



Otto Nieminen

Mustan polyeteenikalvon löydösten määrittäminen koneellisesti

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Laboratorioanalytiikka (AMK)

Laboratorioanalytiikka

Opinnäytetyö

14.4.2024

Tiivistelmä

Tekijä: Otto Nieminen
Otsikko: Mustan polyeteenikalvon löydösten määrittäminen koneellisesti
Sivumäärä: 29 sivua + 1 liite
Aika: 14.4.2024

Tutkinto: Laboratorioanalyttikko (AMK)
Tutkinto-ohjelma: Laboratorioanalytiikka
Ammatillinen pääaine:
Ohjaajat: Lehtori Miika Kuivikko
Tiiminvetäjä Petra Hannukainen

Opinnäytetyö tehtiin Borealis Polymers Oy:n polyolefiinien laadunvalvontalaboratoriossa. Työn tavoitteena oli selvittää heijastuskameran sopivuutta mustien polyeteenikalvojen laaduntarkkailuun koneellisesti. Tarkoituksena oli, että kameralla voitaisiin korvata vanha manuaalimenetelmä.

Työssä mitattiin kaapeli- ja putkituotteiden löydösmääriä työstämällä polyeteenipellesteistä tasokalvoa, jota mitattiin heijastuskameralla. Kalvoista havaittuja löydöksiä otettiin myös mikroskooppi-, luuppi-, ja lämpötasomikroskooppitarkkailuun, joilla pyrittiin selvittämään heijastuskameran kykyä määrittää löydöksen oikea koko ja laatu.

Tämän työn tulosten perusteella koneellisen menetelmän tulokset vastaavat manuaalimenetelmän tuloksia kaapelituotteilla. Putkituotteiden osalta menetelmälle tarvitaan vielä lisämittauksia. Saatujen tulosten perusteella heijastuskameralla ei voida erotella geelejä ja kontaminaatioita toisistaan, vaan tulokset täytyy ilmoittaa kokonaislöydöksinä.

Avainsanat: polyeteeni, geeli, kontaminaatio, löydös

Tämän opinnäytetyön alkuperä on tarkastettu Turnitin Originality Check -ohjelmalla.

Abstract

Author: Otto Nieminen
Title: Detection of Defects from Black Polyethylene Film via Reflection Camera
Number of Pages: 29 pages + 1 appendix
Date: 14 April 2024

Degree: Bachelor of Laboratory Services
Degree Programme: Laboratory Sciences
Professional Major:
Supervisors: Miika Kuivikko, Senior Lecturer
Petra Hannukainen, Team Leader

This study was carried out in the polyolefins quality control laboratory of Borealis Polymers Oy. The purpose of the study was to investigate the suitability of a reflection camera for automatic quality control of black polyethylene films. The objective was to clarify whether the camera could replace the old manual method.

In the study, the detection rates of defects in cable and pipe products were measured by extruding polyethylene film, which was measured with a reflection camera. Defects from the membranes were also subjected to microscopy, loop, and hot stage microscopy to determine the ability of the reflection camera to determine the correct size and quality of the defects.

Based on the results of this study, the results of the automatic method are like those of the manual method for cable products. For pipe products, further measurements of the method are still needed. Based on the results obtained, it is not possible to distinguish between gels and contaminants using the reflectance camera, but the results must be reported as defects.

Keywords: polyethylene, gels, contaminations, defects

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
2	Polyeteeni ja löydökset	1
2.1	Polyeteeni ja sen käyttö	1
2.2	Muovikalvon löydökset ja merkitys lopputuotteessa	3
2.3	Löydösten mittausmenetelmistä	3
3	Koelaitteistot ja materiaalit	7
4	Kokeiden suoritus	9
4.1	Löydösmittaus	9
4.2	Mikroskopointi	10
4.3	Lämpötasomikroskopia	12
5	Tulokset	13
5.1	Tuotto- ja paksuusmittaukset	13
5.2	Löydösmittaus	14
5.3	Kokovertailu mikroskoopilla	15
5.4	Luuppivertailu	17
5.5	Lämpötasomikroskopia	19
6	Tulosten tarkastelu	20
6.1	Tuotto- ja paksuusmittaukset	20
6.2	Löydösmittaus	20
6.3	Kokovertailu mikroskoopilla	26
6.4	Luuppivertailu	26
6.5	Lämpötasomikroskopia	27
7	Johtopäätökset	27
	Lähteet	29
	Liitteet	
	Liite 1: Löydösmittauksen tulokset	

Lyhenteet

- FSA: *Film Surface Analyzer*. Polymeerikalvon laadunvarmistukseen käytetty mittauslaite.
- HDPE: *High-density polyethylene*. Tiheää polyeteeniä (n. 940–970 g/dm³), jossa on vain vähän haaroittumista [1, s. 220].
- LLDPE: *Linear low-density polyethylene*. Kevyt polyeteeni (n. 900–930 g/dm³), jonka ketjujen haarat ovat LDPE:ä lyhyempiä [1, s. 220].
- MDPE: *Medium-density polyethylene*. Noin 930–940 g/dm³ tiheyksistä polyeteeniä [1, s.220]
- OCS: *Optical Control Systems GmbH*. Petrokemian ja polymeerianalytiikan laitetoimittaja.
- OLPA: *Online process analytics*. Järjestelmä, jossa näytteen analysointi ja prosessin ohjaus ja säätö tapahtuvat reaaliaikaisesti, sen sijaan, että tehtaalta lähetettäisiin näytteitä laboratorioon.

1 Johdanto

Opinnäytetyön tavoitteena oli kehittää ja validoida menetelmä mustan polyeteenikalvon löydösten mittaamiseen heijastukseen perustuvalla kameralla. Työ tehtiin Borealis Polymers Oy:lle.

Ennen työn suoritusta koneellisesti pystyttiin mittaamaan yrityksessä vain valoa läpäiseviä muovikalvoja, sillä mittaus perustui valon transmissioon kalvon läpi. Mustille ja muille valoa läpäisemättömiä kalvoja jouduttiin mittaamaan manuaalisesti, mikä tarkoitti, että mittaaja tarkasteli kalvoa silmin ja arvioi silmämääräisesti kalvon pinnassa näkyvien löydösten kokoluokkia. Uusi kamera mittaa valon heijastumista kalvon pinnasta, joten se sopii myös läpinäkymättömille kalvoille.

Uusi menetelmä mittaa nopeammin suuremman alan kalvoa, mikä tarkoittaa kattavampaa otosta ja vähemmän työtunteja. Lisäksi kamera voidaan yhdistää suurempaan OLPA-järjestelmään (Online process analytics). Tällöin valmistuvan tuotteen laatua voitaisiin mitata miltei reaaliaikaisesti. Tämä entisestään nopeuttaisi tulosten saantia ja vähentäisi työmäärää.

2 Polyeteeni ja löydökset

2.1 Polyeteeni ja sen käyttö

Polyeteenin pääraaka-aineena toimii sen nimensä mukaisesti eteeni. Eteeni voidaan polymerisoida käynnisteiden ja katalyyttien avulla. Käynnistimenä voivat toimia esimerkiksi orgaaniset peroksidit ja katalyyttinä siirtymämetalleista muodostettuja yhdisteitä (esimeriksi Ziegler-Natta). Eri katalyyttien avulla voidaan tuottaa eri laatuja polymeerejä. Eteeniä voidaan myös kopolymerisoida muiden monomeerien kanssa polyeteenin ominaisuuksien ja haarautumisen säätämiseksi. [2, s. 2–5.]

Polyeteenit voidaan luokitella eri laatuihin niiden ominaisuuksien mukaan. Tiheys on yleinen tapa luokitella niitä. Polymeerin tiheys riippuu suurelta osin sen sisältämien sivuketjujen määrästä ja pituuksista. Tiheysluokituksille on erilaisia standardeja, mutta nämä eivät ole kiveen hakattuja sääntöjä. Todellisuudessa muovilaatuja voidaan luokitella muiden ominaisuuksien mukaan riippumatta niiden todellisesti tiheydestä. [2, s. 7–8.]

Tässä työssä käytettävät polyeteenilaadut olivat lineaarisia pientiheyspolyeteenejä (linear low density polyethylene, LLDPE), keskitiheyspolyeteenejä (medium density polyethylene, MDPE) ja suuritiheyspolyeteenejä (high density polyethylene, HDPE). Kuva 1 havainnollistaa, kuinka näiden laatuojen rakenne eroavat toisistaan ja normaalista pientiheyspolyeteenistä (LDPE). Kuvasta voidaan nähdä, että LDPE sisältää runsaasti pitkiä ja haaroittuvia sivuketjuja, kun taas LLDPE:ssä nämä sivuketjut ovat lyhyitä. Tuotteen tiheyden kasvaessa sivuketjut vähenevät. Samalla tuotteen mekaaninen kestävyys paranee, mutta esimerkiksi työstettävyys ja kirkkaus heikkenee. [2, s. 8–10.]

HDPE

Tiheys: n. 0,94-0,97 g/cm³
Sulamispiste: n. 128-136 °C



MDPE

Tiheys: n. 0,93-0,94 g/cm³
Sulamispiste: n. 125-128 °C



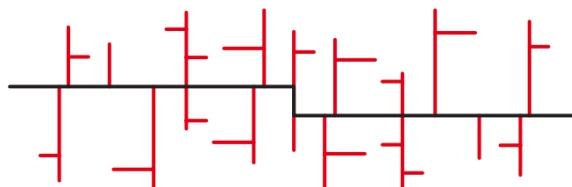
VLDPE / LLDPE

Tiheys: n. 0,90-0,93 g/cm³
Sulamispiste: n. 115-125 °C



LDPE

Tiheys: n. 0,915-0,935 g/cm³
Sulamispiste: n. 106-118 °C



Kuva 1. Eri polyeteenilaatuojen runkoja ja niistä haarautuvia sivuketjuja [1, s. 220].

Polyeteeni kestää hyvin kemikaaleja, ja sitä on helppo muokata moniin eri käyttötarkoituksiin. Polyeteenin käyttökohteita ovat muun muassa kalvot erilaisiin pakkauksiin, putket, kaapelien pinnoitteet ja muut pakkaukset. Se on myös verrattain edullista valmistaa, joten se on nykyään hyvin yleisesti käytetty materiaali. [2, s. 4.]

2.2 Muovikalvon löydökset ja merkitys lopputuotteessa

Löydökseksi voidaan määritellä mikä tahansa muovikalvolta erottuva kohde, joka voidaan havaita optisin menetelmin [3, s. 1]. Termiä geeli on kirjallisuudessa yleisesti käytetty kuvaamaan kaikkia löydöksiä [4, s. 427], mutta tässä työssä geeleillä tarkoitetaan valoa läpäiseviä, usein alkuperältään polymeerisiä, löydöksiä standardin ASTM D7310-20 mukaisesti [3, s. 1].

