

Saimaan ammattikorkeakoulu
Tekniikka Lappeenranta
Kone- ja tuotantotekniikka

Virve Hämäläinen

Teräksen valmistuksen pintakuonan tutkiminen XRF-menetelmällä

Opinnäytetyö 2016

Tiivistelmä

Virve Hämäläinen

Teräksen valmistuksen pintakuonan tutkiminen XRF-menetelmällä, 39 sivua, 9 liitettä

Saimaan ammattikorkeakoulu

Tekniikka Lappeenranta

Kone- ja tuotantotekniikka

Opinnäytetyö 2016

Ohjaajat: lehtori Veli-Pekka Jurvanen, Saimaan ammattikorkeakoulu, metallurgisen kehityksen päällikkö Helena Erkkilä, Ovako Imatra Oy Ab, kehitysinsinööri Päivi Tikkanen, Ovako Oyj

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli selvittää, millaisia menetelmiä Ovako Imatran XRF-laitteistossa on, ja tehdä tarpeen mukaan uusi menetelmä vastaamaan paremmin teräsosaston tarpeita. Työn tarkoituksena oli myös lisätä osaamista laboratorioissa ja saada XRF-laitteet tehokkaampaan käyttöön.

Aineisto tähän työhön saatiin valokaariuunilta, senkkauunilta ja valukoneelta otetuista pintakuonanäytteistä, jotka analysoitiin XRF-laitteistolla. Kirjallisuudesta, Internetistä, Ovako Imatran koulutusmateriaaleista ja XRF-laitteen toimittajan materiaaleista saatiin pohjatietoa.

Olemassa olevat menetelmät selvitettiin ja niiden voidaan päätellä toimivan Ovako Imatran tavanomaisilla teräslajeilla. Uutta menetelmää ei saatu tämän työn aikana tehtyä. Ohjelmistoon on olemassa päivitys, jonka tarpeellisuutta olisi hyvä jatkossa selvittää. Menetelmien kehittämiseksi täytyy etsiä lisää kaupallisia kuonastandardeja.

Asiasanat: XRF, röntgen, pintakuona, analysaattori, teräksen valmistus

Abstract

Virve Hämäläinen

Researching steel making topslag with XRF-method, 39 Pages, 9 Appendices

Saimaa University of Applied Sciences

Technology Lappeenranta

Mechanical Engineering

Bachelor's Thesis 2016

Instructors: Mr Veli-Pekka Jurvanen, Lecturer, Saimaa University of Applied Science, Mrs Helena Erkkilä, Head of Metallurgical Development, Ovako Imatra Oy Ab, Ms Päivi Tikkanen, Development Engineer, Ovako Imatra Oy Ab

The purpose of the study was to find out what the methods are in Ovako Imatra's XRF-equipment and, if necessary, to create a new method to response better to demands of steel factory. Also one purpose of this study was to increase know-how in the chemistry lab and to get the XRF-equipment to more effective usage.

Data for this study were collected from slagsamples from the steel factory, which were analyzed with the XRF-equipment. Basic facts were collected from literature, the Internet, the user's guide of the XRF-equipment and Ovako Imatra's training material.

The existing methods were figured out and they seem to work with Ovako Imatra's common steelgrades. New method was not created while working with this study. A new update of the software of the XRF-equipment exists and it is recommended to find out if the update is crucial. In order to create new methods it is necessary to find new commercial slagstandars.

Keywords: XRF, X-ray, slag, analyzer, steel making

Sisällys

Käsitteet.....	5
1 Johdanto.....	6
2 Teräksen valmistusprosessi.....	7
3 Teräksen valmistuksen kuonat	9
3.1 Valokaariuunikuona	9
3.2 Senkkakuona	9
3.3 Väliallaskuona.....	10
4 Näytteenotto ja käsittely.....	11
4.1 Kuonanäytteen otto.....	11
4.2 Näytteen valmistus	12
4.3 Virhelähteitä	20
5 XRF - menetelmä.....	24
5.1 Mitä on röntgensäteily?.....	24
5.2 Menetelmän kuvaus.....	24
5.3 Käytössä olevat kalibroinnit	27
5.3.1 Kalibroinneissa käytetyt kuona- ja standardinäytteet.....	28
5.3.2 VKU.....	28
5.3.3 Senkka-kuona	29
5.3.4 VA - kuona	29
6 Tulokset	31
7 Yhteenveto ja pohdinta	34

Käsitteet

Amfoteerinen, amfolyytti = yhdiste, joka voi käyttäytyä sekä emästen että happojen tavoin

BLV = bluumivalu

Eksikaattori = kannellinen välipohjallinen astia, jossa on pohjalla silikageelira-keita, jotka imevät itseensä ilmankosteuden

Fluksi = kuonan notkistamiseksi lisättävä aine

Fluoresenssi = näkyvää, tietyn väristä valoa, joka syntyy alkuaineen atomien virittyessä esimerkiksi röntgensäteilyn johdosta

Induktiosekoitus = sulan sekoitus sähkömagneettisesti

Intensiteetti = suure, joka ilmoittaa kuinka paljon energiaa siirtyy pinta-alayksikön läpi aikayksikössä

Kuona = teräksen valmistusprosessissa sulan pinnalle muodostuva/muodostettava (oksidi)kerros

Mellotus = hiilen poisto sulassa teräksessä

Tiivistys = hapen sitominen ja poisto, deoksidaatio

Spektrometri = laite, jolla voidaan havaita ja tutkia esimerkiksi valon spektriä

XRF = röntgenfluoresenssi

1 Johdanto

Tämän työn tavoitteena on tutustua spektrometrissä valmiina oleviin kalibrointeihin, kalibroinneissa käytettyihin standardinäytteisiin ja tehdä tarvittaessa uusi kalibrointi. Työhön on valittu 100Cr6-laji (lajikoodit 5620 ja 5621). Valitun lajin sulatuksista on otettu pintakuonanäytteitä XRF-analyysiin.

XRF-laitteisto on röntgenanalysaattori, jolla voidaan mitata alkuainepitoisuuksia. Laitteisto on ollut käytössä Ovako Imatralla muutamia vuosia ja nyt tarkoitus on perehtyä paremmin siinä oleviin kalibrointeihin ja saada laite laajempaan käyttöön sekä myös lisätä osaamista laboratoriossa. Laite on osaamisen puuttuessa jäänyt ”pölyttymään” ja sillä on analysoitu lähinnä satunnaisesti. Tietojen käsittely on ollut myös hankalaa: tulosten siirtoa taulukkolaskentaohjelmaan ei ole ohjeistettu. Muu ohjeisto olisi hyvä käydä läpi ja päivittää.

Pintakuonanäytteiden käsittely on raskasta ja hidasta nykyisellä menetelmällä ja tässä työssä on tarkoitus samalla selvittää, löytyykö korvaavia toimintatapoja tai laitteita helpottamaan työtä. Mikäli pintakuonanäytteitä halutaan analysoida tiheämmin, olisi näytteiden käsittely hyvä tehdä helpommaksi.

2 Teräksen valmistusprosessi

Iso osa maailman terästuotannosta valmistetaan kierrätysteräksestä, kuten myös Ovako Imatralla. Valokaariuuni panostetaan romuteräksellä, koksilla, tiilmurskeella ja kalkilla. Panostuksen määrittelee valmistettavan teräslajin analyysivaatimukset ja tavoitteena on mahdollisimman edullinen panos. Esimerkiksi niukkaseosteista romua panostetaan niukkaseosteiselle teräkselle, jolla varmistetaan myös että haluttu teräslaji on ylipäättään mahdollista valmistaa. Panostuskorot kuumennetaan aluksi, jolloin romun sekaan joutunutta kosteutta poistuu ennen sulatusta ja toisaalta energiaa säästyy sulatusvaiheessa. (1; 2.)

Valokaariuuni on lieriömäinen uunikammio, jossa on emäksinen vuoraus. Valokaariuunissa tehdään kierrätysteräksen sulatus ja mellotus. Valokaariuunissa sulatus tapahtuu elektrodien ja panoksen välille muodostuvan valokaaren avulla. Valokaaren lämpötila on useita tuhansia asteita, joten lämpöenergia siirtyy nopeasti panokseen. Mellotuksen yhteydessä tapahtuu fosforin kuonautuminen ja osa epäpuhtauksista poistuu höyrystymällä. Epäpuhtauksia teräksen valmistusprosessissa ovat vety, happi, typpi, rikki, fosfori ja metallisia vaikeasti poistettavia epäpuhtauksia ovat kromi, nikkeli ja molybdeeni. (2.)

Kalkkia puhalletaan sulatuksen aikana uuniin kuonan muodostamiseksi. Lopuksi sulasta otetaan etunäyte, jolla varmistetaan vielä voidaanko haluttu teräslaji valmistaa ja tarvittaessa tehdään lajin vaihdos. Mellotusta jatketaan vielä näytteenoton jälkeen. (1; 2.)

Kaadossa noudatetaan valokaariuunin kallistusohjelmaa ja kuonakameralla seurataan milloin kaato tulee lopettaa. Kaadon lopuksi kaatoreikä suljetaan liukusulkimella. Mikäli sulan mukana on päässyt kuonaa valokaariuunilta senkaan, se kolataan pois, lisätään senkkakuonan muodostajat ja sula tiivistetään. Kaatovaiheesta otetaan myös analyysinäyte spektrometrille. (2.)

Senkkäkäsittelyssä sulasta poistetaan epäpuhtauksia ja seostetaan teräs haluttuihin pitoisuuksiin. Kaadon jälkeen sulalle tehdään vakuumikäsittely ja esiseostetaan terästä, jolloin vety poistuu, tiivistys jatkuu ja pintakuona pelkistyy. Vakuumissa sulaa sekoitetaan argonhuhTELulla. Hapeton atmosfääri ja sekoitus pelkistävät sulan ja kuonan. Esiseostettu sula siirretään senkkauunille, otetaan

siitä senkkanäyte spektrometrianalyysiin ja koostumus hienosäädetään saatu-
jen tulosten mukaan. Lopuksi seostettu ja analyysivaatimuksiin täsmätty sula
sekoitetaan ja nostetaan sen lämpötilaa. Senkkauunilta terässula siirretään va-
lukoneelle. Imatran valukone on kaksilinjainen bluumivalukone. (2.)

3 Teräksen valmistuksen kuonat

Teräksen valmistuksen kuona muodostuu terässulan hapettumistuotteista, lisättävistä kuonanmuodostajista ja flukseista sekä valmistusastioiden vuorausmateriaalista liukenevista oksideista. Teräskuonien tehtävä on liuottaa ja sitoa haitta-aineita sekä toimia lämpöhäviöiden estäjinä eristeen tavoin. (3.)

Teräksen valmistuksessa kuonan emäksisyydellä on suuri merkitys. Emäksistä kuonaa tarvitaan, kun halutaan poistaa rikkiä tai fosforia teräksestä. Emäksinen kuona vaatii valmistusastialta emäksisen vuorauksen. Emäksisiä komponentteja kuonasulien kannalta ovat ne yhdisteet, jotka voivat luovuttaa kuonasulaan liuessaan oksidi-ioneja O^{2-} , happamia taas ovat ne yhdisteet, jotka sulaan liuessaan kuluttavat sen oksidi-ioneja. Osa terässulaan lisättävistä komponenteista on amfoteerisia. Amfoteerisia yhdisteitä ovat komponentit kuten Al_2O_3 , jotka käyttäytyvät emäksisen tavoin happamassa kuonassa ja happaman tavoin emäksisessä kuonassa. (3.)

