

Opinnäytetyö (AMK)

Kemiantekniikan koulutus

2024

Lotta Raiski

# Erichsen -neulanaarmutuslaitteen validointi



Opinnäytetyö (AMK) | Tiivistelmä

Turun ammattikorkeakoulu

Kemiantekniikka

2024 | 51 sivua

Lotta Raiski

## Erichsen -neulanaarmutuslaitteen validointi

Tämän opinnäytetyön tavoitteena oli validoida neulanaarmutus ja liuotinhankaus kokeet Erichsen -neulanaarmutuslaitteelle, joka oli hankittu korvausinvestointina. Lisäksi osana työtä tutkittiin mitä muita kulutuksenkestoa tutkivia kokeita laitteella olisi mahdollista suorittaa. Työ toteutettiin SSAB Europen Hämeenlinnan tehtaan tuotekehityslaboratorion tiloissa.

Laiteinvestoinnin tavoitteena oli siirtyä neulanaarmutus- ja liuotinhankauskokeissa standardinmukaisiin menetelmiin. Erichsen -neulanaarmutuslaitteen validoinnin tavoitteena oli selvittää voitaisiinko laitteella luotettavasti tutkia maalipinnoitetun ohutlevyteräksen naarmunkestoa. Validoinnissa määritettiin toistettavuus, uusittavuus, mittausepävarmuus sekä tarkasteltiin menetelmien eroja. Liuotinhankauskokeen osalta oli tarkoituksena siirtyä käsin tehtävästä hankauksesta laitteen käyttöön. Tästä kuitenkin luovuttiin menetelmän toimimattomuuden vuoksi.

Validoinnin tuloksena laite päädyttiin ottamaan käyttöön neulanaarmutuskokeessa. Laajennettu mittausepävarmuus ja toistettavuus olivat hyväksyttävällä tasolla, sekä laboratorioden väliset vertailukokeet tukivat laitteen toimivuutta.

Asiasanat: kulutuskestävyys, maalipinnoite, validointi

Bachelor's Thesis | Abstract

Turku University of Applied Sciences

Chemical Engineering

2024 | 51

Lotta Raiski

## Erichsen scratch hardness tester validation

The aim of this thesis was to validate needle scratch and solvent rub tests for an Erichsen scratch hardness tester that was purchased as a replacement investment. Additionally, as part of the thesis, other wear resistance tests that could be performed with the device were explored. The tests were performed at SSAB Europe's Hämeenlinna product development laboratory.

The goal of the equipment investment was to transition the needle scratch and solvent rub tests to standard methods. The objective of validating the Erichsen's needle scratch device was to determine whether the device can reliably examine the scratch resistance of color-coated steel. The validation determined repeatability, reproducibility, measurement uncertainty, and differences between test methods. Regarding the solvent rub test, the intention was to shift from manual abrasion to using the device. However, this was abandoned due to the inaction of the method.

As a result of the validation, the device was adopted for use in the needle scratch test. The measurement uncertainty and repeatability are at an acceptable level, and inter-laboratory comparison tests support the functionality of the device.

Keywords: coil coating, mechanical durability, validation

# Sisältö

<b>1 Johdanto</b>	<b>6</b>
<b>2 SSAB Europe Oy</b>	<b>8</b>
2.1 Hämeenlinnan tehdas	8
2.2 Maalipinnoituslinja	9
<b>3 Maalipinnoitteen kulutuksen kestävyys</b>	<b>11</b>
3.1 Neulanaarmutus	12
3.2 MEK	12
3.3 Muut hankaustestit	12
<b>4 Validointi</b>	<b>15</b>
<b>5 Työn suoritus</b>	<b>18</b>
5.1 Työturvallisuus	18
5.2 Neulanaarmutus	19
5.2.1 Braive -neulanaarmutuslaite	19
5.2.2 Erichsen -neulanaarmutuslaite	20
5.2.3 Näytematriisi	24
5.2.4 Näytteiden testaus.	24
5.3 Liuotinhankaus	25
5.4 Muut hankaustestit	27
<b>6 Tulokset</b>	<b>30</b>
6.1 Toistettavuus	30
6.2 Mittausepävarmuus	31
6.3 Menetelmien vertailu	32
6.4 Uusittavuus	34
6.5 Muut mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät	37
6.6 Käytettävyys	37
<b>7 Yhteenveto</b>	<b>39</b>

## **Lähteet**

40

## **Liitteet**

Liite 1. Validointisuunnitelma

Liite 2. Neulanaarmutuksen tulokset

Liite 3. Satunnaisvirhe

Liite 4. Menetelmien erot

Liite 5. Laitteen ja visuaalisen määrittelyn ero 5 N tarkkuudella

Liite 6. Laboratorioiden väliset vertailumittaukset t-testi

## **Kuvat**

Kuva 1. Maalipinnoituslinja. (SSAB 2023e).

10

Kuva 2. Braive -neulanaarmutuslaite.

19

Kuva 3. Neulanaarmutusnäytteen valmistelu.

21

Kuva 4. Erichsen -neulanaarmutuslaite.

22

Kuva 5. Testivoiman säätö.

23

Kuva 6. MEK-hankauspää.

26

Kuva 7. Hankauskokeiden testipäät.

28

Kuva 8. Hankaustulokset.

29

Kuva 9. Tulosten vertailu laitteiden ja laboratorioiden välillä.

36

## **Taulukot**

Taulukko 1. Neulanaarmutuksen näytematriisi

24

Taulukko 2. Toistettavuus.

31

Taulukko 3. Menetelmävertailun tulokset.

33

Taulukko 4. Maalinvalmistajan tulokset.

35

# 1 Johdanto

Tämän opinnäytetyön tavoitteena on validoida neulanaarmutus- ja liuotinhankauskokeet korvausinvestointina hankitulle Erichsen - neulanaarmutuslaitteelle. Erichsen -neulanaarmutuslaitteen on tarkoitus korvata vanha naarmunkestävyyden tutkimiseen käytetty laite sekä käsin suoritettava liuotinhankauskoe. Uuden laitteen käyttöönoton ansiosta testit voidaan jatkossa suorittaa standardin mukaisesti. Tämän ansiosta neulanaarmutuskokeen tuloksien silmämääräisestä arviosta pohjamateriaaliin ulottuvan naarmun osalta poistuu arvioijan oman näkemyksen vaikutus. Liuotinhankauskokeen osalta taas testi kyetään suorittamaan vakio parametreilla ja vähentämään työntekijöiden rasitusta käsin tehtävän hankauksen poistuessa. Lisäksi osana työtä tutkitaan muita mahdollisia kulutuksenkestävyyttä tutkivia testimenetelmiä ja arvioidaan miten näitä voitaisiin soveltaa Erichsen -neulanaarmutuslaitteelle.

Neulanaarmutuskokeen tarkoituksena on määrittää maalipinnoitetun teräksen naarmuuntumisherkyys. SSAB Europe Oy:n Hämeenlinnan tuotekehityslaboratoriossa naarmunkeston testaus suoritetaan standardia SFS-EN 13523-12:2017 mukaisesti. Nykyisellään määritystä ei voida suorittaa täysin standardin mukaisesti, sillä naarmunkeston määrittämiseen käytettävän laitteen toiminta perustuu standardista poiketen paineilmaan ja tulosten arviointi tapahtuu silmämääräisesti. Markkinoilla ei ole saatavilla standardin mukaista neulanaarmutuslaitetta, joten validoinnin tavoitteena on osoittaa, että Erichsen -neulanaarmutuslaitteella neulanaarmutuskoe voidaan suorittaa kyseisen standardin mukaisesti. Menetelmän onnistuneen validoinnin jälkeen sille laadittaisiin menetelmäohje, jonka jälkeen se voidaan ottaa käyttöön vanhan menetelmän tilalle.

Osana työtä on tarkoituksena validoida myös maalipinnoitteen kovettumisen testaamiseen käytetty liuotinhankauskoe Erichsen -neulanaarmutuslaitteelle. Tavoitteena on korvata käsin suoritettava hankauskoe laitteella, jolloin hankaus voidaan suorittaa standardin SFS-EN 13523-11:2017 mukaisesti vakioitua voimaa ja hankausnopeutta käyttäen. Liuotinhankauskokeen validoinnista

kuitenkin luovuttiin, sillä testauksen suorittaminen laitteella osoittautui epäkäytännölliseksi. Lisäksi työssä tehtiin selvitys mahdollisista muista kulutuksenkestoja tutkivista menetelmistä, joita voidaan soveltaa Erichsen -neulanaarmutuslaitteelle. Näiden tulosten perusteella voidaan lähteä tekemään lisätutkimusta ja mahdollisesti tulevaisuudessa ottaa uusi menetelmä käyttöön.

## 2 SSAB Europe Oy

SSAB Europe on osa ruotsalaista SSAB-konsernia, joka koostuu kolmesta teräsdivisioonasta: SSAB Special Steels, SSAB Europe ja SSAB Americas. SSAB Europen päätuotteita ovat korkealaatuiset nauha-, levy- ja putkituotteet. SSAB Europen tuotevalikoimaan kuuluvat muun muassa erikoislujat teräkset autoteollisuudelle ja maalipinnoitettu teräs rakennusteollisuudelle. (SSAB 2023a.)

Terästeollisuuden päästöt aiheuttavat jopa 7 % koko maailman hiilidioksidipäästöistä. SSAB:n pyrkimyksenä on mullistaa teräksen tuotanto kahdella uudentyypisellä valmistusmenetelmällä, jotka tuottavat käytännössä fossiilivapaata terästä. Nykyisellään raudan ja hapen erotteluun käytetään hiiltä, mutta HYBRIT hankkeet tavoitteena on siirtyä käyttämään vetyä, jolloin prosessista syntyy hiilidioksidipäästöjen sijaan vettä. HYBRIT-tekniikkaan siirtyminen pienentäisi Ruotsin hiilidioksidipäästöjä jopa 10 % ja Suomen 7 %. Fossil-free-teräs on tarkoituksena saada markkinoille vuonna 2026. Vuonna 2023 markkinoille tuotiin SSAB Zero, joka on valmistettu kierrätetystä teräksestä. (SSAB 2023b; Vattenfall 2023.)

### 2.1 Hämeenlinnan tehdas

SSAB:n Hämeenlinnan tehdas on toiminut vuodesta 1972 lähtien erikoistuen kylmävalssattujen ja metallipinnoitettujen teräslevyjen valmistukseen. Tehdas laajensi toimintaansa seuraavana vuonna aloittaen putkituotannon ja maalipinnoitettujen tuotteiden valmistus aloitettiin vuonna 1977. Tänä päivänä Hämeenlinnan tehtaalla keskeisimpiä valmistustuotteita ovat kylmävalssatut metalli- ja maalipinnoitetut teräskelat, -nauhat, -rainat, ohutseinäputket ja rakenneputket. Hämeenlinnan tehdas työllistää noin 1000 työntekijää. (SSAB 2023c.)

Hämeenlinnan tehtaalla tarvittavat teräskelat valmistetaan Raahessa, mistä ne kuljetetaan junalla Hämeenlinnaan jatkokäsittelyä varten. Hämeenlinnassa kelat

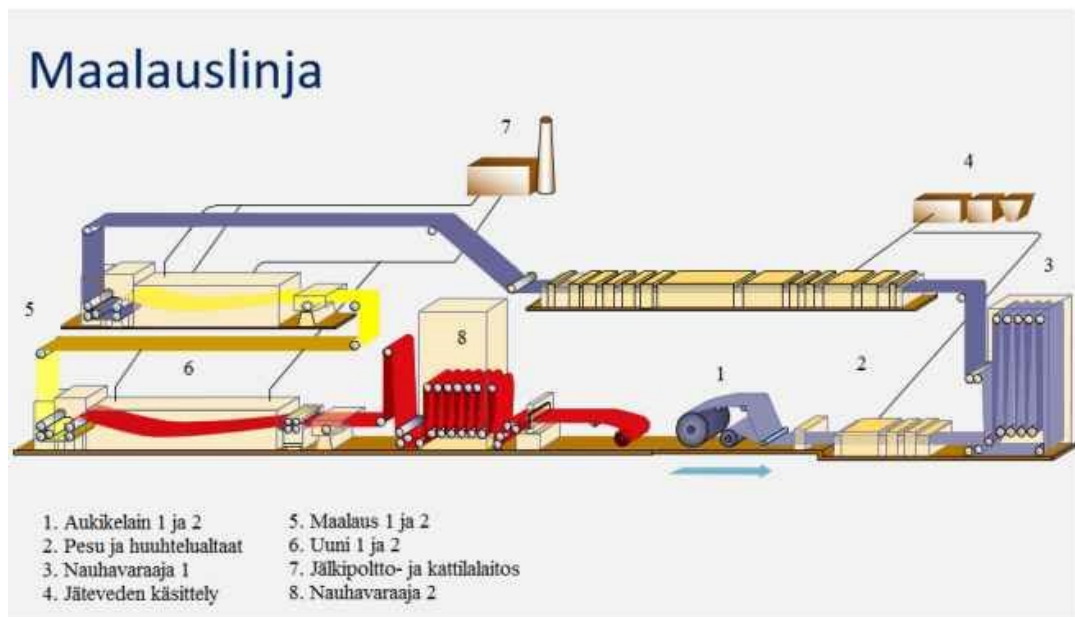


peitataan eli niiden pinnalta poistetaan kemiallisesti oksidihilse puhtaan pinnan saamiseksi seuraavia prosessivaiheita varten. Puhdistetut teräskelat johdetaan tandemvalssaimelle, missä ne kylmävalssataan haluttuun paksuuteen. Valssauksen jälkeen kelat hehkutetaan, jotta teräksen ominaisuudet saadaan valssauksen jälkeen palautettua halutulle tasolle. Lopuksi teräs kuumasinkitään eli teräsnauha johdetaan sulaan sinkkiin korroosionkesto ominaisuuksien parantamiseksi. (SSAB 2023d.)

## 2.2 Maalipinnoituslinja

Hämeenlinnan tehtaalla on käytössä jatkuvatoiminen maalauslinja. Jatkuvan maalauksen mahdollistamiseksi linjassa on kaksi nauhavarajaaja, jotka on esitetty kuvassa 1 kohdissa 3 ja 8. Linjan alkupäässä on kaksi aukikelainta, joista toisesta syötetään teräsnauhaa linjaan ja toinen on valmiudessa. Ensimmäinen nauhavarajaaja mahdollistaa linjan alkupään hetkellisen pysäyttämisen teräsnauhojen yhteen liittämistä varten. Liittämisen aikana nauhavarajaaja tyhjentää varastoaan, jotta loppu linja voi toimia keskeytyksettä. Loppupään varaaja toimii samalla periaatteella. Sitä käytetään pysäyttämään linjan loppupää nauhan katkaisua varten.

