

**VAASAN YLIOPISTO**  
**TEKNILLINEN TIEDEKUNTA**  
**TUOTANNON LAITOS**

Markus Laukkonen

**TITANIDIOKSIDIN RUTILOITUMISESTA SULFAATTIPROSESSIN**  
**KALSINOINNISSA**

Tuotantotalouden pro gradu-tutkielma

**VAASA 2007**

---

**VAASAN YLIOPISTO****Teknillinen tiedekunta**

<b>Tekijä:</b>	Markus Laukkonen	
<b>Tutkielman nimi:</b>	Titaanidioksidin rutiloituminen sulfaattiprosessin kalsinoinnissa	
<b>Ohjaajan nimi:</b>	Erkki Hiltunen	
<b>Tutkinto:</b>	Kauppätieteiden maisteri	
<b>Laitos:</b>	Tuotannon laitos	
<b>Oppiaine:</b>	Tuotantotalous	
<b>Opintojen aloitusvuosi:</b>	2002	
<b>Tutkielman valmistusvuosi:</b>	2007	<b>Sivumäärä:</b> 124

---

**TIIVISTELMÄ:**

Titaanidioksidin rutiloitumista on tutkittu Kemira Pigments Oy:n ja Vaasan Yliopiston yhteisessä Tikka- tutkimusprojektissa. Työn tavoitteena on tuotantoprosessin laadullinen optimointi. Tässä työssä keskitytään tutkimaan sitä, voidaanko kalsinointiuunin kapasiteettia nostaa ja samalla säilyttää tuotteen korkea laatu. Selvityksen kohteina ovat myös eräiden asetusparametrien, kuten lämpötilan ja ilmapuhalluksen, vaikutus tuotteen laatuun.

Työssä käytettyjä tutkimusmenetelmiä ovat elektronimikroskopia, röntgendiffraktio, TSM-menetelmä sekä termiset tutkimukset. Elektronimikroskopialla selvitetään anataasi- ja rutiilikiteiden muotoa ja diffuusiota. Röntgendiffraktiolla selvitetään näytteen rutiilipitoisuutta. TSM-menetelmällä selvitetään kiteiden pintadiffuusi/tilavuusdiffuusio suhdetta, ja termisillä mittauksilla saadaan selville mm veden ja sulfaatin poistumisajankohdat näytteistä.

TSM-menetelmällä saaduista jauhautuvuuskuviosta on laskettu suhdeluvut, jotka kuvaavat aggregoitumista eli tilavuusdiffuusiota. Tuloksista nähdään, että mitä suurempi ilmapuhallusnopeus näytteessä on ollut, sitä suurempi on laskettu suhdeluku. Mitä suurempi on suhdeluku, sitä vähäisempää on aggregoituminen, ja suurempia kiteitä on enemmän kuin pienemmillä suhdeluvuilla. Myös lämpötila ja rutiilipitoisuus vaikuttavat suhdelukuun. Mitä korkeampi on lämpötila, sitä pienempi on suhdeluku, ja mitä korkeampi rutiilipitoisuus, sitä pienempi on suhdeluku.

Jatkotutkimuksia tulisi suorittaa eri lämpötiloissa ja eri ilmapuhallusnopeuksilla, jotta saataisiin selvitettyä optimaaliset arvot, jossa tuotantokapasiteetti olisi mahdollisimman korkea, mutta tuotteen tasainen laatu voitaisiin samalla säilyttää.

---

**AVAINSANAT:** titaanidioksidi, rutiili, kalsinointi, pintadiffuusio, tilavuusdiffuusio

---

**University of Vaasa**

**Faculty of technology**

**Author:**

Markus Laukkonen

**Topic of the Master's Thesis:**

Rutileation of Titanium dioxide in  
Calcinations sulphate process

**Instructor:**

Erkki Hiltunen

**Degree:**

Master of Economics

**Department:**

Department of Production

**Major subject:**

Industrial management

**Year of entering the university:**

2002

**Year of Completing the Master's Thesis:** 2007

**Pages:** 124

---

**ABSTRACT:**

Rutileation of titanium dioxide has been researched in co-project of Kemira Pigments LTD and University of Vaasa in project called Tikka. Purpose of this work is furthermore to optimize the production process of  $\text{TiO}_2$ . This work concentrates to study if the capacity of the calcination furnice can be raised and at the same time the high quality of the product can be maintain. As targets of elucidation are also some setup parameters, such as temperature and airflow in the furnice.

In this research electron microscopy, x-ray scattering, TSM-method and termal measuremens were used. Electron microscopy was used to determine the shape and the size of anataas and rutile crystals. X-ray scattering was used to determine the rutile content of samples. TSM-method was used to determine the ratio between surface diffusion and volume diffusion, and termal measurements were used to determine the moments when water and sulphates exit the sample.

Ratio numbers of the two heights of the maxima were calculated from grinding measurements which can be used to determine aggregation l. volume diffusion. The results that show the biggest ratio number, show less aggregation and bigger crystals. Temperature and rutile content also affects the ratio number. The higher is the temperature, the smaller is the ratio number, and the higher is the rutile percentage, the smaller the ratio number.

Further research should be done with other temperatures and airflow velocities to determine optimal values for maximizing production capacity and maintain high quality of product.

---

**KEYWORDS:** titanium dioxide, calsination, rutile, surface diffusion, volumediffusion

## **Alkusanat**

Tämä Pro gradu-työ on tehty Vaasan Yliopiston Tuotannonlaitokselle 6.6.2006–20.6.2007 välisenä aikana. Haluan kiittää Tuotannonlaitosta ja Kemira Pigments Oy:tä tästä Pro gradu-työmahdollisuudesta.

Kiitos kaikille työn syntymiseen vaikuttaneille henkilöille, erityisesti hyvästä ohjauksesta FT Erkki Hiltuselle, asiantuntemuksesta FT Juho Jalavalle, FT Ralf-Johan Lamminmäelle, DI Jan Petterssonille, I Kati Ruususelle, DI Kaarina Heikkilälle, teknikko Markku ”Jaska” Aaltoselle sekä Kemira Pigments Oy:n laboratoriohenkilökunnalle.

## Sisällysluettelo:

	Sivu
Tiivistelmä	2
Abstract	3
Alkusanat	4
Johdanto	8
1. TEOLLINEN KOESUUNNITTELU LAADUN TARKKAILUSSA	11
1.1 Taustaa	11
1.2 Teollisuuskokeet	11
1.3 Taguchi-menetelmä	14
1.3.1 Taguchin laatufilosofia	15
1.4 Laadun hävikkifunktio	17
1.5 Parametrisuunnittelu	20
1.6 Ortogonaalimatriisit	22
1.6.1 Testattavien ominaisuuksien valinta	26
1.6.2 Signaali-kohinasuhde	27
1.6.3 Systeemisuunnittelu	30
1.6.4 Parametrisuunnittelu	31
1.6.5 Toleranssisuunnittelu	31
1.7 Ortogonaalimatriisi	32
1.7.1 Ortogonaalimatriisin muodostaminen	32
1.7.2 Lineaarikuvaajat	33
1.7.3 Yläkolmiomatriisi	34
1.7.4 Tulosten analysointi ja tarkastelu	35
1.7.5 Lastuavuuskoe sorvilla	36
1.7.6 Lastuavuuskoe jyrsinkoneella	38
1.7.7 Valukappaleen materiaalikoe	39
1.8 Vaihtoehtoja Taguchi-menetelmälle	39
1.8.1 Klassinen menetelmä	39
1.8.2 Yksitekijä kerrallaan-koe	40
1.8.3 Roomalainen neliö-suunnitelma	40

1.8.4	Plankett-Burman- koe	41
1.8.5	Western design-suunnitelma	42
1.8.6	Shainin menetelmä	43
1.9	Teoriasta käytäntöön	46
1.9.1	Laatukäsikirja	46
1.9.2	Suunnittelu ja kehittäminen	47
2.	KITEYTYMISKINETIIKKA	49
2.1	Avrami – kinetiikan sovellutus isotermiselle lämpökäsittelylle	56
2.2	TiO <sub>2</sub> :n rutiloitumisen kinetiikan mallintaminen kalsinoinnissa käytettäessä jatkuvaa lämpötilan nostoa	57
3.	MITTAUSMENETELMÄT	58
3.1	Elektronimikroskopia	58
3.1.1	Läpäisyelektronimikroskooppi (TEM)	58
3.1.2	Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)	61
3.2	Röntgendiffraktio	63
3.2.1	Röntgensäteily	63
3.2.2	Jatkuva spektri	64
3.2.3	Karakteristinen spektri	64
3.2.4	Kulmaerotteinen röntgendiffraktio	65
3.2.5	Energiaerotteinen röntgendiffraktio	68
3.3	TSM	70
4	NÄYTTEET	73
4.1	Titaanidioksidin ominaisuudet	73
4.2	Kalsinoinnista	76
4.3	Tutkitut näytteet	77
5	ILMAPUHALLUSKOKEIDEN TULOKSET	80
5.1	Rutiilipitoisuuden nousu eri puhallusnopeuksilla	80

5.2	Ilmapuhallusnäytteiden tutkimus TEM:llä ja SEM:llä	83
5.3	Hiukkaskokojakaumat eri puhallusnopeuksilla	90
5.4	Ilmapuhallusmittausten tulokset	99
6 PERUSVALMENNUKSELLA TUOTETTUIEN NÄYTTEIDEN MITTAUKSET JA TULOKSET		101
6.1	Rutiilipitoisuuden kasvu eri lämpötiloissa	101
6.2	Perusvalmennuksella tuotettujen näytteiden SEM-tutkimus	102
6.3	Tulokset perusvalmennuksella tuotetuista näytteistä	108
6.4	Tulokset perusvalmennuksella tuotettujen näytteiden termisistä mittauksista	117
Yhteenveto		122
Liitteet		
Viitteet		123

## Johdanto

Titaania esiintyy luonnossa ainoastaan sitoutuneena muihin alkuaineisiin. Se on yhdeksänneksi yleisin alkuaine maankuoressa. Teollisesti tärkeitä malmeja ovat ilmeniitti, rutiili ja anataasi. Luonnolliset rutiilivarat ovat hyvin pieniä, mutta ilmeniitistä saadaan valmistettua sekä rutiilia että anataasia. Kuvassa 1 on esitetty kaavio Kemira Pigments Oy:ssä käytössä olevasta valmistusprosessista, jota kutsutaan sulfaattiprosessiksi. Siinä käytettävä ilmeniitti tai siitä valmistettu raaka-aine käsitellään rikkihapolla, liuotetaan, puhdistetaan ja konsentroidaan. Tämän jälkeen titaani saostetaan termisesti, jolloin syntyy nanokiteistä anataasimassaa. Se pestään, kalsinoidaan ja pintakäsitellään (Jalava 2000).

Työn lopullisena tavoitteena on tuotantoprosessin laadullinen optimointi. Tässä työssä keskitytään osa-alueena kalsinoinnin tutkimiseen. Kokeiden tarkoitus on selvittää kalsinointiuunin tuotantokapasiteetin ja tuotteen laadun välistä riippuvuutta sekä näiden riippuvuutta eräistä valmistusparametreistä kuten valmennuskemikaalit, lämpötila ja uunin ilmapuhallusnopeus. Keskeisenä kysymyksenä on siis, kuinka paljon kapasiteettia voidaan lisätä niin, että samalla säilytetään tuotteen korkea laatu?

Saostuksessa  $\text{TiO}_2$  erotetaan liuenneita sulfaatteja ja rikkihappoa sisältävästä liuksesta. Pesemällä ja erikoissuodattimilla massasta poistetaan epäpuhtauksia. Kalsinointiin tuleva massa on valkeaa, hienorakenteista ja kiderakenteeltaan lähes amorfista. Kalsinoinnilla vaikutetaan  $\text{TiO}_2$ :n kiderakenteeseen, kidekokoon ja kiteiden muotoon.

Kalsinointi suuressa pyörivässä uunissa noin  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  lämpötilassa muuttaa uuniin syötettävän nanokiteisen anataasin kiderakenteen rutiiliksi, ja aikaansaa kiteiden kasvun lopulliseen kokoon ja muotoon (Jalava 2000).

Tutkimuksen tarkoituksena on selvittää sulfaattiprosessilla tuotetun titaanidioksidihydraattimassan laatuun kalsinoinnissa vaikuttavia tekijöitä kuten lämpötila ja ilmapuhallusnopeus. Tutkimuksella pyritään saamaan tietoa titaanidioksidin kasvumekanismista (pintadiffuusio/tilavuusdiffuusio) ja kinetiikasta eli

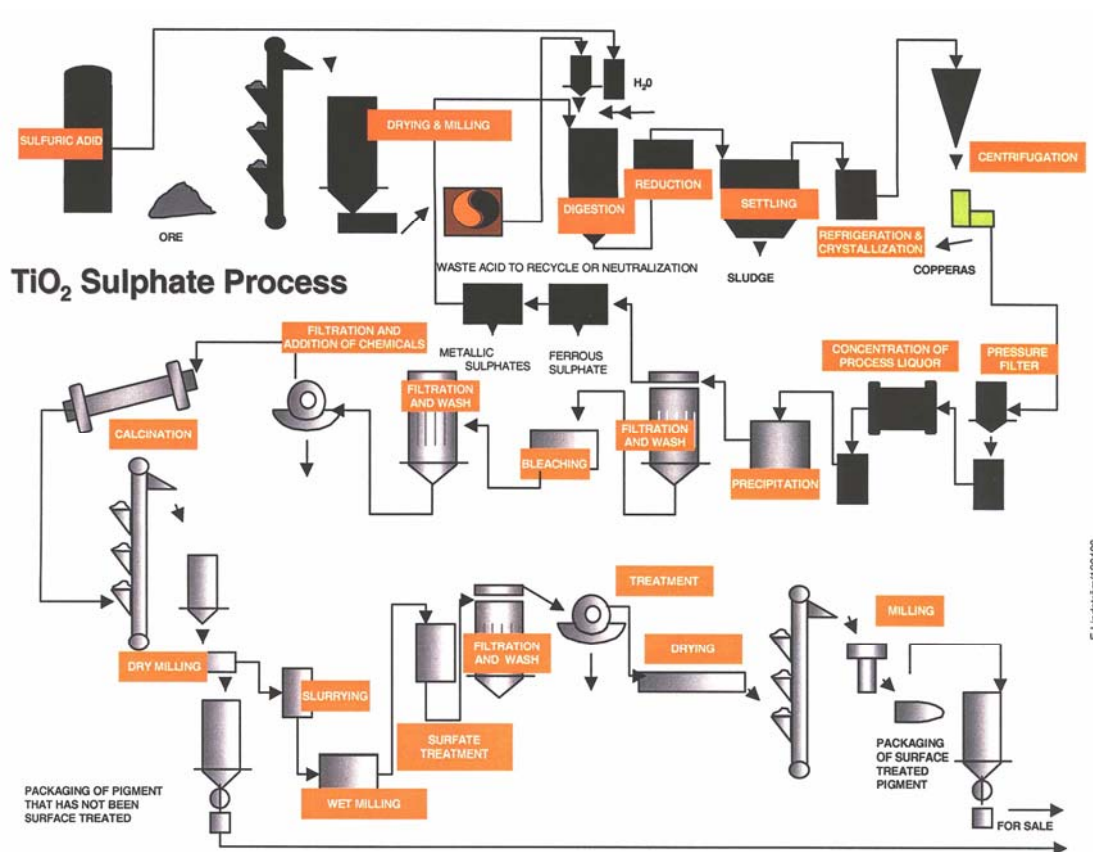


kalsinoitilämpötilan ja kalsinoitajan vaikutuksesta hiukkaskokojakautumaan. Nämä tekijät vaikuttavat suoraan massan optisiin ominaisuuksiin. Tutkimuksessa pyritään myös selvittämään valmennuskemikaalien (Al ja K) vaikutusta kalsinointiin, reaktionopeuteen (rutiloitumiseen) ja kidekokoon.

Erillisessä pienuunissa tehtävissä kokeissa pyritään selvittämään mekanismeja, joilla anataasi muuttuu rutiiliksi. Näiden kokeiden kautta halutaan selvittää, voidaanko lämpötilaa nostamalla nostaa tuotantokapasiteettia, ja samalla säilyttää tuotteen korkea laatu.

Kalsinoinnissa tuotetun  $\text{TiO}_2$  -pigmentin ominaisuuksia tutkitaan aineen kide- ja partikkelikokoa määrittävillä tutkimusmenetelmillä. Näihin kuuluvat röntgendiffraktio, jolla määritellään rutiilipitoisuuksia ja elektronimikroskopia, jolla tarkastellaan yksittäisen partikkelien kokoa ja muotoa, sekä TSM-menetelmä, jolla tutkitaan partikkelikokojakautumaa.

**Kuva 1.** Titaanidioksidin sulfaattiprosessi Jalavan mukaan (Jalava 2000).



Ensimmäisessä luvussa käydään läpi teollista koesuunnittelua, erityisesti Taguchi-menetelmää, joka tarjoaa teorian koesuunnittelulle laadun tarkkailussa. Toisessa luvussa tutustutaan kiteytymisen Avrami-kinetiikkaan, joka kuvaa kiteytymisen etenemistä amorfisesta tilasta kiteiseen tilaan tai kiteisen faasin muuttumista toiseksi kiteiseksi faasiksi. Kolmannessa luvussa esitellään mittausten menetelmiä, muun muassa elektronimikroskopioita, röntgendiffraktiota ja TSM-menetelmää. Neljännessä luvussa käsitellään näytteenvalmistusta ja viidennessä luvussa esitetään ilmapuhalluskokeisiin liittyviä mittauksia ja niiden tuloksia. Kuudennessa luvussa käsitellään perusvalmennuksella tuotettuihin näytteisiin liittyvien kokeiden tuloksia. Perusvalmennuksessa massaan on lisätty valmennuskemikaaleina alumiinia ja kaliumia.

Kalsinointi suoritetaan tyypillisesti noin 36–60 metriä pitkässä ja noin 2-4 metriä halkaisijaltaan olevassa pyörivässä uunissa. Uuni pyörii noin 4-8 kierrosta minuutissa. Prosessissa massaan saatetaan lisätä kaliumia, alumiinia, fosforia ja/tai piitä. Kalsinoinnin tarkoituksena on kuivattaa massa, poistaa rikkihappo sekä muuntaa anataasi-agglomeraatit rutiilipigmentiksi. Kalsinointiin menevä massa sisältää normaalisti noin 60 % vettä, 3 % rikkihappoa ja pieniä määriä ns. valmennuskemikaaleja (Jalava 2000).

Kalsinoinnin alussa anataasikiteet kasvavat pintadiffuusiolla. Tämä tarkoittaa, että kasvu on verrannollinen kidekokoon. Korkeammassa lämpötiloissa pintadiffuusio muuttuu tilavuusdiffuusioksi. Yleensä partikkelin koko on seurausta pintadiffuusiosta ja partikkelien sintrautuminen johtuu tilavuusdiffuusiosta. Kaikkien näiden reaktioiden kinetiikkaan vaikuttavat kiteissä olevien anionien ja kationien varaukset (Jalava 2000).

## 1. Teollinen koesuunnittelu laadun tarkkailussa

### 1.1 Taustaa

Koesuunnittelun tieteellinen läpimurto tapahtui 1920-luvulla Englannissa. Ronald A. Fischer teki kokeita lannoitteilla ja pyrki aluksi poistamaan kokeista kaikki sellaiset tekijät, esimerkiksi kosteusmuutokset, jotka häiritsivät lannoitteen vaikutusten vertailua eri peltoalojen kesken. (Villanen 1993). Ensimmäisiä käyttöalueita oli maatalouden lisäksi lääketiede. Nykyisin koesuunnittelun käyttö on laajentunut useimmille aloille - erityisesti teollisuuteen. Selvästi voidaan erottaa neljän tyyppisiä kokeita (Karjalainen 1992):

1. Maa- ja metsätalouden kokeet: pienten vaikutusten havainnointi ja erottaminen pohjakohinasta, kokeet pitkäkestoisia.
2. Lääketieteelliset kokeet: ensisijainen merkitys potilasturvallisuudella esimerkiksi kaksois-sokkokeet.
3. Tutkimus ja tiedeympäristön kokeet: kausaliteetin (syy-seuraussuhteen) selvittäminen ja koevirheen määrittäminen. Kokeilla pyritään etsimään yhtä oikeaa ratkaisua.
4. Teollisuuskokeet: asiakastyytyväisyys, taloudellisuus ja vaihtelun hallinta tärkeää. Kokeilla etsitään robustisuutta ja lukuisten ratkaisujen joukosta parasta kombinaatiota.

### 1.2 Teollisuuskokeet

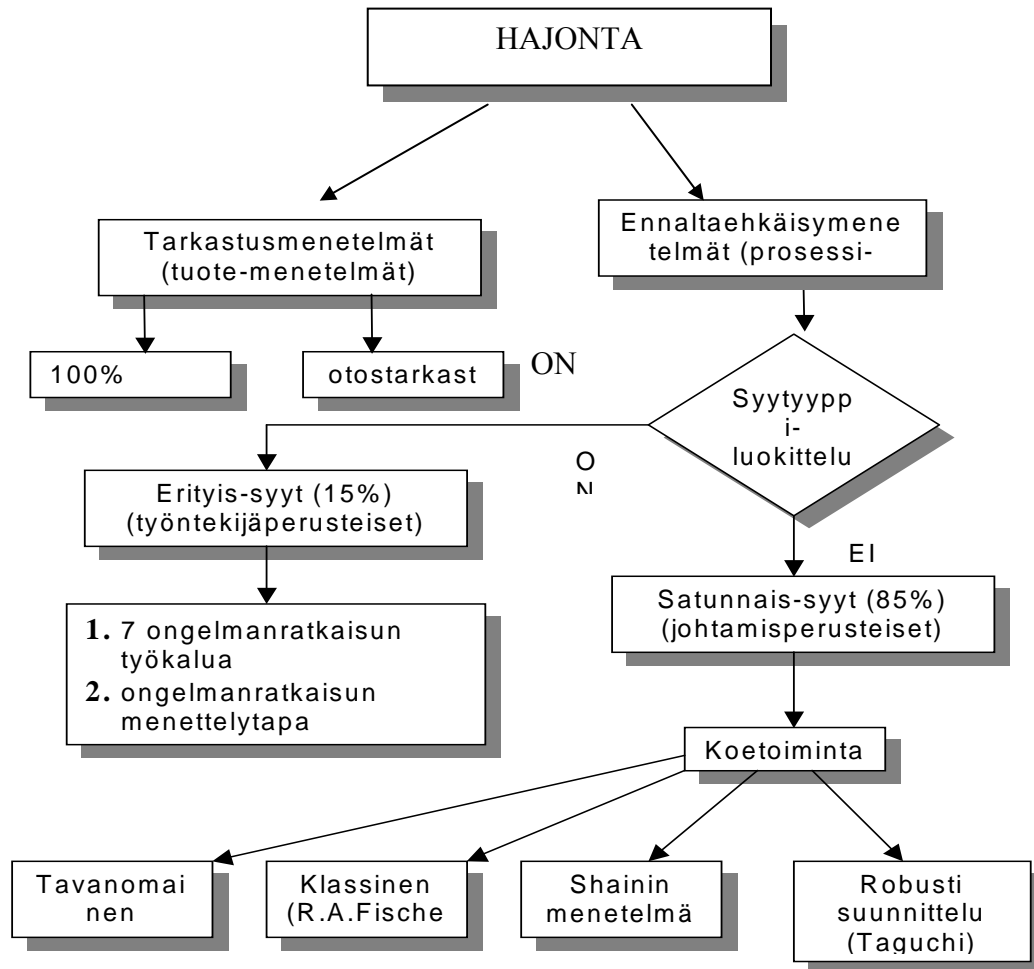
Teollisessa kokeessa on oleellista, että kokeessa pystytään testaamaan ja erottamaan ratkaisuun sopivat tekijät sopimattomista. Teollisissa kokeissa käsitellään suuria määriä tekijöitä ja suurta määrää mitattavia vaikutuksia eli vasteita samanaikaisesti. Tärkeintä

on saada aikaan haluttu prosessi yhteen laskeutuvilla tekijöillä. Tässä yhteydessä vain toissijainen tavoite on löytää syy, miksi asiat tapahtuvat niin kuin tapahtuvat.

Kokeen analyysien on oltava ymmärrettäviä, nopeasti tehtäviä, ja tuloksista pitää pystyä poimimaan oleellinen. Teollisen kokeen haluttu lopputulos ja samalla tuotteen haluttu lopputulos vaikuttavat kokeen suunnitteluun, suorittamiseen ja analysointiin. Tuotefilosofia on keskeisellä sijalla kokeita suunniteltaessa. Tuotteen ja prosessin on täytettävä seuraavat perusehdot:

1. Pienet kustannukset: edulliset materiaalit, käyttäjäkustannukset yms. Koko yhteisön kokema hävikki on minimoitava.
2. Tuotestabiilius: tuotteen/prosessin on täytettävä ja säilytettävä asetetut tavoitteet. Hajonnan (vanheneminen, mittapoikkeamat) on oltava mahdollisimman pieni.
3. Tuotekehitysajan on oltava nopeampi kuin kilpailijoilla.

**Kuva 2.** Vaihtelun hallinta. (Karjalainen 1991)



Tuotteen tai prosessien kehittämisessä erilaiset kokeet muodostavat keskeisen toimintalueen. Harvoja tuotteita ja prosesseja voidaan suunnitella ilman prototyyppettä, koneita tai pilottilaitteita. Lähes kaikissa teollisuusyrityksissä on tuotekehityslaboratorio, jossa kokeita tehdään. Kokeisiin kuluu aikaa ja rahaa.

Keskeisiä kysymyksiä teollisuuskokeita arvioitaessa ovat:

- miten ja millä kustannuksilla kokeita tehdään?
- saadaanko tulokset nopeasti ja ovatko ne luotettavia?
- käytetäänkö laboratorioita ja koelaitteita tehokkaasti?
- siirtyvätkö kokeilla saadut ominaisuudet todella tuotantoprosessiin ja asiakkaille?

### 1.3 Taguchi-menetelmä

Genichi Taguchin kehittämä menetelmä on eräs tehokkaimmista suunnittelumenetelmistä, joka yhdistää insinööritietämyksen ja tilastollisen analysoinnin. Menetelmä auttaa optimoimaan tuotteet ja prosessit.

Taguchi-menetelmä käsittää kolme perusvaihetta: systeemisuunnittelu, parametri-suunnittelu ja toleranssisuunnittelu, ja nämä yhteen sitovasta Taguchi-laatufilosofiasta. Taguchin laatufilosofian perusajatus voidaan kiteyttää seuraavaan neljään kohtaan (Karjalainen 1989):

1. Laadun parantaminen ja kustannusten alentaminen samanaikaisesti on mahdollista, kunhan pienennetään tuotteen ominaisuuksien vaihtelua. Perinteisessä ajattelussa laatu ja kustannukset ovat toistensa vastakohtia, mutta Taguchin kehittämässä menetelmässä saadaan aikaan oleellisesti parempaa laatua pienemmin kustannuksin.
2. Tuotteen ominaisuuksien vaihtelua pienennetään käsittelemällä ohjaus- ja häiriötekijöitä erillisinä niin, että tuotteesta tulee robusti: tuote kestää häiriöitä. Perinteisesti tuote suunnitellaan käyttämällä kalliita ja tiukatoleranssisia materiaaleja ja toisia tuotteita häiriövaikutusten eliminointiin. Taguchi-menetelmässä halpojen ja suuritoleranssisten materiaalien ja osien ominaisuuksia hyödynnetään niin, että tuotteesta tulee parempi ja halvempi.
3. Ohjaamalla ja valitsemalla suunnittelijan käytettävissä olevia tekijöitä voidaan minimoida sellaisten häiriötekijöiden vaikutukset, joihin ei voida suoraan vaikuttaa. Perinteisessä suunnittelussa häiriötekijöiden vaikutukset pyritään ratkaisemaan eliminoimalla häiriö (lämpötila, värinä, kuluminen jne.) Taguchi-menetelmässä ongelma pyritään sen sijaan kiertämään hyödyntämällä eri parametrien keskinäisiä vaikutuksia, ja ongelma ratkaistaan ilman kallista eliminointia esimerkiksi lisäkomponenttien käyttöä.

4. Vain tavoitearvo on LAATUA. Perinteisesti ajatellaan, että toleranssin sisällä kaikki arvot ovat yhtä hyviä, ja vain toleranssin yli menevät arvot aiheuttavat tarvetta laadun parantamiseen. Taguchi osoittaa, että asiakkaalle on olemassa vain yksi hyvä arvo. Kaikki tästä poikkeavat arvot merkitsevät asiakkaalle hävikkiä - olivat ne sitten toleranssien sisä- tai ulkopuolella. Hävikki ei ole vakio, vaan se on verrannollinen poikkeaman neliöön.

Puolet Japanissa tällä vuosikymmenellä toteutetuista laadun parantamistoimista on saatu aikaan Taguchi-menetelmää soveltamalla. (Karjalainen 1989).

Taguchi-menetelmällä voidaan ymmärtää kokonaista ajattelutapaa, filosofiaa, mutta yhtä hyvin se on joukko menetelmiä, joita voidaan käyttää itsenäisinä. Erityisesti parametrisuunnittelua on käytetty itsenäisenä menetelmänä, jolla on tehostettu kokeiden suunnittelua ja koetulosten tulkintaa. Useimmissa yrityksissä ei ole mitään systemaattisia koemenetelmiä, vaikka suuri osa tuotekehityskuluista saattaakin olla koe- ja laboratoriokuluja. Taguchi-menetelmää soveltamalla voidaan saavuttaa yli 20-kertaisia tuotos-panossuhteita samalla, kun kokeisiin käytettävä aika selvästi lyhenee. (Karjalainen 1989).

### 1.3.1 Taguchin laatufilosofia

Perinteiset laatumenetelmät (tuotekehitysmenetelmät) ovat liittyneet kiinteästi tuotteen toimintaan ja siihen, miten hyvin tuote täyttää suunnitteluspesifikaatiot. Taguchi on omaksunut toisenlaisen näkökulman laatuun. Se perustuu hävikkiin, jonka tuote aiheuttaa käyttäjälle, jos tuotteen ominaisuudet vaihtelevat. Mitä pienempi hävikki, sitä laadukkaampi tuote. Taguchi määrittelee laadun seuraavasti (Karjalainen 1989):

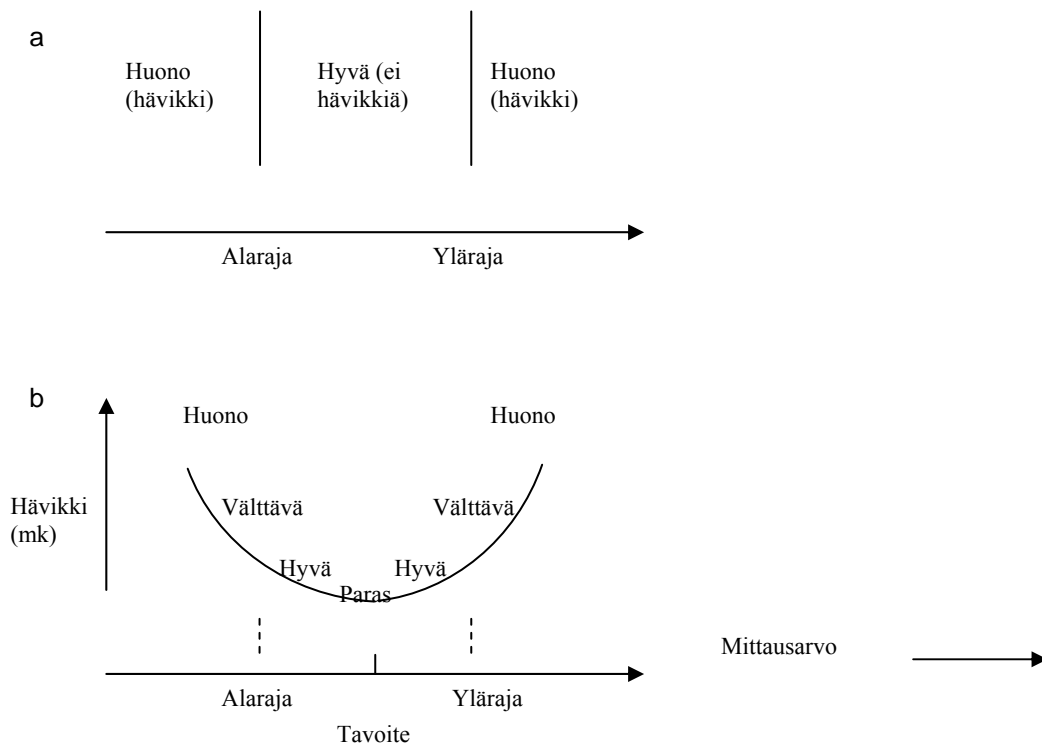
“Laatu on hävikki, jonka tuote aiheuttaa yhteisölle sen jälkeen, kun se on toimitettu käyttäjälle.”

