

TIIVISTELMÄRAPORTTI

Teollisuuden sivutuotteiden hyödyntäminen ballistisissa suojamateriaaleissa

Tomi Lindroos, VTT Sinitaival 6 PL 1300 33101 TAMPERE
Pertti Lintunen VTT

Tiivistelmä

Ballistisilta suojamateriaaleilta edellytettävät vaatimukset kasvavat kokoajan. Tämä edellyttää uusien kehittyneempien ja suorituskykyisempien materiaalien ja materiaaliyhdistelmien kehittämistä ja hyödyntämistä. Suorituskyvyn lisäksi merkittävässä roolissa on ratkaisujen kustannustehokkuus, erityisesti kohteissa joissa suojattavan on laajoja pinta-aloja. Projektissa tutkittiin teollisuuden sivutuotteiden hyödyntämistä korkean suorituskyvyn materiaalien kustannustehokkaina vaihtoehtoisina raaka-aineina. Päämielenkiinto kohdistui metalliteollisuuden sivuvirtoihin, joissa syntyy huomattavia määriä hyötykäyttöön prosessoitavissa olevia materiaaleja. Projektissa kehitettiin menetelmiä metalli-keramikomposiittisuojamateriaalin valmistamiseksi rautaoksidista niin sanottua termiittireaktiota hyödyntäen. Kehitystyön tuloksena demonstroitiin teollisuuden sivutuotteena syntyvään rautaoksiin perustuva ballistinen suojalevy.

1. Johdanto

Ballistisen suojauksen vaatimukset kasvavat koko ajan. Suojauskyvyn kasvattaminen ja samanaikainen painon alentaminen edellyttävät yhä kehittyneempien ja suorituskykyisempien materiaalien ja materiaaliyhdistelmien käyttöä. Ballistisella suojauksella ymmärretään yleensä luodeilta, sirpaleilta ja usein myös teräaseilta suojaamista. Ihmisten lisäksi suojauksen kohteita ovat tekniset laitteet, kulku- ja kuljetusvälineet, rakennukset jne. Suojausratkaisut, käytettävät materiaalit ja rakenteet vaihtelevat uhkakuvasta ja suojauksen kohteesta riippuen puettavista henkilösuojista raskaisiin panssarointeihin. Yleisesti ballistinen suojaus on totuttu liittämään pelkästään sotilaallisiin tarpeisiin ja poliisiin työnkuvaan. Tilanne on kuitenkin muuttumassa, sillä siviilisektorilla monet uudet ja ennustamattomat turvallisuusuhat ovat kasvussa ja koko ajan pahenemassa. Sotilaskäyttöön suunnitellut suojaratkaisut eivät kuitenkaan sellaisenaan sovellu suoraan siviilikohteisiin niiden korkean hinnan ja usein myös tarpeettomaan järeän suojaustason takia. Seurauksena tästä esimerkiksi kriisialueilla työskentelevä lääkintähenkilöstö toimii useimmiten vailla minkäänlaista henkilökohtaista tai rakenteellista ballistista suojausta. Siviilihallinnon piiriin kuuluvat sisäisen ja ulkoisen turvallisuustoiminnan kasvavat suojaustarpeet luovat näin myös uusia liiketoimintamahdollisuuksia turva-alalle ja suojamateriaalien valmistajille.

Nykyiset ballistiset suojaratkaisut ovat yleensä joko pehmeitä kudotuista kankaista tehtyjä monikerroksisia suojapaneeleita, tai ballistisia kuituja sisältäviä kovia ja jäykkiä muovikomposiitteja. Järeämmän suojaustason kohteissa käytetään myös ballistisia ke-

Postiosoite	MATINE Puolustusministeriö PL 31 00131 HELSINKI	Sähköposti	matine@defmin.fi
Käyntiosoite	Eteläinen Makasiinikatu 8 00130 HELSINKI	WWW-sivut	www.defmin.fi/matine
Puhelinvaihe	(09) 16001	Y-tunnus	FI01460105
Pääsihteeri	(09) 160 88310	OVT-tunnus/verkkolaskuosoite	003701460105
		Itellan operaattorivälittäjä-tunnus	003710948874
Suunnittelusihteeri	(09) 160 88314	Verkkolaskuoperaattori	Itella Information Oy
Toimistosihteeri	050 5555 837	Yhteyshenkilö/Itella	helpdesk@itella.net
Faksi kirjaamo	(09) 160 88244		

raami- tai teräslevyjä.

