



Kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuuden määrittäminen

Menetelmän kehitys ja validointi

Mirka Viinijärvi

OPINNÄYTETYÖ
Toukokuu 2020

Energia- ja ympäristötekniikka
Laboriotekniikka

TIIVISTELMÄ

Tampereen ammattikorkeakoulu
Energia- ja ympäristötekniikka
Laboratoriotekniikka

VIINIJÄRVI, MIRKA:

Kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuuden määrittäminen
Menetelmänkehitys ja validointi

Opinnäytetyö 59 sivua, joista liitteitä 9 sivua
Toukokuu 2020

Opinnäytetyön kokeellinen osuus suoritettiin Jyväskylässä sijaitsevan Tikomet Oy:n laadunvalvonta- ja tutkimuslaboratoriossa. Tikomet Oy on Euroopan suurin sinkkiprosessilla kovametallia kierrättävä yritys. Sen laboratoriossa tutkitaan erilaisten analyttisten menetelmien avulla kovametallin kierrätysprosessin raaka-aineita ja lopputuotteita. Tikometilla on käytössään menetelmät muun muassa kemiallisen koostumuksen, partikkelikoon, kovuuden, tiheyden, magneettisen kyllästyksen, koersiviteetin sekä mikrorakenteen määrittämiseen. Kemiallisen koostumuksen analysoinnissa yksi osuus on hiili- ja happipitoisuuden määrittäminen. Tikomet hankki vuoden 2019 lopussa uudet analysaattorit hiili- ja happipitoisuuden analysointia varten, joten vanhojen menetelmien tilalle tarvittiin uudet. Opinnäytetyön tavoitteena oli saada uudet analysaattorit käyttöön, luoda analysaattoreille toimivat menetelmät ja menetelmien validointi. Tarkoituksena opinnäytetyössä oli luoda kummallekin uudelle laitteistolle kalibrointi, jolla voidaan luotettavasti määrittää kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuus. Menetelmien validoinnin tarkoitus oli osoittaa uusien analysaattoreiden sekä kehitettyjen menetelmien sopivuus Tikometin kovametallipulverinäytteiden analysoimiselle.

Opinnäytetyön kokeellisen osuuden aikana molemmille analysaattoreille kehitettiin näytteenkäsittelymenetelmä, luotiin standardisuorat sekä suoritettiin menetelmän validointi useiden eri mittausten avulla. Menetelmät kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuuden määrittämistä varten saatiin luotua onnistuneesti. Validoinnin avulla osoitettiin menetelmien soveltuvuus. Menetelmän validoinnissa käytettyjä parametreja olivat toistettavuus ja tarkkuus, toteamis- ja määrittämissuorat sekä uuden ja vanhan menetelmän vertaaminen toisiinsa. Menetelmän tarkkuuden arvioinnissa hyödynnettiin Round Robin testiohjelmaa. Validointi osoitti molempien laitteistojen olevan tarkkoja. Lisäksi laitteistolla mitatut tulokset olivat toistettavia, sillä keskihajonta niiden välillä oli pieni.

Kokeellisen osuuden aikana tehtyjen mittausten tulosten perusteella molemmat uudet menetelmät sopivat sellaisinaan kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuuden määrittämiselle. Happipitoisuutta määrittäessä havaittiin, että pitkän mittausarjan aikana tulostasotilalle standardinäytteelle saattaa muuttua mittauksen lopussa. Tulevaisuudessa näytteenkäsittelymenetelmää voi olla tarpeellista kehittää, jos toistettavuutta pitkän mittausarjan aikana halutaan parantaa.

Asiasanat: menetelmänkehitys, validointi, kovametallipulveri, inductar CS cube, inductar ONH cube

ABSTRACT

Tampereen ammattikorkeakoulu
Tampere University of Applied Sciences
Degree Programme in Laboratory Engineering

VIINIJÄRVI, MIRKA:

Determination of Carbon and Oxygen Content of Hardmetal Powder
Method Development and Validation

Bachelor's thesis 59 pages, appendices 9 pages
May 2020

This thesis was made for Tikomet Oy, located in Jyväskylä. Tikomet recycles hard metal scrap and makes hard metal powder from it. The company is specializing in the recycling of hard metal by the zinc process. They have a laboratory at their factory in Jyväskylä. In the laboratory it is possible to analyze raw materials of hard metal powder and finished products. For example, chemical composition, particle size, hardness, density, magnetic saturation, coercive force, microstructure can be analyzed for these raw materials and hard metal powder products.

One part of the hard metal powder chemical composition is the carbon and oxygen content. Tikomet has acquired completely new analyzers for these carbon and oxygen content analyzes. The purpose of the thesis was to develop a method for these new analyzers. Sample preparation methods were developed at first. Then calibration was created for both new analyzers. Both methods were validated after method development. The purpose of the validation was to indicate the ability of the method to produce reliable results. Validation also indicated the suitability of the methods and analyzers for the carbon and oxygen content analyzes. Repeatability, accuracy, limit of detection and determination were chosen parameters for the validation of the method. Round Robin test program was used assess accuracy. The new methods also compared to the old methods which were used at the laboratory.

The purpose of the thesis was reached successfully. It was possible to develop methods for determining both carbon and oxygen content of the hard metal powder. In the validation with these calibrations the results corresponded very well with the expected results level. Validation showed that both devices are accurate and give repeatable results for parallel measurements. Based on the results both methods can be used for Tikomet's customer samples when determining the carbon and oxygen content of the hard metal powder. When determining the oxygen content, repeatability decreases during a long measurement series. In the future it may be necessary to develop sample preparation method more to improve repeatability for oxygen analysis.

Key words: method development, validation, hardmetal powder, inductar CS cube, inductar ONH cube

SISÄLLYS

1	JOHDANTO	6
2	KOVAMETALLIT JA NIIDEN OMINAISUUDET	8
2.1	Kovametallin kierrätys ja uusiokovametallipulverin valmistus	9
2.2	Kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuus	9
3	METELMÄN VALIDOINTI	11
3.1	Tarkkuus	11
3.2	Toistettavuus	12
3.3	Toteamis- ja määrittäysraja	13
3.4	Vanhan ja uuden menetelmän vertaaminen toisiinsa	13
4	HIILI- JA HAPPIPITOISUUDEN MÄÄRITYS	15
4.1	Korkean taajuuden induktiouuni	15
4.2	Ei-dispersiivinen infrapunadetektori	16
5	INDUCTAR CS CUBE	18
6	INDUCTAR ONH CUBE	20
7	ANALYYSIMENETELMÄN KEHITYS	22
7.1	Uusiokovametallipulverin hiilipitoisuuden määrittäminen	22
7.1.1	Näytteenkäsittely	22
7.1.2	Toistettavuustestit	23
7.1.3	Kalibrointitestit	24
7.1.4	Validointitestit	26
7.1.5	Laitteiston kalibrointi	28
7.2	Uusiokovametallipulverin happipitoisuuden määrittäminen	28
7.2.1	Näytteenkäsittely	29
7.2.2	Toistettavuustestit	29
7.2.3	Laitteiston kalibrointi	30
8	VALIDOINNIN SUORITUS	31
8.1	Hiilipitoisuusanalyysimenetelmän validointi	31
8.2	Happipitoisuusanalyysimenetelmän validointi	33
9	HIILIPITOISUUSANALYYSIN SUORITUS	34
10	HAPPIPITOISUUSANALYYSIN SUORITUS	35
11	TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELU	36
11.1	Hiilipitoisuuden määrittäminen	36
11.1.1	Toistettavuus- kalibrointi- ja validointitestit	36
11.1.2	Kalibrointi inductar CS cube-analysaattorille	38
11.2	Happipitoisuuden määrittäminen	40

11.2.1 Toistettavuustestit	40
11.2.2 Kalibrointi inductar ONH cube-analyssaattorille	40
11.3 Validoinnin tulokset.....	42
11.3.1 Hiilipitoisuusanalyysimenetelmän validointi.....	42
11.3.2 Happipitoisuusanalyysimenetelmän validointi	44
12 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA.....	47
LÄHTEET	49
LIITTEET	51
Liite 1. inductar CS cube: testikalibrointisuorat	51
Liite 2. inductar CS cube: varsinainen kalibrointisuora.....	55
Liite 3. inductar ONH cube: testikalibrointisuoravaihtoehdot.....	58

1 JOHDANTO

Opinnäytetyö tehtiin Tikomet Oy:lle. Yritys on suurin kovametallin kierrätystä sinkkiprosessilla toteuttava yritys Euroopassa. Se on vuonna 1994 Tikkakoskella perustettu yritys, jonka alkuperäinen tarkoitus oli valmistaa uusiokovametallipulveria talvirenkaissa käytettävien nastojen raaka-aineeksi. Myöhemmin kovametallin kierrätyksen suosion kasvamisen johdosta Tikomet rakennutti Jyväskylään uuden kovametallipulveritehtaan, joka valmistui vuonna 2008. Uudessa tehtaassa kehitettiin uusi tuotantoteknologia, jonka avulla pystytään valmistamaan yhä korkeatasoisempaa uusiokovametallipulveria. Tikomet ryhtyi kehittämään uusia tuotteita, jotka menestyivät kovametalliteollisuuden markkinoilla hyvin. Nykyään ainoastaan pieni osa Tikometin valmistamasta uusiokovametallipulverista myydään nastojen valmistajille (Tikomet Oy 2020).

Tikometilla on Jyväskylän tehtaalla laadunvalvonta- ja tutkimuslaboratorio, jossa tutkitaan erilaisten analyttisten menetelmien avulla kovametallipulverin raaka-aineita sekä lopputuotteita. Laboratorion laitteistoon kuuluu monipuolisesti laitteistoa kemiallisen koostumuksen, partikkelikoon ja partikkelikokojakautuman sekä sintratun kovametallin ominaisuuksien mittaamiselle.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuuden määrittämiseen käytettävien inductar CS cube- ja inductar ONH cube-analysaattoreiden käyttöönotto, menetelmän kehitys ja validointi. Tikometilla on käytössään menetelmät kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuus analyysille, mutta vanhojen analysaattorien kanssa on alkanut olla ongelmia epästabiilisuuden kanssa, joten vanhojen menetelmien tilalle tarvittiin uudet. Tavoitteena on saada uudet analysaattorit mahdollisimman pian käyttöön. Menetelmän kehityksessä analysaattorien mittausparametreja ei laitevalmistaja Elementarin ohjeistuksen mukaisesti muutettu. Menetelmien kehityksessä keskityttiin näytteenkäsittelymenetelmän kehittämiseen sekä analysaattorien luotettavia tuloksia antavan kalibroinnin luomiseen. Näiden tekijöiden avulla pyrittiin vaikuttamaan mittauksiin ja löytämään oikea tulostaso kovametallipulvereiden hiili- ja happipitoisuudelle.

Opinnäytetyön tarkoituksena oli luoda uusille analysaattoreille kalibrointi, jolla voidaan luotettavasti määrittää kovametallipulverin hiili- tai happipitoisuus. Validoinnin tarkoituksena oli osoittaa kalibrointien sekä laitteistoiden sopivuus Tikometin kovametallipulverinäytteiden hiili- ja happipitoisuusanalyysille.

2 KOVAMETALLIT JA NIIDEN OMINAISUUDET

Kovametalli on rakenneaine, jossa volframikarbidin hiukkaset ovat sidottuna sitkeällä sideainemetallilla. Sideaine kovametallissa voi olla esimerkiksi koboltti, rauta tai nikkeli. Koboltti on näistä sidosaineista yleisin. Volframikarbidin ja sidosaineen lisäksi metalliseokseen voidaan lisätä myös muita seoskarbideja kuten titaanikarbideja, tantaalikarbideja tai niobiumkarbideja (Sandvik Coromant n.d.).

Kovametalliseokset valmistetaan jauhemetallurgisesti ensin jauhamalla kovametalliraaka-aine haluttuun raekokoon, jonka jälkeen se sekoitetaan halutuksi seokseksi, puristetaan ja lopuksi sintrataan eli lämpökäsitellään lopulliseen tiheyteensä. Volframikarbidit kestävät hyvin korkeita lämpötiloja, korroosiota, iskuja, korkeaa painetta sekä fyysistä rasitusta. Kovametallien käyttökohteita ovat muun muassa työstökoneiden teräpalat, kaivosteollisuus sekä kulutusosat kuten nastat ja teiden kunnossapito (Kovametalli-in n.d.).

Volframikarbidikoboltti-kovametallit sisältävät volframin lisäksi sideainemetallia, kobolttia. Nämä kovametallit ovat yleisessä käytössä teollisuuden kohteissa, joissa työkaluilta vaaditaan lujuutta sekä kulutuskestävyyttä. WC-Co-kovametallien laatu määräytyy volframikarbidin pitoisuuden ja raekoon sekä metalliseoksen kobolttipitoisuuden mukaan. Kun kobolttin määrää ja volframikarbidin raekokoa sekä raekokojakaumaa muutetaan, saadaan eri kovametallilaatuja, joiden kovuus, kulumiskestävyys ja sitkeys vaihtelee. Tärkeimmät ominaisuudet volframikarbidille on kovuus ja sitkeys. Volframikarbidin raekoon avulla voidaan vaikuttaa näihin ominaisuuksiin kovametallissa. Mitä pienempi on raekoko, sitä kovempi on kovametalli tietyllä sidosainepitoisuudella (Edsman 1966, 28).

WC-Co-kovametallilaadut luokitellaan volframikarbidin raekoon mukaisesti hienorakeisista karkeajakoisiin kovametalleihin. Kovametallit, joiden raekoko on alle 1 μm , omaavat suurimman kovuuden sekä kulumiskestävyuden (Destinytool 2019). Hienorakeisen volframikarbidin raekoon tuomien ominaisuuksien vuoksi nämä laadut kestävät myös erittäin hyvin mekaanista sekä lämmön aiheuttamaa

kuormitusta. Puolikarkea tai karkea volframikarbidi parantaa kovametallin kuumakovuutta ja sitkeyttä (Sandvik Coromant n.d.).

Kun volframikarbidin ja koboltin lisäksi kovametalliseokseen lisätään seoskarbideja tantaali-, titaani- tai niobiumkarbideja, saadaan WC-(Ti, Ta, Nb)C-Co-kovametallilaatu, jossa kovuus ja kulumiskestävyys on erittäin hyvä. Tällaisia kovametallilaatuja käytetään pääasiassa teräksen työstössä. Titaani-, tantaali- tai niobiumkarbidien lisääminen pienentää huomattavasti korkean lämpötilan aiheuttamaa kulumista työstön aikana (Edsman 1966, 28).

