

# CaO-PITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN RUOSTUMATTO- MAN TERÄKSEN KUONASTA

Liedes Antti

Opinnäytetyö  
Tekniikka ja liikenne  
Kone- ja tuotantotekniikka  
Insinööri (AMK)

2016

Tekniikka ja liikenne  
Kone- ja tuotantotekniikka  
Insinööri

---

<b>Tekijä</b>	Antti Liedes	<b>Vuosi</b>	2016
<b>Ohjaaja</b>	DI Rauno Toppila		
<b>Toimeksiantaja</b>	Tapojärvi Oy/Juha Koskinen		
<b>Työn nimi</b>	CaO-pitoisuuden määrittäminen ruostumattoman teräksen kuonasta		
<b>Sivu- ja liitesivumäärä</b>	44 + 4		

---

Opinnäytetyön aiheena oli määrittää CaO-pitoisuus ruostumattoman teräksen kuonasta. Lisäksi työssä tutkittiin XRD- ja XRF-analysaattorin teknologiaa ja tehtiin laitteista kirjallisuusselvitys. Opinnäytetyön toimeksiantajina olivat Tapojärvi Oy ja Lapin ammattikorkeakoulun tekniikan ja liikenteen yksikön tutkimusryhmä mineralogian laboratorio eli MinLappi.

Analysoitavia kuonatyypppejä oli kolme: ruostumaton teräskuona, haponkestävä teräskuona ja siivouskuona. Materiaaleille tehtiin XRD- ja XRF-analyysi Kajaa-nissa. Sen lisäksi tehtiin XRF-analyysit ammattikorkeakoululla Kemissä ja Am-mattiopisto Lappialla Torniossa.

Työn tuloksena saatiin selville kuonatyyppien CaO-pitoisuudet. Työssä huomattiin myös se, että eri laitteilla ja analyysimenetelmillä saadaan hyvinkin erilaisia tuloksia.

Avainsanat

XRF-analysaattori, XRD-analysaattori, ruostumaton, haponkestävä, siivouskuona, teräskuona

Industry and natural resources  
Mechanical and production  
Engineer

---

<b>Author</b>	Antti Liedes	Year	2016
<b>Supervisor</b>	Rauno Toppila, MEng		
<b>Commissioned by</b>	Juha Koskinen/Tapojärvi Oy		
<b>Subject of thesis</b>	Determine of calcium oxide content		
<b>Number of pages</b>	44 + 4		

---

The subject of this bachelor's thesis was to determine the calcium oxide content in the slag of stainless steel. In addition the thesis studied the XRD and XRF analyzer's technology and was made literature review. The parties to this thesis were Tapojärvi Oy and the research group in the Mineralogy Laboratory called MinLappi of Industry and Natural Resources at Lapland University of Applied Sciences.

Three slag types were analysed: stainless steel slag, acid-proof slag and cleaning slag. XRD and XRF analyses were done in Kajaani. In addition XRF analyses were done at University of Applied Sciences in Kemi and Lappia vocational college.

The final results of the thesis was to find calcium oxide content in the slags. The thesis also showed that the various devices and different methods of analysis obtained different results.

Key words

XRF analyzer, XRD analyzer, stainless steel, acid-proof, cleaning slag, stainless steel slag

## Sisällys

1	JOHDANTO .....	8
1.1	Työn tavoitteet .....	8
1.2	Työn rajaus .....	9
2	TOIMEKSIANTAJAT .....	10
2.1	Tapojärvi Oy .....	10
2.2	Mineralogian laboratorio .....	11
2.3	Lappia .....	12
3	TUTKITTAVAT NÄYTTEET .....	13
3.1	Kuonatyytit .....	13
3.1.1	Ruostumaton teräskuona .....	14
3.1.2	Haponkestävä teräskuona .....	14
3.1.3	Siivouskuona .....	14
3.2	Valokaariuunikuona .....	15
3.3	AOD-konvertterikuona .....	15
4	LAITTEISTO .....	17
4.1	XRD-analysaattori .....	18
4.2	XRF-analysaattori .....	19
4.3	Vertailuanalyysilaitteet .....	21
5	NÄYTTEIDEN VALMISTUS .....	23
6	CAO-PITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN .....	28
7	TULOKSET .....	32
7.1	XRF-tulokset .....	32
7.2	XRD-tulokset .....	38
8	TULOSTEN TARKASTELU .....	39
8.1	Ruostumaton teräskuona .....	39
8.2	Haponkestävä teräskuona .....	39
8.3	Siivouskuona .....	40
8.4	Laitteet .....	40
8.5	XRD-tulokset .....	41

---

9 POHDINTA .....	42
LÄHTEET .....	44
LIITTEET .....	46

## ALKUSANAT

Tämä opinnäytetyö tehtiin kevään 2016 aikana. Haluan kiittää Tapojärven tutkimus- ja kehitysjohtaja Juha Koskista sekä tutkimus- ja kehitysinsinööri Laura Kivilompola työn valvonnasta. Kiitokset myös ohjaaja Rauno Toppilalle ja Jukka Joutsenvaaralle, joilta sain tukea ja neuvoja opinnäytetyön aikana.

Kiitokset myös Kajaanin AMK:n laboratoriohenkilökunnalle neuvoista ja opastuksesta mitä työn aikana sain.

Lopuksi haluan kiittää puolisoani, ystäviäni ja perhettäni tuesta ja kannustuksesta opiskelujeni aikana. Heidän tukensa on ollut tärkeää myös opinnäytetyöprosessin aikana.

Kemissä toukokuussa 2016,

**Antti Liedes**

## KÄYTETYT MERKIT JA LYHENTEET

CaO	kalsiumoksidi
C	hiili
CaCO <sub>3</sub>	Kalsiitti
Ca(OH) <sub>2</sub>	Portlandiitti
Ca <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	Dikalsiumsilikaatti
Ca <sub>2</sub> (Al,Fe) <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	Brownmilleriitti
Ca <sub>3</sub> SiO <sub>5</sub>	Aliitti
Ca <sub>3</sub> Al <sub>2</sub> (SiO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub>	Grossulaari
Ca <sub>8</sub> Mg(SiO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub> Cl <sub>2</sub>	Rondorfiitti
Cr	kromi
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Kromioksidi
DI	Diplomi-insinööri
FeCr	Ferrokromi
FeO	Wüstiitti
MgO	Periklaasi
(Mn,Fe) <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Bixbyite
MnO	Mangaanioksidi
MgSiO <sub>3</sub>	Enstatiitti
SA	Senkka-asema
SiO <sub>2</sub>	Piioksidi
VKU	Valokaariuuni
XRD	Röntgendiffraktio
XRF	Röntgenfluoresenssi

## 1 JOHDANTO

Tässä opinnäytetyössä tutkitaan ruostumattoman teräksen kuonan CaO-pitoisuutta eli kalkkipitoisuutta. Teräksen sulatuksen aikana kalkki muodostaa yhdessä piioksidin, magnesiumoksidin, alumiinioksidin ja kromioksidin kanssa kuonan, joka kerää epäpuhtaudet teräksestä. Opinnäytetyössä selvitetään myös XRD- ja XRF-analysaattorin laiteteknologia ja hyödyntämismahdollisuudet.

Tämän työn toimeksiantajana toimii yhdessä Tapojärvi Oy ja mineralogian laboratorio. Työ tehdään Tapojärvi Oy:n tarpeesta ja työssä saatuja tuloksia käytetään heidän tulevilla projekteillaan. Tapojärvi Oy:n vuonna 2010 valmistunut ruostumattoman teräksen kuonarikastamo tuottaa ruostumattoman teräksen valmistuksessa syntyviä sivutuotteita myytäväksi tuotteiksi.

Työssä käytössä olevat XRD- ja XRF-analysaattorit ovat Kainuun Etu Oy:n omistamia laitteita, ja ne sijaitsevat Kajaanin Ammattikorkeakoulun laboratoriotiloissa. Lisäksi tehdään XRF-vertailuanalyysit Kemissä ja Torniossa, ja yksi vertailuanalyysi teetetään Kuopiossa.

### 1.1 Työn tavoitteet

Tämän työn tarkoituksena oli tutkia kuonien mineralogialla ja määrittää CaO-pitoisuus.

Tähän liittyen tavoitteena on:

1. Määrittää CaO-pitoisuus eri kuonatyypeistä.
2. Testauksen suorittaminen Kajaanissa XRD:llä ja Kajaanin, Tornion sekä Kemissä XRF:llä.
3. Saada työssä aikaan selkeät ja luotettavat tulokset ja toimittaa ne tulokset työn toimeksiantajalle



## 1.2 Työn rajaus

Työssä testataan kolmea (3) eri kuonatyyppiä: ruostumatonta teräskuonaa, haponkestävää teräskuonaa ja siivouskuonaa. XRD-analyysit kuonatyypeille tehdään Kajaanissa. Kaikille kuonatyypeille tehdään XRF-analyysi kolmessa (3) eri laboratoriossa (Kajaani, Kemi, Tornio). Lisäksi teetätettiin XRF-vertailuanalyysit Labtium Oy:llä Kuopiossa.

## 2 TOIMEKSIANTAJAT

### 2.1 Tapojärvi Oy

Tapojärvi Oy:n toiminta on aloitettu vuonna 1955 taksipalveluilla. Kaivostoimintaan ja tehdaspalveluihin suuntautunut yritys on rekisteröity Kolariin ja sen pääkonttori on Torniossa. Kaivosurakointiin, materiaalinkäsittelyyn sekä tehdas- ja teollisuusprosessien hoitoon erikoistunut yritys urakoi asiakkaiden tuotantoprosesseja ja kehittää toimintoja. Tapojärven toimintaan kuuluvat louhosten täyttötyöt, maanalaisten teiden rakentaminen ja kunnossapito, rusnaustyöt, kaivosten varustelutyöt ja maanpoistot. Lisäksi Tapojärvi toimii kaivoksilla malmien ja sivukiven lastaus- ja kuljetustyössä. (Tapojärvi Oy 2016.)

Tapojärven vuonna 2010 avattu Tornion JT-rikastamo edustaa uutta ajattelutapaa ruostumattoman teräksen kuonan rikastuksessa. Kuonaa rikastamalla Tapojärvi saa huomattavan määrän metallia talteen, joka palautetaan tehtaalle tuotantoon. Tapojärvellä on FeCr- ja JT-kuonille omat rikastamonsa, ja ne käsitellään kokonaan omina tuotteinaan. Tapojärven Tornion FeCr-rikastamolla kuonasta prosessoidaan CE-merkittyjä 1-luokan kiviaineksia. JT-rikastamolla valmistetaan CE-merkittyjä kiviaineksia eli murskeita. Talteen saadut metallit ovat tärkeitä raaka-aineita sulatoilla ja kuona-aineet saadaan hyötykäyttöön. (Tapojärvi Oy 2016.)

Suurimmat työmaat sijaitsevat Kemissä, Torniossa, Raahessa ja Kittilässä. Työntekijöitä Tapojärvellä on noin 430, jonka lisäksi myös aliurakoitsijoita työllistetään täysipäiväisesti noin satakunta. (Tapojärvi Oy 2016.)

## 2.2 Mineralogian laboratorio

Mineralogia on geologiaan kuuluva tieteenala, joka tutkii mineraalien ominaisuuksia, kemiallista koostumusta, pysyvyysolosuhteita, mineraalilajeja ja mineraalien luokittelua sekä mineraalien sisäistä rakennetta (Piispanen & Tuisku 2005).

Lapin AMK:n mineralogian laboratorion laiteinvestoinnit on tehty Euroopan aluekehitysrahaston osarahoittamassa projektissa ”Materiaalien käytettävyyden oppimis- ja tutkimusympäristön päivittäminen mineralogian laboratorioksi”. Hankkeessa suunniteltu materiaalitutkimusympäristön päivittäminen mineraalitutkimuksenkin kattavaksi tutkimusympäristöksi tuottaa kaivosinsinöörikoulutuksen edellyttämän oppimisympäristön ja näin parantaa mahdollisuuksia tuottaa työvoimaa kaivosalan tarvitsemaan toimihenkilötarpeeseen. (Toppila 2016.)