Uhkakuvasta riippuen suojaratkaisut voivat olla myös kaikkien edellä mainittujen erilaisia yhdistelmiä. Korkean ballistisen suojauskyvyn materiaalit ovat tyypillisesti erittäin kalliita, joten suojamateriaalien käyttäminen laajan pinta-alan omaavissa sotilaskohteissa on usein kustannussyistä mahdotonta. Tämä sama seikka nousee vielä korostuneemmin esille kun puhutaan viranomais- ja siviilisektorin suojarakenteista.

Haettaessa suojaa korkean läpäisykyvyn ammuksia, kuten teräs- ja kovametalliytimisiä luoteja, vastaan ballistinen suojaratkaisu on lähes poikkeuksetta keraamin ja sitkeän taustarakenteen yhdistelmä. Käytettyjä keraamilaatuja ovat alumiinioksidi, piikarbidi, ja boorikarbidi, joista alumiinioksidi on yleisien alhaisimman hintansa vuoksi. Puhtaiden keraamien heikkoutena on kuitenkin niiden hauraus mikä heikentää ko. materiaalista valmistettujen suorakenteiden käsiteltävyyttä sekä erityisesti moniosumakestävyyttä. Parempaa sitkeyttä on tavoiteltu kehittämällä metalli-keraamikomposiitteja joissa yhdistyvät korkea kovuus ja sitkeys, joista hyvänä esimerkkinä VTT:llä aiemmin kehitetty Exote suojamateriaali.

Teollisuuden prosesseissa syntyy runsaasti sivutuotteita tai jopa jätteiksi luokiteltavia yhdisteitä joita voidaan sopivasti prosessoimalla hyödyntää suoraan korkeanjalostusarvon lopputuotteiden, kuten ballististen suojamateriaalien valmistuksessa. Edullisen raaka-aine hintansa ja ympäristömyötävyyden lisäksi kotimaisen teollisuuden sivutuotteiden käytöllä saavutetaan toimitusvarmuutta myös kriisiaikoina, jolloin strategisten alkuaineiden saatavuus on rajoitettua. VTT on aiemmin tutkinut muun muassa teräksen kuumavalssauksessa syntyvän valssihilseen sekä nestepakkauskartonkien polttolaitoksessa syntyvän alumiinin prosessointia ns. termiittireaktiota (kaava 1) hyödyntäen [1].



Tutkimuksessa osoitettiin, etteivät raaka-aineissa olevat epäpuhtaudet aiheuta erityisvaatimuksia materiaalien prosessoinnille. Korkean prosessilämpötilan (jopa 3800K) seurauksena orgaaniset yhdisteet palavat varsin puhtaasti prosessissa ja epäorgaaniset yhdisteet saadaan kerättyä talteen. Vastaavia sivutuotteita syntyy useissa metalliteollisuuden prosesseissa, mm. teräksen peittauksessa syntyvää rautaoksidia on aiemmin hyödynnetty kestopagneettien valmistuksessa. Kirjallisuudessa on esitetty lukuisia joukko sivutuotteina syntyviä materiaaleja joita voidaan hyödyntää eksotermisissä prosesseissa vastaavalla tavalla [2].

[1] Use of the Aluminothermic Reaction in the Treatment of Steel Industry By-Products, M. Kallio, P. Ruuskanen, J. Mäki, E. Pöyliö and S. Lähteenmäki, Journal of Material Synthesis and Processing. Vol 8, No.2 2000

[2] Self-propagating reactions for environmental protection: state of the art and future directions, Giacomo Cao, Roberto Orr, Chemical Engineering Journal Volume 87, Issue 2, 28 June 2002, Pages 239-249

2. Tutkimuksen tavoite ja suunnitelma

Tutkimuksessa selvitetään teollisuuden sivutuotteiden hyödyntämistä ballististen keraamien ja metalli-keraamikomposiittien raaka-aineina.

