

TIIVISTELMÄRAPORTTI

iMATU – itseparaneva MAalattava TUtkaHäivepinnoite

TkT Mikko Nelo, Oulun yliopisto, Mikroelektroniikan tutkimusyksikkö. mikko.nelo@oulu.fi
TkT Jarkko Tolvanen, Oulun yliopisto, Mikroelektroniikan tutkimusyksikkö
TkT Jari Hannu, Oulun yliopisto, Mikroelektroniikan tutkimusyksikkö
TkT Olli Pitkänen, Oulun yliopisto, Mikroelektroniikan tutkimusyksikkö

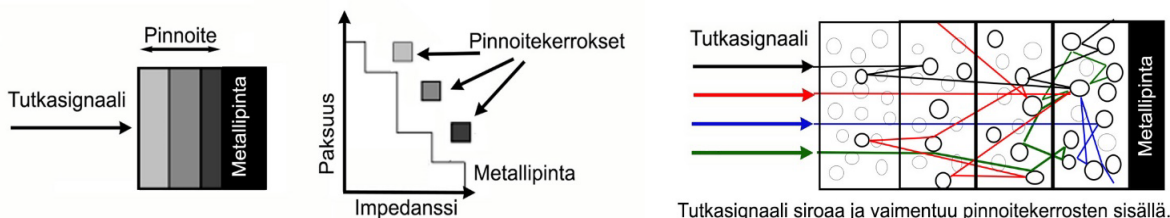
Tiivistelmä

Tässä tutkimuksessa kehitettiin itseparaneva materiaali, joka kykeni toimimaan tutkahäivepinnoitteena erittäin laajalla taajuusalueella, kyeten samalla korjaantumaan erilaisista mekaanisista vaurioista vaihtelevissa olosuhteissa. Tämä siloksaani-boorinanopartikkelipohjainen elastomeeri parani erinomaisesti niin huoneenlämmössä kuin pakkasessakin, sekä kuivassa että veteen upotettuna. Itseparanevan materiaalin mekaanisia ominaisuuksia voitiin säätää laajasti ja lujuudeltaan se vastasi tyypillistä ei-korjautuvaa elastomeeriä, kuten esimerkiksi kumia. Itseparanevasta materiaalista valmistettiin johtavaa, kerroksittaista elastomeeriä, jolla saavutettiin yli 20 dB vaimennus yli 6,65 GHz:stä ylöspäin. Vaimennusominaisuuden lisääminen materiaaliin ei heikentänyt sen itseparanevuusominaisuuksia. Lisäksi tutkimuksessa kehitettiin edullista tutkahäivepinnoitetta, joka pohjautui teollisuuden sivuvirroista erotettaviin partikkeleihin ja edulliseen kaupalliseen sideaineeseen. Tämän materiaalin vaimennusominaisuudet jäivät huomattavasti itseparanevaa materiaalia alhaisemmiksi.

Johdanto

Häiveteknologialla on merkittävä rooli nykyaikaisessa sodankäynnissä. Kohteiden häivyttämiseen tutkajärjestelmiltä on perinteisesti hyödynnetty muotoilua, jolla pyritään sirottamaan kohteeseen kohdistuva tutkasignaali. Muotoilulle erityisiä haasteita aiheuttavat rajapinnat, kuten siipien johtoreunat, joista on erittäin vaikeaa tehdä muodoiltaan sellaista, etteivät ne heijastaisi yhdestäkään suunnasta tulevaa tutkasignaalia takaisin. Nykyaikaisten tutkajärjestelmien toiminta laajalla aallonpituuskaistalla (1-40 GHz) yhdistettynä erilaisten laskennallisten menetelmien hyödyntämiseen tutkan erottelukyvyn parantamiseksi lisäävät tämän ongelman haastavuutta entisestään.

