

RUOSTUMATTOMAN TERÄKSEN KUONAN
METALLIPITOISUUDEN MÄÄRITYS XRD-ANALYYSILLÄ

Suorsa Teppo

Opinnäytetyö
Tekniikan ala
Kone- ja tuotantotekniikka
Insinööri (AMK)

2017

Tekniikan ala
Kone- ja tuotantotekniikka
Insinööri (AMK)

| | | | |
|--------------------------------|---|-------|------|
| Tekijä | Teppo Suorsa | Vuosi | 2017 |
| Ohjaaja(t) | DI Rauno Toppila FM Jouko Karinen | | |
| Toimeksiantaja | Tapojärvi Oy/ Juha Koskinen | | |
| Työn nimi | Ruostumattoman teräksen kuonan metallipitoisuuden määrittäminen XRD-analyysillä | | |
| Sivu- ja liitesivumäärä | 47 + 4 | | |

Tässä opinnäytetyössä tutkittiin mahdollisuutta määrittää terässulaton tuotannossa syntyvän ruostumattoman teräksen kuonan metallipitoisuus XRD-analyysillä. Tavoitteena oli selvittää, sisältävätkö kuona tai teräs jotain niille tyypillisiä mineralogisia yhdisteitä. Metallipitoisuuden määrittämistä varten on kehitetty oma menetelmä, mutta se on työläs ja määräsidonainen. Opinnäytetyön toimeksiantajina toimivat Tapojärvi Oy sekä Lapin ammattikorkeakoulun mineralogian laboratorio.

Teoriaosuudessa tehtiin selvitys kuonien ja teräksien mineralogiasta sekä XRD-analysointimenetelmästä. Lisäksi valmistettiin näytteet analyyseihin sopivaan muotoon sekä esiteltiin siihen käytettävät laitteistot.

Työssä testattiin ja tutkittiin kahta eri kuonatyyppeä, ruostumatonta ja haponkestävää teräskuonaa, sekä verrattiin tuloksia teräspirotteiden vastaaviin tuloksiin. Näytetyyppejä työssä oli kolme erilaista: puhdas kuona, puhdas metalli sekä sekarae, joka koostuu kuonasta ja metallista. Kaikille näytteille tehtiin XRD-analyysit PANalyticalin laboratorioissa Alankomaissa.

Työssä saatiin tulokseksi, että XRD-analyysillä voidaan tutkia kuonan ja metallin koostumuksia. Tärkeimpänä tuloksena todettiin, että XRD:llä metallin sekä kuonan mineralogia erottuu, mutta metallipitoisuutta kuonissa ei saada selville kultahippuilmion takia. Työssä saatiin XRD-analyyseistä tulokseksi myös, että ruostumattoman teräskuonan tyypillisiä mineralogisia yhdisteitä olivat larniitti, cuspidiini sekä bredigiitti. Haponkestävän teräskuonan tyypillisimpiä yhdisteitä olivat bredigiitti, merwiniitti sekä cuspidiini. Molemmissa metallipiroteissa tyypilliset yhdisteet olivat ferriitti sekä austeniitti. Opinnäytetyössä saaduista tuloksista hyötyvät sekä Tapojärvi Oy, Outokumpu Oyj että Lapin AMK:n mineralogian laboratorio tulevissa töissään ja projekteissaan.

Avainsanat ruostumaton teräs, kuona, XRD-analysointimenetelmä, haponkestävä teräs

Technology, Communication and
Transport
Mechanical and Production Engineering
Bachelor of Engineer

| | | | |
|--------------------------|--|------|------|
| Author | Teppo Suorsa | Year | 2017 |
| Supervisor | Rauno Toppila, MSc Jouko Karinen, MSc | | |
| Commissioned by | Tapojärvi Oy/ Juha Koskinen | | |
| Subject of thesis | Determination of metal content in the stainless steel slag by using XRD analyzer | | |
| Number of pages | 47 + 4 | | |

The objective of this thesis was to determine metal content in the slag of stainless steel by using XRD analyzer. The aim of this thesis was to find out if the slag or steel contain compounds specific to them. There is already a way to determine the metal content in the slag but the process is laborious and quantity dependent. The thesis was commissioned by Tapojärvi Oy and the Mineralogy laboratory at Lapland University of Applied Sciences.

The theoretical part includes research on the XRD analyzer and mineralogy of the slags and steels. In addition the samples were prepared for the analysis and presented the used equipment.

Two slag types were tested and analysed in this thesis: stainless steel slag and the acid-proof slag. These results were compared to the results of the pure metallic slag. There were three sample types in this thesis: pure slag, pure metal and locked particle (slag and metal) mixed. XRD analysis to all samples were carried out by PANalytical at their laboratory in the Netherlands.

The results revealed that XRD analysis is well suited for analyzing slag and stainless steel samples. The most important result was that it is possible to differentiate the mineralogy of metal and slag with XRD analysis but it is not possible to determine the metal content in the slag of stainless steel and acid-proof steel with XRD analysis because of the nugget effect. The XRD analysis results show that specific compounds to stainless steel slag were larnite, cuspidine and bredigite. The compounds specific to acid-proof steel slag were merwinite, bredigite and cuspidine. The specific compounds for both steel samples were ferrite and austenite. The results of this thesis will benefit Tapojärvi Oy, Outokumpu Oyj and Mineralogy laboratory at the Lapland University of Applied Sciences in their future projects.

Key words stainless steel, acid-proof steel, slag, XRD analyzer

SISÄLLYS

| | | |
|-------|---|----|
| 1 | JOHDANTO | 8 |
| 2 | TOIMEKSIANTAJAT | 9 |
| 2.1 | Tapojärvi Oy | 9 |
| 2.2 | Mineralogian laboratorio | 10 |
| 3 | RUOSTUMATTOMAN TERÄKSEN VALMISTUS | 11 |
| 4 | TUTKITTAVAT TERÄSLAADUT | 13 |
| 4.1 | Ruostumaton teräs | 13 |
| 4.1.1 | Austeniittinen ruostumaton teräs | 13 |
| 4.1.2 | Ferriittinen ruostumaton teräs | 13 |
| 4.2 | Haponkestävä teräs | 14 |
| 5 | KÄSITELTÄVÄT KUONATYYPIT | 15 |
| 5.1 | Yleistä | 15 |
| 5.2 | Valokaariuunikuona | 15 |
| 5.3 | AOD-konvertteri kuona | 16 |
| 5.4 | Senkkakäsittelyaseman kuona | 16 |
| 6 | RÖNTGENDIFFRAKTIO | 17 |
| 6.1 | Toimintaperiaate | 17 |
| 6.2 | XRD-analyysi | 18 |
| 6.3 | Työssä käytettävä XRD-analysointilaitteisto | 19 |
| 6.4 | PANalytical | 20 |
| 7 | TUTKITTAVAT NÄYTTEET | 22 |
| 7.1 | Ruostumaton teräskuona | 22 |
| 7.2 | Haponkestävä teräskuona | 22 |
| 7.3 | Teräspirotteet | 23 |
| 8 | TYÖSSÄ TUTKITTAVIEN NÄYTTEIDEN VALMISTUS | 24 |
| 8.1 | Näytteiden käsittelyprosessi | 24 |
| 8.2 | Näytteiden jatkokäsittelyprosessi | 29 |
| 9 | XRD-TULOKSET | 31 |
| 9.1 | Ruostumaton teräskuona | 31 |

| | |
|-----------------------------------|----|
| 9.2 Haponkestävä teräskuona | 34 |
| 10TULOSTEN TARKASTELU | 40 |
| 10.1 Ruostumaton teräskuona..... | 40 |
| 10.2 Haponkestävä teräskuona..... | 40 |
| 10.3 Kultahippuilmio | 41 |
| 11POHDINTA..... | 43 |
| LÄHTEET..... | 45 |
| LIITTEET | 47 |

ALKUSANAT

Haluan kiittää Tapojärven tutkimus- ja kehitysjohtaja Juha Koskista työn valvonnasta ja ohjaamisesta, sekä Annaleena Kostamoa ohjaamisesta näytteiden valmistuksessa. Erityiskiitokset myös Rauno Toppilalle sekä Jouko kariselle työn ohjauksesta ja neuvoista. Kiitokset myös PANalyticalille työn näytteiden analysoimisesta.

Lopuksi haluan kiittää perhettäni sekä läheisiäni saamastani tuesta opinöytetyön tekemisessä.

Kemissä 5.4.2017

Teppo Suorsa

KÄYTETYT MERKIT JA LYHENTEET

| | |
|--|---|
| Al_2O_3 | Alumiinioksidi |
| C | Hiili |
| CaO | Kalsiumoksidi |
| Ca_2SiO_4 | Larniitti |
| Ca_3SiO_5 | Aliitti |
| $\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2$ | Cuspidiini |
| $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$ | Dolomiitti |
| $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$ | Merwiniitti |
| $\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$ | Bredigiitti |
| CaTiO_3 | Kalsiumtitanaatti |
| Cr | Kromi |
| Cr_2O_3 | Kromioksidi |
| CRK | Kromikonvertteri |
| Fe | Rauta |
| Fe_2SiO_4 | Fayaliitti |
| FeCr | Ferrokromi |
| FeO | Wüstiitti |
| Fe_2O_3 | Rautaoksidi |
| $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})_3\text{C}$ | Coheniitti |
| JT | Jaloteräs |
| $\text{Mg}(\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_4$ | Magnesianferriitti |
| $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ | Ferroprikaasi |
| $\text{MgCaSi}_2\text{O}_6$ | Diopsidi |
| $(\text{Mg},\text{Fe})\text{SiO}_3$ | Ortopyrokseeni |
| MgO | Periklaasi |
| MnO | Mangaanioksidi |
| Mo | Molybdeeni |
| Ni | Nikkeli |
| SiO_2 | Pioksidi |
| TiO_2 | Titaanioksidi |
| TKI | Tutkimus-, kehitys- ja innovaatiotoiminta |
| XRD | Röntgendiffraktio |

1 JOHDANTO

Opinnäytetyön aihe on saatu Lapin ammattikorkeakoulun tekniikan TKI:n tutkimusryhmän mineralogian laboratorion kautta. Opinnäytetyössä tutkitaan mahdollisuutta määrittää Tornion Outokummun terässulaton tuotannossa syntyvän kuonan metallipitoisuus XRD-analyysillä. Metallipitoisuuden määrittämiseen on kehitetty oma menetelmä, jossa kuona jauhetaan hienoksi ja siitä erotetaan metalliprotteet magneettisesti, mutta tämä menetelmä on työläs ja määräsidonnainen.

Opinnäytetyö tehdään Tapojärvi Oy:n tarpeesta ja työn toimeksiantajana toimii sekä Tapojärvi Oy että Lapin ammattikorkeakoulun mineralogian laboratorio. Opinnäytetyössä saaduista tuloksista hyötyvät sekä Tapojärvi Oy, Outokumpu Oyj että Lapin AMK:n mineralogian laboratorio tulevissa töissään ja projekteissaan. Työssä kuonien testaukset suoritetaan PANalyticalin toimesta. XRD- analysaattorit sijaitsevat Alankomaissa PANalyticalin laboratoriossa.

Opinnäytetyön tarkoituksena on tutkia kuonien ja teräksen mineralogialla sekä selvittää, onko mahdollista määrittää eri kuonatyypin metallipitoisuus XRD-analyysillä. Tähän liittyen tavoitteena on tehdä selvitys XRD-analysaattorista ja muista työssä käytettävistä laitteista. Näytteet valmistetaan sellaiseen muotoon, että niitä voidaan testata XRD-analysaattorilla. Työssä analysoidut näytteet ovat muodostuneet Outokumpu Oyj:n terässulaton prosessissa ja ovat Outokummun omistamia. Tapojärvi Oy:n tehtävänä on kuonan käsittely.

Opinnäytetyössä testataan ja tutkitaan kahta eri kuonatyypistä: haponkestävää teräskuonaa ja ruostumatonta teräskuonaa, sekä verrataan tuloksia teräspirotteiden vastaaviin tuloksiin. XRD-analyysit tehdään kaikille tutkittaville aineille samassa PANalyticalin laboratoriossa.

2 TOIMEKSIANTAJAT

2.1 Tapojärvi Oy

Vuonna 1955 Esko Tapojärvi aloitti Tapojärvi Oy:n liiketoiminnan taksipalveluilla. Nykyään yritys on suuntautunut tehdaspalveluihin ja kaivostoimintaan. Perheyhtiö Tapojärvi Oy on rekisteröity Kolarisiin, jonne myös sen alkujuuretkin ulottuvat. Yrityksen pääkonttori sijaitsee Torniossa. Yrityksen erikoisalaa ovat materiaalinkäsittely, kaivosurakointi sekä tehdas- ja teollisuusprosessien hoito. Tapojärvi Oy:n palveluihin kuuluvat muun muassa louhintatyöt, maanalaisten teiden rakentaminen, maanpoisto ja padonrakennusurakointi sekä tulenkestävien eristystiilien käsittely tulenkestäviksi massoiksi. Tapojärvi Oy omistaa myös Kolarissa sijaitsevan Hannukainen Mining Oy:n. (Tapojärvi Oy 2016.)

Tapojärvi Oy:llä on noin 450 työntekijää. Toimialueena ovat Pohjoismaat ja koko Suomi. Suurimpia asiakkaita ja työmaita ovat muun muassa Outokumpu Torniossa ja Keminmaassa, SSAB Raahessa, Agnico Eagle Mines Limited Kittilässä. (Tapojärvi 2016.)

Vuonna 2010 valmistui Tornioon Tapojärvi Oy:n JT-rikastamo. Rikastamon tehtävänä on ruostumattoman teräksen valmistuksessa muodostuvien sivutuotteiden tuotteistaminen myytäväksi tuotteiksi ilman loppusijoitettavan jätteen syntymistä. Rikastamalla ruostumattoman teräksen kuonaa saadaan eroteltua metallia, joka menee tehtaalle takaisin tuotantoon. Tapojärvi Oy:llä on Torniossa myös oma erillinen FeCr-rikastamo, joka prosessoi FeCr-kuonasta CE-merkittyjä kiviaineksia ja palauttaa rikastuksessa erotellun ferrokromin takaisin tehtaalle tuotantoon. Rikastustoiminta säästää sekä luontoa että rahaa, koska sen myötä säästytään jäteverolta ja saadaan kuona hyötykäyttöön. Käyttökelpoisia materiaaleja päätyisi jätteeksi vuosittain satoja tuhansia tonneja ilman Tapojärvi Oy:n käsittelyä. (Tapojärvi 2016.)

2.2 Mineralogian laboratorio

Mineralogia on geologiaan sisältyvä osa-alue. Sen tarkoituksena on tutkia mineraalien sisäistä rakennetta, kemiallista koostumusta, ominaisuuksia, pysyvyysolosuhteita, mineraalien luokittelua sekä mineraalilajeja. Mineralogian tutkimuksen piiriin sisältyy myös taloudellisesti käyttökelpoiset malmit, joista on mahdollista valmistaa metalleja. (Piispanen & Tuisku 2005.)