Projektin ensisijaisena päämääränä on löytää edullisia vaihtoehtoisia tapoja valmistaa korkeansuojauskyvyn ballistisia suojaratkaisuja. Projektissa tutkimuksen pääpaino kohdistetaan alumiinioksidi-metallikomposiittien valmistukseen ja testaukseen. Myös muut potentiaaliset raaka-aine vaihtoehdot kartoitetaan.

Projektin tavoitteena on:

- Selvittää potentiaalisimmat metalli- ja prosessiteollisuuden sivutuotteet jotka soveltuvat edullisiksi ballististen metalli-keraamikomposiittien raaka-aineiksi.
- Valmistaa metalli-keraamikomposiitirakenteita ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Fe}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeAl}$, $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-FeCr}$) perustuen teollisuuden sivutuotteiden hyödyntämiseen raaka-aineina.
- Selvittää prosessointiparametrien ja lisäaineiden vaikutusta materiaalin kovuus ja sitkeysarvoihin sekä edelleen ballistiseen suorituskykyyn. Tärkeänä osana tutkimusta on kasvattaa ymmärrystä siitä miten materiaalin mekaaniset ominaisuudet kytkeytyvät ballistiseen suorituskykyyn.
- Selvittää sivutuotteista valmistettujen kappaleiden materiaaliominaisuuksien ja ballistiset ominaisuudet (luotikokeet eri koostumuksille ja paksuuksille) sekä ver-rata saavutettuja ominaisuuksia neitseellisistä raaka-aineista valmistettujen materiaalien ominaisuuksiin. Suojaustaso tavoitteena STANAG 4569 taso 2-3.

Keskeisiksi tutkimusta ohjaaviksi kysymyksiksi on tunnistettu seuraavat seikat:

- Miten voidaan ohjata alumiinioksidin muodostumista siten että alumiinioksidi ydintyy rakenteeseen homogeenisesti halutun kokoisiksi faasialueiksi.
- Miten halitaan sulan viskositeettia ja estetään alemman tiheyden omaavien keraamifaasien nouseminen sulan pintaan kuonaksi.
- Miten halitaan keraami- ja metallifaasien välisten rajapintojen kustutusta.
- Edellä mainittujen seikkojen ymmärtämien ja hallitseminen on suoraan verrannollinen savutettaviin mekaanisiin ominaisuuksiin sekä edelleen ballistiseen suorituskykyyn. Kysymykset ohjaavat tutkimusta kaikilla toteutuksen osa-alueilla.