2.1 Kovametallin kierrätys ja uusiokovametallipulverin valmistus

Kovametallin kierrätykseen on kehitetty kaksi pääprosessia: kemiallinen kierrätys sekä sinkkiprosessi. Tikomet käyttää kovametallin kierrätyksessä sinkkiprosessia. Sinkkiprosessissa kovametalliromu eli raaka-aine prosessoidaan sinkin kanssa regenerointiuunissa. Uunissa sinkki reagoi kovametallin sidosaineen kanssa. Tässä tapauksessa koboltin. Sinkin reagoi koboltin kanssa kovametalli muuttuu huokoiseksi materiaaliksi tilavuuden laajentumisen johdosta. Tämän jälkeen huokoinen kovametalli jauhetaan pulveriksi, jolloin siitä saadaan uusiokovametallipulveria. Näin uusiokovametallipulveria voidaan käyttää jälleen uusien kovametallityökalujen valmistukseen. Kun kovametalli kierrätetään sinkkiprosessilla, sen kemiallinen koostumus ei muutu. Tämän vuoksi valmistetussa kovametallipulverissa volframikarbidin raekoko pysyy täysin samana kuin sen valmistuksessa käytetyssä raaka-aineessa. Myös raaka-aineen sisältämä koboltti sekä mahdolliset seoskarbidit pysyvät samana koko kierrätysprosessin ajan (Tikomet Oy 2020).

2.2 Kovametallipulverin hiili- ja happipitoisuus

Uusiokovametallipulverissa hiilipitoisuudella on suuri merkitys. Hiilipitoisuutta käytetään kovametallin hiilitasapainon määrittämiseen. Volframikarbideissa W:C suhteen tulisi olla lähellä 1:1. Volframikarbidin hiilen stoikiometrinen arvo on noin

6,13 %. Mikäli kovametallin hiilipitoisuus on matalampi kuin tämä stoikiometrinen arvo, syntyy epätoivottua η -faasia. η -faasi aiheuttaa sen, että kovametallin rakenne muuttuu hauraaksi. Lisäksi η -faasi sitoo itseensä kovametallin sidosainetta kobolttia. Jos volframikarbidin hiilipitoisuus on stoikiometristä arvoa korkeampi, muodostuu vapaata grafiittia, mikä myös johtaa kovametallituotteen haurastumiseen (Lassner & Schubert 1999, 350).

Happi, jota kovametallijauheessa esiintyy, on epäpuhtaus. Kovametallijauheen sisältämä happipitoisuus vaikuttaa kovametallin hiilitasapainoon. Kovametallissa happi vähentää volframikarbidin hiilipitoisuutta sintraamisen aikana poistamalla volframikarbidin pinnasta hiiliatomeja (Lassner & Schubert 1999, 350).

3 METELMÄN VALIDOINTI

Validoinnin tavoitteena on osoittaa kehitetyn menetelmän soveltuvuus sen käyttötarkoitukseen. Validointi on tärkeä osa menetelmän kehityksessä. Sen avulla selvitetään menetelmän kykyä tuottaa luotettavia sekä vertailtavissa olevia tuloksia. Validointi suoritetaan aina, kun uusi menetelmä kehitetään, käytössä olevaa menetelmää uudistetaan, laboratorion laadunvarmistuksessa tapahtuu muutoksia, validoitua menetelmää käytetään toisessa laboratoriossa tai silloin, kun halutaan osoittaa eri mittausmenetelmien antamien tulosten yhtäpitävyys. Validoinnin tuloksia seurataan säännöllisesti ja tarvittaessa validointi suoritetaan uudelleen (MIKES 2005, 25-26).

3.1 Tarkkuus

Tarkkuuden avulla voidaan arvioida menetelmällä mitatun arvon ja todellisen arvon yhteensopivuutta. Menetelmän tarkkuutta voidaan määrittää arvioimalla menetelmän systemaattista ja satunnaista virhettä. Tarkkuuden määrittämisessä hyödynnetään konsentraatioiltaan erilaisia näytteitä. Tarkkuuden määrittämistä varten on myös hyvä suorittaa useita rinnakkaismittauksia, sillä mitä useampi mittaus suoritetaan, sitä luotettavampia tulokset ovat. Menetelmän satunnaisvirhe voidaan määrittää mittausten keskiarvon, keskihajonnan sekä suhteellisen keskihajonnan avulla. Keskihajonta voidaan lasketa yhtälöstä 3 (Jaarinen, Niiranen 2005, 32).

$$s = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})}{n - 1} \quad (3)$$

jossa s on keskihajonta, x_i on yksittäinen mittaustulos, \bar{x} on mittausten keskiarvo ja n on mittausten lukumäärä

Suhteellinen keskihajonta voidaan määrittää, kun tiedetään keskihajonta. Suhteellinen keskihajonta lasketaan yhtälöstä 4.

$$RSD = \frac{s}{\bar{x}} \cdot 100 \% \quad (4)$$

Yleisesti tarkkuutta voidaan pitää erinomaisena, jos mittausten välinen suhteellinen keskihajonta on alle viisi prosenttia (Jaarinen, Niiranen 2005, 12). Lisäksi, jos mittausten välinen keskihajonta on erittäin pieni, on mittaus sisäisesti tarkka. Ulkoisesti menetelmä on tarkka silloin, kun rinnakkaismittausten tulos on lähellä näytteen todellista arvoa. Menetelmän ulkoista tarkkuutta voidaan arvioida, kun tiedetään näytteen todellinen arvo etukäteen (MIKES 2005, 36).

Menetelmän tarkkuuden arviointiin voidaan hyödyntää myös muun muassa Round Robinia. Round Robinilla tarkoitetaan eri laboratorioiden välistä testiohjelmaa. Testeissä useat laboratoriot testaavat samoja näytteitä. Testit voidaan toteuttaa käyttämällä joko eri menetelmiä samalla laitteistolla tai samaa menetelmää eri laitteistolla. Laboratoriot voivat testeissään testata myös eri menetelmien ja eri laitteistoiden antamia tuloksia. Round Robin-testien avulla voidaan vertailla eri menetelmien ja laitteistojen antamia tuloksia samoille näytteille. Näin Round Robin-testejä voidaan hyödyntää myös menetelmän soveltuvuuden arviointiin, kun tulostaso näytteille on jo valmiiksi useissa testeissä määritelty. Round Robin-testiohjelmaa voidaan myös käyttää muiden laboratorioiden käyttämien menetelmien sekä laitteistoiden luotettavuuden arviointiin (Cectests 2014, 3–5).

3.2 Toistettavuus

Toistettavuuden avulla varmistetaan luodun menetelmän sisäinen täsmällisyys. Toistettavuutta mitataan lyhyellä aikavälillä saman henkilön toimesta. Toistettavuutta voidaan arvioida parhaiten hyödyntämällä eri pitoisuusalueen näytteitä. Näytteistä tehdään useita rinnakkaismäärittäyksiä toistettavissa olosuhteissa samalla laitteella lyhyellä aikavälillä. Toistettavuutta laskennallisesti voidaan arvioida mitattujen näytteiden keskihajonnan (yhtälö 3) sekä keskiarvon avulla. Menetelmä on toistettava silloin, kun sarjojen sisäinen hajonta on pienempi kuin sarjojen välinen hajonta (MIKES 2005, 37).

3.3 Toteamis- ja määrittäysraja

Toteamisrajalla tarkoitetaan näytematriisin pienintä mahdollista pitoisuutta, joka voidaan luotettavasti määrittää ja selkeästi erottaa nollanäytteestä. Toteamisraja c_{LOD} voidaan määrittää niin, että nollanäytteistä tehdään rinnakkaismääritykset ja niiden perusteella lasketaan taustan keskiarvo sekä keskihajonta. Toteamisraja lasketaan lisäämällä nollanäytteiden keskiarvoon kolminkertainen nollanäytteiden keskihajonta. Kaava toteamisrajan laskemiselle on esitetty yhtälössä 5. (MIKES 2005, 29–30)

$$c_{LOD} = x + 3 \cdot s \quad (5)$$

jossa x on nollanäytteen keskiarvo ja s on nollanäytteen keskihajonta

Määrittäys- eli kvantitointiraja c_{LOQ} on luotettavasti mitattu pienin pitoisuus näytteessä (MIKES 2005, 30). Määrittäysraja voidaan laskea esimerkiksi toteamisrajan avulla, kun määritetty toteamisraja kerrotaan kolmella. Määrittäysraja voidaan laskea yhtälön 6 avulla.

$$c_{LOQ} = 3 \cdot c_{LOD} \quad (6)$$

3.4 Vanhan ja uuden menetelmän vertaaminen toisiinsa

Validoinnin jälkeen uusilla menetelmillä saatuja tuloksia voi olla tarpeellista verrata aiemmillä menetelmillä saatuihin tuloksiin. Tällä tavoin saadaan hyvin tietoa siitä vaikuttaako menetelmien vaihtaminen aiempaan tulostasoon. Tämän lisäksi vanhan ja uuden menetelmän vertaaminen toisiinsa voi olla hyödyllistä esimerkiksi silloin, kun käytössä olevaan menetelmään tehdään muutoksia, tai menetelmän samanarvoisuutta verrataan viralliseen menetelmään. Vanhan ja uuden menetelmän vertaamiseen toisiinsa on monenlaisia tapoja. Menetelmien vertailussa voidaan tutkia samasta näytteestä kahdella eri menetelmällä saatuja tuloksia.

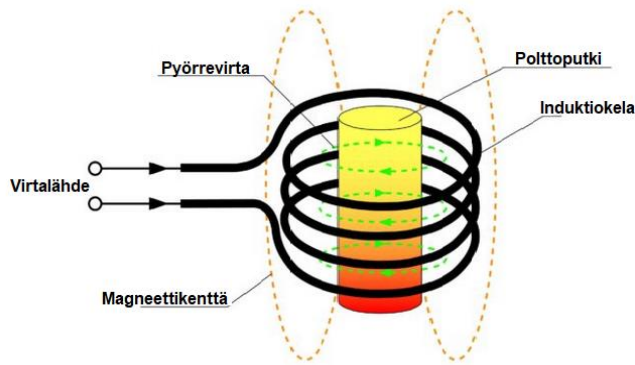
Näistä tuloksista voidaan määrittää muun muassa menetelmien mittausalue, lineaarisuus, tarkkuus ja toistettavuus sekä näytematriisin vaikutus tuloksiin (Mäkinen, Niemi, Saares & Suortti 1996, 61–62).

4 HIILI- JA HAPPIPITOISUUDEN MÄÄRITYS

Kovametallipulverin hiilipitoisuuden määrittämiseen käytettävä analysaattori on saksalaisen laitevalmistaja Elementarin valmistama inductar CS cube. Happipitoisuuden määrittämiseen käytetään saman valmistajan inductar ONH cube analysaattoria. Molemmat analysaattorit käyttävät näytteen lämmitykseen korkean taajuuden induktiouunia. Näytteen palaessa muodostuu kummassakin laitteistossa hiilidioksidia sekä hiilimonoksidia. Muodostunut kaasuseos kuljetetaan kantokaasun avulla kaasulinjaston läpi, jossa kaikki näytteen sisältämä hiili ja happi saadaan hiilidioksidimuotoon. Kaasuseos kuljetaan lopuksi ei-dispersiiviselle infrapunadetektorille, jossa detektori havaitsee kaasuseoksesta hiilidioksidipitoisuuden ja laitteiston mittausohjelma määrittää tästä näytteelle joko hiili- tai happipitoisuustuloksen.

4.1 Korkean taajuuden induktiouuni

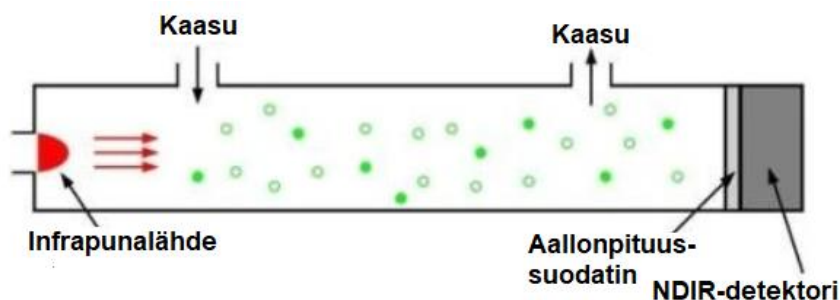
Sekä inductar CS cube että inductar ONH cube käyttävät näytteen lämmitykseen korkean taajuuden induktiouunia (kuvio 1). Korkean taajuuden induktiouuni koostuu induktiokuumennuskäämistä (kelasta) sekä sen sisällä olevasta polttoputkesta. Induktiouunin kelan läpi johdetaan suuri sähkövirta (Induction Heater n.d.). Sähkövirran johtaminen kelan läpi tuottaa erittäin voimakkaan magneettikentän ja saa aikaan sen, että polttoputki kelan sisällä kuumenee nopeasti ja saa putken sisällä olevan upokkaan sekä näytteen lämpenemään. Näytteen sekä siihen mahdollisesti lisättyjen kiihdytinaineiden induktiiviset aineet reagoivat uunin voimakkaan magneettikentän kanssa. Lopulta näyte syttyy korkean lämpötilan vaikutuksesta palamaan. Eksotermisen reaktion seurauksena näytteestä muodostuu hiiltä sekä happea, jotka muodostavat yhdessä hiilidioksidia ja hiilimonoksidia. Hiilimonoksidi hapetetaan myöhemmin laitteistossa hiilidioksidiksi, jonka avulla voidaan määrittää näytteelle hiili- tai happipitoisuus.



KUVIO 1. Korkean taajuuden induktiouuni (Induction Chillers 2016, muokattu)

4.2 Ei-dispersiivinen infrapunadetektori

Molempien laitteistojen käyttämä ei-dispersiivinen infrapuna- eli NDIR-detektori havaitsee analysoitavan kovametallipulverinäytteen hiilidioksidipitoisuuden. Hiilidioksidipitoisuuden perusteella voidaan määrittää kovametallipulverille hiili- tai happipitoisuus. NDIR-detektorit ovat yleisimpiä kaasuseoksen hiilidioksidipitoisuuden mittaamiseen käytettäviä detektoreita. Tärkeimmät osat ei-dispersiivisessä infrapuna-anturissa on valonlähde, mittauskammio, aallonpituussuodatin sekä infrapunadetektori (kuvio 2) (Vaisala 2013).



KUVIO 2. NDIR-anturi (CO2Meter 2020, muokattu)

Valonlähde synnyttää infrapunasäteilyä, joka kuljetetaan anturin mittauskammioon. Mittauskammiossa infrapunasäteily kuljetetaan hiilidioksidia sisältävän kaasuseoksen läpi. Hiilidioksidi absorboi vain yhtä tiettyä infrapuna-alueen aallonpituutta, joten mittauskammiossa osa infrapunasäteilystä absorboituu hiilidioksidimolekyyleihin. Kaasun läpi kulkevan infrapunasäteilyn määrä riippuu näytteen sisältämästä hiilidioksidipitoisuudesta. Mitä enemmän näytteessä on hiilidioksidia,

sitä enemmän tapahtuu infrapunon absorptiota. Infrapunasaäteily johdetaan aallonpituussuodattimen läpi NDIR-detektorille. Aallonpituussuodatin mahdollistaa sen, että vain haluttu aallonpituus pääsee detektorille. Aallonpituussuodatin absorboi jokaista infrapunon aallonpituutta lukuun ottamatta aallonpituutta, jonka hiilidioksidimolekyylit absorboivat. Näin detektorille pääsee ainoastaan vain jäljellä oleva infrapunasaäteily, jota hiilidioksidimolekyylit tai aallonpituussuodatin eivät absorboineet. Tällä tavoin detektorille saapuvan infrapunasaäteilyn määrän avulla voidaan määrittää näytteelle hiilidioksidipitoisuus (Vaisala 2019).