Taguchin laatufilosofia poikkeaa täysin aikaisemmista laadun määritelmistä, mutta se mahdollistaa tuotteiden ja toiminnan kehittämisen yhä asiakaslähtöisemmäksi. Hävikki

mitataan aina rahana, joten määritelmä antaa myös uuden asiakaslähtöisen ulottuvuuden laatukustannuksiin eli Taguchin termillä laatuhävikkiin. Taguchin mukaan vain tavoitearvo on hyväksyttävää laatua. Pienikin poikkeama aiheuttaa hävikkiä (kuva 2).

Perinteisessä laatukustannusajattelussa laatua mitattiin ennaltaehkäisy- ja tarkastuskustannusten, sisäisten ja ulkoisten virhekustannusten yhteismäärällä, jota pyrittiin optimoimaan. Nyt asiakkaan kokema hävikki minimoidaan suunnittelulla ja prosessiteknisin keinoin. Hävikkiä ei määritellä virheprosentteina tai niistä johdettuina kustannuksina, vaan hävikki lasketaan rahana. (Karjalainen 1989).

**Kuva 3.** Perinteinen (A) ja Taguchin (B) laatuajattelu. A kuvassa ajattelu perustuu hyväksytyyn ja ei-hyväksytyyn laatuun. Kuvassa B laatu asiakkaalle huononee etäännyttäessä tavoitearvosta ja asiakkaan tyytymättömyys (yhteisön hävikki) kasvaa. (Ealey 1988).





## 1.4 Laadun hävikkifunktio

Oleellisia kysymyksiä laadun hallitsemisessa ovat, miten laatua voidaan mitata ja tehokkaasti parantaa. Genichi Taguchi tarjoaa laadun mittaamiseen seuraavia keinoja (Taguchi 1989):

1. Laadun hävikkifunktio (QLF = Quality Loss Function)
2. Signaali-kohinasuhde eli S/N-suhde (Signal to Noise ratio)

Miten voidaan matemaattisesti määrittää yhteisön kokema rahallinen hävikki? Merkitään  $L(y)$ :llä hävikki laatuominaisuuden  $y$  suhteen ja kehitetään  $L(y)$  Taylorin sarjaksi optimipisteen  $m$  ympärillä:

$$L(y) = L(m + y - m)$$

$$L(y) = L(m) + L'(m) * (y-m) / 1! + L''(m) * (y-m)^2 / 2! + \dots$$

Ensimmäinen termi  $L(m) =$  vakio, joka voidaan merkitä 0:ksi kun tarkastellaan vain poikkeamia. Myös toinen termi voidaan merkitä nolllaksi, koska funktion minimissä ensimmäinen derivaatta on nolla.

Ensimmäinen merkittävä termi on Taylorin sarjan kolmas termi. Sitä käytetään hävikkifunktion (QLF) arviona:

$$L(y) = k * (y - m)^2$$

jossa vakio  $k = L''(m)/2!$

Laadun hävikkifunktion kuvaajaksi saatiin toisen asteen yhtälö eli pienikin ominaisuuden heikentyminen saattaa lisätä hävikkiä merkittävästi.

Vakio  $k$  voidaan määrittää, kun yhteisön kokema hävikki tunnetaan yhdellä  $k$ :n arvolla. Yleensä käytetään ns. LD 50 -pistettä (käyttäjätoleranssipiste; LD = Lethal Dose). LD

50 -piste voidaan määritellä pisteeksi, jossa 50 prosenttia käyttäjistä valittaa ominaisuuden heikkenemisestä.

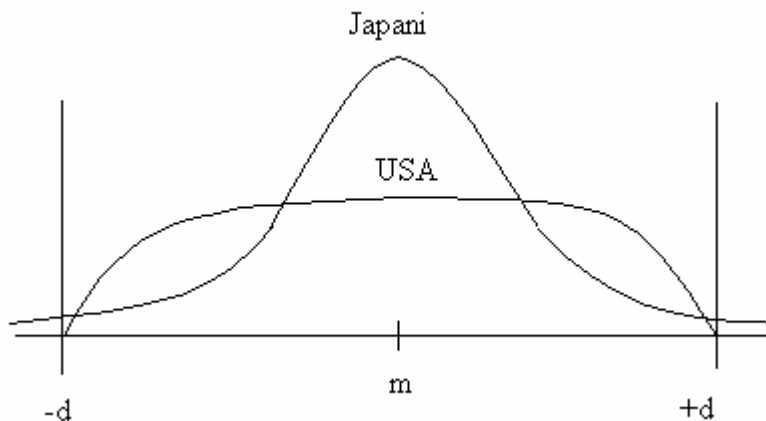
Jos LD 50 -pistettä merkitään  $y_0$ :lla ja poikkeamaa  $m$ :stä  $\sigma_0$ :lla ja rahallista hävikkiä ko. pisteessä  $A_0$ :lla, saadaan kerroin  $k$  laskettua:  $k = A_0 / \sigma_0^2$ .

Esimerkki 1. Sony-väritelevisio.

Esimerkissä on esitetty Sonyn televisioiden Japanin ja USA:n tehtaiden vertailua. Yhdysvalloissa televisio menetti markkinoita samalla, kun täysin vastaava Japanissa valmistettu televisio valloitti markkinoita. Mistä moinen ero?

Televisioiden värien puhtauden jakauma Japanissa ja Yhdysvalloissa valmistetuissa vastaanottimissa on kuvan 3 mukainen. Yhdysvalloissa valmistettujen televisioiden värien puhtaus on toleranssien sisällä eli virheprosentti on nolla. Japanissa valmistetut televisiot ovat väreiltään puhtaampia, mutta Japanissa valmistetaan virheellisiäkin tuotteita. Taulukossa 1. on esitetty käyrien virheprosentti ja keskimääräinen hajonta. Oletetaan, että käyrien keskiarvot ( $Y$ ) ovat tavoitearvojen ( $m$ ) kohdalla.

**Kuva 4.** Väripuhtauden jakauma Japanissa ja Yhdysvalloissa valmistetuissa väritelevisioissa (Karjalainen 1989).



**Taulukko 1.** Tuotteiden virheprosentti ja keskimääräinen hajonta (Karjalainen 1989).

Tehdas	Virheprosentti	Keskimääräinen hajonta, s
Japani	0,27	1,67
Yhdysvallat	0,00	2,89

Oletetaan, että asiakkaat valittavat 50 %:n todennäköisyydellä, kun värien puhtaus poikkeaa 5 yksiköllä (0,0005 tuumaa) optimista. Eli ns. käyttäjätoleranssi  $\square_0 = 5$ . Asiakkaan kokema hävikki oli  $A_0 = 75$  dollaria (sama kuin takuukustannus virheellisestä tuotteesta).

Taguchin laadun hävikkifunktion  $L$  avulla Japanin ja Yhdysvaltojen tehtaiden ero saadaan seuraavasta (kaavalla  $L = k * (s^2 + (Y - m)^2)$ , jossa  $k = A_0 / \square_0^2$ ):

$$\text{Japani: } L = 75/5^2 (1,67^2 + 0) = 8,3 \text{ \$}$$

$$\text{USA: } L = 75/5^2 (2,89^2 + 0) = 25 \text{ \$}$$

Japanin tehtaan etu oli siis 16,7 dollaria televisiota kohti, vaikka Yhdysvalloissa televisiot pystyttiin tekemään virheettömästi eli toleranssin sisään.

Perinteisillä takuukustannuksilla vertailu kääntyisi toisin päin, kustannus tuotettua televisiota kohden olisi:

$$\text{Japani: } 0,27 * 75 \text{ \$} = 0,203 \text{ \$/TV}$$

$$\text{USA: } 0 * 75 \text{ \$} = 0 \text{ \$/TV}$$

Tämä esimerkki todistaa, että toleranssit eivät takaa laatua ja asiakastyytyväisyyttä. Japanilaisissa televisioissa yhdenmukaisuus toi kilpailuedun. Paremmen laadun voi havaita asiakkaan ostokäyttäytymisenä: asiakas määrittää laadun, ei suunnittelija. Taguchin hävikkifunktiossa hävikkiä syntyy aina, kun tuotteen ominaisarvo poikkeaa tavoitearvosta (Karjalainen 1989).

## 1.5 Parametrisuunnittelu

Taguchi-menetelmän perusajatus on, että tuotteen tai prosessin laatu on suunniteltava itse tuotteeseen tai prosessiin. Taguchi jakaa suunnittelun kolmeen vaiheeseen, jossa tuotetta ja prosessia optimoidaan: systeemisuunnittelu, parametrisuunnittelu ja toleranssusuunnittelu (Karjalainen 1989).

Systeemisuunnittelussa valitaan materiaalit, osat ja alustavat tuoteparametrit. Myös prosessin suunnittelussa sovelletaan samaa perussuunnittelujaksoa. Apuvälineenä systeemisuunnittelussa käytetään QFD-menetelmää (quality function deployment).

Parametrisuunnittelussa testataan ja optimoidaan alustavat systeemisuunnittelussa asetetut tuoteparametrit ja etsitään parhaat mahdolliset kombinaatiot. Tuote tai prosessi pyritään saamaan mahdollisimman vahvaksi (robustiksi) olosuhteiden aiheuttamia vaihteluita ja muita häiriöitä vastaan. Taguchi-menetelmässä parametrisuunnittelu on tärkein vaihe parannettaessa tuotteen laatua. Ominaisuuksien vaihtelua voidaan pienentää ilman, että kustannuksia lisätään (Karjalainen 1989).

Toleranssusuunnittelua käytetään pienentämään vaihtelua, mikäli sitä ei parametri-suunnittelussa pystytä riittävästi tekemään. Toleranssusuunnittelussa joudutaan lähinnä tiukentamaan tuotteiden tai prosessien niitä toleransseja, jotka vaikuttavat eniten tuotteen ominaisuuksien vaihteluun. Toleranssusuunnittelu aiheuttaa aina lisää kustannuksia. Taulukon 2 arviosta nähdään, että parametrisuunnittelu on Suomessa ja Yhdysvalloissa melko tuntematonta verrattuna Japaniin (Karjalainen 1989).

**Taulukko 2.** Arvio suunnitteluajan jakautumisesta vuonna 1990 (Karjalainen 1989).

	USA	Japani	Suomi
Systeemisuunnittelu	70 %	40 %	90 %
Parametrisuunnittelu	2 %	40 %	-
Toleranssusuunnittelu	28 %	20 %	10 %

Parametrisuunnittelun tavoitteena on määrittää suunnittelijan valittavissa ja ohjattavissa olevien tekijöiden esimerkiksi materiaalit, mitat, asetusarvot ominaisarvot niin, että saavutetaan maksimaalinen suoritusarvo minimoitaessa häiriöitä ja kustannuksia. Perusstrategiana on määrittää suunnittelutekijät ja häiriötekijät sekä käsitellä niitä erillisinä. Tarkoitus on etsiä keskinäisvaikutuksia ohjaustekijöiden ja häiriötekijöiden väliltä. Tarkkaa keskinäisvaikutustekijää ei tarvitse välttämättä löytää. Riittää, kun ohjaustekijöistä ja niiden asetusarvoista löydetään parempi kombinaatio, jolla häiriötekijän vaikutus pienenee. Ohjaustekijöistä voidaan lisäksi etsiä tekijät, joita muuttamalla tuotteen suoritusarvoa voidaan parhaiten maksimoida.

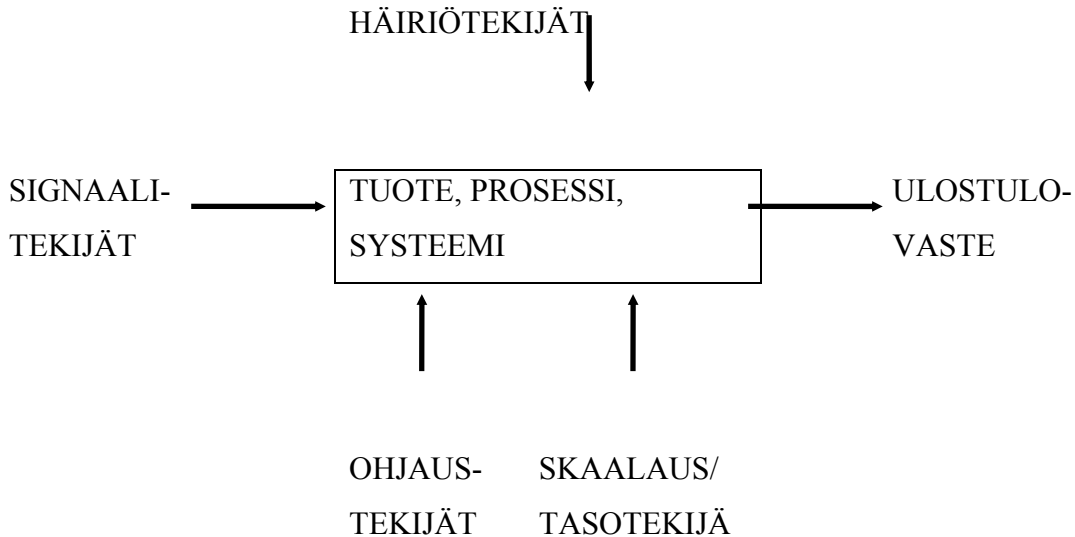
Yleensä suunnittelussa lähdetään parhaista materiaaleista, joita suunnittelun edetessä korvataan halvemmilla. Parametrisuunnittelussa lähtökohtana ovat karkeat, halvat komponentit ja raaka-aineet. Perinteinen suunnittelu on yleensä ongelmien etsimistä ja syiden poistamista. Parametrisuunnittelussa vaihtelua (hävikkiä) pyritään pienentämään poistamatta vaihtelun syytä. Syyn poistaminen on usein kallista ja kustannuksia ei parametrejä valittaessa saa nostaa. Häiriötekijät voidaan tunnistaa koesuunnittelulla ja käsitellä erikseen. Perinteisessä suunnittelussa käsitellään vain keskiarvoja, mutta parametri-suunnittelussa tutkitaan lisäksi poikkeamia (signaali-kohinasuhde). Jos poikkeamaa ei tunneta, on vaikea suunnitella toimenpiteitä sen estämiseksi.

Parametrit (tekijät) luokitellaan Taguchin mukaan neljään ryhmään:

1. Signaalitekijät ovat tekijöitä, joita käyttäjä asettaa halutessaan prosessista tai koneesta tietyn ulostulon, esimerkiksi ohjauskulma auton ohjausmekanismissa.
2. Ohjaustekijät ovat tuotteen parametrien arvoja, jotka suunnittelija on asettanut. Tavoitteena on löytää ohjaustekijöille taso, jolla ominaisuus olisi paras mahdollinen (kriteereinä esim. stabiilisuus, robustisuus ja kustannukset).
3. Skaalaus- eli tasotekijöillä voidaan säätää haluttu funktio (yhteys) signaalitekijän ja ulostulon välille (esim. autossa ohjauksen välityssuhde).
4. Häiriö- eli kohinatekijät poikkeavat edellisistä siten, että niitä ei voi ohjata. Häiriötekijät vaikuttavat ulosvasteeseen, ja niiden taso vaihtelee tuotteen ja olosuhteen mukaan.

Tuotteen, prosessin tai järjestelmän yleiseksi malliksi saadaan kuvan 4 mukainen kaavio (Karjalainen 1989).

**Kuva 5.** Tuotteen tai prosessin optimoinnin malli (Karjalainen 1989).



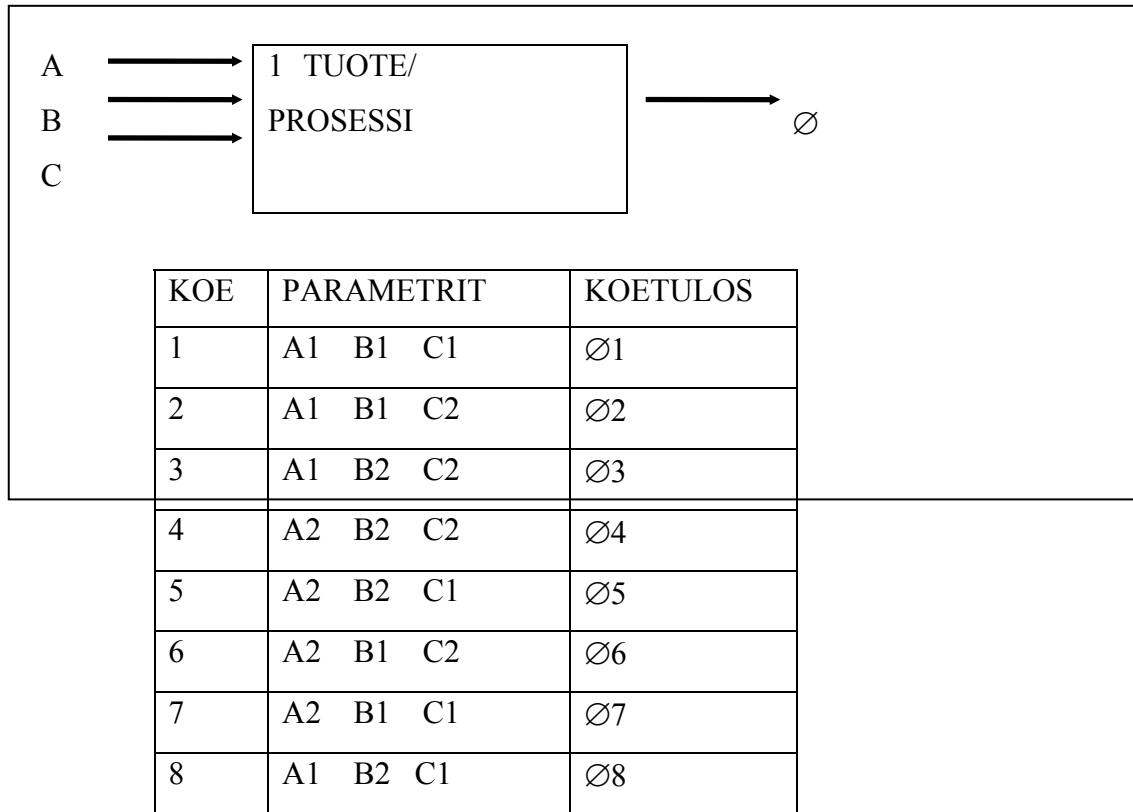
### 1.6 Ortogonaalimatriisit

Ortogonaalimatriisit ovat vanha keksintö. Ranskalainen matemaatikko Jacques Hadamard tutki näitä lineaariyhtälöitä 1880-luvun lopulla. Toisen maailmansodan jälkeen erityisesti Taguchi alkoi soveltaa niitä. Nykyisin tunnetaan yli 30 ortogonaalimatriisia (Karjalainen 1989).

Ortogonaalimatriisin edut tulevat esiin vertailtaessa esimerkkejä kaksi ja kolme, klassista ja Taguchi -koesuunnittelumenetelmää.

Esimerkki 2. Klassinen koesuunnittelumenetelmä.

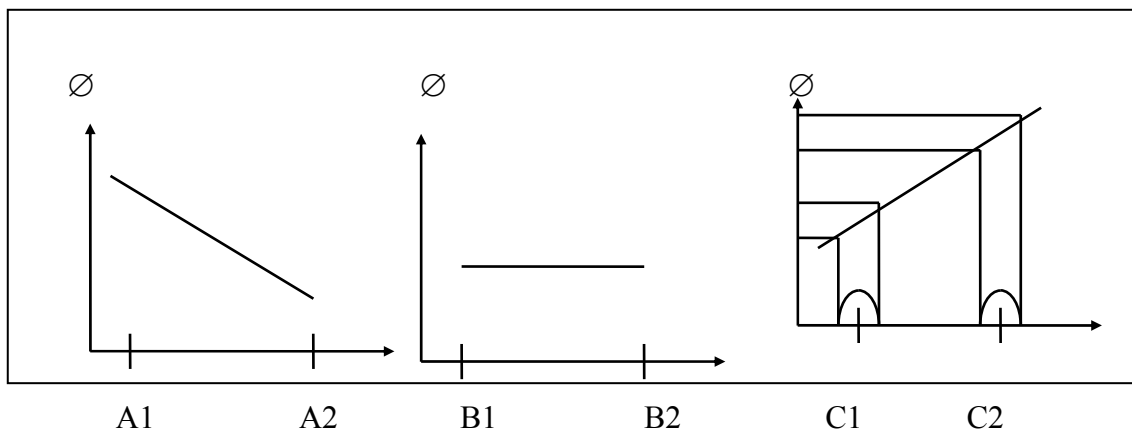
Oletetaan, että meillä on kone, joka tuottaa ympyröitä. Akseleiden halkaisijoihin vaikuttavat parametrit A, B ja C. Oletetaan, että A, B ja C ovat kaksiasentoisia kytkimiä, jotka vaikuttavat halkaisijan poikkeamaan. Asennot ovat 1 ja 2.

**Kuva 6.** Klassinen koemenetelmä (Karjalainen 1989).

Kokeesta saatiin 8 koetulosta  $\text{Ø}1 \dots \text{Ø}8$ . Näistä voidaan laskea lineaariset tulokset, esim.

$$A1 = (\text{Ø}1 + \text{Ø}2 + \text{Ø}3 + \text{Ø}8) / 4.$$

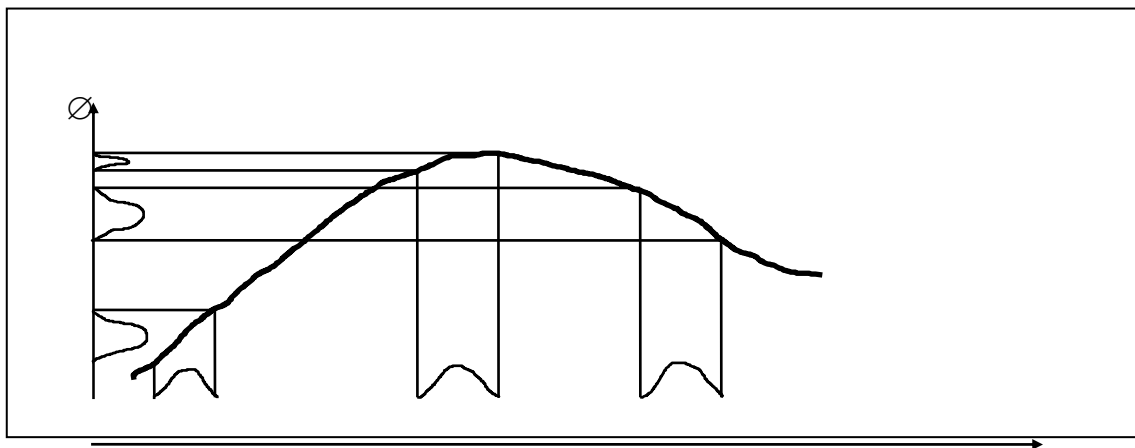
Poikkeamia ei voida kuitenkaan eliminoida vain valitsemalla sopivat parametrit ja tasot, koska poikkeamat eivät tule esiin.

**Kuva 7.** Muuttujan vaikutus ulostuloon (Karjalainen 1989).

Klassista menetelmää käytettäessä Taguchi suosittaa vähintään kolmen tason koetoimintaa, jolloin epälineaarisuudet saadaan esiin ja näin voidaan valita sopivat parametrit

(kuva 8). Kuvan 8 arvolla 2 saadaan pienin hävikki (poikkeama). Valitettavasti kokeiden määrä kasvaa huomattavasti klassisella menetelmällä kolmea tasoa tutkittaessa. Kokeet vievät paljon aikaa, rahaa ja resursseja. Harva suunnittelija ryhtyy tekemään edes kuvan 8 koesarjaa kahdella tasolla (8 koetta), puhumattakaan kolmen tason vaatimasta 27 kokeesta. Klassisessa menetelmässä suunnittelija muuttaa yleensä yhtä tekijää kerrallaan ja tutkii sen vaikutuksen. Tällöin koe ei kuitenkaan takaa toistettavuutta tuotannossa, ja koemäärä on suuri. Usein käy niin, että prototyyppi toimii, mutta tuotantolaite ei. Tämän ongelmakentän ratkaisemiseksi Taguchi käyttää ortogonaalisia matriiseja.

**Kuva 8.** Poikkeamia voidaan vaimentaa testaamalla muuttujaa kolmella tasolla (Karjalainen 1989).



1

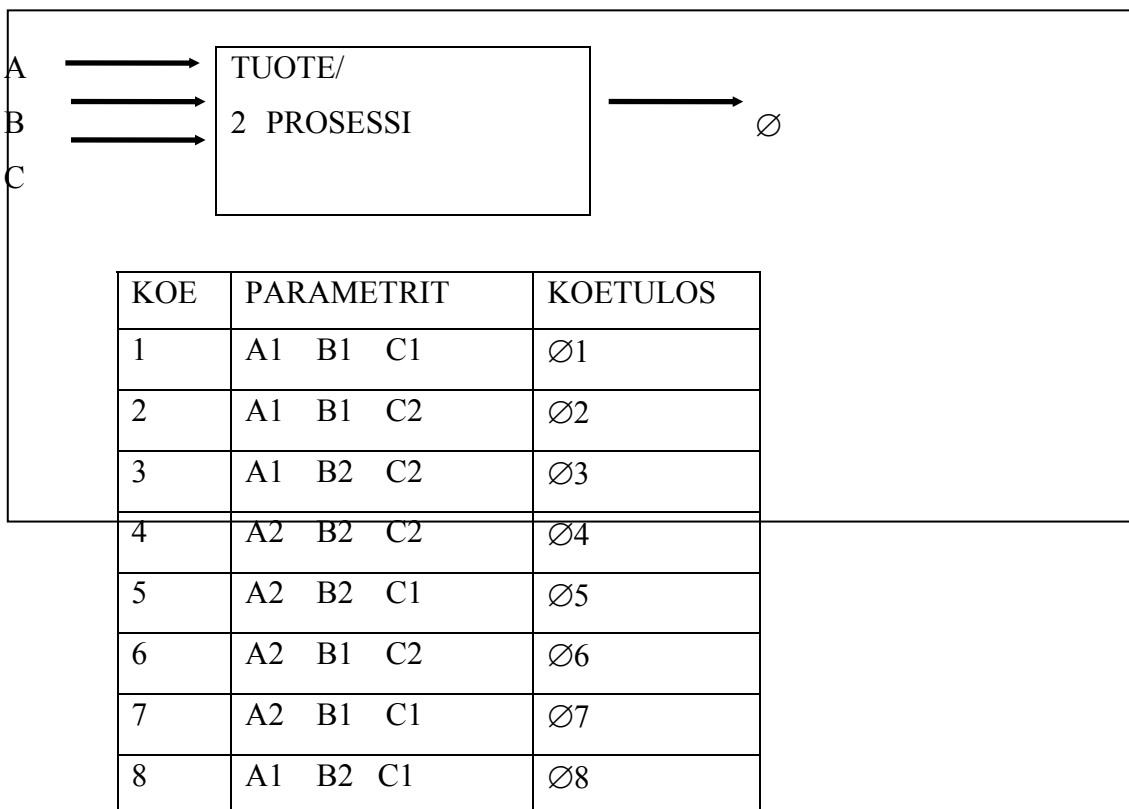
2

3

Esimerkki 3. Ortogonaalimatriisien käyttö koesuunnittelussa.

Tarkastellaan edelleen esimerkissä 2 esitettyä aksleita valmistavaa konetta. Jos oletetaan, että A, B ja C eivät vaikuta toisiinsa, kokeista voidaan jättää puolet pois. Tekijöiden vaikutukset ovat edelleen laskettavissa. Esim.  $A1 = \varnothing 1$  ja  $A2 = \varnothing 7$  sekä muutos  $A1 - A2 = \varnothing 1 - \varnothing 7$ .



**Kuva 9.** Kokeiden eliminointi (kokeet 3 - 6) (Karjalainen 1989).

Tulos ei kuitenkaan ole luotettava, sillä esimerkiksi A1-tasoa testataan kolme kertaa, mutta A2-tasoa ainoastaan kerran. Ongelma voidaan poistaa ortogonaalimatriisilla (taulukko 3). Matriisin avulla molemmat parametrien tasot tulevat huomioiduksi yhtä monta kertaa.

**Taulukko 3.** Ortogonaalimatriisi  $L_4(3^2)$  (Karjalainen 1989).

KOE	PARAMETRIT			KOETULOS
	A	B	C	
1	1	1	1	∅1
2	1	2	2	∅2
3	2	1	2	∅3
4	2	2	1	∅4

Ortogonaalimatriisien etuina ovat joustavuus ja kyky käsitellä suurta määrää muuttujia pienellä määrällä kokeita. Kaikkein tärkein syy ortogonaalimatriisien käyttöön

teollisuudessa on kuitenkin se, että tulokset ovat luotettavia ja toistettavia. Normaaleilla koejärjestelyillä kokeiden määrää vähennettäessä myös niiden luotettavuus kärsii. Ortogonaalimatriiseilla voidaan eri tekijöiden vaikutukset erotella ja arvioida yhtä tarkasti. Käyttämällä systemaattisesti ortogonaalimatriiseja tulosten toistettavuus paranee. Kokeita yleensä tehdään, että tuote/prosessi saadaan toimimaan luotettavasti tulevaisuudessa. Ortogonaalimatriisien etuna on myös, että päätekijät saadaan esiin.

Ortogonaalimatriisien käytössä haittana on se, että laatuominaisuuksia on mitattava tarkkaan, jotta tulokset olisivat luotettavia. Tekijöiden keskinäisvaikutukset saattavat lisäksi harhauttaa analyysin tulosta. Tämä voidaan huomioida tarkastuskokeella. Haittana saattaa olla myös, että joka kokeen jälkeen ei päästä säätämään, mikä on usein insinöörien tavoitteena. Yksittäistä koetulosta on vaikea tulkita, joten koesarja on tehtävä loppuun ennen analyysijä.

Ortogonaalimatriisien edut tulevat kuitenkin erityisen hyvin esille silloin, kun tekijöitä, keskinäisvaikutuksia ja tasoja on paljon. Jos on esimerkiksi testattava 13 tekijän vaikutus kolmessa tasossa, vaaditaan kaikkien kombinaatioiden testaamiseen  $3^{13} = 1\,594\,323$  koetta. Ortogonaalimatriisia käytettäessä selvittää 27 kokeella. Tämä säästää paljon aikaa ja rahaa. (Karjalainen 1989).