3. Tulokset ja pohdinta

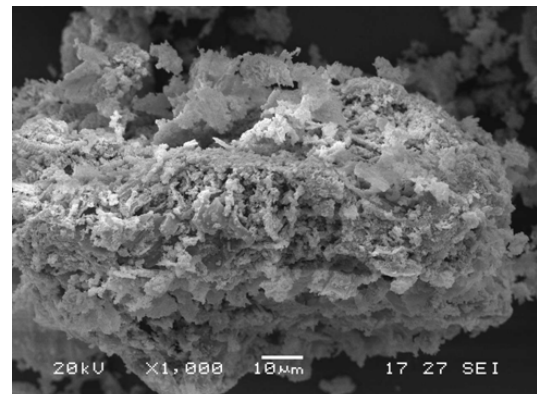
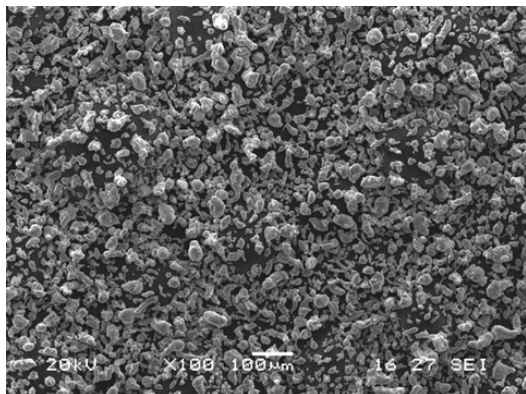
Kaksivuotiseksi suunnitellun projektin ensimmäisen jakson aikana tutkimustyö kohdistui raaka-ainevaihtoehtojen tutkimiseen. Tutkimustyö perustaksi valittiin Rautaruukin prosessissa syntyvän rautaoksidin hyödyntäminen, sekä edelleen sen pelkistäminen reaktioyhtälön (1) mukaisesti. Rautaruukin oksidin lisäksi tutkittiin muita potentiaalisia teollisuuden sivuvirtoja, joita mahdollisesti voitaisiin hyödyntää modifioimaan rautaoksidin pelkistysreaktiota mm. kierrätyslasi, joka on lähes puhdasta piidioksidia, todettiin potentiaalisesti lisäainevaihto-ehdoksi. Teollisuuden sivuvirtojen lisäksi tutkittiin kaupallisia epäpuhtaita raaka-ainelaatuja, joita voitaisiin hyödyntää prosessissa kustannustehokkaasti.

Valitut raaka-aineet analysoitiin yksityiskohtaisesti (XRD, SEM, partikkelikokojakauma). Eri raaka-aine kombinaatioiden tutkimiseksi suunniteltiin kattava koesarja, joka koostui erilaisista raaka-aineiden esikäsittelyistä sekä prosessiparametrien tutkimisesta.

Valmistetuille metalli-keramikomposiittikoekappaleille suoritettiin metallografiset tarkastelut, prosessissa syntyneen mikrorakenteen ja faasien selvittämiseksi.

Rautaruukin prosessissa syntyvän rautaoksidin tarkempi analyysi osoitti materiaalin olevan lähes puhdasta rautaoksidia ja täten soveltuvan hyvin suunniteltuun käyttötarkoitukseen. Rautaoksidin partikkelikokojakauma ja partikkelimuoto soveltuvat myös hyvin prosessiin (kuva 1).

Alumiinin ja rautaoksidin välinen pelkistysreaktio on hyvin kiivas, minkä seurauksena raaka-aineiden esikäsittelyyn tulee kiinnittää erityistä huomiota, niin reaktion hallittavuuden, kuin turvallisuuden näkökohdista. Suoritettujen koesarjojen perustella löydettiin esikäsittelyparametrit, joilla reaktion eteneminen on riittävän nopeaa, mutta edelleen hallittavissa.

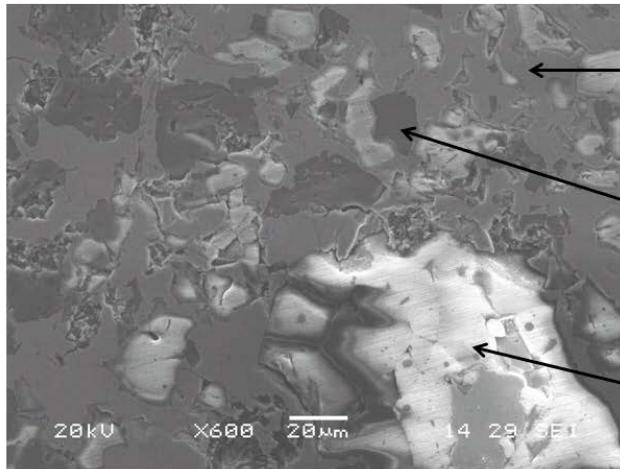


Kuva 1. Rautaruukin prosessissa syntyvän rautaoksidin partikkelikoko ja partikkelimuoto.