Aukikelauksen jälkeen teräsnauha kulkee pesu- ja huuhtelualtaiden läpi, joissa se puhdistetaan alkalisella liuoksella epäpuhtauksien poistamiseksi. Pesun jälkeen kela esikäsitellään kemiallisesti. Esikäsitelty teräsnauha maalataan ylämaalaamossa pohjamaalilla, minkä jälkeen se lämpökäsitellään uunissa maalin kuivaamiseksi. Tämän jälkeen nauha maalataan pintamaalilla ja lämpökäsitellään vielä toistamiseen. Loppupäässä nauha kulkee toisen nauhavarajaan läpi ja se kelataan sopivan kokoisiksi teräskeloiksi.



Kuva 1. Maalipinnoituslinja. (SSAB 2023e).

Jäljempänä tässä raportissa puhutaan näytteiden ajosuunnasta. Ajosuunnalla tarkoitetaan suuntaa, missä nauha liikkuu maalauslinjassa. Kuvassa 1 ajosuunta on esitetty sinisellä nuolella.

### 3 Maalipinnoitteen kulutuksen kestävyys

Ohutlevyterästen maalipinnoittamisella on kaksi päätehtävää; visuaalisen ilmeen parantaminen ja korroosionkeston lisääminen. Pinnoitteelta vaadittavat ominaisuudet vaihtelevat paljon aiotun käyttökohteen mukaan. Pääsääntöisesti maalipinnoite koostuu pohjamaalista ja pintamaalista. Pohjamaalin pääasiallinen tehtävä on valmistella maalattava pinta hyvän adheesioon saavuttamiseksi maalin ja substraatin välillä. Pintamaali viimeistelee visuaalisen ilmeen samalla parantaen korroosionkesto ominaisuuksia. Maalipinnoitteen lisäksi korroosionkestoa voidaan parantaa maalattavan pinnan kemiallisella esikäsitteilyllä. (Lambourne & Strivens 1999, 3–5.)

Maalipinnoitettuihin terätuotteisiin kohdistuu suurta mekaanista rasitusta kuljetuksen, jatkojalostuksen ja käytön aikana. Myös tuotteen ikääntyessä maalipinnoitteen ominaisuudet muuttuvat niiden altistuessa esimerkiksi kosteudelle, hapelle tai UV-säteilylle. Maalipinnoitteen mekaaniset ominaisuudet ovat tärkeitä sen suojaavien ominaisuuksien, että visuaalisen ilmeen ylläpitämisessä tuotteen elinkaaren aikana. Pinnoitteen mekaaniseen kestävyys vaikuttaa eniten pinnoitetyypin ominaisuudet kuten partikkelien koko, muoto ja kovuus, käytetty liuotin, sidosaineet sekä pinnoitteen paksuus. (Koivunen 2018, 12–14; Lambourne & Strivens 1999, 598–599.)

Kulutuksenkestävyyttä tutkitaan menetelmillä, jotka pyrkivät jäljittelemään maalipinnoitetun ohutlevyteräksen altistumista elinkaaren aikana.

Kulutuksenkestävyyttä tutkimalla voidaan arvioida pinnoitteen suoriutumista erilaisissa ympäristöissä ja käyttöolosuhteissa. Samalla saadaan tietoa korroosionkestävyydestä ja voidaan ennustaa tuotteiden käyttöikä.

Maalipinnoitteen naarmuuntumisen ja kulutuksen kestävyttä voidaan tutkia kolmella eri menetelmällä: yksittäisnaarmutestit, hankaavalla materiaalilla hankaaminen ja materiaalihiukkasten pudottamisella tai iskeyttämisellä pintaan.

(Jyrkäs & Vuorio 2009, 2.) Muut hankaustestit -otsikon alla käsitellään abrasiivista kulumista testaavia menetelmiä.

### 3.1 Neulanaarmutus

Neulanaarmutus on testimenetelmä, jolla tutkitaan maalipinnoitteiden naarmunkestävyyttä yksittäisten naarmujen avulla. SFS-EN 13523-12:2017-standardin mukaan neulanaarmutuskokeessa tylppä testikärki liikkuu pinnoitetta pitkin 35 m/s nopeudella vähintään 50 mm matkan valitulla voimalla. Pinnoitteen läpäisy määritetään sähkönjohtavuuden avulla eli neulan koskettaessa substraattia laite havaitsee syntyvän sähkövirran. Tulos on suurin voima, minkä pinnoite kestää ennen läpäisyä sinkkipintaan. (SFS-EN 13523-12:2017, 5–7.)

### 3.2 MEK

Liuotinhankauksen ensisijainen tavoite on tutkia maalipinnoitteen kovettusmisastetta. Liuotinhankauksessa näytettä hangataan pehmeällä liuottimella (butanoni) kostutetulla hankausmateriaalilla. Testissä yksi hankaus on vähintään 75 mm pitkä edestakainen hankausliike. Hankausmateriaalin tulee pysyä kosteana koko testin ajan ja liikkeen olla jatkuvaa. Hankaus suoritetaan näytteen maalaussuunnan mukaisesti. Työn suorituksen aikana kokeellisesti selvitetään sopiva hankausten lukumäärä, jotta testituloksiin saadaan riittävästi eroja. MEK-hankauksessa tulokset arvioidaan visuaalisesti, joten testaajan näkemyksellä voi olla vaikutuksia tuloksien arvioimiseen. (SFS-EN 13523-11:2019, 5–7.)

### 3.3 Muut hankaustestit

Erilaiset hankaustestit simuloivat maalipinnoitteen naarmuuntumista ja kulumista tyypillisissä elinkaaren aikaisissa olosuhteissa. Näitä ovat esimerkiksi peltikaton asennus ja auton pesu. Abrasiivista kulumista tutkivia testejä ja standardeja on useita. Periaatteena kaikissa testimenetelmissä on hangata pinnoitetta erilaisilla hankausmateriaaleilla simuloiden kulutusta.

Suoraan Erichsen -neulanaarmutuslaitteelle soveltuva standardia ei ole olemassa, joten tässä työssä on tarkoituksena ideoida mahdollisia testimetodeja ja arviointitapoja tuloksille. Alla on lyhyesti esitetty erityyppisiä testejä ja standardeja.

Märkähankaustesteillä simuloidaan pesusta (esimerkiksi auton pesu) johtuvaa kulutusta. Hankausmateriaalina voidaan käyttää esimerkiksi harjaa, sientä, kangasta tai muuta soveltuva materiaalia. Tuloksia arvioidaan kiillon muutoksen tai massahäviön avulla. Märkähankaustesteille on useita standardeja kuten ASTM D4213-08, ISO 11998:2006 ja SFS-EN ISO 20566:2005: (Jyrkäs & Vuorio 2009, 7–8, 11–12.)

Yksi yleisimmistä hankauksenkestävyyden tutkimiseen käytetyistä testeistä on taber-abraasio. Taber kokeessa näyte asetetaan pyörivälle levyille kahden vastakkaisiin suuntiin pyörivän kulutuspyörän alle. Hankausmateriaali vaihtelee käytetyn standardin mukaan. Vaihtoehtoja ovat muun muassa alumiinioksidi- tai piikarbidipartikkeleista valmistetut kulutuspyörät, hiekkapaperi tai kumi. Tuloksia voidaan arvioida laskemalla massahäviö tietyn kierrosmäärän jälkeen tai määrittämällä kierrosmäärä, jonka jälkeen pohjamaali paljastuu. Taber-abraasiolle soveltuvia standardeja ovat SFS-EN 13523-16, ASTM D1044, ASTM D4060, SFS-EN ISO 7784-1:2023 ja SFS-EN ISO 7784-2:2023. (Jyrkäs & Vuorio 2009, 10–11.)

Crocmeter-koe on alun perin tekstiileille kehitetty, mutta menetelmä soveltuu myös maalipinnoitetulle teräkselle. Testissä näytettä hangataan edestakaisin liikkein hankausmateriaalina, joka voi olla esimerkiksi hiomapaperia tai kangasta. Tuloksia arvioidaan kiillon muutoksen avulla, pinnoitteen puhkikulumiseen vaadittavana hankausmääränä tai pinnoitteen ohentumisena tietyn hankausmäärän jälkeen. (Vuorio & Jyrkäs 2009, 9.)

Hiontamenetelmässä näytettä hangataan lineaarisella liikkeellä metallipyörään kiinnitetyn hiomapaperin avulla. Pyörä kääntää tuoreen hankauspinnan aina kaksoishankauksen jälkeen. Tulos saadaan massahäviönä valitun hankausmäärän jälkeen. (SFS-EN ISO 7784-3:2022.)

Kulumisenkestävyyttä voidaan tutkia myös käyttämällä hankauksessa hankauspään lisäksi abrasiivista ainetta. Kumipyöräabraasio on standardin ASTM G65 mukainen menetelmä. Näytettä vasten asetetaan pyörivä kumipyörä, jonka väliin syötetään hiekkaa. Tulos saadaan massahäviönä. Hankauksenkesätyyskokeessa (ASTM D2486-96) näytettä hangataan nylonharjalla abrasiivia sisältävän suspension kanssa. Tulos on hankausmäärä, jolla pinnoite saadaan hangattua pois testialueelta. (Jyrkäs & Vuorio 2009, 11, 13–14.)

## 4 Validointi

Validointi on keskeinen vaihe analyysimenetelmän luotettavuuden ja pätevyysominaisuuksien arvioinnissa. Validoinnin tarkoituksena on osoittaa, että menetelmä soveltuu aiottuun käyttötarkoitukseen ja täyttää sille asetetut vaatimukset. Validointiprosessi koostuu useista vaiheista, jotka ovat validointisuunnitelma, kokeiden suorittaminen, tulosten tilastollinen arviointi ja dokumentointi. (Mäkinen ym. 1996, 6.)

Validoinnin avulla hankitaan tietoa siitä, millä varmuudella määrittäminen voidaan suorittaa. Saadut tulokset toimivat perustana tarvittavien toimintatapojen määrittämiseksi, jotta varmistetaan, että menetelmä toimii odotetusti. Jos kyseessä on standardimenetelmä, validointituloksia verrataan standardissa esitettyihin vaatimuksiin. (Hiltunen ym. 2011, 24–26; Mäkinen ym. 1996, 6–8.)

Validoinnin laajuus riippuu menetelmän käyttötarkoituksesta, sisällöstä ja käytetystä analyysitekniikasta. Esimerkiksi uuden menetelmän validointi tulee suorittaa perusteellisemmin, kuin standardimenetelmän validointi. Validoinnin aste kannattaa määrittää mahdollisimman varhaisessa vaiheessa, mutta menetelmä ja validointisuunnitelma saattavat muuttua validoinnin edetessä. (Hägg 2016, 7; Mäkinen ym. 1996, 7–8.)

Validoinnista laaditaan validointisuunnitelma ennen työn aloittamista. Osana validointisuunnitelmaa kuvataan validoinnin kohde ja sen soveltamisala näytematriiseineen. Näytematriisi valitaan niin, että se kattaa mahdollisimman hyvin eri näyteryhmät, joihin menetelmää on tarkoitus soveltaa. Lisäksi validointisuunnitelmassa kuvataan vastuuhenkilöt, tavoiteaikataulu, laitteet ja tilat sekä näille mahdollisesti asetetut erityisvaatimukset.

Validointisuunnitelmassa määritellään myös validoinnin laajuus, sekä hyväksymiskriteerit. (Hägg 2016, 7–14.)

## **Toistettavuus**

Toistettavuus (repeatability) on yksi täsmällisyyden mittari, jolla tarkoitetaan menetelmän kykyä toistaa samoja mittaustuloksia, kun mittaukset suoritetaan lyhyellä aikavälillä samoissa olosuhteissa. Toistettavuus voidaan määrittää tekemällä useita rinnakkaismäärytyksiä erityyppisistä näytteistä. Toistettavuutta arvioidaan keskihajonnan avulla. (Hiltunen ym. 2011, 19; Mäkinen ym. 1996, 40.)

## **Uusittavuus**

Uusittavuus (reproducibility) on toinen täsmällisyyden mittari. Uusittavuus tarkoittaa mittaustulosten välistä yhtäpitävyyttä, kun mittaukset suoritetaan pitkällä aikavälillä tai mittauksissa muutetaan jotain oleellista tekijää kuten mittauslaitetta tai mittausten suorituspaikkaa. Laboratorion sisäistä uusittavuutta voidaan arvioida suorittamalla mittauksia pitkällä aikavälillä. Laboratorioiden välistä uusittavuutta taas tutkitaan suorittamalla laboratorioiden välisiä vertailukokeita. Uusittavuusvaihtelu on yleensä suurempaa kuin toistettavuusvaihtelu. Laboratorion välisiin vertailukokeisiin osallistumalla saadaan tietoa menetelmän pätevydestä ja vertailukelpoisuudesta. Uusittavuuskokeiden tuloksia voidaan hyödyntää mittausepävarmuuden arvioinnissa. (Hägg 2016, 32; Mäkinen ym. 1996, 40, 50.)

## **Satunnaisvirhe**

Satunnaisvirhe (random error) on läsnä kaikissa analyysissä eikä sitä voida ennustaa. Satunnaisvirhettä voidaan pienentää suorittamalla riittävä määrä rinnakkaisia mittauksia, jolloin mittausten keskiarvo lähestyy oikeaa arvoa. Satunnaisvirheen suuruus voidaan määrittää keskihajonnan ja suhteellisen keskihajonnan avulla. (Jaarinen & Niiranen 2005, 32.)



## **Systemaattinen virhe**

Systemaattinen virhe (systematic error) on mittausvirheen osa, joka aiheuttaa mittauksen poikkeaman todellisesta arvosta samalla tavalla joka kerta, kun mittaus suoritetaan. Systemaattinen virhe voi johtua esimerkiksi mittauslaitteen kalibroinnin puutteista, mittausmenetelmän epätarkkuudesta tai muista järjestelmällisistä tekijöistä, jotka vaikuttavat tuloksiin. Systemaattinen virhe voidaan määrittää käyttämällä varmennettua vertailumateriaalia tai vertailumateriaalin puuttuessa toista luetettavaksi havaittua analyysimenetelmää. Systemaattinen virhe tulee pyrkiä tunnistamaan ja poistamaan mittauksista. (Jaarinen & Niiranen 2005, 34.)

