan jäänadheesion pinnoitteilla vähentäisi ympäristöä kuormittavien aktiivisten jäänestomenetelmien käyttöä. Aktiivisilla menetelmillä tarkoitetaan kemiallista jäänestoa, lämmittämistä tai esimerkiksi jään putsaamista mekaanisesti miehittämättömien lennokkien eli dronejen avulla. [14] Koivuluoto et al. [3] mukaan nykyään suurin osa markkinoilla olevista passiivisista menetelmistä perustuu pinnoitteen hydrofobisuuteen, pinnoitteen vapauttamaan lubrikanttiin tai niiden jään sulamispistettä alentaviin menetelmiin. Lisäksi tutkitaan pinnan morfologian vaikutusta, SLIPS-pinnoitteita (eng. *slippery liquid impregnated porous surfaces*), faasimuutosmateriaaleja ja superhydrofobisia pintoja. Lupaavista tuloksista huolimatta näiden ongelmana on, että niiden käyttöaika ja -ympäristö on rajallinen. Lisäksi niiden kulumisenkesto on ollut huonoa. [3]

Jäätymiskäyttäytymisen ymmärtämiseksi tutustaan nyt hieman lähemmin myös jäätymiseen ilmiönä. Jäätymisellä tarkoitetaan nyt pisaroiden jäätymistä pinnoille eikä suuren nestemäärän muutosta kiinteäksi jääkimpaleeksi. Makkonen ja Lozowski [15] ovat kertoneet eri jäätyytyypeistä ja niiden jäätymismekanismeista artikkelissaan *Numerical Modeling of Icing on Power Network Equipment*. Jää muodostuu ilmassa olevista vesipisaroista, jotka ydintyvät esimerkiksi ilmassa olevien pienhiukkasten ympärille. Kun jäätyvä pinta on kuiva, jäätyy pinta ”kuivan kasvamisen” kautta. Jäätyyppi on tällöin kuivaa

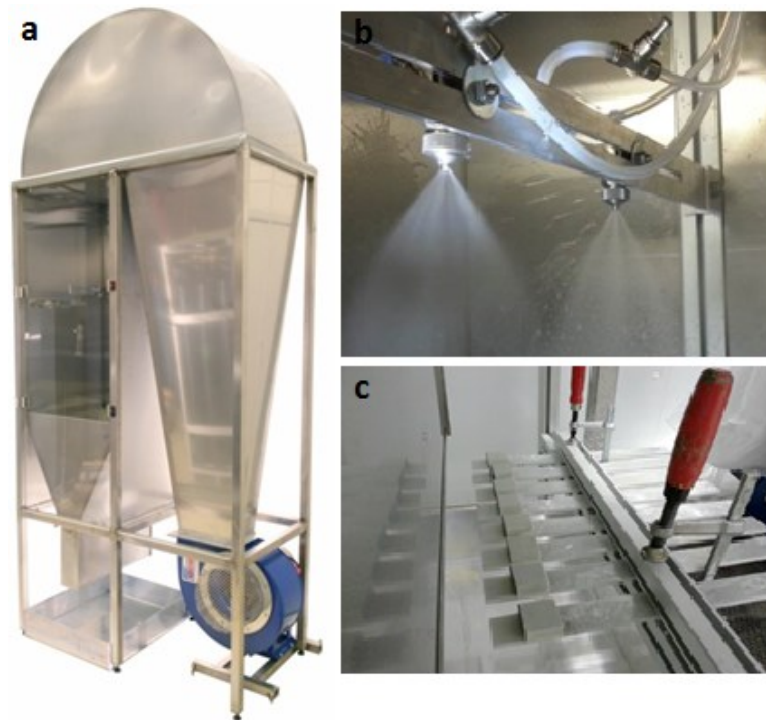
ja hilseilevää. Englanniksi jäätyypistä käytetään nimitystä *rime* ja viitataan tässäkin työssä siihen vakiintuneen suomenkielisen ilmauksen puutteessa. Luonnossa rime-tyyppin jäätä esiintyy esimerkiksi kostealla pakkassäällä, jolloin esimerkiksi puihin kertyy paksu kuu-rakerros. Koska pinta pysyy jäätyamisen ajan kuivana, jäähän jää ilmataskuja, jotka tekevät jäädä hauraan ja helposti irtoavan (kuva 1a).

Kun jäätyvällä pinnalla on ennestään vesikalvo, jäätyminen tapahtuu tämän vesikerroksen alla (kuva 1b). Tällöin jäätyminen on ”märkää kasvamista” ja jäätyyppiä kutsutaan englanniksi termillä *glaze*. Jäähän jää onkaloita, joissa vesi voi säilyä jonkin aikaan nestemäisessä muodossa. Vesi kuitenkin jäätyy lopulta kylmien olosuhteiden jatkuessa. Luonnossa glaze-tyyppin jäätä esiintyy esimerkiksi keväisin lumen sulaessa talon räyställä ja pisaroiden jäätyessä jälleen lumikinokseen törmätessään. [15] Tampereen teknillisessä yliopistossa jäätyiskokeissa on käytetty edellä esiteltyjen jäätyyppien välimuotoa, *mixed ice* -tyypin jäätä [14].



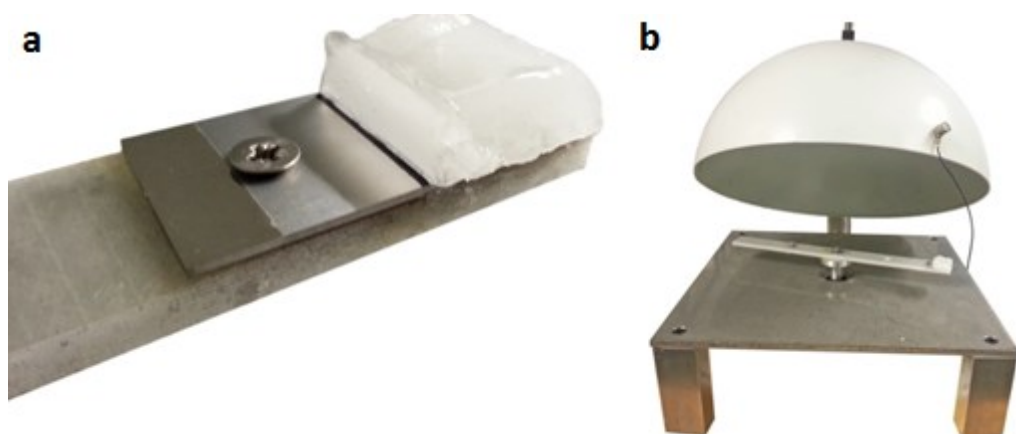
Kuva 1. Jäätyminen. a) Rime-tyyppin jäätyminen kuivan kasvamisen kautta. b) Glaze-tyyppin jäätyminen märän kasvamisen kautta. [15]

Jäänadheesiota testataan TTY:llä sitä varten suunnitellun laitteiston avulla. Laitteisto on esitelty kuvassa 2. Kuvassa 2a on tuulitunneli, jossa jäätä voidaan kerryttää näytteiden pintaan. Laitteistolla voidaan simuloida erilaisia jäätymisolosuhteita muuttamalla suuttimille (kuva 2b) tulevien ilman ja veden virtauksia. Lisäksi ympäröivän huoneen lämpötilaa voidaan laskea huoneenlämmöstä -40 °C :seen. [3, 14] Näytteet kiinnitetään 1,5 m suuttimien alapuolelle näytteenpitimiin, kuten kuvassa 2c on esitetty.