3.1 Valokaariuunikuona

Valokaariuunikuonaa syntyy sulatuksen aikana lisättävästä kalkista, hapesta ja hiilestä sekä mellotuksen aikana kuonautuvista epäpuhtauksista. Kuonan pääkomponentteja ovat CaO , SiO_2 , FeO , MgO ja Al_2O_3 . Kuona on emäksistä ja hapettavaa. Mellotuksen aikana terässulasta kuonautuu piitä, hiiltä, mangaania ja fosforia. (4.)

3.2 Senkkakuona

Kaadossa tai sen jälkeen lisätään senkkakalkki ja fluksiaineet pelkistävän senkkäkäsittelykuonan muodostamiseksi. Senkkakuona koostuu pääosin oksideista. Senkkäkäsittelyvaiheessa säädetään sulan koostumus ja poistetaan haitallisia epämetallisia happisulkeumia ja rikkiä. Teräs vakumoidaan ja tiivistetään esimerkiksi alumiinilla, jolloin happi saadaan poistettua teräksestä. Jotta sula teräs ei hapettuisi, on teräspinnan oltava koko ajan kuonakerroksen alla. Kuonaa tarvitaan myös lämmönhukan pienentämiseen. Koostumuksesta riippuen kuona on jähmeää, puuromaista tai selvästi sulaa. Senkkauunikuonan pääkomponentteja ovat Al_2O_3 , MgO , SiO_2 ja CaO . (4.)

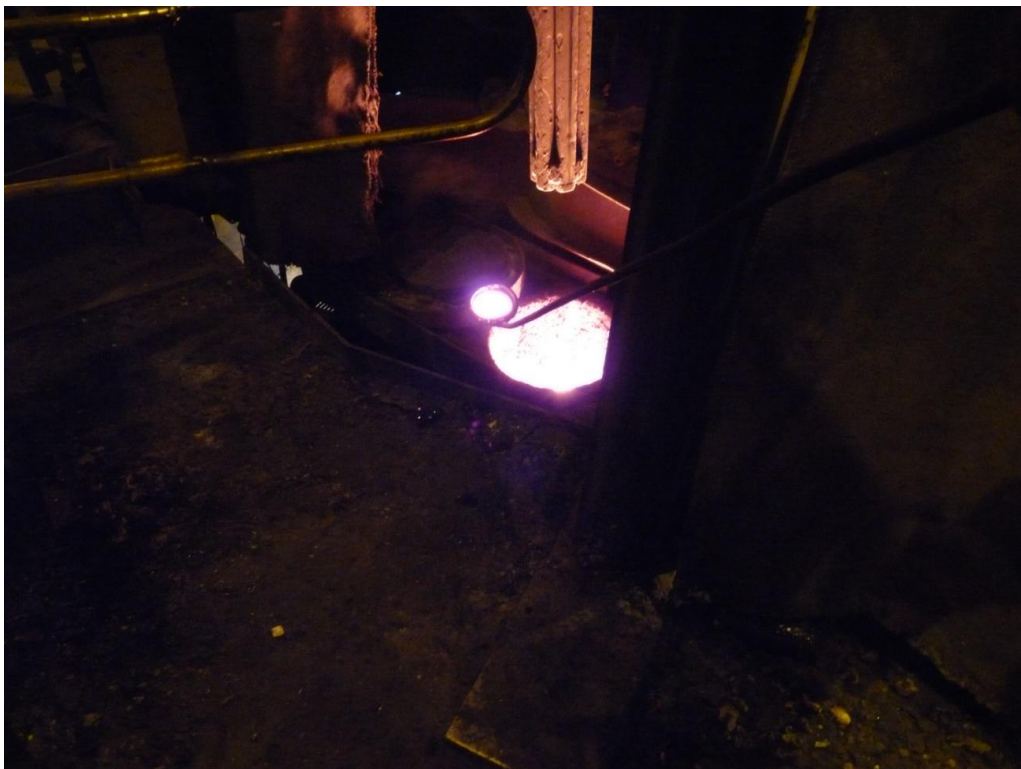
3.3 Väliallaskuona

Väliallaskuonan tarkoituksena on peittää sulapinta kokonaan ja estää hapen reaktiot terässulan kanssa, sekä sitoa itseensä sulassa olevia sulkeumia. Väliallaskuonan pääkomponentteja ovat MgO, Al₂O₃, SiO₂ ja CaO. (4.)

4 Näytteenotto ja käsittely

4.1 Kuonanäytteen otto

Kuonanäyte otetaan paikasta riippuen joko automaattisella näytteenottimella tai pienellä kuonakauhalla manuaalisesti. Kuvissa 1 ja 2 näkyy näytteenotto molemmilla tavoilla. Automaatilla otettu näyte on melko pieni, mutta tietyistä kohteista ainoa tapa ottaa kuonanäyte.



Kuva 1. Kuonanäytteenotto manuaalisesti kauhalla



Kuva 2. Kuonanäytteenotto automaattilla

4.2 Näytteen valmistus

Kuonanäyte tulee laboratorioon noin nyrkin kokoisena tai pienempänä lohka-reena (kuvat 3 ja 4). Näyte pitää aluksi rikkoa joko morttelissa lekalla lyömällä (kuva 5) tai vaihtoehtoisesti ensin karkeammin murskaavalla leukamurskaimella (kuva 6) ja lopuksi hienontaa mursketta vielä levymurskaimella (kuva 7). Tämän jälkeen näytemurske soveltuu käytettäväksi seuraavaan vaiheeseen (kuva 8).



Kuvat 3 ja 4. Kuonanäytteet, vasemman puoleisessa kuvassa SU-kuonanäyte ja oikeanpuoleisessa kuvassa BLV-kuonanäyte



Kuva 5. Leka ja mortteli



Kuva 6. Leukamurskain Morgårdshammar



Kuva 7. Levymurskain Morgårdshammar



Kuva 8. Murskattu kuona

Näytteestä punnitaan 16 g kuulamylyssä jauhettavaksi. Punnittavan näytteen tulee olla koko kuonanäytettä edustava. Tämän vuoksi kuonanäytteestä olisi hyvä saada mahdollisimman paljon murskattua.

Murskatusta ja sekoitetusta näytteestä punnitaan analyysivaa'alla n. 16 g, joka kaadetaan kuulamylyn astiaan (kuva 9) ja näyte laitetaan kuulamylyyn jauhautumaan 3 min/300 rpm. Jauhatusen jälkeen näyte poistetaan esimerkiksi paperin päälle ja kuulat sekä jauhatusastia puhdistetaan harjalla. Jauhettu näyte käydään huolellisesti läpi magneettisauvalla magneettisen raudan poistamiseksi.



Kuva 9. Kuulamylyn jauhatusastia

Kuulamylyssä (kuva 10) jauhettua näytettä punnitaan analyysivaa'alla 10 g ja lisätään näyte jälleen kuulamylyn jauhatusastiaan. Näytteen sekaan lisätään 1 g sidosainetta (C Micropowder PM) ja seos jauhetaan kuulamylyssä vielä 1 min/300 rpm. Yleinen suositus sidosaineen määrälle on 5 – 10 % näytteen määrästä (5).



Kuva 10. Kuulamyly Minimill II

Valmis seos siirretään puristimelle (kuva 11). Puristimen astiaan laitetaan pohjalle alumiiniupokas (kuva 12), näyte kaadetaan astiaan ja lopuksi mäntä päällymmäiseksi. Koottu astia asetetaan puristimeen ja puristin asetetaan puristamaan näytettä 200 kN voimalla 30 s ajan. Näytenappi (kuva 13) poistetaan puristimen avulla astiasta, kirjoitetaan alumiiniupokkaan pohjaan näytteen tunnistetiedot ja laitetaan näytenappi eksikaattoriin odottamaan analysointia. Näytteen valmistukseen käytetyt astiat ja välineet puhdistetaan huolellisesti ennen seuraavaa näytteenvalmistusta, jotta minimoidaan ristikontaminaatio.

Mittalaite vaatii ennen mittausten aloittamista kahden tunnin tasaantumisvaiheen, jolloin laitteeseen avataan kaasuvirtaus, käynnistetään virta ja röntgen-

putki. Kun laitteiston ohjausohjelma käynnistetään pikakuvakkeesta, tekee laite aluksi gain correction-mittauksen ja tarvittaessa korjauksen, jotta muutokset toimintaolosuhteissa saadaan vakioitumaan.

Näytenappi asetetaan mittalaitteeseen pinta alaspäin, joten valmiin napin on oltava tiivis ja siitä ei saa karista pölyä laitteen sisälle. Näytteen pinnan laatu on XRF-menetelmässä kriittinen: mm. pinnan karkeus, kiderakenne, raekoko ja huokoisuus vaikuttavat mittaustuloksiin (6). Yhden näytteen analysointi kestää 700 sekuntia, muutaman näytteen jälkeen laite tekee automaattisesti gain correction-mittauksen ja tarvittavat korjaukset siihen. Useamman näytteen mittauksissa (maksimimäärä näytteitä on 12 kpl) automaattitarkistukset pidentävät kokonaismittausaikaa ja siksi näytteet usein laitetaan analysoitumaan yöajaksi. Analysoitavien näytteiden kanssa on laitettu myös NCS HC 14803-standardinäytenappi analysoitumaan, jotta voidaan seurata laitteen toistettavuutta.

Laite pysähtyy mittausten päätyttyä referenssipisteeseen, joka on samalla laitteen säteily suojaus. Referenssipisteessä on referenssinäyte, alumiini-kupariseos, jossa näytteeseen seostettua kuparia käytetään korjauskertoimen määrittelyssä sekä näytteeseen seostettua alumiinia että kuparia laitteiston käyttämän energian kalibrointiin. (7.)



Kuva 11. Hydraulinen manuaalinen puristin Herzog TP 40



Kuva 12. Alumiiniupokas Collapsibl alcups (2400) Kuva 13. Valmis kuonanappi

4.3 Virhelähteitä

Mittausvirheitä saattaa esiintyä laitteilla joko karkeina, systemaattisina tai satunnaisina. Karkeat virheet voivat johtua esimerkiksi laitteiston toimintavirheestä tai tietojen tallennuksessa sattuneesta häiriöstä. Laboratoriossa havaitun virheen jälkeen mitataan näyte uudelleen ja jos virhe toistuu vielä, tehdään näytteenkäsittely alusta lähtien uudelleen ja toistetaan mittaus. Tällä pyritään saamaan kiinni, missä kohdassa mittauksessa virhe mittauksessa on tapahtunut. Laitteelle ajetaan myös standardinäyte, että nähdään mittaako laite oikein. Tässä työssä esimerkiksi kuonanapista aiheutuvat virheet olisivat tällaisia.