Löydöksillä ovat merkittävä vaikutus muovikalvon laatuun. Näkyvät näppylät kalvolla ovat epätoivottuja esteettisesti, mutta ne voivat myös heikentää ohuen kalvon vahvuutta aiheuttaen repeämiä. Tämän lisäksi löydökset voivat vaikuttaa tuotteen laminointilaatuun ja tulostusjälkeen. [5, s. 288–290.]

Vaikka mitattavista laaduista ei valmisteta kalvoa, löydökset voivat vaikuttaa epätoivottavasti myös putkien ja kaapelien laatuun. Teollisuudessa löydökset ovat useimmiten merkki ongelmista ekstruuderissa [6, s. 32]. Yrityksessä suoritettavilla analyyseilla pyritään varmistamaan, etteivät ongelmat johdu raaka-aineesta.

2.3 Löydösten mittausmenetelmistä

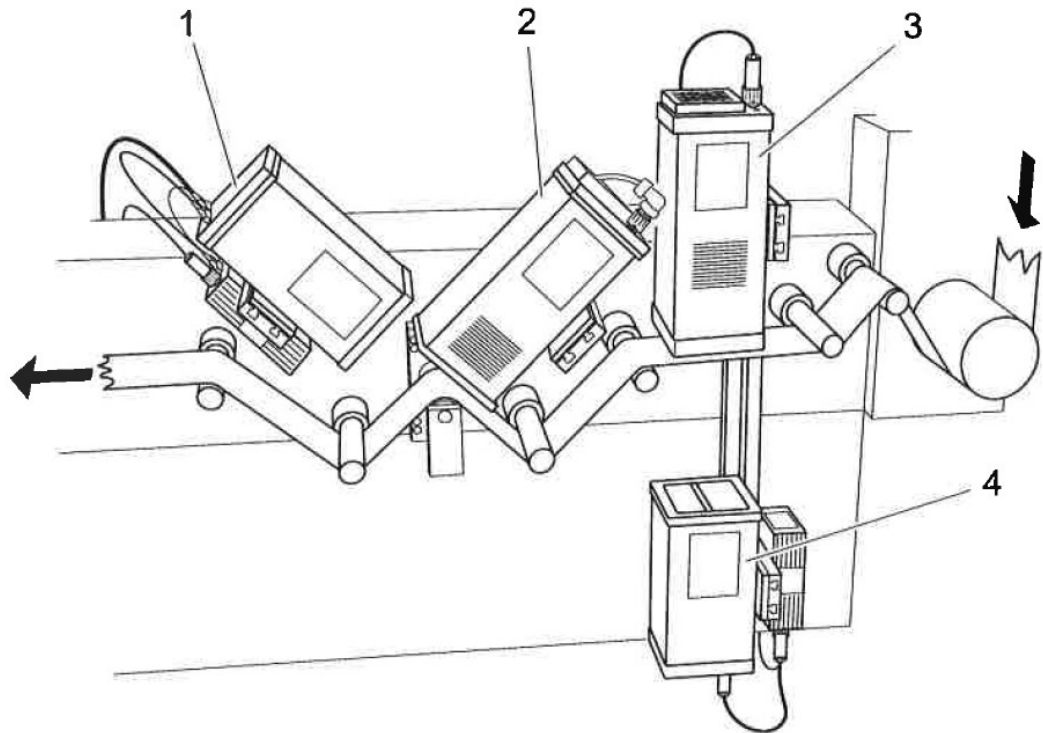
Vanhassa manuaalimenetelmässä näytepelleteistä työstetään ekstruuderilla 400 gramman edestä nauhaa, jota tarkastellaan silmin. Nauhasta lasketaan 0,4–0,8 mm:n sekä yli 0,8 mm:n löydökset. Nauha myös luokitellaan erillisen arviointiasteikon mukaisesti pinnan yleisen laadun mukaan.

Aikaisempi koneellinen menetelmä perustuu valon transmissioon polymeeristä valmistetun tasokalvon läpi. Tässä menetelmässä löydökset voidaan jakaa geeleihin, kontaminaatioihin ja muihin löydöksiin sen perusteella, miten ne läpäisevät valoa ja mikä niiden muoto on. Geelit ja kontaminaatiot on määritelty pyöreiksi löydöksiksi, joiden pituusindeksi, eli pisimmän ja lyhyimmän halkaisijan suhde on alle 4,5. Geelit muodostavat usein linssimäisiä virheitä kalvoon, mitkä päästävät valoa lävitseen [3, s. 1]. Ne ovat usein peräisin polymeeriperäisistä virheistä, kuten eri sulaindeksin tai molekyylipainon polymeerilaatujen läsnäolosta. Kontaminaatiot taas ovat läpinäkymättömiä kohteita kalvolla ja ovat usein ulkoisia epäpuhtauksia, kuten pölyä tai metallinpaloja tai huonosti sekoituneita lisäaineita [3, s. 1]. Kone erottaa nämä toisistaan sen perusteella, kuinka paljon ne läpäisevät valoa. Muut löydökset ovat mitattuja virheitä, joiden pituusindeksi on yli 4,5 ja jotka voivat olla peräisin esimerkiksi kuiduista. Kuvassa 2 on esimerkki pitkulaisesta löydöksestä.



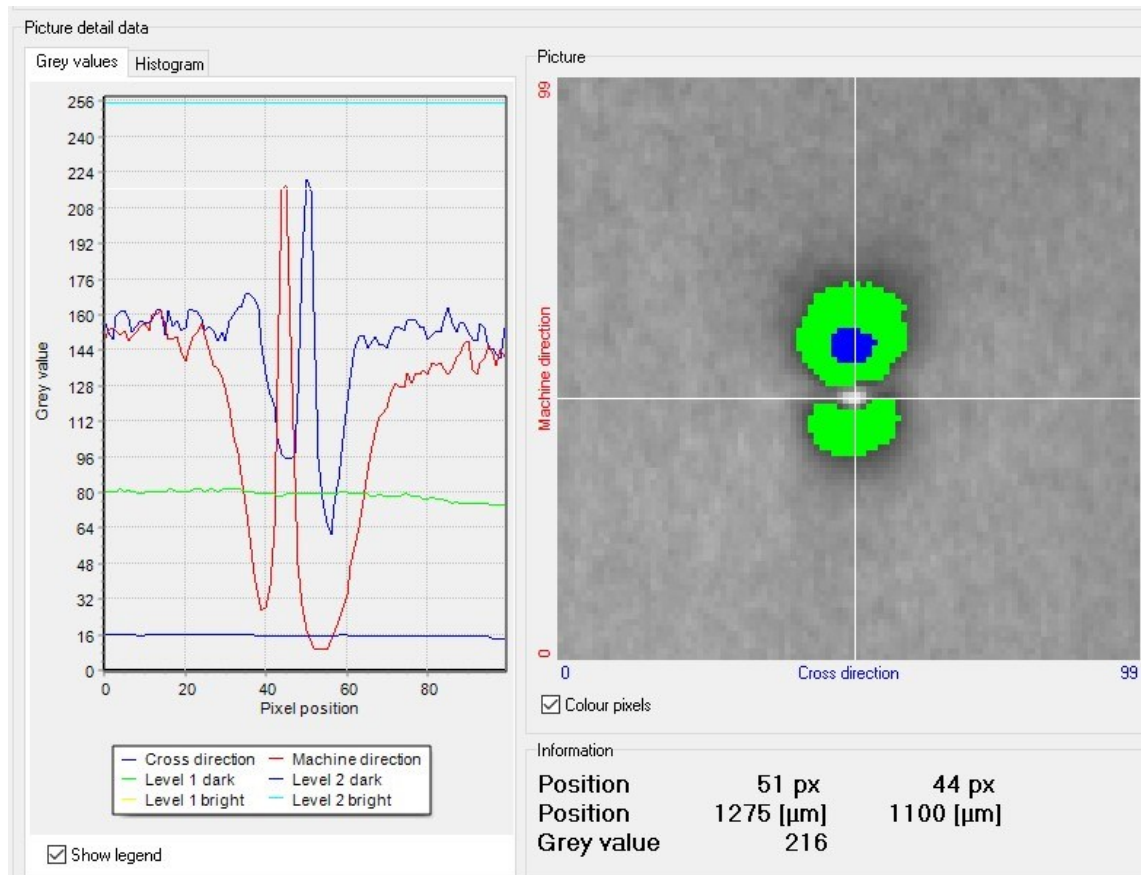
Kuva 2. Sama pitkulainen löydös mikroskoopin ja kameran kuvaamana.

Uusi menetelmä perustuu valon heijastumiseen näytteestä valmistetun tasokalvon pinnalta. Löydökset muodostavat kalvon pintaan virheitä, joista valo heijastuu muusta kalvosta poikkeavalla tavalla. Kamera mittaa samaan tapaan sille päätyvän valon määrää, mutta tässä tapauksessa valon määrä riippuu pääosin löydöksen koosta ja muodosta. Kuvassa 3 on esitelty, kuinka transmissio- ja heijastuskamera on asennettu jäähdytystelamoduuliin. Kuvasta myös voidaan havaita, kuinka transmissiokamerassa valo tulee suoraan kameraan tasokalvon läpi, mutta heijastuskamerassa moduulien välillä on 90°:n kulma.