Kuva 2. Jäädymiseen käytetty laitteisto. [3]

Jäänadheesioita mittaamiseksi näytteet (kuva 3a) testataan sentrifugissa, joka on esitetty kuvassa 3b. Näytteitä pyöritetään sentrifugissa kiihtyvällä nopeudella, kunnes jää irtoaa näytteen pinnasta. Sentrifugin kuvassa olevat anturit tunnistavat hetken, jolla jää irtoaa ja sentrifugi pysähtyy automaattisesti. Irtoamishetken kulmakiihtyvyyttä α luetaan sentrifugiin liitetyn tietokoneohjelman avulla. [3, 14]



Kuva 3. Jäänadheesioita testaamiseen tarkoitettu sentrifugi. [3]

Näytteet punnitaan sekä ennen että jälkeen sentrifugissa testaamista, jolloin niiden massa m [kg] tunnetaan. Lisäksi tunnetaan pinta-ala A [m²], jolle jäätä on kertynyt. Näiden

tietojen avulla voidaan laskea pinnalle jäänadheesio leikkausvoiman τ [Pa] avulla. Jäänadheesio laskukaava on

$$\tau = \frac{F}{A} = \frac{mr\omega^2}{A} = \frac{mr(\alpha t)^2}{A}. \quad (1) [3, 14]$$

Kaavassa (1) F [N] on voima ja r [m] on näytteenpitimenä toimivan komposiittisauvan säde, joka on kaikille näytteille samanlainen. Kulmanopeus ω [rad/s] saadaan kertomalla kulmakiihtyvyys α [rad/s²] jään irtoamiseen kuluneella ajalla t [s]. Mittauksessa käytetty ohjelmisto tekee tämän automaattisesti. Jokaisessa jäädytyskokeessa käytetään referenssinä teflonteippiä (Teflon Tape, SM, USA, myöhemmin TT), jonka jäänadheesio tunnetaan. Näin voidaan varmistua jään laadusta. [3, 14]

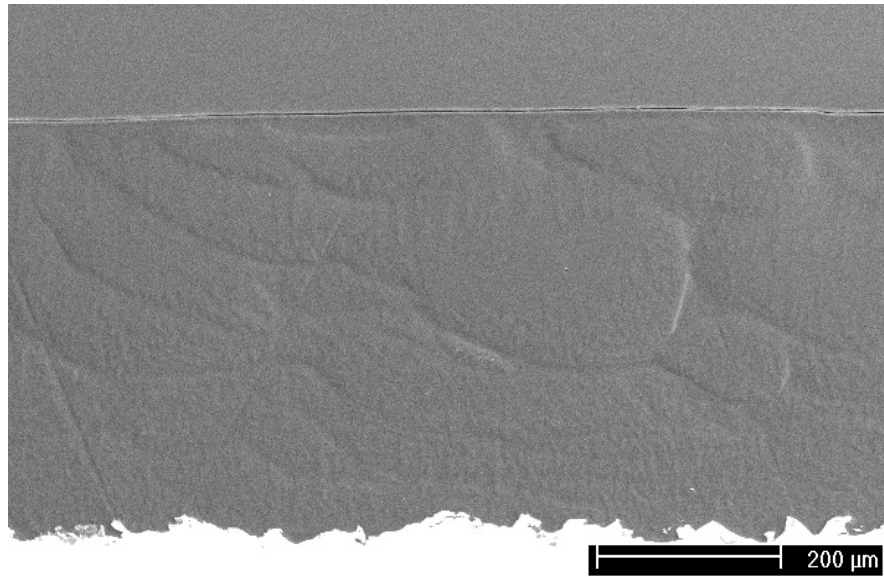
3. KOKEELLINEN OSUUS

Tässä kandidaatintyössä tutkittiin viittä erilaista liekkiruiskutettua muovipinnoitetta. Tutkittavissa pinnoitteissa polyeteeniin (PE) oli sekoitettu mangaanisulfidia (MnS), molybdeenisulfidia (MoS₂) sekä fluorinoitua etyleenipropyleeniä (Feb). Lisäksi tutkittiin vielä puhdasta PE:tä ja Feb:iä. Jäänadheesioita mittaamisessa huolellisella näytteenvalmistuksella on tärkeä merkitys mittaustuloksessa ja sen arvioinnissa. Jäänadheesioon voi vaikuttaa materiaalin lisäksi näytteen pintatopografia ja kastuvuusikäytyminen [3]. Tässä kandidaatintyössä tutkitut näytteet valmistettiin ja testattiin Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa kevään ja kesän 2017 aikana. Seuraavissa luvuissa kerrotaan yksityiskohtaisemmin näytteen valmistamisesta sekä mittauksista. Muovipinnoitteiden termistä ruiskutusta ja reiän tekemistä lukuun ottamatta valmistin työssä tutkitut näytteet itse.

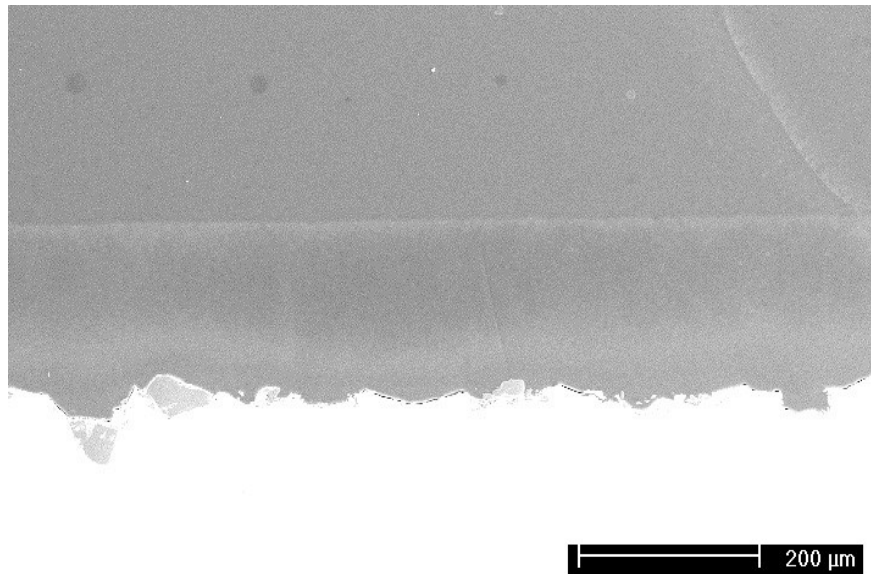
3.1 Pinnoitteiden valmistus

Testatut pinnoitteet liekkiruiskutettiin Tampereen teknillisen yliopiston tiloissa käyttäen happi-asetyleeni-kaasuseosta. Pistoolina on käytetty sveitsiläisen Castolin Eutecticin mallia Castodyn DS 8 000. Kaasuseoksessa hapen paine oli 400 kPa ja asetyleenin paine 70 kPa. Jauhmainen pinnoitusmateriaali syötettiin hapen avulla sveitsiläisellä Sulzer Metco 4MP –syöttimellä. Substraatit eli ruostumatonta terästä olevat teräslevyt raepuhallettiin ja puhdistettiin etanolilla ennen ruiskutusprosessia.