Kuonanäytenapissa mahdollisia virhelähteitä saattavat olla normaalit näytteenoton virhelähteet, esimerkiksi näytteenottopaikka: onko näyte edustava, ajankohta: onko kuonan koostumus ehtinyt vakiintua jne. Laboratorion puolella näytettä käsitellessä saattaa olla mahdollisia virhelähteitä ristikontaminaatioita useita näytteitä samanaikaisesti käsiteltäessä: edellistä näytettä jäänyt murskaimeen tai mortteliin. Punnitusvirheet sekä näytteellä että sideaineella saattavat aiheuttaa hajontaa, samoin sideaineessa esiintyvä mahdollinen epähomogeenisuus.

Virhelähteinä saattavat toimia myös alumiinikapselit, niiden mahdolliset painonvaihtelut tai ristikontaminaatio valmistuksessa, onko materiaali upokkaissa kuinka homogeenistä: onko kyseessä puhdas alumiini vai onko alumiiniseos.

Systemaattiset virheet johtuvat yleensä väärästä mittalaitteesta tai mittausmenetelmästä. Laitteet kalibroidaan tämän välttämiseksi standardinäytteillä. Tässä työssä systemaattinen virhe voisi tulla, jos epähuomiossa mittaa näytteen väärällä kalibroinnilla.

Käytössämme oleva XRF-laitteisto MiniPal4 on suunniteltu käytettäväksi 5 - 35°C lämpötilassa, kun ilman kosteusprosentti on 20 – 80 % (5 - 30°C) tai 20 – 60 % (30 - 35°C). Ilman kosteusprosentti vaikuttaa mittauksiin, mutta ohjelmistoon on olemassa mahdollisuus lisätä korjauskerroin mittausolosuhteisiin, jolloin ilman kosteusprosentin vaihtelut voidaan korjata tuloksissa (7). Helium-kaasun paineen aleneminen, heliumin puhtausasteen vaihtelut, samoin kuin heliumin

virtausnopeuden ja paineen isojen vaihteluiden voisi olettaa vaikuttavan mittaustuloksiin tietyillä alkuaineilla.

Tilastollinen virhe

Satunnainen ts. tilastollinen virhe esiintyy aina mittauksissa, absoluuttista arvoa on vaikea saada. Riittävällä mittausten toistojen määrällä voidaan laskea keskiarvo tulokselle, jolloin ääriarvot kumoavat toisensa.

Kiihdytysjännitteen ja suihkuvirran vaihtelu

Kiihdytysjännitteellä tarkoitetaan jännite-eroa anodin ja katodin välillä. Kiihdytysjännitteellä saadaan elektronit katodilta liikkumaan anodille suurella nopeudella. Suihkuvirta muodostuu elektronien liikkuesssa katodilta anodille. Pienillä pituuksilla vaaditaan laitteelta hyvää stabiilisuutta, että saataisiin keskenään toistavia tuloksia. Röntgenputken hehkulangan (katodin) ”eläminen” tai detektorin kontaminoituminen saattavat aiheuttaa systemaattista virhettä mittaustuloksiin. (6.)

Fokusointivirhe

Analysoitava näyte tulisi pystyä fokusoimaan 1 μm tarkkuudella polttotasoon. Fokusointivirhe voi aiheuttaa useiden prosenttien muutoksen intensiteettiin. Spinneriä käytetään minimoimaan tätä virhettä. (6; 7.)

Tyhjiöjärjestelmän painenvaihteluista aiheutuva virhe

Röntgenputken tyhjiön painenvaihtelut saattavat aiheuttaa suihkuvirran muutoksia vaikuttaen laitteen stabiilisuuteen. (6.)

Elektroniikan toiminnassa tapahtuvat muutokset

Jännitteen ja virran muutokset saattavat vaikuttaa elektroniikkakomponentteihin ja sitä kautta mittaustuloksiin. Laitetta ei ole suojattu sähkökatkojen ja niiden jälkeen esiintyvien jännitepiikkien varalta.

Päällekkäiset heijastukset

Mikäli spektrometrin erotuskyky on heikko, päällekkäiset heijastukset ovat taval-
lisia. Pulssinkorkeusanalysointia varten voidaan poistaa päällekkäiset heijas-
tukset. (6.)

Satelliittiviivat

Useampikertaiset viritykset saattavat aiheuttaa satelliittiviivoja: atomi ionisoituu
kahdesti. Suurin haitta satelliittiviivoista on taustaa määritettäessä. Satelliittiviiva
tulee spektriin erillisenä piikkinä varsinaisen piikin viereen. (6.)

Sidoksen vaikutus aallonpituuteen

Kemiallisia sidoksia ovat ioni-, kovalenttinen- ja metallisidos sekä van der Waal-
sin voima, dipoli-dipolisidos ja vetysidos. Sidokset muodostuvat elektronien vä-
lille. Aallonpituus voi joko pienentyä tai suurentua sidosten mukana kemiallisis-
sa seoksissa verrattuna puhtaaseen alkuaineeseen, myös spektriviivojen muoto
ja intensiteetti saattavat muuttua. Jos spektrometri kalibroidaan käyttäen puh-
dasta alkuainetta, voi tuloksiin tulla useiden prosenttien virhe. (6.)

Näytteen varautuminen

Näytteen varautuminen saattaa aiheuttaa intensiteettien muutoksia, elektro-
nisuihkun poikkeutumista ja erotuskyvyn huononemista. (6.)

Magneettisuus

Magneettiset näytteet saattavat aiheuttaa häiriöitä poikkeuttamalla elektro-
nisuihkua, jolloin intensiteetti pienenee ja analyysipiste muuttuu. Tämän vuoksi
jauhetusta näytteestä poistetaan magneettisauvan avulla magneettinen rauta.
(6.)

Näytteen lämpeneminen

Analysointissa elektronisuihkun teho pinta-ala-yksiköllä on suuri: noin 5
 kW/mm^2 . Jos näyte johtaa huonosti lämpöä, voi näyte paikallisesti kuumentua
niin paljon, että siitä aiheutuu häiriöitä tuloksiin. Mitattavat alkuaineet tai yhdis-
teet saattavat haihtua, sulaa, diffundoitua tai yhdisteestä saattaa haihtua kide-
vettä. (6.)

Näytteen epähomogeenisuus

Näytteen epähomogeenisuus saattaa aiheuttaa pitoisuus heittelyitä tuloksiin. Jauhemaisilla näytteillä myös hiukkas- ja raekoko vaikuttavat tuloksiin: mitä taaisempi on rae- ja hiukkaskoko, sitä toistettavampia tuloksia saadaan. Esimerkiksi piitä sisältävissä kuonissa jauhautuminen ei välttämättä onnistu samassa ajassa kuin piitä sisältämättömillä kuonilla. Hiukkaskoon epähomogeenisuus saattaa tällöin aiheuttaa systemaattisia virheitä, eli mittaus antaa isomman pitoisuuden näytteen pinnassa esiintyville pienemmille hiukkasille ja ”piilossa” oleville isommille hiukkasille saadaan liian pieni pitoisuus. (6.)

Taustamittaus

Mittauksissa tausta aiheutuu esimerkiksi ilmaisimen ja mittauspiirien kohinasta, näytteen radioaktiivisuudesta, röntgenputken primäärisäteilyistä jne. Taustan osuus vähennetään mitatun viivan huippuintensiteetistä. Tausta suurentaa myös toteamisrajaa. Osa taustan osuudesta voidaan minimoida helposti laitteen elektroniikalla, osaan tarvitaan nollanäytteen mittaus. (6.)

5 XRF - menetelmä

5.1 Mitä on röntgensäteily?

Röntgensäteily on sähkömagneettista säteilyä, jonka aallonpituus on $10^{-2} - 10^2$ nm. Röntgensäteilyä tuotetaan röntgenputkessa. Elektroniputki on yksinkertaistettuna lasiputki, jossa on jalokaasuatmosfääri tai tyhjiö, katodi ja anodi. Kiihdytysvirralla anodin ja katodin välillä saadaan katodilta irtoamaan elektroneja, jotka suurella nopeudella anodiin törmätessään tuottavat röntgensäteilyä ja jarrutussäteilyä, joita molempia käytetään fluoresenssin herättämiseen näytteessä. (6; 8.)

Röntgensäteilyn osuessa analysoitavan näytteen pinnalle syntyy karakteristista säteilyä alkuaineiden atomien virittyessä perustilaa korkeampaan energiatilaan tai atomien ionisoituessa ts. röntgensäteilyllä irrotetaan näytteen atomien sisäkuorilta (K- tai L-kuori) elektroni. Energiatilan muutos elektroniverhon jonkin atomin energiassa vaikuttaa atomin kaikkien muidenkin elektronien tilaan. Atomi pyrkii tällöin palautumaan yleisen fysikaalisen energiaminimi-periaatteen mukaisesti perustilaan. Perustilaan palautuminen tapahtuu elektronin tai elektronien muuttaessa energiatilaansa alhaisemmaksi tai ionisoituessa syntyneen elektroniverhon vakanssin täytyessä ylemmän kuoren (L- tai M-kuoren) elektronin paikasta vajeeseen. Atomin kokonaisenergian muuttuessa alhaisemmaksi emittoi atomi fluoresenssisäteilyä eli karakteristista säteilyä, joka on kaikille alkuaineille ominaisensa. Jos K-kuoren vakanssin täyttää L-kuoren elektroni, kutsutaan säteilyä K_{α} , ja jos vakanssin täyttää M-kuoren elektroni, kutsutaan säteilyä K_{β} . (6; 8.)

5.2 Menetelmän kuvaus

Ovako Imatralla käytössä oleva XRF-laitteisto on Minipal4 DY 1017 PW 4030/45B (kuva 12). MiniPal4 on energiaerotteinen röntgenspektroskooppi. Käytössämme olevassa mallissa on ilmajäähdytteinen Rh-röntgenputki, jossa rhodium toimii anodina, ja spinneri. Laitteella voidaan mitata alkuaineiden Natrium (järjestysluku 11) - Uraani (järjestysluku 92) pitoisuuksia erilaisista kiinteistä, nestemäisistä ja jauhemaisista näytteistä. Alkuaineilla järjestysnumeroilla 1(H =

Vety) - 10(Neon) XRF-menetelmän käyttö vaatisi toisenlaisen laitteiston. Spektrometrin toimintaa ohjataan PC:llä MiniPal-ohjelmistolla. Jännitearvot Rh-putkelle on 4 kV-30 kV, virta 1 μ A-1 mA ja maksimiteho 9 W. (7.)

Spektrometriin on liitetty helium sammutuskaasuksi. Sammutuskaasun tehtävänä on absorboida detektorissa syntyvä UV-säteily ja estää positiivisten jalokasuionien katodille saapuessaan aiheuttama elektronien ja fotonien syntyminen. Yleisesti ottaen mittaukset tapahtuvat huoneilmassa, paitsi alkuaineilla, joilla on pieni järjestysnumero. Heliumin käyttö parantaa mittausherkkyyttä alkuaineilla natriumista kaliumiin. (7.)

