



TAMPEREEN TEKNILLINEN YLIOPISTO
TAMPERE UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

JOONAS TUOMINEN
OKTAMETYYLISYKLOTETRASILOKSAANIN KÄYTTÖ
LÄHTÖAINEENA OPTISEN KUIDUN VALMISTUKSESSA

Diplomityö

Tarkastajat: professori Jyrki Mäkelä
ja professori Erkki Levänen
Tarkastajat ja aihe hyväksytyt
26. huhtikuuta 2017

TIIVISTELMÄ

JOONAS TUOMINEN: Oktametyylisyklotetrasiloksaanin käyttö lähtöaineena optisen kuidun valmistuksessa
Tampereen teknillinen yliopisto
Diplomityö, 101 sivua
Syyskuu 2017
Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma
Pääaine: Materiaalitekniikka
Tarkastajat: professori Jyrki Mäkelä, professori Erkki Levänen

Avainsanat: OMCTS, oktametyylisyklotetrasiloksaani, optinen kuitu, kuidunvalmistus, OVD, kaasufaasidepositio, piidioksidi, LFS, nesteliekkiruiskutus, agglomeraatti, koaguloituminen

Tässä diplomityössä tutkitaan lähtöainetta oktametyylisyklotetrasiloksaani eli OMCTS ja sillä valmistettuja piidioksidista koostuvia huokoisia valokuituaihioita eli preformeja. Preformit on valmistettu yleisellä valokuituaihioiden valmistuksen teollisuusmenetelmällä, ulkopuolisella kaasufaasidepositiolla eli OVD-prosessilla. OMCTS:n ominaisuuksia vertaillaan muihin piidioksidin liekkituotannossa käytettyihin lähtöaineisiin. Teollisuudessa valmistettujen valokuituaihioiden ominaisuuksia tutkitaan BET-kaasudadsorptiolla sekä SEM-kuvantamisella, minkä lisäksi tutkitaan teollisuuden liekistä otettuja hiukkasnäytteitä läpivalaisuelektronimikroskopiolla. TTY:n aerosolifysiikan laboratorioissa tehtiin testinäyte nesteliekkiruiskutuksella samalla lähtöaineella menetelmän sopivuuden todistamiseksi OMCTS:lle. Myös laboratoriokokeen liekistä otettuja hiukkasnäytteitä tutkittiin.

Prosessiliekistä kerätyt hiukkaset vaihtelivat pääosin 10-200 nm läpimittaisista yksittäisistä pallomaisista hiukkasista läpimitaltaan jopa yli 1 µm oleviin agglomeraatteihin. EDS-analyysin mukaan hiukkaset ovat sekä OVD- että LFS-prosessissa puhdasta piidioksidia. Hiukkaskeräysten perusteella näyttäisi olevan selvää, että hiukkaset pyrkivät leviämään ympäristöön muodostumisensa jälkeen. Tämä on prosessin saannolle haitallista ja sitä tulisi pyrkiä estämään.

BET-analyysin perusteella kuituaihion pintalämpötila ja muodostuvan piidioksidikerroksen ominaispinta-ala ovat kääntäen verrannolliset: mitä suurempi on ollut pintalämpötila, sitä matalampi muodostuneen kerroksen ominaispinta-ala. Ominaispinta-alan arvo kasvaa kuituaihion ytimestä pintakerrokseen. Lämpötilahallituissa ajoissa valmistetuissa kuituaihioissa on mikrorakenne huomattavan samankaltainen kerrosten välillä, mikä myös tukee BET-mittauksen tuloksia.

OMCTS sopii hyvin piidioksidin nanohiukkassynteesiin nesteliekkiruiskutuksella liuoksena isopropanolin kanssa. LFS-prosessista kerätyt yksittäiset, pallomaiset hiukkaset vaihtelivat läpimitaltaan keskimäärin 5-80 nm välillä, joskin 120 nm läpimittaisiakin hiukkasia löytyi näytealustoilta. TEM-näytealustat olivat tasaisesti hiukkasiin peittyneitä, mikä kertoo lähtöaineliuoksen hyvästä pirsrottumisesta polttimella.

ABSTRACT

JOONAS TUOMINEN: The use of octamethylcyclotetrasiloxane as a precursor in the production of optical fiber

Tampere University of Technology

Master of Science Thesis, 101 pages

September 2017

Master's Degree Programme in Materials Engineering

Major: Materials Technology

Examiners: Professor Jyrki Mäkelä, Professor Erkki Levänen

Keywords: OMCTS, octamethylcyclotetrasiloxane, precursor, optical fiber, fiber production, OVD, outside vapor deposition, silicon dioxide, silica, fiber manufacture, LFS, liquid flame spray, agglomerate, coalescence

In this thesis the focus is in the study of the precursor octamethylcyclotetrasiloxane and the characterization of porous optical fiber preforms manufactured using the precursor in the industry by the OVD process. OMCTS is compared to other precursors used in the production of silica via flame synthesis. The optical fiber preforms produced by an industrial process are analyzed by BET gas adsorption and SEM imaging. Particle samples taken from the industry flame are also studied by TEM. In the Aerosol Physics Laboratory at TUT, a preform sample was produced with the Liquid Flame Spray method in order to demonstrate its feasibility with the precursor OMCTS. Particle samples taken from the laboratory experiment flame are also studied.

Particle samples were collected on TEM grids and microscopy analysis was performed. Results showed that the collected industry process particles consist of pure silica, and particles are found even in locations where no soot is visible. Particles found on the grids ranged typically from individual spherical particles between 10-200 nm in diameter, to chain-like particle agglomerates up to 1 μm and more. Based on the particle sample series it is evident that the particles spread out into the environment after they are formed, which is counterproductive to process yield and is to be prevented.

Based on the BET results, surface temperature and specific surface area (SSA) are inversely related; increasing the surface temperature produces a decrease in the SSA. There also seems to be a great difference in SSA between different preform layer sections of preforms produced by non temperature controlled process runs. SEM micrographs of layer flake microstructure from different preform layers support the BET results. SSA seems to increase towards the surface layers. Microstructure between layer flakes of temperature controlled runs appears to be remarkably similar, which also supports BET measurement results.

OMCTS is well-suited for silica nanoparticle synthesis via Liquid Flame Spray as a solution with isopropanol. The particles are pure silica, and the single spherical particles collected from the LFS experiment ranged generally from 5-80 nm in diameter, although also particles up to 120 nm could be found. The TEM grids were evenly covered in particles which is an indicator of good nebulization of the precursor solution at the burner.

ALKUSANAT

Tämä diplomityö on tehty Tampereen teknillisen yliopiston fysiikan laitoksella, aerosolifysiikan laboratoriossa. Työ on tehty Rosendahl Nextrom Oy:n rahoittamassa projektihankkeessa OVD-prosessin tutkimukseen liittyen. Projektin hiukkasnäytteet kerättiin Rosendahl Nextrom Oy:n prosessiliekistä Vantaalla. BET-analyysit suoritettiin TTY:n rakennustekniikan laitoksella maa- ja pohjarakenteiden laboratoriossa ja elektronimikroskopiakuvaukset tehtiin materiaaliopin laitoksella.

Haluan kiittää työni tarkastajia professori Jyrki Mäkelää ja professori Erkki Levästä arvokkaista neuvoista ja työn suunnan ohjaamisesta. Rosendahl Nextrom Oy:lle kiitokset sekä mielenkiintoisesta että haasteellisesta projektista. Kiitokset myös mahdollisuuksista paneutua prosessiin useasti paikan päällä ja runsaista näytemääristä. Mari Honkaselle kuuluu erityiskiitos elektronimikroskooppikuvista. Kiitokset projektityöryhmälle professori Jyrki Mäkelälle, teollisuusprofessori Tero Joroselle ja diplomi-insinööri Niko Niemelälle uusia ajatusuria avanneista palavereista, huomioista ja pohdinnoista. Erityiskiitos tekniikan kandidaatti Markus Nikalle korvaamattomasta avusta laboratoriotyöskentelyssä. Koko aerosolifysiikan porukkaa haluaisin erityisesti kiittää lämpimästä työilmapiiristä.

Vanhempiani ja sisaruksiani haluan kiittää kaikesta tuesta, jota olen tähän mennessä yli 27 vuodessa heiltä saanut. Suurin kiitos vielä Katjalle loputtomasta tuesta, kärsivällisyydestä ja rakkaudesta.

Tampereella, 22.9.2017

Joonas Tuominen

SISÄLLYSLUETTELO

1.	JOHDANTO	8
2.	KUIDUNVALMISTUS AEROSOLIMENETELMILLÄ	15
2.1	Yleisimmät kuituaihioiden valmistusmenetelmät	17
2.1.1	Ulkopuolinen kaasufaasipinnoitus (OVD)	17
2.1.2	Aksiaalinen kaasufaasipinnoitus (VAD)	20
2.1.3	Muunneltu kemiallinen kaasufaasipinnoitus (MCVD)	21
2.1.4	Plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasipinnoitus (PCVD)	22
2.1.5	Suora nanopartikkelidepositio (DND)	23
2.2	Eri lähtöaineet piidioksidikuituaihion valmistuksessa	26
2.2.1	Piitetrakloridi SiCl_4	29
2.2.2	Tetraetyyliortosilikaatti TEOS	30
2.2.3	Heksametyylidisiloksaani HMDSO	31
2.2.4	Oktametyylisyklotetrasiloksaani OMCTS	32
2.2.5	Silaani	35
2.2.6	Lähtöaineiden ominaisuuksien vertailua	36
2.3	Oleelliset prosessiparametrit OVD-menetelmässä	39
2.3.1	Kuituaihion pintalämpötila ja termoforeesi	40
2.3.2	Depositiopinnan läpimitan suhde polttimen läpimittaan	46
2.3.3	Depositiopinnan pyörimisnopeus ja polttimen liikenopeus	47
2.3.4	Kaasuvirtaukset	54
2.3.5	Lähtöainesyöttö	58
3.	ANALYYSIMENETELMÄT	59
3.1	Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)	59
3.2	Läpivalaisuelektronimikroskopia (TEM)	59
3.3	Ominaispinta-alan määrittäminen kaasuadsorptiolla (BET)	60
4.	MITTAUSJÄRJESTELYT	61
4.1	Valokuituaihion valmistusmenetelmät	61
4.1.1	Teollisuuden OVD-prosessi	61
4.1.2	Laboratorion LFS-prosessi	62
4.2	Hiukkasnäytteiden kerääminen teollisuusprosessista	63
4.3	Hiukkasnäytteiden kerääminen laboratorion LFS-prosessista	66
4.4	Hiukkasnäytteiden analysointi	67
4.5	Kuituaihioiden mikrorakenneanalyysi	68
4.6	Kuituaihioiden ominaispinta-alan määrittäminen	69
5.	TULOKSET	72
5.1	Teollisuusprosessissa valmistetun valokuituaihion ominaisuudet	72
5.1.1	Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologia	72
5.1.2	Kuituaihioiden mikrorakenne	76
5.1.3	Kuituaihioiden ominaispinta-ala	79
5.2	Laboratoriossa valmistetun valokuituaihion ominaisuudet	84

5.2.1	Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologia.....	85
5.2.2	Kuituaihion rakenne.....	87
5.3	Piidioksidahiukkasten väri liekissä.....	91
6.	JOHTOPÄÄTÖKSET.....	93
	LÄHTEET.....	95

TERMIT JA NIIDEN MÄÄRITELMÄT

a	Depositioraidan leveys
a	Kuituytimen halkaisija
a	Kuituytimen säde
b	Kahden peräkkäisen kierroksen depositioraitojen päällekkäisen osan leveys
d_p	Keskimääräinen hiukkaskoko
D	Depositioinnin läpimitta
G_s	Superpositioparametri
n	Valon taitekerroin
P	Höyrynpaine
R	Termoforeesikerroin
S_N	Kierroksella N muodostuva depositioraita
SSA	Ominaispinta-ala
T	Lämpötila
V_R	Aihiokaran pyörimisnopeus
V_T	Polttimen liikenopeus
η	Depositiotehokkuus
ρ	Tiheys
θ_a	Valon hyväksymiskulma
v	Polttimen liikenopeus
v	Kinemaattinen viskositeetti
v_{th}	Hiukkasten termoforeettinen nopeus
ω	Aihiokaran pyörimisnopeus

LYHENTEET JA MERKINNÄT

BET	Brunauer-Emmett-Teller-kaasuadsorptiomenetelmä	
DND	Direct Nanoparticle Deposition, suora nanopartikkelidepositio	
EDS	Energy-dispersive X-ray Spectroscopy, energiadisersiivinen röntgenspektroskopia	
LFS	Liquid Flame Spray, nesteliekkiruiskutus	
MCVD	Modified Chemical Vapor Deposition, muunneltu kemiallinen kaasufaasipinnoitus	
OVD	Outside Vapor Deposition, ulkopuolinen kaasufaasidepositio	
PCVD	Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition, plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasipinnoitus	
SEM	Scanning Electron Microscopy tai pyyhkäisyelektronimikroskopia tai -mikroskooppi	Microscope,
TEM	Transmission Electron Microscopy tai Microscope, läpivalaisuelektronimikroskopia tai -mikroskooppi	
VAD	Vapor-phase Axial Deposition, aksiaalinen kaasufaasidepositio	

1. JOHDANTO

Valokuidun kysyntä on viime vuosina ollut suuressa kasvussa tiedonsiirron tarpeen kasvaessa internetin ja etenkin sen videopalvelujen, kuten Youtuben ja Netflixin käyttäjämäärien lisääntyessä. Videopalveluiden rasiutuksesta internetin infrastruktuurille antaa jonkinlaista osviittaa se, että esimerkiksi elokuvien ja TV-sarjojen suoratoistopalvelu Netflix vastasi yli 30 %:sta kaikesta kuluttajien huippuaikoina käyttämästä internet-liikenteestä vuonna 2014, kun vuonna 2013 tämä osuus oli vielä 20 %. Videoiden suoratoiston ennustetaankin aiheuttavan tulevaisuudessa yhä suurempaa rasiutusta internetin infrastruktuurille. (Newstex Trade & Industry Blogs 2014a; Newstex Trade & Industry Blogs 2014b)

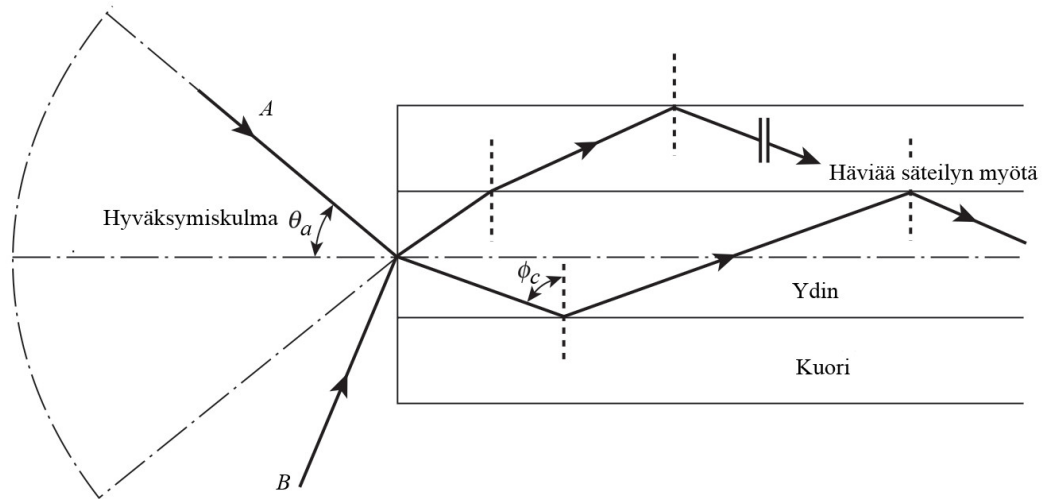
Pelkästään Yhdysvalloissa asennettiin noin 30 miljoonaa kilometriä valokuitua vuonna 2013 (Newstex Trade & Industry Blogs 2014b) ja maailmanlaajuisen valokuidun tuotannon arvioitiin vuodelle 2013 olevan 159 miljoonaa kuitukilometriä. Kuitukilometrin hinnan arvioitiin vaihtelevan 8,5-9,0 dollarin välillä vuosille 2011-2017, jolloin valmistetun kuitumäärän arvo vaihtelisi 1,32-1,79 miljardin dollarin välillä. (Chaffee 2012) Valokuidun suuren kysynnän vuoksi maailman suurin kuituvalmistaja, Corning Inc. myi vuonna 2013 ennätysmääriä eikä voinut ottaa kaikkia tilauksia edes vastaan. Corningin mukaan tilanne on edelleen sama: kysyntä on suurempaa kuin tarjonta. Yritys suunnittelee rakentavansa uuden optisen kuidun valmistuslaitoksen ja laajentavansa jo olemassaolevaa laitosta yhteensä 176 miljoonan dollarin edestä seuraavan kahden vuoden aikana. (Inniss 2017)

Suurimmiksi valokuitumarkkinoiksi arvioidaan lähitulevaisuudessa muodostuvan Aasian-Tyynenmeren alueen markkinat. Alueen taloudet kehittyvät, minkä lisäksi optisten tiedonsiirtosovellusten kysyntä ja väestön ostovoiman kasvamisesta seuraava kysyntä kuluttajatuotteille kasvattavat valokuitumarkkinoita entisestään. Yleisesti ottaen kehittyvissä maissa valokuidun kysyntä nousee 3G/4G-verkon ja kaupunkialueiden verkon rakentamisen kautta. Yhdysvalloissa, Kiinassa, Intiassa, Brasiliassa ja Euroopassa kysyntä muodostuu nykyisen verkon kaistan leventämisen myötä, kun verkkoa yritetään laajentaa vastaamaan kasvavia 4G-, FTTN- (Fiber to the Node), FTTP- (Fiber to the Premises), FTTH- (Fiber to the Home) ja LTE-kaistankäyttövaatimuksia. Euroopassa valokuitumarkkinoiden ennustetaan kasvavan tasaisesti. Tietoliikenne- ja laajakaistakäytön osuus maailmanlaajuisista valokuitumarkkinoista oli vuonna 2013 yli 55 %. Vuonna 2019 valokuidun kysynnän arvioidaan näillä perusteilla olevan 350 miljoonaa kuitukilometriä. (Newstex Trade & Industry Blogs 2014a; Newstex Trade & Industry Blogs 2014b; Chaffee 2012)

Zion Market Researchin (2017) julkaiseman markkinatutkimuksen mukaan maailmanlaajuiset valokuitumarkkinat olivat vuonna 2016 suurudeltaan noin 2,75 miljardin dollarin arvoiset. Markkinoiden vuotuiseksi kasvunopeudeksi on arvioitu noin 5 % vuosille 2014-2022 yltäen 3,7 miljardin dollarin kokonaisarvoon vuonna 2022 (Newstex Trade & Industry Blogs 2014a; Zion Market Research 2017). Uudempi Researchandmarkets.com (2017) tutkimus puolestaan arvioi markkinoiden kokonaisarvon kasvavan vuosina 2017-21 vielä nopeammin, noin 10 % vuosittaisella kasvunopeudella 5,0 miljardiin dollariin. Suurimpia tekijöitä tutkimus arvioi olevan pilvipalveluiden käytön kasvun, tiedonsiirron ja varastoinnin tulevat tarpeet, esineiden internetin (Internet of Things, IoT) hyödyntämisen lisääntymisen, internetin käyttäjäkunnan kasvun, kommunikaatiovälineiden ja tietoliikennepalvelujen alhaisten hintojen sekä Lähi-Idän ja Afrikan valokuitutarpeen nopean kasvun niin tietoliikenteen, teollisuuden kuin sensorienkin osalta.

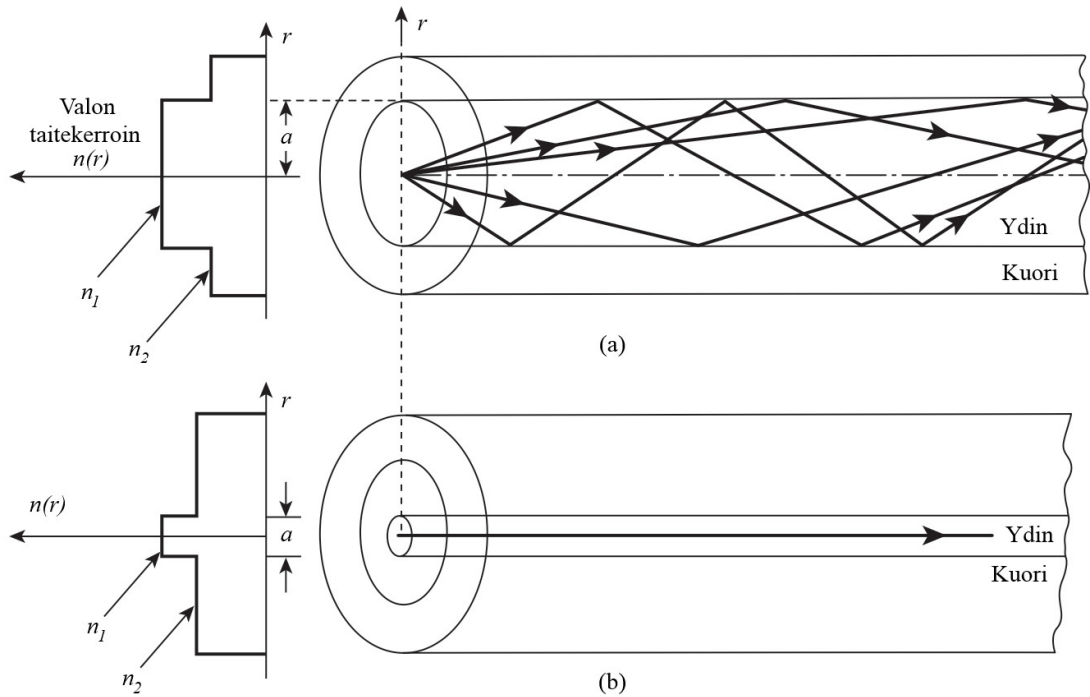
Valokuitumarkkinat ovat suuret, ja kilpailu niillä on kovaa – markkinoita hallitsevat kolme suurta valmistajaa Corning Inc., OFS sekä Prysmian SpA. OFS on entinen AT&T, 1970-luvulla valokuituteknologian kehitystä Corningin kanssa ajanut yritys, joka toimii nykyään Furukawa Electric Co. Ltd.:n alaisuudessa. Esimerkiksi muunneltu kaasufaasidepositio eli MCVD-sisämenetelmä kehitettiin AT&T:llä 1980-luvulla (Bautista & Atkins 1991). Uusien yritysten markkinoille pääsyä jarruttavat korkeat sisääntulokustannukset, sillä valokuidun valmistuslaitteet ovat kalliita. (Chaffee 2012)

Optisia kuituja käytetään tiedon välittämiseen valosignaaleina valonlähteestä kuitua pitkin vastaanottimeen. Valonsäteen kulku optisessa kuidussa on esitetty Kuvassa 1. Kuidun ydinosan valon taitekerroin on suurempi kuin kuidun kuoriosan, jotta valonsäteen kulkeminen kuidun ytimessä olisi mahdollista. Kun valonsäde saapuu hyväksymiskulmaa pienemmässä kulmassa kuidun ydinosaan, se taittuu ja jatkaa matkaansa kokonaisuheijastumalla kuidun ydinosaa pitkin. Jos valonsäteen saapumiskulma sitä vastoin on hyväksymiskulmaa suurempi, taittuu valonsäde kuidun kuorikerrokseen ja siellä signaali häviää lopulta säteilyn myötä. (Senior & Jamro 2009)



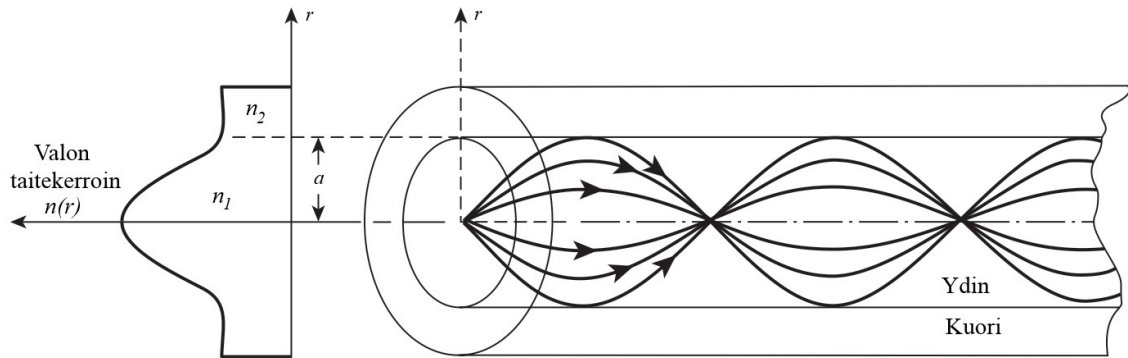
Kuva 1. Valonsäteen kulku optisessa kuidussa. Valonsäde *A* taittuu kokonaisheijastumalla kuidun ydinosaan ja jatkaa matkaansa kokonaisheijastuen ydintä pitkin. Valonsäde *B* puolestaan saapuu liian suuressa kulmassa kuidun yttimeen ja taittuu kuidun kuoriosaan, missä se vaimenee ja häviää säteilyn myötä. Mukailtu lähteestä (Senior & Jamro 2009).

Valokuituja on erilaisia: yksittäismuotokuituja (engl. *single-mode*) ja monimuotokuituja (engl. *multimode*). Lisäksi kuidut voidaan jakaa vielä askel- ja asteittaiskuituihin riippuen siitä, miten niiden valon taitekertoimet muuttuvat ytimen ja kuoriosan välillä. Askelkertoimisissa kuiduissa kuidun ytimellä ja kuorella on erilainen valon taitekerroin, joka on kussakin kuituosassa vakio. Asteittaiskuiduissa valon taitekerroin taas on suurin aivan ytimen keskiosassa, mistä se laskee tasaisesti liikuttaessa radiaalisesti kohti kuoriosaa. Kuoriosassa taitekerroin on vakio. (Senior & Jamro 2009) Askelkertoimisten yksittäis- ja monimuotokuitujen periaate on esitetty Kuvassa 2. Asteittaiskertoimisen monimuotokuidun periaate taas on esitetty Kuvassa 3.



Kuva 2. Askelkertoimisen (a) monimuoto- ja (b) yksittäiskuidun toimintaperiaate. Kuvassa vasemmalla kuidun radiaalinen valon taitekerroinprofiili kuidun säteen suunnassa ja oikealla valon kulku kuidun ytimessä. Kirjaimella a on merkitty osakuvassa (a) kuituytimen sädettä ja osakuvassa (b) ytimen halkaisijaa. Mukailtu lähteestä (Senior & Jamro 2009).

Yksittäismuotokuitujen ydinosa on halkaisijaltaan varsin kapea, noin 2-10 μm . Monimuotokuitujen halkaisija on puolestaan leveämpi, noin 30-80 μm . Yksittäismuotokuitujen ytimessä kulkee vain yksi valonsäde, mikä vähentää valopulssien levenemistä eli dispersiota niiden kulkiessa kuidussa. Monimuotokuitujen tapauksessa taas valonsäteitä kulkee leveämmässä kuituytimessä useita samanaikaisesti ja niissä voi esiintyä huomattavaa muotodispersiota johtuen kuidussa kulkevien muotojen erilaisista ryhmänopeuksista. Niiden kaistanleveys on muotodispersion myötä alhaisempi kuin yksittäismuotokuitujen, mutta niiden kanssa voidaan leveämmän kuituytimen ansiosta käyttää monipuolisemmin erilaisia valonlähteitä. Monimuotokuidut on tämän lisäksi helpompi yhdistää näihin valonlähteisiin. Kuitukytkimille vaaditut toleranssit eivät myöskään ole niin suuria kuin huomattavasti pienemmän ydinhalkaisijan yksittäismuotokuiduille. (Senior & Jamro 2009)



Kuva 3. Asteittaiskertoimisen monimuotokuidun toimintaperiaate. Kuvassa vasemmalla esitetty valon taitekerroinprofiili radiaalisesti kuidun säteen r suuntaisesti ja oikealla valon kulku kuidun ytimessä. Kuidun ytimen sädettä on merkitty kirjaimella a . Mukailtu lähteestä (Senior & Jamro 2009).

Valosignaali vaimenee kulkiessaan optisessa kuidussa. Tämä on ongelma, kun halutaan välittää tietoa pitkiä välimatkoja. Vaimenemista voidaan kuitenkin vähentää valmistamalla puhtaampaa valokuitua. 1960-luvulla, kun optisten kuitujen käyttöä kommunikaatiovälineenä ehdotettiin vakavissaan ensimmäistä kertaa kuorirakenteellisen kuidun keksimisen myötä, oli niiden vaimennus noin 1000 dB kuitukilometriä kohden. Nykyään tavanomaisissa kvartsilasisissa valokuiduissa vaimeneminen on noin 4 dB/km, ja tyypillisissä korkealaatuisissa, kuten kaasufaasimenetelmällä valmistetuissa valokuiduissa vaimeneminen on noin 0,2 dB/km. (Senior & Jamro 2009)

Korkean puhtausluokan optisia kuituja alettiin valmistaa jo 1970-luvulla kaasufaasimenetelmillä. Siihen aikaan lasikuituaihio muodostettiin hapettamalla lähes yksinomaan piitetrakloridia SiCl_4 liekissä nanokokoluokan amorfisiksi piidioksidihiuksiksi, jotka kerättiin akselinsa ympäri pyörivälle keraamitangolle (engl. *target rod*) eli aihiokaralle huokoiseksi kuituaihioksi (engl. *preform*). (MacChesney et al. 2007) Eräs käytetyimpiä kaasufaasimenetelmiä valokuidun valmistuksessa on niin kutsuttu ulkopuolinen kaasufaasidepositio (engl. *outside vapor deposition*). Menetelmää käsittelevissä tutkimuksissa aihiokarat ovat usein alumiinioksidia (Graham & Alam 1991; Petit et al. 2010; Cho et al. 1998; Horender et al. 2008), mutta yritysten patenteissa mainitaan myös kvartsilasisia (Fogliani & Tregambe 2013) tai grafiittisia (Sayce et al. 1990) karoja käytettävän. Polttimet ovat yleensä joko metallista tai kvartsilasisista valmistettuja. Eräissä Heraeus Quarzglas GmbH:n patentissa mainitaan kvartsilasinen poltin, jonka pinnan läpimitta on 15 cm (Fabian & Röper 2013a).

Ulkomenetelmissä lähtöainehöyry reagoi polttimen metaani-happi- tai vety-happiliekissä hydrolyysin kautta piidioksidiksi, jota englanninkielisessä kirjallisuudessa kutsutaan noeksi (engl. *soot*). Termi *soot* esiintyy myös saksankielisissä patenteissa (Fabian 2013; Fabian & Röper 2013b). Piidioksidi kerätään akselinsa ympäri pyörivälle karalle (engl. *mandrel* tai *rod*) ja samalla se sintraantuu osittain. Sisämenetelmissä reaktio tapahtuu sitä vastoin piidioksidiputken sisällä ilman vetyä. Poltin lämmittää putkea ulkoapäin, jolloin

lähtöainehöyry sen sisällä reagoi hapettumalla piidioksidiksi. Piidioksidi kerääntyy putken seinämille polttimeen kulkusuuntaan ja sintraantuu lasimaiseksi, kun polttimeen liekki kulkee keräytymäkohdan ylitse putken ulkopuolella. (MacChesney et al. 2007)

Keräysvaiheessa preformiin jää palamisreaktioissa muodostunutta vettä ja hydroksyyliiryhmiä, jotka vaimentavat kuidussa kulkevaa valosignaalia. Keräysvaihetta seuraavassa kuivausvaiheessa huokoinen kuituaihio asetetaan vaimentumisen vähentämiseksi korkeaan lämpötilaan, usein klooriatmosfääriin. Kloori reagoi veden ja hydroksyyliiryhmien kanssa tehokkaasti ja niiden pitoisuus saadaan alle miljoonasosiin. (Trommer et al. 2016) Tämän jälkeen aihio sintrataan lasimaiseksi. Viimeisenä vaiheena valokuidun valmistuksessa on kuidunveto, jossa lasimaista aihiota pidetään korkeassa lämpötilassa ja näin pehmentyneestä aihioista voidaan vetää valokuitua. (MacChesney et al. 2007)

Kloorin ja sen yhdisteiden käyttö valokuidun tuotannossa on kuitenkin ongelmallista. Piitetrakloridin (ja muiden kloridien, kuten lisäaineena käytetyn GeCl_4 :n) hapettumis- ja hydrolyysireaktioissa muodostuu sivutuotteena suolahappoa, joka on vahva happo. Erilaisten kloridien käyttö lähtöaineena aiheuttaa lisäkustannuksia emissiokaasujen puhdistuksen ja suolahapon korroosion myötä: puhdistustoimenpiteet vaativat laitteiston säännöllistä huoltoa ja aiheuttavat prosesseille seisonta-aikaa sekä laitteistohävikkiä. Lisäksi se on vahingollista niin kuituaihion kasvatusalustoille kuin ympäristöllekin. (Dobbins & McLay 1991) Bautista ja Atkins arvioivat vuonna 1991 päästöjenhallintalaitteistoon kuluvan noin 30 % kaikista prosessin laitteistonhankkimiskustannuksista (Bautista & Atkins 1991). Tämän vuoksi alan toimijat ovat etsineet jo vuosikymmeniä lähtöaineita, jotka olisivat ympäristöystävällisempiä, mutta myös sopivia teollisen mittakaavan valokuitutuotantoon. Klooria tai muita halogeeneja sisältämättömistä piidioksidin lähtöaineista mainitaan patenteissa sopiviksi esimerkiksi organosilaanit ja polymetyylisiloksaanit, joista edelleen erääksi sopivimmista oktametyylisyklotetrasiloksaani OMCTS, joka tunnetaan myös lyhenteellä D4 (Dobbins & McLay 1991; Roba & Arimondi 2002). Käytännön kokeissa OMCTS:lla on saatu parempia hyötysuhteita kuin piitetrakloridilla (Dobbins & McLay 1991).

OMCTS:stä löytyy kuitenkin verrattain vähän tietoa, mikä johtunee sen monimutkaisesta palamisreaktiosta, jossa muodostuu useita toistensa kanssa keskenään reagoivia välituotteita (Davidson & Thompson 1976; Davidson & Thompson 1975). Briesen et al. (1998) artikkelissa tutkittiin heksametyylidisiloksaania HMDS(O), oktametyylisyklotetrasiloksaania sekä piitetrakloridia piidioksidin liekkisynteesissä, mutta artikkelin tulokset jäivät jokseenkin vajavaisiksi, sillä oktametyylisyklotetrasiloksaanin ominaisuustietoja puuttuu kirjallisuudesta. Tästä johtuen OMCTS-liekin adiabaattista lämpötilaa ei voitu määrittää, ja artikkelissa jätetään OMCTS osassa kokeista kokonaan tarkastelun ulkopuolelle. (Briesen et al. 1998)

Valokuituaihion valmistusprosessissa lähtöaineen vaihto on ongelmallista, sillä aikaisemmalle lähtöaineelle optimoidut parametrit eivät sovi enää uudelle, vaan kaikki parametrit pitää optimoida aivan uudelleen. Myös prosessin poltin tai polttimet tulee mahdollisesti suunnitella uudelleen optimitehokkuuden saavuttamiseksi. Kaiken lisäksi polttimien parametrien, kuten kaasuvirtauksien, pienetkin muutokset muuttavat keskinäisten vuorovaikutusten vuoksi koko prosessia huomattavasti. Tästä syystä optimaalisten parametrien hakeminen käytännössä vie hyvin paljon aikaa. Pientenkin parametrimuutosten vaikutusten suuruudesta voi saada käsitystä esimerkiksi Graham & Alam (1991) tutkimuksesta. Kun poltinta siirretään löydetyistä optimipisteistä 10 % lähemmäs tai kauemmas ahiokaraa, putoaa prosessin hyötysuhde jo 15 %.

Valokuituvalmistajien patenteissa OMCTS:ää käsitellään enemmän kuin tieteellisissä artikkeleissa kuidunvalmistukseen liittyen. Corningin Dobbins & McLayn patentti vuodelta 1991 tarkastelee polymetyylisiloksaanien käyttöä vaihtoehtona piitetrakloridille ja siinä kerrotaan käytännön kokeiden tuloksista lähtöaineiden, etenkin OMCTS:n, mahdollisuuksien todistamiseksi. Cain et al. patentti vuodelta 1997 esittää puolestaan OMCTS:lle OVD-prosessiin optimoidun polttimen, joka eroaa huomattavasti piitetrakloridille käytetyistä. Myös tasomaisten piidioksidiaihoiden valmistukseen optimoidulle polttimille löytyy patentti erikseen (Ball et al. 2004). OVD-menetelmästä itsestään löytyy vain vähän kokeellista tutkimusta. Tällaisia teollisuuden kannalta erityisen mielenkiintoisia tutkimuksia löytämistäni ovat Graham & Alam (1991), Cho et al. (1998) ja Petit et al. (2010) tutkimukset. Niissä on tutkittu, kuinka eri parametrit vaikuttavat esimerkiksi muodostuvan preformin tiheyteen ja prosessin depositiotehokkuuteen.

Erittäin puhtaiden optisten kuitujen valmistaminen hyvällä tuottavuudella on hyvin tärkeää, jotta voidaan vastata sekä nykyisten että tulevaisuudessa yhä suurempien tietomäärien siirtoon vaadittavien kaistanleveyksien ja internetin infrastruktuurin ylläpidon tarpeisiin. Kuidunvalmistusprosessin optimointi valmistettavan kuidun laadun, valmistuksen taloudellisen kannattavuuden ja ympäristöystävällisyyden kannalta on asian ytimessä sijaitseva monimutkainen haaste. Tämän haasteen ratkaisu tyydyttävästi vaatii paljon tutkimus- ja kehitystyötä. Tässä työssä keskitytään esittelemään OMCTS-lähtöaineen ominaisuuksia OVD- ja nesteliekkiruiskutusprosesseissa optisen kuidun valmistukseen liittyen.

2. KUIDUNVALMISTUS AEROSOLIMENETELMILLÄ

Erilaisia aerosolipohjaisia menetelmiä käytetään yleisesti lasisen valokuidun valmistuksessa. Näihin luetaan amorfisia kvartsilasihiukkasia tuottavat ulkomenetelmät ulkopuolinen kaasufaasipinnoitus, aksiaalinen kaasufaasipinnoitus ja suora nanopartikkelidepositio sekä sisämenetelmistä muunneltu kaasufaasipinnoitus ja plasma-avusteinen kaasufaasipinnoitus. Suora nanopartikkelidepositio pohjautuu Tampereen teknillisessä korkeakoulussa kehitettyyn nesteliekkiruiskutukseen (Lehtinen 2010) ja suurena erona muihin mainittuihin menetelmiin siinä käytetään lähtöaineena höyryn lisäksi liuosta, joka pirskotetaan polttimella pääosin alle mikronin (Mäkelä et al. 2017) kokoluokan pisaroiksi polttimen vetäytymisen avulla. Esittelen prosessit yksitellen tässä kappaleessa. Yhteistä näille on, että prosesseissa muodostuu polttimen liekin korkeassa lämpötilassa kaasufaasista pieniä, kiinteitä nanokokoluokan hiukkasia, jotka muodostavat näin aerosolin. Valokuituja valmistetaan aerosolimenetelmien lisäksi myös muilla keinoilla, esimerkiksi sooli-geeliprosessilla. Sooli-geeliprosessit eivät ole aerosolimenetelmiä, vaan niissä on kyse siitä sisältävien lähtöaineiden reagoimisesta veden kanssa geeliksi, joka kuivataan ja sintrataan kokoon lasiksi (MacChesney et al. 2007). Tässä työssä käsitellään nimenomaan aerosolimenetelmiä.

Kuidunvalmistus suoritetaan ulkomenetelmillä kolmessa vaiheessa. Ensimmäinen vaihe on hiukkaskeräysvaihe, jossa liekissä muodostuneet hiukkaset kerätään pyörivälle kohdetangolle. Toisessa vaiheessa näin aikaansaatu huokoinen kuitupreformi kuivataan ja sintrataan lasiksi. Kolmannessa ja viimeisessä vaiheessa sintrattu tiivis lasinen preformi asetetaan korkean lämpötilan polttouuniin, missä lasi pehmenee ja siitä voidaan vetää kuitua. (Schultz 1980; MacChesney et al. 2007)

Hiukkaskeräysvaiheessa yritetään kerätä mahdollisimman paljon polttimella tuotetuista piidioksidihiukkasista depositiopinnalle mahdollisimman nopeasti niin, että muodostuvan preformin tiheys on samalla sopivalla välillä jatkokäsittelyä varten. Liian alhainen tiheys voi johtaa preformin murtumiseen ja liian korkea estää tehokkaan kuivauksen. Eri prosessiparametreista OVD-prosessissa ja niiden vaikutuksista kerrotaan tähän liittyen kappaleessa 2.3.