Mineralogian laboratoriossa mineralogisille näytteille on mahdollista tehdä seulontaa ja jakamista, tehdä niistä pinta- ja ohuthieitä sekä toteuttaa analyysejä elektronimikroskopiolla ja optisilla menetelmillä. Analyysien avulla saadaan tietoa muun muassa mikrorakenteista, mineraalikoostumuksesta ja raekokojakaumasta. (Karinen 2016a.)

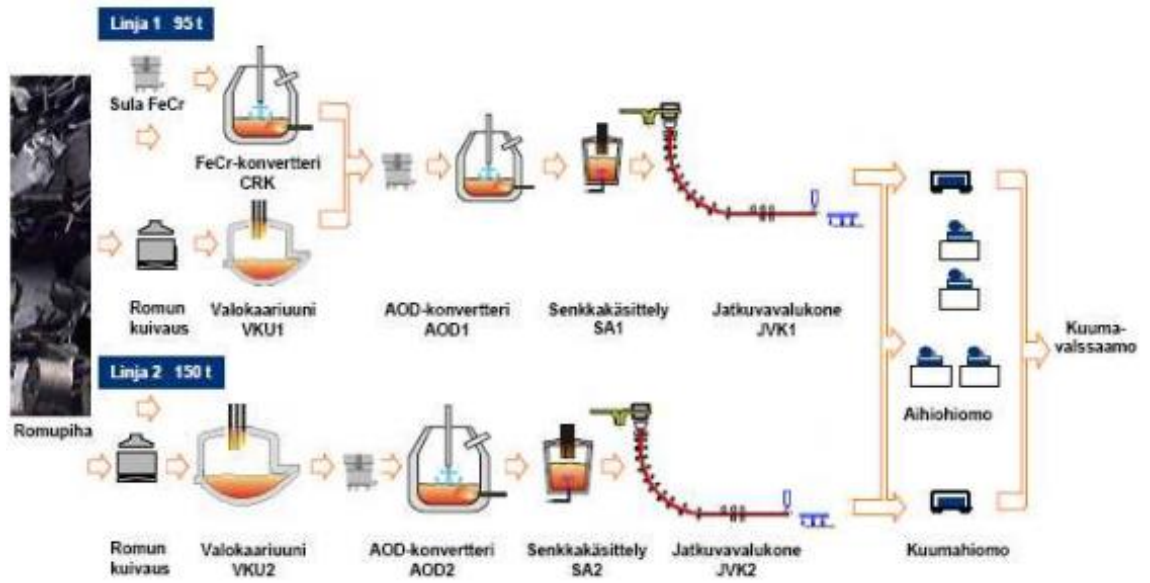
Lapin AMK:n mineralogian laboratorion laitteistoinvestoinnit tehtiin projektissa ”Materiaalien käytettävyyden oppimis- ja tutkimusympäristön päivittäminen mineralogian laboratorioksi”. Hankkeessa päämääränä oli materiaalien tutkimusympäristön laajennus mineraalitutkimukseen soveltuvaksi tutkimusympäristöksi, joka täyttää kaivosinsinöörikoulutuksen oppimisympäristön vaatimukset. Hankkeessa saadaan myös kasvatettua mahdollisuuksia kaivosalan tarpeita vaativan työvoiman tuottamiseen sekä parannettua Lapin AMK:n tilaa kansallisesti materiaalitutkimuksen osaamisalueella. Mineralogian korkeakouluosaaminen tekee myös mahdolliseksi kaivosalan painoarvon kasvamisen Pohjois-Suomessa. (Karinen 2016a.)

Lapin AMK:n mineralogian tutkimuslaboratorio toteuttaa yhteistyössä elinkeinoelämän ja tutkimusorganisaatioiden kanssa kehitys- ja tutkimustoiminnan hankkeita. Tästä osaamista siirtyy kaivosinsinöörien koulutukseen esimerkiksi kaivosgeologian, mineralogian, näytteiden valmistuksen ja analysoinnin muodossa. (Karinen 2016a.)

3 RUOSTUMATTOMAN TERÄKSEN VALMISTUS

Yksi ruostumattoman teräksen valmistusprosesseista on sulattoprosessi. Tärkeimpiä raaka-aineita ovat kierrätysteräs, ferrokromi (FeCr), muut ferrokromiseokset ja nikkeli (Ni). JT-sulatto Outokummun Tornion tehtaalla sisältää kaksi erillistä tuotantolinjaa (Kuvio 1). Linja 1 valmistui vuonna 1976 ja kapasiteetiltaan suurempi linja 2 valmistui 2002. Molemmat linjat sisältävät valokaariuunin, AOD-konvertterin, senkkäkäsittelyaseman sekä jatkuvavalukoneen. Eroina tuotantolinjoilla on, että linjalla 1 on kromikonvertteri ja siellä valmistetaan ferriittisiä ruostumattomia teräksiä ja linjalla 2 valmistetaan austeniittisiä ja haponkestäviä ruostumattomia teräksiä. (Hasa 2016.)

Kierrätysteräs panostetaan valokaariuuneihin ja samaan aikaan ferrokromi tehtaalta tulevaa sulametallia käsitellään kromikonvertterissa linjalla 1. Siellä ne sulatetaan vaadittavien seosaineiden, pelkistimien ja kuonanmuodostajien kanssa. Metallisula kaadetaan siirtosenkkaan yhdessä kuonan kanssa. Tästä kuona valuu kuonapataan ylivuotona ja loppu kuona laapataan pois ennen sulan panostusta AOD-konvertteriin ja kuona siirretään jälkikäsittelyyn. AOD-konvertterissa poistetaan sulasta enimmäkseen hiiltä (C) ja piitä (Si). Metallisula siirtyy senkkäkäsittelyasemalle, jossa sen lämpötilaa ja koostumusta täsmätään. Lopuksi metallisula valetaan ja leikataan ahioksi jatkuvalukoneella ja tämän jälkeen ahiot siirtyvät kuumavalssaamolle. (Hasa 2016.)



Kuvio 1. Outokumpun Tornion tehtaiden terässulaton tuotantokaavio. (Ylimaunu 2010.)

4 TUTKITTAVAT TERÄSLAADUT

4.1 Ruostumaton teräs

Ruostumaton teräs on seosmetalli, joka sisältää hiiltä (C) enintään 1,2 % sekä kromia (Cr) vähintään 10,5 %. Kromiseoksen ansiosta muodostuu sen tärkein ominaisuus eli näkymätön korroosiolta suojaava ja itsestään korjautuva passiivikalvo. Käyttökohteita ruostumattomille teräksille ovat muun muassa aterimet, kattilat ja keittiönkalusteet. (Kauppi & Ylitolva 2013.)

4.1.1 Austeniittinen ruostumaton teräs

Ruostumattomat teräkset jaetaan mikrorakenteen mukaan, joista yleisin on austeniittinen ruostumaton teräs. Koostumus austeniittisilla teräksillä on rauta-kromi-nikkeli (Fe–Cr–Ni) ja hiiltä (C) on enintään 0,15 %. Austeniittisilla teräksillä kromipitoisuus on 16–26 %:n välillä sekä nikkelpitoisuus 7–26 %:n välillä. Ominaisuuksia austeniittisilla teräksillä on hyvän korroosion kestävyuden lisäksi myös hyvä muovattavuus, kuumansitkeys sekä hitsattavuus. (Talja, Törnqvist, Kivikoski, Carpen & Nippala 2006.)

4.1.2 Ferriittinen ruostumaton teräs

Ferriittiset ruostumattomat teräkset ovat rautapohjaisia seoksia, joissa on 10,5 % – 30 % kromia. Toisin kuin austeniittisissa ruostumattomissa teräksissä tyypillisesti ferriittisiin ruostumattomiin teräksiin ei seosteta nikkeliä. Seosaineina ferriittisissä teräksissä käytetään titaania, niobia, alumiinia, molybdeeniä ja piitä. Ferriittisillä teräksillä on austeniittiseen teräkseen verrattuna korkeampi myötölujuus ja vähäisempi lujittuminen, mutta alhaisempi murtovenymä. (Heikkinen 2011.)

Rajotteena ferriittisten terästen laajempaan käyttöön on ollut niiden alhainen sitkeys verrattuna austeniittisiin teräslaatuihin. Nykyään ferriittisten terästen sitkeyttä on parannettu alentamalla hiilipitoisuus alle 0,01 %:iin. (Teräskirja 2014, 39.)

4.2 Haponkestävä teräs

Haponkestävissä ruostumattomissa teräksissä on tavallisen austeniittisen ruostumattoman teräksen koostumuksen lisäksi molybdeeniä. Sen pääasiallinen koostumus on siis rauta, kromi, nikkeli, molybdeeni. Yleensä molybdeeniseosta on haponkestävässä ruostumattomassa teräksessä noin 2 %. Molybdeeniseostus takaa teräkselle paremmat korroosionkesto-ominaisuudet. Haponkestäville teräksille yleisimpiä käyttökohteita ovat säiliöt, paineastiat, pumput ja muut kohteet, jotka ovat kontaktissa kemikaalien kanssa. (Outokumpu 2006.)

5 KÄSITELTÄVÄT KUONATYYPIT

5.1 Yleistä

Kuona on sivutuote, joka syntyy teräksen valmistusprosessissa. Valmistusprosessissa kuonalla on tärkeä osa, sen tarkoitus on suojata sulanutta metallia ilmakehän hapettavalta vaikutukselta, suojata konvertterien sekä uunien vuorauksia ja vastaanottaa sulasta teräksestä epäpuhtauksia. Tästä johtuen prosessiin lisätään kuonanmuodostajia. (Hasa 2016.)

Yleensä valokaariuuneihin lisätään kuonanmuodostajina kalkkia (CaO) ja dolomiittia ($\text{Ca,Mg}(\text{CO}_3)_2$). Valokaariuuni 2:een laitetaan kuonanmuodostajiksi nykyään kalkki- ja vuoraustiilimursketta (CaO-MgO). (Hasa 2016.)

5.2 Valokaariuunikuona

Valokaariuunissa kuonan tehtäviä ovat toimiminen teräksen suojaavana kerroksena, teräksen epäpuhtauksien vastaanottaminen, uunin vuorauksen suojaaminen lämpösäteilyltä ja lämpöhukan vähentäminen teräksessä. Valokaariuunissa kuona koostuu CaO- , SiO_2- , Al_2O_3- , MgO- ja Cr_2O_3- pääkomponenteista sekä vähäisistä määristä MnO- ja TiO_2- komponenttejä. Kuonan liiallinen happamuus tuhoaa valokaariuunin vuorausta ja kuonan ollessa liian emäksistä sen juoksevuus heikentyy sekä samalla myös sen suojavaikutus heikentyy. (Kunelius 2010.)

Ruostumattomilla ja haponkestävillä kuonilla on valokaariuunissa hieman eroja. Kromioksidipitoisuus on suurin ero kuonien koostumuksien välillä. Haponkestävissä kuonissa kromin suurempi kuonautuminen johtuu niihin lisätystä molybdeenioksideista sekä molybdeeniä ja kromia sisältävistä panosmateriaaleista, joiden tarkoitus on ehkäistä pistekorroosiota. (Kunelius 2010.)

5.3 AOD-konvertteri kuona

AOD-konvertterissa suoritetaan mellotus eli hiilipitoisuuden alentamisprosessi. AOD-konvertterissa kuona koostuu hapettuvista aineista (SiO_2 , Cr_2O_3 , FeO , MnO) kuonanmuodostajana lisätystä kalkista ja liukenevasta vuorauksesta. Kuonan tehtäviä AOD-konvertterissa ovat muun muassa hapettuvien aineiden sitominen ja rikinpoisto. (Heikkinen & Tanskanen 2016.).

5.4 Senkkäkäsittelyaseman kuona

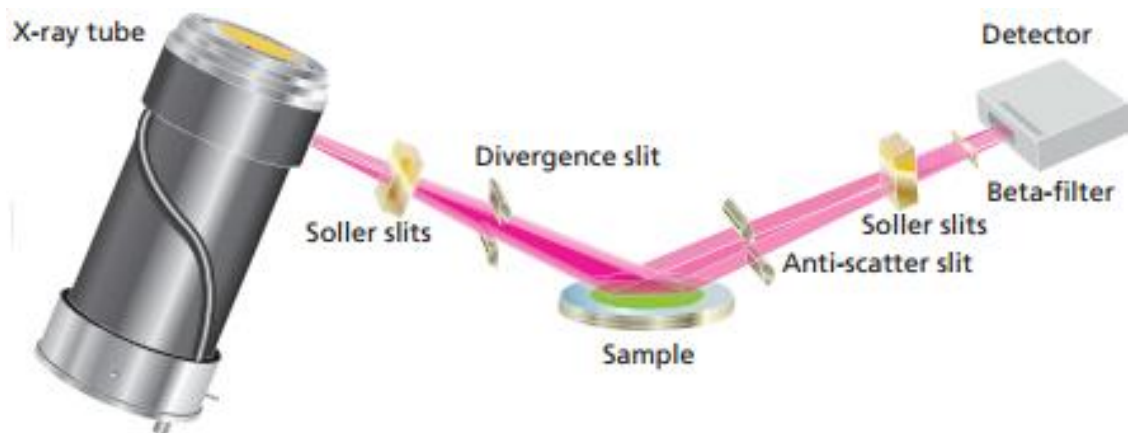
Senkkäkäsittelyasemassa kuona koostuu kuonanmuodostajista, AOD-konvertterikuonasta, liukenevasta vuorauksesta, peitosaineista sekä tiivistys- ja seosaineista. Yleensä sen koostumus on kalsiumaluminaatista (CaO , Al_2O_3). Senkkäkäsittelyaseman kuonan tehtävä on teräksen suojaaminen ilmakehän hapettavalta vaikutukselta, lämmöneristeenä toiminen sekä sulkeumien vastaanottaminen. (Heikkinen & Tanskanen 2016.)

6 RÖNTGENDIFFRAKTIO

6.1 Toimintaperiaate

Röntgendiffraktio (XRD, X-ray diffraction) on ainetta rikkomaton testausmenetelmä. Sen avulla tehdyllä analyysillä voidaan määrittellä muun muassa aineen kiderakenne ja koostumus sekä tunnistaa mineraaleja. Röntgendiffraktio-menetelmällä voidaan analysoida useimpia jauhettuja näytteitä, kiinteitä näytteitä ja jopa nestemäisiä näytteitä. Amorfisia aineita, kuten esimerkiksi lasia röntgendiffraktio menetelmällä ei pystytä tunnistamaan. Röntgendiffraktiota käytetään useilla eri tieteenaloilla aloissa esimerkiksi lääketieteessä, kaivosteollisuudessa, terästeollisuudessa sekä rakennusteollisuudessa. (Ermrich & Opper 2013.)