5 INDUCTAR CS CUBE

Inductar CS cube (kuva 1) tarkoitettu metallien, keraamien ja muiden epäorgaanisten näytteiden hiili- ja rikkipitoisuuden määrittämiseen (inductar CS cube, n.d.). Tässä opinnäytetyössä käydään läpi hiilipitoisuuden analysointi.

Inductar CS cube koostuu automaattisesta näytteensyöttöjärjestelmästä, korkeantaajuuden induktiouunista, hapetusuunista, rikkidioksidisuodattimesta, kaasulinjastosta, kuivausputkista sekä NDIR-detektorista. Kantokaasuna laitteisto käyttää happea.



KUVA 1. inductar CS cube analysaattori

Polttouunissa keraamiseen upokkaaseen punnittu näyte reagoi siihen lisättyjen kiihdytinaineiden kanssa korkean taajuuden induktiouunissa saavuttaen erittäin korkean lämpötilan. Kiihdytinaineet sisältävä induktiivisia aineita, joiden tarkoitus on nopeuttaa reaktiota polttouunissa. Näytteen reagoidessa korkeassa lämpötilassa kiihdytinaineiden kanssa näyte syttyy palamaan. Eksoterminen reaktio saa

upokkaassa olevan näytteen hiiliatomit muodostamaan palaessaan hapen kanssa hiilidioksidia (CO₂) sekä mahdollisesti pienen määrän hiilimonoksidia (CO). Polttouunista näyte kuljetetaan kantokaasun avulla kaasulinjastoa pitkin kuivausputkien läpi. Kuivausputkien avulla kaasuseoksesta poistetaan ylimääräinen vesi. Kuivausputkien jälkeen kantokaasu kuljettaa syntyneen hiilidioksidin sekä hiilimonoksidin hapetusuuniin. Hapetusuunissa on hapetusputki, jossa hiilimonoksidi sekä näytteen mahdolliset hiilivedyt reagoivat putken sisältämän platinoidun silikageelin kanssa. Hiilimonoksidi ja hiilivedyt hapettuvat hiilidioksidiksi. Hapetusuunista kaasuseos siirtyy kantokaasun mukana rikkidioksidisuodattimelle, jossa näytteen sisältämä rikkidioksidi suodatetaan suodattimen sisältämän selluloosan avulla. Kun kaasuseoksesta on suodatettu rikkidioksidi pois, se kuljetetaan NDIR-detektorille, jossa näytteen hiilipitoisuus mitataan kaasuseoksen hiilidioksidipitoisuudesta. Detektori lähettää sähköisen mittaussignaalin tietokoneelle, joka prosessoi tästä näytteen hiilipitoisuustuloksen (Elementar Analysensysteme GmbH 2017, 44).

Kun tietokone integroi detektorilta saadun mittaussignaalin, se piirtää kullekin näytteelle laitteiston mittausohjelmaan mittauspiikin ajan suhteessa pinta-alaan. Tietokone laskee näytteelle hiilipitoisuustuloksen huomioiden mittauspiikin pinta-alan, näytteen absoluuttisen hiilipitoisuuden, nollanäytteen sekä päivittäisen korjauskertoimen. Hiilipitoisuus mitataan prosenttiyksikköinä. Kaava hiilipitoisuuden määrittämiselle on esitetty yhtälössä 1 (Elementar Analysensysteme GmbH 2017, 45).

$$c = \frac{a \cdot 100 \cdot f}{w} \quad (1)$$

jossa c näytteen hiilipitoisuus, a on näytteen absoluuttinen hiilipitoisuus, f on päivittäinen korjauskerron ja w on näytteen massa. Laitteiston mittausohjelma laskee hiilipitoisuustuloksen prosenttiyksikköinä.

6 INDUCTAR ONH CUBE

Inductar ONH cube (kuva 2) on tarkoitettu epäorgaanisten näytteiden, kuten metallien ja keraamien happi-, typpi- sekä vetypitoisuuden määrittämiseen (inductar ONH cube, n.d.). Tässä opinnäytetyössä käydään läpi happipitoisuuden analysointi.

Inductar ONH cube koostuu automaattisesta näytteenottojärjestelmästä, korkeantaajuuden induktiouunista, ekstraktioputkesta, kaasulinjastosta, hapetusuunista, hiilidioksidiabsorptioputkesta, kuivausputkista sekä NDIR-, TCD- ja EHS-detektoreista. Happipitoisuuden analysointiin laitteisto käyttää NDIR-detektoria. Kantokaasuna laitteisto käyttää heliumia.



KUVA 2. inductar ONH cube analysaattori

Laitteisto esilämmittää grafiittiupokkaan mittauslämpötilaan, jonka jälkeen näytteenottojärjestelmä pudottaa nikkelikapseliin punnitun näytteen grafiittiupokkaaseen. Nikkelikapseliin punnittu näyte kuumennetaan esilämmitetyssä grafiittiupok-

kaassa induktiouunin sisällä olevassa ekstraktioputkessa korkeassa lämpötilassa. Korkean lämpötilan seurauksena nikkelikapselissa oleva näyte saavuttaa sulamispisteensä ja alkaa sulaa. Näytteen sulaessa siitä vapautuu happea. Happi sitoutuu näytteestä sekä grafiittiupokkaasta vapautuvaan hiileen muodostaen hiilimonoksidia. Muodostunut hiilimonoksidi kuljetetaan kantokaasun avulla ensin hapetusuuniin, jossa kaasuseos kulkee kuparioksidia sisältävän putken läpi ja hiilimonoksidi hapettuu hiilidioksidiksi. Hapetusuunista kaasuseos johdetaan kaasulinjastoon ja sieltä kuivausputkien läpi, jolloin kaasuseoksesta poistuu ylimääräinen vesi. Tämän jälkeen kaasuseos kuljetetaan NDIR-detektorille, jossa detektori havaitsee kaasuseoksen hiilidioksidipitoisuuden. Detektori lähettää sähköisen signaalin tietokoneelle, joka prosessoi tästä hiilidioksidipitoisuudesta näytteelle happipitoisuustuloksen. NDIR-detektorilta kaasuseos kuljetetaan vielä natriumhydroksidia sisältävään hiilidioksidisorptioputkeen, jossa kaasuseoksesta poistetaan hiilidioksidi typpipitoisuuden määrittämistä varten (Elementar Analysensysteme GmbH 2018, 48).

NDIR-detektori havaitsee kaasuseoksesta hiilidioksidin ja lähettää tietokoneelle sähköisen mittaussignaalin. Tietokone integroi mittaussignaalin ja laitteiston mittausohjelma muodostaa kullekin näytteelle mittauspiikin. Mittausohjelmisto laskee tälle piikille pinta-alan. Tämän perusteella mittausohjelma laskee näytteelle happipitoisuustuloksen huomioiden mittauspiikin pinta-alan, näytteen absoluuttisen happipitoisuuden, nollanäytteen sekä päivittäisen korjauskertoimen. Happipitoisuus ilmoitetaan prosenttiyksikköinä. Kaava happipitoisuuden määrittämiselle on esitetty yhtälössä 2 (Elementar Analysensysteme GmbH 2018, 49).

$$c = \frac{a \cdot 100 \cdot f}{w} \quad (2)$$

jossa c näytteen happipitoisuus, a on näytteen absoluuttinen happipitoisuus, f on päivittäinen korjauskerron ja w on näytteen massa. Laitteiston mittausohjelma laskee happipitoisuustuloksen prosenttiyksikköinä.

7 ANALYYSIMENETELMÄN KEHITYS

7.1 Uusiokovametallipulverin hiilipitoisuuden määrittäminen

Laitteisto, jota analyysimenetelmän kehityksessä käytettiin, oli Elementarin inductar CS cube. Hiilen vapautumiseen näytteestä laitteisto käyttää korkean taajuuden induktiouunia ja näytteen hiilipitoisuuden havaitsemiseen NDIR-detektoria. Menetelmän kehityksen tarkoituksena oli luoda laitteistolle kalibrintisuora, jolla voitaisiin luotettavasti ja mahdollisimman toistettavasti määrittää uusiokovametallipulverinäytteiden hiilipitoisuuksia. Menetelmää kehittäessä laitteiston mittausparametreja ei laitevalmistajan ohjeistuksen mukaisesti muutettu.

Koska laitteisto Tikometilla oli aivan uusi eikä käyttökokemusta ollut kertynyt, päätettiin ensimmäisenä menetelmän kehittämisen vaiheessa tehdä joitakin erilaisia toistettavuustestejä, jotta ennen varsinaista kalibrointia saataisiin mahdollisimman paljon tietoa laitteiston toiminnasta.

7.1.1 Näytteenkäsittely

Näytteet mitataan keraamisissa upokkaissa. Upokkaita käsitellään ainoastaan upokaspihdeillä. Mittauksessa ajetaan aina nollanäytteitä joko puhdistamaan ja tasapainottamaan laitteistoa tai paikallistamaan nollataso. Nollanäytteinä käytetään ainoastaan keraamista upokasta, johon on lisätty jokin kiihdytinaineyhdistelmä. Näytemassaksi mittausohjelmassa nollanäytteelle asetetaan 1 g.

Muita analyysissa tarvittavia näytteitä punnitaan keraamiseen upokkaaseen haluttu määrä. Punnitun näytteen päälle lisätään analyysiin valittu kiihdytinaineyhdistelmä (kuva 3). Näytteiden valmistuksessa on tärkeää, että kiihdytinaineita tulee jokaiseen upokkaaseen saman verran. Punnitustulos lähetetään vaa'alta mittausohjelmistoon.



KUVA 3. Hiilipitoisuusanalyysissä käytettävät keraamiset upokkaat sekä kiihdytinaineet kupari ja volframitina

7.1.2 Toistettavuustestit

Laitevalmistaja Elementar toimitti analysaattorin mukana analyysissä käytettäviä kiihdytinaineita. Näitä kiihdytinaineita ovat kupari, rauta sekä volframitina. Menetelmän kehitys aloitettiin näytekäsittelymenetelmän kehityksellä testaamalla erilaisten kiihdytinaineiden sekä eri näytemäärien vaikutusta toistettavuuteen. Laitevalmistajan toimittamien kiihdytinaineiden lisäksi päätettiin ottaa aiemmin Tikometin hiilipitoisuuden määrittämiseen aiemmassa menetelmässä käytetty kiihdytinaine volframi.

TAULUKKO 1. Toistettavuustestiparametrit

Näytteet	Kiihdytinaineyhdistelmät	Näytteen massa (mg)
LV TS, ZnCT 075	Fe+W/Sn, Cu+W/Sn, Cu+W	100, 250

Taulukossa 1 on esitetty toistettavuustesteihin valitut kiihdytinaineyhdistelmät. Näiden eri kiihdytinaineyhdistelmien lisäksi toistettavuustesteissä käytettiin kahta eri näytemassaa, $0,100 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$ ja $0,250 \text{ g} \pm 0,005 \text{ g}$. Näytteiksi toistettavuustesteihin valittiin Tikometin oma laadunvalvontanäyte LV TS sekä laboratorioden

välisissä Round Robin testeissä mukana ollut näyte ZnCT 075. Näytteet valittiin, koska niistä on pitkältä ajalta sekä omia että Round Robin tuloksia. Jokaisessa toistettavuustestissä kumpikin näyte ajettiin kymmenen rinnakkaisen näytteen sarjoissa. Kaikki valitut testiparametrit testattiin vuorollaan. Toistettavuustestien avulla pyrittiin löytämään kiihdytinaineyhdistelmä ja näytemäärä, jolla saataisiin mahdollisimman toistettavia hiilipitoisuustuloksia näytteille. Toistettavuustestit toteutettiin useina testisarjoina usean päivän aikana ja toistettavuutta arvioitiin suhteellisen keskihajonnan avulla.

7.1.3 Kalibrointitestit

Ennen varsinaista kalibrointia laitteistolle päätettiin tehdä kalibrointitestejä, joiden avulla voitaisiin määrittää paras tapa suorittaa laitteiston kalibrointi. Kalibrointitestit olivat tärkeä osa menetelmän kehitystä, sillä oli löydettävä standardinäytteet, jotka soveltuisivat Tikometin tuotannon näytteiden analysointiin. Sellaisia standardinäytteitä, joille olisi sertifioitu tarvittava hiilipitoisuus, ei ollut käytössä. Kalibrointitestien avulla haluttiin löytää sellaiset standardinäytteet kalibrointia varten, joita olisi perusteltua käyttää ja joiden avulla näytteiden hiilipitoisuusarvo saataisiin oikealle tasolle.

Kalibrointitestit aloitettiin inductar CS cube analysaattorille suunnitteleamalla neljä eri kalibrointivaihtoehtoa. Kalibrointivaihtoehtoissa standardinäytteet sekä niiden massat vaihtelivat. Jokainen kalibrointivaihtoehto käytiin erikseen läpi. Jokaisesta vaihtoehdosta muodostettiin omat kalibrointisuorat ja niiden avulla pyrittiin pääsemään mahdollisimman lähelle tavoiteltua tulostasoa hiilipitoisuudelle. Tulostason määrittämiseen käytettiin valittuja validointinäytteitä, joiden hiilipitoisuustulos on määritetty Round Robin-testien perusteella.

Kalibrointitestiajot suoritettiin ajamalla ensin vähintään kolme nollanäytettä. Nollatason määrittäminen on tarkoitus tehdä joka kerta, kun analysointi aloitetaan. Nollatasoa ei näin ollen huomioitu kalibroinnissa. Nollanäytteenä käytettiin ainoastaan kupari-volframitina kiihdytinaineyhdistelmää.

TAULUKKO 2. Kalibrintivaihtoehto 1

Näyte	Näyte- matriisi	Näytteen massa (mg)	Hiilipitoisuus (%)
502-930 lot 1000	WC	50	6,26 ± 0,05
502-930 lot 1000	WC	100	6,26 ± 0,05
502-930 lot 1000	WC	150	6,26 ± 0,05

Ensimmäisessä kalibrintivaihtoehdossa (taulukko 2) kokeiltiin kalibrintisuoran muodostamista ainoastaan sertifioidulla referenssistandardilla. Tässä vaihtoehdossa näytteen massa vain vaihteli. Kutakin eri näytemäärää mitattiin kolme rinnakkaista. Taulukossa 3 on esitetty kalibrintiparametrit toiselle kalibrintivaihtoehdolle.