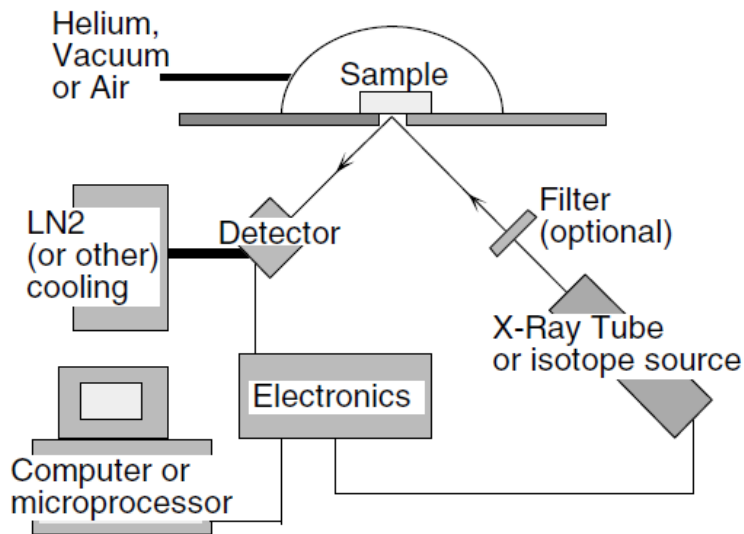
Spinneri pyörittää näytettä vaakatasossa mittauksen aikana. Spinnerin tarkoituksena on vähentää epähomogeenisesta näytteestä johtuvia mittausrvirheitä ja lisätä mittauspinta-alaa (5). XRF-mittaus on hyvin herkkä pinnassa oleville virheille, kuten naarmuille. Tulokset saattavat vaihdella suuresti riippuen näytteen asennosta tai mittauskohdasta. (7.)

Kuvassa 13 näkyy XRF-mittaustapahtuma. Rhodium-putki lähettää röntgensäteilyä, joka kulkee mittaushjelmassa valitun suodattimen läpi. Suodattimet Rh-putkelle ovat: Kapton®, Al-thin, Al, Mo, Ag ja none. Suodattimen tarkoituksena on muokata röntgensäteiden spektriä halutuille alkuaineille sopivaksi ja minimoida säteilylähteen mahdollisia häiriövaikutuksia. Kapton® on DuPontin rekisteröimä tuotemerkki. Kapton® on tehty polymeroimalla aromaattista dianhydridia ja aromaattista diaminiä. Kalvo kestää muuttumattomana lämpötila-alueella 269° - 400 °C. (8; 9.)

Suodattimen jälkeen röntgensäteily osuu näytteen pintaan, jossa tapahtuu elektronien virittäytyminen ja fluoresenssisäteilyä emittoituu pii-drift-detektorille beryllium-ikkunan läpi (7). Beryllium-ikkunaa tarvitaan, ettei sammutuskaasun läpäissyt säteily synnyttäisi detektorin takaseinässä fluoresenssisäteilyä tai fotoelektroneja (6). Pii-drift-detektoriin osuessaan säteily absorboituu piikerrokseen ja aiheuttaa jännitemuutoksia anodin (kollektorin) ja katodin (pintakerros) välillä. Detektori mittaa fluoresenssisäteilyjen intensiteetit ja käsittelee datan spektriiksi (10; 11).

Mittauksen jälkeen elektronisuihku pysähtyy säteily suojaan. Säteilysuoja on materiaaliltaan alumiinin ja kuparin seos. Kuparia käytetään analyysisignaalien vahvistuksen korjauksessa ja alumiinia sekä kuparia laitteiston energian kalibrointiin. (7.)

Kuvassa 14 on kaaviokuva mittaustapahtumasta ja kuvassa 15 on Ovako Imatrolla käytössä oleva laitteisto.



Kuva 14: Näytteenmittaustapahtuma



Kuva 15: XRF-laitteisto MiniPal4 II DY 1017 PW 4030/45B

5.3 Käytössä olevat kalibroinnit

Valokaariuunista, senkkauunilta ja välialtaasta otetut kuonat poikkeavat toisistaan johtuen seostuksesta ja teräksen käsittelystä kussakin vaiheessa. Kalibroinnit on tehty jokaiselle alkuaineelle ja jokaiseen analysointiohjelmaan erikseen. Kalibroinneissa käytetyt näytteet vaihtelevat riippuen näytteenottoapaikasta.

Kuonanäytteiden analysoinnissa on käytetty kullekin näytteenottoapaikalle tehtyä ohjelmaa: VKU, SU tai BLV. Kussakin ohjelmassa on tehty erikseen kalibrointikäyrät eri alkuaineille ja keskitytty ainoastaan kiinnostaviin alkuaineisiin tai yhdisteisiin, kaikille alkuaineille ei ole tehty kalibrointikäyriä. Kalibrointikäyrän puuttumisen takia ei kaikkia tuloksia voida suoraan käyttää vertailuissa. Tulokset saattavat poiketa paljonkin riippuen pitoisuudesta: pienillä pitoisuuksilla (alle 1 %) saattaa toisella ohjelmalla mitattuna tulos olla jopa kaksinkertainen. Jos alkuaineille halutaan saada tarkat tulokset, tulee kalibrointikäyrät tehdä niille erikseen tai verrata saatua tulosta tunnettuun standardiin.

Kalibrointeihin on käytetty sekä ostettuja standardinäytteitä että omista kuonista tehtyjä näytteitä. Omat kuonanäytteet on lähetetty PANalytical BV:lle Hollantiin mitattaviksi ja mittausten perusteella omista kuonista on valittu kullekin alkuainekalibrointikäyrälle sopivimmat näytteet yhdessä ostettujen kanssa. Luvussa 5.3.1 on lista käytetyistä kuona- ja standardinäytteistä. Omalla kuonanäytteellä tarkoitan tässä Ovako Imatran omien terässulatusten kuonia, joita on näihin kalibrointeihin käytetty. Standardinäytteillä tarkoitan tässä yhteydessä ostettuja valmiita kuonanäytejauheita. Kaupallisia standardeja on haluttu käyttää kalibrointikäyrien tekemiseen niiden jäljitettävyyden vuoksi.

Tässä työssä tarkastelen Senkkakuona-ohjelman tuloksia ja kalibrointia tarkemmin, VKU-kalibroinnista ja VA–kuonakalibroinnista on selvitykset niiden kalibrointikäyriä käytetyistä kuonastandardeista.

5.3.1 Kalibroinneissa käytetyt kuona- ja standardinäytteet

1. 707490-3, laji 7216, oma näyte
2. 707490-4, laji 7216, oma näyte
3. 607990, laji 5617, oma näyte
4. 608000, laji 5617, oma näyte
5. 608040, laji 5618, oma näyte
6. 610000, laji 5614, oma näyte
7. 613930, laji 5155, oma näyte
8. 613940, laji 5155, oma näyte
9. 618070, laji 5614, oma näyte
10. 618070-VA45, laji 5614, oma näyte
11. 619070-VA45, laji 5616, oma näyte
12. 619080-VA15, laji 5616, oma näyte
13. 802-1, masuunikuona, ostettu standardinäyte
14. BS101/1, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
15. BS101/1/2, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
16. BS101/3, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
17. BS101/3/2, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
18. BS SLAG1, masuunikuona, ostettu standardinäyte
19. ei fe 589720, laji 5614, oma näyte
20. ei fe 592210, laji 5614, oma näyte
21. ei fe 607990, laji 5617, oma näyte
22. JK S9, ESR-kuona, ostettu standardinäyte
23. NCS 13805, martinuunin kuona, ostettu standardinäyte
24. NCS HC 13805, martinuunin kuona, ostettu standardinäyte
25. NCS 14803, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
26. NCS 14804, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
27. VA613930, laji 5155, oma näyte
28. VA613940, laji 5155, oma näyte
29. CRM 7-1-007, masuunikuona, ostettu standardinäyte
30. CRM 7-1-010, masuunikuona, ostettu standardinäyte
31. CRM 7-1-013, masuunikuona, ostettu standardinäyte
32. NCS HC 14803, konvertterikuona, ostettu standardinäyte
33. NCS HC 14804, konvertterikuona, ostettu standardinäyte

5.3.2 VKU

VKU - ohjelmassa on tehty kalibroitikäyrät seuraaville alkuaineille:

- Alumiinille Al (näytteet n:o 4, 5, 11, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20 ja 21), pitoisuusalue 0,61 - 42,50 %
- Kalsiumille Ca (näytteet n:o 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 19, 20 ja 21), pitoisuusalue: 34,90 - 53,70 %
- Raudalle Fe (näytteet n:o 5, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 23, 24 ja 21), pitoisuusalue: 0,031 – 34,330 %
- Magnesiumille Mg (näytteet n:o 1, 2, 14, 15, 16, 17, 23 ja 24), pitoisuusalue: 3,10 – 12,15 %

- Mangaanille Mn (näytteet n:o 4, 5, 13, 14, 15, 16, 17, 22, 19, 20 ja 21), pitoisuusalue: 0,030 – 4,030 %
- Natriumille Na (näytteet n:o 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 27 ja 28), pitoisuusalue: 0,01 – 5,10 %
- Piille Si (näytteet n:o 4, 5, 16, 17, 19, 20 ja 21), pitoisuusalue: 0,01 % - 18,80 %

5.3.3 Senkka-kuona

Senkkakuona – uusi - ohjelmassa on kalibroitikäyrät tehty seuraaville alkuaineille:

- Alumiinille Al (näytteet n:o 3, 29, 30, 31, 13, 18, 25 ja 26), pitoisuusalue: 4,73 – 38,60 %
- Kalsiumille Ca (näytteet n:o 29, 30, 13, 18, 14, 25 ja 26), pitoisuusalue: 30,20 – 52,40 %
- Raudalle Fe (näytteet n:o 3, 29, 30, 31, 13, 18, 22, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,030 -11,210 %
- Kaliumille K (näytteet n:o 3, 13, 18, 14, 16, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,003 – 0,590 %
- Magnesiumille Mg (näytteet n:o 3, 29, 30, 31, 13, 18, 14, 16, 22, 23, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,73 – 18,90 %
- Mangaanille Mn (näytteet n:o 3, 29, 30, 31, 13, 18, 14, 22, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,030 – 2,795 %
- Natriumille Na (näytteet n:o 3, 13, 18, 16, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,03 – 0,32 %
- Fosforille P (näytteet n:o 13, 14, 16, 22, 23, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,005 – 0,470 %
- Rikille S (näytteet n:o 30, 13, 18, 14, 16, 23, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,107 – 1,800 %
- Piille Si (näytteet n:o 3, 29, 30, 13, 18, 14, 23, 25 ja 26), pitoisuusalue: 8,91 – 44,00 %
- Titaanille Ti (näytteet n:o 3, 29, 30, 13, 18, 22, 25 ja 26), pitoisuusalue: 0,030 – 0,545 %

5.3.4 VA - kuona

VA – kuona - ohjelmassa on tehty seuraaville alkuaineille kalibroitikäyrät:

- Alumiini Al (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 24, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,61 – 38,60 %
- Bariumille Ba (näytteet n:o 29, 30 ja 31), pitoisuusalue: 0,020 – 0,150 %
- Kalsiumille Ca (näytteet n:o 6, 7, 8, 9, 13, 18, 15, 16, 24, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 6,20 – 53,70 %
- Raudalle Fe (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,280 – 11,210 %
- Kromille Cr (näytteet n:o 29, 30 ja 31), pitoisuusalue: 0,010 – 0,080 %
- Kuparille Cu (näytteet n:o 7 ja 8), pitoisuusalue: 0,002 – 0,005 %