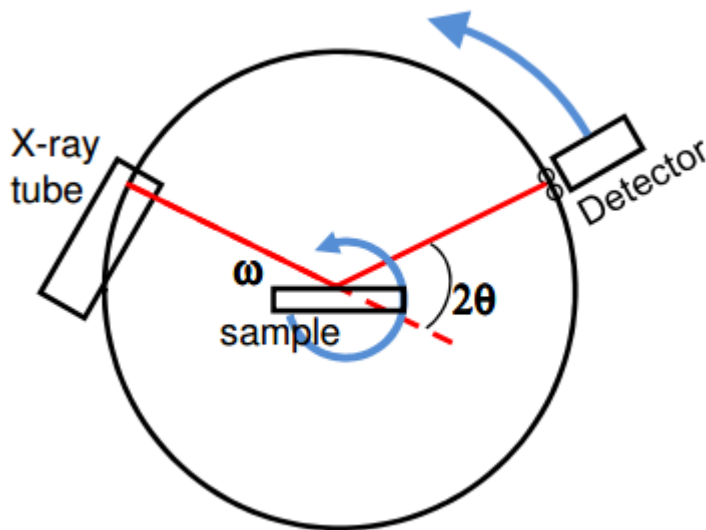
Röntgendiffraktiossa röntgenputken tuottamat röntgensäteet vuorovaikuttavat tutkittavan näytteen kanssa. Tämän jälkeen röntgensäteet osuvat tutkittavan materiaalin atomeihin, hajoavat useaksi eri säteeksi alun perin lähteneen röntgensäteen kulman suhteen ja etenevät tunnistimeen (Kuvio 2). Jokaisella mineraalilla on niille ainutlaatuinen tapa, jolla ne siroavat sädettä eli eräänlainen ”sormenjälki”. Tästä syystä voidaan verrata mineraalin säteen siroamistapaa ja verrata sitä tietokannasta löytyviin malleihin ja selvittää sen materiaalit ja koostumus. (Ermrich & Opper 2013)



Kuvio 2. XRD-analysaattorin toimintaperiaate. (Ermrich & Opper 2013.)

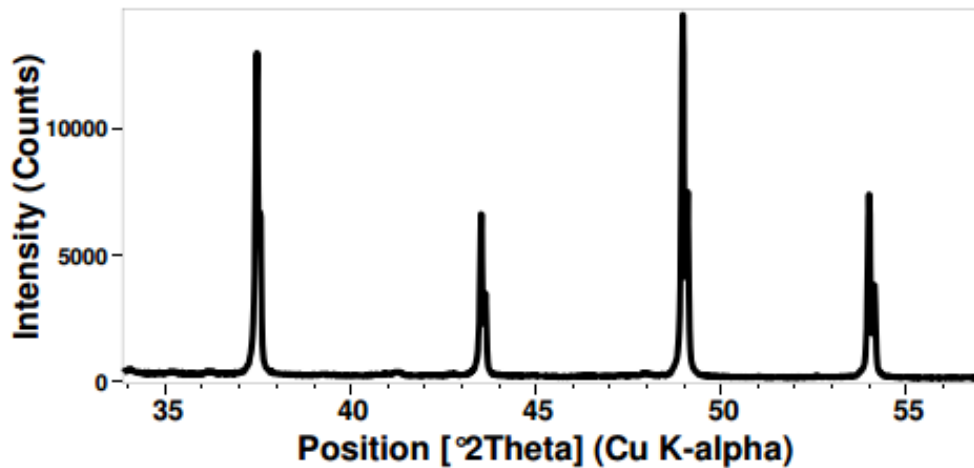
6.2 XRD-analyysi

Sirontakulmaa (2θ), eli kulmaa näytteen ja sirontasäteen välillä voidaan muuttaa siirtämällä joko röntgenputkea tai näytettä ja tunnistetta (Kuvio 3). Tästä tunnistin mittaa intensiteettien määrän jokaisessa kulmassa ja siitä saadaan muodostettua kuvaaja. (Ermrich & Opper 2013)



Kuvio 3. Sirontakulman muuttaminen (Speakman 2016.)

Kuvaajassa (Kuvio 4), joka saadaan röntgendiffraktion tuloksena, on Y-akselilla merkitty intensiteettiasteikko eli yleensä "counts" tai "counts per second". Se kertoo esimerkiksi näytteen kiderakenteen, faasien tunnistettavuuden, jäännösjännityksen sekä sisältääkö näyte amorfisia aineita. Näytteen ja röntgensäteiden välinen kulma eli "position" on merkitty X-akselille. (Ermrich & Opper 2013)



Kuvio 4. Esimerkki XRD-analyysistä (Speakman 2016)

Faasit, jotka on määritetty XRD-analyysillä, raportoidaan ja ryhmitellään määrän mukaan, suuret (>30 %), keskisuuret (10–30 %), pienet (2–10 %) sekä hivenmäärät (<2 %). Määrän havaitseminen sekä luokitus perustuvat mineraalien kiderakenteisiin ja niiden suhteellisiin huippukorkeuksiin. (SGS-SA 2016.)

6.3 Työssä käytettävä XRD-analysaattori

Työssä käytetään PANalyticalin CubiX3 Iron –analysaattoria (Kuva 1). Analysaattorissa oleva röntgenputki käyttää koboltisäteilyä. Koboltisäteilyn ansiosta vältytään siltä, että näytteiden pidikkeissä (Kuva 6) oleva rauta ei sekoitu näytteessä olevaan koostumukseen. Koboltin suurempi aallonpituus mahdollistaa myös tarkemman tuloksen. (Panalytical 2017.)

Kaikille näytteille suoritettiin mittaukset 15 minuutin ja 59 sekunnin ohjelmalla. Ohjelmassa mittaus alkaa sirontakulman ollessa 10 astetta ja päättyy sen ollessa 105 astetta.



Kuva 1. CubiX3 Iron – XRD-analysaattori (PANalytical 2017.)

6.4 PANalytical

Tämän työn näytteille testaukset tehdään Panalyticalin toimesta. Työssä käytettävät XRD-analysaattorit sijaitsevat heidän laboratoriossa Alankomaissa.

Vuonna 1919 Philips toi markkinoille ensimmäisen röntgenputken ja vuonna 1945 kehiteltiin ensimmäinen XRD-analysaattori. Tämä johti siihen, että Philips perusti röntgentutkimusosaston nimeltä Philips Analytical. Isossa-Britanniassa sijaitseva yhtiö Spectris osti yrityksen vuonna 2002 ja Philips Analyticalin nimi vaihtui PANalyticaliksi. (PANalytical 2016.)

PANalytical valmistaa, myy ja kehittää analyysilaitteistoja sekä tutkii ja analysoi materiaaleja. PANalyticalin laitteistot käyttävät hyödykseen röntgendiffraktio- ja röntgenfluorenssi-teknologiaa, neutroniaktivaatiota ja lähi-infrapuna. (PANalytical 2016.)

PANalytical on kansainvälinen yhtiö, jonka pääkonttori sijaitsee Alankomaissa. PANalyticalin tutkimuskeskukset sijaitsevat Brightonissa Isossa-Britanniassa sekä Almelossa ja Eindhovenissa Alankomaissa. Laboratorioita sijaitsee myös

Japanissa, Kiinassa, Yhdysvalloissa ja Brasiliassa. Toimistoja PANalyticalilla on lähes joka maassa, Suomen toimisto sijaitsee Espoossa. PANalytical työllistää yli 1000 ihmistä ympäri maailmaa. (PANalytical 2016.)

7 TUTKITTAVAT NÄYTTEET

7.1 Ruostumaton teräskuona

Eri osaprosessien kuonat lajitellaan haponkestäviin ja ruostumattomiin kuonasyötteisiin. Määrittävänä tekijänä on se, minkälaisen teräksen valmistuksesta kuonat ovat peräisin. Eri osaprosessien kuonat ovat koostumuksiltaan erilaisia, mutta ne syötetään toisiinsa sekoitettuna rikastamolle. (Kattilakoski 2016.)

Ruostumattomiin kuoniin luetaan myös ferriittisen ruostumattoman teräksen valmistuksesta peräisin olevat kuonajakeet. Taulukossa 1 on esitetty rikastamolta ulostulevista virroista laskettuna ruostumattoman teräskuonan tyypillinen koostumus. Ruostumaton teräskuona sisältää valokaarikuonaa, AOD-konvertterikuonaa, CRK-konvertterikuonaa ja senkkäkäsittelyaseman kuonaa. (Kattilakoski 2016.)

Taulukko 1. Kuonarikastamolta ulostulevista virroista laskettuna ruostumattoman teräskuonan tyypillinen koostumus. (Kattilakoski 2016.)

| | CaO % | SiO ₂ % | MgO% | Al ₂ O ₃ % | TiO ₂ % | Cr ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | Metalli % |
|-------------|-------|--------------------|------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| Ruostumaton | 47 | 26 | 9 | 5 | 1 | 3 | 2 | 8 |

7.2 Haponkestävä teräskuona

Taulukossa 2 on esitetty haponkestävän teräskuonan tyypillinen koostumus rikastamolta ulostulevista virroista laskettuna. Haponkestävä teräskuona sisältää valokaariuunikuonaa sekä AOD-konvertterikuonaa. (Kattilakoski 2016.)

Taulukko 2. Kuonarikastamolta ulostulevista virroista laskettuna haponkestävän teräskuonan tyypillinen koostumus. (Kattilakoski 2016.)

| | CaO % | SiO ₂ % | MgO% | Al ₂ O ₃ % | TiO ₂ % | Cr ₂ O ₃ % | Fe ₂ O ₃ % | Metalli % |
|--------------|-------|--------------------|------|----------------------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|-----------|
| Haponkestävä | 50 | 26 | 8 | 4 | 1 | 2 | 1 | 8 |

7.3 Teräspirotteet

Teräspirotteet eli kuonan sisältämät metallit, niiden koostumukset vaihtelevat sekä prosessilinja- että prosessipaikkakohtaisesti. Tästä johtuen haponkestävien teräskuonien pirotteissa on erilainen koostumus kuin ruostumattomien teräskuonien. Teräspirotteissa hallitsevat komponentit ovat rauta, kromi, nikkeli ja molybdeeni (Taulukko 3). Hiiltä pirotteissa on yleensä noin 1 %. (Kattilakoski 2016.)

Taulukko 3. Keskiarvoja teräspirotteiden koostumuksista. (Kattilakoski 2016.)

| | Fe % | Cr % | Ni % | Mo % |
|--------------|------|------|------|------|
| Haponkestävä | 75,4 | 18,3 | 5,8 | 0,5 |
| Ruostumaton | 76,4 | 19,5 | 3,9 | 0,2 |

8 TYÖSSÄ TUTKITTAVIEN NÄYTTEIDEN VALMISTUS

8.1 Näytteiden käsittelyprosessi

Tämän opinnäytetyön näytteiden käsittely aloitettiin rikastamon syötekentältä keräämällä kuonanäytteet. Sopivan kokoisen lohkareen löydyttyä näytettä hajotettiin lekalla pienemmäksi sekä piikattiin, eli pilkottiin pienempiin osiin tärinän avulla. Tästä saatiin ensimmäinen työssä käytettävä näytetyyppi: sekarae, joka koostuu sekä kuonasta että metallista (Kuva 2). Sekarakeiden raekoko on tässä työssä noin 2–7 senttimetriä.



Kuva 2. Sekarae, joka koostuu sekä kuonasta että metallista.

Piikkauksen ja lekalla pienentämisen jälkeen loput sekarakeet syötettiin PE 100x100 -leukamurskaimeen (Kuva 3). Syötettävien sekarakeiden maksimiraekoko on 100 millimetriä. Leukamurskaimessa sekarakeet syötettiin kahden leuan väliin, jossa leuat puristavat kuonarakeita ja rikkovat sitä pienemmiksi kappaleiksi. Leukamurskain murskaa kuonarakeet siten, että niiden raekoko on alle 8 millimetriä. Murskauksen jälkeen kuonamurske laitettiin uuniin kuivumaan, jossa niiden annettiin olla yön yli. Lämpötila uunissa oli noin 105 °C. Uunissa kuivaneesta kuonamurskeesta punnittiin noin 850 grammaa näytettä.

Punnittu kuonamurske syötettiin GJ-500-imujauhimeen (kuva 4) neljässä osassa.



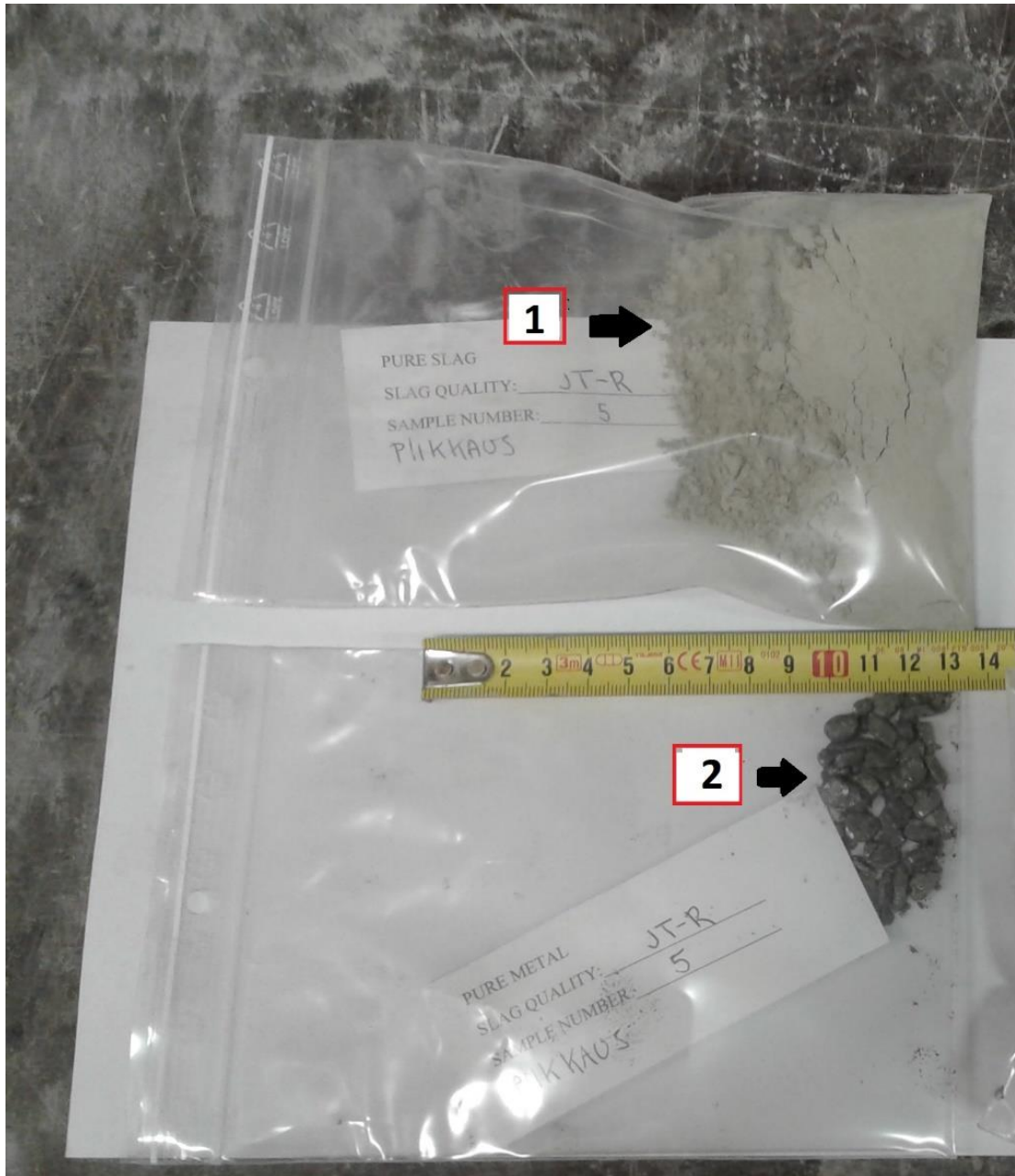
Kuva 3. PE 100x100 -leukamurskain.