TAULUKKO 3. Kalibrintivaihtoehto 2

Näyte	Näyte- matriisi	Näytteen massa (mg)	Hiilipitoisuus (%)
LV F	WC + Co	100	5,66 ± 0,05
BC07U4076	WC	100	6,08 ± 0,05
SC75H-737	WC	100	6,21 ± 0,05
502-930 lot 1000	WC	100	6,26 ± 0,05

Kalibrintitestien toisessa vaihtoehdossa kalibrintisuoran standardinäytteiksi valittiin sertifioidun referenssistandardin lisäksi Tikometin oma laadunvalvontanäyte sekä kaksi muuta näytettä, jotka ovat olleet mukana Round Robin vertailuissa. Näytteitä on perusteltua käyttää kalibroinnissa, sillä niistä on useita hiilipitoisuustuloksia eri kovametallialan laboratorioilta. Toinen kalibrintivaihtoehto sisälsi suurimmaksi osaksi WC-pulvereita. Jokaisesta näytteestä tehtiin kolme rinnakkaista mittausta.

TAULUKKO 4. Kalibrointivaihtoehto 3

Näyte	Näyte- matriisi	Näytteen massa (mg)	Hiilipitoisuus (%)
ZnCT 075	WC + Co	100	5,49 ± 0,05
Zn09RL/2020/C	WC + Co	100	5,50 ± 0,05
LV F	WC + Co	100	5,66 ± 0,05
SC75H-737	WC	100	6,21 ± 0,05
502-930 lot 1000	WC	100	6,26 ± 0,05

Taulukossa 4 on esitetty kalibrointiparametrit kolmannelle kalibrointivaihtoehdolle. Kolmannessa vaihtoehdossa kalibrointiin otettiin mukaan enemmän volframikarbidi-koboltti-pulvereita. Myös näistä näytteistä on useita Round Robin tuloksia ja on siksi perusteltua käyttää kalibrointisuoran tekoon.

TAULUKKO 5. Kalibrointivaihtoehto 4.

Näyte	Näyte- matriisi	Näytteen massa (mg)	Hiilipitoisuus (%)
ZnCT 075	WC + Co	100	5,49 ± 0,05
Zn09RL/2020/C	WC + Co	100	5,50 ± 0,05
LV F	WC + Co	100	5,66 ± 0,05
LV TS	WC + Co	100	6,05-6,06 ± 0,05

Taulukossa 5 on esitetty kalibrointiparametrit neljännelle kalibrointivaihtoehdolle. Tämä vaihtoehto otettiin mukaan viimeisenä vaihtoehtona, jos muut vaihtoehdot eivät toimisi. Neljännessä kalibrointivaihtoehdossa käytettiin ainoastaan volframikarbidi-koboltti-pulvereita.

7.1.4 Validointitestit

Kalibrointitestien jälkeen valittiin validointinäytteet. Osa valituista näytteistä oli sellaisia näytteitä, joista on eri kovametallialan laboratorioiden välisiä tuloksia. Osa oli Tikometin omia tuotantonäytteitä, joista oli mitattu tulos vanhalla hiilianaalysaattorilla. Validointinäytteisiin valittiin sekä volframikarbidi-koboltti-pulvereita

että puhtaita volframikarbidipulvereita. Jokaisesta validointinäytteestä oli mitattu tulokset myös vanhalla hiilianalysointilaitteella. Tämän vuoksi myös tuloksia vanhan ja uuden analysointilaitteen välillä oli mahdollista vertailla.

Validointinäytteet olivat menetelmän kehityksen tärkein tekijä määrittämään tulostaso, johon kalibroinnin avulla haluttiin päästä. Uuden menetelmän kehityksen yhteydessä pyrittiin tulostasossa pääsemään lähemmäs Round Robin-testien avulla määritettyä tasoa. Taulukossa 6 on esitetty validointinäytteiden näytematriisi sekä tavoiteltu tulostaso ja vanha tulostaso hiilipitoisuudelle. Lisäksi taulukossa näkyy ero tavoitellun ja Tikometin vanhan tulostason välillä. Tämän verran hiilipitoisuuden tulostason eri validointinäytteille odotettiin muuttuvan.

TAULUKKO 6. Validointinäytteet, tavoiteltu hiilipitoisuustaso sekä Tikometin vanha tulostaso

Näyte	Näytematriisi	Tavoiteltu hiilipitoisuustaso (%)	Vanha hiilipitoisuustaso (%)	Ero tavoitellun ja vanhan tulostason välillä
1	WC + Co	6,055	6,09-6,12	0,03-0,07
2	WC + Co	5,66	5,68-5,73	0,02-0,07
3	WC + Co	5,49	5,53	0,04
4	WC + Co	5,50	5,52	0,02
5	WC + Co	-	5,51-5,60	-
6	WC + Co	-	5,76	-
7	WC	6,08	6,09	0,01
8	WC	6,21	6,26	0,05

Inductar CS cube laitteiston mittausohjelma mahdollisti sen, että ohjelmassa kalibrointisuoran pystyi vaihtamaan mittauksen jälkeen ja tulokset laskemaan uudelleen millä tahansa mittausohjelmaan tallennetulla kalibrointisuoralla. Validointinäytteet ajettiin kerran niin, että jokaisesta tehtiin kaksi rinnakkaista näytettä ja tulokset jokaisen näytteen hiilipitoisuudelle laskettiin muuttamalla mittausohjelmassa kalibrointia.

7.1.5 Laitteiston kalibrointi

Laitetestien jälkeen laitteistolle tehtiin huolto, joka sisälsi osien kaikkien laitteiston osien puhdistuksen sekä reagenssiputkien reagenssien vaihdon. Tämän jälkeen siirryttiin suorittamaan varsinainen kalibrointi standardinäytteillä, jotka kalibrointi- ja validointitestien perusteella valittiin (taulukko 4). Varsinaiselta kalibrointisuoralta jätettiin pois testitulosten perusteella kalibrointinäyte SC75H-737. Kalibrointi- ja validointitestien perusteella kalibrointinäyte SC75H-737. Kalibrointi- ja validointitestien perusteella kalibrointinäyte SC75H-737. Kalibrointi- ja validointitestien perusteella kalibrointinäyte SC75H-737. Kalibrointi- ja validointitestien perusteella kalibrointinäyte SC75H-737.

7.2 Uusiokovametallipulverin happipitoisuuden määrittäminen

Laitteisto, jota analyysimenetelmän kehityksessä käytettiin, oli Elementarin inductar ONH cube. Näytteen sulatukseen ja hapen vapautumiseen näytteestä laitteisto käyttää korkean taajuuden induktiouunia. Näytteen hiilidioksidipitoisuuden havaitsemiseen laitteisto käyttää NDIR-detektoria. Menetelmän kehityksen tarkoituksena oli luoda laitteistolle kalibrointisuora, jolla voitaisiin luotettavasti ja mahdollisimman toistettavasti määrittää uusiokovametallipulverinäytteiden happipitoisuuksia. Menetelmää kehittäessä laitteiston mittausparametreja ei laitevalmistajan ohjeistuksen mukaisesti muutettu.

Ennen varsinaista kalibrointia laitteistolle tehtiin erilaisia testejä, joiden avulla pyrittiin löytämään sopivat näytteet kalibrointisuoran luomiseen. Toisin kuin hiilipitoisuutta määrittäessä, happipitoisuudelle on olemassa useampia sertifioituja standardeja, joiden happipitoisuus kattaa Tikometin uusiokovametallipulverinäytteistä mitattavan happipitoisuusalueen. Oletuksena ennen testejä oli se, että kalibrointia tehdessä voitaisiin käyttää olemassa olevia sertifioituja standardeja. Laitetesteissä päätettiin testata ainoastaan toistettavuutta.

7.2.1 Näytteenkäsittely

Happipitoisuusmittauksissa näytteet mitataan laitevalmistajan toimittamissa nikkelikapseleissa. Nikkelikapseleihin ei saa koskea paljain käsin, vaan niitä on käsiteltävä pinsettien avulla.

Mittauksessa ajetaan aina ensimmäisenä nollanäytteitä joko puhdistamaan ja tasapainottamaan laitteistoa tai paikallistamaan nollataso. Nollanäytteinä käytetään ainoastaan tyhjää nikkelikapselia. Näytemassaksi mittausohjelmassa nollanäytteelle asetetaan 1 g. Muita analyysissa tarvittavia näytteitä punnitaan haluttu määrä nikkelikapseliin. Punnitustulos lähetetään vaa'alta mittausohjelmistoon. Lopuksi nikkelikapseli suljetaan sille tarkoitetulla työkalulla (kuva 4). Nollanäytettä ei tarvitse sulkea.



KUVA 4. Kiinni puristettu nikkelikapseli ja puristustyökalu

7.2.2 Toistettavuustestit

Toistettavuustestien avulla pyrittiin saamaan lisää tietoa laitteen toiminnasta. Toistettavuustestit toteutettiin kahdella eri näytelaadulla ja eri ajankohtina. Kukin näyte mitattiin kymmenen rinnakkaisen näytteen sarjana ja toistettavuutta arvioitiin suhteellisen keskihajonnan avulla. Näytemassana käytettiin $0,100 \pm 0,005$ g.

7.2.3 Laitteiston kalibrointi

Toistettavuustestin jälkeen laitteistolle tehtiin tarvittavat huoltotoimenpiteet. Tämän jälkeen suoritettiin kalibrointiajo. Kalibrointiajo toteutettiin ajamalla ensin yksi tyhjä näyte, jolla puhdistettiin laite. Puhdistuksen jälkeen mitattiin kolme nollanäytettä, jonka avulla määritettiin sen hetkinen nollataso. Nollanäytteiden jälkeen mitattiin standardinäytteet (taulukko 7) kolmen rinnakkaisen näytteen sarjoina.

TAULUKKO 7. Standardinäytteet

Näyte	Näytematriisi	Sertifioitu happipitoisuus (%)
NCS NS 57101	Titaani	0,045 ± 0,003
502-879 lot 0572	Titaani	0,100 ± 0,007
502-047 lot 0538-1	Zirkonium	0,137 ± 0,002
NCS NS 57104	Titaani	0,309 ± 0,008

Standardinäytteinä käytettiin ainoastaan standardeja, jolle on sertifioitu tarkka happipitoisuus.

8 VALIDOINNIN SUORITUS

Sekä hiili- että happipitoisuusanalyysimenetelmän validoinnissa käytettiin samoja validointiparametreja. Molempien laitteistoiden kalibrointi toteutettiin niin, että kovametallipulverinäytteiden hiili- ja happipitoisuuden tulostaso saatiin oikealle tasolle. Tärkein validointiparametri hiilipitoisuuden menetelmän kehityksessä oli vertaaminen Round Robin-testeillä määritettyyn tulostasoon. Happipitoisuuden menetelmän validoinnissa hyödynnettiin vanhan ja uuden menetelmän vertaamista toisiinsa. Tavoitteena oli, että tulostaso happipitoisuudelle vastaisi vanhalla menetelmällä saavutettua tasoa. Validointia varten valittiin validointinäytteet, joista lähes kaikille oli mitattu hiili- ja happipitoisuus Tikometin vanhalla menetelmällä sekä useissa kovametallialan eri laboratorioissa. Validointiin valittuja parametreja olivat Round Robin, toistettavuus, tarkkuus, toteamis- ja määrittäysraja sekä vanhan ja uuden menetelmän vertaaminen toisiinsa.

8.1 Hiilipitoisuusanalyysimenetelmän validointi

Hiilipitoisuusanalyysin validoinnissa tärkein parametri oli tulosten vertailu Round Robin-testien perusteella määritettyyn tulostasoon. Kalibroinnin avulla haluttiin päästä tiettyyn ennalta määritettyyn hiilipitoisuuden tulostasoon. Lisäksi tuloksia verrattiin vanhalla menetelmällä saatuihin tuloksiin. Tavoite oli, että tulostaso hiilipitoisuudelle saataisiin hieman laskemaan (taulukko 8).

Validointinäytteiksi valittiin mahdollisimman monta sellaista näytettä, joista olisi eri laboratorioiden välisiä Round Robin-testien hiilipitoisuustuloksia. Lisäksi hiilipitoisuusanalyysin menetelmän validointiin valittiin sellaisia näytteitä, joille oli mitattu hiilipitoisuus myös Tikometin vanhalla analysaattorilla.

Taulukossa 8 on esitetty inductar CS cube-laitteiston kalibrointiin valitut validointinäytteet, tavoiteltu tulostaso hiilipitoisuudelle sekä vanhalla menetelmällä analysoitu hiilipitoisuus. Tavoitetaso hiilipitoisuudelle perustuu Round Robin-testeihin. Validointiajossa, jokaista näytettä mitattiin kolme rinnakkaista näytettä.

TAULUKKO 8. Hiilipitoisuusanalyysin validointinäytteet

Näyte	Näyte- matriisi	Tavoiteltu hiilipitoisuus (%)	Tikometin vanha me- netelmä: hiilipitoisuus (%)
1	WC+Co	6,055	6,10
2	WC+Co	5,66	5,67
3	WC+Co	5,49	5,53
4	WC+Co	5,50	5,52
5	WC+Co	-	5,76

Toistettavuutta ja tarkkuutta arvioitiin mittaamalla kahta eri kovametallipulverilaa-
tua kymmenen rinnakkaisen näytteen sarjoina. Näytteet, jotka toistettavuuden ar-
viointiin valittiin, oli kahdella eri hiilipitoisuusalueella. Ensimmäiselle näytteelle hii-
lipitoisuus oli 5,66 % ja toiselle 6,06 %. Nämä näytteet ajettiin lyhyen ajan sisällä
ja hiilipitoisuustuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta sekä suhteellinen
keskihajonta (yhtälöt 3 ja 4).

Hiilipitoisuusanalyysille laskettiin toteamis- sekä määrittäysraja nollanäytteiden hii-
lipitoisuuden (%) sekä näytteen hiilimäärän (mg) avulla. Laitevalmistaja Elemen-
tar on määrittänyt hiilipitoisuuden mitta-alueeksi 0,001-60 mg tai 0-100 %. Nol-
lanäytteitä ajettiin kymmenen rinnakkaista näytettä. Näytteiden hiilipitoisuudelle
(%) sekä absoluuttiselle hiilimäärälle näytteissä laskettiin keskiarvo ja keskiha-
jonta (yhtälöt 3 ja 4) ja näiden avulla toteamis- ja määrittäysraja (yhtälöt 5 ja 6).