Perinteisesti termiittireaktiota hyödynnettäessä (esim, rautatiekiskojen hitsaus) muodostuva alumiinioksidi nousee kuonaksi sulan raudan pinnalle, valmistettaessa metallimatriisikomposiitteja keraaminen faasi on saatava jakautumaan tasaisesti metallimatriisiin sisään. Lisäksi perinteisessä termiittireaktiossa muodostuvan raudan määrä (52 p-%) on liian suuri ballistisiin sovelluksiin ballistisen suorituskyvyn näkökulmasta. Näiden kahden tekijän seurauksena reaktioon pitää lisätä komponentteja, jotka laskevat materiaalin tiheyttä sekä edesauttavat alumiinioksidin homogeenista muodostumista metallimatriisiin sisään.

Tutkimuksen ensimmäisessä vaiheessa lisäaineina on kokeiltu eri piikarbidi ja alumiinioksidilaatuja, näiden lisäksi on tehty koesarja kierrätyslasijätteen hyödyntämisestä.

Parhaimpaan tulokseen tutkimuksen tässä vaiheessa on päästy piikarbidilisäyksellä, kuvassa (Kuva 2) on esitetty Al_2O_3 -SiC-Fe metalli-matriisikomposiitin mikrorakenne, sekä EDS-analyysit eri faaseista.



Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%
O	Ka	0.9	1.2822	0.0136	0.0108	2.91
Al	Ka	5.6	0.8685	0.0450	0.0357	7.84
Si	Ka	21.0	0.8685	0.1662	0.1319	23.84
Fe	Ka	32.6	0.7459	0.7752	0.6152	65.41
				1.0000	0.7937	100.00

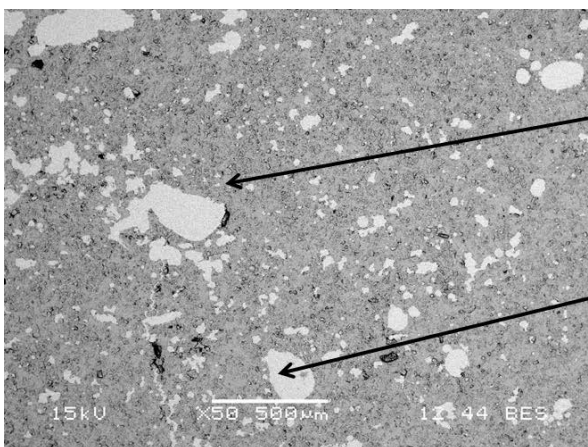
Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%
O	Ka	0.1	0.5192	0.0017	0.0016	0.90
Al	Ka	1.7	1.9291	0.0128	0.0122	1.26
Si	Ka	130.7	1.9291	0.9745	0.9335	96.59
Fe	Ka	0.5	0.6745	0.0110	0.0105	1.25
				1.0000	0.9578	100.00

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%
O	Ka	19.5	0.9964	0.3149	0.1715	46.82
Al	Ka	82.0	0.9991	0.6663	0.3627	51.54
Si	Ka	0.8	0.9991	0.0065	0.0036	0.84
Fe	Ka	0.5	0.6816	0.0123	0.0067	0.80
				1.0000	0.5444	100.00

Kuva 2. Al₂O₃-SiC-Fe metalli-keraamikomposiitin mikrorakenne ja EDS analyysi eri faaseista.

Kuvasta voidaan havaita alumiinioksidin (vaalea faasi) jakautuneen kohtuullisen tasaisesti matriisiin, rakenteessa on kuitenkin havaittavissa yksittäisiä suurempia useamman sadan mikronin alueita. Erityisesti näiden isompien alumiinioksidialueiden tapauksessa on havaittavissa, että matriisin ja alumiinioksidin välinen kostutus on puutteellinen, mikä vaikuttaa oleellisesti mekaanisiin ominaisuuksiin. Reaktioon lisäaineena lisätty piikarbidin on jakautunut rakenteeseen tasaisesti, faasialueiden koko vastaa raaka-aineen partikkelikokoa. Toisin kuin alumiinioksidin tapauksessa, piikarbidin ja matriisin välinen rajapinta on yhtenäinen mikä kertoo hyvästä kostutuksesta faasien välillä. EDS-analyysissä voidaankin havaita, että rautamatriisiin on liuennut piitä.