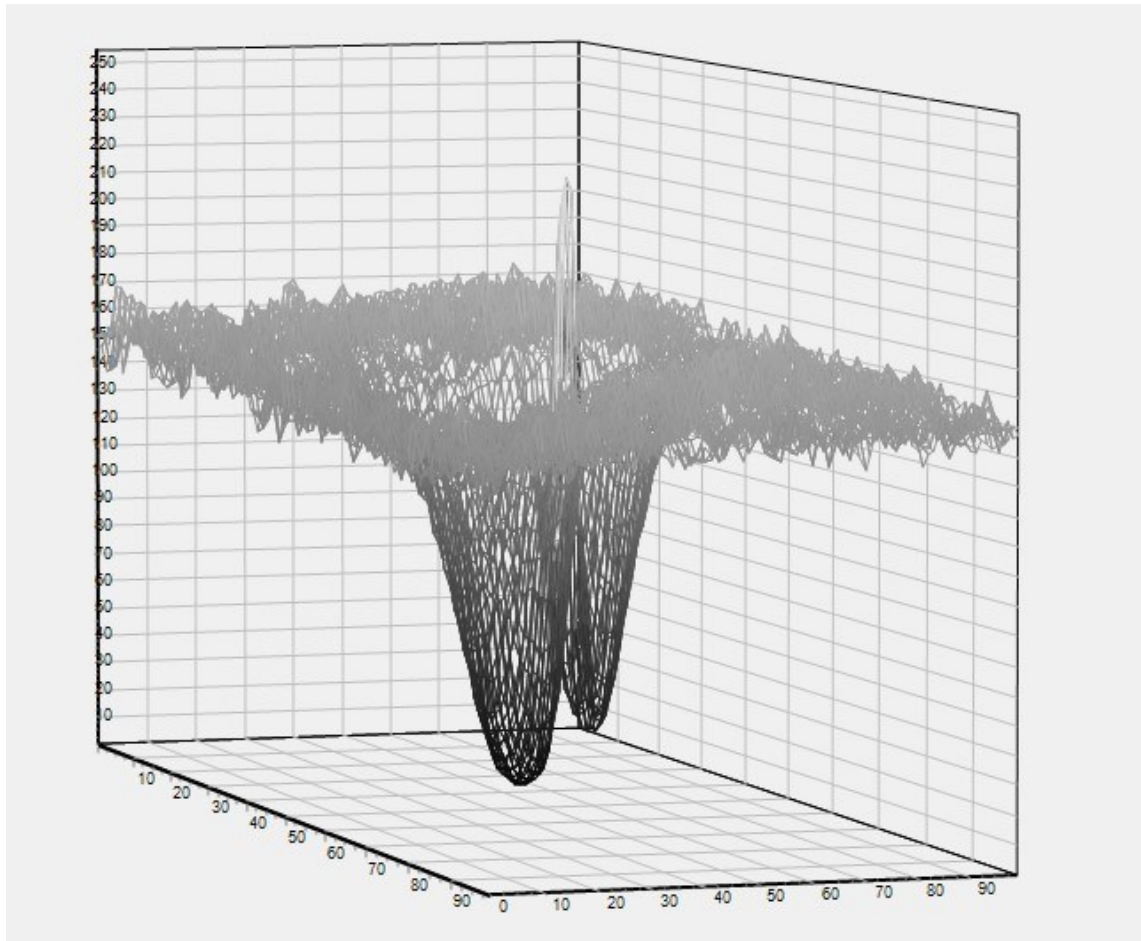
Kuva 3. Kuvassa heijastuskameran osat ovat merkitty numeroilla 1 (kamera) ja 2 (valonlähde). Transmissiokameran osat on merkitty numeroilla 3 (kamera) ja 4 (valonlähde). [7, s. 5]

Kumpikin laitteisto perustuu kameraan päätyvän valon määrään. Kustakin löydöksestä muodostetaan kuva, jonka jokaiselle pikselille määräytyy harmaaväriskaalan arvo. Mitä vähemmän valoa päätyy kameraan, sitä tummempi pikseli on. Harmaaväriskaalalla 256 tarkoittaa täysin valkoista ja 0 täysin mustaa, ja heijastuskameralla mitatessa mustan kalvon tausta-arvo (grey scale) on tyypillisesti 170. Kuvassa 4 havainnollistetaan, miten kuvan harmaaväriarvo muuttuu löydösten kohdalla. Kuvassa punainen käyrä on koneen suuntainen poikkileikkaus ja sininen käyrä koneen vastainen poikkileikkaus ristin kohdalta.



Kuva 4. Löydöksen poikkileikkauksen harmaaväriarvot vasemmalla. Oikealla on kameran ottama kuva, johon on vihreällä merkitty pikselit, joiden harmaaväriarvo on 10-50 % näytteen keskimääräisestä harmaaväriarvosta ja sinisellä pikselit, joiden harmaaväriarvo on 10 % keskiarvosta.

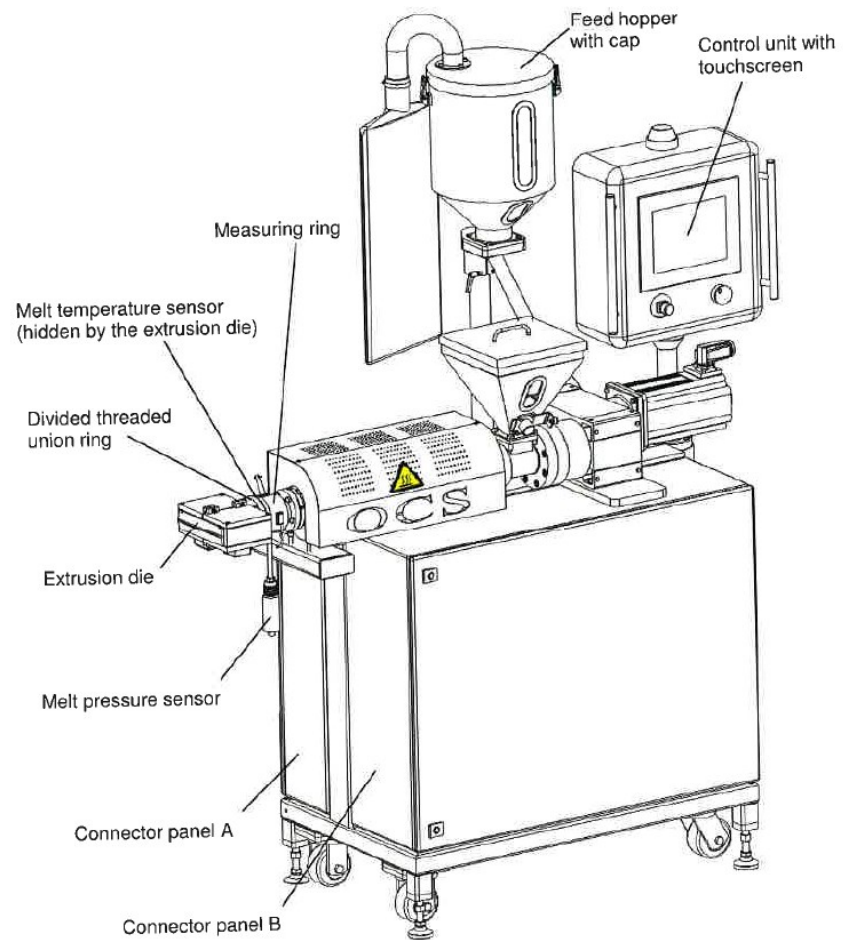
Kuvassa 5 on esitelty saman löydöksen harmaaväriarvot 3d-mallina. Y-akselilla on pikselin harmaaväriarvo ja z- ja x-akseleilla on pikselin paikka kuvassa.



Kuva 5. Löydöksen harmaavärikartta esitettyinä 3d-mallina.

3 Koelaitteistot ja materiaalit

Työ suoritettiin OCS (Optical Control System GmbH) -geelianaalysaattorilaitteistolla, joka koostuu ME25/5800-ekstruuderista, CR9-jäähdytystelamoduulista ja FSA100-kameramoduulista (Film Surface Analyzer). Ekstruuderin rakenne on esitelty kuvassa 6.



Kuva 6. ME25/5800-ektruuderin rakenne. [8, s. 7]

Mikroskopointi suoritettiin Olympus SZX16 -stereomikroskoopilla sekä luupilla.

Lämpötasomikroskopointi suoritettiin Linkamin LTS420 -lämpötason avulla.

Näytteinä käytettiin mustia LLDPE-, MDPE- ja HDPE-laatuja. Näytteiden tyypit ja laadut on listattu taulukkoon 1.

Taulukko 1. Mittauksiin käytettyjen näytteiden tyypit ja laadut.

Tuote	Tyyppi	Laatu
H1	HDPE	Kaapeli
H2	HDPE	Kaapeli
H3	HDPE	Kaapeli
H4	HDPE	Putki
H5	HDPE	Putki
H6	HDPE	Putki
L1	LLDPE	Kaapeli
L2	LLDPE	Kaapeli
M1	MDPE	Kaapeli

Näytteistä kuusi oli HDPE:ä, yksi MDPE:ä ja kaksi LLDPE:ä. Näytteet on tässä opinnäytetyössä koodattu niiden laadun ja erän mukaan. Esimerkiksi H1-1 tarkoittaa HDPE:n ensimmäisen laadun ensimmäistä erää.

4 Kokeiden suoritus

4.1 Löydösmittaus

Ensimmäiseksi säädettiin kullekin materiaalille sopivat ajoparametrit. Ajoparametrien vaihdoilla säädetään ekstruuderin ajopainetta, sekä kalvon tuottoa, paksuutta ja pinnan laatua. Ajopainetta voidaan säätää muuttamalla ekstruuderin lämpötilaa ja sitä tarkkaillaan ekstruuderissa olevalla painemittarilla. Tuottoa mitataan keräämällä laitteiston tuottamaa kalvoa 30 sekuntia ja punnitsemalla saadun kalvon massa. Tästä voidaan laskea kuinka monta grammaa minuutissa ekstruuderin tuottaa kalvoa. Tuottoa voidaan säätää muuttamalla ekstruuderin ruovin nopeutta. Kalvon paksuus voidaan mitata paksuusmittarilla ja sitä säädetään muuttamalla jäähdytystelan nopeutta. Kalvon pinnan laatuun voidaan vaikuttaa jäähdytystelan lämpötilalla ja ilmaharjan käytöllä.

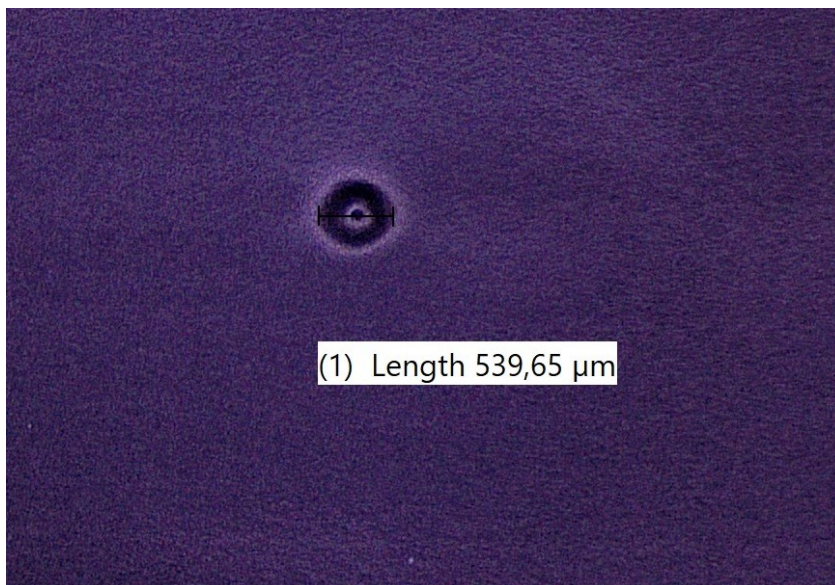
Ekstruuderin tuotoksi säädettiin 24 g/min ja kalvon paksuudeksi 100 µm. Läpivalaisukameralla mitatessa kalvon paksuus on 70 µm, mutta aikaisemmissa mittauksissa oli todettu, ettei kameran ohjelmista ehtinyt mittaamaan kaikkia löydöksiä tuotteista, joissa niitä oli runsaasti. Ratkaisuna päädyttiin hidastamaan nopeutta, jolla kalvoa tuodaan kameralle. Tuotto haluttiin säilyttää samana, joten kalvon paksuutta jouduttiin kasvattamaan. Tuotteella L1 tehtiin myös mittauksia, joilla vertailtiin, kuinka tuoton ja paksuuden vaihtelut vaikuttavat mitattujen löydösten määrään.