8.2 Happipitoisuusanalyysimenetelmän validointi

Happipitoisuusanalyysia validoidessa tärkeänä tavoitetasona happipitoisuudelle pidettiin samaa tasoa kuin Tikometin vanhalla menetelmällä tavoitettu tulostaso. Happipitoisuuden analyysimenetelmän validointia varten valittiin validointinäytteet, joille oli vanhalla menetelmällä määritetty happipitoisuustaso. Tavoitteena oli, että uudella menetelmällä päästäisiin lähelle tätä tasoa (taulukko 9).

TAULUKKO 9. Happipitoisuusanalyysin validointinäytteet

Näyte	Näyte- matriisi	Tavoiteltu happipitoisuus (%)
1	WC+Co	0,21
2	WC+Co	0,33
3	WC+Co	0,05
4	WC+Co	0,19
5	WC+Co	0,13
6	WC+Co	0,18
7	WC	0,01

Happipitoisuusmenetelmän toistettavuutta ja tarkkuutta arvioitiin mittaamalla kahta eri kovametallipulverilaatua kymmenen rinnakkaisen näytteen sarjoina. Näytteiksi valittiin samat näytteet, joita käytettiin hiilipitoisuusmenetelmän tarkkuutta ja toistettavuutta arvioitaessa. Myös nämä näytteet ovat happipitoisuudeltaan erilaisia. Ensimmäiselle näytteelle ennalta määritetty happipitoisuus oli 0,21 % ja toiselle 0,33 %. Nämä näytteet ajettiin lyhyen ajan sisällä ja happipitoisuustuloksista laskettiin keskiarvo ja keskihajonta sekä suhteellinen keskihajonta (yhtälöt 3 ja 4).

Kehitetyn happipitoisuusmenetelmän toteamis- ja määritysraja laskettiin nollanäytteiden perusteella. Nollanäytteitä ajettiin kymmenen rinnakkaisen näytteen sarjana. Näytteiden happipitoisuudelle (%) sekä näytteiden hiilimäärälle (mg) laskettiin keskiarvo ja keskihajonta. Keskiarvon ja keskihajonnan avulla määritettiin kehitetylle happipitoisuusmenetelmälle toteamis- ja määritysraja (yhtälöt 5 ja 6). Laitevalmistaja Elementar on määrittänyt happipitoisuuden mittausalueeksi 0,00005–20 mg tai 0–100 %.

9 HIILIPITOISUUSANALYYSIN SUORITUS

Laitteiston mittausohjelma huomioi sähköisen mittaussignaalin antaman piikin pinta-alan, näytteen massan ja sen absoluuttisen hiilipitoisuuden, päivittäisen korjauskertoimen sekä nollanäytteen antaman piikin pinta-alan prosessoidessaan näytteelle lopullisen hiilipitoisuustuloksen. Tämän vuoksi suoritetaan päivittäisen korjauskertoimen sekä nollatason paikallistaminen joka kerta ennen varsinaisten näytteiden analysointia. Tällä tavoin suoritetaan kalibroinnin paikallistaminen vastaamaan sen hetkisiä olosuhteita.

Analysointi aloitetaan ajamalla aluksi yksi nollanäyte, jotta laitteisto tasapainottuu ja puhdistuu. Tämän jälkeen tehdään nollatason korjaus ajamalla vähintään kaksi nollanäytettä. Nollatason paikallistaminen lasketaan mittausohjelman avulla, jolloin nollatason piikin pinta-ala vähennetään jokaisen ajettavan näytteen antaman piikin pinta-alasta. Nollanäytteenä käytetään ainoastaan kupari-volframitina kiihdytinaineyhdistelmää. Kiihdytinaineet mitataan keraamiseen upokkaaseen ja näytemassaksi mittausohjelmaan valitaan 1 g. Nollatason korjauksen jälkeen suoritetaan kalibroinnin paikallistaminen ajamalla vähintään kaksi standardinäytettä, jolle on sertifioitu hiilipitoisuus. Standardinäytteenä tässä kehitetyssä menetelmässä käytetään sertifioitua referenssistandardia 502-930 lot 1000. Standardinäytettä punnitaan $0,100 \pm 0,005$ g keraamiseen upokkaaseen ja lisätään päälle kiihdytinaineet. Päivittäinen korjauskerroin lasketaan laitteiston mittausohjelmassa, jolloin mittausohjelma huomioi korjauskertoimen prosessoidessaan näytteelle lopullisen hiilipitoisuustuloksen.

Kun nollataso ja päivittäinen korjauskerroin on määritetty, voidaan laadunvalvonta- sekä uusiokovametallipulverinäytteet mitata. Näytettä punnitaan keraamiseen upokkaaseen $0,100 \pm 0,005$ g. Näytteiden päälle lisätään upokkaaseen kiihdytinaineet. Laadunvalvontanäytteitä mitataan kutakin yksi. Laadunvalvontanäytteille on määritetty tietty pitoisuusalue sekä luotettavuusrajat. Niiden avulla on tarkoitus varmistaa, että tulostasoa pysyy tasaisena. Pulverinäytteet analysoidaan kolmen rinnakkaisen näytteen sarjoina ja tuloksista lasketaan keskiarvo. Hiilipitoisuustulos ilmoitetaan prosenttiyksikkönä.

10 HAPPIPITOISUUSANALYYSIN SUORITUS

Laitteiston mittausohjelma huomioi sähköisen mittaussignaalin antaman piikin pinta-alan, näytteen massan sekä sen absoluuttisen happipitoisuuden, päivittäisen korjauskertoimen ja nollanäytteen antaman piikin pinta-alan prosessoidessaan näytteelle lopullisen happipitoisuustuloksen. Joka kerta ennen varsinaisen analyysin suorittamista suoritetaan nollatason ja päivittäisen korjauskertoimen paikallistaminen vastaamaan sen hetkisiä olosuhteita.

Analysointi aloitetaan ajamalla aluksi yksi nollanäyte, jotta laitteisto tasapainottuu ja puhdistuu. Tämän jälkeen tehdään nollatason korjaus ajamalla vähintään kaksi nollanäytettä. Nollatason paikallistaminen suoritetaan mittausohjelman avulla, jolloin nollatason piikin pinta-ala vähennetään jokaisen ajettavan näytteen antaman piikin pinta-alasta. Nollanäytteenä käytetään ainoastaan tyhjää tinakapselia. Nollanäytteen massaksi mittausohjelmaan syötetään aina 1 g. Nollatason paikallistamisen jälkeen suoritetaan kalibroinnin paikallistaminen ajamalla vähintään kaksi standardinäytettä, jolle on sertifioitu happipitoisuus. Standardinäytteenä käytetään kalibroinnissakin käytettyä näytettä 502-879 lot 0572. Standardinäytepala lisätään nikkeliupokkaaseen ja nikkelikapseli suljetaan sille tarkoitetulla työkalulla. Päivittäinen korjauskerroin lasketaan laitteiston mittausohjelmassa, jolloin mittausohjelma huomioi korjauskertoimen prosessoidessaan näytteelle lopullisen happipitoisuustuloksen.

Kun nollatase ja päivittäinen korjauskerroin on määritetty, voidaan laadunvalvonta- sekä uusiokovametallipulverinäytteet mitata. Laadunvalvontanäytteitä mitataan kutakin yksi. Laadunvalvontanäytteille on määritetty tietty pitoisuusalue ja niiden avulla on tarkoitus varmistaa, että tulostaso pysyy tasaisena. Kovametallipulverinäytettä punnitaan $0,100 \pm 0,005$ g nikkelikapseliin ja nikkelikapseli suljetaan siihen tarkoitetulla työkalulla. Pulverinäytteet analysoidaan kolmen rinnakkaisen näytteen sarjoina. Happipitoisuustulos ilmoitetaan prosenttiyksikkönä kolmen rinnakkaisen näytteen keskiarvona.

11 TULOKSET JA TULOSTEN TARKASTELO

11.1 Hiilipitoisuuden määrittäminen

11.1.1 Toistettavuus- kalibrointi- ja validointitestit

Analysaattorin toistettavuustesteissä seurattiin hiilipitoisuustuloksien hajontaa ennen kalibroinnin tekoa. Toistettavuustesteissä tarkasteltiin ainoastaan suhteellista keskihajontaa. Tulokset on esitetty kymmenen rinnakkaisen näytteen tulosten keskiarvona (taulukko 10).

TAULUKKO 10. Toistettavuustestien tulokset (1. testisarja)

Näyte	Näytteen massa (mg)	Kiihdytin-aineet	Keskiarvo C-%	Suhteellinen keskihajonta C-%
LV TS	250	Cu + W	6,0570	0,0202
	250	Cu + W/Sn	6,0944	0,0198
	250	Fe + W/Sn	6,0079	0,0153
ZnCT 075	250	Cu + W	5,4599	0,0272
	250	Cu + W/Sn	5,4557	0,0382
	250	Fe + W/Sn	5,4112	0,0326

Ensimmäisten testitulosten perusteella (taulukko 10) päätettiin kiihdytinaineyhdistelmä rauta + volframitina jättää seuraavasta testisarjasta kokonaan pois. Tulokset toiselle testisarjalle on esitetty taulukossa 11. Tulokset tässä testisarjassa on esitetty kymmenen rinnakkaisen näytteen tulosten keskiarvona.

TAULUKKO 11. Toistettavuustestien tulokset (2. testisarja)

Näyte	Näytteen massa (mg)	Kiihdytin-aineet	Keskiarvo C-%	Suhteellinen keskihajonta C-%
LV TS	100	Cu + W	6,0224	0,0182
	100	Cu + W	6,0193	0,0278
	100	Cu + W/Sn	6,0615	0,0170
ZnCT 075	100	Cu + W	5,4893	0,0095
	100	Cu + W/Sn	5,4572	0,0189

Toistettavuustestit osoittivat, että käytettäessä $0,100 \pm 0,005$ g näytemäärää ja kiihdytinaineina kuparin ja volframin yhdistelmää, suhteellinen keskihajonta on pienin. Tulosten perusteella laitetestejä päätettiin jatkaa näillä parametreilla. Taulukossa 12 on esitetty eri kalibrointivaihtoehtojen suorien korrelaatiokertoimet.

TAULUKKO 12. Kalibrointisuorien korrelaatiokertoimet

Kalibrointi- suora	Korrelaatiokerroin r
1	0,99999
2	0,96910
3	0,99734
4	0,99351

Kalibrointitestien aikana havaittiin, että puhtaat volframikarbidit inductar CS cube-analyssaattorilla eivät mitattaessa käyttäydy samalla tavalla kuin volframikarbidikoboltti-seokset. Tämän vuoksi kolmannen kalibrointivaihtoehdon suoralta jätettiin pois näytteen SC75H-737 kaikki mittauspisteet. Ne poikkesivat selkeästi suoralla, mikä puolestaan huononsi huomattavasti korrelaatiokerrointa. Testikalibrointisuorat on esitetty liitteessä 1.

Validointitestien avulla pyrittiin löytämään kalibrointisuora, jonka avulla päästäisiin mahdollisimman lähelle tavoiteltua tulostasoa validointinäytteiden hiilipitoisuudelle. Tavoitellut hiilipitoisuusarvot sekä tulokset eri kalibrointivaihtoehdoilla on esitetty taulukossa 13.

TAULUKKO 13. Validointitestien tulokset

Näyte	Näytemat- riisi	Tavoiteltu C-%	Vaihtoehto 1 C-%	Vaihtoehto 2 C-%	Vaihtoehto 3 C-%	Vaihtoehto 4 C-%
1	WC+Co	6,055	6,03	6,05	6,05	-
2	WC+Co	5,66	5,57	5,67	5,68	5,69
3	WC+Co	5,49	5,35	5,48	5,48	5,50
4	WC+Co	5,50	5,37	5,52	5,52	5,53
5	WC+Co	-	5,38	5,48	5,49	5,50
6	WC+Co	-	5,66	5,75	5,75	5,76
7	WC	6,08	5,91	5,96	5,96	5,97
8	WC	6,21	6,08	6,10	6,10	6,12

Kalibrointi- ja validointitestien (taulukko 12 ja 13) perusteella valittiin kalibrointivaihtoehto 3 varsinaisen kalibrointisuoran tekoon. Kolmannen vaihtoehdon kalibrointisuoran (liite 1) korrelaatiokerroin oli testien perusteella hyvä ja sitä käyttämällä validointitesteissä päästiin hyvin lähelle tavoiteltua hiilipitoisuustasoa. Validointitestien aikana havaittiin, että näytematriisin ollessa volframikarbidi, tuloksissa ei millään kalibrointivaihtoehdolla päästä lähelle tavoiteltua tulostasoa hiilipitoisuudelle. Tämän vuoksi puhtaat volframikarbidinäytteet päätettiin jättää pois menetelmän kehityksestä ja todettiin, että menetelmä soveltuu ainoastaan volframikarbidi-kobolttinäytteille. Mikäli tulevaisuudessa haluttaisiin analysoida hiilipitoisuutta puhtaista volframikarbideista, täytyisi tällaisille näytteille kehittää oma analyysimenetelmänsä.

11.1.2 Kalibrointi inductar CS cube-analysaattorille

Kalibrointiajossa havaittiin joidenkin mittauspisteiden poikkeavan huomattavasti suoralta. Tämän vuoksi tehtiin vielä kolme mahdollista kalibrointisuoravaihtoehtoja, joissa jokaisessa oli jätetty pois suoralta eri suoralta poikkeavia mittauspisteitä. Kalibrointisuorat on esitetty liitteessä 2.

TAULUKKO 14. Kalibrointisuorat

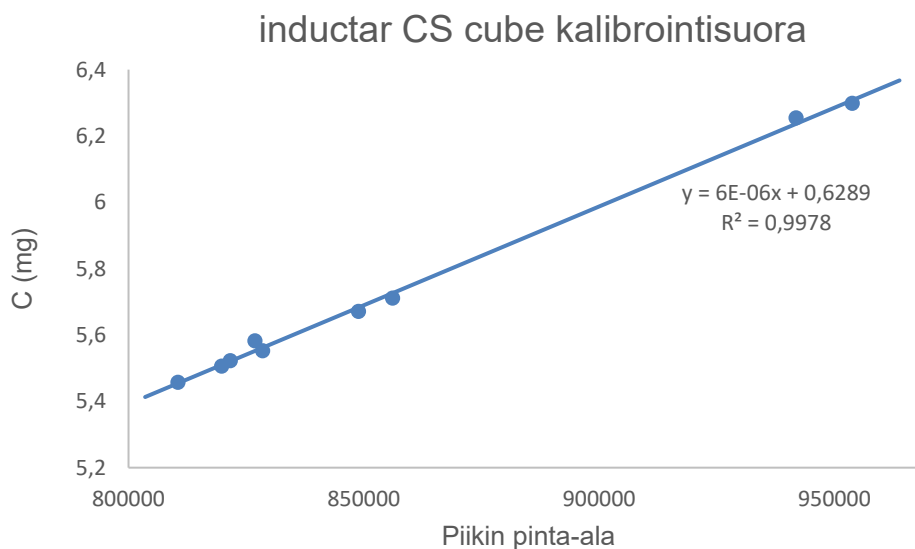
Kalibrointi- vaihtoehto	Korrelaatiokerroin r
1	0,99454
2	0,99780
3	0,99569

Taulukossa 14 on esitetty eri kalibrointivaihtoehtojen suorien korrelaatiokertoimet. Koska ne olivat hyvin lähellä toisiaan, päätettiin parhaan mahdollisen kalibrointisuoran löytämiseen hyödyntää vielä aiemmin tehtyjä validointitestejä. Validointitestien näytteille laskettiin uudet tulokset kaikilla varsinaisen kalibroinnin suorilla.