## **Mittausepävarmuus**

Mittausepävarmuus (uncertainty) kuvaa rajoja, joiden välissä mittaustuloksen todellisen arvon voidaan olettaa olevan valitulla todennäköisyydellä. Mittausepävarmuutta arvioitaessa tulisi huomioida kaikki mahdolliset mittaamiseen vaikuttavat epävarmuustekijät. Mittausepävarmuuden määrittämisessä käytettävät epävarmuustekijät voidaan jakaa kahteen luokkaan. Tyypin A epävarmuudet voidaan määrittää tilastollisin menetelmin. Sen sijaan tyypin B epävarmuuksia ei voida määrittää tilastollisin menetelmin. Usein mittausepävarmuutta arvioidaan systemaattisen virheen ja satunnaisvirheen avulla. (Hiltunen ym. 2011, 38; Mäkinen ym. 1996, 53.)

## 5 Työn suoritus

Ennen kokeellisen osuuden aloitusta laadittiin validointisuunnitelma, joka on nähtävillä liitteessä 1. Työn ensimmäisessä vaiheessa suoritettiin neulanaarmutuksen näytteiden testaus. Tämän jälkeen siirryttiin liuotinhankaukseen ja muiden kulutuksen kestävyyttä mittaavien menetelmien pariin. Neulanaarmutuskokeiden tuloksille tehtiin tilastollista tarkastelua tarvittavien validointiparametrien laskemiseksi.

### 5.1 Työturvallisuus

Näytteiden turvallisen testauksen takaamiseksi on huomioitava työturvallisuuteen liittyvät seikat. Näytteitä tulee aina käsitellä viiltosuojahanskoja käyttäen, sillä pellin reuna voi olla hyvin terävä. Lisäksi laboratoriossa käytetään aina turvakenkiä sekä suojahousuja ja -takkia suojaamaan ihoa viiltohaavoilta ja kemikaaliroiskeilta.

Neulanaarmutuskoetta suorittaessa on tärkeää muistaa, että käynnissä olevan laitteen neulaan ei saa koskea. Tarvittaessa naarmusta syntyvää pinnoiteroskaa voidaan poistaa näytteeltä ja neulan kärjestä pensseliä apuna käyttäen. Braive -neulanaarmutuslaitteessa naarmu tehdään molemmin käsin yhtäaikaaisesti nappia painamalla, joten riski käsien päätymiseen laitteen liikkuvien osien väliin on pieni. Erichsen -neulanaarmutuslaitteessa taas ei ole vastaavanlaista turvaominaisuutta, joten on työn suorittajan vastuulla pitää kädet irti laitteesta naarmua tehtäessä.

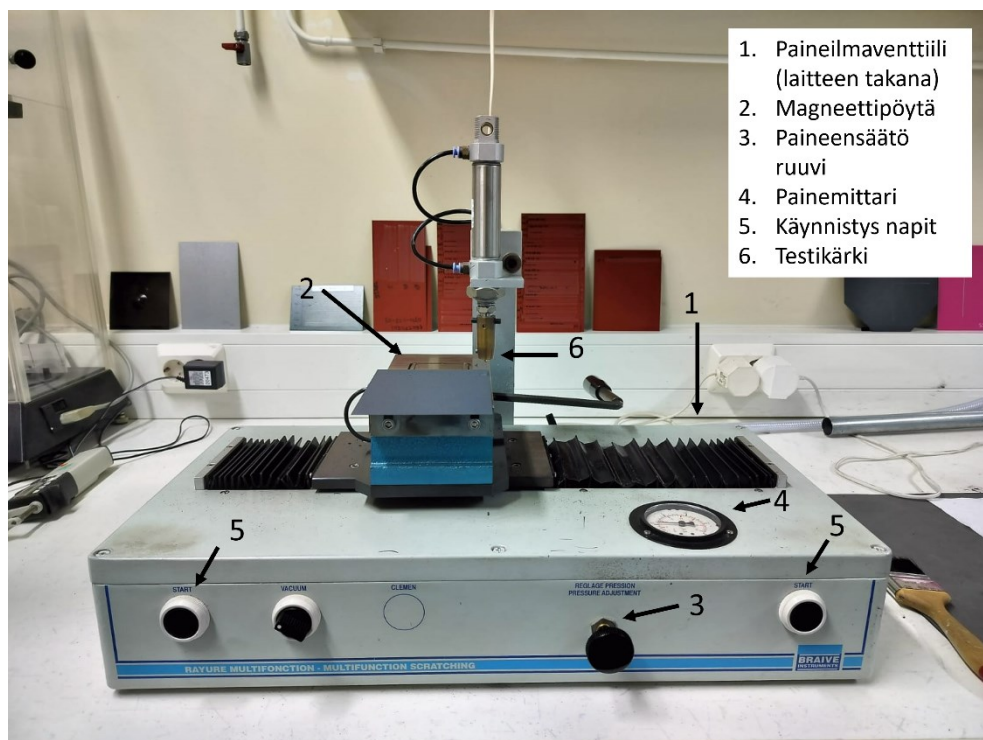
Liuotinhankauksessa käytetään MEK (metyylietyyliketoni) -liuosta eli butanonia. Butanoni on helposti syttyvä ja haihtuva neste, ärsyttää voimakkaasti silmiä ja toistuvassa käytössä aiheuttaa ihon kuivumista tai halkeilua. Tästä syystä butanonia tulee aina käsitellä vetokaapissa soveltuvia suojakäsineitä ja silmiensuojainta käyttäen. (ISVET 2019.)

## 5.2 Neulanaarmutus

Tässä osiossa esitellään neulanaarmutuksen validoinnissa käytetyt laitteet, näytematriisi sekä työn suoritus.

### 5.2.1 Braive -neulanaarmutuslaite

Braive -neulanaarmutuslaitetta käytetään maalipinnoitettujen teräsohutellevynäytteiden naarmunkestävyyden määrittämiseen. Menetelmä mukailee standardia SFS-EN 13523-12:2017. Standardista poiketen laitteen toiminta perustuu paineilmaan, ja laite ei ilmoita tulosta sähkönjohtavuuden perusteella, vaan tulosten tulkinta tapahtuu visuaalisesti. Tuloksia tulkittaessa naarmun kummastakin reunasta jätetään arvioimatta 15 mm, sillä laite standardista poiketen ei kykene laskemaan neulaa hellästi testikappaleelle. Kuvassa 2 on kuvattu laite ja sen osat.

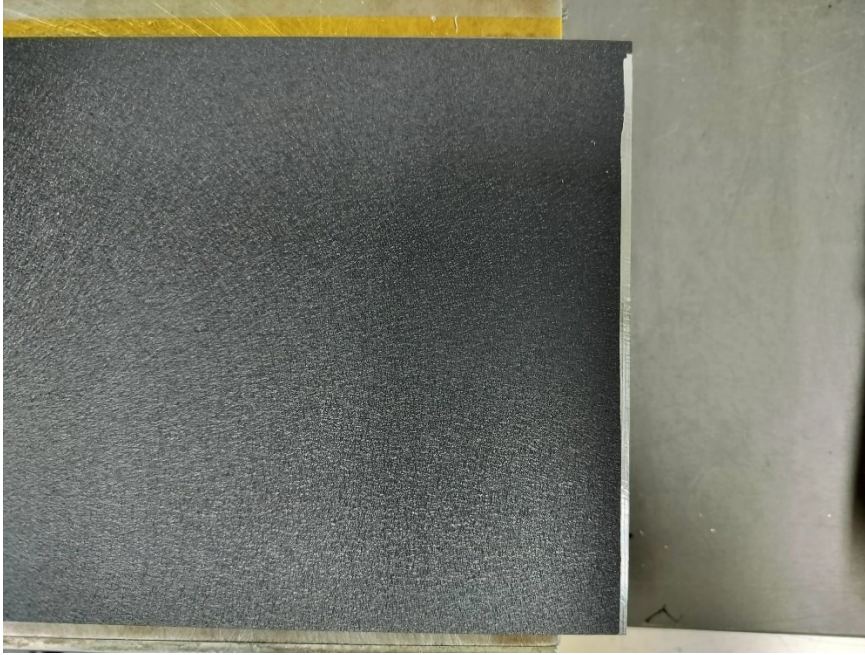


Kuva 2. Braive -neulanaarmutuslaite.

Testattavat näytteet leikataan 11x15 cm kokoon niin, että näytteen pitkä sivu on ajosuunnan mukainen. Naarmunkestävyyttä tutkittaessa laitteeseen kiinnitetään pneumaattisen sylinterin päässä olevaan istukkaan halkaisijaltaan 1 mm oleva naarmutuskärki. Naarmutettava näyte kiinnitetään laitteeseen magneettipöydälle. Painetta säädetään paineensäätöruuvilla halutulle tasolle 0,1 bar tarkkuudella välillä 0,2–2,5 bar. Naarmu syntyy, kun laite laskee testikärjen kohtisuoraan naarmutettavaa näytettä vasten ja näytetaso liikkuu naarmutusterää vasten. Tämän jälkeen neula nousee ylös ja laite palaa alkuperäiseen asentoon. Tulos saadaan baareina ja ne voidaan muuntaa newtoneiksi laboratorion työohjeistuksen liitteenä olevaa muuntotaulukkoa käyttäen.

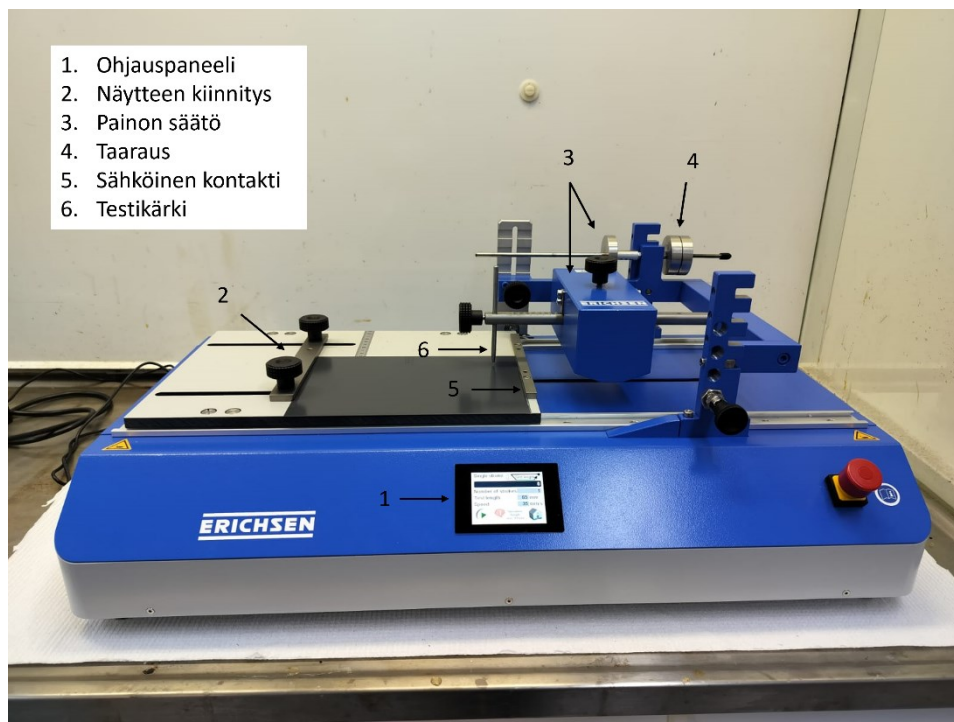
#### 5.2.2 Erichsen -neulanaarmutuslaite

Erichsen -neulanaarmutuslaite on suunniteltu pintojen ja materiaalien mekaanisen kestävyuden testaamiseen. Sähkönsäätöruuvien tunnistamiseksi laite tarvitsee pinnoittamattoman kontaktin, joten näytteistä tulee poistaa maali reunasta kuvan 3 mukaisesti. Maalinpoistoa varten näyte voidaan kiinnittää magneettipöydään ja reunasta raaputetaan pinnoite siihen tarkoitetulla työkalulla.



Kuva 3. Neulanaarmutusnäytteen valmistelu.

Näyte asetetaan laitteeseen niin, että puhdistettu reuna asettuu kuvan 4 kohdassa 5 näkyvää kappaletta vasten. Näyte kiinnitetään laitteeseen kuvan 4 kohdassa 2 olevan osan avulla, jotta se pysyy testauksen aikana mahdollisimman liikkumattomana.

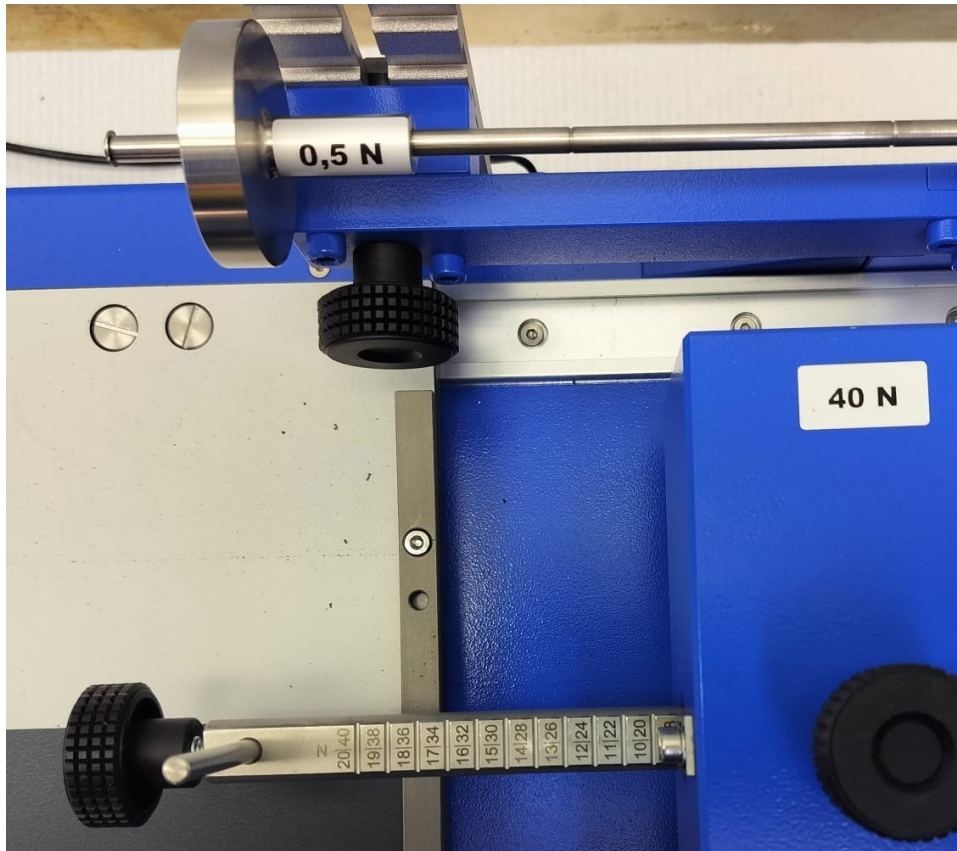


Kuva 4. Erichsen -neulanaarmutuslaite.