Kun kuituaihiosta on saatu hiukkaskeräysvaiheessa tarpeeksi suuri, se kuivataan 950-1250 °C (MacChesney et al. 2007) lämpötilassa. Kuivauksessa kuituaihioon johdetaan vesi ja hydroksyyliyhdyntien kanssa reagoivaa kaasua, kuten klooria, joka diffundoituu rakenteeseen ja poistaa liekkireaktioissa hydrolyysin kautta muodostuvat vesimolekyylit ja hydroksyyliyhdyntien. Tämä tehdään siksi, että sintrauksen aikana lasi ei kiteytyisi, vaan pysyisi amorfisena, sillä vesi ja hydroksyyliyhdyntien toimivat katalyytteinä kiteytymiselle.

Mitä huokoisempi aihion rakenne on, sitä tehokkaammin kuivaus toimii. (Killian et al. 1997) Kiteisessä lasissa valo ei kulkisi toivotulla tavalla, vaan taittuisi kiteiden rajapinnoilta epäsuotuisiin suuntiin. Kuivaus on tärkeä vaihe myös siksi, että valokuiduissa vaaditaan hydroksyyliyhmiä konsentraation alentamista ppb- eli miljardisosatasolalle, jotta kuidussa kulkeva signaali ei heikentyisi huomattavasti aallonpituusalueella 1,3-1,55 μm (MacChesney et al. 2007).

Mitä pienempi kuituaihion tiheys, sitä huokoisempi se on. Aihio ei saa olla liian huokoinen, jotta se pystyisi kannattelemaan oman massansa eikä murtuisi. Toisaalta aihio ei voi myöskään olla liian tiivis, koska tällöin kuivauskaasu ei pääse tunkeutumaan materiaalin rakenteeseen ja kuivaus epäonnistuu. (Graham & Alam 1991) Tästä syystä on tärkeää monitoroida kuituaihion pintalämpötilaa, koska tätä kautta voidaan arvioida prosessissa muodostuvan kuituaihion sintraantumisen astetta ja sitä kautta tiheyttä prosessin aikana. Tätä tietoa voidaan sitten hyödyntää halutunlaisen aihion valmistamiseen prosessiparametreja prosessiajon aikana säätämällä (Cain et al. 1999; Ruppert & Steinkohl 1998).

Yleensä valmistettavilla kuituaihioilla on radiaalinen tiheysgradientti eli aihion tiheys muuttuu sen säteen suuntaisesti. Kuituaihioiden tapauksessa tiheys yleensä pienenee aihion keskeltä ulkopinnalle päin. Parhaassa tapauksessa valmistettava kuituaihio olisi tiheydeltään vakio koko rakenteen osalta, mutta tällaisen valmistaminen vaatii hyvää tietämystä valmistusprosessista niin lähtöaineen palamisen kuin polttimen kaasuvirtausten suhteen kuin myös aihion lämpötilan tarkkaa ja luotettavaa seuranta prosessin aikana. (Cain et al. 1999; Ruppert & Steinkohl 1998)

Kun kuivaus on suoritettu, seuraa kokoonsintrausvaihe. Kokoonsintrauksessa huokoinen kuituaihio asetetaan polttouuniin noin 1500 °C lämpötilaan (Schultz 1980), missä se sintrataan kokoon puhtaaksi kvartsilasitangoksi. Tämän jälkeen on vielä vuorossa kuidunveto. Saatu puhdas kvartsilasitanko asetetaan jälleen polttouuniin, tällä kertaa noin 2000-2200 °C lämpötilaan. Tämä on yli lasin pehmenemislämpötilan, ja ennen pitkää pystyssä pidettävän lasitangon päästä alkaa pudota pieni pisara lasia. Tästä pisarasta vetämällä voidaan vetää itse valokuitua. Vedon aikana kuitu vielä päällystetään hankaukselta suojaavalla polymeerikerroksella, joka myös auttaa säilyttämään kvartsilasin ominaista lujuutta. Päällystetty kuitu ohjataan kiertymään kelalle. Nykytietämyksellä voidaan vetää valokuitua aiheuttamatta ylimääräisiä häviöitä valonjohto-ominaisuuksissa samalla, kun ylläpidetään kuidun korkeaa lujuutta, mittatarkkuutta ja tasalaatuisuutta. (MacChesney et al. 2007)

OVD- ja VAD-menetelmillä tuotetuilla kuituaihioilla on yleensä selvä kerrosrakenne, joka on seurausta polttimen edestakaisesta liikkeestä ja tuotettavan aihion pyörimisestä hiukkasdeposition aikana. OVD-menetelmällä valmistetun aihion kerrosrakenne on sen pituusakselin ympäri kerrostuvan piidioksidin takia spiraalimainen. VAD-menetelmässä puolestaan muodostuva kerrosrakenne on kehämäinen niin, että rakenne muodostuu

samankeskisistä kehistä, jotka ulottuvat suorassa kuituaihion pituusakselin suuntaisesti läpi rakenteen. Näistä rakenteen epähomogeenisuuksista aiheutuu kautta rakenteen taitekerroineroja, jotka etenkin mikrolitografia- ja telekommunikaatiosovelluksissa eivät ole hyväksyttäviä. Tämä pätee niin yhden polttimen kuin useammankin polttimen järjestelmille. Monipoltinjärjestelmissä depositio on jaettu monen polttimen kesken niin, että kukin yksittäinen poltin kerryttää piidioksidia omalle aksiaaliseen alueelleen kuituahiota. Polttimien kulkusuunnan kääntopisteissä syntyy myös omanlaistaan epähomogeenisuutta. Kerrosrakennetta voidaan yrittää poistaa deposition jälkeen esimerkiksi patenteissa DE 42 04 406 A1 ja EP 673 888 A1 kuvatulla pehmenneen kuituaihion kokoonpuristamisella ja sen jälkeisellä venyttämällä. Tällaiseen käsittelyyn kuluu tosin paljon aikaa ja se on myös kallista. (Fabian 2013)

2.1 Yleisimmät kuituaihoiden valmistusmenetelmät

Tässä kappaleessa esitellään yksityiskohtaisemmin yleisimmät kuituaihoiden aerosolipohjaiset valmistusmenetelmät. Näistä muunneltu kemiallinen kaasufaasidepositio sekä plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasidepositio ovat niin kutsuttuja sisämenetelmiä, kun taas ulkopuolinen kaasufaasipinnoitus, aksiaalinen kaasufaasipinnoitus ja suora nanopartikkelidepositio ovat ulkomenetelmiä. Sisämenetelmissä prosessissa muodostuvat hiukkaset kerätään putkimaisen kohdeaihion sisäpinnalle, kun taas ulkomenetelmissä hiukkaset kerätään kohdeaihion ulkopinnalle.

2.1.1 Ulkopuolinen kaasufaasipinnoitus (OVD)

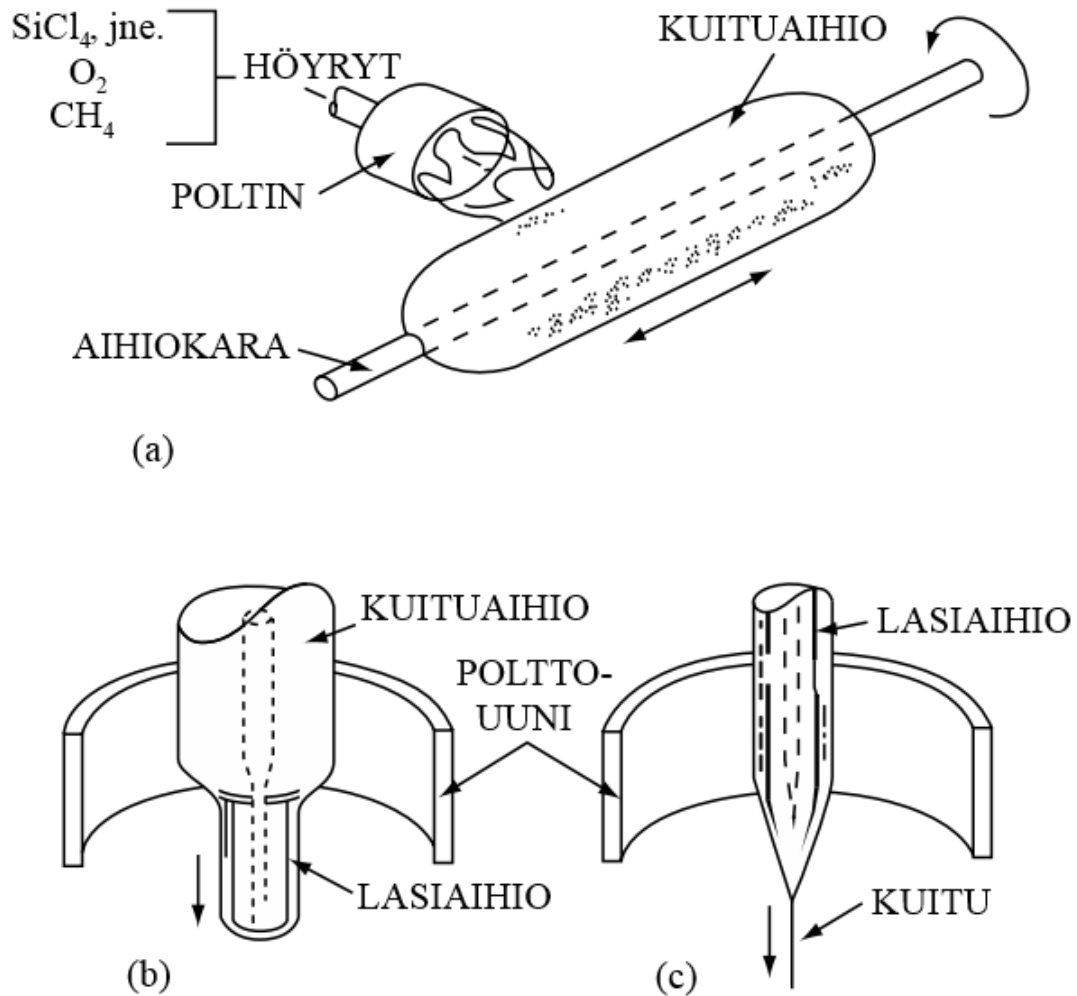
Yhdysvaltalainen Corning Glass Works kehitti 1970-luvulla (Schultz 1980) ulkopuolisen kaasufaasipinnoituksen (engl. *Outside Vapor Deposition* eli *OVD*), josta tuli yksi yleisimmistä optisen kuidun valmistusmenetelmistä. Siinä lähtöaineina käytettävä höyry tai höyryjen seos reagoi polttimen metaani-happi- tai vety-happiliekissä nopeasti hyvin puhtaiksi, amorfisiksi lasihiukkasiksi. Muodostuvat piidioksidihiukkaset ovat läpimitaltaan tyypillisesti 10-100 nm ja niiden ominaispinta-ala on yli 20 m²/g. Liekissä muodostuneet hiukkaset kerätään noin 15 cm päässä liekistä sijaitsevalle keraamiselle tangolle tai ahiokaralle, joka pyörii akselinsa ympäri. Ahiokara voi olla myös aiemmin samalla prosessilla valmistettu preformi (Cain et al. 1999). Joko poltin/polttimet tai ahiokara myös liikkuu niin, että muodostuva piidioksidihiukkaset voidaan kerätä koko halutulle ahiokaran matkalle mahdollisimman tasaisesti. Piidioksidihiukkaset tarttuvat ahiokaraan osittain sintraantuneena. Polttimen edestakaisen liikkeen ja ahiokaran pyörimisen kautta kuituaihio muodostuu kerros kerrokselta piidioksidin kerääntyessä ahiokaralle. (Schultz 1980) Valmiista ahiosta murretusta palasta voikin selvästi nähdä eri kerrokset, kuten Kuvassa 29.

Muodostuvan kuituaihion taitekerrointa voidaan eri osissa ahiota säätää lisäämällä prosessiin germaniumoksidia, booria, fluoria, fosforia ja titaania, joista laaja-alaisimmin

käytetty on kuidun ydinosaan usein lisättävä germaniumoksidi GeO_2 . (MacChesney et al. 2007) OVD-prosessin päävaiheet eli kuituaihion kasvatus, sintraaminen ja kuidunveto esitetään Kuvassa 4. Kun kuituaihio on tarpeeksi suuri, se kuivataan esimerkiksi kloorin avulla veden ja metalliepäpuhtauksien poistamiseksi. Kuivaus suoritetaan tyypillisesti 950-1250 °C lämpötilassa, jolloin sekä diffuusio että kuivausaineen ja epäpuhtauksien väliset reaktiot ovat nopeita eikä kuituaihio sintraudu huomattavasti tiheämmäksi. Kuivausaineen reaktio hydroksyyliyhdyntien kanssa voidaan esittää muodossa (MacChesney et al. 2007)



Klorosiloksaaniyhdiste SiOCl luultavasti poistuu huokoisesta kuituaihiosta suolahapon HCl tavoin kaasumaisena, sillä rakenteeseen jäävät klorosiloksaaniyhdisteet heikentäisivät valokuidun laatua huomattavasti. Klorosiloksaaniyhdisteet ovat lisäksi sekä termodynaamisesti että kinetiikan näkökulmasta epästabiileja ja ne todennäköisesti hajoavat termisesti kuivausprosessissa käytettävissä lämpötiloissa (Binnewies & Jug 2000). Pelkästään kuituaihion lämmittäminen korkeaan lämpötilaan ilman kuivausaineen käyttöä ei riitä vähentämään hydroksyyliyhdyntien määrää tarpeeksi, vaan tuleva valokuitu vaimentaisi signaaleja liikaa. Vaimennusominaisuuksien kannalta tavoiteltava epäpuhtauksien konsentraatioluokka valmiissa kuidussa on äärimmäisen pieni, luokkaa ppb (parts per billion) eli miljardisosia. (MacChesney et al. 2007)



Kuva 4. OVD-menetelmän eri vaiheet: (a) kuituaihion kasvattaminen, (b) sintraus ja (c) kuidunveto, mukailtu lähteestä (MacChesney et al. 2007).

Kuivauksen jälkeen kuituaihiot sintrataan lasiaihioiksi noin 1200-1600 °C lämpötilassa. Piidioksidista koostuville kuituaihioille sintrauksen hallitseva mekanismi on pintaenergian määrittämä viskoosinen virtaus. (MacChesney et al. 2007) Huokoisen preformin korkea ominaispinta-ala tämän vaiheen alussa tuottaa suuren ajavan voiman sintraantumiselle. (Schultz 1980) Sintrattu lasiaihio voidaan leikata osiin ja käyttää prosessissa ahiokarana, jolloin ensimmäisessä ajossa valmistettu preformi muodostaa tulevan kuidun ytimen ja toisessa ajossa kerrytetään tämän päälle kuidun kuoriosan. (Fogliani & Tregambe 2013)

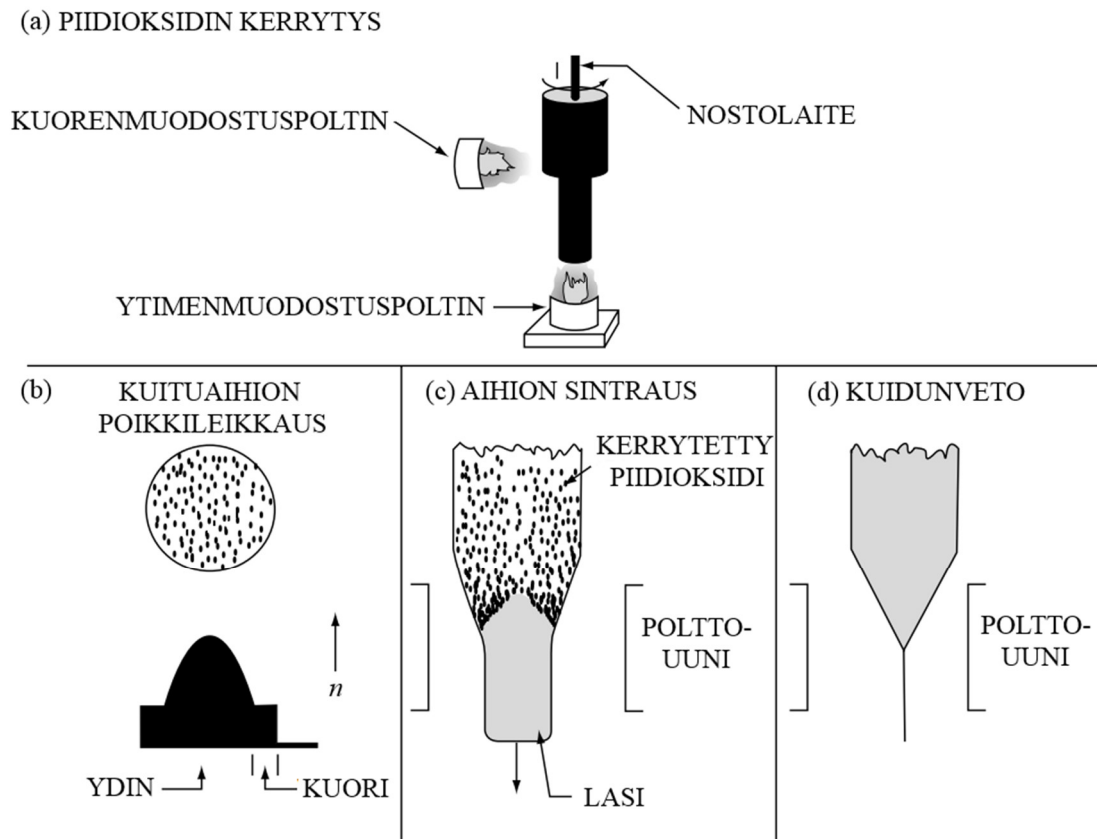
Viimeinen vaihe OVD-prosessissa on sintrattujen lasiaihoiden vetäminen optisiksi kuiduiksi, halkaisijaltaan 125 µm. Tyypillisesti kuidunvetovaiheessa ahiot lämmitetään inertissä atmosfäärissä lasin pehmenemislämpötilan yläpuolelle eli piidioksidipohjaisille kuiduille 2000-2200 °C lämpötilaan. Kuidut vedetään pehmentyneestä ahiosta aksiaalisen vetojännityksen avulla. Tässä vaiheessa on hyvin tärkeää hallita kuidunvedon olosuhteita, kuten vetonopeutta, jännityksen suuruutta, polttouunin lämpötilaa ja kuidun

läpimittaa, sillä niillä on suuri vaikutus valmiiden valokuitujen fyysisiin ja kemiallisiin ominaisuuksiin ja sitä kautta niiden optiseen suorituskykyyn. (MacChesney et al. 2007)

Tyypillinen hyötysuhde 1980-luvulla OVD-menelmälle oli noin 50 % ja depositionopeus noin 2,0 g/min (Schultz 1980). Nykyaikaisempia arvoja ovat noin 52 % hyötysuhde, kun lähtöaineena on SiCl_4 ja noin 57 % hyötysuhde, kun lähtöaineena on OMCTS (Dobbins & McLay 1991). Erityisissä laboratorio-olosuhteissa on piitetrakloridilla päästy jopa 83 % hyötysuhteeseen (Graham & Alam 1991). Nykyprosesseissa yhdellä polttimella depositionopeus on noin luokkaa 10,0 g/min tai enemmän (Rosendahl Nextrom Oy 2017).

2.1.2 Aksiaalinen kaasufaasipinnoitus (VAD)

Aksiaalinen kaasufaasipinnoitus, (engl. *Vapour-phase Axial Deposition* eli *VAD*) on Japanissa yleisesti käytetty optisen kuidun valmistusmenetelmä, jonka kehittivät yhteistyössä japanilaiset kaapelinvalmistajat ja Nippon Telephone and Telegraph Corporation. Se on muunneltu versio OVD-menetelmästä, missä kuituaihion ydin- ja kuoriossa voidaan deposoida joko yhtä aikaa tai erikseen. VAD-menetelmässä depositio tapahtuu liekistä etäänntyvän kohdeaihion päähän. Perustavanlaatuisena erona OVD-menetelmään VAD:ssa kuituaihion koostumusta muunnellaan hienovaraisilla muutoksilla liekin muodostaviin kaasuihin sekä kasvavan kuituaihion pään muodon ja lämpötilajakauman muutoksilla. OVD-menetelmässä muutokset aihion koostumukseen saadaan vertailun vuoksi aikaan muuttamalla depositiolla muodostuvien kerrosten koostumusta. (MacChesney et al. 2007) Kuvassa 5 on esitetty VAD-menetelmän päävaiheet.



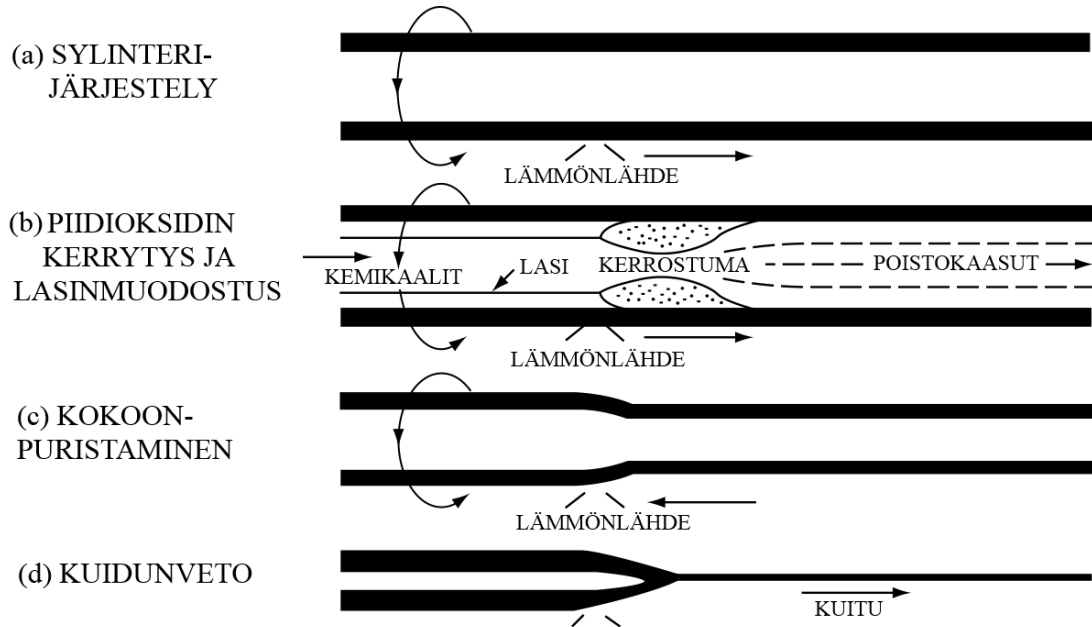
Kuva 5. VAD-prosessin eri vaiheet: a) kuituaihion ytimen ja kuoriosan yhtäaikainen kerrytys b) kuituaihion poikkileikkaus yllä ja alla sen taitekerroinprofiili c) aihion sintraus ja d) kuidunveto. Mukailtu lähteestä (MacChesney et al. 2007).

Sopivien VAD-polttimien suunnittelu oli kriittinen vaihe prosessille. Menetelmään soveltuvat polttimet koostuvat jopa 10 samankeskeisestä kaasunsyöttörenkaasta, joista keskimmaisesta johdetaan lähtöaineita, seuraavasta suojakaasua estämään kaasujen enneaikainen palaminen ja lopuista vuorotellen happea ja polttoainetta. Kaasujen virtauksia säätelemällä voidaan hallita hiukkasten muodostumista ja lämpötilan jakautumista liekissä, aihion pinnan lämpötilaa ja sen muotoa. Ensimmäisen sukupolven OVD-menetelmiin nähden VAD-menetelmän suuri etu oli se, että se kesti paremmin lämpöjännityksiä reiättömän aihionsa ansiosta ja soveltui näin ollen paremmin paljon lisäaineita sisältävien kuitujen valmistukseen. OVD-menetelmällä valmistetut kuituaihiot murtuivat keskireiän sisäpinnalta jäätyessään lasisiirtymälämpötilan alapuolelle, kun lisäaineita oli liikaa. (MacChesney et al. 2007)

2.1.3 Muunneltu kemiallinen kaasufaasipinnoitus (MCVD)

Muunnellussa kemiallisessa kaasufaasipinnoituksessa (engl. *Modified Chemical Vapor Deposition* eli *MCVD*) erittäin puhdas suuren konsentraation lähtöainekaasuvirtaus johdetaan lasinkäsittelysorvipenkissä pyörivän piidioksidiputken sisään. Putken ulkopuolella kulkee vety-happipoltin, joka lämmittää putkea. Piitä sisältävä lähtöainekaasu reagoi kuumuuden vaikutuksesta kaasufaasireaktion kautta ensin alle

mikronin kokoluokan amorfiseksi piidioksidiksi, joka termoforeesin vaikutuksesta ajautuu kuumemmasta reaktiovyöhykkeestä kylmemmän putken seinämille. Sitten polttimen liekin lämpötila sintraa seinämille ajautuneet kertymät suoraan kvartsilasiksi. (MacChesney et al. 2007) Periaate esitetään Kuvassa 6.



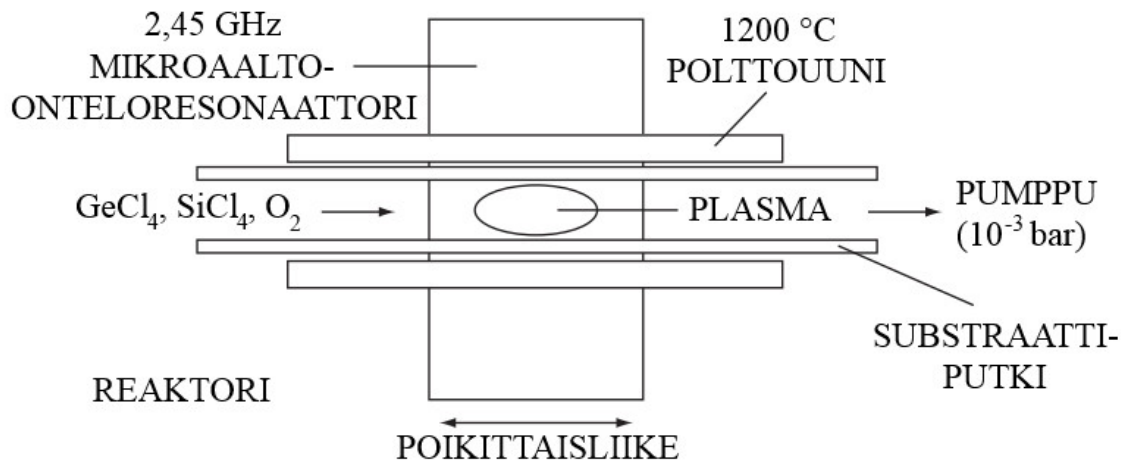
Kuva 6. Muunnellun kemiallisen kaasufaasideposition periaate. Mukailtu lähteestä (MacChesney et al. 2007).

Tyypillisesti polttimen annetaan kulkea 30-100 kierrosta. Kun haluttuja kerroksia lasia on kerrytetty tarpeeksi, putki tiivistetään kokoon lämmön avulla. Viimeiseksi kokoontiivistetystä kvartsilasiaihiosta vedetään valokuitua. Menetelmällä valmistetaan tyypillisesti joko yksittäismuotokuitua tai asteittaiskertoimista monimuotokuitua. (MacChesney et al. 2007)

2.1.4 Plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasipinnoitus (PCVD)

Plasma-avusteinen kemiallinen kaasufaasipinnoitus (engl. *Plasma-assisted Chemical Vapor Deposition* eli *PCVD*) on toinen sisämenetelmä, jota voidaan käyttää optisen kuidun valmistukseen. Plasma-avusteisessa kemiallisessa kaasufaasipinnoituksessa mikroaalto-onteloresonaattorilla tuotettava plasma hapettaa substraattiputken sisällä lähtöainehöyrystä suoraan piidioksidilasia substraattiputken sisäpinnalle. Menetelmän periaate on esitetty Kuvassa 7. Lähtöaineilta vaaditaan vain noin 600 Pa höyrynpaine, jotta plasma voidaan muodostaa. Mikroaalto-onteloresonaattori toimii 2,45 GHz taajuudella tuottaen plasman lämmönlähteen ja liikkuu edestakaisin substraattiputkea pitkin aiheuttaen kemiallisen reaktion lähtöainehöyryssä. Höyryt diffundoituvat putken seinämille ja muodostavat lasia heterogeenisen reaktion kautta. Amorfisten

piidioksidihiuksien syntyminen on prosessissa välivaiheena mahdollista, mutta sitä yritetään välttää, sillä se voi tässä tapauksessa johtaa kuplien muodostumiseen tai muihin virheisiin syntyvässä lasissa. (MacChesney et al. 2007)



Kuva 7. Plasma-avusteisen kemiallisen kaasufaasidepositio periaate. Mukailtu lähteestä (MacChesney et al. 2007).

Pii- ja germaniumdioksidin reaktiot ja depositio ovat hyvin tehokkaita tässä menetelmässä. PCVD:n depositehtokkuus on huomattavasti korkeampi kuin MCVD:ssä ja voi ylittää lähes 100 %:iin. Tämä johtaa kuitenkin veden kertymiseen muodostuvaan lasiin, mistä puolestaan seuraa korkeammat optiset häviöt kuin toisessa sisämenetelmässä, MCVD:ssä. Vesimolekyylien ja hydroksyyliyhymien vähentämistä voidaan yrittää lisäämällä fluoripohjaisia lisäaineita lähtöaineiden joukkoon. Näitä ovat esimerkiksi C_2F_6 ja SF_6 . (MacChesney et al. 2007)

Koska plasman käyttöön ei liity latenttilämpöä, voidaan sitä liikuttaa hyvin nopeasti edestakaisin satojen kerrosten aikaansaamiseksi. Näin muodostuvalla lasilla on hyvin tasainen ja tarkka taitekerroinprofiili, mikä minimoi kuidussa kulkevien signaalien muotoväärityksen. Tämä tekee menetelmästä erityisen sopivan monimuotokuitujen valmistukseen. (MacChesney et al. 2007)

2.1.5 Suora nanopartikkelidepositio (DND)

Optisia kuituaihioita voidaan tuottaa myös suoralla nanopartikkelidepositiolla (engl. *Direct Nanoparticle Deposition* eli DND). Menetelmä pohjautuu Tampereen teknillisessä korkeakoulussa 1997 kehitettyyn nesteliikkiruiskutusmenetelmään (engl. *Liquid Flame Spray* eli LFS) (Lehtinen 2010). Nesteliikkiruiskutuksessa lähtöaine tuodaan polttimelle liuksena, minkä jälkeen polttimen suurnopeuksinen vety pirsottaa lähtöaineliuksen alle mikronin suuruusluokan pisaroiksi. Pirskotettu liuos höyrystyy tehokkaasti vetyhappiliikin noin 2700 °C lämpötilassa ja tuottaa noin 10-100 nm läpimitaltaan olevia nanohiukkasia (Keskinen 2007; Juha Tikkanen et al. 1997; J. Tikkanen et al. 1997). Menetelmän etuna muihin aerosolipohjaisiin menetelmiin on vapaus lähtöaineen

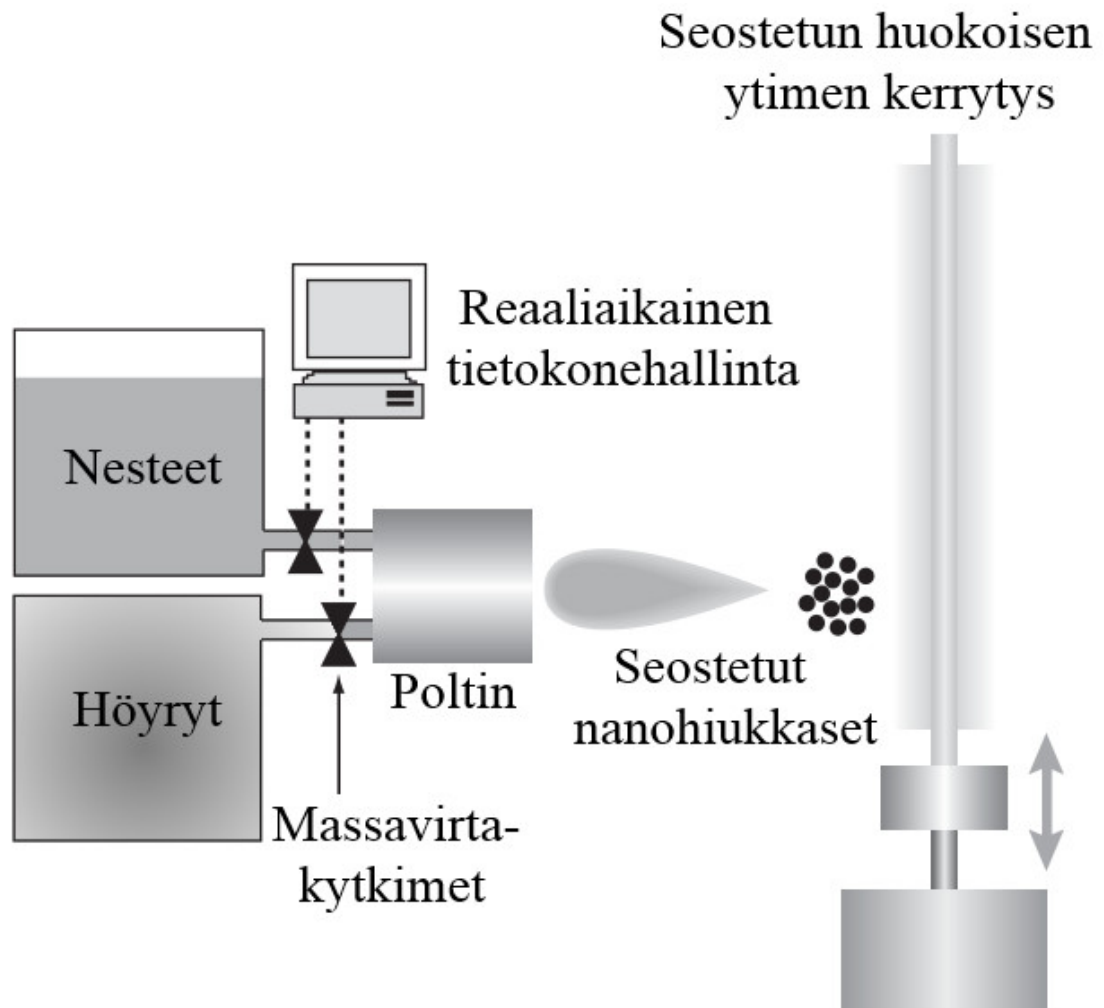
valinnassa: muissa menetelmissä lähtöaineet pitää yleensä saada höyrystymään ennen niiden johtamista liekkiin. Tämän vuoksi ne yleensä valitaan höyrynpainetta painottaen (mitä suurempi höyrynpaine alemmassa lämpötilassa, sen parempi). Nesteliiekkiruiskutuksessa voidaan puolestaan käyttää lähes mitä lähtöainetta tahansa, kunhan siitä voi tehdä liuoksen. Nesteliiekkiruiskutuksella valmistetaan laajalti erilaisia nanojauheita ja pinnoitteita (Mäkelä et al. 2017). (Juha Tikkanen et al. 1997; J. Tikkanen et al. 1997; Keskinen 2007) Hieman muunneltuna se soveltuu erinomaisesti myös kuidunvalmistukseen.

Suorassa nanopartikkelidepositiossa nesteliiekkiruiskutusta on muunneltu käyttämään nestemäisten prekursorien ohella samanaikaisesti myös höyrymäisiä lähtöaineita, mikä tekee menetelmästä monipuolisen ja hyvin kuidunvalmistusteollisuuden tarpeisiin sopivan. Optisen kuidun lisäaineet voidaan sekoittaa mukaan lähtöaineliuokseen: yleisiä valon taitekertoimeen vaikuttavia lisäaineita piidioksidisen optisen kuidun valmistuksessa ovat alumiini, fosfori ja germanium. Lisäaineista tärkein, harvinainen maametalli erbium, sekoitetaan myös lähtöaineliuokseen. Erbium on kriittinen lisäaine valokuidun signaalinvahvistusominaisuuksien optimoinnissa. Myös esimerkiksi ytterbiumia ja neodyymiä käytetään. Menetelmän eräs toinen etu tässä sovellutuksessa on vedyn käyttö polttoaineena. Vetyä käytettäessä valokuituaihion rakenteeseen muodostuu hiukkaskerryttämisen prosessissa vähemmän hiiltä kuin esimerkiksi metaania käytettäessä. (Mäkelä et al. 2017; MacChesney et al. 2007) Liian suuri määrä hiiltä valokuituaihiossa heikentää valmiin valokuidun signaalinjohto-ominaisuuksia.

DND-menetelmän kehitti ja kaupallisti Liekki Oy (nykyään nLight Oy (nLight Inc. 2007)) 2000-luvun alussa (Tammela et al. 2002). Menetelmän avulla voidaan hallita harvinaisten maametallien konsentraatiota kuituaihiossa radiaalisesti, jolloin saadaan valmistettua hyvin muuttumattoman valon taitekertoimen omaava materiaali. Radiaalinen konsentraatiohallinta saadaan aikaan sillä, että lähtö- ja lisäaineet johdetaan polttimen liekkiin kukin omaa syöttöputkea pitkin, jolloin niiden syöttömääriä voidaan säätää itsenäisesti prosessin edetessä. Koska taitekertoimeen vaikuttavia aineita voidaan lisätä hiukkaskerryttämisen aikana samaan aikaan harvinaisten maametallilisiä aineiden kanssa, saadaan tuotettua homogeenisempi aihio ennen sintrausvaihetta verrattuna muihin menetelmiin. (MacChesney et al. 2007)

Menetelmä soveltuu hyvin erilaisille lähtöaineille, sillä liuoksina prosessiin voidaan syöttää materiaaleja, joilla on hyvin erilaiset höyrynpaineet. Nesteliiekkiruiskutuksella syntyvien hiukkasten kokojakauma on yksihuippuinen ja kapea. Yksihuippuinen kokojakauma osoittaa, että hiukkaset syntyvät haihtumis-kondensaatioreaktion kautta. Hiukkasten muodostumiseen voidaan vaikuttaa monen eri prosessiparametrin kautta. Muutokset esimerkiksi lähtöaineiden höyrynpaineissa, liekin lämpötilassa, käytettävien kaasujen syöttönopeuksissa, pisaroiden kulkureitissä liekissä ja lähtöaineiden Gibbsin vapaaenergiassa vaikuttavat kaikki muodostuvien hiukkasten kokoon, muotoon ja

sintrautumisasteeseen. (MacChesney et al. 2007) Kuvassa 8 on esitetty menetelmän yleisperiaate.



Kuva 8. Valokuituaihion valmistus suoralla nanopartikkelidepositiolla, periaatekuva. Mukailtu lähteestä (MacChesney et al. 2007).

Kuidunvalmistusta suoralla nanopartikkelidepositiolla voidaan pitää erityistapauksena OVD-menetelmästä; kohdeaihiolle kerrytetään yhtä aikaa menetelmälle erityisvalmisteisen polttimeen liekissä muodostuneet nanohiukkaset ja liekkiin itsenäisesti hallituista kanavista syötetyt lisäaineet. Tyypillisesti lasinmuodostusaineena käytetään piitetrakloridia SiCl_4 , joka tuodaan liekkiin kuplimislaitteen kautta höyrynä. Hiukkasten nopean muodostumisen ja kerryttämisen ansiosta voidaan käyttää erittäin suuria lisäainemääriä ilman syylävirheiden syntymisen tai valotummumisen (engl. *photodarkening*) vaaraa. Kuitu myös vaurioituu vähemmän herkästi. Kerrytysvaiheen jälkeen kohdesauva poistetaan kuituaihiosta, minkä jälkeen aihio käy läpi kuivausprosessin, jossa siitä poistetaan epäpuhtauksia joko kemiallisesten reaktioiden ja lämmön avulla tai pelkästään lämmön avulla. Tämän jälkeen huokoinen lasi sintrataan kirkkaaksi, kiinteäksi ydinkuituaihioksi. (MacChesney et al. 2007; Trommer et al. 2016)

2.2 Eri lähtöaineet piidioksidikuituaihion valmistuksessa

Yleisin ja pisimpään käytössä ollut lähtöaine piidioksidikuituaihioiden valmistuksessa kaasufaasimenetelmissä on ollut piitetrakloridi SiCl_4 menetelmille erittäin hyvin sopivan höyrynpaineensa ansiosta. Halidipohjaiset lähtö- ja lisäaineet ovat olleet helppoja käyttää, sillä niillä on korkea höyrynpaine jo alle $100\text{ }^\circ\text{C}$ lämpötiloissa. Siispä halidipohjaiset lähtöaineet on helppo erottaa höyrystämällä kemikaalien mahdollisista epäpuhtauksista matalissakin lämpötiloissa (Fabian 2013), jolloin niiden joutuminen höyrystimestä kuituaihioon on epätodennäköistä. Halidipohjaisten lähtö- ja lisäaineiden käyttö aiheuttaa kuitenkin lisäkuluja palamisreaktioissa muodostuvan korrosiivisen ja ympäristölle haitallisen suolahapon HCl vuoksi. Puhtaasti taloudellisen hyödyn tavoittelun lisäksi lisääntyvä yhteiskunnallinen ja lainsäädännöllinen paine ympäristölle vähemmän haitallisten menetelmien kehittämiseksi on ohjannut alan toimijoita etsimään vaihtoehtoisia lähtöaineita aihoiden valmistukseen. (Morse 2003)

Polymetyylisiloksaanit, kuten heksametyylidisiloksaani HMDSO, oktametyylisyklotetrasiloksaani OMCTS ja tetrametyylisyklotetrasiloksaani, ovat nousseet viimeisen 30 vuoden aikana esille vaihtoehtona piitetrakloridille piidioksidin tuotannossa. Ne eivät sisällä halideja, eikä niiden palamisreaktioissa näin ollen muodostu ympäristölle haitallisia aineita. Tällöin ylimääräisten kaasujen ja piidioksidihuikkasten poistojärjestelmään ei vaadita erikoislaatuisia haponkestäviä materiaaleja eikä niitä tarvita esimerkiksi myöskään itse tuotantokammiossa (Konya et al. 2003). Poistokanava ei tässä tapauksessa vaadi muitakaan erityiskäsittelyjä (Konya et al. 2003). Tämän lisäksi ne tuottavat palaessaan $0,75\text{ g}$ piidioksidia 1 g nestemäistä lähtöainetta kohti, kun piitetrakloridi tuottaa vastaavasti $0,274\text{ g}$ piidioksidia 1 g lähtöainetta kohti. Polymetyylisiloksaanien varastointi on myös helppoa, ja koska niitä käytetään laaja-alaisesti silikoniteollisuudessa, on niiden hinta kilpailukykyinen piitetrakloridiin nähden. (Morse 2003) General Electric Inc. alkoi käyttää syklosiloksaaneista D-merkintätapaa, jossa yhdisteen nimi tulee suoraan sen sisältämien $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]\text{-O-}$ ryhmien määrästä. Esimerkiksi oktametyylisyklotetrasiloksaani tunnetaan myös nimellä D4, dekametyylisyklopentasiloksaani nimellä D5 ja niin edelleen (Fabian 2013; Fabian & Röper 2013a).

