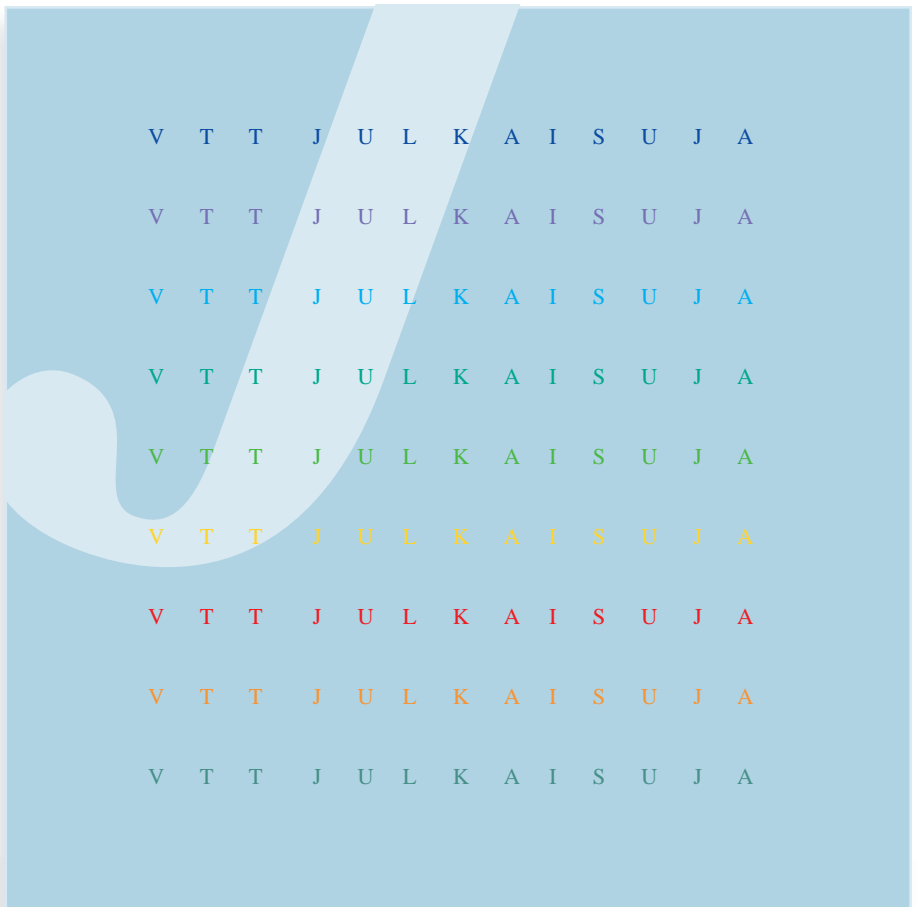


**Mikko Karttunen, Ralf Österlund, Vuokko Rounioja, Pekka Avellan, Marjo Jussila & Pekka Ruuskanen**

# **Kiinteän tilan prosessointi ja metalli-, polymeeri-, keraami-yhdistelmämaterialit**





VTT JULKAISUJA - PUBLIKATIONER 845

# Kiinteän tilan prosessointi ja metalli-, polymeeri-, keraami- yhdistelmämaterialit

Mikko Karttunen, Ralf Österlund, Vuokko Rounioja,  
Pekka Avellan & Marjo Jussila

VTT Kemiantekniikka

Pekka Ruuskanen

VTT Valmistustekniikka



---

VALTION TEKNILLINEN TUTKIMUSKESKUS  
ESPOO 2000

ISBN 951-38-5024-2 (nid.)

ISSN 1235-0613 (nid.)

ISBN 951-38-5028-5 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

ISSN 1455-0857 (URL: <http://www.inf.vtt.fi/pdf/>)

Copyright © Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) 2000

#### JULKAISIJA – UTGIVARE – PUBLISHER

Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT), Vuorimiehentie 5, PL 2000, 02044 VTT  
puh. vaihde (09) 4561, faksi (09) 456 4374

Statens tekniska forskningscentral (VTT), Bergsmansvägen 5, PB 2000, 02044 VTT  
tel. växel (09) 4561, fax (09) 456 4374

Technical Research Centre of Finland (VTT), Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland  
phone internat. + 358 9 4561, fax + 358 9 456 4374

VTT Kemia- ja materiaalitekniikka, Sinitaival 6, PL 1402, 33101 TAMPERE  
puh. vaihde (03) 316 3111, faksi (03) 316 3498

VTT Kemiteknik, Materialteknik, Sinitaival 6, PB 1402, 33101 TAMMERFORS  
tel. växel (03) 316 3111, fax (03) 316 3498

VTT Chemical Technology, Materials Technology, Sinitaival 6, P.O.Box 1402, FIN-33101 TAMPERE, Finland  
phone internat. + 358 3 316 3111, fax + 358 3 316 3498

VTT Valmistustekniikka, Materiaali- ja konepajatekniikka, Hermiankatu 8 G, PL 17031, 33101 TAMPERE  
puh. vaihde (03) 316 3111, faksi (03) 316 3799

VTT Tillverkningssteknik, Material- och verkstadsteknik, Hermiankatu 8 G, PB 17031, 33101 TAMMERFORS  
tel. växel (03) 316 3111, fax (03) 316 3799

VTT Manufacturing Technology, Materials and Manufacturing Technology,  
Hermiankatu 8 G, P.O.Box 17031, FIN-33101 TAMPERE, Finland  
phone internat. + 358 3 316 3111, fax + 358 3 316 3799

Toimitus Maini Manninen

Tekstin valmistus Tarja Haapalainen

Otamedia Oy, Espoo 2000

Karttunen, Mikko, Österlund, Ralf, Rounioja, Vuokko, Avellan, Pekka, Jussila, Marjo & Ruuskanen, Pekka. Kiinteän tilan prosessointi ja metalli-, polymeeri-, keraami-yhdistelmämaterialit. [Solid state processing and metal-, polymer-, ceramic composite materials]. Espoo 2000, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, VTT Julkaisuja - Publikationer 845. 85 s. + liitt. 12 s.

**Avainsanat** composite materials, polymers, processing, solid state, conductive materials, magnetic properties, electrical properties, mechanical properties, magnetic materials, permanent magnets

## Tiivistelmä

Tutkimuksen tavoitteena oli kehittää uusi kiinteän olomuodon valmistusmenetelmä, jolla voidaan valmistaa ominaisuuksiltaan korkealaatuisia polymeeri-metalli- ja polymeeri-keraami- sekä polymeeri-polymeeri-yhdistelmämaterialiaaleja. Materiaaliteknisenä tavoitteena oli valmistaa kehitetyllä menetelmällä materiaaleja, joilla on aiempaa paremmat magneettiset ja sähköiset ominaisuudet. Lisäksi tutkimuksessa pyrittiin luomaan kokeellinen malli kiinteän olomuodon syntetisointimenetelmille, kun prosessissa yhtenä faasina on polymeeri.

Sähköjohtavia materiaaleja kehitettiin ensisijaisesti elektroniikkateollisuuden tuotteiden sähkömagneettiseen suojaukseen tiivistemateriaaleiksi, joilta vaaditaan erityisen hyvää sähköistä johtavuutta. Magneettimateriaalin kehitysovellus olivat muoviin sidotut magneetit, jotka ovat muotoiltavissa helposti lopputuotteeksi esimerkiksi ruiskupuristuksen avulla.

Tutkimuksessa todettiin, että mekaanisella seostuksella voidaan valmistaa useista polymeereista komposiittijauheita ilman, että polymeerin kemiallisessa rakenteessa tapahtuu muutoksia. Metallin läsnäollessa seostuksen aikana todettiin kopolymeerihomopolymeeriseoksen kemiallisessa rakenteessa uusien kemiallisten sidoksien muodostuminen. Esimerkkinä tästä on butadieeni-akryylinitriili-kopolymeeri-PVC-seos, jota seostettiin kuparin kanssa. Kiteinen polymeeri muuttuu seostuksessa amorfiseksi.

Kun mekaanisella seostuksella ja lämpökäsittelyllä valmistettiin Fe-Sm-N-magneettimateriaalia, havaittiin sen kiderakenteen olevan samanlainen kuin kirjallisuudessa on raportoitu. Muoviin sidottujen magneettimateriaalien magneettiset ominaisuudet olivat kuitenkin pienemmät kuin aikaisemmin on julkaistu.

Karttunen, Mikko, Österlund, Ralf, Rounioja, Vuokko, Avellan, Pekka, Jussila, Marjo & Ruuskanen, Pekka. Kiinteän tilan prosessointi ja metalli-, polymeeri-, keraami-yhdistelmämateriaalit. [Solid state processing and metal-, polymer-, ceramic composite materials]. Espoo 2000, Technical Research Centre of Finland, VTT Julkaisuja - Publikationer 845. 85 p. + app. 12 p.

**Keywords** composite materials, polymers, processing, solid state, conductive materials, magnetic properties, electrical properties, mechanical properties, magnetic materials, permanent magnets

## Abstract

The purpose of this work was to develop new manufacturing technologies based on solid state reaction. In this way it is possible to produce new type of polymer-ceramic-metal composite materials with good electrical, magnetic and mechanical properties. Electrically conductive materials were developed mostly for electronic industry. Applications were sealing materials. The aim in the magnetic materials was to develop polymer bonded Fe-Sm-N permanent magnets.

The results show that with mechanical alloying it is possible to produce polymer composite powders without destroying the chemical structure of the polymers. In the presence of metal component new chemical bondings were found after mechanical alloying.

Fe-Sm-N magnetic material was produced by mechanical alloying and heat treatment. X-ray diffraction studies revealed that the microstructure of the material was similar than that reported earlier. However the magnetic properties were lower than found in the literature.

# Alkusanat

Tutkimus on osa laajempaa hankekokonaisuutta, jossa kehitetään polymeeri-keraami-metalli-yhdistelmäateriaaleja. Tutkimuksen rahoittivat Teknologian kehittämiskeskus (Tekes), Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) ja teollisuus. Seuraavat teollisuusyritykset osallistui-  
vat projektiin: Mar-Con Polymers Oy, Premix Oy, Nokia Telecommuni-  
cations Oy ja Scantarp Oy. Tutkimus tehtiin yhteistyönä VTT Kemiantek-  
niikan ja VTT Valmistustekniikan välillä.

# Sisällysluettelo

Tiivistelmä .....	3
Abstract .....	4
Alkusanat .....	5
1. Johdanto .....	9
I Sähköä johtavat materiaalit.....	11
Kirjallisuustutkimus .....	11
2. Mekaaninen seostus .....	12
2.1 Mekaanisen seostuksen mekanismit .....	13
2.2 Korkeaenergiset kuulamylyt.....	15
2.3 Polymeerien mekaaninen seostaminen .....	16
2.4 Polymeeri-keramiseokset.....	24
2.5 Polymeeri-metalliseokset .....	24
2.6 Patentit.....	26
3. Sähköjohtavat polymeerikomposiitit .....	28
3.1 Kriittinen tilavuusosuus ja materiaalit.....	28
3.2 Sähkömagneettinen häiriösuojaus .....	32
Kokeellinen tutkimus .....	33
4. Yhdistelmämaterialien valmistusmenetelmät .....	33
4.1 Jauheiden valmistusmenetelmät .....	33
4.2 Materiaalien kiinteytysmenetelmät.....	34
4.3 Tutkimuksessa käytetyt analyysimenetelmät .....	35
5. Tutkimuksessa käytetyt materiaalit .....	36
5.1 Polymeerit .....	36
5.2 Metallit .....	37
5.3 Muut materiaalit .....	37



6.	Mekaanisella seostuksella valmistettujen materiaaliseosten rakenne ja ominaisuudet.....	39
6.1	Materiaaliyhdistelmät.....	39
6.2	HD-polyeteeniseokset .....	39
6.3	EPDM-seokset.....	48
6.3.1	Kokeet planetaarimyllyllä .....	48
6.3.2	Kokeet pudotusmyllyllä .....	52
6.4	Neopreeniseokset.....	54
6.5	Butadieeni-akrylinitriilikopolymeeri-seokset .....	57
6.6	Akryyli-stryreeni-akrylinitriili-kopolymeeri .....	61
7.	Yhteenveto mekaanisessa seostuksessa tapahtuvista rakennemuutoksista...	63
7.1	Jauheiden morfologia .....	63
7.2	Molekulaariset muutokset .....	63
7.3	Kiderakenteen muutokset .....	64
8.	Metalliliuskeiden valmistus kuulamyllyllä.....	65
8.1	Materiaalit .....	65
9.	Valmistettujen materiaalien sähkönjohtavuus .....	68
II Magneettiset materiaalit .....		71
10.	Fe-Sm-N-magneettimateriaalien kehittäminen.....	71
10.1	Johdanto.....	71
10.2	Koejärjestelyt.....	71
10.3	Fe-Sm-yhdisteiden valmistus lähtien alkuaineista .....	72
10.4	Materiaalien valmistus Fe-Sm-valuseoksesta.....	74
10.5	Lämpökäsittelyt ja työtys.....	75
10.6	Magneettimittaukset .....	78
10.7	Muoviin seostaminen .....	79
11.	Yhteenveto.....	80
Loppusanat.....		82
Lähdeluettelo .....		83
Liitteet		



# 1. Johdanto

Tutkimuksen päätavoitteena oli kehittää uusi kiinteän olomuodon valmistusmenetelmä, jolla voidaan valmistaa räätälöidysti ominaisuuksiltaan erittäin korkealaatuisia polymeeri-metalli- ja polymeeri-kerami- sekä polymeeri-polymeeri-yhdistelmäateriaaleja.

Käytännön materiaaliteknisenä tavoitteena oli valmistaa kehitetyllä menetelmällä materiaaleja, joilla on oleellisesti aiempaa paremmat magneettiset ja sähköiset ominaisuudet. Lisäksi tutkimuksessa pyrittiin luomaan kokeellinen malli kiinteän olomuodon syntetisointimenetelmälle, kun prosessissa yhtenä faasina on polymeeri.

Tutkimuksessa kehitettiin FeSmN-magneettimateriaalin kiinteän tilan syntetisointia ja FeSm-materiaalin tyytetysovia. Magneettimateriaalien kehityssovellukset olivat muovisiidotut magneetit, jotka ovat muotoiltavissa helposti lopputuotteeksi esim. ruiskupuristuksen avulla. Sähköjohtavia materiaaleja kehitettiin ensisijaisesti elektroniikkateollisuuden tuotteiden sähkömagneettiseen suojaukseen tiivistämateriaaleiksi, joilta vaaditaan erityisen hyvää sähköistä johtavuutta. Tutkimuksen kestoaika oli 1.1.1996–31.12.1997.

Tutkimuksen rahoittivat Teknologian Kehittämiskeskus (Tekes), Valtion teknillinen tutkimuskeskus (VTT) ja teollisuus. Seuraavat teollisuusyritykset osallistuivat projektiin: Mar-Con Polymers Oy, Premix Oy, Nokia Telecommunications Oy ja Scantarp Oy.

Tutkimuksen tuloksena voidaan todeta, että polymeerien mekaanisella seostuksella voidaan valmistaa materiaaliseoksia hyvin laajoilla seosainekombinaatioilla. Seostusprosessissa suuri energiamäärä kohdistuu työstettävään materiaaliin. Tästä on seurauksena voimakkaita rakenteellisia ja kemiallisia muutoksia materiaaleissa. Mekaanisella seostuksella on mahdollista valmistaa seoksia materiaaleista, jotka sulasekoittamalla ovat vaikeasti toteutettavissa. Lisäksi mekaanisella seostuksella voidaan saada aikaan kemiallisia reaktioita, joiden todennäköisenä seurauksena syntyy uusia rakenneyhdistelmiä. VTT:ssä tehdyllä tutkimuksella tuotettiin perustietoa, jota voidaan jatkossa hyödyntää uusien ominaisuuksiltaan korkealaatuisten materiaalien kehittämisessä tulevaisuudessa.



# I Sähköä johtavat materiaalit

## Kirjallisuustutkimus

Kirjallisuustutkimus tehtiin tietokannoista Chemical Abstract ja Engineering Materials Abstract. Lisäksi teetettiin Tampereen Patenttitoimisto Oy:ssä patenttutkimus, jota täydennettiin tutkimuksen aikana julkisista patenttitietolähteistä (USA-patentit). Polymeerien mekaaniseen seostukseen liittyvä tieteellinen kirjallisuus on hyvin suppea. Käytettävissä olevat julkaisut ovat kaikki 1990-luvulta. Koska kyseessä on täysin uusi prosessointimenetelmä, jonka perusilmiöt ovat vielä tutkimuksen alaisena, esitetään kirjallisuustutkimuksessa seikkaperäisesti uusien tutkimusten antama tieto polymeerien morfologiassa ja kemiallisessa rakenteessa tapahtuvista muutoksista.

## 2. Mekaaninen seostus

Kuulamylyjä käyttävät materiaalien valmistusprosessit jaetaan mekaaniseen jauhatukseen (mechanical milling, MM), mekaaniseen seostukseen (mechanical alloying, MA) ja mekaanis-kemialliseen synteisiin (mechano chemical synthesis) /1/.

Mekaanisessa jauhamisessa yksikomponenttisen jauheen rakenne/mikrorakenne (esim. metallien välisen yhdisteen) voidaan muuttaa virheiden avulla, joita saadaan aikaan jauhatuksen indusoimana deformaationa /2/. Mekaanisessa seostuksessa lähtöaineet ovat erilaisia materiaaleja, seostuminen tapahtuu atomisella tai molekulaarisella tasolla ja seostuksen aikana ei tapahdu kemiallisia reaktioita. Mekaanis-kemiallisessa synteessissä tapahtuu materiaalien synteesi tai kemiallisia reaktioita. Koska rajanveto kahden viimeksi mainitun prosessin välillä on usein vaikeaa, mekaanis-kemiallista synteisiä käsitellään usein mekaanisena seostuksena.

Jauheiden suurienerginen kuulamylytys on ei-tasapainotilan prosessointimenetelmä, joka on saanut suurta huomiota viime vuosina käyttökelpoisena vaihtoehtona syntetisoitaessa metastabiileja epäorgaanisia materiaaleja.

Mekaanista seostusta on kehittänyt ensimmäisenä Benjaminin tutkimusryhmä 1960-luvun lopulla tuottamaan oksididisersioidut (ODS)-seoksia. Vuonna 1983 tehtiä havainto, että kiinteän tilan amorfisoituminen voidaan saada aikaan mekaanisella seostuksella, kiihdytti MA:n käyttöä metastabiilien rakenteiden kuten amorfisisten seoksien, metastabiilien komppoundien ja nanokiteisten materiaalien valmistuksessa. Viime aikoihin asti mekaanista seostusta on käytetty vain epäorgaanisille materiaaleille, kuten em. metalleille, metalloideille, metallien välisille yhdisteille ja keraameille.

Sulatyöstöön perustuvissa termoplastisten polymeerien prosessointitekniikoissa materiaalien lämpötilaa nostetaan, kunnes ne virtaavat riittäväällä nopeudella jännityksen alaisena (esim. ekstruusio ja ruiskupuristus). Näissä prosessointitekniikoissa on kuitenkin olemassa lukuisia rajoituksia. Korkealämpötilan polymeerit, kuten polyimidit ja aromaattiset polyesterit, säilyttävät kiinteän luonteensa niiden hajoamispisteeseen asti. UHMWPE (ultra high molecular weight polyethene) on puolestaan esimerkki polymeerista, jolla on erittäin suuri molekyylipaino ja korkea sulaviskositeetti. Polymeeriseosten valmistamisessa erityyppisistä polymeereista tapahtuu faasierottuminen, joka johtuu polymeerien termisestä inkompatibili-

suudesta. Nykyään on kehitetty useita prosesseja polymeerien ja polymeeriseosten valmistamiseen. Niiden joukossa mekaaninen seostus on yksi uusimmista tekniikoista, joka on vielä kehityksen alaisena. Polymeeriseosten lisäksi on tehty tutkimusta epäorgaanisten materiaalien seostamisesta polymeereihin.

W. D. J. Shaw'n tutkimusryhmä (Kanada) oli ensimmäinen, joka systemaattisesti tutki mekaanisen seostuksen käyttöä polymeerimateriaaleille /3/. Ensimmäiset tutkimukset aloitettiin vuonna 1988 ja ensimmäinen konferenssijulkaisu on vuodelta 1990. Shaw'n aloittaman työn jälkeen ovat useat tutkijat tutkineet MM:n ja MA:n vaikutusta polymeereihin.

## 2.1 Mekaanisen seostuksen mekanismit

Kuulamylyissä käytetään prosessointienergian välittämiseen materiaaleihin yleensä metalli- tai keraamikuulia. Nämä saatetaan kuulamylyssä liikkeeseen, jolloin kuulat törmäävät toisiinsa ja niiden väliin jää jauhepartikkeleita, jotka toistuvasti joutuvat muodonmuutokseen, murtuvat ja hitsautuvat yhteen. Tämä pirstoutumis- ja yhtymisprosessi johtaa jokaisen partikkelin rakenteen muuttumiseen.

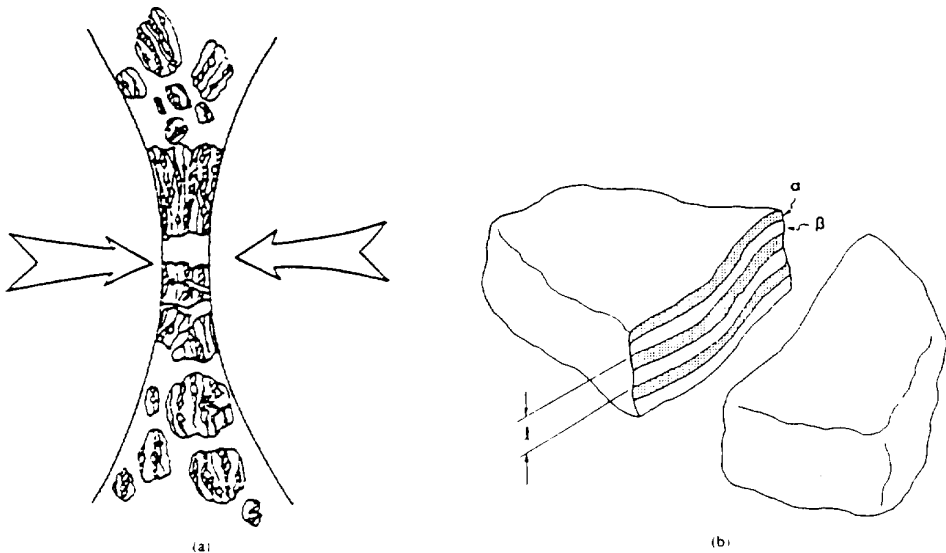
Kuvassa 1a on skemaattinen esitys kahden kuulan yhteentörmäyksestä, jossa lukuisia partikkeleita jää kuulien väliin ja tapahtuu murtuminen sekä toisaalta hitsautuminen. On huomattavaa, että hitsautumisen aikana partikkelit käyvät läpi venyttävän virtauksen kahdessa suunnassa. Tämä venyttävä virtaus tuottaa lamellaarisen rakenteen /4/. Kuvassa 1b on skemaattinen esitys lamellaarisesta rakenteesta jauhepartikkelissa, joka on tehty MA:lla. Jokainen partikkeli koostuu kahdesta faasista, ja jauhatuksen edetessä interlamellaarinen etäisyys  $l$  pienenee johtaen erittäin hienoon mikrorakenteeseen.

Prosessimuuttujat, joita voidaan kontrolloida myllytyksessä, ovat myllytysaika, energian syöttö ja myllytyslämpötila. Energian syöttöä kontrolloidaan muuttamalla materiaali-kuula-painosuhdetta  $\tau$  esim. myllyn kierroslukua.

Tässä tutkimuksessa valmistettiin useita polymeeri-metalliyhdistelmäateriaaleja mekaanisella seostuksella. Näille materiaaliyhdistelmille ei ole esitetty kirjallisuudessa muodonmuutosmekanismeja. Puhtaiden metallien tapauksessa tapahtuu

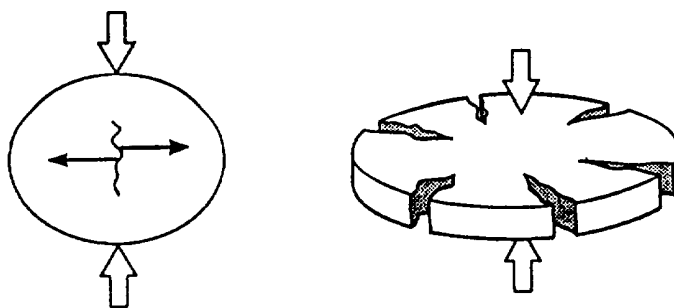
kuulamylytyksessä esim. kuvan 2 mukainen muokkaantuminen. On ilmeistä, että tällä mekanismilla on merkitystä em. yhdistelmäateriaalien metallisen komponentin muodonmuutoksen synnyssä.

Mekaanisen seostuksen mekanismi polymeereille ei ole täysin tunnettu, mutta sen on oletettu sisältävän monimutkaisen kombinaation kemiallisista reaktioista ja fysikaalisista muutoksista, jotka johtavat lopulta metastabiiliin mikrorakenteeseen. Vaihtoehtoisesti MA voi johtaa fysikaalisesti aikaansaatuun hienojakoiseen mikrorakenteeseen, jota vastaavaa ei saada aikaan perinteisellä sulaprosessoinnilla /2/. Kappaleessa 2.3 käsitellään polymeereissa tapahtuvia muutoksia yksityiskohtaisesti.



*Kuva 1. Mekaanisessa seostuksessa a) tapahtuva kuulien yhteentörmäys ja b) lamellaarisen rakenteen muodostuminen /3/.*





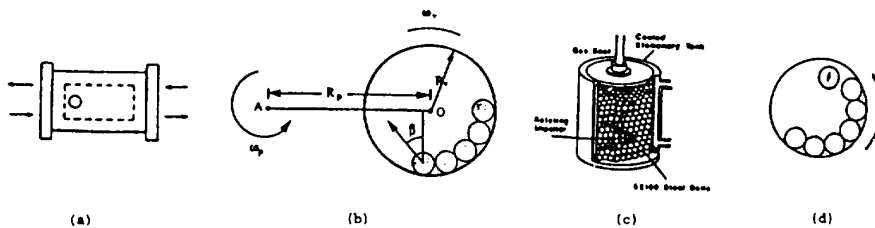
*Kuva 2. Murtumisen mekanismi mekaanisessa seostuksessa metallille /1/.*

## 2.2 Korkeaenergiset kuulamylyt

Mekaaninen jauhatus, mekaaninen seostus ja synteesiprosessit tehdään yksinkertaisilla laitteistoilla. Eri tyyppisten kuulamylyjen kapasiteetit vaihtelevat huomattavasti. Ravistavat kuulamylyt (esim. SPEX-mylly, kuva 3a) ovat tavallisesti laboratorio-mittakaavan laitteita ja prosessoitavat jauhemäärät ovat massaltaan muutamia grammoja. Kuulien nopeus ravistavassa myllyssä on suuri, arviolta 5 m/s.

Planetaarimyllyt (kuva 3b) ovat kapasiteetiltaan suurempia kuin ravistavat myllyt ja ne ovat myös suurienergisiiä. Jauhekammio pyörii kahden erillisen tasossa olevan akselin ympäri. Kuvassa 3c) oleva attriittori soveltuu suurehkojen (tuhansia grammoja) jauhemäärien prosessointiin. Kuulien nopeudet ovat attriittorissa alhaisemmat kuin pienissä myllyissä. On arvioitu, että kuulien nopeudet ovat noin 0,5 m/s.

Kaupalliseen tuotantoon käytetyt myllyt (kuva 3d) ovat halkaisijaltaan suuria (esim. 2 m) ja niillä voidaan prosessoida kerralla useita tuhansia kiloja jauhetta. Nämä myllyt ovat tyyppiltään nk. pudotusmyllyjä, joissa jauhekammio pyörii yhden akselin ympäri. Prosessointiajat korreloivat myllyn koon mukaan. Esim. prosessi, joka saadaan aikaan loppuun SPEX-myllyllä minuutissa, kestää useita tunteja attriitorilla tai kymmeniä tunteja pudotusmyllyllä.



Kuva 3. Yleisimmät mekaanisessa seostuksessa käytettävät myllytyypit /1/.

## 2.3 Polymeerien mekaaninen seostaminen

Tässä kappaleessa esitetään eri polymeereille tehdyt tutkimukset, joissa on käytetty mekaanista jauhatusta ja seostusta. Mekaanisen jauhatuksen tutkimuksia on tehty polyamidille (PA) /5/, polystyreenille (PS) /6/, polyetylenitereftalaatille (PET) /2/, nestekidepolymeerille (LCP) /2/ ja HD-polyeteenille (HDPE) /6/. Mekaanista seostusta on tehty seuraavilla materiaalikombinaatioilla: PA/PE /7/, PA/ABS /8/, PET/LCP /2/, PP(polypropeeni)/LCP /3/ ja PTFE (polytetrafluorietyleni)/ PE /19/.