Muotoilulla saavutettavaa häivytyä voidaan tehostaa käyttämällä tutkasignaalia absorboivia häivemateriaaleja. Näiden toiminta perustuu yleisellä tasolla sähkömagneettisen säteilyn siroamiseen ja absorboitumiseen ilman takaisin heijastusta tietyntyyppisissä mikro- ja nanokoon rakenteissa, jotka omaavat haluttuja sähköisiä sekä dielektrisiä ominaisuuksia. Häivemateriaalien toimintaperiaatetta on esitelty kuvassa 1.



Kuva 1: sähkömagneettisen signaalin siroaminen pinnoitekerrosten sisällä.



Vaikka häivytykseen käytettävät materiaalit kehittyvät jatkuvasti, niillä on monenlaisia haasteita jotka liittyvät erityisesti niiden käytännöllisyyteen ja toimivuuteen haastavissa olosuhteissa. Itseparanevuuden lisääminen häivepintoihin tarjoaisi mielenkiintoisen ratkaisun pinnoitteiden käytettävyyden ylläpitoon erityisesti haastavissa olosuhteissa, jolloin suojaavien kohteiden uudelleen pinnoittaminen ei ole mahdollista.

2. Tutkimuksen tavoite ja suunnitelma.

Hankkeen tavoitteena oli tuottaa helposti levitettäviä häivemateriaaleja, jotka ovat tehokkaita, kevyitä, ja kestäviä. Häivemateriaalit ovat helposti lisättävissä maalaamalla myös jälkikäteen erilaisiin pintoihin niiden helpon käsiteltävyyden vuoksi. Häivemateriaaleille tavoiteltiin erinomaista suojausta (>99% absorptio) laajalla taajuusalueella (kaistanleveys > 18 GHz).

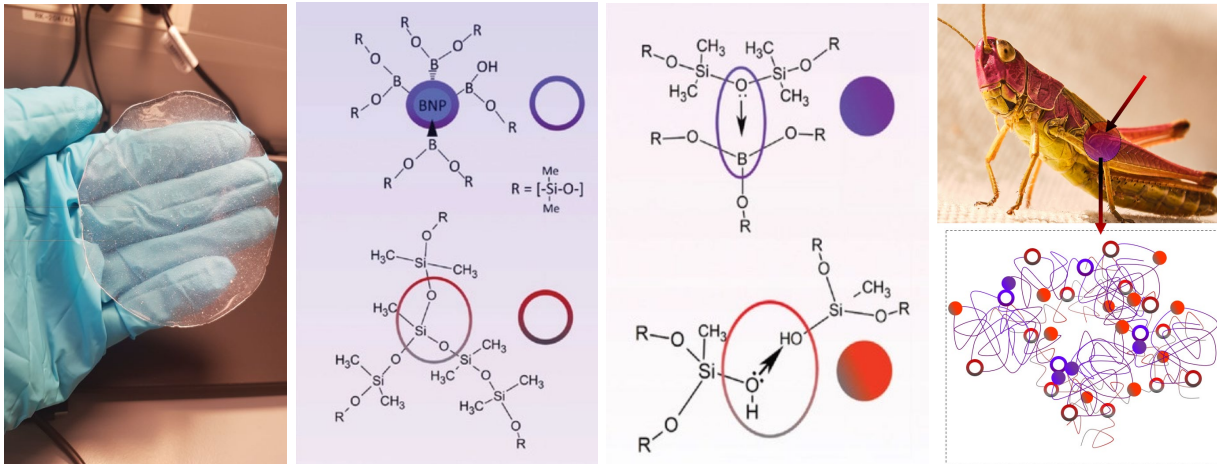
Hankkeen yhtenä osana häiveominaisuuksien rinnalle kehitettiin nopeaa ja autonomista sähköisten ja mekaanisten ominaisuuksien itsekorjaantumiskykyä jopa pakkasessa, joka varmistaa niiden kestävyys ja toiminnallisuuden haastavissa talviolosuhteissa. Materiaalit pohjautuvat autonomisesti itsekorjaantuvaan polymeerimatriisiin sidottuun johtavaan polymeeriin. Itseparanevan johtavan materiaalin tutkahäiveominaisuudet saatiin aikaan kehittämällä kerroksittain valmistettavia rakenteita, joissa toistuivat eristävät ja johtavat itseparanevat kerrokset.