Al₂O₃-Fe komposiitein tapauksessa mikrorakenteessa on havaittavissa jonkin verran huokoisuutta (Kuva 3). Osa havaitusta huokoisuudesta on peräsin näytteen valmistuksesta. Alumiinioksidin ja raudan välinen kostutus on heikko, minkä seurauksena osa alumiinioksidista irtoaa rakenteesta näytettä valmistettaessa. Heikolla faasien välisellä kostutuksella on luonnollisesti myös negatiivinen vaikutus lujuusominaisuuksiin.



Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%
O	Ka	7.0	3.5402	0.0938	0.0648	22.92
Al	Ka	129.1	20.1097	0.8726	0.6025	74.37
Fe	Ka	1.7	0.2145	0.0336	0.0232	2.71
				1.0000	0.6904	100.00

Elt	XRay	Int	Error	K	Kratio	W%
O	Ka	1.2	5.1006	0.0273	0.0231	5.47
Si	Ka	10.9	5.6823	0.1267	0.1076	19.16
Fe	Ka	24.3	0.5859	0.8460	0.7186	75.37
				1.0000	0.8494	100.00

Kuva 3. Al₂O₃-Fe metalli-keraamikomposiitin mikrorakenne ja EDS analyysi eri faaseista.

Raaka-aine valintojen ja prosessikehityksen tuloksena määritettiin parametrit jotka mahdollistavat standardikokoisten koelevyjen valmistuksen sekä mekaanisiin testeihin että ammutakokeisiin (kuva 4). Ensimmäiset ammutakokeet ja mekaaniset testit ovat kesken raportointihetkellä.



Kuva 4. Al₂O₃-Fe metalli-keramikomposiittisuojalevy.

4. Loppupäätelmät

Ensimmäisen tutkimuskauden tehtävät kohdistuvat vaihtoehtoisten teollisuuden sivutuotteiden määrittämiseen valintaan. Materiaalien prosessoitavuutta tutkittiin varioimalla materiaalien koostumuksia, käyttämällä erilaisia lisäaineita sekä muuttamalla prosessi-parametreja optimaalisempaan suuntaan. Kehitystyön tuloksena valmistettujen materiaalien mikrorakenteesta saatiin homogeenisempi, eri faasien jakautuessa rakenteeseen hallitusti. Myös eri lisäaineiden vaikutusta faasirajapintojen, erityisesti alumiinioksidirauta, välisen kostutuksen parantamiseen tutkittiin. Suoritettujen koesarjojen avulla kostutusta onnistuttiin parantamaan jonkin verran, mutta faasien välisen kostutuksen parantaminen tulee olemaan yksi keskeisistä kehityskohteista projektin toisella suoritusjaksolla.

Huomionarvoista on, että jo tutkimuksen ensimmäisen jaksoon aikana kyettiin valmistamaan riittävän kokoisia ja laadukkaita koekappaleita ammutakokeisiin. Suoritettujen kokeiden perusteella voidaan todeta, että teollisuuden sivutuotteita prosessoimalla on mahdollista tuottaa ballistiseen suojaukseen soveltuvia materiaaleja. Ensimmäisen tutkimusjakson perusteella on vielä liian aikaista arvioida kehitettyjen materiaalien suorituskykyä. Tarkemmat suorituskykyyn ja kustannuksiin liittyvät analyysit tullaan tekemään toisella tutkimusjaksolla.

Tutkimuksen ensimmäisen jakson aikana ei ole tullut esiin seikkoja jotka edellyttäisivät tutkimussuunnitelman muuttamista. Käytyjen keskustelujen perusteella voidaan todeta, että tarve kustannustehokkaalle korkean suojaustason ballistiselle suojamateriaalille on kasvanut niin siviilikriisinhallinnan kuin sotilaskohteiden suojauksessa.



VTT
Uudet materiaalit
PL 1300, Tampere

Pertti Kauranen

Teknologiapäällikön varamies

Liite 1 Kustannus selvitys projektikustannuksista