Zachariah ja Semerjianin vuoden 1990 tutkimuksen mukaan lähtöaineen valinta vaikuttaa hiukkasten muodostumismekanismiin. Kun verrattiin silaanin, HMDSO ja tetrametyylisilaanin käyttäytymistä diffuusioliekissä, huomattiin, että silaanilähtöaineella syntetisoidut hiukkaset alkoivat ydintyä aiemmin organometalliyhdisteisiin nähden. Hiukkasten numerokonsentraatio oli pidemmällä liekissä molemmilla lähtöainetyypeillä kuitenkin koagulaation seurauksena lähes sama. (Briesen et al. 1998) Tämä johtunee siitä, että yksinkertaisten silaanimolekyylien hapettumisessa kuluu vähemmän aikaa kuin monimutkaisemman HMDSO:n. Toisaalta organometalliyhdisteet ovat polttoaineluonteisia ja niiden reaktiolämpö on suurempi. Tällöin silaaneilla nukleoituminen tapahtuu aiemmin, mutta liekin lämpötila on pienempi –

organometalleilla päinvastoin. Koska silaaniyhdisteet nukleoituvat aiemmin, on niillä myös enemmän aikaa matkata liekissä ja koaguloitua, jolloin niiden yhteismäärä alenee.

Lähtöainevalinnassa voidaan kiinnittää huomiota esimerkiksi piidioksidin valmistuksen tehokkuuteen (valmistettua piidioksidia aikayksikköä kohden), kustannustehokkuuteen (valmistettua piidioksidia valuuttayksikköä kohden) tai valmistettujen hiukkasten koon optimointiin ja prosessin lämpötilan hallintaan valitsemalla lähtöaine, jolla on sopiva palamislämpö. Siloksaaneilla on huomattavasti suurempi palamislämpö kuin klorosilaaneilla ja alkoksisilaaneilla, esimerkiksi Konya et al. (2003) patentissa on annettu esimerkkinä piitetrakloridin ja tetrametoksisilaanin palamislämmön arvoiksi vastaavasti 62,3 kcal/mol eli 370 kcal/kg ja 722 kcal/mol eli 4760 kcal/kg. Organometallisilla yhdisteillä HMDSO ja OMCTS palamislämmöt ovat puolestaan 1389 kcal/mol eli 8550 kcal/kg, ja 1974 kcal/mol eli 6650 kcal/kg. Puhutaan siis jopa 20-kertaisista arvoista. Siloksaanien suuresta palamislämmöstä johtuen on niitä käytettäessä helpompaa nostaa liekin lämpötilaa ja niiden energiatehokkuus on parempi kuin alkoksi- tai klorosilaaneilla. Patentissa on esitelty eri parametreja nano- ja mikrokokoluokan piidioksidijauheen valmistuksessa. JANAF-taulukkoarvoilla laskennallisesti arvioidut liekkien adiabaattiset lämpötilat on kerätty Taulukkoon 1. (Konya et al. 2003)

Kun Konya et al. (2010) patentin tapauksessa lähtöainetta HMDSO syötettiin höyrynä polttimelle 100 g/min, sekoitettavaa tyyppiä 62 SLM, vetyä 16 SLM ja happea 202 SLM, arvioitiin laskennallisesti liekin adiabaattiseksi lämpötilaksi 4760 °C. Tässä liekissä muodostuneet hiukkaset olivat kooltaan laajalta väliltä, koko vaihteli välillä 100 nm – 3 µm. BET-typpiadsorptiomenetelmällä määritetty ominaispinta-ala hiukkasille oli 8 m²/g, mikä on varsin matala arvo ja tarkoittaa, että hiukkaset ovat liekissä hyvinkin sintraantuneita tai että kokojakauma painottuu yli 200 nm puolelle. Kun HMDSO:n syöttönopeutta pudotettiin 83:een g/min ja lisäksi liekkiin syötettiin huomattava määrä ilmaa, putosi liekin lämpötila 2480 °C:een. Muodostuneet piidioksidihiuksaset olivat pienempiä: hiukkasten koko vaihteli 10 – 100 nm välillä. BET-ominaispinta-ala oli 110 m²/g ja tässä työssä suoritettujen BET-analyysien ja SEM-tutkimuksien perusteella voisi arvioida, että hiukkaset ovat tässä tapauksessa huomattavasti vähemmän sintraantuneita tai niiden kokojakauma painottuu pienemmille hiukkasille.

Kolmannessa esimerkissä HMDSO:n syöttönopeus pudotettiin 67:ään g/min, ja ilmaa syötettiin vielä enemmän. Liekin adiabaattinen lämpötila oli 1760 °C, piidioksidihiuksasten koko kapealla välillä 10-30 nm ja BET-ominaispinta-ala hiukkasille oli 300 m²/g. Yhteiskaasuvirtaukset esimerkkitapauksille ovat mainitsemisjärjestyksessä, HMDSO:n syöttöä huomioimatta 280 SLM, 641 SLM ja 808 SLM eli erot ovat huomattavat. Syntyneitä hiukkasia tutkittiin TEMillä ja todettiin, että ne olivat pyöreämuotoisia: niiden erikseen partikkelikoonanalysointilaitteella analysoitu leveyden suhde pituuteen oli vähintään 0,85. (Konya et al. 2003) Näiden tapausten perusteella syntyvien piidioksidihiuksasten kokojakauma kapenee ja ominaispinta-ala

kasvaa, kun sekä lähtöaineen konsentraatio liekissä ja liekin lämpötila alenevat. Tämä voidaan saada aikaan yksinkertaisesti syöttämällä liekkiin huomattavia määriä ilmaa.

Taulukko 1. Konya et al. (2003) piidioksidituotannon prosessiparametreja. Lähtöaine höyrynä.

Parametrit	Patentin tapaus		
	Esimerkki 4	Esimerkki 5	Esimerkki 6
HMDSO (g/min)	100	83	67
N ₂ (SLM)	62	78	93
H ₂ (SLM)	16	19	16
O ₂ (SLM)	202	233	233
Ilma (SLM)	0	311	466
Liekin adiabaattinen lämpötila (°C)	4760	2480	1760
Piidioksidihiuksien koko (µm)	0,1-3,0	0,01-0,1	0,01-0,03
Piidioksidin BET-määritetty ominaispinta-ala (m ² /g)	8	110	300

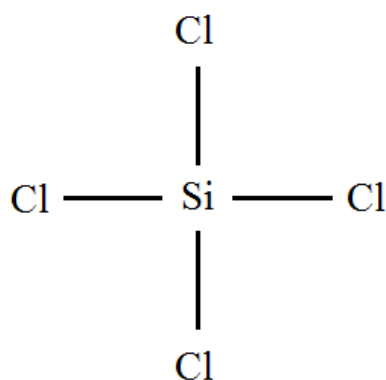
Piidioksidia tuottavan polttimen kaasuvirtausten tulisi tuoda lähes stoikiometrinen sekoitus polttoainekaasua, lähtöainetta ja happea keskenään reagoivaksi; pientä hapen ylimäärää suositellaan täydellisen palamisen saavuttamiseksi. Jos käytetään liian suurta määrää happea, liekin piidioksidipitoisuus laimenee tarpeettomasti, mikä toisaalta vähentää hiukkasten yhteensulautumista ja toisaalta edistää hiukkasten hajaantumista ympäristöön eikä keskitä niitä kuituaihion pintaan. Liian pieni hapen määrä taas johtaa lähtöaineen epätäydelliseen palamiseen (Konya et al. 2003) ja kuituaihion päätyttyä tällöin vain osittain reagoivaa lähtöainetta ja tätä kautta hiiliepäpuhtauksia, jolloin kuituaihion laatu kärsii.

Liekissä muodostuvien piidioksidihiuksien kokoon voidaan vaikuttaa säätämällä liekin lämpötilaa, piidioksidin konsentraatiota liekissä sekä hiukkasten viipymäaika liekissä (Konya et al. 2003). Mitä kuumempi liekki on, sitä enemmän ja nopeammin hiukkaset sulautuvat yhteen ja lopputuloksena on suuremman läpimitan yksittäishiukkasia. Lähtöaineen syöttömäärää lisättäessä piidioksidin konsentraatio liekissä kasvaa, jolloin kasvaa myös hiukkasten yhteentörmäyksen todennäköisyys ja yhteensulautumisen aste

sekä agglomeraattien koko. Kun hiukkasten viipymäaika kasvatetaan, viettävät ne kuumassa liekissä pidemmän ajan ja yhteensulautuminen ehtii olla kauemmin käynnissä. Kaasuvirtausten muuttaminen vaikuttaa näihin kaikkiin kolmeen mekanismiin: stoikiometrinen määrä happea ja polttoainekaasua lähtöaineeseen nähden tuottaa kuumimman liekin, mutta lähtöaineen palaminen on tällöin hieman epätäydellistä ja preformiin voi joutua hiiliepäpuhtauksia, kun lähtöaine ei ennen joutumistaan preformille ole täysin reagoinut piidioksidiksi. Toisaalta, riippuen kaasujen ja lähtöaineen sekoittumisen asteesta, kaasuvirtausten nostaminen vähentää hiukkasten viipymäaika liekissä ja vähentää näin niiden yhteensulautumista. Kaasumaisia lähtöaineita käytettäessä lähtöainevirtauksen nostaminen toisaalta kasvattaa piidioksidikonsentraatiota liekissä, mutta nostaa samalla hiukkasten nopeutta ja vähentää viipymäaika. Seuraavaksi on esitelty eri lähtöaineita piidioksidin tuotannossa molekyyliarakenteineen ja keskeisimpine taulukkoarvoineen.

2.2.1 Piitetrakloridi SiCl_4

Piitetrakloridin SiCl_4 käyttö höyrymäisenä lähtöaineena piidioksidin muodostamiselle sai alkunsa sen suuren höyrynpaineen johdosta. Prosessin kannalta erinomainen höyrynpaine oli noin 26,7-40,0 kPa lämpötilan ollessa alle 100 °C. Tämä on pääsyy siihen, miksi valokuidunvalmistuksessa vielä nykyäänkin käytetään klorideja kuten SiCl_4 , GeCl_4 , POCl_3 ja BCl_3 lähtöaineina. (Dobbins & McLay 1991) Koska piitetrakloridi höyrystyy jo suhteellisen matalissa lämpötiloissa, voidaan polttimeen kuplittimen avulla johtaa hyvin puhdasta lähtöainetta. Mahdolliset epäpuhtaudet jäävät nesteeseen, ja tapahtumaa voikin tästä syystä ajatella tislauksena. Piitetrakloridin molekyyli rakenne on esitetty Kuvassa 9 ja sen ominaisuuksia on listattu Taulukkoon 2.

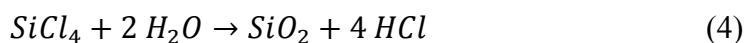
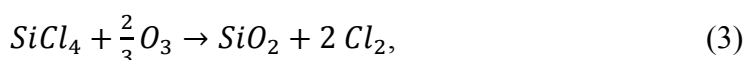
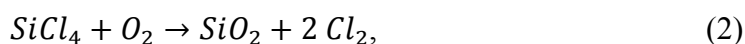


Kuva 9. Piitetrakloridin rakenne.

Taulukko 2. Piitetrakloridin ominaisuuksia huoneenlämpötilassa, ellei toisin mainittu. (Rumble 2017)

Synonyymit	Piitetrakloridi, tetrakloorisilaani	Tiheys ($\frac{g}{cm^3}$)	1,5
CAS-rekisterinumero	10026-04-7	Lämpökapasiteetti ($\frac{J}{gK}$)	0,855
CRC-numero	HBCP 102478	Sulamispiste (°C)	-68,74
Kaava	SiCl ₄	Kiehumispiste (°C)	57,6
Molekyylikaava	Cl ₄ Si	Höyrynpaine (kPa)	31,3
Molekyylipaino (u)	169,898	Viskositeetti (mPa·s)	99,4
Palamislämpö (kJ/mol)	260,7	Palamislämpö (kJ/kg)	1550

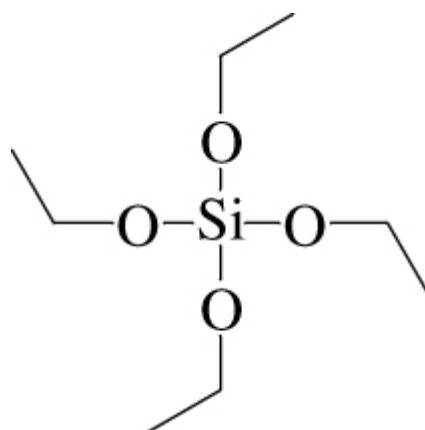
Piitetrakloridi muodostaa piidioksidia reaktioilla (Hawtof et al. 2003):



Vaikka ensimmäiset kaksi reaktiota ovat teoriassa spontaaneja, tarvitaan luultavimmin apuna polttoainetta reaktioille tarvittavan korkean lämpötilan saavuttamiseksi. Tällöin näilläkin reaktioilla muodostuu suolahappoa, kun polttoaineiden palamisessa syntyvä vesi reagoi edelleen kloorin kanssa suolahapoksi. Reaktio 2 vaatii korkeita lämpötiloja ja näin ollen erityistä laitteistoa. Reaktiossa 3 puolestaan tarvitaan toiseksi lähtöaineeksi otsonia, joka vaatii erityiskäsittelyä. Otsonia on lisäksi vaikea saada kaupallisesti, jolloin sitä pitää valmistaa käyttöpaikalla. Jos suolahapon käsittely- ja hävittämiskuluja ei oteta huomioon, päädytään taloudellisista syistä yleensä käyttämään reaktiota 4 kvartsilasin tuottamiseen kaupallisesti. (Dobbins & McLay 1991; Hawtof et al. 2003)

2.2.2 Tetraetyyliortosilikaatti TEOS

Tetraetyyliortosilikaatti TEOS:n mainitaan olevan kuituaihionvalmistuksessa vaikeasti hallittava lähtöaine, jonka käyttöä hankaloittaa sen hajoaminen korkeissa lämpötiloissa (Dobbins & McLay 1991; Briesen et al. 1998). Toisaalta TEOS on suhteellisen edullinen lähtöaine yleisluontoisempaan piidioksidin liekkisynteesiin ja sitä käytetään paljon LFS-tutkimuksessa (Keskinen 2007; Cho et al. 2009; Pitkänen et al. 2005). Tetraetyyliortosilikaatin rakennekaava on esitetty Kuvassa 10 ja sen ominaisuuksia on listattu Taulukkoon 3.



Kuva 10. Tetraetyyliortosilikaatin molekyyli rakenne. (Rumble 2017)

Taulukko 3. Tetraetyyliortosilikaatin ominaisuuksia huoneenlämpötilassa, ellei toisin mainittu. (Rumble 2017)

Synonyymit	Tetraetyyliortosilikaatti, tetraetoksisilaani, etyyliisilikaatti	Tiheys ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	1,5
CAS-rekisterinumero	78-10-4	Lämpökapasiteetti ($\frac{\text{J}}{\text{gK}}$)	1,749
CRC-numero	HBCP 24170	Sulamispiste (°C)	-82,2
Kaava	$\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$	Kiehumispiste (°C)	168
Molekyylikaava	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	Leimahduspiste (°C)	52
Molekyylipaino (u)	208,329	Höyrynpaine (kPa)	1,17
Hajoamislämpötila (°C)	700 ^a	Viskositeetti (mPa·s)	0,72
Palamislämpö (kJ/mol)	5535,0±9,2 ^b	Palamislämpö (kJ/kg)	26569±44 ^b

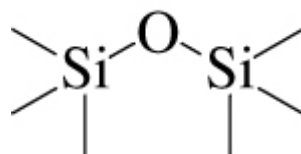
a: dissosioituminen (Pol et al. 2004), *b:* (Gismalla 2000)

TEOS:a käytetään jonkin verran alkoksidisooli-geeliprosessissa kuidunvalmistuksen lähtöaineena. Siinä TEOS:n annetaan reagoida veden kanssa etanolin ja happokatalyytin läsnäollessa ja tämä sooli valetaan lieriömäisiin muotteihin. Sooli reagoi polykondensoitumalla säikeiseksi siloksaanigeelistä koostuvaksi verkostorakenteeksi, joka kuivataan varoen ja tämän jälkeen sintrataan kokoon bulkkilasiksi tai lasikalvoiksi. (MacChesney et al. 2007)

2.2.3 Heksametyylidisiloksaani HMDSO

HMDSO on lineaarinen siloksaani ja se sisältää kaksi piiatomia molekyyliä kohden, mikä tekee siitä melko tehokkaan piidioksidin tuottajan käytettyä moolia kohti. Kuten

muillakin siloksaaneilla, on HMDSO:lla suuri palamislämpö. Sen höyrynpaine on myös melko korkea. Heksametyylidisiloksaanin rakenne on esitetty Kuvassa 11 ja sen ominaisuuksia on listattu Taulukkoon 4.



Kuva 11. Heksametyylidisiloksaanin rakenne. (Rumble 2017)

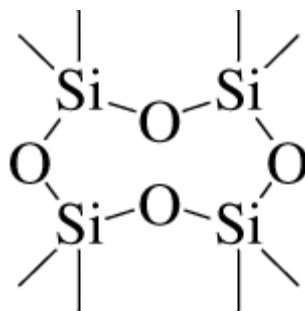
Taulukko 4. Heksametyylidisiloksaanin ominaisuuksia huoneenlämpötilassa, ellei toisin mainittu. (Rumble 2017)

Synonyymit	-	Tiheys ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	0,7638 ^a
CAS-rekisterinumero	107-46-0	Lämpökapasiteetti ($\frac{\text{J}}{\text{gK}}$)	1,918
CRC-numero	HBCP 11381	Sulamispiste (°C)	-68,2
Kaava	-	Kiehumispiste (°C)	100,5
Molekyylikaava	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	Höyrynpaine (kPa)	5,57
Molekyylipaino (u)	162,377	Viskositeetti (mPa·s)	0,51 ^b
Palamislämpö (kJ/mol)	5812 ^c	Palamislämpö (kJ/kg)	35770 ^c

a: ρ^{20} eli tiheys 20°C lämpötilassa, *b:* (Mazzoni 1997), *c:* (Konya et al. 2003)

2.2.4 Oktametyylisyklotetrasiloksaani OMCTS

OMCTS, rakenteeltaan $-\text{SiO}(\text{CH}_3)_2\text{]}_4-$ (Dobbins & McLay 1991), on sykliisiin polysiloksaaneihin kuuluva veteen liukenematon yhdiste. Yksi molekyyli yhdistettä sisältää neljä atomia piitä ja tuottaa näin ollen palaessaan paljon piidioksidia painoonsa nähden. Tämän lisäksi oktametyylisyklotetrasiloksaania on saatavilla runsaasti ja korkeassa puhtausluokassa, sillä sitä käytetään yleisesti silikoniteollisuudessa. (Trommer et al. 2016) Näiden seikkojen vuoksi sitä käytetään eräänä suositeltavista piitetraکلورidin halidittomista vaihtoehdoista valokuitujen valmistuksessa. OMCTS:llä on suuri palamislämpö, kuten muillakin siloksaaneilla. Oktametyylisyklotetrasiloksaanin rakennekaava on esitetty Kuvassa 12 ja sen ominaisuuksia on listattu Taulukkoon 5.



Kuva 12. Oktametyylisyklotetrasiloksaanin rakenne. (Rumble 2017)

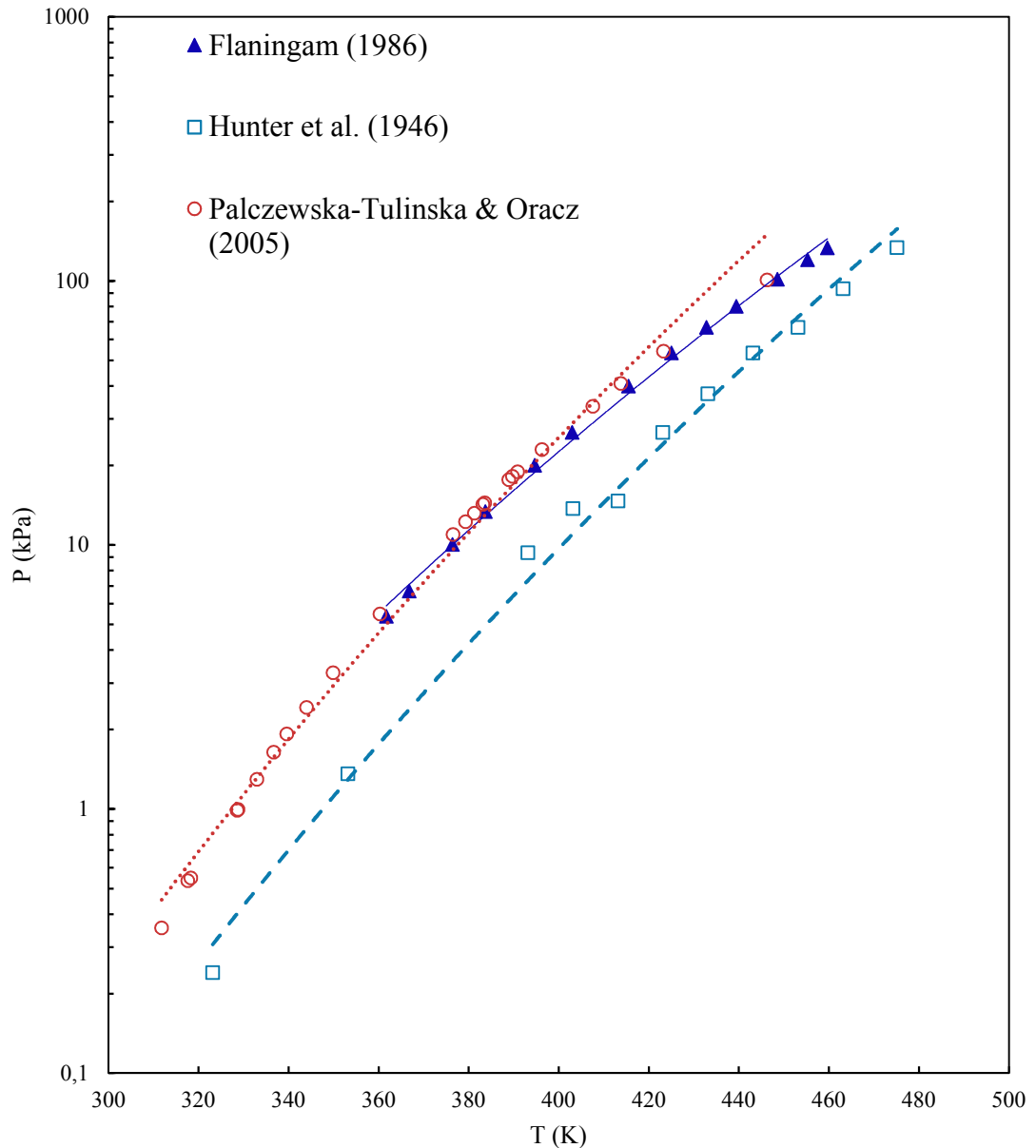
Taulukko 5. Oktametyylisyklotetrasiloksaanin ominaisuuksia huoneenlämpötilassa, ellei toisin mainittu (Rumble 2017)

Synonyymit	OMCTS, D5	Tiheys ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	0,9561 ^a
CAS-rekisterinumero	556-67-2	Sulamispiste (°C)	17,10
CRC-numero	HBCP 10844	Kiehumispiste (°C)	175,4
Kaava	[SiO(CH ₃) ₂] ₄	Leimahduspiste (°C)	51-61 ^b
Molekyylikaava	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	Höyrinpaine (kPa)	132 ^b
Molekyylipaino (u)	296,617	Viskositeetti (mPa·s)	2,19 ^c
Palamislämpö (kJ/mol)	8259 ^d	Palamislämpö (kJ/kg)	27820 ^d

a: ρ^{20} eli tiheys 20°C lämpötilassa, *b:* (Momentive Specialty Chemicals Inc. 2012), *c:* (Ab Rani et al. 2014), *d:* (Konya et al. 2003)

Suhteellisen suurten ja tiheiden tasomaisten lasimassojen valmistuksessa OMCTS:llä on saatu vähintään 10 % parempia hyötysuhteita kuin piitetrakloridilla. Koska hyötysuhde on parempi, joutuu ilmaan pienhiukkasia vähemmän tuotettua massayksikköä kohti kuin piitetrakloridilla. Tämän lisäksi klooripäästöjä ei ole lainkaan. (Dobbins & McLay 1991)

Kaasufaasiprosessien hallinnan kannalta on mainittava, että OMCTS:n piitetrakloridiin nähden huomattavasti pienemmän höyrinpaineen takia sen höyrystämiseen vaaditaan korkeampi kaasunsyöttöjärjestelmän lämpötila kuin piitetrakloridin tapauksessa, noin 104 – 150 °C. (Dobbins & McLay 1991) OMCTS:n höyrinpainetta on jonkin verran tutkittu kirjallisuudessa vaihtelevin tuloksin. Aikaisemman tutkimustiedon mittausdatan perusteella valikoidusti koottu kaavion sovitekäyrineen OMCTS:n höyrinpaineesta on esitetty Kuvassa 13 (Hunter & Hyde 1946; Flaningam 1986; Palczewska-Tulińska & Oracz 2005):



Kuva 13. OMCTS:n höyrinpaine lämpötilan funktiona valikoidun tutkimustiedon perusteella. Lähteinä (Flaningam 1986; Hunter & Hyde 1946; Palczewska-Tulińska & Oracz 2005).

Kuvasta 13 nähdään, että 2005 ja 1986 vuosien tutkimuksen koetulokset korreloivat vahvasti: mitatut arvot ovat lähellä toisiaan. Näin ollen näitä tuloksia voidaan pitää luotettavina. OMCTS:n höyrinpaineelle esitetään vuoden 2005 tutkimuksessa seuraava yhtälö (Palczewska-Tulińska & Oracz 2005):

$$\ln(P_{OMCTS}(kPa)) = 12,92945 - \frac{2751,94}{T(K)-115,354} \quad (5)$$

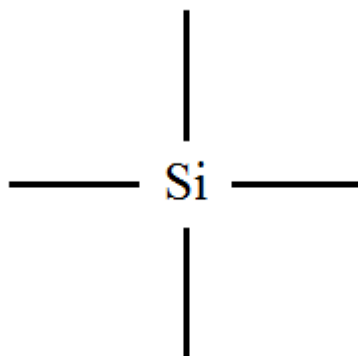
Nykyaikaisemmassa Heraeus Quarzglas GmbH:n patentissa pyritään parantamaan OMCTS:n höyrystymistä ja näin liekissä muodostuvien hiukkasten samankokoisuutta ja edelleen muodostuvan preformin tasalaatuisuutta sumuttamalla nestemäinen OMCTS

erilliseen höyrystyttämiskammioon. Höyrystyttämiskammio pyritään pitämään lämpötilassa 150-200 °C. Tämä siksi, että alle 150 °C lämpötilassa OMCTS-pisarat eivät välttämättä täysin höyrysty, jolloin liekin reaktioalueeseen ajautuu kaasufaasisen OMCTS sijasta jopa 5 µm läpimittaisia nestepisaroita. Tämä puolestaan johtaa muodostuvien partikkelien erikokoisuuteen ja voi edelleen johtaa preformissa rakennevirheisiin, kuten syylien muodostumiseen. Toisaalta yli 200 °C lämpötilassa epätoivottujen hajoamistuotteiden ja OMCTS:n polymerisaatioreaktioiden todennäköisyys kasvaa. Polymerisaation myötä OMCTS geeliiytyy, mikä voi johtaa polttimen syöttöputken vähintään osittaiseen tukkeutumiseen, mikä vaikuttaa polttimen depositio-ominaisuuksiin ja vähentää prosessissa muodostuvan preformin tasalaatuisuutta. Tämä on ongelma etenkin monipoltinjärjestelmissä, joissa kunkin polttimen tulisi toimia koko ajan mahdollisimman samanlaisesti. (Fabian & Röper 2013a)

Kuituaihion valmistuksessa piidioksidihiuksien keräystehokkuus kohdeaihiolle kasvaa aihion säteen kasvaessa. Piitetrakloridilla keräyksen alkaessa voi tehokkuus olla vain alle 10 %, kun taas OMCTS:ää käytettäessä voidaan alussa päästä jopa 25 % keräystehokkuuteen asti. Kuituaihion kasvunopeus kasvaa vastaavasti, ja lisäksi päästökaasuista ja poistokanavasta puhdistettavan piidioksidin määrä putoaa vähintään 20 paino-%. Lähtöaineen ollessa OMCTS ei prosessissa myöskään muodostu lainkaan suolahappoa, jota päästökaasuista tarvitsisi puhdistaa. (Dobbins & McLay 1991) Tämä alentaa prosessin kokonaiskuluja huomattavasti.

2.2.5 Silaani

Silaani on yksinkertainen yhdestä piistä ja neljästä vetyatomista muodostuva yhdiste, joka reagoi voimakkaasti ilman kanssa. Sitä käytetään korkean puhtauden kvartsilasin tai piidioksidin tuotannossa. Piidioksidia voidaan muodostaa silaania käyttämällä joko palamisen tai hapettumisen kautta. Usein reaktion toisena lähtöaineena on hiilidioksidi, typpioksidi, happi tai vesi. Silaani on kuitenkin liian kallista ja reaktiivista (vaarallistakin (Sayce et al. 1990)) kaupalliseen käyttöön, ellei mahdollisesti ota huomioon hyvin korkean puhtausasteen sovellutuksia. (Dobbins & McLay 1991) Yhdiste syttyy spontaanisti palamaan huoneenlämpötilassa ollessaan kosketuksissa ilman hapen kanssa. Silaanin rakennekaava on esitetty Kuvassa 14 ja sen ominaisuuksia on listattu taulukkoon 6.



Kuva 14. Silaanin molekyyli rakenne.

Taulukko 6. Silaanin ominaisuuksia. (Rumble 2017)

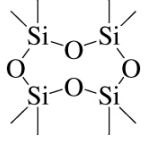
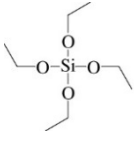
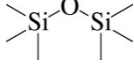
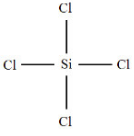
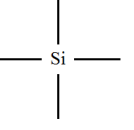
Synonyymit	Piitetrahydridi	Tiheys ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$)	0,001313 ^a
CAS-rekisterinumero	7803-62-5	Sulamispiste (°C)	-185
CRC-numero	HBCP 102465	Kiehumispiste (°C)	-111,9
Kaava	SiH ₄	Leimahduspiste (°C)	-112
Molekyylikaava	H ₄ Si	Itsesyttymislämpötila (°C)	~20
Molekyylipaino (u)	32,118	Höyrynpaine (kPa)	101,88 ^b
Höyrystymislämpö (kJ/mol)	12,1	Viskositeetti (mPa·s)	-

a: ρ^{25} eli 25°C lämpötilassa, b: lämpötilassa -111,5°C (Stull 1947; National Institute of Standards and Technology 2016)

2.2.6 Lähtöaineiden ominaisuuksien vertailua

Taulukkoon 7 on kerätty edellä esitellyt lähtöaineet ominaisuuksien vertailun helpottamiseksi. Taulukon perusteella voitaisiin sanoa, että mitä yksinkertaisempi ja massaltaan kevyempi molekyyli, sitä suurempi sen höyrynpaine eli sitä helpommin se höyrystyy. Taulukon aineet ovat huoneenlämpötilassa nesteitä silaania lukuunottamatta.

Taulukko 7. Piidioksidin liekkisynteisiin käytettyjen lähtöaineiden ominaisuuksia. Lähtöaineet nousevassa järjestyksessä höyrönpaineen mukaan. Arvot lähteestä (Rumble 2017), ellei toisin mainittu.

Rakenne					
Lyhenne	OMCTS, D4	TEOS	HMDS(O), M2	SiCl ₄	SiH ₄
Nimi	Oktametyyli- syklotetrasilok- saani	Tetraetyyliorto- silikaatti, etyylisilikaatti, tetra- etoksisilaani	Heksametyyli- disiloksaani	Piitetrakloridi, tetraklorosilaa- ni	Silaani, piitetra- hydridi
CAS-numero	556-67-2	78-10-4	107-46-0	10026-04-7	7803-62-5
Molekyylikaava	C ₈ H ₂₄ O ₄ Si ₄	C ₈ H ₂₀ O ₄ Si	C ₆ H ₁₈ OSi ₂	Cl ₄ Si	H ₄ Si
Molekyylipaino (u)	296,617	208,329	162,377	169,898	32,118
Sulamispiste (°C)	17,10	-82,2	-68,2	-68,74	-185,0
Kiehumispiste (°C)	175,4	168,0	100,5	57,65	-111,9
Höyrönpaine, 25°C (kPa)	0,132	1,17	5,57	31,3	101,88 ^a
Dynaaminen viskositeetti (mPa·s)	2,19 (Ab Rani et al. 2014)	0,72	0,51 (Mazzoni 1997)	0,52 (Evonik Industries 2010)	-

a: Lämpötilassa -111,5°C (National Institute of Standards and Technology 2016; Stull 1947)

Taulukossa 8 on vertailtu neljää yleisesti piidioksidin tuotannossa käytettävää lähtöainekemikaalia niiden Alfa Aesarin verkkosivuilla esitettyjen tietojen perusteella. Vertailun perusteella nähdään, että piidioksidin tuotannossa TEOS on nelikon edullisin lähtöaine, jos ajatellaan puhtaasti euroa kohti saatavan piin määrää. Tuotetun piidioksidin määrään on riippuvainen polttimelle syötettävän lähtöaineen piipitoisuudesta. Toisaalta tässä ei ole esitetty tietoa bulkkina tilattavien kemikaalien hinnoista, mikä varmasti on huomionarvoinen seikka yritysmailmassa. Käytettävä lähtöaine vaikuttaa myös

polttimen liekin palamisominaisuuksiin: esimerkiksi TEOS:n mainitaan olevan vaikeasti hallittava lähtöaine OVD-prosessissa (Dobbins & McLay 1991), minkä vuoksi sen käytöstä tässä prosessissa ei ilmeisesti ole kirjallisuudessa mainintaa. Optisen kuidun tuotannossa on myös hyvä ottaa huomioon se, kuinka nopeasti kuitua voidaan valmistaa, sillä teollisuusympäristössä tuotantoon kuluva aika on huomattavasti merkittävämpi kulujen lähde kuin laboratorioympäristössä. Tässä mielessä OMCTS on selvästi tuottoisin lähtöaine taulukon 8 prekursoreista, sillä massayksikkö OMCTS:ää tuottaa näistä eniten piidioksidia. Tämä pätee siinä tapauksessa, että kaikkia neljää prekursoria voidaan höyrystää polttimelle sama massamäärä ajanyksikössä.

Taulukko 8. Eri piidioksidin tuotannossa käytettyjen lähtöaineiden vertailua piiosuuden ja taloudellisuuden kannalta. Laskettu Alfa Aesarin verkkosivujen tietojen perusteella (Alfa Aesar 2017).

Kemikaali	OMCTS (D4)	HMDSO (M2)	TEOS	SiCl₄
Puhtausluokka	98 %	98+ %	98 %	99 %
Tiheys (g/ml)	0,956	0,760	0,940	1,48
Molekyyli massa (g/mol)	296,616	162,38	208,113	169,885
Piiatomia / molekyyli (kpl)	4	2	1	1
Piin massa moolissa yhdistettä (g)	112,34	56,17	28,085	28,085
Piin m-% yhdisteessä	38	35	13	17
Edullisin hinta (€/l)	319	129	47	133
1 l sis. yhdistettä (mol)	3,22	4,68	4,52	8,71
1 l yhdistettä sis. piitä (mol)	12,89	9,36	4,52	8,71
Piin saanto (mol/€)	0,04	0,07	0,10	0,07
Saanto € kohti SiCl₄ verrattuna (%)	62	111	148	100

Taulukossa 9 esitetään HMDSO, OMCTS ja DMCPDS liukoisuus eri laboratorioliuottimiin. Metyylisiloksaanit liukenevat taulukon tietojen perusteella pääosin hyvin erilaisiin laboratorioliuottimiin. Liukoisuus vähenee molekyyliseen kasvaessa, mikä näkyy hyvin oktametyylisyklotetrasiloksaanin OMCTS ja dekametyylisyklopentasiloksaanin DMCPDS välisissä eroissa liukoisuudessa. DMCPDS-molekyyli on syklinen, kuten OMCTS, mutta sisältää vielä yhden siloksaaniryhmän lisää.

OMCTS ei liukene kovin hyvin dimetyyliformamidiin eikä pyridiiniin, DMCPS vielä huonommin eikä lisäksi liukene enää täysin metanoliin eikä etikkahappoon.

Taulukko 9. Joidenkin metyyliisiloksaanien liukoisuus tilavuussuhteena (V/V) eri laboratorioliuottimiin huoneenlämpötilassa. (Ab Rani et al. 2014)

Liutin	HMDSO (M2)	OMCTS (D4)	DMCPS (D5)
etikkahappo	≥1,00	≥1,00	0,253
dikloorimetaani	≥1,00	≥1,00	≥1,00
dietyylieetteri	≥1,00	≥1,00	≥1,00
dimetylikarbonaatti	≥1,00	≥1,00	≥1,00
dimetyyliformamidi	0,775	0,155	0,076
etanoli	≥1,00	≥1,00	≥1,00
etyyliasettaatti	≥1,00	≥1,00	≥1,00
n-heksaani	≥1,00	≥1,00	≥1,00
metanoli	≥1,00	≥1,00	0,631
metyylietyyliketoni	≥1,00	≥1,00	≥1,00
pyridiini	0,987	0,282	0,176
tolueeni	≥1,00	≥1,00	≥1,00

TTY:llä valmistettujen liuosten perusteella voidaan taulukon 9 liukoisuusdataa täydentää tiedolla, että oktametyyliisylotetrasiloksaani D4 liukenee hyvin myös 2-propanoliin. Minkäänlaista sakkautumista ei todettu 1:1-tilavuussuhteisten liuosten valmistuksessa niin 2-propanolia OMCTS:ään lisättäessä kuin OMCTS:ää 2-propanoliinkaan lisättäessä. Näin ollen 2-propanoli sopii hyvin nesteliekkiruiskutuksessa OMCTS:n liuottimeksi.