Tutkimushankkeen toisena osana kehitettiin edullisia, kestäviä ja laajoille pinta-aloille helposti levitettäviä häivemateriaaleja. Edullisena ja kestävä sideaineena käytettiin polyuretaani – ja polyureapohjaisia ruiskutettavia pinnoitteita. Täyteaineista osa koostui ontoista mikropalloista, joista tietty osa pinnoitetaan johtavalla materiaalilla, kuten hiilimustalla, grafiitilla tai hiilinanoputkilla. Lisäksi käytettiin magneettisia partikkeleita parantamaan materiaalien impedanssisovitusta halutulla taajuusalueella. Nämä partikkelit lisäsivät samanaikaisesti materiaalien häviöllisyyttä yhdessä johtavien partikkelien kanssa. Johtavien ja magneettisten partikkelien yhdistelmällä tavoiteltiin häivytyksen toimintaa laajemmalla kaistanleveydellä. Lisäksi kerroksittain levitettävän materiaalin impedanssisovitusta oli mahdollista asteittain kasvattaa käyttämällä eri aktiivisten aineiden pitoisuuksia eri kerroksissa.

Valmistetuista materiaaleista tutkittiin sähköinen suorituskyky taajuusalueella 200 MHz – 20 GHz. Mittaustuloksista laskettiin mm. etenemisvakion komponentit, pintasyvyys ja heijastus- sekä absorptiovoimennus. Materiaalien mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin vetotesteillä sekä pull-off - lujuusmittauksilla. Itseparanevasta materiaalista mitattiin materiaalin korjautuvuus eri lämpötiloissa ja kosteusolosuhteissa.

3. Aineisto ja menetelmät

Autonomisesti itsekorjaantuvana sideainematriisina käytettiin tutkimusyksikössämme kehitettyä polyboorioksidi / polydimetyyli-siloksaani (PBS/PDMS) pohjaista matriisia, jonka rakenteellinen esikuva on luonnossa esiintyvä, erittäin elastinen resiliini-proteiini. Materiaalin ominaisuuksia ja kemiallista rakennetta on esitelty kuvassa 2. PBS/PDMS: alhainen lasisiirtymälämpötila mahdollistaa materiaalin haluttujen ominaisuuksien säilymisen jopa pakkasolosuhteissa (n. -20 °C). Kehitetty materiaali on helposti käsiteltävissä ja levitettävissä erilaisiin pintoihin. Materiaali myös tarttuu voimakkaasti erilaisiin pintoihin kuivuessaan, mikä mahdollistaa materiaalin käyttämisen monissa eri käyttökohteissa.



Kuva 2: Vasemmalla: Itsekorjatuva materiaali. 2. vasemmalta: materiaalin kaksi erilaista polymeeriverkkoa. 2. oikelta: materiaalin dynaamiset sidokset. Oikealla: toisiinsa sekoittuneet verkkomaiset polymeerit ja niissä olevia sidostyyppejä. Materiaalin inspiraationa olevaa resiliini-proteiinia löytyy esimerkiksi hyönteisten erittäin korkeassa kuormituksessa olevista nivel- ja siipirakenteista.

Tutkimushankkeen toisessa osassa käytettynä edullisena sideaineena käytettiin polyuretaanipohjaista ruiskutettavaa pinnoitetta, kaupanimeltään Raptorliner. Myös ruiskutettavaa polyureaa (Teknopur 360-800) tutkittiin alustavissa kokeissa, mutta sen jähmettymisen hallinta osoittautui erittäin haastavaksi.