Pinnoitettavat polymeerit olivat ennen ruiskuttamista jauhemaisessa muodossa. PE-jauheen partikkelikoko oli 230 µm ja sulamispiste 136 °C. Feb partikkelikoko oli 22 µm ja sulamispiste 260–290 °C. PE-seosten tarkkaa seossuhdetta ei tunneta. Kuvissa 4-8 on tutkittujen pinnoitteiden pyyhkäisyelektronimikroskooppilla otetut poikkileikkauskuvat, jotka on otettu käsittelemättömistä pinnoitteista ennen jäädytyskokeita.

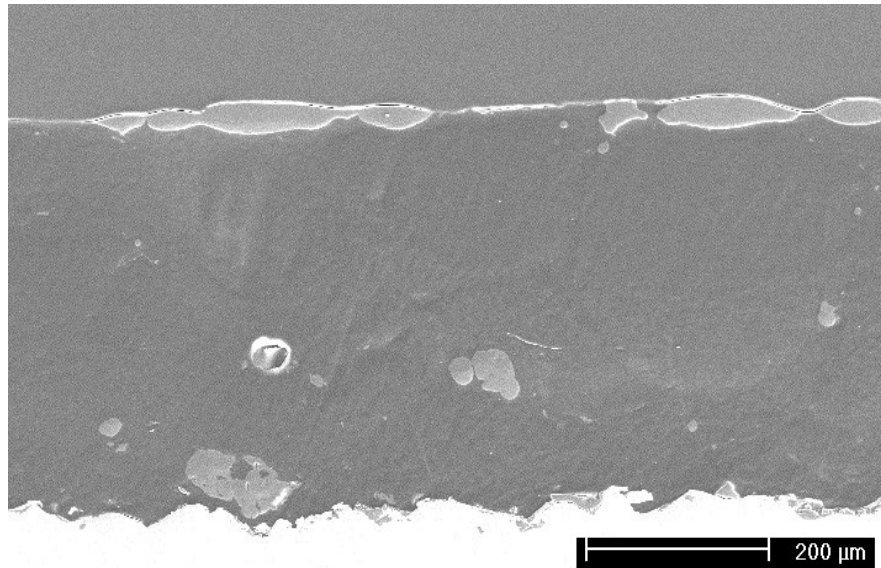


Kuva 4. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva liekkiruiskutetusta PE-pinnoitteesta.



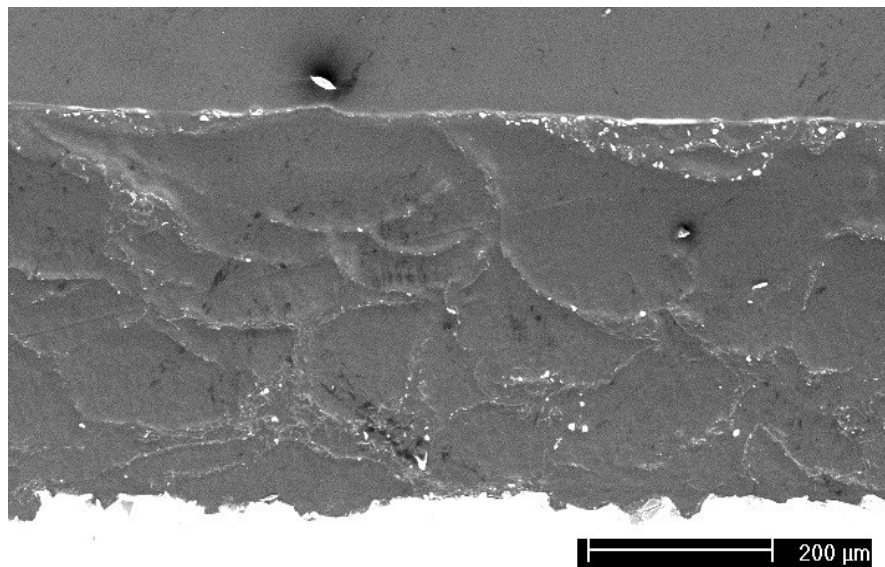
Kuva 5. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva liekkiruiskutetusta Feb-pinnoitteesta.

Kuvista 4 ja 5 nähdään, että pinnoitteet ovat hyvin tiiviitä ja yhtenäisiä. Erityisesti Feb-pinnoite on tiivistä, sillä kuvasta ei erota edes partikkelien välisiä rajoja, jollaisia PE-pinnoitteessa on havaittavissa.



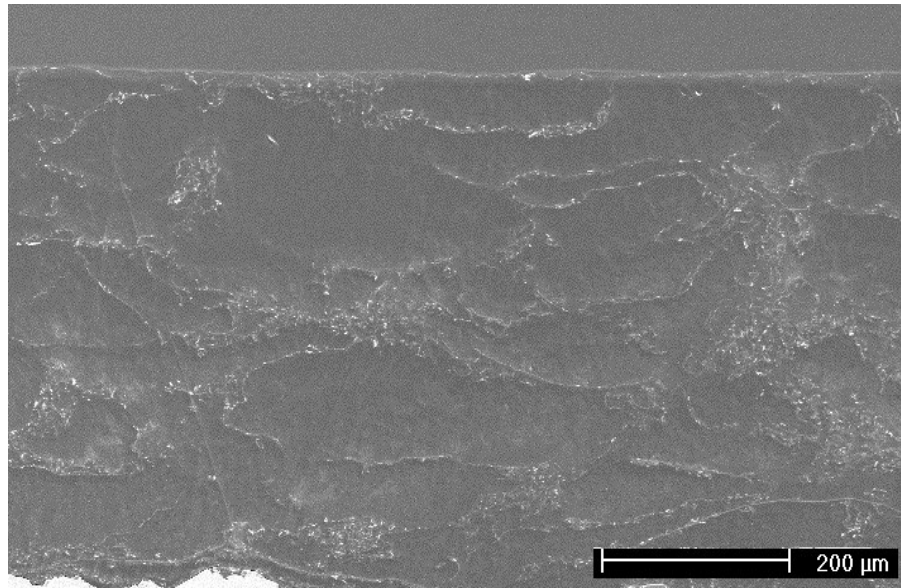
Kuva 6. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva liekkiruiskutetusta PE+Feb-pinnoitteesta.

Kuvassa 6 on PE+Feb-pinnoite. Feb näkyy kuvassa vaaleina alueina PE:n erottuessa tummempana. Kuvasta nähdään, että polymeerit ovat sekoittuneet toisiinsa melko epätasaisesti. Feb on keskittynyt lähinnä näytteen pinnalle, jolloin sen jäänadheesio-ominaisuudet voisivat vaikuttaa PE:n ominaisuuksiin. Täytyy kuitenkin muistaa, että pintaa on näytteenvalmistuksen aikana hiottu, jolloin pinnan Feb-kerros on voinut hioutua pois.



Kuva 7. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva liekkiruiskutetusta PE+MnS-pinnoitteesta.

Kuvasta 7 havaitaan, että MnS-partikkelit ovat keskittyneet lähinnä partikkelien rajoille. MnS näkyy kuvassa vaaleina pisteinä.