Mineralogian korkeakouluosaaminen ja tutkimusvalmiudet parantavat myös mahdollisuuksia kaivosalan jalostusarvon kasvattamiseen Pohjois-Suomessa. Laajentaminen mineralogiaan myös parantaa Lapin ammattikorkeakoulun asemaa materiaalitutkimuksessa kansallisesti ja lisää yhteistyötä Luulajan teknillisen yliopiston kaivosalan kanssa. Tutkimusympäristö mahdollistaa mineralogisten näytteiden seulomisen, jakamisen, näytevalmistuksen sekä analysoinnin mm. optisen- ja elektronimikroskopian avulla. Analysointi antaa tietoa esimerkiksi mineraalien vapausasteesta ja mikrorakenteesta. (Toppila 2016.)

Lapin AMK:n mineralogian laboratorio toteuttaa yhdessä elinkeinoelämän ja tutkimusorganisaatioiden kanssa kehitys- ja tutkimustoimintaan liittyviä hankkeita ja siirtää osaamistaan suoraan kaivosinsinöörien opetukseen, esimerkiksi kaivosgeologiaan, mineralogiaan, näytteenvalmistukseen ja analysointiin. (Toppila 2016.)

### 2.3 Lappia

Ammattiopisto Lappia on Kemi-Tornionlaakson koulutuskuntayhtymä Lappian ylläpitämä oppilaitos. Lappia tarjoaa käytännönläheistä ammatillista koulutusta nuorille ja aikuisille. Yhteistyö yritysten ja yhteisöjen kanssa takaa opetuksen ja työelämäpalvelut lähialueella. Tekniikan alan koulutusta on tarjolla Kemissä, Torniossa, Keminmaassa ja Muoniossa. Opinnäytetyön XRF-vertailuanalyysit suoritetaan Torniossa Lappian tiloissa. (Lappia 2016.)

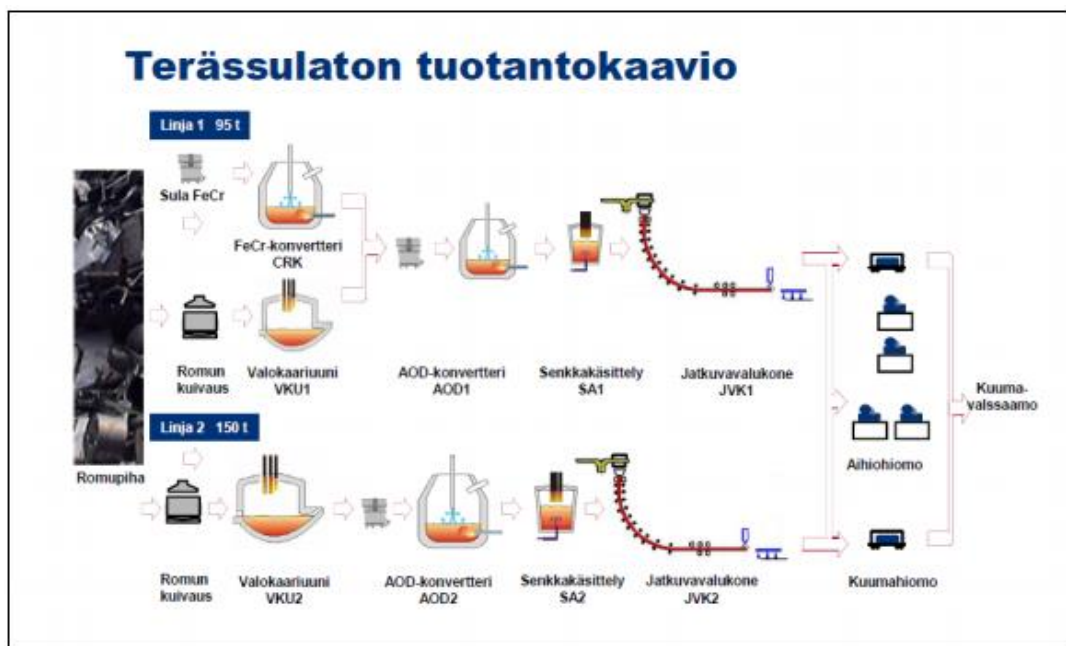
Lappian tiloissa oleva rikastustekniikan koulutuskeskus RikasTek on käynnistetty vastaamaan kaivosalan ammatillisen perusopetuksen, aikuiskoulutuksen ja insinöörikoulutuksen tarpeisiin. Koulutuksen tarkoitus on antaa valmiudet kaivosalalla työskentelyyn. RikasTek-projektissa suunnitellaan ja toteutetaan pilot-mitakaavan opetusympäristö, jossa pystytään opettamaan materiaalin hienonnusta, erotus- ja rikastustekniikoita sekä prosessinohjausta ja kunnossapitoa. (Hietalahti 2012, 1-3.)

### 3 TUTKITTAVAT NÄYTTEET

Tutkittavat näytteet ovat Outokumpu Oy:n omistamia ja Tapojärven rooli on kuonan käsittely.

#### 3.1 Kuonatyypit

Terässulatto on yksi ruostumattoman teräksen valmistusprosessin vaiheista (Kuvio 1) ja se koostuu kahdesta tuotantolinjasta. Molemmilla linjoilla on valokaariuuni, AOD-konvertteri, senkkakäsittelyasema ja valukone. Linja 1 valmistaa pääsääntöisesti ferriittisiä rst-laatuja, ja linja 2 austeniittisiä ja haponkestäviä laatuja. Linjalla 1 on lisäksi käytössä Cr-konvertteri sulan FeCr:n käsittelyä varten. Konvertterissa sulasta poistetaan pii ja osa hiilestä. Terässulaton valokaariuuniin panostetaan kierrätysterästä, nikkeliä, molybdeenia, ferrokromia ja koksia. Ferrokromikonvertteri ja valokaariuuni ovat rinnakkaisia prosesseja, joiden sulat panostetaan AOD-konvertteriin. Seoksen sulettua siitä poistetaan kuona, joka vieään jälkikäsittelyyn. Kuona on prosessissa syntyvä sivutuote, joka sisältää ei-toivottuja alkuaineita, kuten epämetalleja, alkali- ja maa-alkalimetalleja sekä siivukiveä. (Outokummun sisäinen O`net 2015.)



Kuvio 1. Terässulaton tuotantokaavio (Outokummun sisäinen O`net 2015.)

Työssä on analysoitavana kolme (3) eri kuonatyyppiä: ruostumaton teräskuona, haponkestävä teräskuona ja siivouskuona. Syötemateriaalit koostuvat eri terästuotannon osaprosessien kuonista. Taulukossa 1 esitetään rikastamolta ulos tulevista virroista laskettuna syötteiden tyypilliset koostumukset.

### 3.1.1 Ruostumaton teräskuona

Austeniittiset ruostumattomat teräkset ovat vähintään 10,5 % kromia (Cr) sisältäviä erikoisseosteräksiä, joissa on enintään 1,2 % hiiltä (C). Ruostumattomien teräksien yleisin laatu on austeniittinen, joka on koostumukseltaan Fe-Cr-Ni, ja hiilipitoisuus <0,1 %. Austeniittiset teräkset kattavat <65 % maailman ruostumattoman teräksen käytöstä. Austeniittisille ruostumattomille teräksille ominainen piirre on kylmämuovauksen yhteydessä esiintyvä voimakas muokkauslujittuminen. Tämä tarkoittaa sitä, että muokkausasteen kasvaessa materiaali vastustaa myötymistä mikä näkyy voimakkaana muokkausvoiman kasvuna. (Kauppi & Ylitolva 2013).

Ruostumaton eli nikkeliipitoinen kuonatyyppi sisältää VKU2-kuonaa, AOD2-konvertterikuonaa ja SA2-kuonaa. (Hyttinen 2016.)

### 3.1.2 Haponkestävä teräskuona

Myös haponkestävä teräs on austeniittinen teräs. Haponkestävä sisältää kromin ja nikkelin lisäksi molybdeeniä, jonka avulla saavutetaan erinomaiset korroosionkesto-ominaisuudet. Haponkestävä teräs sisältää normaalisti molybdeeniä noin 2 %. (Taivalantti 2001.)

Haponkestävä eli molybdeenipitoinen kuonatyyppi sisältää 2-tuotantolinjan valokaariuunikuonaa ja AOD-konvertterikuonaa. (Hyttinen 2016.)

### 3.1.3 Siivouskuona

Siivouskuona on prosessilaitteiden ympärille kertynyttä kuona-ainesta. Se sisältää tyypillisesti molempien linjojen valokaariuunikuonaa, AOD-konvertterikuonaa, senkkäkäsittelykuonaa, seosaineita, purettuja hajonneita purkutiiliä, valukoneiden väliallaskuonaa yms. (Hyttinen 2016.)

Taulukko 1. Rikastamolta ulos tulevista virroista laskettuna syötteiden tyypilliset koostumukset. (Hyttinen 2016.)

	CaO%	SiO <sub>2</sub> %	MgO%	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	TiO <sub>2</sub> %	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Metalli%
Ruostumaton	47	26	9	5	1	3	2	8
Haponkestävä	50	26	8	4	1	2	1	8
Siivouskuona	38	20	17	5	1	3	3	15

### 3.2 Valokaariuunikuona

Valokaariuunin kuonanmuodostus perustuu panosmateriaalien sisältämän piin ja kuonanmuodostajiksi panostettavien emäksisten komponenttien suhteen hallintaan. Prosessissa käytettävät kuonanmuodostajat ovat pääasiassa poltettu kalkki, vuoraustiilimurske ja dolomiittikalkki. Uunin vuoraus on emäksinen, jotta emäksinen kuona ei tuhoaisi sitä. Vuoraustiilimurskeen ja dolomiittikalkin käyttö parantaa kuonan juoksevuutta. (Kunelius 2010.)

Valokaariuunissa kuonalla on eri tehtäviä. Se toimii terästä suojaavana kerroksena sekä ottaa vastaan teräksen epäpuhtaudet, pääasiassa oksidit. Lisäksi kuona suojaa uunin vuorausta valokaaren lämpösäteilyltä ja pienentää teräksen lämpöhukkaa. Teräksen suojaamisessa on tärkeää, ettei atmosfääriin hapettava vaikutus ulotu teräkseen. Näin vältetään teräksen metallipitoisten komponenttien, etenkin kromin, tarpeettomalta hapettumiselta. (Kunelius 2010.)

### 3.3 AOD-konvertterikuona

Kuona muodostuu mellotuksessa hapettuvista aineista (SiO<sub>2</sub>, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO, MnO), ja kuonanmuodostajaksi on lisättävä kalkki. Mellotuksen tarkoituksena on alentaa hiilipitoisuutta, jolloin muokkausominaisuuksia saadaan parannettua. Mellotusvaiheessa piillä on korkein happiaffiniteetti, joten se hapettuu ensin. Kalkki lisätään heti mellotusvaiheen alussa, tavoitteena kalkin nopea liukeneminen, koska SiO<sub>2</sub> kuluttaa nopeasti AOD-konvertterin doloma-vuorausta. Liika kalkin käyttö

lisää kuonan määrää ja hidastaa hiilen palamista. Pelkistysvaiheessa mellotuksen aikana kuonaantuneet Cr, Fe ja Mn pelkistetään takaisin metallifaasiin. Pelkistys vaatii juoksevan ja emäksisen kuonan. (Heikkinen & Tanskanen 2015.)

Kuonalla on useita tehtäviä AOD-konvertterissa. Kuona ei saa kuluttaa liikaa vuorausta, ja tätä edellyttää kalkin nopea liukeneminen alussa. Pelkistysvaiheessa kuonan oltava sellainen, että kromi ja rauta saadaan pelkistettyä takaisin metallifaasiin. Näiden lisäksi mellotuksessa hapettuvien aineiden sitominen kuonaan ja tehokas rikinpoisto ovat tärkeitä tehtäviä. (Heikkinen & Tanskanen 2015.)



#### 4 LAITTEISTO

Työssä käytettävät laitteet ovat XRD-analysaattori eli röntgendiffraktiometri (Kuva 1) ja XRF-analysaattori eli röntgenfluoresenssi (Kuva 2).