Onttoina mikropalloina käytettiin sekä lasisia että lentotuhkasta erotettuja mikropalloja, jotka hankittiin Kevra OY:ltä. Mikropallot ovat kymmenien mikrometrien kokoluokkaa olevia onttoja palloja, joiden tilavuudesta on ilmaa 75-95%. Huokoisuutensa ansiosta niiden suhteellinen permittiivisyys on lähellä ilmaa ($\epsilon_r \sim 1,2-1,6$), jolloin sähkömagneettinen säteily pääsee etenemään hyvin niiden muodostamaan rakenteeseen. Lisäksi ne ovat hinnaltaan edullisia ja niiden ominaispaino on tyypillisesti alle 1 g/cm³. Valmistuspaikastaan riippuen ne voivat lisäksi sisältää jo valmiiksi komponentteja (kuten metallioksideja), jotka lisäävät häviöllisyyttä. Tässä tapauksessa ne tuovat materiaaliin huokoisuuden lisäksi myös kyvyn absorboida sähkömagneettista säteilyä. Toisaalta mikropallot voidaan itse pinnoittaa toivotun suorituskyvyn saavuttamiseksi.

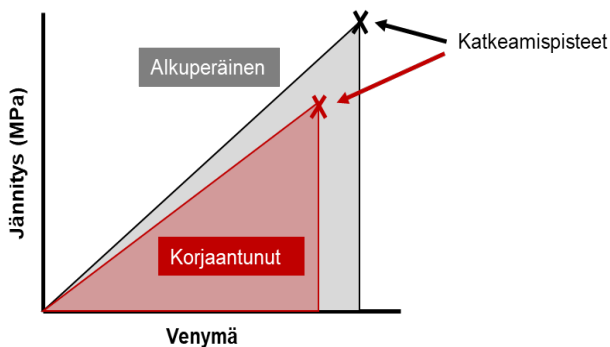
Magneettisten partikkeleiden lähteenä käytettiin SSAB:n terästehtaalta Raahesta saatuja terässulaton ja masuunin pölyjä, joita syntyy teräksen tuotannossa erittäin runsaasti. Näistä dielektrisiltä ominaisuuksiltaan häviöllisimmäksi osoittautui konverterrikaasun pesulietteestä kuivattu pöly, joka valittiin jatkotutkimuksissa käytettäväksi.

Tutkimushankkeessa valmistetuista materiaaleista tutkittiin sähköinen suorituskyky taajuusalueella 200 MHz – 20 GHz hyödyntäen DAK-TL -mittalaitetta ja projektissa kehitettyä Matlab-ohjelmaa, jolla voitiin laskea DAK-mittaustulosten pohjalta mm. etenemisvakion komponentit, pintasyvyys ja heijastus- sekä absorptiovoimennus. Materiaalien mekaanisia ominaisuuksia tutkittiin vetotesteillä sekä pull-off - lujuusmittauksilla. Itseparanevasta materiaalista mitattiin materiaalin korjautuvuus eri lämpötiloissa ja kosteusolosuhteissa.

4. Tulokset ja pohdinta

Itsekorjautuvasta materiaalista mitatut mekaaniset ominaisuudet olivat varsin vertailukelpoisia perinteisten, ei-korjautuvien elastomeerimateriaalien kanssa. Sen vetolujuus oli suu-

rimmillaan 7 MPa, venyvyys 200-3000%, sitkeys jopa 50 MJ/m³ ja Youngin moduuli jopa 1,1 MPa. Sen itsekorjautumiskyvyn tehokkuus oli erittäin hyvä, huoneenlämpötilassa jopa 97,6% alkuperäisestä. Itsekorjaantumiskyvyn määrittäminen jännitys-venymä -käyrän pinta-alasta on esitelty kuvassa 3. Korjaantumiskyky määritellään pinta-alojen suhteesta. Taulukossa 1 esitellään itsekorjautuvan materiaalin korjaustehokkuus eri olosuhteissa. Korjautumistehokkuus laski veden alla tapahtuvassa korjautumisessa johtuen materiaalin lievästä pehmenemisestä vedessä. Pehmeneminen on palautuva prosessi, joten ominaisuudet paranevat materiaalin kuivussa.