- Kaliumille K (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,003 – 0,590 %
- Magnesiumille Mg (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,073 – 18,90 %
- Mangaanille Mn (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,200 – 4,030 %
- Natriumille Na (näytteet n:o 7, 8, 13, 18, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,06 – 4,70 %
- Nikkelille Ni (näytteet n:o 7 ja 8), pitoisuusalue: 0,002 – 0,006 %
- Fosforille P (näytteet n:o 7, 8, 13, 15, 16, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,020 – 0,470 %
- Rikille S (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 24, 30, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,107 – 1,800 %
- Piille Si (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 24, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 8,91 – 44,00 %
- Strontiumille Sr (näytteet n:o 7 ja 8), pitoisuusalue: 0,059 – 0,068 %
- Titaanille Ti (näytteet n:o 13, 18, 15, 16, 24, 29, 30, 31, 32 ja 33), pitoisuusalue: 0,190 – 0,550 %
- Vanadiinille V (näytteet n:o 7 ja 8), pitoisuusalue: 0,005 – 0,017 %
- Sinkille Zn (näytteet n:o 29 ja 30), pitoisuusalue: 0,005 – 0,007 %
- Zirkoniumille Zr (näytteet n:o 7 ja 8), pitoisuusalue: 0,024 – 0,026 %

6 Tulokset

Tarkistusnäyte NCS HC 14803

Mittausten yhteydessä ajetaan tarkistusnäytteenä NCS HC 14803 -näyte. Vertailun vuoksi tein uuden napin ja ajoin uuden ja vanhan napin peräkkäin kaikilla kolmella ohjelmalla. Tarkoituksena oli nyt selvittää aiemmin painetun näytteenapin säilyminen, eli voisimmeko käyttää aiemmin tehtyjä standardinäytteenapeja myöhemminkin mahdollisiin kalibrointeihin sekä selvittää mistä johtuu se, että pitoisuudet eivät ole tasan 100 %. Tulokset ovat liitteessä 1.

Kaikki tulokset yhteenlaskettuna pitoisuudeksi tulee yhteensä n. 92 - 94 %, joka vastaa melko lähelle NCS HC 14803:n analyysitodistuksesta yhteenlaskettua pitoisuutta n. 82,564 %. Noin kymmenen prosentin ero johtuu osakseen erosta tulosten ilmoittamisessa: meillä kalsium ilmoitetaan CaO-muodossa ts. oksidihdisteenä, todistuksessa taas TCa-muodossa ts. puhtaana alkuaineena. Muutaman prosentin ”puuttuminen” sadasta prosentista saattaa johtua siitä, että alkuaineet on ilmoitettu puhtaina eikä niinkään oksidihdisteinä, joina ne todennäköisesti kuonassa esiintyvät tai selitys voi olla myös se, että näytteeseen punnitaan sidosainetta 1 g/10 g näytettä. Menetelmän tarkkuus, menetelmästä itsestään johtuva virhe, määritettävä näyte itsessään tai sen koostumuksessa / hajoamistuotteissa olevat vaihtelut saattavat myös aiheuttaa analysoinnissa alle ja yli sadan prosentin tuloksia.

Laskin myös todistuksessa annettujen pitoisuuksien mukaan kokonaispitoisuudet muutamalle standardille:

- 101/1 -> 97,332 %
- 101/2 -> 94,497 %
- 101/3 -> 95,114 %
- NCS HC 14804 -> 85,45 %

Pieniä eroja löytyi pienillä alarajapitoisuuksilla ja jos alkuaineelle ei ollut tehty kalibrointikäyrää. Lähimmäksi näytteiden väliset tulokset osuivat toisiaan sekä standardin analyysitodistuksen arvoja VA-kuonaohjelmalla, jossa oli tehty suurimmalle osalle alkuaineista kalibrointikäyrät. Analyysitodistukset kuonastandardeista ovat liitteinä 2 ja 3.

Uuden ja vanhan näytenapin vertailu

Kaikissa ohjelmissa uudella näytenapilla mitattuna saatiin noin prosenttia pienempi tulos. Ero voi johtua valmistuksesta: eri tekijä, mahdollisesti eri sidosaikane-erä, pienet punnituserot jne., mutta myös siitä että vanha näyte on useita vuosia ollut käytössä ja mahdollisesti säilytyksessä kontaminoitunut tai hapettunut lisää. Näytteessä näkyi myös rengasmaisen kuluma todennäköisesti röntgensäteilyn osumiskohdalla.

Teräslajin 100Cr6 SU1- ja SU3-näytteiden tuloksien yhteenlaskettu pitoisuus oli välillä 94,58 % - 105,99 %, keskimääräinen pitoisuus oli 100,43 %.

Saman näytteen analyysituloksia mitattuna Senkkakuona- ja VA-kuonaohjelmilla verrattiin keskenään. VA-kuonaohjelmalla saatiin kaikilla näytteillä isompi pitoisuus kuin Senkkakuona-ohjelmalla. Tämän voisi päätellä johtuvan siitä, että VA-kuonaohjelmaan on tehty useammalle elementille kalibrointikäyrät, joten ohjelma mittaa tarkemmin. Tulokset ovat liitteessä 4.

Näytteen käsittely

Laboratoriotyöskentelyssä puhutaan usein myös käsialasta, jolla tarkoitetaan sitä, että eri työntekijän tekemänä saattavat tulokset poiketa hiukan toisistaan vaikkakin työ on tehty samalla ohjeella. Jos halutaan saada täysin identtisesti valmistettuja näytteitä, pitää yhden työntekijän tehdä kaikki vaiheet, jolloin käsialan vaihteluista johtuvat ongelmat saadaan minimoitua. Vaihtoehtona tälle olisi myös näytteenkäsittelyautomaatti, jossa saadaan näyte käsiteltyä aina samalla tavalla.

Pitoisuuksien vertailu kalibrointikäyriin

Analysoinneissa saatuja tuloksia verrattiin kalibrointikäyrien mukaiseen pitoisuusalueeseen:

- VKU-kuonaohjelmalla mitattuja tuloksia oli työhön valituista lajeista vähän ja ne asettuivat enimmäkseen pitoisuusalueelle.
- SU-kuonaohjelmalla mitattuja tuloksia oli enemmän ja osa tuloksista osui joko alle tai yli kalibrointipisteiden. Sinkki-, strontium-, zirkonium-, titaani-,

kalsium- ja vanadiinitulokset olivat usein tai aina kalibrointikäyrän ulkopuolella. Satunnaisia poikkeamia oli mangaanilla, kaliumilla, magnesiumilla, alumiinilla ja piillä.

- VA-kuonaohjelmalla poikkeamia oli joka näytteellä tai lähes joka näytteellä zirkoniumissa, strontiumissa, sinkissä, mangaanissa, vanadiinissa ja titaanissa. Satunnaisia poikkeamia oli kromissa, kalsiumissa, kaliumissa, rikissä, fosforissa, piissä, alumiinissa ja magnesiumissa.

Tässä työssä tutkin teräslajin 100Cr6 näytteiden analyysyjä, tulokset näistä vertailuista ovat liitteessä, myös muilla lajeilla oli vastaavia poikkeamia kalibrointikäyriin. Vertailutaulukot ovat liitteessä 5, 6 ja 7.

Kolmen sulatuksen välinen vertailu

Kuonanäytteitä oli kaksi kappaletta (SU1 ja SU3) kolmesta eri sulatuksesta. Tuloksia vertailtaessa sulatuksen 237020 tulokset käyttäytyivät poikkeavasti verrattuna kahteen muuhun sulatukseen. Kuonaa oli muokattu SU1- ja SU3-näytteiden välillä ja tämä näkyi tuloksissa selvästi tulosten välillä sekä myös verrattaessa kahden saman lajin sulatuksen näytteisiin.

Sulatuksen 237020 Al_2O_3 -tulos oli pudonnut noin puoleen SU1-näytteestä SU3-näytteeseen, muilla kahdella näytteellä tulos oli pysynyt lähes samana, samoin oli tapahtunut MgO-tulosten kohdalla. S-tulos oli molemmissa näytteissä noin kymmenesosa muiden kahden sulatuksen S-tuloksista. CaO-tulos oli noussut kaksinkertaiseksi, kun taas kahdella muulla sulatuksella se oli vähentynyt muutamaman prosentin. Cr-, Mn- ja Fe-tulokset olivat selvästi korkeampia kuin vastaavat tulokset kahdessa muussa sulatuksessa. Tulokset ovat liitteessä 8.

7 Yhteenveto ja pohdinta

Näytteen jauhatus eri menetelmillä

Morttelilla ja lekalla kuonien murskaaminen on hidasta ja raskasta. Käytämme morttelia ja lekaa automaattinäytteenottimella otettujen näytteiden murskaamiseen, koska näytenapin sisällä on metallilevy ja ympärillä metallikehä, jonka vuoksi näitä näytteitä ei voi murskaimiin laittaa. Tämän työn myötä otimme käyttöön leuka- ja levymurskaimet. Nämä laitteet olivat olemassa aiemminkin, mutta unohtuneet lähes käyttämättöminä varastoon. Murskaimilla saadaan näytteet nopeammin ja paremmin karkeaksi jauheeksi, joka soveltuu suoraan kuulamylyn laitettavaksi.

Näytteenottimet

Automaattinäytteenottimella otettu näyte on grammamäärältään melko pieni. Jos näytenapin joutuu valmistamaan uudelleen tai jos näytteeseen on tullut mukaan paljon näytettä käsiteltäessä poistettavaa magneettista rautaa (katso sivu 15), ei näytemäärä enää riitä. Automaatilla kuitenkin joudutaan ottamaan näytteitä joistakin kohteista, joista kauhalla näytteenotto ei onnistu. Automaatilla näytteitä otettaessa kannattaisi ottaa vähintään kaksi näytettä kerralla, että saataisiin varmasti riittävä näytemäärä. Automaattinäytteenottimelle voisi myös etsiä mahdollisesti toisenlaisia näytesondeja, joilla saisi isomman näytteen kerralla.

Näytteen jauhatus ja hiukkaskoko

Näytteenvalmistuksessa huomasin eroja erityisesti piitä sisältävien kuonien jauhatuksessa: näyte ei jauhaantunut 3 minuutissa kuten muut kuonat, vaan näytettä joutui jauhaamaan vähintään 6 minuuttia. Raekoko ei pysty tarkistamaan kemian laboratoriossa, koska raekoon määrittämiseen tarkasti tarvitaan mikroskooppitutkimus. Mikroskooppitutkimus voisi olla mahdollista tehdä rakennetutkimuslaboratoriossa, jos halutaan saada varmuus näytteiden hiukkaskoosta esimerkiksi piitä sisältävillä kuonilla. Näytteen hiukkaskoolla on suuri merkitys pitoisuuksiin.

XRF-laitteiston kalibrointi

Kalibrointikäyrät oli tehty alkuaineille ja yhdisteille kuonan keskimääräisten pitoisuuksien mukaan. Kalibrointinäytteistä osa oli kaupallisia standardeja. Kaupallisia standardeja halutaan käyttää niiden jäljitettävyyden takia. Valokaariuunikuonaa on hankala löytää kaupallisena referenssimateriaalina; nyt käytetyt ostetut referenssimateriaalit olivat raudanvalmistuksen kuonia ja poikkeavat siksi omista kuonistamme.