Ennen testauksen aloittamista laitteen testikärki tulee nostaa ylös pinnasta, jotta laite voi hakea näytetasolle ja testikärjelle nollakohdat. Neulanaarmutuskoetta suoritettaessa tulee myös naarmun syvyys säätää. Neulan kärki asetetaan näytteen pintaan ja laite nostaa sen sopivalle korkeudelle. Tämän jälkeen kuvassa 4 näkyvää kohtaa 4 sormella kevyesti napauttamalla varmistetaan laitteen taaraus. Testikärjen tulisi liikkua napautettaessa hieman ylöspäin, mutta ei kuitenkaan jäädä yläasentoon. Tasapainoasemaa voidaan säätää kuvan 4 kohdassa 4 näkyviä vastapainoja liikuttamalla.

Laitteeseen on saatavilla kaksi painoa, joilla voidaan saavuttaa 20 N ja 40 N voimat, sekä lisäpaino. Testauksessa käytettävä voimaa säädellään painoa liikuttamalla. Kuvassa 5 on esitetty painon säätöön liittyvät mitta-asteikot. Kuvassa 5 ylempänä näkyvällä pienellä sylinterin mallisella painolla saadaan lisättyä 0,5 N voima, kun käytetään pienempää testipainoa, tai 1 N voima, kun käytetään suurempaa testipainoa. Kuvassa 5 alempana näkyvää painoa liikutettaessa luetaan kuvassa 5 näkyvää mitta-asteikkoa. Käytettävä mitta-

asteikko määräytyy valitun painon mukaan. Valmistajan ohjeen mukaan lisäpainon kanssa käytettävään mitta-asteikkoon lisätään 20 N.



Kuva 5. Testivoiman säätö.

Esimerkiksi kuvassa 5 alapuolella näkyvä paino on kohdassa 18 N ja ylempänä näkyvä pieni paino säädetty 1 N kohdalle eli kuvassa 5 on valittuna 19 N voima. Jos tähän lisättäisiin lisäpaino olisi säädetty voima 39 N.

Varsinainen testaus suoritetaan samalla tavalla, kuin Braive - neulanaarmutuslaitteella. Eli laite laskee testikärjen kohtisuoraan näytettä vasten ja naarmu syntyy testitason liikuessa naarmutusterää vasten. Laitteen havaitessa kontaktin substraatin kanssa näytölle ilmestyy teksti, joka ilmoittaa pinnoitteen läpäisystä.

### 5.2.3 Näytematriisi

Standardin SFS-EN 13523-12:2017 mukaan menetelmä ei anna tarkkaa tulosta strukturoiduille, pehmeille tai sähköä johtaville pinnoitteille. Testattaviin näytteisiin valittiin erityyppisiä pinnoitteita, jotta naarmunkestoja voitiin tutkia mahdollisimman laajasti 0–60 N mittausalueella ja samalla voitiin arvioida menetelmän tarkkuutta pinnoitteille, joille standardin SFS-EN 13523-12:2017 mukaan menetelmä ei anna tarkkaa tulosta. Näytematriisi on esitetty taulukossa 1.

Taulukko 1. Neulanaarmutuksen näytematriisi

Pinnoitetyyppi	Näytenumero
Sileä	1
	2
Strukturoitu	3
	4
Rypytetty	5
	6
Metallic	7
	8
	9
Paksukalvo	10
	11
Primer	12
	13
Näyte 1, 6 ja 7 toinen tuotantoerä	14
	15
	16

### 5.2.4 Näytteiden testaus.

Neulanaarmutuskokeiden tarkoituksena oli verrata Braive - neulanaarmutuslaitteella ja Erichsen -neulanaarmutuslaitteella saatuja tuloksia. Tuotekehityslaboratorio ei ole olosuhdekontrolloitu, joten kaikki rinnakkaisnäytteet testattiin aina saman päivän aikana mahdollisten

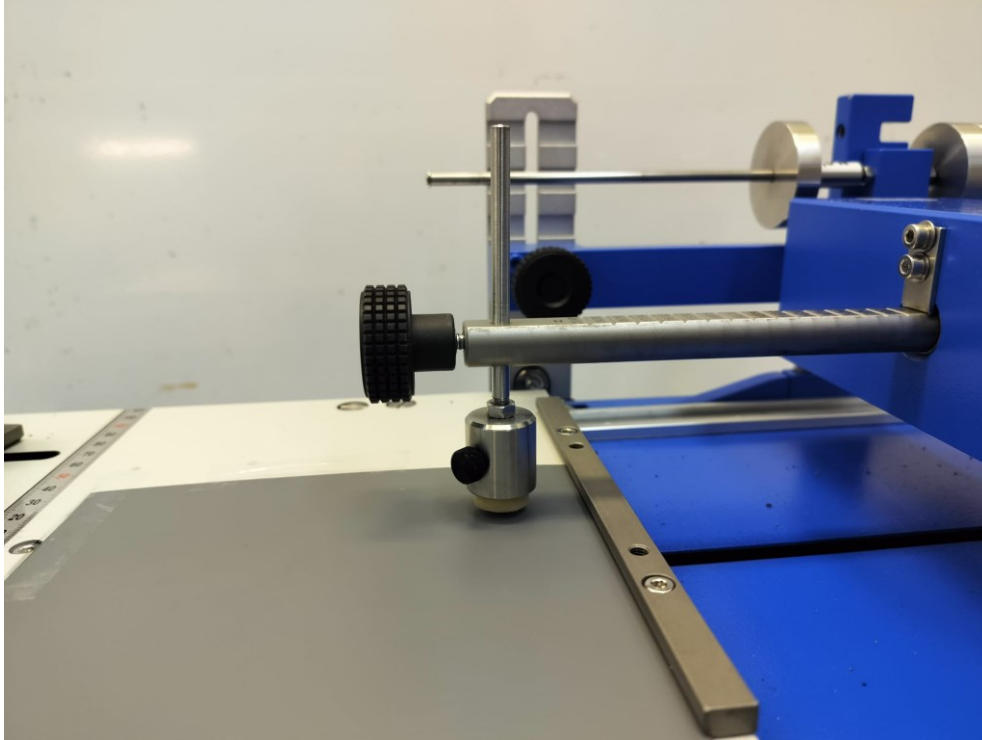


olosuhdemuutosten minimoimiseksi. Naarmuuntumisenkestoa voidaan tutkia pohjamaaliin tai perusaineeseen asti. Tässä työssä tutkitaan vain koko pinnoitteen läpäisyyn vaadittavaa voimaa. Jos sinkkipinta havaitaan kahdella kolmesta naarmusta, katsotaan maalipinnoite läpäistyksi. Tulos on suurin voima, jonka pinnoite kestää ennen läpäisyä sinkkipintaan. Näytteiden testaus aloitettiin määrittämällä naarmunkesto Braive -neulanaarmutuslaitetta käyttäen. Tuloksen määrittämiseksi näytteeseen tehdään 0,1 bar välein jokaisella voimalla kolme naarmua, kunnes pinnoite katsotaan läpäistyksi. Näytekappale tutkitaan hyvässä valaistuksessa, mikä helpottaa paljastuvan sinkkipinnan havaitsemista. Braive -neulanaarmutuslaitteella testattiin näytteet 1–13 ja jokaisesta näytteestä otettiin kolme rinnakkaista tulosta. Tulokset on esitetty liitteessä 2.

Testit toistettiin jokaiselle näytteelle Erichsen -neulanaarmutuslaitteella. Tulokseksi kirjattiin laitteen sähköjohtavuuden perusteella ilmoitettu tulos ja visuaalisella tarkastelulla havaittu tulos. Toistettavuuden tutkimiseksi näytteistä 1, 6, 7, 10 ja 11 tehtiin lisämittauksia kolmena erillisenä päivänä niin, että jokaisesta näytteestä saatiin yhteensä yhdeksän rinnakkaista tulosta. Lisäksi näytteille 1, 6 ja 7 valittiin toisesta tuotantoerästä olevat lisänäytteet tuotteen sisäisen hajonnan tutkimiseksi. Tulokset on esitetty liitteessä 2.

### 5.3 Liuotinhankaus

MEK-kokeiden tarkoituksena oli verrata käsin ja laitteella suoritettavien hankauksen tuloksia. Ensimmäisenä vaiheena oli päättää käytettävä hankausmateriaali. Käsin suoritettavaan liuotinhankaukseen käytetään kuitupyyhettä. Kuitupyyhkeen käyttäminen laitteessa osoittautui kuitenkin mahdottomaksi, joten hankaukseen käytettiin kuvassa 6 näkyvää huopatyynyä.



Kuva 6. MEK-hankauspää.

Standardin mukaan hankaus tulee suorittaa  $0,05 \pm 0,01$  MPa paineella. Hankauskappaleen halkaisija on noin 1,6 cm, joten tarvittava voima laskettiin seuraavan kaavan mukaan:

$$F = pA = 0,05 \text{ MPa} * \pi * (8 \text{ mm})^2 \approx 10 \text{ N}$$

Laitteen mukana tuli myös neuloja, jotka olivat suunniteltu MEK:n lisäämiseen. Huopatyynyä pitelevän adapterin varsi on ontto, mihin voitiin neulalla ruiskuttaa liuotinta mistä se imeytyy huopatyynyyn. Neulat olivat kuitenkin teräväkärkisiä, mikä loi turhan pistosriskin. Myös lisättävän liuottimen määrää oli hyvin haastava kontrolloida, minkä seurauksena MEK:iä helposti valui pitkin laitetta. Neulaa toimivammaksi tavaksi osoittautui lisätä liuotin dekanterilasiin, missä testikärjen pystyi kastamaan. Testin aikana liuotinta taas oli helpoin lisätä laitteen ollessa yläasennossa suoraan pesupullosta huolehtien, että ylimääräinen liuotin valuu alle asetettavaan dekanterilasiin.

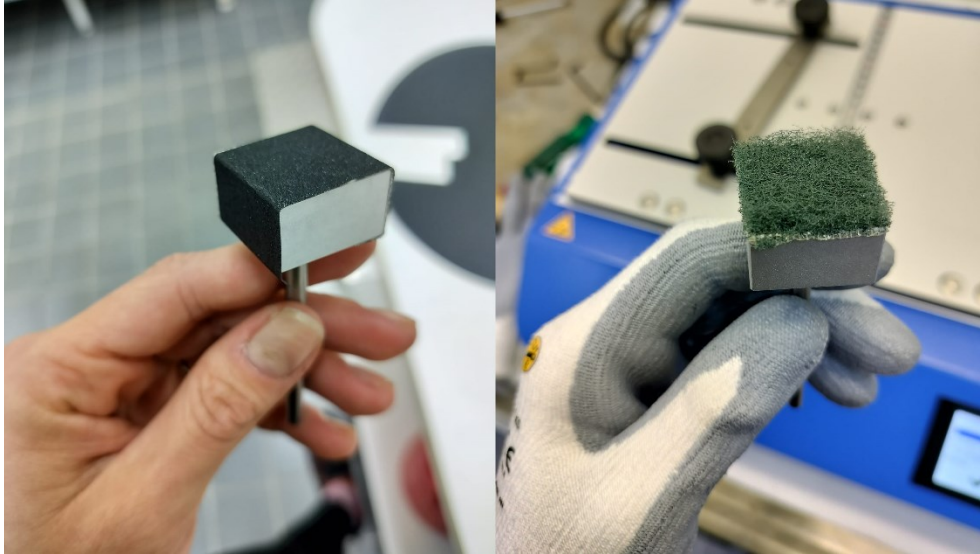
Työn järkevöittämiseksi käsin hangattavien näytteiden hankauksen maksimi määräksi sovittiin 300 ja laitteella näytteet oli tarkoitus hangata aina läpäisyyn

asti. Työn ensimmäiseksi näytteeksi valitsin pelkän pohjamaalin (näyte 13). Pian aloittamisen jälkeen kävi kuitenkin ilmi, että pinnoitteet kestivät huomattavasti odotettua paremmin ja kyseinen pohjamaali vaatikin noin 1100 hankausta ennen maalin läpäisyä. Koska pelkkä pohjamaali kesti hankausta näin hyvin todettiin, ettei muiden pinnoitteiden testaaminen ole mielekästä kohtuuttoman suuren hankausmäärän vuoksi. Huolena oli myös laitteen jatkuva liuotinaltistus ja sen mahdollinen vaikutus laitteen osien kestävyys. Edellä mainittujen tekijöiden ja huonon käytettävyyden vuoksi MEK-hankauksesta laitteella päätettiin luopua eikä validointia suoritettu tältä osin.

#### 5.4 Muut hankaustestit

Muiden mahdollisten hankaustestien testaamisen tavoitteena on luoda ehdotelma menetelmistä ja arviointitavoista, mitä mahdollisesti voidaan laboratoriossa jatkossa ottaa käyttöön. Työ aloitettiin suunnittelemalla testauksessa käytettävät hankausmateriaalit ja kokeilemalla näiden kiinnitystä laitteeseen. Seuraavaksi luotiin testaus suunnitelma ja tulosten pohjalta suunniteltiin menetelmien tuloksille arviointitapa.

Hankausmateriaaleiksi valikoitui P180 hiekkapaperi ja karhunkieli, sillä näitä käytetään yleisesti kulutuksenkestävyyttä tutkivissa kokeissa ja niitä on helposti saatavilla. Hankausmateriaalit kiinnitettiin kaksipuoleisella teipillä (kuva 7) laitteen mukana tulleeseen kappaleeseen.