Kuva 8. Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuva PE+MoS₂-pinnoitteesta.

MoS₂-partikkelit ovat MnS-partikkeleiden tavoin keskittyneet partikkeleiden rajoille, kuten havaitaan kuvasta 8. Partikkelit vaikuttavat kuitenkin levinneen MnS-partikkeleita tasaisemmin.

3.2 Näytteenvalmistus

Termisen ruiskutuksen jälkeen jokaisesta pinnoitetusta teräslevystä leikattiin neljä 30 x 60 mm kokoista kappaletta. Tässä vaiheessa näytteet nimettiin seoksen mukaan leikkausjärjestyksessä. Kappaleiden toiseen päähän porattiin reikä siten, että näyte saatiin jäätymistesteissä kiinnitettyä 34 cm pitkään komposiittisauvaan, joka toimi jäädyttämisen aikana näytteenpitimenä. Tutkittava pinta-ala oli noin 30 x 30 mm. Työssä käytettyjen näytteiden kohdalla reikä tehtiin jäänadheesion tutkimisen kannalta väärään päähän, minkä seurauksena kuhunkin näytteeseen jäi ainakin yksi pyöreä reuna.

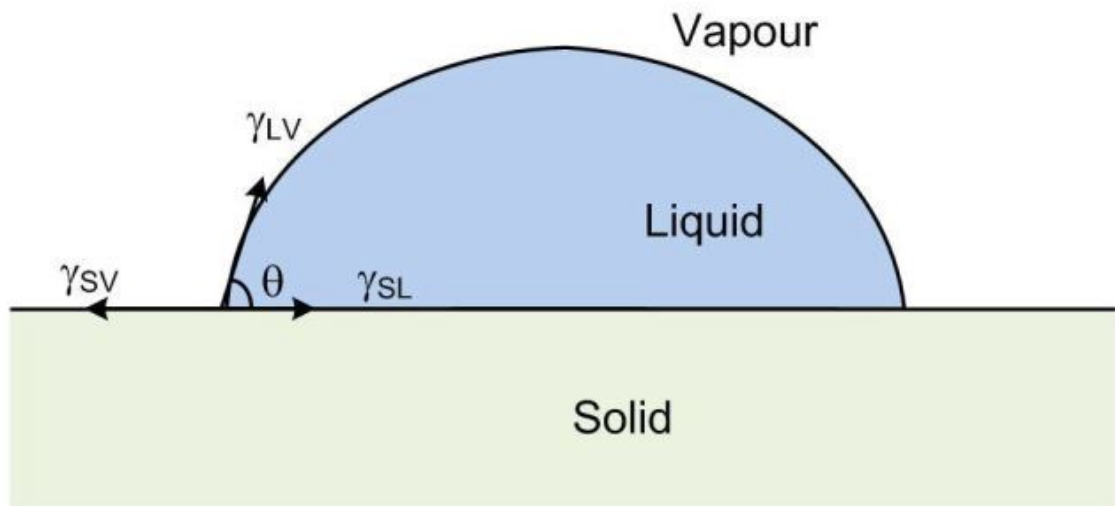
Reiän poraamisen jälkeen näytteet kiillotettiin käsin 1 μm pinnankarheuteen. Kiillotus aloitettiin hiomalla hiekkapapereilla Sic P800, Sic P1200, Sic P2000 ja Sic P4000, jotta pinnoite saatiin mahdollisimman tasaiseksi ennen timanttisuspensiolla kiillottamista. Hiekkapapereissa siirryttiin vaiheittain karkeammasta hienompaan, kunnes paperin karheus on P4000 eli 5 μm. Näyte oli tässä vaiheessa sileä, mutta ei vielä kiiltävä.

Kiillotuksessa käytettiin ensin 3 μm DP Mol-kangasta, joka pestiin varovasti ja kostutettiin vedellä ennen käyttöä. Kiillotus tehtiin ensin edellä mainitulla kankaalla kiillottaen kolmen minuutin. Kiillottamisessa käytettyä 3 μm timanttisuspensiota lisättiin muutama pisara minuutin välein. Timanttisuspensiota käytettiin hyvin vähän, jotta näytteeseen mahdollisesti jäävän timantin määrä olisi mahdollisimman vähäinen. Työvaiheen jälkeen näyte pestiin vedellä ja saippualla sekä huuhdeltiin etanolilla timanttisuspensiojäämien

minimoimiseksi. Seuraavassa vaiheessa kiillotusta jatkettiin 1 μm pinnankarheuteen DP Nap-T –kankaalla yhden minuutin ajan. Lähes kaikkien näytteiden kohdalla kolme viimeistä vaihetta toistettiin tarvittaessa kankaissa olevien partikkeleiden aiheuttamien naarmujen vuoksi.

3.3 Kastuvuus

Työssä hyödynnettävillä staattisella ja dynaamisella kontaktikulmalla tarkoitetaan pinnan, pisaran ja väliaineen välistä vuorovaikutusta, joka vaikuttaa pisaran muotoon näytteen pinnalla [16]. Staattinen kontaktikulma θ (kuva 9) kertoo, onko näyte hydrofobinen vai hydrofiilinen. Hydrofiilisen materiaalin kontaktikulma on alle 90° , kun taas hydrofiilisenä voidaan pitää materiaalia, jolla kontaktikulma on yli 90° . [16] Kontaktikulmat mitattiin saksalaisella Krüss DSA100:lla.



Kuva 9. Kontaktikulmalla tarkoitetaan nesteen ja ilman sekä nesteen ja tutkittavan materiaalin rajapinnan välistä kulmaa. [16]

Kontaktikulman hystereesi selvitettiin mittaamalla dynaaminen kontaktikulma. Mittauksen aikana näytteen pinnalle tuotua aloituspisaraa kasvatettiin $0,7 \mu\text{l/s}$ kunnes pisaran tilavuus oli $10 \mu\text{l}$. Tämän jälkeen pisara imettiin takaisin samalla nopeudella. Pisaran tilavuuden muutosta seurattiin laitteistoon kytketyllä kameralla, joka otti pisarasta kuvan yhden sekunnin välein. Ohjelma mittasi automaattisesti jokaisesta kuvasta kontaktikulman ja taulukoi ne, mutta käyttäjän täytyi tarkistaa manuaalisesti, että ohjelma löysi kuvasta oikean horisonttiviivan kontaktikulmaa määrittäessään. Jos ohjelma ei löytänyt oikeaa horisonttiviivaa tai laski manuaalisesti asetetun horisonttiviivan perusteella kontaktikulman edelleen huomattavan väärin, tulos hylättiin. Kontaktikulman hystereesi määritettiin suurimman kasvavan eli etenevän (eng. *advancing dynamic angle*, myöhemmin DA_A) kulman ja pienenevän pisaran eli vetäytyvän (*reducing dynamic angle*, myöhemmin

DA_R) kulman erotuksesta. Tässä tutkimuksessa suurin ja pienin kulma on laskettu viiden viimeisen etenevän ja vetäytyvän kulman keskiarvona. Staattiset ja dynaamiset kontaktikulmat on koottu taulukoihin 1 ja 2 alaluvussa 4.1.