2.3 Oleelliset prosessiparametrit OVD-menetelmässä

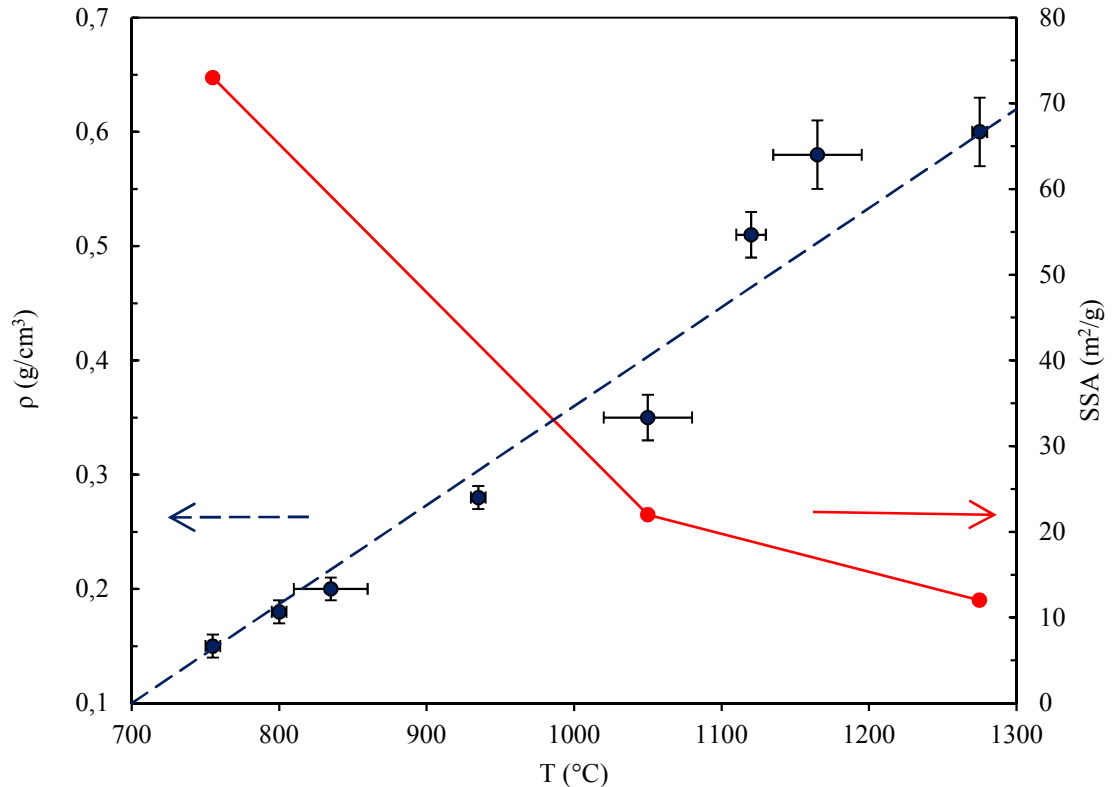
Prosessiin selkeästi vaikuttavia parametreja OVD-menetelmässä ovat kuituaihion pintalämpötila, pyöreän depositiopinnan läpimitan suhde polttimen läpimitaan eli muodostuvan liekin vaikutuspinta-alaan, depositiopinnan pyörimisnopeus sekä kaasua ja lähtöainevirtaukset. Kunkin parametrin vaikutuksista prosessissa kerrotaan tarkemmin tässä kappaleessa. Pyöreällä depositiopinnalla tarkoitan joko aihokaran pintaa tai jo

muodostuneen preformin pintaa, riippuen missä vaiheessa prosessi on kulloinkin käynnissä.

OVD-menetelmää voidaan siis säätää monilla erilaisilla prosessiparametreilla, jotka kaikki vaikuttavat toisiinsa. Näin ollen on erittäin vaikeaa tarkalleen optimoida tätä valokuituaihioiden valmistusmenetelmää. Esimerkiksi jos poltinta siirretään kauemmaksi preformista muuttamatta muita parametreja, liekin lämpöteho depositiopintaan nähden alenee, mikä aiheuttaa preformin huokoisuuden kasvua, ja toisaalta muodostuvat piidioksidihiukkaset leviävät enemmän ympäristöön, mikä johtaa depositiotehokkuuden alenemaan. Toinen esimerkki voisi olla kaasuvirtausten muuttaminen: muutokset virtauksissa vaikuttavat niin liekin muotoon kuin lämpötehoon kuin lähtöaineen reaktioalueen sijaintiin liekissä ja tätä kautta niin muodostuvien piidioksidikerrosten mikrorakenteeseen kuin depositiotehokkuuteenkin.

2.3.1 Kuituaihion pintalämpötila ja termoforeesi

Petit et al. (2010) tutkivat OVD-menetelmää kokeellisesti. Koska mahdollisia poltinparametriyhdistelmiä on ääretön määrä, päättivät he keskittyä kuituaihion pintalämpötilan ja sitä vastaavan mikrorakenteen seurantaan. Kokeessa käytettiin 3 g/min SiCl_4 -syöttöä, ja polttimen sekä aihokaran välinen etäisyys oli 10 cm. Depositiokerroksia oli pääasiassa 30 kerrosta näytettä kohti (15 edestakaista polttimen liikettä aihokaraa pitkin). Liekin lämpötehoa nostettiin lisäämällä polttimeen syötetyn vedyn ja hapen määrää. Vedyn määrän suhde hapen määrään pidettiin vakiona ($\text{H}_2/\text{O}_2 = 0,7$). (Petit et al. 2010) Tällä suhteella happea on ylimäärin vedyn stoikiometriseen palamiseen nähden ja sitä jää reaktiosta yli 65 % syötetystä määrästä. Petit et al. (2010) tuloksia on esitetty Kuvassa 15 ja Taulukossa 10.

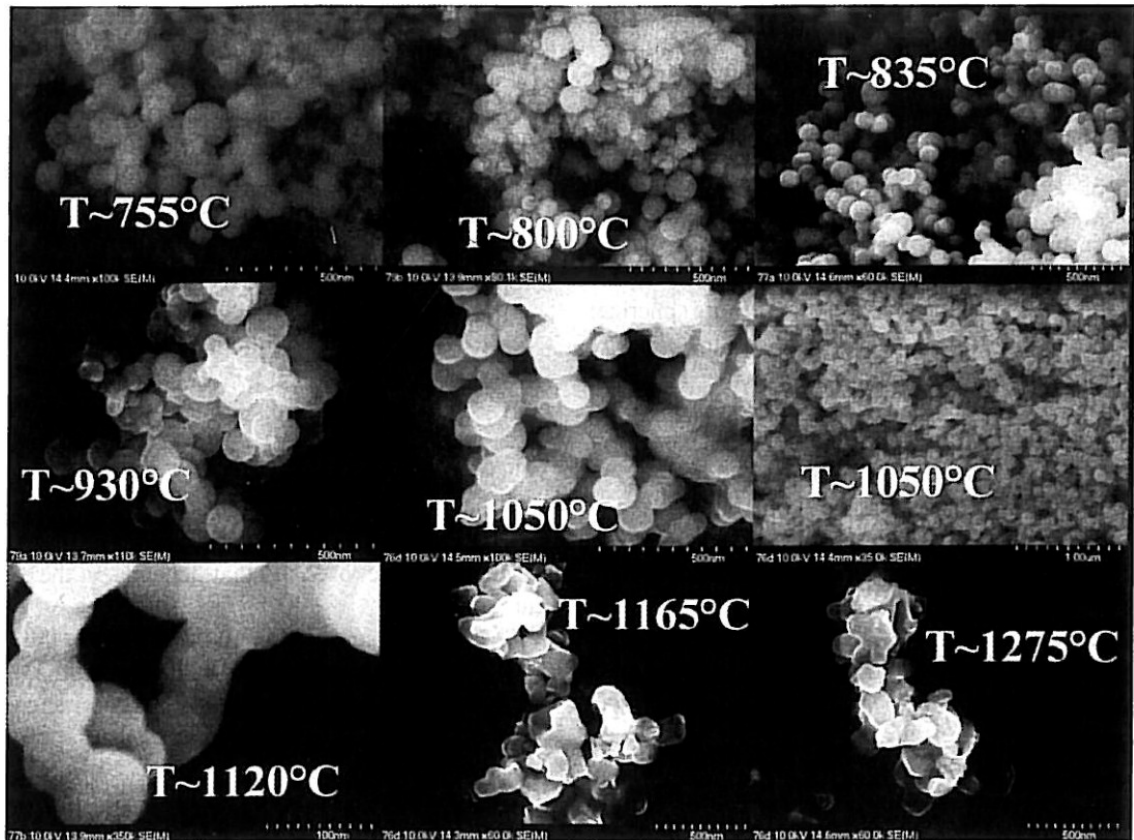


Kuva 15. Muodostuneen kuituaihion kerrosrakenteen tiheys ja ominaispinta-ala SSA (engl. *specific surface area*) pintalämpötilan funktiona. Mukailtu lähteestä (Petit et al. 2010).

Kuvan 15 mukaan kuituaihion deponoituvien kerrosten tiheys kasvaa lineaarisesti, kun preformin pintalämpötila nousee. Optimaalisen alueen tiheydelle arvioidaan olevan 0,3–0,7 g/cm³, mikä vastaa noin 14–32 % bulkkipiidioksidin tiheydestä (2,196 g/cm³, fumed silica, (Rumble 2017)). Petit et al. (2010) tutkimuksessa kävi ilmi, että aihio on liian huokoinen pysyäkseen koossa välin alarajaa pienemmillä tiheyksillä ja ylärajaa suuremmilla tiheyksillä preformi murtuu aihio-kerrosten ja piidioksidikerrosten välisten lämpöjännitysten vuoksi. Näin ollen on suositeltavaa pitää kuituaihion pintalämpötila 900–1400 °C välillä deponiointiprosessin aikana. Kerrosten mikrorakenteessa hiukkaset alkavat sintrautua voimakkaasti yhteen, kun kerroksen pintalämpötila on noin 1120 °C. Tämä vastaa noin tiheyttä 0,5 g/cm³. (Petit et al. 2010) Eri lämpötiloissa muodostuneiden piidioksidikerrosten SEM-mikrorakennekuvia esitetään Kuvassa 16. Kuvista nähdään, että 1120 °C muodostuneissa kerroksissa pallomaiset hiukkaset ovat jo selvästi toisiinsa sintraantuneita ja *necking*-ilmiö on huomattavaa. Tätä korkeammissa lämpötiloissa hiukkasten ulkomuoto muuttuu jo niin paljon, ettei niistä enää erota yksittäisten hiukkasten pallomaisuutta.

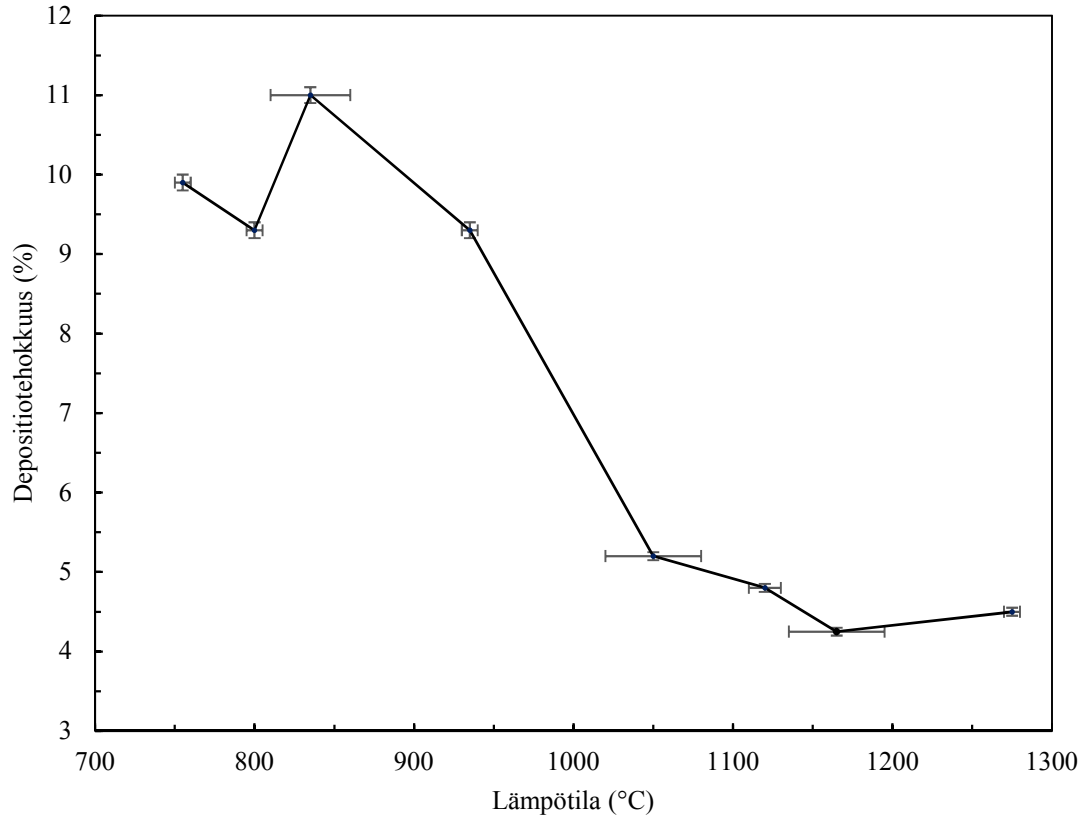
Taulukko 10. Ahiokaralle kerrytetyn piidioksidikerroksen ominaisuuksia, ajon pituus 15 depositiokierrosta eli 30 hiukkaskerrosta. Lähteestä (Petit et al. 2010).

T (°C)	ρ (g/cm³)	Hiukkasten läpimitta (nm) (SEM-kuvista)	Ominaispinta-ala (m²/g).
755	0,15	50-150	73
800	0,18	50-150	-
835	0,20	50-150	-
935	0,28	50-150	-
1050	0,35	100-110	22
1120	0,51	100-110	-
1165	0,58	Sintraantuneet	-
1275	0,60	Sintraantuneet	12



Kuva 16. Eri pintalämpötiloilla muodostuneiden piidioksidihukkaskerrostien mikrorakennetta SEMillä tarkasteltuna. Kuva lähteestä (Petit et al. 2010).

Kuituaihion pintalämpötilan hallinnalla voisi Petit et al. (2010) tulosten mukaan vaikuttaa muodostuvaan mikrorakenteeseen ja hallita näin preformin tiheyttä. Myös depositiotehokkuuteen voidaan vaikuttaa kuituaihion pintalämpötilalla. Petit et al. (2010) tutkimuksessa kerrytettiin 15 polttimen kierrosta piidioksidihukkasia eri kuituaihion pintalämpötiloilla ja huomattiin, että depositiotehokkuus putosi 10 %:sta 5 %:iin samalla, kun pintalämpötila nousi 700 °C:sta 1300 °C:een. Tutkimuksessa havaittu depositiotehokkuuden kehitys pintalämpötilan funktiona on esitetty Kuvassa 17.



Kuva 17. Depositioitehokkuus 30 ensimmäiselle depositiokerrokselle kuituaihion pintalämpötilan funktiona. Mukailtu lähteestä (Petit et al. 2010).

Termoforeesilla tarkoitetaan ilmiötä, jossa aerosolihiukkanen kaasussa ajautuu kuumemmasta alueesta kohti kylmempää, kun kaasussa vallitsee lämpötilagradientti. Tämä johtuu siitä, että kuumen kaasun puolelta aerosolihiukkaseen törmää kaasuhiukkasia suuremmalla nopeudella kuin kylmemmältä alueelta. Törmäyksien yhteisliikemäärän ero aiheuttaa hiukkaseen voiman, joka kuljettaa sen kuumasta kaasusta kohti kylmää aluetta, esimerkiksi prosessiliekistä kohti depositiopintaa. (Hinds 1999)

Depositioitehokkuus (η) on verrannollinen pyöreän depositiokohteen säteeseen ja hiukkasten termoforeettiseen nopeuteen yhtälön (6) mukaisesti:

$$\eta \propto 2\pi R v_{th}, \quad (6)$$

jossa R on depositiopinnan (aihiokaran tai myöhemmin koko preformin) säde ja v_{th} on hiukkasten termoforeettinen nopeus, joka on edelleen

$$v_{th} = -K \frac{v}{T} \frac{\partial T}{\partial x}, \quad (7)$$

jossa K on termoforeesikerroin, T pintalämpötila ja v on pintalämpötilasta riippuvainen kinemaattinen viskositeetti. Lämpötilagradientti vastaa lämpötilan osittaisderivaattaa yhtälössä (7). Kun lämpötilaero depositiopinnan ja kuumien hiukkasten välillä kasvaa eli

lämpötilagradientin arvo nousee, nousee myös hiukkasten termoforeettinen nopeus ja siitä edelleen depositiotehokkuus. Tämän perusteella voidaan selittää Kuvan 17 mukainen depositiotehokkuuden lasku pinalämpötilan noustessa. Termoforeesin kannalta edullisin vaihtoehto olisi siis mahdollisimman kylmä depositiokohde, mutta ainakaan Petit et al. (2010) tutkimuksessa ei depositiota havaittu lainkaan alle 750 °C depositiokohteen pinalämpötilassa. Käytetyillä prosessiparametreilla liekki oli tällöin vihreä koko pituudeltaan, mikä viittaisi vain epätäydellisen reaktion erilaisten välituoteklorosiloksaanien läsnäoloon, eikä ilmeisesti lainkaan piidioksidin muodostumiseen. Liekki olisi siis ollut yksinkertaisesti liian viileä, jotta piidioksidia olisi muodostunut eikä depositiota tästä syystä esiintynyt. Tämän lisäksi alle 900 °C pinalämpötilassa muodostuva piidioksidikerrostuma olisi liian huokoista pysyäkseen koossa jatkokäsittelyä varten. (Petit et al. 2010)

Termoforeesin on kokeellisesti todistettu olevan piidioksidishiukkasten pääasiallinen depositiomekanismi kohdeaihion pinnalle OVD-prosessissa (Tandon 2005). Kun polttimen liekki kulkee tietyn pisteen yli preformilla, se kuumenee hetkellisesti korkeaan lämpötilaan. Jos kyseessä on melko pitkä aihio, ehtii preformi jäähtyä tästä pisteestä ennen kuin poltin kulkee uudelleen tämän saman pisteen ylitse. (Tandon 2005) Tällöin termoforeesin vaikutus pysyy suurena ja depositio on tehokasta.

OVD-prosessissa on termoforeesin kannalta ajateltuna hiukan samaa luonnetta kuin nanohiukkaspinnoituksessa nesteliekkiruiskutuksella: liekkiä selvästi kylmempi pinta pinnoitetaan nanohiukkasilla. Nesteliekkiruiskutuksen turbulenttisen liekin tapauksessa depositiopinnan yllä vallitsee rajakerros, jonka paksuus on joitain satoja mikrometrejä. Jos otetaan esimerkkinä 1000°C lämpötilaero 100 µm paksuisen rajapinnan eri puolilla, ja depositeuva hiukkanen, jonka läpimitta on ≤ 100 nm, on tässä rajakerroksessa termoforeettisen deposition nopeus 0,5-1 m/s. Tällöin termoforeettisesta vuosta johtuva hiukasdepositio on hyvin tehokasta, kunhan hiukkaset vain pääsevät termoforeettisen deposition rajakerroksen luokse. (Aromaa et al. 2013) Prosessiliekeissä muodostuvat hiukkaset voivat tosin olla läpimitaltaan paljon ylikin 100 nm: Konya et al. (2009) tapauksessa valmistettu piidioksidijauhe koostui jopa mikrometrien kokoisista pallomaisista hiukkasista, kun taas tässä työssä otettujen hiukkasnäytteiden perusteella (kappale 5.1.1.) voi OVD-prosessissa pallomaisten yksittäishiukkasien läpimitta olla satoja nanometrejä ja agglomeraatit mikrometrien kokoluokkaa läpimitaltaan.

Laminaarisille liekeille termoforeesin vaikutus kokonaissaantoon on suurempi kuin turbulenttisille liekeille. Kun poltinta siirrettiin Horender et al. (2008) tutkimuksessa turbulenttisen, paikallaan olevan polttimen liekin tapauksessa $\frac{1}{5}$ kohdeaihion läpimittaa pois päin kohdeaihion keskiakselilta, putosi depositiotehokkuus 49 %:sta 45 %:iin. Horenderin tutkimuksessa erikseen vertaillussa toisessa tutkimuksessa [Bautista et al. (1990) *Modeling Heat and Mass Transfer in Optical Waveguide Manufacture, Chemical Engineering Process 47-52*] tutkittiin laminaarista liekkiä. Tässä tapauksessa

depositiotehokkuus taas putosi 50 %:sta 10 %:iin, kun poltinta siirrettiin pois kohdeaihion keskiakselilta $\frac{1}{10}$ kohdeaihion läpimittaa. Paikallaan pysyvien polttimien turbulenttisilla liekeillä termoforeesin vaikutus hiukkasten deponitioon olisi Horenderin mukaan siis pieni verrattuna hiukkasten turbulenttiseen kulkeutumiseen kohdeaihiolle, kun taas laminaarisilla liekeillä termoforeesi vaikuttaisi muiden tutkimusten mukaan olevan hiukkasten pääasiallinen deponitiomekanismi. Horender et al. (2008) tutkimuksessa muistutetaan, että OVD-prosessiin liittyvät hiukkasdeponitiotutkimukset on kirjallisuudessa tehty laminaarisilla liekeillä. Teollisuudessa liekit taas ovat usein turbulenttisia suurten kaasuvirtausten johdosta ja tällöin termoforeettinen rajakerros deponitiopinnan ympärillä on ohuempi ja lämpötilagradientit paljon jyrkempiä kuin laminaaristen liekkien tapauksessa. Näin ollen hiukkaset ajautuvat termoforeesilla liekestä kylmempää pintaa kohti hyvin ohuessa rajakerroksessa. Termoforeesin lisäksi tässä kerroksessa vaikuttavat hiukkasia kantavan kaasun turbulenttiset nopeuden muutokset, jotka kuljettavat hiukkasia deponitiopintaa kohti. Tämä mekanismi ulottuu pitkällekin virtaukseen, joten kaukanakin olevia hiukkasia voi ajautua kohdepinnalle turbulenttisen kulkeutumisen myötä. Tällä perusteella voidaan ehdottaa, että turbulenttisilla liekeillä termoforeesin vaikutus hiukkasdeponitioon pinnalle olisi pieni verrattuna hiukkasten turbulenttiseen kulkeutumiseen. (Horender et al. 2008) Yllä mainittujen tutkimusten perusteella voisi arvioida, että teollisuuden turbulenteissa liekeissä hiukkaset kulkeutuvat deponitiopinnan läheisyyteen kaasuvirtausten turbulenttisella kuljetuksella varsin kaukaakin. Lopullinen hiukkasdeponitio kohdepinnalle tapahtuu tehokkaan termoforeesin avulla, kunhan hiukkaset pääsevät ohuelle termoforeettiselle rajapinnalle asti. Liikkuvan polttimen prosessissa termoforeesi pysyy liekin deponitioalueella voimakkaana, sillä yksittäiset deponitioasteet ehtivät jäähtyä ennen kuin poltin kulkeutuu alueen yli uudelleen (Tandon 2005).

2.3.2 Deponitiopinnan läpimitan suhde polttimen läpimittaan

Deponitiotehokkuuden eli tuotantosaannon kannalta tärkeä ilmiö on luonnollisesti liekissä muodostuvan piidioksidin kerääminen mahdollisimman kokonaisvaltaisesti deponitiopinnalle, joka prosessin alussa on ahiokara ja prosessin jatkuessa muodostuvan preformin pinta. Tähän voidaan vaikuttaa valitsemalla toisilleen sopivan kokoiset poltin ja deponitiopinta. Kun kohdepinta on liian pieni polttimen liekin läpimittaan nähden, suuri osa liekissä muodostuvista hiukkasista ei deponoidu pinnalle, vaan lentää siitä ohi. Näin kävi esimerkiksi Petit et al. (2010) koejärjestelyssä. Heidän ahiokaransa läpimitan suhde polttimen ulommaisten syöttöreikien keskipisteiden väliseen etäisyyteen (engl. *jet exit diameter*) oli noin 1 ja deponitiopinnan etäisyys polttimesta 10 cm. Näillä parametreilla deponitiotehokkuus jäi maksimissaan 11 %:iin. Graham & Alam (1991) tutkimuksessa puolestaan yllämainitut suhde oli 2,31 ja etäisyys noin 14 cm. On tosin mainittava, että Petit et al. (2010) tutkimuksessa käytettiin liikkuvaa poltinta ja deponitiotehokkuus laskettiin ensimmäiselle 30 kerrokselle, kun taas Graham & Alam (1991) tutkimuksessa oli paikallaan pysyvä poltin ja deponitiotehokkuus on 30 minuutin deponitioajan

keskiarvo. Jälkimmäisessä tutkimuksessa näkynee tuossa ajassa jo depositiopinnan läpimitan kasvun aiheuttama merkittävä parannus depositiotehokkuuteen.

2.3.3 Depositiopinnan pyörimisnopeus ja polttimen liikenopeus

Fogliani & Tregambe (kuidunvalmistusyrityksestä Prysmian Cavi E Sistemi Energia S.R.L) esittävät patentissaan US 8,516,855 B2, miten voidaan tuottaa rakenteeltaan optimaalisella tiheysvälillä oleva preformi muuttamalla prosessin aikana hallitusti sekä depositiopinnan pyörimisnopeutta että polttimen liikenopeutta (viittaa näihin vastedes prosessinopeuksina), tai kumpaa tahansa näistä, samalla pitäen lähtöainesyöttö ja kaasuvirtaukset vakioina. Hallittu muutos perustuu preformin läpimitan kasvun vastaiselle muutokselle: prosessin alussa, kun ahiokara on vielä läpimitaltaan pieni, pidetään prosessinopeuksia melko suurina, jotta voidaan ylläpitää haluttua sopivaa pintalämpötilaa depositiopinnalla. Jotta preformin kasvaessa voidaan ylläpitää tätä saavutettua lämpötilaa, tarvitsee preformille johtaa enemmän lämpöä, sillä kasvanut läpimita kasvattaa yhden pyörähdyksen aikana liekin vaikutusalueella käyvää depositiopinta-alaa. Siksi prosessinopeuksia pienennetään prosessin edetessä ja preformin läpimitan kasvaessa. (Fogliani & Tregambe 2013) Näin on mahdollista vähentää polttimen liekin tuottaman lämpöarvon laskua depositiopinnan pinta-alan yksikköä kohden prosessin edetessä ja pitää pintalämpötila ja tätä kautta saavutettu piidioksidikerroksen tiheys vakiona. Tavoitteena on tasatiheksinen preformi.

Patentissa suositellaan preformin tiheydelle väliä $0,4-0,8 \text{ g/cm}^3$: alle $0,4 \text{ g/cm}^3$ tiheyden preformi voi haljeta, kun taas yli $0,8 \text{ g/cm}^3$ tiheydellä preformi on jo suhteellisesti niin kovaa, että kuivatusvaiheessa ei pystytä poistamaan kaikkia vesimolekyylejä ja hydroksyyliiryhmiä preformista. Kuplien muodostumisen riski on myös yli $0,8 \text{ g/cm}^3$ tiheydellä jo huomioonotettava ja yli $1,1 \text{ g/cm}^3$ tiheydellä tämä riski on jo erittäin suuri. Patentin taustatutkimuksessa mainittujen muiden patenttien perusteella kerrotaan myös, että alle $0,6 \text{ g/cm}^3$ tiheyden preformeilla on tapana hajota. Lisäksi, jos ensimmäisten depositiokerrosten tiheys on alle $0,5 \text{ g/cm}^3$, ei piidioksidihiukkasten ja ahiokaran välinen sidos ole tarpeeksi vahva, jotta piidioksidikerrokset pysyisivät yhtenäisinä ahiokaran kanssa kokoonsintrausvaiheen aikana. (Fogliani & Tregambe 2013) Tiheysarvot vaaroineen on selvennykseksi koottu Taulukkoon 11.

Taulukko 11. Foglianin ja Tregamben patentin ja patentin taustatutkimuksen mukaiset vaarat preformin tiheyden mukaan.

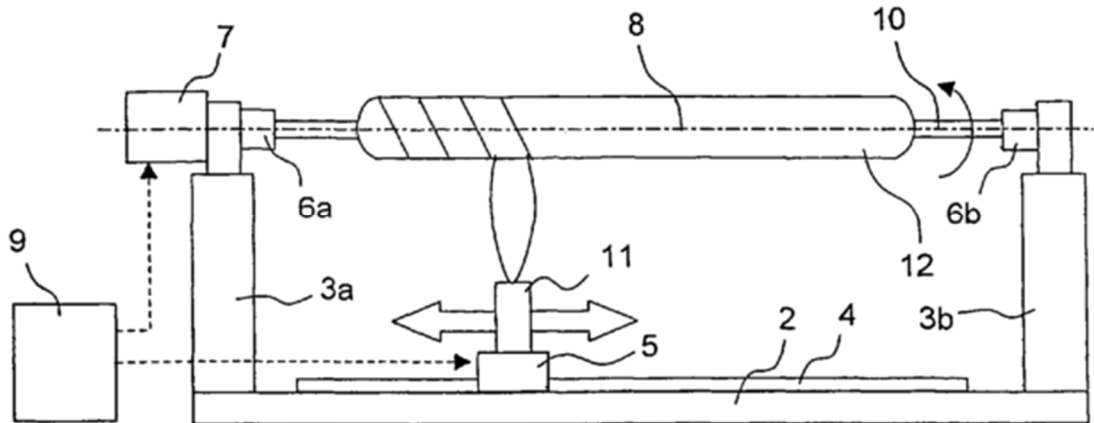
ρ (g/cm ³)	Vaara
<0,4	Halkeaminen
<0,5	Aihiokaran ja ensimmäisten piidioksidikerrosten välinen adheesio liian heikko kokoonsintraukseen
<0,6	Murtuminen
0,6 < ρ < 0,8	Ei vaaraa, optimialue
>0,8	Liian tiheää kuivatusvaiheen täydelliseksi onnistumiseksi, kuplien muodostumisen riski otettava huomioon
>1,1	Kuplien muodostumisen riski erittäin suuri

Prosessin alussa ahiokara voidaan joko esilämmittää tai olla esilämmittämättä. Kun ahiokara esilämmitetään, sen pintalämpötilaa tarkkaillaan infrapunälämpömittarilla ja depositio aloitetaan, kun ahiokara on lämmitetty mielellään 1000-1200 °C lämpötilaan. Mikäli esilämmitystä ei tehdä, pidetään ahiokaran pyörimis- ja/tai polttimen liikenopeus aluksi niin alhaisena, että depositioalueen lämpötila nousee nopeasti haluttuun lämpötilaan piidioksidin depositeutessa pinnalle. (Fogliani & Tregambe 2013)

Muodostuvaan piidioksidikerroksen tiheyteen vaikuttaa patentin mukaan kaksi laskennallista parametria: kierteenmuodostumisnopeus V_e ja kierreraidan superpositio G_s . Kierteenmuodostumisnopeus kuvaa tässä tapauksessa hiukkasia depositeivan polttimen liekin depositioalan liikkumisnopeutta kierrerataa pitkin preformin ympäri. Siihen vaikuttavat preformin senhetkinen läpimitta D , ahiokaran pyörimisnopeus ω sekä polttimen liikenopeus v yhtälön (8) mukaisesti (Fogliani & Tregambe 2013):

$$V_e = \sqrt{(\pi D \omega)^2 + v^2} \quad (8)$$

Kuvassa 18 on esitetty patentin OVD-prosessin periaate. Periaatekuvasta nähdään polttimen liekin muodostavat depositeoraidat preformin pinnalla. Kuvan numeroidut alueet on lisäksi esitelty.

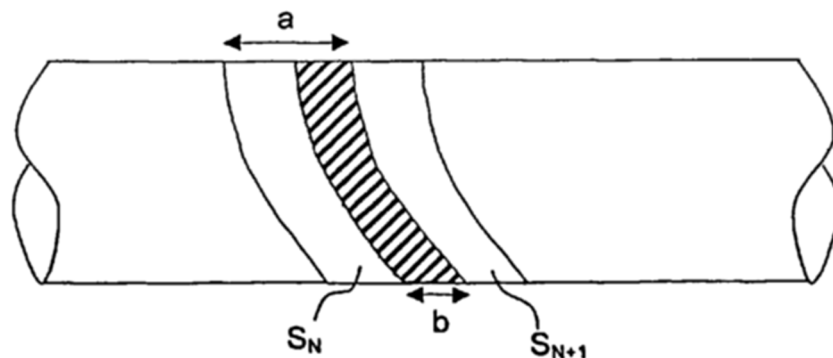


Kuva 18. - Fogliani & Tregamben patentissa esitetty OVD-prosessi. Preformiin on merkitty polttimen deponoimat kierreraidat. Numeroidut alueet: 2) vaakatuki, 3a-b) pystytuet, 4) ohjauskisko, 5) moottoroitu liukuohjain, 6a-b) karanpitimet, 7) moottori, 8) karan pyörimisliikkeen vaaka-akseli, 9) prosessin ohjauslaite, 10) ahiokara, 11) poltin ja 12) piidioksidikuituaihio.

Superpositioparametrilla G_s tarkoitetaan piidioksidikerrostumaraidan prosentuaalista päällekkäisyyttä kahdella peräkkäisellä kierroksella. Kuvassa 19 on selvennetty superpositioparametrin määritelmää. Jos S_N on kierroksella N muodostuva depositioraita ja S_{N+1} on kierroksella $N+1$ muodostuva depositioraita. a on liekin leveydestä riippuva depositioraidan leveys ja b on kahden peräkkäisen kierroksen raitojen päällekkäisen osan leveys. Tällöin G_s on suoraan päällekkäisen osan prosentuaalinen leveys suhteessa yhden kokonaisraidan leveyteen eli $G_s = \frac{b}{a} \cdot 100 \%$. Superpositioparametrilla on myös yhteys prosessinopeuksiin yhtälön 9 kautta:

$$G_s = (1 - v/\omega a) \cdot 100, \quad (9)$$

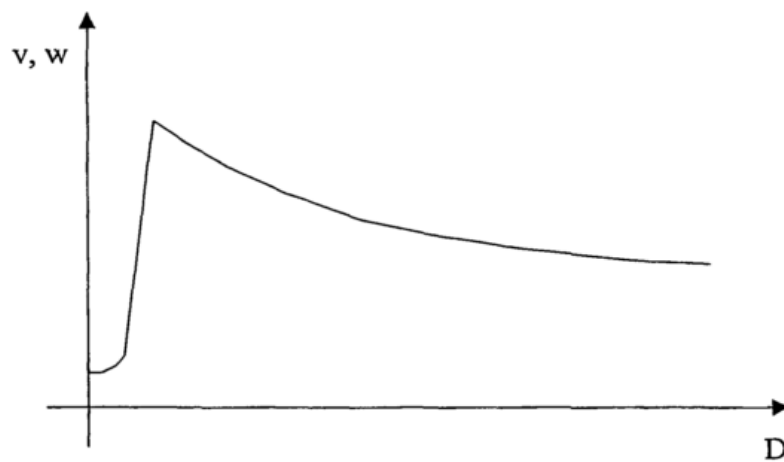
jossa a on depositioraidan leveys (vastaa noin liekin leveyttä) ja b on päällekkäisen osuuden leveys kahden peräkkäisen kierroksen aikana muodostuneen depositioraidan välillä.



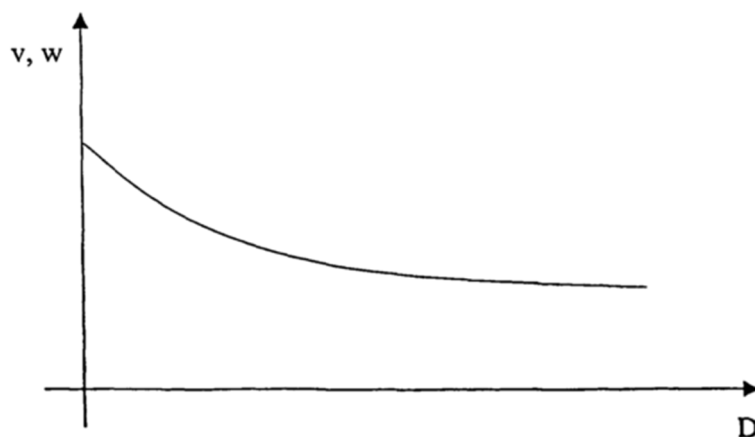
Kuva 19. Foglianin ja Tregamben esittämää superpositioparametria G_s selventävä kuva. S_N on kierroksella N muodostuva depositioraita ja S_{N+1} on kierroksella $N+1$ muodostuva

depositionaraita. a on liekin leveydestä riippuva depositionaraidan leveys ja b on kahden peräkkäisen kierroksen raitojen päällekkäisen osan leveys. Kuva lähteestä (Fogliani & Tregambe 2013).

Deposition edetessä ja preformin läpimitan kasvaessa tulisi tasaisen tiheysprofiilin aikaansaamiseksi muuttaa prosessinopeuksia Kuvien 20 ja 21 mukaisesti. Kuvassa 20 on esitetty prosessinopeuksien muutosperiaate, kun kohdeaihiota ei esilämmitetä. Tällöin tulee prosessinopeudet pitää alkuun tarpeeksi pieninä, jotta kohdeaihion lämpötila nousee nopeasti alueelle, jolla muodostuu halutuntiheyksistä piidioksidikerrostumaa. Kuvassa 21 on puolestaan esitetty prosessinopeuksien muutosperiaate preformin läpimitan kasvaessa, kun kohdeaihiota esilämmitetään prosessin aluksi haluttuun sopivaan lämpötilaan ennen deposition aloittamista.



Kuva 20. Prosessinopeuksien muutos preformin läpimitan funktiona. Ei esilämmitystä ennen deposition aloittamista. Kuva lähteestä (Fogliani & Tregambe 2013).



Kuva 21. Prosessinopeudet preformin läpimitan funktiona. Esilämmityksellä ennen deposition aloittamista. Kuva lähteestä (Fogliani & Tregambe 2013).

Foglianiin ja Tregamben patentissa on annettu kaksi esimerkkiajtoa, joiden parametrit on koottu Taulukkoon 12. Toisessa käytettiin vakionopeuksia, jolla saatiin liian tiheä

preformi ja toisessa hidastettiin prosessinopeuksia ajon aikana, jolloin saatiin aikaan preformi, jonka keskimääräinen tiheys oli mainitulla optimialueella. Prosessissa käytettiin lähtöaineena OMCTS:ää ja polttoaineena metaania. Taulukossa 13 on puolestaan laskettu kierteenmuodostumisnopeudet patentin tietojen perusteella eri preformin läpimitoille ajon aikana. Suositellut arvot on poimittu suoraan patentista.

Taulukko 12. Foglianin ja Tregamben patentin kahden esimerkkiajon parametrit. (Fogliani & Tregambe 2013)

Parametri	Esimerkkiajo	
	Vakionopeudet	Hallittu muutos
SiO ₂ tuotto polttimella (g/min)	10	10
CH ₄ syöttö (SLM)	2,5	2,5
Prosessin ajoaika (min)	180	180
Depositionopeus (g/min)	4,8	4,8
Depositotehokkuus (%)	48	48
Preformin keskimääräinen tiheys (g/cm ³)	1,3	0,7

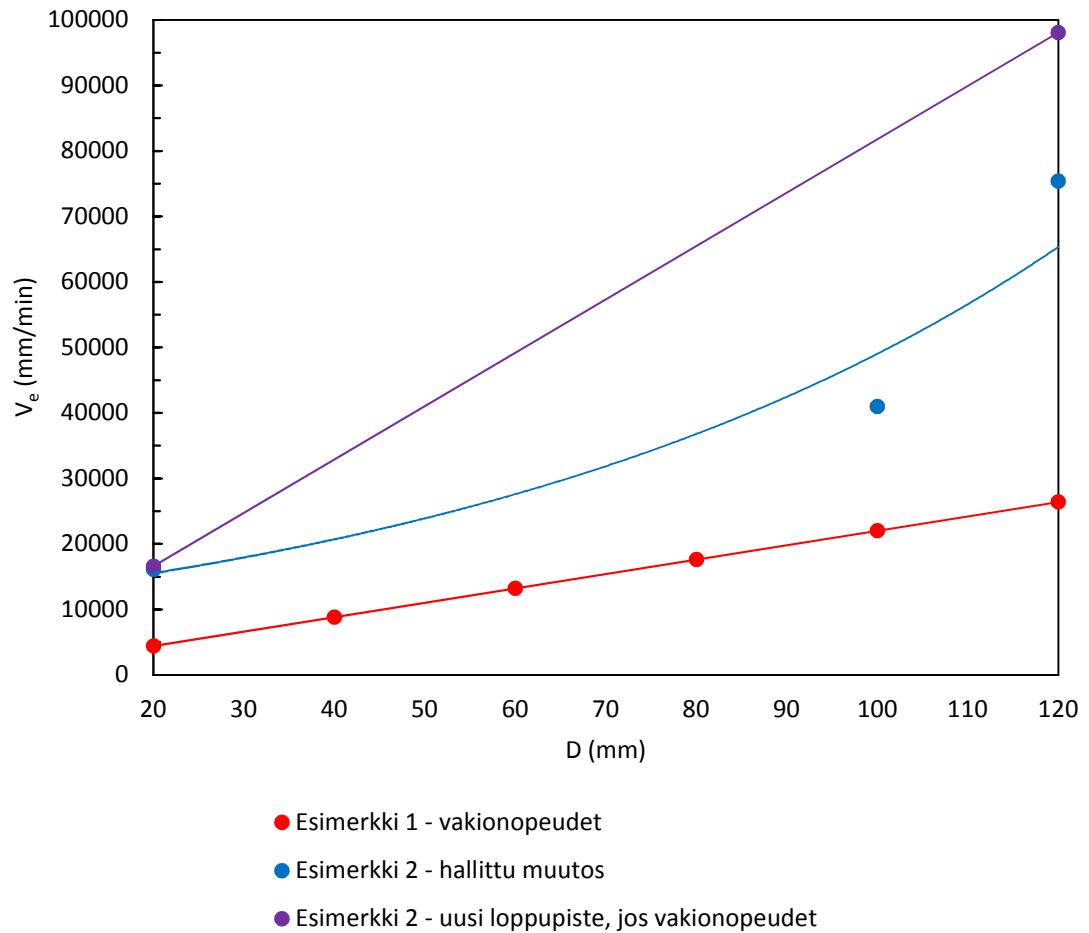
Taulukko 13. Foglianin ja Tregamben patentissa suositeltuja prosessinopeuksien arvoja sekä kahden esimerkkiajon arvoja. D on depositiopinnan läpimitta, ω depositiopinnan pyörimisnopeus, v polttimen liikenopeus ja V_e kierteisen depositioraidan muodostumisnopeus.