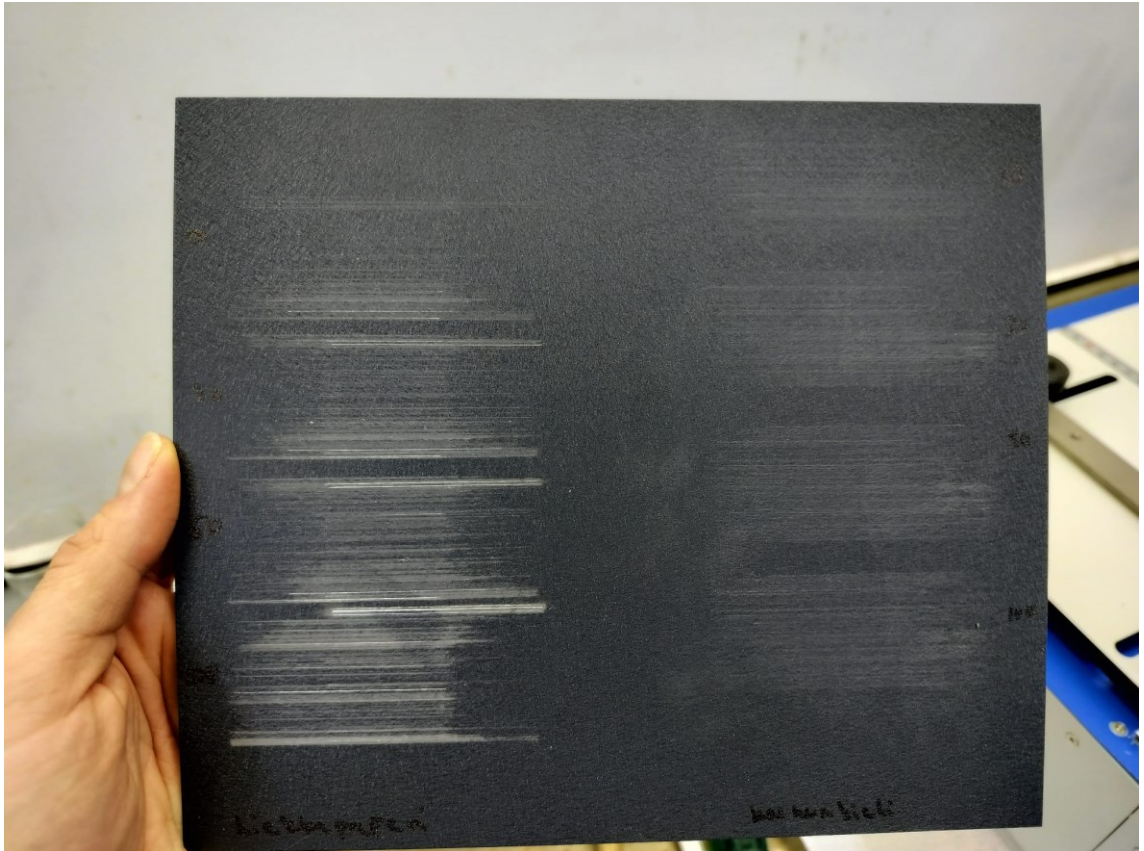


Kuva 7. Hankauskokeiden testipäät.

Työhön valittiin viisi erityyppistä pinnoitetta, jotta saadaan hyvä kokonaiskuva syntyvästä hankausjäljestä. Jokaista pinnoitetta hangattiin kummallakin hankausmateriaalilla 10, 30, 50 ja 100 kertaa. Yhdellä hankauksella tarkoitetaan edestakaista hankausliikettä. Hankausvoimaksi valittiin 2 N. Hankausjäljen pituus on 50 mm ja nopeus 65 mm/s.

Hiekkapaperilla hangatessa ongelmaksi muodostui näytteiden kaarevuus. Näytteitä ei saa kiinnitettyä laitteeseen riittävän tiukasti kaarevuuden täydelliseksi poistamiseksi, joten hankausjälkeä ei syntynyt koko hankauspään alueelle. Ongelma voisi mahdollisesti ratketa leikkaamalla kapeammat näytekappaleet, jolloin kaarevuuden vaikutus pienenesi. Hiekkapaperi hankauksessa havaittiin, että neulanaarmutuksessa paremmin kestäneet näytteet kestävät todennäköisesti myös hankausta paremmin.

Karhunkielellä hangattaessa näytteisiin ei saatu aikaan merkittävää kulumista tai eroja edes hankausvoimaa lisäämällä. Kuvassa 8 vasemmanpuoleiset hankausjäljet on saatu aikaan hiekkapaperilla ja oikeanpuoleiset karhunkielellä. Kun karhunkielellä hangatusta alueesta pyyhittiin maalipöly, oli hankausjälkeä hyvin vaikea erottaa.



Kuva 8. Hankaustulokset.

Testitulosten arviointimenetelmänä voitaisiin käyttää esimerkiksi kaksiosaista visuaalista arvostelua. Tällöin testissä käytettäisiin vakioitua hankausmäärää ja tulos arvioitaisiin sinkkiin ulottuvien naarmujen määrän ja hankausjäljen näkyvyyden perusteella. Arvioinnin avuksi voitaisiin laatia kuvakatalogi eri asteisista kulumisjäljistä.

## 6 Tulokset

Tässä osiossa on esitelty neulanaarmutuskokeen validointiin vaadittavat laskut tuloksineen, sekä arvio laitteen käytettävyydestä.

### 6.1 Toistettavuus

Neulanaarmutuskokeen toistettavuutta arvioitiin 84 mittaustuloksen avulla. Näytteet testattiin useana päivänä samalla menetelmällä saman mittaajan toimesta. Näytteille laskettiin keskiarvot kaavalla 1 ja keskihajonnat kaavalla 2.

$$\bar{x} = \frac{\sum x_i}{n}, \quad (1)$$

missä

$x_i$  = yksittäinen mittaustulos

$n$  = mittaustulosten lukumäärä

$$s = \sqrt{\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n-1}}, \quad (2)$$

Toistettavuutta arvioitiin 0–60 N mittausalueella yhdistetyn suhteellisen keskihajonnan avulla. Yhdistetty suhteellinen keskihajonta voidaan laskea seuraavaa kaavaa käyttäen (Mäkinen ym. 1996, 49):

$$s_w = \sqrt{\frac{1}{n} \sum s_{r_i}^2}, \quad (3)$$

missä

$s_w$  = Yhdistetty suhteellinen keskihajonta

$n$  = mittaustulosten lukumäärä

$s_r$  = Näytteen keskihajonta

Tällöin toistettavuus 95 % todennäköisyydellä voidaan laskea kaavalla 4 (Jaarinen & Niiranen 2005, 34):

$$r = 2\sqrt{2}s_w, \quad (4)$$

Laitteen toistettavuudeksi 0–60 N mittausalueella saadaan 95 % todennäköisyydellä 12,3 %. Laskut on esitetty taulukossa 2.

Taulukko 2. Toistettavuus.

Näyte	$\bar{x}$	s	suhteellinen keskiahajonta (%)
1	29,0	0,71	2,438
2	19,3	0,58	2,986
3	20,3	0,58	2,839
4	28,7	1,15	4,028
5	15,0	1,00	6,667
6	22,7	1,80	7,953
7	12,3	0,58	4,681
8	16,3	1,53	9,352
9	34,0	1,73	5,094
10	51,3	2,45	4,772
11	57,7	1,15	2,002
12	3,6	0,88	24,804
13	12,6	1,81	14,420
14	26,5	1,05	3,958
15	26,7	4,59	17,212
16	14,3	1,97	13,719
$s_w$ (%)			4,33
r (%)			12,25

## 6.2 Mittausepävarmuus

Mittausepävarmuus koostuu yksittäisistä epävarmuustekijöistä  $u_i$ .

Kokonaismittausepävarmuus saadaan yhdistämällä eri epävarmuustekijät kaavalla (Mäkinen ym. 1996, 54):

$$u = \sqrt{\sum u_i^2} \quad (5)$$

Laajennettu mittausepävarmuus  $U$  saadaan kertomalla kokonaismittausepävarmuus kertoimella 2, joka vastaa 95 % luotettavuusväliä. (Mäkinen ym. 1996, 54).

$$U = 2u \quad (6)$$

Mittaustulosten satunnaisvirhettä arvioitiin otosten keskihajonnan avulla. Tuloksille laskettiin aritmeettinen keskiarvo kaavalla 1. Mittaustulosten keskihajonta laskettiin kaavalla 2 käyttäen tulosten suhteellisia erotuksia. Satunnaisvirheen suuruudeksi arvioitiin 10,2 %. Laskut on esitetty liitteessä 3.

Systemaattista virhettä ei työssä voida arvioida varmennetun vertailumateriaalin puuttuessa, joten mittausepävarmuutta arvioidaan vain satunnaisvirheen avulla. Tällöin mittausepävarmuus on mittausalueella 0–60 N 10,2 % ja laajennettu mittausepävarmuus 20,4 %.

### 6.3 Menetelmien vertailu

Laitteiden välisessä vertailussa verrattiin Erichsen -neulanaarmutuslaitteen ja Braive -neulanaarmutuslaitteen tuloksia ja tutkittiin, onko ero tilastollisesti merkittävä. Laitteiden välisessä vertailussa jätettiin näytteet 12 ja 13 huomiotta, sillä Braive -neulanaarmutuslaitteen mittausalue ei riittänyt tuloksien saamiseen. Menetelmien välisessä vertailussa verrattiin Erichsen -neulanaarmutuslaitteella saatujen ja visuaalisesti arvioitujen tulosten eroja. Braive -neulanaarmutuslaitteen ja Erichsen -neulanaarmutuslaitteen välisessä vertailussa havaittiin, että Erichsen -neulanaarmutuslaitteen antama tulos on keskimäärin 7,4 N vähemmän. Kun taas verrattiin Erichsen -neulanaarmutuslaitteen ilmoittamaa tulosta ja visuaalisella määrittämisellä saatua tulosta oli eroa keskimäärin 0,7 N. Kummankin vertailun tilastollinen tarkastelu suoritettiin t-testillä käyttäen kaavaa 6. (Mäkinen ym. 1996, 63).

$$t = \frac{\bar{d}}{\sqrt{s_d^2/n}} = \frac{\bar{d}\sqrt{n}}{s_d} \quad (7)$$

missä



$d$  = Tulosten erotusten keskiarvo

$n$  = vapausasteiden lukumäärä

$s_d$  = tulosten erotusten varianssin neliö

Tulokset on esitetty taulukossa 3 ja laite- ja menetelmävertailun laskut löytyvät liitteestä 4. Erichsen -neulanaarmutuslaitteen ja Braive -neulanaarmutuslaitteen välinen ero voidaan katsoa tilastollisesti merkittäväksi 5 % merkitsevyystasolla, sillä laskettu t-arvo oli suurempi kuin teoreettinen t-arvo. Visuaalisesti määritetyn ja Erichsen -neulanaarmutuslaitteen automaattisesti ilmoittaman tuloksen välillä ei ole eroa 5 % merkitsevyystasolla.

Taulukko 3. Menetelmävertailun tulokset.

Menetelmä 1	Menetelmä 2	laskettu t-arvo	kriittinen t-arvo
Erichsen	Braive Instruments	4,589	2,042
Erichsen	vis. tulos	0,866	1,987

Näytekohtaisessa tarkastelussa havaitaan, että näyte 7 ja näytteen 7 toisen erän lisänäytteen visuaalisella tarkastelulla saadulla ja laitteen antamalla tuloksella on merkittävä ero. Kyseessä on metallic -pinnoite, joten on mahdollista, että pinnoitteen alumiini partikkelit häiritsevät laitteen sähkönjohtavuuden tunnistusta. Kyseisten näytteiden kohdalla laite ilmoitti sähkönjohtavuudesta ennen kuin visuaalisella tarkastelulla oli mahdollista havaita edes pohjamaalin paljastuminen. Tämän pinnoitteen kohdalla tulisi harkita tuloksen arviointia visuaalisesti laitteen epäluotettavuuden takia. Muilla testatuilla metallic -pinnoitteilla ei ole eroa 5 % merkittävyystasolla. Tarkemman arvioin saamiseksi laitteen toimivuudesta metallic -pinnoitteille tulisi suorittaa lisäkokeita, jotta voidaan havaita onko muitakin tuotteita, joille ei voida määrittellä naarmunkestävyyttä sähkönjohtavuuden avulla.

Myös näytteillä 12 ja 6 on havaittavissa tilastollisesti merkittävä ero visuaalisesti ja laitteella määritetyn tuloksen välillä. Validoinnin yhteydessä naarmunkestävyys on määritetty 1 N tarkkuudella, mutta käyttöönoton jälkeen määritykset tullaan suorittamaan pienemmällä (esim. 5 N) tarkkuudella.

Liitteessä 5 on esitetty tulokset 5 N tarkkuudelle pyöristettynä. Pyöristys on suoritettu alaspäin tulosten tulkintatavan vuoksi. Tuloksista voidaan havaita, että tällä mittaustarkkuudella näytteiden 12 ja 6 tulkintatavoilla ei ole eroa 5 % merkittävyytasolla, joten laitteen automaattisesti antama tulos voidaan katsoa riittävän tarkaksi eikä erillistä visuaalista arviointia tarvita.

#### 6.4 Uusittavuus

Näytteet 1–9 ja 11–13 lähetettiin vertailukokeisiin maalintoimittajalle. Maalintoimittaja ilmoitti testitulokset grammoina, joten vertailun mahdollistamiseksi tuli tulokset muuntaa newtoneiksi seuraavaa kaavaa käyttäen:

$$F = mg$$

Vertailukokeen tulokset on esitetty taulukossa 4. Maalintoimittajan neulanaarmutuslaitteen mittausalue riittää vain 40 N asti, joten näytteen 11 tulokset eivät kuvaa pinnoitteen todellista kestävyyttä. Tästä syystä tämä näyte on jätetty laskujen ulkopuolelle.

Taulukko 4. Maalinvalmistajan tulokset.