Korjaantumisolosuhte	Tehokkuus (% alkuperäisestä)
Huoneenlämpötila (20 °C)	97,6 ± 4,8
Pinnat irrallaan 24h (20°C)	95,0 ± 4,8
Veden alla (20 °C)	65,0 ± 2,5
Suolavedessä (20 °C)	63,5 ± 4,8
Pakkanen (-19 °C)	93,4 ± 5,4
-19 °C suolavedessä	50,8 ± 4,7

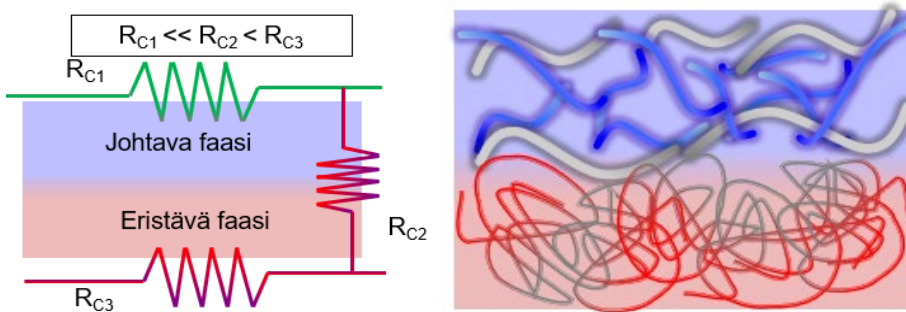
Kuva 3: Itsekorjautumiskyvyn määrittäminen jännitys-venymäkäyrän pinta-alasta.

Taulukko 1: Itsekorjaantumiskyvyn tehokkuusmittausten tulokset.

Edullisen kaupallisen sideaineen materiaalien mekaanisista ominaisuuksista määriteltiin pull-off vetolujuus teräsiseltä alustalta. Raptorliner-polyuretaanilla sidottujen materiaalien pull-off lujuudeksi saatiin varsin korkea 7-11 MPa, kun taas Teknopur-polyurealla sidottujen näytteiden lujuus oli keskimäärin 6 MPa, johtuen materiaalin nopean polymeroitumisen aiheuttamasta epähomogeenisuudesta. Polyurean nopean kovettumisen aiheuttamien haasteiden vuoksi edullisilla kaupallisilla materiaaleilla tehdyissä kokeissa käytettiin lopun hankkeen ajan Raptorliner-sideainetta.

Edullisilla, polyuretaanilla sidotuilla tutkahäivepinnoitteilla ei saavutettu itseparanevan materiaalin kaltaisia vaimennusominaisuuksia. Näytteissä käytettiin 35 til. % sideainetta ja 65 til. % eri täyteaineita. Käyttämällä täyteaineissa 22 til. % hiilinanoputkia, magneettisia partikkeleita ja onttoja mikropalloja kutakin, vaimennukseksi saatiin 6 dB 20 GHz taajuudella ja 1,8 dB 5 GHz taajuudella 1 mm näytekaksuudella. Koska itseparanevalla materiaalilla saatiin samanaikaisesti moninkertaisesti parempia suoritusarvoja jo ohuilla materiaalikerroksilla, lopun tutkimuksen ajan keskityttiin niiden kehittämiseen.