Kuva 1. Kajaanin Röntgendiffraktiometri, PANalytical X'Pert PRO



Kuva 2. Kajaanin Röntgenfluoresenssi, PANalytical MiniPal 4 EDXRF

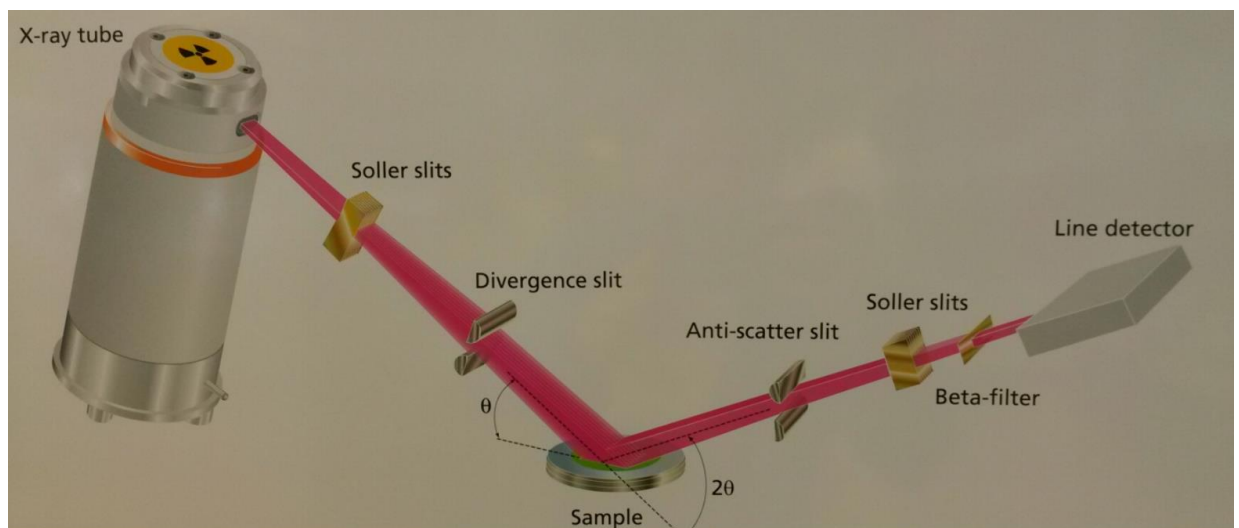
#### 4.1 XRD-analysaattori

Röntgendiffraktiometri soveltuu kemiallisten yhdisteiden määrittämiseen. Röntgendiffraktiossa havaitaan röntgensäteilyn hajaantuminen kiteessä useiksi eri säteiksi. Testattavan materiaalin hilarakenne siroaa säteet kullekin mineraalille tyypillisellä tavalla alkuperäisen säteen kulman suhteen (Kuva 3). XRD:llä tehtävässä analyysissä saadaan tietoa geologisten materiaalien rakenteesta. Lisäksi voidaan määrittää tietyn aineen määrä ja tunnistaa mineraaleja. Menetelmän heikkous on se, että vähäisinä määrinä (<1 %) esiintyviä mineraaleja ei yleensä havaita ja myöskään amorfisia faaseja, kuten lasia, ei pystytä tunnistamaan.

Teollisuuden aloja, joihin XRD:n käyttö soveltuu:

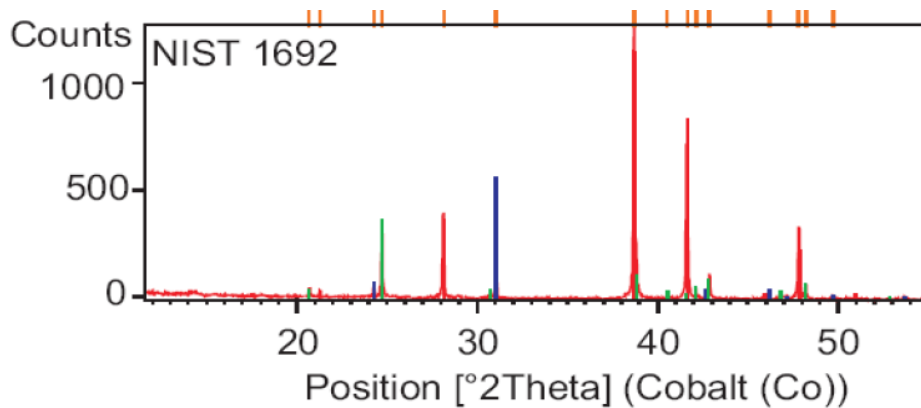
- kaivos
- teräs
- rakennus
- lääke
- öljyn ja kaasun etsintä.

(König 2013.)



Kuva 3. XRD-toimintaperiaate

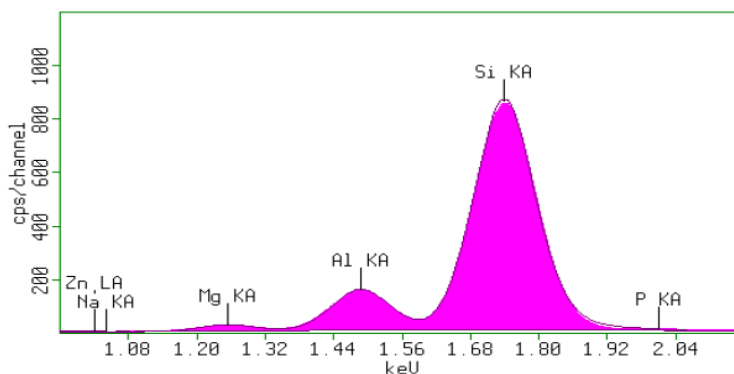
XRD-analyysillä määritetyt faasit raportoidaan ja ryhmitetään suuriin ( $> 30\%$ ), keskisuuriin ( $10\text{--}30\%$ ) ja pieniin ( $2\text{--}10\%$ ) määriin sekä hivenmääriin ( $< 2\%$ ) (SGS SA 2016). XRD:ltä saatavassa kuvaajassa (Kuvio 2) Y-akselilla näkyy "Counts"-asteikko. Se on herkkyysskäyrä, ja mitä korkeampi on countsien määrä, sitä parempi on faasien tunnistettavuus. X-akselilla näkyy tulevien säteiden ja näytetason välinen kulma. (König 2013.)



Kuvio 2. Esimerkki XRD-analyysi

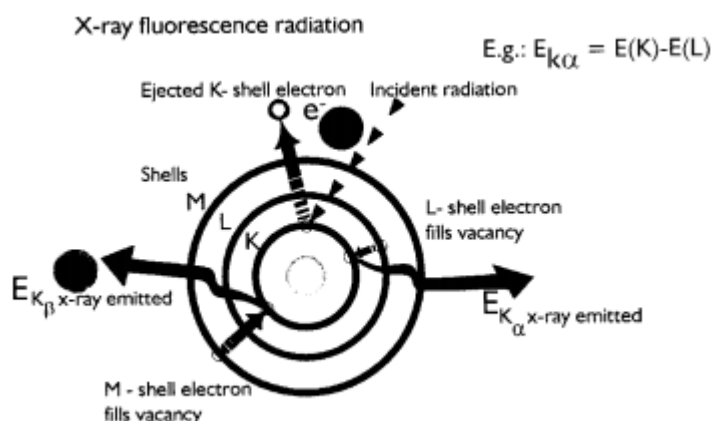
#### 4.2 XRF-analysaattori

Röntgenfluoresenssi soveltuu alkuainepitoisuuksien määrittämiseen (Kuvio 3). Testattavaa materiaalia säteilytetään röntgensäteilyn aallonpituudella toimivalla säteilylähteellä, röntgenputken avulla. Materiaaliin kohdistetun säteilyn avulla saadaan havaittua kutakin alkuainetta vastaava energiaero karakteristisena säteilynä. (Kajaanin Ammattikorkeakoulu. Vipuvoimaa EU:lta 2007–2013.)



Kuvio 3. Esimerkki XRF-analyysi

Röntgensäteilyn energia riittää sinkoamaan alkuaineiden sisimmältä kuorelta elektronin pois ytimen vaikutuspiiristä. Elektronivajaa atomi pyrkii energiainmisiin korvaamalla poistuneen elektronin ulommalla kuorella olevalla elektronilla. Elektronin siirtymistä vastaava energiaero on spesifinen, sillä jokainen alkuaineen elektronirakenne on erilainen. Tällöin syntyy kullekin alkuaineelle karakteristinen säteily, joka on tunnistettavissa (Kuvio 4).



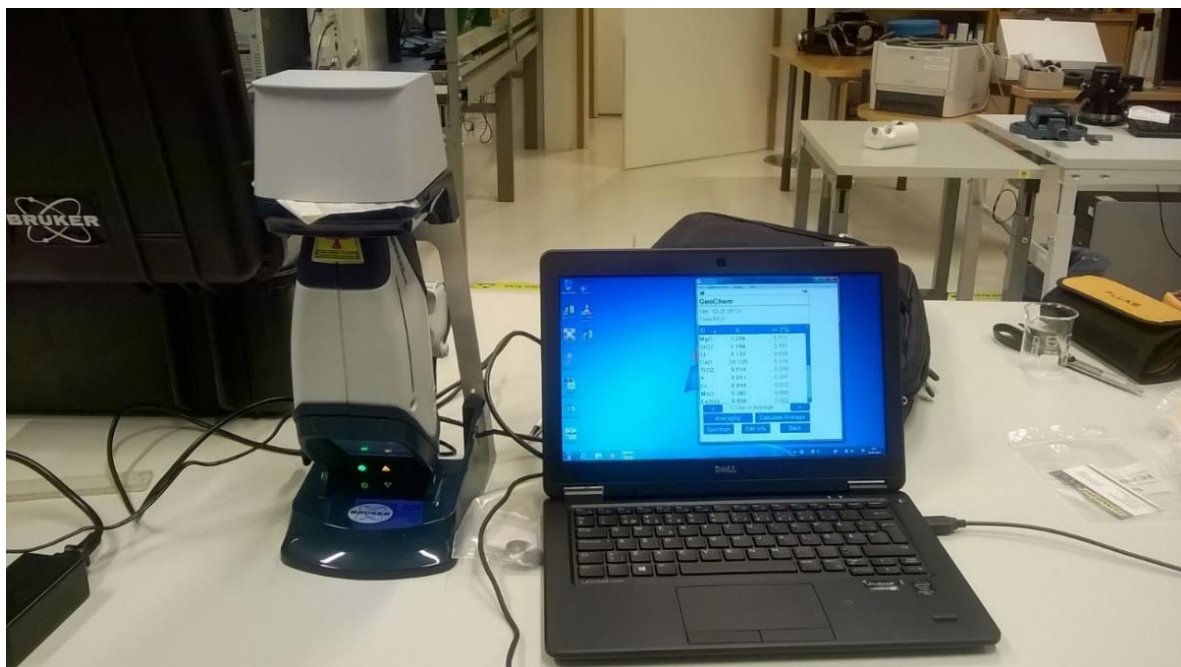
Kuvio 4. Röntgenfluoresenssi - karakteristisen säteilyn synty

Röntgenfluoresenssimenetelmällä voidaan analysoida kiinteitä, nestemäisiä ja kaasumaisia näytteitä. Menetelmän pitoisuusalue on laaja menetelmästä riippuen 0,0001 %:sta 100 %:iin. Näytteen esikäsittelyksi riittää tavallisesti homogenisointi, sillä analysointi tapahtuu lähes täysin pinta-analyysinä. Koska mittaus suoritetaan suoraan näytteestä ilman hajottavia toimenpiteitä, kuten liuotusta, näyte ei tuhoudu ja analysointi ei aiheuta käsiteltävää jätettä. Mittauspinnan tulee kuitenkin edustaa koko näytettä. (Laine-Ylijoki, Syrjä & Wahlström 2003, 16).

### 4.3 Vertailuanalyysilaitteet

XRF-vertailuanalyysit suoritetaan Kemissä ja Torniossa. Kemissä on käytössä käsikäyttöinen Bruker S1 Titan-analysaattori ja Torniossa pöytämallinen PANalytical Epsilon 3<sup>XLE</sup>-analysaattori.