TAULUKKO 15. Validointitestien tulokset varsinaisilla kalibrointisuorilla

Näyte	Näytematriisi	Tavoiteltu C-%	Vaihtoehto 1 C-%	Vaihtoehto 2 C-%	Vaihtoehto 3 C-%
1	WC+Co	6,055	6,05	6,05	6,06
2	WC+Co	5,66	5,67	5,65	5,68
3	WC+Co	5,49	5,51	5,48	5,53
4	WC+Co	5,50	5,52	5,50	5,54
5	WC+Co	-	5,48	5,45	5,49
6	WC+Co	-	5,76	5,74	5,77

Taulukossa 15 on esitetty hiilipitoisuustulokset validointitestinäytteille. Uusien tulosten perusteella varsinaiseksi käytettäväksi kalibrointisuoraksi valittiin kalibrointivaihtoehto 2 (taulukko 14).



KUVIO 3. Hiilipitoisuusmenetelmän kalibrointisuora

Kun varsinaiselta kalibrointisuoralta jätettiin pois suoralta selkeästi poikkeavat mittauspisteet (liite 2), saatiin lineaarinen suora, jossa korrelaatiokerroin on hyvä. Kuviossa 3 on esitetty kalibrointisuora standardinäytteiden hiilimäärä (mg) piikin pinta-alan funktiona.

11.2 Happipitoisuuden määrittäminen

11.2.1 Toistettavuustestit

Analysaattorin toistettavuudessa seurattiin hiilipitoisuustuloksien hajontaa ennen kalibroinnin tekoa. Toistettavuustesteissä tarkasteltiin ainoastaan suhteellista keskihajontaa. Tulokset on esitetty taulukossa 16 kymmenen rinnakkaisen näytteen tulosten keskiarvona.

TAULUKKO 16. Toistettavuustestien tulokset (1. testisarja)

Näyte	Näytteen massa (mg)	Keskiarvo O-%	Suhteellinen keskihajonta O-%
LV TS	100	0,233	0,015
	100	0,256	0,007
ZnCT 075	100	0,240	0,020
	100	0,279	0,008

Toistettavuustestien tulosten perusteella havaittiin, että piikkien intensiteetit, ja sen vuoksi keskiarvo hapelle voi vaihdella huomattavasti eri mittauskertoja vertaillessa. Hajonta tulosten välillä yhden mittauksen aikana on pientä.

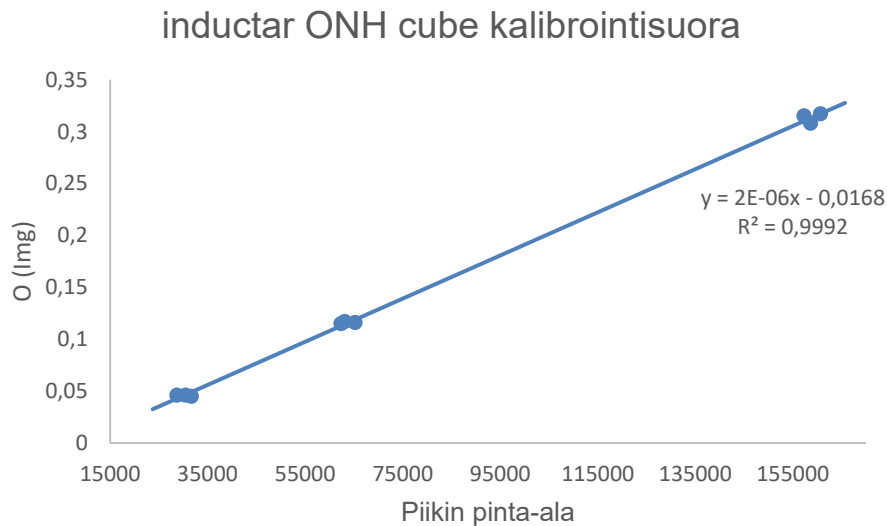
11.2.2 Kalibrointi inductar ONH cube-analysaattorille

Kalibrointiajossa havaittiin joidenkin mittauspisteiden poikkeavan suoralta. Kalibrointisuoralta poistettiin mittauspisteitä ja verrattiin mittauspisteiden poistamisen vaikutusta korrelaatiokerroimeen sekä validointinäytteiden tuloksiin. Huomioon otettavia mittauspisteitä vaihtelemalla muodostui kaksi eri kalibrointivaihtoehtoa (taulukko 17). Kalibrointisuorat on esitetty liitteessä 3.

TAULUKKO 17. Kalibrointisuorat

Kalibrointi- vaihtoehto	Korrelaatiokerroin r
1	0,99925
2	0,99517

Kalibrintisuoria vertailtiin keskenään (liite 3) ja varsinaiseksi kalibrintisuoraksi valittiin vaihtoehto 1. Ensimmäisessä vaihtoehdossa kalibrintisuoralta on jätetty pois kokonaan sertifioidun referenssistandardin 502-047 lot 0538-1 kaikki mittauspisteet. Kyseisen standardinäytteen näytematriisin erilaisuus voisi selittää mittauspisteiden selkeän eroamisen suoralta.



KUVIO 4. Happipitoisuusmenetelmän kalibrintisuora

Happipitoisuudelle luotu kalibrintisuora (kuvio 4) on lineaarinen ja korrelaatio-kerroin on hyvä. Havaittiin, että inductar ONH cube analysoi standardinäytteiden happipitoisuutta erittäin toistettavasti. Kaikkien standardinäytteiden osuvat hyvin kalibrintisuoralle eikä näin ollen ollut tarvetta jättää standardinäytteiden mittauspisteitä pois suoralta.

11.3 Validoinnin tulokset

11.3.1 Hiilipitoisuusanalyysimenetelmän validointi

Validoinnissa tuloksia vertailtiin sekä Round Robin-testien, että Tikometin vanhan menetelmän tulostasoon (taulukko 18).

TAULUKKO 18. Inductar CS cube

Näyte	Näyte- matriisi	Tavoiteltu C-%	Vanha menetelmä C-%	Uusi me- netelmä C-%	Ero Tikomet uusi - tavoiteltu C-%	Ero Tikomet uusi - vanha C-%
1	WC+Co	6,055	6,10	6,05	0,00	-0,05
2	WC+Co	5,66	5,67	5,65	-0,01	-0,02
3	WC+Co	5,49	5,53	5,48	-0,01	-0,05
4	WC+Co	5,50	5,52	5,49	-0,01	-0,03
5	WC+Co	-	5,76	5,75	-	-0,01

Tavoiteltu taso hiilipitoisuudelle perustuu Round robin-testien määrittämään tasoon. Saadut tulokset vastasivat hyvin tavoiteltua tulostasoa hiilipitoisuudelle. Kehitetyn kalibroitisuoran avulla validointinäytteiden hiilipitoisuus on juuri sillä tasolla, minkä eri kovametallialan laboratoriot ovat kyseisille näytteille määrittäneet. Uutta menetelmää verrattiin validointinäytteiden avulla myös vanhalla menetelmällä saatuihin hiilipitoisuustuloksiin. Ennen varsinaista validointia odotettiin, että tulostaso hiilipitoisuudelle uudella menetelmällä tulee hieman laskemaan vanhaan menetelmään verrattuna ja juuri niin uudella menetelmällä kävikin.

Hiilipitoisuuden analyysimenetelmän toistettavuutta ja tarkkuutta arvioitiin laske-
malla kahdelle eri pitoisuusalueen näytteen keskiarvo sekä suhteellinen keskihajonta. Suhteellinen keskihajonta laskettiin sijoittamalla kymmenen rinnakkaisnäytteen tulokset yhtälöön 4.

TAULUKKO 19. Toistettavuuden ja tarkkuuden tulokset kahdelle eri hiilipitoisuusalueen näytteille

	Näyte 1	Näyte 2
	C (%)	C (%)
1	5,589	6,078
2	5,555	6,089
3	5,670	6,040
4	5,672	6,085
5	5,664	6,051
6	5,629	6,051
7	5,617	6,078
8	5,647	6,082
9	5,669	6,073
10	5,687	6,042
Keskiarvo	5,64	6,07
RSD (%)	4 %	2 %

Tulosten perusteella voidaan nähdä, että menetelmä on näiden testien perusteella sekä ulkoisesti että sisäisesti tarkka (taulukko 19). Ennalta näytteelle 1 hiilipitoisuudeksi on määriteltä 5,66 % ja näytteelle 2 6,06 %. Kymmenen rinnakkaismittauksen tulokset ovat siis lähellä todellista arvoa kummankin näytteen kohdalla. Tämän perusteelle kehitetty menetelmä on ulkoisesti tarkka. Sisäisestä tarkkuudesta kertoo se, että suhteellinen keskihajonta näytteelle 1 on 4 % ja näytteelle 2 suhteelliseksi keskihajonnaksi saatiin 2 %.

Hiilipitoisuusanalyysille laskettiin toteamis- sekä määritysraja nollanäytteiden pinnan pinta-alan sekä hiilipitoisuuden avulla (taulukko 20).

TAULUKKO 20. Nollanäytteiden tulokset

Nollanäyte	C (%)	C (mg)
1	0,068	0,679
2	0,069	0,686
3	0,067	0,674
4	0,068	0,682
5	0,068	0,683
6	0,068	0,682
7	0,068	0,684
8	0,068	0,683
9	0,068	0,685
10	0,068	0,683
keskiarvo	0,068	0,683
keskihajonta	0,0005	0,0032

Toteamisrajan määrittämistä varten nollanäytteille saadut tulokset keskiarvolle sekä keskihajonnalle sijoitettiin yhtälöön 5. Toteamisraja määritettiin hiilipitoisuudelle (%) sekä näytteen sisältämälle hiilimäärällä (mg). Pienin mahdollinen näytteen hiilipitoisuus, joka voidaan luotettavasti määrittää, on 0,07 % ja hiilimäärä näytteessä on 0,7 mg. Määrittäminen laskettiin sijoittamalla saadut tulokset toteamisrajalle yhtälöön 6. Määrittämisrajaksi näytteen hiilipitoisuudelle (%) ja näytteen hiilimäärälle (mg) saatiin 0,208 % ja näytteen hiilimäärälle 2,08 mg.

Validoinnin tulosten perusteella päätettiin ottaa käyttöön kehitetty analyysimenetelmä, jolla jatkossa voidaan analysoida Tikometin asiakkaiden uusiokovametallipulverinäytteitä.

11.3.2 Happipitoisuusanalyysimenetelmän validointi

Happipitoisuusanalyysia validoidessa tärkeänä tavoitetasona happipitoisuudelle pidettiin samaa tasoa kuin Tikometin vanhalla menetelmällä tavoitettu tulostaso. Vanhan ja uuden menetelmän vertailun tulokset on esitetty taulukossa 21.

TAULUKKO 21. Validointinäytteiden tulokset

Näyte	Näyte- matriisi	Tavoiteltu O-% (vanha menetelmä)	Uusi menetelmä O-%	Ero Tikomet uusi - tavoiteltu O-%
1	WC+Co	0,21	0,22	0,01
2	WC+Co	0,33	0,37	0,04
3	WC+Co	0,05	0,07	0,02
4	WC+Co	0,19	0,24	0,05
5	WC+Co	0,13	0,16	0,03
6	WC+Co	0,18	0,17	-0,01
7	WC	0,01	0,01	0,00

Tulokset on esitetty näytteille kolmen rinnakkaisen tuloksen keskiarvona. Uudella kehitetyllä menetelmällä saadut tulokset vastasivat hyvin vanhalla menetelmällä saatuja tuloksia.

Happipitoisuusanalyysimenetelmän toistettavuutta ja tarkkuutta arvioitiin laske-
malla kahdelle eri pitoisuusalueen näytteen keskiarvo sekä suhteellinen keskiha-
jonta. Suhteellinen keskihajonta laskettiin sijoittamalla kymmenen rinnakkais-
näytteen tulokset yhtälöön 4.

TAULUKKO 22. Toistettavuuden ja tarkkuuden tulokset kahdelle eri hiilipitoisuus-
alueen näytteille

	Näyte 1	Näyte 2
	O (%)	O (%)
1	0,210	0,372
2	0,215	0,373
3	0,216	0,362
4	0,215	0,361
5	0,212	0,362
6	0,220	0,368
7	0,210	0,367
8	0,218	0,369
9	0,210	0,376
10	0,218	0,343
Keskiarvo	0,21	0,37
RSD (%)	0 %	1 %

Keskiarvon tulosten perusteella (taulukko 22) menetelmän ulkoinen tarkkuus on suhteellisen hyvä. Ensimmäisen näytteen kohdalla tulostaso happipitoisuudelle on erittäin lähellä todellista arvoa. Toisen näytteen kohdalla saadun happipitoisuustuloksen ja todellisen arvon ero on hieman suurempi. Sen sijaan kehitetyn

menetelmän sisäinen tarkkuus on erinomainen. Ensimmäiselle näytteelle suhteelliseksi keskihajonnaksi saatiin 0 % ja toiselle näytteelle 1 %.

Happipitoisuusanalyysille laskettiin toteamis- sekä määrittäysraja nollanäytteiden piikin happipitoisuuden (%) sekä näytteen absoluuttisen happipitoisuuden (mg) avulla (taulukko 23).

TAULUKKO 23. Nollanäytteiden tulokset

Nollanäyte	O (%)	O (mg)
1	0,001	0,010
2	0,001	0,011
3	0,001	0,009
4	0,001	0,010
5	0,000	0,004
6	0,001	0,007
7	0,001	0,009
8	0,001	0,007
9	0,001	0,008
10	0,001	0,008
keskiarvo	0,0009	0,008
keskihajonta	0,0003	0,002

Toteamisrajan määrittämistä varten nollanäytteille saadut tulokset keskiarvolle sekä keskihajonnalle sijoitettiin yhtälöön 5. Toteamisraja määritettiin näytteen happipitoisuudelle sekä näytteen absoluuttiselle happimäärälle. Pienin mahdollinen happipitoisuus, joka voidaan luotettavasti menetelmällä määrittää, on 0,002 % ja pienin mahdollinen happimäärä näytteessä on 0,014 mg. Määrittäysraja laskettiin sijoittamalla saadut tulokset toteamisrajalle yhtälöön 6. Määrittäysrajaksi happipitoisuudelle saatiin 0,006 % ja happimäärälle näytteessä 0,04 mg.