Imujauhin on rengasmylly, jossa hienojakoista kuona-ainesta poistetaan jauhatuksen aikana laitteistossa olevan imurin avulla. Rengasmyllyssä erikokoiset renkaat pyörivät ja jauhavat kuona-aineksen hienommaksi jauheeksi. Imujauhimesta jauhatusaika kuonalle oli 90 sekuntia. Jauhinpadassa oleva kuona-aines saadaan pyörivään liikkeeseen, kun padan sisälle puhalletaan paineilmaa kanteen liitettyjen letkujen kautta. Pehmeä kuona-aines jauhautuu hienommaksi jakeeksi kuin metallimateriaali. Ne erottuvat toisistaan imujauhimeen liitetyn 0,125 millimetrin seulaverkon läpi. (Karinen 2016b.)



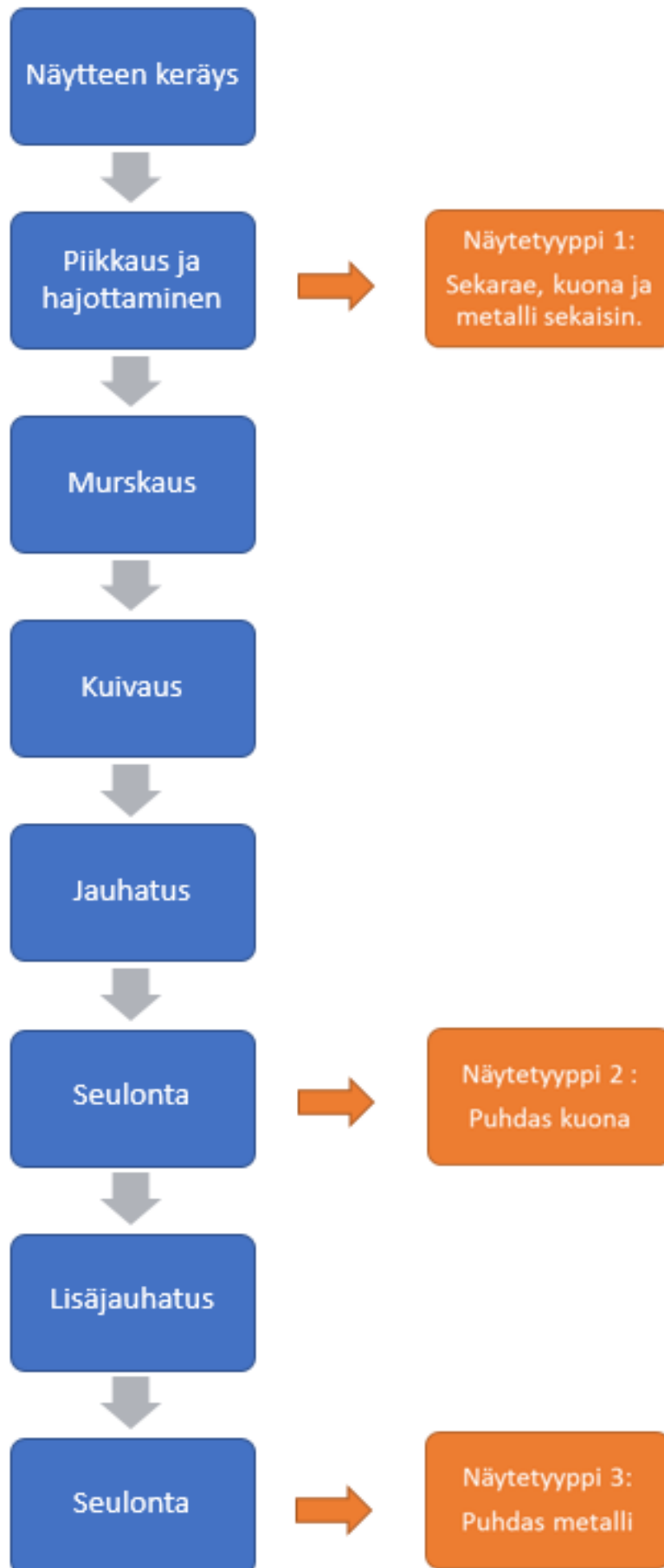
Kuva 4. GJ-500-imumajauhin.

Jauhituksen jälkeen padassa oleva näyte kaadettiin astiaan ja seulottiin vielä käsin. Seulan aukko-koko on 0,125 millimetriä. Seulassa ylitteeksi jää kuonajauheen sisältämät karkeammat metallimateriaalit ja alitteeksi jää puhdas kuona (Kuva 5), joka on toinen näytetyyppi, jota työssä käytetään. Puhdas kuona käytiin vielä läpi vahvalla magneetilla, jotta saatiin poistettua mahdollisesti sen sekaan joutuneet ylijauhaantuneet metallit. Ylitteelle tehtiin vielä lisäjauhatuksia, jotta saatiin metallit mahdollisimman puhtaaksi kuonajauheesta. Lisäjauhatuskertoja tehtiin 2–4 kertaa, ylitteen kuonamäärästä riippuen. Lisäjauhatusaika oli 15 sekuntia. Tämän jälkeen ylitteesta kerättiin magneetilla puhdas metalli (Kuva 5), joka on kolmas työssä käytettävä näytetyyppi.



Kuva 5. Näytteet. 1. Puhdas kuona 2. Puhdas metalli.

Tämän työn näytteiden käsittelyprosessissa (Kuvio 5) näytesarjoja valmistettiin yhteensä 11 kappaletta. Jokaiseen näytesarjaan kuuluu yksi jokaista näytetyyppiä (sekarae, puhdas kuona, puhdas metalli) eli yhteensä 33 erillistä näytettä. Näytesarjoista viisi on peräisin ruostumattomasta teräskuonasta ja kuusi on peräisin haponkestävästä teräskuonasta. Ruostumattoman teräskuonan näytteistä ei tiedetä, ovatko ne austeniittisiä vai ferriittisiä laatuja. Haponkestävän teräskuonan näytteet ovat austeniittisiä laatuja.



Kuvio 5. Näytteiden käsittelyprosessi.

8.2 Näytteiden jatkokäsittelyprosessi

PANalyticalin laboratorioon lähetettiin 11 näytesarjaa, joista valittiin kaksi analyysin tekoa varten eli yhteensä kuusi erillistä näytettä (Taulukko 4). Yksi näytesarja on peräisin ruostumattomasta teräskuonasta (JT-R 3) sekä yksi haponkestävästä teräskuonasta (JT-H 1).

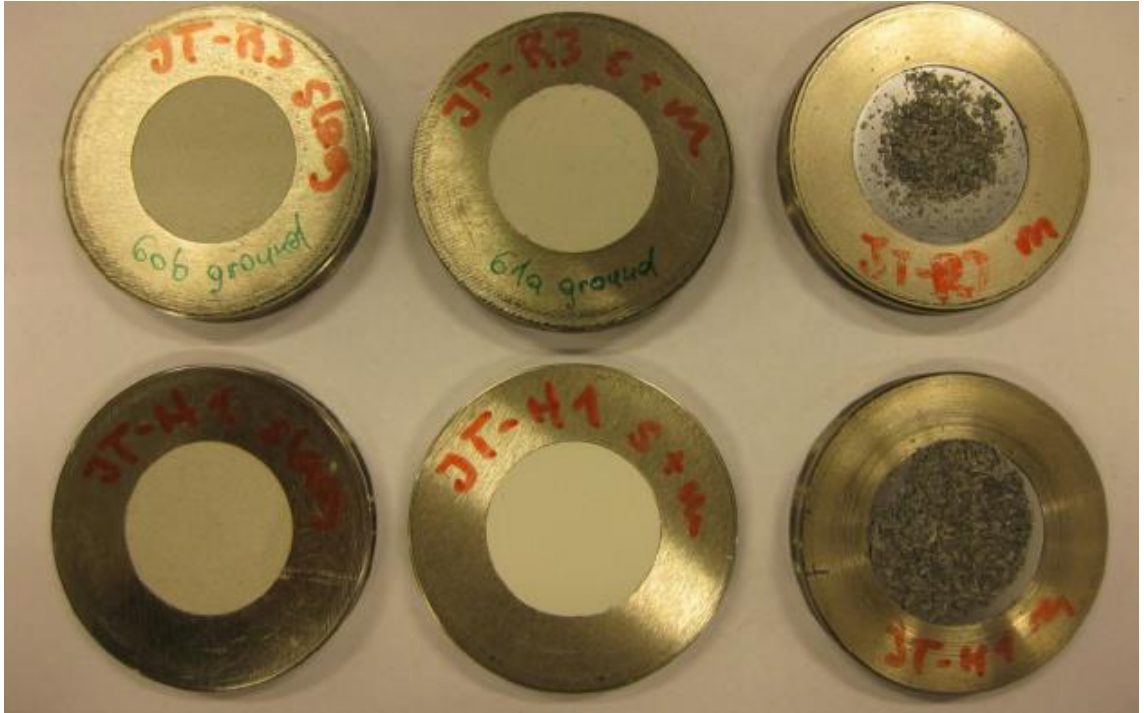
Taulukko 4. Näytesarjat, Valitut näytteet JT-R3 sekä JT-H1.

| Sample set | Slag type | Pure slag sample | Pure metal sample | Slag with metal sample | Note |
|------------|--|------------------|-------------------|------------------------|--|
| JT-R 1 | Stainless steel (austenitic or ferritic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-R 2 | Stainless steel (austenitic or ferritic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-R 3 | Stainless steel (austenitic or ferritic) | Yes | Yes | Yes | Samples JT-R 3 and 4 are parallel and could be combined for analysis |
| JT-R 4 | Stainless steel (austenitic or ferritic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-R 5 | Stainless steel (austenitic or ferritic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-H 1 | Acid-proof stainless steel (austenitic) | Yes | Yes | Yes | Samples JT-H 1 and 2 are parallel and could be combined for analysis |
| JT-H 2 | Acid-proof stainless steel (austenitic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-H 3 | Acid-proof stainless steel (austenitic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-H 4 | Acid-proof stainless steel (austenitic) | Yes | Yes | Yes | Samples JT-H 3 and 4 are parallel and could be combined for analysis |
| JT-H 4 | Acid-proof stainless steel (austenitic) | Yes | Yes | Yes | |
| JT-H 5 | Acid-proof stainless steel (austenitic) | Yes | Yes | Yes | |
| Total | | 11 pcs | 11 pcs | 11 pcs | Grand total 11 + 11 + 11 = 33 pcs |

Näytteille tehtiin vielä jatkokäsittelyitä PANalyticalin toimesta ennen analyysien tekoa. Sekarakeet murskattiin vielä vasaralla pienemmiksi. Tämän jälkeen pelkälle kuonalle sekä sekarakeille tehtiin vielä lisäjauhatuksia. Lisäjauhatukset tehtiin Herzog-rengasmyllyssä. Jauhatusaika oli 60 sekuntia ja pyörimisnopeus oli 1000 kierrosta minuutissa.

Jauhatuksien jälkeen näytteet painettiin näytteiden pidikkeisiin (Kuva 6). Pidikkeet ovat halkaisijaltaan 27 millimetriä. Puhtaat metalli näytteet ovat

erilaisilla silikonisilla näytteiden pidikkeillä. Tämän jälkeen näytteet olivat valmiita analysoitavaksi XRD-analysaattorilla.



Kuva 6. Näytteet ja pidikkeet. Ylärivillä ruostumaton teräskuona ja alarivillä haponkestävä teräskuona. Vas. puhdaskuona, kesk. kuona ja metalli sekaisin, oik. puhdas metalli.

9 XRD-TULOKSET

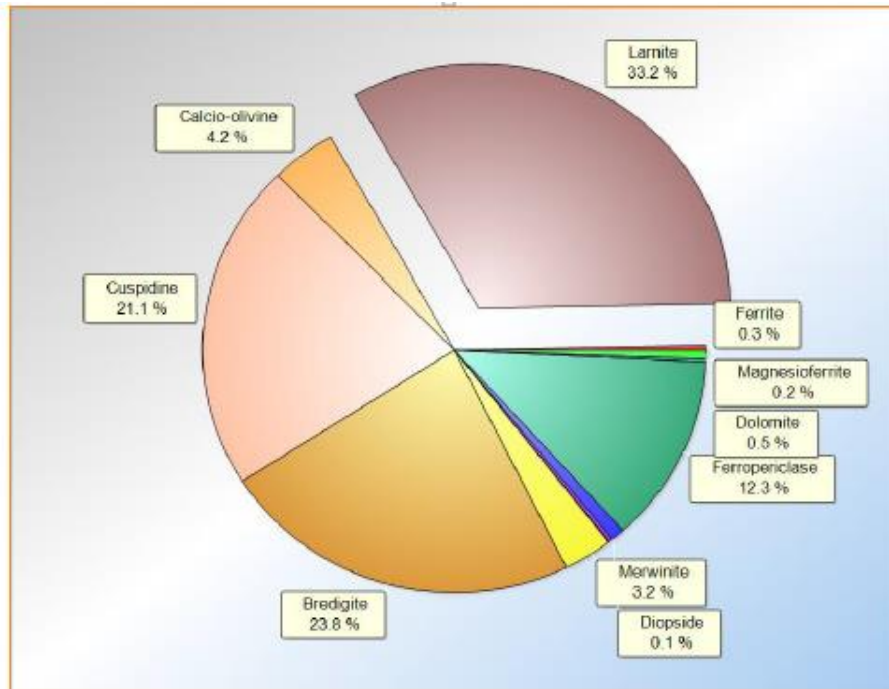
9.1 Ruostumaton teräskuona

Taulukossa 5 on esitetty XRD:llä saatu analyysi ruostumattoman teräskuonan näytteiden koostumuksista prosentteina. Tarkemmat viivakaaviot esitetään liitteenä.