Bruker S1 Titan on pienikokoinen kannettava XRF-analysaattori (Kuva 4). Laitteen ominaisuuksia ovat kosketusnäyttö, 50 kV röntgenputki ja optimoitu röntgengeometria. Laitteessa on kalibrointimenetelmä, joka on optimoitu useille eri materiaaleille.



Kuva 4. Kemin Bruker S1 Titan mittaustilanteessa

PANalytical Epsilon 3<sup>XLE</sup>-analysaattori on pöytämallinen XRF-analysaattori (Kuva 5). 50 kV röntgenputkella varustettu laite on vuoden 2014 mallia, ja edustaa uusinta XRF-teknologiaa laitteen ominaisuuksien ansiosta. Näytteet voidaan asettaa laitteeseen monessa eri muodossa, esimerkiksi napiksi puristettuna tai muovikuppiin. Laite kalibroidaan kahden kuukauden välein laitteen mukana tulleella näytepalalla.



Kuva 5. Lappian PANalytical Epsilon 3XLE-analysaattori (PANalytical, 2016)

## 5 NÄYTTEIDEN VALMISTUS

Kuonanäytteet murskataan ja jauhetaan ennen analyysijä. Jauhamalla näytteet saadaan merkittävästi lisää toistettavuutta ja tarkkuutta näytteiden valmistukseen. Näytteet jauhetaan hienommaksi Herzog HSM 100 H -rengasmyllyllä 7 sekunnin ajan (Kuva 6). Rengasmyllyssä on nimensä mukaisesti erikokoisia renkaita (Kuva 7), ja tärisyttävä mylly jauhaa näytteen hienommaksi renkaiden pyöriessä ja täristessä. Näyte jauhetaan 100 % - 70 $\mu$ m kokoon jonka jälkeen näyte soveltuu XRD- ja XRF-analysaattoriin.



Kuva 6. Herzog HSM 100 H - Rengasmylly



Kuva 7. Rengasmyllyn renkaat



Jauhatuksen jälkeen näytteet jaetaan MicroRiffler-rännijakolaitteella (Kuva 8) analyysinäytteeksi. Näin näytteestä saadaan tilastollisesti pätevä ja luotettava.

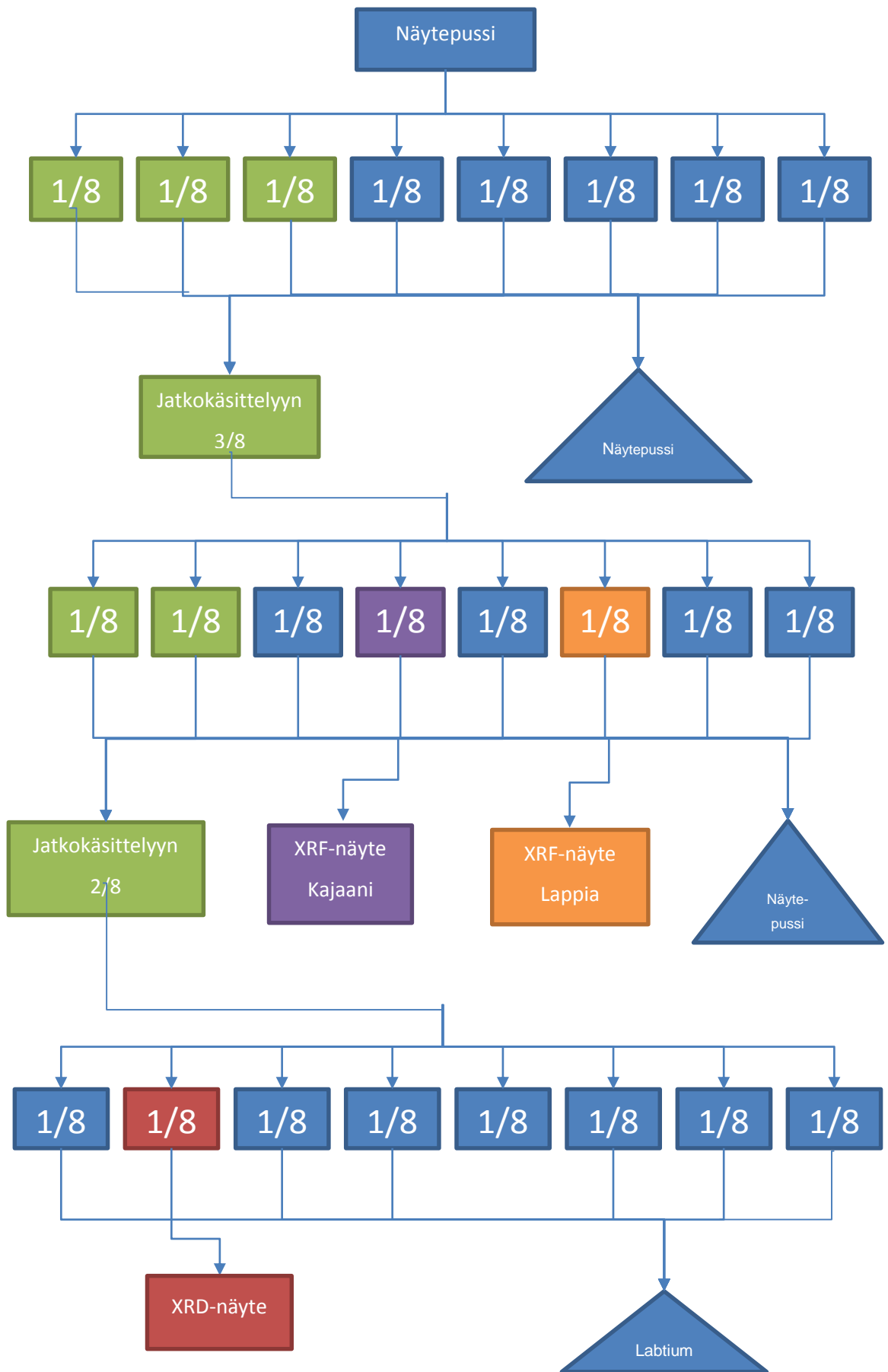
MicroRiffler jakaa suurempia otoksia kahdeksaan osaan. MicroRifflerillä on kaksi perusosaa: pyörivä tärisevä kulho (1.), johon näytettä laitetaan ja joka ohjaa näytteet koeputkiin (2.). Näytteenkerääjänä toimivat koeputket, joita on valittavissa erikokoisia. Laitteella voidaan säätää jakelumäärää ja koeputkien pyörimisnopeutta. Näitä säätelemällä saavutetaan tarkka jako tiheydestä ja raekoosta riippumatta. Näytettä voidaan jakaa kerralla enintään 120 cm<sup>3</sup>. Menetelmä voidaan toistaa niin monta kertaa, että haluttu analyysinäytteen koko saavutetaan. (Quantachrome 2013–2016).



Kuva 8. MicroRiffler-rännijakolaitte, jolla näytteiden jako suoritettiin. Kuvaan on merkattu pyörivä tärisevä kulho (1.), johon näyte laitetaan ja koeputket (2.) johon jaettu näyte ohjautuu

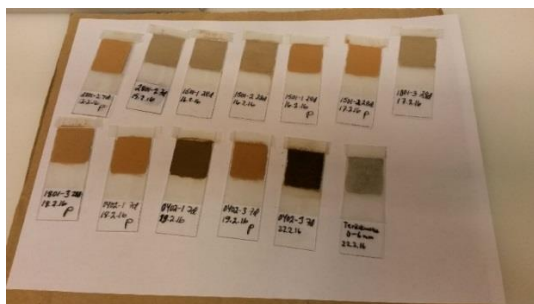


Tässä työssä näytteet jaettiin pieniin osiin analyysejä varten. Lähtötilanteena oli kahtioinnilla saatu noin 40g:n näytepussi kutakin kuonatyyppiä. Ensimmäisenä 40g:n pussi jaettiin kahdeksaan osaan, joista  $\frac{3}{8}$  otettiin jatkojakoon ja  $\frac{5}{8}$  laitettiin takaisin pussiin. Jatkojaossa  $\frac{3}{8}$  jaettiin taas kahdeksaan osaan, ja näin päästiin haluttuun näytemäärään XRF-analyysiä varten ( $\frac{1}{8}$ ). Samalla saatiin myös näytemäärä XRF-vertailuanalyysiin. Jäljelle jääneistä  $\frac{6}{8}$  jatkojakoon otettiin  $\frac{2}{8}$ , ja  $\frac{4}{8}$  laitettiin takaisin alkuperäiseen pussiin. Jatkojaossa  $\frac{2}{8}$  jaettiin kahdeksaan osaan, ja päästiin haluttuun näytemäärään XRD-analyysiä varten. Kaikille kuonatyypeille suoritettiin samanlainen jako. Kuviossa 5 on esitetty analyysinäytteiden jako virtauskaaviomuodossa.



Kuvio 5. Analyysinäytteiden jako

XRD-analyysiä varten näyte tehdään lasilevyille. Lasilevyille laitetaan jauhetta noin 0,5 grammaa, ja etanolin avulla jauhe saadaan juokseväksi ja tasaiseksi lasilevyille. Kun jauhe on kuivunut lasilevyille, on se valmis analysoitavaksi (Kuva 9). Lasilevyyn on tärkeä merkitä ennen analyysiä päivämäärä ja materiaali.



Kuva 9. Valmiita näytteitä Kajaanin XRD-analysaattoriin

XRF-analyysiä varten näyte valmistetaan näyteprässillä (Kuva 10). Jauhetta laitetaan pieneen kuppiin noin 1,5 grammaa, ja se puristetaan hydraulisella pumpulla napiksi. Pumppu toimii käsivivulla. Näyte puristetaan 100 kilonewtonin voimalla, ja pidetään puristuksessa noin 10 sekunnin ajan. Puristimen männän liikesuuntaa voidaan vaihtaa venttiilin avulla. Kierrekara aiheuttaa näytteeseen paineen ja puristaa sen napiksi, jonka jälkeen näyte on valmis XRF-analyysiä varten (Kuva 11).



Kuva 10. Kajaanin näyteprässi, jolla puristenapit valmistettiin

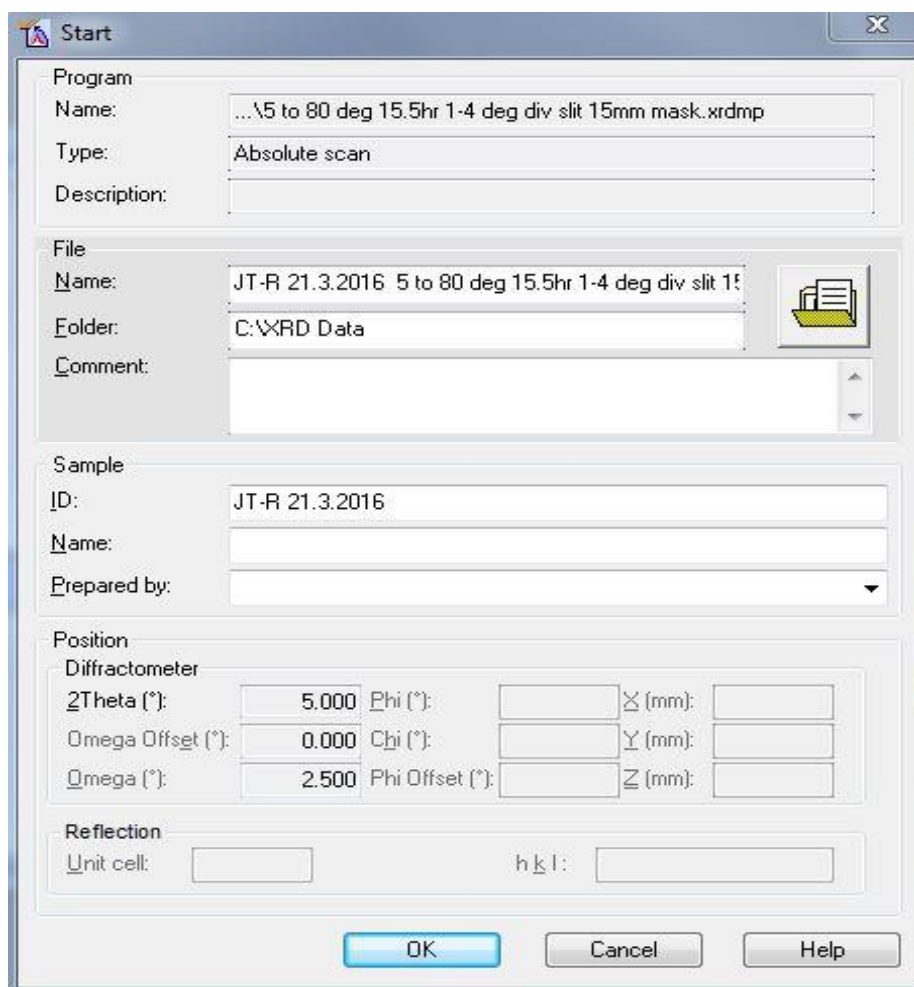


Kuva 11. Puristenapit Kajaanin PANalytical MiniPal 4 EDXRF-analysaattoriin

## 6 CAO-PITOISUUDEN MÄÄRITTÄMINEN

CaO-pitoisuuden määrittämiseen käytettiin röntgendiffraktio- ja röntgenfluorensssimenetelmää.