Polymeeri-metallimateriaaleja on valmistettu seuraavista materiaaleista: PTFE/Cu /11/, PTFE/Ni /11/, PEEK (polyeetteri-eetteri-ketoni)/Cu /12/ ja lisäksi magneettista materiaalia PE/Fe /13/. Julkaisuissa on lisäksi mainintoja PS/tina- ja PP/Al-seoksista /4/. Polymeeri-keraami-komposiitteja on tehty PP/piikarbidista /9/ ja polyimidi / bariumtitanaatista /10/.

Polymeereilla on pitkämolekulaarinen rakenne. Ne koostuvat toistuvista yksiköistä, jotka ovat sitoutuneet toisiinsa kovalenttisilla sidoksilla. Kun polymeereja prosessoidaan mekaanisella seostustekniikalla, materiaali murtuu ja kylmähitsautuu toistuvasti kuulien välissä niiden törmätessä toisiinsa. Tämä reaktio voi johtaa monimutkaiseen vuorovaikutukseen polymeerien välillä. Nämä vuorovaikutukset voidaan jakaa periaatteessa kahteen tyyppiin. Ensimmäinen on kemiallinen reaktio; koska polymeerin kovalenttiset sidokset voivat rikkoutua muodostaen vapaita radikaaleja toistuvien suurienergisten iskujen seurauksena, niin tämä voi johtaa haurasmurtumiseen. Vapaat radikaalit voivat reagoida hapen tai typen kanssa ilmatilassa tuottaen uusia kemiallisia atomiryhmiä tai ne voivat reagoida muun murtuneen materiaalin kanssa muodostaen graft- ja block-kopolymeereja. Nämä

kemialliset muutokset voidaan havaita infrapunaspektroskopiolla. Toinen mahdollinen vuorovaikutus on fysikaalinen interpenetraatio molekulaarisella tasolla amorfisen ja kiteisen alueen välillä.

### Polyamidin mekaaninen myllytys

J. Pan ja W.J.D. Shaw tutkivat mekaanisella myllytyksellä (MM) valmistettujen polyamidijauheiden morfologiaa, kiderakennetta ja mikrorakennetta sekä mekaanisia ominaisuuksia /5/. Tutkimus tehtiin ravistavalla kuulamylyllä nestemäisen tyyppin lämpötilassa alle -150 °C:ssa, joka on noin 100 °C alle PA:n lasisiirtymälämpötilan. Prosessointiaika oli 24 h.

Tutkimuksessa todettiin, että mekaanisesti seostettu PA oli kiinteytettävissä 100 °C:ssa, mikä on 160 °C alle ko. PA:n sulamislämpötilan, menettämättä PA:n ominaisuuksia. Polymeerimateriaali voidaan tämän tutkimuksen mukaan valmistaa tavalla, joka vähentää sen lämpöhajoamista.

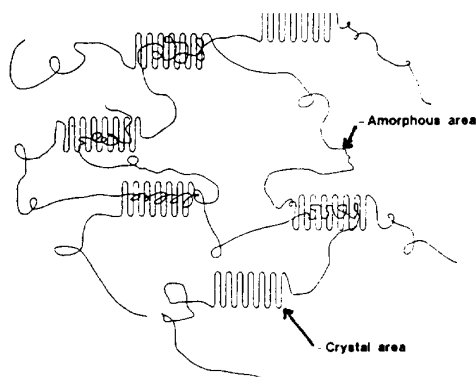
Tutkimus osoittaa, että PA voidaan jauhaa erittäin hienoksi jauheeksi (3µm) kuulamylyillä. Mekaanisesti prosessoitu PA antoi kiinteytettynä paremman lujuuden ja sitkeyden johtuen todennäköisesti suuremmasta fysikaalisesta molekulaarisella tasolla tapahtuneesta interpenetraatiosta amorfisen ja kiteisen alueen välillä verrattuna muihin tekniikoihin. Samoin raportoitiin fysikaalisen interpenetraation indusoima muuttunut mikrorakenne verrattuna sulasekoitustekniikassa syntyvään mikrorakenteeseen ja perinteiseen mekaanisen leikkauksen avulla valmistettuun materiaaliin.

Liutuskokeiden perusteella pääteltiin, että kemiallisia reaktioita polyamidin molykyyliketjujen välillä ei tässä mekaanisessa prosessoinnissa ole syntynyt. Tutkimuksessa päädyttiin oletukseen, että fysikaalinen interpenetraatiomekanismi on merkittävässä asemassa lujittaen ja sitkistäen materiaalia. Kuvassa 4 on esitetty oletettu molykyyliketjujen interpenetraatio amorfisella ja kiteisellä alueella.

### Polystyreenin ja HD-polyeteenin mekaaninen myllytys

H.L. Castricummin tutkimuksessa /6/ käytettiin kahden tyyppisiä kuulamylyjä: vibraattorimyllyä ja planetaarimyllyä /6/. Pelkän polystyreenin ja HD-polyeteenin myllytys tehtiin ilma-atmosfäärissä alle 50 °C:n lämpötilassa. Lähteen /6/ mukaan

myllytyksessä voi tapahtua sidosten murtumista ja polymeroitumista: kemialliset sidokset voivat murtua ja vapaat radikaalipäät voivat jopa muodostaa uuden sidoksen. Tämä voi johtaa olennaiseen muutokseen molekyylipainossa. Taulukossa 1 on esitetty polystyreenin molekyylipainon muutos myllytysajan funktiona. Polystyreenin molekyylipainossa ja sen jakaumassa ei havaittu merkittäviä muutoksia.



*Kuva 4. Molekyyliketjujen tunkeutuminen amorfisella ja kiteisellä alueella /5/.*

*Taulukko 1. Polystyreenin molekyylipainon muutos mekaanisessa myllytyksessä /6/.*

<b>Milling time</b>	<b><math>M_n</math></b>	<b><math>M_w</math></b>	<b><math>M_z</math></b>
0 minutes	2338	2562	2765
15 minutes	2466	2671	2859
30 minutes	2463	2723	2943
45 minutes	2329	2567	2768
60 minutes	2461	2697	2888

Metallien välisissä yhdisteissä indusoiduilla atomisilla virheillä on virheiden energia tyypillisesti välillä 100–200 kJ/mol. Polymeerien C-C-sidos edustaa puolestaan energiaa 328 kJ/mol. Tämän oletettiin olevan synä siihen, että C-C-sidosta on vaikeaa murtaa myllytyksessä.

Tutkimuksen tuloksena oli, että ketjujen katkeamista ei tapahdu PS:n myllytyksessä. Polystyreenille havaittiin syntyneen myllytyksessä kuitenkin kaksi lasipistettä (80 °C ja 30 °C). HD-polyeteenin myllytyksessä puolestaan tapahtui faasitransformaatio ortorombisesta monokliniseen rakenteeseen. Sulatuksen jälkeen

rakenne oli jälleen ortorombinen. Transformaation aste riippui lopputuotteen muodosta; kun jauheessa saavutettiin liuskemainen muoto, transformaatio oli täydellinen. Transformaation syynä pidettiin leikkausmuodonmuutosta, joka indusoituu myllytyksessä.

### Polyamidi-polyeteeniseosten valmistaminen mekaanisella seostuksella

J. Panin ja W.D.J. Shaw'n tutkimuksessa valmistettiin modifioidulla ravistavalla kuulamylyllä polymeeriseos ilman kemiallisia lisäaineita /7/. Kuulamylyn kammio jäähdytettiin nestetyypen avulla alle  $-150\text{ }^{\circ}\text{C}$ :n lämpötilaan, joten seostus tehtiin alle materiaalien lasipisteen olevissa lämpötiloissa. Materiaaleja prosessoitiin 24 h, jonka jälkeen kiinteytys tehtiin  $115\text{ }^{\circ}\text{C}$ :ssa mekaanisesti seostetuille PA/PE- jauheille käyttäen painetta  $68,95\text{ MPa}$ .

Polarisaatiomikroskooppitutkimuksen mukaan mekaanisesti seostetun polymeeriseoksen mikrorakenteessa ei ole nähtävissä selviä rakennerajoja. Mekaanisesti seostetun materiaalin kiteisyys todettiin alhaisemmaksi kuin termisesti sulattamalla valmistetun materiaalin. Röntgenanalyysin mukaan mekaanisesti seostetun polyamidi-polyeteeni-seoksen kiderakenne oli muuttunut oleellisesti. Tämä näkyi pääpiikin levenemisenä ja pienemmän piikin siirtymisenä lähemmäksi pääpiikkiä.

Mekaanisesti seostetun polyamidi-polyeteeni-seoksen kovuus kasvoi  $33\%$  verrattuna sulatyöstettyyn vastaavaan seokseen.

Polyamidin ja polyeteenin ei todettu reagoivan hapen tai typen kanssa ilmatilassa mekaanisen seostuksen aikana. Myöskään polyamidin ja polyeteenin ei todettu muodostavan keskenään kemiallisia sidoksia. Näin ollen mekaanisten ominaisuuksien paranemisen syynä tutkijat pitivät molekulaarista interpenetraatiota. Koska mikrorakenteessa ei ole nähtävissä selviä raerajoja eikä faasierottumista, tämän katsotaan tukevan polymeerimolekyylien fysikaalista tunkeutumista.

### Polyamidi-ABS-seokset

J. Pan ja W.J.D. Shaw valmistivat mekaanisella seostuksella polyamidi-ABS-seoksia, joissa ei havaittu faasierottumista /8/. Tämä ei ole lähteen mukaan mahdollista sulasekoittamalla, vaikka seoksessa käytetään kompatibisaattoria.

Tutkimuksessa todettiin, että polyamidi/ABS-seoksen lujuus kasvoi huomattavasti verrattuna sulatyöstettyyn ABS-polymeeriin mutta oli hieman alhaisempi polyamidiin verrattuna.

Mekaaninen seostus tehtiin modifioidulla ravistavalla kuulamylyllä taajuudella 29 Hz alle -150 °C:ssa. PA myllytettiin ensin mekaanisesti 24 h ja ABS 8 h, jonka jälkeen jauheet yhdistettiin ja seostettiin 65:35 painosuhteilla 24 h. Seos kompaktoidtiin 162 °C:ssa 68,95 MPa:n paineessa.

PA/ABS-jauheen partikkelikoko oli 2 µm. Tutkimustuloksista vedettiin johtopäätös, että riittävän pitkällä prosessointiajalla saavutettiin tasapaino murtumisen ja kylmähitsautumisen välillä em. seosjauheessa. Lisäksi todettiin, että erittäin monimutkaiset vuorovaikutukset ovat tällöin odotettavissa polymeerimolekyylien välillä. Mekaanisesti seostetun PA/ABS-materiaalin murtumismekanismi muuttui hausrasmurtumaksi, kun taas lähtöaineiden murtumismekanismi puolestaan on sitkeä.

#### Polyetyleenitereftalaatti (PET) ja PET/Vectra-seokset

Hoechst-Celanese ja North Carolina State University (USA) ovat tutkineet yhteistyössä PET/Vectra-seosten mekaanista seostusta /2/. Polymer Solutions Inc. ja Virginia Polytechnic Institute and State University ovat puolestaan tutkineet PP/Vectra-seosten MA:ta /3/.

Lähteen /2/ mukaan (C.M. Balik et al.) mekaaninen seostus on potentiaalinen menetelmä hienojakoisesti dispergoitujen seosten valmistamiseen normaalisti inkompatibeista seoksista. Em. lähteessä on tutkittu polyetyleenitereftalaatin (PET) ja PET/Vectra (termotrooppinen kopolyesteri)-seoksien prosessointia suurienergisellä kuulamylytyksellä huoneen lämpötilassa ja nestemäisen tyyppien lämpötilassa. Myllytetyt jauheet ja kompaktoidut näytteet karakterisoitiin mittaamalla molekyylipaino, tiheys ja kovuus sekä tekemällä DSC-, WAXS-, TEM- ja FTIR-mittauksia.

Tutkimukset tehtiin SPEX 8000 -myllyllä käyttäen polymeeri-kuula-painosuhdetta 1:10. Kuulien lukumäärä oli 30:10 kuulaa halkaisijaltaan 7,9 mm ja 20 kuulaa halkaisijaltaan 6,4 mm.

Tutkimuksen mukaan MM:ssä PET:n molekyylipaino aleni 16 h:n myllytyksessä. Molekyylipainon aleneminen oli paljon suurempi huoneen lämpötilassa tehdyssä myllytyksessä kuin kryomyllytyksessä (taulukko 2). Mekaanisen myllytyksen ei todettu aiheuttavan mitattavissa olevaa PET:n ristosilloittumista.

*Taulukko 2. PET:n molekyylipainon muutos myllytyksessä /2/.*

PET sample	Intrinsic viscosity* (dl/g)	M <sub>v</sub> (g/mol)	Percent change
As received	1.138	44.500	---
Cryomilled 16 hrs	1.015	38.300	-13.8 %
Ambimilled 16 hrs	0.701	23.700	-46.7 %

\* measured in *o*-chlorophenol at 25 °C

Kiteisyyden muutokset riippuivat siitä, mikä oli PET-lähtöaineen kiteisyysaste. Alhaisen kiteisyyden (4 %) omaavan PE:n kiteisyysaste nousi ja korkean kiteisyysasteen omaavan (47 %) PET:n kiteisyysaste laski myllytyksessä. Mekaanisesti myllytetyn PET:n kiteisyys putoaa 26–36 % myllytysajoilla, jotka ovat suurempia kuin 1 h. WAXS osoittaa, että huoneen lämpötilassa tehdyn myllytyksen alkuvaiheessa PET-molekyylit järjestäytyvät, mutta tämä järjestys katoaa myllytyksen edetessä.

Myllytetylle PET:lle DSC:llä mitattu kiteytymislämpötila laski 130 °C:sta 100 °C:seen 2 h:n myllytyksessä alhaisen kiteisyyden PET:llä. Huoneen lämpötilassa myllytetyn PET:n sulamislämpötila nousi hieman, kun taas gryogeenimyllytetyn sulamislämpötila pysyi suhteellisen vakiona myllytysajan funktiona. Vectran sulamispisteen todettiin alenevan n. 274 °C 16 h:n myllytyksen jälkeen.

Keskimääräinen partikkelikoko kasvaa aluksi ja laskee sitten 25 µm:iin. Partikkelien alkuvaiheen litistymisen tuottaa biaksiaalisia jännityksiä, jotka voivat orientoida PET-molekyylejä ja aiheuttaa jännityksen indusoimaa kiteytymistä. Tämä voi olla selitys alhaisen kiteisyyden omaavan PET:n kiteisyyden kasvuun.

Huomattava kovuuden kasvu havaittiin puhtaan PET:n ja Vectran huoneen lämpötilan myllytyksissä. Kovuus ja tiheysarvot PET/Vectra-seoksille noudattavat seossääntöä. TEM-kuvat PET/Vectra-seoksista osoittavat, että on mahdollista saavuttaa sekoittuminen nanomittakaavassa.

Kemiallisia muutoksia ei havaittu PET:n, Vectran eikä niiden seosten myllytyksissä FTIR:llä mitattuna.

### Polypropeeni-nestekidepolymeeri-seokset

Polymeerien mekaanisen seostuksen tarkoituksena on tutkijoiden M. Farrell et al. mukaan ollut välttää niitä ongelmia, joita on polymeeriseosten valmistuksessa sulatilassa tai liuostilassa /3/. Sulatilan ongelmina nähdään polymeerien hajoaminen lämmön tai kemiallisten reaktioiden vaikutuksesta, epäsäännöllisen skin-core-morfologian muodostuminen seoksissa, jotka sisältävät nestekidepolymeeria ja vaikeus yhdistää polymeereja, joilla on olennaisesti erilaiset sulamisalueet. Liuotinprosessien ongelmana on prosessin suuri energiankulutus ja ympäristötekijät, jotka aiheutuvat liuotinjätteistä.

Tutkimuksessa valmistettiin mekaanisella seostuksella PP- ja LCP-seoksia ja lisäksi mekaanisella myllytyksellä PP- ja LCP-jauheita. Tutkimus tehtiin SPEX 8000 -myllyllä. Seossuhde oli 1:1.

Tutkimus osoitti, että seostettaessa kahta polymeeria MA:lla keskenään, tuloksena saatu jauhe on säännöllinen, homogeeninen seos alkuperäisistä komponenteista. Sekoittuminen on tapahtunut mikronimittakaavassa. Seos voidaan prosessoida suhteellisen alhaisessa lämpötilassa käyttäen konventionaalisia tekniikoita kuten esim. ahtopuristusta, ruiskupuristusta ja ekstruusiota.

Pääpiirre MA:lla muodostetussa makromolekulaarisessa materiaalissa on rakenteen hienous, mikä näkyy mekaanisissa ja fysikaalisissa ominaisuuksissa. Tutkimuksessa esitetyn arvion mukaan MA on käyttökelpoinen menetelmä sellaisten polymeeriseosten valmistamiseen, joita ei voida tehdä perinteisillä liuos- tai sulatyöstötekniikoilla.

DSC-tutkimuksen mukaan MA:lla valmistetussa PP/LCP-seoksessa esiintyi uusi eksoterminen muutos n. 220 °C:n lämpötilassa. Tämän tulkittiin johtuvan PP-faasin hapettumisesta aiheutuneesta hajoamisesta.

TGA:lla suoritettun hajoamislämpötilan mittauksen mukaan tutkijat ovat vetäneet johtopäätökset, että 1) jauhatusta ei merkittävästi muuta PP- ja LCP-faaseja ja 2) kun PP-faasi on läsnä LCP-faasissa, niin PP muuttuu myllytysprosessissa.



Morfologiatutkimuksen mukaan MA:lla aikaansaatu rakenne on samalla tasolla kuin parhaat raportoidut sulasekoittamalla aikaansaatuisten rakenteiden tulokset.

### Yhteenveto polymeerien mekaanisesta seostuksesta

Tutkimustulokset ovat osoittaneet W.J.D. Shaw'n mukaan, että mekaaninen seostus polymeereilla ei johda polymeeriketjujen hajoamiseen, vaan mieluummin uusien sidosten muodostumiseen /4/ seuraavasti:

- jotkut polymeerit muodostavat sivuketjuja ja molekyylipaino kasvaa
- joillakin polymeereilla ketjut murtuvat ja molekyylipaino laskee
- jotkut ristisilloittuvat
- osa polymeereista muodostaa interpenetrating network -rakenteen
- lisäksi voi tapahtua kiinnittyminen hiilirenkaaseen.

Mekaaninen jauhaminen MA-prosessilla johtaa erittäin reaktiiviseen materiaaliin, joka on metastabiili ja jonka rakenne ei muutu ennen kuin siihen tuodaan lämpöenergiaa. Tämä tarkoittaa, että alhaisen lämpötilan kiinteytys on näille materiaaleille mahdollista. Koska PA voidaan kiinteyttää 100 °C:ssa, kun sen sulamispiste on 260 °C, tämä on hyvä osoitus materiaalin sisäisesti varautuneesta energiasta.

Polymeeristen materiaalien MA on lämpötilasta ja ajasta riippuvainen prosessi, jossa diffuusio näyttelee aktiivista roolia. On todettu, että vaikka materiaalia käsitellään sulamispisteessä, sillä on paremmat mekaaniset ominaisuudet kuin termisesti sulatetulla materiaalilla.

Polymeeriset materiaalit muodostavat W.J.D. Shaw'n mukaan /4/ sidoksia metallien, keraamien ja toisten polymeerien kanssa. Tämä avaa mahdollisuuksia useisiin erilaisiin seoskombinaatioihin, joita voidaan syntetisoida ilman kompatibilisuusrajoituksia. Mekaanisella seostuksella katsotaan olevan sovelluksia uudelleen kierrätyksessä sekä uusien materiaalien synteesissä.

## 2.4 Polymeeri-keramiseokset

Kirjallisuuden mukaan mekaanisella seostuksella on valmistettu polypropeenipiikarbidi-seoksia /9/ ja pinnoitettu keraamisia bariumtitanaattipartikkeleita termoplastisella polyimidillä /10/.

Piikarbidin ja polypropeenin mekaanisen seostuksen tuloksena oli homogeeninen hienojakoinen jauheseos ja polymeeri-keramikomposiitti. Lähteen /9/ mukaan MA:lla voidaan muodostaa polymeerista ja keraamista seosta, joka on rakenteellisesti käyttökelpoinen materiaali. Esitetään myös mahdollisuus, että mekaanisessa seostuksessa komponenttien välille on syntynyt vuorovaikutus.

## 2.5 Polymeeri-metalliseokset

T. Ishida ja S. Tamaru ovat tutkineet polytetrafluorieteenin (PTFE) ja kuparin sekä nikkelin mekaanista seostusta /11/. Tutkimuksessa käytettiin Cu- ja Ni-jauheita, joiden partikkelikoko oli 50–100 µm. Seostukset tehtiin ravistavalla suuren energian kuulamylyllä käyttäen halkaisijaltaan 10 mm:n teräskuulia. Kuula-jauhemassasuhde oli 47:1, ja seostus tehtiin argonatmosfäärissä.

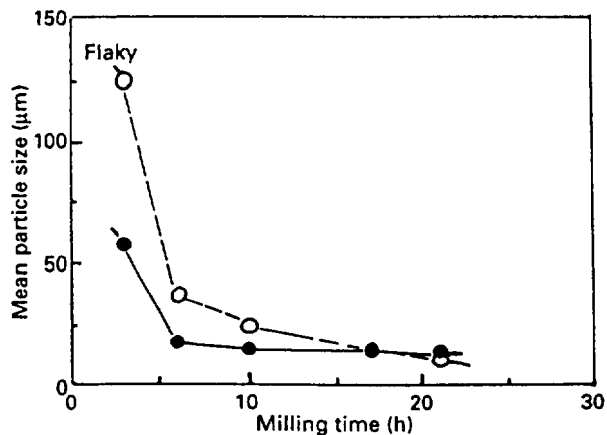
Myllytyksen alkuvaiheessa, 30 minuutin myllytyksen aikana syntyi liuskemaisia tai lamellimaisia jauhepartikkeleita johtuen partikkelien kylmähitsautumisesta ja murtumisesta, kuten kuvassa 5 on esitetty. Tämä johti yhteenpuristettujen polymeeri-metallipartikkelien muodostumiseen. 30 minuutin myllytyksen aikana tapahtui myös nopea partikkelikoon pieneneminen. Tämä puolestaan johti metallipartikkeleiden homogeeniseen dispersioon PTFE-jauheessa.

Partikkelikoon muutos erilaisille koostumuksille on esitetty kuvassa 6. Cu- ja Ni-pitoisuuden kasvaessa partikkelikoon pieneneminen tehostuu. Röntgendiffraktiomittaukset osoittivat, että PTFE:n kiteisyyspiikki häviää myllytysajan funktiona eli materiaali muuttuu amorfiseksi. Myllytysprosessissa todettiin muodostuvan metallioksidia. Tämän oletettiin johtuvan laitteiston epätiiviydestä. Amorfisoitumisen todettiin riippuvan seoksen metallipitoisuudesta. Suurella PTFE:n pitoisuudella amorfisoituminen on epätäydellistä.

PTFE/Ni-painosuhteella 1:2 todettiin mekaanisessa seostuksessa syntyvän uusi faasi, NiF<sub>2</sub>, joka havaittiin röntgendiffraktiolla. Röntgendiffraktiokäyrät on esitetty kuvassa 7. Tämän NiF<sub>2</sub>-yhdisteen muodostumisen oletettiin johtuvan PTFE:n hajoamisesta ja amorfisoitumisesta. NiF<sub>2</sub>-yhdisteen sulamispiste on 1 450 °C eikä yhdiste ole termisesti hajoava.

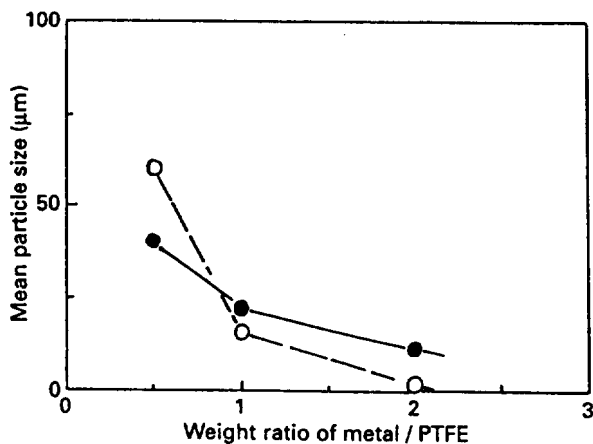
Em. tutkimuksen lisäksi mekaanisella seostuksella on valmistettu kuparilla lujitettua PEEK-komposiittia /12/. Kupari-PEEK-komposiitti oli isotrooppinen ja homogeeninen. Lähteen mukaan kuparipartikkelien koko ja muoto eivät suuresti muuttuneet seostuksen aikana. Lujuus ja taivutusmoduuli kuitenkin nousivat ja venymä pieneni myllytysajan funktiona.

Korkeaenergisellä kuulamylytyksellä on valmistettu myös metalli-polymerinano-komposiitteja rauta-polyeteeni-koostumuksesta /13/.

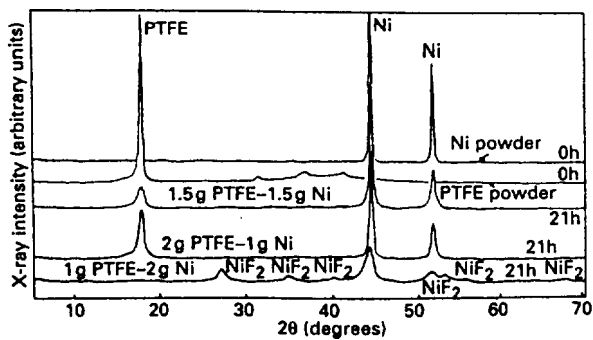


Kuva 5. Myllytysajan vaikutus partikkelikokoon PTFE/metalliseoksessa, (o) PTFE/Ni ja (●) PTFE/Cu /11/.

Mekaaninen seostus tehtiin kyseisessä tutkimuksessa korkeaenergisellä planetaari-mylyllä kuula-jauhe-massa-suhteella 14:1 argonatmosfäärissä. Myllytysajan kasvaessa röntgendiffraktiokäyrän Fe-piikit pienenevät ja levenivät osoittaen raudan raekoon pienenevän. 150 h:n myllytyksen jälkeen PE:n diffraktiopiikkejä ei ollut enää havaittavissa.



Kuva 6. Metallipitoisuuden vaikutus PTFE/metalliseoksiin partikkelikokoon 21 h:n kuulamylytyksessä, (o) PTFE/Ni ja (●)PTFE/Cu /11/.



Kuva 7. Röntgendiffraktiokäyrät PTFE/Ni seoksille 21 h:n myllytyksen jälkeen /11/.

## 2.6 Patentit

Useiden patenttitutkimusten tuloksena on löydetty seuraavat patentit, jotka suoraan liittyvät tämän tutkimuksen aihepiiriin.

USA-patentti (5,367,048) "Polymer alloy material and process for production thereof" on myönnetty vuonna 1994 W.J.D. Shaw'lle. Patentissa on suojattu

polymeeriseos, joka on kiinteytetty alle polymeerin sulamispisteen olevassa lämpötilassa. Polymeerijauhe on valmistettu mekaanisella jauhamisella tai seostuksella.

Japanissa on myönnetty vuonna 1995 T. Ishidalle et al. patenti (JP 693235) "Uniform polymer powder composites and their manufacture". Patenti koskee komposiittia, jota voidaan käyttää pinnoittamiseen, sähkömagneettisena suojana tai levymäisenä elektrodina. Komposiitti on valmistettu sekoittamalla jauhemaiset polymeerit jauhemaisten metallien, hiilipartikkelien ja/tai keraamien kanssa, jotka on puristettu ultrahienoksi jauhekomposiitiksi. Kuulamylyllä on valmistettu patentin (abstract) mukaan 1:1 koostumuksella huoneen lämpötilassa argonatmosfäärissä polypropeeni-nikkeli-partikkeleita, joista voidaan valmistaa kalvoja.

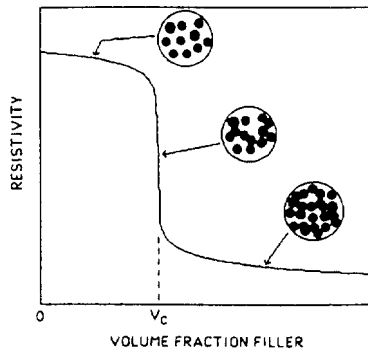
Metalliliuskeiden valmistamisesta kuulamylyjen avulla on olemassa useita patenteja, mm. US 4,486,225 (1984), US 4,482,374 (1984), US 5,175,056 (1992) ja US 5,399,432 (1995). Viimeksi mainitussa patentissa on esitetty menetelmä ja materiaali koskien sähköisesti johtavaa täyteainetta, jota voidaan käyttää polymeerien sähköjohtavuuden aikaansaamiseen. Keksintö koskee galvaanisesti yhteensopivaa komposiittipartikkelia, jossa esim. jalometallin ja korkeämpötilamateriaalin avulla parannetaan alumiinin johtavuutta.

### 3. Sähköjohtavat polymeerikomposiitit

Seuraavassa esitetään lyhyesti sähköä johtaviin polymeerikomposiitteihin liittyviä peruskäsitteitä ja sähkömagneettisen säteilyn vaimenemismekanismit.