### 1.6.1 Testattavien ominaisuuksien valinta

Oikean ja sopivan laatuominaisuuden etsiminen on ehkä kaikkein vaikein tehtävä koekellisessä suunnittelussa. Omissa konsultoinneissaan Taguchi käyttää 80 % ajasta juuri tähän. Optimoitavaa laatutekijää on syytä harkita huolellisesti (käyttäen apuna esim. aivorihtä ja syy-seuraus -kaaviota).

Perusohjeita testattavan kohteen valintaan ovat:

- Määritä prosessin tai tuotteen syötteen ja ulostulon suhde. Laatuominaisuuden, jota halutaan optimoida, pitäisi olla suoraan yhteydessä tuotteen tai prosessin mekanismiin, eikä ympäristötekijöihin.
- Laatuominaisuuden tulisi olla jatkuva muuttuja.

- Laatuominaisuuden tulisi olla yksiselitteinen eli keskinäisvaikutuksia tulisi välttää, vaikka ne voidaankin ottaa huomioon.
- Laatuominaisuus tulisi olla helposti mitattavissa.
- Laatuominaisuuden pitäisi kattaa kaikki input-output-suhteet.
- Jos tuotteessa tai prosessissa on feedback-mekanismi, on tämä tutkittava erikseen.

Kun sopiva laatuominaisuus on löydetty, etsitään tarvittavat signaali-, ohjaus-, skaalaus- ja mahdolliset häiriötekijät. Kolme ensin mainittua tekijää (ja mahdolliset keskinäisvaikutukset) sijoitetaan sopivaan ortogonaalimatriisiin, tehdään kokeet ja tutkitaan, mitkä tekijät ovat vaikuttavia tekijöitä. (Karjalainen 1989)

### 1.6.2 Signaali-kohinasuhde

Parametrisuunnittelun perusajatuksena on määritellä parametrit niin, että tuotteen tai prosessin optimiarvo saavutetaan ja häiriötekijät minimoidaan. Signaali-kohinasuhde ottaa huomioon häiriöluonteiset tekijät ja sen avulla etsitään suhteelle maksimiarvo eri parametrien osalta.

Signaali-kohinasuhde tulee elektroniikan ja radiotekniikan käsitteistöistä. Signaali-kohinasuhde mittaa tavoitearvon ja hajonnan, jonka mitta on hävikki, välistä suhdetta  $Y/s$  logaritmisena (keskinäisvaikutuksia voidaan vähentää logaritmisuudella). Taguchi käyttää tavoitearvon (keskiarvon) ja hajonnan suhdetta, eikä pelkästään hajontaa, koska keskiarvo ja hajonta ovat riippuvaisia toisistaan. Esimerkiksi jos keskiarvo on  $m$  ja hajonta  $s$ , niin keskiarvon kasvaessa kaksinkertaiseksi ( $2*m$ ) myös hajonta kasvaa samassa suhteessa ( $2*s$ ). Signaali-kohinasuhdetta on kolmea perustyyppiä, joille jokaiselle on oma laskukaavansa (yksikkönä desibeli, dB) (Karjalainen 1992).

1. Suurempi on parempi:

$S/N = -10 \log\{1/n\sum_i(1/y_i^2)\}$ ; jossa  $y_1, y_2, y_3$  jne. ovat yhden kokeen tuloksia, ja  $n$  on koetoistojen määrä.

2. Pienempi on parempi:

$$S/N = -10 \log \{1/n \sum_i (y_i^2)\}$$

3. Tavoitearvo on paras:

$S/N = 10 \log \{Y_{av}^2/s^2 - 1/n\}$ ; jossa  $Y_{av}$  on mittaustulosten keskiarvo,  $s$  on standardipoikkeama ja  $n$  on koetoistojen määrä.

Esimerkki 5. Parametrisuunnittelun layout.

Parametrisuunnittelun ensimmäisessä vaiheessa erotellaan ohjaustekijät häiriötekijöistä. Tämän jälkeen ohjaustekijöistä muodostetaan sisämatriisi ja häiriötekijät sijoitetaan ulkomatriisiin (taulukko 8).

Jokaista ohjaustekijää (A, B, C ja D) testataan häiriöolosuhteita muuttelamalla. Näin voidaan testata kunkin ohjaustekijän häiriöherkkyys, ja kullekin ohjaustekijälle voidaan määrätä paras mahdollinen arvo.

**Taulukko 4.** Esimerkki koejärjestelyistä.

		G	1	1	1	1	2	2	2	2	
		F	1	2	1	2	1	2	1	2	
		E	1	1	2	2	1	1	2	2	
Nro	A B C D	Nro	1	2	3	4	5	6	7	8	S/N
1	1 1 1 1		Y1	Y2	Y3	Y4	Y5	Y6	Y7	Y8	S/N <sub>1</sub>
2	1 2 2 2		jne.								S/N <sub>2</sub>
3	1 3 3 3										S/N <sub>3</sub>
4	2 1 2 3										S/N <sub>4</sub>
5	2 2 3 1										S/N <sub>5</sub>
6	2 3 1 2										jne.
7	3 1 3 2										
8	3 2 1 3										
9	3 3 2 1										

Esimerkissä ohjaustekijöitä muutetaan kolmessa tasossa (1-3) ja niitä testataan häiriötekijöitä (E, F ja G) vastaan kahdessa tasossa (1-2). Yhden ohjaustekijöiden muodostaman

rivin yhdistelmää vastaava koesarja käsittää 8 erilaista häiriötekijöiden yhdistelmää, joista saadaan koetulos Y. Esimerkkitapauksessa on siis tehtävä 72 koetta. Tämä on jom melko laaja koejärjestely.

Jokaisesta kokeesta (koejärjestelyn rivit 1-9) voidaan toistojen perusteella määrittää kokeen signaali-kohinasuhde (S/N-suhde). Samalla tavalla kuin kokeen tulokset, voidaan myös signaali-kohinasuhteet osittaa ohjaustekijöille (Esim.  $A_1 = 1/3 * (S/N_1 + S/N_2 + S/N_3)$ ). Merkittävin häiriötä vähentävä ohjaustekijä on se, jolla on suurin ero eri tasojen S/N-suhteessa. Tämän ohjaustekijän oikean tason valinnalla on suurin vaikutus häiriöiden tukahduttamiseksi.

Ulkoisia häiriötekijöitä, joita voidaan koeolosuhteissa muuttaa, voi olla yksi tai useampi. Häiriötekijöinä voidaan käyttää esimerkiksi toleransseja (+T %, 0 %, -T %), ympäristötekijöitä (lämpötila, kosteus, värinä yms.) tai häiriönä voi olla vain toisto, jolloin saadaan useampi koetulos.

Ulkoisen matriisin ei tarvitse aina olla ortogonaalinen, sillä häiriön syitä ei pyritä ohjaamaan vaan tarkoitus on etsiä ohjausparametrit, joilla häiriöt tukahdutetaan. Oleellista on, että kokeista saadaan aikaan vaihtelua, joka mahdollisesti kytkeytyy ohjaustekijöihin.

Taguchi itse pitää tärkeimpänä parametrisuunnittelua. Sen tavoitteena on löytää ohjaustekijöiden tasoille asetukset, joilla vaihtelu minimoituu ja tulos saadaan edullisimmaksi. Taguchi-menetelmän keskeisiä välineitä ovat ortogonaalisuunnitelmat ja niihin liittyvät tekijöiden kiinnitystekniikat. Keskinäisvaikutukset voidaan huomioida lineaarikuvaajien tai Taguchin yläkolmiomatriisien avulla. Tulosten analysoinnissa ja päätöksen teossa usein riittää yksinkertainen vastetaulukko ja graafiset esitykset. Apuna voidaan käyttää varianssianalyysiä ja signaali-kohina – suhdetta (Taguchi, G. 1987).

Taguchi-menetelmä on joutunut tilastomatematiikkojen arvostelun kohteeksi. Syy on ehkä alan kirjallisuudessa esiintyvät paikkaansa pitämättömät esimerkit. Silti menetelmällä saavutetut edut ovat kiistattomia. Arvellaan, että jopa puolet Japanissa 80-

luvulla saavutetusta laadun kehityksestä olisi Taguchi-menetelmän ansiota (Heiska, J. 1993). Taguchin-menetelmän lisäksi on olemassa muitakin lähes vastaavia menetelmiä, jotka eivät kuitenkaan ole saavuttaneet samanlaista suosiota kuin se. Syynä tähän voidaan pitää Taguchin esittämiä lukuisia sovellusesimerkkejä erilaisista tilanteista, sekä menetelmästä kirjoitettujen kirjojen määrästä (Lochner, R.H. 1990).

### 1.6.3 Systeemisuunnittelu

Menetelmän ensimmäisessä vaiheessa, systeemisuunnittelussa, määritellään tuotteen tai prosessin perusrakenne. Suunnittelussa käytetään hyväksi vanhaa tietoa ja kokemusta sekä uusia ideoita. Ideoiden luomisessa voidaan käyttää esimerkiksi jotakin aivoriihen tapaista menetelmää. Systeemisuunnittelussa valitaan tuotteen materiaalit, osat ja alustavat tuoteparametrit. Prosessin suunnittelussa sovelletaan samaa suunnittelujakoa (Karjalainen, E. 1993).

### 1.6.4 Parametrisuunnittelu

Parametrisuunnittelu on kaikkein tärkein ja oleellisin osa Taguchi-menetelmää. Siinä on tavoitteena määrittää suunnittelijan valinnassa ja ohjauksessa olevien tekijöiden, kuten esimerkiksi mittojen, materiaalien ja asetusarvojen ominaisarvot niin, että saavutetaan maksimaalinen suorituskyky (optimointi) ja minimoidaan häiriötekijät (robustisuus). Tavoitteeseen pitäisi lisäksi päästä minimikustannuksilla (Logothetis, N. & Wynn, H.P. 1989).

Parametrit ovat tekijöitä, jotka aiheuttavat tai aikaansaavat toiminnon tai häiriön. Taguchi jakaa parametrit neljään ryhmään (Karjalainen, E. 1989):

- signaalitekijät, jotka käyttäjä tai operaattori asettaa halutessaan tietyn ulostulon prosessista tai koneesta
- ohjaustekijät, jotka suunnittelija voi vapaasti määrittää

- skaalaus- eli tasotekijät, jotka ovat ohjaustekijöitä millä voidaan helposti säätää haluttu yhteys signaalitekijän ja ominaisuuden välille häiriö- ja kohinatekijät, jotka poikkeavat edellisistä siten, että niitä ei voi ohjata.

Ortogonaalimatriisit, lineaarikuvaajat ja yläkolmiomatriisit, ANOVA-analyysi (Analysis Of VAriance) sekä signaali-kohina – suhteet ovat nimenomaan parametrisuunnittelussa käytettyjä työkaluja. Taguchin mukaan parametrisuunnitteluvaiheessa on järkevintä käyttää tekijöitä, joiden tasot ovat edullisia, ja joita on helppo vaihtaa (Karjalainen, E. 1993).

#### 1.6.5 Toleranssisuunnittelu

Toleranssisuunnitteluvaihe on tarpeeton, jos riittävät tulokset saavutetaan jo systeemi- ja parametrisuunnitteluvaiheiden jälkeen. Mikäli toleranssisuunnitteluun joudutaan, käyttöön otetaan tekijöitä, jotka on parametrisuunnittelua tehtäessä hylätty korkeiden kustannusten takia. Toleranssisuunnittelussa tutkitaan, voidaanko riittävä laatu saavuttaa näiden uusien tekijöiden avulla. Jos tämäkään ei riitä, ryhdytään tutkimaan tekijöiden tasojen toleranssirajojen pienentämisen vaikutusta laatuvaikutukseen (Karjalainen, E. 1989).

Perinteisestä toleranssisuunnittelusta Taguchin menetelmä eroaa paljon. Taguchin lähtökohdaksi ovat toleranssien kustannuksia lisäävä vaikutus, kun taas perinteinen malli lähtee liikkeelle tuotteen toiminnasta. Toleranssisuunnittelu perustuu parametrisuunnittelun tapaan kokeisiin ja niiden perusteella rationaalisesti asetettaviin rajoihin (Heiska, J. 1993).

## 1.7 Ortogonaalimatriisi

Ortogonaalimatriiseja, joita on kutsuttu myös ortogonaalitauluiksi ja neliöpeleiksi, käytetään vieläkin joukkuepelien pelijärjestystä määrättäessä. Tällä pyritään siihen, että joukkueet ovat samassa asemassa (Karjalainen, E. 1989). Matriisien samaa ominaisuutta käytetään hyväksi myös koesuunnittelussa, jossa ortogonaalisuus merkitsee balansoitua, eriteltävissä olevaa. Ortogonaalimatriisin avulla suunnitelluissa kokeissa kerätään erilaisia tietoja joiden ei haluta sekoittuvan keskenään. Matemaattisesti matriisi  $M$  on ortogonaali silloin kun sen sarakesummat ovat nolliä ja  $MTM$  on lävistäjämatriisi (Karjalainen, E. 1993, Pohjolainen, S. 1991).

Ortogonaalimatriisisen käytön etuja ovat:

- tarvittavien kokeiden määrä pienenee huomattavasti
- tekijät on tasapainotettu niin, että jokainen tekijä on yhtäläisessä asemassa
- päätekijät ovat eroteltavissa
- tulos on hyvin luotettava ja se on toistettavissa

Matriisien käytön edut tulevat parhaiten esiin, jos kokeessa on useita tekijöitä ja niillä keskinäisvaikutuksia. Jos esimerkiksi testataan kolmeatoista tekijää kolmessa tasossa, niin klassisella menetelmällä (full factorial) vaaditaan  $13^3=1594322$  koetta, kun taas ortogonaali matriisilla selvittää 27 kokeella. Näin merkittävä kokeiden määrän vähenys vaatii tietenkin tietynlaiseen matriisiin sopivaa koetta, mikä on suurimmassa osassa koetilanteita mahdottomuus (Karjalainen, E. 1993).

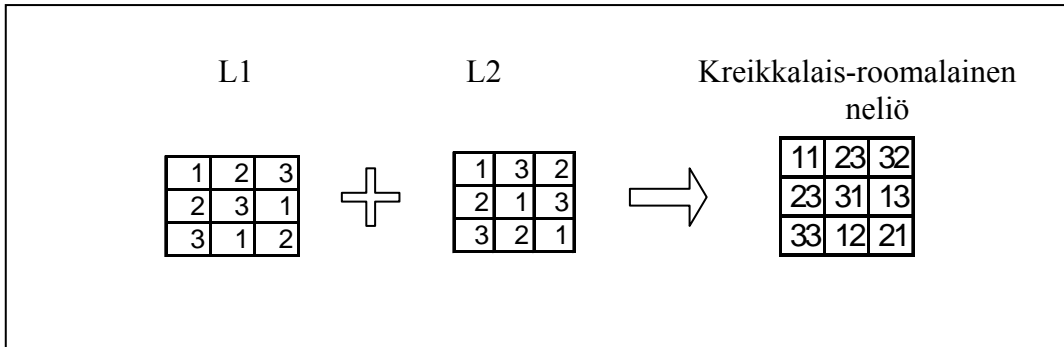
### 1.7.1 Ortogonaalimatriisin muodostaminen

Taguchin käyttämät ortogonaalimatriisit on muodostettu roomalaisista neliöistä, jotka ovat muotoa  $M \times M$  ja niiden millään sarakkeella tai rivillä ei ole kahta samaa numeroa. Ensin yhdistetään kaksi samankokoista neliötä kreikkalais-roomalaiseksi neliöksi. Tämän jälkeen saadut lukuparit yhdistetään matriisiksi, siten että sarakkeista tulee ortogonaalisia. Kuvassa 2 on kaksi roomalaista  $3 \times 3$  -neliötä yhdistetty kreikkalais-roo-



malaiseksi – neliöksi, joka taas puolestaan järjestetään L9-ortogonaali-matriisiksi. Nimitys kreikkalais-roomalainen tulee siitä, että toista roomalaista neliötä on merkitty selvyyden vuoksi kreikkalaisin aakkosin.

**Kuva 10.** Kahdesta roomalaisesta neliöstä tehty kreikkalais-roomalainen neliö



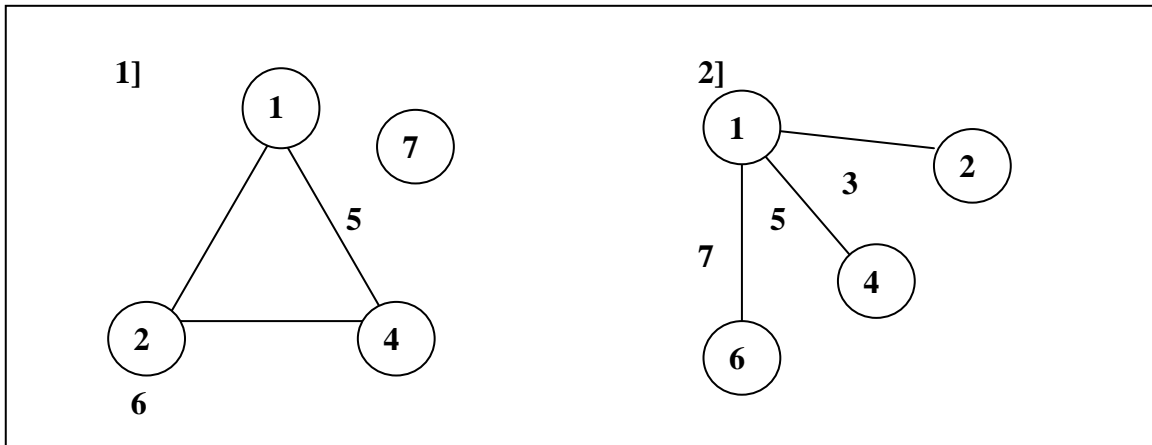
Tämän jälkeen neliön lukuparit järjestetään siten, että L9-ortogonaalimatriisin kahteen ensimmäiseen sarakkeeseen tulee kaikki lukuparit numerojärjestyksessä ja sarakkeisiin kolme ja neljä tulevat samat lukuparit suoraan muodostetusta kreikkalais-roomalaisesta neliöstä sarakkeittain (Taguchi, G. 1987).

Taguchin käyttämät ortogonaalimatriisit on esitetty liitteinä lähes kaikissa menetelmästä kirjoitetuissa teoksissa, joten syvällisempi matriisien muodostamisen tunteminen on turhaa sekä matemaattisesti erittäin hankalaa.

### 1.7.2 Lineaarikuvaajat

Lineaarikuvaajat ovat Taguchin kehittämiä graafisia esityksiä, jotka kertovat sarakkeen mihin kokeen päätekijät tulee sijoittaa, ja lisäksi ne kertovat mihin sarakkeisiin tekijöiden keskinäisvaikutukset heijastuvat. Lineaarikuvaajia on suurille matriiseille tarjolla runsaasti, esimerkiksi matriisille L16 on olemassa yli 800 erilaista lineaarikuvaajaa kun taas matriisille L8 on kaksi kuvaajaa. Suurin osa L16 matriisin kuvaajista on isomorfisia, eli ne on saatu jostakin muusta kuvaajasta pallot uudelleen numeroimalla. Kuvassa 10 on matriisin L8 molemmat lineaarikuvaajat. Ympyrät edustavat päätekijöitä sekä niiden sarakkeita, ja niiden yhdysjanat keskinäisvaikutuksia sekä sarakkeita, mihin ne heijastuvat (Logothetis, N. & ym. 1989).

**Kuva 11.** Kaksi lineaarikuvaajaa ortogonaalmatriisille L8.



Taguchin lineaarikuvaajia on arvoiteltu niiden vähäisen määrän vuoksi, sen sijaan niiden etuna on pidetty visuaalisuutta ja helppokäyttöisyyttä (Heiska, J. 1993).

### 1.7.3 Yläkolmiomatriisi

Toinen Taguchin esittämä menetelmä keskinäisvaikutusten löytämiseen on yläkolmiomatriisi. Siinä ortogonaalmatriisin sarake tai sarakkeet, joihin keskinäisvaikutukset heijastuvat, sijaitsevat yläkolmion vastaavasti numeroitujen sarakkeiden ja rivien leikkauskohdassa. Esimerkissä ortogonaalmatriisi L8:n yläkolmio. Kuvasta 12 nähdään, että esimerkiksi sarakkeisiin kaksi ja neljä asetettujen tekijöiden keskinäisvaikutus heijastuu sarakkeeseen kuusi (Heiska, J. 1993).

**Kuva 12.** Ortogonaalmatriisin L8 yläkolmiomatriisi.

1	2	3	4	5	6	7
1	3	2	5	4	7	6
	2	1	6	7	4	5
		3	7	6	5	4
			4	1	2	3
				5	3	2
					6	1
						7

Kuvassa 1.12 keskinäisvaikutuksen saraketta osoittava numero [6] on korostettu vahvistamalla.

#### 1.7.4 Tulosten analysointi ja tarkastelu

Tulosten analysoimiseksi on olemassa monia tilastollisia menetelmiä. Tilanteesta riippuen voidaan käyttää havainnointimenetelmää, ranking-menetelmää, sarake-menetelmää, varianssianalyysiä, S/N-varianssianalyysiä (signal-noise), keskiarvo-käyriä, keskinäisvaikutuskäyriä, vastetaulukkoita jne. Tässä on keskitytty vastetaulukoihin niiden helpon käytön ja tulkinnan vuoksi (Karjalainen, E. 1993).

Tietyn ohjaustekijän vaikutus koetulokseen saadaan näkyviin laskemalla sille vaste. Tämän jälkeen vasteet merkitään taulukkoon ja lasketaan tekijöiden eri tasojen vasteiden erotus. Näin saadaan näkyviin koetulosten kannalta merkittävimmät tekijät. Vasteet voidaan laskea esimerkiksi keskiarvojen tai vaikka signaali-kohina -suhteen perusteella. Kuvan 12 esimerkissä on käytetty L4-ortogonaalimatriisia kuvitteellisen kokeen järjestämiseen. Sen jälkeen on laskettu tekijöille vasteet ja merkitty ne vastetaulukkoon (Lochner, R.H. 1990).

**Kuva 13.** Vastetaulukon muodostaminen ortogonaalimatriisille L4.

L4:n avulla suunniteltu koe					Vastetaulukko kokeen tuloksille			
	Tekijä 1	Tekijä 2	Tekijä 3	Tulokset	Taso	Tekijä 1	Tekijä 2	Tekijä 3
<b>Koe1</b>	1	1	1	A	<b>1</b>	$0.5(A+B)$	$0.5(A+C)$	$0.5(A+D)$
<b>Koe2</b>	1	2	2	B	<b>2</b>	$0.5(C+D)$	$0.5(B+D)$	$0.5(B+C)$
<b>Koe3</b>	2	1	2	C				
<b>Koe4</b>	2	2	1	D				

Mikäli tulosten tarkastelussa ei tyydytä pelkän keskiarvoon perustuvan vastetaulukon käyttöön, voidaan ottaa käyttöön yleisesti käytössä oleva varianssianalyysi eli ANOVA. Varianssianalyysiä tarvitaan erityisesti silloin, kun estimoidaan eri tekijöiden virhevarianssia ja kun määritetään ennustetun arvon virhevarianssia. Toleranssisuunnittelussa varianssianalyysi on välttämätön. Yksinkertaistetusti varianssianalyysin vaiheet ovat (Karjalainen, E. 1993):

- Muodostetaan vastetaulukko
- Lasketaan korjaustekijä eli keskiarvon neliösumma [Sm]
- Lasketaan kokonaisneliösumma, josta vähennetään korjaustekijä [St]
- Lasketaan tekijöiden neliösummat [Sx]
- Muodostetaan varianssitaulukko

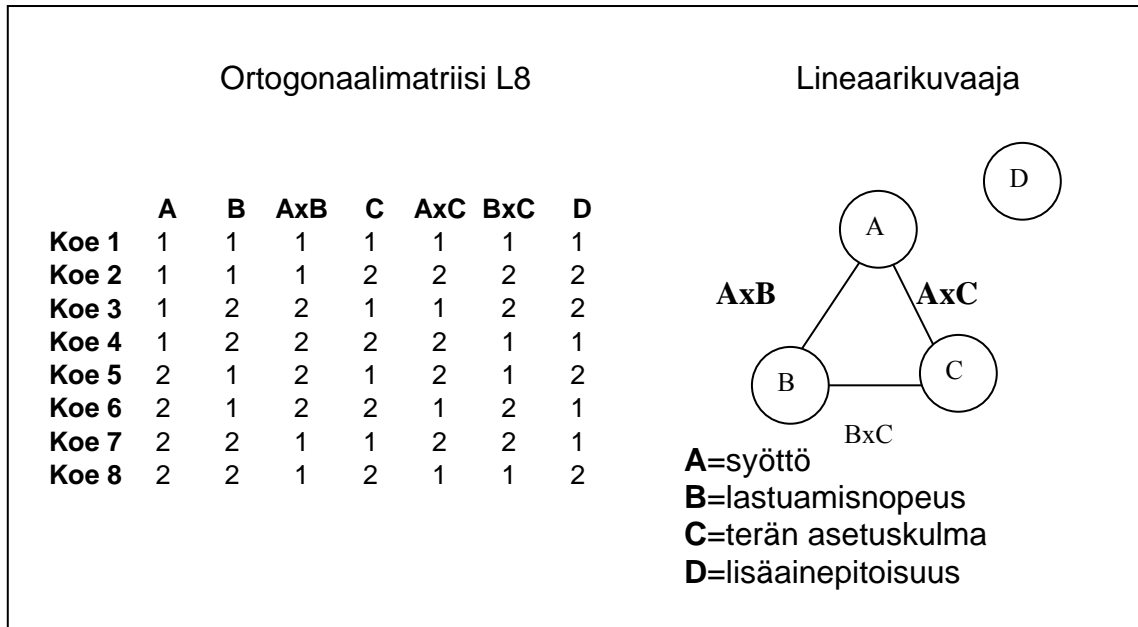
Merkityksellisimmille tekijöille voidaan laskea F-kertoimet, joita verrataan F-jakaumataulukon arvoihin (Fisherin jakauma).

Taguchin omissa sekä muiden Taguchi-menetelmästä kirjoittamissa teoksissa on lukuisia esimerkkejä menetelmän käytöstä eri tekniikan aloilla. Esimerkkien huonona puolena on, ettei lukija voi olla varma niiden alkuperästä. Mitään lähteitä tai tarkempia taustatietoja kokeista ei yleensä ole, joten mitä luultavimmin ainakin suurin osa kokeista on kuvitteellisia. Sen sijaan joistakin eri alojen julkaisuissa on dokumentteja Taguchi-menetelmän avulla järjestetyistä kokeista. Seuraavassa on lyhyesti muutama toteutettu koetilanne metalliteollisuudesta, jotka tässä yhteydessä ovat eniten kiinnostavia.

#### 1.7.5 Lastuavuuskoe sorvilla

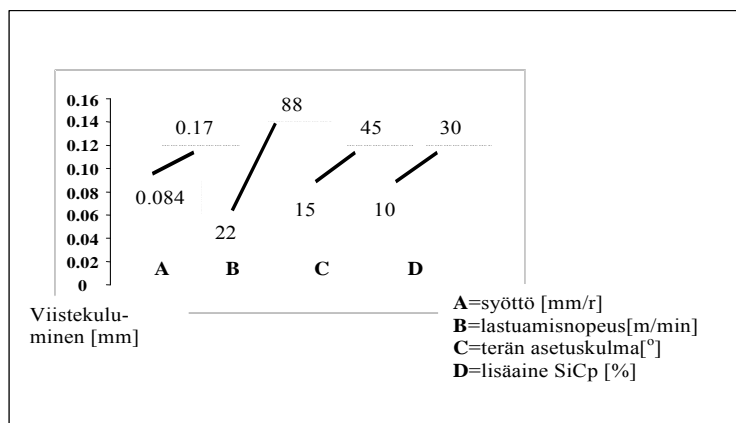
Intian teknillisen instituutin koneensuunnittelun laitoksella on käytetty Taguchi-menetelmää tutkittaessa CBN-terien lastuttavuutta sorvattaessa pyörivällä terällä eri olosuhteissa. Kokeessa muuttuvina tekijöinä oli lastuamisnopeus, syöttö, työkalun asetuskulma ja lujitemateriaalin suhteellinen osuus työkalupaleessa. Kaikkia muuttujia testattiin kahdella tasolla. Kokeen suunnittelussa käytettiin muokkaamatonta ortogonaalimatriisia L8, johon tekijät sijoitettiin niin, että keskinäisvaikutukset testattiin syötön, lastuamisnopeuden ja työkalun kulman kesken. Materiaalin lujitteen vaikutusta testattiin ilman keskinäisvaikutuksia. Kuvassa 13 on kokeessa käytetty matriisi ja sen lineaarikuvaaja.

**Kuva 14.** Lastuamiskokeessa käytetty ortogonaalimatriisi ja lineaarikuvaaja keskinäisvaikutusten löytämiseksi (Joshi, S.S. 1999).



Kokeessa mitattiin terän viistekulumista 10 ja 50 s lastuamisen jälkeen. Tekijöiden erot olivat huomattavan suuret, jolloin niiden vaikutukset saatiin esille selvästi. Tuloksia analysoitiin vastetaulukoiden ja – kuvaajien sekä varianssianalyysin avulla. Tuloksista näkyy, että merkittävin vaikutus viistekulumiseen 10 ja 50 s lastuamisen jälkeen on lastuamisnopeudella. Keskinäisvaikutuksista syötön ja työkalun kulman vaikutus 10 s kohdalla, mutta ko. vaikutus pienenee huomattavasti 50 s kohdalla. Kokeen avulla saatiin selville edullisin lastuamisarvoyhdistelmä sekä kaava viistekulumiselle. Kuvassa 24 on esitetty tulosten tulkitsemiseen käytetty esitys, josta näkyy tekijöiden vaikutus viistekulumiseen (Joshi, S.S. 1999).

**Kuva 15.** Eri tekijöiden vaikutus viistekulumiseen 10 s lastuamisen jälkeen siirryttäessä tasolta 1 tasolle 2 (Joshi, S.S. 1999).



Tehty koe osoitti Taguchi-menetelmän sopivuuden, mikäli koe saadaan rajattua sopivaksi muokkaamattomalle matriisille ja keskinäisvaikutusten vaikutus ei ole kovin suuri.

#### 1.7.6 Lastuavuuskoe jyrsinkoneella

Taiwanissa Cheng-Kung – yliopiston koneensuunnittelun laitoksen ja metalliteollisuuden tutkimus- ja kehityskeskukseen yhteistyönä tekemässä tutkimuksessa tutkittiin kovametallijyrsimien titaanipinnoitteita eri lastuamisarvoilla. Teristä mitattiin viistekulumista. Kokeen suunnittelussa käytettiin muokattua Taguchin ortogonaalimatriisia L18. Tekijöinä olivat pinnoitteen koostumus, jota testattiin kuudella tasolla, lastuamisnopeus (kolme tasoa), syöttö (kolme tasoa), lastuamissyvyys (kolme tasoa), lastuttavan materiaalin kovuus (kaksi tasoa) ja jyrshintä tapa (kolme tasoa). L18-matriisi oli muokattu kokeeseen sopivaksi yhdistämällä kaksi ensimmäistä saraketta yhdeksi kuusitasoiseksi sarakkeeksi sekä muuttamalla viides sarake kaksitasoiseksi dummy-käsittelyn avulla. Kokeessa ei testattu tekijöiden keskinäisvaikutuksia eikä siihen olisi ollut mahdollisuuksia valitulla matriisilla.

Tulosten tarkastelussa periaatteena oli pienempi on parempi, ja tarkastelun välineenä käytettiin graafista vastekuvaajaa sekä varianssianalyysia ja signaali-kohina – suhdetta. Tuloksista ilmenee, että suurin merkitys kulumiselle on pinnoitteen koostumuksella, sen vaikutus oli lähes 50 %. Koostumuksen vaikutukseen suurentavasti vaikuttaa yhden pinnoitteen muista huomattavasti poikkeava tulos. Jos tätä tasoa ei olisi valittu lainkaan, vaikutukset eri tekijöiden kesken olisivat olleet huomattavasti tasaisemmat.