D (mm)	ω (RPM)	v (mm/min)	V_e (mm/min)
Patentin suositellut arvot			
20	260	3000	15500-16700
100	210	2550	41000
Patentin esimerkki 1 – vakionopeudet – 1,3 g/cm³			
20	70	500	4400
100	70	500	22000
120	70	500	26400

	Patentin esimerkki 2 - hallittu nopeuksien pienentäminen – 0,7 g/cm³		
20	260	3000	16600
120	200	2500	75400

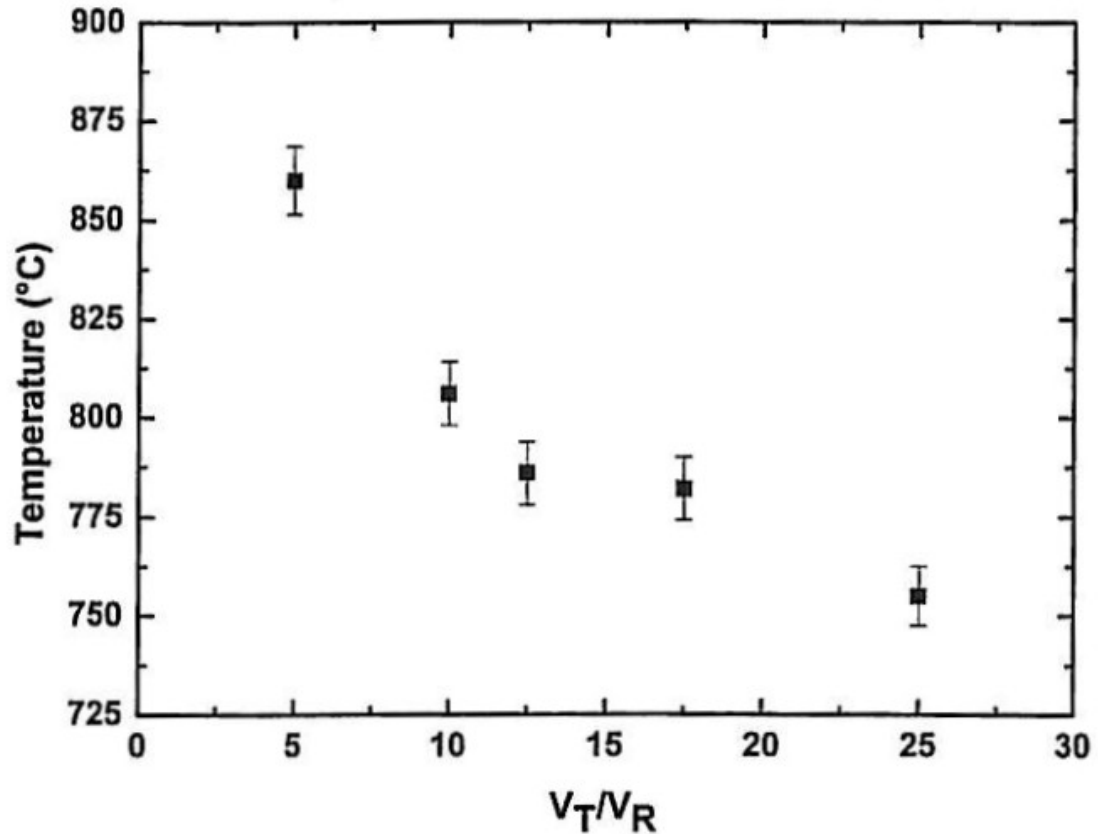
Kuvassa 22 on esitetty patentin kaksi esimerkkiä sekä suositellut arvot kierreraidan muodostumisnopeudelle depositiopinnan läpimitan funktiona. Nähdään, että vakionopeuksilla kierreraidan muodostumisnopeus kasvaa lineaarisesti preformin läpimitan kasvaessa. Kun patentin esimerkin annettujen alku- ja loppupisteen väliin asetetaan patentissa annettu suositeltu arvo preformin läpimitalla 100 mm, nähdään, että muodostumisnopeus ei ole enää lineaarinen. Eksponentiaalinen sovite sopii näille pisteille paremmin. Jos kuituaihion kierrosnopeus pidetään samana, tuo prosessiliekki joka kierroksella vähemmän lämpöä tietylle preformin yksittäiselle pisteelle. Kun preformi kasvaa tarpeeksi, voi sen pinta ehtiä jäähtyä liikaa ennen kuin liekki kulkee uudelleen pisteen yli. Tällöin tulisi siirtyä tapauksesta, jossa tietty piste preformilla viipyy liekin vaikutusalueella pidempään tapaukseen, jossa liekki lämmittää tiettyä aluetta useammin samassa ajanyksikössä, jotta preformi ei ehdi jäähtyä. Eksponentiaalista käyrää seuraava kierreraidan muodostumisnopeus tuonee tässä suhteessa prosessin loppua kohden muodostuvalle eristemateriaalikerrokselle tarpeeksi lämpöä, jotta sen pintalämpötila saadaan pidettyä mahdollisimman tasaisena. Jos tätä käyrää verrataan samasta alkupisteestä muuttumattomilla nopeuksilla piirrettyyn, nähdään käyrien huomattava ero: esimerkiksi 120 mm kohdalla muodostumisnopeus olisi muuttumattomilla prosessinopeuksilla lähes 100 000 mm/min, kun optimitiheyksistä preformia valmistettaessa se on tällä läpimitalla noin 75 000 mm/min.

Patenttia sovellettaessa tulisi ilmeisesti hakea kokeellisesti uudet optimiarvot kierteisen depositioraidan muodostumisnopeudelle ja superpositioparametrille prosessiliekin ominaisuuksien. Prosessiliekin koko ja polttimen etäisyys preformista määrittävät nämä arvot preformiin vaikuttavan lämpövuon ominaisuuksien kautta. Patentissa suositellaan noin 40 % superpositiota, kun liekissä palaa OMCTS ja metaani. Metaanin syöttö on 2,5 SLM ja piidioksidia syntyy polttimella 10 g/min. Täydellisellä reaktiolla tämä vastaa noin 12,3 g/min OMCTS-syöttöä. Prosessin liekin pituus on patentin mukaan ilmeisesti 150 mm ja leveys 25 mm. (Fogliani & Tregambe 2013)



Kuva 22. Kierteisen depositioraidan muodostumisnopeus preformin läpimitan funktiona Fogliani & Tregamben patentin tietojen perusteella laskettuna.

Petit *et al.* huomasivat myös omassa tutkimuksessaan, että polttimen liikenopeuden ja depositiopinnan pyörimisnopeuden suhteella oli vaikutus depositiopinnan lämpötilaan. Tämä vaikutus näkyy Kuvassa 23. Maksimimuutos, jonka he saivat aikaan, oli hieman yli 100°C lasku lämpötilassa, kun polttimen liikenopeus viisinkertaistettiin.



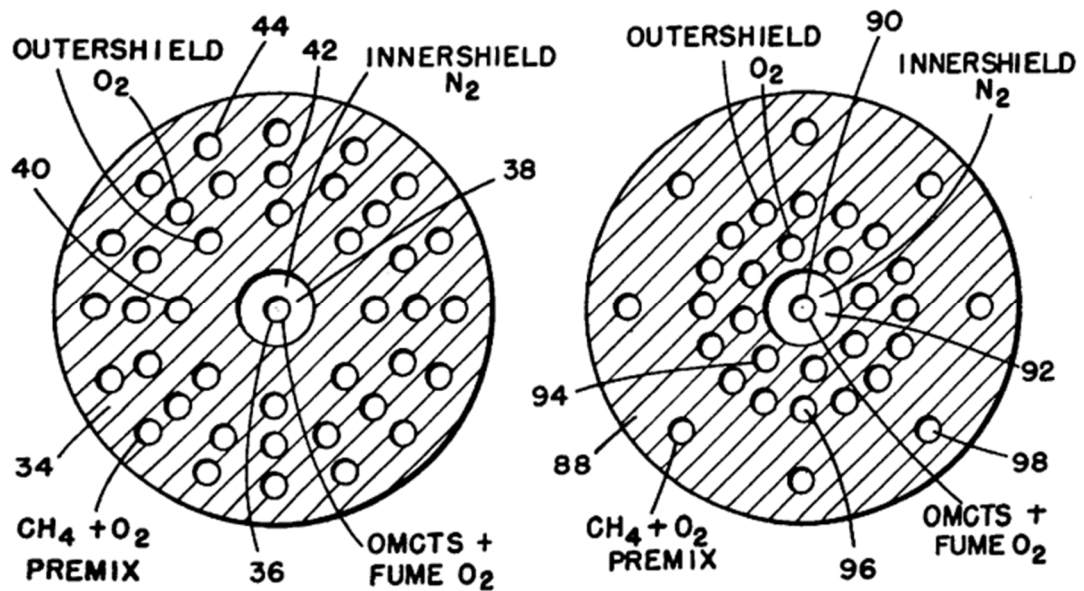
Kuva 23. *Depositioinnin lämpötila polttimen liikenopeuden V_T (mm/min) ja depositioinnin pyörimisnopeuden V_R (RPM) suhteen funktiona. Kuva lähteestä (Petit et al. 2010).*

Kuvan 23 perusteella suurin pintalämpötila saatiin, kun polttimen liikenopeus oli 5-kertainen depositioinnin pyörimisnopeuteen nähden ja pienin, kun liikenopeus oli 25-kertainen. Jos tätä ajatellaan esimerkiksi 70 RPM pyörimisnopeudella kuten Fogliani & Tregambe patentin prosessin vakionopeusesimerkissä oli arvona, saataisiin kuvaajan 4 mukaan suurin pintalämpötila polttimen liikenopeudella 350 mm/min ja pienin lämpötila polttimen liikenopeudella 1750 mm/min.

2.3.4 Kaasuvirtaukset

Lähimpänä polttimen keskellä sijaitsevaa lähtöainesyöttöputkea olevista rei'istä johdetaan usein suojakaasuna typpeä, joka sopivalla virtauksella viivyyttää lähtöaineen pääsyä kosketuksiin hapen kanssa ja tätä kautta reaktion alkamista. Näin polttimen otsapinnalle ei muodostu piidioksidia vaan sen pinta pysyy puhtaana, eivätkä syöttöreivät tukkeudu. Samalla viivästetty palamisreaktion alkaminen lähempänä depositioinnin pintaa voi auttaa suuntaamaan muodostuvat hiukkaset depositioinnin pinnalle eli toisin sanoen estää hiukkasten leviämistä ympäristöön ja nostaa näin deposition saantoa. (Petit et al. 2010)

Hiukkasten leviämistä ympäristöön voidaan estää käyttämällä hyväksi polttimen uloimpia kaasuvirtauksia. Corningin Cain et al. (1999) laatimassa patentissa esitellään pienikokoinen, otsapinnaltaan noin 2 cm läpimittainen tarkkuuspoltin, joka on muunneltu käyttämään paremmin hyödyksi OMCTS:ää lähtöaineena SiCl_4 sijasta. Sekä vanha että muunneltu poltin on esitetty Kuvassa 24. Muunnellussa versiossa uloimman kaasukehän reikien etäisyyttä toiseksi uloimman kaasukehän rei'istä kasvatettiin, uloimman kaasukehän reikien määrä puolitettiin ja keskempien kaasureikien läpimittaa kasvatettiin. Näin saatiin aikaan huomattavasti suurempi kaasuvirtauksien nopeus uloimmista kaasurei'istä tulevalle metaani-happisekoitusyötölle verrattuna polttimen muihin kaasuvirtauksiin. Kaasusyötöt tulevat parannellussa polttimessa myös 16 asteen kulmassa polttimen pinnan normaaliin nähden verrattuna aiemman polttimen 13 asteeseen, jolloin kaasuvirtauksille voidaan ajatella muodostuvan polttopisteen liekin keskiakselilla. (Cain et al. 1999) Kaasuvirtausten suuntia voidaan muuttaa vain poltingeometriaa muuttamalla (Nurminen 2002).



Kuva 24. Cain et al. 1999 patentissa esitetyt polttimet. Vasemmalla vanha, vähemmän OMCTS:lle sopiva ja oikealla uusi, OMCTS:lle parempi poltin. (Cain et al. 1999)

Polttimien otsapinnat ovat läpimitaltaan arviolta noin 20 mm. Vanhan polttimen alueiden 40, 42 ja 44 läpimitat ovat vastaavasti 8,4; 13,5 ja 18,0 mm. Uuden polttimen alueiden 94, 96 ja 98 läpimitat puolestaan ovat vastaavasti 7,9; 11,9 ja 17,0 mm. Vanhalla polttimella mainittujen alueiden reiät ovat kaikki samankokoisia ja läpimitaltaan 0,09 mm. Uudella polttimella taas alueiden 94 ja 96 reiät ovat 0,12 mm läpimitaltaan ja alueen 98 puolestaan 0,09 mm, mikä aiheuttaa suuren muutoksen kaasujen virtausnopeuksissa. Lisäksi uuden polttimen alueen 92 läpimitta on noin 4,1 mm ja vanhan polttimen vastaavan alueen 38 läpimitta noin 4,6 mm. Tämän muutoksen avulla voidaan hieman pienentää käytettävän sisemmän suojavaasutypen virtausmäärää. (Cain et al. 1999)

Kuvan 24 mukaisten poltinten tapauksessa ja käytettäessä halidipohjaisia lähtöaineita suositellaan Cain et al. (1999) patentissa, että kaasusyötöt olisivat Taulukon 14 mukaiset. Jos toisaalta käytetään halidivapaita piitä sisältäviä lähtöaineita, kuten OMCTS:ää, suositellaan patentissa Taulukon 15 mukaisia syöttöjä:

Taulukko 14. Cain et al. (1999) suosittelemat syöttökaasut ja niiden määrät Kuvan 24 vasemmalla esitetyle, vähemmän OMCTS:lle sopivalle vanhalle polttimelle.

Lähtöaine	Halidipohjainen lähtöaine		OMCTS	
	Syöttökaasut	Syöttömäärät	Syöttökaasut	Syöttömäärät
Alue 36	Sekoitus halidipohjaista lähtöainetta ja inerttiä kaasua	N/A	Sekoitus halidivapaata, piitä sisältävää lähtöainetta ja happea (sekä inerttiä kaasua niin halutessa)	13 g/min OMCTS + 5,5 SLM O ₂ (+ 0,4 SLM N ₂)
Alue 38	Happea	N/A	Inerttiä kaasua, kuten typpeä ja/tai argonia	3,2 SLM N ₂
Alueet 40 ja 42	Sekoitus polttoainekaasua ja happea	N/A	Happea	7 SLM O ₂
Alue 44	Happea	N/A	Sekoitus polttoainekaasua ja happea	3,5 SLM CH ₄ + 2,8 SLM O ₂

Taulukko 15. Suositellut syöttökaasut ja –määrät Kuvan 24 oikealla esitetylle uudelle, OMCTS:lle optimoidulle polttimelle. (Cain et al. 1999)

Syöttöalue polttimella	Syöttökaasut	Syöttömäärät
Alue 90	Sekoitus halidivapaata, piitä sisältävää lähtöainetta ja happea (sekä inerttiä kaasua niin halutessa)	12,5 g/min OMCTS + 5,5 SLM O ₂
Alue 92	Inerttiä kaasua, kuten typpeä ja/tai argonia	3,2 SLM N ₂
Alueet 94 ja 96	Happea	9,9 SLM O ₂
Alue 98	Sekoitus polttoainekaasua ja happea	3,5 SLM CH ₄ + 2,8 SLM O ₂

Patentissa ei kerrota suoraan eri alueilla olevien kaasureikien määrää, joten kaasuvirtauksien nopeuksia ei voi suoraan laskea. Kuvan 24 polttimien uloimman kaasukehän reikien määrän suhde on kuitenkin oikea. Kun reikien läpimitta ja käytetyt kaasuvirtaukset on lisäksi annettu, voidaan patentissa annettujen tietojen perusteella laskea patentin kahden polttimen uloimman kaasuvirtauksen nopeuksien suhde. Tässä patentissa esitetyn parannellun polttimen uloimman kaasuvirtauksen nopeus on tällä perusteella 2-kertainen vanhaan polttimeen nähden. Jos muidenkin reikien määräsuhte pitää paikkansa polttimien välillä, voidaan lisäksi arvioida eri virtauksien nopeuksien suhteita toisiinsa. Mikäli määräsuhte on oikea, voitaisiin laskea, että vanhemman polttimen uloimmista kaasurei'istä tulevan kaasuseoksen virtausnopeus olisi sama kuin toiseksi uloimmista tulevalla kaasulla. Parannellussa polttimessa uloimman virtauksen nopeus olisi puolestaan $3\frac{1}{3}$ -kertainen toiseksi uloimpaan nähden. Näin ollen parannellussa polttimessa kaasuvirtaukset keskittyvät voimakkaasti uloimman kaasuvirtauksen suuren nopeuden myötä polttopisteelle liekin keskiakselille. Tämä voisi olla syynä depositiotehokkuuden paranemiselle: patentissa mainitaan 7 mm läpimittaiselle kohteelle depositiotehokkuuden paranevan jopa 75 % ja prosessissa keskiarvallisesti 25 %, ilmeisesti koko depositioajalle laskettuna. Hiukkaset ikään kuin pakotettaisiin suppuun preformille, eivätkä ne pääse tällöin yhtä helposti leviämään preformin ohi ympäröivään atmosfääriin. Patentissa mainitaankin, että uudemmalla polttimella toiseksi uloin kaasuvirtaus ei enää revii liekkiä rikki. Hieman suuremmalle depositiopinnalle, läpimitaltaan 54 mm, depositiotehokkuuden nousuksi arvioitiin 35 %. On vaikea arvioida tämän syytä, sillä depositioprosessin kulkua ei patentissa kuvata. Voi olla, että polttimen uloin kaasuvirtaus keskittää tässä hiukkasia liian pienelle kohdealalle

verrattuna pienempään kohdeaihiin. Hiukkasia saattaa tällöin olla pinnan lähellä pienellä alalla päällekkäin liikaa, jotta ne voisivat kaikki tarttua preformin pintaan. Huomattavasti pienemmällä kohdeaihiolla hiukkasvirtaus voi sivuta koko kohteen puolipallopintaa, jolloin hiukkaset ovat levittäytyneet suuremmalle pinta-alalle ohuempina kerroksena ja suuri osa hiukkasista tarttuu pintaan. (Cain et al. 1999)

Uloimman kaasuvirtauksen virtausnopeuden nostaminen myös siirsi liekkiä kauemmas polttimen pinnasta, jolloin sen käyttölämpötila aleni 350-400 °C:sta 200-250 °C:een. Tämä pidentää huomattavasti polttimen O-rengastiivisteiden käyttöikä. Liekistä tuli nopeamman ulkovirtauksen myötä myös stabiilimpi ja vähemmän altis liekin takaisinlyönnille. (Cain et al. 1999)

Cain et al. patentissa muodostuvan preformin keskitiheys oli $0,6 \text{ g/cm}^3$ sekä vanhalla että uudella polttimella tuotettuna, joten liekin lämpöteho saatiin pysymään samana ilmeisesti deposition joka vaiheessa. Patentissa ei mainita, millä etäisyydellä kohdepinta on ollut, eikä sitä, onko sitä siirretty vanhan polttimen ja uuden polttimen tapauksissa eri etäisyydelle. Uloimpien kaasuvirtausten ulostulokulman perusteella laskettuna vanhalle polttimelle uloimman kaasuvirtauksen polttopisteeksi saadaan noin 39 mm polttimen otsapinnasta ja uudelle polttimelle noin 30 mm. Prosessin kokonaisdeposition tehokkuudet olivat noin 59,3 % uudelle polttimelle ja noin 47,5 % vanhalle polttimelle ja depositionopeudet vastaavasti 7,41 g/min ja 5,94 g/min. (Cain et al. 1999)

2.3.5 Lähtöainesyöttö

Kaasumaisen lähtöaineen syötön kasvattaminen kasvattaa muodostuvien hiukkasten lukumääräkonsentraatiota liekissä. Tämä puolestaan kasvattaa hiukkaskoagulaation todennäköisyyttä, mikä johtaa suurempiin hiukkasiin. Toisaalta kaasumaisen lähtöaineen syötön kasvattaminen lisää myös kaasun nopeutta liekissä, jolloin hiukkasten viipymäaika liekissä alenee, mikä aiheuttaa vastakkaisen ilmiön: mitä vähemmän aikaa hiukkaset viipyvät liekin koagulaatiolle suotuisilla kuumimmilla alueilla, sitä harvemmin ne ehtivät osua toisiinsa ja sulautua yhteen. (Konya et al. 2003) Lisäksi, jos halutaan lähtöaineen reagoivan täydellisesti lopputuotteeksi, tulee hapensyöttöä lisätä stoikiometrisesti samassa suhteessa lähtöaineen syöttöä lisättäessä. Tämä on suositeltavaa, sillä epätäydellisten reaktioiden myötä preformille voi joutua epäpuhtauksia, jotka heikentävät huomattavasti valmistettavan valokuidun valonjoht ominaisuuksia.

3. ANALYYSIMENETELMÄT

Tässä osiossa on esitelty lyhyesti tässä työssä käytetyt kuituaihioiden tutkimusmenetelmät. Elektronimikroskopian avulla tarkasteltiin prosessiliekistä kerättyjä hiukkasnäytteitä sekä valmiista preformista murrettujen lastujen mikrorakennetta. KaasudSORPTIOLLA mitattiin teollisuuspreformien eri kerroksista jauhettujen näytteiden ominaispinta-alat.

3.1 Pyyhkäisyelektronimikroskopia (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa korkealla jännitteellä kiihdytettyjen elektronien muodostama säde kohdistetaan pyyhkäisemään tutkittavan näytteen pintaa. Detektorit havaitsevat pinnasta sironneen säteilyn, jonka signaalin avulla voidaan muodostaa kuva näytteestä mikroskoopin elektronisäteen jatkaessa kulkuaan tutkittavan alueen yli pieni alue kerrallaan. SEM-kuvissa on hyvä syvyserottuvuus, mikä luo kuville kolmiulotteisen vaikutelman. Toisaalta pyyhkäisyelektronimikroskopian resoluutio ei ole aivan niin hyvä kuin läpivalaisuelektronimikroskopiassa. (Hayes 2014) Siksi se sopii läpivalaisuelektronimikroskooppia paremmin kokonaiskuvan saamiseen näytteen mikrorakenteesta. SEM-näytteen ei tarvitse myöskään olla läheskään niin ohut kuin TEM-näytteen.

Korkealaatuisten, häiriösignaalittomien kuvien ottaminen SEM:lla korkealla resoluutiolla vie jonkin verran aikaa, sillä yksittäisen kuvan muodostamiseksi tulee elektronisäteen pyyhkäistä koko kuvaan halutun alueen yli, mikä voi kestää 2-1000 s. Omin silmin tarkasteluun tarkoitettun tietokonenäytölle muodostettavan kuvan pyyhkäisyyn menee vähemmän aikaa, noin 0,1-12 s. Pyyhkäisyelektronimikroskopiassa käytettävät jännitteet ovat välillä 1-20 kV. SEM:ia on järkevää käyttää, kun tutkittavien näytteiden kuviin halutut yksityiskohdat eivät ole 20-50 nm pienempiä. (Ramberg 2014)

3.2 Läpivalaisuelektronimikroskopia (TEM)

Läpivalaisuelektronimikroskopiassa ohueeseen näytteeseen kohdistetaan elektronisuihku, jonka virrantiheys on vakio. Peruslaitteella elektronien kiihdytysjännite on 100-200 kV, keskijännitteisillä 200-500 kV ja korkean jännitteen laitteistoissa kiihdytysjännite voi olla jopa 3 MV. Näytteen takana on linssijärjestelmä, joka muodostaa kuvan näytteestä sen läpi tulleen elektroni-intensiteettijakauman avulla ja lähettää sen fluoresoivalle näytölle. Näytteestä voidaan tallentaa kuva esimerkiksi fluoresoivaan näyttöön valokuitulevyllä yhdistetyllä CCD-kameralla. (Reimer & Kohl 2008)

TEM-näytteiden tulee olla hyvin ohuita, sillä elektronit vuorovaikuttavat herkästi atomien kanssa siroten niistä niin elastisesti kuin inelastisestikin. Tyypillisesti näytteen paksuus

on luokkaa 5-100 nm käytettäessä 100 keV elektroneja. Sopivaan paksuuteen vaikuttaa näytteen tiheys, mistä alkuaineista se koostuu ja kuinka hyvä resoluutio kuvaan halutaan. (Reimer & Kohl 2008) Lämpivalaisuelektronimikroskopia sopii hyvin esimerkiksi hyvin ohuiden näytteiden mikrorakenteen yksityiskohtien tai hiukkasnäytteiden tutkimiseen. Hiukkasnäytteissä yksittäisten hiukkasten läpimitta alkaa tyypillisesti noin 5-10 nanometristä.

3.3 Ominaispinta-alan määrittäminen kaasudisorptiolla (BET)

BET-kaasudisorptio on menetelmä, jossa arvioidaan kokeellisesti näytteen pinnalle adsorboituneen kaasun, yleensä typen, määrän avulla näytteen ominaispinta-alaa. Menetelmän kehittivät jo vuonna 1938 Langmuirin kaasudisorptiotutkimuksien pohjalta Brunauer, Emmett ja Teller, mistä BET-menetelmän nimikin juontuu. (Brunauer et al. 1938; Barnes & Gentle 2005) Typpikaasua adsorboidaan näytteen pinnalle 77 K lämpötilassa kaasun eri osapaineilla (höyrynpaine suhteessa saturaatiohöyrynpaineeseen) ja mitataan näytteen pinnalle adsorboituneen kaasun määrä. Esimerkiksi virtaustyyppin kaasudisorptiomenetelmissä adsorboituneen typen määrä voidaan mitata tarkkailemalla laitteistossa käytetyn tyyppä sisältävän kaasuseoksen konsentraatiota. Typen määrä seoksessa vähenee, kun sitä adsorboituu näytteen pinnalle. Tiedetään, että typpikaasumolekyylie vie lämpötilassa 77 K näytteen pinnalla pinta-alaa $0,162 \text{ nm}^2$ ja tämän tiedon ja adsorboituneen kaasun määrän perusteella voidaan laskea näytteen ominaispinta-ala. (Barnes & Gentle 2005) Näytteen ominaispinta-alan BET-mittaus on varsin nopea, jopa tunnissa suoritettava mittaus, kun taas huokoskokojakauman määrittämiseen voi mennä jopa päiviä (Teini 2010).

BET-menetelmää on yleisesti ottaen käypä menetelmä ominaispinta-alan arviointiin, mutta sen yhtälöt sopivat hyvin vain adsorptioisotermeille II, III ja IV, ja rajoittuvat 0,05-0,3 osapainevälille. BET-yhtälö ei sovellu mikrohuokoisille materiaaleille eikä sekä mikro-, meso- että makrohuokosia sisältäville materiaaleille, kuten zeoliiteille ja aktiivihiihilille. Siksi on esitetty uutta isotermiä, niin kutsuttua t -käyrää, jolla voidaan ottaa yhdessä huomioon näiden eri huokostyyppien vaikutus kaasudisorptiossa. (Barnes & Gentle 2005; Schmal 2016) Mikrohuokosilla tarkoitetaan huokosia, joiden läpimitta d on alle 2 nm, mesohuokosilla $2 \text{ nm} < d < 50 \text{ nm}$ ja makrohuokosilla $d > 50 \text{ nm}$ (Sing 2001).

BET-yhtälöä voidaan käyttää samankaltaisten materiaalien suhteelliseen vertaamiseen, mutta ei erilaisten materiaalien absoluuttisten ominaispinta-alojen vertaamiseen johtuen eri materiaalien erilaisista huokoskokojakaumista. Jos voidaan olettaa huokoskokojakauman olevan suhteellisen samanlainen, voidaan BET-laskennallista ominaispinta-alaa pitää melko kuvaavana materiaaliominaisuutena analysoitavan näyteryhmän näytteiden kesken. Absoluuttisina ominaispinta-alan arvoina BET-kaasudisorptiolla saatuja arvoja voitaneen pitää vain tietyillä isotermeillä ja tietyillä osapainevälillä, ja jos tiedetään ettei näyte sisällä mikrohuokosia.

4. MITTAUSJÄRJESTELYT

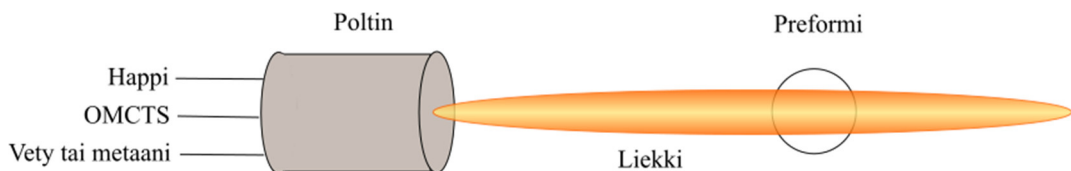
Tässä kappaleessa käydään läpi koeolosuhteet ja tavat, joilla näytteet kerättiin ja analysoitiin. Ensin esitellään teollisuuden OVD-prosessi ja TTY:llä suoritettu LFS-prosessi. Tämän jälkeen esitetään hiukkasnäytteiden keräämisen suoritus. Lopuksi esitellään elektronimikroskopian käyttö tässä tutkimuksessa, ominaispinta-alan mittauksen suoritus ja samalla käydään läpi näytteenvalmistus näille menetelmille.

4.1 Valokuituaihion valmistusmenetelmät

Huokoisesta piidioksidista koostuvaa valokuituahiota valmistettiin sekä teollisuuden prosessissa että laboratorio-olosuhteissa. Nämä kaksi erilaista valokuituaihion valmistusmenetelmää on esitelty yksityiskohtaisemmin jäljempänä. Tärkeimmät parametrit tuodaan molemmissa tapauksissa ilmi, mutta arkaluontoisimmat yksityiskohdat jätetään kertomatta.

4.1.1 Teollisuuden OVD-prosessi

Valokuituaihio valmistettiin Rosendahl Nextrom Oy:n kahden polttimen koelaitteistossa. Lähtöaine OMCTS tuodaan kahdelle polttimelle kuplittimen ja lämmitetyn syöttöputken kautta höyrynä. Syöttömäärä on moninkertainen tutkimusartikkeleissa mainittuihin prekursorisyöttöihin. Esimerkiksi piitetrakloridia syötetään tutkimuksissa 0,8 g/min (Graham & Alam 1991), 3 g/min (Petit et al. 2010) ja 8 g/min (Bautista & Atkins 1991). Höyry reagoi polttimen vety-happiliekissä piidioksidiksi, joka kerrytetään pyörivälle kvartsilasitangolle, halkaisijaltaan 50 mm. Polttimet kulkevat pystysuorassa suunnassa edestakaisin. Prosessin lopputuloksena on yli 3 kg painava, noin 50 cm pitkä preformi, jonka halkaisija leveimmästä kohtaa on noin välillä 15-20 cm. Kerrytys tapahtuu suljetussa kammiossa ja kammiossa lejuva, selvästi nähtävissä oleva aihiokaralle kerääntymätön piidioksidi poistetaan kammioista vetokanavaan kulkevalla ilmavirralla. Liekin pituus on lähes 50 cm. Teollisuusprosessin periaate on esitetty Kuvassa 25.



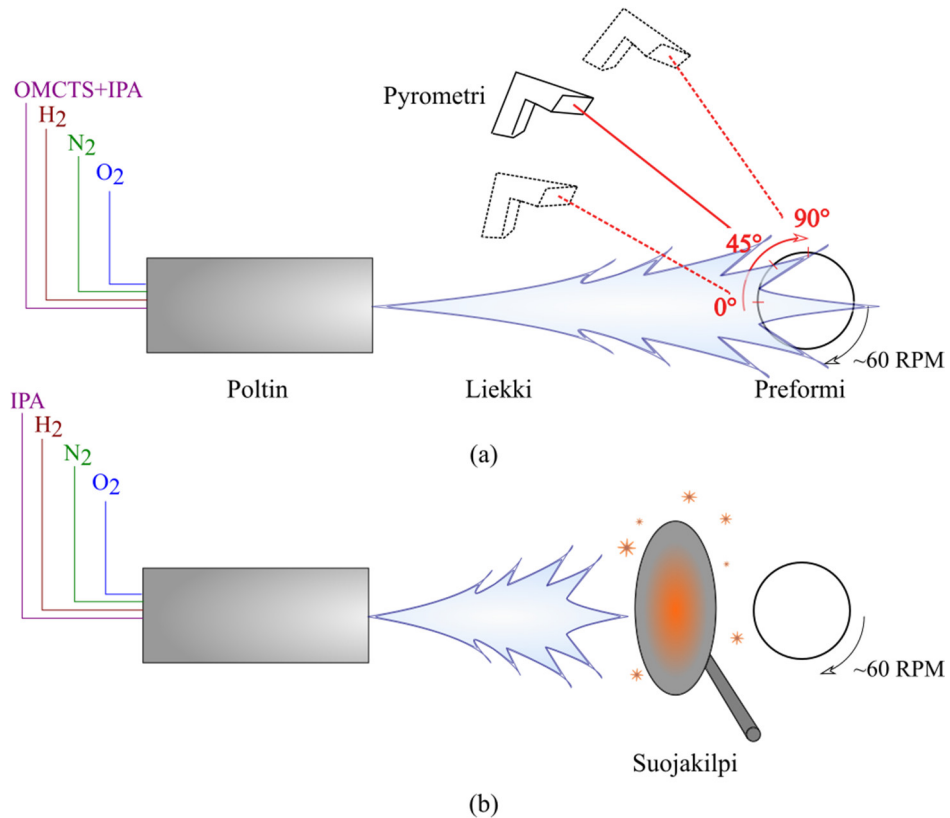
Kuva 25. Teollisuusprosessin periaatekuva.

4.1.2 Laboratorion LFS-prosessi

TTY:n Aerosolifysiikan laboratoriossa valmistettiin testinäyte huokoisesta valokuituaihiosta kerryttämällä piidioksidihiukkasia pyörivälle alumiinioksidiputkelle LFS-menetelmällä. Putken halkaisija oli 23,5 mm ja etäisyys polttimesta 15 cm. Pyörimisnopeus oli noin 60 RPM. Vety-happipolttimen liekkiin tuotiin OMCTS-liuosta. Kerrytystä ajettiin noin 100 minuuttia. OMCTS-liuos valmistettiin sekoittamalla 1:1-tilavuussuhteella 98 % puhtausluokan OMCTS:a (Alfa Aesar) ja 99,8 % puhtausluokan 2-propanolia (Alfa Aesar). Massoina tämä oli 286,8 g OMCTS ja 235,5 g 2-propanolia. Purkin mitta-asteikon perusteella liuosta valmistui noin 625 ml. Liuos sisälsi elementaarista piitä noin 177 mg / ml. Polttimena käytettiin KP-poltinta (Keskinen 2007). Käytetyt kaasuvirtaukset olivat 20 / 12,5 / 10 SLM H₂ / O₂ / N₂, sillä näillä parametreilla saatiin tuotettua tasaista piidioksidipinnoitusta lasipinnoituskokeessa 15 cm etäisyydellä ja 20 pyyhkäisyllä. Polttimeen syötettiin infuusiopumpulla liuosta 5,54 ml/min, jolloin polttimelle saapui lähes 1 g/min elementaarista piitä ja piidioksidia muodostuu kaiken piin täydellisesti reagoidessa noin 2,1 g/min. Liekki oli väriltään kirkkaanvalkoinen sinertävällä äärihunnulla. Kirkas valo johtunee kuumista piidioksidihiukkasista ja sinertävyys isopropanolin palamisesta.

Liuos syötettiin polttimeen noin 60 ml ruiskuilla, ja ruiskun tyhjennyttyä polttimeen syötettiin puhdasta IPA:a sen syöttöneulan puhdistamiseksi, ja polttimen otsapintaa raaputettiin rautalangalla otsapinnalle kerääntyneen piidioksidin poistamiseksi. Puhdistuksen ajaksi preformin ja polttimen väliin asetettiin teräksinen suojakilpi, jolla suojeltiin preformia suurilta lämpömuutoksilta IPA:n syötön ajan. Yhteen puhdistukseen kului aikaa arviolta 3 minuuttia. Puhdasta depositioaikaa, jona piidioksidia saattoi kerääntyä preformiksi, oli näin ollen noin 70 minuuttia.

Deposition aikana aluminaputken ja preformin pintalämpötilaa tarkkailtiin kolmessa kohtaa Trotec TP10 –pyrometrillä, joka toimii 8-14 mikrometrin aallonpituusalueella. Emissiivisyyden arvoina kokeiltiin uunikokeessa määritettyjä ja artikkeleista löydettyjä arvoja. Uunikokeessa preforminpala asetettiin kammionuuniin 1200°C:seen. Lämpötilan tasaannuttua uuni avattiin ja kuituaihion palan lämpötilaa luettiin muutama sekunti pyrometrillä. Koe toistettiin eri emissiivisyyksillä. Niistä järkevimpää lukemia antoivat emissiivisyydet 0,8 ja 0,7. Emissiivisyyden 0,8 mittaama lukema oli keskiarvoltaan ja 0,7 reaaliaikaiselta lukemaltaan lähempänä 1200°C:tta. Lisäksi käytettiin emissiivisyyttä 0,95, joka Trotecin ohjeistuksen mukaan sopii useille materiaaleille eräänlaisena perusarvona. Kuvassa 26 on esitetty LFS-laboratoriokokeen periaate. Asteluvuilla on eritelty kolme eri kohtaa, joista lämpötilaa kokeen aikana mitattiin.



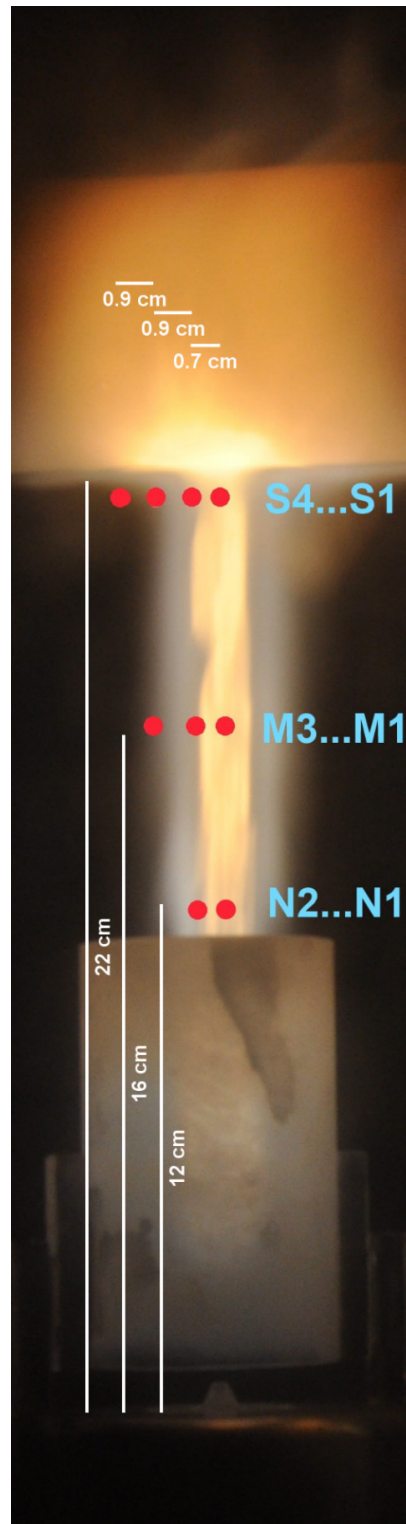
Kuva 26. LFS-laboratoriokokeen periaate. Yllä (a) depositiotilanne ja alla (b) puhdistustilanne.