#### 3.1 Kriittinen tilavuusosuus ja materiaalit

Sähköä johtavia polymeerikomposiitteja valmistetaan tavallisesti sekoittamalla polymeeriin esim. metallisia täyteaineita, hiiltä, grafiittia tai metallilla päällystettyjä orgaanisia tai epäorgaanisia täyteaineita. Täyteaineen muoto voi olla esim. liuskemainen, pallomainen, kuitumainen tai epäsäännöllinen jauhepartikkeli. Polymeerikomposiitin sähköinen johtavuus on funktio täyteaineen tilavuusosuudesta. Täyteaineen muodolla, pintakemialla sekä perinteisessä sulasekoituksessa sekoitusvaiheen reologiolla on ratkaiseva merkitys sähköisen johtavuuden saavuttamisen kannalta. Polymeerikomposiitin resistiivisyys laskee yleensä hyvin jyrkästi, kun täyteaineen lisäyksessä saavutetaan kriittinen tilavuusosuus (kuva 8). Tämän nk. perkolaatiokynnyksen jälkeen täyteaineen lisäyksellä on sähköiseen johtavuuteen yleensä pienentävä vaikutus. Lähteen /14/ mukaan kriittinen tilavuusosuus kasvaa partikkelikoon kasvaessa.



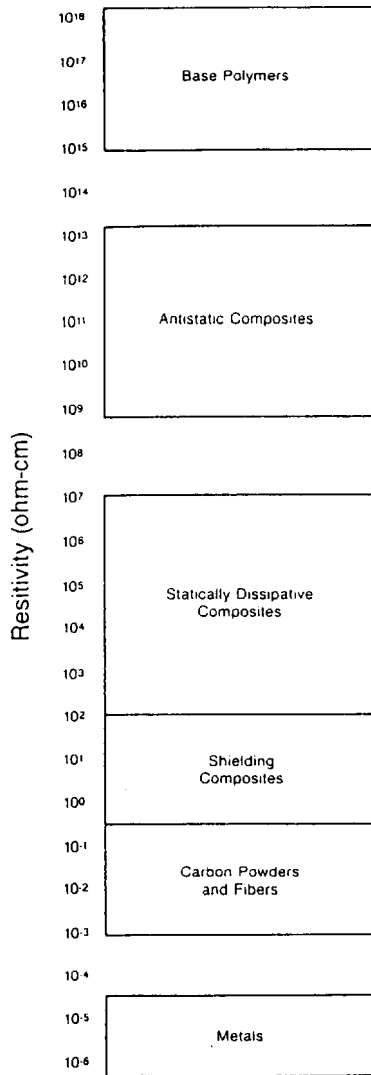
*Kuva 8. Perkolaatioteoria johtavalle komposiitille. Ensimmäisen täydellisen partikkelien yhteenliittymisen muodostuminen johtaa jyrkkään laskuun resistiivisyydessä tilavuusosuudella  $V_c/14$ .*

Yleisimmät metalliset täyteaineet sähköä johtavissa komposiiteissa ovat hopea, kupari, ruostumaton teräs, alumiini ja nikkeli. Täyteaineen kemialliset

ominaisuudet ovat käytön kannalta kriittisiä, koska ne määräävät partikkelin pintaominaisuudet. Materiaalit, jotka ovat kestäviä korroosiota ja hapettumista vastaan, ovat käyttökelpoisimpia. Materiaalit, jotka muodostavat eristävän oksidikerroksen partikkelin pintaan, antavat suuren vastuksen partikkelien välipinnalla.

Hopea ei muodosta eristävää oksidikalvoa ja siksi em. vastus on alhainen. Kuparilla on erinomainen sähkönjohtavuus, mutta käsittelemättömän kuparin kemiallinen stabiilisuus on huono johtuen oksidoitumisesta ja korroosiosta /15/. Myös alumiini muodostaa eristävän oksidikalvon pinnalleen. Nopeasti jäähdytetty alumiini (rapid solidified) on kuitenkin poikkeus tästä. Nikkeli puolestaan kestää hyvin korroosiota. Yleisesti ottaen metallisten täyteaineiden koko on suurempi kuin 0,1 $\mu$ m (100 nm) /16/.

Johtavien materiaalien resistiivisyyspektri /17/ on esitetty kuvassa 9. Lähteen mukaan vaimentavien komposiittien resistiivisyys on alueella 1–100  $\Omega$  cm. Käytännössä tällä hetkellä muutamien kaupallisten materiaalien resistiivisyys on kuitenkin selvästi alhaisempi.

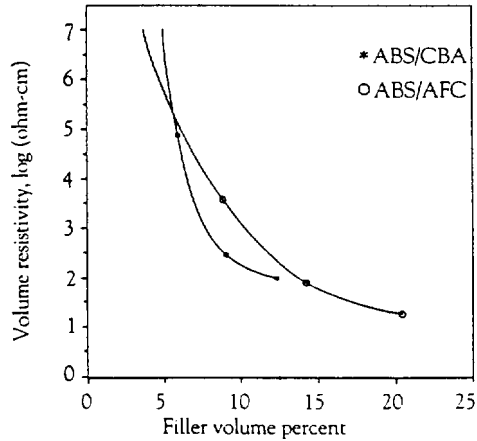


*Kuva 9. Johtavien materiaalien resistiivisyyspektri /17/.*

Esimerkkinä sulasekoittamalla valmistetuista sähköjohtavista polymeerikomposiiteista on kuvassa 10 esitetty akrylinitriili-butadieeni-styreeni (ABS)-komposiitteja /18/. Täyteaineet ovat hiilimusta ja alumiiniliuske. Materiaalit on sekoitettu 2-ruuviekstruuderilla ja adheesion edistämiseksi materiaalien välillä on käytetty titanaatteja. Tilavuusresistiivisyyskäyristä nähdään, että n.  $1 \Omega \text{ cm}$ :n taso on saavutettavissa em. sekoitusmenetelmällä ja materiaaleilla. Kaupallisen, kupari-

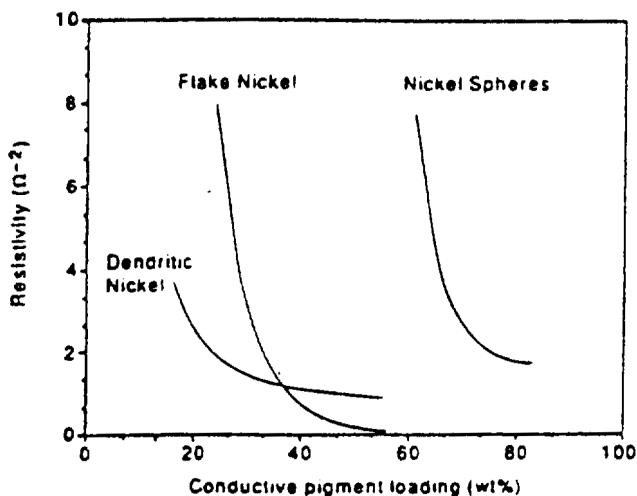


kuiduilla seostetun (15 til-%) ABS:n tilavuusresistiviteetti on materiaalin valmistajan (Toshiba) ilmoituksen mukaan  $3 \times 10^3 \Omega \text{ cm}$ , joka on parasta maailmalla saavutettua tasoa.



*Kuva 10. Compoundien tilavuusresistiviteetti erilaisten täyteaineiden tilavuusosuuden funktiona; ABS/carbon black (CBA) ja ABS/alumiiniliuskeet(flakes)(AFC) /18/.*

Täyteaineen partikkelimuodon vaikutus sähköjohtavan polymeeripinnoitteen resistiviteettiin on esitetty kuvassa 11 /15/. Tasomaisilla, esim. liuskemaisilla partikkeleilla, joilla on suuri sivusuhte, on suurempi partikkelien kosketuspinta-ala kuin piste-pistekontaktissa pallomaisilla täyteaineilla. Tämän takia liuskemuodolla saadaan haluttu johtavuus pienemmällä täyttöasteella kuin pallomaisilla partikkeleilla. Liuskemaisilla partikkeleilla päästään myös suurempaan täyttöasteeseen, jolloin saadaan parempi johtavuus kuin dendriittimäisellä partikkelimuodolla.



Kuva 11. Nikkelipinnoitteen pigmenttipitoisuuden vaikutus resistiviteettiin /15/.

### 3.2 Sähkömagneettinen häiriösuojaus

Sähkömagneettisen säteilyn vaimennus määritellään seuraavasti:

$$SE \text{ (dB)} = 10 \log P1/P2,$$

jossa SE = vaimennus eli Shielding Effectiveness  
P1 = näytteeseen kohdistuva teho  
P2 = näytteen läpi mennyt teho.

Vaimennus voidaan erottaa kolmeen komponenttiin

$$SE = R + A + B,$$

jossa R= heijastuva teho  
A= absorboituva teho  
B= sisäisten heijastusten teho.

Tässä tutkimuksessa valmistettujen materiaalien sähkömagneettisen säteilyn vaimenemismittauksia käsitellään myöhemmin kappaleessa 7.2.

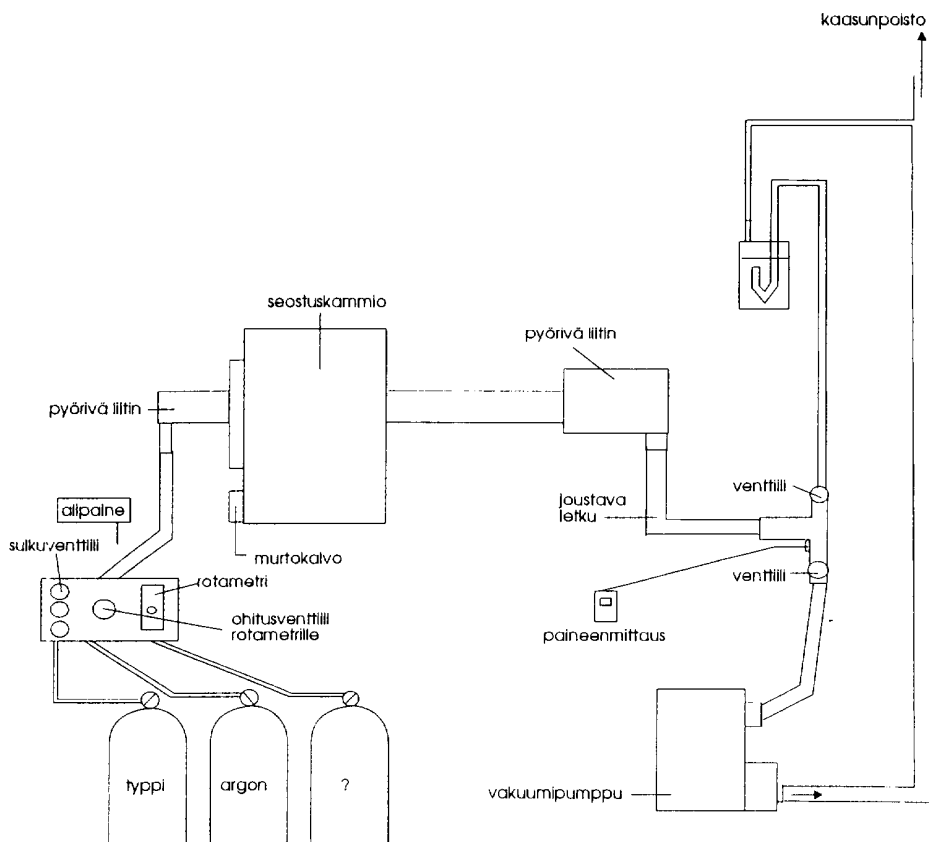
# Kokeellinen tutkimus

## 4. Yhdistelmämaterialien valmistusmenetelmät

### 4.1 Jauheiden valmistusmenetelmät

Mekaaniseen seostukseen käytettiin kolmen tyyppisiä kuulamylyjä. Magneetti-materialien tutkimuksessa käytettiin ravistavaa kuulamylyä. Sähköjohtavia materiaaleja puolestaan kehitettiin planetaarimyllyllä ja pudotusmyllyllä, koska näillä oli mahdollista valmistaa tutkimuksen kannalta riittävän suuria materiaalmääriä. Planetaarimyllyssä käytettiin kahta kammiokokoa:  $450 \text{ cm}^3$  ja  $220 \text{ cm}^3$ . Pudotusmylly oli tilavuudeltaan  $300 \text{ dm}^3$ . Pudotusmyllyllä tehtävää tutkimusta varten rakennettiin projektin aikana seostustila ja pudotusmylly varustettiin siten, että kammioon saatiin muodostettua vakuumi ja myllytyksen aikainen suojakaasun läpivirtaus. Nopean paineennousun varalta mylly varustettiin murtokalvolla. Kaavakuva pudotusmyllylaitteistosta on esitetty kuvassa 12.

Seostuksessa käytettävää energiaa säädettiin kuulien lukumäärää muuttamalla. Kuulien painon ja seostettavan materiaalin massasuhde oli pääosin 40:1, 20:1 ja 10:1 riippuen materiaaleista ja myllytyypistä. Planetaarimyllyssä käytetty kuulien lukumäärä oli 98 kpl ja pudotusmyllyssä 89–400 kpl massasuhteesta riippuen. Planetaarimyllyssä käytettiin halkaisijaltaan 10 mm:n teräskuulia. Pudotusmyllyssä kuulien halkaisija oli 31 mm.



Kuva 12. Kaavakuva pudotusmyllylaitteistosta.

Myllyjen kierrosnopeudet pidettiin vakiona. Planetaarimyllyn kierrosnopeus oli 300 r/min ja pudotusmyllyn kierrosnopeus oli 50 r/min. Kaikki seostukset tehtiin argonatmosfäärissä. Seostuslaitteistot olivat huoneenlämmössä, joten seostuksen aikana myllyn ja materiaalien lämpeneminen oli mahdollista.

## 4.2 Materiaalien kiinteytysmenetelmät

Tutkimuksessa valmistetuista jauhemaisista materiaalseoksista valmistettiin näytekappaleita kylmä- ja lämpökompaktoimalla, sintraamalla, ahtopuristamalla ja mäntäruiskupuristamalla.

Kylmäkompaktointi tehtiin perinteisellä metallijauheiden kompaktointimenetelmällä pääosin paineella n. 1,25 GPa. Osa näytteistä lämpökompaktointiin eri lämpötilassa +70 °C...+130 °C puristuspuheen ollessa 1,25 GPa sekä osassa ø10 mm:n tableteista 0,31 ja 0,37 GPa. Kylmäkompaktoituja näytteitä sintrattiin myös kompaktoinnin jälkeen kiertoilmaunissa. VTT:n mäntäruiskupuristinta modifioitiin yhdistelmäateriaalien asettamien vaatimuksien mukaisesti.

### 4.3 Tutkimuksessa käytetyt analyysimenetelmät

Mekaanisella seostuksella valmistettujen jauheiden ja kiinteytettyjen materiaalien analysointiin käytettiin optista mikroskopiaa, pyyhkäiseletronimikroskopiaa (SEM), EDS-laitteistoa (Energy dispersive scattering), FTIR-spektroskopiaa (Fourier Transfer Infra Red), NMR-laitteistoa (Nuclear Magnetic Resonance), röntgendiffraktometriä (WAXS) ja AFM-laitteistoa (atomic force microscopy).

Optista ja elektronimikroskopiaa käytettiin jauheiden morfologian tutkimukseen ja johtavien partikkelien koon määrittämiseen. EDS-laitteistolla mitattuja röntgenkarttoja käytettiin materiaalien homogeenisuuden tutkimuksessa. AFM-mittauksien avulla tutkittiin myös materiaalien homogeenisuutta. FTIR- ja NMR-tutkimuksilla selvitettiin polymeereissa tapahtuneita kemiallisia muutoksia. Röntgendiffraktiota hyödynnettiin materiaaleissa tapahtuneiden kiderakennemuutosten analysoinnissa.

Materiaalien sähköistä johtavuutta tutkittiin mittaamalla tilavuusresistiviteetti käyttäen neljää eri mittalaitetta, joiden avulla tilavuusresistiviteetti voitiin mitata alueella  $10^{-5} \Omega \text{ cm}$ – $10^{+12} \Omega \text{ cm}$ . Pääosa mittauksista tehtiin VTT Kemiantekniikassa. Erittäin hyvin johtavat näytteet mitautettiin Outokumpu Oy:n tutkimuslaboratoriossa. Materiaaleissa tapahtuva sähkömagneettisen säteilyn vaimeneminen mitautettiin VTT Automaation tutkimusyksikössä.

## 5. Tutkimuksessa käytetyt materiaalit

### 5.1 Polymeerit

Mekaanisen seostuksen tutkimuksessa käytettiin komposiittien matriisimateriaaleina viittä eri polymeeriä. Tutkittaviin materiaaleihin kuului homopolymeeri, kopolymeereja ja edellä mainittujen seos. Materiaaleiksi pyrittiin valitsemaan jauhemaisessa olomuodossa saatavilla olevia polymeereja. Alustaviin kokeisiin valittu suuri moolimassainen HD-polyeteeni on reaktorista valmistuessaan jauhemuodossa. Samoin jauhemuodossa olivat elastomeerien ja polyvinyylidikloridin (PVC) polymeeriseen pehmittämiseen tarkoitettut Goodyearin materiaalit akryyli-styreeni-akrylinitriili-kopolymeeri ja butadieeni-akrylinitriili-kopolymeeri, jossa oli 9 paino-osaa polyvinyylidikloridia.

Lisäksi mekaanisissa seostuskokeissa käytettiin neopreenia ja eteeni-propeeni-dieeni-polymeeriä (EPDM). Neopreenin toimitusmuoto on lastumainen, joten sitä pienennettiin rouhimalla ennen mekaanista seostusta. EPDM oli puolestaan "rouhemaisena". Alla olevassa taulukossa 3 ovat polymeerien kauppanimet ja valmistajat.

Lisäksi seostuskokeissa tutkittiin kahta sähköjohtavaa polyaniliinia, jotka on koodattu polyaniliini A ja B.

*Taulukko 3. Tutkimuksessa käytetyt polymeerimatriisit.*

<i>Polymeeri</i>	<i>Kaupp nimi</i>	<i>Valmistaja</i>
HD-polyeteeni	NCPE 1878	Borealis (Ruotsi)
Akryyli-styreeni-akrylinitriili-kopolymeeri	Sunigum P7395	Goodyear (USA)
Butadieeni-akrylinitriili-kopolymeeri-polyvinyylidikloridi	Chemigum P83	Goodyear (USA)
Eteeni-propeeni-dieeni-polymeeri	ei kauppanimeä	Evode (Englanti)
Kloropreenikumi	WRT	DuPont (Ranska)

## 5.2 Metallit

Polymeerien kanssa mekaanisesti seostetut metallit on esitetty taulukossa 4. Metallien mahdollisen katalyyttisen vaikutuksen vuoksi tutkittiin useita metalleja. Kasvavan atomipainon mukaisessa järjestyksessä metallit olivat: Al, Fe, Ni, Zn, Cu ja Ag.

*Taulukko 4. Tutkimuksessa lähtöaineena käytetyt metallit.*

Metalli	Muoto	Valmistaja / toimittaja
Kupari	pallomainen (n. 300 µm)	Fluka
Kupari	pallomainen (n. 1–5µm)	ESPI (USA)
Permalloy (Fe-Ni-seos,1:1)	epäsäännöllinen (n. 50 µm)	Coldstream (Hollanti)
Sinkki	epäsäännöllinen (n. 10µm)	Kuusakoski Oy (Suomi)
Alumiini	flake, tuote K-109 (600µm)	Transmet (USA)
Hopea	epäsäännöllinen jauhe	Outokumpu Oy (Suomi)

## 5.3 Muut materiaalit

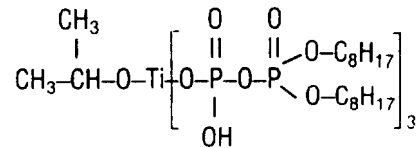
Erittäin hyvin johtava carbon black XE 2 (Degussa) oli yhtenä referenssimateriaalina tutkimuksessa. Valmistajan mukaan em. aineella saavutetaan polymeeriin sekoitettuna resistiviteetti  $< 10^{+2} \Omega \text{ cm}$ .

Polymeerien ja erilaisten täyteaineiden välistä tarttuvuutta voidaan parantaa käyttämällä nk. adheesion edistäjiä, esim. titanaatteja ja silaaneja. Polymeerikomposiittien sähkönjohtavuutta on mahdollista lisätä kirjallisuudesta saatavien tietojen mukaan oleellisesti titanaattien avulla /20/. Johtavuuden lisäys perustuu partikkelien välisen vuorovaikutuksen parantumiseen seuraavista syistä: titanaattien avulla saadaan aikaan parantunut täyteaineiden dispersio eli agglomeraattien purkautuminen, tasaisempi jakautuma, adheesio, hydrofobisuus sekä olennainen ilman ja veden vähentyminen.

Titanaattikäsittelyjä tehtiin EPDM-Permalloy-, neopreeni-Permalloy- ja EPDM-grafiitti-Zn-seoksille. Tutkimuksessa käytettiin seuraavia titanaatteja, joiden valmistaja on Kenrich Petrochemicals, Inc. (USA):

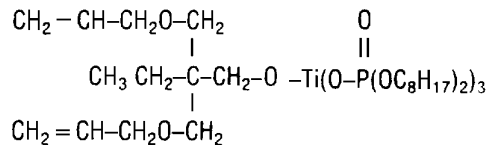
Kauppanimi KR 38 S,

isopropyl  
tri(dioctyl)pyrophosphato  
titanate



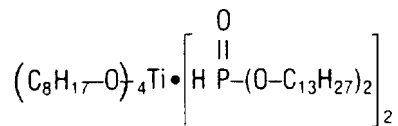
Kauppanimi Lica 12,

neopentyl(diallyl)oxy,  
tri(dioctyl)phosphato titanate



Kauppanimi KR 46 B,

tetraoctyl  
di(ditridecyl)phosphito  
titanate





## 6. Mekaanisella seostuksella valmistettujen materiaaliseosten rakenne ja ominaisuudet

### 6.1 Materiaaliyhdistelmät

Mekaanisella seostuksella valmistettiin erilaisia yhdistelmäateriaaleja muuttamalla sähköisesti johtavan materiaalin pitoisuutta hyvin laajalla alueella, 5–60 til-%. Taulukossa 5 on esitetty planetaarimyllyllä valmistetut materiaaliyhdistelmät ja taulukossa 6 pilot-mittakaavan pudotusmyllyllä valmistetut materiaalit.

Planetaarimyllyllä tehdyistä seoksista kiinteytettiin osa kylmäkompaktointimenetelmällä ja sen jälkeen osalle seoksista tehtiin sintrauskäsittely kuumentamalla näyte kiertoilmauunissa ja osa seoksista kiinteytettiin lämpökompaktoimalla. Kappaleessa 9, jossa on esitetty yhteenveto materiaalien sähköntjohtavuuksista, kuvataan myös tutkittujen materiaalinäytteiden valmistusmenetelmät ja esim. sintrauslämpötilat.

### 6.2 HD-polyeteeniseokset

HD-polyeteeniä käytettiin perusmateriaalina mekaanisen seostuksen perusilmiöiden selvittämisessä, koska sen voitiin olettaa kemiallisen rakenteensa perusteella kestävän hyvin mekaanista seostusta. Metallin ja polyeteenin keskinäistä seostumista tutkittiin käyttäen metallisena komponenttina kuparia. Kupari valittiin ensimmäiseksi tutkittavaksi metalliksi, koska toisaalta se on jauhemuodossa hinnaltaan kohtuullinen, pehmeä metalli, jolla on erittäin hyvä sähköntjohtavuus. Tutkimuksessa käytetty HD-polyeteenilaatu NCPE 1878 ei sisällä saadun tiedon mukaan metalli-deaktivaattoria.

#### HD-polyeteeni-Cu

HD-polyeteeni-Cu-yhdistelmällä tehtiin laaja koesarja, jolla tutkittiin materiaaleissa tapahtuvat rakennemuutokset; nanokiteisyys, amorfisoituminen ja mahdolliset polyeteenin molekyyliarakenteen muutokset. Lisäksi tutkittiin materiaalien homogeenisuutta ja Cu-partikkelien koon ja muodon muutosta.

Taulukko 5. Planetaarimyllyllä valmistetut materiaaliyhdistelmät.

<i>Koodi</i>	<i>Polymeeri</i>	<i>Sähköisesti johtava täyteaine</i>	<i>Täyteainepitoisuus(til-%)</i>
PECU	HDPE	Cu (Fluka/300µm)	7–50
PECU	HDPE	Cu (Espil/1–5µm)	10–50
EPCU	EPDM	Cu (Espil/1–5µm)	10–25–50
EPCU	EPDM	Cu (Espil) + PANi A,5 %	25 +5
PANI	EPDM	PANi A	10–50
PAPE	HDPE	PANi B	30
EPPA	EPDM	PANi B	30
EPPE	EPDM	Permalloy(Fe-Ni)	4, 30, 94
EPGR	EPDM	Grafiitti	27
EPAL	EPDM	Alumiini (Transmet)	10–50
CUCH	Chemigum	Cu	30
ACCH	Chemigum	amorfinen hiili	30
ACSU	Sunigum	amorfinen hiili	30
CUSU	Sunigum	Cu	30

Taulukko 6. Pudotusmyllyllä valmistetut yhdistelmäaeriat.

<i>Koodi</i>	<i>Polymeeri</i>	<i>Sähköisesti johtava täyteaine</i>	<i>Täyteainepitoisuus (til-%)</i>
EP	EPDM	Permalloy	30
EPGR	EPDM	Grafiitti	30
EPZNGR	EPDM	Zn/grafiitti	21/30
EPZN	EPDM	Zn	30
EPAL	EPDM	Al	50
EPALGR	EPDM	Al/grafiitti	40/20
NE	Neopreeni	Permalloy	10, 29
SUCU	Sunigum	Cu	39
CHCU	Chemigum	Cu	30
CHAG	Chemigum	Ag	30

Kokeet tehtiin planetaarikuulamylyllä käyttäen kuula-jauhemasuhdetta 40:1. Kokeissa käytettiin lähtöaineena kahta erikokoista kuparijauhetta, 1–5 µm ja 315 µm. Komposiittijauheita valmistettiin kuparipitoisuuksilla 7, 10, 15, 22, 25 ja 50 til-%. Seostuksen kuluessa otettiin näytteet myllytysajoilla 5, 10, 20, 40, 80, 160 ja 320 h. Myllytysajan funktiona tutkittiin nk. komposiittijauheen muodostumista ja haettiin ääriarvoja myllytykselle.

Jauheiden mikrorakenteen muutoksia seurattiin myllytysajan funktiona. Havaittiin, että 20 h:n seostuksen jälkeen komposiittijauheet olivat pallomaisia. Myllytysajan kasvaessa partikkelimuoto muuttui liuskemaiseksi. Myllytyksen aikana HDPE ja kupari muodostivat homogeenisen komposiittijauheen. Kuvassa 13 on esitetty esimerkkinä seostuksessa käytettyjen lähtöaineiden morfologia ja aikaansaatu komposiittijauhe kuparipitoisuudella 22 til-% 80 h:n seostuksen jälkeen. SEM-kuvasta ja röntgenkartasta havaitaan, että kupariliuskeet muodostavat homogeenisen seoksen polymeerin kanssa.

Kuparipartikkelien koon tutkimiseksi uutettiin HD-polyeteeni-Cu-seoksesta polymeeri pois kuumen ksyleenin avulla. Kuvassa 14 on SEM-kuva kuparipartikkeleista 80 h:n myllytyksen jälkeen. Kuparipartikkelien muoto on liuskemainen ja partikkelikoko on n. 5 µm. Lopullinen partikkelikoko 80 h:n myllytyksen jälkeen oli sama riippumatta lähtöaineena olleen kuparin partikkelikoosta (1–5 tai 315 µm). Mekaanisessa seostuksessa kuparipartikkelien muoto muuttuu pallomaisesta liuskemaiseksi ja partikkelien koko pienenee n. 315 µm:istä alle 10 µm:iin ja pienen lähtöainepartikkelikoon (1–5 µm) kohdalla koko näyttää kasvavan.

Metalliseosten kuulamylytyksessä on yleisesti todettu, että erilaisten prosessoinnin lisäaineiden avulla voidaan välttää metallipartikkeleiden agglomeroituminen. Näyttää ilmeiseltä, että polymeeri sinänsä toimii prosessoinnin lisäaineena estäen kuparipartikkelien agglomeroitumista.

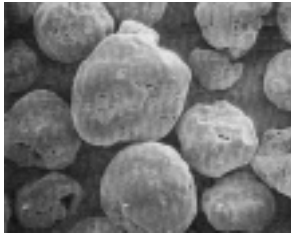
Mekaanisen seostuksen aikana tapahtuu HD-polyeteenin mikrorakenteessa ortorombisen kiderakenteen muutos amorfiseksi. Kiderakenteen muutosnopeus riippui materiaaliseoksen kuparipitoisuudesta ja oli nopeampaa suurilla kuparipitoisuuksilla. Kuparipitoisuudella 10 til-% polyeteenin mikrorakenne oli yhä osittain kiteinen jopa 320 h:n myllytyksen jälkeen, kun taas kuparipitoisuudella 50 til-% mikrorakenne oli amorfinen jo 10 h:n myllytyksen jälkeen (kuva 15). Saman

tyyppisestä transformaatiosta on raportoinut T. Ishida /11/ PTFE/Cu-jauheiden mekaanisessa seostuksessa.