Taguchi-menetelmän käyttö mahdollisti edullisimman parametriyhdistelmän löytämisen 72 kokeen avulla, kun klassinen koejärjestely olisi vaatinut samalla toistomäärällä yhteensä 3888 koetta (Su, Y.L. 1997).

### 1.7.7 Valukappaleen materiaalikoe

Porin Valimo Oy ja VTT ovat yhteistyössä selvittäneet valettaviin jarrukenkiin syntyvien valuvikojen syitä. Kokeissa on käytetty Taguchin ortogonaalimatriisia L8, jossa tekijöinä oli senkan vuoraus, palloutusaine, jäännösmagnesium, valusuihku-ymppäys, varsinainen ymppäys, keerna ja additiivi keernassa. Tekijöitä oli valitun ortogonaalimatriisin jokaiselle riville, joten keskinäisvaikutuksia ei päästy tutkimaan. Kokeita tehtiin yhteensä viisi ja jokainen koe meni syiden selvittämisessä edellistä syvemmälle tasolle. Kahdessa ensimmäisessä kokeessa käytettiin hyväksyty-hylätty – periaatetta ja tuloksia analysoitiin sekä vastetaulukolla että ANOVA-taulukolla. Kolmannessa kokeessa käytettiin vasteena koekappaleiden mittauskohtien huokosten kokonaispinta-alaa. Neljännessä kokeessa eri huokostyypeille annettiin painotuskertoimia niiden haitallisuuden perusteella. Viimeisessä kokeessa valittiin huokosten mittauskohteista tarkastelun alaiseksi vain yksi.

Tulosten loppuyhteenvedon mukaan kokeiden perusteella merkittävimmäksi virheparametriksi osoittautui peitostettu keerna. Kokeesta kolme alkaen, kun vasteena käytettiin huokosalueen kokonaispinta-aloja eri muodoissa, tulokset hieman vaihtelivat, mutta johtopäätöksenä oli, että prosessissa tulisi käyttää peitostamatonta keernaa, additiivia keernassa sekä ymppäysaineen määrän tulisi olla 0,25...0,30 %. Koe osoittaa, että Taguchi-menetelmää voidaan soveltaa myös vaiheittain (Heiska, J. 1993).

## 1.8 Vaihtoehtoja Taguchi-menetelmälle

### 1.8.1 Klassinen menetelmä

Käytettäessä klassista koemallia testataan kaikki eri yhdistelmät eri tekijöiden kesken. Tällaisella koejärjestelyllä saadaan tarkkaa tietoa, mutta se on erittäin kallis ja aikaa vievä malli. Mallia ei ole mahdollista käyttää jos testattavia tasoja tai tekijöitä on paljon, tai jos kokeet ovat kalliita tehdä esimerkiksi materiaalikustannukset tai koneaika (Diamond, J.D. 1989).

### 1.8.2 Satunnaiskokeet

Satunnaiseen otantaan perustuvat kokeet ovat huonoja varsinkin, jos testauksen kohteena on jokin kappaletavaratuotannon prosessi. Kokeesta puuttuvat sellaiset tärkeät ominaisuudet kuten toistettavuus ja eri tasojen tasapuolinen edustavuus. Joihinkin kemian- ja prosessiteollisuuden kokeisiin satunnaismenetelmä saattaa sopia (Lainpelto, J. & Pääkkönen, E.J. 1997).

### 1.8.3 Yksi tekijä kerrallaan – koe

Nimensä mukaisesti tässä koe mallissa muutetaan kerrallaan yhden tekijän tasoa, muut pysyvät ennallaan. Tällä menetelmällä suunnitellussa kokeessa jäävät keskinäisvaikutukset löytymättä. Lisäksi tietyn muuttujan tasonvaihtelusta saadaan tietoa vain muiden muuttujien ollessa muuttumattomina. Toisin järjestettynä koe saattaa antaa täysin toisen suuntaisia tuloksia, näin ollen on mahdollisuus päätyä vääriin johtopäätöksiin kokeen perusteella. Kuvassa 16 on esimerkki yksinkertaisesta yksi kerralla – kokeen matriisista. Esimerkissä kuutta tekijää testataan kutakin kahdella tasolla. Yhteensä kokeiden lukumääräksi tulee kuusi. Tekijän 1 vaikutusta testataan kokeissa 1 ja 2, tekijän 2 kokeissa 2 ja 3 jne (Taguchi, G. 1987).

**Kuva 18.** Matriisi yksi muuttuja kerralla – kokeeseen.

	<b>Tekijä 1</b>	<b>Tekijä 2</b>	<b>Tekijä 3</b>	<b>Tekijä 4</b>	<b>Tekijä 5</b>
<b>Koe 1</b>	1	1	1	1	1
<b>Koe 2</b>	2	1	1	1	1
<b>Koe 3</b>	2	2	1	1	1
<b>Koe 4</b>	2	2	2	1	1
<b>Koe 5</b>	2	2	2	2	1
<b>Koe 6</b>	2	2	2	2	2



### 1.8.4 Roomalainen neliö – suunnitelma

Roomalainen neliö muotoa  $M \times M$  ja siinä ei ole millään rivillä tai sarakkeella kahta samaa lukua. Kuvassa 16 kaksi erilaista  $3 \times 3$  roomalaista neliötä.

**Kuva 19.** Kaksi erilaista  $3 \times 3$  – roomalaista neliötä.

1	2	3	1	3	2
2	3	1	2	1	3
3	1	2	3	2	1

Sen lisäksi, että roomalaisia neliöitä käytetään mm. Taguchin käyttämien ortogonaalimatriisien luomisessa, niitä voidaan käyttää myös sellaisenaan kokeiden suunnittelussa. Roomalaisia neliöitä käytettäessä samanlaista yhdistelmää kokeessa ei synny ja eri tasojen testaamisessa myös muiden tekijöiden tasot muuttuvat toisin kuin yksi tekijä kerralla – koemallissa. Rajoittavana tekijänä roomalaisia neliöitä käytettäessä on niiden nimensä mukainen neliömäisyys, jos testattavia tekijöitä on esimerkiksi neljä, tulee roomalaisen neliön mukaiseen kokeeseen neljä koekierrosta ja tekijöille neljä tasoa. Neliöitä sopivasti yhdistelemällä päästään yleensä haluttuun koejärjestelyyn (Lainpelto, J. & ym 1997, Taguchi, G. 1987).

### 1.8.5 Plackett-Burman – koe

Plackett-Burman – koe perustuu Hadamart-matriisiin käyttöön. Hadamart matriisi on muodostettu matemaattisesti ryhmäteoriaa käyttäen. Matriisin koko on  $M \times M$ , jossa  $M$  on 8, 16, 32, 64 jne. Hadamart-matriisin avulla voidaan testata enintään  $M-1$  – tekijää, jolloin kokeiden lukumääräksi tulee  $M$ . Hadamart-matriisilla suunnitellun kokeen heikkoutena on testattavien tasojen rajoittuminen kahteen. Jos tekijöitä ei ole valitun matriisin mahdollistamaa maksimimäärää, voidaan sarakkeita käyttää Taguchin ortogonaalimatriisin tapaan keskinäisvaikutusten tutkimiseen. Tulosten analysoinnissa käytetään samoja menetelmiä kuin Taguchi-menetelmän kokeissakin (Lainpelto, J. & ym. 1997).

Plackett-Burman – kokeessa esteeksi saattaa muodostua matriisiin sopimattomuus kokeeseen. Varsinkin suuremmilla tekijämäärillä matriisiin paisuminen aina kaksinkertaiseksi pienempään verrattuna vaikeuttaa tietyissä tilanteissa oikean matriisin valintaa. Tilanteen ratkaisuksi on olemassa kolme-neljäsosaa – menetelmä (John’s Three-Quarter – menetelmä). Sitä käyttämällä saadaan lisää matriiseja edellä esitettyjen väliin, esimerkiksi 12x12, 24x24, 48x48 jne. Näin matriisin valinta kokeen kannalta optimaaliseksi helpottuu. Kolmetasoisia tekijöitä voidaan testata, kunhan yksinkertainen Plackett-Burman – malli vaihdetaan Box-Behnken – kokeeksi. Tällöin muuttujista saatu tietomäärä kasvaa ja koetulosten luotettavuus paranee (Diamond, J.D. 1989).

#### 1.8.6 Western design – suunnitelma

Western-menetelmän ja Taguchi-menetelmän ero ovat merkintä tavat ja sarakkeiden järjestys. Itse koesuunnitelma ja tulosten analysointi ei poikkea Taguchin esittämistä käytännössä mitenkään. Syy Taguchi-menetelmän suosioon saattaa löytyä Taguchin itsensä sekä muiden menetelmästä kirjoitetuista kirjoista, joissa on runsaasti esimerkkejä. Kuvassa 18 on W 23 – suunnitelma ja Taguchin L4-ortogonaali-matriisi.

**Kuva 20.** Kaksi toisiaan vastaavaa ortogonaalimatriisia.

Western $2^3$ -matriisi				Taguchin L4-ortogonaalimatriisi			
	A	B	AB		Sarake 1	Sarake 2	Sarake 3
Koe 1	-1	-1	1	Koe 1	1	1	1
Koe 2	1	-1	-1	Koe 2	1	2	2
Koe 3	-1	1	-1	Koe 3	2	1	2
Koe 4	1	1	1	Koe 4	2	2	1

### 1.8.7 Shainin menetelmä

Shainin menetelmä on amerikkalaisen Dorian Shainin kehittämä kokeellinen ongelmanratkaisutekniikka. Perusajatuksena on etsiä suuresta määrästä muuttujia suurinta virheen aiheuttajaa, niin sanottua punaista X:ää. Tekniikka soveltuu hyvin satunnais-syyperusteisten ongelmien ratkaisuun. Shainin menetelmän ero Taguchin koesuunnittelumenetelmään on, että Shainin menetelmässä etsitään suurinta ongelman aiheuttajaa, kun taas Taguchi-menetelmässä parametrit valitaan niin, että syytekijä ei pääse vaikuttamaan lopputulokseen. Shainin menetelmää käytetään erityisesti USA:n suurimmissa yrityksissä esimerkiksi Motorola (Karjalainen 1991).

Shainin menetelmän tarkoituksena on eliminoida tärkeimmät kaksi tai kolme vaihtelun aiheuttavaa syytä (punainen ja pinkki X). Tärkeimmät syylliset eliminoidaan, saadaan vaihtelusta yli 80 % pois. Tämä perustuu hajonnan kaavaan ja Pareto-periaatteeseen (Karjalainen 1991):

$$s = \sqrt{(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2 \dots)}$$

Pienellä laskutoimituksella havaitsemme, että hajontaan vaikuttavat vain tärkeimmät tekijät: jos  $s_1 = 5$ ,  $s_2 = 2$ ,  $s_3 = 1$ ,

havaitaan, että  $s = \sqrt{(s_1^2 + s_2^2 + s_3^2)} = \sqrt{(5^2 + 2^2 + 1^2)} = 5,48 \approx \sqrt{(s_1^2)} = \sqrt{5^2} = 5$ .

Komponenttitutkimus kuvaa tyypillistä tapaa, jolla teollisuustuotteita pyritään parantamaan. Komponenttitutkimus on yksinkertainen, mutta tehokas tekniikka, jolla suuri määrä vaihtelun mahdollisia syitä voidaan karsia. Poissulkemisen periaate on keskeinen. Tavoitteena on syiden vähentäminen niin alas kuin mahdollista: joko punaisen X:n perheeseen tai itse punaiseen X:ään. Muuttujaa voidaan jäljittää ensin esimerkiksi kokoonpanosta (1000 osaa) alikokoonpanoon (100 osaa), edelleen ali-alikokoonpanoon ja mahdollisesti aina punaiseen X:ään saakka.

Komponenttitutkimus jakautuu neljään päävaiheeseen (Karjalainen 1991):

- Tutkitaan, onko punainen tai pinkki X niiden syiden joukossa, jotka valittiin tutkittavaksi. Tämä vaihe myös takaa, että purku ja uudelleen kokoaminen tehdään toistettavasti.
- Eliminoidaan kaikki ei-tärkeät syyt ja niihin liittyvät keskinäisvaikutukset.
- Pääkokeella varmistetaan, että tärkeät tekijät ovat todella tärkeitä ja ei-tärkeät tekijät vähemmän tärkeitä.
- Faktoriansalyysilla määritetään päätekijöiden ja niiden keskinäisvaikutusten suuruus.

Edellä mainittu vaihelista noudattaa perinteistä koesuorituksen menettelytapaa. Tekniikka on pääasiallisesti sovellettavissa kokoonpanotoimintaan, jossa löytyy hyviä ja huonoja yksilöitä (tuloksia). Suorituskyky täytyy olla mitattavissa ja toistettavissa. Edellytyksenä on, että yksilöt voidaan purkaa ilman merkittäviä muutoksia suorituskyvyssä.

Komponenttitutkimus koostuu kymmenestä askeleesta (Karjalainen 1991):

Valitse hyvä yksilö ja huono yksilö (mieluummin satunnaisesti riittävästä määrästä hyviä ja huonoja yksilöitä). Määritä kvantitatiivinen parametri, jolla hyvät ja huonot yksilöt mitataan. Mittaa molemmat yksilöt ja kirjaa tulokset.

Pura hyvä yksilö, kokoa se ja mittaa uudelleen. Pura huono yksilö, kokoa se ja mittaa uudelleen. Kolmen hyvän yksilön mittaustulokset on oltava kaikki parempia kuin kolmen huonon yksilön mittaustulokset. Lisäksi hyvien ja huonojen mittaustulosten mediaanien eron  $D$  on ylitettävä keskimääräinen vaihteluväli  $d$  (hyvien ja huonojen vaihteluväli) vähintään suhteella  $D/d = 1,25/1$ . Vain näin voidaan vakuuttua, että merkittävä ja toistettava hyvien ja huonojen ero on olemassa.

Teknisen arvioinnin perusteella asetetaan komponenttiongelmat merkittävyys-järjestykseen niin, että todennäköiset ovat ensin. Vaihda tärkeimmäksi arvioitu komponentti hyvästä yksilöstä vastaavaan komponenttiin huonosta yksilöstä. Mittaa molemmat yksilöt.

Testi:

Jollei ole eroa eli hyvä kokoonpano pysyy hyvänä ja huono huonona, ei merkittäväksi arvioitu komponentti A ole tärkeä. Valitse seuraavaksi komponentti B. Jos ero on

osittainen mittauksissa, A ei ole ainoa tärkeä komponentti. A saattaa kuulua pinkki X perheeseen. Valitse seuraava komponentti. Jos kahden kokoonpanon mittauksissa tulokset ovat aivan päinvastaiset (hyvä - huono ja huono - hyvä), A saattaa kuulua punainen X perheeseen. Ei ole tarvetta enempään komponentti tutkimukseen.

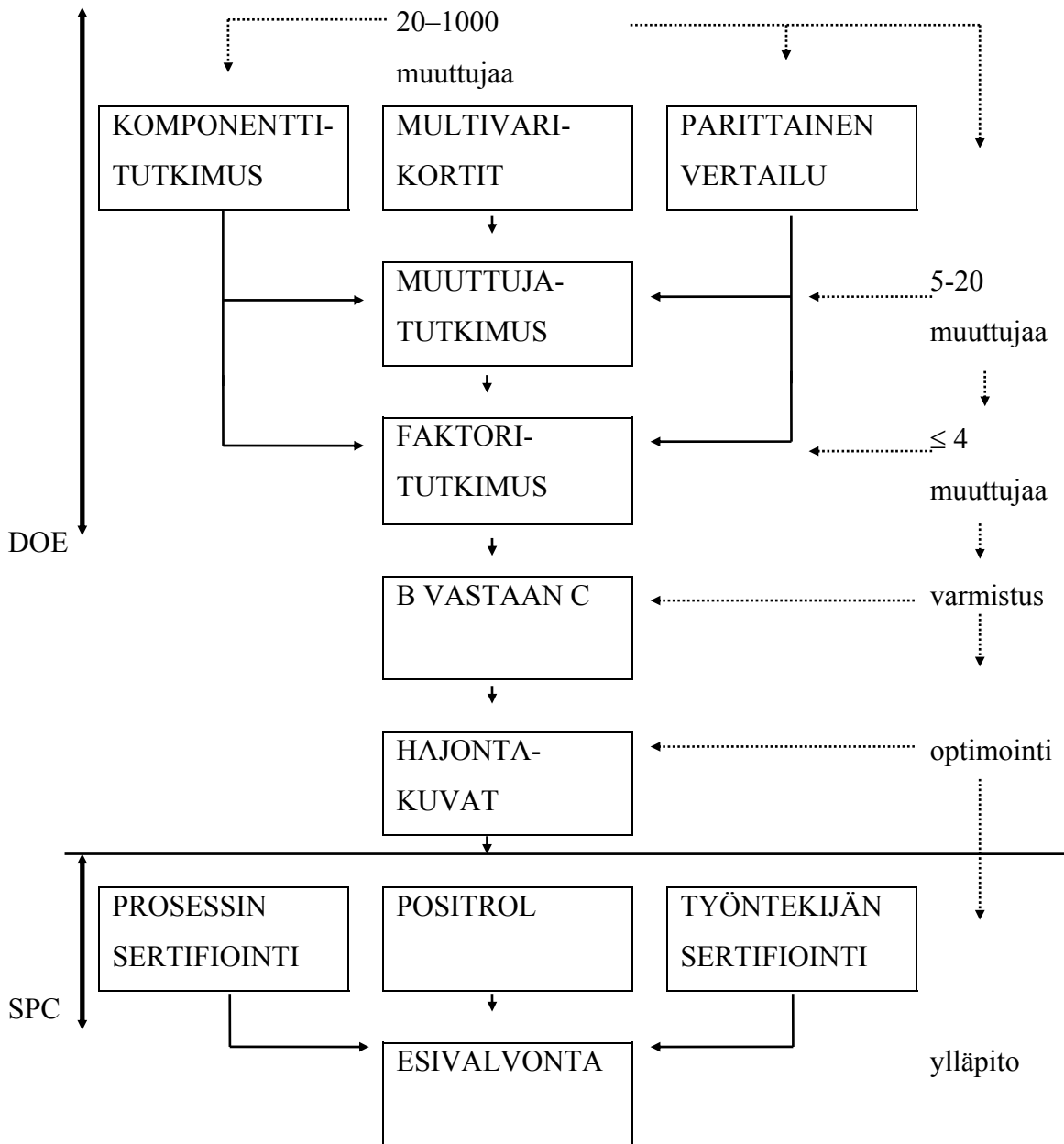
Jokaisessa kolmessa vaihtoehdossa (askel 6) palauta komponentti alkuperäiselle paikalleen hyvään ja huonoon yksilöön (ennen askelta 5) varmistaaksesi, että alkuperäiset olosuhteet toistetaan. Toista askel 5 ja 6 seuraavaksi tärkeimmillä komponenteilla B, sitten C, sitten D, jne., jos jokaisen komponentti vaihdon tulokset ovat 6(a) tai 6(b). Yksittäisen tekijän aiheuttama muutos tuloksiin (hyvä ja huono kokoonpano) kirjataan ylös tekijämatriisiin.

Loppujen lopuksi punainen X-perhe löydetään, kun saadaan täysin käänteinen tulos tietyn komponentin vaihdosta. Vaihtoehtoisesti saattaa olla muutama pinkki X tai vaalea pinkki X-komponenttiperheitä, jos on muutama osittain käänteistä tulosta.

Tehdään varmistuskoe, jossa tärkeiden muuttujien korkeat (hyvät) tasot testataan loppujen komponenttien alhaisten (huonojen) tasojen kanssa - ja päinvastoin. Tällä varmistetaan onko täydellinen käänteinen ilmiö tapahtunut. Jos on, tärkeät muuttujat on saatu kiinni, ja loppujen osalta voidaan kustannuksia vähentää.

Komponenttitutkimus on vain osa Shainin menetelmää. Kuvassa 9 on esitetty yleisimmin käytetyt Shainin menetelmän tekniikat.

**Kuva 21.** Shainin-menetelmän tekniikat (Karjalainen 1991).



## 1.9 Teoriasta käytäntöön

### 1.9.1 Laatukäsikirja

Laatujärjestelmän sertifioi ulkopuolinen sertifioija, joka myöntää laatusertifikaatin. Lisäksi sisäisellä auditoinnilla arvioidaan kaikkien järjestelmien tasoa ja toimivuutta. Näissä käsittelyissä muodostuneet dokumentit ja ohjeet muodostavat laatukäsikirjan.

Laatukäsikirjassa määritellään tehtaalla käytössä oleva laatujärjestelmä. Laadunhallintajärjestelmä kuvaa ja ohjeistaa prosesseja ja toimintoja, joita tarvitaan laatupolitiikan toteuttamiseksi. Tämä kuvataan kolmentasoisilla asiakirjoilla:

1. Laatukäsikirja
2. Toimintokohtaiset menettelytapakuvaukset
3. Yksityiskohtaiset valmistusprosessien kuvaukset, työohjeet, spesifikaatiot jne.

Toimintokohtaisissa menettelytapakuvauksissa kuvataan laatuun liittyvien prosessien kulku sekä niihin liittyvät vastuun- ja työnjaot. Nämä koskevat yleensä koko organisaatiota, mutta joskus vain tiettyä tuoteryhmää tai organisaation osaa.

Kolmannen tason muodostavat melko yksityiskohtaiset ohjeet, luettelot ja kaaviot joissa on kuvattu yksittäisen toiminnon tai prosessin suoritustapa, valvonta ja laatukriteerit. Näitä ovat esimerkiksi valmistusprosessien kuvaukset.

Laatukäsikirjan hyväksyy yleensä yhtiön toimitusjohtaja. Menettelytapakuvaukset hyväksyvät kyseessä olevasta toiminnosta vastaavat henkilöt. Yksityiskohtaiset ohjeet hyväksyy kunkin toiminnon päällikkötasoinen vastuhenkilö.

Kaikki asiakirjat tarkastetaan ja uusitaan uudella versionumerolla vähintään viiden vuoden välein.

Kemira Pigmentsillä on käytössä ISO 9000 ja ISO 14001 standardit, ja laatujärjestelmä nojautuu näihin. Lisäksi käytössä on OHSAS 18001 turvallisuusstandardi (Laatukäsikirja).

### 1.9.2 Suunnittelu ja kehittäminen

Suunnittelu ja kehittäminen jakautuvat kahteen osa-alueeseen: teknologian kehittäminen ja tuotekehitys. Teknologian kehittäminen kattaa prosessin kaikki osa-alueet. Tuotekehitysprojektien aikana tehdään yhteistyötä asiakkaan kanssa. Tällä varmistetaan se, että tuote sopii asiakkaan tarpeisiin. Organisaatioiden välistä yhteistyötä

koordinoidaan projektien ohjausryhmissä. Kustakin projektista laaditaan projektisuunnitelma, jota käsitellään säännöllisesti ohjausryhmissä.

Tuotekehittäjät kokoavat ja arvioivat asiakkailta ja tehtaan sisältä saatavat tuotteeseen liittyvät tiedot. Tavoitespesifikaatiot käsitellään ja hyväksytään asiakashallintaprosessin ohjausryhmässä. Lopulliset spesifikaatiot hyväksyy siihen valtuutettu henkilö. Tulokset kuvataan tutkimusraporteissa, työselostuksissa ja projektien pöytäkirjoissa. Merkittävimmät tuotevaatimukset ym. käsitellään ohjausryhmän kokouksissa ja päätökset dokumentoidaan kokospöytäkirjoihin. Tuotekehitystyötä valvotaan suorittamalla katselmus ennen seuraavaan kehitysvaiheeseen siirtymistä. Tässä yhteydessä tarkastetaan että tuotekehitys vastaa projektisuunnitelmassa annettuja vaatimuksia (Kemira Pigments laatukäsikirja).



## 2. kiteytymiskinetiikka

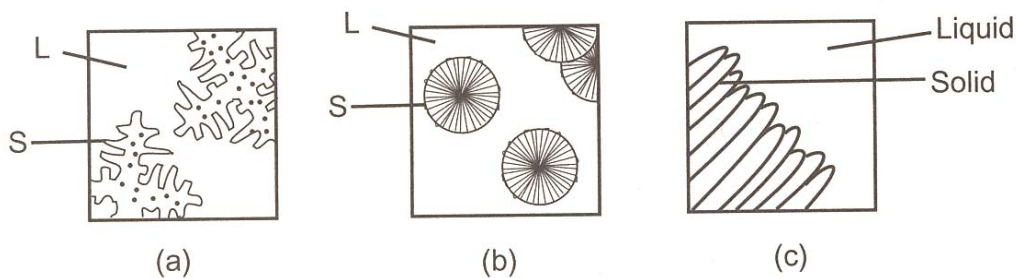
Faasimuutos sulasta tilasta kiteiseen tilaan voi tapahtua kahdella eri prosessilla:

- ydintymisellä
- kiteenkasvulla

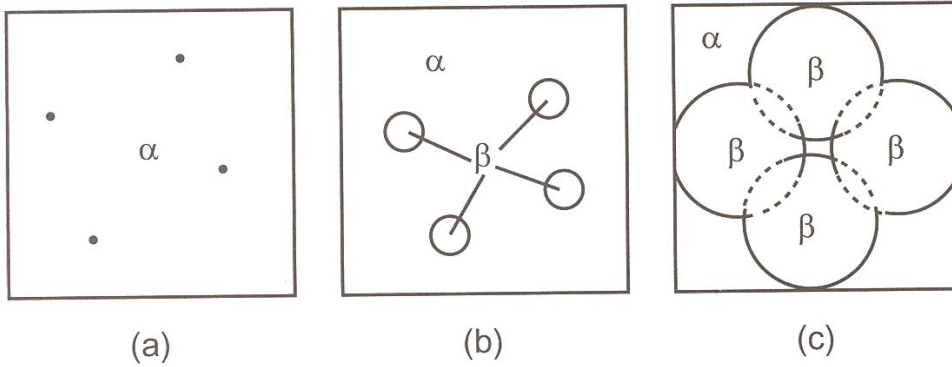
Uuden faasin ytimet kasvavat alkuperäisen faasin kustannuksella. Kasvu nesteessä voi olla anisotroopista. Paljon erilaisia geometrisiä mikrorakenteita voi muodostua. Ydintyminen nestemäisistä metalleissa muodostaa dentriittimäisiä kiteitä, kun taas eutektisissa yhdisteissä muodostuu kerrosmaisista tasorakenteita. Nestemäiset polymeerit kiteytyvät yleensä pallomaisiksi partikkeleiksi.

Dentriittien muodostuminen on seurausta puhtaasti termodynaamisesta ilmiöstä. Kasvun aikana kiteestä vapautuu lämpöä, joka nostaa lämpötilaa. Kiteen eteen muodostuu negatiivinen lämpötilagradientti, joka suosii diffuusiota. Muodostuu väylä, jonka kautta lämpöä poistuu nopeasti, ja kasvaa dentriittejä (Papon, P, Leblond, J & Meijer, P.H.E 2002).

**Kuva 22.** Kiteen eri kasvutapoja. Kohdassa (a) on dentriittinen, (b) pallomainen, (c) tasomainen kiteenkasvu (Papon et al 2002).



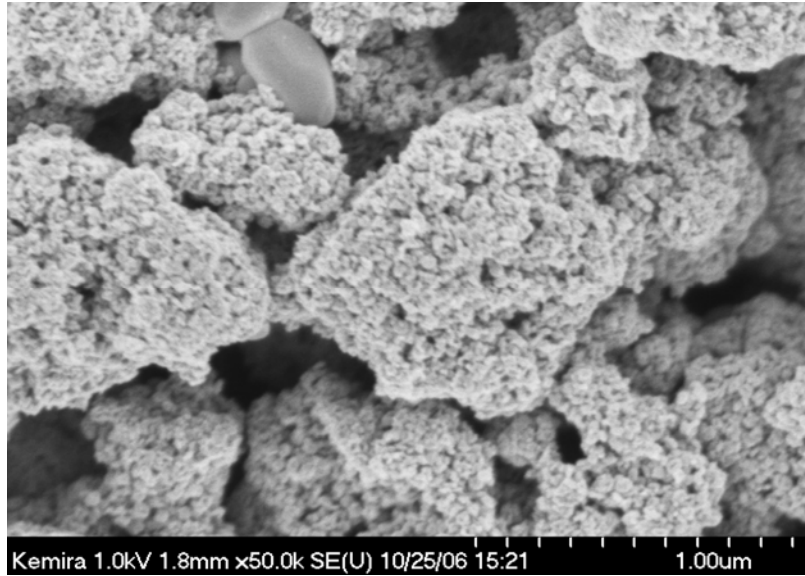
**Kuva 23.** Ydintyminen ja kiteenkasvu. a) Nopea kiteytyminen faasista  $\alpha$  faasiksi  $\beta$ , b) faasin  $\beta$  kiteiden kasvu ja c) faasin  $\beta$  kiteiden kasvu pysähtyy (Papon et al, 2002).



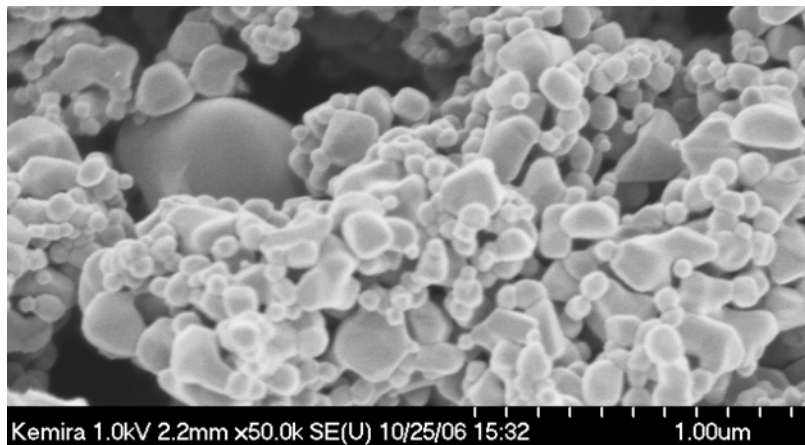
Seuraavista SEM-kuvista nähdään selvästi anataasin muuttuminen rutiiliksi. Ensimmäisessä kuvassa on rutiilia vain 2,9 %. Kuvassa näkyy ylhäällä rutiilia, mutta kaikki muu on anataasia. Seuraavassa kuvassa pienet pyöreät pallot ovat anataasia ja suuremmat kiteet rutiilia. Viimeisimmässä kuvassa kiteet ovat rutiilia, ja anataasia on enää hyvin vähän.

**Kuva 24.** Näytesarja (a, b ja c) panoksen Panos 3 näytteestä 1, jonka rutiloitumista on seurattu lämpötilassa 990 °C. Rutiiliprosentit ovat a) 2,9 %, b) 53,2 % ja c) 99,7 %.