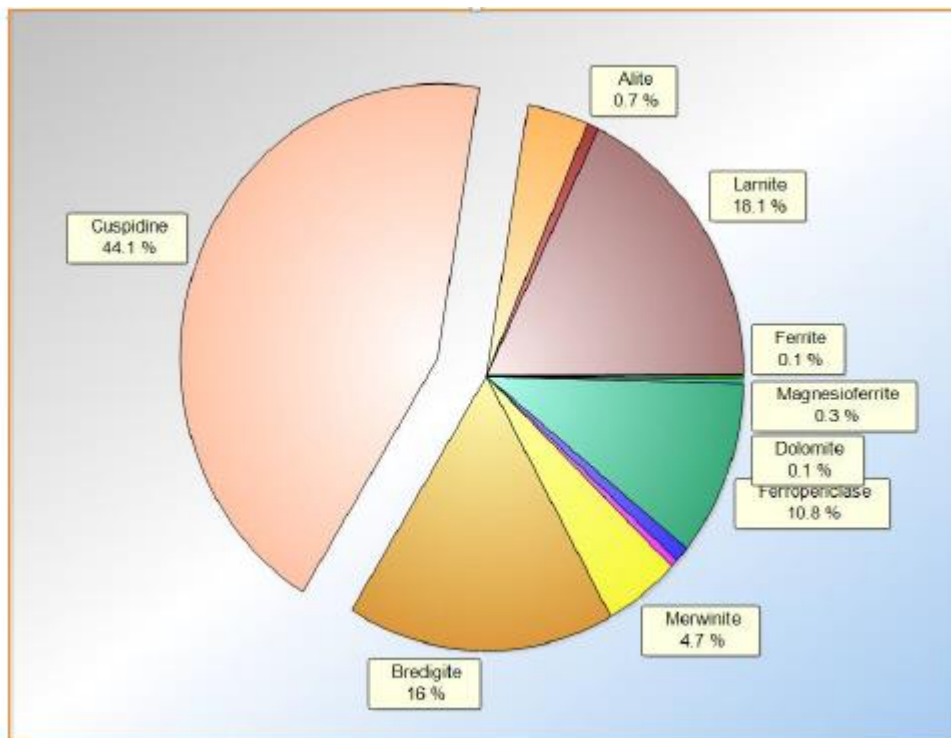
Taulukko 5. Ruostumattoman teräskuonan näytteiden koostumus-analyysi.

| | Puhdas Kuona (%) | Kuona + metalli (%) | Puhdas metalli (%) |
|--|------------------------|---------------------------|--------------------------|
| Ferriitti (α -Fe) | 0,30 | 0,10 | 71,70 |
| Austeniitti (γ -Fe) | - | - | 10,00 |
| Coheniitti ((Fe,Ni,Co) ₃ C) | - | - | 2,40 |
| Larniitti (Ca ₂ SiO ₄) | 33,15 | 18,10 | 2,50 |
| Aliitti (Ca ₃ SiO ₅) | - | 0,70 | 1,50 |
| Dikalsiumsilikaatti (Ca ₂ SiO ₄) | 4,20 | 3,60 | 1,30 |
| Cuspidiini (Ca ₄ (Si ₂ O ₇)(F,OH) ₂) | 21,10 | 44,10 | 3,40 |
| Bredigiitti (Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄) | 23,80 | 16,00 | 4,00 |
| Merwiniitti (Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂) | 3,20 | 4,70 | 0,60 |
| Diopsidi (MgCaSi ₂ O ₆) | - | - | 0,80 |
| Ortopyrokseeni ((Mg,Fe)SiO ₃) | - | 0,50 | - |
| Fayaliitti (Fe ₂ SiO ₄) | 0,30 | - | - |
| Kalsiumtitanaatti (CaTiO ₃) | 0,90 | 0,90 | 0,60 |
| Ferroprikaasi ((Mg,Fe)O) | 12,30 | 10,80 | 0,40 |
| Magnesianferriitti (Mg(Fe ³⁺) ₂ O ₄) | 0,20 | 0,30 | 0,40 |
| Dolomiitti (CaMg(CO ₃) ₂) | 0,50 | 0,20 | 0,40 |
| Yhteensä | 99,95 | 100,00 | 100,00 |

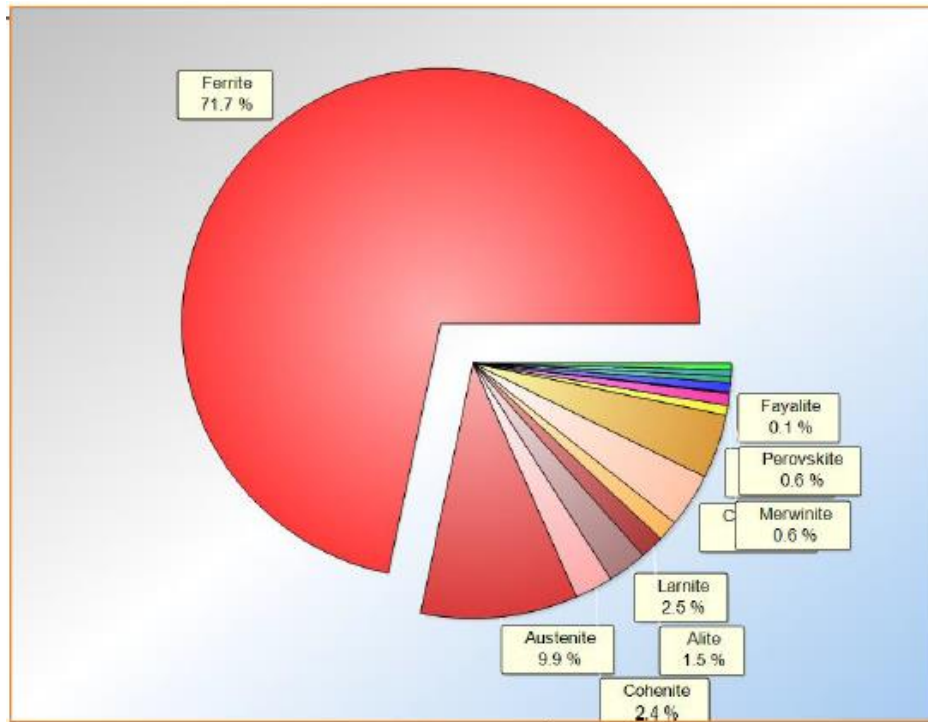
Kuvioissa 6 – 8 on esitetty ruostumattoman teräskuonan kaikkien eri näytetyyppien XRD-tulokset.



Kuvio 6. Ruostumattoman teräskuonan puhdas kuona – XRD-analyysi.

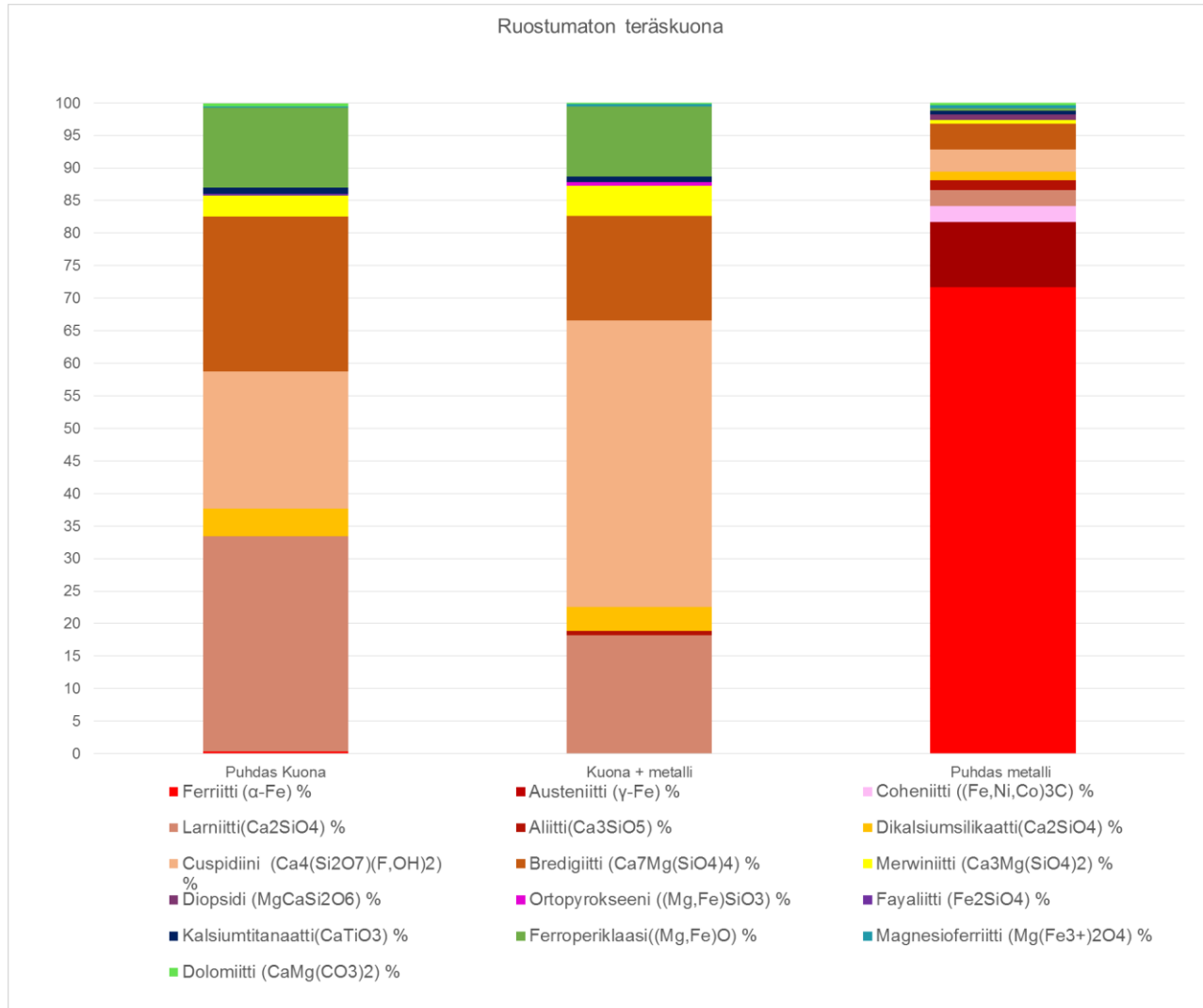


Kuvio 7. Ruostumattoman teräskuonan kuona ja metalli sekaisin – XRD-analyysi.



Kuvio 8. Ruostumattoman teräskuonan puhdas metalli – XRD-analyysi.

Kuviossa 9 esitetään kaikkien kolmen ruostumattoman teräksen näytetyypin tulokset.



Kuvio 9. Kaikkien ruostumattoman teräskuonan näytetyyppien XRD-tulokset.

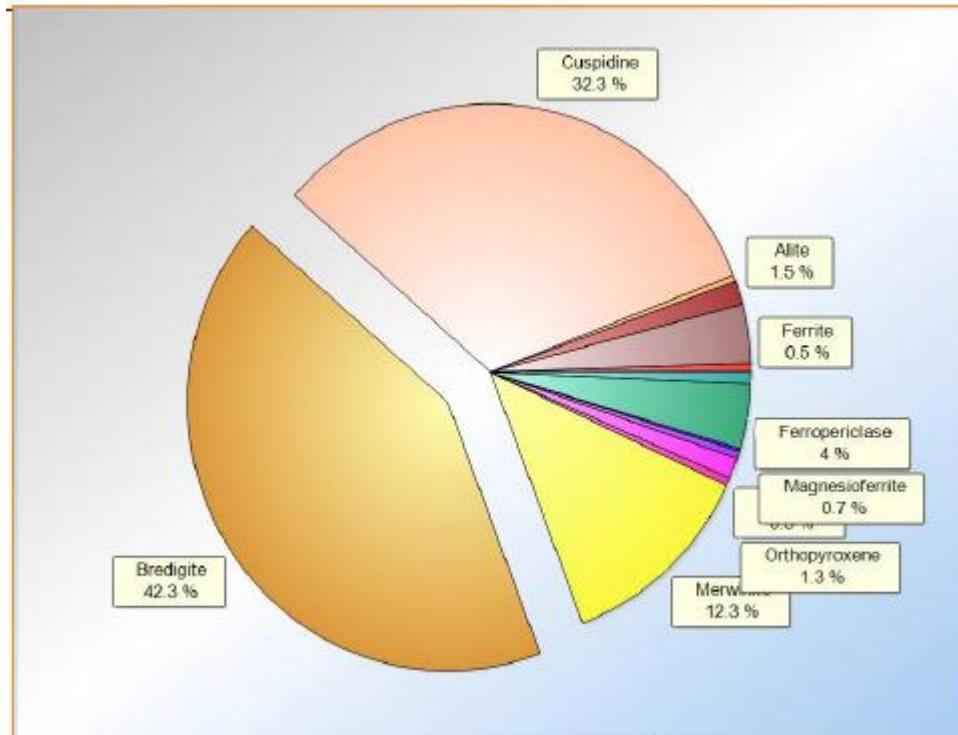
9.2 Haponkestävä teräskuona

Taulukossa 6 on esitetty XRD:llä saatu analyysi haponkestävän teräskuonan näytteiden koostumuksista prosentteina. Tarkemmat viivakaaviot esitetään liitteenä.

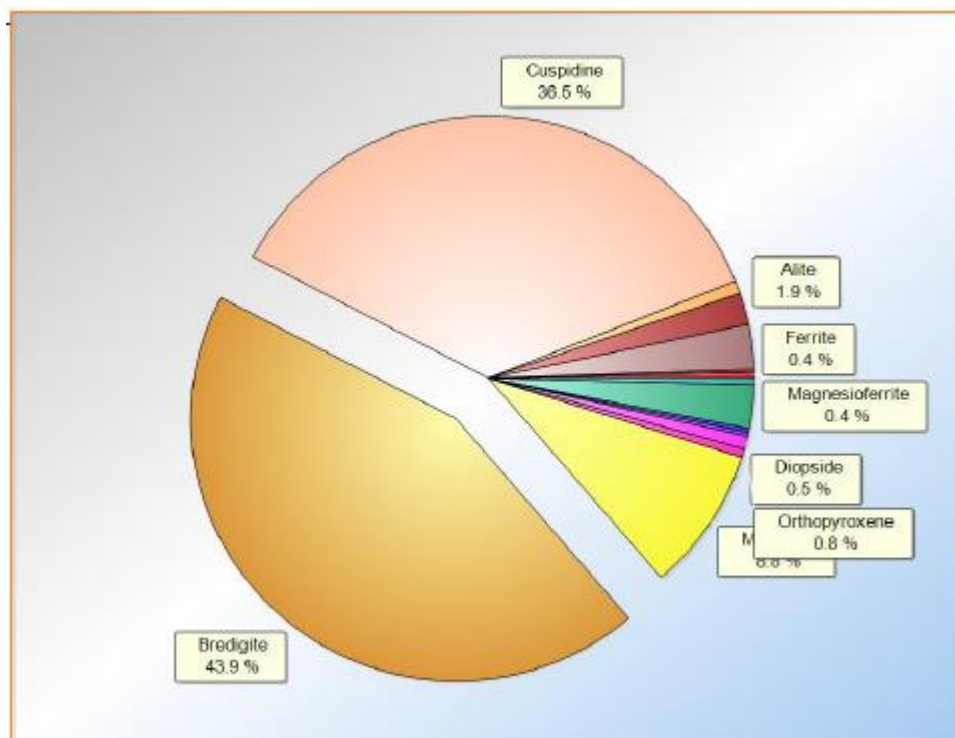
Taulukko 6. Haponkestävien teräskuonien näytteiden koostumus analyysi.