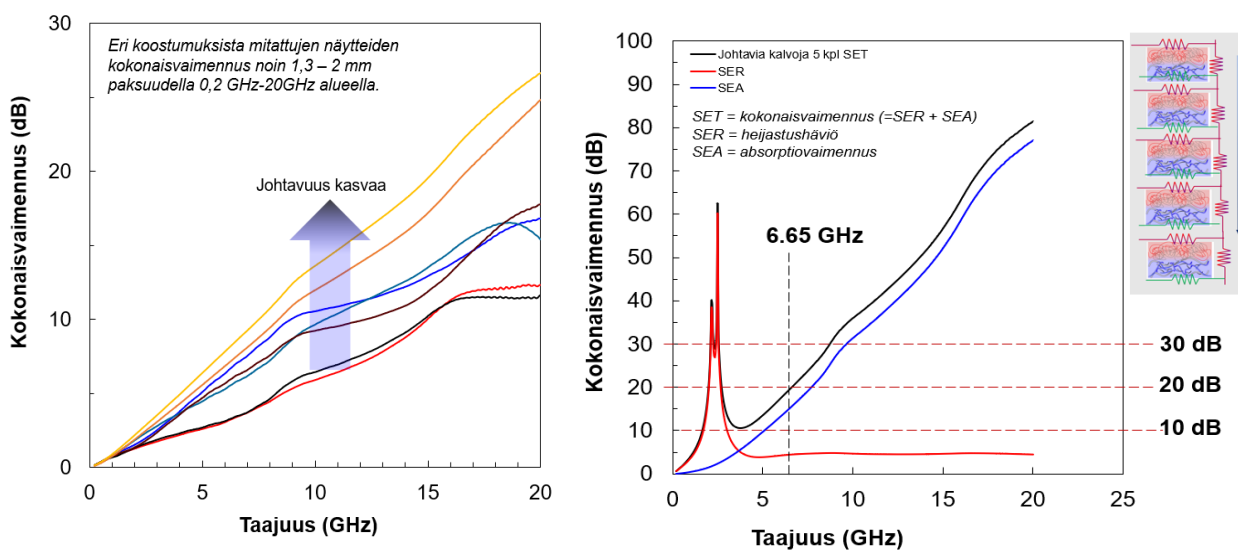
Itsekorjaantuvasta, johtavasta materiaalista valmistetulla kerrosrakenteella saatiin erittäin hyviä johtavuuden sekä RF-signaalin vaimennuksen suoritusarvoja. Valmistusparametrejä muokkaamalla materiaalin johtavuutta voitiin säätää välillä 10⁻⁵ – 10 S cm⁻¹, mikä on paras itsekorjautuvilla elastisilla johteilla mitattu tulos. Materiaalista voidaan myös valmistaa toiselta puolelta eristävä ja toiselta johtavia kalvoja, joilla voidaan saavuttaa erittäin hyviä RF-signaalin vaimennusominaisuuksia. Kuvassa 4 on esiteltynä faasierottuneen rakenteen sähköinen sekä rakenteellinen periaatekuva. Materiaalin johtavuus palautuu täysin itsekorjautumisen jälkeen, mikä on poikkeuksellinen etu.



Kuva 4: Johtavan faasierottuneen rakenteen periaatekuvat. Johtava polymeeri kerääntyy kalvon pinnalle sinisellä värillä esitetyn omaksi faasikseen.

Fasierottuneen rakenteen ansiosta jo yksittäisillä, alle 2 mm paksuisilla kalvoilla saatiin varsin hyviä absorptiovaimennusarvoja. 20 GHz taajuudella vaimennukset olivat suuruusluokassa 10-27 dB, josta heijastusvaimennuksen osuus oli ainoastaan 0,1-3 dB koko 0,2-20 GHz:n taajuuskaistalla. Mittaustulokset ovat esitelty kuvassa 5. Tutkimussuunnitelman mukaisesti itsekorjautuvaan materiaaliin seostettiin myös onttoja lasimikropalloja sekä hiilinanoputkia, mutta materiaalin itsekorjautuvuusominaisuudet katosivat varsin pienillä materiaalisäyksillä. Tämän vuoksi päädyttiin käyttämään johtavaa polymeeriä muiden lisäaineiden sijasta.