Ennen mittausta valittiin haluttu ohjelma (5 to 80 deg 15.5h 1-4deg div slit 15mm mask) ja nimettiin tiedosto kuonatyyppin mukaan (Kuva 12). XRD-analyysit suoritettiin 15,5 tunnin ohjelmalla. Pitkällä mittausajalla saadaan y-akselille enemmän intensiteettiä (counts/second) ja siten materiaalin tunnistettavuus on helpompaa ja parempaa. Ohjelmassa mittaus alkaa 5 asteen kulmasta tulevien säteiden ja näytetason suhteen. Mittaus etenee 80 asteeseen ja päättyy siihen. Jokaiselle kuonatyyppille tehtiin analyysit samoilla mittausasetuksilla.



**Start**

Program  
 Name: ... \5 to 80 deg 15.5hr 1-4 deg div slit 15mm mask.xrdmp  
 Type: Absolute scan  
 Description:

File  
 Name: JT-R 21.3.2016 5 to 80 deg 15.5hr 1-4 deg div slit 15mm mask.xrdmp  
 Folder: C:\XRD Data  
 Comment:

Sample  
 ID: JT-R 21.3.2016  
 Name:  
 Prepared by:

Position  
 Diffractometer  
 2Theta (°): 5.000 Phi (°): X (mm):  
 Omega Offset (°): 0.000 Chi (°): Y (mm):  
 Omega (°): 2.500 Phi Offset (°): Z (mm):

Reflection  
 Unit cell: h k l:

OK Cancel Help

Kuva 12. Mittausohjelman valinta ja nimeäminen Kajaanin XRD-analysaattoriin

XRF-analyysit suoritettiin kaikille kuonatyypeille samalla kertaa. Laitteessa on 12 näytepaikkaa, joten kaikki näytteet saatiin analysoitua samalla kertaa. Näytteet asetettiin paikalleen, ja yhdistettiin näytepaikan numero ja näytteen kuonatyypin. Tietokoneella Panalytical Software-ohjelmalla (Kuva 13) nimettiin näyte kuonatyypin mukaan ja valittiin oikea muoto näytteelle, näissä tapauksissa puristettu näyte. Mittauksen aikana ohjelmalta voi seurata esimerkiksi aikaa, ja mikä näyte on analyysissä. Analyysi vie aikaa noin 20 minuuttia/näyte, eli yhteensä XRF-analyysieihin meni aikaa noin tunti.

The screenshot displays the 'Measure Omnian Sample' software interface, divided into two main panels. The left panel is for setting up the measurement, and the right panel shows the 'Online Status: Measuring'.

**Left Panel: Measure Omnian Sample**

- Buttons:** 'Measure' (highlighted with a red box), 'Unknown sample', 'Standards'.
- Sample Identification:** 'Enter your sample identification here:' with a text field containing 'H 21.3.2016' and a 'Transmit' checkbox.
- Calibration and TAG:** 'Omnian Calibration used for quantification:' (dropdown: 'Omnian June 2014') and 'TAG used for quantification:' (dropdown: 'GENERAL').
- Sample Parameters:** 'Omnian Sample Parameters to be applied:' (dropdown: 'Pressed powder'). Below it is a 'Manual Input' table with columns 'Unit' and 'Value'.
- Foil Used:** A dropdown menu showing 'C3H6'.
- Compound Lists:** 'Omnian Compound List:' (dropdown: 'Geology'), 'List for known elements:', and 'List for excluded elements:'.
- Measurement Time and Spinner:** '840 sec. total measuring time' and a checked 'Use spinner' checkbox.
- Buttons:** 'Display and printing...'.

**Right Panel: Online Status: Measuring**

- Hardware Status:**
  - Lid: Closed
  - Sample changer: Position 3
  - Helium valve: Open
  - Helium flush: 226 sec
  - Peltier 1: 87 %
- X-ray tube:** Switching - 29.25 kV, 2 uA
- Tube filter:** Moving - 2
- Last gain:** 42 min
- Peltier 2:** 12 %
- Buttons:** 'Release spectrometer'.
- Measuring - Sample ident:**
  - Text field: 'H 21.3.2016'
  - Table:

Application	Sequence	Pos	Spin
<Omnian>	1/1	3	On
  - Buttons: 'Clear', 'Abort'.
  - Conditions Table:**

Conditions	kV	uA	Filter	Medium	Time (s)
Omnian1	30.00	300	Ag	Helium	0
Omnian2	20.00	2	Al	Helium	4
Omnian3	12.00	2	Al_thin	Helium	4
Omnian4	5.50	2	<none>	Helium	4

Kuva 13. Mittausasetusten määrittäminen ja mittauksen seuranta

Vertailuanalyysit suoritettiin Lapin AMK:n laboratoriossa kannettavalla XRF:llä, sekä Ammattiopisto Lappian tiloissa XRF:llä Torniossa.

Brukerin kannettavalla XRF:llä analysoitiin muovipussissa oleva näyte (Kuva 14). Jauhemuodossa olevaa näytettä oli noin 40g, ja jauhe puristettiin pussiin mahdollisimman tiiviiksi. Näytepussi asetettiin laitteen kotelon alle röntgensäteen päälle. Mittauksia suoritettiin 10 yhtä näytepussia kohden. Jokaisen mittauksen jälkeen pussia hieman puristettiin tiiviimmäksi ja asentoa vaihdettiin. Yksi mittaus kesti 60 sekuntia.



Kuva 14. Näytepussit Brukerin kannettavaan XRF-analyysiin

Lappian XRF–analysaattori on saman valmistajan kuin Kajaanin AMK:lla. Laitteet toimivat täysin samalla tavalla, ja käyttävät samaa Panalytical Software - ohjelmaa. Laitteessa on 11 näytepaikkaa, joten kaikki kuonatyyppit saatiin analysoitua samalla kertaa. Näytepaikka ja kuonatyyppi yhdistettiin ennen analyysiä sekaannuksien välttämiseksi. Näytejauhe laitettiin muovikuppiin, jossa ohut muovikalvo estää näytemateriaalin putoamisen mittauskammioon (Kuva 15). Analyysi vie aikaa noin 20 minuuttia/näyte.



Kuva 15. Muovikuppi Lappian XRF-analyysiin

## 7 TULOKSET

Seuraavassa esitetään eri analyysimenetelmillä saadut tulokset. Tarkemmat kuonatyypien pitoisuudet esitetään liitteinä.

### 7.1 XRF-tulokset

Taulukossa 3 on esitetty kuonatyypien CaO-pitoisuudet PANalytical MiniPal 4 EDXRF – analysaattorilla mitattuna. Tarkemmat pitoisuudet esitetään liitteessä 1.

Taulukko 2. PANalytical MiniPal - tulokset. Kajaanin AMK.

Kajaani	Ruostumaton	Haponkestävä	Siivouskuona
CaO-pitoisuus (%)	58.4	61.4	44.6

Taulukossa 4 on esitetty kuonatyypien CaO-pitoisuudet PANalytical Epsilon 3<sup>XLE</sup> – analysaattorilla mitattuna. Tarkemmat pitoisuudet esitetään liitteessä 2.

Taulukko 3. PANalytical Epsilon 3XLE – tulokset. Ammattiopisto Lappia.

Lappia	Ruostumaton	Haponkestävä	Siivouskuona
CaO-pitoisuus (%)	52.2	51.8	33.9



Taulukossa 5 esitetään Brukerin kannettavalla XRF:llä saadut kuonatyyppien CaO-pitoisuudet. Taulukkoon on lisäksi merkattu tulosten keskiarvo, keskihajonta, mediaani, maksimi, minimi, ja maksimi - minimi. Ruostumattoman kuonatyypin 10.mittaus ja siivouskuonan 9.mittaus epäonnistuivat, joten ne on jätetty taulukosta pois. Epäonnistuneissa mittauksissa tunnistettavuus oli huono, ja aiheutti suuren hajonnan muihin tuloksiin verrattuna. Muut pitoisuudet esitetään liitteessä 3.

Taulukko 4. Kuonatyyppien CaO-pitoisuudet, Brukerin kannettava XRF.

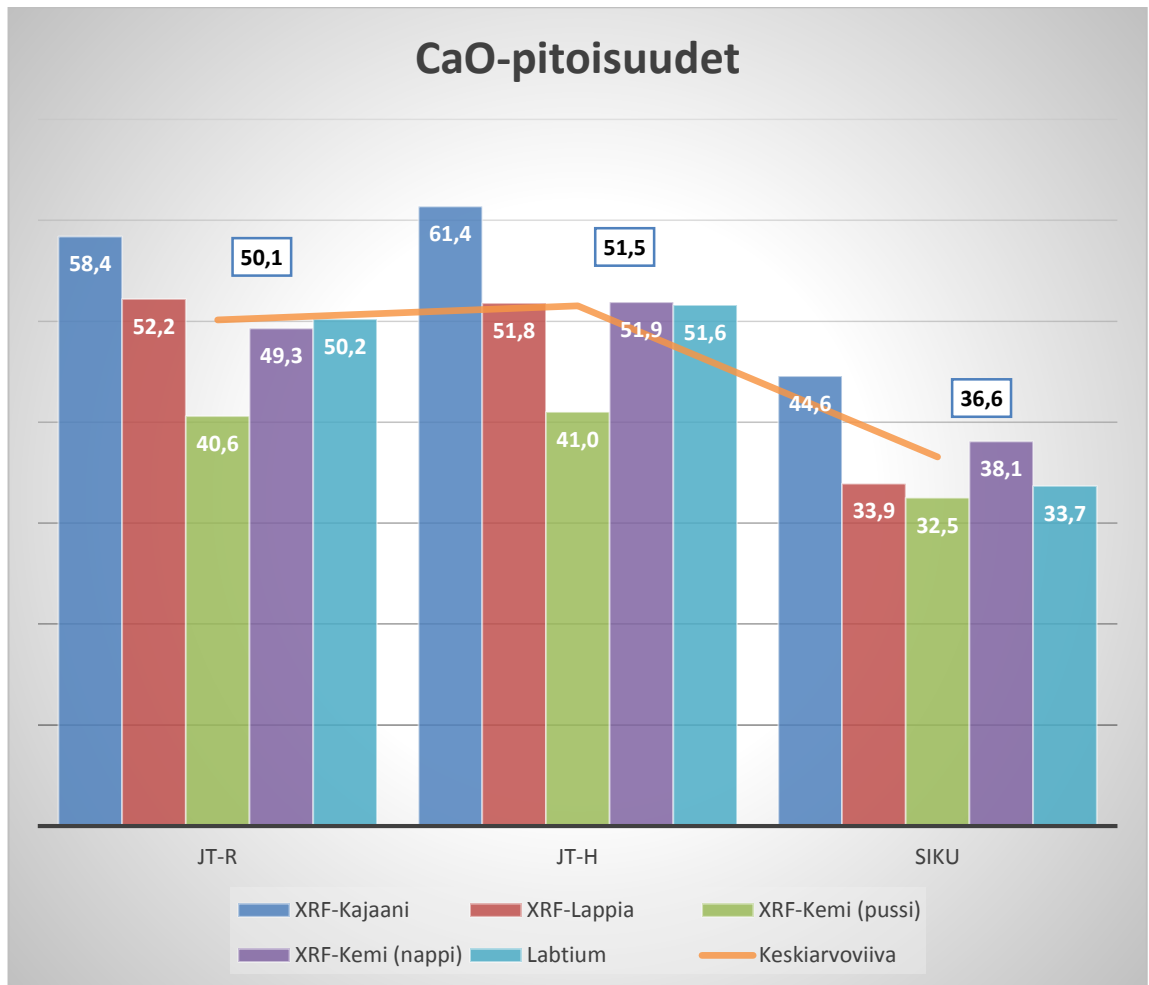
Mittaus	Ruostumaton (%)	Haponkestävä (%)	Siivouskuona (%)
1.	41.5	40.7	32.7
2.	40.0	40.7	32.4
3.	41.5	42.9	32.5
4.	40.1	40.9	32.1
5.	41.0	40.6	33.2
6.	41.5	42.0	31.8
7.	39.4	40.5	32.5
8.	39.5	40.4	33.2
9.	41.3	40.3	-
10.	-	40.9	32.0
<b>Keskiarvo</b>	<b>40.6</b>	<b>41.0</b>	<b>32.5</b>
<b>Keskihajonta</b>	<b>0.9</b>	<b>0.8</b>	<b>0.5</b>
<b>Mediaani</b>	<b>41.0</b>	<b>40.7</b>	<b>32.5</b>
<b>Maksimi</b>	<b>41.5</b>	<b>42.9</b>	<b>33.2</b>
<b>Minimi</b>	<b>39.4</b>	<b>40.3</b>	<b>31.8</b>
<b>Maks-Min</b>	<b>2.1</b>	<b>2.6</b>	<b>1.4</b>