Työssä pyrittiin selvittämään, toimisiko heijastuskameralla samat asetukset geelien ja kontaminaatioiden erottamiseen, kuin läpivalaisukameralla on käytössä. Läpivalaisukameralla geelejä ja kontaminaatioita erotellaan mittaamalla löydösten pikselien tummuus harmaaväriskaalalla. Geelien rajaksi on asetettu, jos löydös on kokonaan harmaaväriskaalalla 10–50 % näytteen keskimääräisestä harmaaväriarvosta ja kontaminaatioksi löydös on määritelty, jos siitä löytyy 10 %:n alittava alue. Tuloksiin lasketaan mukaan vain yli 100 µm:n löydöksiä.

Kun sopivat asetukset oli määritelty, ajettiin kustakin näytteestä kalvoa, josta mitattiin löydökset. Saadut tulokset kommentteineen kerättiin talteen. Tuotteiden H4–H6 kalvojen pinnat olivat asetuksista riippumatta huonolaatuisempia, kuin kaapelilaaduilla (H1–H3, L1–L2, M1) mitatut. H6-näytteen harmaaväriarvo oli lisäksi erittäin huono mattamaisen pinnan takia, mikä entisestään heikensi saatujen tulosten luotettavuutta. Näistä tuotteista ei kuitenkaan mitata manuaalimenetelmälläkään löydöksiä.

4.2 Mikroskopointi

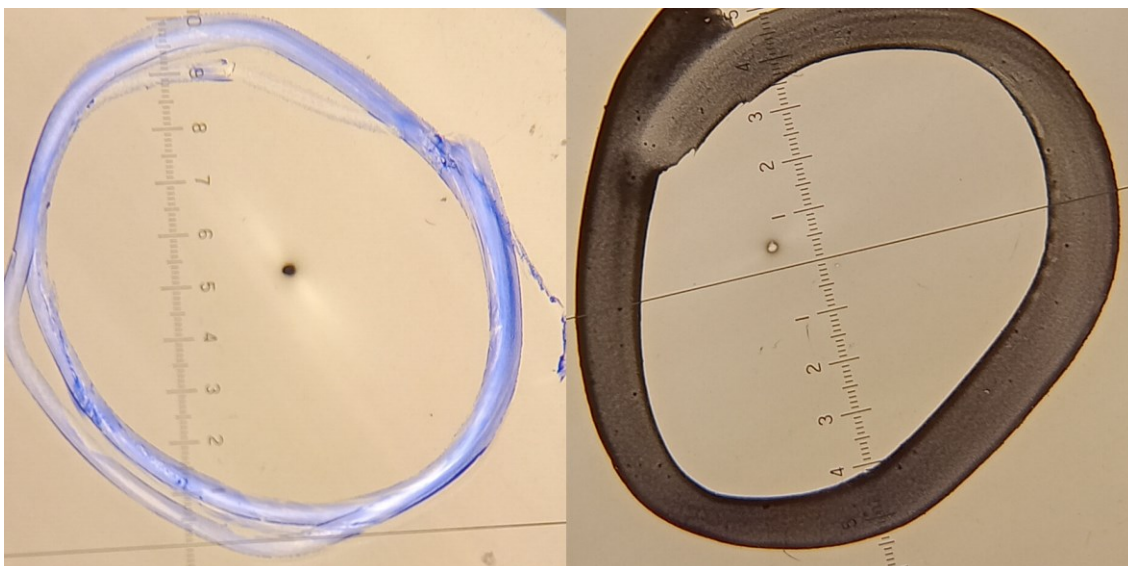
Mikroskoopilla pyrittiin määrittämään löydösten kokoja ja sitä, kuinka ne vertautuvat kameran antamiin tuloksiin. Löydökset kuvattiin ja mitattiin stereomikroskoopi-kamerajärjestelmällä. Mikroskopoinnissa näytteitä tarkasteltiin vain ylävalon avulla tuotteiden valonläpäisemättömyyden takia. Kuvassa 7 on tuotteesta M1 kameralla 547 µm:n kokoiseksi mitattu löydös.



Kuva 7. M1-tuotteesta havaitun löydöksen mikroskooppikuva.

Kokojen vertailua hankaloitti se, että eri materiaalit näkyivät hyvin eri tavalla mikroskoopilla ja löydösten käsin mittaaminen oli varsin subjektiivista. Täten ei voida olla varmoja, että nämäkään tulokset olisivat täysin todenmukaisia. Lisäksi koska löydöksiä jouduttiin kelauslaitteelta merkitsemään ja keräämään käsin, oli löydösten varmentaminen tietyksi kameran tunnistamaksi näytteen laadun mukaan haasteellista.

H3-tuotteen hiilimustan määrä oli niin vähäinen, että siitä tehty kalvo läpäisee valoa. Tästä tuotteesta löydöksiä pystyttiin siis havainnoimaan myös luupin avulla. Luupilla tarkasteltavaksi valittiin kymmenen satunnaista H3-tuotteen löydöstä, jotka kamera oli tunnistanut joko geeliksi tai kontaminaatioksi. Tämän jälkeen luupilla tarkasteltiin pitävätkö koneen arviot löydösten laadusta paikkaansa. Kuvassa 8 on esimerkki kahdesta eri löydöksestä luupin läpi nähtynä.



Kuva 8. Vertailukuvat kontaminaatiosta (vas.) ja geelistä luupilla katsottuna.

4.3 Lämpötasomikroskopia

Useimmissa tuotteissa ei pystytty luopin avulla varmistamaan niiden laatua, sillä niiden hiilimustapitoisuudet olivat liian suuria. Lämpötasomikroskoopilla toivottiin pystyvän erottamaan geelit ja kontaminaatit toisistaan myös valoa läpäisemättömistä kalvoista. Löydös leikattiin irti näytteestä ja siirrettiin kammioon typpiatmosfääriin. Kammiota lämmitettiin 10 °C/min 300 °C :seen. Mikroskoopin kamera otti näytteestä kuvia tasaisin väliajoin. Näistä kuvista koostettiin video, josta näytteen sulamista voitiin tarkastella. Koska geelit ovat polymeeriperäisiä löydöksiä, ne sulavat melko samoissa lämpötiloissa, kuin ympäröivä matriisi. Kontaminaatit taas usein sulavat huomattavasti korkeammassa lämpötiloissa.

Lämpötasomikroskopiolla haluttiin testata, voisiko kameran antaman vähimmäisläpinäkyvyyden (minimum transparency) avulla erotella geelit ja kontaminaatit toisistaan, sillä aikaisemmin oli tämän havaittu mahdollisesti korreloivan H3-tuotteen kanssa. Menetelmällä mitattiin kaksi H3-tuotteen löydöstä ja kaksi L1-tuotteen löydöstä. Kummassakin tuotteessa yksi näyte oli epäilty geeli ja yksi epäilty kontaminaatio.

5 Tulokset

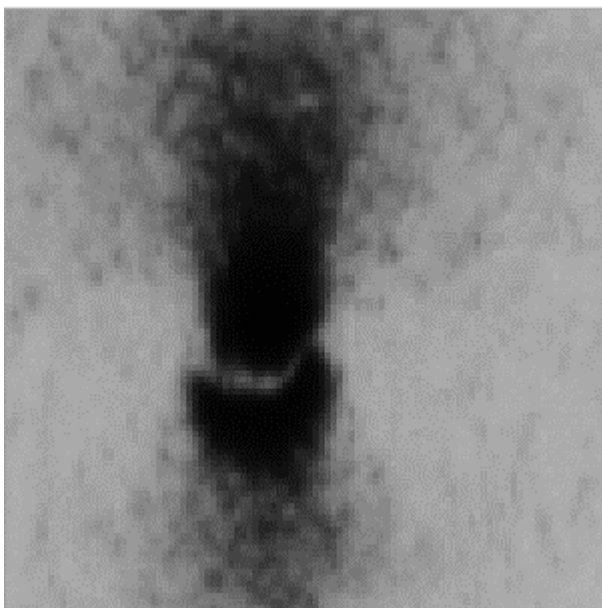
5.1 Tuotto- ja paksuusmittaukset

Tuotto- ja paksuusvertailujen tulokset on esitetty taulukossa 2. Taulukossa on esitelty pyöreät löydökset kokoluokittain, pitkulaiset löydökset yhteensä, sekä löydösten kokonaispinta-ala suhteessa mitatun kalvon pinta-alaan.

Taulukko 2. Tuotto- ja paksuusmittausten tulokset. Tulokset on ilmoitettu pyöreinä löydöksinä kokoluokittain kappaletta per neliometri. Tämän lisäksi taulukossa on pitkulaisten löydösten kokonaismäärä neliometriä kohden ja löydösten yhteispinta-ala tasokalvon pinta-alan suhteen PPM:nä.

Tuotto (g/min)	Paksuus (μm)	Pyöreät löydökset kpl/m ²				Muut kpl/m ²	Löydökset PPM
		100– 299 μm	300– 599 μm	600– 1000 μm	>1000 μm		
24	100	978	91	6,4	0	12,7	39,2
24	70	997	91	5,8	0	13,2	46,1
28	100	999	90	8,4	0	8,4	40,8
20	100	993	101	6,9	0	12,9	43,7
24	40	917	80	9,2	0,1	11,3	41,7

40 μm :n kalvossa oli huomattava määrä kameralla pitkulaisia löydöksiä, jotka kuitenkin olivat silminnähtävien pyöreitä. Tästä on esimerkkinä kuva 9.