	Tulos 1		Tulos 2		Tulos 3	
	g	N	g	N	g	N
Näyte 1	2467	24,2	2200	21,6	2200	21,6
Näyte 2	1800	17,7	1400	13,7	1400	13,7
Näyte 3	1633	16,0	1400	13,7	1400	13,7
Näyte 4	3250	31,9	2500	24,5	2500	24,5
Näyte 5	1200	11,8	1100	10,8	1100	10,8
Näyte 6	2133	20,9	1900	18,6	1900	18,6
Näyte 7	1700	16,7	1400	13,7	1400	13,7
Näyte 8	1900	18,6	1300	12,8	1300	12,8
Näyte 9	2767	27,1	2700	26,5	2700	26,5
Näyte 11	4000	39,2	4000	39,2	4000	39,2
Näyte 12	400	3,9	300	2,9	300	2,9
Näyte 13	867	8,5	800	7,8	800	7,8

Uusittavuus voidaan laskea, kun tunnetaan laboratorion sisäinen toistettavuus ja laboratorioden välinen toistettavuus. Laboratorion sisäinen toistettavuus on tässä tapauksessa edellä laskettu toistettavuus eli noin 4,3 %. Laboratorioiden välinen toistettavuus saadaan laskettua samalla tavalla kuin toistettavuus.

Tällöin uusittavuus  $s_r$  saadaan seuraavalla kaavalla:

$$s_R = \sqrt{s_w^2 + s_r^2} \quad (8)$$

missä

$s_w$  = laboratorion sisäinen toistettavuus

$s_r$  = laboratorioiden välinen toistettavuus (SYKE 2023, 16).

Uusittavuus 95 % varmuudella saadaan seuraavalla kaavalla:

$$R = 2\sqrt{2}s_R \quad (9)$$

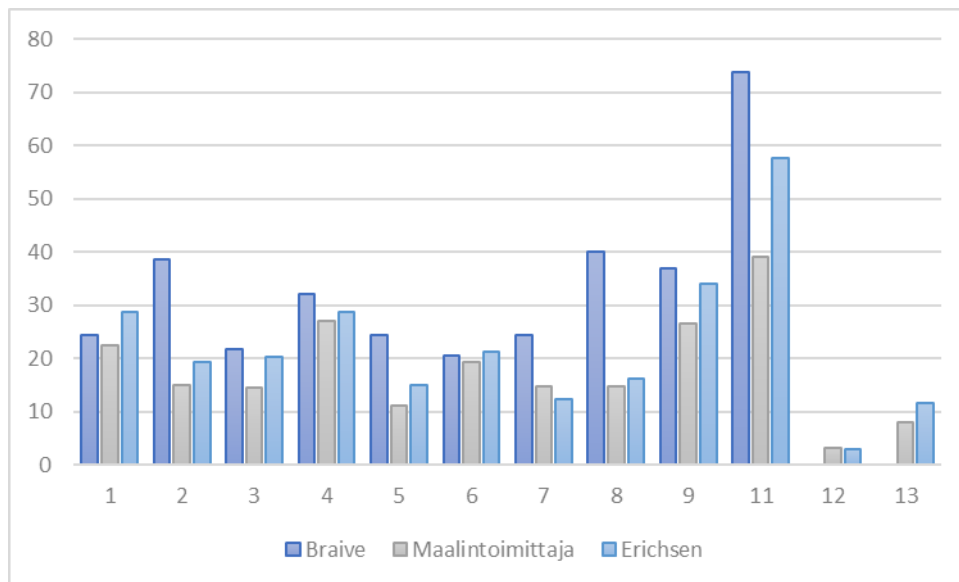
missä,

$s_R$  = uusittavuusvaihtelu (Jaarinen & Niiranen 2005, 34).

Tällöin uusittavuudeksi saadaan n. 22,5 %.

Laboratorioiden välisiä tuloksia tutkittiin myös t-testillä, jotta saadaan selville, onko niillä tilastollisesti merkittäviä eroja. T-testin laskennalliseksi t-arvoksi saatiin 5,020 ja kriittinen t-arvo on 2,042, joten 5 % merkitsevyystasolla laboratorioiden välinen ero on merkittävä. Laskut on esitetty liitteessä 6.

Kun maalintoimittajan tuloksia verrataan Erichsen -neulanaarmutuslaitteeseen ja Braive -neulanaarmutuslaitteeseen havaitaan, että maalintoimittajan tulokset ovat huomattavasti lähempänä Erichsen -neulanaarmutuslaitteella saatuja tuloksia. Tämän perusteella voidaan arvioida, että Erichsen -neulanaarmutuslaite antaa luotettavampia tuloksia. Vertailun tulokset on esitetty kuvassa 9.



Kuva 9. Tulosten vertailu laitteiden ja laboratorioiden välillä.

Uusittavuuskokeen tuloksia voidaan käyttää apuna mittausepävarmuuden arvioinnissa. Laajennettu mittausepävarmuus  $U$  on arviolta yhtä suuri kuin uusittavuus  $R$ . (Magnusson ym. 2017, 9). Ottaen huomioon vertailukokeesta saadut tulokset laajennettu mittausepävarmuus  $U \approx 20\%$ .

## 6.5 Muut mittausepävarmuuteen vaikuttavat tekijät

Mittausepävarmuuteen vaikuttaa myös tekijöitä, joita ei voida määrittää tilastollisin menetelmin. Tässä työssä merkittävin mittauskohteesta johtuva epävarmuus. Pinnoitteen paksuus voi vaihdella muutamien mikrometrien verran mittauskohdasta riippuen, joten samasta näytteestä voidaan mittauskohdasta riippuen saada eri mittaustuloksia. Myös mittaustapahtuman aikana voi tapahtua inhimillisiä virheitä, jotka vaikuttavat mittaustuloksen oikeellisuuteen.

## 6.6 Käytettävyys

Pääosin Erichsen -neulanaarmutuslaite osoittautui neulanaarmutuskokeissa helppokäyttöiseksi ja sähkönjohtavuuteen perustuvan arviointitavan ansiosta tulokset muuttuvat testin tekijän tulkintatavasta riippumattomaksi. Kuitenkin laitteen käyttö vaatii vanhaa laitetta enemmän tarkkuutta käyttäjältään. Osana työtä neulanaarmutuskokeen suorittamiselle laadittiin menetelmäohje. Lisäksi ilmeni jotain ongelmia laitteen käyttöön liittyen. Jokaiselle näytteelle tehtävä naarmun syvyyden säätö vaikuttaa toimivan vaihtelevalla menestyksellä. Laite ei aina tuntemattomasta syystä nosta neulaa sopivalle tasolle, mutta tämä on kuitenkin helppo havaita ja korjata suorittamalla naarmun syvyyden säätö uudelleen ennen testauksen aloittamista. Testauksen kannalta suurempi ongelma on neulan manuaalinen kiristäminen aina naarmun syvyyden säätöä tehtäessä. Neula täytyy kiristää hyvin tiukasti paikoilleen ja sopivan kireyden arvioiminen voi toisinaan olla haastavaa. Vaikka neula tuntuisi olevan hyvin paikoillaan saattaa se liikkua telineessä, jos testauksessa käytetään suurta voimaa. Tätä voi olla vaikea havaita, mikä saattaa vaikuttaa tulosten oikeellisuuteen.

Koska naarmutukseen käytettävää voimaa säädellään punnuksia liikuttamalla, on painojen liikuttelu haastavaa varsinkin 60 N painoa käytettäessä. Painot ovat raskaita ja liikuttaessa painoa sitä kannattaa hieman nostaa, jotta se liikkuu helpommin säätövarrella. Pieni pyöreä paino taas liikkuu turhankin helposti. Se

siirtyy mm. aina kun laitteen testikärki nostetaan ylös ja on käyttäjän vastuulla muistaa siirtää paino takaisin nollakohtaan.

Myös voiman säädön monivaiheisuus ja useat mitta-asteikon lukutavat lisäävät inhimillisen virheen riskiä. Laitteen käyttö vaatii siis huomattavasti enemmän tarkkuutta käyttäjältään, kuin vanhan Braive -neulanaarmutuslaitteen.

Lisäksi laitteen automaattiseen sähkönjohtavuuden ilmoittamiseen liittyy lisääntynyt mahdollisuus käyttäjän virheeseen. Kun ilmoitus kuitataan näytöltä pois ei tuloksia pystytä enää jälkikäteen toteamaan. Käyttäjän tulee siis itse muistaa moneltako naarmulta laite on ilmoittanut läpäisystä. Laboratoriossa esiintyy monenlaisia häiriötekijöitä, joiden takia läpäistyjen naarmujen laskennassa sattuu helposti virheitä.

Erichsen -neulanaarmutuslaitteen vaatima näyte koko on huomattavasti Braive -neulanaarmutuslaitteen näytekokoa suurempi. Testattavaa materiaalia on toisinaan hyvin vähän, joten isompien näytteiden leikkaaminen voi osoittautua ajoittain jopa mahdottomaksi. Työn suorituksen aikana kokeiltiin liian pienien näytteiden teippaamista paikoilleen. Tämä toimii kohtalaisen hyvin, mutta näytteitä tulee siirtää jokaisen naarmun jälkeen, mikä on teipin takia epäkäytännöllistä.

Testauksen aikana laite ei aina vaikuttanut tunnistavan selkeääkään sinkkikontaktia. Mahdollinen syy ongelmaan oli huonosti tehty maalinpoisto näytteen reunasta, sillä ongelma korjautui yleensä, kun reunaa puhdistettiin lisää. Testauksen loppuvaiheilla laitteesta hajosi piirikortti, minkä takia sähkönjohtavuuden tunnistus lakkasi toimimasta. On siis mahdollista, että aiemmat ongelmat johtuivat piirikortista.

## 7 Yhteenveto

Työn tavoitteena oli validoida neulanaarmutus- ja liuotinhankauskokeet uudelle laitteelle. Osana validointia selvitettiin neulanaarmutuksen toistettavuus, laajennettu mittausepävarmuus, uusittavuus ja suoritettiin menetelmien välinen vertailu. Lisäksi osana työtä selvitettiin millaisia muita maalipinnoitteen kulutuksenkestävyyttä tutkivia kokeita uudella Erichsen - neulanaarmutuslaitteella voidaan suorittaa.

Neulanaarmutuksen laajennetun mittausepävarmuuden todettiin olevan hyvällä tasolla. Laboratorioiden välisen vertailun perusteella voidaan arvioida Erichsen - neulanaarmutuslaitteen antavan luotettavampia tuloksia, kuin vanhan Braive - neulanaarmutuslaitteen. Validoinnin tuloksille ei ollut asetettu erillistä hyväksymisrajaa, mutta laboratorioiden väliset vertailukokeet tukevat uuden laitteen toimivuutta sekä mittausepävarmuus ja toistettavuus ovat testiin ja näytematriisiin nähden hyvällä tasolla, joten estettä laitteen käyttöönotolle ei ole. Työn suorituksen aikana kuitenkin havaittiin, että menetelmä ei toimi toivotulla tavalla kaikilla pinnoitteilla. Muiden ongelmallisten pinnoitteiden löytämiseksi tulisi uutta ja vanhaa menetelmää käyttää aluksi rinnakkain.

Liuotinhankauksen validoinnista luovuttiin työn aikana laitteen huonon käytettävyyden vuoksi. Suurimmat ongelmat liittyivät liuottimen lisäämiseen testin aikana. Liuottimen lisääminen oli epäkäytännöllistä ja sen määrää oli vaikea kontrolloida, minkä takia liuotinta valui helposti laitteen sisään.

Muiden maalipinnoitteen kulutusta tutkivien menetelmien selvityksessä havaittiin, että hiekkapaperilla hankaus vaikuttaisi toimivalle menetelmälle. Tälle kuitenkin suoritettiin vain lyhyt testisarja, joten menetelmän kehittäminen vaatii vielä paljon työtä.

## Lähteet

Hiltunen, E.; Linko, L.; Hemminki, S.; Hägg, M.; Järvenpää, E.; Saarinen P.; Simonen, S. & Kärhä, P. 2011. Laadukkaan mittaamisen perusteet. Espoo: Metrologian neuvottelukunta.

Hägg, M. 2016. Validoinnin suunnittelun opas. Teknologian tutkimuskeskus VTT Oy.

ISVET 2019. Käyttöturvallisuustiedote etyyli-metyyli- ketoni. Viitattu 15.11.2023. <https://www.isvet.fi/ckeditor/plugins/fileman/Uploads/turvallisuustiedotteet/Etyyli-metyyli- ketoni.pdf>

Jaarinen, S. & Niiranen, J. 2005. Laboratorion analyysitekniikka. 5. uudistettu painos. Helsinki: Edita Prima Oy.

Jyrkäs, K. & Vuorio, T. 2009. Pinnoitteiden kulutus- ja hankauskestävyyden testausmenetelmien kartoitus.

Koivunen, M. 2018. Determination of the mechanical durability of organic coil coatings. Diplomityö. Materiaalitekniikan diplomi-insinöörin tutkinto-ohjelma. Tampere: Tampereen teknillinen yliopisto. Viitattu 20.11.2023. <https://trepo.tuni.fi/bitstream/handle/123456789/26396/Koivunen.pdf?sequence=4&isAllowed=y>

Lambourne, R. & Strivens, T. A. 1999. Paint and Surface Coatings – Theory and Practice. 2. Uudistettu painos. Cambridge: Woodhead Publishing. E-kirja Knovel palvelusta. Vaatii kirjautumisen. <https://app.knovel.com/kn/resources/kppsctpe03/toc>

Magnusson, B.; Näykki, T.; Hovind, H.; Krysell, M.; Shalin, L. 2017. Handbook for calculation of measurement uncertainty in environmental laboratories. Nordtest Report TR 537. 4th edition.

Mäkinen, I.; Suortti, A.; Saares, R.; Niemi, R & Marjanen, J. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Helsinki: Suomen ympäristökeskus.

Orava, J. 2018. Maalipinnoituslinja. Opinnäytetyö (AMK). Vaasan ammattikorkeakoulu. Viitattu 1.12.2023.



[https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/146153/Orava\\_Joni.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/146153/Orava_Joni.pdf?sequence=1&isAllowed=y)

SSAB 2023a. SSAB Europe. Viitattu 1.12.2023. <https://www.ssab.com/fi-fi/ssab-konserni/tietoja-ssabsta/liiketoiminta/ssab-europe>

SSAB 2023b. Fossiilivapaa teräs. Viitattu 8.11.2023. <https://www.ssab.com/fi-fi/fossiilivapaa#ffs>

SSAB 2023c. SSAB Hämeenlinna. Viitattu 8.11.2023. <https://www.ssab.com/fi-fi/ssab-konserni/tietoja-ssabsta/tuotantopaikkakunnat-suomessa/hameenlinna>

SSAB 2023d. Teräskielen aakkoset. Viitattu 1.12.2023. <https://www.ssab.com/fi-fi/ssab-konserni/tietoja-ssabsta/ssab-lyhyesti/teraskielen-aakkoset>

SSAB 2023e. Sisäinen esittelymateriaali.