Taulukossa 6 esitetään ruostumattoman teräskuonan, haponkestävän teräskuonan ja siivouskuonan CaO-pitoisuudet laboratoriokohtaisesti. Taulukossa esitetään myös kuonatyypin CaO-pitoisuuden keskiarvotulos ja keskihajonta kaikki analyysimenetelmät mukaan luettuna. Tarkemmat pitoisuudet esitetään liitteessä 4.

Taulukko 5. Kuonatyypin CaO-pitoisuudet laboratoriokohtaisesti

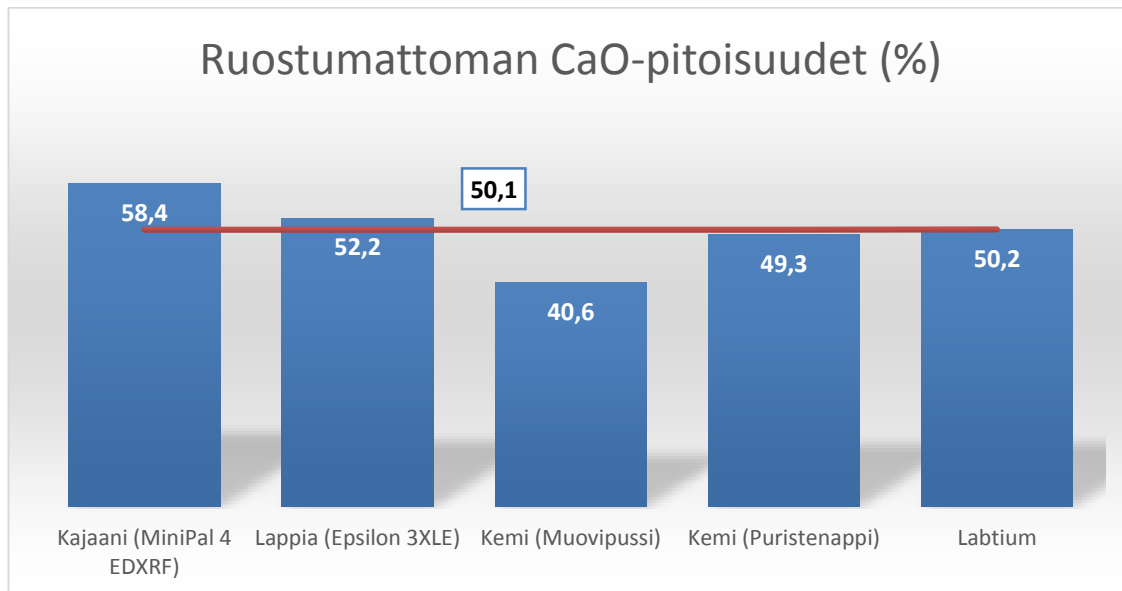
	<b>Ruostumaton</b>	<b>Haponkestävä</b>	<b>Siivouskuona</b>
<b>Kajaani</b>	58.4	61.4	44.6
<b>Lappia</b>	52.2	51.8	33.9
<b>Kemi (näytepusi)</b>	40.6	41.0	32.5
<b>Kemi (Puristenappi)</b>	49.3	51.9	38.1
<b>Labtium</b>	50.2	51.6	33.7
<b>Keskiarvo</b>	50.1	51.5	36.6
<b>Keskihajonta</b>	6.4	7.2	5.0

Kuviossa 6 on esitetty kuonatyypin CaO-pitoisuudet prosentteina XRF-analysaattoreilla mitattuna.

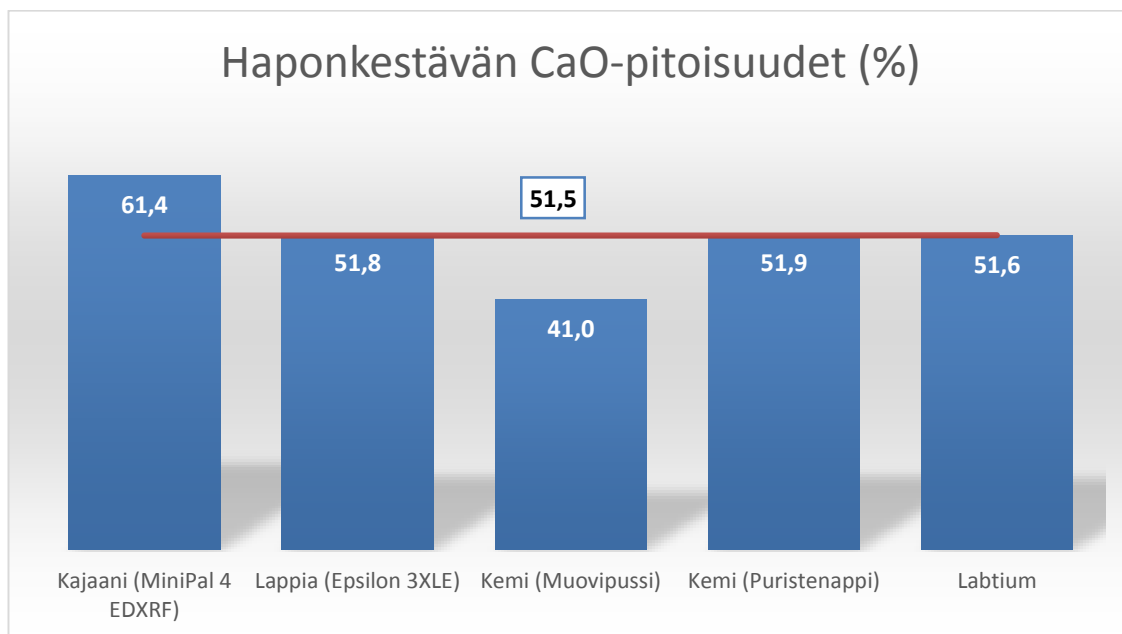


Kuvio 6. CaO-pitoisuudet, XRF

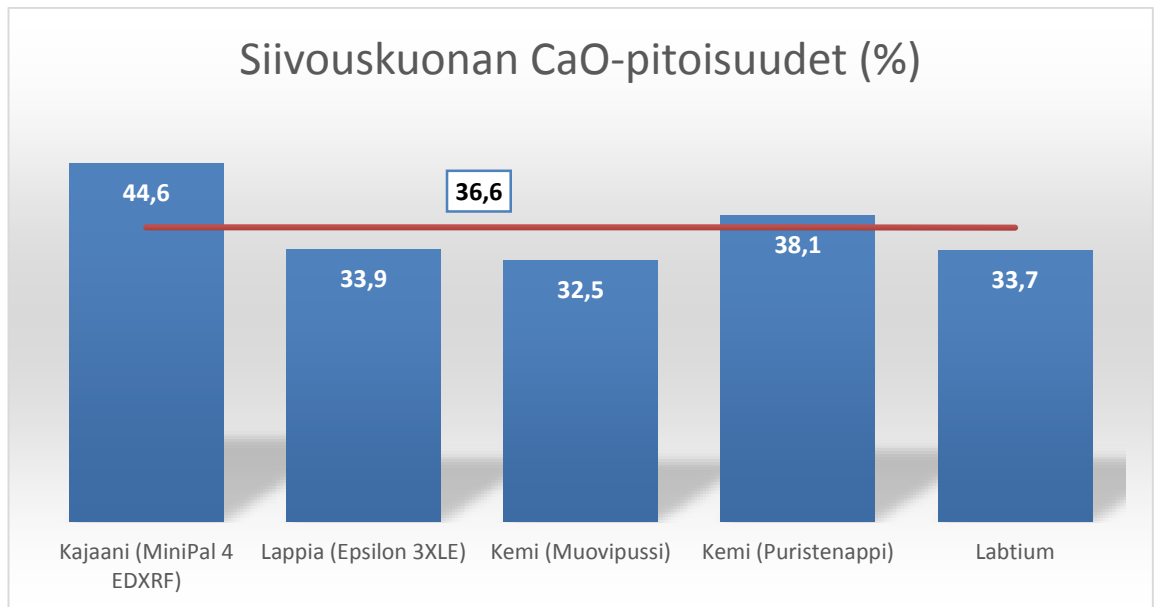
Kuvioissa 7 - 9 on esitetty kuonatyyppien CaO-pitoisuudet eri analyysilaitteilla mitattuna. Kuvaajiin on lisäksi merkattu kuonatyyppin CaO-pitoisuuksien keskiarvo vaakaviivana.



Kuvio 7. Ruostumattoman teräskuonan CaO-pitoisuudet ja tulosten keskiarvoviiva



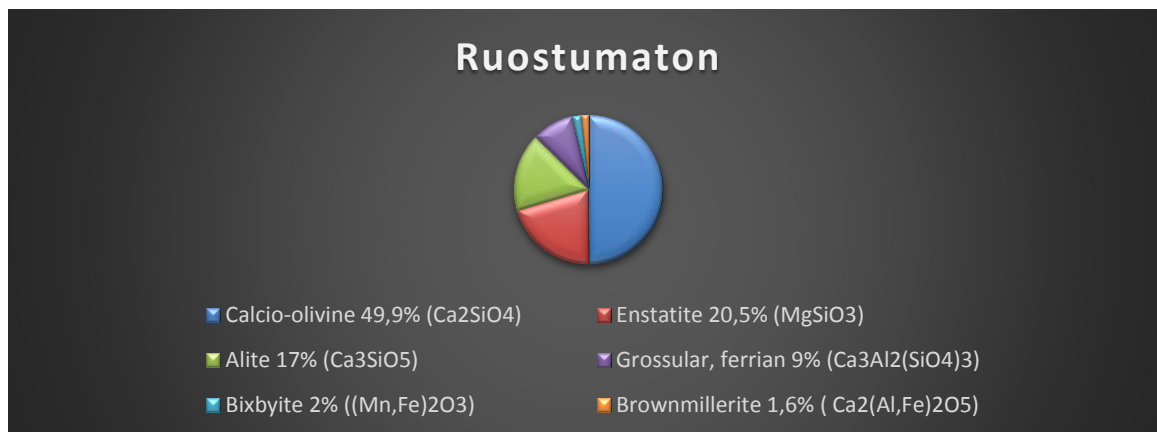
Kuvio 8. Haponkestävän teräskuonan CaO-pitoisuudet ja tulosten keskiarvoviiva