Kuva 9. Ohuimmassa kalvossa ilmenneitä pyöreitä löydöksiä, jotka kamera on havainnut pitkulaisina.

5.2 Löydösmittaus

Löydösmittaustulokset löytyvät liitteestä 1. Mittaustuloksista on ilmoitettu eri koluokkien geelit ja kontaminaatiot, yhteenlasketut pitkulaiset löydökset, yhteenlasketut pyöreät löydökset ja löydösten kokonaispinta-ala suhteessa mitattuun kalvoon. Lisäksi taulukosta löytyy manuaalimenetelmän tulokset, jos kyseiselle erälle sellaisia oli mitattu, sekä mahdollinen sanallinen kuvaus manuaalimenetelmät tuloksista.

5.3 Kokovertailu mikroskoopilla

Kokovertailujen tulokset on esitetty taulukossa 3. Löydösten halkaisijat on mitattu käsin mikroskoopin tietokoneohjelman avulla, joten tuloksissa voi olla eroa mittaustavan mukaan. Heijastuskamera mittasi systemaattisesti löydösten koot suuremmaksi kuin mikroskooppi.

Taulukko 3. Löydösten koot mitattuna heijastuskameralla ja stereomikroskoopilla.

Tuote	Kamera	Mikroskooppi	Ero %	Keskiarvo
H1	585	527	-10,0	-10,0
H3	534	502	-6,0	
H3	444	412	-7,1	
H3	452	343	-24,0	-12,4
L1	1064	631	-40,7	
L1	754	539	-28,5	
L1	790	591	-25,1	
L1	1064	748	-29,7	
L1	930	636	-31,6	
L1	610	483	-20,9	-29,4
L2	807	645	-20,1	
L2	1144	1038	-9,2	
L2	571	436	-23,6	
L2	802	715	-10,9	
L2	578	514	-11,0	
L2	606	501	-17,2	
L2	449	406	-9,7	-14,5
M1	1119	795	-29,0	
M1	512	440	-14,1	

M1	677	609	-10,1	
M1	174	172	-1,2	
M1	561	557	-0,8	
M1	677	575	-15,0	
M1	1119	891	-20,3	
M1	902	691	-23,4	
M1	1073	883	-17,8	
M1	547	540	-1,3	-13,3
		KA	-17,0	

Stereomikroskoopilla toivottiin myös pystyvän erotella geelejä ja kontaminaatioita toisistaan. Löydökset kuitenkin mikroskoopin läpi tarkkailtuina näyttivät kaikki samanlaisilta sen oletetusta laadusta riippumatta, joten tälläkään menetelmällä ei niitä voida erottaa.

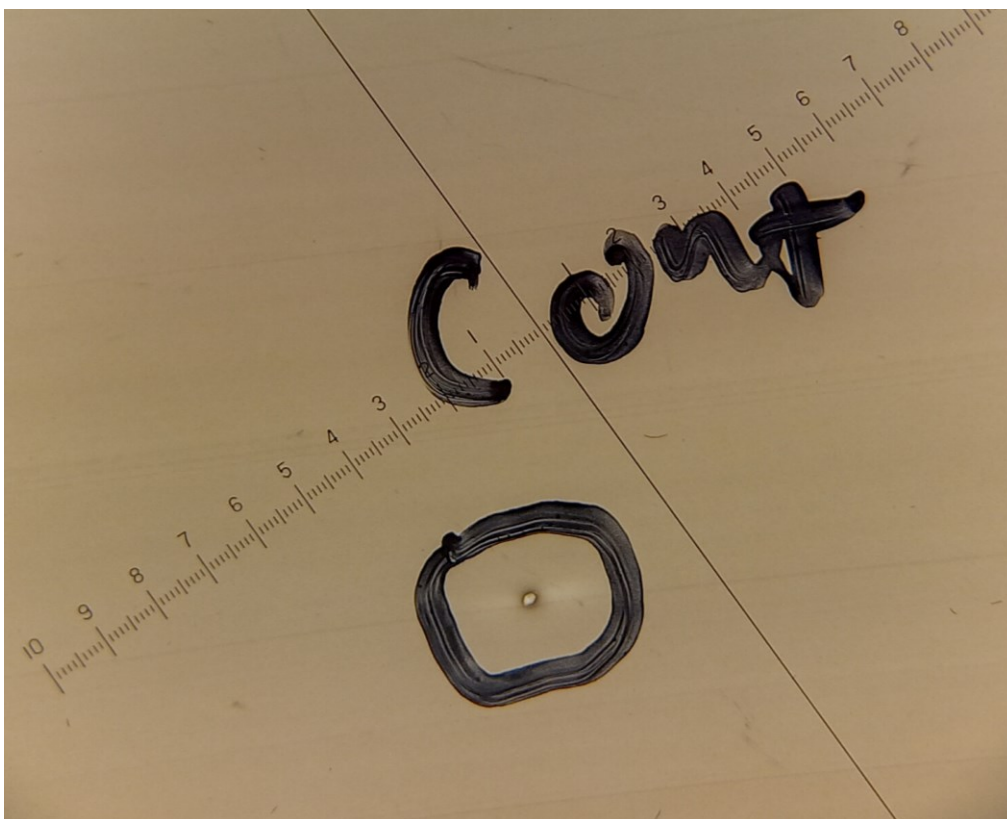
5.4 Luuppivertailu

Luuppitarkasteluun otetun kymmenen löydöksen tulokset on esitetty taulukossa 4.

Taulukko 4. Luupin avulla tarkastetut löydökset. K on kontaminaatio ja G geeli.

Tuote	Kameran tulos	Luuppitulostulos
H3	K	G
H3	K	G
H3	K	G
H3	G	K
H3	K	G
H3	K	K
H3	G	G
H3	K	K
H3	G	K
H3	G	K

Kuvassa 10 on löydös, jonka kamera on tunnistanut kontaminaatioksi. Luupin läpi nähdään kuitenkin, että kyseessä on oikeasti geeli, sillä se läpäisee valoa.



Kuva 10. Kuvassa olevan löydöksen oli kamera tunnistanut virheellisesti kontaminaatioksi.

5.5 Lämpötasomikroskopia

Lämpötasomikroskopian tulokset on esitetty taulukossa 5. L1-näyte osoittautui haastavaksi myös tällä menetelmällä, eikä siitä saatu tuloksia.

Taulukko 5. Lämpötasomikroskopian tulokset. K tarkoittaa kontaminaatiota ja G geeliä.

Tuote	Kameran tulos	Hot stage -tulos
H3	G	G
H3	K	K
L1	-	-
L1	-	-

Kuvassa 11 on kuvasarjat H3 näytteen kontaminaation ja geelin sulamisista.



Kuva 11. H3 näytteiden sulaminen. Kontaminaation (ylempi) ja geelin sulamisissa (alempi) oli eroa, joka pystyttiin havainnoimaan videosta.

6 Tulosten tarkastelu

6.1 Tuotto- ja paksuusmittaukset

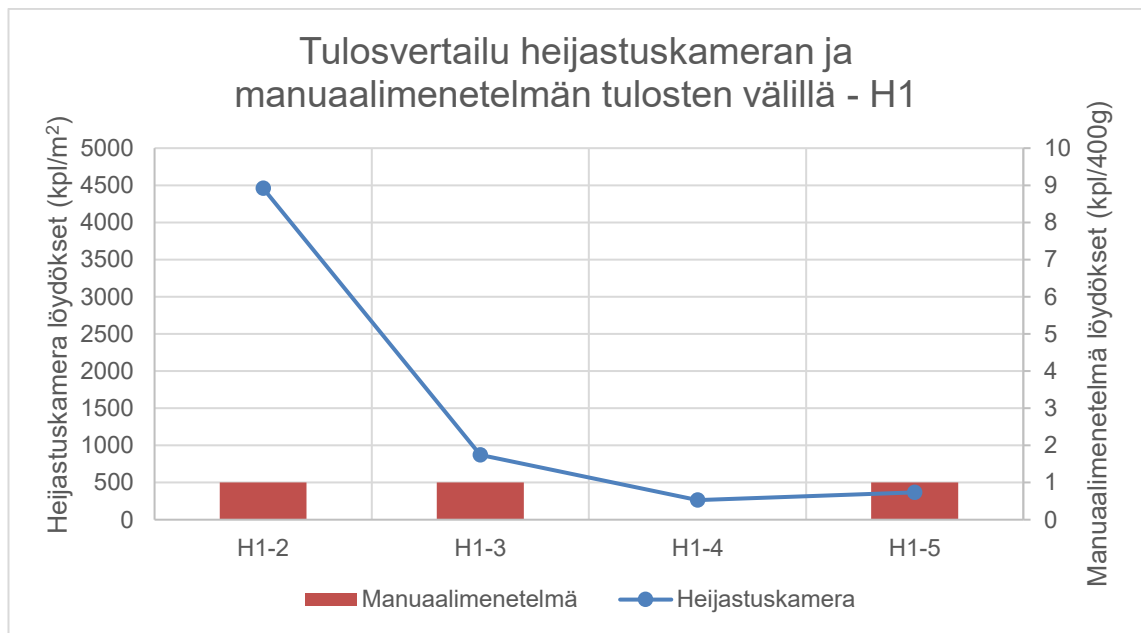
Teoriassa löydösten määrän tulisi kasvaa paksuuden tai tuoton kasvaessa suhteessa. Tulosten perusteella näin ei kuitenkaan käynyt. Tämä voi johtua löydösten katoamisesta paksumpaan näytteeseen tai kameran kuvauspisteen muuttumisesta kalvon paksuuden mukaan. On myös mahdollista, että kalvolla on tuotteen pinnasta johtuva ”taustakohina”, mikä antaisi minimituloksen.

40 µm:n kalvossa näkyvät pitkät varjot voivat johtua siitä, että löydös on kalvon paksuuden takia matalammalla kuin normaalisti, jolloin lampun ja kameran leikkauspiste ei osu samaan kohtaan kuin paksummalla kalvolla.