SFS-EN 13523-11:2019. Coil coated metals. Test methods. Part 11: Resistance to solvents (rubbing test). Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN 13523-12:2017. Coil coated metals. Test methods. Part 12: Resistance to scratching. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

SFS-EN ISO 7784-3:2022. Paints and varnishes. Determination of resistance to abrasion. Part 3: Method with abrasive-paper covered wheel and linearly reciprocating test specimen. Helsinki: Suomen Standardisoimisliitto SFS ry.

SYKE. 2023. Ohjeita osallistujille.

Vattenfall 2023. Mitä jos koko maailman päästöt vähenisivät 7 prosentilla? Viitattu 8.11.2023. <https://www.vattenfall.fi/fokuksessa/fossiilivapaa/mita-jos-maailman-paastot-vahenisivat-7-prosentilla/>

# Validointisuunnitelma



Kemiantekniikka

VALIDOINTISUUNNITELMA  
1(2)

Lotta Raiski

7.9.2023

## Erichsen 249 lineartesterin validointi

### 1. Tarkoitus

Laitteella tutkitaan maalipinnoitetun teräksen naarmun- ja liuotinhankauksen kestävyyttä. Validoinnin tarkoituksena on validoida neulanaarmutus ja MEK-hankaus Erichsen 249 lineartesterille suorittamalla vertailukokeita uuden ja nykyisin käytössä olevien menetelmien välillä. Validoinnin tavoitteena on osoittaa, että Erichsen 249 lineartesterillä neulanaarmutus ja MEK-hankaus voidaan suorittaa SFS-EN 13523-11:2017 ja 13523-12:2017 standardien mukaisesti.

### 2. Menetelmän periaate

Neulanaarmutus ja MEK-testausta käytetään toimeksiantajan tuotekehitysprosessissa maalipinnoitetun teräksen maalipinnan kestävyuden tutkimiseen. Testattava näyte kiinnitetään laitteeseen niin, että neula asettuu kohtisuoraan naarmutettavaa pintaa nähden. Naarmu syntyy, kun neula liikkuu valitulla voimalla näytteen pintaa pitkin. Naarmun pituuden tulee olla vähintään 50 mm. Pinnoitteen läpäisy määritetään sähköjohtavuuden avulla eli kun neula koskettaa substraattia laite havaitsee syntyvän sähkövirran. Tulos on suurin voima, minkä pinnoite kestää ennen läpäisyä sinkkipintaan. SFS-EN 13523-12:2017 standardin mukainen menetelmä ei anna tarkkaa tulosta teksturoiduille, pehmeille tai sähköä johtavilla pinnoitteilla. Osana validointia arvioidaan uuden laitteiston soveltuvuutta myös edellä mainittujen näytteiden testaamiseen. Testiä suorittaessa näytteen maalaussuunnalla ei ole merkitystä, mutta se tulee raportoida tulosten yhteydessä.

Liuotinhankauksessa näytettä hangataan pehmeällä liuottimella (butanoni) kostutetulla hankausmateriaalilla. Testissä yksi hankaus on vähintään 75 mm pitkä edestakainen hankausliike. Hankausmateriaalin tulee pysyä kosteana koko testin ajan ja liikkeen olla jatkuvaa. Hankaus suoritetaan näytteen maalaussuunnan mukaisesti. Työn suorituksen aikana kokeellisesti selvitetään sopiva hankausten lukumäärä, jotta testituloksiin saadaan riittävästi eroja. MEK-hankauksessa tulokset arvioidaan visuaalisesti, joten testaajan näkemyksellä voi olla vaikutuksia tulosten arvioimiseen.

### 3. Validoinnin vaiheet

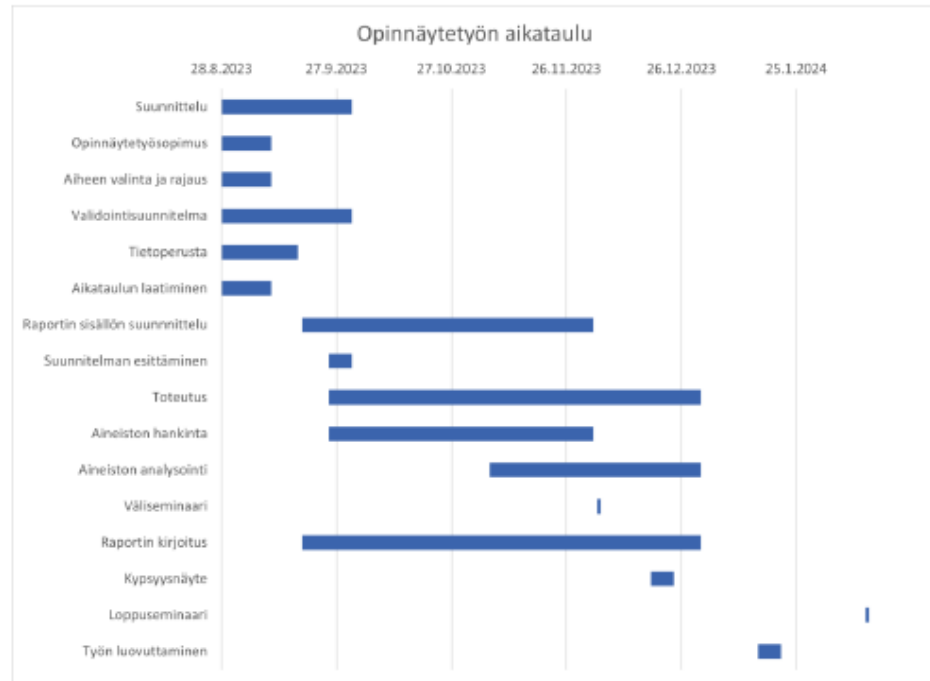
Validointi koostuu suunnittelusta, toteutuksesta ja raportoinnista. Neulanaarmutuksen validointi suoritetaan tekemällä naarmutus maalipinnan läpi eli niin, että sinkki paljastuu. Jokaisella käytettävällä voimalla tehdään kolme rinnakkaista naarmua. Pinnoite katsotaan läpäistyksi, kun sinkkipinta paljastuu kahdella kolmesta naarmusta. Saatua tulos varmennetaan kolmella rinnakkaisella kokeella. Tuloksia vertaillaan vanhalla laitteella saatuihin tuloksiin. MEK-hankauksen validointi suoritetaan vertaamalla käsin ja laitteella tehtävää hankautta. Työn käytännönosuus suoritetaan SSAB Europan Hämeenlinnan tuotekehityslaboratorion tiloissa. Työnaikainen aineistonhallinta suoritetaan pitämällä laboratoriopäiväkirjaa. Validoinnin päätteeksi tuloksia arvioidaan tilastollisesti ja niistä laaditaan kirjallinen raportti.

### 4. Testattavat näytteet

Neulanaarmutuksen validointi suoritetaan valitsemalla näytteiksi neljää erilaista pinnoitetyyppiä. Pinnoitteiden käyttötarkoitus ja täten ominaisuudet vaihtelevat hyvin laajasti. Valitut tuotteet ovat sileä, strukturoitu, rypyttetty ja metallic. Testattavia näytteitä on yhteensä yhdeksän ja jokaisesta näistä kolme rinnakkaisnäytettä. Näytteistä tullaan käyttämään numeroita ja rinnakkaisnäytteet eritellään kirjaimilla. MEK-hankauksen näytematriisiksi valittiin viisi erityyppistä pinnoitetta ja näistä jokaisesta tehdään kolme rinnakkaista testiä. Näytteet yksilöidään numeroin ja rinnakkaisnäytteet kirjaimin. Testimatriisia voidaan tarvittaessa laajentaa. Testattavat näytteet otetaan SSAB:n Hämeenlinnan tehtaan maalipinnoituslinjalta.

**5. Aikataulu**

Validointi pyritään suorittamaan kuvan 1 aikataulun mukaan.



Kuva 1 Aikataulusuunnitelma

**6. Tulokset ja hyväksymiskriteerit**

Tuloksista määritetään toistettavuus ja neulanaarmutuksen mittausepävarmuus. Hyväksymisrajana pidetään 95 % luotettavuustasoa. MEK-hankauksessa olennaista on uuden menetelmän käytettävyyden arviointi. Tuloksia arvioidessa tulee huomioida, että maalipinnoite ei välttämättä ole täysin tasalaatuinen ja täten sen ominaisuudet saattavat hieman vaihdella rinnakkaisnäytteiden välillä.

## Neulanaarmutuksen tulokset

Braive Instruments tulokset

Näyte	Tulos 1		Tulos 2		Tulos 3		ka (N)
	bar	N	bar	N	bar	N	
1	0,5	24,5	0,5	24,5	0,5	24,5	24,5
2	0,7	35,3	0,8	40,2	0,8	40,2	38,6
3	0,5	24,5	0,4	20,6	0,4	20,6	21,9
4	0,7	35,3	0,6	30,4	0,6	30,4	32,0
5	0,5	24,5	0,5	24,5	0,5	24,5	24,5
6	0,4	20,6	0,4	20,6	0,4	20,6	20,6
7	0,5	24,5	0,5	24,5	0,5	24,5	24,5
8	0,8	40,2	0,8	40,2	0,8	40,2	40,2
9	0,7	35,3	0,7	35,3	0,8	40,2	36,9
10	1,1	54,9	1,0	50	1,00	50	51,6
11	1,5	75,5	1,5	75,5	1,4	70,6	73,9
12	< 0,2	< 12,8	< 0,2	< 12,8	< 0,2	< 12,8	
13	< 0,2	< 12,8	< 0,2	< 12,8	0,3	16,7	

Erichsen, laitteen antama tulos

Näyte	Tulos 1 (N)	Tulos 2 (N)	Tulos 3 (N)	Tulos 4 (N)	Tulos 5 (N)	Tulos 6 (N)	Tulos 7 (N)	Tulos 8 (N)	Tulos 9 (N)	ka (N)
1	29	28	29	29	29	30	28	30	29	29,0
2	20	19	19							19,3
3	20	21	20							20,3
4	28	28	30							28,7
5	16	15	14							15,0
6	21	21	22	20	25	24	25	23	23	22,7
7	12	13	12							12,3
8	15	16	18							16,3
9	35	35	32							34,0
10	53	56	52	51	52	52	48	49	49	51,3
11	59	57	57							57,7
12	3	3	3	4	5	3	3	3	5	3,6
13	11	11	13	11	16	14	12	11	14	12,6
14	25	27	28	27	26	26				26,5
15	24	21	27	24	33	31				26,7
16	18	13	15	13	13	14				14,3

Erichsen, visuaalisesti määritetty tulos

Näyte	Tulos 1 (N)	Tulos 2 (N)	Tulos 3 (N)	Tulos 4 (N)	Tulos 5 (N)	Tulos 6 (N)	Tulos 7 (N)	Tulos 8 (N)	Tulos 9 (N)	ka (N)
1	28	27	27	29	29	30	28	30	29	28,6
2	19	19	19							19,0
3	19	18	18							18,3
4	25	23	28							25,3
5	13	12	11							12,0
6	20	19	20	19	24	23	25	23	23	21,8
7	19	19	19							19,0
8	15	16	18							16,3
9	34	35	32							33,7
10	53	56	52	50	50	49	48	49	49	50,7
11	53	55	57							55,0
12	2	2	2	3	3	3	3	3	3	2,7
13	11	11	13	11	16	14	11	11	12	12,2
14	23	27	28	26	26	26				26
15	22	21	26	22	27	31				24,8
16	23	20	20	19	20	21				20,5

## Satunnaisvirhe

	n	ki	k	ki-k	ki-k/ki (%)							
Näyte 1	1	29	29,00	0,00	0,00	Näyte 11	49	59	57,67	1,33	2,26	
	2	28	29,00	-1,00	-3,57		50	57	57,67	-0,67	-1,17	
	3	29	29,00	0,00	0,00		51	57	57,67	-0,67	-1,17	
	4	29	29,00	0,00	0,00		Näyte 12	52	3	3,56	-0,56	-18,52
	5	29	29,00	0,00	0,00			53	3	3,56	-0,56	-18,52
	6	30	29,00	1,00	3,33			54	3	3,56	-0,56	-18,52
	7	28	29,00	-1,00	-3,57			55	4	3,56	0,44	11,11
	8	30	29,00	1,00	3,33			56	5	3,56	1,44	28,89
	9	29	29,00	0,00	0,00			57	3	3,56	-0,56	-18,52
Näyte 2	10	20	19,33	0,67	3,33	58		3	3,56	-0,56	-18,52	
	11	19	19,33	-0,33	-1,75	59		3	3,56	-0,56	-18,52	
	12	19	19,33	-0,33	-1,75	60	5	3,56	1,44	28,89		
Näyte 3	13	20	20,33	-0,33	-1,67	Näyte 13	61	11	12,56	-1,56	-14,14	
	14	21	20,33	0,67	3,17		62	11	12,56	-1,56	-14,14	
	15	20	20,33	-0,33	-1,67		63	13	12,56	0,44	3,42	
Näyte 4	16	28	28,67	-0,67	-2,38		64	11	12,56	-1,56	-14,14	
	17	28	28,67	-0,67	-2,38		65	16	12,56	3,44	21,53	
	18	30	28,67	1,33	4,44		66	14	12,56	1,44	10,32	
Näyte 5	19	16	15,00	1,00	6,25		67	12	12,56	-0,56	-4,63	
	20	15	15,00	0,00	0,00		68	11	12,56	-1,56	-14,14	
	21	14	15,00	-1,00	-7,14	69	14	12,56	1,44	10,32		
Näyte 6	22	21	22,67	-1,67	-7,94	Näyte 14	70	25	26,50	-1,50	-6,00	
	23	21	22,67	-1,67	-7,94		71	27	26,50	0,50	1,85	
	24	22	22,67	-0,67	-3,03		72	28	26,50	1,50	5,36	
	25	20	22,67	-2,67	-13,33		73	27	26,50	0,50	1,85	
	26	25	22,67	2,33	9,33		74	26	26,50	-0,50	-1,92	
	27	24	22,67	1,33	5,56	75	26	26,50	-0,50	-1,92		
	Näyte 7	28	25	22,67	2,33	9,33	Näyte 15	76	24	26,67	-2,67	-11,11
		29	23	22,67	0,33	1,45		77	21	26,67	-5,67	-26,98
30		23	22,67	0,33	1,45	78		27	26,67	0,33	1,23	
31		12	12,33	-0,33	-2,78	79		24	26,67	-2,67	-11,11	
Näyte 8	32	13	12,33	0,67	5,13	80		33	26,67	6,33	19,19	
	33	12	12,33	-0,33	-2,78	81		31	26,67	4,33	13,98	
	34	15	16,33	-1,33	-8,89	Näyte 16		82	18	15,33	2,67	14,81
35	16	16,33	-0,33	-2,08	83			13	15,33	-2,33	-17,95	
36	18	16,33	1,67	9,26	84		15	15,33	-0,33	-2,22		
Näyte 9	37	35	34,00	1,00	2,86		85	13	14,33	-1,33	-10,26	
	38	35	34,00	1,00	2,86		86	13	14,33	-1,33	-10,26	
	39	32	34,00	-2,00	-6,25		87	14	14,33	-0,33	-2,38	
Näyte 10	40	53	51,33	1,67	3,14		<b>s (%)= 10,183</b>					
	41	56	51,33	4,67	8,33							
	42	52	51,33	0,67	1,28							
	43	51	51,33	-0,33	-0,65							
	44	52	51,33	0,67	1,28							
	45	52	51,33	0,67	1,28							
	46	48	51,33	-3,33	-6,94							
	47	49	51,33	-2,33	-4,76							
	48	49	51,33	-2,33	-4,76							