Kalibrointinäytteet oli valittu kuonan keskimääräisten pitoisuuksien perusteella kullekin näytteenottopaikalle omansa. Sopivia pitoisuuksia on vaikea löytää kaupallisina standardeina, josta johtuen omia kuonanäytteitä lähetettiin myös Hollantiin mitattaviksi. Osa kalibrointikäyristä poikkesi myös keskimääräisistä pitoisuuksista: SU-kuonaohjelmassa kaadon jälkeisistä pitoisuuksista ovat rikki, vanadiini, mangaani, sinkki, strontium ja zirkonium sekä senkkauunin pitoisuuksista kalsium ja rauta ovat kalibrointikäyrien ulkopuolella. VKU-kuonaohjelmalla keskimääräiset pitoisuudet asettuvat kalibrointikäyrälle. VA-kuonaohjelmassa fosfori, kromi ja strontium on kalibroitu eri pitoisuuksilla kuin keskimääräinen pitoisuus.

Osalle alkuaineista kalibrointikäyrien tekeminen oli ollut hankalaa, koska tarvittavia standardeja halutuilla pitoisuuksilla ei ole ollut saatavilla ja kalibrointikäyrät oli jouduttu tekemään vain kahden näytteen tuloksilla. Lisävarmistuksen saamiseksi tarvittaisiin lisää standardeja, jotta kalibrointikäyrälle saataisiin enemmän pisteitä. Samoin, jos tulokset poikkeavat merkittävästi kalibrointikäyrän ylä- tai alarajasta, olisi hyvä mitata tarkistusnäyte, jonka arvo on lähempänä saatua tulosta, että mittausvirheen mahdollisuus poistetaan. Kalibrointeja voisi mielestäni olla omat tietyille lajeille, joita halutaan tutkia erikseen, jotta saataisiin heti oikeat tulokset. Ongelmana saattaa tällöin olla sopivien kuonastandardinäytteiden löytäminen, vaihtoehtona tähän voisi olla kuonastandardin laimentaminen. Kalibrointikäyrien tekemiseen tarvitaan myös vielä lisäkoulutusta.

Valmiista ohjelmista voisi olla hyvä rajata pois ne, mitkä eivät ole kiinnostavia ja keskittyä muutamaankin alkuaineeseen tai yhdisteeseen kerrallaan. Myöhemmin,

kun saadaan mittauksista lisää tietoa ja kokemusta, voisi lisätä mitattavien ts. kalibrointikäyriä vaativia tai korjattavia elementtejä ohjelmaan.

Tulosten vertaaminen standardinäytteen analyysitodistuksen tuloksiin

Omien tulosten vertaamisessa standardien analyysitodistuksissa ilmoitettuihin pitoisuuksiin tulee olla tarkkana: pitoisuudet ilmoitetaan todistuksissa joko oksideina tai kokonaispitoisuutena. Pitoisuus tulee laskea kemiallisen kaavan mukaisesti haluttuun muotoon ja verrata vasta sitten saatuja arvoja.

Näytteen säilytys

Näytteensäilytystä laboratoriossa voisi myös kehittää miettimällä onko eksikaattoreille korvaavaa menetelmää tai laitetta. Eksikaattorissa olevan silikageelin säilyvyys tulisi myös selvittää ja tehdä siihen ohjeistus. Standardinäyttenappeja voisi olla tehtynä valmiiksi eri pitoisuuksilla ja tehdä uusia kalibrointikäyriä tarpeen mukaan.

Magneettisen raudan määrän kirjaaminen

Sovittiin myös, että jatkossa lisätään näytteenkäsittelyvaiheeseen magneettisen raudan määrän kirjaaminen taulukkoon. Magneettinen rauta poistetaan magneetilla näytteestä jauhettaessa kuonaa. Esimerkki taulukosta on liitteessä 9. Tarkoituksena on seurata näytteenoton onnistumista ja tasalaatuisuutta. Näyte punnitaan ennen ja jälkeen ensimmäisen kuulamylyjauhatuksen, joten poistetun magneettisen raudan määrä on helppo määrittää. Huomioista näytteessä voi olla hyötyä myös jatkossa tuloksia tarkasteltaessa, samoin tehdyt näytteet tulee dokumentoitua.

Vertailumittaus

Pohdittiin myös mahdollisuutta tehdä vertailumittauksia toisen vastaavia mittauksia tekevän laboratorion kanssa. Ongelmana tulosten suorassa vertailussa on se, että laitteet ovat erilaisia, mikä saattaa aiheuttaa eroa tuloksissa. Kalibroinnit on myös tehty laitteille erilaisia teräksenvalmistusprosesseja varten. Näytteen kontaminoituminen on myös mahdollista postituksen aikana: saadaksemme hyvät vertailtavat tulokset, olisi mitattava sama näyte, jotta näytteenvalmis-

tuksessa tulevat erot jäisivät pois. Vertailu on mahdollista tehdä myös niin, että molemmat laboratoriot tekevät näytteenvalmistuksen ja mittauksen omilla menetelmillään, ja saatuja tuloksia verrataan. Sikäli, jos haluamme saada lisää kuonanäytestandardeja erilaisilla pitoisuuksilla ja niitä ei suoraan kaupallisista näytteistä löydy, voisi tätä mahdollisuutta harkita. Työ menetelmän ja kalibrointien kehittämiseksi jatkuu yhä.

Menetelmän jatkokehitys

Mielestäni Ovako Imatran XRF-laitteisto sopii tällä hetkellä pienimuotoiseen tutkimuskäyttöön peruslajeilla. Jos laite haluttaisiin jatkuvaan tai prosessin aikaiseen käyttöön, kannattaisi kuonanäytteen käsittelyyn hankkia automaattinen näytteenkäsittelylaite, joka tekee kuonanapin suoraan kuonalohkareesta. Nykyisessä menetelmässä suurin aika kuluu näytteen käsittelyyn, koska murskaimet ovat eri tilassa kuin muut laitteistot. Itse näytteen mittausta kestää n. 15 min, näytteen käsittelyyn taas menee vähintään sama aika, huonommassa tapauksessa tupla-aika.

XRF-laitteisto toimii myös panostusperiaatteella: näytteet (maksimissaan 12 kpl) ladataan kerralla mittaukseen ja tulokset saadaan näkyviin vasta kun kaikki näytteet on mitattu. Jatkuvatoiminen XRF-laiterobotiikka, johon voisi näytteet asettaa jonoon, yhdistettynä automaattiseen näytteenkäsittelijään olisi ajallisesti ja toiminnallisesti paras jatkuvan tuotannon rytmissä.

XRF-laitteen ohjelmistopäivitys

XRF-laitteiston ohjausohjelmistoon ei ole tehty vielä päivityksiä. Laite on hankittu vuonna 2008 Ovako Imatralle. Ohjelmisto on mielestäni hankalakäyttöinen, tietojen siirto eri tietojenkäsittelyjärjestelmiin voisi olla helpompi. Esimerkiksi tietojen siirto Excelliin vaatii makrojen käyttöä ja toimii erilailla kuin siirrettäessä taas suoraan analyysien tallennusjärjestelmään. Ohjelmistoon on olemassa Windows 7 tuettu päivitys, nykyinen käyttöjärjestelmä on XP, joten tietokoneen vaihdon yhteydessä on ohjelmisto päivitettävä.

Kuvat

Kuva 1. Kuonanäytteenotto manuaalisesti kauhalla, sivu 11

Kuva 2. Kuonanäytteenotto automaatilla, sivu 12

Kuvat 3 ja 4. Kuona näytteet, sivu 5

Kuva 5. Leka ja mortteli, sivu 6

Kuva 6. Leukamurskain Morgårdshammar, sivu 6

Kuva 7. Levymurskain Morgårdshammar, sivu 6

Kuva 8. Murskattu kuona, sivu 7

Kuva 9. Kuulamylyn jauhatustastia, sivu 7

Kuva 10. Kuulamyly Minimill II, sivu 8

Kuva 11. Hydraulinen manuaalinen puristin Herzog TP 40, sivu 8

Kuva 12. Alumiiniupokas Collapsibl alcups (2400), sivu 9

Kuva 13. Valmis kuonanappi, sivu 9

Kuva 14. Näytteenmittaus, <http://infohouse.p2ric.org/ref/47/46170.pdf>, sivu 21

Kuva 15. XRF - laitteisto MiniPal4 II DY 1017 PW 4030/45B, sivu 21

Lähteet

1. Teräskirja. 2009. Metallinjalostajat Ry.
2. Väinölä, R. 2014. Teräksen valmistus Imatralla (PowerPoint-esitys). Luettu 13.3.2015.
3. Alamäki, P. & Härkki, J. 1993, Kuonat teräksen valmistuksessa, Osa 1 teoria. Department of process engineering. University of Oulu
4. Väinölä, R. & Kumpulainen, H. 2011. Romupohjaisen teräksenvalmistuksen kuonat. Pohto.
5. 911 Metallurgist. XRF Sample Preparation Methods / Procedure. <http://www.911metallurgist.com/blog/sample-preparation-methods-for-xrf-analysis>. Luettu 26.11.2015.
6. Instrumenttianalytiikka osat 4 ja 5. Röntgen- ja fotoelektronispektrometria I ja II. 1982. Jyväskylä: Gummerus.
7. PANalytical B.V. Laitemanuaali: MiniPal4. 2007.
8. Paunikallio, T. Top Analytica Oy Ab. XRF Laite, menetelmät ja mahdollisuudet. http://www.topanalytica.com/files/168/TopA_seminaari_XRF.pdf. Luettu 6.5.2015.
9. DuPont. Summary of properties of Kapton® polyimidefilms. <http://www.dupont.com/content/dam/assets/products-and-services/membranes-films/assets/DEC-Kapton-summary-of-properties.pdf>. Luettu 15.4.2015.
10. X-ray optics. Shielding, filters, windows and slits. http://www.x-ray-optics.de/index.php?option=com_content&view=article&id=93&Itemid=124&lang=en. Luettu 13.3.2015.
11. Thompson, K. Thermo Scientific. Silicon drift detectors. http://www.thermoscientific.com/content/dam/tfs/ATG/CAD/CAD%20Documents/Application%20&%20Technical%20Notes/Microanalysis%20and%20Electron%20Microscopy/TN52342_E_0512M_SiliconDrift_H.pdf, Luettu 13.3.2015

Liite 1: Uuden ja vanhan kontrollinäytteen vertailu

SU-kuona

ncs	hc	uusi	ncs	hc	1,51E+09
Na2O	0,11	%	Na2O	0,25	%
MgO	4,02	%	MgO	4,14	%
Al2O3	4,67	%	Al2O3	4,90	%
SiO2	20,41	%	SiO2	20,85	%
P	0,495	%	P	0,503	%
S	0,208	%	S	0,225	%
K2O	0,03	%	K2O	0,03	%
CaO	49,36	%	CaO	49,08	%
Ti	0,276	%	Ti	0,270	%
V	0,135	%	V	0,132	%
Cr	0,077	%	Cr	0,084	%
Mn	2,78	%	Mn	2,74	%
Fe	10,93	%	Fe	11,02	%
Ni	0,005	%	Ni	0,006	%
Cu	0,003	%	Cu	0,002	%
Zn	0,002	%	Zn	0,002	%
Sr	0,046	%	Sr	0,046	%
Zr	0,006	%	Zr	0,005	%
Ba	-0,007	%	Ba	0,001	%
Yht.	93,555		Yht.	94,291	