Tulosten perusteella päätettiin ottaa käyttöön luotu menetelmä Tikometin asiakasnäytteiden happipitoisuuden analysointia varten.

12 JOHTOPÄÄTÖKSET JA POHDINTA

Hiili- ja happipitoisuuden määrittäminen Tikometin vanhoilla hiili- ja happianalysaattoreilla toimi hyvin, mutta laitteistot olivat kuitenkin vanhoja ja niiden kanssa oli paljon ongelmia epästabiilisuuden kanssa. Lisäksi vanhojen analysaattorien käyttö oli erittäin manuaalista, joten hiili- ja happipitoisuusanalyysin suorittaminen vei käyttäjältä paljon aikaa.

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää toimivat menetelmät kovametallin hiili- ja happipitoisuuden määrittämiseksi inductar CS cube ja inductar ONH cube laitteistoille. Tarkoituksena oli kehittää näille uusille analysaattoreille kalibroinnit, joilla voitaisiin luotettavasti määrittää Tikometin kovametallipulverinäytteiden hiili- ja happipitoisuus. Kumpikin kehitetty menetelmä oli tarkoitus myös validoida, jotta voitaisiin perustella laitteistojen sekä uusien menetelmien soveltuvuus uusiokovametallipulverinäytteiden hiili- ja happipitoisuusanalyysille. Opinnäytetyön tavoite ja tarkoitus saavutettiin, sillä molemmille analysaattoreille saatiin kehitettyä analyysimenetelmä, joka validoinnin avulla pystyttiin osoittamaan soveltuvaksi.

Opinnäytetyössä luotiin toimiva menetelmä inductar CS cube laitteistolle hiilipitoisuusanalyysia varten, jolla määritetään volframikarbidi-koboltti (WC-Co) näytematriisia. Kehitetyn kalibroinnin avulla tulostaso hiilipitoisuudelle saatiin oikeaksi. Lisäksi kehitetty menetelmä osoitettiin validoinnin avulla tarkaksi ja toistettavaksi. Erilaisten testien perusteella kuitenkin havaittiin, että luotu kalibrointi laitteistossa antaa luotettavia tuloksia ainoastaan WC-Co-näytematriisille. Mikäli tulevaisuudessa haluttaisiin analysoida puhtaita volframikarbideja, täytyisi näille luoda oma menetelmänsä. Tikometin kovametallipulverinäytteet ovat kuitenkin pääsääntöisesti WC-Co-pulveriseoksia, joten kehitettyä menetelmää voidaan jatkossa käyttää analysoitaessa Tikometin kovametallipulverinäytteiden hiilipitoisuutta.

Myös inductar ONH cube laitteiston menetelmän kehitys saavutti määritetyn tavoitteen ja tarkoituksen. Laitteistolle saatiin kehitettyä toimiva menetelmä uu-

siokovametallipulverin happipitoisuuden määrittämistä varten. Uuden menetelmän avulla päästään hyvin lähelle samaa happipitoisuusaluetta kuin Tikometin vanhalla menetelmällä. Validoinnin avulla menetelmä osoitettiin erittäin tarkaksi ja toistettavaksi. Rinnakkaiset mittaustulokset happipitoisuudelle ovat hyvin lähellä toisiaan, mikä osoittaa uuden happipitoisuusmenetelmän olevan erittäin toistettava. Menetelmän toistettavuutta osoittaa se, että rinnakkaisten mittausten suhteellinen keskihajonta on erittäin pieni.

Kun kehitettiin menetelmää happipitoisuuden määrittämiselle, havaittiin testejä tehdessä, että standardinäytteen antaman piikin intensiteetti saattaa pitkän ajon aikana muuttua huomattavankin paljon. Näin ollen ajon lopussa ajetun standardinäytteen pitoisuus saattaa poiketa sille sertifioidusta pitoisuudesta. Jotta tuloksia voidaan pitää luotettavana, olisi tärkeää, että standardinäytteen happipitoisuus olisi sertifioidulla pitoisuusalueella. Tulevaisuudessa happipitoisuuden analyysin menetelmän kehitystä voisi jatkaa niin, että laitevalmistajan ohjeistuksen mukaisesti näytteenkäsittelyvaiheessa näytteeseen lisättäisiin jokin kiihdytinaine. Näin näytteen sulamispistettä voitaisiin saada alemmaksi ja tämä voisi vaikuttaa toistettavuuden paranemiseen pitkän ajon aikana. Laitevalmistajan suosittelemia kiihdytinaineita happipitoisuusanalyysiin ovat tinafolio sekä grafiittijauhe.

Menetelmät uusiokovametallipulverin hiili- ja happipitoisuuden määrittämiselle on päätetty ottaa toistaiseksi sellaisenaan käyttöön Tikomet Oy:ssä. Menetelmän kehitys ja validointi inductar CS cube ja inductar ONH cube laitteistoille onnistuivat. Opinnäytetyön tavoite ja tarkoitus saavutettiin. Uusien laitteiden käyttöönotto tuo mukanaan paljon hyötyjä analysaattorien käyttäjälle. Molempien laitteistojen automaattinen näytteensyöttäjä ja lähes täysin automatisoitu analysointi tulee tuomaan käyttäjälle helpotusta hiili- ja happipitoisuusanalyysien suorittamiseen.

LÄHTEET

Cectests. 2014. Round Robins. Luettu 16.4.2020. https://www.cectests.org/public/info/_g003/cec14_3331_003_file1.pdf

CO2Meter. 2020. How does an NDIR CO₂ Sensor Work. Luettu 20.3.2020. <https://www.co2meter.com/blogs/news/6010192-how-does-an-ndir-co2-sensor-work>

Densitytool. n.d. Understanding Cemented Carbide. Luettu 23.4.2020. <https://www.destinytool.com/carbide-substrate.html>

Elementar Analysensysteme GmbH. n.d. inductar CS cube. Luettu 6.5.2020. <https://www.elementar.com/en/products/inorganic-elemental-analysis/inductar-onh-cube.html>

Elementar Analysensysteme GmbH. n.d. inductar ONH cube. Luettu 6.5.2020. <https://www.elementar.com/en/products/inorganic-elemental-analysis/inductar-onh-cube.html>

Elementar Analysensysteme GmbH. 2017. Operating instructions. Inductar CS cube. Germany.

Elementar Analysensysteme GmbH. 2018. Operating instructions. Inductar ONH cube. Germany.

Erik Lassner & Wolf-Dieter Schubert. 1999. Tungsten: Properties, Chemistry, Technology of the Elements, Alloys, and Chemical Compounds. Springer Science & Business Media.

Induction Chillers. 2016. Explanation on how Induction Heating Works. Induction heating. Luettu 20.3.2020. <http://inductionchiller.com/induction-heating/>

Induction Heater. n.d. Basic of Induction Heating. Luettu 12.4.2020. <https://dw-inductionheater.com/basic-induction-heating.html>

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

Kovametalli-in Oy. n.d. Kovametallin ominaisuudet. Luettu 14.3.2020. <http://www.kovametalli-in.com/kovametallin-valmistus.html>

Edsmar, K. 1966. Kovametallin fysikaaliset ominaisuudet. Tammi, R. (suom.) Konepajamies 1/1966, 28-31. Helsinki.

MIKES. 2005. Kemian metrologian opas. Ehder, T. (toim.). Metrologian neuvottelukunta. Kemian ja mikrobiologian jaosto. Kemian työryhmä. Helsinki. Luettu 20.1.2020. <https://www.vtt.fi/inf/pdf/MIKES/2005-J6.pdf>

Mäkinen, I. Niemi, R. Saares, & R. Suortti, A. 1996. Ohjeita ympäristönäytteiden kemiallisten analyysimenetelmien validointiin. Marjanen, J. (toim.). Suomen ympäristökeskus. Helsinki. Luettu 28.4.2020. [Suomen ympäristökeskuksen moniste 59 OCR.pdf](#)

Sandvik Coromant. n.d. Teräaineet. Luettu 14.3.2020. <https://www.sandvik.coromant.com/fi-fi/knowledge/materials/pages/cutting-tool-materials.aspx>

Tikomet Oy. 2020. Kovametallin kierrätys. Luettu 20.2.2020. <https://www.tikomet.fi/fi/kovametallin-kierratys/>

Vaisala. 2019. How to Measure Carbon Dioxide. Luettu 10.4.2020. <https://www.vaisala.com/sites/default/files/documents/VIM-G-How-to-measure-CO2-Application-Note-B211228EN.pdf>

Vaisala. 2013. Infrared Sensor Technology and its Impact on HVAC CO2 Measurement Accuracy. Luettu 10.4.2020 <https://www.vaisala.com/sites/default/files/documents/CEN-TIA-HVAC-CO2-Measurement-Accuracy-B211311EN-A.pdf>

LIITTEET

Liite 1. inductor CS cube: testikalibrointisuorat

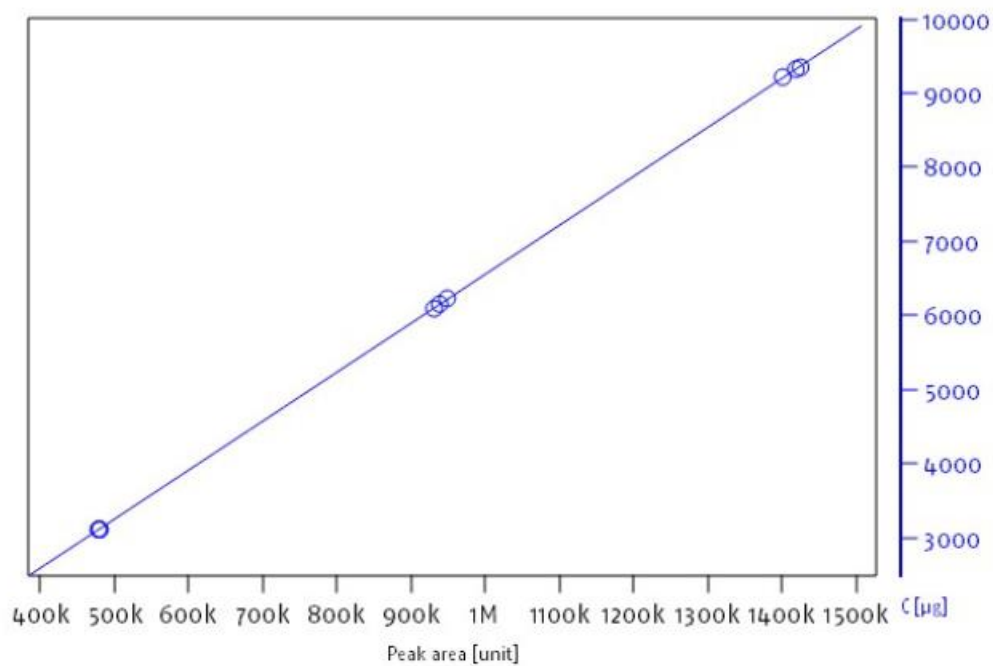
1(1)

Calibration

Calibration parameters C, 'Test1'

a	-3.247481e-02
b	+6.609230e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.999985
r_old	0.999985
Proc.-SD	10.315641 µg

Calibration graph C, 'Test1'



KUVIO 5. Testikalibrointisuora 1

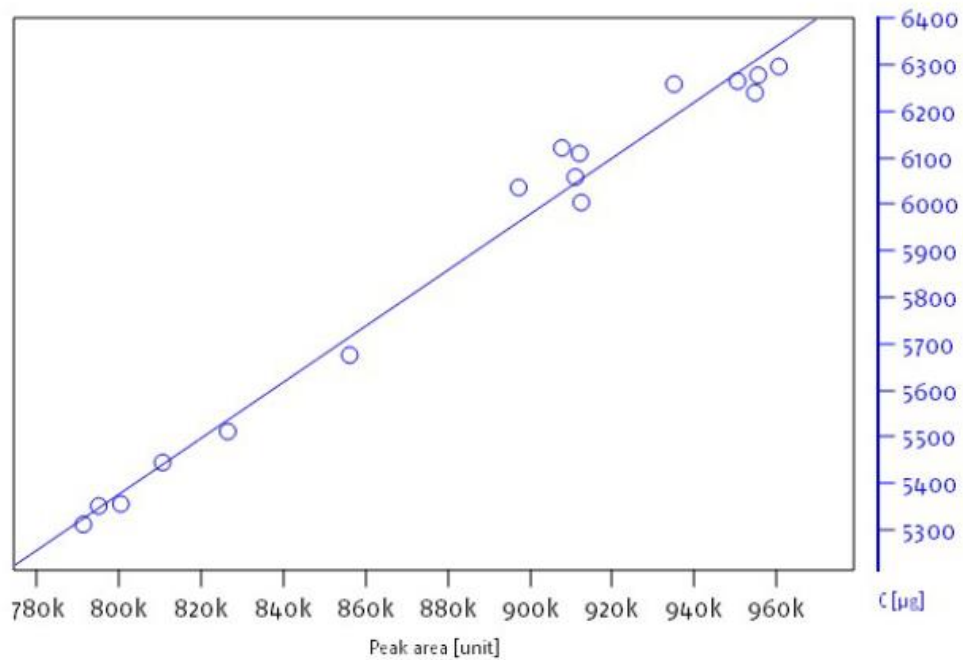
1(2)

Calibration

Calibration parameters C, 'Test2'

a	+5.555078e-01
b	+6.028600e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.983114
r_old	0.983114
Proc.-SD	49.483174 µg

Calibration graph C, 'Test2'



KUVIO 6. Testikalibrointisuora 2

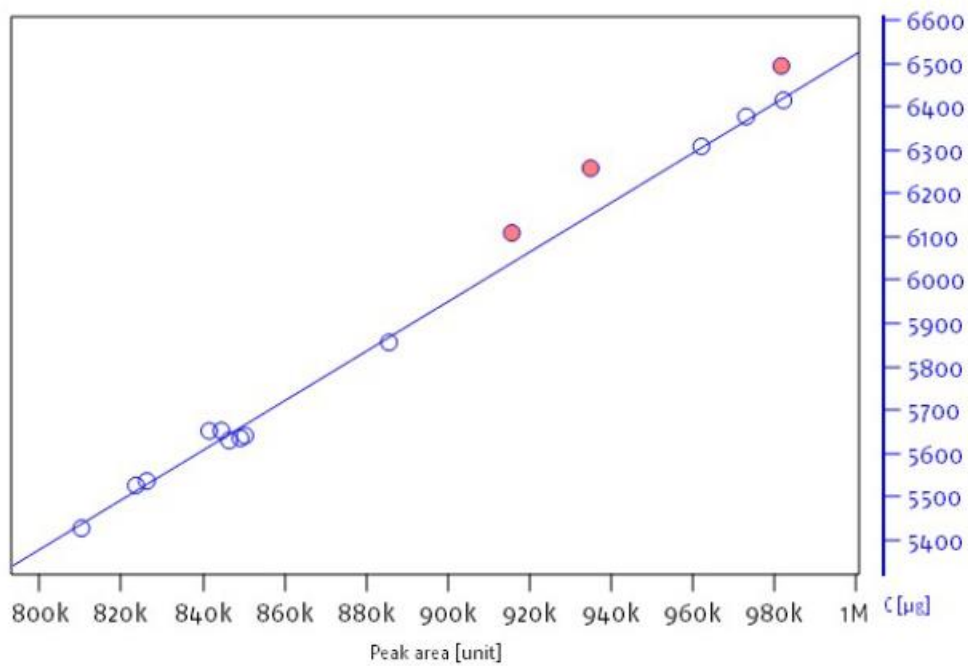
1(3)