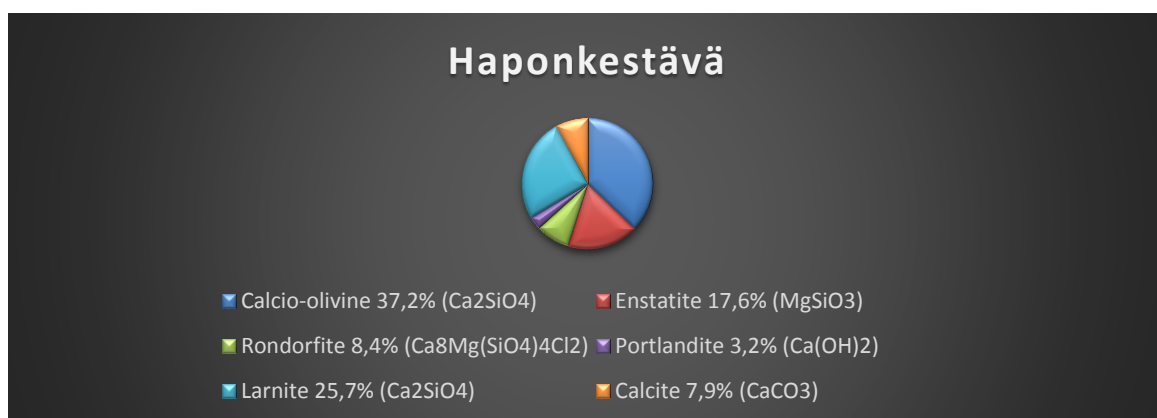
Kuvio 9. Siivouskuonan CaO-pitoisuudet ja tulosten keskiarvoviiva

## 7.2 XRD-tulokset

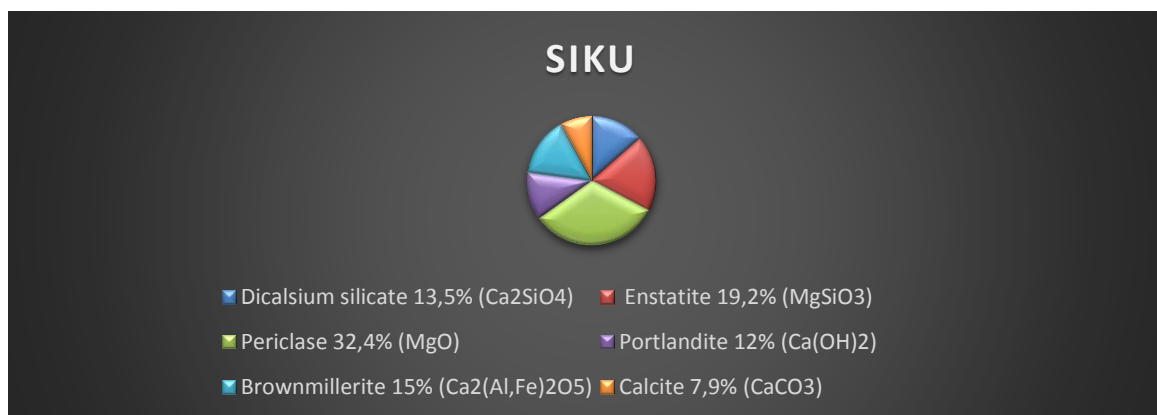
Kuvioissa 10 - 12 on esitetty kuonatyyppien XRD-tulokset.



Kuvio 10. XRD-analyysi – ruostumaton



Kuvio 11. XRD-analyysi – haponkestävä



Kuvio 12. XRD-analyysi - SIKU

## 8 TULOSTEN TARKASTELU

Tässä osiossa perehdytään testeissä saatuihin tuloksiin, ja vertaillaan eri kuonatyyppejen ja laitteiden välisiä CaO-pitoisuuksia. Analyysimenetelmät eroavat toisistaan eri laitteiden ja analyysinäytteiden muodon vuoksi, mikä on yksi syy siihen että tulokset poikkeavat toisistaan. Kaikki näytteet on käsitelty samalla tavalla ja jakonäytteiden massat kaikilla kuonatyypeillä ovat hyvinkin lähellä toisiaan, mikä kuvastaa osaltaan näytteen edustavaa jakoa, ja tilastollista oikeellisuutta.

Taulukossa 1 esitettiin JT-rikastamolta ulos tulevista virroista laskettuna kuonatyyppejen koostumukset. Myös niitä tuloksia verrataan tässä työssä saatuihin tuloksiin. Taulukon mukaiset CaO-pitoisuudet ovat samansuuntaisia tässä työssä saatuihin CaO-pitoisuuksiin verrattuna. Sekä taulukon 1.tulokset että työssä saadut tulokset osoittavat, että haponkestävän teräskuonan CaO-pitoisuus on korkea (keskiarvo 51,5 %) ja siivouskuona (36,6 %) alhaisin.

### 8.1 Ruostumaton teräskuona

Ruostumattoman teräskuonan CaO-pitoisuudeksi kaikkien tulosten keskiarvona saatiin 50,1 %. Taulukon 1 mukaan ruostumattoman kuonan CaO-pitoisuus on 47 %. Tuloksissa on suurehkoja eroja laitteiden välillä, ja tulosten keskihajonta on 6,4. Ruostumattoman teräskuonan korkeimman (Kajaani 58,4 %) ja alhaisimman (Kemi, näytepussi 40,6 %) CaO-pitoisuuden ero on noin 18 prosenttiyksikköä.

### 8.2 Haponkestävä teräskuona

Haponkestävän teräskuonan CaO-pitoisuudeksi kaikkien tulosten keskiarvona saatiin 51,5 %. Taulukon 1 mukaan haponkestävän kuonan CaO-pitoisuus on 50 %. Haponkestävän kuonatyypin tulosten keskihajonta on 7,2, mikä on työn tulosten keskihajonnoista suurin. Keskiarvon perusteella haponkestävällä kuonalla on korkea CaO-pitoisuus, ja myös laboratoriokohtaisesti haponkestävälle saatiin korkea CaO-pitoisuus kaikissa, paitsi Lappialla. Haponkestävän teräskuonan korkeimman (Kajaani 61,4 %) ja alhaisimman (Kemi, näytepussi 41 %) CaO-pitoisuuden ero on noin 20 prosenttiyksikköä.

### 8.3 Siivouskuona

Siivouskuonan CaO-pitoisuudet ovat tulosten perusteella selvästi kuonatyypeistä alhaisimmat. Tulosten keskiarvona CaO-pitoisuudeksi saatiin 36,6 %. Taulukon 1 mukaan siivouskuonan CaO-pitoisuus on 38 %. Tulosten keskihajonnaksi saatiin 5,4, ja se on keskihajonnoista selvästi pienin. Siivouskuonan korkeimman (Kajaani 44,6 %) ja alhaisimman (Kemi, näytepussi 32,5 %) CaO-pitoisuuden ero on noin 12 prosenttiyksikköä.

### 8.4 Laitteet

Laitteista Kajaanin PANalytical MiniPal 4 EDXRF-analysaattorilla saatiin korkein CaO-pitoisuus kaikilla kuonatyypeillä. Alhaisimmat tulokset saatiin Kemin Bruker S1-analysaattorilla, kun pitoisuuksia mitattiin suoraan näytepussin läpi. Näytepussin läpi mitattuna tulokset ovat jokaisella kuonatyyppillä selkeästi muiden menetelmien tuloksia alhaisempia, ja CaO-pitoisuuserot ovat huomattavia. Vertailun vuoksi mitattiin CaO-pitoisuus Brukerin S1-analysaattorilla myös Kajaanissa analysoidusta puristenapista, ja tällä menetelmällä CaO-pitoisuudet olivat huomattavasti lähempänä muiden analyysien tuloksia. Muiden laitteiden CaO-pitoisuudet olivat Kajaanin ja Kemin (muovipussi) tuloksien välimaastossa. Labtiumin analyysit on tehty puristenäytteestä.

Analyysien kokonaispitoisuudet jäivät aina alle 100 %:n. Suurimmat kokonaispitoisuudet saatiin Kajaanin XRF-analysaattorilla. Ruostumaton teräskuona 93,5 %, haponkestävä teräskuona 93,3 % ja siivouskuona 89,2 %. Lappian XRF-analysaattorilla kokonaispitoisuuksiksi saatiin ruostumaton 83,9 %, haponkestävä 80,8 % ja siivouskuona 68,1 %. Selvästi alhaisimmat kokonaispitoisuudet saatiin Kemin kannettavalla XRF-analysaattorilla. Kokonaispitoisuudet olivat ruostumaton 43,3 %, haponkestävä 44,9 % ja siivouskuona 38,6 %.

Kokonaispitoisuuksiin vaikuttavat jo aiemmin työssä mainitut erot analyysimenetelmissä ja näytemuodon eroissa. XRF-analysaattorit eivät myöskään tunnista kaikkia kevyitä alkuaineita, kuten hiiltä ja happea. Korkeimmat kokonaispitoisuudet saadaan menetelmällä, jossa ei ole röntgensädettä vaimentavia tekijöitä.



## 8.5 XRD-tulokset

XRD-tulokset eroavat myös toisistaan. Tuloksia tarkastellessa huomataan kuitenkin, että ne koostuvat pääosin kalsium- ja piioksideista muodostuvista yhdisteistä. Siivouskuonasta löytyy myös paljon magnesiumoksideja sisältäviä yhdisteitä. XRF-tulokset osoittivat myös, että siivouskuona sisältää magnesiumoksideja muita kuonatyypppejä enemmän. Tuloksista huomataan, että yhdisteet kalsiitti, larniitti ja dikalsiumsilikaatti koostuvat samoista oksideista. Ne kuuluvat samaan mineraaliryhmään mutta kalsiitti-oliviini eroaa kiderakenteeltaan muista. kalsiitti-oliviini on kiderakenteeltaan ortorombinen, larniitti ja dikalsiumsilikaatti monokliinisiä.

## 9 POHDINTA

CaO-pitoisuuden määrittäminen teräskuonasta oli mielenkiintoinen työnaihe. Työ syvensi aiempaa tietämystä ruostumattoman teräksen valmistusprosessista ja kuonan merkityksestä prosessissa. Työssä käytetty laitteisto ei ollut entuudestaan tuttu, ja siihen tutustuminen sekä laitteiden käyttö opetti paljon laiteteknologiasta ja siitä, mihin laitteita käytetään. Opin myös työn aikana näytteiden käsittelyn tärkeyden ja sen, kuinka tärkeää on tilastollinen oikeellisuus tällaisissa tutkimuksissa. Mielestäni työ oli hyvä sekoitus teoriaa ja käytännön työtä.

Suurimmat syyt tulosten hajontaan ovat työssä käytettyjen laitteiden ja analyysinäytteiden muotojen erot. Kajaanin ja Tornion XRF-analysaattorit ovat samanlaisia, kun taas Kemin XRF-analysaattori on erilainen. Kajaanissa käytettiin puristettua nappia, ja röntgensäde osuu suoraan näytteeseen ilman välissä olevia röntgensädettä vaimentavia tekijöitä. Torniossa muovikupin pohjana ollut muovikalvo vaimentaa säteen voimakkuutta ja sen myötä myös tunnistettavuutta. Näytettä ei myöskään puristettu mitenkään, eli näyte ei ollut kovinkaan tiivis. Kemissä analyysi tehtiin näytepussissa olevasta näytteestä, ja näytepussi vaimentaa tässäkin analyysissä säteen voimakkuutta ja sen myötä tulosta. Kuva 7. osoittaa, että ilman vaimennusta näytteeseen osuvasta säteestä saadaan paras mahdollinen teho irti. Kemin kannettava XRF-analysaattori ei muutenkaan ole paras mahdollinen vaihtoehto tällaiseen tutkimukseen, vaan on ennemminkin tarkoitettu maasto-olosuhteisiin ja antamaan viitteitä tutkittavan komponentin koostumuksesta.