| | Puhdas kuona (%) | Kuona + metalli (%) | Puhdas metalli (%) |
|--|------------------|---------------------|--------------------|
| Ferriitti (α -Fe) | 0,50 | 0,40 | 68,00 |
| Austeniitti (γ -Fe) | - | 0,20 | 14,60 |
| Coheniitti ((Fe,Ni,Co) ₃ C) | - | - | - |
| Larniitti (Ca ₂ SiO ₄) | 3,64 | 2,70 | - |
| Aliitti (Ca ₃ SiO ₅) | 1,50 | 1,90 | 0,80 |
| Dikalsiumsilikaatti (Ca ₂ SiO ₄) | 0,40 | 0,80 | - |
| Cuspidiini (Ca ₄ (Si ₂ O ₇)(F,OH) ₂) | 32,30 | 36,50 | 4,40 |
| Bredigiitti (Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄) | 42,30 | 43,90 | 9,10 |
| Merwiniitti (Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂) | 12,30 | 8,80 | 1,00 |
| Diopsidi (MgCaSi ₂ O ₆) | 0,50 | 0,50 | 0,70 |
| Ortopyrokseeni ((Mg,Fe)SiO ₃) | 1,30 | 0,80 | - |
| Fayaliitti (Fe ₂ SiO ₄) | 0,50 | 0,20 | 0,30 |
| Kalsiumtitanaatti (CaTiO ₃) | 0,20 | 0,20 | 0,20 |
| Ferropriklaasi ((Mg,Fe)O) | 4,00 | 2,60 | 0,30 |
| Magnesianferriitti (Mg(Fe ³⁺) ₂ O ₄) | 0,70 | 0,40 | 0,20 |
| Dolomiitti (CaMg(CO ₃) ₂) | - | - | 0,50 |
| Yhteensä | 100,14 | 99,90 | 100,10 |

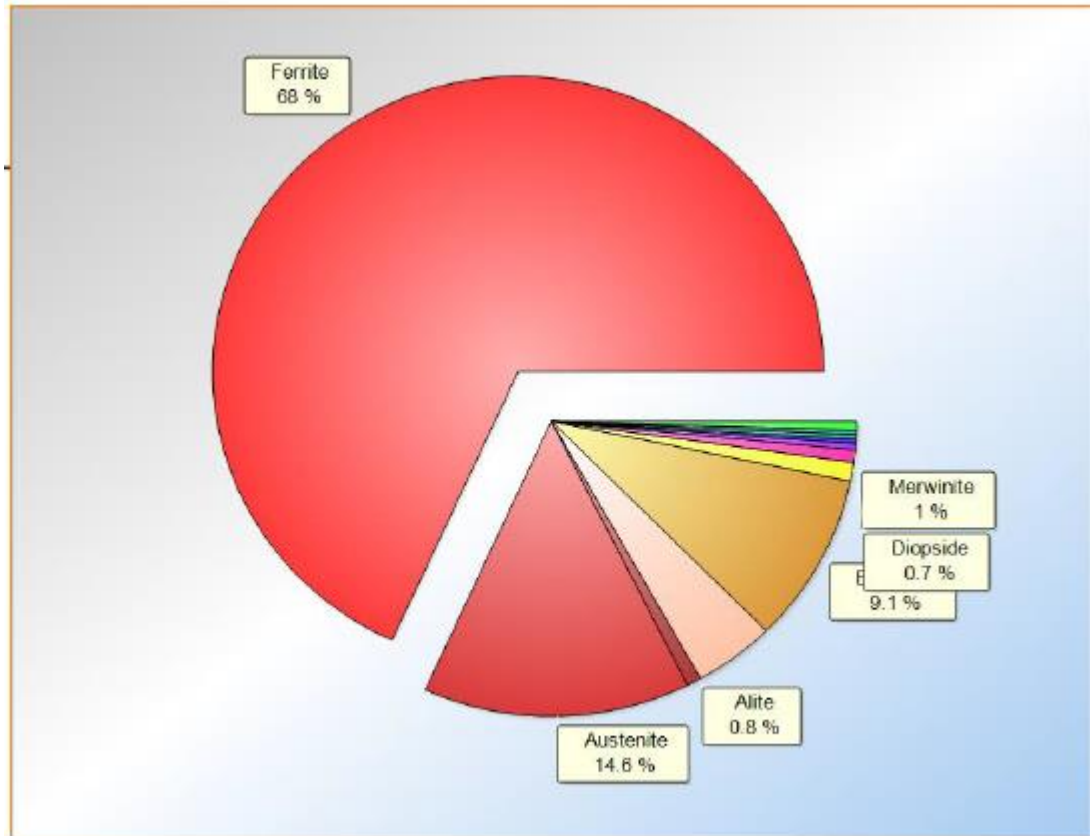
Kuvioissa 10 – 12 esitetään haponkestävän teräskuonan kaikkien kolmen näytetyypin XRD-tulokset.



Kuvio 10. Haponkestävän teräskuonan puhdas kuona – XRD-analyysi

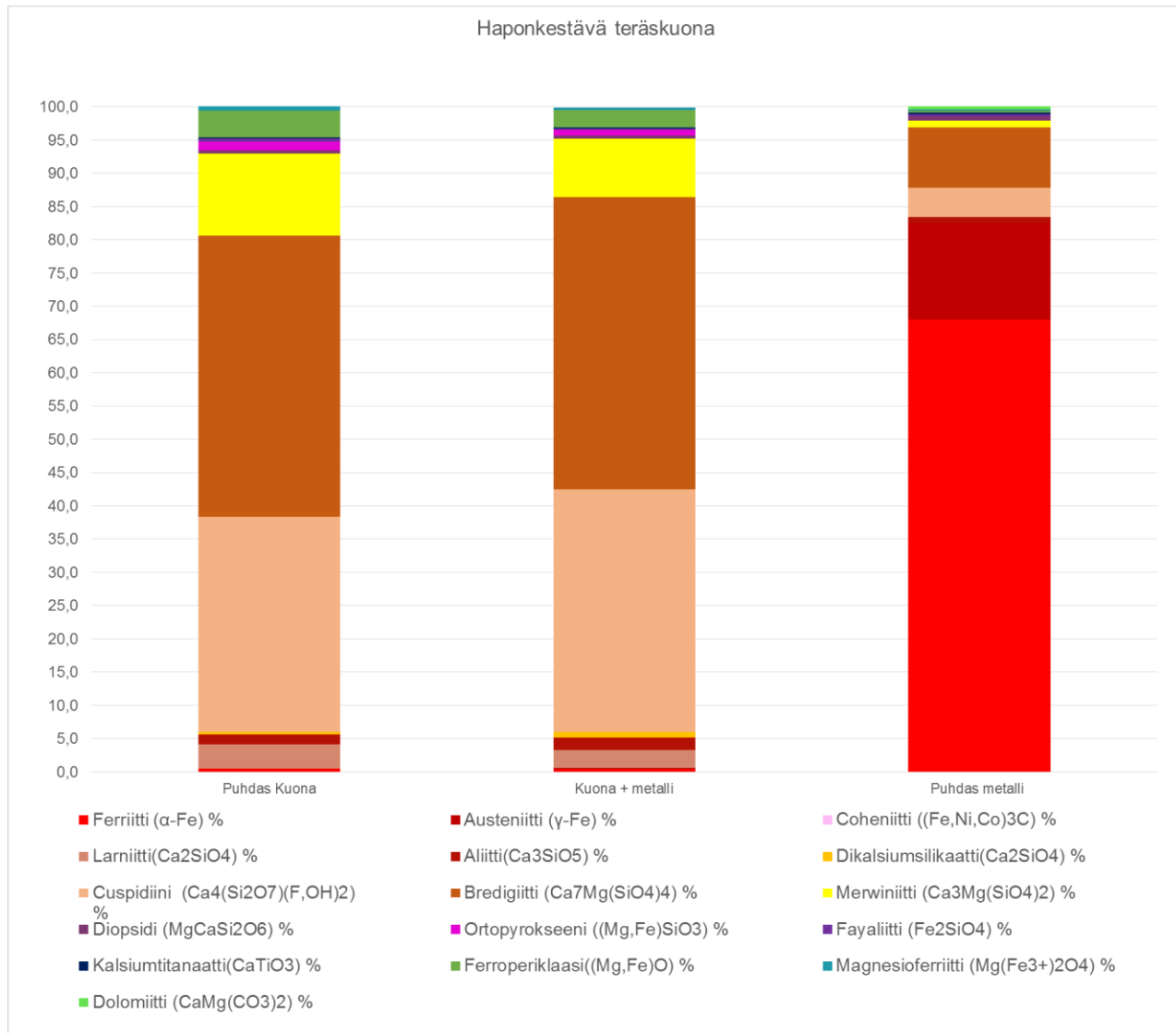


Kuvio 11. Haponkestävän teräskuonan kuona ja metalli sekaisin – XRD-analyysi



Kuvio 12. Haponkestävän teräskuonan puhdas metalli – XRD-analyysi.

Kuviossa 13 on esitetty kaikkien haponkestävän teräskuonan näytetyyppien tulokset.



Kuvio 13. Kaikki haponkestävän teräskuonan näytteet.

Taulukossa 7 on esitetty ruostumattoman teräskuonan sekä haponkestävän teräskuonan kaikkien kolmen eri näytetyypin tulokset prosentteina.

Taulukko 7. Molempien näytesarjojen kaikkien näytteiden tulokset prosentteina.

| Näyte | Ruostumaton teräskuona | | | Haponkestävä teräskuona | | |
|--|------------------------|---------------------|--------------------|-------------------------|---------------------|--------------------|
| | Puhdas kuona (%) | Kuona + metalli (%) | Puhdas metalli (%) | Puhdas Kuona (%) | Kuona + metalli (%) | Puhdas metalli (%) |
| Ferriitti (α -Fe) | 0,3 | 0,1 | 71,7 | 0,5 | 0,4 | 68,0 |
| Austeniitti (γ -Fe) | - | - | 10,0 | - | 0,2 | 14,6 |
| Coheniitti ((Fe,Ni,Co) ₃ C) | - | - | 2,4 | - | - | - |
| Larniitti (Ca ₂ SiO ₄) | 33,2 | 18,1 | 2,5 | 3,6 | 2,7 | |
| Aliitti (Ca ₃ SiO ₅) | - | 0,7 | 1,5 | 1,5 | 1,9 | 0,8 |
| Dikalsiumsilikaatti (Ca ₂ SiO ₄) | 4,2 | 3,6 | 1,3 | 0,4 | 0,8 | - |
| Cuspidiini (Ca ₄ (Si ₂ O ₇)(F,OH) ₂) | 21,1 | 44,1 | 3,4 | 32,3 | 36,5 | 4,4 |
| Bredigiitti (Ca ₇ Mg(SiO ₄) ₄) | 23,8 | 16,0 | 4,0 | 42,3 | 43,9 | 9,1 |
| Merwiniitti (Ca ₃ Mg(SiO ₄) ₂) | 3,2 | 4,7 | 0,6 | 12,3 | 8,8 | 1,0 |
| Diopsidi (MgCaSi ₂ O ₆) | - | - | 0,8 | 0,5 | 0,5 | 0,7 |
| Ortopyrokseeni ((Mg,Fe)SiO ₃) | | 0,5 | - | 1,3 | 0,8 | - |
| Fayaliitti (Fe ₂ SiO ₄) | 0,3 | - | - | 0,5 | 0,2 | 0,3 |
| Kalsiumtitanaatti (CaTiO ₃) | 0,9 | 0,9 | 0,6 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Ferroprikaasi ((Mg,Fe)O) | 12,3 | 10,8 | 0,4 | 4,0 | 2,6 | 0,3 |
| Magnesioferriitti (Mg(Fe ³⁺) ₂ O ₄) | 0,2 | 0,3 | 0,4 | 0,7 | 0,4 | 0,2 |
| Dolomiitti (CaMg(CO ₃) ₂) | 0,5 | 0,2 | 0,4 | - | - | 0,5 |

10 TULOSTEN TARKASTELU

10.1 Ruostumaton teräskuona

Puhtaan kuonan suurin pitoisuus on larniitti (Ca_2SiO_4) 33,15 %. Puhtaan kuonan sekaan oli jäänyt metallia ja se sisälsi 0,30% ferriittiä. Näytteessä, jossa kuona ja metalli ovat sekaisin, suurin pitoisuus oli cuspidiini ($(\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{O}_7)(\text{F},\text{OH})_2)$) 44,10%. Ferriittipitoisuus siinä oli 0,10 %. Puhtaassa metallissa suurin pitoisuus oli ferriitillä 71,70 %. Puhdas metalli sisälsi myös 10 % austeniittia sekä 2,40 % coheniittia ($(\text{Fe},\text{Ni},\text{Co})_3\text{C}$).

Tuloksista nähdään, että suurimmaksi osaksi ruostumattoman teräksen näytteistä puhdas kuona sekä kuonan ja metallin sekoitus koostuvat kalsiumista ja piistä muodostuvista yhdisteistä, esimerkiksi edellä mainituista cuspidiinista ($(\text{Ca}_4\text{Si}_2\text{O}_7(\text{F},\text{OH})_2)$) ja Larniitista (Ca_2SiO_4). Ruostumattoman teräskuonan puhtaassa metalli näytteestä austeniittia, ferriittiä ja coheniittia oli yhteensä 84,10 %. Ruostumattoman teräskuonan tuloksia tarkastellessa ei saada metallipitoisuutta sekarakeissa selville.

10.2 Haponkestävä teräskuona

Haponkestävän teräskuonan näytteissä puhtaan suurin pitoisuus oli bredigiitti ($\text{Ca}_7\text{Mg}(\text{SiO}_4)_4$) 42,30 %. Myös haponkestävän teräskuonan puhtaaseen kuonaan oli jäänyt metallia ja se sisälsi ferriittiä 0,5 %. Kuonaa ja metallia sekaisin sisältävässä näytteessä suurin pitoisuus oli myös bredigiitti 43,90 %. Näyte sisälsi 0,40 % ferriittiä sekä 0,30 % austeniittia. Puhdas metalli sisälsi 68 % ferriittiä, joka oli sen suurin pitoisuus. Näyte sisälsi myös 14,60 % austeniittia. Haponkestävistä näytteistä mikään ei sisältänyt coheniittia.

Tuloksista huomataan, että niistä löytyy eroavaisuuksia ruostumattoman teräskuonan tuloksiin. Haponkestävissä näytteissä kuonan sekä kuonan ja metallin sekoitus eroavat ruostumattomista näytteistä siten, että ne koostuvat kalsiumista, piistä sekä mangaanista muodostuvista yhdisteistä, kuten bredigiitistä ja merwiniitistä ($\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_4)_2$). Puhdas metalli näyte sisälsi ferriittiä sekä austeniittia yhteensä 82,60 %. Erona ruostumattoman teräskuonan

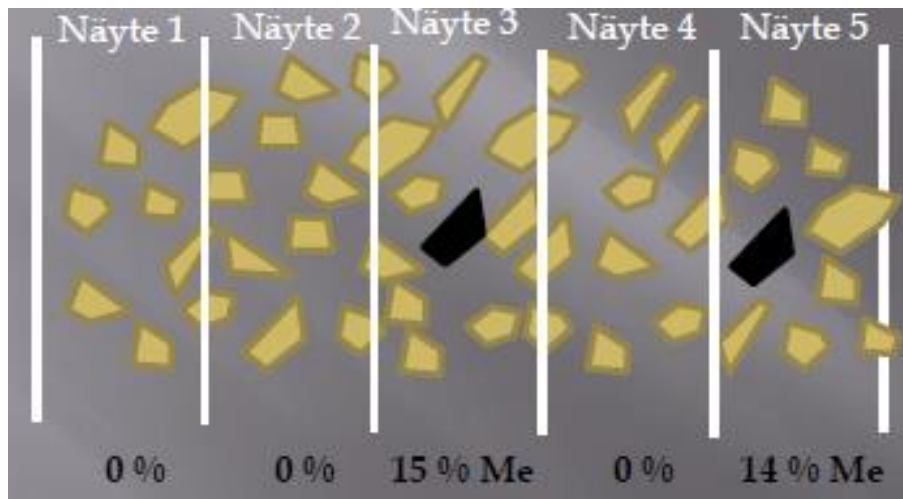
puhtaaseen metalliin oli, että se ei sisältänyt ollenkaan koheniittiä. Haponkestävän teräskuonan tuloksista ei saada selville metallipitoisuutta sekarakeessa.