VA-kuona

ncs	hc	uusi	ncs	hc	1,51E+09
Na2O	0,10	%	Na2O	0,34	%
MgO	4,96	%	MgO	5,15	%
Al2O3	5,03	%	Al2O3	5,29	%
SiO2	20,36	%	SiO2	21,00	%
P	0,491	%	P	0,493	%
S	0,203	%	S	0,220	%
K2O	0,03	%	K2O	0,03	%
CaO	48,99	%	CaO	48,71	%
Ti	0,283	%	Ti	0,279	%
V	0,066	%	V	0,064	%
Cr	0,076	%	Cr	0,080	%
Mn	2,80	%	Mn	2,76	%
Fe	9,79	%	Fe	9,82	%
Ni	0,002	%	Ni	0,005	%
Cu	0,002	%	Cu	0,002	%
Zn	0,003	%	Zn	0,005	%
Sr	0,021	%	Sr	0,021	%
Zr	-0,010	%	Zr	-0,009	%
Ba	0,025	%	Ba	0,021	%
Yht.	93,218		Yht.	94,286	

Liite 1: Uuden ja vanhan kontrollinäytteen vertailu

VKU

ncs	hc		uusi	ncs	hc		1,51E+09
Na2O	0,16	%		Na2O	0,24	%	
MgO	4,93	%		MgO	5,09	%	
Al2O3	5,40	%		Al2O3	5,68	%	
SiO2	19,26	%		SiO2	19,93	%	
P	0,694	%		P	0,717	%	
S	0,214	%		S	0,238	%	
K2O	0,10	%		K2O	0,10	%	
CaO	48,93	%		CaO	48,69	%	
Ti	0,199	%		Ti	0,198	%	
V	0,086	%		V	0,085	%	
Cr	0,017	%		Cr	0,018	%	
Mn	2,66	%		Mn	2,62	%	
Fe	9,44	%		Fe	9,53	%	
Ni	0,004	%		Ni	0,006	%	
Cu	0,002	%		Cu	0,003	%	
Zn	0,001	%		Zn	0,001	%	
Sr	0,038	%		Sr	0,038	%	
Zr	0,006	%		Zr	0,006	%	
Ba	0,004	%		Ba	0,002	%	
(Yht.	92,14%)			(Yht.	93,18%)		



Brammer Standard Company Certificate of Analyses



LCC Standards, Inc.
PO Box 1717, St. Louis 17, Bldg, Sweden
Tel: +46 (0)31 20 90 00, Fax: +46 (0)31 20 90 29
E-mail: info@lccstandards.com

BASIC OXYGEN FURNACE STEEL-MAKING SLAGS

B.S. No.	101/1	101/2	101/3	101/4	101/5	B.S. No.
CaO	52.4	47.0	53.7	51.9	46.0	CaO
SiO ₂	23.7	16.8	18.8	16.5	14.9	SiO ₂
Al ₂ O ₃	0.61	0.92	1.47	0.87	0.57	Al ₂ O ₃
MgO	9.15	8.12	3.1	4.6	5.5	MgO
TiO ₂	0.80	0.77	0.92	1.21	1.10	TiO ₂
Total Fe	6.25	15.16	10.96	13.37	19.20	Total Fe
MnO	3.45	4.76	5.2	4.7	5.7	MnO
P ₂ O ₅	0.78	0.70	0.77	0.80	0.71	P ₂ O ₅
S	0.18	0.23	0.19	0.15	0.12	S
Na ₂ O	0.009	0.031	0.028	0.023	0.043	Na ₂ O
K ₂ O	0.003	0.006	0.006	0.007	0.005	K ₂ O

The certificate values are the average results of chemical analyses. Several major steel companies provided the data and checked them by instrumental methods. The values shown as oxides have been calculated by converting the concentrations of the elements to the equivalent oxide forms. The oxide forms chosen are those normal to the steel industry for slag chemistry.

- || Dry the material for one hour at 105° C and mix well before using. The material has been pulverized to pass a number 100 sieve. ?"

Certificate No. CC976-REV042089

BRAMMER STANDARD CO., INC., 14603 BENFER ROAD, HOUSTON, TX 77069
TELEX 775376 FAX (713) 440-4432 PHONE (713) 440-9396



Certificate of Certified Reference Material

NCS HC 14804

Converter Slag

Reissued in 2005

Approved by China National Analysis Center for Iron and Steel

(Beijing China)

Certified Values and Standard Deviation

		(%)					
No.		SiO ₂	TCu	MgO	Al ₂ O ₃	TiO ₂	TFe
NCS HC 14804	Certified Value	26.40	31.73	9.24	7.75	0.531	5.55
	Standard Deviation	0.07	0.08	0.08	0.04	0.007	0.04
		MnO	K ₂ O	Na ₂ O	P ₂ O ₅	F	S
	Certified Value	1.93	0.36	0.12	0.58	0.80	0.459
	Standard Deviation	0.02	0.01	0.01	0.01	0.02	0.006

Note:

1. Each certified value is the mean of analytical results of 9 independent laboratories.
2. The sample is powder packed in glass bottle. Each bottle contains 50 grams.
3. The sample should be stored in drier.
4. The valid time of the sample is 10 years, although we reserve the right to make change as issue revisions.

Analytical Methods

Composition	Analytical method
SiO ₂	Gravimetric method after dehydration with hydrochloric acid; Gravimetric method after dehydration with perchloric acid
TCu	Potassium permanganate titrimetric method after precipitation separation; EDTA titrimetric method after precipitation separation
Al ₂ O ₃	Fluoride replacement EDTA titrimetric method after precipitation separation; Aluminium phosphate gravimetric method
MgO	EDTA titrimetric method after precipitation separation; CyDTA titrimetric method after precipitation separation; Atomic absorption spectrometric method; Magnesium ammonium phosphate gravimetric method
TiO ₂	Chromotropic acid photometric method; Dimethylglyoxime photometric method
MnO	Periodate photometric method; Sodium arsenite -sodium nitrite titrimetric method; Atomic absorption spectrometric method
TFe	Potassium dichromate titrimetric method after tin bichloride reduction; Potassium dichromate titrimetric method after titanium trichloride reduction
P ₂ O ₅	Phosphovanadomolybdate yellow photometric method; Molybdo bismuth-phosphomolybdate blue photometric method; Ammonium phosphomolybdate precipitation titrimetric method
S	Combustion potassium iodate titrimetric method; Barium sulfate gravimetric method; Barium sulfate gravimetric method after chromatographic separation
F	F ion selective electrode method; Alizarin complexone photometric method after distillation separation; Zirconium chloride titrimetric method after distillation separation
K ₂ O, Na ₂ O	Atomic absorption spectrometric method



Professor Wang Haizhou, Chief
China National Analysis Center for Iron and Steel

Liite 4: Sama näyte, eri ohjelma

	234790	234790	
	blv2	blv22	
Ohjelma	Senkkakuona	Va-kuona	Erotus
Laji	5621	5621	
Na2O	0,67	0,98	0,31
MgO	14,86	14,70	-0,15
Al2O3	27,68	29,06	1,38
SiO2	8,33	8,55	0,22
P	0,04	0,04	0,00
S	0,46	0,46	0,00
K2O	0,14	0,15	0,00
CaO	47,03	46,11	-0,92
Ti	0,36	0,36	-0,01
V	0,02	0,00	-0,01
Cr	0,50	0,30	-0,21
Mn	0,06	0,08	0,02
Fe	1,02	0,98	-0,04
Ni	0,01	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00
Zn	0,02	0,05	0,03
Sr	0,05	0,01	-0,04
Zr	0,05	0,01	-0,04
Ba	0,03	0,05	0,01
Yht	101,33	101,89	

	234230	234230	
	su1	su11	
Ohjelma	Senkkakuona	Va-kuona	Erotus
Laji	5621	5621	
Na2O	0,04	0,13	0,09
MgO	7,68	8,37	0,69
Al2O3	26,16	27,81	1,64
SiO2	9,29	9,71	0,42
P	0,02	0,01	0,00
S	1,02	1,04	0,03
K2O	0,02	0,02	0,00
CaO	54,90	53,81	-1,09
Ti	0,04	0,07	0,03
V	0,00	0,00	0,00
Cr	0,04	0,05	0,02
Mn	0,03	0,05	0,02
Fe	0,62	0,61	-0,01
Ni	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,00	0,00
Sr	0,04	0,01	-0,02
Zr	0,03	0,00	-0,03
Ba	0,00	0,03	0,02
Yht	99,93	101,72	

	228840	228840	
	su1	su11	
Ohjelma	Senkkakuona	Va-kuona	Erotus
Laji	5621	5621	
Na2O	0,20	0,39	0,19
MgO	8,17	8,82	0,65
Al2O3	30,14	31,79	1,64
SiO2	11,40	11,73	0,33
P	0,02	0,01	0,00
S	0,93	0,94	0,02
K2O	0,04	0,05	0,01
CaO	46,87	45,74	-1,13
Ti	0,05	0,08	0,03
V	0,00	0,00	0,00
Cr	-0,02	0,02	0,04
Mn	0,04	0,07	0,02
Fe	0,20	0,26	0,06
Ni	0,00	0,00	0,00
Cu	0,00	0,00	0,00
Zn	0,00	0,01	0,00
Sr	0,03	0,01	-0,03
Zr	0,03	0,00	-0,03
Ba	0,01	0,03	0,01
Yht	98,14	99,95	

Liite 5: Tulosten vertailu pitoisuusalueeseen: VKU - kuona - ohjelma

Pitoisuus-alue	Keskimääräinen koostumus (4)	233570 vku/5620	239140 vku/5621	247310 vku/5621	Alkuaine/ yhdiste	Yksikkö
0,01-5,10	0,20	0,04	0,11	0,08	Na ₂ O	%
3,10-12,15	5,01	4,81	6,91	7,70	MgO	%
0,61-42,50	5,03	21,18	30,30	26,50	Al ₂ O ₃	%
0,01-18,80	12,18	9,01	8,63	6,88	SiO ₂	%
	0,21	0,007	-0,002	0,002	P	%
	0,11	0,331	0,410	0,593	S	%
	0,01	0,40	0,11	0,21	K ₂ O	%
34,90-53,70	42,59	49,22	53,56	58,23	CaO	%
	0,30	0,034	0,053	0,036	Ti	%
	0,10	0,001	0,002	0,001	V	%
	1,38	0,001	-0,007	0,017	Cr	%
0,030-4,030	3,83	0,07	0,08	0,17	Mn	%
0,031-34,330	18,17	0,50	0,94	0,61	Fe	%
	0,01	0,006	0,005	0,004	Ni	%
	0,01	0,002	0,008	0,003	Cu	%
	0,03	0,001	0,001	0,001	Zn	%
	0,06	0,016	0,017	0,020	Sr	%
	0,00	0,013	0,015	0,014	Zr	%
	0,04	0,007	0,007	0,005	Ba	%