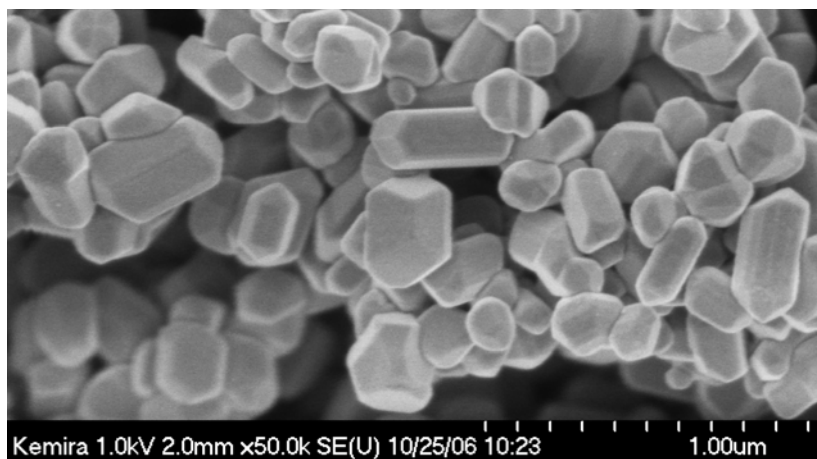
a)



b)



c)



Tarkastellaan yksittäisen ytimen kasvaa. Tietyn koon saavuttamisen jälkeen ydin yrittää vallata suuremman tilan, mutta sen kasvu estyy. Ottaakseen tämän huomioon, Avrami esitti kiteelle laajennetun tilavuusfraktion

$$\Phi_x = V_e^\beta / V_0 \quad (2.1)$$

missä  $V_e^\beta$  = uuden faasin kiteiden tilavuus mikäli ne voivat kasvaa ilman muiden kiteiden tulemistä esteeksi, ja  $V_0$  = faasin kokonaistilavuus.

Teoreettisesti  $\Phi_x$  voisi kasvaa suuremmaksi kuin kokonaistilavuus ja jokainen ydin voisi kasvaa myös äärettömän ajan. Tällainen tilanne on mahdoton edellä olevan mukaan. Uusi parametri otetaan käyttöön: todellinen tilavuudenfraktio, joka ottaa huomioon kiteytyneen aineen määrän ja huomioi kasvuesteen

$$\Phi = V^\beta / V_0 \quad (2.2)$$

missä:  $V^\beta$  = uuden faasin  $\beta$  todellinen tilavuus.

Avramin mukaan kun tilavuus  $dV_e^\beta$  ytimiä kasvaa, systeemissä vain alkuperäinen faasi  $\alpha$  tukee kiteytymistä. Tämän johdosta voimme kirjoittaa:

$$(1 - V^\beta / V_0) dV_e^\beta = dV^\beta \quad (2.3)$$

josta integroimalla saadaan

$$\log(1 - V^\beta / V_0) = - V_e^\beta / V_0 \quad (2.4)$$

ja edelleen

$$\Phi = 1 - \exp(-\Phi_x) \quad (2.5)$$

Tämä on yksi esitysmuoto Avrami-yhtälöstä.

$\Phi$  ja  $\Phi_x$  ovat ajan  $t$  ja lämpötilan  $T$  funktioita.

On olemassa kaksi äärimmäistä tilannetta:

- jos  $\Phi_x \gg 1$ ,  $\Phi = 1$ , faasimuunnos on täydellinen
- jos  $\Phi_x \approx 0$ ,  $\Phi = 0$ , kiteytyminen ja muunnos ovat vasta alkamassa

Avrami-yhtälö havainnollistaa kiteytymisen eksponentiaalista luonnetta. Kun kasvu ympyränmuotoisilla kiteillä tapahtuu kontrolloidusti jatkuvalla massan siirrolla rajapintaan, kasvaa säde  $r(t)$  lineaarisesti kasvunopeudella  $G$ .

$$G = dr/dt \quad (2.6)$$

Kiteytyminen ajan hetkellä  $\tau$  tapahtuu kriittisestä säteestä  $r^*$  alkaen, saadaan:

$$r - r^* = G (t - \tau) \quad (2.7)$$

Jos  $r \gg r^*$  ja  $\tau = 0$ , on kiteiden tilavuus

$$V_e^\beta = 4\pi / 3 G^3 t^3 = K_3 t^3 \quad (2.8)$$

Jos oletetaan, että järjestelmässä on  $N_n$  kidettä ja kiteenkasvu tapahtuu samaan aikaan on 0, tilavuusfraktio  $\Phi_x$  näille kiteille:

$$\Phi_x = N_n V_e^\beta / V_0 \quad (2.9)$$

Jos  $I(\tau)$  kuvaa ydintymisnopeutta,  $I d\tau$  kiteet muodostuvat ajan  $d\tau$  kuluessa. Kiteet kasvavat ja niiden tilavuus  $V_e^\beta$  ajan  $t$  kuluttua:  $V_e^\beta = K_3 (t - \tau)^3$  ( $r \gg r^*$ ). Tästä saadaan

$$\Phi_x = I / V_0 \int_0^t V_e^\beta I d\tau = K_3 / V_0 \int_0^t (t - \tau)^3 I(\tau) d\tau \quad (2.10)$$

Jos oletetaan, että  $I$  on riippumaton ajasta vakio, saadaan integroimalla

$$\Phi_x = K_3 I t^4 / 4V_0 \quad (2.11)$$

Josta saadaan edelleen

$$\Phi = 1 - \exp(-K_3 I t^4 / 4V_0) \quad (2.12)$$

Jos ydintyminen on ajan funktio  $I \propto C^{st} t^{\alpha}$ ,  $\Phi$  voidaan kirjoittaa kaavan (10) perusteella:

$$\Phi \propto 1 - \exp(-K t^n) \quad (2.13)$$

Missä K on vakio, joka riippuu lämpötilasta ja myös geometriasta G:n kautta (kaava 2.6). Yhtälö on Avrami- yhtälön yksi esitysmuoto.

- Jos  $I$  on ajan suhteen vähenevä funktio ( $\alpha < 0$ ), silloin  $n < 4$
- Jos  $I$  on ajan suhteen kasvava funktio ( $\alpha > 0$ ), silloin  $n > 4$

Eksponentti  $n$  on ns. Avramin eksponentti, joka kuvaa faasimuunnoksen mekanismia.

Jos kiteen kasvu ei ole pallomainen ja prosessi rajapinnan kontrolloima, eksponenttia pitää modifioida. Jos kiteytyminen tapahtuu pinnan läpi, jonka säde on  $r$ , niin sen tilavuus kasvaa verrannollisena  $r^2$ , ja saadaan  $V_e^{\beta} = K_2 t^2$ . Jos ydintyminen  $I$  on vakio,  $n$  on 3. Jos se on nopeasti vähenevä ajan funktio  $t^{-1}$ , niin  $n = 2$ . Levyn tapauksessa, jossa kasvu tapahtuu pinnoilla,  $V_e^{\beta} = K_1 t$  ja  $n = 2$  vakioiselle kiteenkasvulle.

Toinen kasvuprosessi on diffuusion kontrolloimaa. Kiteiden koko kasvaa verrannolliseen  $t^{1/2}$ :een ja tilavuus  $t^{3/2}$ :een

Pallomaisille kiteille joilla on vakio ydintymisnopeus,  $n = 5/2$  ja jos ydintyminen on nopeasti vähenevä ajan funktio  $I \propto t^{-1}$  ja  $n = 3/2$  (Papon, Leblond, Meijer, 1999).

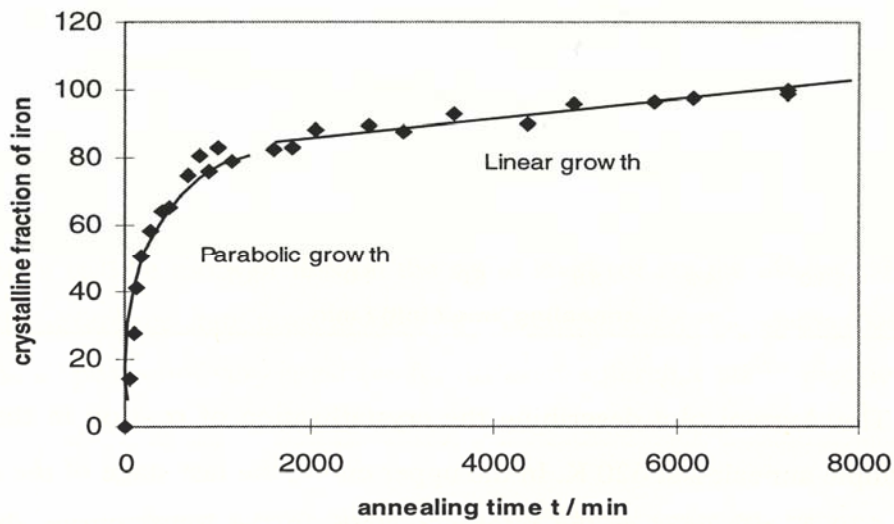
**Taulukko 5.** Avramin eksponentin erilaiset kasvutavat ja geometria (Papon, at al 2002).

	Geometria	kiteytymistyyppi	n
Rajapinta kontrolloitu	Taso	nopeasti loppuva	1
	Sylinteri	nopeasti	2

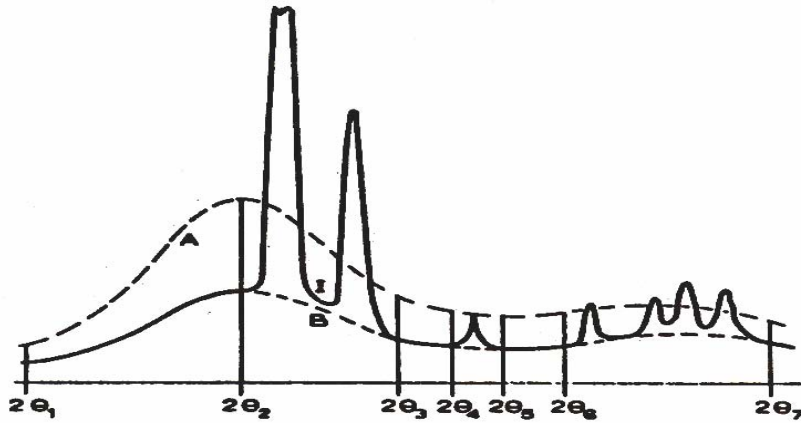
		loppuva	
kasvu	Pallo	nopeasti loppuva	3
	Pallo	Tasainen taso	4
Diffuusio	Taso	nopeasti loppuva	1/2
	kontrolloitu Sylinteri	nopeasti loppuva	1
kasvu Pallo		nopeasti loppuva	3/2
	Pallo	Tasainen taso	5/2

Avramin eksponentti, joka kuvaa kiteen kasvua, löydetään mittaamalla muodostuvan faasin fraktio.

**Kuva 25.** Parabolinen kasvu ( $n = 1/2$ ), ja lineaarinen kasvu ( $n = 1$ ) (Hiltunen 1999).



**Kuva 26.** Röntgendiffraktiogrammi, josta nähdään kiteisten faasien heijastusten erottaminen amorfisen faasin spektristä (Hiltunen 1999).



## 2.1 Avrami – kinetiikan sovellutus isoteremiselle lämpökäsittelylle

Pyritään seuraavassa jakamaan aktivaatioenergia erilaisiin osiin eri mekanismeihin liittyen

$E_{tot}$  = koko mekanismin aktivaatioenergia;

$E_n$  = ydintymiseen liittyvä aktivaatioenergia;

$E_d$  = diffuusioon liittyvä aktivaationenergia;

$E_{G1}$  = kasvuprosessiin 1 liittyvä aktivaationenergia;

$E_{G2}$  = kasvuprosessiin 2 liittyvä aktivaationenergia;

Ydintymisnopeus  $a$  voi olla vakio, nolla, kasvava tai vähenevä. Muodostuvien partikkelien muototekijä  $b$  voi saada arvoja

- $b=1$  yksidimensionaalinen kasvu
- $b=2$  kaksidimensionaalinen kasvu
- $b=3$  kolmidimensionaalinen kasvu

Indeksit  $a$  ja  $b$  voidaan yhdistää aktivaatioenergiaan seuraavasti





- $n=a+b$  kun tapahtuu lineaarista kasvua  $k$
- $E_c = (aE_n + bE_g) / (a+b)$

- $n=a+b/2$  parabolisen kasvun alueella
- $E_c = (aE_n + (b/2)E_d) / (a+b/2)$

Aikavakiolle  $f$ , joka liittyy yhteen lämpötilan ja aktivaatioenergian saadaan

$$f = f_0 \exp(-E_c/RT)$$

Avrami-yhtälö saa nyt muodon

$$x(t) = 1 - \exp(-(t/f)^n)$$

2.2 TiO<sub>2</sub>:n rutiloitumisen kinetiikan mallintaminen kalsinoinnissa käytettäessä jatkuvaa lämpötilan nostoa

Avrami-kinetiikkaan perustuvat kinetiikkamallit on tehty Suzukin ja Tukudan esittämien yhtälöiden pohjalta. Mallinnus koskee rutiilin muodostumista kalsinoinnin aikana (Suzuki et al 1969).

Avramin eksponentin arvona käytetty  $n = 1$

$$d\alpha/dt = (1 - \alpha)k_{mean} \exp(zE) \quad \text{kun} \quad z = (1/T_{mean} - 1/T)/R$$

Yhtälöissä

- $\alpha$  rutiilipitoisuus
- $t$  aika
- $T$  lämpötila
- $R$  kaasuvakio (= 8,314 J/K mol)

- $T_{mean} = 835 \text{ }^\circ\text{C} (= 1108,15 \text{ K})$  vakio
- $k_{mean} = 0,3796$  reaktion keskimääräinen nopeus
- $E = 383895,7 \text{ J/mol}$  aktivoitumisenergia

### 3. Mittausmenetelmät

Tämän työn kalsinoinneissa saatujen pigmenttien ominaisuuksia tutkittiin eri tutkimusmenetelmillä. Niihin kuuluivat röntgendiffraktio, jolla määritetään rutiilipitoisuuksia ja elektronimikroskopia, jolla tarkastellaan yksittäisten hiukkasten kokoa ja muotoa. Kiderakenteen ja hilamittojen avulla näyte voidaan identifioida tarkasti ja hilamittojen muutokset kertovat näytteen sisäisestä tilasta, esim. jäännösjännityksistä tai seostuksesta. (Hynnä, 2007). Tässä työssä seurattiin erityisesti  $\text{TiO}_2$ :n faasimuutosta anataasista rutiiliksi.

#### 3.1 Elektronimikroskopia

Elektronimikroskoopissa toisin kuin valomikroskoopissa käytetään valon sijasta elektroneja.

Elektronimikroskooppeja on kahta eri tyyppiä:

- läpäisyelektronimikroskooppi (TEM) ja
- pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

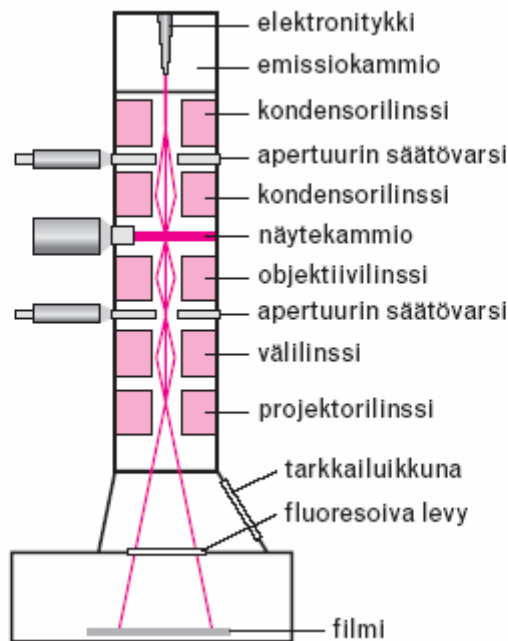
Läpäisyelektronimikroskoopissa näyte asetetaan verkkonaiseen näytteenpitimeen, ja näytteen läpi ohjataan elektronisuihku. Pyyhkäisy-mikroskoopissa saadaan näytteestä kuva sen pinnasta irtoavien tai heijastuvien elektronien avulla. Pintaa pyyhkitään ohjatusti edestakaisin kapealla elektronisuihkulla (Young, Freedman 2000).

##### 3.1.1 Läpäisyelektronimikroskooppi (TEM)

Elektronimikroskoopin elektronitykistä kiihdytetyt elektronit kuljetetaan mikroskooppiin. Tyypillisesti elektroneja kiihdytetään 50 – 100 kV potentiaalierolla (Young et al 2000). Elektronit etenevät tyhjiössä, ja niiden ohjaamiseen käytetään sähkömagneettisia linsejä. Linssien polttoväliä voidaan muuttaa säätämällä magneettikenttää käämissä kulkevan virran avulla. Näytteen jälkeen mikroskoopissa on näytteestä kuvan muodostava objektiivilinssi. Välinssien avulla objektiivilinssin muodostamaa kuvaa voidaan suurentaa. Vaikka elektronien aallonpituus olisi 0,01 nm, niin silti resoluutio harvoin on parempi kuin 0,5 nm

(Young et al 2000). Kuvanmuodostuksessa käytetään lähellä optista akselia kulkevia elektroneja. Elektronisuihkun reunalla kulkevat elektronit poistetaan rajoittimien (apertuuri) avulla. Objektiiviapertuuri on mikroskoopin tärkein rajoitin. Sen läpimitta on yleensä noin 10–50  $\mu\text{m}$ . Pieniläpimittainen objektiiviapertuuri rajoittaa pienillä suurennoksilla tarkastelualuetta. (Hiltunen et al 2003).

**Kuva 28.** Läpäisyelektronimikroskoopi (Hiltunen et al 2003).



Kuvan kontrastiin vaikuttaa elektronien käyttäytyminen näytteessä. Kaiken energiansa törmäyksessä luovuttavat elektronit ovat absorboituneita. Osittain energiaa luovuttavat elektronit ovat epäelastisesti sironneita. Elektronit jotka eivät luovuta energiaa, mutta muuttavat suuntaansa, ovat elastisesti sironneita. Epäelastinen sironta on huomattavin kontrastin aiheuttaja.

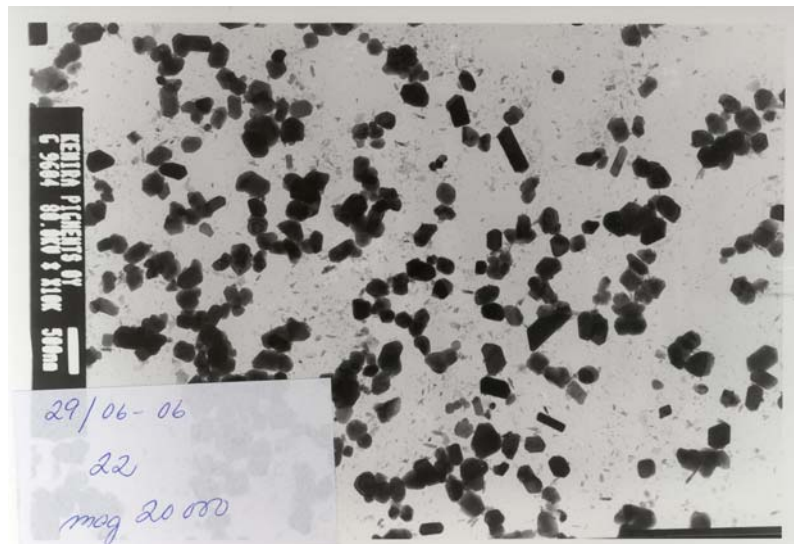
Näytteen tietyssä alueessa tapahtuva sironta riippuu näytteen (fysikaalisesta) tiheydestä ja näytteen paksuudesta. Sironnan määrä on suoraan verrannollinen massatiheyteen (massa pinta-alaa kohti). Pienintä etäisyyttä, jolla pistemäiset kohteet voidaan erottaa toisistaan, kutsutaan erotuskyvyksi. Pienillä apertuureilla kontrastia voidaan lisätä, mutta silloin erotuskyky heikkenee. Läpäisyelektronimikroskoopilla on mahdollista päästä miljoonakertaiseen ( $10^6$ ) suurennukseen ja noin 2 nm erotuskykyyn. Näytettä voidaan katsoa fluoriloisteaineella päällystetyltä levyllä (sinkkisulfidi), joka lähettää näkyvää valoa elektronisuihkun osuessa siihen. Kuvia voidaan

tallentaa elektronien energialle sopivalle filmille. Kuituoptiikkaa ja fotokatodia käyttämällä kuva voidaan siirtää mikroskoopin ulkopuolelle, kuten tietokoneen muistiin (Hiltunen 2003).

Muunneltavat suureet elektronimikroskoopissa on asetettava yhteensopiviksi, koska myös kuvaustavan ja käytettävän suurennoksen valinta vaikuttavat käytettävän tallennusmateriaalin valintaan. Valoisakenttäkuvaus ja pimeäkenttäkuvaus ovat peruskuvamenetelmiä. Valoisakenttäkuvauksessa kuva muodostetaan näytteen läpi siroamatta kulkeneiden elektronien avulla ja pimeäkenttäkuvauksessa sironneita elektroneita käyttäen.

Kuvausta varten säädetään aluksi mahdollisimman heikko elektroni-intensiteetti ja siihen liittyvä valotusaika. Tämän jälkeen elektronisuihku siirretään kuvausalueen ulkopuolelle ja kasvatetaan intensiteetti sellaiseksi, että kuva voidaan fokusoida. Kun etäisyys säädetään sivusuunnassa kuvattavaan kohteeseen ja käynnistetään matala annoskuvaus, elektronisuihku asettuu esisäädettyyn intensiteettiin kuvauskohteen siirtyessä sähkömagneettisten poikkeuskelojen avulla kuva-alueen keskelle (Hiltunen et al 2003).

**Kuva 29.** TEM-kuva perusvalmennuksella tuotetusta näytteestä, jota on lämpökäsitelty 950 °C:ssa ilman ilmapuhallusta (~0,0 l/min).

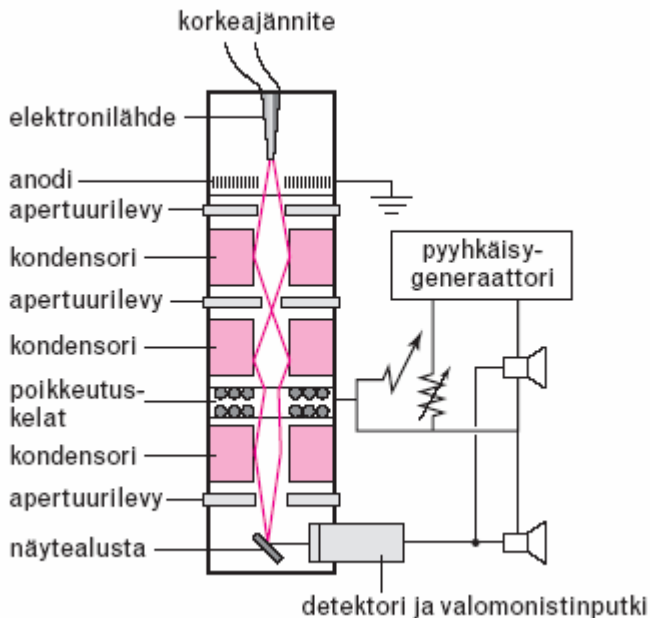


### 3.2.2 Pyyhkäisyelektronimikroskooppi (SEM)

Pyyhkäisyelektronimikroskoopissa elektronisuihkulla pyyhitään ohjatusi edestakaisin näytteen pintaa pitkin. Erotuskyky määräytyy näytteen pinnalle fokusoidun elektronisuihkun koon ja kirkkauden mukaan. Elektronisuihku tunkeutuu näytteeseen ja sitoutuu näytteessä noin mikrometrin kokoiselle vaikutusalueelle riippuen kiihdytysjännitteestä ja näytteen tiheydestä. Näyte voi olla paksu, koska elektronien ei tarvitse läpäistä sitä. Pääosin näytteen pinnan epätasaisuudesta riippuu näytteen pinnasta irtoavien sekundaarielektronien määrä. Myös elektronien osumiskulma näytteeseen vaikuttaa elektronien kimpoamiseen pinnasta (Young & Freedman 2000). Pinnan sisältämien atomien järjestysluvusta riippuu takaisinsirontaelektronien määrä. Korkeilla kiihdytysjännitteillä erotuskyky paranee, mutta elektronien pommituksessa syntyvä lämpö saattaa vaurioittaa näytettä (Hiltunen et al 2003).

Näytteestä muodostetaan kuva käyttämällä kyseiselle emissiolle herkkää ilmaisinta (detektoria). Detektorille kertynyt signaali ohjaa näyttölaitteena toimivan katodisädeputken kuvan valovoimakkuutta ja kontrastia (Hiltunen 2003).

**Kuva 30.** Pyyhkäisyelektronimikroskooppi. (Hiltunen et al 2003).

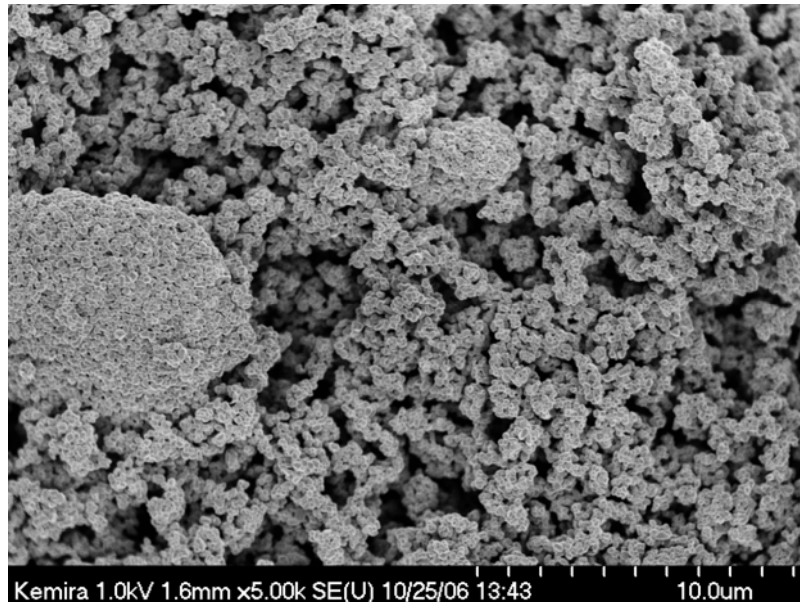


Pinnan korkeuserojen aiheuttamista kontrastieroista muodostuu sekundaarielektroniemissiokuva. Sekundaarielektronin osuessa tuikeaineeseen siitä syntyy valopulssi, joka johdetaan optisesti valomonistinputkelle. Muokattavaksi kuvaksi signaalit kerätään valomonistinputkelta vahvistimien kautta katodisädeputkelle.

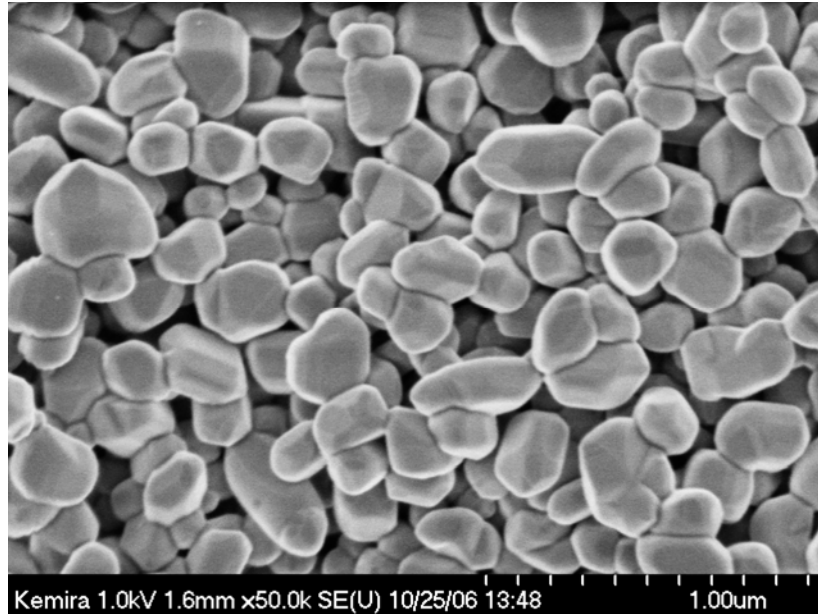
Terävä särmä näkyy sekundaarielektronikuvissa kirkkaana, koska siitä irtoaa enemmän sekundaarielektroneja kuin vastaavilta tasopinnoilta. Korkea kohinataso on ongelmana varautuvissa kuvissa (Hiltunen et al 2003).

Huonosti sähköä johtavien materiaalien pinta voidaan pinnoittaa esimerkiksi hiilellä tai metallilla, jotta sähkönjohtavuus paranisi. Satunnaista taustakohinaa saadaan vähenemään keräämällä jopa satojen pyyhkäistyjen kuvien summa tietokoneeseen. Tällä menetelmällä näytteen yksityiskohdat saadaan erottumaan paremmin kuin kuvattaessa kertapyyhkäisyllä suoraan filmille (Hiltunen et al 2003).

**Kuva 31.** SEM-kuva työssä tutkitusta  $\text{TiO}_2$  näytteestä; panos 2, lämpötila  $920\text{ }^\circ\text{C}$  (5000-kertainen nimellinen suurennos).



**Kuva 32.** SEM-kuva työssä tutkitusta TiO<sub>2</sub> näytteestä; panos 2, lämpötila 920 °C (50 000 kertainen nimellinen suurennos).



### 3.2 Röntgendiffraktio

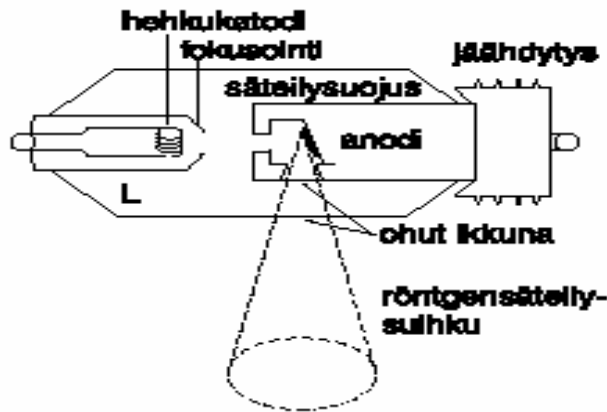
Yleisimmin käytetyt röntgendiffraktio – menetelmät ovat kulmaerotteinen röntgendiffraktio (ADX), energiaerotteinen röntgendiffraktio (EDXD) sekä pienkulmasironna (SAXS).

#### 3.2.1 Röntgensäteily

Röntgensäteily on sähkömagneettista säteilyä jonka aallonpituus on  $10^{-9} - 10^{-12}$  m. Röntgensäteily tuotetaan röntgenputkessa. Röntgenputkessa irrotetaan hehkujännitteellä elektroneja esimerkiksi wolframista valmistetulta katodilta. Anodin ja katodin välinen jännite, noin 10 – 100 kV, aiheuttaa sähkökentän, jossa elektronit kiihtyvät. Osuessaan anodiin elektronit vuorovaikuttavat anodimateriaalin atomien kanssa. Jarruuntuessaan ne menettävät energiaa ja lähettävät sähkömagneettista säteilyä, joka muodostaa röntgensäteilyn jatkuvan spektrin, jarrutussäteilyn. Elektronit voivat osuessaan anodiin irrottaa elektronin anodimateriaalin atomien sisäkuorelta. Tämän aukon täytyessä atomi emittoi korkeataajuisia säteilyä, joka muodostaa röntgensäteilyn

karakteristisen spektrin eli ominaissäteilyn. Elektronin energiasta suurin osa kuluu anodin lämpiämiseen, ja vain noin 1 % muuntuu säteilyenergiaksi. Anodia on jäähdytettävä jatkuvasti joko vedellä tai ilmalla (Young et al 2000).