10.3 Kultahippuilmio

Kultapitoisuutta analysoitaessa maaperästä esiintyy ongelmia siinä, että pienelläkin kultahipulla on suuri painoarvo näytteessä ja tämä voi vääristää saatua tulosta. Kultahippuilmio kuvastaa siis sitä, että näytteestä mittaamalla saatu kultapitoisuus tarkoittaa enemmänkin yksittäisen kultahipun todennäköisyyttä osua tutkittavaan näytteeseen kuin näytteessä olevaa todellista kultapitoisuutta. Tästä johtuen saadaan tuloksina yleensä korkeita kultapitoisuuksia sekä nollatuloksia. (Karinen & Peronius 2017.)

Kultahippuilmio (nugget effect) on tyypillinen, kun analysoidaan metallipitoisuutta ruostumattomassa teräskuonassa, koska metallipiroitteet esiintyvät kuonassa kuin kultahiput maaperässä. Ilmiön ehkäisemiseksi näytteenkäsittely, näytteenotto sekä analysointi ovat tärkeässä roolissa. Tässä työssä kultahippuilmio aiheutti tulosten tarkasteluun epävarmuutta erityisesti sekarakeiden tulkinnassa.

Kultahippuilmio tarkoittaa siis peräkkäisten näytteiden suuria analyysieroja (kuvio 14). Kuviossa 14 huomataan, että jos analysoidaan näytteestä osia 1, 2 tai 4 saadaan metallipitoisuudeksi 0 %. Jos taas analysoidaan osat 3 tai 5 on metallipitoisuus noin 15 %. Todellisempi tulos saadaan aikaiseksi, kun kaikki näytteen osat laitetaan yhteen ja analysoidaan eikä vain yhtä osaa näytteestä. Esimerkiksi kuviossa olevasta näytteestä saadaan todellisuudessa metallipitoisuudeksi noin 6 % ($0+0+14+0+15 \rightarrow 29/5= 5,8$ %). (Koskinen 2017.)



Kuvio 14. Kultahippuilmion kuvaus, ruskea kuvastaa kuonaa ja musta metalliprotteita. (Koskinen 2017.)

11 POHDINTA

Ruostumattoman teräksen kuonan metallipitoisuuden määrittäminen XRD-analyysillä oli mielenkiintoinen aihe opinnäytetyöksi. Röntgendiffraktio ja XRD-analysointien toiminta olivat minulle täysin uutta asiaa. Teoria teräksistä ja niiden valmistusprosessista olivat minulle jo entuudestaan tuttuja. Työssä suoritettut testit ja siihen käytetty laitteisto olivat myös uusia asioita. Kuonasta ja sen merkityksestä valmistusprosessissa tiesin jo entuudestaan hieman, mutta opinnäytetyö vahvisti tietoa kuonan mineralogiasta ja sen merkityksestä prosessissa. Näytteiden valmistelu oli entuudestaan hieman jo tuttu, mutta työn kautta huomasin, kuinka tärkeä osa prosessia se on tutkimuksissa.

Työssä saaduissa tuloksissa havaitaan, että XRD:llä voidaan analysoida kuonaja metallinäytteitä. Tärkeimpänä tuloksena havaitaan, että XRD:llä metallin ja kuonan mineralogia erottuu, mutta metallipitoisuutta ruostumattomasta eikä haponkestävästä teräskuonasta ei saada selville. Suurimpana syynä tähän on aiemmin työssä mainittu kultahippuilmio, eli näytteitä oli liian vähän testattavana, testattu alue on ollut liian pieni sekä näytteille on tehty liian vähän testejä eikä näytteissä ole toistettavuutta.

Tuloksista saatiin ruostumattomalle teräskuonalle tyypilliseksi yhdisteiksi larniitti, cuspidiini sekä bredigiitti, eli ne koostuivat suurelta osin kalsiumista ja piistä muodostuvista yhdisteistä. Haponkestävällä teräskuonalla tyypillisiä yhdisteitä olivat bredigiitti, cuspidiini sekä merwiniitti. Haponkestävä teräskuona koostui siis suurimmaksi osaksi piistä, kalsiumista sekä mangaanista muodostuvista yhdisteistä. Haponkestävän teräskuonan tuloksista huomataan, että siitä ei löytynyt mitään viitteitä haponkestävälle teräkselle tyypillisestä molybdeenistä. Molemmille tutkittaville metallipiroteille tyypilliset yhdisteet olivat austeniitti sekä ferriitti.

Tuloksissa herättää epävarmuutta se, että analyysit on tehty erittäin pienellä otannalla. Pieni otanta johtaa helposti liian pieneen tai liian suureen metallipitoisuuteen sekä aiheuttaa suurta hajontaa. Tämä tulee työssä ilmi, kun sekarakeista on otettu vain pieni osa analysoitavaksi. Mahdollisesti tästä johtuen

huomataan, että sekä ruostumattoman teräskuonan että haponkestävän teräskuonan puhdas kuona näyte sisältää enemmän ferriittiä kuin sekarakeen näyte. XRD-analyysin tekemisen kesto oli vain 16 minuuttia, mikä on XRD:n hyvä puoli verrattuna jo olemassa olevaan mekaaniseen metallipitoisuuden määrittämenetelmään.

Puhtaalla kuonalla sekä sekarakeilla on monimutkaiset faasikoostumukset, mikä aiheuttaa laajoja piikkien päällekkäisyyksiä XRD-analyyseissä saaduissa viivakaavioissa. Tämä vaikeuttaa huomattavasti faasien tunnistamista ja määrittämistä. Tästä johtuen on melkein mahdotonta saada kovin luotettavia tuloksia varsinkin, kun yritetään havaita pieniä määriä metallisia koostumuksia näytteistä.

Liitteissä esitetyistä viivakaavioista huomataan myös, että pelkän kuonan sekä metallia ja kuonaa sisältävän näytteen piikit ovat melkein samoja eikä niistä löydy yhtäläisyyksiä puhtaan metallin viivakaavion kanssa. Tämä tarkoittaa sitä, että metallia ja kuonaa sekaisin sisältävässä näytteessä ei ole laisinkaan metallia eli molemmat näytteet ovat pelkkää kuonaa tai näytteelle on tehty vain kerran testi yhdestä kohdasta johon ei ole sattunut metallia, eli yhdelle näytteelle tehty testimäärä on liian pieni tai se on tehty liian pienelle alueelle.

Tässä työssä saatujen tulosten perusteella XRD-analyysimenetelmää ei siis voida käyttää sellaisenaan ruostumattoman teräskuonan metallipitoisuuden määrittämiseen vaan se vaatii vielä lisäselvityksiä ja tutkimuksia. Jos kuonille ja niiden metallipitoisuuden mittaamiselle tehdään tulevaisuudessa vastaavanlaisia tutkimuksia, pitäisi mielestäni ottaa analysoitavaksi suurempi määrä kuin vain kaksi näytesarjaa. Silloin näytteitä voidaan verrata keskenään paremmin sekä saadaan tuloksista huomattavasti totuuden mukaisempia sekä luotettavampia. Sekä tulisi tehdä yhdelle näytteelle useampi kuin yksi analyysi tällöin saadaan toistettavuutta näytteille. Sekarakeita tulisi tutkia enemmän, jotta vältetään siltä, että sekarake sisältää pelkkää kuonaa. Ongelmana tässä on se, että sekarakeen tulisi olla niin iso, että se aiheuttaa ongelmia mittausteknologiassa.

LÄHTEET

Ermrich, M. & Opper, D. 2013. XRD for the analyst, getting acquainted with the principles. PANalytical. PDF- esite. Viitattu 14.10.2016.

<<http://www.panalytical.com/Technology-background/XRD-for-the-analyst-getting-acquainted-with-the-principles-booklet.htm>>

Hasa, J. 2016. Valokaariuunin savukaasujen hallinta ja imutehojen optimointi. Oulun yliopisto. Prosessitekniikan koulutusohjelma. Prosessimetallurgia. Diplomityö.

Heikkinen, E-P. & Tanskanen, P. 2016. Kuonanmuodostus ja faasiirrosten hyödyntäminen kuonatarkasteluissa. Oulun Yliopisto. Prosessimetallurgian tutkimusryhmä. Viitattu 14.11.2016.

<<http://cc.oulu.fi/~kamahei/u/477412S/IMPM-16-08-04.pdf>>

Heikkinen, H-P. 2011. Ferriittiset ruostumattomat teräkset ja niiden hitsaus. Outokumpu Oyj. PDF- julkaisu. Viitattu 23.12.2016.

<<http://www.tokem.fi/loader.aspx?id=530747f2-c446-4569-ac12-72dca788248d>>

Karinen, J. 2016a. Mineralogian laboratorion kuvaus. Email teppo.suorsa@edu.lapinamk.fi 1.11.2016. Tulostettu 2.11.2016.

Karinen, J. 2016b. Tapojärven Imujauhinlaitteiston käyttöönottokalibrointi. Lapin Ammattikorkeakoulu. Teollisuuden ja luonnonvarojen osaamisala TKI. Article steel and mining. Luottamuksellinen PDF-julkaisu.

Karinen, J. & Peronius, A. 2017. Mikrovaskoolin toteutus ja testaus. Materia 2/2017. Vuorimiesyhdistys ry. Viitattu 22.3.2017.

<<http://www.vuorimiesyhdistys.fi/julkaisut/materia>>

Kattilakoski, V. 2016. Kuonien koostumuksien kuvaus. Email teppo.suorsa@edu.lapinamk.fi 16.11.2016. Tulostettu 17.11.2016.

Kauppi, T. & Ylitolva, M. 2013. Ruostumattomien terästen särmättävyyden tutkiminen SFS-EN ISO 7438.

Koskinen, J. 2017. Kultahippuilmion kuvaus. Email teppo.suorsa@edu.lapinamk.fi 9.3.2017. Tulostettu 15.3.2017.

Kunelius, J. 2010. Valokaariuuni 2:n lämpötilojen mallinnus. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Prosessimetallurgian laboratorio. Diplomityö.

Metallinjalostajat ry 2014. Teräskirja 9. Painos. Helsinki: Metallinjalostajat ry. Viitattu 28.12.2016.

<http://teknologiateollisuus.fi/sites/default/files/teraskirja_flip/Teraskirja.html>

Outokumpu Oyj. 2006. Standard Cr-Ni Stainless Steels-tuotelehti. Viitattu 26.10.2016.

<<http://www.outokumpu.com/SiteCollectionDocuments/AusteniticStandard-Cr-Ni-Grades-Data-sheet.pdf>>

PANalytical 2016. www-sivut. Viitattu 28.10.2016. <<http://www.panalytical.com>>

Piispanen, R. & Tuisku, P. 2005. Mineralogian perusteet. Verkkokirja. Viitattu 2.11.2016. <<http://cc.oulu.fi/~petuisku/Mineralogia/MinPer2.htm>>

Rissanen, T. 2014. Kaivosteollisuuden teräkset. Rovaniemi: Lapin Ammattikorkeakoulu. Sarja B, Raportit ja selvitykset 1/2014. Viitattu 14.10.2016. <<https://www.theseus.fi/bitstream/handle/10024/72098/LapinAMK%20Rissanen%20B%201%202014.pdf?sequence=1>>

SGS Suomi 2016. www-sivut. Viitattu 15.10.2016. <<http://www.sgs.fi/fi-FI/Mining/Metallurgy-and-Process-Design/High-Definition-Mineralogy/X-Ray-Diffraction-XRD.aspx>>

Speakman, S.A. 2016. Introduction to X-ray powder diffraction data analysis. MIT. Center for Materials Science and Engineering. Viitattu 20.11.2016. <<http://prism.mit.edu/xray/introduction%20to%20xrpd%20data%20analysis.pdf>>

Talja, A., Törnqvist, J., Kivikoski, H., Carpen, L. & Nippala, E. 2006. Ruostumaton teräs maa- ja vesirakentamisessa. Teknologian tutkimuskeskus VTT. PDF-julkaisu. Viitattu 25.10.2016. <<http://www.vtt.fi/inf/pdf/workingpapers/2006/W65.pdf>>

Tapojärvi Oy 2016. www-sivut. Viitattu 14.10.2016. <<http://www.tapojarvi.com/>>

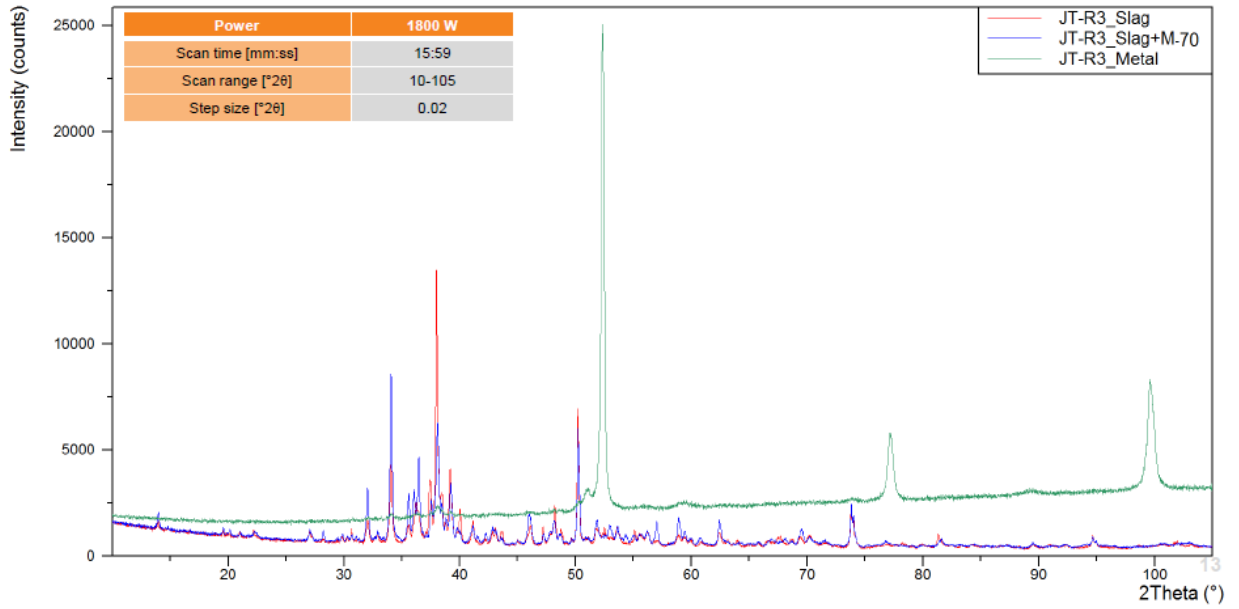
Ylimaunu, T. 2010. Outokumpu Tornio Worksin vesitase ja suunnitelma vedenkäytön optimoimisesta. Oulun yliopisto. Prosessi- ja ympäristötekniikan osasto. Vesi ja ympäristötekniikan laboratorio. Diplomityö.