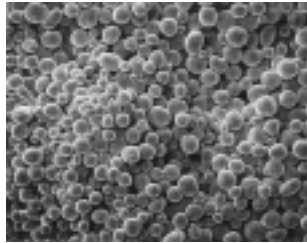
Liitteen 1 kuvassa 1 on 80 h seostetun HD-polyeteeni-Cu-seosnäytteen FTIR-spektri. Näytteen kuparipitoisuus oli 50 til-% ja alkupartikkelin (Cu) koko oli 1–5  $\mu\text{m}$ . Vertailunäytteenä on IR-spektri HD-polyeteenistä, jota ei ole myllytetty. Näistä spektreistä voidaan päätellä, että HD-polyeteenin molekulaarisessa rakenteessa ei ole tapahtunut muutoksia. Mekaanisesti seostetuista HD-polyeteeni-Cu-seosnäytteistä ajettiin lisäksi nk. erotusspektrit keski-IR:llä. Erotusspektrien mukaan metallikompleksien muodostusta ei ole tapahtunut ko. seosten valmistusprosessissa.

Homogeenisista jauheista valmistettiin kylmäkompaktoimalla (1,25 GPa) näytetabletit, joista mitattiin tilavuusresistiivisyys Cu:n tilavuusosuuden funktiona. Kylmäkompaktoidun näytteen voidaan katsoa edustavan morfologisesti homogeenista, optimaalista mikrorakennetta, joka parhaimmillaan voidaan saada aikaan. Samankaltaista kylmäkompaktointimenetelmää on käytetty tieteellisessä kirjallisuudessa esim. komposiittien lämmönjohtavuustutkimuksissa.

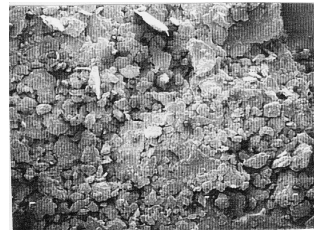
Kylmäkompaktoitujen näytteiden tilavuusresistiivisyys kuparipitoisuuden funktiona on esitetty kuvassa 16. Myllytysaika on kuvan näytteissä 80 h. Kuparipitoisuudella 10 til-% mitattiin tilavuusresistiivisyys  $1 \times 10^{+11} \Omega \text{ cm}$  ja kuparipitoisuudella 50 til-% tilavuusresistiivisyys oli  $4 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ . Lähtöaineena käytetyn kuparin partikkelikoolle ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta näytteiden tilavuusresistiviteettiin. Poikkeavaa tilavuusresistiivisyyskäyrissä on esim. kompoundoituihin komposiitteihin verrattuna, että mekaanisesti seostettujen materiaalien tilavuusresistiivisyys ei saavuta kyllästysarvoa vaan se laskee Cu-pitoisuuden funktiona myös suurilla pitoisuuksilla.



a) HDPE-jauhe,  
35-kertainen.



b) Kuparijauhe, 35x.  
35-kertainen.

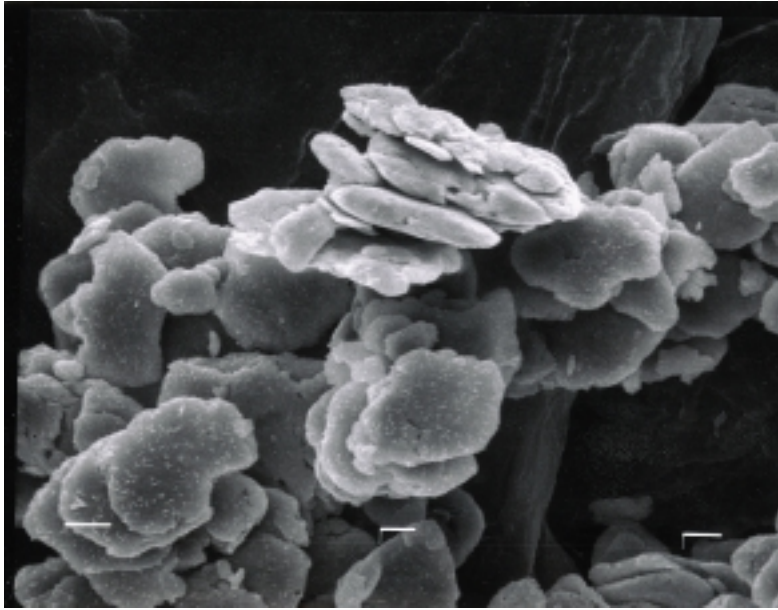


c) Komposiittijauhe,  
35-kertainen.

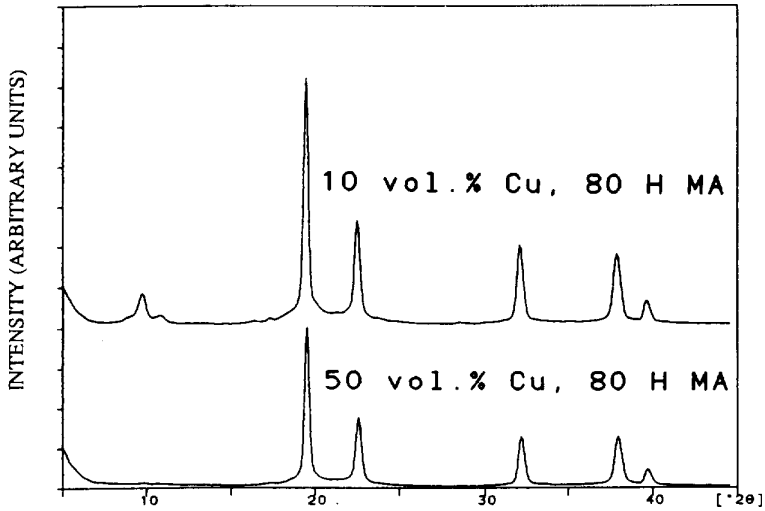
Kuva 13 a. Esimerkki komposiittijauheen muodostumisesta a) lähtöaine HDPE ja b) Cu sekä c) komposiittijauhe; 80 h; Cu-pit. 22 til-%, suurennos 35-kertainen.



Kuva 13b. SEM/EDS-kuva em. komposiittijauheesta, suurennos 1 250-kertainen.

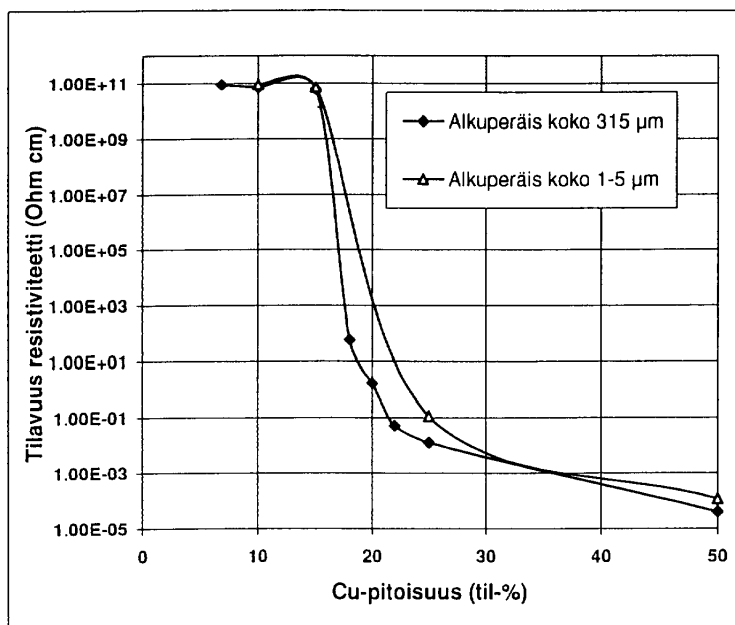


*Kuva 14. Kuparipartikkeleiden morfologia mekaanisen seostuksen (80 h) jälkeen; Cu-pitoisuus 24 til-%; Cu:n lähtökoko 1–5 $\mu$ m; suurennos 5 000-kertainen.*

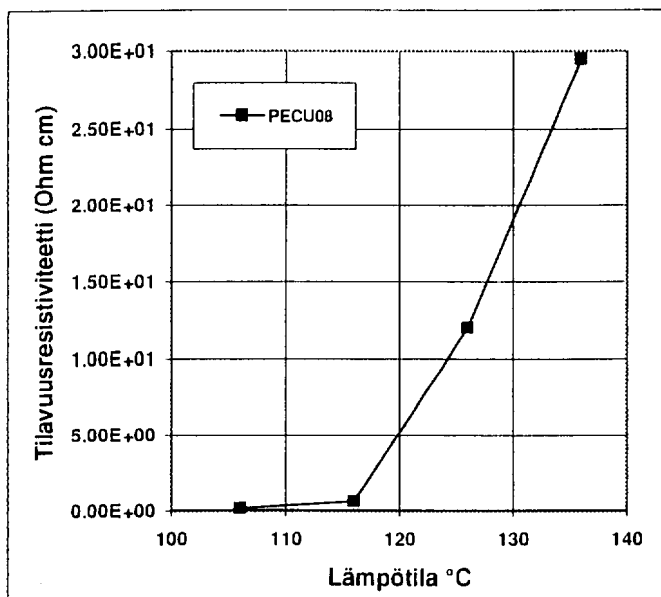


*Kuva 15. Mekaanisesti seostetun (80h) HD-polyeteeni-Cu-seoksen röntgen-diffraktiokäyrät: Cu-pitoisuus 50 til-% ja Cu-pitoisuus 10 til-%; Cu-lähtöaineen partikkelikoko 315  $\mu$ m.*

Kirjallisuuden mukaan mekaanisesti seostettu materiaali on kiinteytettävissä selvästi alle materiaalin sulamispisteen olevissa lämpötiloissa /4/. Teoriassa tämä mahdollistaa kylmäkompaktoitujen HD-polyeteeni-Cu-näytteiden sintrauksen alle n. 140 °C:n lämpötilassa. Kylmäkompaktoimalla valmistettua HD-polyeteeninäytettä (Cu-pitoisuus 25 til-% , myllytysaika 80 h) lämpökäsiteltiin kiertoilmauunissa 30 min lämpötiloissa 106 °C, 116 °C, 126 °C ja 136 °C. Tilavuusresistiviteetti nousi lämpötilan funktiona  $1,9 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ :stä  $1,2 \times 10^{+2} \Omega \text{ cm}$ :iin (kuva 17). Kokeen perusteella voidaan todeta, että sintrauskäsittely ei tuhoa materiaalin sähköistä johtavuutta 106 °C:n lämpötilassa.



Kuva 16. Mekaanisesti seostetun HD-polyeteeni-Cu-komposiitin tilavuusresistivisyys kuparipitoisuuden funktiona; Cu:n lähtöpartikkelikoot 1–5 μm ja 315 μm.



Kuva 17. Mekaanisesti seostetun HD-polyeteeni-Cu-seoksen tilavuusresistiivisyys lämpökäsittelylämpötilan funktiona; Cu-pitoisuus 25 til-%; myllytysaika 80 h.

### HD-polyeteeni-polyaniliini

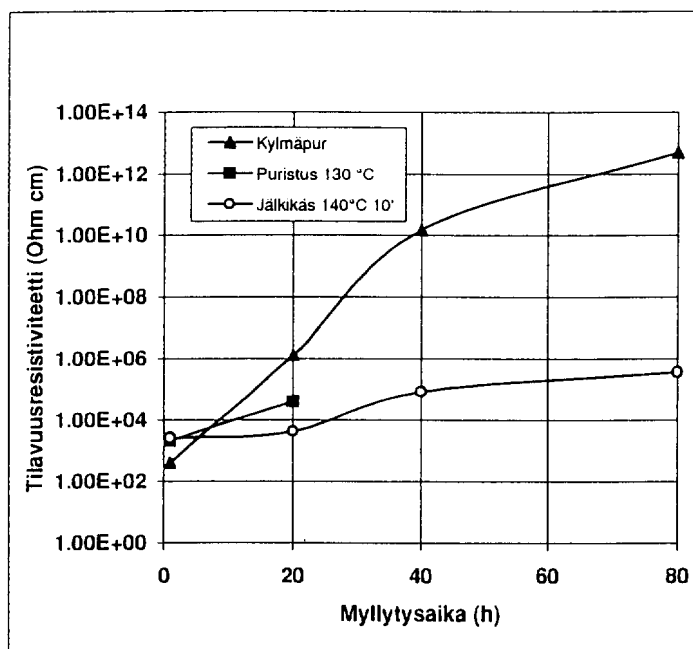
Koska HD-polyeteeni-Cu-seostuksissa todettiin muodostuvan homogeeninen komposiittijauhe, tehtiin HD-polyetyleenillä koesarja myös sisäisesti sähköjohtavan polyaniliini B:n (PAni) kanssa. Mekaaninen seostus tehtiin planetaarimyllyllä käyttäen suurta kuula-jauhe-massasuhdetta 40:1. Myllytysajan vaikutusta tilavuusresistiviteettiin tutkittiin HD-polyeteeni-PAni-seoksessa, jonka PAni-pitoisuus oli 30 til-%. Seostusajat olivat 1, 20, 40 ja 80 h. Jauheista valmistettiin kylmäkompaktoidut näytteet puristusaineella 1,25 GPa, jotka lämpökäsiteltiin 140 °C:ssa 10 min. Lisäksi valmistettiin 1,25 GPa:n paineella lämpökompaktoidut (+130 °C) näytteet.

Kylmäkompaktoidujen seosten tilavuusresistiivisyys kasvoi myllytysajan funktiona arvosta  $4,2 \times 10^{+2} \Omega \text{ cm}$  arvoon  $5 \times 10^{+12} \Omega \text{ cm}$  (kuva 18). Lämpökäsittely 140 °C:ssa vaikutti pääosin laskevasti tilavuusresistiivisyyteen, joka oli myllytysajan funktiona välillä  $2,6 \times 10^{+3} \dots 3,6 \times 10^{+5} \Omega \text{ cm}$ .



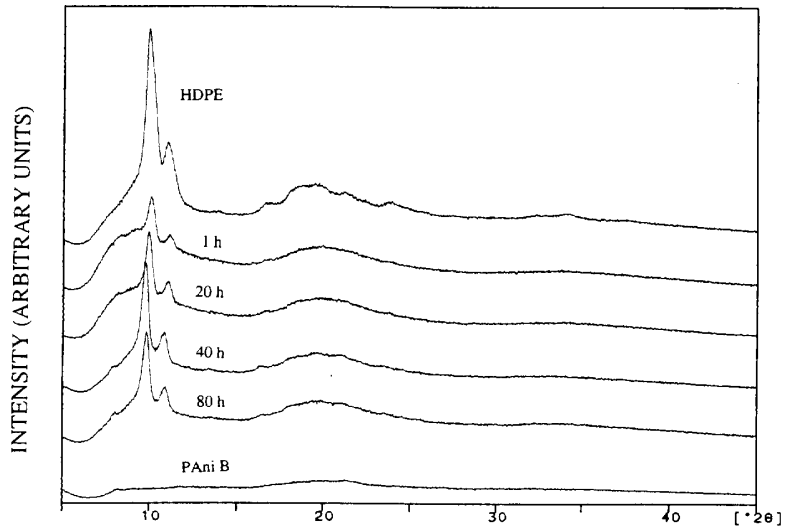
Resistiivisyyden kasvu myllytysajan kasvaessa voi teoreettisesti johtua PANin tuhoutumisesta. Lämpökäsittely (sintraus) näyttää palauttavan sähköistä johtavuutta. Näin ollen em. johtavuuden heikkeneminen voi johtua myös materiaalisista tapahtuneista morfologisista muutoksista.

Jauheista ajetuissa röntgendiffraktiokäyriissä (kuva 19) on havaittavissa mekaanisen seoksen kiderakenteessa muutoksia HD-polyeteenin pääpiikin vieressä kulmarvoilla n. 8 astetta. Tälle alueelle on syntynyt kiteistä faasia 1 h:n myllytyksessä, ja se on havaittavissa myös 20 h:n myllytysnäytteessä. Myllytysajoilla 40 h ja 80 h kiteinen faasi on hävinnyt ja siitä on jäljellä ainoastaan pieni piikki n. 8 asteessa. Voidaan todeta, että mekaaninen seostus on indusoinut kiteisyyttä HD-polyeteeni-PANi-seokseen. Verrattuna HD-polyeteeni-Cu-seoksiin, joissa tapahtui HD-polyeteenin täydellinen amorfisoituminen 80 h:n myllytyksessä, on seostusprosessi polyaniiliiniin poikkeava.



Kuva 18. HD-polyeteeni-PANi-seoksien tilavuusresistiviteetti seostusajan funktiona kylmäkompaktoiduille näytteille ja lämpökäsitellyille näytteille; PANi-pitoisuus 30 til-%.

Metallien läsnäolo myllytyksessä johtaa nopeasti osittain kiteisen materiaalin kiderakenteen muutoksiin. Metallin näyttää tehostavan mekaanisen muodonmuutoksen syntyä polymeerissa aiheuttaen siihen todennäköisesti voimakkaan biaksiaalisen leikkauksen.



Kuva 19. HD-polyeteeni-PAAni-seoksen; 30 til-% PAAni B; HD-polyeteenin ja PAAnin röntgendiffraktiokäyrät.

## 6.3 EPDM-seokset

### 6.3.1 Kokeet planetaarimyllyllä

#### EPDM-Cu

Elastomeerien tutkimuksen hankaluutena oli löytää lähtöaineena käytettäväksi soveltuvaa, jauhemuodossa olevaa elastomeeria. Teollisuusyhteistyön kautta saatiin Englannista (Evide) huokoista EPDM-rouhetta, jonka partikkelikoko on halkaisijaltaan n. 6 mm ja pituudetaan 5–10 mm. Ko. rouhe on otettu kesken kompuundointiprosessin eikä se sisällä toimittajan ilmoituksen mukaan prosessoinnin

apuaaineita eikä vulkanointiaineita. Tutkimuksessa kaikki materiaalinäytteet valmistettiin ilman EPDM:n vulkanointia.

Elastomeerien mekaaninen seostus käynnistettiin em. EPDM-laadulla. Puhtaan EPDM:n mekaanista myllytystä tutkittiin maksimissaan 160 h:iin asti. FTIR-tutkimus osoitti, että kaikki puhtaan, referenssinäytteen absorptiopiikit on löydetävissä myös 40 h myllytetystä EPDM-näytteestä. Kuitenkin FTIR-spektrissä on havaittavissa piikkejä (sidoksia), jotka ovat saattaneet muodostua seostuksen aikana.

EPDM:n ja metallin seostamista keskenään tutkittiin aluksi käyttämällä kuparia johtavana seosaineena. HDPE-Cu-koesarjalle tehtiin vertailusarja EPDM-matriisilla Cu-pitoisuuksilla 10, 15, 25 ja 50 til-%, myllytysajoilla 5, 10, 20, 40 ja 80 h. Koesarjan tarkoituksena oli tutkia myllytysajan vaikutusta materiaalien seostumiseen ja selvittää EPDM:ssä tapahtuvat rakennemuutokset. Kokeet tehtiin planetaarimyllyllä käyttäen massasuhdetta 40:1.

Todettiin, että EPDM muuttuu seostuksessa ensin tahnamaiseksi ja sitten nestemäiseksi n. 10 h:n myllytyksen jälkeen. 3 h:n seostuksen jälkeen Cu:n partikkelimuoto oli liuskemainen ja sen koko oli välillä 1–10 µm. Myllytettäessä pelkkää EPDM-polymeeria todettiin, että se alkoi muuttua nestemäiseksi vasta 160 h:n seostuksella.

EPDM:n kemiallisen rakenteen muutoksia tutkittiin tarkemmin näytteistä, joiden Cu-pitoisuus (ESPI) oli 13,7 til-% ja myllytysajat 5 h ja 80 h. EPDM-Cu-seoksissa todettiin tapahtuneen seuraavia muutoksia (J. Enqvist/VTT Kemianteekniikka).

EPDM-näytteen molekyyli-rakennetta analysoitiin vety-1 ja hiili-13 NMR-spektrometrialla sekä FTIR-ATR ja FTIR-mikroskooppimenetelmillä. IR-spektristä todettiin piikkien häviävän aaltoluviilla 1 018, 669 ja 451 cm<sup>-1</sup> seostuksen kuluessa (liite 1, kuva 2). NMR-spektrit osoittivat, että dieenipitoisuus on selvästi alle 1 %, joten polymeeri on pääosin eteeni-propeeni-kopolymeeria:



Seostuksessa häviävät piikit ovat spektrometrinen analyysien mukaan talkkia, jota on ollut EPDM:n pinnalla tarttumisen estämiseksi. Kun EPDM-näyte poltettiin 600-asteisessa uunissa ilman läsnäollessa sen paino keveni niin, että jäljelle jäi

1 %:n jäännös, joka on talkkia IR-spektrin mukaan. Talkin alkuperä varmistettiin vielä tekemällä FTIR-mikroskopia-analyysi muovin pinnalta ja sisältä.

Hiili-13 NMR-analyysi EPDM:stä ja sen ja kuparin seostustuotteista osoittaa, että polymeerin rakenne sinänsä kestää hyvin kuulamylykäsittelyn (5 h) muuttumatta. NMR-spektrin piikkien leviäminen osoittaa kuparin sitoutumisen polymeeriin, koska metallin paramagneettinen signaaleja levittävä vaikutus riippuu resonoivan ytimen ja kuparin läheisyydestä (liite 2, kuvat 2a ja 2b). Kyseessä on ilmeisesti polymeerin adsorboituminen kuparin pintaan. Mahdollisen metallikompleksi-yhdisteen olemassaolon selvittäminen edellyttää jatkotutkimuksia.

EPDM:n muuttuminen nestemäiseksi pitkillä seostusajoilla johtuu todennäköisesti sen molekyylipainon pienenemisestä.

EPDM:n mekaanista seostusta jatkettiin lyhyillä myllytysajoilla 0,5, 1, 2, 3 ja 4 h tarkoituksena selvittää aika, jonka jälkeen materiaali on vielä kiinteässä tilassa. Todettiin, että n. 3 h:n myllytyksellä EPDM ei muutu tahnamaiseksi ja siitä on mahdollista valmistaa näytekappaleita lämpökompaktointimenetelmällä 90 °C:ssa 0,31 ja 0,37 GPa:n paineen alaisena.

EPDM-matriisilla jatkettiin tutkimusta selvittämään muiden johtavien materiaalien vaikutusta EPDM:ssä tapahtuviin viskositeettimuutoksiin. Lisäksi käynnistettiin myös esikokeet pilot-mittakaavan pudotusmyllyllä. Nämä tulokset on esitetty tämän kappaleen loppuosassa.

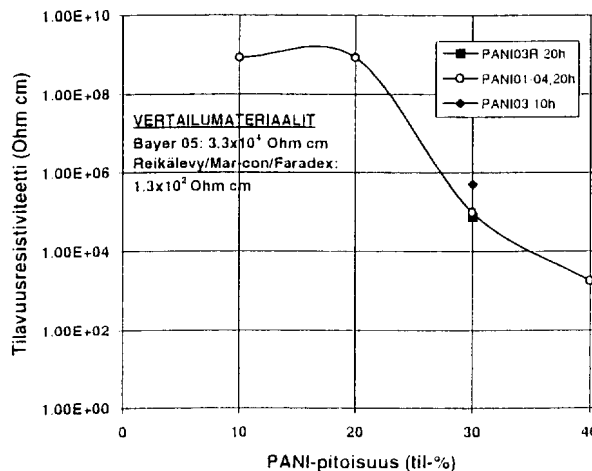
EPDM-seostuksia planetaarimyllyllä jatkettiin käyttäen seuraavia johtavia täyteaineita: polyaniliini A, grafiitti ja alumiini (rapid cooled).

### EPDM/PAni

Sähköjohtavan polymeerin ja EPDM:n seostamista tutkittiin tekemällä koesarja Pani-pitoisuuksilla 9,2, 19,5, 29,3 ja 50,7 til-%. Seostuksessa käytettiin kahta myllytysaikaa 10 h ja 20 h. Todettiin, että EPDM ei muuttunut nestemäiseksi. Irtonainen, liuskeinen ja rakeinen jauhe saatiin aikaan 10 h:n myllytyksellä Pani-pitoisuudella 50,7 til-%. 20 h:n myllytyksen jälkeen kaikki näytteet olivat muuttuneet lievästi tahnamaisiksi. EPDM:n kemialliset muutokset mekaanisessa seostuksessa PANin kanssa näyttävät olevan selvästi hitaampia kuin Cu:n kanssa.

Materiaaleista valmistettiin näytteet lämpökompaktoimalla paineen alaisena ( 1,25 GPa ja 90 °C ). Kuvassa 20 on EPDM-PAni-seosten tilavuusresistiivisyys PAni-pitoisuuden funktiona. PAni-pitoisuudella 29,3 til-% tilavuusresistiivisyys oli  $1,0 \times 10^{+5} \Omega \text{ cm}$  ja alhaisimmillaan se oli  $1,7 \times 10^{+3} \Omega \text{ cm}$  (50,7 til-%/PAni).

Materiaalien homogeenisuutta tutkittiin optisella läpivalaisumikroskoopilla ja AFM:llä. Todettiin, että mekaanisella seostuksella voidaan saada aikaan homogeeninen materiaaliseos. Koska polyaniliini säilytti seostuksessa vihreän värinsä, voidaan tulkita, että kompleksinen yhdiste ei ole tuhoutunut seostuksessa. EPDM:n ja PAnin seostaminen mekaanisesti planetaarimyllyllä on kuitenkin vaikeaa, koska ne eivät muodosta keskenään selkeästi rakeisia tai jauhemaisia partikkeleita.



Kuva 20. Mekaanisesti seostettujen, lämpöpuristettujen EPDM-PAni-seosten tilavuusresistiviteetti PAni-pitoisuuden funktiona.

### EPDM/Grafiitti

Epämetallisten materiaalien vaikutusta EPDM-seoksen jauhemuotoon selvitettiin jatkamalla myllytyksiä EPDM-grafiittiseoksella, grafiittipitoisuudella 27, 2 til-%. Myllytysajat olivat 3 h, 5 h, ja 10 h. Myllytyksessä todettiin muodostuvan jauhemainen ja osittain liuskemainen lopputuote. Lämpökompaktoimalla tehdyn kiinteytetyn näytteen tilavuusresistiivisyudeksi saatiin  $4,8 \times 10^{+4} \Omega \text{ cm}$ .

## EPDM/Alumiini

Kuparin ja ruostumattoman teräksen lisäksi EPDM-polymeeriin seostettiin alumiinia, joka oli liuskemaisessa muodossa. Seokset valmistettiin käyttäen alumiinin tilavuusosuuksia 10, 15, 30 ja 50 til-% ja lyhyitä myllytysaikoja 1 ja 3 h.

Todettiin, että 3 h:n myllytyksellä on valmistettavissa homogeeninen komposiittijauhe alumiinipitoisuuksilla 30 ja 50 til-%. Alumiinin tilavuusosuuksilla 10 ja 15 til-% on tuloksena solumuovimainen rakenne.

Em. näytesarjasta valmistettiin lämpökompaktoimalla näytteet +70 °C:ssa 1,25 GPa:n paineen alla sähköisiä mittauksia varten. 50 til-%:n alumiinipitoisuudella yhdistelmämaterialin tilavuusresistiivisyys oli  $1,3 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ .

### **6.3.2 Kokeet pudotusmyllyllä**

Pudotusmyllyllä tehtiin seuraavat koesarjat, joissa käytettiin EPDM-matriisia: EPDM-Permalloy, EPDM-Zn, EPDM-Zn-grafiitti, EPDM-Al ja EPDM-Al-grafiitti. EPDM:n mahdollisen molekyyliä painon muutoksen vuoksi seostuksessa käytettiin selvästi pienempää massasuhdetta kuin planetaarimyllyssä. Massasuhde oli 11:1, kun planetaarimyllytyksessä se oli 40:1. Myllytys tehtiin argonatmosfäärissä ja kerralla valmistettiin materiaalia yhteensä 5 000 g.

#### Pudotusmylly /EPDM-Permalloy

Koska EPDM:n viskositeetin todettiin muuttuvan myllytyksessä kuparin kanssa, tehtiin esikokeet EPDM-Permalloy-materiaaliyhdistelmästä Permalloy-pitoisuudella 30 til-%.

Todettiin, että 6 h:n myllytyksen jälkeen EPDM ja Permalloy olivat hienontuneet homogeeniseksi pulveriseokseksi, mutta Permalloy ei ollut täysin sekoittunut polymeeriin. Permalloy oli muuttunut pieneksi liuskeeksi, jonka koko oli n. 33  $\mu\text{m}$  ja vaihteluväli oli n. 6–120  $\mu\text{m}$ .

Tästä materiaalista valmistettiin näytekappaleet ahtopuristimella ja mäntäruiskutuskoneella. Ahtopuristamalla valmistetun näytteen tilavuusresistivisyys oli  $1,5 \times 10^{+2} \Omega \text{ cm}$  (myllytysaika 5h) ja  $1,2 \times 10^{+3} \Omega \text{ cm}$  (myllytysaika 6 h).