6.2 Löydösmittaus

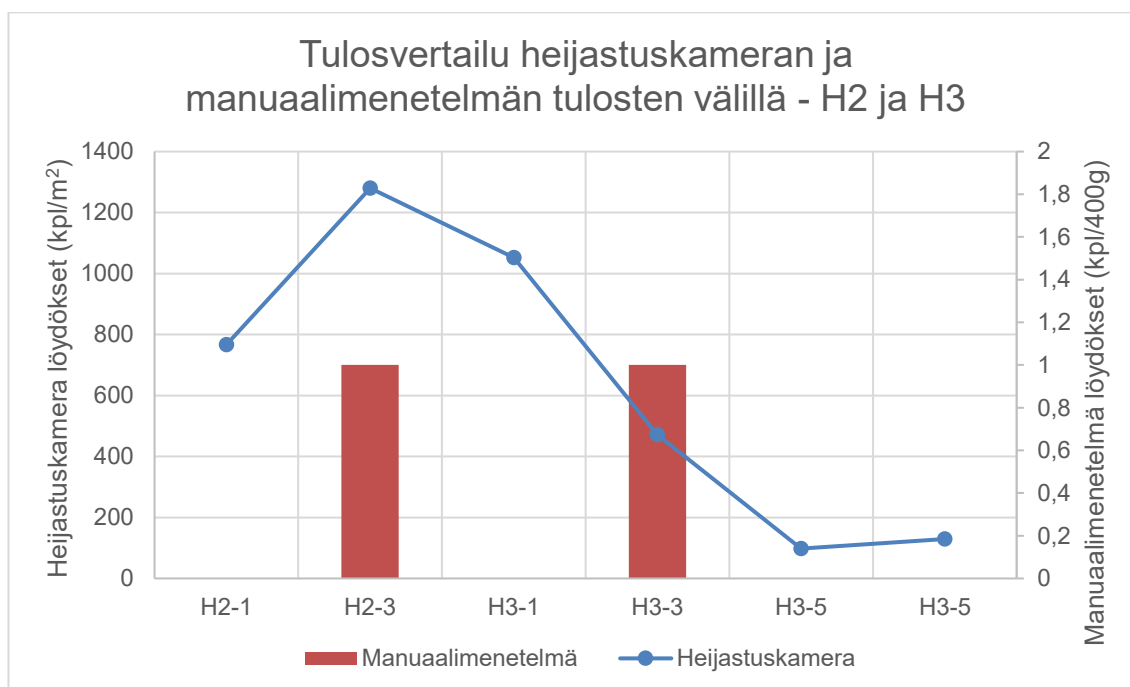
Löydösmittauksissa saatuja tuloksia on hyvin hankala verrata suoraan manuaalituloksiin, sillä suurimmassa osassa näytteistä ei manuaalimenetelmällä ollut löydetty yhtään yli 0,4 mm:n löydöstä. Kaikista eristä analyysia ei edes suoritettu sen työläyden takia. Niistäkin eristä, joista jotain tuloksia saatiin, olivat mitatut löydökset yleensä alle kymmenen kappaletta. Pääpiirteittäin tulokset kuitenkin täsmäävät. Jos manuaalitulokset oli korkea, niin myös kameralla saatiin korkeita tuloksia. Hyvälaatuisten erien tulokset saman tuotteen sisällä olivat myös samaa kokoluokkaa keskenään. Vertailua tehtiin myös sanallisten arvioiden pohjalta. Esimerkiksi L2-1:n ja L2-2:n näytteissä oli havaittu manuaalimenetelmällä normaalia enemmän 0,2–0,3 mm löydöksiä. Näiden näytteiden tulokset olivatkin huomattavasti ”hyviä” eriä suurempia.

Kuvassa 12 on kuvaaja havainnollistamassa yhteneväisyyksiä manuaali- ja kameratulosten välillä tuotteessa H1. Tulokset ovat ilmoitettu eri yksiköissä, mutta niistä voidaan havainnoida eroja eri näytteiden välillä. Löydösmäärien perusteella menetelmät vastaavat toisiaan muissa näytteissä, kuin H1-2. Tälle näytteelle on kuitenkin kommentoitu manuaalimenetelmässä erikseen, että siitä oli löytynyt runsaasti pientä, todennäköisesti alle 0,4 mm sulamurtumaa, eikä se ollut mennyt laadunvalvonnasta läpi. Tämä selittää kyseisen näytteen korkean kameratuloksen.



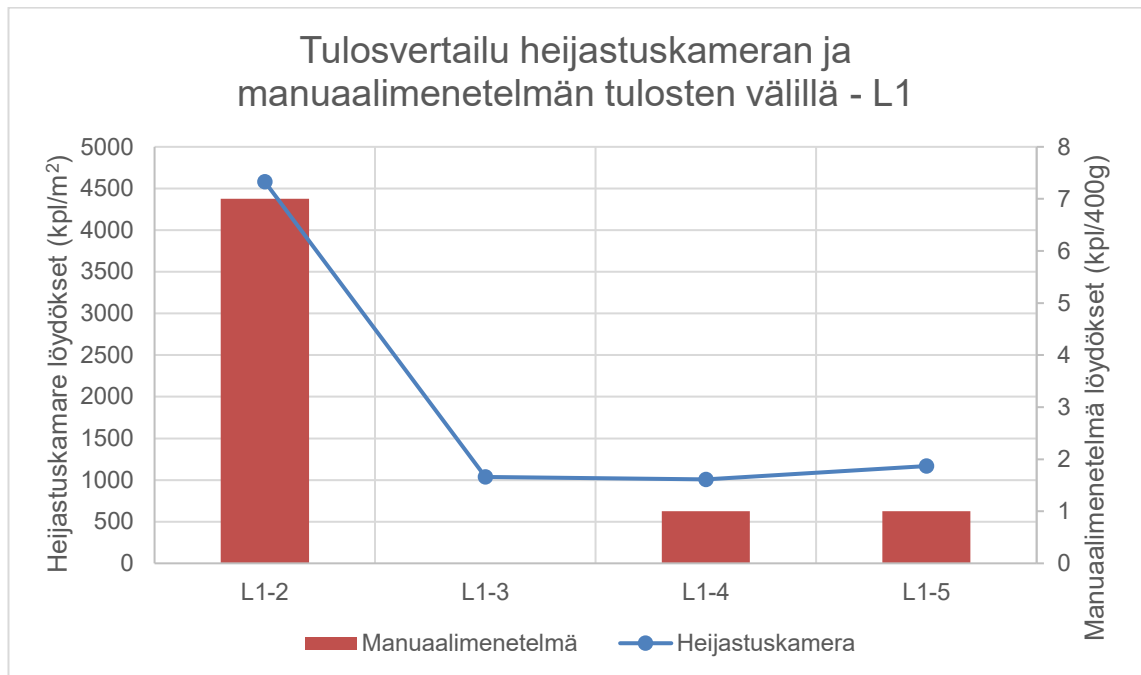
Kuva 12. Tuotteen H1 neljästä näytteestä tehtiin sekä heijastuskameralla että manuaalisesti mittaukset. Heijastuskameran tuloksissa on ilmoitettu kaikki yli 0,1 mm:n löydökset kappaleina per neliometri ja manuaalimenetelmässä kaikki yli 0,4 mm:n löydökset per 400 grammaa.

Kuvassa 13 on vastaava kuvaaja tuotteiden H2 ja H3 tuloksista. Tuotteesta H2 oli tehty vain kaksi manuaalimittausta, joten sen tuloksia on hankala verrata. H3-tuotteessa vaikuttaisi olevan eroa menetelmien välillä, mutta tuloksista täytyy huomata, että näihin näytteisiin on osunut vain hyvälaatuisia eriä. Tulostaulukosta voidaan nähdä, että ”huonoista” H2-eristä kamera havaitsi 8 000–10 000 löydöstä, joten näiden erien 800–1 300 löydöksen eroa ei voida pitää merkittävänä. Myös H3 tuotteessa voidaan olettaa huonojen erien tulosten olevan tätä luokkaa, joten saatuja tuloksia voidaan pitää hyvinä. On myös huomattava, että juuri näistä tuotteilla oli kalvon pinnan saaminen sileäksi erityisen haastavaa, joten myös tämä voi tuoda vaihtelua pohjatulokseen.



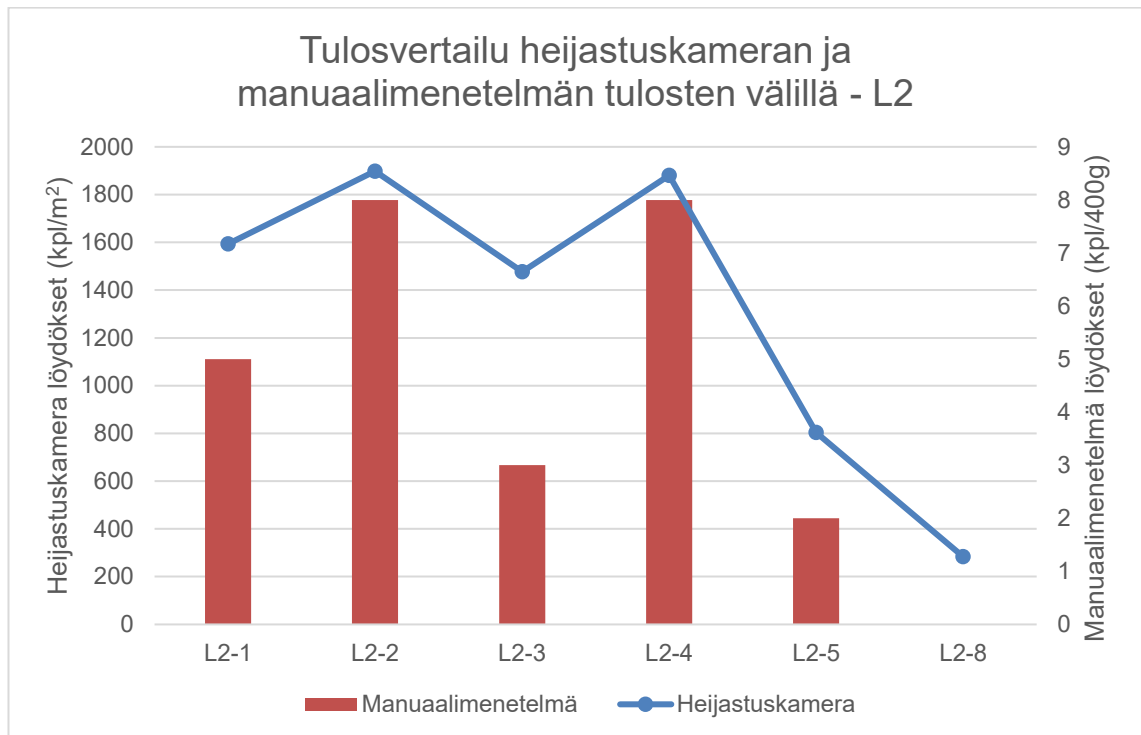
Kuva 13. Tuotteesta H2 tehtiin kaksi mittausta ja tuotteesta H3 kolme manuaalimenetelmällä samoista näytteistä, kuin heijastuskameralla. Tuotteesta H3 tehtiin kaksi erillistä mittausta heijastuskameralla. Heijastuskameran tuloksissa on ilmoitettu kaikki yli 0,1 mm:n löydökset kappaleina per neliometri ja manuaalimenetelmässä kaikki yli 0,4 mm:n löydökset per 400 grammaa.