LIITTEET

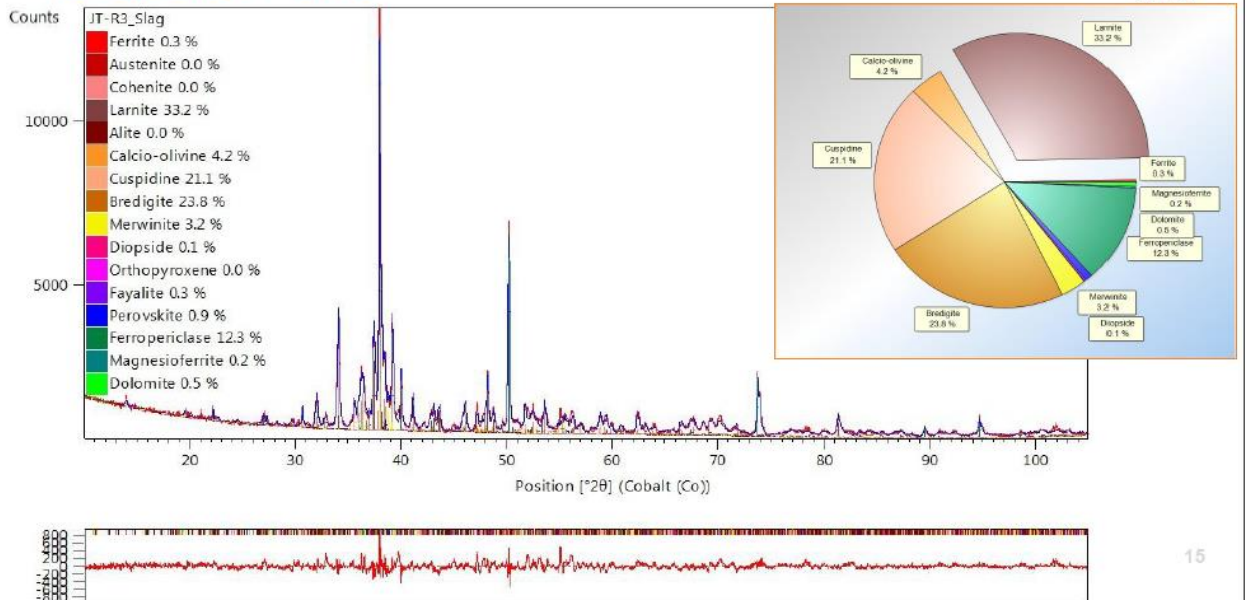
- Liite 1. Ruostumattoman teräskuonan XRD-analyysin viivakaaviot.
- Liite 2. Haponkestävän teräskuonan XRD-analyysin viivakaavio

Ruostumattoman teräskuonan XRD-analyysin viivakaaviot.

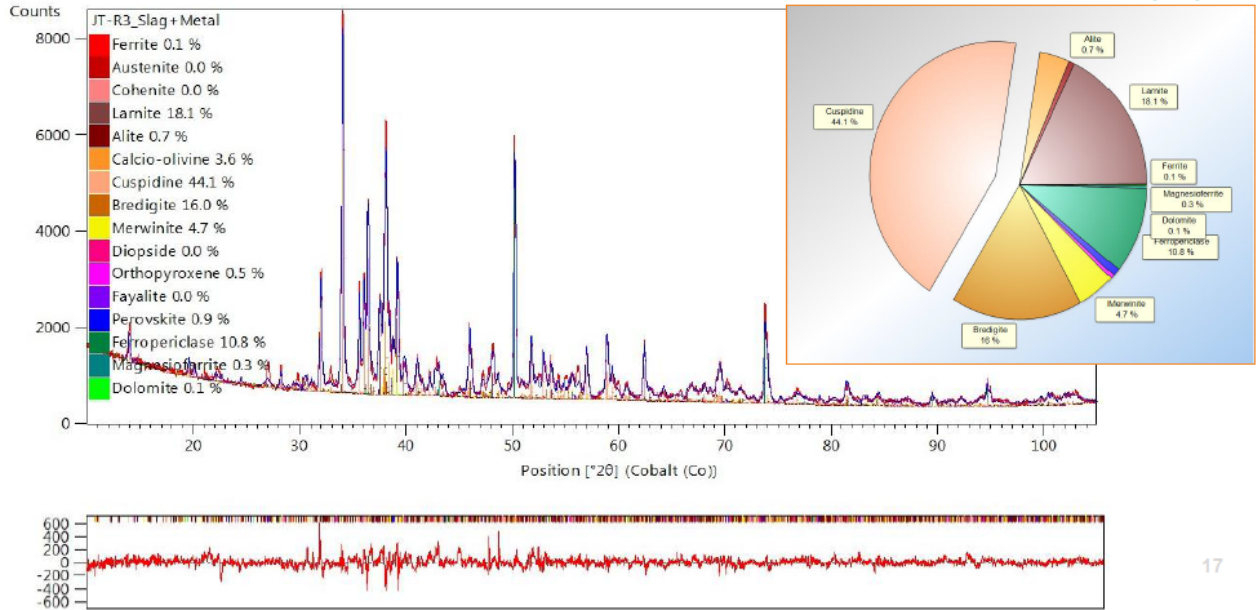
Results JT-R3 – Scans (linear scale)



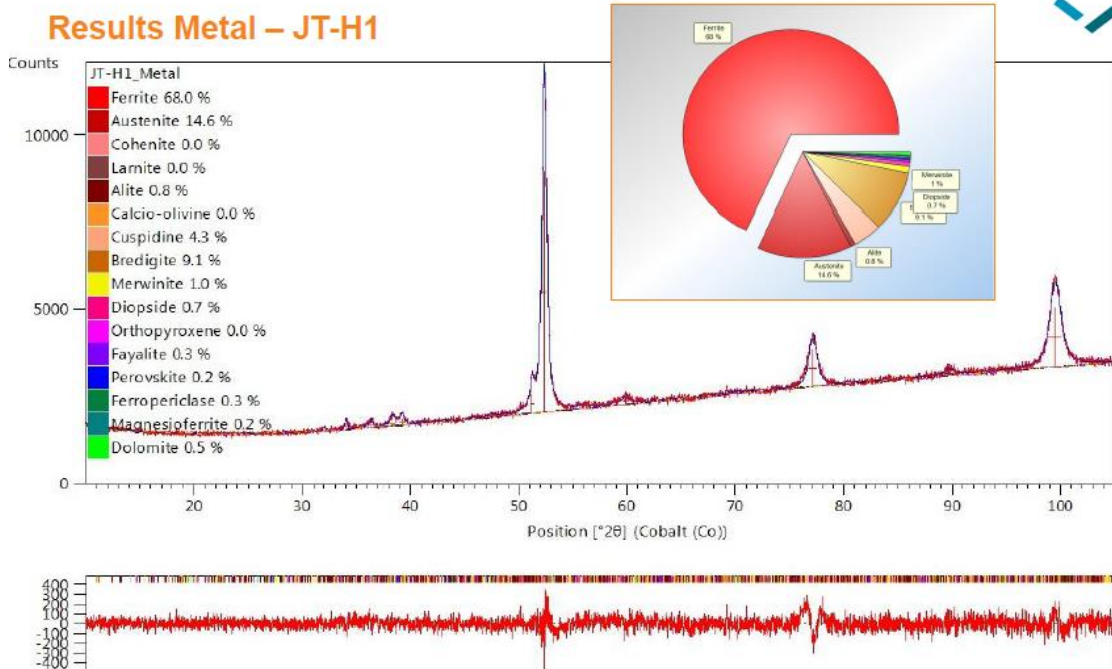
Results Slags – JT-R3



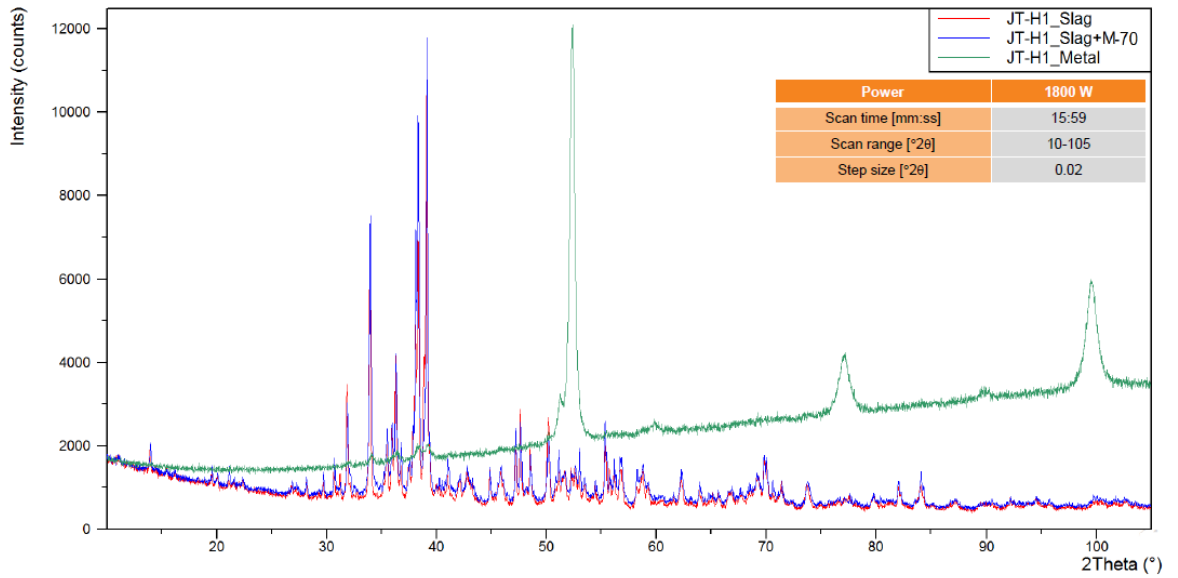
Results Slag + Metal – JT-R3



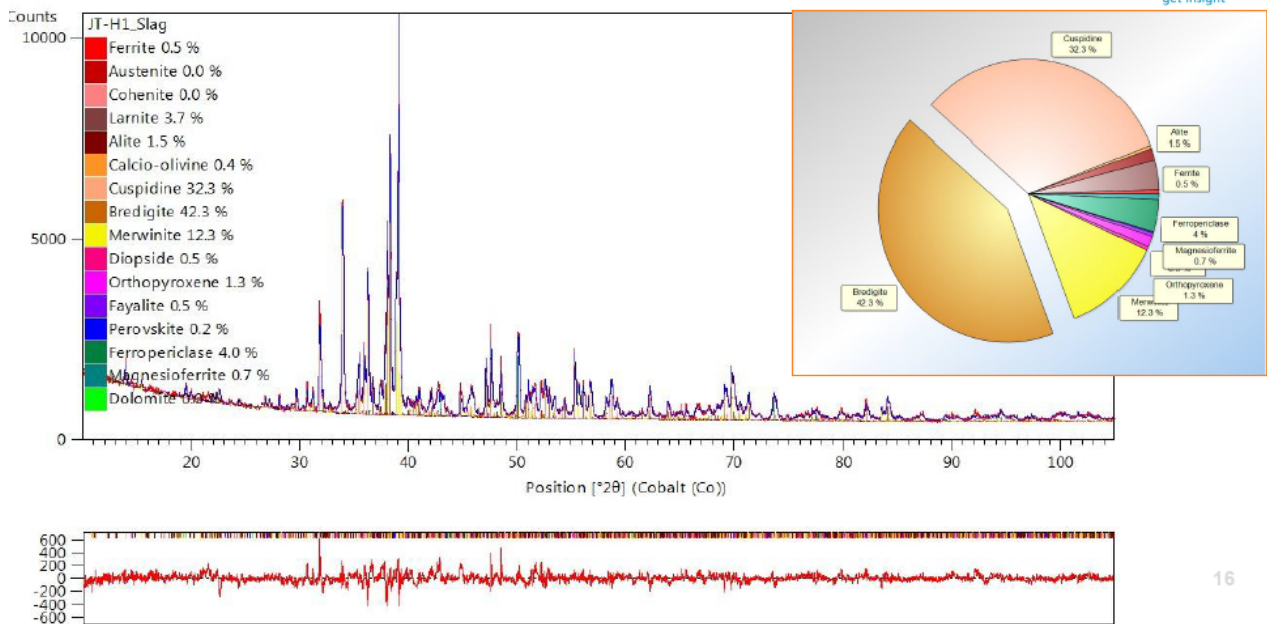
Results Metal – JT-H1



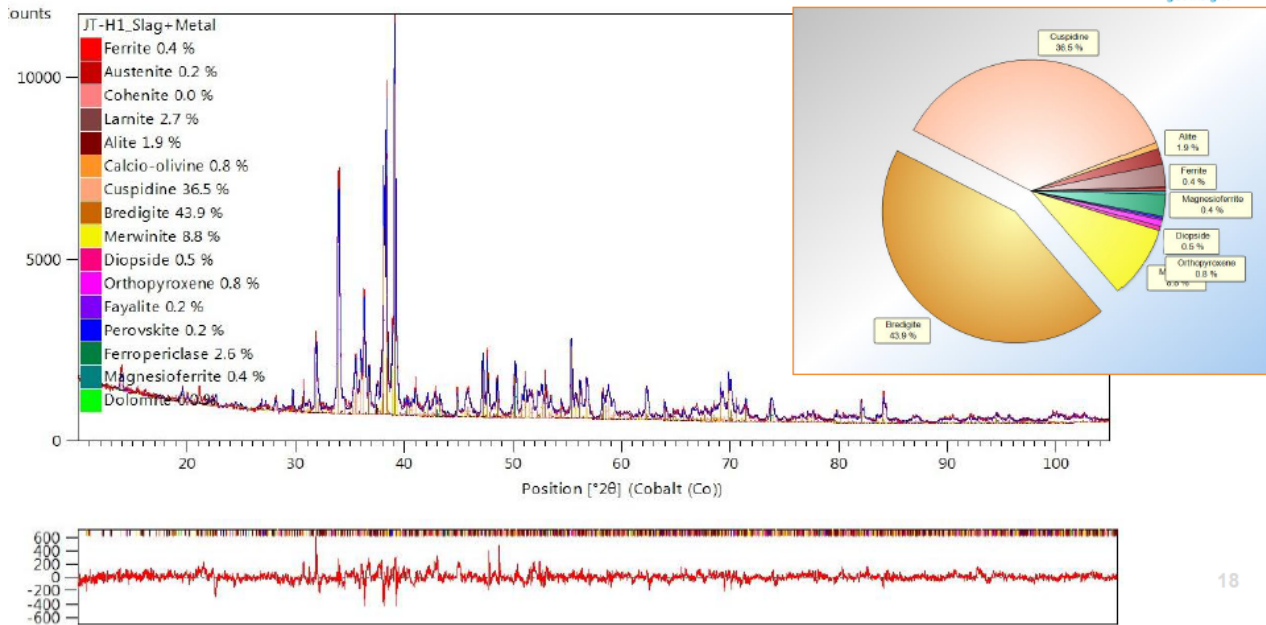
Haponkestävän teräskuonan XRD-analyysin viivakaaviot.



Results Slags – JT-H1



Results Slag + Metal – JT-H1



Results Metal – JT-H1