Mäntäpuristusta varten käsiteltiin EPDM-Permalloy-seos KR 38S -titanaatilla. Mäntäpuristamalla valmistetun näytteen tilavuusresistiviteetti oli parhaimmillaan  $9,8 \times 10^{+5} \Omega \text{ cm}$ . Materiaalin Shore A kovuus oli n. 85 ja se säilytti sitkeytensä sekä elastomeerisen luonteensa.

#### Pudotusmylly/EPDM-sinkki

EPDM-Zn seostus tehtiin myös tilavuusosuudella Zn 30 til-%. 11 h:n seostuksen jälkeen jauhe oli homogeeninen mutta myöskään tässä seostuksessa sinkki ei ollut täysin sitoutunut EPDM-matriisiin. Ahtopuristamalla valmistetun näytteen tilavuusresistivisyys oli suuruusluokkaa  $1 \times 10^{+5} \dots 10^{+6} \Omega \text{ cm}$ .

#### Pudotusmylly/EPDM-sinkki-grafiitti

Mekaanisesti seostamalla valmistettiin seos seuraavasta koostumuksesta : EPDM (49,3 til-%), sinkki (21,2 til-%) ja grafiitti (29,5 til-%). Tuloksena oli rakeinen, jauhemainen materiaali, jossa komponentit olivat hyvin sitoutuneet toisiinsa. Merkittävää on, että kuulat olivat kirkaat ja myllykammio oli puhdas myllytyksen jälkeen.

Voidaan todeta, että grafiitin lisäys aiheuttaa materiaalien yhteenliittymisen. Grafiitti toimii polymeerien mekaanisessa seostuksessa tavallaan sideaineena ja edesauttaa todennäköisesti komponenttien sekoittumista ja toimii samalla prosessin lisäaineena estäen tehokkaasti metallin ja myös polymeerin tarttumisen laitteiston metallipintoihin. Mäntäpuristetun materiaalin tilavuusresistivisyys puolestaan oli  $2,1 \times 10^{+2} \Omega \text{ cm}$ . Titanaattikäsittelyillä Lica 12 ja KR46B ei todettu olevan vaikutusta materiaalien sähkönjohtavuuteen.

#### Pudotusmylly/EPDM-alumiini

Pudotusmyllyllä tehtiin koesarja käyttäen alumiinin tilavuusosuutta 50 til-%. Todettiin, että alumiinin ja EPDM:n seostuminen oli erittäin hidasta. 18 h:n myllytyksen jälkeen Al ja EPDM olivat osittain sekoittuneet, Al-liuskeita oli myös

irralisena ja EPDM oli osittain pieninä partikkeleina. Lisäksi kuulat olivat pinnoittuneet alumiinilla.

#### Pudotusmylly /EPDM-alumiini-grafiitti

Seos valmistettiin seuraavalla koostumuksella: EPDM (45 til-%), Al (40 til-%) ja grafiitti (15 til-%). Kokeen tarkoituksena oli tutkia grafiitin vaikutusta seostusprosessiin. 16 h:n seostuksen jälkeen tuloksena oli kiinteä jauhe, jossa eri komponentit olivat sitoutuneet toisiinsa. Myös tämän seostuksen jälkeen metallikuulat olivat kirkkaat, joten grafiitti esti alumiinin tarttumisen kuuliin. Em. kokeet vahvistivat käsityksen grafiitin sitovasta vaikutuksesta, joka jo todettiin EPDM-Zn-grafiitti-seostuksessa. Ahtopuristetun näytteen tilavuusresistiviteetti oli  $1,8 \times 10^{+2} \Omega \text{ cm}$ .

## 6.4 Neopreeniseokset

Neopreenin (Du Pont) soveltuvuutta mekaaniseen seostukseen tutkittiin seuraavista syistä: neopreeniin on löydettävissä tieteellisestä kirjallisuudesta referenssitietoja koskien sähköistä johtavuutta (kuitujen sekoittaminen) ja lisäksi neopreenia on saatavissa lastuina. Lastut voitiin edelleen pienentää rouhimella kokoon n. 2 mm x 2 mm, jonka jälkeen materiaali soveltui mekaaniseen seostukseen. Koska neopreenin partikkelikoko oli suuri vielä rouhinnan jälkeen, tehtiin mekaaniset seostuskokeet tällä materiaalilla ainoastaan pudotusmyllyllä.

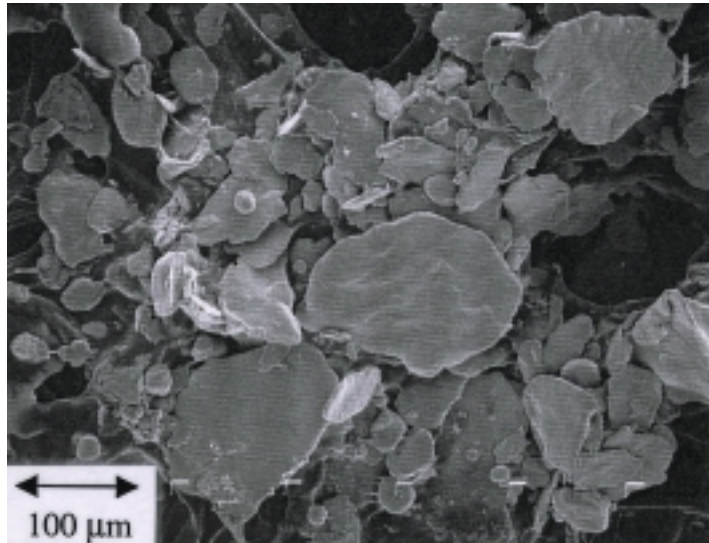
Massasuhde oli 11:1 ja Permalloyn pitoisuus oli 30 til-%. Todettiin, että yhden tunnin seostuksen jälkeen materiaalit olivat muodostaneet kiinteän komposiittijauheen, jossa oli hyvin vähän irralisia metalliliuskeita. Voidaan todeta, että mekaaninen seostus on jauheiden morfologian kannalta sopiva menetelmä neopreenille.

FTIR-mittaukset osoittivat, että seostuksen jälkeen FTIR-spektrissä ei ollut tapahtunut oleellisia kemiallisia muutoksia (liite 3, kuva 1).

Valmistetun materiaalin metallisen komponentin partikkelikoko ja muoto tutkittiin liuottamalla polymeeri pois hiilitetrakloridissa. Kuvassa 21 on SEM-kuva Permalloy-materiaalista liuotuksen jälkeen. Permalloyn voidaan todeta muuttuneen liuskeiksi, joiden partikkelikoko on n. 44  $\mu\text{m}$ .



Neopreeni-Permalloy-seoksista valmistettiin näytteet ahtopuristamalla. Käytettävissä olevalla mäntäpuristimella neopreeni-permalloy-seoksesta ei ollut mahdollista valmistaa näytettä.



*Kuva 21. Permalloyn partikkelikoko ja muoto 11 h:n mekaanisen seostuksen jälkeen; metalli erotettu liuottamalla neopreeni pois hiilitetrakloridissa.*

Ahtopuristetuille näytteille saatiin tilavuusresistiviteetiksi 30 til-%:n Permalloy-pitoisuudella  $2,8 \times 10^{+1} \Omega \text{ cm}$ . Komposiittijauheelle tehtiin myös titanaattikäsittely (KR38S), jolloin tilavuusresistiviteetiksi saatiin arvoja välillä  $7,0 \times 10^{-1}$  ja  $1,5 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ . Koska em. materiaalille saatiin suhteellisen alhainen resistiivisyys, mitattiin materiaalissa tapahtuva sähkömagneettisen säteilyn vaimeneminen.

Titanaatilla käsitellyn neopreeni-Permalloy-näytteen sähkömagneettisen säteilyn vaimennuskyky mitattiin taajuusalueella 0–2 000 MHz (kuva 22 a). Ahtopuristamalla valmistetun näytteen koko oli 7 cm x 14 cm ja paksuus 3 mm. VTT Automaation (Eero Sorri) mittausraportin mukaan mittauksessa esiintyi ongelmia ylemmällä taajuusalueella 1 000–2 000 MHz. Mittaussysteemi pyrki resonoimaan voimakkaasti, mikä näkyy myös tuloksissa. Resonanssien vuoksi mittaustulos yli 1 000 MHz:n taajuusalueella on vain likimääräinen. Koko mittausmenetelmän tarkkuus ei ole kovin hyvä, joten VTT Automaation mukaan tuloksia tulee ylipäätään tarkastella suuntaa antavina.

Kuvissa on esitetty mitattu vaimennus normalisoituna. Normalisointi tarkoittaa, että mittausjärjestelmän aiheuttama vaimennus, joka on mitattu tyhjällä mittauskammiolla, on laskennallisesti poistettu. Vaimennuskäyrien aaltoilu johtuu em. resonansseista.

Näytteen vaimennus on esitetty tummalla viivalla. Vaaleampi viiva esittää mittausjärjestelmän suorituskykyä. Se on mitattu käyttäen 3 mm:n Al-levyä. NE 02-näytteen vaimennus on suuri koko mitatulla taajuusalueella. Yli 400 MHz:n taajuudella vaimennus ylittää mittaussysteemin suorituskyvyn, joten todellista vaimennusarvoa ei voida ilmoittaa. Taajuusvälillä 1 600–1 800 MHz vaimennus on näennäisesti suurempi kuin referenssinä käytetyn Al-levyn. Tämä aiheutuu mittausjärjestelmän resonanssista. Kuvassa 22 b) on esitetty vertailuna ahtopuristetun EPDM-Permalloy-materiaalin (Permalloy-pitoisuus 30 til-%) vaimennusmittaukset. Tällä näytteellä vaimennus laskee tasaisesti taajuuden kasvaessa. Taajuusalueella 1–2 GHz todellinen vaimennus on luokkaa 15 dB. Kyseisen näytteen tilavuusresistiivisyys oli n.  $7 \times 10^{-1} \Omega \text{ cm}$ .

Tutkimuksessa käytetty neopreeni ei sisältänyt stabilointiaineita eikä sitä vulkanoitu. Edellä mainituista syistä tai mekaanisen seostuksen aikana tapahtuneiden mahdollisten muutosten takia tapahtui kaikissa neopreenista valmistetuissa, ahtopuristetussa näytteissä noin neljän kuukauden kuluessa seuraavia muutoksia, jotka johtivat materiaalin tuhoutumiseen. Materiaali muuttui väriltään kellahtavaksi ja hauraaksi ja siinä tapahtui dimensiomuutoksia, näytteen paksuus kasvoi. Samalla materiaalin resistiivisyys kasvoi oleellisesti. Vastaavia muutoksia ei ole havaittu muissa mekaanisella seostuksella valmistetuissa materiaaleissa. On ilmeistä, että neopreeni edellyttää vulkanointia ennen kuin materiaalista voidaan saada stabiili.

Tutkimustulokset osoittivat kuitenkin, että suhteellisen alhaisella täyteainepitoisuudella (30 til-%) voidaan saadakaan aikaan erittäin korkea sähkömagneettisen säteilyn vaimeneminen.

## 6.5 Butadieeni-akryylnitriilikopolymeeri-seokset

### Chemigum-Cu

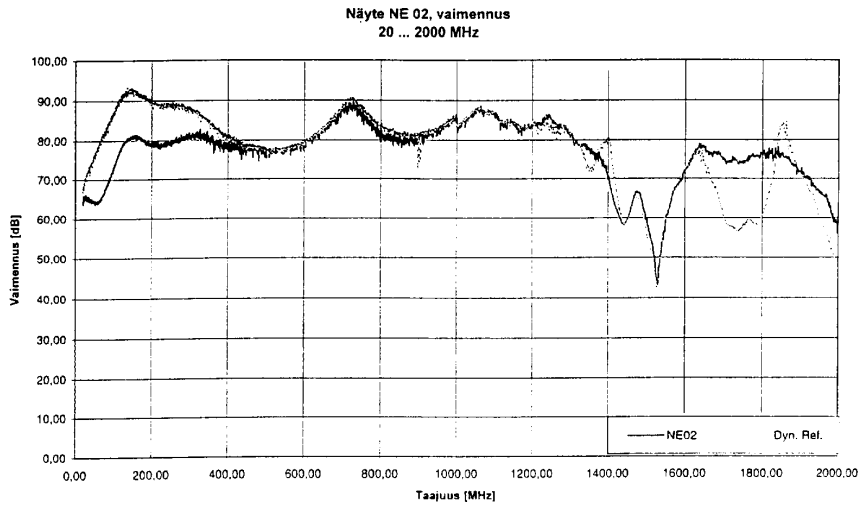
Chemigum P83 on butadieeni-akryylnitriilikopolymeeri, jossa on 9 paino-osaa PVC:tä. Jauhemaisen materiaalin partikkelikoko on 0,25–0,50 mm, joka on mekaanisen seostuksen kannalta edullinen kokoluokka.

Chemigum P83 seostettiin planetaarimyllyllä kuparin (ESPI) kanssa käyttäen Cu-pitoisuutta 30 til-%. Kuula-pulverisuhde oli 40:1. Seostusta seurattiin myllytysajan funktiona: 1 h, 2 h, 4 h ja 8 h.

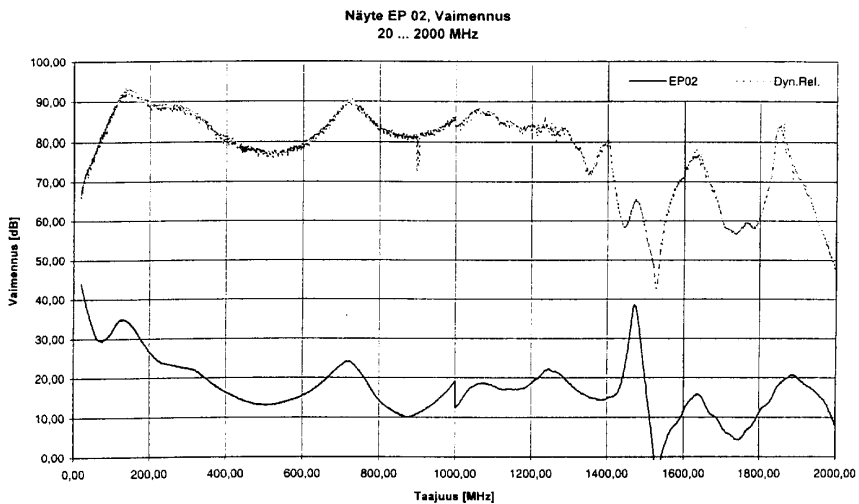
Koko myllytyksen ajan materiaaliyhdistelmä pysyi irtonaisena jauheena. 1 h:n ja 2 h:n myllytyksen jälkeen jauhe oli kuparin värinen ja 4 h:n myllytyksen jälkeen jauheen väri muuttui mattaruskean kuparin väriseksi. 8 h:n myllytyksen jälkeen jauhe oli tummanruskea ja pääosin hyvin hienojakoista.

8 h:n kuluttua myllytetystä jauheesta valmistettiin näytekappale lämpökompaktoidulla 0,37 GPa:n paineen alla +90 °C:ssa. Lopputuloksena oli erittäin kova (ei elastomeerinen) materiaalinäyte, jonka tilavuusresistiviteetti oli erittäin alhainen  $8,6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ .

Valmistetun materiaalin alhaisen resistiviteetin takia yhdistelmämateriaalia analysoitiin tarkemmin röntgendiffraktiolla, SEM/EDS:llä, FTIR:llä ja NMR:llä.



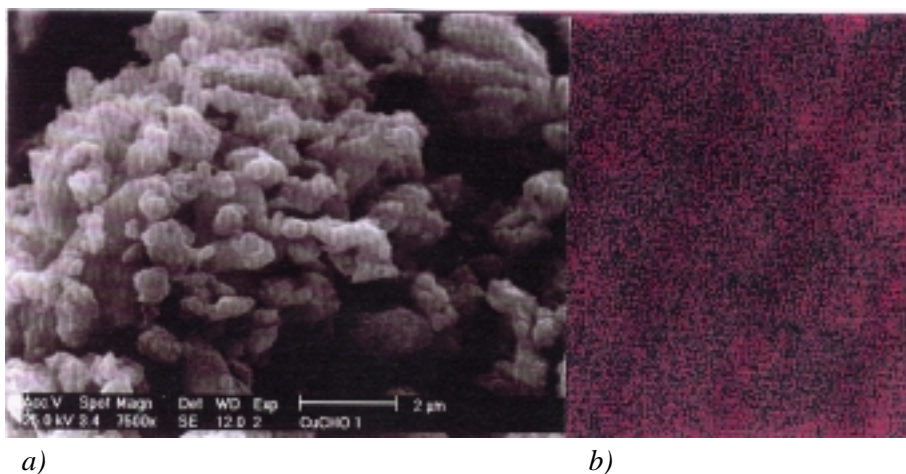
a)



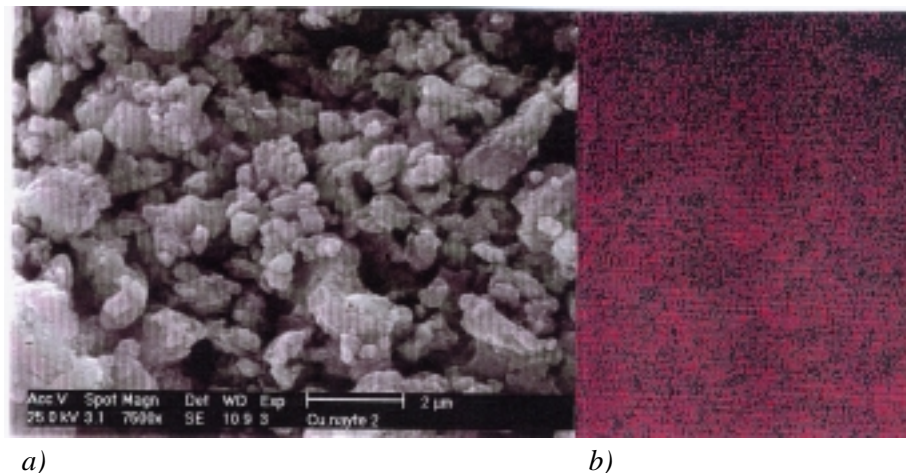
b)

*Kuva 22. Mekaanisesti seostetun a) neopreeni-Permalloy-materiaalin ja b) EPDM-Permalloy-materiaalin sähkömagneettisen säteilyn vaimeneminen; Permalloy-pitoisuus 30 til-%.*

Röntgendiffraktiotutkimuksen mukaan valmistetussa seoksessa oleva kupari ei ole hapettunut tai siinä on vain erittäin vähän kuparioksidia. Komposiittijauheesta otettujen SEM-kuvien ja EDS-karttojen mukaan jauhe on erittäin hienojakoista (kuva 23) ja kupari on jakautunut tasaisesti. Kuvassa 24 on MEK/tolueeniliuotuksella erotettuja partikkeleita, jotka SEM/EDS:n mukaan ovat suurelta osin kuparia. Punainen väri EDS-kartassa kuvaa kuparin jakautumista.



*Kuva 23. a) Mekaanisesti seostetun Chemigum-Cu-jauheen morfologia ja b) EDS-kartta jauheesta, suurennos, 10 000-kertainen.*

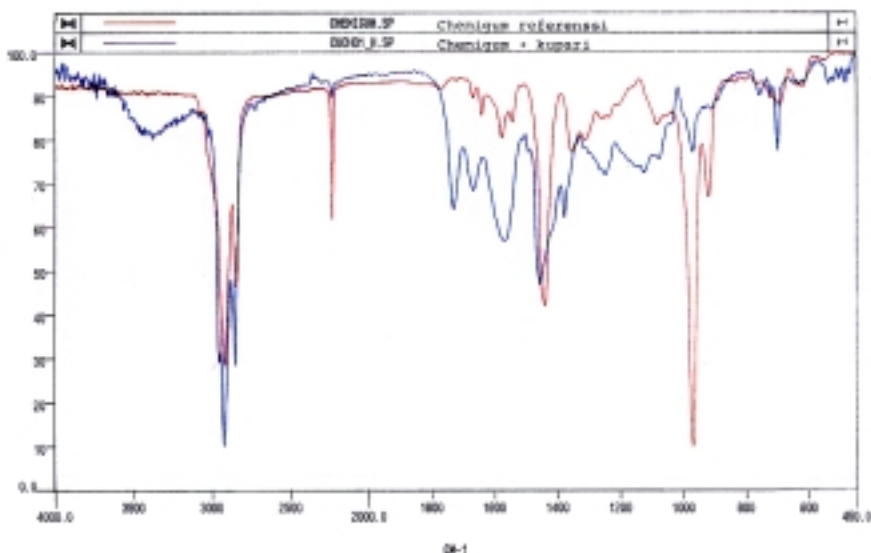


*Kuva 24. Mekaanisesti seostetusta Chemigum-Cu-jauheesta MEK/tolueeniliuoksessa erotettuja partikkeleita a) SEM-kuva b) EDS-kartta, suurennos 10 000-kertainen.*

Metallipartikkeleiden koon tutkimiseksi komposiittijauheesta poistettiin polymeeri liuottamalla jauhetta MEK/tolueeniliuoksessa, liuos sentrifugoitiin ja metallisakasta otettu näyte analysoitiin SEM/EDS-laitteistolla. Tutkimuksen perusteella sakassa olevat partikkelit ovat kooltaan erittäin pieniä, on n. 300 nm .... 2 µm. SEM/EDS-tutkimuksella varmistettiin, että em. partikkelien materiaali on ainakin pääosin kuparia.

Yhteenvetona voidaan todeta, että seostuksessa kuparin partikkelikoko on oleellisesti pienentynyt ja myös nanomittakaavaa olevia partikkeleita on saatu synnytettyä. Mekaaninen seostus Chemigumin ja kuparin kanssa aiheuttaa täysin poikkeavan tuloksen verrattuna muihin tutkittuihin materiaalikombinaatioihin.

FTIR-tutkimuksen mukaan Chemigumin rakenteessa on tapahtunut oleellisia kemiallisia muutoksia (kuva 25). IR-analyysin perusteella nitriliryhmä (CN) häviää kuparin kanssa seostettaessa samalla kun spektriin syntyy piikkejä, jotka voidaan tulkita siten, että CN olisi osittain muuttunut CONH<sub>2</sub> -ryhmäksi, niin että nitriliin aktivoituessa kuparin kanssa leikkautuessaan se liittäisi itseensä molekyylin vettä, jota voi olla kosteutena jauheessa.



Kuva 25. Mekaanisesti seostetun Chemigum P83-Cu seoksen (Cu-pit. 30 til-%) FTIR-spektri ja Chemigum P83:n FTIR-spektri.

Koska planetaarimyllyllä valmistettu materiaali antoi erittäin alhaisen resistiviteetin, jatkettiin Chemigum-Cu-myllytyksiä pudotusmyllyllä. Cu-osuus oli seostuksessa 30 til-% ja massasuhde oli 44:1. Myllytyksen etenemistä seurattiin ajan funktiona 3 h, 5 h, 8 h, 11 h ja 16 h. Kuparin ja polymeerin seostuminen oli selvästi hitaampaa kuin planetaarimyllyllä; 16 h:n myllytyksen jälkeen oli tuloksena erittäin hienojakoinen jauhe, jossa osa kuparista oli edelleen irrallaan. Materiaalista valmistettiin ahtopuristamalla näyte, jonka tilavuusresistivisydeksi saatiin  $8,2 \times 10^{-2} \Omega \text{ cm}$ .

### Chemigum-amorfinen hiili

Chemigum-Cu-seoksille valmistettiin vertailunäytteeksi Chemigumin ja amorfinen hiilen (Carbochem Oy) seos mekaanisella seostuksella. Amorfinen hiilen pitoisuus oli 30 til-%. Ko. amorfinen hiilen tilavuusresistivisyys on n.  $10^{-3} \Omega \text{ cm}$ .

Tutkimuksessa käytetty amorfinen hiili oli kiinteä ja hauras kappale, joka murskattiin ensin mekaanisesti riittävän pieneksi, jotta myllytys voitiin aloittaa. Maksimi seostusaika oli 8 h. Materiaali pysyi irtonaisena, hienojakoisena jauheena koko myllytyksen ajan ja kuulat pysyivät kirkkaina.

Materiaalista valmistetun lämpökompaktoidun (+90 °C:ssa, 0.37 Gpa:n puristuksessa) näytteen tilavuusresistivisyys oli erittäin korkea.

FTIR-tutkimuksen mukaan Chemigumin seostuksessa amorfinen hiilen kanssa polymeerin nitiiliryhmä ei juurikaan häviä tai reagoi.

## **6.6 Akryyli-stryreeni-akryylinitriili-kopolymeeri**

### Sunicum+Cu

Akryyli-stryreeni-akryylinitriili-kopolymeerille kauppanimeltään Sunigum tehtiin vastaava koesarja kuin Chemigumille. Planetaarimyllyllä seostettiin polymeeriin kuparia (ESPI) 30 til-%. Kuula-pulverisuhde oli 40:1.

1 h:n myllytysajan jälkeen tuloksena oli irtonainen, osittain liuskeinen hieman kuparin värinen jauhe. 2 h:n myllytysajan jälkeen materiaali oli muuttunut pitkiksi

sauvoiksi eikä irrallista jauhetta ollut lainkaan, osa kuulista oli lisäksi päällystynyt komposiittimateriaalilla. Myllytys lopetettiin 2 h:n jälkeen eikä materiaalista valmistettu näytettä.

FTIR-spektrissä ei havaittu muutoksia referenssinäytteeseen verrattuna (liite 3, kuva 2). FTIR-näyte valmistettiin liuottamalla polymeeri tolueeniin. Polymeerin tarttuminen seostuslaitteen metalliosiin ei todennäköisesti johdu polymeerin kemiallisessa rakenteessa tapahtuvista muutoksista.

Sunigumin mekaanista seostusta jatkettiin pudotusmyllyllä tavoitteena jauhemaisen lopputuotteen aikaansaaminen. Pudotusmyllykokeissa käytettiin oleellisesti alhaisempaa energiatasoa kuin planetaarimyllytyksessä. Massasuhde oli 11:1. Näytteiden Cu-pitoisuus (Fluka) oli 39 til-%.

Tuloksena oli 24 h:n seostuksen jälkeen kiinteä liuskeinen jauhe, jossa kupari oli hyvin sitoutunut polymeeriin. Ahtopuristetun näytteen tilavuusresistiviteetti oli  $1,9 \times 10^{+9} \Omega \text{ cm}$ .

Yhteenvetona voidaan todeta, että Sunigum on seostettavissa metallin kanssa pudotusmyllyllä, kun massasuhde valitaan sopivaksi. Valmistetun materiaalin resistiviteetti oli kuitenkin erittäin korkea.

#### Sunigum-amorfinen hiili

Amorfisen hiilen tilavuusosuus oli planetaarimyllyllä tehdyssä seostuskokeessa 30 til-%. Materiaalin muodostumista seurattiin ajan funktiona seuraavilla myllytysajoilla: 0,5 h, 1 h, 2 h, 4 h ja 8 h. 1 h:n myllytysajan jälkeen tuloksena oli irtomainen, liuskeinen jauhe. 2 h:n myllytysajan jälkeen jauhe oli partikkelikooltaan edellistä pienempää ja homogeenista. 4 h:n myllytyksen jälkeen jauhe alkoi kerääntyä vaahtomuovimaiseksi, mutta oli kuitenkin helposti jälleen jauheeksi murenevaa. FTIR-tutkimuksessa ei todettu Sunigumin rakenteessa tapahtuneen kemiallisia muutoksia.



# 7. Yhteenvedo mekaanisessa seostuksessa tapahtuvista rakennemuutoksista

## 7.1 Jauheiden morfologia

Mekaanisella seostuksella valmistetut komposiittijauheet ovat morfologialtaan joko liuskemaisia tai epäsäännöllisen pallomaisia riippuen lähtömateriaaleista. Liuskemaisten partikkeleiden koko vaihtelee n. 100 µm:stä useisiin millimetreihin.

Seostettavat materiaalit muodostavat homogeenisen komposiittijauheen, jossa esim. metallipartikkelit ovat sekoittuneet polymeerimatriisiin sisään. Metallinen komponentti käy lävitse voimakkaan muodonmuutoksen, jolloin partikkelin muoto muuttuu esim. pallomaisesta liuskemaiseksi.

Partikkelin koko näyttää saavuttavan pitkällä seostusajalla vakio partikkelikoon, joka on 3–10 µm. Poikkeuksena tästä oli polymeeriseoksen ja Cu:n kanssa tehty seostus, jossa partikkelikoko näytti pienenevän oleellisesti suhteellisen lyhyellä seostusajalla.

Grafiittia voidaan käyttää prosessoinnin lisäaineena edistämään seostettavien materiaalien sitoutumista toisiinsa.

## 7.2 Molekulaariset muutokset

Polymeerien kemiallisessa rakenteessa tapahtuvia muutoksia seurattiin FTIR-analyysien avulla. Tutkimuksessa todettiin seuraavaa:

- HDPE: ei havaittu muutoksia kemiallisessa rakenteessa
- EPDM: ei muutoksia kemiallisessa rakenteessa, talkin piikki häviää
- neopreeni: ei muutoksia
- Sunigum: ei muutoksia
- Chemigum: FTIR-spektriin syntyy piikkejä, nitriliryhmä osittain muuttunut oletettavasti amidiryhmäksi.