Näytemuodoista tarkimmat ovat puriste ja sulate. Puristenäytettä käytettiin tässä työssä Kajaanin AMK:n XRF-analysaattorissa. Vertailuanalyysi Labtiumilla tehtiin puristenäytteestä, ja myös Brukerin kannettavalla XRF-analysaattorilla testattiin puristenäytettä. Puristenäytteen tarkkuus perustuu pinnan tiiveyteen. Sulatenäytettä ei ollut käytössä tässä työssä, mutta tulevaisuudessa vastaavanlaisissa tutkimuksissa sulatenäytettä olisi hyvä vaihtoehto. Tarkkoihin tuloksiin pääseminen edellyttää myös, että käytettävä analyysikirjasto on mahdollisimman lähellä näytteen koostumusta.

Työn tuloksiin pitää suuren hajonnan vuoksi suhtautua varauksella. Näytteiden käsittely ja jako suoritettiin samalla tavalla kaikille kuonatyypeille ja näytteiden grammamäärät ovat myös lähellä toisiaan, mikä kuvastaa osaltaan näytteiden edustavaa jakoa ja tulosten tilastollista oikeellisuutta. Jaon tarkkuus on äärimmäisen tärkeää, ja tulevissa vastaavanlaisissa töissä siihen tulisi kiinnittää vielä enemmän huomiota. Esimerkiksi Kajaanin AMK:n laboratoriossa ei ole tapana jakaa analyysinäytteitä, vaan otetaan lusikalla suoraan pussista analyysiin tarvittava määrä. Pussissa olevassa jauheessa voi tapahtua lajittumista keveimpien ja raskaimpien aineiden välillä ja sen vuoksi analyysinäyte ei ole edustava. Tässä työssä analyysinäytteiden massat laskettiin jaon perusteella matemaattisesti, mutta tulevissa töissä massat olisi hyvä punnita.

Myös analyysinäytteiden hienous on tärkeää, koska analysaattorin röntgenkeila näytteeseen on pieni. Tässä työssä kaikki näytteet jauhettiin rengasmyllyllä 100 % - 70 $\mu$ m kokoon. Näytteiden tarkalla jaolla ja hienonnuksella saadaan näyte homogeeniseksi, ja tuloksia voidaan pitää vertailukelpoisina.

Mikäli tulevaisuudessa tehdään vastaavanlaisia tutkimuksia, mielestäni pitäisi pyrkiä samaan näytemuotoon kaikilla analysaattoreilla. Tällä tavalla saataisiin tulosten hajonta pienemmäksi. Lisäksi samalla analysaattorilla voisi tehdä useamman analyysin samasta kuonatyyppistä.

Työ oli mielenkiintoinen kokonaisuus ja onnistuin mielestäni työssä ihan hyvin. Tulosten hajonnan vuoksi työssä saadut tulokset eivät olleet parhaat mahdolliset, mutta antavat kuitenkin suuntaa ruostumattoman teräksen kuonan CaO-pitoisuuksista.

## LÄHTEET

- Heikkinen, E-P. & Tanskanen, P. 2015. Kuonanmuodostus ja faasipiirrosten hyödyntäminen kuonatarkasteluissa. Prosessimetallurgian tutkimusryhmä.
- Hietalahti, S. 2012. Rikastustekniikan koulutuskeskus (RikasTek) esite.
- Hyttinen, N. 2016. Ruostumattoman teräksen kuona. Email antti.liedes@edu.lapinamk.fi 5.2.2016. Tulostettu 6.2.2016.
- Kajaanin Ammattikorkeakoulu. Vipuvoimaa EU:lta 2007-2013.PDF-esite.
- Kauppi, T. & Ylitolva, M. 2013. Ruostumattomien terästen särmättävyyden tutkiminen SFS-EN ISO 7438.
- Kunelius, J. 2010. Valokaariuuni 2:n kaatolämpötilan mallinnus. Oulun yliopisto, prosessi- ja ympäristötekniikan osasto, prosessimetallurgian laboratorio. Diplomityö.
- König, U.2013. XRD applications for mining industries 1. Mining Workshop. Kuopio.
- Laine-Ylijoki, J., Syrjä, J-J. & Wahlström, M. 2003. Röntgenfluoresenssimenetelmät kierrätyspoltoaineiden pikalaadunvalvonnassa. Viitattu 29.1.2016. <http://www.vtt.fi/inf/pdf/tiedotteet/2003/T2215.pdf>
- Lappia 2016. www-sivut. Viitattu 8.4.2016. [www.lappia.fi](http://www.lappia.fi)
- Outokumpu Oy Tornio Works 2015. Outokummun sisäinen O`net. Viitattu 3.2.2016.
- PANalytical 2016. Yrityksen www-sivut. Viitattu 6.4.2016. [www.panalytical.com](http://www.panalytical.com)
- Piispanen, R & Tuisku, P. 2005. Mineralogian perusteet. Verkkokirja. Viitattu 27.1.2016. <http://cc.oulu.fi/~petuisku/Mineralogia/MinPer2.htm>
- SGS Suomi 2016. Yrityksen www-sivut. Viitattu 28.1.2016. [http://www.sgs.fi/fi-FI/Mining/Metallurgy-and-Process-Design/High-Definition Mineralogy/X-Ray-Diffraction-XRD.aspx](http://www.sgs.fi/fi-FI/Mining/Metallurgy-and-Process-Design/High-Definition-Mineralogy/X-Ray-Diffraction-XRD.aspx)
- Taivalantti, K. 2001. Ruostumattoman teräksen käyttö rakentamisessa. TTKK Rakentamistalous.
- Tapojärvi Oy 2015. Yrityksen www-sivut. Viitattu 27.1.2016. [www.tapojarvi.com](http://www.tapojarvi.com)
- Toppila, R. 2016. Mineralogian Laboratorio. Email antti.liedes@edu.lapinamk.fi 13.2.2016. Tulostettu 15.2.2016

Quantachrome 2013–2015. www-sivut. Viitattu 14.3.2016[http://www.quantachrome.com/r\\_sampling/rotary\\_riffler.html](http://www.quantachrome.com/r_sampling/rotary_riffler.html)

## LIITTEET

- Liite 1. PANalytical MiniPal 4 EDXRF-analysaattorin tulokset
- Liite 2. PANalytical Epsilon 3<sup>XLE</sup>-analysaattorin tulokset
- Liite 3. Bruker S1-analysaattorin tulokset
- Liite 4. Eri laitteiden tulokset

Liite 1. PANalytical MiniPal 4 EDXRF-analysaattorin tulokset

R	%	H	%	SIKU	%
MgO	6,313	MgO	5,265	MgO	20,331
Al2O3	2,894	Al2O3	2,14	Al2O3	2,187
SiO2	21,793	SiO2	21,312	SiO2	13,281
SO3	0,368	SO3	0,364	SO3	0,35
CaO	58,386	CaO	61,381	CaO	44,561
Ti	0,46	Ti	0,351	Ti	0,256
V	0,023	V	0,019	V	0,026
Cr	1,34	Cr	1,032	Cr	2,01
Mn	0,535	Mn	0,446	Mn	0,667
Fe2O3	0,973	Fe2O3	0,561	Fe2O3	4,489
Ni	0,019	Ni	0,013	Ni	0,245
Cu	0,003	Cu	0,002	Cu	0,011
Zn	0,004	Zn	0,003	Zn	0,123
Sr	0,039	Sr	0,036	As	0,001
Zr	0,028	Zr	0,0022	Sr	0,028
Nb	0,066	Nb	0,049	Zr	0,015
Mo	0,008	Mo	0,011	Nb	0,053
Ag	0,23	Ag	0,252	Mo	0,138
Ba	0,059	Ba	0,067	Ag	0,162
Pb	0,003	Yb	0,001	In	0,171
Yhteensä	93,544	Yhteensä	93,327	Ta	0,005
Tunnistamaton	6,456	Tunnistamaton	6,673	Pb	0,016
				Eu	0,082
				Yhteensä	89,208
				Tunnistamaton	10,792

Liite 2. PANalytical Epsilon 3<sup>XLE</sup>-analysointilaitteen tulokset

R	%	H	%	SIKU	%
MgO	5,021	MgO	4,08	MgO	14,731
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,883	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,14	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,043
SiO <sub>2</sub>	20,565	SiO <sub>2</sub>	20,59	SiO <sub>2</sub>	11,715
S	0,101	S	0,13	Ni	0,191
CaO	52,211	CaO	51,79	CaO	33,917
Ti	0,42	Ti	0,30	Ti	0,187
Cr	1,418	Cr	0,94	Cr	1,762
Mn	0,49	Mn	0,39	Mn	0,503
FeO	0,761	FeO	0,43	FeO	3,071
Yhteensä	83,87	Yhteensä	80,804	Yhteensä	68,12
Tunnistamaton	16,13	Tunnistamaton	19,20	Tunnistamaton	31,88



Liite 3. Bruker S1-analysaattorin tulokset

R	%	H	%	SIKU	%
MgO	1,928	MgO	1,695	MgO	1,964
SiO2	0,348	Al2O3	0,336	Al2O3	0,091
P2O5	0,1	SiO2	0,437	P2O5	0,091
Cl	0,017	P2O5	0,119	Cl	0,032
CaO	38,691	Cl	0,026	CaO	32,017
Ti	0,39	CaO	40,866	Ti	0,209
V	0,012	Ti	0,282	V	0,017
Cr	0,592	V	0,012	Cr	0,966
Mn	0,309	Cr	0,378	Mn	0,404
Fe	0,641	Mn	0,253	Fe	2,305
Ni	0,009	Fe	0,423	Ni	0,138
Cu	0,004	Ni	0,006	Cu	0,016
Zn	0,004	Cu	0,004	Zn	0,081
Sr	0,034	Zn	0,003	Sr	0,027
Y	0,001	Sr	0,034	Y	0,001
Zr	0,019	Y	0,002	Zr	0,013
Nb	0,07	Zr	0,016	Nb	0,057
Mo	0,009	Nb	0,053	Mo	0,12
Ag	0,003	Mo	0,009	Ag	0,004
Ba	0,039	Ag	0,003	Ba	0,03
Au	0,002	Ba	0,036	W	0,003
Pb	0,038	Yhteensä	44,992	Pb	0,016
Yhteensä	43,26	Tunnistamaton	55,008	Th	0,005
Tunnistamaton	56,74			Yhteensä	38,607
				Tunnistamaton	61,393

Liite 4. Eri laitteiden tulokset

<b>Ruostuma- ton</b>	<b>Kajaani</b>	<b>Lappia</b>	<b>Kemi (muovi- pussi)</b>	<b>Kemi (puriste- nappi)</b>	<b>Lab- tium</b>	<b>Outo- kumpu</b>
<b>CaO %</b>	58.386	52.211	38.691	49.259	50.200	47.0
<b>SiO2 %</b>	21.793	20.565	0.457	30.352	26.700	26.0
<b>MgO %</b>	6.313	5.021	1.928	7.297	8.810	9.0
<b>Al2O3 %</b>	2.894	2.883	0.348	1.995	3.720	5.0
<b>Cr %</b>	1.340	1.418	0.592	1.214	1.750	-

<b>Haponkes- tävä</b>	<b>Kajaani</b>	<b>Lappia</b>	<b>Kemi (muovi- pussi)</b>	<b>Kemi (puriste- nappi)</b>	<b>Lab- tium</b>	<b>Outo- kumpu</b>
<b>CaO %</b>	61.381	51.794	41.013	51.902	51.600	50.0
<b>SiO2 %</b>	21.312	20.591	0.437	30.352	26.600	26.0
<b>MgO %</b>	5.265	4.079	1.695	6.230	7.050	8.0
<b>Al2O3 %</b>	2.140	2.143	0.347	1.361	1.530	4.0
<b>Cr %</b>	1.032	0.941	0.378	0.822	1.050	-

<b>Siivouskuona</b>	<b>Kajaani</b>	<b>Lappia</b>	<b>Kemi (muovi- pussi)</b>	<b>Kemi (puriste- nappi)</b>	<b>Labtium</b>	<b>Outokumpu</b>
<b>CaO %</b>	44.561	33.917	32.017	38.115	33.700	38.0
<b>SiO2 %</b>	13.281	11.715	-	16.459	18.400	20.0
<b>MgO %</b>	20.331	14.731	1.964	24.876	28.200	17.0
<b>Al2O3 %</b>	2.187	2.043	0.19	1.805	2.910	5.0
<b>Cr %</b>	2.01	1.762	0.966	1.815	2.920	-