4.2 Hiukkasnäytteiden kerääminen teollisuusprosessista

Hiukkasnäytteet kerättiin yrityksen Rosendahl Nextrom Oy OVD-prosessissa vetyhappiliekistä. Lähtöaineena käytettiin oktametyyliisylklotetrasiloksaania. Keräyspisteet on esitetty Kuvassa 27. Pisteet sijaitsivat etäisyyksillä 12, 16 ja 22 cm polttimen otsapinnasta eli noin puolivälistä polttimen otsapintaa ja preformin pintaa, noin puolivälistä äsken mainittua pistettä ja preformin pintaa, ja preformin pinnan kohdalta. Radiaaliset keräyspisteet olivat liekin ydin (1), reaktioalueen ja hunnun rajapinta (2), hunnun raja (3) ja hunnun rajan ulkopuolelta (4). Keräyspisteiden 2 ja 3 välisen etäisyyden verran ulospäin. Pisteiden 1...4 etäisyydet ovat ImageJ-ohjelmalla suoritetun valokuva-arvion perusteella 0,7 cm; 0,9 cm ja 0,9 cm. Liekin muoto muuttuu tosin turbulenssin vaikutuksesta jatkuvasti, joten tarkkaa arviota on vaikea antaa. Voisi kuitenkin arvioida, että keräyspisteiden 1...4 väliset etäisyydet ovat noin senttimetrin luokkaa. Preformia siirrettiin ajon aikana, jotta keräys preformin pinnan kohdalta liekistä olisi mahdollinen.

Keräys suoritettiin työntämällä TEM-keräin ripeästi liekkiin keräyspisteen kohdalle, pitämällä keräin pisteessä halutun altistusajan ja vetämällä keräin nopeasti takaisin. Keräimen altistusajan liekissä keräyspisteen kohdalla voisi arvioida olevan nopealla altistuksella noin 0,2 sekuntia ja hitaalla altistuksella noin 0,5 sekuntia. Lisäksi voisi

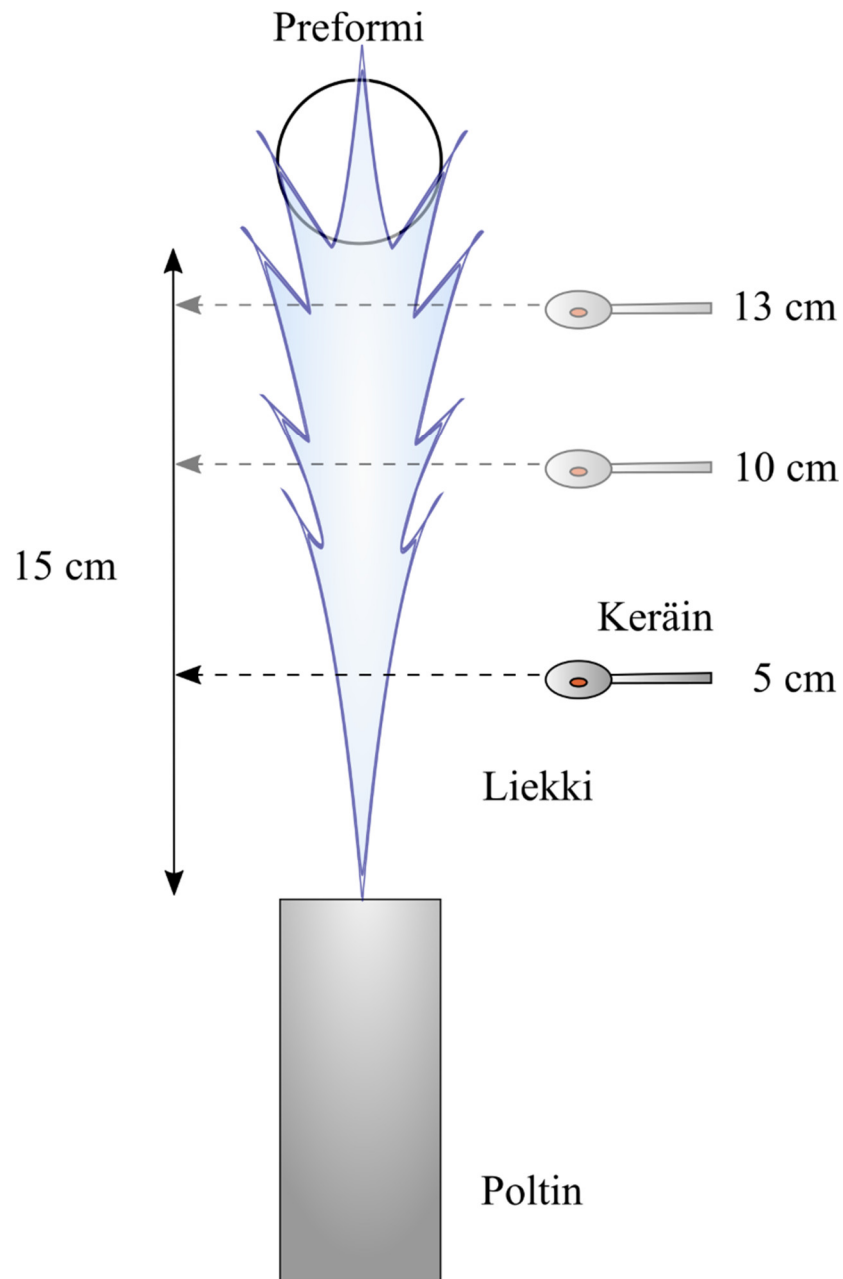
arvioida, että keräin vietti liekin vaikutusalueella yhteensä noin 1-2 sekuntia kussakin keräyksessä. Arviot ovat omat subjektiiviset näkemykseni keräyksen suorittajana ja pyrin toimimaan joka keräyksen kohdalla järjestelmällisesti samaan tapaan. Inhimillisen virheen osuuden voisi arvioida olevan altistusajassa $\pm 0,1$ sekuntia ja keräyspaikassa ± 1 cm kolmiulotteisesti.



Kuva 27. Teollisuusprosessin liekin näyteenkeräyspisteet. Kuvassa nähtävissä liekin reaktioalue, jossa OMCTS reagoi piidioksidiksi (liekin oranssi keskiosa) ja liekin huntuosa, jonka arvellaan olevan pientä, agglomeroitunutta piidioksidia. Ylhäällä näkyy kuituaihio ja valkeaa höyryä, jonka arvellaan myös olevan hukkaan joutuvaa, agglomeroitunutta piidioksidihiukkasta. Kuva otettu järjestelmäkameralla Nikon D5000, $f/8$, valotusaika $1/1000$ s, ISO 500.

4.3 Hiukkasnäytteiden kerääminen laboratorion LFS-prosessista

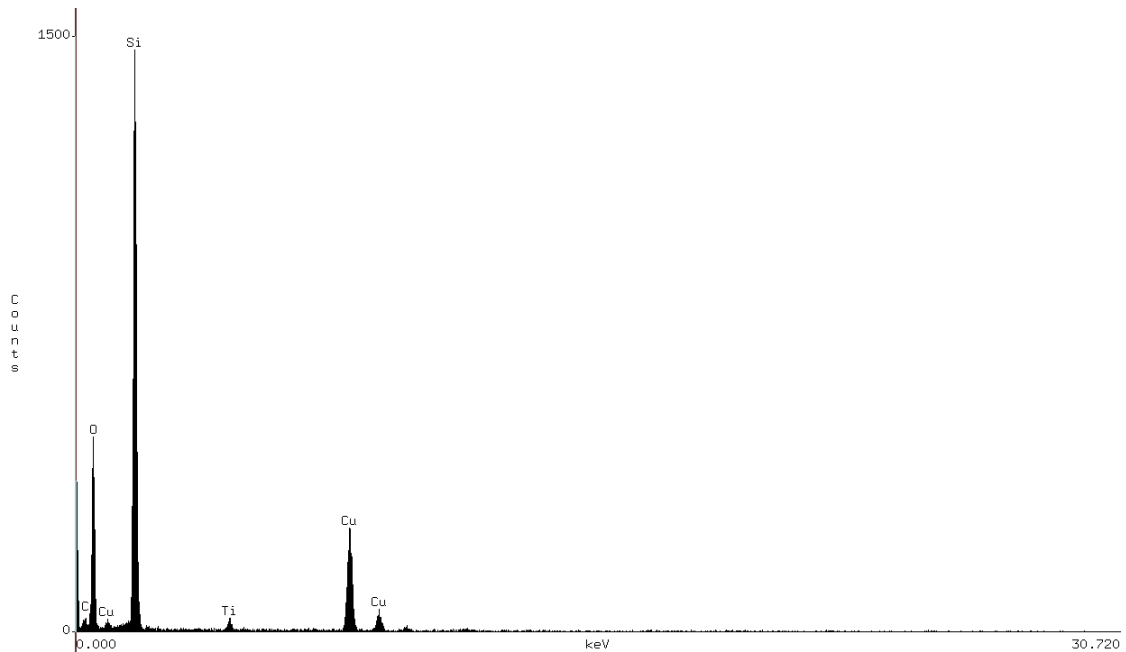
Tampereen teknillisen yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa suoritettussa LFS-kokeessa kerättiin kolme hiukkasnäytettä etäisyyksillä 5, 10 ja 13 cm polttimeen otsapinnasta. Virheen voisi tässäkin tapauksessa arvioida olevan kolmiulotteisesti ± 1 cm inhimillisestä virheestä johtuen. Keräimellä pyyhkäistiin nopeasti liekin läpi näillä etäisyyksillä. Voisi arvioida, että keräin viipyi liekin vaikutusalueella alle 0,5 s. Keräysetäisyydet on havainnollistettu Kuvassa 28.



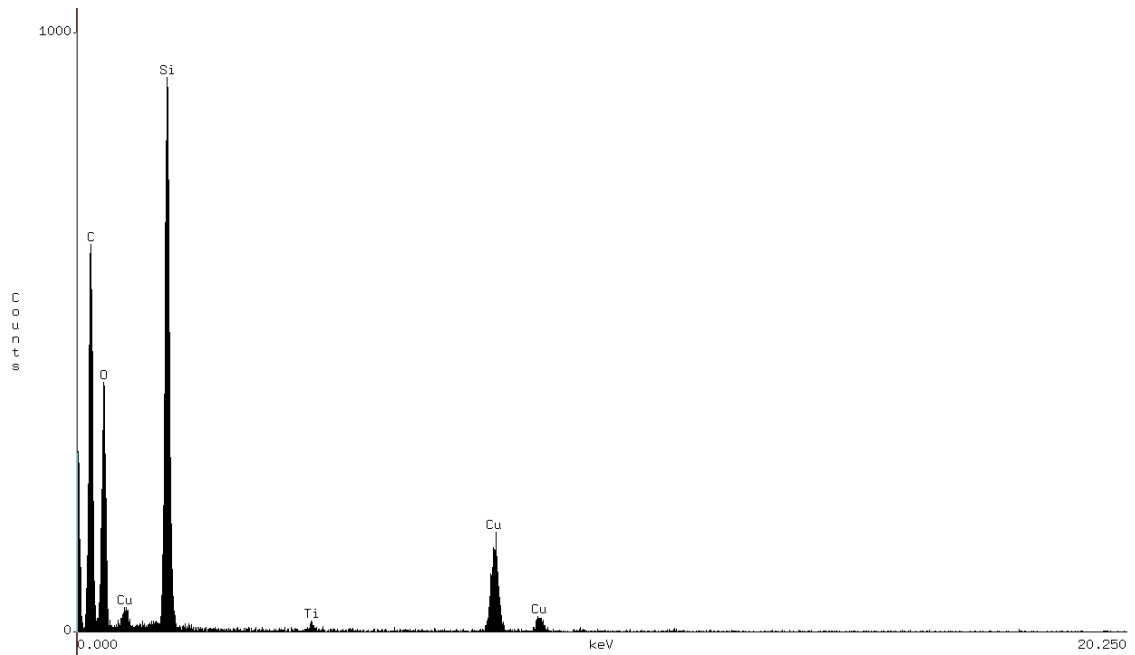
Kuva 28. Hiukkasnäytteiden keräysetäisyydet laboratorion LFS-kokeessa.

4.4 Hiukkasnäytteiden analysointi

Liekeistä kerätyt näytteet tutkittiin TTY:n analyttisellä läpivalaisuelektronimikroskoopilla (AEM) Jeol JEM 2010. Näytteistä otettiin kuvien lisäksi energiadiispersiivinen spektri eli EDS näytteessä esiintyvien alkuaineiden määrittämiseksi. Näytteet vaikuttivat olevan puhdasta piidioksidia, tai ainakin piin ja hapen yhdisteitä. Täyttä varmuutta asiasta ei saada, sillä laitteen EDS:llä ei voi kvantitatiivisesti arvioida niin kevyiden alkuaineiden kuin hapen ja hiilen määrää. Niinpä EDS:n päätarkoituksena olikin vain selvittää kvalitatiivisesti, löytyisikö näytteistä jäämiä muista alkuaineista, eli olisiko siellä epäpuhtauksia. Cu- ja Ti-piikit spektreissä ovat peräisin näytealustan kupariverkosta ja näytteenpitimestä mikroskoopissa. Kuvassa 29 on esitetty tyypillinen EDS-spektri teollisuusprosessin liekistä kerätyille hiukkasnäytteille, ja Kuvassa 30 tyypillinen EDS-spektri laboratoriokokeen liekistä kerätyille hiukkasnäytteille. Nähdään, että spektrit ovat molemmissa tapauksissa hyvin samanlaisia. Tämän perusteella voidaan sanoa, että hiukkaset ovat hyvin puhdasta piidioksidia.



Kuva 29. Tyypillinen TEM-hiukkasnäytteen EDS-spektri. Näyte Perustapaus S2.



Kuva 30. Tyypillinen EDS-spektri laboratorion LFS-kokeen liekistä kerätyistä hiukkasista.

4.5 Kuituaihioiden mikrorakenneanalyysi

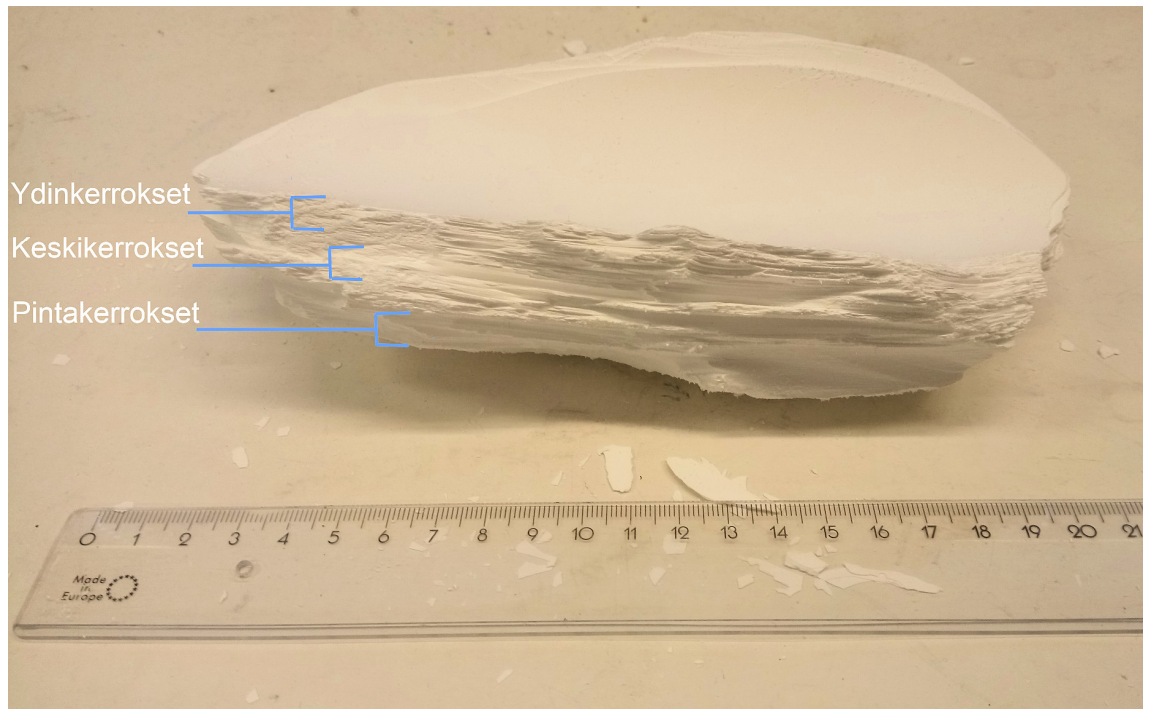
SEM:iä varten kuituaihioista kerättiin lastumaiset, muutaman kuutiosentin kokoiset palat aihoiden pinta-, keski- ja ydinosasta. Näytteidenvalmistus oli hyvin ongelmallista, sillä näytteet olivat huokoisia ja hajosivat herkästi käsiteltäessä pinseteilläkin. Ensin yksittäiset piidioksidilastut yritettiin kiinnittää näytteenpitimiin hiililiimalla, mutta lastut imaisivat liiman itseensä ja muuttuivat kauttaaltaan mustiksi. Nämä hylättiin käyttökelvottomina. Seuraavaksi kokeiltiin hiiliteippiä, jolla kiinnitys onnistuikin. Näytteiden pintaan höyrystettiin vielä hiiltä sähköjohtavuuden aikaansaamiseksi. Ikävä kyllä kuvia näytteistä ei näin käsitellyistä näytteistä SEM:llä saanut: näytteet olivat epästabiileja ja vain peilasivat mikroskoopin laitteistoa kuvantamista yritettäessä. Tämä johtui luultavasti osittain hiiliteipistä, sillä teipin alle jää aina jonkin verran ilmaa, joka eristeluonteensa vuoksi heikentää näytteen kuvantamisominaisuuksia. Seuraavaksi yritettiin päällystää näytteet vielä ohuella kerroksella kultaa, mutta sekään ei parantanut näytteiden kuvantavuutta. Näytteidenvalmistusta päätettiin yrittää vielä uudestaan hiililiimalla, sillä kokeneen elektronimikroskooppioperaattorin mielestä se oli kaikista paras vaihtoehto. Viimeiseksi oljenkorreksi jätettiin murskatun näytteen kerääminen näytealustalle ja sen tutkiminen: siitä ei näkisi näytteen morfologiaa laajemmalla tasolla, mutta hiukkasten sintraantumisaste preformin pinnassa lämpötilan vaikutuksesta luultavasti tulisi ilmi, jos näyte vain saataisiin tarpeeksi ohueksi TEM:iä varten.

Toisella yrityskerralla näytteenvalmistuksessa käytettiin vähemmän juoksevaa hiililiimaa, joka sopikin tarkoitukseen paljon edellistä paremmin. Näytteet oli hiiletetty kerran, mutta kuvantamisen aikana päätettiin näytteiden stabiloimiseksi ne hiilittää vielä

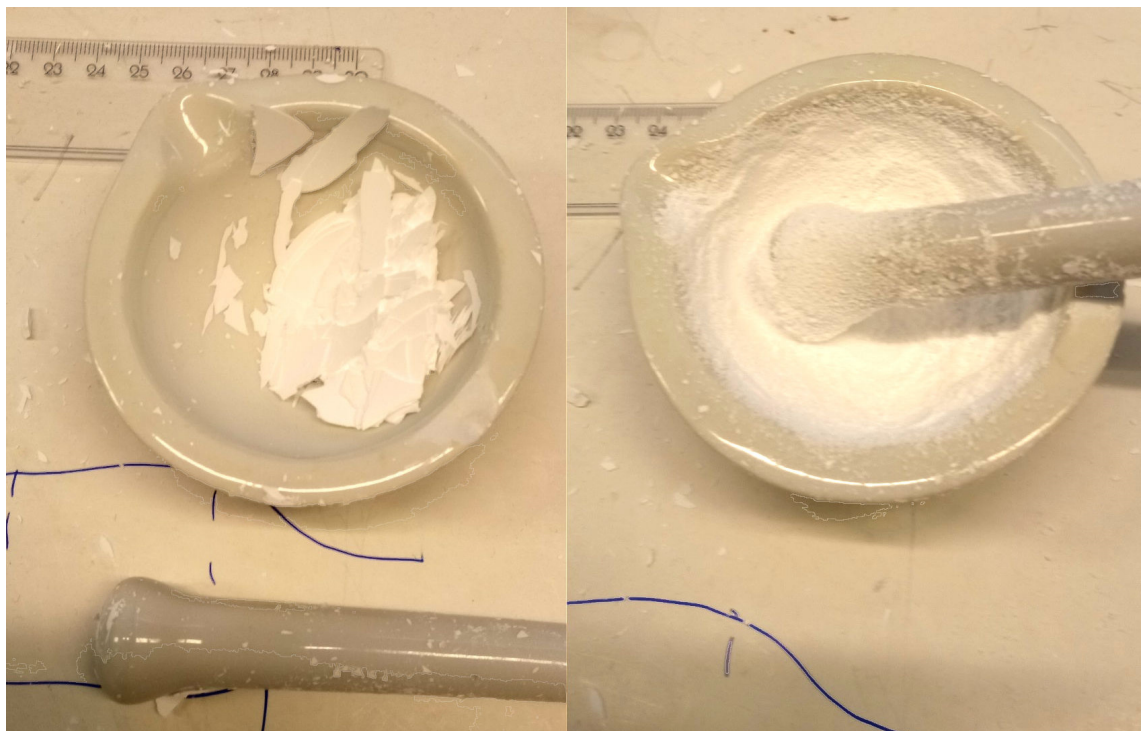
toiseen kertaan. Kuviin aiheutui jonkin verran virheraitaa ja poimumaista efektiä, joka osin saatiin poistettua lisäämällä mikroskoopin kuvanmuodostuksen skannausnopeutta. Joihinkin kuviin jäi yrityksistä huolimatta näitä virheitä. Pohdittiin, että elektronit saattavat jäädä poukkoilemaan huokoisen rakenteen onkaloihin, mikä vääristäisi ja heikentäisi näytteistä saatavaa signaalia.

4.6 Kuituaihioiden ominaispinta-alan määrittäminen

Valokuituaihion pala lohkaistiin käsin kolmeen suunnilleen samanpaksuiseen kerrokseen: yläkerrokseen, keskikerrokseen ja alakerrokseen (joka preformissa sijaitsee lähimpänä lasista keräystankoa). Tämä onnistui helposti, sillä eri kerrosten adheesio toisiinsa nähden ei ollut kovin vahva, ja kerrososat lohkesivat helposti irti toisistaan. Jokainen kerrososa murrettiin vielä käsin suunnilleen keskeltä ja murtopinnan keskeltä lohkaistiin edelleen noin peukalonpään kokoinen pala itse BET-analyysin näytteenvalmistusta varten. Kerrososan murtaminen keskeltä vaati jonkin verran voimaa, etenkin aivan ydinkerrosten kohdalta, sillä se oli selkeästi tiheämpää kuin muu materiaali. Jokainen pala asetettiin erikseen mortteliin ja jauhettiin hienohkoksi jauheeksi. Tämä kävi nopeasti, sillä materiaali oli hyvin huokoista ja näin ollen pääosin erittäin haurasta. Jauhetta valmistettiin karkeasti ottaen 1-2 grammaa per näyte ja se kerättiin pieniin suljettaviin muovipusseihin, jotka merkittiin sen mukaan, mistä kerroksesta se oli valmistettu. Määrän oletettiin olevan erittäin riittävä, sillä Teini (2010) tutkimuksessa käytetty näytemäärä vastaavassa analyysissä oli 30-40 mg. Tässä työssä yhteen mittaukseen kului keskimäärin 160 mg eli 6,3-12,5 m% näytejauheesta. Mittauksia tehtiin kaksi kappaletta per kerrosnäyte. Kuvissa 31 ja 32 on havainnollistettu preformin kerrosjakoa ja näytteenvalmistusta BET-analyysiä varten.



Kuva 31. Preforminäytteen kerrosjako. Näistä kohdista otetut näytepalat jauhettiin BET:iä varten.



Kuva 32. Vasemmalla preforminpalasta otettuja kerroslastuja. Oikealla lastut jauheena, joka vietiin BET-analyysiin.

Itse analyysi suoritettiin TTY:n Maa- ja pohjarakenteiden laboratorion BET-analyysilaitteistolla Micromeritics FlowSorb 2300 II. Metaaniaihionäytteet siirrettiin muovipusseista alumiinifoliorasioihin ja niitä pidettiin lämpökaapissa noin 100 °C

lämpötilassa kaksi tuntia ylimääräisen kosteuden kuivaamiseksi näytteistä. Tämän jälkeen näytteet siirrettiin eksikaattoriin, jotta ne eivät imisi itseensä uudestaan kosteutta huoneilmasta odottaessaan punnitusta. Kymmenisen minuutin kuluttua laitteistoon sopiva näyteputki punnittiin, minkä jälkeen putkeen siirrettiin sopiva määrä näytettä. Putki asetettiin laitteistoon ja näytteen annettiin tasaantua noin 45 minuuttia ennen ajoa. Näytteen analysointi oli varsin nopea ja kesti noin 10 minuuttia. Näytteiden analysointi tapahtui PANK2401-standardin mukaisesti (Päällystealan neuvottelukunta 2009). Käytetty laitteisto on esitetty Kuvassa 33.



Kuva 33. BET-analyysissä käytetty laitteisto. Vasemmalla laite kokonaisuudessaan, oikeassa kuvassa kuvan keskellä näkyy näytejauhe mittaussampullissa ennen upottamista nestemäiseen tyypeen.

Näytejauheen käsittelyssä ilmeni ongelmia, kun huomattiin siinä olevan paljon staattista sähköä, ilmeisesti jauhatuksessa esiintyneen hankauksen seurauksena. Jauhe tarttui helposti näyteputken ulkopuolelle, ja luotettava punnitus oli mahdotonta, sillä vaa'an arvo vaelsi pikkuhiljaa. Ongelma ratkaistiin käyttämällä maadoitettavaa ranneketta ja mattoa. Ennen näytteen punnitsemista näyteputken annettiin koskettaa mattoa, jolloin varaukset tasaantuivat ja punnitseminen onnistuikin sen jälkeen ongelmitta.

5. TULOKSET

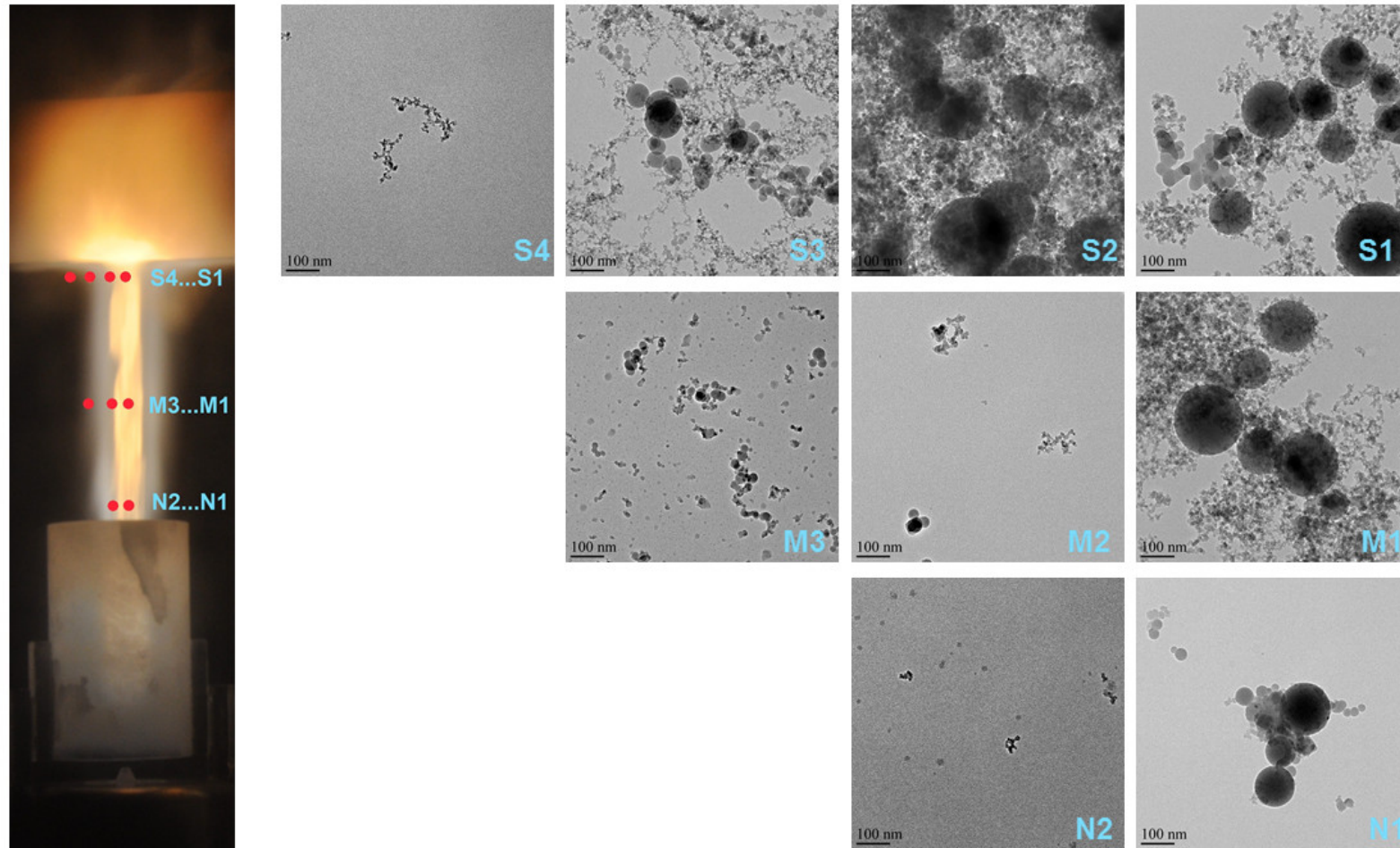
Tässä kappaleessa esitetään analyysien tulokset kahdesta eri koejärjestelystä: toinen tapaus on teollisuuden OVD-prosessi ja siinä valmistettu huokoinen valokuituaihio, ja toinen tapaus on aerosolifysiikan laboratoriossa TTY:llä valmistettu pienemmän mittakaavan preformi. Teollisuuden prosessista esitellään hiukkasnäytekokoelma kolmesta eri prosessiliekistä, kuituaihioiden mikrorakennetta SEM:llä tarkasteltuna sekä BET-analyysissä mitatut ominaispinta-alat. Aerosolifysiikan laboratoriossa valmistettua näytekappaletta arvioidaan yksinkertaisilla mittauksilla ja valokuvien kautta.

5.1 Teollisuusprosessissa valmistetun valokuituaihion ominaisuudet

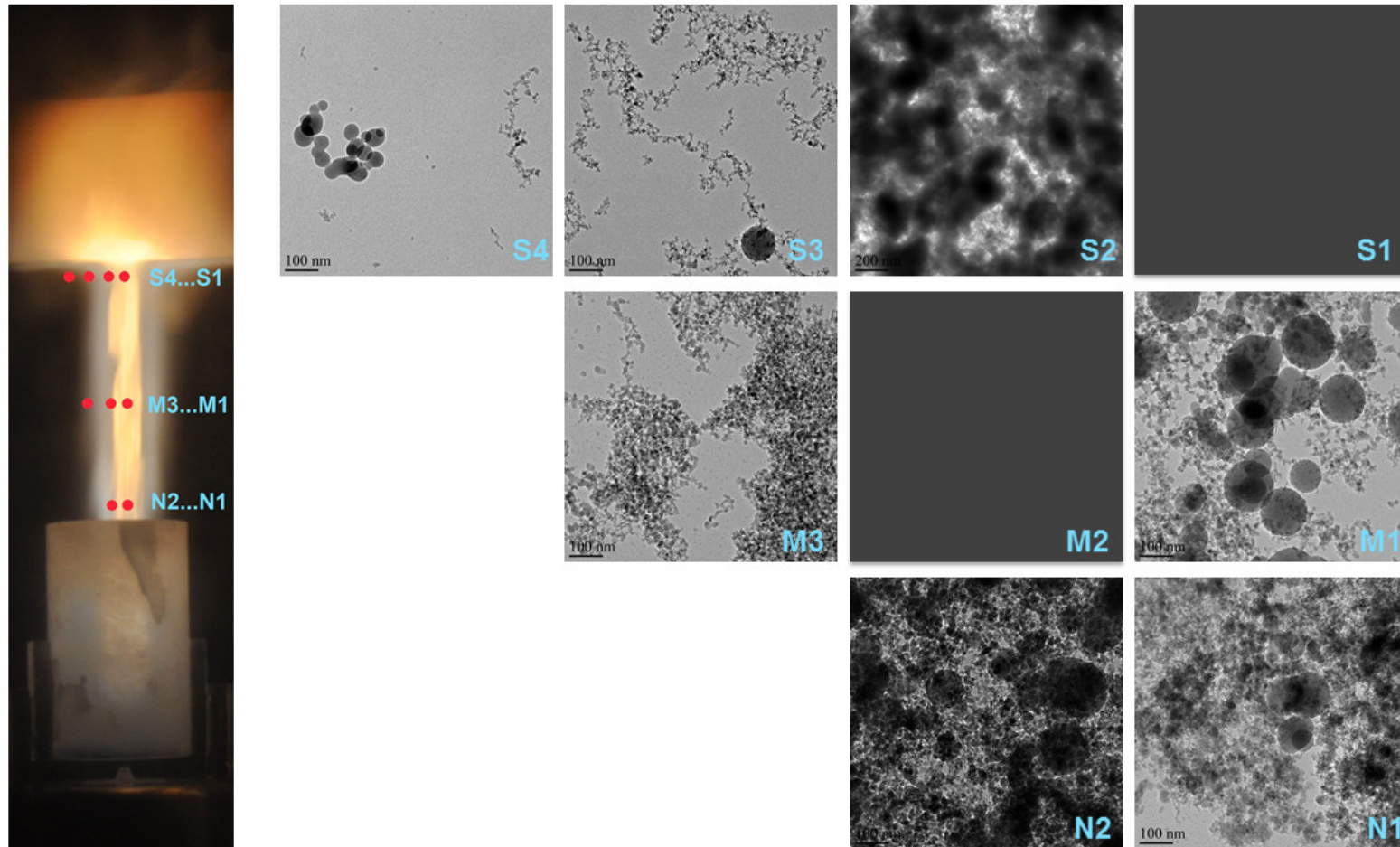
Rosendahl Nextrom Oy:n tiloissa OVD-menetelmällä valmistettuja valokuituaihioiden paloja ja prosessiliekistä otettuja hiukkasnäytteitä tutkittiin TTY:llä. Hiukkasnäytteet tutkittiin TEM-läpivalaisuelektronimikroskoopilla ja SEM-pyyhkäisyelektronimikroskopiolla tutkittiin yksittäisten kerroslastujen morfologiaa mikrotasolla ja BET-mittauksin saatiin näytteiden välillä vertailukelpoiset numeeriset arvot aihoiden ominaispinta-alalle. Tulokset tukivat toisiaan.

5.1.1 Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologia

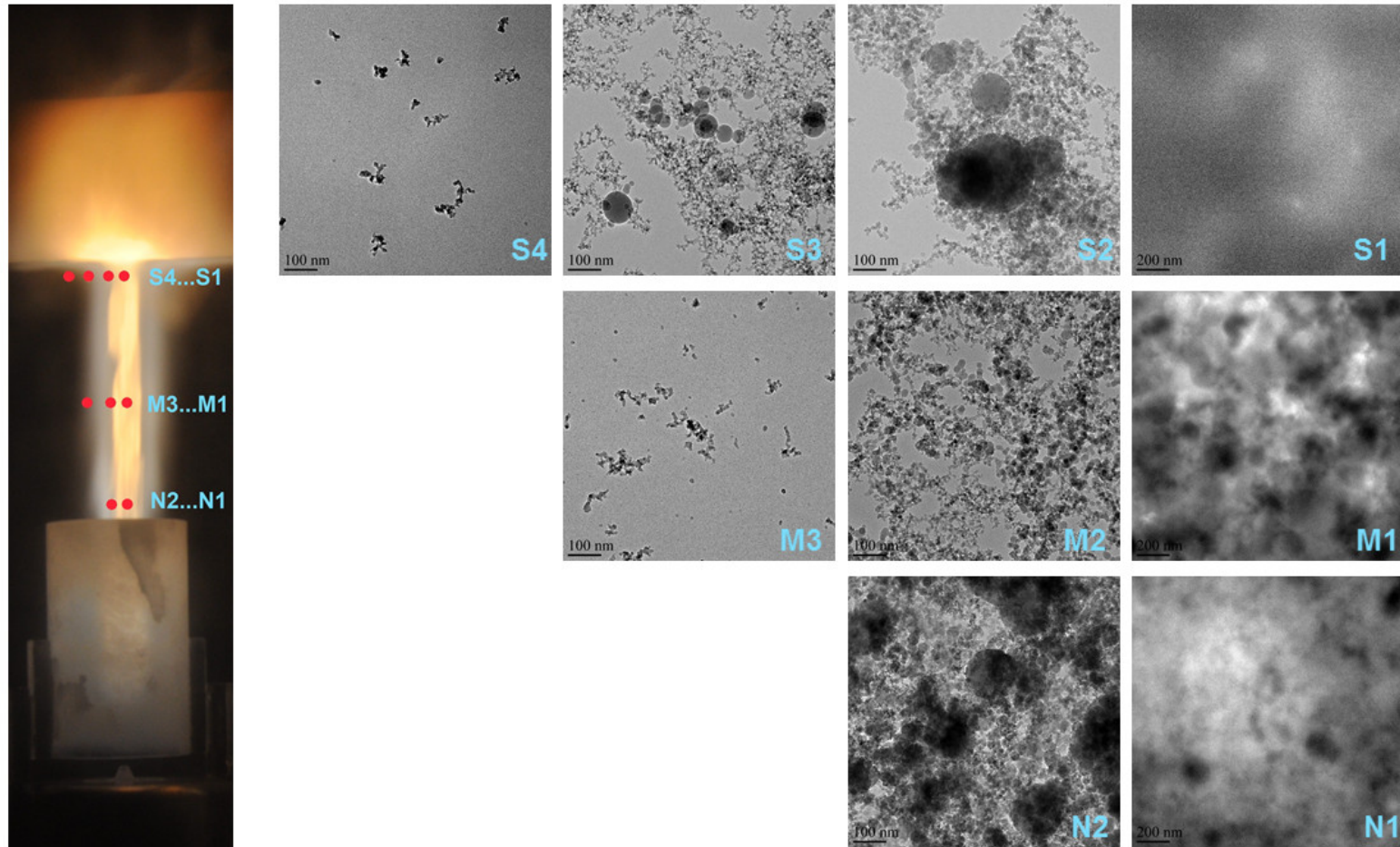
Tässä kappaleessa verrataan eri kohdista teollisuusprosessin liekkiä kerättyjä hiukkasnäytteitä. Kerätyt hiukkasnäytekokoelmat on esitetty Kuvissa 34...36. Kaikissa näytekerauksissa näkyy, kuinka hiukkasten konsentraatio näytteessä pienenee, kun keräysetäisyys liekistä kasvaa. Tämä on osoitus hiukkasten viuhkamaisesta leviämisestä ympäristöön, jota tulisi yrittää minimoida saannon optimoimiseksi. Myös S4-näytteistä löytyi hiukkasia, mikä on mielenkiintoista, sillä tällä alueella ei näkynyt vaaleata höyryäkään. Kerätyistä näytteistä löytyy sekä suuria, pallomaisia yksittäishiukkasia että pienempien hiukkasten muodostamia ketjumaisia agglomeraatteja. Suuret, pallomaiset yksittäishiukkaset ovat muodostuneet liekissä aikaisin syntyneiden ja liekin kuumissa osissa kulkeneiden hiukkasten osuessa toisiinsa ja koaguloituessa. Ketjumaiset agglomeraatit taas ovat muodostuneet vähemmän kuumalla alueella tapahtuneista yhteentörmäyksistä, kun hiukkasten yhteensintraantumisaika on suurempi kuin hiukkasten välisten törmäysten aika. Liekin keskilinjalta, missä valo on intensiivisin ja lämpötila on kuumimmillaan, löytyy pääosa suurista yksittäishiukkasista. Kuvan 34 tapauksessa prosessissa käytettiin enemmän happea, ja hiukkaset ovat reagoineet ja muodostuneet aiemmin, jolloin ne ehtivät myös levitä ympäristöön Perustapausta enemmän. Tämä näkyy vertailtaessa näytesarjoja: Perustapaus-keräyksien S-näytteissä on enemmän hiukkasia kuin Happitapauksen vastaavissa.



Kuva 34. Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologiaa. Liekki Perustapaus. Kuvat samassa mittakaavassa. M3-näyte hitaalla altistuksella.