EPDM:n todettiin muuttuvan metallien kanssa seostettaessa nestemäiseksi pitkillä seostusajoilla. Tämä muutos viskositeetissa on todennäköisesti osoitus EPDM:n molekyylipainon pienenemisestä.

### **7.3 Kiderakenteen muutokset**

Röntgendiffraktiotutkimuksilla todettiin seuraavat kiderakenteessa tapahtuvat muutokset:

- HDPE muuttui amorfiseksi
- HDPE:n kiteisyyden muutosnopeus riippui metallipitoisuudesta
- HDPE-polyaniliiniseoksissa mekaaninen seostus aiheuttaa kiteisyyttä
- Cu muuttui todennäköisesti osittain nanokiteiseksi.

## 8. Metalliliuskeiden valmistus kuulamylyllä

### 8.1 Materiaalit

Metalliliuskeita on valmistettu pitkään kaupallisiin tarkoituksiin kuulamylyjen avulla. Valmistus on perinteisesti tapahtunut nestemäisessä (esim. vesi) väliaineessa nk. märkämylytyksenä. Myös korkeaenergistä myllytystä on käytetty patenttikirjallisuuden mukaan sähköä johtavien, eri metallisista materiaaleista koostuvien liuskeiden valmistukseen. Kuulamylytyksellä on valmistettu mm. nikkeli-liuskeita, joiden paksuus on n. 1  $\mu\text{m}$  ja sivusuhte 20:1–30:1 /15/. Sovelluksina metalliliuskeille ovat erilaiset pigmentit ja sähköäjohtavat lisäaineet polymeerikomposiitteihin. Tässä tutkimuksessa haluttiin selvittää metallisten liuskeiden valmistuksessa tarvittavia lisäaineita.

Sähköäjohtavien metallisten täyteaineiden valmistusmahdollisuutta kuulamylyjen avulla tutkittiin myllyttämällä seuraavia metallipulvereita ilman lisäaineita ja erilaisten lisäaineiden kanssa.

Alustavissa kokeissa kuparilla ja Fe-Ni-seoksilla todettiin, että korkeaenergisessä myllytyksessä ilman lisäaineita kuparipulverit ja Fe-Ni-pulveri hitsautuivat yhteen suuriksi, epäsäännöllisiksi metallipartikkeleiksi. Hitsautumisen estämiseksi tutkittiin lisäaineiden, kuten heksaanin, grafiitin ja sähköä johtavan polyaniliinin, soveltuvuutta liuskemaisten partikkelien valmistuksessa. Lähtöaineina käytettiin seuraavia materiaaleja:

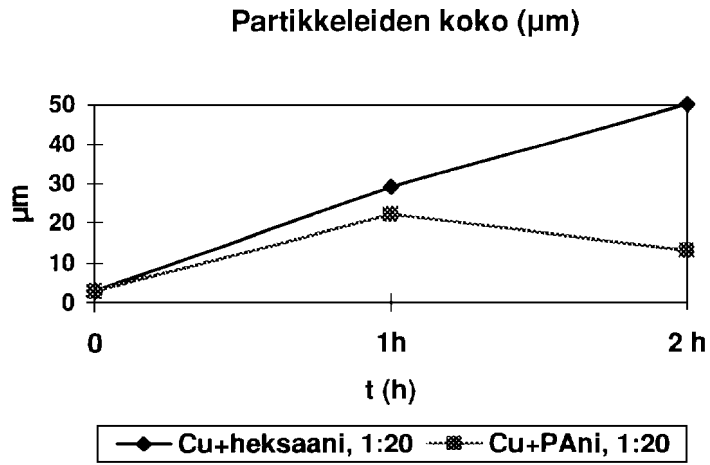
- kupari
- Permalloy
- Permalloy - PAni
- Permalloy - heksaani
- kupari - heksaani
- kupari - PAni
- kupari - grafiitti.

Taulukossa 7 on esitetty jauheiden makroskooppinen muodonmuutos kuulamylytyksessä. Voidaan todeta, että heksaani, polyaniliini ja grafiitti toimivat myllytyksessä väliaineena estäen metallien yhteen hitsautumisen.

Esimerkkinä metallipartikkelin koon muutoksesta myllytysajan funktiona on kuvassa 26 esitetty Cu-heksaanin ja Cu-PAnin muutokset. Cu-heksaanin myllytyksessä saatiin 2 h:n myllytysajan jälkeen partikkelikooksi n. 50 µm ja Cu-PAni-myllytyksessä partikkelikoko oli n. 15 µm. Tutkimuksen mukaan apuaineen koostumuksella on huomattava vaikutus liuskeiden lopulliseen partikkelikokoon. Lisäksi partikkelikokoa voidaan säätää seostusenergiaa ja aikaa muuttamalla.

*Taulukko 7. Metallipartikkelien muodonmuutokset kuulamylytyksessä.*

Materiaali	Myllytysaika	Energia	Materiaalin muoto myllytyksen jälkeen
Kupari (ESPI)	1 h	1:20	metallikeräytymiä metallikeräytymiä ja liuskeita
Kupari (ESPI)	2 h	1:20	
Kupari (ESPI) + heksaani	1 h	1:20	metalliliuskeita
Kupari (ESPI) + heksaani	2 h	1:20	metalliliuskeita, liuskekasautumia
Permalloy (80 til-%) + PAni (20 til-%)	2 h	1:10	irrationaalinen jauhe
Permalloy (80 til-%) + PAni (20 til-%)	2 h	1:20	liuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%), Fluka + PAni (20 til-%)	1 h	1:10	vähäliuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%), Fluka + PAni (20 til-%)	2 h	1:10	liuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%), Fluka + PAni (20 til-%)	1 h	1:20	liuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%), Fluka + PAni (20 til-%)	2 h	1:20	liuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%), ESPI + PAni (20 til-%)	1 h	1:20	erittäin hienojakoinen, liuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%), ESPI + PAni (20 til-%)	2 h	1:20	erittäin pieniliuskeinen jauhe
Kupari (80 til-%) + grafiitti (20 til-%)	1 h	1:20	erittäin hienojakoinen jauhe
Kupari (80 til-%) + grafiitti (20 til-%)	2 h	1:20	hienojakoinen, ryynimäinen jauhe



*Kuva 26. Kuparin partikkelikoon muutos myllytysajan funktiona; Cu-heksaani ja Cu-PAni.*

## 9. Valmistettujen materiaalien sähköjohtavuus

Tutkimuksessa valmistettujen materiaalikombinaatioiden määrä oli varsin suuri. Kaikille valmistetuille materiaaleille ei voitu käyttää samaa kiinteytysmenetelmää polymeerien täysin erilaisen prosessoitavuuden takia.

Osa materiaaleista oli kiinteytettävissä tässä vaiheessa ainoastaan kylmäkompaktoimalla ja sitä seuraavalla lämpökäsittelyllä. Materiaalien valmistus suuremmassa mittakaavassa sekä pehmittimien ja prosessoinnin lisäaineiden hyväksikäyttö yms. edellyttää jatkotutkimusta.

Taulukkoon 8 on kuitenkin kerätty yhteenvetona parhaimmat tulokset, joita on saatu sähköjohtavuudesta eri materiaaleilla. Tämä antaa kuvan niistä mahdollisuuksista, joita mekaanisella seostuksella on uusien materiaali-kombinaatioiden valmistuksessa. Eri materiaalit ja kombinaatiot vaativat erilaiset prosessointiajat ja myös näytteiden kiinteystystavat poikkesivat toisistaan.

Yhteenvetona voidaan todeta, että sekä kylmäkompaktoimalla ja sitä seuraavalla lämpökäsittelyllä että lämpökompaktoimalla saadaan mekaanisella seostuksella valmistetuista materiaaleista erittäin hyvin sähköä johtavia komposiitteja. Mekaanisen seostusprosessin monimutkaisuuden takia tutkimus painottui seostusprosessissa tapahtuvien perusilmiöiden ja sähköiseen johtavuuteen vaikuttavien tekijöiden selvittämiseen. Näin ollen valmistettujen materiaalien jatko-prosessointitutkimuksen osuus jäi vähäiseksi. Mäntäpuristamalla valmistetun näytteen tilavuusresistiviteetti saatiin parhaimmillaan arvoon n.  $1 \times 10^{+2} \Omega \text{ cm}$ . Alustavien kokeiden mukaan EPDM-pohjaiset materiaalit ovat kuitenkin hyvin ruiskupuristettavissa myös ilman prosessoinnin lisäaineita.

Taulukko 8. Mekaanisesti seostettujen, kiinteytettyjen materiaalien tilavuusresistiviteetti.

Materiaali	Johtava- aine (til-%)	Mylly	Kiinteytys	Tilavuus- resistiviteetti
HDPE-Cu	50	planetaari	kylmäkomp.	$4,0 \times 10^{-5}$
HDPE-Cu	25	planetaari	kylmäk./lämpök. 106 °C	$1,9 \times 10^{-1}$
HDPE-PAni	30	planetaari	kylmäk./lämpök. 130 °C	$2,6 \times 10^{+3}$
EPDM-Cu	50	planetaari	kylmäk./lämpök. 90 °C	$2,9 \times 10^{-3}$
EPDM-Al	50	planetaari	kylmäk./lämpök. 70 °C	$1,3 \times 10^{-1}$
EPDM-Permalloy	30	pudotus	ahtopuristus/150 °C	$1,5 \times 10^{+2}$
EPDM-Permalloy	30	pudotus	mäntäpuristus/150 °C	$9,8 \times 10^{+5}$
EPDM-grafiitti	30	pudotus	ahtopuristus	$3,5 \times 10^{+1}$
EPDM-grafiitti-Zn	30/21	pudotus	mäntäpuristus/	$1,3 \times 10^{+2}$
EPDM-PAni	50	planetaari	kylmäk./lämpök. 90 °C	$1,7 \times 10^{+3}$
Chemigum-Cu	30	planetaari	kylmäk./lämpök. 90 °C	$8,6 \times 10^{-4}$





## II Magneettiset materiaalit

### 10. Fe-Sm-N-magneettimateriaalien kehittäminen

#### 10.1 Johdanto

Perustelu Fe-Sm-N-magneetti-polymeerimateriaalin kehittämiseksi oli se, että Fe-Sm-N-magneettimateriaalilla on korkea Curie-lämpötila, suuri remanenssi ja suurempi kideanisotropia kuin perinteisillä magneettimateriaaleilla. Haittapuolella tällä materiaalilla on se, että sitä ei voi sintrata kiinteäksi. Ainoa tapa kiinteyttää se on polymeeriin seostaminen. Voidaan olettaa, että käyttämällä Fe-Sm-N-jauhetta polymeeriin seostettuna päästään parempiin käyttöominaisuuksiin kuin esimerkiksi Nd-Fe-B-magneettimateriaalilla. Parhaat magneettiset ominaisuudet saavutetaan yhdisteellä  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_3$ .

#### 10.2 Koejärjestelyt

Kokeissa käytetty samarium- ja rauta-samariumseokset hankittiin Johnson Matheysta. Myllytykset tehtiin planetaarityyppisellä kuulamylyllä, jossa kuulien ja jauheen painosuhde oli 5:1. Joitakin kokeita tehtiin myös ravistavalla myllyllä. Jauheet ja kuulat pistettiin myllytysastiaan argonilla täytetyssä suojakaasukaapissa. Samoin näytteet analysointiin varten otettiin suojakaasukaapissa.

Työn alussa valmistettiin Fe-Sm-N-magneettimateriaalia seostamalla alkuaineita mekaanisesti ja typettämällä seos sopivassa lämpötilassa. Tämän jälkeen hankittiin valmista FeSm-valuseosta, joka hienonnettiin kuulamylyllä ja typetettiin.

Materiaalien kiderakenne analysoitiin röntgendiffraktometrillä. Kemialliset analyysit (seosaineet, happi, typpi) suoritettiin Rautaruukki Oy:n Raahen rauta-tehtaalla Leco-analysoittorilla. Materiaalien magneettiset ominaisuudet mitattiin VTT Automaatiossa hysteresisgraafilla ja Turun Yliopiston magnetometrillä.

Yksityiskohtaiset koejärjestelyt on esitetty liitteissä 4–6.

### 10.3 Fe-Sm-yhdisteiden valmistus lähtien alkuaineista

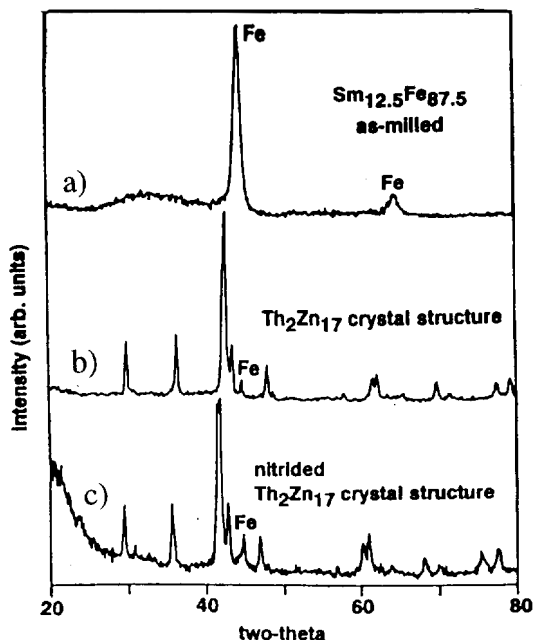
Kuvassa 27 on esitetty röntgenkäyrät L. Schultzin ja muiden mekaanisella seostuksella valmistamista Fe-Sm-N-materiaaleista /21/. Käyrät on mitattu käyttäen  $\text{CuK}_\alpha$ -säteilyä. Käyrä a) esittää materiaalia myllytyksen jäljeltä ja käyrä c) materiaalia typetyksen jälkeen. Kuvassa 28 on esitetty VTT:ssa valmistettujen Fe-Sm-N-jauheiden vastaavat röntgenkäyrät, jotka on mitattu käyttäen  $\text{MoK}_\alpha$ -säteilyä. Käyrä a) on mitattu myllytyksen jälkeen ja käyrä b) typetyksen jälkeen. Käyriä vertaamalla voidaan todeta että VTT:ssa valmistetut materiaalit vastaavat mikrorakenteeltaan L. Schultzin valmistamia materiaaleja.

Myllytetyille jauheille suoritettiin seuraava lämpökäsittely:

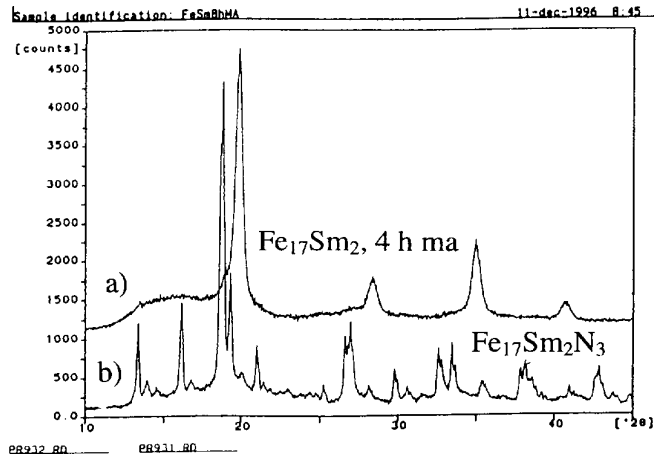
-tasaushehkus 700 °C 2 h, argon

-typitys 460 °C 2 h, tyypipitoisuus 3,7 painoprosenttia

-typitys 460 °C 2 h, tyypipitoisuus 3,3 painoprosenttia.



Kuva 27. Sm-Fe:n ja Th-Zn:n röntgendiffraktiokäyrät /21/.



Kuva 28. Sm-Fe:n ja Sm-Fe-N:n röntgendifraktiokäyrät.

Taulukossa 9 on esitetty myllytyksen ja lämpökäsittelyn jälkeisen kemiallisen analyysin tulokset.

Taulukko 9. Myllytettyjen ja tyytettyjen seosten alkuainepitoisuudet.

	Fe <sub>17</sub> Sm <sub>2</sub> N <sub>3</sub> (at%) (Shultz et al.)	Myllytys 2 h	Myllytys 20 h
Fe	77,27	75,61	74,3
Sm	9,1	10,31	10,13
N	13,63	14,04	15,57

Kuten taulukon arvoista nähdään, on kaksi tuntia myllytetty jauhe koostumukseltaan lähempänä L. Schultzin ja muiden valmistamaa materiaalia. Tämän vuoksi kaksi tuntia myllytetty ja tyytetty jauhe sekoitettiin boorihappoon (50/50) huhmaressa ja kiinteytettiin kylmäpuristuksella sylintereiksi, joiden halkaisija oli 10 mm ja korkeus 11 mm. Näiden sylintereiden magneettiominaisuudet mitattiin VTT Automaatiossa hysteresisgrafilla. Kuvassa 29 on esitetty tyyppillinen boorihapolla kiinteytetyn jauheen hystereesikäyrä. Mittauslaitteen suurin magneetoiva kenttä oli 15 kA/cm. Tämän arvon pitäisi olla suurempi, jotta mitauksissa päästäisiin magneettiseen kyllästystilaan. Kuvan mukaisesti koekappaleen remanenssi on 0.1 T ja koersitiivikenttä 0.06 T. Nämä pienet arvot johtu-

vat siitä, että liian pienen magnetointikentän vuoksi hystereesikäyrä ei auennut kokonaan.

Tämän vuoksi siirryttiin käyttämään magneettimittauksissa Turun yliopiston SQUID-magnetometriä. Tällä laitteistolla saatiin seuraavat magneettisten ominaisuuksien arvot:

-kyllästysmagnetisaatio 0,96 T

-remanenssi 0,6 T

-koersitiivoima 1,3 T = 10,4 kA/m.

Kuvissa 30 ja 31 on esitetty L. Schultzin ja muiden valmistamien NdFeB- ja SmFeN-seosten hystereesikäyrät [21]. Samoihin kuviin on myös katkoviivalla piirretty VTT:ssa valmistettujen FeSmN-jauheiden hystereesikäyrän neljännes (symboli a). Käyrät (a) esittävät alkuaineista valmistettujen jauheiden hystereesikäyriä, jotka on mitattu Turun Yliopistossa. Voidaan todeta, että VTT:ssa valmistettujen jauheiden koersitiivikenttä ja kyllästysmagnetisaatio ovat hieman pienempiä kuin L. Shultzin mittaamat arvot.

Yhteenvedona näistä tuloksista voidaan todeta, että jos materiaalit valmistetaan lähtien alkuaineista, ei saavuteta riittävän hyviä magneettisia ominaisuuksia. Tämä johtuu ilmeisesti siitä, että myllytyksen aikana syntyy suuri määrä kiderakennevirheitä, jotka heikentävät magneettiominaisuuksia. Erityisesti näyttää siltä että kideanisotrooppisuus pienenee myllytyksen takia.

## 10.4 Materiaalien valmistus Fe-Sm-valuseoksesta

FeSm-valuseos hankittiin Johnson Matheysta. Tämän valuseoksen pitoisuudet olivat Sm 12 at % ja Fe 88 at %. Liitteen 4–6 taulukoissa on esitetty myllytysparametrit ja jauheen valmistus yksityiskohtaisesti. Tavoitteena oli saavuttaa sopivan pieni partikkelikoko tyytymystä varten. Jauhetta myllytettiin 1–2 tunnin jaksoissa. Jokaisen jakson jälkeen jauheesta seulottiin pienimmät partikkelit jatkokäsittelyä varten. Liitteen 4 taulukon mukaan myllytetty kokonaisjauhemäärä oli 1 284 g.

Seuraavassa esitetään yhteenvedo tärkeimmistä tuloksista.

## 10.5 Lämpökäsittelyt ja typetys

Seulotut jauheet tasausherkutettiin 700–725 °C:ssa argonsuojakaasussa. Sen jälkeen suoritettiin typetys 460 °C ja 410 °C:ssa. Näissä kokeissa selvitettiin typetysajan vaikutus typpipitoisuuteen. Taulukossa 10 on esitetty typpi- ja happipitoisuudet typetysajan funktiona, kun hehkutuslämpötila on 460 °C. Happipitoisuus on keskimäärin 0,38 painoprosenttia. Typpipitoisuus saavuttaa heti ensimmäisen 15 minuutin aikana arvon 3,3 painoprosenttia ja nousee enää hiukan, kun typetysaikaa lisätään.

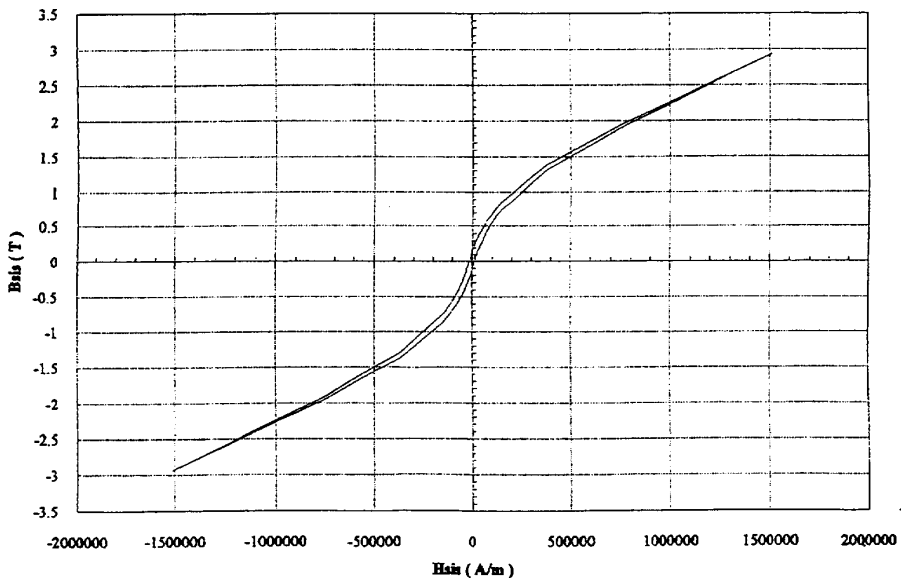
*Taulukko 10. Typpi ja happipitoisuudet lämpökäsitellylle FeSm-jauheelle.*

Näyte (samaa materiaalia)	Happi (paino t%)	Typpi (paino t%)	Hehkutusaika (min) Hehkutuslämpötila 460 °C
0402-FESM041	0,42	3,3	15
0402-FESM042	0,41	3,3	30
0402-FESM043	0,35	3,5	60
0402-FESM044	0,35	3,5	120
0402-FESM045	0,36	3,6	180

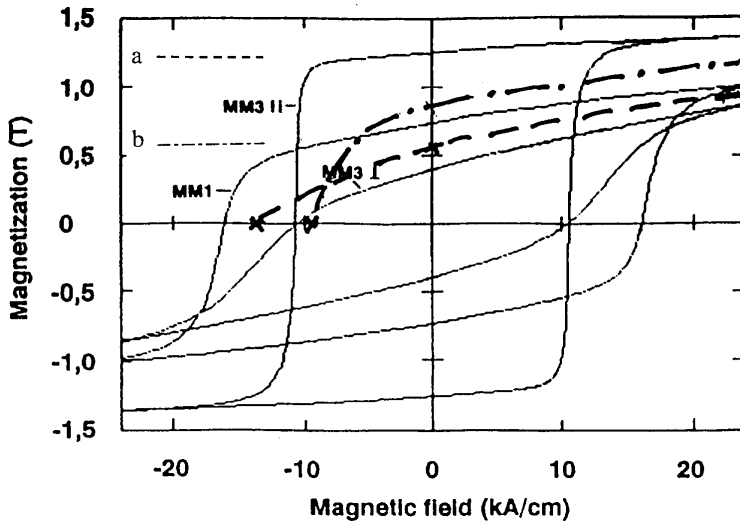
Taulukossa 11 on esitetty vastaavat arvot, kun typetyslämpötila on 410 °C. Taulukon mukaan happipitoisuus on saman suuruinen kuin korkeammalla typetetyssä jauheessa mutta typpipitoisuus saavuttaa vaadittavan, yli 3 painoprosentin pitoisuuden vasta kahden tunnin typetyksen jälkeen.

Taulukko 11. Typpi- ja happipitoisuudet lämpökäsitellylle FeSm-jauheelle. Ty-  
petyslämpötila 410 °C.

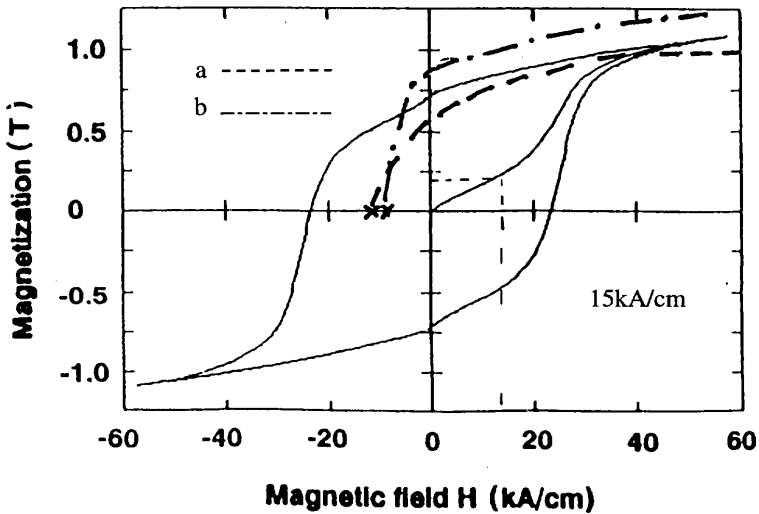
Näyte (samaa materiaalia)	Happi (paino %)	Typpi (paino %)	Hehkus aika (min) Hehkuslämpötila 410 °C
0402-FESM0411	0,37	1,85	15
0402-FESMO421	0,35	1,97	30
0402-FESMO431	0,42	2,64	60
0402-FESMO441	0,42	3,16	120
0402-FESMO451	0,31	3,15	180



Kuva 29. Boorihapolla kiinteytetyn Fe-Sm-N-jauheen hystereesikäyrä.



Kuva 30. Mekaanisesti seostetun ja muoviin sidotun (MM1) ja kuumapuristyksellä kompaktoidun anisotrooppisen (MM3) Nd-Fe-B tyyppisen materiaalin hystereesikäyrä /21/t. Kuvaan on merkitty katkoviivoilla VTT:ssä valmistettujen Fe-Sm-N-magneettien hystereesikäyrät, a) muoviin sidottu, b) jauhe.



Kuva 31. Sm-Fe-N:n magnetoitumiskäyrä ja hystereesikäyrä /12/. Kuvaan on merkitty katkoviivoilla VTT:ssä valmistettujen Fe-Sm-N-magneettien hystereesikäyrät, a) muoviin sidottu, b) jauhe.

## 10.6 Magneettimittaukset

Taulukossa 10 esitetyistä näytteistä mitattiin Turun Yliopiston magnetometrillä hystereesikäyrät typetyksajan funktiona. Taulukossa 12 on esitetty kyllästysmagnetisaatio, remanenssi ja koersitiivikenttä. Taulukon mukaisesti paras tulos saavutetaan kahden tunnin typetyksen jälkeen. Tällöin saadaan koersitiivikentäksi 1,19 T, remanenssiksi 0,82 T ja kyllästysmagnetisaatioksi 1,21 T. Tämä käyrä on esitetty kuvissa 30 ja 31 piste-katkoviivoilla (b). Huomattavaa näissä magneettimittauksissa on, että hystereesikäyrä on voimakkaasti epäsymmetrinen. Tästä johtuen koersitiivikenttä on aina pienempi kun magneettikenttää pienennetään negatiivisesta suunnasta.

*Taulukko 12. Fe-Sm-N-jauheiden magneettiset ominaisuudet.*

Näyte	M (sat) (T)	M (rem) (T)	Koersitiivikenttä ( T )		Käsittely
			+6T	-6T	
040	1,31	0,29	0,05	0,05	myllytetty
041	1,27	0,60	0,197	0,165	460 °C, 15 min + typpi
042	0,93	0,58	0,7	0,3	460 °C, 30 min + typpi
043	1,06	0,66	1,08	0,62	460 °C, 60 min + typpi
044	1,21	0,82	1,19	0,55	460 °C, 120 min + typpi
045	1,14	0,70	1,40	0,84	460 °C, 180 min + typpi
044-1	1,28	0,75	0,84	0,40	410 °C, 120 min + typpi



## 10.7 Muoviin seostaminen

Muoviin seostettavaksi ja kiinteytettäväksi jauheeksi valittiin parhaat magneetti-ominaisuudet omaava jauhe, jota oli tyytetty 2 tuntia 460 °C:ssa. Tätä jauhetta sekoitettiin PA 12:n (Vestosint) kanssa planetaarikuulamylyssä. Näiden lisäksi valmistettiin kaksi jauheseosta, joihin lisättiin magneettisesti pehmeätä piiseosteista rautaa Permite 75. Seostuksen jälkeen jauheet kompaktoidiin kylmäpuristuksella napeiksi, joiden halkaisija oli 10 mm ja korkeus 10 mm. Näistä napeista mitattiin hysteresikäyrät VTT:n hysteresisgraafilla.