3.4 Jäänadheesion mittaaminen

Muovipinnoitteiden jäänadheesio mitattiin kylmälaboratoriossa alaluvussa 2.2 kuvassa 3 esitellyn sentrifugaalisella testilaitteella. Jäälaboratorion huoneen lämpötila oli mittaus-ten tapauksessa -10 °C ja tuulitunnelin avulla tuulennopeus oli noin 25 m/s. Näytteet kiinnitettiin komposiittisauvaan ja niistä rajattiin noin 30 x 30 mm kokoinen alue maskipalan avulla, jonka jälkeen komposiittisauvat kiinnitettiin ruuveilla alumiinipitimeen muiden näytteiden kanssa. Jäätymisolosuhteet voivat vaihdella jään kerryttämisen aikana esimerkiksi suuttimien jäätymisen takia, joten näytesettejä sekoittamalla taataan edes yhdelle rinnakkaisnäytteelle sopivat olosuhteet. Alumiinisia näytteenpitimiä täytettiin kerralla kolme tai neljä näytteiden yhteismäärästä riippuen, jolloin kullekin alumiinipitimelle tuli 8–9 näytettä, joista yksi oli referenssinäyte. Referenssinäyte kiinnitettiin jokaiseen alumiinilevyyn, jotta voitiin varmistua jäätyyppien vaihtelun vertailukelpoisuudesta. Ennen jäädyttämistä näytteiden annettiin olla -10 °C lämpötilassa ainakin puoli tuntia, jotta lämpötila näytteissä tasaantuisi. Liian lämmin näyte voi jään kerryttämisen aikana tehdä jäästä liian märkää, jolloin jäätyminen ei ole tutkimuksen tavoitteen mukaista.

Näytteille kerrytettiin jäätä 10 min ajan silmämääräisesti arvioituna noin yhden senttimetrin paksuinen kerros. Jään kosteutta tarkkailtiin jään kerryttämisen ajan silmämääräisesti. Tavoitteena oli kerryttää näytteiden päälle mixed ice –tyypin jäätä. Kun jäätä oli kerrytetty riittävästi, maskipala irrotettiin varovasti, jotta kerrytetty jää ei irtoaisi näytteestä vielä tässä vaiheessa. Tämän jälkeen näytteiden annettiin olla -10 °C lämpötilassa vähintään 16 tuntia.

Mittauksia jatkettiin seuraavana aamuna mittaamalla jäänadheesio sentrifugilla. Ennen mittaamista näytteet tarkistettiin silmämääräisesti jäässä olevien säröjen varalta sekä merkittiin tussilla jään pinta-ala. Näytteet punnittiin sekä ennen että jälkeen sentrifugissa pyörittämistä, että irtoavan jääpalan massa tunnettaisiin. Sentrifugia varten näytesauvat tasapainotettiin metallilevyjen ja muttereiden avulla sentrifugia pyörittävän servomootorin rasi-
tusten minimoimiseksi. Sentrifugi pyöritti näytettä tasaisesti kiihtyvällä pyörimisnopeudella, kunnes jääpala irtosi. Lopuksi näytteen leveys sekä jääpalan peittämän alueen korkeus mitattiin työntömitalla, minkä jälkeen voitiin laskea jäänadheesiolle lukuarvo alaluvussa 2.2 esitetyn kaavan (1) avulla. Testien tulokset sekä syksyltä 2017 että keväältä 2018 on koottu taulukoihin 3 ja 4 alaluvussa 4.2.

3.5 Pinnankarheuden mittaaminen

Ensimmäisen kerran jäänadheesio mitattiin näytteistä lokakuussa 2017. Tuolloin saadut tulokset olivat niin vaihtelevia, että näytteet haluttiin jäädyyttää uudestaan. Tästä syystä näytteistä mitattiin vielä pinnankarheus optisella profiometrillä (Alicona Infinite Focus G5, AT). Pinnankarheuksien S_a -arvot mitattiin kevään 2018 aikana. Pinnankarheus oli näytteissä kuitenkin melko tasainen, joten tämä ei selittänyt jäänadheesiotulosten vaihtelevuutta. Pinnankarheusarvot on esitetty alaluvussa 4.3 taulukossa 5.

Koska pinnankarheus ei selittänyt ensimmäisten jäänadheesiotestien tuloksissa olevaa vaihtelevuutta, pääteltiin vaihtelun johtuvan näytteissä olevista pyöreistä reunoista. Joissakin tapauksissa metallisubstraatti oli hioutunut esiin, jolloin epäiltiin jäätyminen tapahtuneen muovipinnoitteen sijaan metallisen substraatin pinnassa. Ruostumattoman teräksen jäänadheesio on yleensä korkea, noin 270 kPa [3], mikä on lähes sama kuin testeissä saadut korkeimmat lukemat. Tämän vaikutuksen selvittämiseksi päätettiin, että näytteistä leikataan pyöreä reuna pois, jos se on mahdollista. Kaikissa näytteissä tämä ei ollut mahdollista, joten kustakin materiaalista valittiin sopivat näytteet uudelleen leikattaviksi. Näiden näytteiden jäänadheesio testattiin uudelleen huhtikuussa 2018. Pelkkää PE:tä sisältäviä näytteitä ei voitu kuitenkaan enää testata, sillä ne oli jo luovutettu toisen tutkijan käyttöön.

4. TULOKSET

Tässä luvussa esitellään työn aikana tehtyjen mittausten tulokset. Alaluvussa 4.1 esitellään pinnan kastuvuudesta kertovat staattiset ja dynaamiset kontaktikulmat ennen ja jälkeen jäädyttämisen. Alaluvussa 4.2 esitellään jäänadheesiotestien tulokset sekä ensimmäiseltä että toiselta mittauskerralta. Alaluvussa 4.3 esitellään pinnankarheet näytteille, joista se koettiin tarpeelliseksi mitata.

4.1 Kastuvuus

Kastuvuus mitattiin näytteistä sekä ennen että jälkeen jäädyttämisen, koska haluttiin selvittää, muuttuvatko näytteiden pintaominaisuudet jäätymisen takia. Kastuvuudet on esitetty sekä veden staattisena kontaktikulmana että hystereesinä, joka on laskettu veden dynaamisen kontaktikulman etenevän ja pienenevän kulman erotuksena. Taulukkoon 1 on koottu kontaktikulmat ennen jäädytyskokeita ja taulukkoon 2 on koottu tulokset jäädyttämisen jälkeen.

Taulukko 1. Ennen jäädyttämistä mitatut staattiset kontaktikulmat (CA), dynaamiset kontaktikulmat (DA) sekä hystereesi.