**Kuva 33.** Röntgenputken rakenne (Holmberg et al 2002).



### 3.2.2 Jatkuva spektri

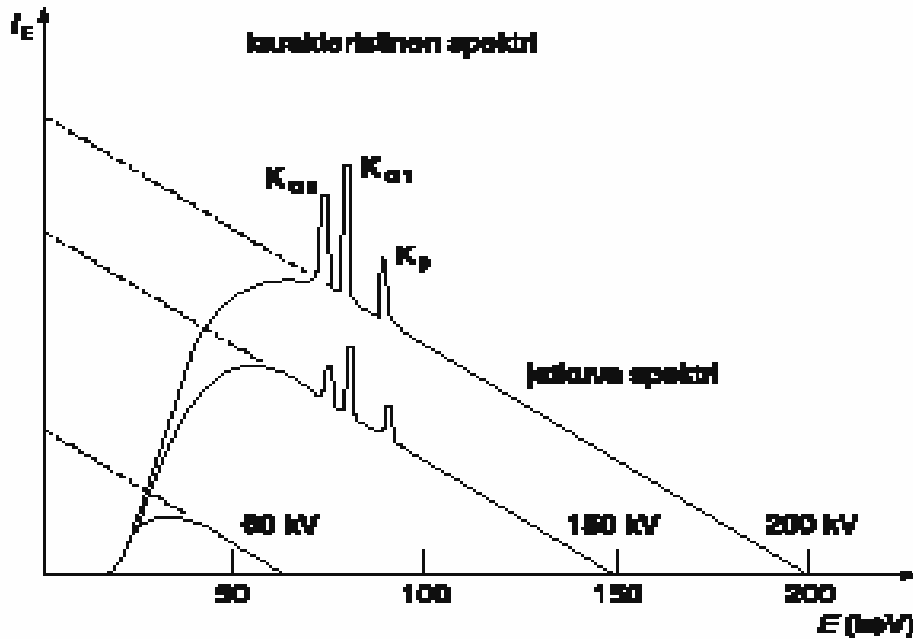
Kun anodin ja katodin välisessä sähkökentässä suurella nopeudella liikkuvat elektronit osuvat anodiin, ne siroavat anodin atomeista ja menettävät liike-energiaansa joko kaiken yhdessä törmäyksessä tai useammassa peräkkäisessä prosessissa. Hidastuessaan ne lähettävät sähkömagneettista säteilyä, jarrusäteilyä. Suurin mahdollinen taajuus saadaan jos elektronin koko liike-energia muuntuu yhdeksi kvantiksi (Hiltunen 2002).

### 3.2.3 Karakteristinen spektri

Elektronin siirtyessä L-kuorelta K-kuorelle saadaan  $K\alpha$ -säteilyä. L-kuorella on kolme alikuorta,  $L_I$ ,  $L_{II}$ ,  $L_{III}$ . Elektroni voi siirtyä K-kuorelle vain  $L_{II}$  ja  $L_{III}$  kuorilta liikemäärämomentin säilymisen vuoksi.



**Kuva 34.** Röntgenputken jatkuva ja karakteristinen spektri (Holmberg et al 2002).



### 3.2.4 Kulmaerotteinen röntgendiffraktio (ADX)

Kulmaerotteinen röntgendiffraktio noudattaa Braggin lakia. Kulmaerotteisessa menetelmässä mitattauskulma  $\theta$  on muuttujana, ja aallonpituus  $\lambda$  valitaan etukäteen. Mittauksessa diffraktioehto (Braggin laki) toteutuu kiteen atomitasojen välisen etäisyyden  $d$  ja heijastuskulman  $\theta$  välillä. Mittauksessa saadaan spektri, jossa vaaka-akselina on sirontakulma  $\theta$  ja pystyakselilla sironneen säteilyn intensiteetti (yleensä mielivaltaisissa yksiköissä) (Hiltunen 1999).

Näytettä ja ilmaisinta voidaan pyörittää vaakatasossa (Callister 2003). Braggin lain mukaan

$$2 d \sin \theta = n \lambda \quad (3.1)$$

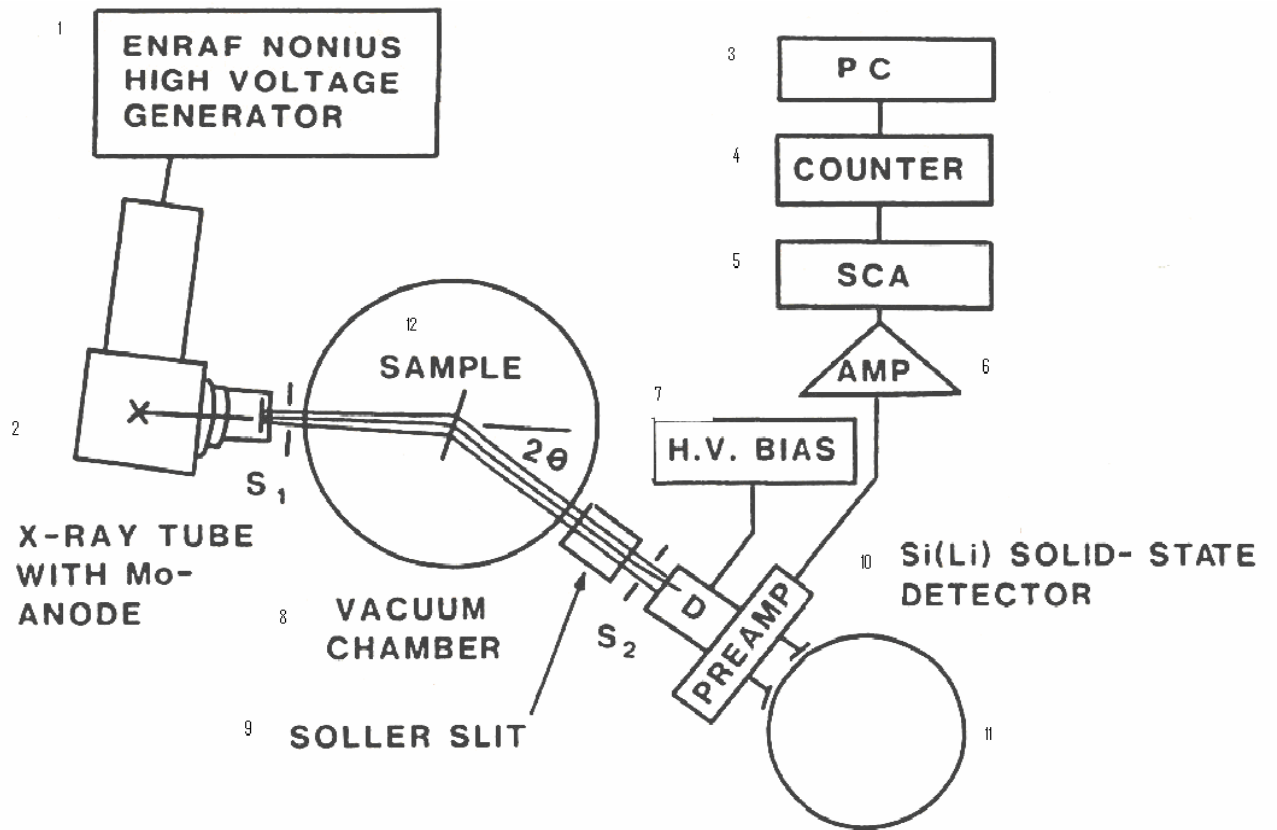
missä:  $d$  = kiteessä olevien tasojen välimatka

$\theta$  = sirontakulma

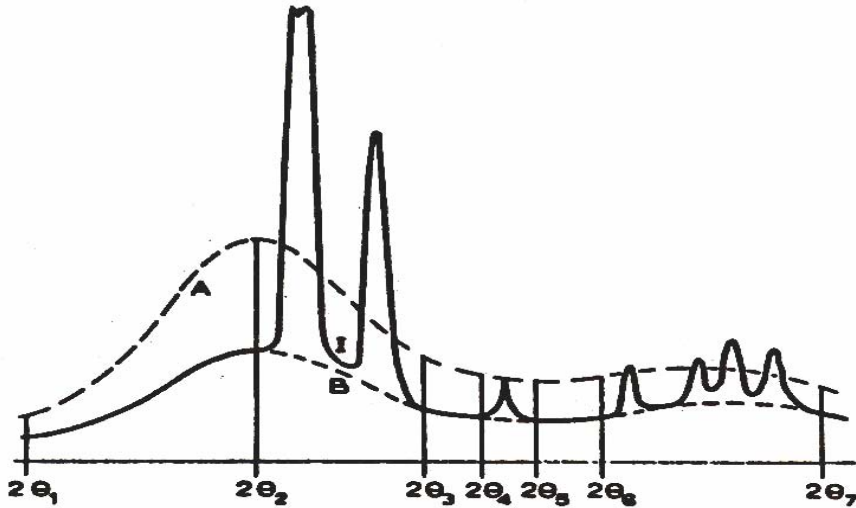
$\lambda$  = säteilyn aallonpituus

$n = \text{kertaluku}$

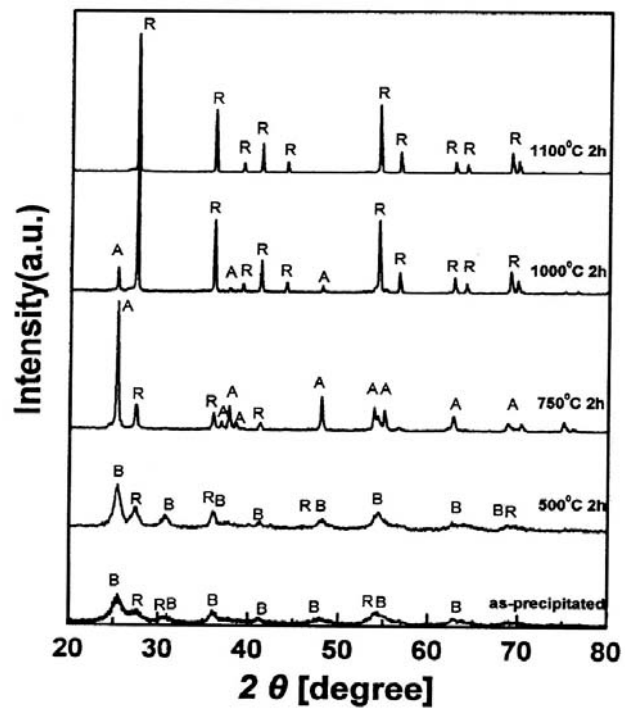
**Kuva 35.** Kulmaerotteinen röntgendiffraktiomenetelmä. 1. korkeajännitegeneraattori, 2. Mo-anodinen röntgenputki, 3. tietokone, 4. laskuri, 5. yksikanavainen pulssinkorkeusanalysaattori, 6. vahvistin, 7. ilmaisimen esijännite, 8. vakuumikammio, 9. soller-rajoitin, 10. Si(Li) – johdeilmaisin, 11. nestetyppisäiliö, 12. näyte (Hiltunen 1999).



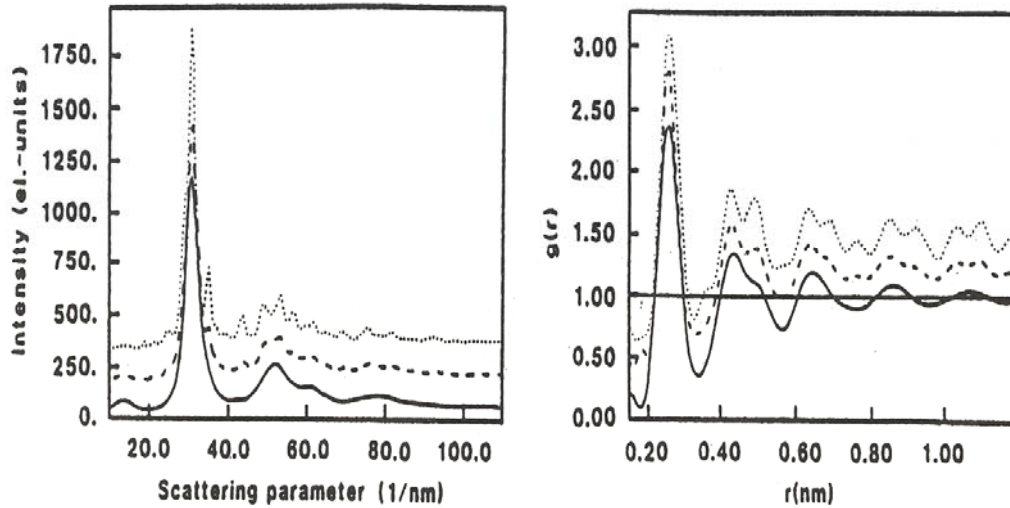
**Kuva 36.** Kulmaerotteisella röntgendiffraktiomenetelmällä mitattu spektri. Kuvassa on amorfinen (---) ja osittain kiteinen (—) (Hiltunen 1999).



**Kuva 37.** Kulmaerotteisella röntgendiffraktiomenetelmällä mitattuja TiO<sub>2</sub> rakenteita: A) anataasia, B) brookiittia ja R) rutiilia (Hoon Lee et al 2005).



**Kuva 38.** Amorfisen ja osittainkiteisen aineen diffraktogrammi kulmaerotteisella röntgendiffraktiolla mitattuna. Vasemmassa kuvassa kulma-arvot on muutettu sirontaparametrin arvoiksi. Oikealla on Fourier – muunnoksesta saatu vastaava parijakautrumafunktio (Hiltunen 1999).



### 3.2.5 Energiaerotteinen röntgendiffraktio (EDXD)

Energiaerotteinen röntgendiffraktiomenetelmä perustuu myös Braggin lakiin. Energiaerotteisessa menetelmässä valitaan heijastuskulma  $\theta$  vakioksi. Mittauksessa diffraktioehto (Braggin laki) toteutuu kiteen atomitasojen välisen etäisyyden  $d$  ja heijastuskulman  $\theta$  välillä. Mittauksessa saadaan spektri, jossa vaaka-akselina on röntgenkvanttien energia ja pystyakselilla sironneen säteilyn intensiteetti (yleensä mielivaltaisissa yksiköissä). Braggin laki voidaan nyt kirjoittaa muodossa

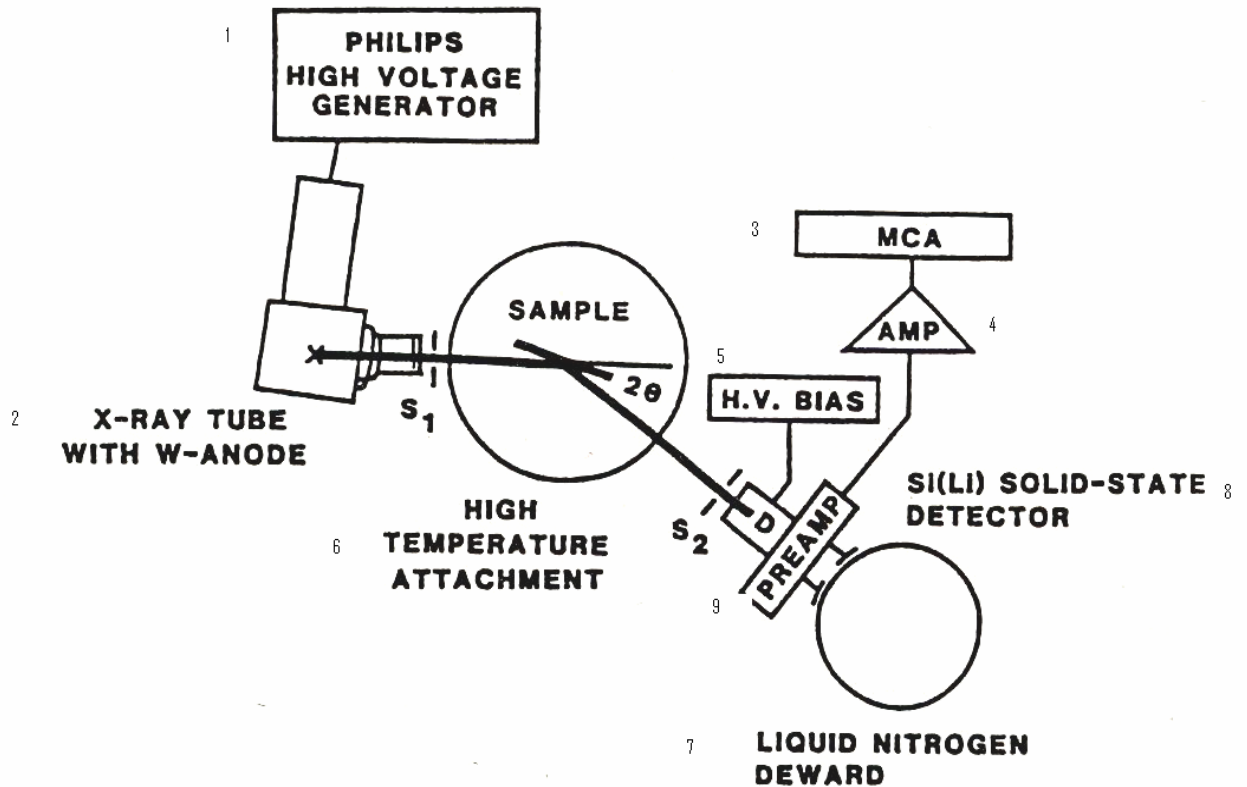
$$2 d \sin \theta = n (h c) / E \quad (3.2)$$

koska  $E = h c / \lambda$ , ja  $\lambda = h c / E$ . Käytettäessä sirontavektoria

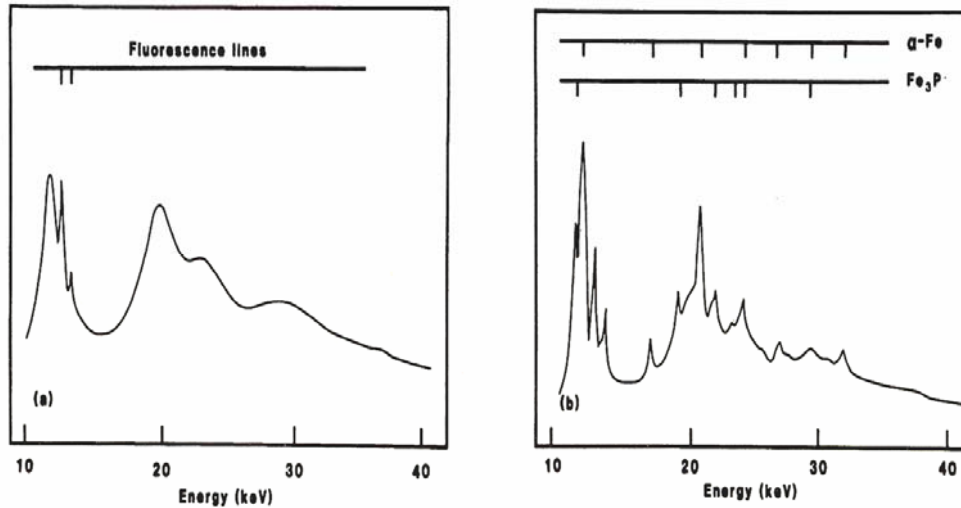
$$k = 4\pi \sin \theta / \lambda \quad (3.3)$$

eri sirontamittaukset saadaan vertailukelpoisiksi ja Fourier-muunnoksen kautta päästään tutkimaan myös radiaalisia atomijakautumia (RDF = Radial Distribution Function) ja parijakautuma funktioita (PDF = Pair Distribution Function; Kuva 10). Kuvassa 12 on a) amorfisen FeP metallilasinäytteen energiaerotteisella röntgendiffraktiolla mitattu spektri ja b) samasta näytteestä lämpökäsittelyn jälkeen mitattu osittainkiteisen rakenteen antama spektri. (Hiltunen 1999)

**Kuva 39.** Energiaerotteinen röntgendiffraktiomenetelmä. 1. korkeajännitegeneraattori, 2. W-anodinen röntgenputki, 3. monikanavainen pulssinkorjausanalysaattori, 4. vahvistin, 5. ilmaisimen esijännite, 6. korkealämpötila lisälaite, 7. nestetyppisäiliö, 8. Si(Li)-johdeilmaisim, 9. ilmaisimen esivahvistin (Hiltunen 1999).



**Kuva 40.** Energiaerotteisella menetelmällä mitattuna a) amorfisen FeP -näytteen diffraktiospektri (ja spektriin kuulumattomat fluoresenssiiviivat) sekä b) osittain kiteisen näytteen diffraktiospektri (Hiltunen 1999).



### 3.3 TSM

TSM (Turbidity Spectrum Method) menetelmällä voidaan määrittää tarkasti pigmentin hiukkaskokojakauma. TSM-menetelmässä mitataan spektrofotometrillä hyvin laimean titaanioksidipartikkeleita sisältävän suspension sameus- eli SFM-spektri. Spektristä ratkaistaan lietteessä olevien partikkeleiden hiukkaskokojakaantuma tarkan, sferoidisille partikkeleiden johdetun valonsirontateorian, ns. T-matriisin, avulla. Suspensio valmistetaan niin laimeaksi, että moninkertaista sirontaa ei tapahdu. Menetelmässä titaanioksidipartikkelit oletetaan prolaattisferoideiksi eli pitkittäissuuntaisiksi pyörähdysoideiksi. (Jalava et al 1998).

Monokromaattinen valo intensiteetiltään  $I_0$ , kulkee läpi tutkittavan näytteen. Kun moninkertainen sironta jätetään huomioimatta, saadaan

$$I = I_0 e^{-\tau(\lambda)L} \quad (3.4)$$

missä  $L$  on optisen polun pituus väliaineessa, ja  $\tau$  on sameus aallonpituudella  $\lambda$ . Valon sirontateorian mukaan sameus, jonka aiheuttaa  $N(q,a)$  kappaletta prolaattisferoidista eli pyörähdyssellipsoidista partikkelia tilavuusyksikköä kohden.  $\tau$  voidaan ilmaista seuraavasti:

$$\tau(\lambda) = N(q,a)C_{ext} (q, a/\lambda_m, n_p/n_m) \quad (3.5)$$

missä  $q$  on pituus/leveys ja  $a$  leveys  $C_{ext} (q, a/\lambda_m, n_p/n_m)$  on sferoidisten partikkeleiden poikkileikkauksen ekstinktiokerroin,  $\lambda_m$  on aallonpituus väliaineessa ( $\lambda/n_m$ ),  $n_p$  ja  $n_m$  ovat taitekertoimet ( $n_p$  on  $\lambda$ :n funktio)

$$\tau(\lambda) = N_{tot} \int_0^\infty \int_0^\infty f(q,a) C_{ext} \left( q, \frac{a}{\lambda_m}, \frac{n_p}{n_m} \right) dq da$$

missä (3.6)

$$f(q,a) = N(q,a) / N_{tot}$$

on normoitu partikkelikokojakautuma ja

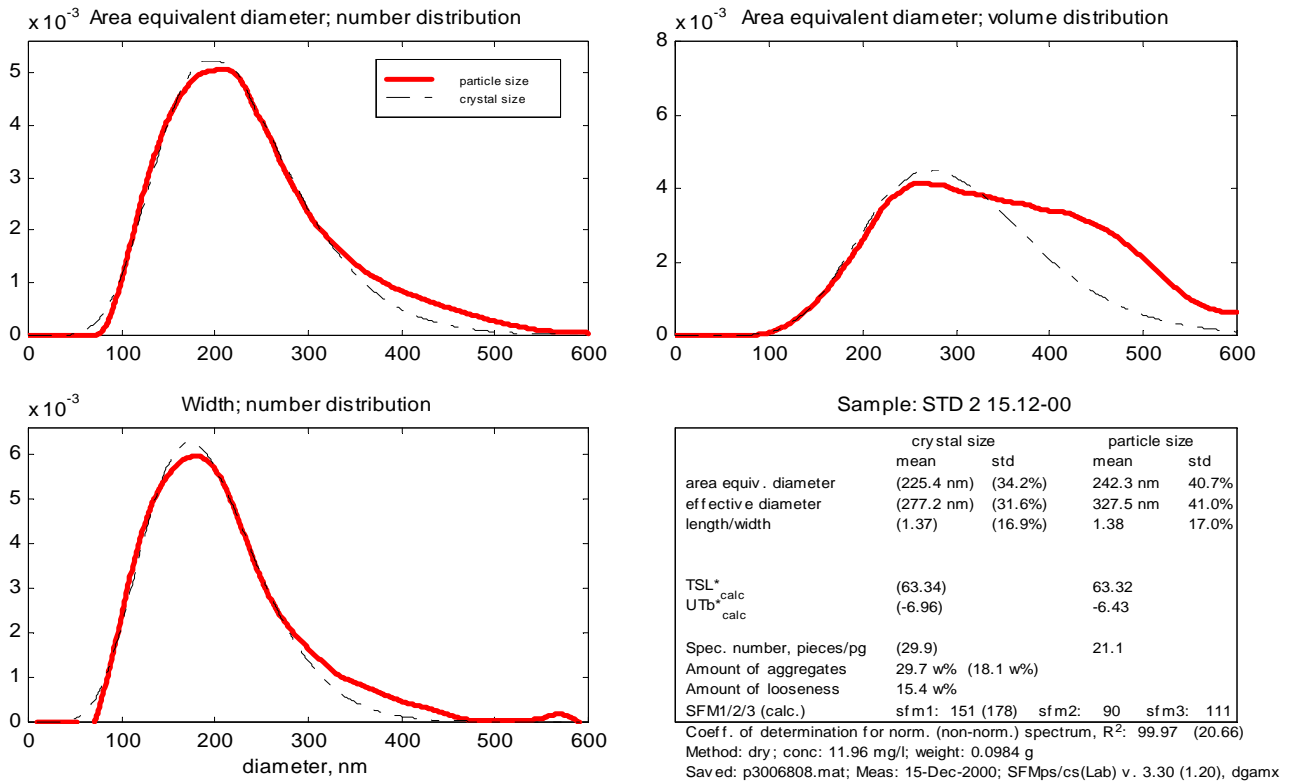
$$N_{tot} = \iint N(q,a) f(q,a) dq da \quad (3.7)$$

partikkelien kokonaismäärä yksikkötilavuudessa (Jalava et al 1998).

**Kuva 41.** SFM-spektrin mittaus.



**Kuva 42.** Erään näytteen hiukkaskokojakaantumätös TSM-menetelmällä määritettynä. Vasemmalla ylhäällä lukumääräjakauma ilmaistuna samapinta-alaisen ympyrän halkaisijalle. Vasemmalla alhaalla hiukkasten leveyden lukumääräjakauma. Oikeassa yläkulmassa tilavuusjakauma samapinta-alaisen ympyrän halkaisijalle. Oikeassa alakulmassa tekstimuotoista informaatiota.



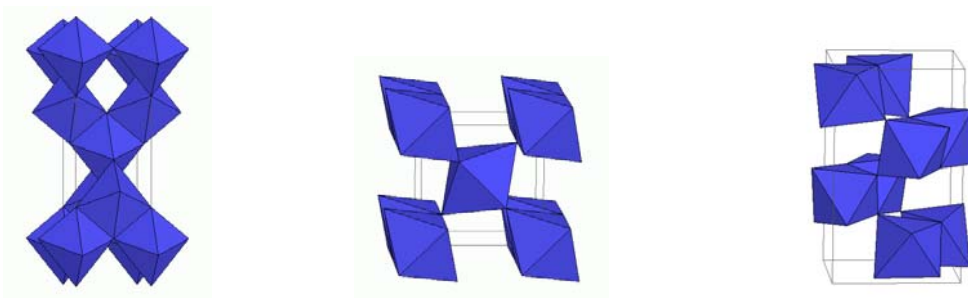


## 4. Näytteet

### 4.1 Titaanidioksidin ominaisuudet

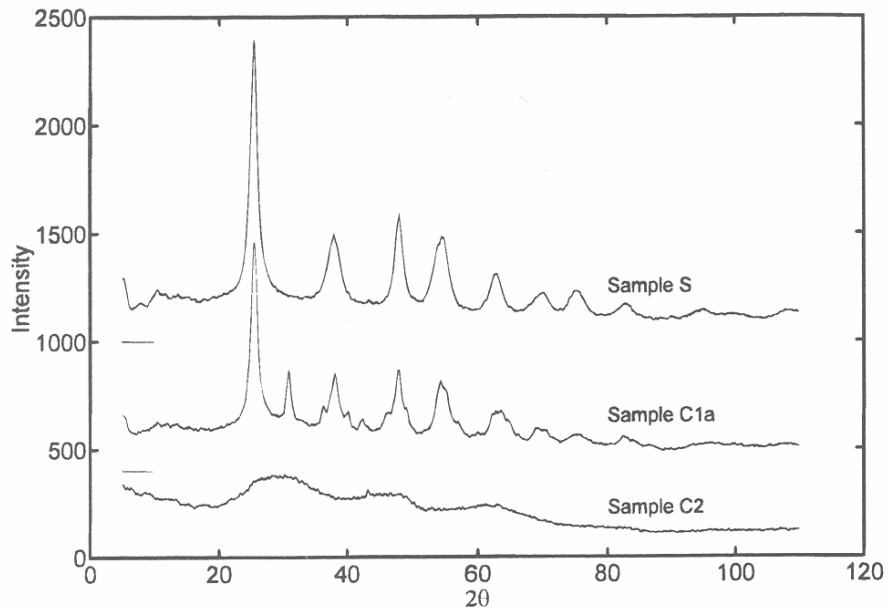
Titaanidioksidi esiintyy kolmessa erilaisessa kidemuodossa. Kalsinoinnin syötössä se on nanokiteistä anataasia. Varsinaiset kidemuodot on esitetty kuvassa 1.

**Kuva 43.** Anataasin(vas.) rutiilin(kesk.) ja brookiitin(oik.) kiderakenteet (Smyth 2007).



Titaanin suurin käyttökohde on pigmentti, jossa sitä käytetään jauhemuodossa. Sillä on myös paljon erilaisia käyttökohteita sensoreissa ja elektrokatalyyteissä. Titaanin käyttöä rajoittavat sen huonot mekaaniset ominaisuudet. Pigmenttinä titaanidioksidia käytetään maaleissa, kosmetiikassa, muoveissa, musteissa ja ruuissa. Titaanidioksidi on väriltään valkoista ja vain timantilla on suurempi taittokyky. Suuren taittokyvyn ansiosta tarvitaan vain pieni määrä titaanidioksidia valkoisen opasiteettipeiton saavuttamiseen (Anderson 1995).

**Kuva 44.** Röntgendiffraktio diagrammeja amorfiselle, osittain kiteiselle ja kiteiselle näytteelle (Jalava et al. 1998).



**Taulukko 6.** TiO<sub>2</sub>:n eri kidemuotojen ominaisuuksia (Smyth 2007).

	Rutiili	Anataasi	Brookiitti
Z	2,0000	4,0000	8,0000
Kidemuoto	Tetragonaalinen	Tetragonaalinen	Orthorombinen
Pisteryhmä	4/mmm	4/mmm	mmm
Avaruusryhmä	P4 <sub>2</sub> /mnm	I4 <sub>1</sub> /amd	Pbca
Yksikkökoppi(nm)			
a	0,45845	0,37842	0,91840
b			0,54470
c	0,29533	0,95146	0,51450
Moolitilavuus	18,6930	20,1560	19,3770
Tiheys	4,2743	3,8950	4,1230
Tilavuuden			

lämpölaajenemiskerroin			
alpha	28,9000		
a <sub>0</sub>	0,2890		
Tiheys	4 gcm <sup>-3</sup>		
Huokoisuus	0%		
Murtolujuus	140MPa		
Puristuslujuus	680MPa		
Poisson'in luku	0,27		
Sitkeys	3,2 Mpa.m <sup>-1/2</sup>		
Leikkausmoduuli	90GPa		
Kimmomoduli	230GPa		
Mikrokovuus (HV0.5)	880		
Resistiivisyys (25°C)	10 <sup>12</sup> ohm.cm		
Resistiivisyys (700°C)	2,5x10 <sup>4</sup> ohm.cm		
Dielektrinen vakio (1MHz)	5x10 <sup>-4</sup>		
Dielektrinen lujuus	4 kVmm <sup>-1</sup>		
Lämpölaajeneminen (RT-1000°C)	9 x 10 <sup>-6</sup>		
Lämmön johtavuus (25°C)	11,7 WmK <sup>-1</sup>		

## 4.2 Kalsinoinnista

Kalsinoinnissa pesty ja käsitelty saostusmassa laitetaan pitkään pyörivään uuniin jonka lämpötila nostetaan n. 1000 °C. Näiden kokeiden kalsinoinnit suoritettiin Kuvan 45 pullossa.