*Taulukko 13. Muoviin seostettujen FeSmN- ja FeSmN+Permite75-näytteiden seosainepitoisuudet ja magneettiominaisuudet.*

Näyte	Pitoisuudet	B <sub>r</sub> (tesla) (remanenssi)	H <sub>c</sub> (tesla) (koersitiivi-kenttä)
FeSmNP <sub>a</sub> 1	55 til% FeSmN 45 til% PA12, Vestosint	0,1	0,25
FeSmNP <sub>a</sub> 2	60 til% FeSmN 40 til% PA12, Vestosint	0,1	0,25
FeSmNP <sub>a</sub> 3	70,4 til% FeSmN 27,55 til% Permite 75 2,02 vol% Pa12, Vestosint	0,08	0,08
FeSmNP <sub>a</sub> 4	86,97 til% FeSmN 11,35 til% Permite 1,69 til% PA12, Vestosint	0,1	0,125

# 11. Yhteenveto

## Sähköä johtavat materiaalit

Tutkimuksessa todettiin, että mekaanisella seostuksella voidaan valmistaa useista polymeereista komposiittijauheita ilman, että polymeerin kemiallisessa rakenteessa tapahtuu muutoksia. Erittäin pitkillä seostusajoilla polymeerien molekyyliainepaino todennäköisesti laskee, mikä näkyy polymeerin viskositeetin muutoksena.

Metallin läsnäollessa seostuksen aikana todettiin kopolymeeri-homopolymeeri-seoksen kemiallisessa rakenteessa uusien kemiallisten sidoksien muodostuminen. Esimerkkinä tästä on butadieeni-akrylinitriili-kopolymeeri-PVC-seos, jota seostettiin Cu:n kanssa.

Mekaanisen seostuksen aikana metallinen komponentti käy lävitse muodonmuutoksen esim. pallomaisesta liuskeeksi. Metallisen komponentin muodonmuutokset riippuvat polymeerimatriisin kemiallisesta rakenteesta. Esim. butadieeni-akrylinitriili-kopolymeerin ja kuparin seostuksessa lähtöaineen partikkelikoko pienenee ja seostuksessa saadaan aikaan nanomittakaavan epäsäännöllisiä kuparipartikkeleita.

Tämä tulos on merkittävä, koska partikkelikoon pienentyessä on mahdollista saavuttaa sähköisen johtavuuden perkolaatiokynnys alhaisemmalla täyteaineen tilavuusosuudella kuin suurella partikkelikoolla. Em. materiaalilla on kiinteytettyinä erittäin alhainen tilavuusresistiviteetti.

Mekaanisella seostuksella voidaan valmistaa erittäin homogeenisia komposiittijauheita. Grafiitti toimii seostuksessa tehokkaana, sähköä johtavana prosessin apuaineena edesauttaen partikkeleiden sekoittumista.

Metallin kiderakenteessa tapahtuu pitkillä seostusajoilla muutos nanokiteisyyden suuntaan. Kiteinen polymeeri muuttuu seostuksessa nopeasti amorfiseksi, ja muutosnopeus kasvaa metallisen komponentin tilavuusosuuden kasvaessa. Polymeeri-polymeeriseoksissa indusoituu kiteisyyttä, jolloin tuloksena on metastabiili seos.

Koska tutkimuksessa havaittiin määrättyllä materiaalikombinaatiolla uusien kemiallisten sidosten muodostuminen seostuksen aikana, tämä antaa jatkossa hyvin mielenkiintoisen mahdollisuuden materiaalien räätälöintiin. Esim. reagoivien kaasumaisten ja nestemäisten aineiden avulla voidaan todennäköisesti saada syntymään mekaanisessa seostuksessa reaktiivisiksi muuttuneisiin polymeeriketjun osiin hallitusti uusia sidoksia.

### **Magneettiset materiaalit**

Kun seostuksen lähtöaineina käytettiin rautaa ja samariumia saatiin yhdiste, jonka todettiin olevan mikrorakenteeltaan pääosin samanlaista kuin kirjallisuudessa on raportoitu. Alkuaineanalyysissä todettiin pieniä eroja pitoisuuksissa kirjallisuuden arvoihin verrattuna (Taulukko 9: Fe = -1,66 at %, Sm + 1,21 ja N = +0,41 at %).

Boorihapolla kiinteytetyn jauheen hystereesikäyrän mittauksessa arvot olivat huomattavasti pienemmät kuin kirjallisuudessa raportoidut arvot. Tämä johtuu ilmeisesti siitä, että mittauksissa käytetty hysteresisgrafin magnetoiva kenttä ei ollut riittävän suuri.

Kiinteyttämättömän jauheen magneettimittauksissa todettiin, että remanenssi on 0,15 T pienempi ja koersitiivikenttä noin 50 % kirjallisuudessa esiintyvistä arvoista. Nämä erot saattavat johtua pienistä eroista seosainepitoisuuksissa. Tämän asian tarkempi selvittäminen vaatisi laajoja faasitutkimuksia.

Kun lähtöaineena käytettiin FeSm-valuseosta todettiin, että kiinteyttämättömän jauheen remanenssi on 0,1 T suurempi ja koersitiivikenttä noin 37 % kirjallisuudessa esiintyvistä arvoista. Muoviin seostetun ja kiinteytetyn jauheen magneettiominaisuudet olivat huomattavasti pienemmät kuin kirjallisuudessa raportoidut arvot. Tämä johtuu ilmeisesti siitä, että mittauksissa käytetty hysteresisgrafin magnetoiva kenttä ei ollut riittävän suuri. Piiraudan lisäämisellä ei näyttänyt olevan merkittävää vaikutusta magneettiominaisuuksiin.

# Loppusanat

Tässä työssä sähköjohtavia materiaaleja kehitettiin ensisijaisesti elektroniikka-teollisuuden tuotteiden sähkömagneettiseen suojaukseen tiivistemateriaaleiksi, joilta vaaditaan erityisen hyvää sähköistä johtavuutta. Tutkimuksessa todettiin, että mekaanisella seostuksella voidaan valmistaa useista polymeereista komposiittijauheita ilman, että polymeerin kemiallisessa rakenteessa tapahtuu muutoksia. Metallin läsnäollessa seostuksen aikana todettiin kopolymeerihomopolymeeriseoksen kemiallisessa rakenteessa uusien kemiallisten sidoksien muodostuminen.

Magneettimateriaalin kehityssovellus olivat muoviin sidotut magneetit, jotka ovat muotoiltavissa helposti lopputuotteeksi esimerkiksi ruiskupuristuksen avulla. Kun mekaanisella seostuksella ja lämpökäsittelyllä valmistettiin Fe-Sm-N -magneettimateria, havaittiin sen kiderakenteen olevan samanlainen kuin kirjallisuudessa on raportoitu. Muoviin sidottujen magneettimateriaalien magneettiset ominaisuudet olivat kuitenkin pienemmät kuin aikaisemmin on julkaistu.

Saadut tulokset muodostavan hyvän pohjan uusien kiinteän olomuodon synteesiin perustuvien valmistusmenetelmien, materiaalien ja niihin perustuvien tuotteiden valmistamiseksi.

## Lähdeluettelo

1. T.H. Curtney, Modeling of mechanical milling and mechanical alloying, *Reviews in Particulate Materials*, Vol. 2, (1994), s. 63–116.
2. C.M. Balik, C. Bai, C.C. Koch, R.J. Spontak & C.K. Saw, Mechanical alloying of PET and PET/Vectra blends, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* Vol. 461, (1997), s. 39–44.
3. W.J.D. Shaw, Current understanding of mechanically alloyed polymers, *ISMANAM-97*, Spain, Aug.31–Sept. 5, (1997).
4. M. Farrell, R. G. Kander & A.O. Aning, Polymer blends formed by solid-state mechanical alloying, *Journal of Materials Synthesis and Processing*, Vol.4, No. 3 (1996), s. 151–161.
5. J. Pan & W.J.D. Shaw, Properties of a mechanically processed polymeric material, *Journal of Applied Polymer Science*, Vol. 52, (1994), s. 507–514.
6. H.L. Castricum, H. Yang, H.Bakker & J.H. van Deursen, A study of milling of pure polymers and a structural transformation of polyethylene, *Materials Science Forum* Vols. 235–238 (1997), s. 211–216.
7. J. Pan & W.J.D. Shaw, Materials Characterization of Polyamide/Polyethylene mechanically alloyed polymers, *Metallographic Characterization of metals after welding, processing and service*, Denver, Colorado, USA, 4–5 Aug. (1992), s. 351–365.
8. J. Pan & W.J.D. Shaw, Characterization of a mechanical alloyed PA/ABS polymeric material, *Metallographic Characterization of Materials Behaviour*, Charleston, South Carolina, USA, 20–22 July (1993), s. 95–105.
9. W.J.D. Shaw & M.A. Gowler, High elastic modulus engineering polymeric/ceramic mechanical alloying, *First International Conference on Processing Materials for Properties*, Honolulu, Hawaii, USA, 7–10 Nov. (1993), s. 687–690.

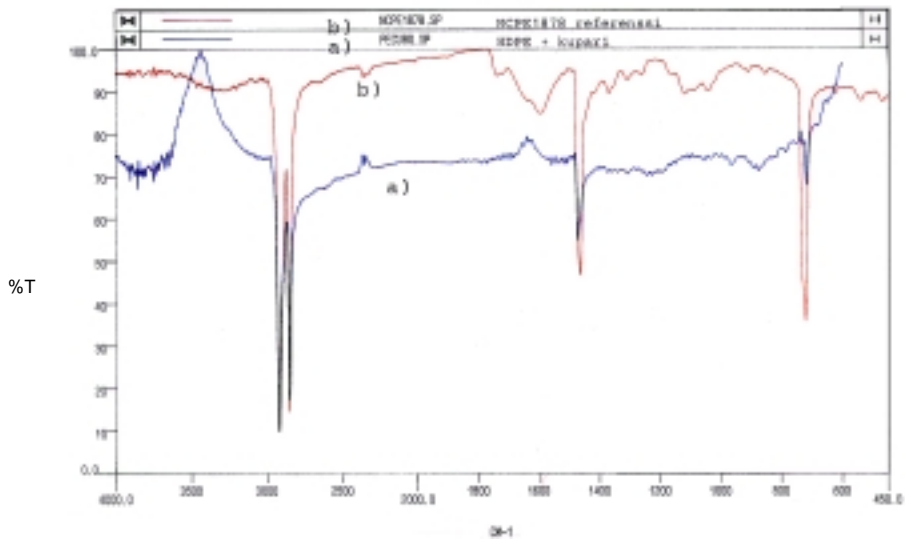
10. S.L. Namboori, H. Zhou, A. Aning & R.G. Kander, Formation of polymer/ceramic composite grain boundary capacitors by mechanical alloying, *Polymer*, Vol. 35, No. 19, (1994), s. 4088–4091.
11. T. Ishida & S. Tamaru, Mechanical alloying of polymer / metal systems, *Journal of Materials Science Letters* 12 (1993), s. 1851–1853.
12. R.G. Kander & L.W. Vick, Solid state processing of thermoplastic polymers, *Proceedings of the 10th Annual ASM/ESD Advanced Composites Conference, Michigan, USA, 7–10 Nov., (1994)*, s. 437–442.
13. A.K. Giri, Magnetic properties of iron-polyethylene nanocomposites prepared by high energy ball milling, *Journal of Applied Physics* 81 (3), February (1997), s. 1348–1350.
14. G.R. Ruschau & R.E. Newnham, Critical Volume Fractions in Conductive Composites, *Journal of Composite Materials*, Vol. 26, No. 18, (1992), s. 2727–2735.
15. J. R. Tetaz, Metal Particulates and fibres for use on/in plastics for shielding against EMI/RFI and for ESD control, *Specialized Conductives Materials Processing and Performance*, Melbourne, Victoria, Australia, 2–5 Sept., (1991), s. 172–176.
16. J. Delmonte, *Metal / Polymer Composites*, (1990), A Van Nostrand Reinhold Book, s. 91.
17. D.S. Dixon, Development of a composite material with long-term EMI shielding properties, *SAMPE J.* 25, (6), (1989), s. 31–37.
18. Chen-Chi m. Ma, A.T. Hu & D.K.Chen, The processability, electrical and mechanical properties of EMI shielding ABS composites, *Polymer & Polymer Composites*, Vol.1, No. 2, (1993), s. 93–99.

19. T. Ishida, Mechanical alloying of polytetrafluoroethylene with polyethylene, *Journal of Materials Science Letters*, 13, (1994), s. 623–626.
20. Kenreact, Reference Manual, Titanate, Zirconate and Aluminate Coupling Agents, Kenrich Petrochemicals, Inc., book, (1995), s. 63–65.
21. L. Schultz, K.Schnitzke, J. Wecker, M.Katter & C. Kuhrt, *J. Appl. Phys.* 70(10), 5 November 1991, s. 6339–6344.

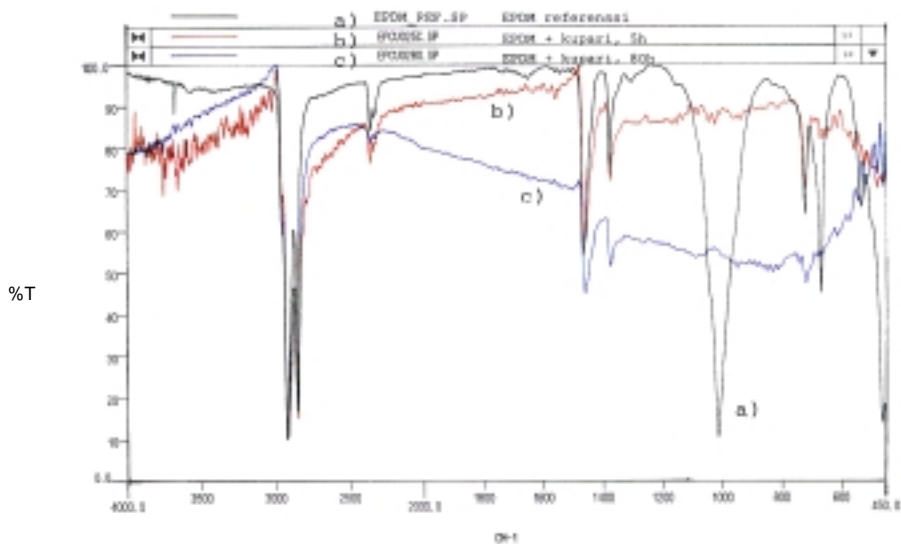




## LIITE 1



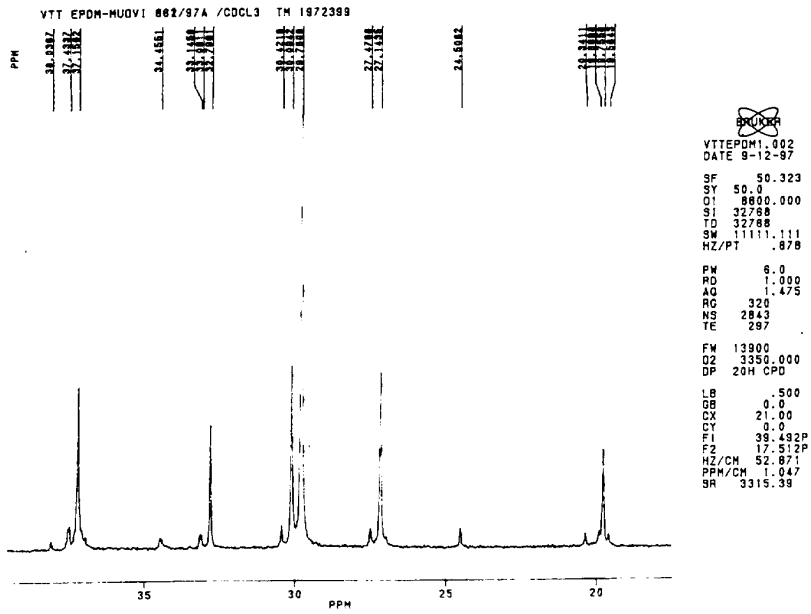
Kuva 1. Mekaanisesti seostetun (80 h) HD-polyeteenin FTIR-spektrit a) Cu-pitoisuus 50 til-% b) ei myllytetty HD-polyeteeni.



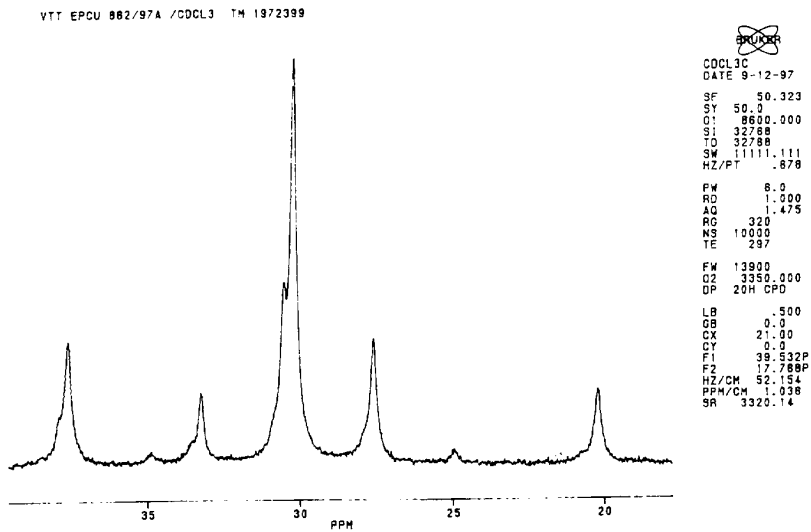
Kuva 2. FTIR-spektrit; EPDM, EPDM-Cu; myllytetty 5 h ja 80 h; Cu-pitoisuus 13,7 til-%.



# LIITE 2



a)

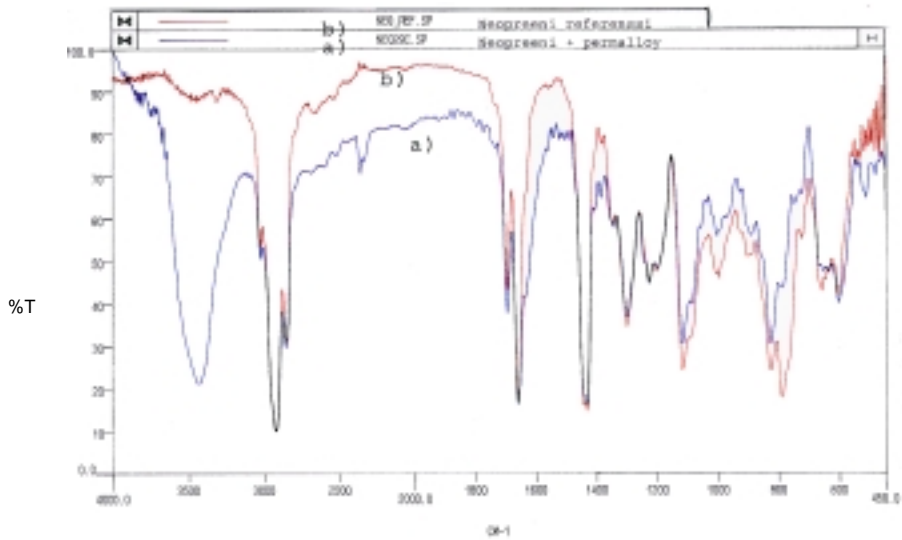


b)

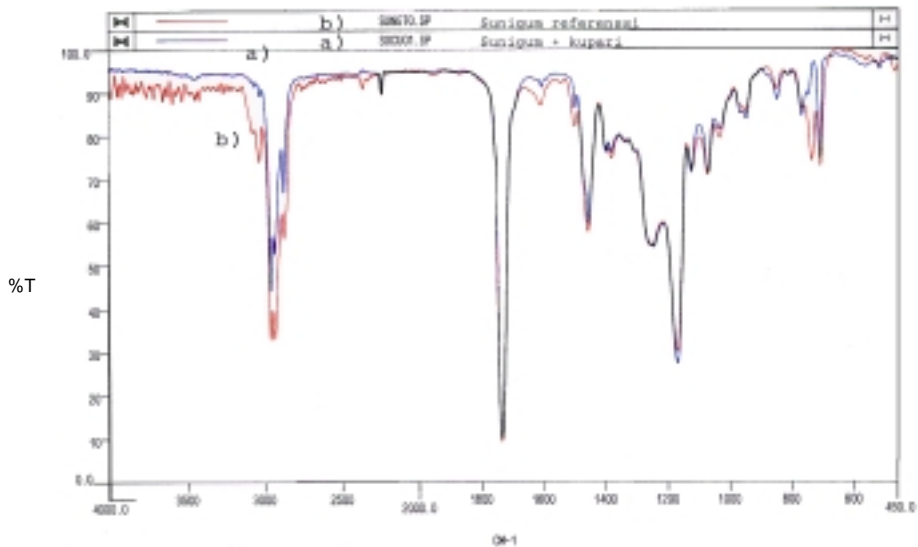
Kuva 1. a) NMR-analyysi EPDM:stä ja b) EPDM-Cu-jauheesta.



### LIITE 3



Kuva 1. a) Mekaanisesti seostetun (9 h) neopreeni-Permalloy-seoksen FTIR-spektri ja b) käsittelemättömän neopreenin FTIR-spektri; permalloy-pitoisuus 30 til-%.



Kuva 2. FTIR-spektrit mekaanisesti seostetusta Sunicum-Cu-seoksesta; 30 til-% Cu; 24 h ja referenssinäytteestä.



LIITE 4 a)

MEKA-PROJEKTI		PLANETAARIMYLLYTYS							
		M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying = mekaaninen sekoitus							
		FeSm = Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %						Johnson Matthey	
		REacton™		Batch No		F2855			
24.3.-97	Iso teräsputty, 2 kpl (C; D)	Iso kuula, 1 + 2 kpl, (n.125g/kpl)							
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	huom.				
	C	FeSmMAIV	1 h	174,1 g	1 kuula	jauhetta ei juuri yhtään, eikä lohkareet murentuneet			
					2 lohkareta				
	D	- -	- -	176,5 g	2 kuulaa	jauhetta ei juuri yhtään, eikä lohkareet murentuneet			
					2 lohkareta				
24-25.3.-97	FeSm-lohkareita (myös edelliset) murskattu / hakattu ensin palasiksi vasaran ja taltan / ruuvimeisselin avulla huoneilmassa, murskeen pitäisi olla d < 10 mm Mursketta n. 1,44 kg								
	Iso teräsputty, 4 kpl (C;D;E;F)		Kuulat 400 g (98 kpl)		Pyörimisnopeus 300 r/min				
	Painosuhte kuulat/materiaali =		5 :1 (= 400:80)		Pytyt täytetty ja suljettu Ar-suojakaasukaapissa				
	Jokaisen 2 h mylläksen jälkeen otetaan saanto pulloon Ar-suojakaasukaapissa sihtaamalla (iso sihti = pohja + saantosihiti 0,063mm + karkea sihti 0,125mm)								
	saanto partikkelikokoa: w = <0,125mm ... >0,063mm (d = 0,09 ... d = 0.045)								
	saantoa hienempi jauhe otetaan omaan pulloon *) alkaen								
	jatketaan mylläystä 2 h kerrallaan, laitetaan saantoa karkeampi jauhe + uutta murskettua aina pyttyyn: yht. 80 g								
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	yht.	hieno jauhe	karkea jauh.	huom.	
				[g]	[g]	[g]	[g]		
25.3.-97	FeSmMA04	2 h	320 g	126,2	126,2	12,09	144,6	kaikista hieno jauhe seur:an jatkomylläykseen	
26.3.	FeSmMA04	+2 h	320 g	101,3	227,5	*) 13,17	165,5	40,5g aik.III-mylläystä jäänyttä karkeaa	
27.3.	FeSmMA04	+2 h	320 g	125,6	353,2	16,38	177,5	jauhe paakkuna, hakattu seinistä irti ja murskattu "pulikalla"	
14.4.	FeSmMA04	+2 h	320 g	151,4	504,6	16,22	147,1	-"	
21.4.	FeSmMA04	+2 h	320 g	101,4	605,9	10,02	202,6	-"	
22.4.	FeSmMA04	+2 h	320 g	134,8	740,7	19,42	159,6	-"	
23.4.	FeSmMA04	+2 h	320 g	166,0	906,7	23,14	140,6	-"	
24.4.	FeSmMA04	+2 h	320 g	183,1	1089,8	26,22	105,7	-"	
25.4.	FeSmMA04	+2 h	160 g	68,4	1158,3	7,77	85,6	-"	
28.4.	FeSmMA04	+2 h	160 g	70,8	1229,0	7,69	75,4	jauhe raavittu irti seinistä ja murskattu "pulikalla"	
29.4.	FeSmMA04	+2 h	84 g	34,5	1263,5	3,67	46,6	-"	
30.4.	FeSmMA04	+2 h	47 g	20,3	1283,8	3,21	14,1	-"	
				yht.	1284 g			kuulia 223 g	
								saanto n. 89% koko murskeesta	
	Mylläytys lopetettu: karkeata jäi n. 14g ja on murskeen joukossa; hieno lisättiin hienon jauheen keräyspulloon								

LIITE 4 b)

MEKA-PROJEKTI		PLANETAARIMYLLYTYS						
		M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying = mekaaninen sekoitus						
		FeSm = Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %				Johnson Matthey		
		REacton™		Batch No.	F2855			
24.3.-97	Iso teräspytty, 2 kpl (C: D)	Iso kuula, 1 + 2 kpl, (n.125g/kpl)						
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	huom.			
C	FeSmMAIV	1 h	174,1 g	1 kuula	jauhetta ei juuri yhtään, eikä murentuneet			
			2 lohkaretta					
D	- "-	- "-	176,5 g	2 kuulaa	jauhetta ei juuri yhtään, eikä murentuneet			
			2 lohkaretta					
24.25.3.-9	FeSm-lohkareita murskattu / hakattu ensin palasiksi vasaran ja taltan / ruuvimeisselin avulla huoneilmassa, murskeen pitäisi olla d < 10 mm						Mursketta n. 1,44 kg	
	Iso teräspytty, 4 kpl (C:D:E:F)		Kuulat 400 g (98 kpl)		Pyörimisnopeus 300 r/min			
	Painosuhte kuulat/materiaali =		5 :1 (= 400:80)		Pytyt täytetty ja suljettu suojakaasukaapissa			
	Jokaisen 2 h mylläyksen jälkeen otetaan saanto pulloon suojakaasukaapissa sihtaamalla							
	(iso sihti = pohja + saantosihii 0,063mm + karkea sihti 0,125mm)							
	saanto partikkelikokoa: w = <0,125mm ... >0,063mm (d = 0,09 ... d = 0.045)							
	saantoa hienempi jauhe otetaan omaan pulloon							
	jatketään mylläystä 2 h, laitetaan saantoa karkeampi jauhe + uutta mursketta aina pytyssä yht. 80 g							
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	yht.	hieno jauhe	karkea jauh	huom.
25.3.-97				[g]	[g]	[g]	[g]	
C	FeSmMA04	2 h	80 g	37,30		4,82	29,40	kaikista hieno jauhe seur:an
D	- "-	- "-	- "-	21,96		3,06	49,03	jatkomylläytykseen
E	- "-	- "-	- "-	38,71		2,12	29,19	
F	- "-	- "-	- "-	28,26		2,09	36,98	
				126,23	126,2		144,60	
						pulloon		
26.3.	C	FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	17,47	2,21	55,17	40,5g aik.III-myll:stä jäänyttä
	D	- "-	- "-	- "-	19,43	1,97	58,10	karkeaa
	E	- "-	- "-	38,65	20,98	1,67	19,19	200 g kuula
	F	- "-	- "-	80 g	43,40	7,32	33,02	
					101,29	227,5	165,48	
27.3.	C	FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	15,23	0,74	63,81	
	D	- "-	- "-	- "-	21,72	1,93	57,85	
	E	- "-	- "-	80 g	41,72	5,68	31,47	*) jauhe hakattu irti seinistä
	F	- "-	- "-	yht. 80 g	46,97	8,03	24,38	*)
				uutta+myll:ett.	125,64	353,2	177,51	
14.4.	C	FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	25,44	2,20	51,40	kaikissa uusi ja myll. murske
	D	- "-	- "-	- "-	28,83	2,25	46,97	pulikalla murskattu
	E	- "-	- "-	- "-	48,62	7,22	23,03	*) jauhe hakattu irti seinistä
	F	- "-	- "-	- "-	48,50	4,55	25,72	*)
					151,39	504,6	147,12	
21.4.	C	FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	18,56	1,87	56,86	kaikissa uusi ja myll. murske
	D	- "-	- "-	- "-	20,89	1,83	56,19	pulikalla murskattu
	E	- "-	- "-	- "-	34,06	3,22	42,94	*) jauhe hakattu irti seinistä
	F	- "-	- "-	- "-	27,84	3,10	46,56	
				yht. 320 g	101,35	605,9	202,55	
	C	FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	28,79	2,68	47,69	kaikissa uusi ja myll. murske
22.4.	D	- "-	- "-	- "-	24,32	6,55	44,77	pulikalla murskattu
	E	- "-	- "-	- "-	49,15	6,87	23,54	*) jauhe hakattu irti seinistä
	F	- "-	- "-	- "-	32,53	3,32	43,62	
					134,79	740,7	75,21	159,62