Calibration

Calibration parameters C, 'Test3b'

a	+8.134800e-01
b	+5.710415e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.997335
r_old	0.997335
Proc.-SD	18.280488 µg

Calibration graph C, 'Test3b'



KUVIO 7. Testikalibrointisuora 3

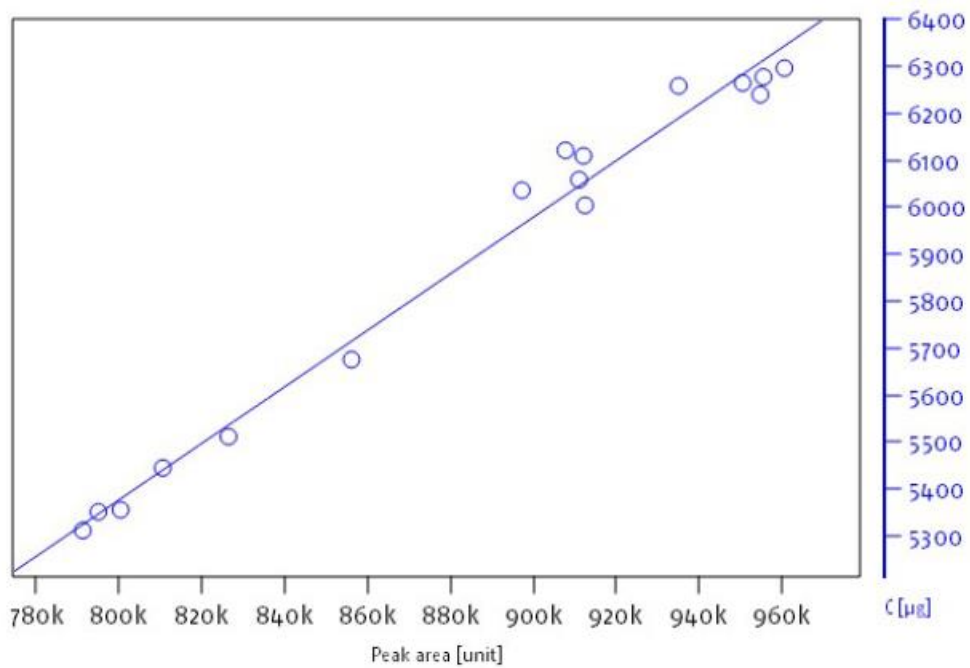
1(4)

Calibration

Calibration parameters C, 'Test4'

a	+5.555078e-01
b	+6.028600e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.983114
r_old	0.983114
Proc.-SD	49.483174 µg

Calibration graph C, 'Test4'



KUVIO 8. Testikalibrointisuora 4

Liite 2. inductar CS cube: varsinainen kalibrintisuora

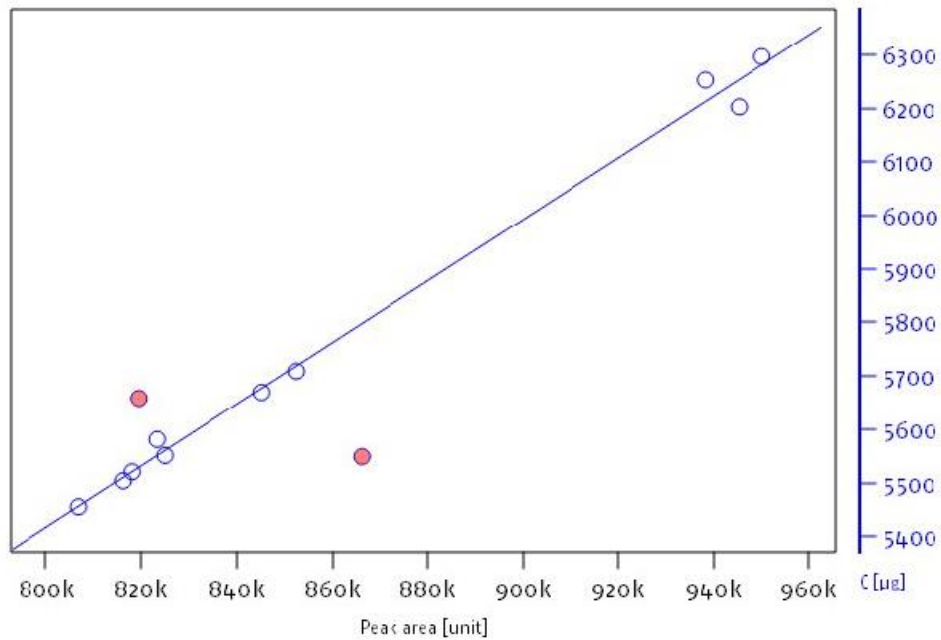
2(1)

Calibration

Calibration parameters C, '2019-11-26'

a	+8.213683e-01
b	+5.748159e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.994541
r_old	0.994541
Proc.-SD	24.937452 µg

Calibration graph C, '2019-11-26'



KUVIO 9. Kalibrintisuora: vaihtoehto 1

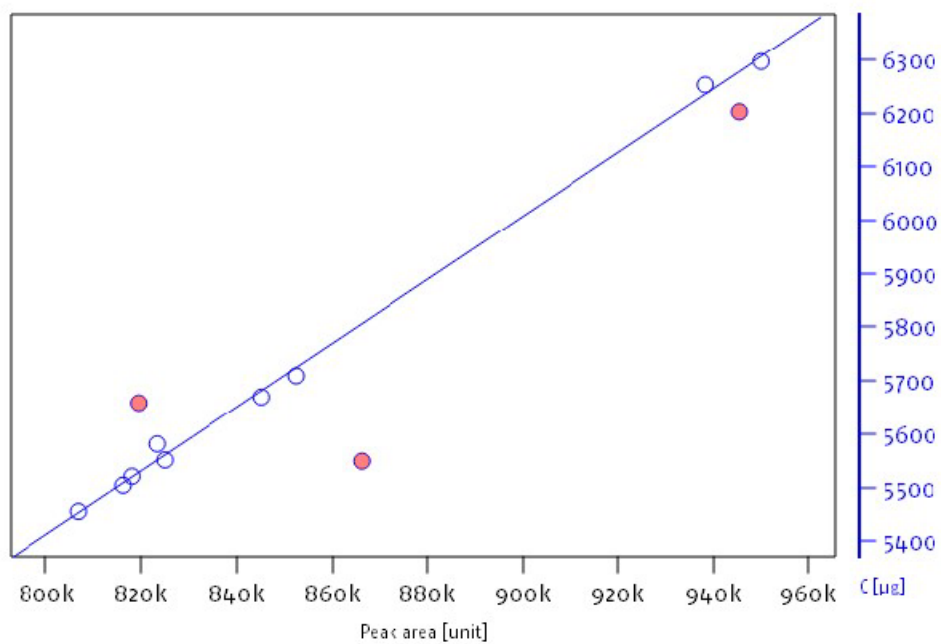
2(2)

Calibration

Calibration parameters C, '2019-11-26_T1'

a	+6.546091e-01
b	+5.950332e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.997803
r_old	0.997803
Proc.-SD	15.021933 µg

Calibration graph C, '2019-11-26_T1'



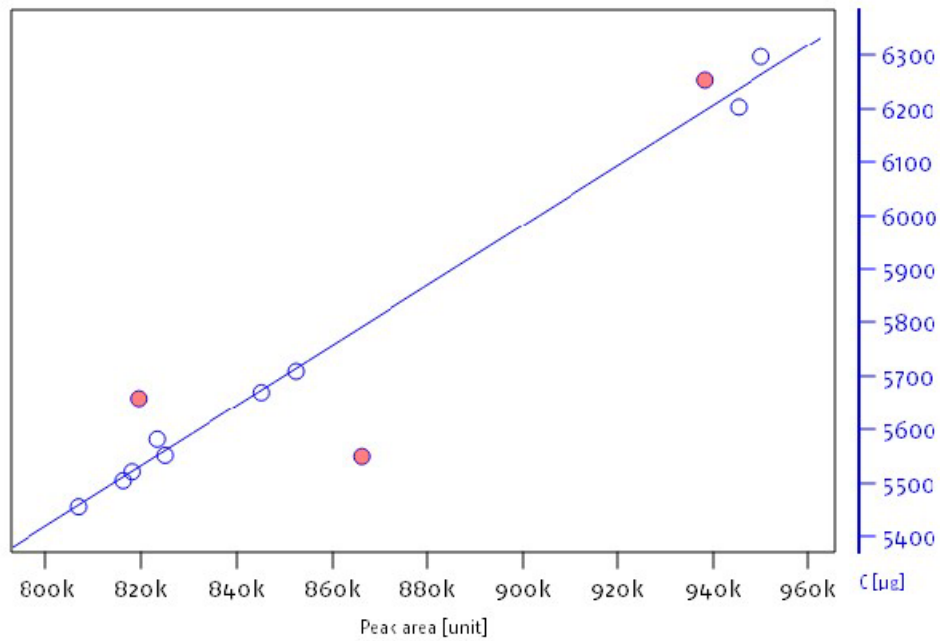
KUVIO 10. Kalibrintisuora: vaihtoehto 2

2(3)

Calibration

Calibration parameters C, '2019-11-26_T2'	
a	+9.359366e-01
b	+5.608677e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.995691
r_old	0.995691
Proc.-SD	20.382512 µg

Calibration graph C, '2019-11-26_T2'



KUVIO 11. Kalibrintisuora: vaihtoehto 3

Liite 3. inductar ONH cube: testikalibrintisuoravaihtoehdot

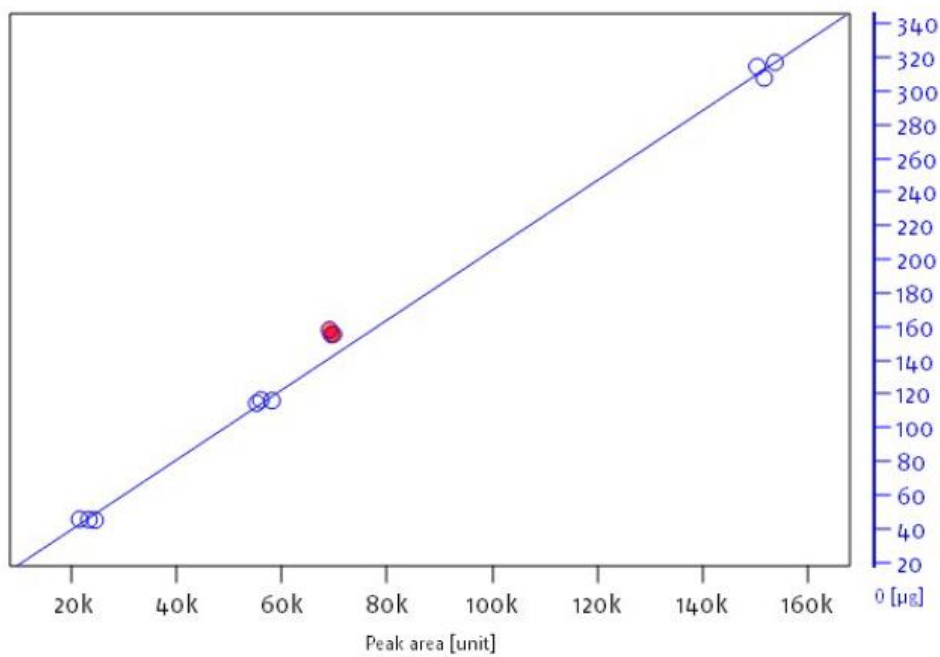
3(1)

Calibration

Calibration parameters 0, '2019-12-10'

a	-1.778971e-03
b	+2.078505e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.999254
r_old	0.035264
Proc.-SD	3.283376 µg

Calibration graph 0, '2019-12-10'



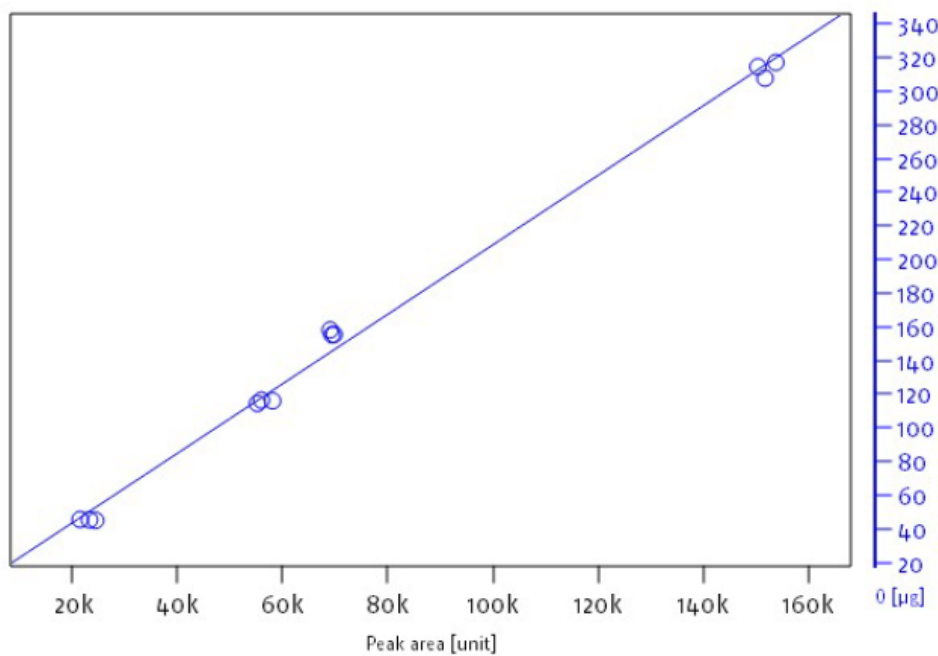
KUVIO 12. Kalibrintisuora: vaihtoehto 1

3(2)

Calibration

Calibration parameters 0, '2019-12-10_B'	
a	+2.517025e-03
b	+2.069143e-06
c	+0.000000e+00
d	+0.000000e+00
e	+0.000000e+00
r	0.995167
r_old	0.035264
Proc.-SD	7.128197 µg

Calibration graph 0, '2019-12-10_B'



KUVIO 13. Kalibrintisuora: vaihtoehto 2