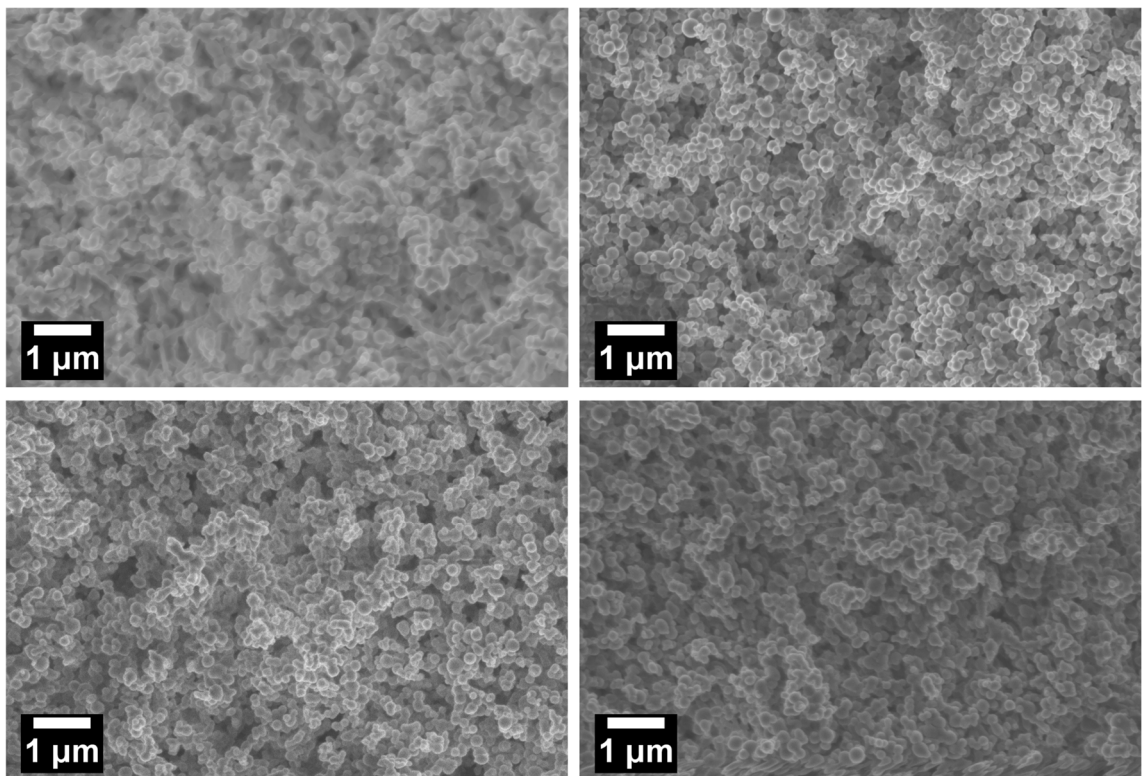
Kuva 35. Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologiaa. Liekin Perustapaus tarkistuskeräys. Kuvat samassa mittakaavassa lukuunottamatta näytteitä N2 ja S2, jotka olivat täynnä hiukkasia. Näytteet M2 ja S1 olivat niin täynnä hiukkasia, ettei niistä saanut kuvaa lainkaan.



Kuva 36. Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologiaa. Liekki Happitapaus. Kuvat samassa mittakaavassa lukuunottamatta kuvia N1, M1 ja S1, jotka olivat täynnä hiukkasia. Näyte S4 hitaalla altistuksella kerätty.

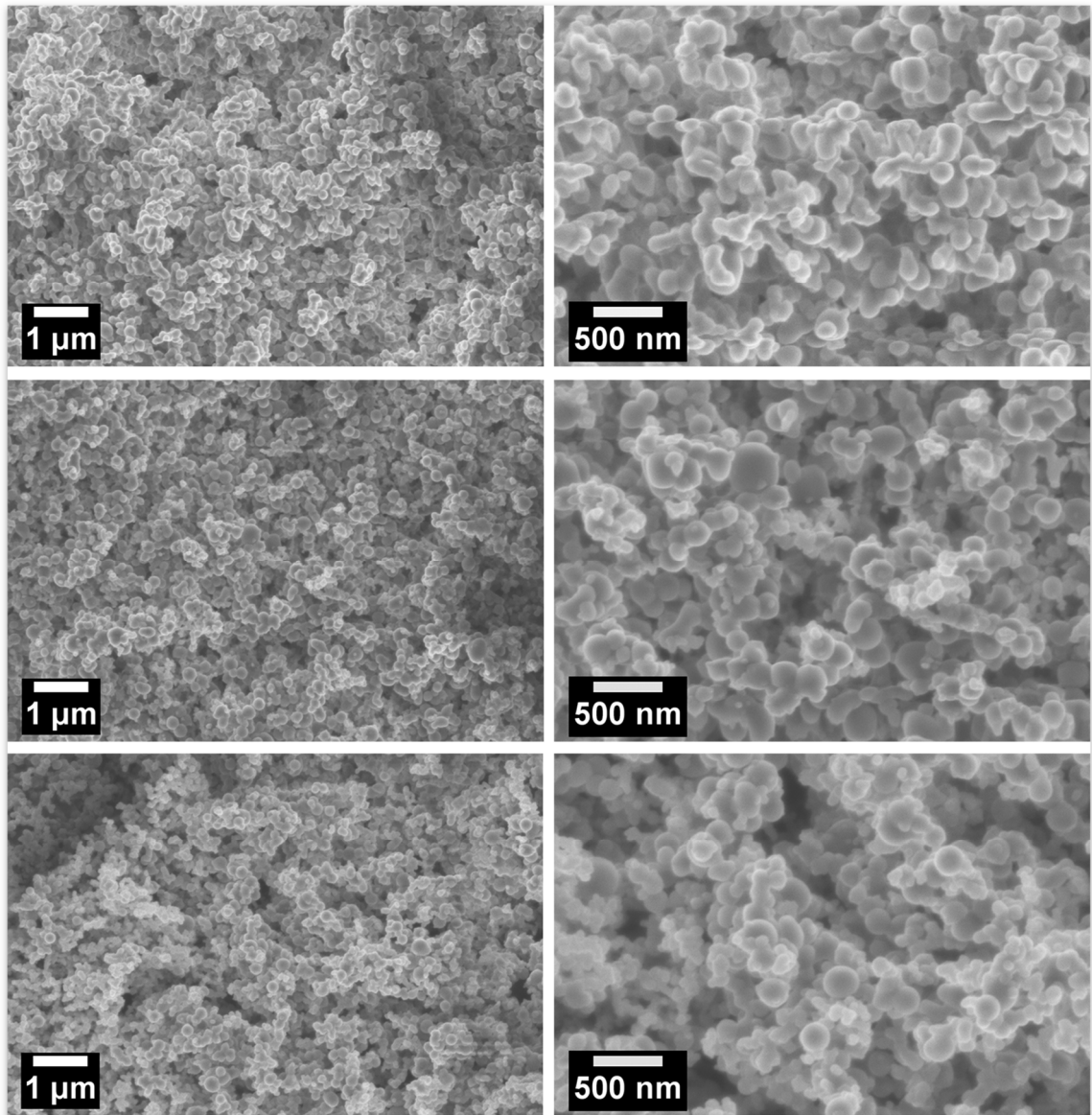
5.1.2 Kuituaihioiden mikrorakenne

Kuvissa 37...39 on esitetty yrityksen OVD-prosessilla OMCTS lähtöaineena käyttäen valmistettujen preformien eri osien mikrorakennetta pyyhkäisyelektronimikroskoopilla tarkasteltuna. Kuvassa 37 nähdään mikrorakennetta preformeista, joiden ajoissa yritettiin hallita preformin pinnan lämpötilaa mahdollisimman tarkasti. Hallinta oli monimutkaista, mutta se onnistui melko hyvin: preformin pintalämpötila vaihteli suurimman osan ajoa noin 100 °C verran. Vaikutuksen huomaa Kuvan 37 mikrorakenteita tutkiessa: sekä ensimmäisten ydinkerrosten ja keskikerrosten välillä, että pintakerroksissa mikrorakenne on melko samanlaista eikä merkittäviä eroja ole. Tämä tulos tukee myös Petit et al. (2010) tuloksia – preformin pintalämpötila piidioksidikerrosten muodostumisen aikana määrittää syntyvän mikrorakenteen. Koska tässä tapauksessa lämpötilaero tutkittujen kerrosten muodostumisen aikana on ollut suhteellisen pieni, ovat myös mikrorakenteet melko samanlaisia. Merkittävää on, että hiukkasnäytteissä esiintyviä pienistä, noin 10 nm läpimittaisista nanohiukkasista koostuvia agglomeraatteja ei mikrorakenteessa näy – ne ovat kenties ehtineet sintraantua täysin rakenteeseen pienen yksittäishiukkaskokonsa ansiosta.



Kuva 37. Lämpötilahallittujen ajojen tuloksena syntynyttä kuituaihion mikrorakennetta. Ylärivillä preformin mikrorakennetta ajosta Lämpötilan hallinta, jossa muutettiin vain yhtä parametria ja alarivillä ajosta Parametritestaus, jossa parametreja muutettiin vapaammin. Kummassakin ajossa hallinta onnistui noin 100 °C tarkkuudella. Vasemmalla näytelastujen mikrorakennetta ydinkerrosten ja keskikerrosten väliseltä alueelta ja oikealla pintakerrosten alueelta.

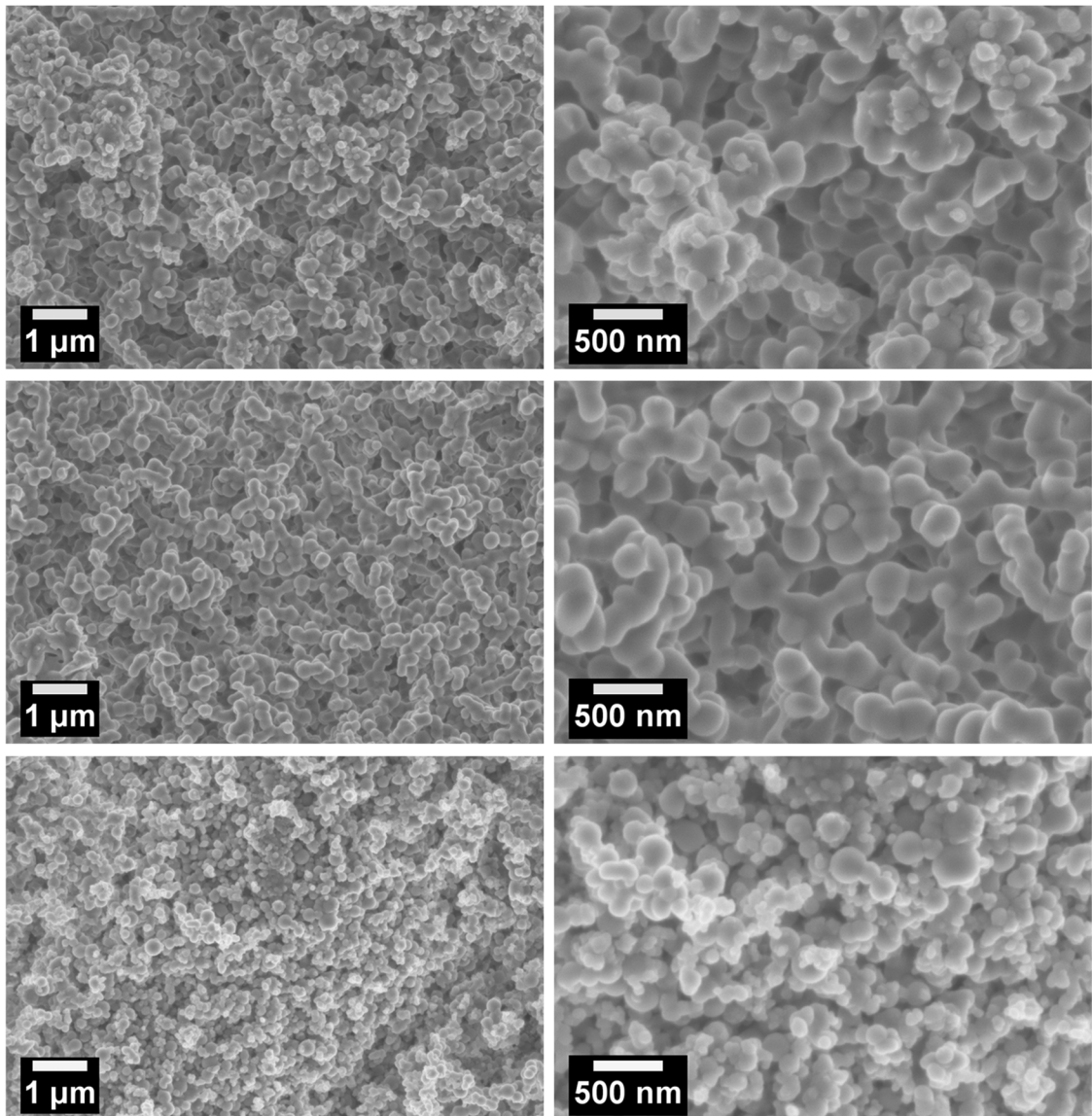
Kuvassa 38 on esitetty metaaniajolla valmistetun preformin mikrorakennetta kerroksittain. Ylhäältä alas kerrokset ovat: ydinkerros, keskikerros, pintakerros. Kuvassa oikealla on suurennos vasemman kuvan keskiosasta. Huomaa mittakaavat kuvissa.



Kuva 38. Metaani-happielikillä tuotetun preformin mikrorakennetta. Ylhäältä alas: ydinkerrosten, keskikerrosten ja pintakerrosten mikrorakennetta. Oikealla suurennos vasemmanpuoleisesta kuvasta. Yläoikealla olevassa kuvassa näkyy selvää poimuuntumista johtuen rakenteen aiheuttamista signaalihäiriöistä mikroskoopissa.

Metaaninäytteen sisimmät kerrosastut olivat vaikeimpia kuvantaa, sillä näytteestä saatavaa signaalia häiritsi ilmeisesti näytelastun mikrorakenne. Suurimmalla käytetyllä suurennoksella näkyikin selvää poimuuntumista Kuvassa 38 yläoikealla. Kuvasta nähdään, että mikrorakenteessa on eroja. Hiukkasten sintraantuneisuus vähenee selvästi ydinkerroksista pintakerrokseen päin, kuten odotettua. Pintakerroksissa yksittäisten hiukkasten muoto erottuu selvemmin eivätkä ne muodosta niin yhteensulautuneita rykelmiä kuin sisemmät kerrokset. Myös tyhjää tilaa eli huokoisuutta näkyy

pintakerroskuvassa enemmän. Nämä seikat selittävät kerroksen suurempaa ominaispinta-alaa ja pienempää tiheyttä. Kuvassa 39 on esitetty vety-happiliekillä tuotetun Perustapaus-preformin mikrorakennetta. Myös tässä näkyy, kuinka syvempien kerrosten hiukkasrykelmät ovat yhteensulautuneempia kuin pintakerrosten. Ydinkerrosnäyte on tässä otettu aivan prosessin alussa kuumalle, 1200-1300 °C lämpötilan ahiokaralle depositeineista kerroksista. Mikrorakenteessa näkyikin huomattavan paksuja yhteensintraantuneita hiukkasrykelmiä.



Kuva 39. Vety-happiliekillä tuotetun perustapaus-preformin mikrorakennetta. Ylhäältä alas: noin 1300 ° depositeineiden ensimmäisten kerrosten mikrorakennetta, keskikerrosten mikrorakennetta ja pintakerrosten mikrorakennetta. Oikealla suurennos vasemmanpuoleisesta kuvasta.

5.1.3 Kuituaihioiden ominaispinta-ala

Preformien kerrosnäytteiden BET-analysoidut ominaispinta-alat on esitetty Taulukossa 16. Ominaispinta-alojen arvoista arvioidaan Petit et al. (2010) tutkimuksesta mukailun Kuvan 15 avulla kerrosten tiheyttä ja muodostumislämpötilaa. Perustapaus-ajon sisäkerrosnäyte oli aivan ydinkerrosta, joka on muodostunut depositiossa ensimmäisenä arviolta 1300 °C lämpötilassa. Tästä syystä sen ominaispinta-ala on selvästi matalampi kuin muiden näytteiden vastaavien kerrosten. Muiden sisäkerrosnäytteiden paksuus oli hieman suurempi, jolloin jauheessa on mukana myös selvästi huokoisempaa kerrosta.

Perustapauksen ja Metaaniajon ominaispinta-alojen muutos kerrosten mukaan on samansuuntainen, mutta peruscase on joka kerrosnäytteessä tiheämpää kuin verrokkinsa, mikä näkyy myös mikrorakennekuviissa. Perustapauksen mikrorakenteessa näkyy suurempia tiheitä partikkelirykelmiä ja vähemmän onteloalueita, kun taas metaaniajosten mikrorakenteessa näkyy selvempiä pieniä yksittäishiukkasia ja suurempia onteloalueita. Huomattava ero sisäkerrosnäytteen ominaispinta-aloissa on suureksi osaksi näytteenvalinnallinen syy, kuten yllä selvennetty. Keski- ja pintakerrosten välinen ero taas kertoo eroista prosessissa. Suurin yksittäinen muutos ajoissa on käytetty prosessiliekki: Perustapauksessa on käytetty vety-happiliekkiä, kun taas Metaaniajossa on käytetty metaaniliekkiä. Liekkien lämpötilaero on suuri, ja vety-happiliekki on näistä kahdesta huomattavasti kuumempi. Tämä selittää eron ominaispinta-aloissa, sillä kuuma liekki tuottaa kuituaihion korkeamman pintalämpötilan, jolloin muodostuu tiheämpi rakenne kuin viileämmällä liekillä.

Ominaispinta-ala vähenee kuituaihionäytteissä ytimestä pinnalle siirryttäessä vain Parametritestaus-ajon keski- ja pintakerrosten välillä. Näiden kerrosten näyteanalyysien perusteella kuituaihion pintalämpötila olisi itse asiassa ollut korkeampi myöhemmin ajossa, eli aihion luonnollinen viileneminen olisi saatu estettyä hyvin tehokkaasti.

Taulukko 16. BET-kaasuadsorptioanalyysillä mitatut ominaispinta-alat eri preformeille kerroksittain. Keskihajonnat $<0,1$ on esitetty kahdella desimaalilla.

Prosessiajo:				
Kerros:	Perustapaus	Metaaniajo	Lämpötilan hallinta	Parametritestaus
Sisäkerrokset	$4,1 \pm 0,05$	$15,8 \pm 1,0$	$10,6 \pm 0,1$	$13,5 \pm 0,03$
Keskikerrokset	$12,6 \pm 0,9$	$19,3 \pm 1,5$	$13,4 \pm 0,6$	$13,7 \pm 0,07$
Pintakerrokset	$22,9 \pm 2,5$	$27,8 \pm 3,3$	$16,0 \pm 0,5$	$12,5 \pm 0,5$

Taulukossa 17 on esitetty mitattuihin ominaispinta-aloihin perustuva laskennallinen partikkelikoko kullekin kerrosnäytteelle. Useassa artikkelissa muunnetaan ominaispinta-

ala helpommin käsitettäväksi partikkelikooksi kaavalla $d_p = 6/\rho \cdot SSA$, jossa SSA on ominaispinta-ala (*engl.* Specific Surface Area, (m²/g)) ja piidioksidin SiO₂ tiheys $\rho = 2,21$ g/cm³. Tämä kaava pätee vain, kun BET-analysoitu materiaali koostuu yksittäisistä pyöreistä hiukkasista, jotka eivät kosketa toisiaan. (Briesen et al. 1998; Kammler et al. 2001; Cho et al. 2009) Näin ollen kaava on oikeastaan vain apuväline helpottamaan suhteellisen eron arviointia eri ominaispinta-alojen välillä antamalla helpommin visualisoitavan arvon abstraktimmalle ominaispinta-alalle. Lasketuista arvoista nähdään, että Perustapaus-ajon preformin ydinkerrosten ominaispinta-ala on jo aivan liian pieni, että käytetty yhtälö keskimääräiselle hiukkasläpimitalle antaisi lähellekään järkeviä tuloksia tälle kerrokselle.

Taulukko 17. Taulukossa 16 mitattuihin ominaispinta-aloihin perustuva laskennallinen partikkelikoko eri preformeille kerroksittain.

Prosessiajo				
Kerros	Perustapaus	Metaaniajo	Lämpötilan hallinta	Parametritestaus
Sisäkerrokset	660	170	260	200
Keskikerrokset	220	140	200	200
Pintakerrokset	120	100	170	220

Taulukossa 18 on esitetty Petit et al. (2010) tuloksien perusteella arvioidut tiheydet mitattujen ominaispinta-alojen perusteella. Mitattuja ominaispinta-aloja on verrattu Kuvaan 15, josta on luettu mitattua ominaispinta-alaa vastaava lämpötila. Kuvasta 15 on tämän jälkeen edelleen luettu tätä lämpötilaa vastaava tiheys, joka olisi siis kulloisenkin näytteen arvioitu tiheys. Arvioitua tiheyttä voidaan pitää lähinnä suuntaa-antavana arviona, eikä tämän lisäksi Metaaniajon arvioituja tiheyksiä voi välttämättä pitää vertailukelpoisina muiden ajojen tulosten kanssa eri polttoaineesta johtuvan prosessiparametrien huomattavan eron vuoksi. Petit et al. (2010) tutkimuksessahan käytettiin nimittäin vety-happiliikkiä. Kuvasta 15 arvioidujen tiheyksien perusteella voitaisiin varovaisesti arvioida, että ajossa Parametritestaus on onnistuttu tarkimmin hallitsemaan kuituaihion pintalämpötilaa prosessin aikana. Tämä on jokseenkin yllättävää, sillä hallinta tapahtui tässä tapauksessa vähemmän hallitusti muuttamalla montaa parametria ajon aikana. Lämpötilan hallinta –ajossa muunneltiin vain yhtä parametria, mutta tästä huolimatta pintalämpötila muuttui siinä enemmän.

Perustapauksen kerrostiheyksissä näkyy huomattava muutos keski- ja pintakerrosnäytteen välillä. Tämän tuloksen perusteella kuituaihion pintalämpötilassa olisi myös tapahtunut huomattava muutos ajon keskivaiheen ja loppuvaiheen välillä. Metaaniajossa tapahtuva tiheyden lasku kerrosten muodostumisen myötä on näytteiden

perusteella tasaisempi. Tämä voi johtua osittain sattumasta BET-analyysin suorittamisessa: ehkäpä analysoitu jauhe, joka sisältää vain osan kaikesta kerrosnäytteestä valmistetusta jauheesta, sisälsi keskikerrosnäytteessä enimmäkseen tiheämmistä kerroksista muodostunutta jauhetta ja pintakerrosnäytteessä enimmäkseen huokoisemmista kerroksista muodostunutta jauhetta. Toisaalta, koska rinnakkaisnäytteiden välinen keskihajonta on noin 11 %, ovat näytteet melko samanlaisia. Näin ollen olisi melko epätodennäköistä, että molempien näytteiden analysoitu ominaispinta-ala eroaisi merkittävästi jauheen todellisesta ominaispinta-alasta.

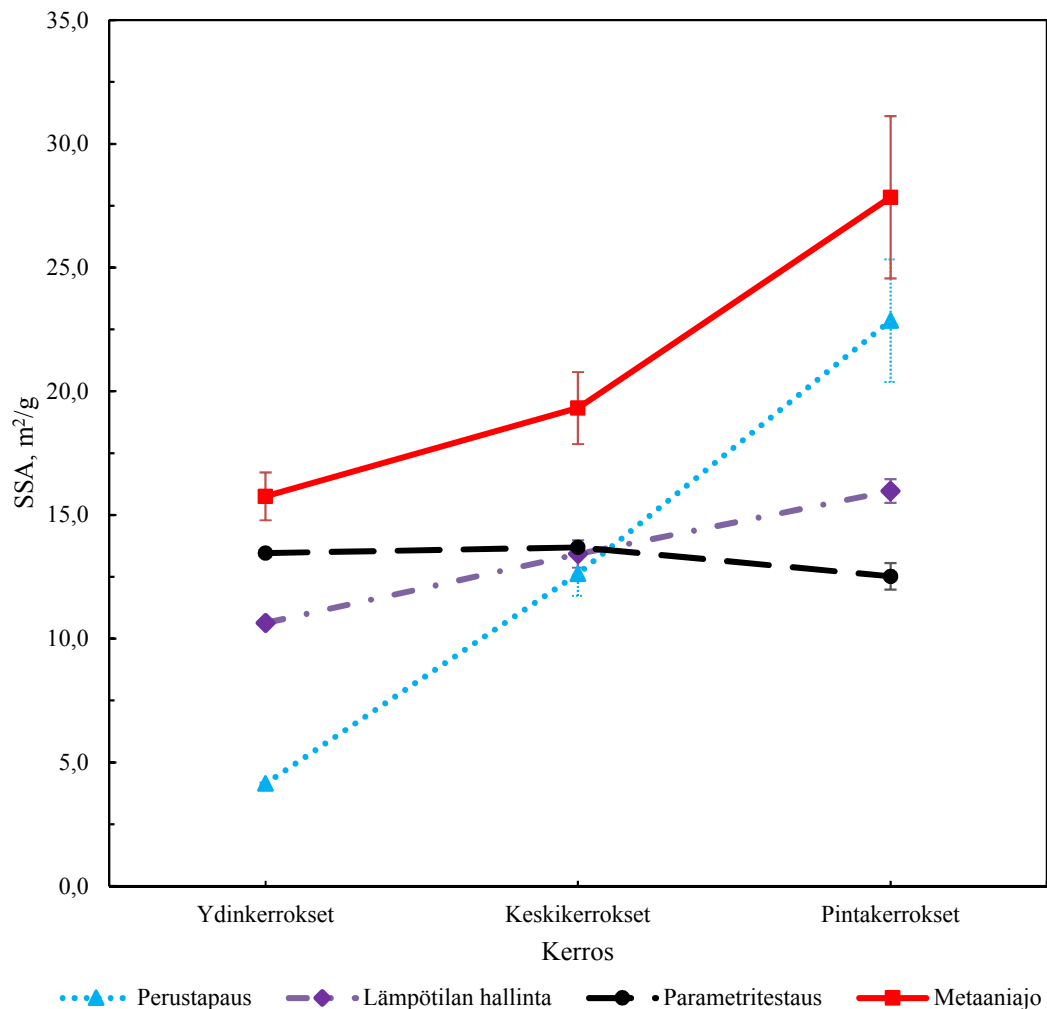
Taulukko 18. *Petit et al. (2010) mukaiset tiheydet Taulukossa 16 esitetyille mitatuille ominaispinta-aloille.*

Prosessiajo:				
Kerros	Perustapaus	Metaaniajo	Lämpötilan hallinta	Parametritestaus
Sisäkerrokset	0,68	0,49	0,61	0,57
Keskikerrokset	0,62	0,44	0,57	0,57
Pintakerrokset	0,38	0,37	0,50	0,58

Taulukossa 19 on esitetty Petit et al. (2010) tuloksien mukaan arvioidut pintalämpötilat piidioksidikerrosten deposition aikana mitattujen ominaispinta-alojen perusteella. Lämpötilat vaikuttavat melko järkeviltä ja vastaavuus Petit et al. (2010) mikrorakennekuviin on melko hyvä. Petit et al. (2010) tutkimuksen mikrorakennekuvat 1165 °C ja 1275 °C muodostuneista kerroksista voisivat olla selkeämmät, mutta niissä hiukkasten epämuodostuneisuus näyttäisi olevan korostuneempaa kuin tämän työn näytteiden ydinkerrosnäytteissä. Kerrosten välisten erojen visualisoinniksi on mitatut ominaispinta-alojen arvot keskihajontoineen ja niiden perusteella arvioidut pintalämpötilat esitetty Kuvissa 40 ja 41.

Taulukko 19. Petit et al. (2010) mukaiset pintalämpötilat mitattujen, Taulukossa 16 esitettyjen ominaispinta-alojen perusteella.

Kerros	Prosessiajo:			
	Perustapaus	Metaani	Lämpötilan hallinta	Parametritestaus
Sisäkerrokset	1400	1170	1300	1250
Keskikerrokset	1290	1100	1250	1250
Pintakerrokset	1040	1010	1190	1270

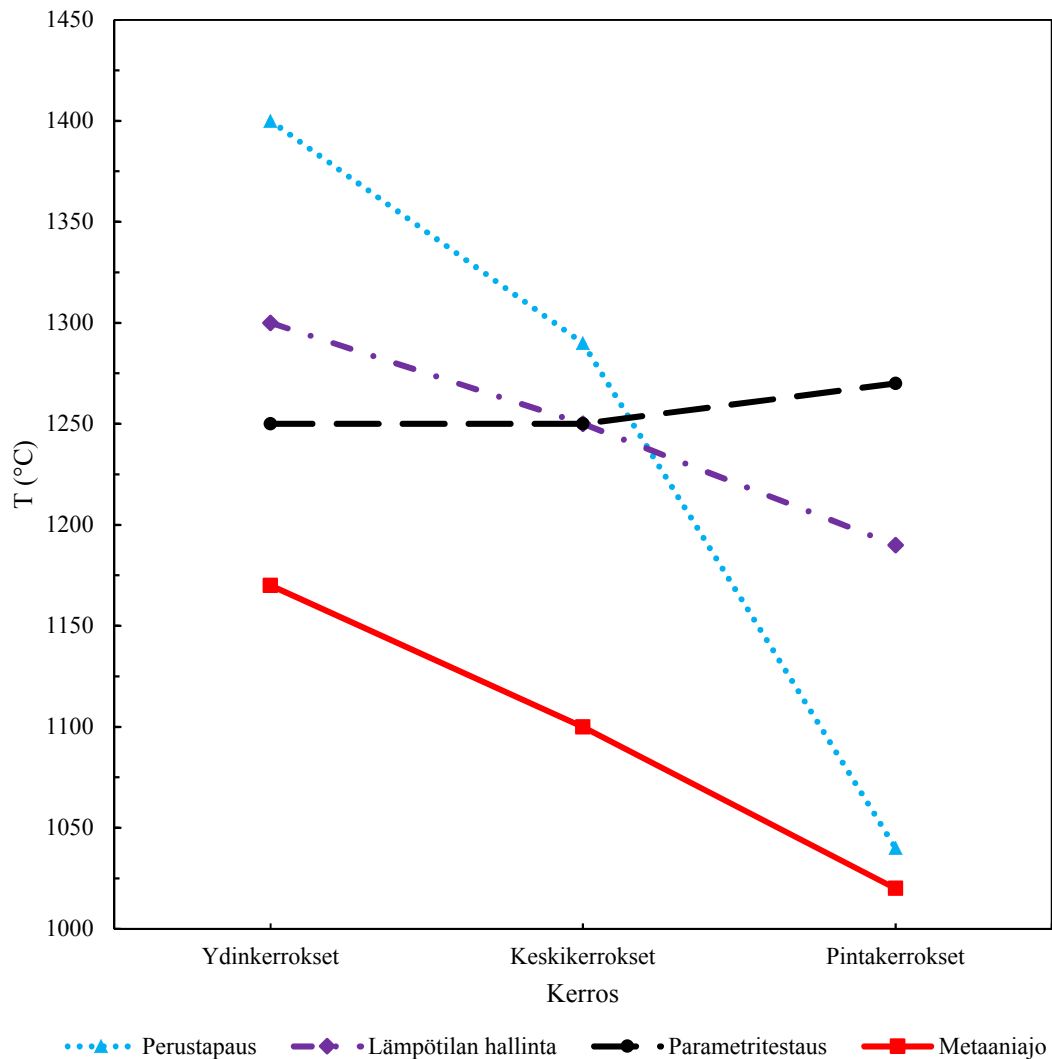


Kuva 40. BET-mitatut ominaispinta-alat keskihajontoineen.

Kaasuadsorptioanalysoitujen ominaispinta-alojen keskihajonta näyttää kasvavan mitatun ominaispinta-alan myötä eli huokoisen kerroksen lisääntyessä. Tämä voi johtua siitä, että radiaalisesti samankaksuinen kerros sisältää lähempänä preformin pintaa useampaa eri

tiheyksistä piidioksidia kuin lähempänä preformin ydinosaa. Tämä siis silloin, kun kyseessä ei ole lämpötilahallittu eli radiaalisesti tasatiheyksinen preformi.

Suurin virhe saadaan Perustapaus-ajon pintakerroksien lämpötilalle ja tiheydelle ominaispinta-alan keskihajonnan arvolla 11 %. Petit et al. (2010) kuvaajasta arvioituna keskihajonnan ala- ja ylärajalla pintalämpötilan arvoksi saadaan tällöin noin 1030-1100 °C ja tiheydeksi noin 0,37-0,44 g/cm³. Arvoiksi arvioitiin noin 1040 °C ja noin 0,38 g/cm³, jolloin suurin lämpötilavirhe olisi 5,8 % ja suurin tiheysvirhe 15,8 %. Vertailun vuoksi Metaaniajon pintakerroksille ominaispinta-alan keskihajonnan arvo oli suurempi, 12 %, mikä vastaisi 990-1020°C lämpötilaväliä ja 0,35-0,37 g/cm³ tiheysväliä. Arvioituihin arvoihin nähden maksimivirhe olisi tällöin 2,0 % lämpötilalle ja 2,8 % tiheydelle. Selvästi pienempi virhe tässä tapauksessa johtuu siitä, että Petit et al. (2010) kuvaajassa ominaispinta-ala-lämpötilakäyrä on jyrkempi suuremmilla ominaispinta-alan arvoilla eli huokoisemmille kuituaihion kerroksille. Pienemmällä ominaispinta-alan arvoilla pienelläkin muutoksella ominaispinta-alassa on huomattava vaikutus vastaaviin tiheyteen ja lämpötilaan.



Kuva 41. Taulukossa 19 esitetyt preformin pintalämpötilat kerroksittain.

Kuvia 40 ja 41 verrattaessa nähdään selvästi, että ominaispinta-alojen arvot ovat kääntäen verrannollisia preformin pintalämpötilalle. Käyrät ovat x-akselin suunnassa peilautuneessa järjestyksessä ja muodoltaan lähes identtisiä.

5.2 Laboratoriossa valmistetun valokuituaihion ominaisuudet

Tampereen teknillisen yliopiston Aerosolifysiikan laboratoriossa valmistettiin oma preformitestinäyte OMCTS:n soveltuvuuden nesteliikkiruiskutukseen tutkimiseksi. Prekursorina oli 1:1-tilavuussuhteinen OMCTS-IPA-liuos. Testiajo onnistui tuottamaan preformin, joskin se hajosi ajon loppuvaiheessa. Preformissa näkyi myös syylävirheitä, jotka lienevät peräisin ajon puhdistuvaiheiden kipinäinä preformille joutuneista suuremmista hiukkasista. Preformin tiheys arvioitiin valokuvan avulla MATLAB:lla tehdystä histogrammista.

Aluminaputki punnittiin ennen ja jälkeen deposition, ja massojen erotuksesta saatiin muodostuneen preformin massa, joka oli noin 3,5 g. Kammion lattialta kerättiin vielä suurimmat preformista murtuneet palaset, ja niiden massaksi punnittiin 0,4 g. Näin ollen saadun preformin kokonaismassa olisi ollut noin 3,9 g.

Liuosta kului kokonaisuudessaan ajon aikana noin 560 ml, ottaen huomioon arviolta 5 % massahukan puhdistuksesta johtuen. Teoreettinen maksimituotto 70 min depositiolle käyttämällämme liuksella ja syötöllä 5,54 ml/min on noin 147 g ja kokonaissaannoksi kokeessa saatiin tämän perusteella 2,65 %, mikä on hyvin alhainen arvo – esimerkiksi Petit ym. tutkimuksessa alhaisin saanto oli 4 % luokkaa. Toisaalta koetta voidaan pitää eräänlaisena *proof-of-concept*-onnistumisena: LFS-menetelmän todettiin sopivan hiukkasten keräämiseen pyörivälle tangolle, kun prekursorina on suuren konsentraation OMCTS-isopropanoliliuos. Myöhemmissä kokeissa voitaisiin tämän pohjalta esimerkiksi tutkia eri parametrien vaikutusta saantoon tarkemmin.

Huonoon saantoon vaikuttivat luultavasti liian alhainen pintalämpötila aluminaputkessa eli poltin oli liian kaukana putkesta. Poltin oli liian kaukana myös siinä mielessä, että liekissä näkyvä reaktioalue loppui jo ennen puoltaväliä polttimen ja putken etäisyydestä, jolloin muodostuvilla hiukkasilla on paljon aikaa levitä ympäröivään ilmaan. Tällöin preformille ajautuvan hiukkaslukumäärän suhde kaikkeen syntyvään piidioksidiin on hyvin pieni. Depositionopeus olisi edellisen perusteella tässä kokeessa ollut 56 mg/min.

Seuraavassa kokeessa polttimen voisi tuoda lähemmäs, vähintään 10 cm etäisyydelle putkesta, jotta depositiopinnan lämpötila nousisi ja hiukkaset eivät leviäisi yhtä paljon ympäristöön, vaan keskittyisivät paremmin preformille. Optimin saannon ja pintalämpötilan yhdistelmän löytäminen tälle koejärjestelylle vaatisi useita lisäkokeita.

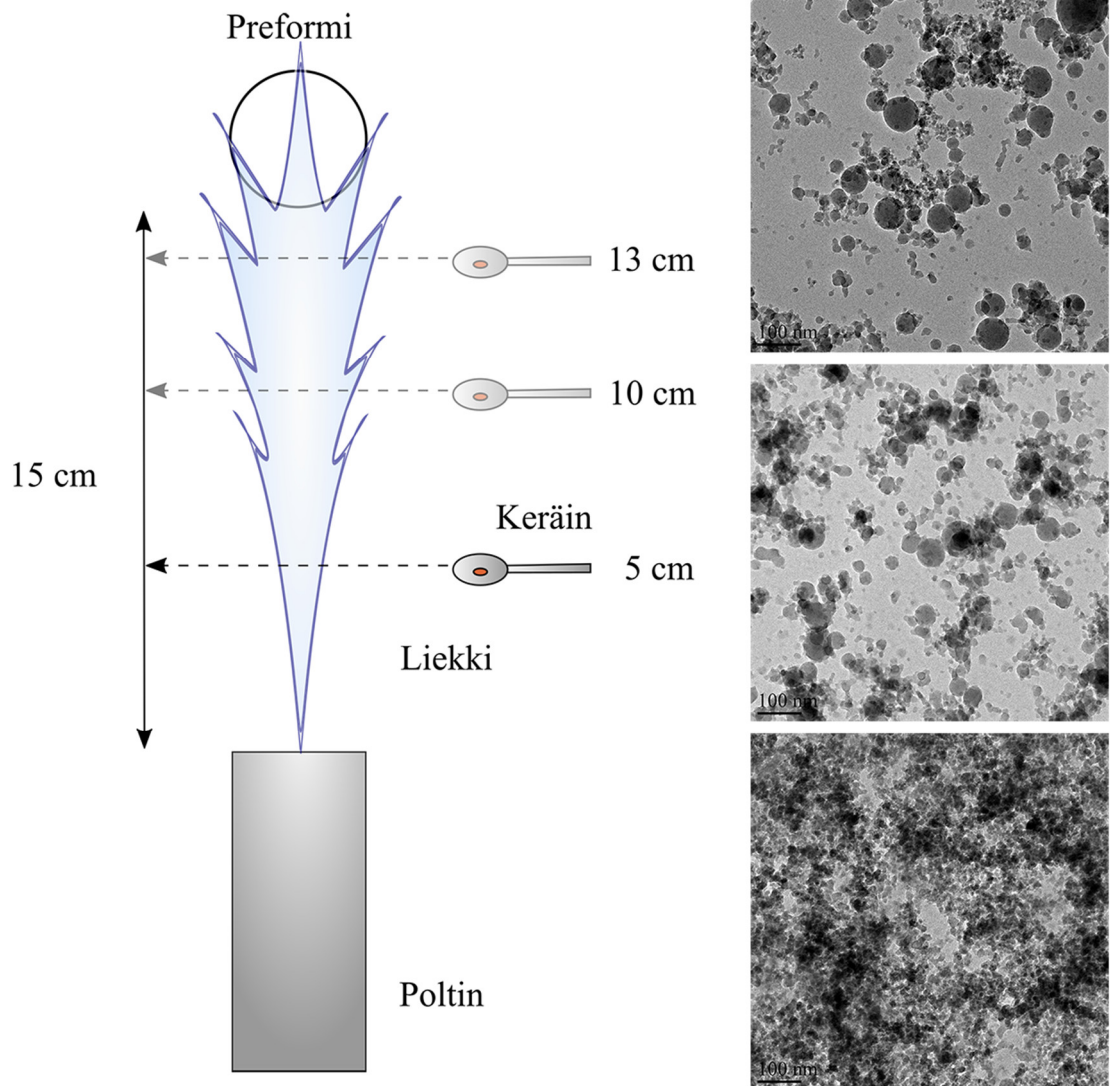
5.2.1 Liekistä kerättyjen hiukkasten morfologia

Laboratiokokeen nesteliekkiruiskutusliekistä otettiin hiukkasnäytteet pyyhkäisemällä näytekeraäin nopeasti liekin läpi noin 5, 10 ja 13 cm etäisyyksillä polttimen päästä. Etäisyyden tarkkuuden voisi tässäkin tapauksessa ajatella olevan ± 1 cm kolmiulotteisesti inhimillisestä virheestä johtuen. Kerätyt hiukkaset on esitetty Kuvassa 42. Teollisuuden prosessiliekien keräyspisteiden N1 ja N2 keräysetäisyyden 12 cm voisi lisäksi ajatella olevan jokseenkin vastaavat uloimman laboratoriohiukkasnäytteen keräysetäisyydelle 13 cm, jolloin näytteitä voidaan verrata toisiinsa pienellä varauksella. LFS-prosessista kerätyt hiukkaset olivat jakautuneet näytealustoille hyvin tasaisesti ja näkymä oli hyvin samanlainen, mitä tahansa kohtaa näytealustasta mikroskoopilla tarkasteltiin. Tasainen levittäytyminen kertoo kokeessa käytetyn polttimen hyvästä pirsrottamisesta.