Liite 6: Tulosten vertailu pitoisuusalueeseen: SU – kuonaohjelma

				234790	237020	236710	239140	237020	234230	228840	224870	
				su1	su1	su1	su1	su3	su1	su1	su1	
Pitoisuusalue	Keskiarvo	Min	Maks	5621	5621	5621	5621	5621	5621	5621	5621	
	0,10	-0,01	0,34	0,13	0,14	0,12	0,08	-0,01	0,04	0,20	0,13	Na2O
0,73-18,90	8,32	4,56	11,97	8,03	10,53	8,55	7,04	4,56	7,68	8,17	9,76	MgO
4,73-38,60	30,11	15,51	37,84	31,02	33,63	37,84	26,67	15,51	26,16	30,14	33,61	Al2O3
8,91-44,00	10,54	7,42	14,96	7,97	14,32	7,87	10,80	12,51	9,29	11,40	8,79	SiO2
	0,01	0,01	0,02	0,012	0,013	0,014	0,015	0,013	0,015	0,017	0,016	P
0,107-1,800	0,80	0,17	1,51	0,898	0,229	0,758	0,768	0,173	1,017	0,927	0,585	S
0,003-0,590	0,03	0,00	0,05	0,03	0,00	0,03	0,01	0,05	0,02	0,04	0,05	K2O
30,20-52,40	49,15	35,40	62,35	50,68	37,52	47,66	51,27	62,35	54,90	46,87	47,96	CaO
0,190-0,550	0,06	0,04	0,09	0,046	0,065	0,064	0,066	0,052	0,043	0,049	0,059	Ti
0,005-0,017	0,00	0,00	0,01	0,005	0,006	0,004	0,004	0,013	0,000	0,002	0,005	V
	0,20	-0,02	0,89	0,062	0,765	-0,001	0,177	0,891	0,039	-0,020	0,053	Cr
0,030-2,795	0,14	0,03	0,51	0,03	0,49	0,03	0,15	0,51	0,03	0,04	0,09	Mn
0,030-11,210	0,88	0,20	3,08	0,90	1,57	0,32	0,88	3,08	0,62	0,20	0,62	Fe
	0,00	0,00	0,01	0,009	0,005	0,005	0,004	0,004	0,004	0,005	0,004	Ni
	0,00	0,00	0,01	0,005	0,004	0,003	0,005	0,004	0,004	0,004	0,003	Cu
0,005-0,007	0,00	0,00	0,00	0,001	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	0,003	0,003	Zn
0,059-0,068	0,04	0,03	0,04	0,033	0,031	0,036	0,037	0,032	0,035	0,035	0,040	Sr
0,024-0,026	0,03	0,01	0,04	0,031	0,031	0,034	0,027	0,011	0,028	0,034	0,019	Zr
	0,01	0,00	0,02	0,001	-0,003	0,002	0,003	0,008	0,005	0,015	0,007	Ba
	Pitoisuus yhteensä:			99,89	99,34	103,35	98,00	99,76	99,93	98,14	101,80	
	Min. pitoisuus:			94,58								
	Maks. pitoisuus:			105,99								
	Pitoisuus keskimäärin:			100,43								

				224480	224880	217480	216010	246990	246990	247310	247310	
				su1	su1	su1	su1	su3	su1	su3	su1	
Pitoisuusalue	Keskiarvo	Min	Maks	5620	5621	5621	5621	5621	5621	5621	5621	
	0,10	-0,01	0,34	0,34	0,03	0,04	0,12	0,07	0,02	0,11	0,10	Na2O
0,73-18,90	8,32	4,56	11,97	10,61	7,49	6,03	8,03	7,10	6,43	11,97	11,21	MgO
4,73-38,60	30,11	15,51	37,84	33,39	34,45	23,33	32,08	27,74	29,98	32,58	33,60	Al2O3
8,91-44,00	10,54	7,42	14,96	11,99	7,42	9,26	10,87	11,07	9,13	14,96	10,92	SiO2
	0,01	0,01	0,02	0,015	0,011	0,013	0,013	0,014	0,006	0,009	0,009	P
0,107-1,800	0,80	0,17	1,51	0,258	0,966	0,742	0,608	1,188	1,508	0,791	1,349	S
0,003-0,590	0,03	0,00	0,05	0,05	0,05	0,02	0,02	0,02	0,04	0,01	0,02	K2O
30,20-52,40	49,15	35,40	62,35	35,40	48,32	56,94	46,09	52,97	56,03	43,94	47,47	CaO
0,190-0,550	0,06	0,04	0,09	0,089	0,052	0,075	0,073	0,043	0,038	0,048	0,038	Ti
0,005-0,017	0,00	0,00	0,01	0,006	0,003	0,003	0,003	0,003	0,002	0,003	0,002	V
	0,20	-0,02	0,89	0,540	0,042	0,011	0,081	0,097	0,024	0,327	0,150	Cr
0,030-2,795	0,14	0,03	0,51	0,33	0,04	0,05	0,09	0,08	0,04	0,20	0,13	Mn
0,030-11,210	0,88	0,20	3,08	1,46	0,36	0,30	0,51	0,97	0,49	0,95	0,90	Fe
	0,00	0,00	0,01	0,004	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	Ni
	0,00	0,00	0,01	0,005	0,003	0,003	0,004	0,005	0,004	0,005	0,005	Cu
0,005-0,007	0,00	0,00	0,00	0,001	0,002	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	0,001	Zn
0,059-0,068	0,04	0,03	0,04	0,038	0,036	0,036	0,037	0,036	0,038	0,034	0,035	Sr
0,024-0,026	0,03	0,01	0,04	0,029	0,026	0,023	0,036	0,021	0,021	0,028	0,027	Zr
	0,01	0,00	0,02	0,016	0,011	-0,001	0,009	0,006	0,003	0,004	0,011	Ba
	Pitoisuus yhteensä:			94,58	99,31	96,88	98,68	101,43	103,81	105,97	105,99	

Liite 7: Tulosten vertailu pitoisuusalueisiin: VA - kuona käytössä

		234790	236710		
		blv22	blv22		
Pitoisuusalue	Keskimääräinen pitoisuus	5621	5621		
0,06-4,70	1,70	0,98	0,74	%	Na ₂ O
0,073-18,90	13,68	14,70	12,31	%	MgO
0,61-38,60	17,83	29,06	30,76	%	Al ₂ O ₃
8,91-44,00	30,60	8,55	12,03	%	SiO ₂
0,020-0,470	0,03	0,038	0,027	%	P
0,107-1,800	0,06	0,458	0,822	%	S
0,003-0,590	0,95	0,15	0,08	%	K ₂ O
6,20-53,70	25,97	46,11	44,03	%	CaO
0,190-0,550	0,22	0,356	0,253	%	Ti
0,005-0,017	0,00	0,004	0,000	%	V
0,010-0,080	0,14	0,295	0,093	%	Cr
0,200-4,030	0,95	0,08	0,06	%	Mn
0,280-11,210	0,79	0,98	0,39	%	Fe
0,002-0,006	0,00	0,005	0,002	%	Ni
0,002-0,005	0,00	0,002	0,002	%	Cu
0,005-0,007	0,01	0,050	0,003	%	Zn
0,059-0,068	0,04	0,015	0,015	%	Sr
0,024-0,026	0,02	0,008	0,059	%	Zr
0,020-0,150	0,05	0,048	0,043	%	Ba

Liite 8: Kolmen sulatuksen kuonatulosten vertailu

	237020	237020	246990	246990	247310	247310	
	su1	su3	su1	su3	su1	su3	
Pitoisuusalue	5621	5621	5621	5621	5621	5621	
	0,14	-0,01	0,02	0,07	0,10	0,11	Na2O
0,73-18,90	10,53	4,56	6,43	7,10	11,21	11,97	MgO
4,73-38,60	33,63	15,51	29,98	27,74	33,60	32,58	Al2O3
8,91-44,00	14,32	12,51	9,13	11,07	10,92	14,96	SiO2
	0,013	0,013	0,006	0,014	0,009	0,009	P
0,107-1,800	0,229	0,173	1,508	1,188	1,349	0,791	S
0,003-0,590	0,00	0,05	0,04	0,02	0,02	0,01	K2O
30,20-52,40	37,52	62,35	56,03	52,97	47,47	43,94	CaO
0,190-0,550	0,065	0,052	0,038	0,043	0,038	0,048	Ti
0,005-0,017	0,006	0,013	0,002	0,003	0,002	0,003	V
	0,765	0,891	0,024	0,097	0,150	0,327	Cr
0,030-2,795	0,49	0,51	0,04	0,08	0,13	0,20	Mn
0,030-11,210	1,57	3,08	0,49	0,97	0,90	0,95	Fe
	0,005	0,004	0,004	0,004	0,004	0,004	Ni
	0,004	0,004	0,004	0,005	0,005	0,005	Cu
0,005-0,007	0,001	0,003	0,001	0,001	0,001	0,001	Zn
0,059-0,068	0,031	0,032	0,038	0,036	0,035	0,034	Sr
0,024-0,026	0,031	0,011	0,021	0,021	0,027	0,028	Zr
	-0,003	0,008	0,003	0,006	0,011	0,004	Ba

Liite 9: Taulukko magneettisen raudan määrästä kuonanäytettä valmistettaessa ja muita huomioita näytteestä

Sulatus	Laji	Näytetunniste	Näyte otettu	Analysointi	Näytteenotin	Ohjelma	Erotettu rauta / g	Huomiota
247310	5621	VKU	21.10.2015	12.11.2015	Automaatti	VKU	1,2219	
247750	5625	VKU	29.10.2015	12.11.2015	Automaatti	VKU	1,2457	
247360	5635	VKU	30.10.2015	12.11.2015	Automaatti	VKU		Raudan määrä jäänyt punnitsematta
247340	5635	VKU	30.10.2015	12.11.2015	Automaatti	VKU	0,0313	Teräslevy muotin sisällä sulanut pois
240280	7225	VKU	17.8.2015	12.11.2015	Automaatti	VKU	0,0719	
247360	5635	SU1	30.10.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi		Raudan määrä jäänyt punnitsematta, näytettä vähän
247310	5621	SU1	21.10.2015	5.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0259	
247310	5621	SU3	21.10.2015	5.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0060	
246990	5621	VKU	21.10.2015	ei analysoitu	Automaatti	VKU		Liian pieni näyte, ei pystytty analysoimaan
246990	5621	SU1	21.10.2015	5.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi		Raudan määrä jäänyt punnitsematta
246990	5621	SU3	21.10.2015	5.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,2255	
247360	5635	SU3	30.10.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi		Raudan määrä jäänyt punnitsematta
247340	5635	SU1	30.10.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0087	
247340	5635	SU3	30.10.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,1824	
247750	5635->5625	SU1	29.10.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0129	Lajinmuunnos S-ylitys
247750	5625	SU3	29.10.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0130	
240280	7225	SU3	17.8.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,1110	
240280	7225	SU2	17.8.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	1,3629	
240280	7225	SU1	17.8.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0234	
240280	7225	SU4	17.8.2015	12.11.2015	Automaatti	Senkka-kuona uusi	0,0357	