Näyte	CA(M) (°)	DA_A (°)	DA_R (°)	Hystereesi (°)
PE+Feb_01	96	99	65	34
PE+Feb_02	92	102	68	34
PE+Feb_03	97	97	66	31
PE+Feb_04	93	100	68	32
Keskiarvo	95	99	67	32
Keskihajonta	2,15	1,92	1,35	1,40
PE+MnS_01	88	104	71	34
PE+MnS_02	95	103	68	35
PE+MnS_03	95	106	68	38
PE+MnS_04	98	106	74	33
Keskiarvo	94	105	70	35
Keskihajonta	3,57	1,44	2,48	1,87
PE+MoS ₂ _01	97	98	71	27
PE+MoS ₂ _02	99	104	69	35
PE+MoS ₂ _03	96	104	68	35
PE+MoS ₂ _04	92	108	68	39
Keskiarvo	96	103	69	34
Keskihajonta	2,78	3,48	1,01	4,42
PE_01	91	105	78	27
PE_02	91	110	77	33
PE_03	94	106	77	28
PE_04	101	107	70	37
Keskiarvo	94	107	76	31
Keskihajonta	3,91	1,67	3,29	3,95
Feb_01	93	87	63	24
Feb_02	93	91	65	26
Feb_03	92	95	70	25
Keskiarvo	92	91	66	25
Keskihajonta	0,42	3,55	3,09	1,00

Taulukko 2. Jäädymisen jälkeen mitatut staattiset kontaktikulmat (CA), dynaamiset kontaktikulmat (DA) sekä hystereesi.

Näyte	CA(M) (°)	DA_A (°)	DA_R (°)	Hystereesi (°)
PE+Feb_01	103	109	71	39
PE+Feb_02	97	104	71	33
PE+Feb_03	94	96	63	33
PE+Feb_04	94	99	66	33
Keskiarvo	97	102	68	34
Keskihajonta	3,55	5,04	3,32	2,46
PE+MnS_01	103	110	70	41
PE+MnS_02	100	106	69	37
PE+MnS_03	98	111	68	43
PE+MnS_04	99	106	67	39
Keskiarvo	100	108	69	40
Keskihajonta	2,08	2,23	1,15	2,21
PE+MoS ₂ _01	101	106	76	30
PE+MoS ₂ _02	95	106	71	35
PE+MoS ₂ _03	96	103	71	32
PE+MoS ₂ _04	95	103	71	32
Keskiarvo	96	105	72	32
Keskihajonta	2,58	1,54	2,27	1,59
PE_01	95	101	77	23
PE_02	94	101	79	22
PE_03	95	101	80	21
PE_04	91	108	63	45
Keskiarvo	94	103	75	28
Keskihajonta	1,63	3,23	6,82	10,01
Feb_01	80	94	61	33
Feb_02	82	92	60	32
Feb_03	83	86	58	29
Keskiarvo	81	91	60	31
Keskihajonta	1,21	3,37	1,52	1,85

Kontaktikulmissa ja hystereesissä ei ole merkittävää eroa ennen jäädymistä ja sen jälkeen. Tästä voidaan päätellä, että jäätymisen ei vaikuttanut tutkittujen muovipinnoitteiden kastuvuuskäyttäytymiseen.

4.2 Jäänadheesio

Lokakuussa tehtyjen jäänadheesiotestien tulokset on esitetty taulukossa 3. Testejä tehtiin neljänä päivänä peräkkäin siten, että ensimmäisenä päivänä testattiin näytteet numerolla 1, toisena päivänä näytteet numerolla 2 ja niin edelleen. Joillekin näytteille ei saatu tulosta, koska jää ei joko irronnut lainkaan tai jää lähti irti jo maskipalaa irrotettaessa jään kerryttämisen jälkeen. Merkintä TT viittaa referenssinä käytettyihin teflonteippeihin.

Taulukko 3. Lokakuussa 2017 tehtyjen jäänadheesiotestien tulokset.

Näyte	Jäänadheesio (kPa)	Muut huomiot
PE+Feb_01	ei tulosta	Yksi epätasainen sivu.
PE+Feb_02	262	Yksi epätasainen sivu.
PE+Feb_03	222	Metalli hieman näkyvillä yhdellä sivulla.
PE+Feb_04	146	Yksi epätasainen sivu.
Keskiarvo	210	
Keskihajonta	48,11	
PE+MnS_01	140	Yksi epätasainen sivu.
PE+MnS_02	267	Yksi epätasainen sivu.
PE+MnS_03	204	Metalli näkyvillä, kaksi epätasaista sivua.
PE+MnS_04	129	Metalli näkyvillä yhdessä kulmassa.
Keskiarvo	185	
Keskihajonta	55,33	
PE+MoS ₂ _01	ei tulosta	Yksi epätasainen sivu.
PE+MoS ₂ _02	269	Yksi epätasainen sivu.
PE+MoS ₂ _03	211	Kaksi epätasaista sivua.
PE+MoS ₂ _04	124	Jäässä pieni särö.
Keskiarvo	201,33	
Keskihajonta	59,59	
PE_01	116	Jäässä pieni särö.
PE_02	67	
PE_03	64	
PE_04	166	
Keskiarvo	103,25	
Keskihajonta	41,70	
Feb_01	72	
Feb_02	62	Jäässä pieni särö.
Feb_03	82	
Keskiarvo	72	
Keskihajonta	8,16	
TT1	80	
TT2	76	
TT3	57	
Keskiarvo	71	
Keskihajonta	10,03	

Koska tuloksissa oli suurta vaihtelua, osa näytteistä mitattiin uudelleen huhtikuussa 2018. Ennen uusia mittauksia valittiin ne näytteet, joista oli mahdollista leikata pyöreä reuna pois. Tästä syystä näytteitä oli toisella mittauskerralla vähemmän kuin ensimmäisellä kerralla. Näytteiden numerointi säilytettiin kuitenkin samana. Koska näytteiden dimensiot muuttuivat, näytteisiin tehtiin vielä uusi reikä, jotta ne saatiin kiinnitettyä komposiittisauvaan. Pintoja ei enää kiillotettu, sillä kiillottamisen todettiin aiheuttavan naarmuja. Näytteet puhdistettiin kuitenkin etanolilla ennen uutta testausta. Huhtikuun testien tulokset löytyvät taulukosta 4.

Taulukko 4. Huhtikuussa 2018 tehtyjen jäänadheesiotestien tulokset.

Näyte	Jäänadheesio 23.4. (kPa)	Jäänadheesio 26.4. (kPa)	Huomioita
PE+Feb_01	25	33	
PE+Feb_02	14	20	
PE+Feb_03	34	26	
Keskiarvo	24,33	25,33	
Keskihajonta	8,18	5,31	
PE+MnS_02	21	32	
PE+MnS_04	27	36	
Keskiarvo	24	29	
Keskihajonta	3	2	
PE+MoS ₂ _01	12	20	26.4. Jäässä pieni särö.
PE+MoS ₂ _02	21	28	26.4. Jäässä hyvin pieni särö.
PE+MoS ₂ _04	14	19	26.4. Jäässä hyvin pieni särö.
Keskiarvo	15,67	19	
Keskihajonta	3,86	4,03	
TT1	ei tulosta	11	
TT2	4	ei tulosta	
TT3	4	9	
Keskiarvo	4	10	
Keskihajonta	0	1	

Toisella mittauskerralla tulokset olivat referenssinäytteilläkin epätavallisen alhaalla, joten samat näytteet mitattiin kahtena peräkkäisenä päivänä ilman muita toimenpiteitä. Alhaisiin tuloksiin vaikutti todennäköisesti lokakuisia mittauksia kuivempi jäätyyppi.