Kerrostamalla erilaisia johtavia kalvoja paksummiksi rakenteiksi saatiin RF-signaalin vaimentumaa kasvatettua huomattavan suureksi. Esimerkiksi 8,3 mm paksulla, viidestä kalvosta koostuvalla rakenteella saavutettiin projektin tavoitteena ollut yli 20 dB:n vaimentuma 6,65 GHz:stä ylöspäin olevalla taajuuskaistalla. Yli 10 dB:n vaimentuma saavutettiin jo 2 GHz:stä alkaen, mikä on erittäin hyvä tulos. 20 GHz:n taajuudella vaimennus oli jo yli 80 dB. Heijastusvaimennuksen osuus kokonaisvaimennuksesta pysyi hyvin pienenä alhaisimpia taajuuksia lukuun ottamatta. Matalilla taajuuksilla tapahtuva heijastushäviön kasvu johtuu näytepaksuuden sovitumisesta mittaustaajuuteen. Tätä vaikutusta voidaan minimoida valitsemalla sopiva materiaalipaksuus halutun taajuuden mukaiseksi. Kerrosrakenteella saavutetut mittaustulokset on esitetty kuvassa 5.



Kuva 5: Vasemmalla: Yksittäisten kalvojen kokonaisvaimennuksen mittaustulokset taajuusvälillä 0,2-20 GHz. Kokonaisvaimennus kasvaa kalvon johtavuuden kasvaessa. Oikealla: 8,3 mm paksun, viidestä kalvosta koostuvan näytteen vaimennusmittausten tulokset. Mitatut kalvot ovat eristävä puoli signaalin tulosuuntaa kohti.



5. Loppupäätelmät

Projektin tavoite itseparanevan tutkahäivemateriaalin valmistamisesta onnistui varsin hyvin. Materiaalilla saavutettiin itseparanevuus niin pakkasessa kuin huoneenlämmössä, sekä ilmassa että veden alla, suolaisessa ja suolattomassa vedessä. Siitä valmistetuilla johtavilla, faasierottuneilla kalvorakenteilla mitattiin >10 dB / 90% vaimennus 2 GHz:stä ylöspäin ja > 20 dB / 99% vaimennus 6,65 GHz:stä ylöspäin, kun kerrosrakenteen paksuus oli vain 8,3 mm. Matalan taajuuden heijastusominaisuuksia ja absorptiota voidaan säätää vielä paremmaksi sovittamalla materiaalin johtavuutta ja kerrospaksuuksia haluttuun taajuusalueeseen sopivammiksi. Kehitettyä itseparanevaa materiaalia voidaan käyttää lukuisissa eri sovelluksissa, tutkavaimennuksesta häiriösuojaukseen sekä itsekorjautuvana substraattina elektronikan rakenteissa, kuten antureissa ja johteissa. Materiaalin mahdollinen hyödynnettävyys bioelektronikkakäytössä tai muissa vedenalaisissa sähkömekaanisissa liitoksissa on myös potentiaalinen lisätutkimuksen aihe.

6. Tutkimuksen tuottamat tieteelliset julkaisut ja muut mahdolliset raportit

Julkaistu artikkeli, jossa kuvataan itseparanevan materiaalin parenemiskykyä, mekaanisia ominaisuuksia, muodonsäilytysominaisuuksia sekä sovellusmahdollisuutta mekanokromisena venymäanturina. Artikkelin on vapaasti luettavissa osoitteessa: <https://doi.org/10.1002/advs.202103235>

Jarkko Tolvanen, Mikko Nelo, Jari Hannu, Jari Juuti, Heli Jantunen: "All-Around Universal and Photoelastic Self-Healing Elastomer with High Toughness and Resilience". Julkaistu 18.10.2021 Advanced Science -lehdessä (Wiley Online Library).

Valmisteilla on kaksi artikkelia:

- 1) Johtavat itseparanevat materiaalit: Materiaalien opto-elektro-mekaaniset ominaisuudet, morfologia, itsekorjaantuvuusominaisuudet, yms.
- 2) Itsekorjaantuvien kerrosrakenteiden vaimennusominaisuudet (valmisteilla): Dielektriset ominaisuudet, vaimennusmittaukset DAK-TL + aaltoputkella, adheesiovoima eri substraatteihin, jne.

Lisäksi itsekorjautuvasta materiaalista on tehty keksintöilmoitukset OU21004, OU21005, OU21005.