## Menetelmien erot

		x <sub>1</sub> = Erichsen		x <sub>2</sub> = Braive Instruments		
		x1	x2	d <sub>i</sub> =x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub>	d <sub>i</sub> <sup>2</sup>	
Näyte 1	1	29	24,5	4,5	20,25	
	2	28	24,5	3,5	12,25	
	3	29	24,5	4,5	20,25	
Näyte 2	4	20	35,3	-15,3	234,09	
	5	19	40,2	-21,2	449,44	
	6	19	40,2	-21,2	449,44	
Näyte 3	7	20	24,5	-4,5	20,25	
	8	21	20,6	0,4	0,16	
	9	20	20,6	-0,6	0,36	
Näyte 4	10	28	35,3	-7,3	53,29	
	11	28	30,4	-2,4	5,76	
	12	30	30,4	-0,4	0,16	
Näyte 5	13	16	24,5	-8,5	72,25	
	14	15	24,5	-9,5	90,25	
	15	14	24,5	-10,5	110,25	
Näyte 6	16	21	20,6	0,4	0,16	
	17	21	20,6	0,4	0,16	
	18	22	20,6	1,4	1,96	
Näyte 7	19	12	24,5	-12,5	156,25	
	20	13	24,5	-11,5	132,25	
	21	12	24,5	-12,5	156,25	
Näyte 8	22	15	40,2	-25,2	635,04	
	23	16	40,2	-24,2	585,64	
	24	18	40,2	-22,2	492,84	
Näyte 9	25	35	35,3	-0,3	0,09	
	26	35	35,3	-0,3	0,09	
	27	32	40,2	-8,2	67,24	
Näyte 10	28	53	54,9	-1,9	3,61	
	29	56	50	6	36	
	30	52	50	2	4	
Näyte 11	31	59	75,5	-16,5	272,25	
	32	57	75,5	-18,5	342,25	
	33	57	70,6	-13,6	184,96	
				Σd <sub>i</sub> = -245,7	Σd <sub>i</sub> <sup>2</sup> = 4609,49	
d	-7,44545					
s <sub>d</sub> <sup>2</sup>	86,8794					
s <sub>d</sub>	9,32091					
t-arvo	-4,51864					

	x <sub>1</sub> = Erichsen		x <sub>2</sub> = vis. tulos		Näytekohtaiset erot					t-arvo	teoreettinen t-arvo	
	x1	x2	d <sub>i</sub> =x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub>	d <sub>i</sub> <sup>2</sup>	Σd <sub>i</sub> =	Σd <sub>i</sub> <sup>2</sup>	d	s <sub>d</sub> <sup>2</sup>	s <sub>d</sub>			
Näyte 1	1	29	28	1	1							
	2	28	27	1	1							
	3	29	27	2	4							
	4	29	29	0	0							
	5	29	29	0	0							
	6	30	30	0	0							
	7	28	28	0	0							
	8	30	30	0	0							
	9	29	29	0	0	4	6	0,44	0,53	0,73	1,835	2,306
Näyte 2	10	20	19	1	1							
	11	19	19	0	0							
	12	19	19	0	0	1	1	0,33	0,33	0,58	1,000	4,303
Näyte 3	13	20	19	1	1							
	14	21	18	3	9							
	15	20	18	2	4	6	14	2,00	1,00	1,00	3,464	4,303
Näyte 4	16	28	25	3	9							
	17	28	23	5	25							
	18	30	28	2	4	10	38	3,33	2,33	1,53	3,780	4,303
Näyte 5	19	16	13	3	9							
	20	15	12	3	9							
	21	14	11	3	9	9	27	3,00	0,00	0,00	0,000	4,303
Näyte 6	22	21	20	1	1							
	23	21	19	2	4							
	24	22	20	2	4							
	25	20	19	1	1							
	26	25	24	1	1							
	27	24	23	1	1							
	28	25	25	0	0							
	29	23	23	0	0							
	30	23	23	0	0	8	12	0,89	0,61	0,78	3,411	2,306
Näyte 7	31	12	19	-7	49							
	32	13	19	-6	36							
	33	12	19	-7	49	-20	134	-6,67	0,33	0,58	-20,000	4,303
Näyte 8	34	15	15	0	0							
	35	16	16	0	0							
	36	18	18	0	0	0	0	0,00	0,00	0,00	0,000	4,303
Näyte 9	37	35	34	1	1							
	38	35	35	0	0							
	39	32	32	0	0	1	1	0,33	0,33	0,58	1,000	4,303
Näyte 10	40	53	53	0	0							
	41	56	56	0	0							
	42	52	52	0	0							
	43	51	50	1	1							
	44	52	50	2	4							
	45	52	49	3	9							
	46	48	48	0	0							
	47	49	49	0	0							
	48	49	49	0	0	6	14	0,67	1,25	1,12	1,789	2,306
Näyte 11	49	59	53	6	36							
	50	57	55	2	4							
	51	57	57	0	0	8	40	2,67	9,33	3,06	1,512	4,303
Näyte 12	52	3	2	1	1							
	53	3	2	1	1							
	54	3	2	1	1							
	55	4	3	1	1							
	56	5	3	2	4							
	57	3	3	0	0							
	58	3	3	0	0							
	59	3	3	0	0							
	60	5	3	2	4	8	12	0,89	0,61	0,78	3,411	2,306
Näyte 13	61	11	11	0	0							
	62	11	11	0	0							
	63	13	13	0	0							
	64	11	11	0	0							
	65	16	16	0	0							
	66	14	14	0	0							
	67	12	11	1	1							
	68	11	11	0	0							
	69	14	12	2	4	3	5	0,33	0,50	0,71	1,414	2,306

Näyte 14	70	25	23	2	4								
	71	27	27	0	0								
	72	28	28	0	0								
	73	27	26	1	1								
	74	26	26	0	0								
	75	26	26	0	0	3	5	0,50	0,70	0,84	1,464	2,571	
Näyte 15	76	24	22	2	4								
	77	21	21	0	0								
	78	27	26	1	1								
	79	24	22	2	4								
	80	33	27	6	36								
	81	31	31	0	0	11	45	1,83	4,97	2,23	2,015	2,571	
Näyte 16	82	18	23	-5	25								
	83	13	20	-7	49								
	84	15	20	-5	25								
	85	13	19	-6	36								
	86	13	20	-7	49								
	87	14	21	-7	49	-20	233	-6,17	0,33	0,58	-26,163	2,306	
				$\Sigma d_i =$	21	$\Sigma d_i^2 =$	587						
d	0,241379												
s	6,76664												
	2,601277												
t-arvo	0,865512												



## Laitteen ja visuaalisen määrittelyn ero 5 N tarkkuudella

Näytekohtaiset erot 5 N tarkkuudella, pyöristys alaspäin												
	x <sub>1</sub> = Erichsen		x <sub>2</sub> = vis. tulos		d <sub>i</sub> =x <sub>1</sub> -x <sub>2</sub>	d <sub>i</sub> 2	Σd <sub>i</sub> =	d	sd2	sd	t-arvo	teoreettinen t-arvo
	x1	x2										
Pinnoite 1	1	25	25	0	0							
	2	25	25	0	0							
	3	25	25	0	0							
	4	25	25	0	0							
	5	25	25	0	0							
	6	30	30	0	0							
	7	25	25	0	0							
	8	30	30	0	0							
	9	25	25	0	0							
	10	25	20	5	25							
	11	25	25	0	0							
	12	25	25	0	0							
	13	25	25	0	0							
	14	25	25	0	0							
	15	25	25	0	0	5	0,333333	1,666667	1,290994		1	2,145
Pinnoite 2	16	20	15	5	25							
	17	15	15	0	0							
	18	15	15	0	0	5	1,666667	8,333333	2,886751		1	4,303
Pinnoite 3	19	20	20	0	0							
	20	20	15	5	25							
Pinnoite 4	21	20	15	5	25	10	3,333333	8,333333	2,886751		2	4,303
	22	25	25	0	0							
Pinnoite 5	23	25	20	5	25	10	3,333333	8,333333	2,886751		2	4,303
	24	30	25	5	25	10	3,333333	8,333333	2,886751		2	4,303
Pinnoite 6	25	15	10	5	25							
	26	15	10	5	25							
	27	10	10	0	0	10	3,333333	8,333333	2,886751		2	4,303
Pinnoite 7	28	20	20	0	0							
	29	20	20	0	0							
	30	20	20	0	0							
	31	20	15	5	25							
	32	25	20	5	25							
	33	20	20	0	0							
	34	25	25	0	0							
	35	20	20	0	0							
	36	20	20	0	0							
	37	20	20	0	0							
	38	20	20	0	0							
	39	25	25	0	0							
	40	20	20	0	0							
	41	30	25	5	25							
	42	30	30	0	0	15	1	4,285714	2,070197	1,870829		2,145
Pinnoite 8	43	10	15	-5	25							
	44	10	15	-5	25							
	45	10	15	-5	25							
	46	15	20	-5	25							
	47	10	20	-10	100							
	48	15	20	-5	25							
	49	13	19	-6	36							
	50	13	20	-7	49							
	51	14	21	-7	49	-40	-6,666667	3,466667	1,861899	-10,7417		2,306
Pinnoite 9	52	15	15	0	0							
	53	15	15	0	0							
	54	15	15	0	0	0	0	0	0	0		4,303
Pinnoite 10	55	35	30	5	25							
	56	35	35	0	0							
	57	30	30	0	0	5	1,666667	8,333333	2,886751		1	4,303
Pinnoite 11	58	50	50	0	0							
	59	55	55	0	0							
	60	50	50	0	0							
	61	50	50	0	0							
	62	50	50	0	0							
	63	50	45	5	25							
	64	45	45	0	0							
	65	45	45	0	0							
	66	45	45	0	0	5	0,555556	2,777778	1,666667		1	2,306

Pinnoite 11	67	55	50	5	25						
	68	55	55	0	0						
	69	55	55	0	0	5	1,666667	8,333333	2,886751	1	4,303
Pinnoite 12	70	0	0	0	0						
	71	0	0	0	0						
	72	0	0	0	0						
	73	0	0	0	0						
	74	5	0	5	25						
	75	0	0	0	0						
	76	0	0	0	0						
	77	0	0	0	0						
	78	5	0	5	25	10	1,111111	4,861111	2,204793	1,511858	2,306
Pinnoite 13	79	10	10	0	0						
	80	10	10	0	0						
	81	10	10	0	0						
	82	10	10	0	0						
	83	15	15	0	0						
	84	10	10	0	0						
	85	10	10	0	0						
	86	10	10	0	0						
87	10	10	0	0	0	0	0	0	0	2,306	

## Laboratorioiden väliset vertailumittaukset t-testi

	$x_1 = \text{Erichsen}$		$x_2 = \text{maalintoimittaja}$				
	n	x1	x2	$d_i = x_1 - x_2$	$d_i^2$		
Näyte 1	1	29	24,2	4,79873	23,02780961		
	2	28	21,6	6,418	41,190724		
	3	29	21,6	7,418	55,026724		
Näyte 2	4	20	17,7	2,342	5,484964		
	5	19	13,7	5,266	27,730756		
	6	19	13,7	5,266	27,730756		
Näyte 3	7	20	16,0	3,98027	15,84254927		
	8	21	13,7	7,266	52,794756		
	9	20	13,7	6,266	39,262756		
Näyte 4	10	28	31,9	-3,8825	15,07380625		
	11	28	24,5	3,475	12,075625		
	12	30	24,5	5,475	29,975625		
Näyte 5	13	16	11,8	4,228	17,875984		
	14	15	10,8	4,209	17,715681		
	15	14	10,8	3,209	10,297681		
Näyte 6	16	21	20,9	0,07527	0,005665573		
	17	21	18,6	2,361	5,574321		
	18	22	18,6	3,361	11,296321		
Näyte 7	19	12	16,7	-4,677	21,874329		
	20	13	13,7	-0,734	0,538756		
	21	12	13,7	-1,734	3,006756		
Näyte 8	22	15	18,6	-3,639	13,242321		
	23	16	12,8	3,247	10,543009		
	24	18	12,8	5,247	27,531009		
Näyte 9	25	35	27,1	7,85573	61,71249383		
	26	35	26,5	8,513	72,471169		
	27	32	26,5	5,513	30,393169		
Näyte 12	28	3	3,9	-0,9	0,81		
	29	3	2,9	0,1	0,01		
	30	3	2,9	0,1	0,01		
Näyte 13	31	11	8,5	2,49473	6,223677773		
	32	11	7,8	3,152	9,935104		
	33	13	7,8	5,152	26,543104		
				$\Sigma d_i =$	101,2222	$\Sigma d_i^2 =$	692,8274
d	3,06734						
$d_j^2$	11,94826						
$d_j$	3,456626						
t-arvo	5,020						