4.3 Pinnankarheus

Pinnankarheus mitattiin niistä näytteistä, joilla jäänadheesio vaihteli hyvin paljon. Tulokset on esitetty taulukossa 5. Taulukossa S_a tarkoittaa keskimääräistä pinnan korkeuden vaihtelua mitatulla pinta-alalla. S_z kertoo puolestaan suurimman vaihtelun pinnassa olevien syvimpien ja korkeimpien kohtien välillä. S_{10z} tarkoittaa viiden korkeimman ja viiden syvimmän kohdan keskimääräistä vaihtelua. [17]

Taulukko 5. Ensimmäisen jäädytyskokeen jälkeen mitatut pinnankarheudet.

Näyte	S_a (μm)	S_z (μm)	S_{10z} (μm)
PE+Feb_01	0,814	30,508	21,246
PE+Feb_02	0,645	36,906	26,423
PE+Feb_03	8,451	45,993	43,740
PE+Feb_04	3,369	30,488	25,491
PE+MnS_01	0,644	99,953	86,800
PE+MnS_02	0,387	19,470	15,591
PE+MnS_03	0,568	39,313	33,487
PE+MnS_04	0,531	22,030	17,064
PE+MoS2_01	0,623	46,808	34,321
PE+MoS2_02	0,659	112,293	34,453
PE+MoS2_03	0,933	22,814	19,528
PE+MoS2_04	0,572	41,085	30,090

Tuloksista ilmenee, että näytteiden pinnankarheus on melko tasainen näytteitä PE+Feb_03 ja PE+Feb_04 lukuun ottamatta. Näiden näytteiden ison vaihtelun selittää näytteiden pinnassa kulkeneet syvemmät naarmut, jotka ovat todennäköisesti aiheutuneet jään irtoamisesta ensimmäisten jäänadheesiomittausten aikana. Pinnankarheuden vaihtelu ei siis selitä jäänadheesiotesteistä saatujen tulosten vaihtelua.

5. ANALYYSI

Luvussa 4 esitetyistä tuloksista käy ilmi, että tässä työssä tutkitut pinnoitteet sietävät kylmiä olosuhteita hyvin, sillä niiden pintaominaisuudet eivät huomattavasti muuttuneet kylmistä olosuhteista huolimatta. Jäänadheesioarvot olivat tutkituilla pinnoitteilla hyvin vaihtelevia, mutta niillä voi silti olla potentiaalia jäätä hylkiviksi pinnoitteiksi. Jäätyypin vaihtelu mittauspäivien välillä tai kesken jään kerryttämisen voi selittää osan tulosten vaihtelevuudesta. Referenssinäytteiden tulokset 57-80 kPa eivät kuitenkaan viittaa siihen, että jää olisi ensimmäisellä mittauskerralla ollut jonain päivänä esimerkiksi kuivempaa kuin toisena. Pikemminkin tulokset viittaavat siihen, että jää oli kaikkina päivinä toivotua mixed ice -tyyppiä. Toisella mittauskerralla referenssinäytteille mitatut arvot 4 kPa ja 10 kPa puolestaan viittaavat siihen, että jää oli molempina mittauspäivinä hyvin kuivaa ja irtosi siksi hyvin helposti.

Kaikkein selittävin tekijä ensimmäisen jäänadheesiotestin tulosten vaihtelevuuteen on näytteiden reunojen epätasaisuus. Joissakin näytteissä substraattina käytetty ruostumaton teräs oli hioutunut esille, jolloin jäätymistä on todennäköisesti päässyt tapahtumaan metallin pinnassa. Ruostumattoman teräksen jäänadheesio on korkeampi kuin polymeereillä yleensä eli noin 270 kPa. Ensimmäisellä mittauskerralla mitatut arvot ovat lähellä tätä tulosta.

Toisella mittauskerralla jäänadheesioarvot ovat huomattavasti matalampia kuin ensimmäisellä mittauskerralla myös referenssinäytteillä. Jäädytyslaitteistoon oli tullut muutoksia, joihin ei ollut pystytty varautumaan mittauksen alkaessa. Uudessa mittauksessa kompressorista saatu paine oli korkeampi kuin aiemmin tehdyissä mittauksissa, mikä todennäköisesti aiheutti jäätyypin vaihtelun kesken jään kerryttämisen. Jäätyyppi oli toisella mittauskerralla kuivempaa rime-tyypin jäätä, jonka jäänadheesio on tyypillisesti matalampi mixed ice -tyypin jäähän verrattuna.

Näytteille tehtyjen pisaran kontaktikulmien mittausten perusteella kaikki tutkitut pinnoitteet olivat hydrofobisia. Kontaktikulmissa tai hystereesissä ei havaittu suurta muutosta jäädyttämisen jälkeen, joten pinnoitteet sietävät hyvin kylmiä olosuhteita. Suurin muutos havaittiin Feb-pinnoitteissa, joilla staattisen kontaktikulman keskiarvo ennen jäädyttämistä oli 92° ja jäädyttämisen jälkeen 81°. Vaihtelu on kuitenkin vielä suhteellisen pientä, ja molemmat kontaktikulmat olivat lähellä hydrofobisen ja hydrofiilisen pinnan rajana pidettyä 90°:tta.

Tässä työssä mitatuilla kontaktikulmilla ei ole havaittavissa selkeää yhteyttä mitattuihin jäänadheesioarvoihin. Kaikilla PE-seoksilla mitattujen kontaktikulmien keskiarvot olivat puhtaan PE:n tavoin noin 95°. Korkeampi kontaktikulman arvo voisi teoriassa tuottaa matalamman jäänadheesioarvon, koska vesipisaran ei pitäisi tuulisissa olosuhteissa jäädä

hydrofobiselle pinnalle, eikä jäätymistä ei pitäisi päästä tapahtumaan. Samojen pinnoitteiden jäänadheesion voisi testata vielä uudelleen. Matalimmat jäänadheesioarvot mitattiin puhtaille PE- ja Feb-pinnoitteille. PE+Feb-seoksesta jää ei irronnut kovinkaan hyvin, mikä selittyy todennäköisesti epätasaisilla reunoilla. Kuvassa 6 esitetty PE+Feb-pinnoitteen poikkileikkaus kuitenkin osoittaa, että ruiskutuksen jälkeen Feb on keskittynyt näytteen pinnalle, joten se on voinut hioutua lähes kokonaan pois tutkituista näytteistä. Kyseistä seosta olisi siis syytä tutkia myös ilman hiomista ja kiillottamista.

PE+MnS- ja PE+MoS₂-pinnoittella lisätty voiteluaine oli levittynyt ruiskutettujen partikkeleiden rajapinnoille, joten näiden pinnoitteiden hiomisen ja kiillottamisen ei pitäisi vaikuttaa pinnoitteen ominaisuuksiin. Kyseisten pinnoitteiden tulosten keskiarvo oli jokaisella mittauskerralla alhaisempi kuin PE+Feb-pinnoitteella, joten nekin on syytä testata uudestaan sekä kiillotettuina että sellaisenaan ruiskutuksen jälkeen.

Pinnankarheuden vaikutusta jäänadheesioon ei vielä tarkkaan tunneta, mutta oletus on, että pinnan on oltava mahdollisimman sileä. Pinnoitteiden tutkiminen myös sellaisenaan voisi tuoda uutta tietoa pinnankarheuden vaikutuksesta. Se helpottaisi termisesti ruiskutettujen muovipinnoitteiden hyödyntämistä teollisuudessa, sillä materiaalin pehmeiden takia pinta naarmuuntuu helposti, jolloin tietty sileyys voi olla vaikea säilyttää. Jos pinnoitteen ominaisuudet eivät huomattavasti muutu esimerkiksi jään irtoamisen aiheuttavien naarmujen seurauksena, niitä voitaisiin hyödyntää pidempään ilman huoltoa ja lisätä pinnoitemateriaalia tarvittaessa myös paikan päällä.