Valmennettua näytemassaa laitettiin  $m = 1000$  g pitkäkaulaiseen pyöreään pulloon. Pullo asennettiin laitteeseen, joka pyörittää sitä neljä kierrosta minuutissa. Tämän jälkeen pulloon laitettiin ingonellämpötila-anturi sekä alumiinioksidista valmistettu ilmapuhallusputki, joka ei reagoi pullon sisällä muodostuviin kaasuihin. Ingonelanturi kiinnitettiin Data Logger -laitteeseen, joka säädettiin mittaamaan lämpötilaa 10 sekunnin välein. Tämän jälkeen pullo työnnettiin 700 °C uuniin, jonka lämpötila säädettiin välittömästi 950 °C. Uunin omaa anturia käytettiin lämpötilan säätämiseen.

Ilmapuhalluslaitteisto käsittää ulkoisen ilman lähteen, josta ilma siirtyy letkua pitkin paineensäätöventtiiliin. Sieltä se virtaa virtausmittarin kautta letkua pitkin alumiinioksidiputken kautta kalsinointipulloon. Alumiinioksidiputket korvattiin myöhemmin kvartsilasiputkella.

**Kuva 45.** Kalsinointipullo.



**Kuva 46.** Kalsinointipullo pyöritystelineessä.



**Kuva 47.** Kokeissa käytetty kalsinointiuuni.



#### 4.3 Tutkitut näytteet

Kemiralla valmistettiin suurempi panos ns. perusvalmennusta, jonka tarkempi analyysi on taulukossa 1.

**Taulukko 7.** Perusvalmennuksen analyysitulokset.

<b>Valmennus (+kuivaus)</b>		<b>analyysitulokset</b>	<b>Lab. kals. 900°C</b>	
Sakeus g/l	307,5			
Lietetilavuus l	35,772			
TiO <sub>2</sub> kg	11	TiO <sub>2</sub> (%) 93,9	TiO <sub>2</sub> (%)	
K <sub>2</sub> O %	0,21	K <sub>2</sub> O(%) 0,198	K <sub>2</sub> O(%)	0,21
K <sub>2</sub> O konsentr. g/l	36,1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%) 0,18	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (%)	0,19
K <sub>2</sub> O -lisäys l	0,64			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	0,16			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> konsentr. g/l	75,4			
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -lisäys	0,233			

Normaalisti kalsinoinnissa on tavoitteena noin 98–99 %. Nyt tavoitteena oli kuitenkin päästä 100 % rutiilipitoisuuteen, jotta nähtäisiin, millaisia muutoksia ”ylikalsinoituminen” aiheuttaa tuotteen rakenteeseen. Näytepullosta otettiin säännöllisin väliajoin näytteitä pitkävartisella kauhalla. Rutiiliprosentin määrittämiseksi näyte hienonnettiin ensin huumareissa, jonka jälkeen se puristettiin tiiviiksi levyksi metallisen renkaan sisään. Tämän jälkeen näytteen rutiilipitoisuus määritettiin röntgendiffraktiolla (kts. sivu 62).

Joistain näytteistä määritettiin SFM–hiukkaskokojakaumat sekä TEM ja SEM kuvat. Näytteistä tehtiin myös jauhatuskokeita. Jauhatukset suoritettiin kaikki samalla planeettakuulamylyllä. Jauhatusaikoina käytettiin 2 min, 4 min, 6 min ja 8 min aikoja. Näistä kalsinoinnin poistoista määritettiin hiukkaskokojakaumat.

Kalsinoiteja tehtiin 950 °C lämpötilassa 5 kappaletta optimaalisen ilmapuhalluksen määrittämiseksi. Ilmapuhalluskokeita tehtiin neljällä eri puhallusnopeudella. Koenopeus, jolla saatiin parhaat tulokset, toistettiin. Käytettyjä virtausnopeuksia olivat 0,0 l/min, 0,5 l/min, 1,0 l/min ja 2,0 l/min.

**Kuva 48.** Näytteenottokauha.

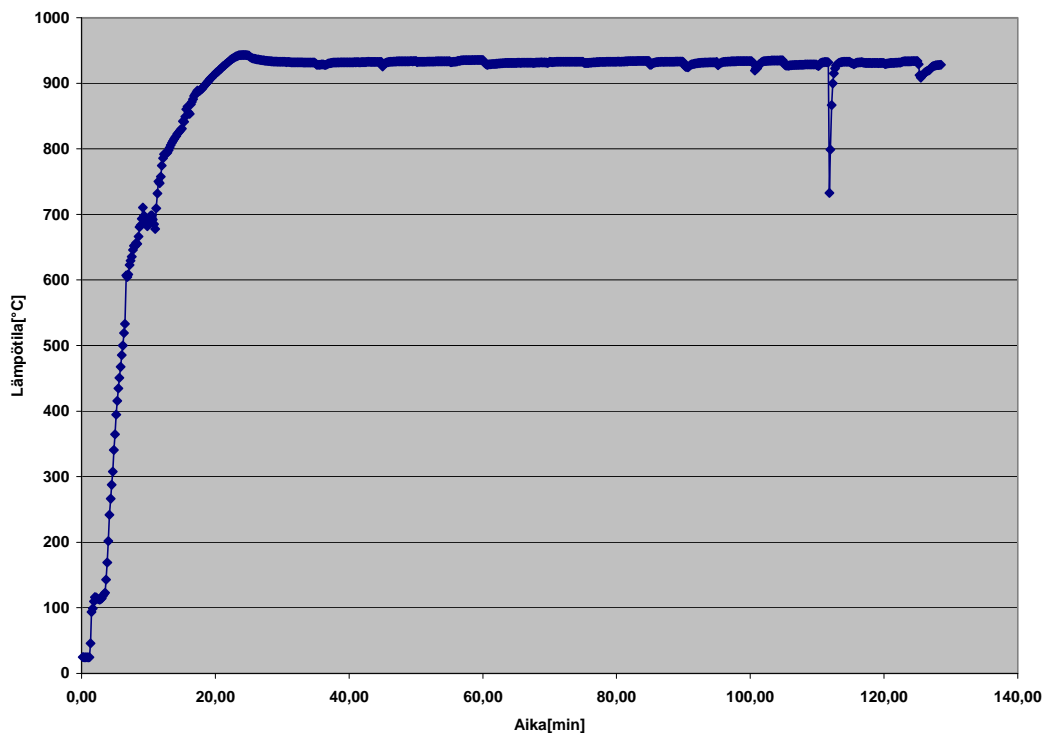


## 5. Ilmapuhalluskokeiden tulokset

### 5.1 Rutiilipitoisuuden nousu eri puhallusnopeuksilla

Aluksi selvitettiin, millä tavoin kalsinointikokeessa käytetty uuni saavuttaa asetetun lämpötilan 950°C. Uunin oman lämpötilamittarin lukemat ovat noin 20 °C korkeampia kuin data loggerilla saadut arvot. Tämä johtuu siitä, että uunin lämpötila-anturi sijaitsee uunin katossa.

**Kuva 49.** Kuva data loggerilla mitatusta lämpötiläkäyrästä. Lämpötilan havaitaan laskevan ajanhetkellä  $t = 3$  min ja  $t = 11$  min sekä aina näytettä otettaessa. Alla olevan käyrän keskilämpötila aikavälillä 30–100 min on noin 932,1 °C.



Data Loggerilla taltioidusta lämpötila-arvoista nähdään, että näytteenottohetkellä lämpötila laskee aina joitain asteita, esimerkiksi  $t = 60$  min. Tämä saattaa johtua siitä, että pullossa oleva massa luovuttaa lämpöenergiaa kauhalle.

Käyrästä nähdään myös, että ajan hetkellä  $t = 3$  min ja  $t = 11$  min lämpötila laskee huomattavasti. Ajan hetkellä  $t = 3$  min lämpötila on hieman yli 100 °C. Tuolloin

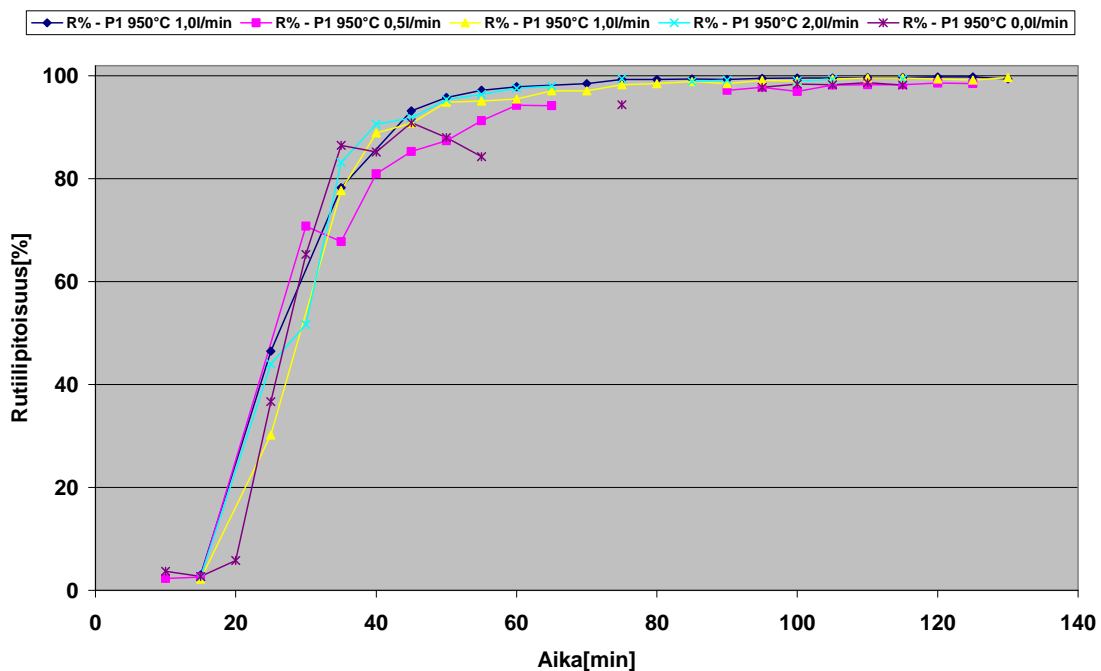


kalsinoitavasta massasta höyrystyy vettä. Ajan hetkellä  $t = 11$  min lämpötila on noin  $700\text{ }^{\circ}\text{C}$  (vrt termogrammitulokset). Tällöin lämpötilan laskun saattaa aiheuttaa sulfaatin höyrystyminen.

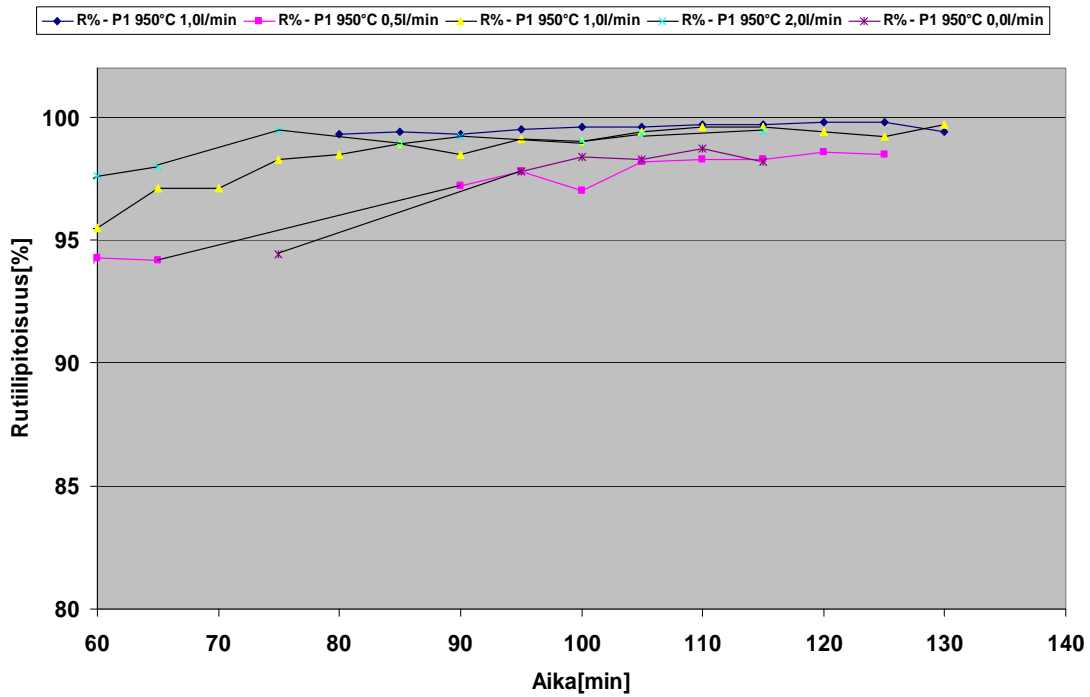
Ennen varsinaisten tutkimusten aloittamista selvitettiin ilmapuhalluksen vaikutuksia rutiloitumiseen. Näytteet valmistettiin panoksesta 6 (katso sivu 76) lämpötilassa  $t = 950^{\circ}\text{C}$ . Rutiilipitoisuuskäyristä nähdään, että rutiilipitoisuus on noussut alussa jokaisella puhallusnopeudella suurin piirtein samaa vauhtia. Eroja alkaa syntyä noin 35 min kalsinoinnin jälkeen. Tällöin rutiilipitoisuuden kasvu, kun virtausnopeus on  $0,5\text{ l/min}$ , alkaa hidastua enemmän kuin muilla virtausnopeuksilla. Ajan hetkellä  $t = 45$  min alkaa rutiilipitoisuuden kasvu merkittävästi enemmän hidastua myös  $0,0\text{ l/min}$  virtausnopeudella. Merkittävää eroa rutiilipitoisuuden kasvussa ei ole  $1,0\text{ l/min}$  ja  $2,0\text{ l/min}$  virtauksien välillä. Toistokoe suoritettiin  $1,0\text{ l/min}$  virtauksella.

**Kuva 50.** Rutiilipitoisuuden nousu eri puhallusnopeuksilla.

a.



b. Tarkennettu kuva edellisestä aikavälillä 60–140 min.



Kuvasta nähdään, että ilman ilmapuhallusta rutiilipitoisuus on noussut hitaimmin. Toiseksi hitaimmin rutiilipitoisuus on noussut 0,5 l/min puhallusnopeudella. 2,0 l/min puhalluksella rutiilipitoisuus on noussut kaikkein nopeimmin, mutta vain hieman nopeammin kuin 1,0 l/min puhalluksella.

**Kuva 51.** Lämpötilan mittauksissa käytetty Data Logger. Sivulla 73–74 kerrotaan data loggerista.

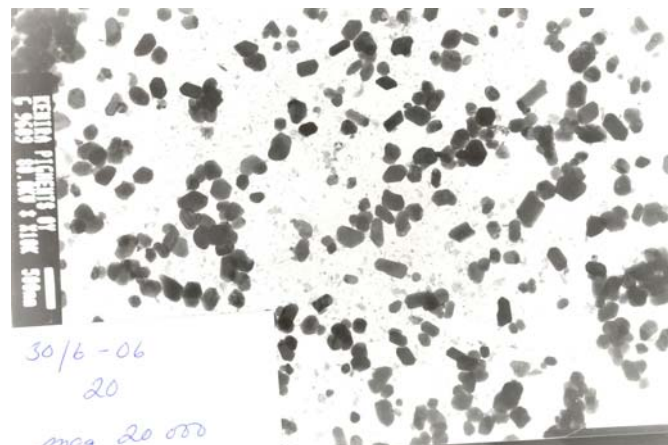


## 5.2 Ilmapuhallusnäytteiden tutkiminen TEM:llä ja SEM:llä

Ilmapuhallusnäytteitä tutkittiin käyttäen sekä läpäisyelektronimikroskooppia (TEM), että pyyhkäisyelektronimikroskooppia (SEM).

Transmissioelektronimikroskooppikuvista on vaikea tehdä kovin pitkälle meneviä päätelmiä, sillä kuvien erot ovat hyvin pieniä. Kuvassa 52 (ilmapuhallusnopeus 2,0 l/min) partikkelit ovat ehkä hieman pitkulaisempia ja kantikkaampia kuin kuvissa, joissa näytteen puhallusnopeus on ollut pienempi.

**Kuva 52.** TEM-kuvia 950 °C lämpötilassa kalsinoidusta näytteestä, puhallusnopeudella 2,0 l/min.

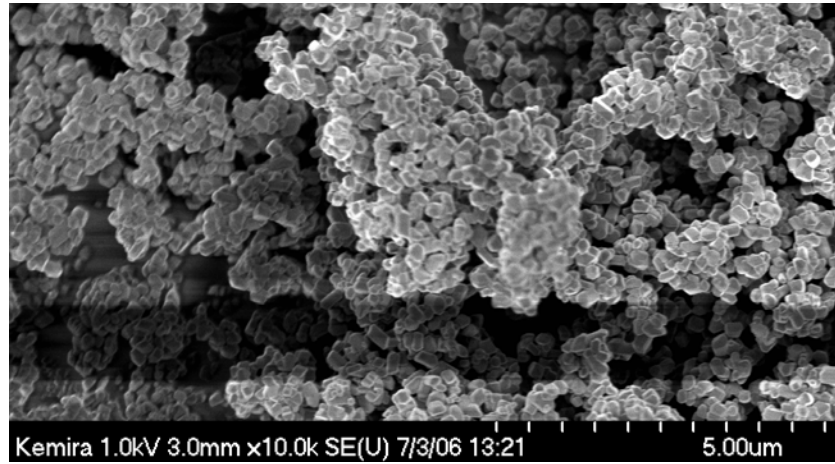


Pyyhkäisyelektronimikroskooppikuvissa nähdään hyvin kiteen muoto. Niistä voidaan myös laskea rutiilipitoisuus sekä kiteiden koko ja sintrautuneiden kiteiden eli aggregaattien koko. Kuvissa nähtävät pienet pyöreät pallot ovat anataasia ja pitkulaiset kiteet rutiilia. Keskimääräinen kidekoko on noin 220 nm ja rutiloituneiden kiteiden muototekijä 1,3.

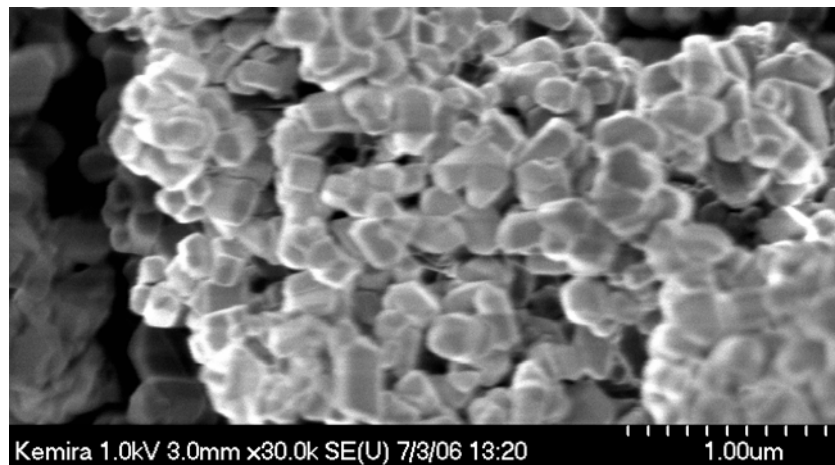
**Kuva 53.** Kuvassa havaitaan keskellä aggregaatteja halkaisijaltaan noin 3  $\mu\text{m}$ . b-kuvassa nähdään kuinka kiteet ovat liittyneinä toisiinsa.

a.

Valmennus	Panos 6	Näyte	22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötilä	950°C	Toteutunut lämpötilä	927°C
Ilmapuhallusnopeus	0,0 l/min	Rutiilipäitoisuus	98,2%



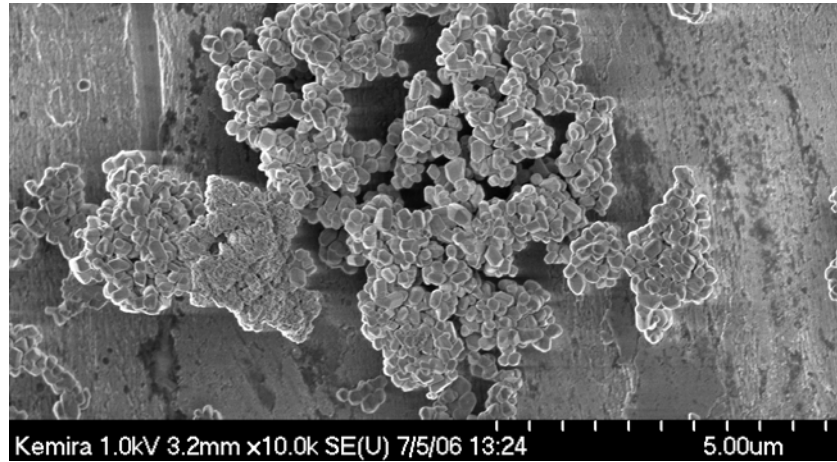
b.



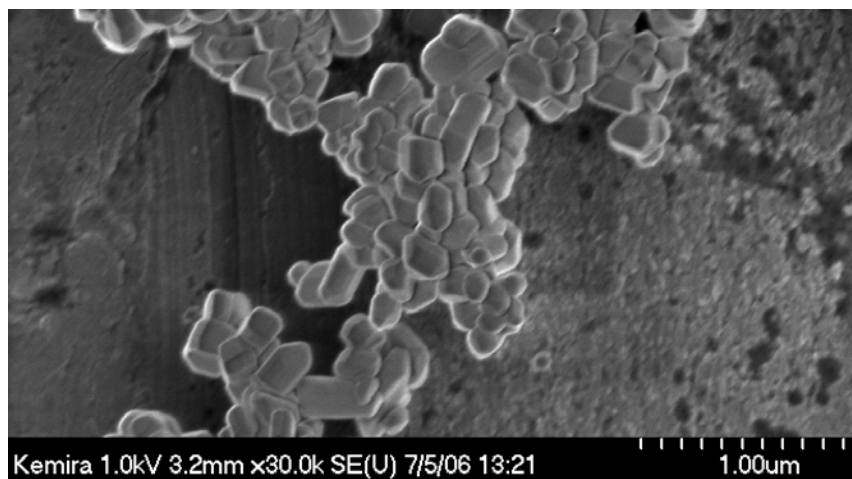
**Kuva 54.** Kuvassa keskellä nähdään sintraatuneita kiteitä ja tämän oikealla puolella aggregaatteja, joiden halkaisija on noin 2,5  $\mu\text{m}$ .

a.

Valmennus	Panos 6	Näyte	22
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötila	950°C	Toteutunut lämpötila	916°C
Ilmapuhallusnopeus	0,5 l/min	Rutiilipitoisuus	98,5%



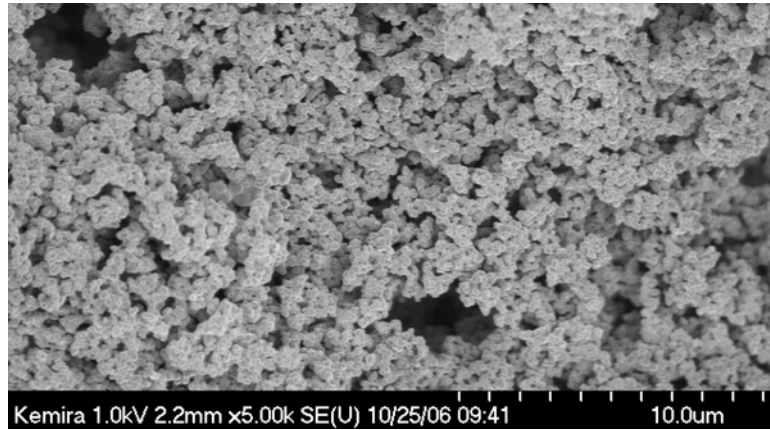
b.



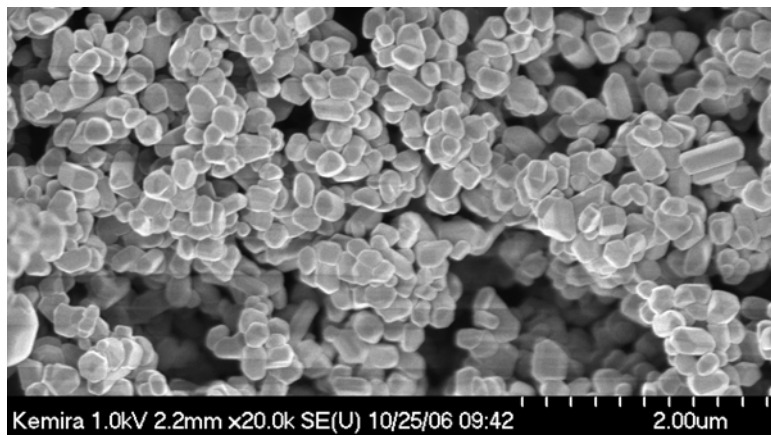
**Kuva 55.** Kuvassa nähdään aggregoituneita kiteitä. Aggregaattien halkaisija on noin 1,5  $\mu\text{m}$ .

a.

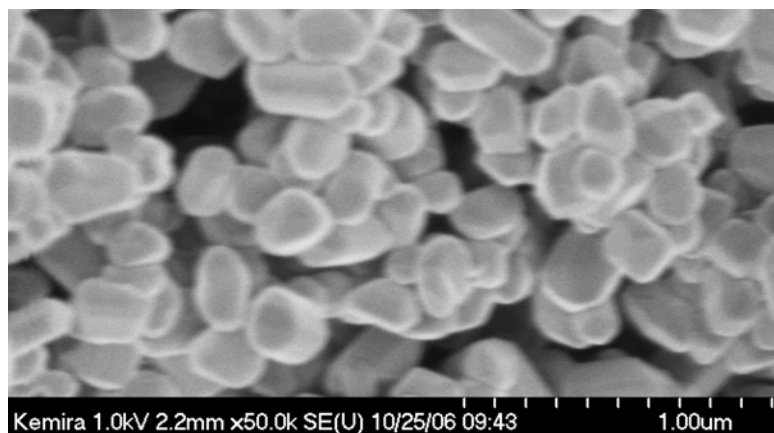
Valmennus	Panos 6	Näyte	14
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötila	950°C	Toteutunut lämpötila	928°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	98,5%



b.



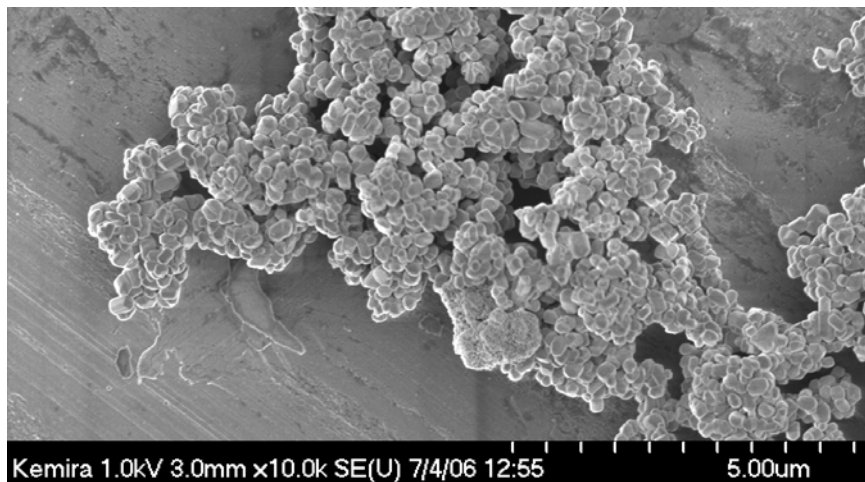
c.



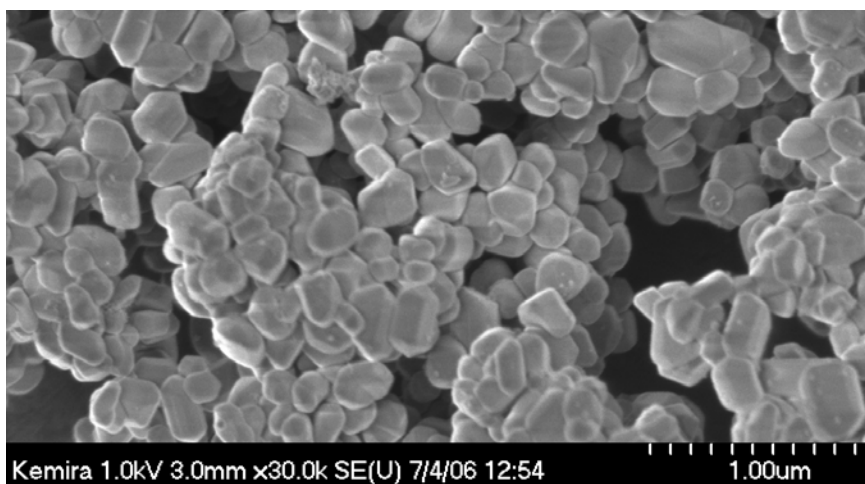
**Kuva 56.** Kuvassa näkyy aggregoituneita kiteitä. Aggregaattien halkaisija on noin 2-3  $\mu\text{m}$ . Kuvassa b keskellä ylhäällä näkyy kalsinoimatonta titaanidioksidia ja keskellä aggregaatti, joka on kooltaan noin 1,8  $\mu\text{m}$ .

a.

Valmennus	Panos 6	Näyte	21
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötila	950°C	Toteutunut lämpötila	928°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	99,2%



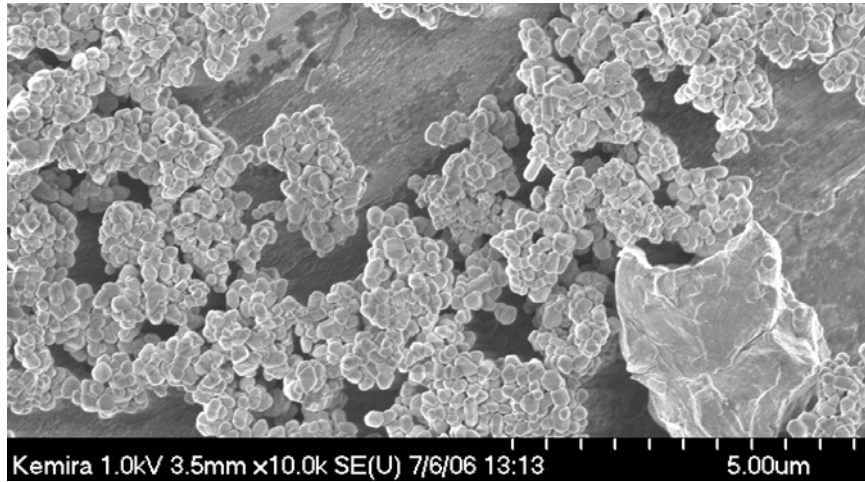
b.