Kuvassa 14. on kuvaaja tuotteen L1 tulosvertailuista. Menetelmien tulokset vaikuttavat silmämääräisesti vastaavan toisiaan.



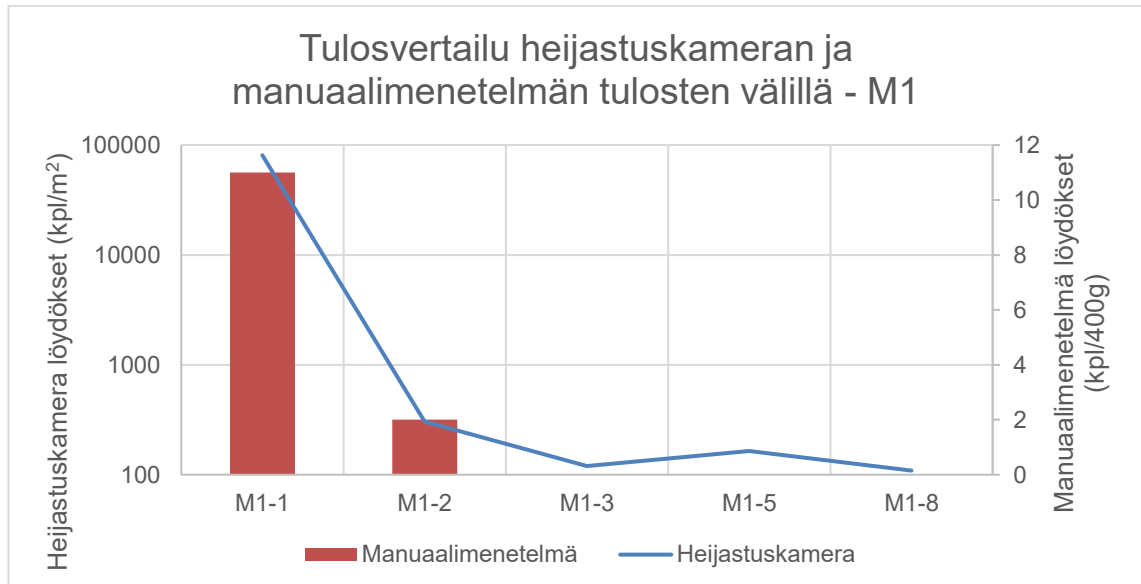
Kuva 14. Tuotteen L1 neljästä näytteestä tehtiin sekä heijastuskameralla että manuaalisesti mittaukset. Heijastuskameran tuloksissa on ilmoitettu kaikki yli 0,1 mm:n löydökset kappaleina per neliometri ja manuaalimenetelmässä kaikki yli 0,4 mm:n löydökset per 400 grammaa.

Kuvassa 15 on vastaava kuvaaja tuotteesta L2. Tämänkin tuotteen näytteissä menetelmien tulokset vaikuttaisivat vastaavan toisiaan.



Kuva 15. Tuotteen L2 kuudesta näytteestä tehtiin sekä heijastuskameralla että manuaalisesti mittaukset. Heijastuskameran tuloksissa on ilmoitettu kaikki yli 0,1 mm:n löydökset kappaleina per neliometri ja manuaalimenetelmässä kaikki yli 0,4 mm:n löydökset per 400 grammaa.

Kuvassa 16 on vastaava kuvaaja tuotteelle M1. Tällekin tuotteelle menetelmien tulokset ovat vastaavia. Tässä kuvaajassa on huomioitava, että M1-1-näytteen suuren tuloksen vuoksi vasen akseli on logaritmisessa muodossa.



Kuva 16. Tuotteen M1 viidestä näytteestä tehtiin sekä heijastuskameralla että manuaalisesti mittaukset. Heijastuskameran tuloksissa on ilmoitettu kaikki yli 0,1 mm:n löydökset kappaleina per neliometri ja manuaalimenetelmässä kaikki yli 0,4 mm:n löydökset per 400 grammaa. Heijastuskameran tulokset on esitetty logaritmisessa asteikossa.

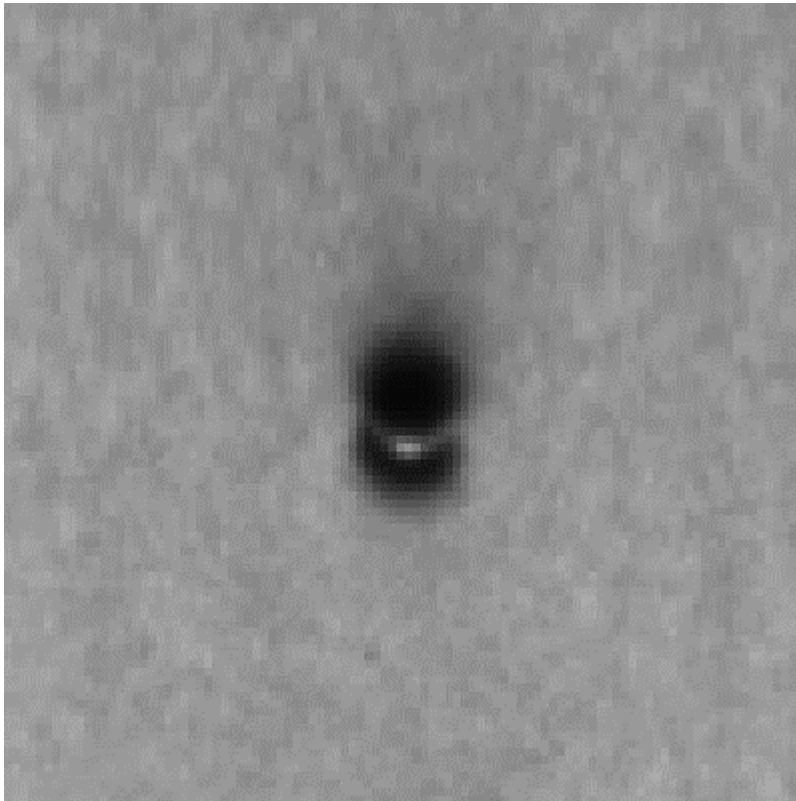
Joissain laaduissa havaittiin, että hyvin suuri määrä pieniä löydöksiä voi peittää allensa suuret löydökset, jolloin näiden suurten löydösten tulokset ovat hyvälaatuisia eriä pienempiä. Siksi tällä menetelmällä ei voida luokittelua suorittaa pelkästään suurempien löydösten määrän perusteella.

Tuloksista voidaan havaita, että laitteisto oli systemaattisesti tunnistanut suurimman osan pienistä löydöksistä geeleiksi ja suurista löydöksistä kontaminaatioiksi. Esimerkiksi yhdestäkään näytteestä ei laitteisto ollut löytänyt yli 1 000 µm:n geelejä. Tämän oletettiin johtuvan siitä, että suurempi löydös heijastaisi valoa enemmän, jolloin vähemmän valoa päätyy kameralle. Näiden ja luoppitulosten perusteella todettiin, ettei harmaaväriskaalaan perustuva tunnistus heijastuskameralla toimi samaan tapaan kuin läpivalaisukameralla.

6.3 Kokoverailu mikroskoopilla

Kameralla saatiin systemaattisesti hieman suurempia tuloksia, kuin mikroskoopilla. Mikroskoopilla saatuja tuloksiakaan ei voida pitää täysin tarkkoina hankalan materiaalin ja silmämääräisten mittausten perusteella, mutta tuloksia voidaan pitää suuntaa antavina.

Kameran mittaamat suuremmat tulokset voivat johtua kuvissa näkyvistä varjoista, joita löydöksen taakse muodostuu. Esimerkki tällaisesta varjossa esitetään kuvassa 17. Kyseessä on sama löydös, kuin kuvassa 7.



Kuva 17. Kameran M1-tuotteesta ottama kuva. Kuvasta voi huomata löydöksen muodostavan varjon taakseen.

6.4 Luuppivertailu

Tuloksista voidaan todeta, ettei pikselien harmaasävyyn perustuva eri löydösluokkien tunnistus toimi heijastuskameran kanssa. Vaikka kameran toiminta

perustuu sekä läpivalaisu- että heijastuskameramenetelmässä kameraan saapuvan valon määrään, menetelmien periaatteet ovat kuitenkin niin erilaisia, ettei samaa mittausmenetelmää voi suoraan käyttää eri kameratekniikoille.

6.5 Lämpötasomikroskopia

Tuloksista ei voida kertoa, toimisiko vähimmäisläpinäkyvyyteen perustuva menetelmä. Tehdyillä testeillä kuitenkin voidaan todeta, ettei tälläkään menetelmällä onnistu kontaminaatioiden ja geelien erottelu tummemmista näytteistä. Menetelmä toimii hyvin H3-tuotteelle, mutta luupilla tarkastelu toimii yhtä hyvin ja on huomattavasti nopeampi.

7 Johtopäätökset

Heijastuskamera vaikuttaisi tulosten perusteella sopivan hyvin mustien PE kaapelilaatujen laadunvarmistukseen. Kaapelilaatujen tulokset seuraavat hyvin manuaalimenetelmällä saatuja laatuarvioita, ja tämä voidaan nähdä erityisesti tuotteilla H1, L1, L2 ja M1. Manuaalimenetelmän voisi näiden tulosten perusteella korvata heijastuskameralla suoritettavilla mittauksilla näiden tuotteiden osalta. Tuotteiden H2 ja H3 tulokset vaikuttavat lupaavilta, mutta näistä vaaditaan vielä lisää mittauksia menetelmien välillä. Menetelmän sopivuutta putkituotteille täytyy vielä tutkia enemmän. Myös laaturajat eri tuotteille täytyy vielä määritellä erikseen.

Kamera mittaa systemaattisesti todellista suurempia kokoja löydöksille. Tätä virhettä voitaisiin haluttaessa korjata muuttamalla korjauskerrointa ohjelmistossa. H3-tuotteesta voidaan löydöksiä tarkastella luupin tai lämpötilamikroskoopin avulla, joskin lämpötilamikroskooppi todettiin liian suuritöiseksi saatuun hyötyyn nähden. Enemmän hiilimustaa sisältävissä tuotteissa ei kumpikaan näistä menetelmistä toiminut löydösten laadun varmistamiseen, vaan näiden erotteleminen vaatisi jotain toista menetelmää. Esimerkiksi röntgendiffraktion avulla voisi ehkä olla mahdollista erotella löydöslaadut toisistaan ja ehkä saada muutakin lisätietoa löydöksistä.