6. YHTEENVETO

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena oli selvittää, miten valitut termisesti ruiskutetut muovipinnoitteet käyttäytyvät kylmissä olosuhteissa. Termisesti ruiskutettuihin muovipinnoitteisiin voidaan jo ruiskutusvaiheessa sekoittaa voiteluaineiksi soveltuvia ainesosia, joiden tarkoituksena on madaltaa jäänadheesiota ja estää jään kertymistä esimerkiksi lentokoneissa tai tuulimyllyjen lavoissa. Jäätä hylkivien pinnoitteiden avulla voitaisiin säästää energiaa ja ympäristöä sekä kustannuksia, joita jään poistamisesta ja jäätymisen ehkäisemisestä koituu. Jäätyminen on ilmiö, jota on haastavaa tutkia, sillä ympäristön olosuhteet vaikuttavat jäätymiseen voimakkaasti. Tästä syystä jään käyttäytymistä lyhyelläkin aikavälillä on vaikea ennustaa. Lisäksi jäätyypit käyttäytyvät eri tavoin. Kuiva rime-jää hilseilee ja irtoaa pinnasta helposti, kun taas glaze-jää lohkeilee ja jäätyy pintaan kiinni tiukemmin.

Työssä tutkittuja pinnoitteita on syytä testata uudelleen myös sellaisenaan ruiskutuksen jälkeen, sillä varsinkin PE+Feb-seoksessa Feb oli keskittynyt pinnoitteen pintaan. Kaikki pinnoitteet olivat hydrofobisia, mitä on aiempien tutkimusten perusteella pidetty mahdollisesti jäänadheesiota madaltavana ominaisuutena. PE:iin sekoitetut voiteluaineina toimivat MnS- ja MoS₂-partikkelit olivat levittäytyneet pinnoitteisiin niin tasaisesti, että niiden pinnoitteeseen tuomia ominaisuuksia on vielä syytä tutkia lisää.

Tässä kandidaatintyössä tehtyjen testien perusteella muovipinnoitteita on mahdollista käyttää arktisten olosuhteiden sovelluksissa, sillä tutkittujen PE-seosten kastuvuuskäyttäytymisen ei havaittu muuttuvan pinnalla tapahtuneesta jäätymisestä ja kylmistä olosuhteista huolimatta. Jäänadheesioita tutkimisessa oli kuitenkin laitteistosta johtuvia ongelmia, joten tutkittujen pinnoitteiden jäänadheesiosta ei näiden testien perusteella voida antaa varmaa arvoa. Työssä käytetyn kirjallisen aineiston perusteella muovipinnoitteista löytyy myös hyvin matalan jäänadheesioita omaavia materiaaleja. Tutkimusta termisesti ruiskutettujen muovipinnoitteiden jäätymiskäyttäytymisestä on siis syytä jatkaa.

LÄHTEET

- [1] H. Niemelä-Anttonen, Wettability and Anti-icing Properties of Slippery Liquid Infused Porous Surfaces, Tampere University of Technology, Master's Thesis, 2015. 103 p.
- [2] C. Stenroos, Properties of icephobic surfaces in different icing conditions, Tampere University of Technology, Master's Thesis, 2015. 107 p.
- [3] H. Koivuluoto, C. Stenroos, M. Kylmälahti, M. Apostol, J. Kiilakoski, P. Vuoristo, Anti-icing Behavior of Thermally Sprayed Polymer Coatings, *Journal of Thermal Spray Technology*, Vol. 26, Iss. 1, 2017, pp. 150-160.
- [4] J.A. Brogan, Thermal-Spraying of Polymers and Polymer Blends, *MRS Bulletin*, Vol. 25, Iss. 7, 2000, pp. 48-53.
- [5] E. Petrovicova, L.S. Schadler, Thermal spraying of polymers, *International Materials Reviews*, Vol. 47, Iss. 4, 2002, pp. 169-190.
- [6] R. Winkler, F. Bültmann, S. Hartmann, A. Jerz, Thermal Spraying of Polymers: Spraying Processes, Materials and New Trends, *Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple, Ed., ASM International, Ohio, 2003, pp. 1635-1638.
- [7] E. Leivo, T. Wilenius, T. Kinos, P. Vuoristo, T. Mäntylä, Properties of thermally sprayed fluoropolymer PVDF, ECTFE, PFA and FEP coatings, *Progress in Organic Coatings*, Vol. 49, Iss. 1, 2004, pp. 69-73.
- [8] G.K. Sweet, Applying Thermoplastic/Thermoset Powder with a Modified Plasma System, 7-11 June 1993, ASM International, Materials Park, OH, 1993. pp. 381-384.
- [9] L.H. Sperling, *Introduction to physical polymer science*, 3rd ed., Wiley, 2001. pp. 1-29.
- [10] J.A. Brogan, C.C. Berndt, The coalescence of combustion-sprayed ethylene-methacrylic acid copolymer, *Journal of Materials Science*, Vol. 32, Iss. 8, 1997. pp. 2099-2106.

- [11] P. Vuoristo E. Leivo E. Turunen M. Leino P. Järvelä T. Mäntylä, Evaluation of Thermally Sprayed and Other Polymeric Coatings for Use in Natural Gas Pipeline Components, *Thermal Spray, Advancing the Science and Applying the Technology*, C. Moreau and B. Marple, Ed., ASM, Ohio, 2003. pp. 1693-1702.
- [12] T. Zhang, D.T. Gawne, Y. Bao, The influence of process parameters on the degradation of thermally sprayed polymer coatings, *Surface and Coatings Technology*, Vol. 96, Iss. 2, 1997. pp. 337-344.
- [13] E.R. George, J. Reimer, Flamesprayed thermoplastic powder coatings, *Polymer Engineering and Science*, Vol. 31, Iss. 11, 1991. pp. 789-792.
- [14] H. Niemelä-Anttonen, H. Koivuluoto, M. Kylmäkahti, J. Laakso, P. Vuoristo, Thermally Sprayed Slippery and Icephobic Surfaces, *International Thermal Spray Conference*, F. Azarmi, K. Balani, T. Eden, T. Hussain, Y.-C. Lau, H. Li, K. Shinoda, May 7-10, 2018, Orlando, Florida, USA, ASM, 2018. pp. 380-384.
- [15] Numerical Modelling of Icing on Power Network Equipment, in: *Atmospheric Icing of Power Networks*, Springer, Dordrecht, 2008, pp. 83-117.
- [16] L. Makkonen, Back to the basics: Wettability, icing and ice adhesion, *International Workshop on Atmospheric Icing of Structures (IWAIS)*, 2015, Uppsala, Sweden, 2015. 4 p.
- [17] Area Roughness Parameters, Keyence Corporation. Saatavissa: <https://www.keyence.com/ss/products/microscope/roughness/surface/parameters.jsp>. Noudettu 18.5.2018.