Hiukkasten konsentraatio alustalla pienenee, kun etäisyys polttimesta kasvaa, mikä kertoo pirskotuksesta ja, kuten teollisuusprosessissakin, hiukkasten leviämisestä ympäristöön. 5 cm etäisyydeltä kerätyssä näytteessä hiukkasia on kerääntynyt suuriksi

tasaisiksi alueiksi suuren konsentraation vuoksi, kun taas 13 cm etäisyydeltä kerätyssä näytteessä näkyy jo selviä tyhjiä alueita. Hiukkaset myös kasvavat matkatessaan liekissä: 5 cm etäisyydeltä kerätyt hiukkaset ovat arviolta 5-30 nm läpimittaisista hiukkasista koostuvia agglomeraatteja, 10 cm etäisyydeltä kerätyt vaihtelevat puolestaan voimakkaasti sintraantuneista agglomeraateista jopa 80 nm läpimittaisiin pallomaisiin yksittäishiukkasiin ja 13 cm etäisyydeltä kerätyt pallomaiset yksittäishiukkaset ovat suurimmillaan jopa 120 nm läpimittaisia, tosin keskimäärin lähempänä 80 nm ja alle. Teollisuuden prosessiliekkin N-näytteistä löytyi puolestaan yleisemmin jopa 100 nm läpimittaisia yksittäisiä pyöreitä hiukkasia.

Hiukkasnäytteiden suurin ero teollisuus- ja laboratorioprosessin välillä lienee hiukkaskonsentraatio liekissä: LFS-kokeessa piidioksidia muodostuu liekissä täydellisellä reaktiolla noin 2,1 g/min, kun taas teollisuusliekissä muodostumisnopeus on moninkertainen. Tämä näkyy erityisesti siinä, että teollisuusliekistä kerätyt N-näytteet ovat pääosin täynnä hiukkasia. Myös suuria pallomaisia yksittäishiukkasia on N-näytteissä enemmän laboratoriokokeessa 13 cm etäisyydeltä kerättyihin verrattuna. Koska teollisuusliekissä on suurempi hiukkaskonsentraatio, on hiukkasten todennäköisyys törmätä toisiinsa myös suurempi. Tällöin hiukkasten on todennäköisempää myös koaguloitua suuremmiksi yksittäishiukkasiksi, kun liekki on tarpeeksi kuuma. Liekin vähemmän kuumilla alueilla muodostuvat agglomeraatit ovat lisäksi suuren hiukkaskonsentraation liekissä todennäköisesti pitempiketjuisia kuin pienen hiukkaskonsentraation liekissä.



Kuva 42. Aerosolifysiikan laboratorion LFS-kokeessa kerätyjä hiukkasia. Ylhäältä alas: 13 cm, 10 cm ja 5 cm etäisyydeltä polttimen otsapinnasta kerätyjä hiukkasia. Mittakaava kuvissa 100 nm.

5.2.2 Kuituaihion rakenne

Preformi koostui hyvin huokoisesta piidioksidista: synteesikammion lattialta kerätyt piidioksidikerrostumapalat murtuivat hyvin herkästi pinseteillä käsiteltäessä. Palasten koostumus muistutti vaahtokarkkia, joka murtuu tiivistyneen hiekan tavoin.

MATLAB:n avulla valokuvasta määritetyn histogrammin antama pyörähdystilavuus kappaleelle oli noin $22,3 \text{ cm}^3$ ja näin ollen preformin keskimääräinen tiheys olisi noin $0,18 \text{ g/cm}^3$, mikä vastaa Petit et al. (2010) tulosten mukaan $800 \text{ }^\circ\text{C}$ pintalämpötilaa. Tämän suuntainen tiheyden arvo vaikuttaa järkevältä, ottaen huomioon kuinka huonosti piidioksidikerrostuma pysyy koossa. Liekin kohdalta preformista optisella käsi pyrometrillä emissiivisyydellä 0,95 mitattu lämpötila vaihteli $400\text{-}600 \text{ }^\circ\text{C}$ välillä, 45° kulmassa mitattu preformin keskilinjan ja preformin lakipisteen välillä vaihteli $600\text{-}800$

°C välillä ja aivan preformin laelta mitattu vaihteli välillä 1200-1300 °C. Puhdistusvaiheen jälkeen mitatut arvot olivat vastaavasti 200 °C, 400-500 °C ja 1300 °C. Hetkellinen pintalämpötilan maksimiarvo depositiossa preformin laella tällä emissiivisyydellä oli 1360 °C. Pyrometrin mittauspisteet on esitetty työssä aiemmin Kuvassa 26.

Taulukossa 20 on esitetty 8-14 mikrometrin aallonpituusalueella toimivan käsipyrometrin mitaamat lukemat pintalämpötilalle eri emissiivisyyksillä. Mittauslukemien suhteellisen laaja väli johtuu käden tärinästä johtuvasta mittauspisteen siirtymästä preformin pinnalla. Koejärjestelyä voisi tulevaisuudessa parantaa kiinnittämällä käsipyrometri erilliseen tukeen ja suuntaamalla se yhteen pisteeseen preformilla, jolloin mittauksesta saataisiin tarkempi.

Taulukko 20. Aallonpituusalueella 8-14 μm toimivalla käsipyrometrillä mitatut pintalämpötilat eri emissiivisyyksillä eri kohdista preformia. Asteluvut selvennetty työssä aiemmin Kuvassa 26.

Emissiivisyys	0,95	0,80	0,70
Mittauskohta			
0°	400-600°C	400-500°C	400-600°C
45°	600-800°C	700-800°C	600-800°C
90°	1200-1300°C	1300-1400°C	1400-1600°C

Koska väärällä emissiivisyydellä mitattu lämpötilan arvo vääristyy sitä enemmän, mitä korkeampaa lämpötilaa mitataan, voitaisiin näiden tulosten perusteella sulkea emissiivisyys 0,70 pois tälle kokeelle sopivista: lakipisteen lämpötila näyttää suurempia arvoja suuremmalla välillä kuin kaksi muuta emissiivisyyttä. Taulukossa 21 on havainnollistettu, kuinka väärä emissiivisyyden arvo vaikuttaa lämpötilan mittausarvoon riippuen käytetyn pyrometrin keskimääräisestä aallonpituudesta.

Aluminaputki ei juurikaan lämmennyt putken pitkittäissuunnassa. Kerääntyneen piidioksidin keskiosan ja loppuosan välimatkan keskipisteessä mitattu lämpötila oli enää noin 200 °C astetta (hetkellinen maksimi 360°C), ja piidioksidikerrostuman päissä enää noin 50 °C. Kuvassa 43 on esitetty laboratoriossa valmistettu piidioksidipreformi. Kuvassa näkyy kaasuvirtausten paljaaksi repimä alue ja pienet syylät, jotka ilmestyivät preformiin kokeen loppuvaiheessa. On mahdollista, että puhdistusvaiheissa syntyneitä kipinöitä olisi lentänyt

Taulukko 21. Pyrometrin mittaaman lämpötilalukeman virhe (°C), joka johtuu 1 % emissiivisyysvirheestä. Mukailtu lähteestä (Weckström 2005).

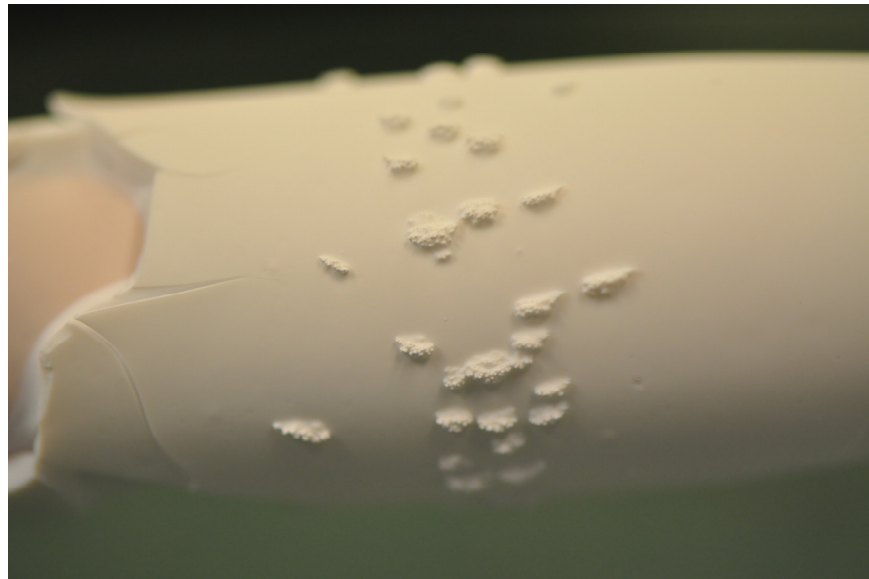
keskim. aallon- pituus (µm)	0,65	0,9	1,64	2,3	3,4	3,9	4,5	5	7,9	10,6	0,78 - 1,06
lämpötila (°C)											
-50									1,8	1,3	
0									0,3	0,3	
50				0,1	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
100			0,2	0,2	0,3	0,3	0,4	0,4	0,5	0,6	
200			0,3	0,4	0,5	0,6	0,7	0,8	1,1	1,2	
300			0,4	0,5	0,8	0,9	1,0	1,1	1,6	1,9	
400		0,3	0,5	0,7	1,1	1,2	1,4	1,5	2,2	2,6	
500		0,4	0,7	1,0	1,4	1,6	1,8	2,0	2,9	3,3	
750		0,7	1,1	1,7	2,5	2,8	3,1	3,4	4,7	5,3	12,2
1000	0,7	1,1	1,7	2,5	3,7	4,1	4,6	5,0	6,7	7,4	15,3
1500	1,4	1,8	2,7	4,3	6,2	6,7	7,4	7,9	10,1	10,9	21,3
2000	2,3	3,3	4,8	7,6	10,4	11,2	12,1	12,8	15,5	16,5	33,1
2500	3,5	4,9	6,9	10,8	14,3	15,2	16,3	17,1	20,2	21,2	45,4
3000	4,8	6,7	9,3	14,3	18,4	19,5	20,7	21,6	24,9	26,0	59,9

preformille ja ne olisivat vaikuttaneet siitä lähtien piidioksidikerrosten muodostumiseen ja johtaneen tämänkaltaisiin syylisiin rakenteeseen. Eräissä Corningin patentissa mainitaan, että liian suuret preformille iskeytyneet hiukkaset aiheuttavat preformin pinnan nousemisen lähellään korkeammalle muuhun pintaan nähden, jolloin tälle alueelle ajautuu enemmän lämpöä. Tämä johtaa puolestaan suurempaan termoforeesiin, jolloin tämä virhe preformissa kasvaa entisestään preformin kasvun loppuun asti. Tällaisia niin sanottuja virheklustereita kutsutaan myös syylävirheiksi, ja ne ovat muodoltaan viivamaisia, suppilomaisia tai kukkamallisia. (Blackwell et al. 2001) Testinäytteeseen muodostuneet syylävirheet muistuttavat pieniä kukintoja, joten ne kuulunevat

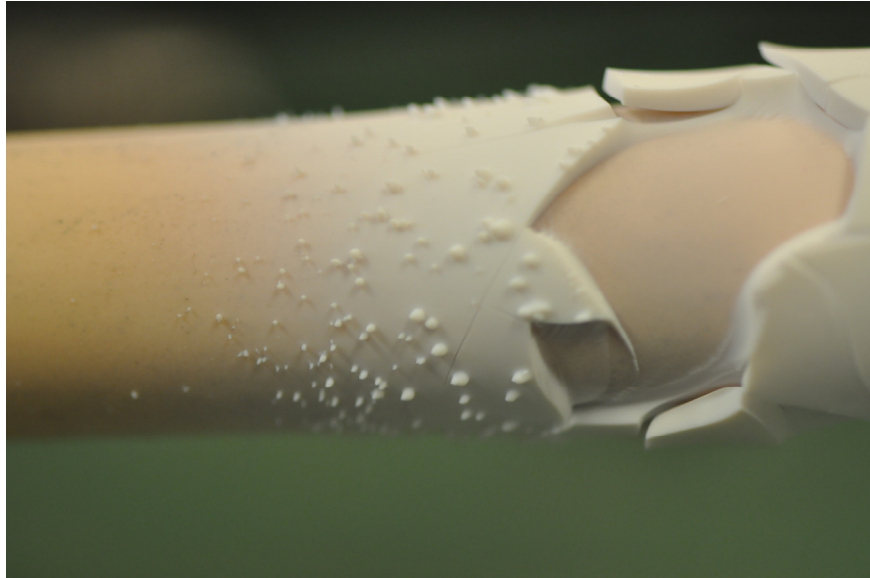
kukkamallisiin virheisiin. Preformin reunamilla on puolestaan pieniä kartiomaisia piikkejä muistuttavia syylävirheitä, jotka lienevät patentissa mainituista lähinnä suppilovirheitä. Kuvassa 43 on esitetty valokuva valmistetusta testinäytteestä, ja kuvissa 44 ja 45 on lähikuvia syylävirheistä preformin pinnalla.



Kuva 43. Laboratoriossa LFS-menetelmällä valmistettu testinäyte piidioksidipreformista.



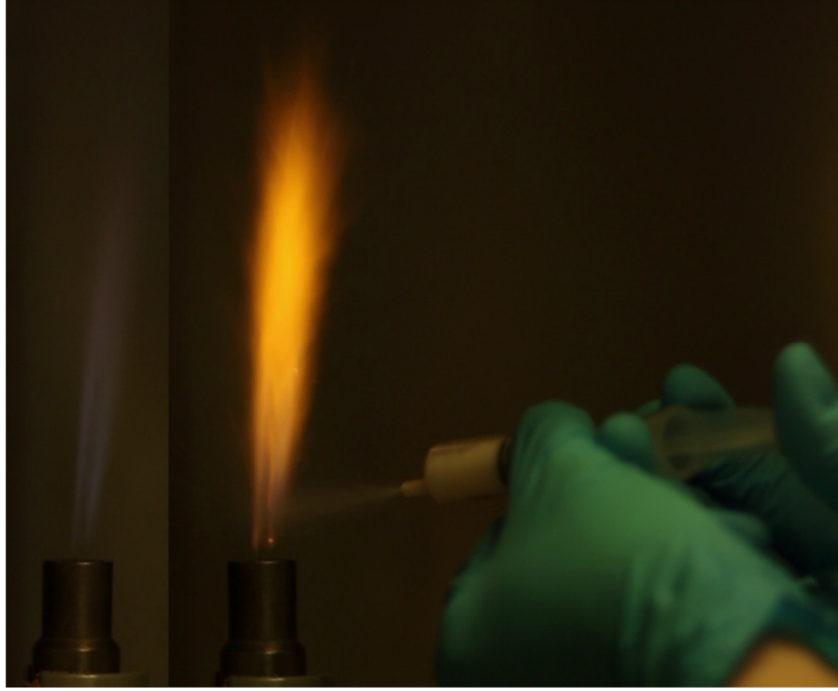
Kuva 44. Preformin kukkamallisia klusterivirheitä.



Kuva 45. Preformin suppilomallisia klusterivirheitä.

5.3 Piidioksidihiuksasten väri liekissä

Kun Koda & Fujiwara (1988) tutkimuksessa silaania poltettiin ilmassa, oli liekki pienellä konsentraatiolla vaaleankeltainen ja konsentraation lisääntyessä väri muuttui kirkkaan oranssiksi. Väriin arvioitiin emissiospektroskopian perusteella olevan peräisin liekissä syntyvien piidioksidihiuksasten mustan kappaleen säteilystä noin 1700 K lämpötilassa. (Koda & Fujiwara 1988) Aerosolifysiikan laboratoriossa tehtiin koe, jossa vetyhappiliekkiin syötettiin nopeasti 7 nm läpimittaisia piidioksidinanohiuksia jauheena yksinkertaisella muoviruiskulla. Sinertävä vetyhappiliekki muuttui voimakkaan keltaoranssiseksi, kun jauhetta ruiskutettiin liekkiin. Väri ei johdu liekin viilenemisestä, sillä vetyhappiliekki pysyi sinertävänä, vaikka siihen puhallettiin suoraan typpeä laboratorion typpilinjasta. Tehdyn kokeen ja Koda & Fujiwaran tulosten perusteella voidaan näin ollen sanoa, että piidioksidihiuksaset hehkuvat korkeassa lämpötilassa kirkkaan oransseina, kun niiden konsentraatio on tarpeeksi suuri. Kuvassa 46 nähdään ero liekkien väreissä kokeen aikana.



Kuva 46. Piidioksidhiukkaset vety-happiliekissä. Vasemmalla puhdas vety-happiliekki, oikealla 7 nm piidioksidijauhetta liekissä.

6. JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä diplomityössä tutkittiin oktametyylisyklotetrasiloksaania OMCTS lähtöaineena optisen kuidun valmistuksessa. Toisin kuin yleisesti ja jo pitkään käytetyn piitetrakloridin SiCl_4 tapauksessa, ei OMCTS:n hydrolyysireaktiossa synny sivutuotteena lainkaan ympäristölle haitallista ja laitteistoa vaurioittavaa kloorikaasua, jota tarvitsisi puhdistaa pakokaasuista. Tämä alentaa kuidunvalmistuksen kuluja huomattavasti. OMCTS:a on saatavilla runsaasti ja hyvin puhtaana. Piin osuus OMCTS-molekyylissä on suuri, ja prosessin tuottavuus on OMCTS:a käytettäessä vähintään yhtä hyvä kuin SiCl_4 :lla, ja voi prosessin alussa olla jopa huomattavasti tehokkaampi. Organometallisen luonteensa johdosta OMCTS:n palamislämpö on suuri, mikä vaikuttaa prosessiliekin lämpötilaan ja tätä kautta muodostuviin piidioksidihukkasiin. Piitetrakloridista oktametyylisyklotetrasiloksaaniin siirryttäessä on tärkeää valmistaa OMCTS:lle paremmin sopiva poltin, jotta voidaan tehostaa prosessin tuottavuutta. OVD-prosessissa lähtöaineen syöttölinjassa tulee OMCTS:n kanssa käyttää korkeampaa lämpötilaa kuin piitetrakloridin tapauksessa, sillä OMCTS vaatii tehokasta höyrystymistä varten 150-200°C lämpötilan. Liian suurella syöttölinjan lämpötilalla tai hapen kanssa ennenaikaisesti reagoidessaan OMCTS voi geeliytyä, mikä voi johtaa syöttölinjan ja polttimen vähintään osittaiseen tukkeutumiseen. Tämä on ongelma etenkin monipoltinjärjestelmissä, kun halutaan poltinten toimivan mahdollisimman samankaltaisesti koko prosessin ajan homogeenisen preformin valmistamiseksi.

Depositioinnin lämpötila määrittää OVD-prosessissa muodostuvien piidioksidikerrosten mikrorakenteen ja tätä kautta tiheyden. Lähtöaineen ominaisuudet, kuten palamislämpö ja höyrönpaine vaikuttavat muodostuvaan liekkiin sekä käytettävän laitteiston ja itse prosessin parametreihin. Hyvälaatuisen, jatkokäsittelyyn sopivan preformin valmistuksessa tulisi keskittyä pitämään depositioinnin pintalämpötila vakiona. Tällöin muodostuu preformi, jonka tiheys on joka kerroksessa sama. Pintalämpötilan hallinta vaatii hyvää tietämystä prosessista ja parametrien vaikutuksesta liekin lämpöarvoon suhteessa preformin ajonaikaiseen läpimitan kasvuun, ja muutokset yhdessä parametrissa ovat erilaiset kullekin lähtöaine-polttoaineyhdistelmälle.

Preformin eri kerrosten muodostumislämpötilojen arviointiin ja vertailuun soveltuu ominaispinta-alan mittaus BET-kaasuadsorptiomenetelmällä, jos lämpötiladataa ei ole ajalta saatavilla tai halutaan numeroarvoja eri kerrosten vertailemiseksi. Tarkalleen saman kerroksen ominaispinta-alaa on tosin vaikea tutkia, sillä kerrokset ovat ohuita. Paksumpi näytepala helpottaa näytteenvalmistusta, mutta tällöin on tuloksien tulkinnessa otettava huomioon huokoisuuden kasvu preformissa ytimeistä pintakerrokseen mentäessä.

Nesteliiekkiruiskutus soveltuu hiukkasten kerryttämiseen huokoiseksi preformiksi pyörivälle depositioinnille käytettäessä prekursorina OMCTS-IPA-liuosta.

Nesteliekkiruiskutuksella kuituaihiota kerryttäessä tulee huolehtia liuksen hyvästä palamisesta, sillä liian suuret preformille joutuneet hiukkaset johtavat usein syylävirheisiin, jotka aiheuttavat virheellistä kuitua. Yksikin syylävirhe voi johtaa kilometrien kuituhukkaan, joten sopivien valmistusparametrien hakeminen on tärkeä osa kuituaihionvalmistusprosessia.

Sekä OVD- että LFS-prosessissa muodostuvien piidioksidishiukkasten konsentraatio alenee etäisyyden kasvaessa sekä polttimesta että liekin keskilinjasta. Yksittäiset pallomaiset piidioksidishiukkaset voivat koagulaation kautta kasvaa selvästi yli 100 nm läpimittaisiksi ennen ajautumistaan preformille. Suurimmat tämän työn hiukkasnäytteiden agglomeraatit ovat mikrometrien kokoluokkaa. Prosessiliekki sintraa kuituaihiolla muodostuvia piidioksikerroksia, ja kuumimmassa pintalämpötiloissa muodostuneissa mikrorakenteissa näkyy vahvasti sintraantuneita, hyvinkin epämuodostuneita hiukkasrykelmiä. Viileämissä lämpötiloissa muodostuneissa mikrorakenteissa voidaan vielä erottaa selvästi yksittäisiä, pieniä pallomaisia hiukkasia.

Mielenkiintoinen jatkotutkimuksen aihe olisi etsiä polttimen ja depositiopinnan välinen optimietäisyys laboratorion LFS-kokeessa saannon maksimoimiseksi eri lähtöaineille. Lisäksi voisi tutkia, eroavatko eri lähtöaineiden liekeissä muodostuvat hiukkaset toisistaan ja millä tavalla. Myös eroja syntyvissä mikrorakenteissa olisi mielenkiintoista tutkia ja vertailla.

LÄHTEET

- (Ab Rani et al. 2014) Ab Rani, M.A. et al. The Potential of Methylsiloxanes as Solvents for Synthetic Chemistry Applications. *Green Chemistry*, 16(3), 2014, p.1282.
- (Alfa Aesar 2017) Alfa Aesar. Verkkosivu, 2017. Saatavissa (viitattu 7.8.2017): <https://www.alfa.com/en/>.
- (Aromaa et al. 2013) Aromaa, M., Pimenoff, J.A. & Mäkelä, J.M. Liquid Flame Spray as a Means to Achieve Nanoscale Coatings with Easy-to-Clean Properties. Teoksessa W. A. Daoud & W. S. Tung, eds. *Self-Cleaning Materials and Surfaces: A Nanotechnology Approach*. Wiley-Blackwell, 2013, pp.229–252.
- (Ball et al. 2004) Ball, L.J. et al., Burners for Producing Boules of Fused Silica Glass, Pat. US 6,751,987 B1, Hak.nro 09/787,399, 17.9.1999, (22.6.2004), 12 p.
- (Barnes & Gentle 2005) Barnes, G.T. & Gentle, I.R. Adsorption at the Gas-Solid Interface. Teoksessa *Interfacial Science - an Introduction*. Oxford University Press, 2005, pp. 166–176.
- (Bautista & Atkins 1991) Bautista, J.R. & Atkins, R.M. The Formation and Deposition of SiO₂ Aerosols in Optical Fiber Manufacturing Torches. *Journal of Aerosol Science*, 22(5), 1991, pp.667–675. Saatavissa (viitattu 5.4.2017): <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/002185029190019E>.
- (Binnewies & Jug 2000) Binnewies, M. & Jug, K. The Formation of a Solid from the Reaction $\text{SiCl}_4(\text{g}) + \text{O}_2(\text{g}) \rightarrow \text{SiO}_2(\text{s}) + 2 \text{Cl}_2(\text{g})$. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2000(6), 2000, pp.1127–1138.
- (Blackwell et al. 2001) Blackwell, J.L. et al., Method for Forming Silica by Combustion of Liquid Reactants Using Oxygen, Pat. US 6,312,656 B1, Hak.nro 08/903,501, 30.7.1997, (6.11.2001), 11 p.
- (Briesen et al. 1998) Briesen, H., Fuhrmann, A. & Pratsinis, S.E. The Effect of Precursor in Flame Synthesis of SiO₂. *Chemical Engineering Science*, 53(24), 1998, pp.4105–4112. Saatavissa (viitattu 5.4.2017): <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S000925099800219X>.
- (Brunauer et al. 1938) Brunauer, S., Emmett, P.H. & Teller, E. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemical Society*, 60(1), 1938, pp.309–319. Saatavissa: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja01269a023>.

(Cain et al. 1999) Cain, M.B. et al., Precision Burners for Oxidizing Halide-free Silicon-containing Compounds, Pat. US 5,922,100, Hak.nro 08/729,305, 15.10.1996, (13.7.1999), 12 p.

(Chaffee 2012) Chaffee, D.C. The Coming Market for Optical Fiber and Cable. *Photonics Spectra*, 2012. Saatavissa: <https://www.photonics.com/Article.aspx?AID=49953>.

(Cho et al. 1998) Cho, J., Kim, J. & Choi, M. An experimental study of heat transfer and particle deposition during the outside vapor deposition process. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 41(2), 1998, pp.435–445. Saatavissa (viitattu 5.4.2017): <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0017931097001397>.

(Cho et al. 2009) Cho, K. et al. Mechanisms of the Formation of Silica Particles from Precursors with Different Volatilities by Flame Spray Pyrolysis. *Aerosol Science and Technology*, 43(9), 2009, pp.911–920. Saatavissa (viitattu 5.4.2017): <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786820903025986>.

(Davidson & Thompson 1976) Davidson, I.M.T. & Thompson, J.F. Kinetics of the Oxidation of Octamethylcyclotetrasiloxane in the Gas Phase. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 72, 1976, pp.1088–1095.

(Davidson & Thompson 1975) Davidson, I.M.T. & Thompson, J.F. Kinetics of the Thermolysis of Octamethylcyclotetrasiloxane in the Gas Phase. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1: Physical Chemistry in Condensed Phases*, 71, 1975, pp.2260–2265.

(Dobbins & McLay 1991) Dobbins, M.S. & McLay, R.E., Method of Making Fused Silica by Decomposing Siloxanes, Pat. US RE39,535 E, Hak.nro 08/833,620, 7.4.1997, (3.4.2007), 12 p.

(Evonik Industries 2010) Evonik Industries. GPS Safety Summary - Silicon Tetrachloride. Verkkosivu, 2010. Saatavissa (viitattu 18.7.2017): http://corporate.evonik.de/_layouts/Websites/Internet/DownloadCenterFileHandler.ashx?fileid=1174.

(Fabian 2013) Fabian, H., Verfahren zur Herstellung von Synthetischem Quarzglas durch Abscheidung von SiO₂-Soot aus der Dampfphase auf einer Unterlage, Pat. WO 2013/076192 A1, Asiak.nro PCT/EP2012/073340, 22.11.2012, (30.5.2013), 54 S.

(Fabian & Röper 2013a) Fabian, H. & Röper, J., Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas durch Abscheidung aus der Dampfphase und mittels Zerstäubung des flüssigen Siloxaneinsatzmaterials, Pat. WO 2013/076195 A1, Asiak.nro PCT/EP2012/073345, 22.11.2012, (30.5.2013), 35 S.

(Fabian & Röper 2013b) Fabian, H. & Röper, J., Verfahren zur Herstellung von synthetischem Quarzglas nach der Sootmethode, Pat. WO 2013/076193 A1, Asiak.nro PCT/EP2012/073341, 22.11.2012, (30.5.2013), 60 S.

(Flaningam 1986) Flaningam, O.L. Vapor Pressures of Poly(dimethylsiloxane) Oligomers. *J. Chem. Eng. Data*, 31(3), 1986, pp.266–272.

(Fogliani & Tregambe 2013) Fogliani, S. & Tregambe, C., Method for Producing an Optical Fiber Preform, Pat. US 8,516,855 B2, Hak.nro 10/475,750, 16.4.2002, (27.8.2013), 9 p.

(Gismalla 2000) Gismalla, H.H. *Direct Synthesis of Organic Silicates*, diplomityö. Khartoumin yliopisto, 2000. s. 19. Saatavissa: http://www.iaea.org/inis/collection/NCLCollectionStore/_Public/32/030/32030697.pdf.

(Graham & Alam 1991) Graham, G.M. & Alam, M.K. Experimental Study of the Outside Vapor Deposition Process. *Aerosol Science and Technology*, 15(1), 1991, pp.69–76. Saatavissa (viitattu 5.4.2017): <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786829108959514>.

(Hawtof 2003) Hawtof, D.W. et al, Method and Apparatus for Forming Fused Silica by Combustion of Liquid Reactants, Pat. US 6,565,823 B1, Hak.nro 08/767,653, 17.12.1996, (20.5.2003), 12 p.

(Hayes 2014) Hayes, T.L. Scanning Electron Microscope. *AccessScience (McGraw-Hill Education)*. Verkkosivu, 2014. Saatavissa (viitattu 9.8.2017): <https://www.accessscience.com/content/scanning-electron-microscope/604400>.

(Hinds 1999) Hinds, W.C. *Aerosol Technology - Properties, Behavior and Measurement of Airborne Particles*, 2nd Edition. John Wiley & Sons, Inc., 1999, pp. 171-175.

(Horender 2008) Horender, S. et al. Deposition of SiO₂ Nanoparticles Produced in a Turbulent H₂/O₂ Flame. *Aerosol Science and Technology*, 42(11), 2008, pp.873–883. Saatavissa: <http://dx.doi.org/10.1080/02786820802350766>.

(Hunter & Hyde 1946) Hunter, M.J. & Hyde, J.F. Organo-silicon polymers; the cyclic dimethyl siloxanes. *J Am Chem Soc*, 68(9), 1946, pp.667–672.

(Inniss 2017) Inniss, D. Is the Optical Communications Market Growth for Real? *ofcconference.org*. Verkkosivu, 2017. Saatavissa (viitattu 5.7.2017): <http://www.ofcconference.org/en-us/home/about/ofc-blog/2017/march-2017/is-the-optical-communications-market-growth/>.

(Kammler et al. 2001) Kammler, H.K. et al. Synthesis of silica-carbon particles in a turbulent H₂-air flame aerosol reactor. *AIChE Journal*, 47(7), 2001, pp.1533–1543. Saatavissa: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/aic.690470707/epdf>.

(Keskinen 2007) Keskinen, H. Synthesis of Nanoparticles and Preparation of Deposits by Liquid Flame Spray, väitöskirja, Tampereen teknillinen yliopisto, 2007.

(Kilian et al. 1997) Killian, A.H., MacChesney, J.B. & Morse, T.F., Aerosol Process for the Manufacture of Planar Waveguides, Pat. US 5,622,750, Hak.nro 331,460, 31.10.1994, (22.4.1997), 9 p.

(Koda & Fujiwara 1988) Koda, S. & Fujiwara, O. Silane Combustion in an Opposed Jet Diffusion Flame. *Symposium (International) on Combustion*, 21(1), 1988, pp.1861–1867. Saatavissa (viitattu 10.9.2017): <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0082078488804211>.

(Konya et al. 2003) Konya, Y., Watanabe, K. & Ueno, S., Spherical Silica Particles and Method of Production, Pat. US 6,551,567 B2, Hak.nro 09/929,097, 15.8.2001, (22.4.2003), 7 p.

(Lehtinen 2010) Lehtinen, S. *Hiukkaskokojakaumat vahvistinkuidun valmistuksessa*, diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2010. 53 s.

(MacChesney et al. 2007) MacChesney, J.B., Bise, R. & Méndez, A. Overview of Materials and Fabrication Technologies. Teoksessa *Specialty Optical Fibers Handbook*, 2007. pp. 69–94.

(Mazzoni 1997) Mazzoni, S.M. Organosilicon Materials. Teoksessa C. G., ed. *The Handbook of Environmental Chemistry, Volume 3*. Berliini, Saksa: Springer, 1997, pp. 53–81.

(Momentive Specialty Chemicals Inc. 2012) Momentive Specialty Chemicals Inc. Octamethylcyclotetrasiloxane (D4) Product Stewardship Summary. Verkkosivu, 2012. Saatavissa (viitattu 22.5.2017): <https://momentive.com/workarea/DownloadAsset.aspx?id=27466>.

(Morse 2003) Morse, T.F., Liquid Spray Pyrolysis Method for the Fabrication of Optical Fiber Preforms, with Reactant Mixing, Pat. US 6,546,757 B1, Hak.nro 09/776,046, 2.2.2001, (15.4.2003), 6 p.

(Mäkelä et al. 2017) Mäkelä, J.M. et al. Liquid flame spray—a hydrogen-oxygen flame based method for nanoparticle synthesis and functional nanocoatings. *KONA Powder and Particle Journal*, 2017(34), pp.141–154.

(National Institute of Standards and Technology 2016) National Institute of Standards and Technology. NIST Silane. Verkkosivu, 2016. Saatavissa (viitattu 23.5.2017):

<http://webbook.nist.gov/cgi/cbook.cgi?ID=C7803625&Mask=4&Type=ANTOINE&Plot=on#ref-1>.

(Newstex Trade & Industry Blogs 2014a) Newstex Trade & Industry Blogs. CompaniesandMarkets.com: Asia-Pacific, North America & Europe dominated the fiber optics market in 2013 and accounted for over 90% of the market share: Fiber Optics Market by Application: Global Trends & Forecasts to 2019. Verkkosivu, 2014. *Newstex Trade & Industry Blogs*. Saatavissa (viitattu 5.7.2017): <http://search.proquest.com/docview/1642807611>.

(Newstex Trade & Industry Blogs 2014b) Newstex Trade & Industry Blogs. CompaniesandMarkets.com News: Surging usage of 3G/4G increases demand in the global fiber optics market. Verkkosivu, 2014. *Newstex Trade & Industry Blogs*. Saatavissa (viitattu 5.7.2017): <https://search.proquest.com/docview/1642808906>.

(nLight Inc. 2007) nLight Inc. nLight acquires LIEKKI. Verkkosivu, 2007. *www.nlight.net*. Saatavissa (viitattu 22.5.2017): <http://www.nlight.net/news/releases/58~nLIGHT-Acquires-LIEKKI>.

(Nurminen 2002) Nurminen, M. *Piidioksidihukkasten tuottaminen nesteliikkiruiskutuksella*, diplomityö, Tampereen teknillinen yliopisto, 2002. 98 s.

(Palczewska-Tulińska & Oracz 2005) Palczewska-Tulińska, M. & Oracz, P. Selected physicochemical properties of hexamethylcyclotrisiloxane, octamethylcyclotetrasiloxane, and decamethylcyclopentasiloxane. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 50(5), 2005, pp.1711–1719.

(Petit et al. 2010) Petit, V. et al. Experimental Study of SiO₂ Soot Deposition using the Outside Vapor Deposition Method. *Aerosol Science and Technology*, 44(5), 2010, pp.388–394. Saatavissa (viitattu 5.4.2017): <http://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/02786821003671315>.

(Pitkänen et al. 2005) Pitkänen, A. et al. Numerical Study of Silica Particle Formation in Turbulent H₂/O₂ Flame. *IFRF Combustion Journal*, joulukuu 2005.

(Pol et al. 2004) Pol, V.G. et al. Thermal decomposition of tetraethylorthosilicate (TEOS) produces silicon coated carbon spheres. *Journal of Materials Chemistry*, 14(6), 2004. Saatavissa: https://www.researchgate.net/publication/248839489_Thermal_decomposition_of_tetraethylorthosilicate_TEOS_produces_silicon_coated_carbon_spheres.

(Päällystealan neuvottelukunta 2009) Päällystealan neuvottelukunta. PANK-2401, Kiviainekset, ominaispinta-ala typpiadsorptiomenetelmä (2009). Verkkosivu, 2009. *pank.fi*. Saatavissa (viitattu 12.7.2017): http://pank.fi/file/373/400_pank2401_2009.pdf.

(Ramberg 2014) Ramberg, E.G. Electron Microscope. *AccessScience (McGraw-Hill Education)*. Verkkosivu, 2014. Saatavissa (viitattu 9.8.2017): <https://www.accessscience.com/content/electron-microscope/224400>.

(Reimer & Kohl 2008) Reimer, L. & Kohl, H. Introduction. Teoksessa *Transmission Electron Microscopy*. New York, NY: Springer New York, 2008, pp. 1–15. Saatavissa (viitattu 6.6.2017): http://link.springer.com/10.1007/978-0-387-40093-8_1.

(Roba & Arimondi 2002) Roba, G.S. & Arimondi, M., Process for Producing Silica by Decomposition of an Organosilane, Pat. US 6,336,347 B1, Hak.nro 09/472,145, 27.12.1999, (8.1.2002), 8 p.

(Rosendahl Nextrom Oy 2017) Rosendahl Nextrom Oy. OFC 05/06 - OVD Clad Deposition System for Preform Overcladding. Verkkosivu, 2017. Saatavissa: http://www.rosendahlnextrom.com/fiber-optics/file/2015/11/OFC-05_06_en.pdf.

(Rumble 2017) Rumble, J.R. ed. *CRC Handbook of Chemistry and Physics* 97th Edition. CRC Press/Taylor & Francis, Boca Raton, FL, 2017. Saatavissa: <http://hbcponline.com/faces/contents/ContentsSearch.xhtml>.

(Ruppert & Steinkohl 1998) Ruppert, K. & Steinkohl, A., Process and Apparatus for the Production of a Quartz Glass Blank, Pat. US 5,788,730, Hak.nro 677,933, 10.7.1996, (4.8.1998), 6 p.

(Sayce & Wellson 1990) Sayce, I.G., Smithson, A. & Wellson, P.J., Improved Vitreous Silica Products, Pat. WO 90/10596, Hak.nro PCT/GB90/00384, 14.3.1990, (20.9.1990), 22 p.

(Schmal 2016) Schmal, M. Textural and Thermochemical Characterizations. In *Heterogeneous Catalysis and its Industrial Applications*. Cham: Springer International Publishing, 2016, pp. 99–160. Saatavissa: https://doi.org/10.1007/978-3-319-09250-8_6.

(Schultz 1980) Schultz, P. Fabrication of optical waveguides by the outside vapor deposition process. In *Proceedings of the IEEE*, 1980. pp.1187–1190.

(Senior & Jamro 2009) Senior, J.M. & Jamro, M.Y. *Optical Fiber Communications: Principles and Practice*, 3rd Edition, Pearson Education Limited, 2009.

(Sing 2001) Sing, K. The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 188, 2001, pp.3–9.

(Stull 1947) Stull, D.R. Vapor Pressure of Pure Substances. Organic and Inorganic Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry*, 39(4), 1947, pp.517–540. Saatavissa (viitattu 23.5.2017): <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ie50448a022>.

(Tammela et al. 2002) Tammela, S. et al. Direct Nanoparticle Deposition process for manufacturing very short high gain Er-doped silica glass fibers. Teoksessa *2002 28TH European Conference on Optical Communication*. IEEE Conference Publications, 2002, pp. 1–2.

(Tandon 2005) Tandon, P. Fundamental Understanding of Processes Involved in Optical Fiber Manufacturing Using Outside Vapor Deposition Method. *International Journal of Applied Ceramic Technology*, 2(6), 2005, pp.504–513.

(Teini 2010) Teini, S. Nesteliekkiruiskutuksella valmistetun huokoisen kuituaihion karakterisointi, diplomityö. Tampereen teknillinen yliopisto, 2010. 76 s.

(Tikkanen et al. 1997) Tikkanen, J. et al. Characteristics of the liquid flame spray process. *Surface & Coatings Technology*, 90(toukokuu), 1997, pp.210–216.

(Tikkanen et al. 1997) Tikkanen, J. et al., Menetelmä ja laite materiaalin ruiskuttamiseksi, Pat. FI 98832, Hak.nro 954370, 15.9.1995, (25.8.1997), 12 s.

(Trommer et al. 2016) Trommer, M. et al., Method for Producing Synthetic Quartz Glass and Quartz Glass for Use as Cladding Material of an Optical Fiber, Pat. US 9,272,942 B2, Hak.nro 14/364,662, 12.12.2012, (1.3.2016), 9 p.

(Weckström 2005) Weckström, T. Lämpötilan mittaus. Verkkosivu, 2005. s. 53. Saatavissa: <http://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J4.pdf>.

(Zion Market Research 2017) Zion Market Research. Global Fiber Optics Market will reach USD 3.72 Billion by 2022: Zion Market Research. *globenewswire.com*. Verkkosivu, 2017. Saatavissa (viitattu 5.7.2017): <https://globenewswire.com/news-release/2017/01/23/909814/0/en/Global-Fiber-Optics-Market-will-reach-USD-3-72-Billion-by-2022-Zion-Market-Research.html>.