Geelejä ja kontaminaatioita ei pystytä ainakaan harmaaväriskaalan avulla erottelemaan toisistaan, vaan tulokset täytyy ilmoittaa vain muodon mukaan eroteltuna pyöreinä ja pitkulaisina löydöksinä. Vaihtoehtoisten erottelumenetelmien varmistaminen vaatisi lisätutkimuksia.

Lähteet

- 1 Kaiser, Wolfgang. 2006. Kunststoffchemie für Ingenieure. München: Carl Hanser Verlag.
- 2 Malpass, Dennis. 2010. Introduction to Industrial Polyethylene - Properties, Catalysts, and Processes. E-kirja. Scrivener Publishing.
- 3 ASTM D7310-20. 2020. Standard Practice for Defect Detection and Rating of Plastic Films Using Optical Sensors. ASTM International.
- 4 Spalding, Mark; Garcia-Meitin, Eddy & Kodjie, Stephen. 2020. Gel Troubleshooting. Teoksessa Macnamara, James (toim.). Film Extrusion Manual. Third edition. Peachtree Corners: Tappi Press.
- 5 Scheirs, John. 2000. Compositional and Failure Analysis of Polymers - A Practical Approach. E-kirja. John Wiley & Sons.
- 6 Spalding, Mark. 2015. Troubleshooting Gels in Polyolefin Films. Plastics Engineering. Vol 71(9). s. 32–35.
- 7 Film Quality Testing System FSA 100 for Windows: Operating Instructions. 2004. Witten: Optical Control Systems GmbH.
- 8 Measuring extruder Model ME25/5800 V3: Cleaning Instructions. 2006. Witten: Optical Control Systems GmbH.

Löydösmittausten tulokset

Näyte	Kontaminaatiot kpl/m ²				Geelit kpl/m ²				Pitk. Löydökset	Kontaminaatiot + geelit kpl/m ²				Manuaalimenetelmä Löydöksiä kpl/ 400 g				Huom.
	100–299 µm	300–599 µm	600– 1000 µm	>1000 µm	100–299 µm	300–599 µm	600– 1000 µm	>1000 µm		100–299 µm	300–599 µm	600– 1000 µm	>1000 µm	Löydökset yht.	Löydös PPM	0,4–0,8 mm	>0,8 mm	
H1-1	861	595	23	0,1	14261	199	0,6	0	50	15122	794	24	0,1	15940	411	-	-	"Paljon pientä"
H1-2	303	226	10	0,2	3863	58	0	0	19	4166	283	9,6	0,2	4459	127	1	0	"Jotain epämääräistä sulamurtumaa pinnassa"
H1-3	44	22	1,0	0,2	796	8,5	0	0	2,6	840	31	1,0	0,2	872	21	1	0	
H1-4	9,4	7,5	0,2	0	243	3,5	0	0	0,7	252	11	0,2	0	264	6,0	0	0	
H1-5	16	12	0,2	0	339	2,4	0	0	1,7	355	14	0,2	0	369	8,3	1	0	
H1-6	1624	505	1,8	0	32526	116	0	0	86	34150	621	1,8	0	34772	722	-	-	
H1-7	39	20	2,6	0,2	403	5,8	0	0	0,5	442	26	2,6	0,2	471	14	-	-	
H2-1	30	30	3,7	0,4	679	23	0	0	2,6	709	53	3,7	0,4	767	23	0	0	
H2-2	43	43	5,4	0	1035	29	0	0	1,1	1078	72	5,4	0	1155	30	-	-	
H2-3	50	64	6,4	0,2	1128	33	0,2	0	1,0	1177	97	6,6	0,2	1280	38	1	0	
H2-4	63	82	10	0,2	1752	40	0	0	3,8	1815	122	9,9	0,2	1947	55	-	-	
H2-5	636	984	113	2,8	8882	229	0	0	12	9518	1213	113	2,8	10846	410	-	-	
H2-6	58	64	8,6	0,5	1411	30	0	0	1,2	1469	95	8,6	0,5	1572	44	-	-	
H2-7	447	711	104	2,7	7398	272	1,4	0	17	7844	984	105	2,7	8936	334	-	-	
H2-8	54	107	16	0	1329	66	0,8	0	5,5	1384	174	17	0	1574	59	-	-	
H2-9	41	71	11	0,5	870	47	0,2	0	4,1	911	118	11	0,5	1041	39	-	-	
H2-10	37	53	5,9	0	843	17	0	0	0,5	881	70	5,9	0	956	27	-	-	
H3-1	27	44	4,4	0,3	949	27	0	0	12,6	976	71	4,4	0,3	1052	32	0	0	
H3-2	12	17	1,4	0	406	10	0	0	2,4	418	27	1,4	0	446	12	-	-	

H3-3	10	12	0,6	0	441	7,5	0	0	1,7	451	20	0,6	0	472	11	1	0	
H3-4	15	22	1,8	0	440	11	0	0	2,9	455	33	1,8	0	490	14	-	-	
H3-5	3,4	6,6	0,6	0,2	83	4,3	0,2	0	1,9	86	11	0,9	0,2	98	3,9	0	0	
H3-5	6,5	8,8	0,8	0,2	105	7,4	0	0	1,2	112	16	0,8	0,2	129	5,2	0	0	
H3-6	5,4	7,6	1,4	0	135	5,3	0	0	1,7	141	13	1,4	0	155	31	-	-	
H4-1	508	364	7,7	0,2	8639	90	0,8	0	55	9147	454	8,6	0,2	9610	246	-	-	
H4-2	933	614	15	0,3	14840	162	1,1	0	87	15774	775	16	0,3	16565	425	-	-	
H4-3	1651	1023	31	0	26924	247	1,4	0	186	28576	1270	32	0	29877	748	-	-	
H5-1	902	667	7,0	0	21152	131	0,5	0	198	22053	798	7,5	0	22859	547	-	-	
H5-2	718	487	5,5	0	15518	77	0,3	0	129	16235	564	5,8	0	16805	396	-	-	
H6-1	1016	428	0,3	0	59227	159	0	0	9,4	60243	587	0,3	0	60830	1145	-	-	
H6-2	25	16	0	0	5321	68	0	0	17	5346	84	0,0	0	5430	103	-	-	
H6-2	68	43	0	0	5821	51	0	0	27	5889	94	0,0	0	5983	119	-	-	
H6-3	84	57	0,6	0	10665	100	0	0	19	10749	157	0,6	0	10907	212	-	-	
H6-4	765	595	9,3	0	32316	427	1,0	0	74	33081	1022	10	0	34114	781	-	-	
H6-5	928	738	10	0	38392	436	1,0	0	77	39320	1175	11	0	40506	923	-	-	
H6-6	957	651	5,8	0	36049	339	0,8	0	56	37006	990	6,6	0	38003	851	-	-	
H6-7	1324	960	10	0	47665	442	1,9	0	79	48990	1402	12	0	50404	1155	-	-	
L1-1	107	98	6,9	0	907	3,9	0	0	21	1014	102	6,9	0	1123	45	-	-	
L1-2	650	476	28	0,2	3425	2,5	0	0	79	4075	478	28	0,2	4581	204	6	1	"Normaalia enemmän 0,2–0,3 mm löydöksiä."
L1-3	138	67	4,6	0,5	827	0	0	0	8	965	67	4,6	0,5	1037	33	0	0	
L1-4	117	79	7,5	0,3	804	0	0	0	13	920	79	7,5	0,3	1008	35	1	0	
L1-4	204	74	8,2	0,4	879	0	0	0	3,9	1083	74	8,2	0,4	1166	35	1	0	
L2-1	96	126	21	2,2	1318	31	0	0	0,8	1414	156	21	2,2	1593	62	4	1	"Normaalia enemmän 0,2–0,3 mm löydöksiä."

L2-2	115	147	23	1,0	1576	36	0	0	0,6	1691	183	23	1,0	1898	70	5	3	"Normaalia enemmän 0,2–0,3 mm löydöksiä."
L2-3	101	133	31	1,1	1178	33	0	0	1,8	1279	166	31	1,1	1477	65	3	0	"3/0 Jotain pientä"
L2-4	132	179	37	3,1	1486	42	0	0	3,4	1618	221	37	3,1	1880	84	7	1	"7/1 Jonkin verran pientä"
L2-5	50	73	15	1,6	647	17	0,3	0	0,5	697	89	15	1,6	804	35	2	0	"jotain pientä"
L2-6	7,7	6,3	1,2	0	125	2,1	0	0	1,0	132	8,4	1,2	0	142	4,3	-	-	
L2-7	13	12	1,3	0	236	3,5	0	0	0,3	249	15	1,3	0	265	6,9	-	-	
L2-8	13	15	1,4	0,1	249	4,8	0	0	0,3	262	20	1,4	0,1	284	8,3	0	0	
L2-9	20	22	3,4	0,5	311	2,4	0	0	0,7	331	24	3,4	0,5	359	12	-	-	
L2-10	15	15	3,7	0,4	269	4,7	0	0	0,6	283	20	3,7	0,4	307	10	-	-	
L2-11	23	24	4,2	0,2	295	3,4	0	0	0,4	318	28	4,2	0,2	350	13	-	-	
M1-1	4548	3383	65	0,2	71642	1054	0	0	507	76190	4437	65	0,2	80692	2143	11	0	
M1-2	19	24	2,8	0,4	254	3,3	0	0	4,1	273	27	2,8	0,4	304	11	2	0	
M1-3	3,1	2,8	0	0	111	2,5	0	0	0,0	114	5,3	0,0	0	120	2,4	0	0	
M1-4	10	6,3	0,3	0	159	2,7	0	0	0,3	169	9,0	0,3	0	179	4,5	-	-	
M1-5	7,2	4,7	1,0	0	149	2,0	0	0	0,5	156	6,7	1,0	0	164	4,0	0	0	
M1-6	5,1	5,1	0,6	0,2	128	2,3	0	0	0,4	133	7,4	0,6	0,2	142	3,7	-	-	
M1-7	3,8	3,3	0,6	0	128	1,0	0	0	0,4	131	4,3	0,6	0	136	3,4	-	-	
M1-8	2,9	3,3	0,2	0	101	1,3	0	0	0,6	104	4,6	0,2	0	109	2,4	0	0	
M1-9	4,9	4,3	0,0	0	123	1,9	0	0	7,1	128	6,2	0,0	0	134	3,3	-	-	
M1-10	7,2	5,5	0,2	0	135	2,3	0,4	0	1,9	142	7,7	0,5	0	150	4,1	-	-	