LIITE 4 c)

pvm.	koodi	ma-aika	näyte	saanto [g]	yht. [g]	hieno jauh. [g]	karkea jauh. [g]	huom.
23.4.	C FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	32,91		4,28	43,85	kaikissa uusi ja myll. murske
	D	-.	-.	32,73		3,15	47,28	pulikalla murskattu
	E	-.	-.	49,77		9,04	22,66	*) jauhe hakattu irti seinistä
	F	-.	-.	50,59		6,67	26,78	*)
				166,00	906,7		140,57	
24.4.	C FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	31,69		3,01	41,34	kaikissa uusi ja myll. murske
	D	-.	-.	48,83		6,42	24,29	*) pulikalla murskattu
25.4.	E	-.	-.	49,22		5,77	23,57	*)
	F	-.	-.	53,39		11,02	16,49	*)
				183,13	1089,8		105,69	
25.4.	C FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	35,00		3,03	44,22	kaikissa uusi ja myll. murske
	D	-.	-.	33,43		4,74	41,38	pulikalla murskattu
				68,43	1158,3		85,60	
28.4.	C FeSmMA04	+ 2 h	yht. 80 g	31,35		2,29	43,05	kaikissa uusi ja myll. murske
	E	-.	-.	39,42		5,04	32,33	pulikalla murskattu
				70,77	1229,0		75,38	
29.4.	C FeSmMA04	+ 2 h	yht. 84 g	34,49		3,67	46,61	myll. murske
				34,49	1263,5		46,61	pulikalla murskattu
29.4.	C FeSmMA04	+ 2 h	yht. 47 g	20,28		3,21	14,06	myll. murske; kuulia 233 g
				20,28	1283,8	71,34	14,06	pulikalla murskattu
				yht. 1284 g		146,5		saanto n. 89,2% alkuperäisestä kokonais- murskeesta on 5:ssä 100 ml:n pullossa
Myllytys lopetettu: karkeata jäi n. 14 g ja hienoa jauhetta n. 148 g keräilypulloon								



LIITE 5 a)

MEKA-PROJEKTI		Hehkutus Ar-kaasussa ja typetytys N <sub>2</sub> -kaasussa				sekä tablettien teko			
		suojakaasukaapin uunissa							
		Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %				Johnson Matthey			
		REacton™ Batch No. F2723							
7.1.-97	FeSm	Planetaari-myllytyksessä (M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying = mekaaninen sekoitus)							
		isot sihdit; saanto partikkelikokoa: w = <0,125mm ... >0,063mm (d = 0,09 ... d = 0,045)							
		(partikkelien pill olla vielä pienempää)							
20.1.-97	FeSmMAIII	saanto:	259 g	(alkuperäinen määrä lohkaista murskattua: n. 320 g)					
pvm	näyte	massa	hehkutus: 700 • 10 °C			typetytys: 460 • 6 °C		3 x	
		[ g ]	asetus [°C] uuni [°C] aika [ h ]			3 x huuhtelu N <sub>2</sub> :lla		huuhtelu	
						asetus [°C] uuni [°C] aika [ h ]		Ar:lla	
31.1.-97	FeSmMAIII	100	725	725 - 733	2				
		jäähdytetään uuni n. 250°C:een							
		jätetään näyte uuniin, uunissa vakuumi							
4.2.	..					480	460 - 462	3	het. n.15min
		jäähdytetään uuni n. 250°C:een							
		jätetään näyte uuniin, uunissa vakuumi							
5.2.		Näyte pois uunista ja laitetaan pulloon							
5.2.-97	FeSmMAIII = FeSmN	*) Analysoitavaksi: n. 3 g		N <sub>2</sub> - pitoisuus (=typpi)		O <sub>2</sub> - pitoisuus (=happi)			
				H <sub>2</sub> - pitoisuus (=vety)					
		Rautaruukki Raabe Steel		Tutkimuskeskus		PL 93 92101 RAAHE			
		Erkki Ojaniemi							
21.2.	FeSmN	*) Analysoitavaksi: n. 1 g		(magneettisuusmittaus ??)					
		Erkki Lähderanta		Turun Yliopisto		20500 TURKU			
21.2.	FeSmN	FeSmMAIII typetty jauhe		15 g		tehdään: kylmäkompaktointi-menetelmä			
		H <sub>2</sub> BO <sub>3</sub> = Boorihappo-jauhe		2 g		tabletit Ø 10mm			
		Kiinteytys: hierotaan huhmarissa sekaisin				puristus: 7 ton ja 10 ton			
pvm	koodi	tabl. nro	massa [ g ]	puristus [ton]	pur.aika				
25.2.	FeSmN	1	3,586	7	n. 30 s				
	FeSmN	2	3,628	10	..				
25.2.-97	FeSmN 1 ja 2	Tabletit lähetetty tutkimukseen				VTT -Automaatio, Mittaustekniikka Otaniemi			
		magneettisuus-mittaus				Tor Meinander			
6.3.	FeSmN	näytettä PR:n ja MK:n kokoukseen							

LIITE 5 b)

MEKA-PROJEKTI		Hehkutus Ar-kaasussa ja tyytety N <sub>2</sub> -kaasussa										
(mekaaninen sekoitus =)		suojakaasukaapin uunissa										
(M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying)												
		Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %					Johnson Matthey					
		REacton™		Batch No.		F2855						
25.3.-97	FeSmMA04	Planetaari-myllytyksessä (M.A.-myllytyksessä rikotaan valettu seosrakenne jauheeksi) murskatun saanto partikkelikokoa: w = <0,125mm ... >0,063mm (d = 0,09 ... d = 0,045)										
30.4.-97	FeSm040	saanto: 1284 g (alkuperäinen määrä lohkarista murskattua: n. 1,44 kg)										
6.6.		FeSm - jauhetta jäljellä n. 1080 g					tiheys [g/cm <sup>3</sup> ]: Fe 7,86 Sm 7,54					
		Hehkutuksissa käytetty pientä titaani-näytekupia, n. 8 cm x 8 cm ja norm. titaani-kantta										
pvm	näyte	hehkutus:		725 + 10 °C		tytetyt:		460 + 3 °C		kopuksi		
	(pullosta saanto	massa		3 x huuhtelu Ar:lla		3 x huuhtelu N <sub>2</sub> :lla		huuhtelu				
	25.3.-97 alk.)	[ g ]	asetus [°C]	uuni [°C]	aika [ h ]	asetus [°C]	uuni [°C]	aika [ h ]	3 x Ar:lla			
6.5.-97	FeSm041	20	750	725 - 733	2	480	460 - 462	15 min	het. n.15min			
7.5.	FeSm042	20	750	728 - 730	2	480	460 - 461	30 min	-.			
9.5.	FeSm043	20	750	725 - 730	2	480	459 - 461	1 h	-.			
12.5.	FeSm044	20	750	725 - 732	2h + 45 min	480	480 - 464	2 h	-.			
							> 459°					
13.5.	FeSm045	20	750	725 - 731	2	480	470 - 462	3 h	-.			
							>459-461°					
15.5.-97	Näytteet: Jauheet FeSm040 - FeSm045											
		Analysoitaviksi:		n. 3 g		N <sub>2</sub> - pitoisuus (=typpi)		O <sub>2</sub> - pitoisuus (=happi)				
	Erkki Ojaniemi	Rautaruukki Raabe Steel		Tuutkimuskeskus		PL 93 92101 RAAHE						
15.5.-97	Näytteet: Jauheet FeSm041 - FeSm045 (sekä Ferritti HM-170, myllyttämätön ja FERPA01 2h ma)											
		Määritettäväksi:		n. 0,5 g		Mg - mittaus (magneettisuusmittaus)						
	Dr Erkki Lähderanta	Wihuri physical laboratory		Univercity of Turku		20500 TURKU						
20-21.5.	N <sub>2</sub> -pitoisuuksissa ei juurikaan eroja. Tehdään uudestaan samanlainen sarja alemmassa tyytety-lämpötilassa											
	FeSm044	paras magneettisuus-mittaus										
pvm	näyte	hehkutus:		725 + 10 °C		tytetyt:		410 + 3 °C		3 x		
	(pullosta saanto	massa		3 x huuhtelu Ar:lla		3 x huuhtelu N <sub>2</sub> :lla		huuhtelu				
	25.3.-97 alk.)	[ g ]	asetus [°C]	uuni [°C]	aika [ h ]	asetus [°C]	uuni [°C]	aika [ h ]	Ar:lla			
30.5.	FeSm0411	20	750	725 - 731	2	430	409 - 412	15 min				
2.6.	FeSm0421	20	750	725 - 733	2	430	409 - 415	30 min				
3.6.	FeSm0431	20	750 - 748	725 - 737	2	430 - 428	409 - 417	1 h				
							>412					
4.6.	FeSm0441	20	750 - 748	725 - 738	2	430 - 428	409 - 412	2 h	2 kpl tumma			
									piikku jauheessa (palaru?)			
5.6.	FeSm0451	20	750 - 745	725 - 741	2	430 - 428	409 - 412	3 h				
6.6.	Näytteet: Jauheet FeSm0411 - FeSm0451											
		Analysoitaviksi:		n. 3 g		N <sub>2</sub> - pitoisuus (=typpi)		O <sub>2</sub> - pitoisuus (=happi)				
	Erkki Ojaniemi	Rautaruukki Raabe Steel		Tuutkimuskeskus		PL 93 92101 RAAHE						
	Näytteiden pitoisuuksista saatu hyvät tyyppiarvot.											
6.6.	Näytteet: Jauheet FeSm0411 - FeSm0451											
		Määritettäväksi:		n. 0,5 g		Mg - mittaus (magneettisuusmittaus)						
	Dr Erkki Lähderanta	Wihuri physical laboratory		Univercity of Turku		20500 TURKU						
	FeSm0441 tehty magneettisuusmittaus											

LIITE 5 c)

MEKA-PROJEKTI									
<b>Hekutus Ar-kaasussa ja typety N<sub>2</sub>-kaasussa</b>									
suojakaasukaapin uunissa					Tabletit tehty				
Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %					Johnson Matthey				
REacton™					Batch No. F2855				
25.3.-97	FeSmMA04	Planetaari-myllityksessä (M.A. (=m.a.) - Mechanical Alloying - mekaaninen sekoitus) murskatun saanto partikkelikokoa: w = <0,125mm ... >0,063mm (d = 0,09 ... d = 0,045)							
30.4.-97	FeSm040	saanto:	1284 g	(alkuperäinen määrä lohkeista murskattua: n. 1,44 kg)					
6.6.-97		jäljellä:	n. 1084 g						
Hekutuksessa käytetty Isoa liitaani-näytekuppia, n. 14 cm x 14 cm, ja Isoa liitaani-kantta									
pvm	näyte	massa	hekutus: 725 • 10 °C		typety: 460 • 3 °C		3 x		
4.8.-97	(pulloista saanto	3 x huuhtelu Ar:lla		3 x huuhtelu N <sub>2</sub> :lla			huuhtelu		
25 ja 26.3.-97 alk.		[ g ]	asetus [°C]	uuni [°C]	aika [ h ]	asetus [°C]	uuni [°C]	aika [ h ]	Ar:lla
5.8.-97	FeSm046	101	750	725 - 728	2	478	460 - 463	2	het, n.15min
				(virtaus 60-70)		(virtaus alk.130 - 90 - n.110)			
6.8.	FeSm046	101 g	FeSmN - jauhe pulloon						
14.8.-97	<b>Kiinteytetään</b> FeSm046 - jauhetta polyamidilla (PA 12 "VESTOSINT") tabletteja varten								
Tabletit tehdään suojakaasukaapissa kylmäpuristus-menetelmällä: puristusvoima 10 ton									
tabletti Ø 10 mm paksuus h 5-8 mm massa n. 3,5 g puristus aika 1...1,5 min									
14.8.	Kiinteyty:	Planetaarimyllitys, pienet pytyt,		100 g kuulia	Energia: (20g :100g) 1:5	Myllitys-aika:15 min			
		FeSmN tiheys: 7,0 g/cm <sup>3</sup>		Pa 12 tiheys: 1,03 g/cm <sup>3</sup>		tabletti:			
pytty	tabletin koodi	til-%	paino-%	massa [g]	materiaali	saanto [g]	pvm	no:	massa [g]
A)	FeSmNPa1	55	89,25	17,85	FeSmN	19,7 g	18.8.	I	3,48
		45	10,75	2,15	Pa12 Vestosint			II	3,46
B)	FeSmNPa2	60	91,07	18,21	FeSmN	19,7 g	-	I	3,49
		40	8,93	1,787	Pa12 Vestosint			II	3,50
18.8.	Tabletit lähetetty (kaikki) magneettisuusraittaus - määritykseen								
		Tor Meinander		VTT - Automaatio	Mittaustekniikka	PL 1304	02044 VTT		
19.8.	Kiinteyty:	Planetaarimyllitys, pienet pytyt,		100 g kuulia	Energia: (20g :100g) 1:5	Myllitys-aika:15 min			
		Rauta-pii - seos, Höganäs Sweden		Grade: PERMITE 75		tiheys: 2,74 g/cm <sup>3</sup>			
						eristetty pulveri, koostumuksesta ei tarkkaa tietoa			
						partikkelikoko: <150 µm			
pytty	tabletin koodi	til-%	paino-%	massa [g]	materiaali	saanto [g]	pvm	no:	massa [g]
3)	FeSmNPa3		45,5	9,1	FeSmN		19.8.	I	3,49
			45,5	9,1	Permite 75			II	3,49
				(osuus 50% FeSmN:n 91%:sta)					
			9,0	1,8	Pa12 Vestosint				
4)	FeSmNPa4		68,25	13,65	FeSmN		20.8.	I	3,49
			22,75	4,55	Permite 75			II	3,50
				(osuus 25% FeSmN:n 91%:sta)					
			9,0	1,8	Pa12 Vestosint				
20.8.	Tableteista lähetetty I-kappalet magneettisuusraittaus - määritykseen								
		Tor Meinander		VTT - Automaatio	Mittaustekniikka	PL 1304	02044 VTT		
8.9.	Tulokset saatu faksilla								
Tableteista II-kappalet annettu P.R:lle									



LIITE 6 a)

MEKA-PROJEKTI		PLANETAARIMYLLYTYS			
M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying = mekaaninen sekoitus					
FeSm = Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %		REACTON™		Batch No. F2723	
Täyttö, myllitys ja näytteenotto Argon-suojakaasukaapissa		Johnson Matthey			
Pienin eli mini-teräspytty, 2 reikää pohjassa tikitty ruuveilla		Teräskuulat, 3 kpl (= 3 x n.4 g)			
Teflon-tiiviste	Myllytysaika 1 h	Vibraattori-mylly			
24.10.-96	FeSmMA01 (= SmFeAl01 = SmFeMa01 = SmFeMA01)	röntgenin koodi RG: PR903			
	FeSmMA01	8,2 g	(= 3-4 raetta)		
	1 h	3-4 raetta edelleen, jauhetta tarttunut kanteen/kuuliin/seiniin ei irrallista jauhetta paljonkaan, jauhe raaputettava irti näyte 0,3g RG: PR903 ajettu messinki pitimessä, ohj. PEKKA1 (10'...45')			
Täyttö ja näytteenotto Argon-suojakaasukaapissa		Planetaari-myllitys huoneilmassa			
9.10.-96	Iso teräspytty, 4 kpl (A;D;F;H)	Teräskuulat Ø 10mm	400 g x 4		
	Pyörimisnopeus: 300 r / min	(= 2 pussia -2 kuulaa = 98 kpl joka pyttyyn)			
		Painosuhte kuulat/materiaali =	10:1 (= 400:40)		
1.11.-96	FeSm-lohkareita murskattu / hakattu ensin palasiksi vasaran ja taltan / ruuvimeisselin avulla suojakaasukaapissa, murskeen pitäisi olla d < 10 mm				
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	huom.
	A) FeSmMAI		40 g		10 g hienoa jauhetta + 30 g (isojakin) rakeita
	D) -"-		-"-		sekalaista jauhetta, muutama iso rae
	F) -"-		-"-		hienoa jauhetta, pieniä muruja
	H) -"-		-"-		karkeaa jauhetta, isoja rakeita
	A) FeSmMAI	2 h	40 g		suurin osa jauhetta, jokunen isohko rae
	D) -"-	2 h	-"-		-"-
	F) -"-	2 h	-"-		hienoa jauhetta
	H) -"-	2 h	-"-		suurin osa jauhetta, isohkoja rakeita
	Murskataan kaikki rakeet ja jatketaan 2 tuntia myllytystä		Pyttyjen lämpötila n.+70°C, jäähd. vesialtaassa		
	A) FeSmMAI	4 h	40 g		suurin osa jauhetta, rakeet murskattu
	D) -"-	4 h	-"-		-"-
	F) -"-	4 h	-"-		hienoa jauhetta
	H) -"-	4 h	-"-	yht. 103 g	suurin osa jauhetta, rakeet murskattu
A,D,F,H)	-"-		32 g		myllytetty 1h kuulia tyhjiässä pytyissä irrottamaan loput
4.11.	FeSmMAI	4 h	4 x 40 g	yht. 135 g	saanto n. 84%
5.11.				n. 1,1 g	näyte röntgeniä varten
				n. 0,5 g	näyte avoimena suojakaasukaappiin (imeekö vetyä kaapissa)
6.11.					avoin näyte pulloon ja PR:lle testiin
19-20.11.	FeSmMAI	4 h		n. 130 g	hehkutettu Ar +700°C:ssa 1h
20.11.			*) Analysoitavaksi:		n. 2g N -pitoisuus (=typpi) myöh. O -pitois. (=happi)
21...24.11	FeSmMAI <sub>2</sub>	4 h	4 x 40 g		hehkutettu Ar +700°C:ssa 1h hehk. N <sub>2</sub> +460°C:ssa 2h
25.11.-96			*) Analysoitavaksi:		n. 3,5 g N -pitoisuus (=typpi) O -pitoisuus (=happi) H -pitoisuus (=vety)
*) Rautaruukki Raabe Steel, Tutkimuskeskus Erkki Ojaniemi PL 93 92101 Raabe					

LIITE 6 b)

MEKA-PROJEKTI		PLANETAARIMYLLYTYS			
M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying = mekaaninen sekoitus					
FeSm = Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %		Johnson Matthey			
REacton™		Batch No. F2723			
4.11.-96	FeSm-lohkareita murskattu / hakattu ensin palasiksi vasaran ja taltan / ruuvimeisselin avulla suojakaasukaapissa, murskeen pitäisi olla $d < 10$ mm				
5.11.-96	Iso teräspytty, 4 kpl (A;D;F;H)		Kuulat (98 kpl) ja pytyt edellisen jäljiltä, ei pesty		
Painosuhte kuulat/materiaali =		5 :1 (= 400:80)			
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	huom.
A)	FeSmMAII	2 h	80 g		jauhe tartt. kuuliin ja seiniin, raaputettu irti seiniltä
D)	- "-	2 h	- "-		jauhe tartt. seiniin, hakattu irti, kirkkaat kuulat
F)	- "-	2 h	- "-		- "- - "- - "-
H)	- "-	2 h	- "-		jauhe tartt. kuuliin ja seiniin, raaputettu irti seiniltä
Murskataan kaikki rakeet myös sauvalla ja jatketaan 2 tuntia myllytystä					
6.11. A)	FeSmMAII	4 h	80 g		jauhe tarttunut seiniin, hakattu irti (vasara & ruuvimeisseli)
D)	- "-	4 h	- "-		- "- - "- - "-
F)	- "-	4 h	- "-		- "- - "- - "-
H)	- "-	4 h	- "-		- "- - "- - "-
Murskataan kaikki rakeet myös sauvalla ja jatketaan 2 tuntia myllytystä					
7.11. A)	FeSmMAII	8 h	80 g		jauhe tarttunut seiniin, hakattu irti (vasara & ruuvimeisseli)
D)	- "-	8 h	- "-		- "- - "- - "-
F)	- "-	8 h	- "-		- "- - "- - "-
H)	- "-	8 h	- "-		- "- - "- - "-
			yht. 320 g	254,4 g	Murskataan kaikki rakeet myös sauvalla
				29,3 g	myllytetty 0.5 - 1h kuulia tyhissä pytyissä irrottamaan
	FeSmMAII		yht. 283,7 g	lopun jauheet	0.5 mm sihdillä erotettu isommat pois
25.11.	FeSmMAII	8 h	4 x 80 g	n. 100 g	hehkutettu Ar +700°C:ssa 1h
25.11.					typetys N <sub>2</sub> +460°C:ssa 2h
27 / 28.11.			Analysoitavaksi:	n. 3,5 g	N -pitoisuus (=typpi) O -pitoisuus (=happi)
					H -pitoisuus (=vety)
			Rautaruukki Raabe Steel, Tutkimuskeskus		
			Erkki Ojaniemi	PL 93	92101 Raabe



## LIITE 6 c)

MEKA-PROJEKTI		PLANETAARIMYLLYTYS					
		M.A. (=m.a.) = Mechanical Alloying = mekaaninen sekoitus					
		FeSm = Samarium Iron Alloy Broken Ingot Sm 12 Fe 88 at %			Johnson Matthey		
		REacton™	Batch No. F2723				
3.1.-97	FeSm-lohkareita murskattu / hakattu ensin palasiksi vasaran ja taltan / ruuvimeisselin avulla suojakaasukaapissa, murskeen pitäisi olla $d < 10$ mm						
	Iso teräspyty, 4 kpl (A;D;F;H)		Kuulat (98 kpl) edellisen jäljiltä ja pytyt pesty viinalla planetaarissa				
	Painosuhte kuulat/materiaali =		5 : 1 (= 400:80)				
	Jokaisen 1 h myllyksen jälkeen otetaan talleen suojakaasukaapissa sihtaamalla (iso sihti) saanto partikkelikokoa: $w = < 0,125\text{mm} \dots > 0,063\text{mm}$ ( $d = 0,09 \dots d = 0,045$ )						
	isot sihdit pesty ultraäänipesurissa vedellä,			suihkutettu viinalla, lämminilmapuhall. kuivattu			
	koodi	ma-aika	näyte	saanto	yht.	huom.	
7.1.-97				[g]	[g]		
A;D;F;H	FeSmMAIII	1 h	320 g	58,85	58,85	Joka kerta kaikista pytyistä jauhe raaputettu ja hakattu irti sekä hienonnettu pulikalla	
			(4 x 80g)				
9.1. A;F;H	- - -	2 h	n. 247 g	72,5	131,35	saanto n. 41%	
						myllytystä jatketaan painosuhteessa (kuulat:mater.)	
13.1. A;H	- - -	3 h	n. 174 g	51,34	182,69	saanto n. 57%	D:ssa kuulat, saanto n. 0,1 g
15.1. A;H	- - -	4 h	n. 123 g	22,33	205,02	saanto n. 64%	(kuulia 75 kpl/pytty)
16.1. A;H	- - -	5 h	n. 98 g	19,08	224,1	saanto n. 70%	(kuulia 60 kpl/pytty)
17.1. A	- - -	6 h	n. 78 g	14,21	238,31	saanto n. 74%	H:ssa kuulat, saanto 0 g
20.1. A	FeSmMAIII	7 h	n. 63 g	20,87	259,18	saanto n. 80%	
				yht. 259 g		partikkelikoko $< 0,125\text{mm} \dots > 0,063\text{mm}$ (piti olla pienempää)	
31.1.	FeSmMAIII			100 g	hehkutus	Ar 700 (+10) °C:ssa 2h	uuni jäädytetty ja näyte jätettiin vacuumiin
4.2.					typetyt	N <sub>2</sub> 460 (+6) °C:ssa 3h	
5.2.	FeSmMAIII	typetty	*) Analysoitavaksi:		n. 3 g	N <sub>2</sub> -pitoisuus (=typpi) H <sub>2</sub> -pitoisuus (=vety)	O <sub>2</sub> -pitoisuus (=happi)
			*) Rautaruukki Raahe Steel, Tutkimuskeskus Erkki Ojaniemi PL 93 92101 Raahe				





Tekijä(t) Karttunen, Mikko, Österlund, Ralf, Rounioja, Vuokko, Avellan, Pekka, Jussila, Marjo & Ruuskanen, Pekka			
Nimeke <b>Kiinteän tilan prosessointi ja metalli-, polymeeri-, keraamiyhdistelmäaeriat</b>			
Tiivistelmä <p>Tutkimuksen tavoitteena oli kehittää uusi kiinteän olomuodon valmistusmenetelmä, jolla voidaan valmistaa ominaisuuksiltaan korkealaatuisia polymeeri-metalli- ja polymeeri-keraami- sekä polymeeri-polymeeri-yhdistelmäaeriat. Materiaalitekniisena tavoitteena oli valmistaa aiempaa parempia magneetti- ja sähkömateriaaleja. Lisäksi tutkimuksessa pyrittiin luomaan korkeellinen malli kiinteän olomuodon syntetisointimenetelmille, kun prosessissa yhtenä faasina on polymeeri.</p> <p>Sähköjohtavia materiaaleja kehitettiin ensisijaisesti elektroniikkateollisuuden tuotteiden sähkömagneettiseen suojaukseen tiivistämateriaaleiksi. Magneettimateriaalin kehitysovellus olivat muovisiin sidotut magneetit, jotka ovat muotoiltavissa helposti lopputuotteeksi esimerkiksi ruispuristuksen avulla.</p> <p>Mekaanisella seostuksella voidaan valmistaa useista polymeereista komposiittijauheita ilman, että polymeerin kemiallisessa rakenteessa tapahtuu muutoksia. Metallin läsnäollessa seostuksen aikana todettiin kopolymeeri-homopolymeeriseoksen kemiallisessa rakenteessa uusien kemiallisten sidoksien muodostuminen. Esimerkkinä tästä on butadieeni-akrylinitriili-kopolymeeri-PVC-seos, jota seostettiin kuparin kanssa. Kiteinen polymeeri muuttuu seostuksessa amorfiseksi.</p> <p>Kun mekaanisella seostuksella ja lämpökäsittelyllä valmistettiin Fe-Sm-N-magneettimateriaa, havaittiin sen kiderakenteen olevan samanlainen kuin kirjallisuudessa on raportoitu. Muoviin sidottujen magneettimateriaalien kyllästysmagnetisaatio ja koersitiivoima olivat hiukan pienemmät kuin aikaisemmin on julkaistu.</p>			
Avainsanat composite materials, polymers, processing, solid state, conductive materials, magnetic properties, electrical properties, mechanical properties, magnetic materials, permanent magnets			
Toimintayksikkö VTT Kemianteekniikka, Materiaalitekniikka, Sinitaival 6, PL 1402, 33101 TAMPERE			
ISBN 951-38-5024-2 (nid.) 951-38-5028-5 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Projektinumero	
Julkaisu-aika Joulukuu 2000	Kieli suomi, engl. tiiv.	Sivuja 85 s. + liitt. 12 s.	Hinta B
Projektin nimi		Toimeksiantaja(t) Teknologian kehittämiskeskus (Tekes), Valtion teknillinen tutkimuskeskus VTT, teollisuus	
Avainnimeke ja ISSN VTT Julkaisuja – Publikationer 1235-0613 (nid.) 1455-0857 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Myynti VTT Tietopalvelu PL 2000, 02044 VTT Puh. (09) 456 4404 Faksi (09) 456 4374	



Published by



Vuorimiehentie 5, P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland  
Phone internat. +358 9 4561  
Fax +358 9 456 4374

Series title, number and  
report code of publication

VTT Julkaisuja 845  
VTT-JULK-845

Author(s) Karttunen, Mikko, Österlund, Ralf, Rounioja, Vuokko, Avellan, Pekka, Jussila, Marjo & Ruuskanen, Pekka			
Title <b>Solid state processing and metal-, polymer-, ceramic composite materials</b>			
Abstract <p>The purpose of this work was to develop new manufacturing technologies based on solid state reaction. In this way it is possible to produce new type of polymer-ceramic-metal composite materials with good electrical, magnetic and mechanical properties. Electrically conductive materials were developed mostly for electronic industry. Applications were sealing materials. The aim in the magnetic materials was to develop polymer bonded Fe-Sm-N permanent magnets.</p> <p>The results show that with mechanical alloying it is possible to produce polymer composite powders without destroying the chemical structure of the polymers. In the presence of metal component new chemical bondings were found after mechanical alloying.</p> <p>Fe-Sm-N magnetic material was produced by mechanical alloying and heat treatment. X-ray diffraction studies revealed that the microstructure of the material was similar than that reported earlier. However the magnetic properties were lower than found in the literature.</p>			
Keywords composite materials, polymers, processing, solid state, conductive materials, magnetic properties, electrical properties, mechanical properties, magnetic materials, permanent magnets			
Activity unit VTT Chemical Technology, Materials Technology, Sinitaival 6, P.O.Box 1402, FIN-33101 TAMPERE, Finland			
ISBN 951-38-5024-2 (soft back ed.) 951-38-5028-5 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Project number	
Date December 2000	Language Finnish, Engl. abstr.	Pages 85 p. + app. 12 p.	Price B
Name of project		Commissioned by National Technology Agency, Finland (Tekes), Technical Research Centre of Finland VTT, industry	
Series title and ISSN VTT Julkaisuja – Publikationer 1235-0613 (soft back ed.) 1455-0857 (URL: <a href="http://www.inf.vtt.fi/pdf/">http://www.inf.vtt.fi/pdf/</a> )		Sold by VTT Information Service P.O.Box 2000, FIN-02044 VTT, Finland Phone internat. +358 9 456 4404 Fax +358 9 456 4374	