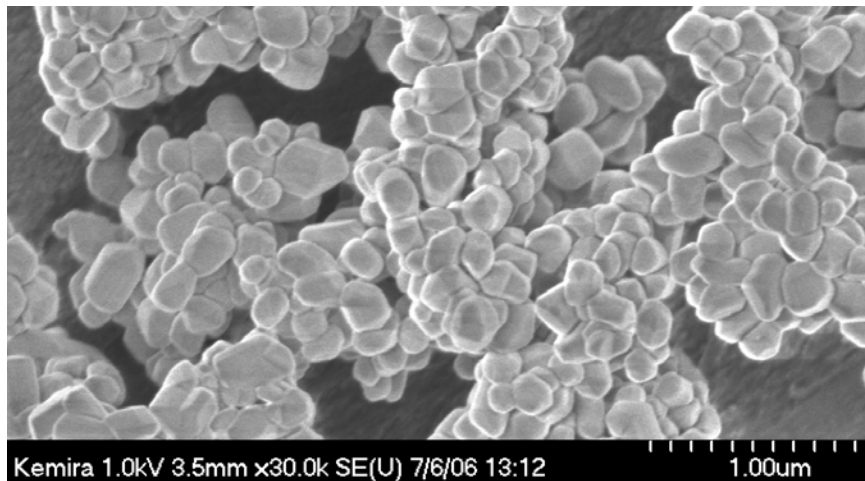
**Kuva 57.** Oikealla alhaalla näkyy vierasta ainetta. Aggregaattien koko on noin 2  $\mu\text{m}$ .

a.

Valmennus	Panos 6	Näyte	10
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötila	950°C	Toteutunut lämpötila	928°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	99,3%



b.

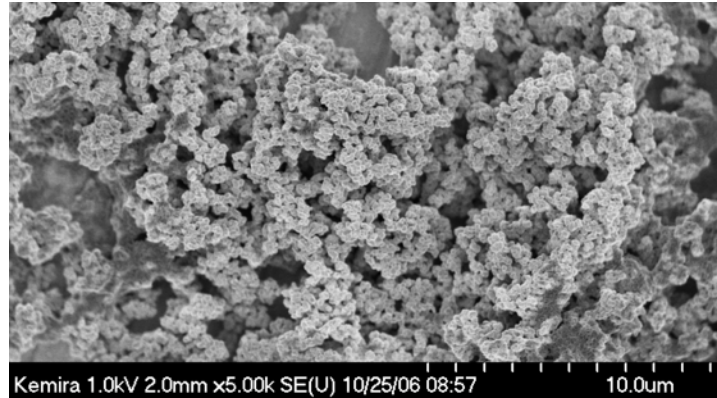




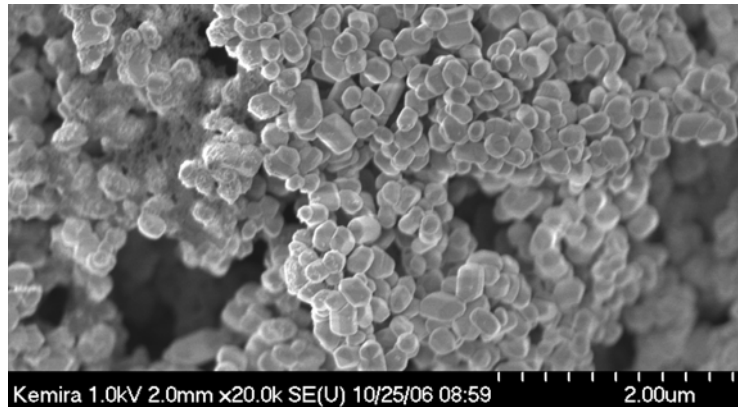
**Kuva 58.** Kuvassa aggregoituneita kiteitä. Koko noin 2  $\mu\text{m}$ . Kuvassa c näkyy anataasikide alhaalla vasemmalla.

a.

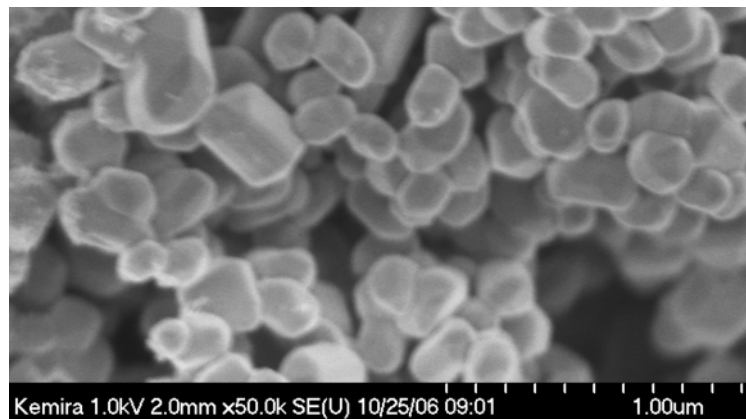
Valmennus	Panos 6	Näyte	19
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötila	950°C	Toteutunut lämpötila	928°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	99,6%



b.



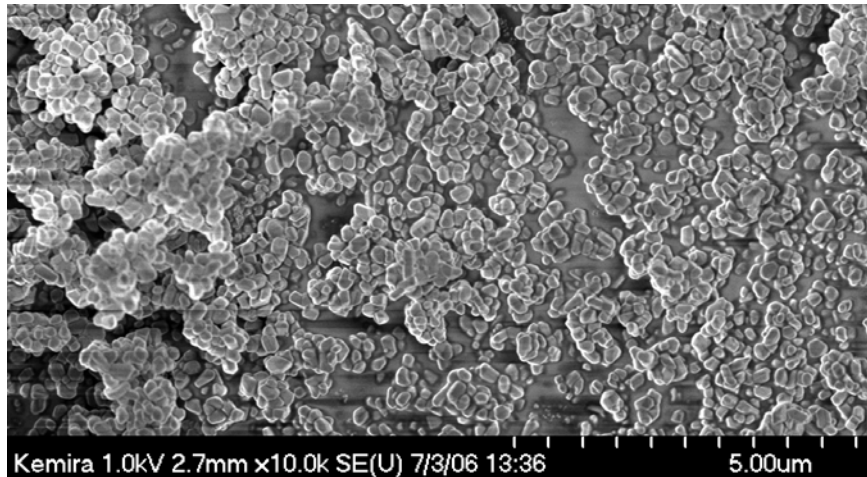
c.



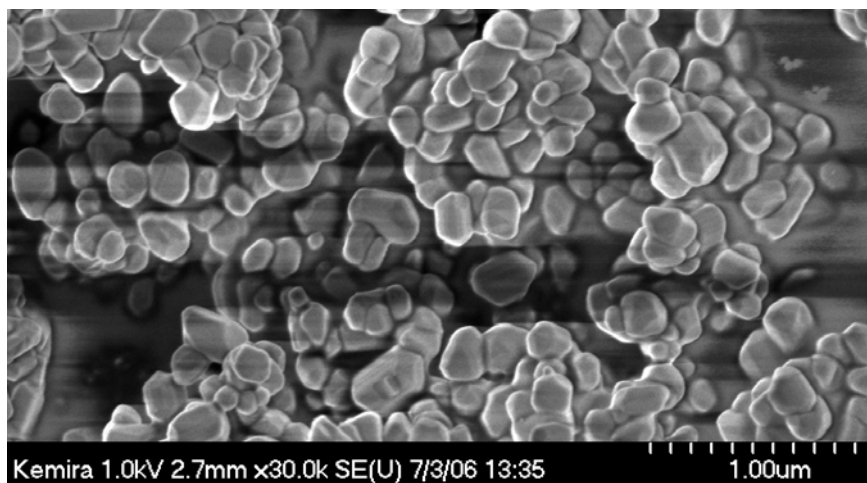
**Kuva 59.** Kuvassa aggregaattien koko noin 2,5  $\mu\text{m}$ .

a.

Valmennus	Panos 6	Näyte	20
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16%	$\text{K}_2\text{O}$	0,21%
Asetettu lämpötila	950°C	Toteutunut lämpötila	926°C
Ilmapuhallusnopeus	2,0 l/min	Rutiilipitoisuus	99,4%



b.

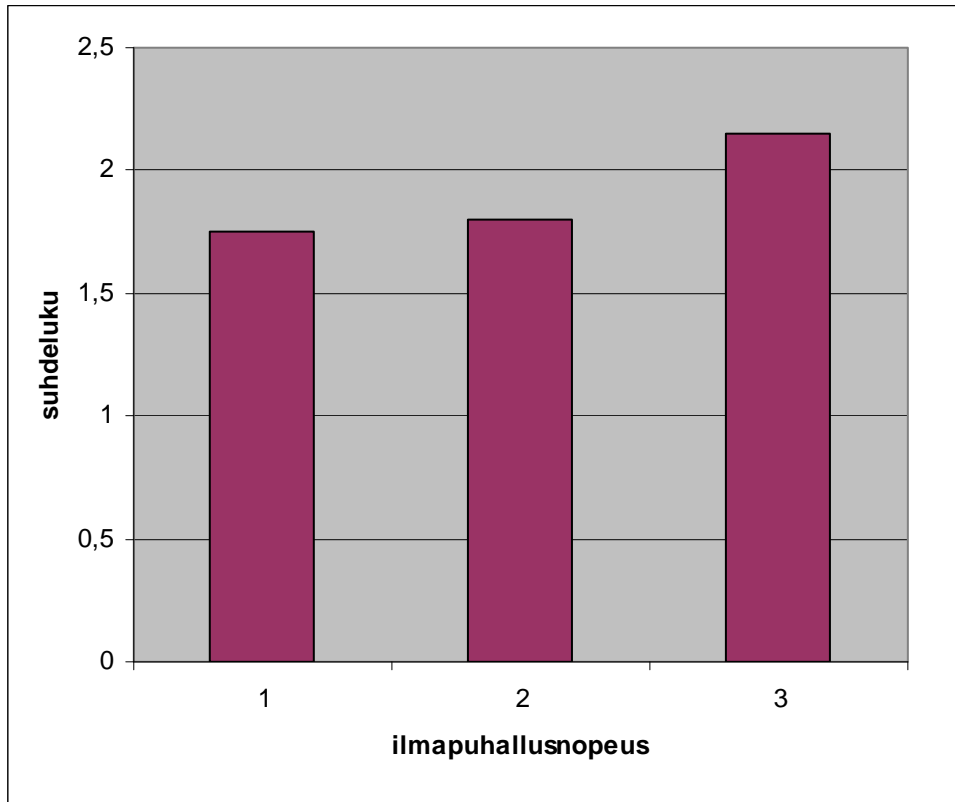


### 5.3 Hiukkaskokojakaumat eri puhallusnopeuksilla

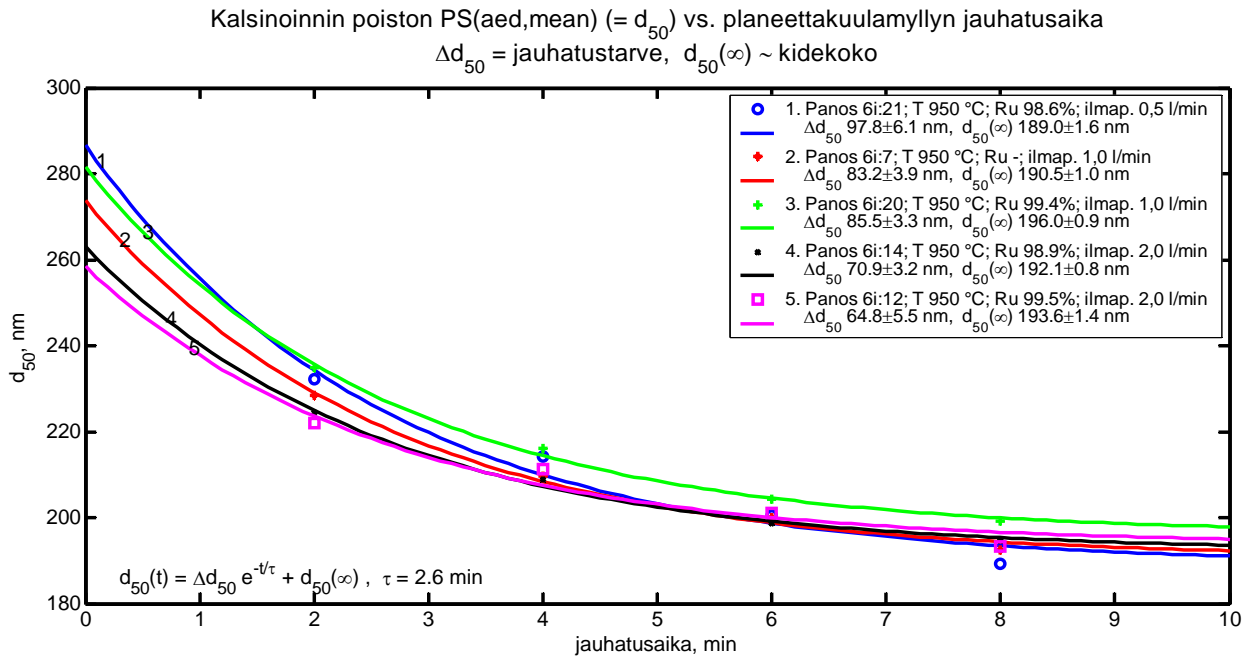
Eri kalsinointien jauhautuvuutta tutkittiin jauhamalla näytteitä planeettakuulamyllällä 2, 4, 6 ja 8 minuuttia. Alla olevista kuvista on laskettu käyrien maksimien korkeuksien suhdeluvut partikkelikokojakaumille. Ilmapuhalluksella 2,0 l/min suhdeluku on noin

2,15, puhalluksella 1,0 l/min noin 1,80 ja 0,5 l/min puhalluksella noin 1,75. Kaikilla puhallusnopeuksilla toinen maksimipaikka on noin alueella 470–480 nm.

**Kuva 60.** Ensimmäisen maksimin korkeuden suhde toisen maksimin korkeuteen eri puhallusnopeuksilla. 1) 0,5 l/min, 2) 1,0 l/min 3) 2,0 l/min puhallusnopeudet.

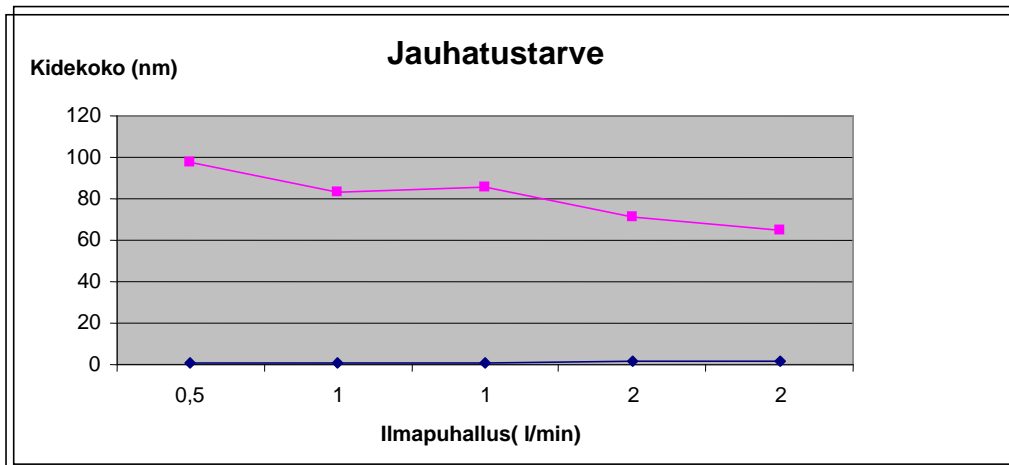


**Kuva 61.** Jauhatusmittauksia kalsinoinnin poistolle. Näytteet on valmistettu eri ilmapuhallusnopeuksilla (Jalava 2007).

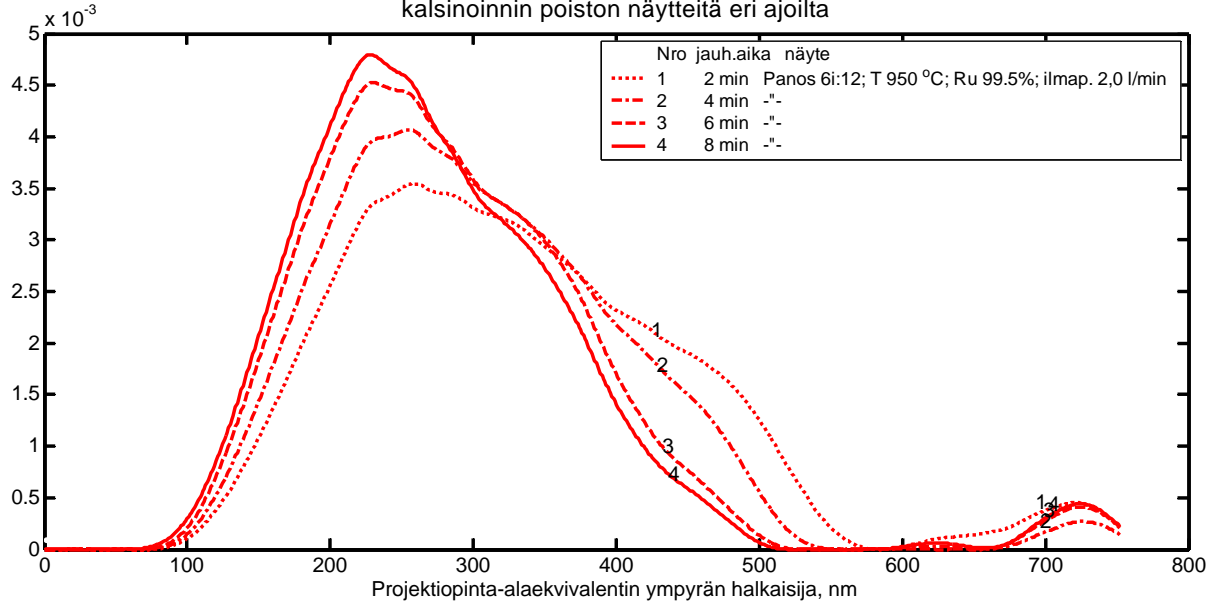


Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6i:21; T 950 °C; Ru 98.6%; ilmap. 0,5 l/min	97.8±6.1	189.0±1.6
2	Panos 6i:7; T 950 °C; Ru -; ilmap. 1,0 l/min	83.2±3.9	190.5±1.0
3	Panos 6i:20; T 950 °C; Ru 99.4%; ilmap. 1,0 l/min	85.5±3.3	196.0±0.9
4	Panos 6i:14; T 950 °C; Ru 98.9%; ilmap. 2,0 l/min	70.9±3.2	192.1±0.8
5	Panos 6i:12; T 950 °C; Ru 99.5%; ilmap. 2,0 l/min	64.8±5.5	193.6±1.4

**Kuva 62.** Jauhatusarve.



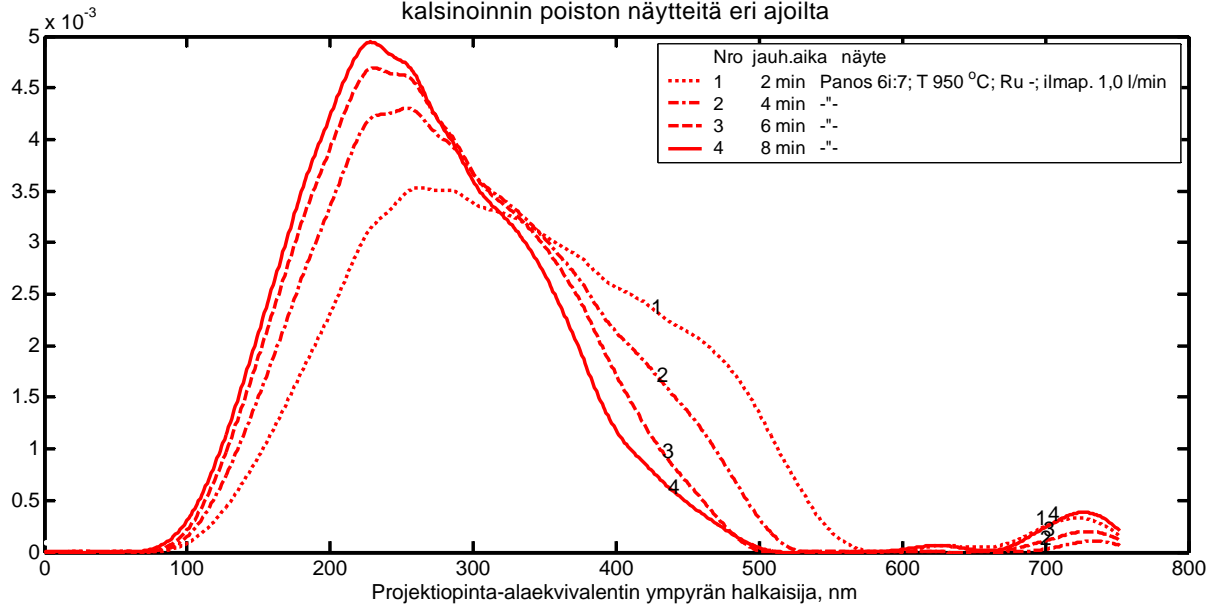
Planeettakuulamylyljauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauhjakfig.m; KalsKin.m; TIKKA Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	221.9	290.3	37.9	27.8	64.19	-6.87	189	100	p1014961
2	4	211.4	269.2	35.5	24.0	64.32	-7.38	206	108	p1014965
3	6	201.1	253.6	36.0	21.5	64.32	-7.86	214	120	p1014951
4	8	193.4	245.9	37.0	15.8	64.29	-8.05	216	128	p1014954

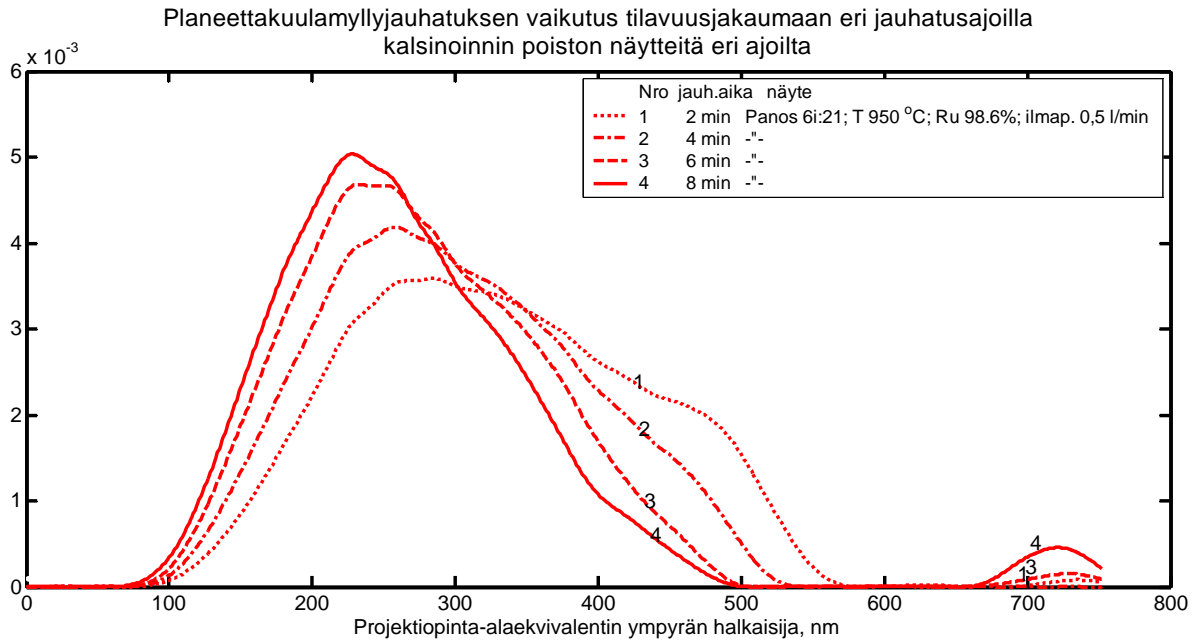
Planeettakuulamylyljauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauhjakfig.m; KalsKin.m; TIKKA Juho Jalava 22-Jan-2007

Nr	Jauh.aik	ps(aed,mea	ps(ef,me	ps(ef,st	aggr	L*calc	b*cal	SF	SFM	Tiedosto
----	----------	------------	----------	----------	------	--------	-------	----	-----	----------

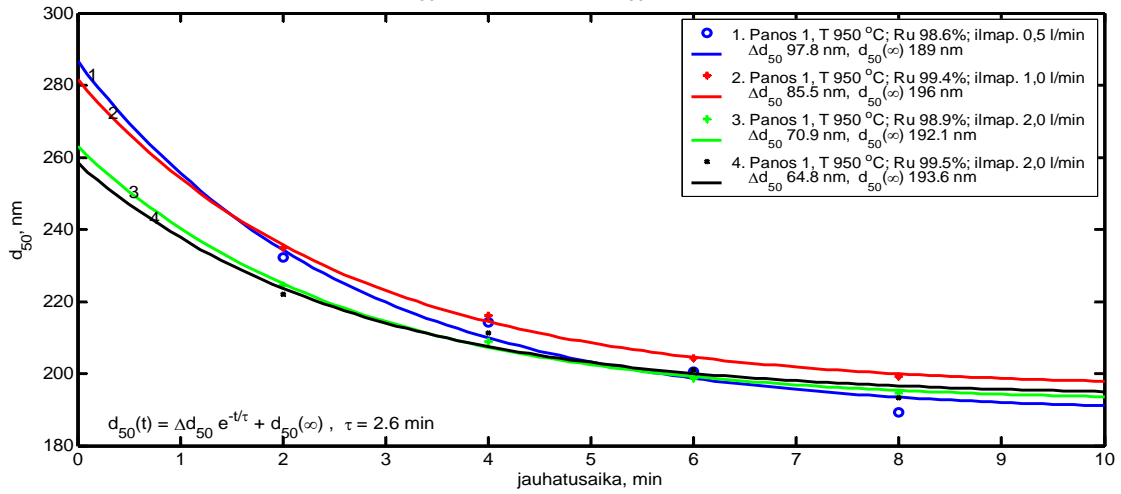
o	a	n)	an)	d)	.		c	M1	2	
	min	nm	nm	%	%					
1	2	228.4	295.4	35.8	23.4	64.33	-6.58	189	94	p1014963
2	4	209.6	262.9	33.5	20.7	64.41	-7.49	211	110	p1014967
3	6	200.1	249.3	33.7	19.3	64.40	-7.90	215	121	p1014950
4	8	192.5	242.8	36.0	14.0	64.34	-8.11	216	129	p1014956



jauhajäkig.m; KalsiGn.m; TIKKAV Juhon Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	232.3	296.4	33.6	18.8	64.48	-6.40	186	91	p1014989
2	4	214.3	269.4	32.7	20.2	64.48	-7.19	209	104	p1014985
3	6	200.5	249.5	33.2	19.1	64.43	-7.86	215	119	p1014970
4	8	189.3	238.9	36.7	15.3	64.30	-8.27	215	135	p1014974

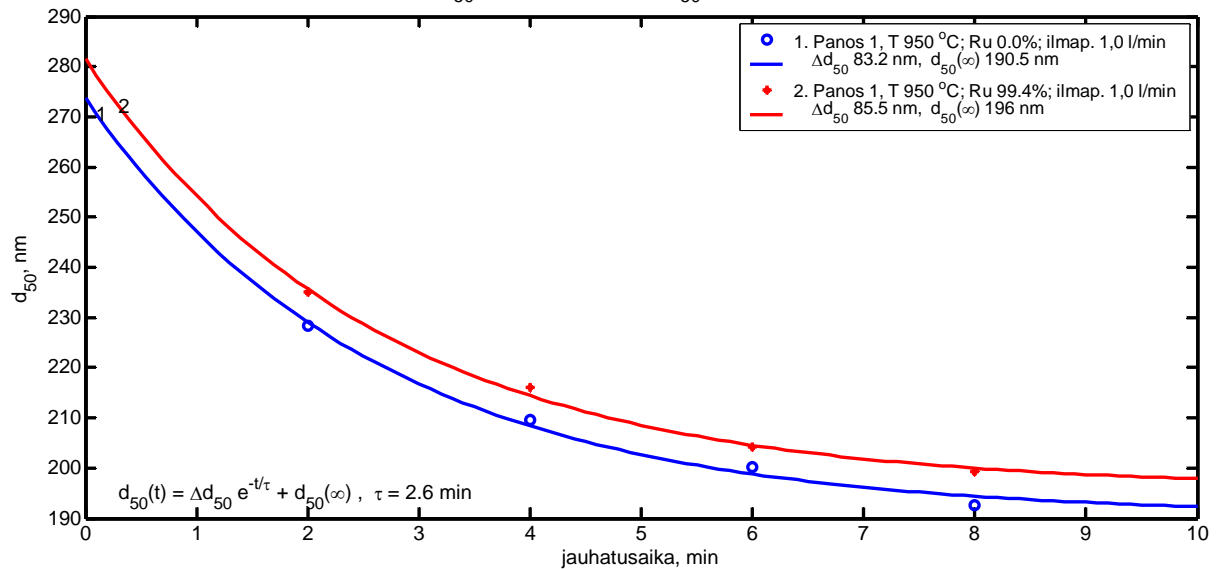
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhtfigm: Kalsinm: TIKKA; SFMps/cs(Lab) v. 4.10 (2.00), dgmx / Juho Jalava 22-Sep-2006

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 1, T 950 °C; Ru 98.6%; ilmap. 0,5 l/min	97.8	189.0
2	Panos 1, T 950 °C; Ru 99.4%; ilmap. 1,0 l/min	85.5	196.0
3	Panos 1, T 950 °C; Ru 98.9%; ilmap. 2,0 l/min	70.9	192.1
4	Panos 1, T 950 °C; Ru 99.5%; ilmap. 2,0 l/min	64.8	193.6

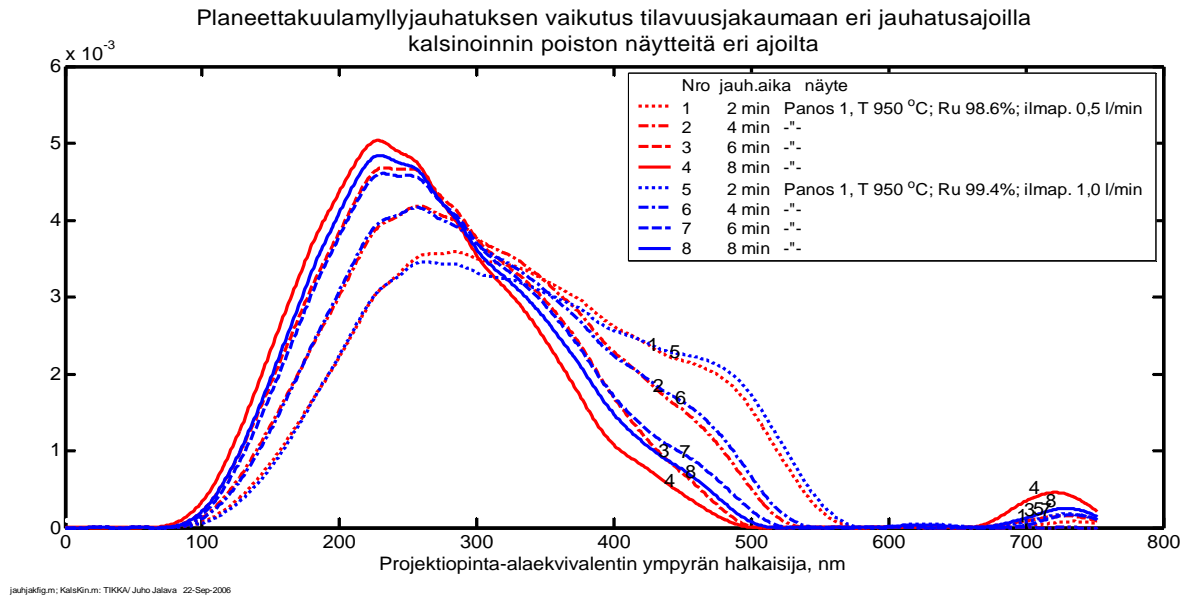
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhtfigm: Kalsinm: TIKKA; SFMps/cs(Lab) v. 4.10 (2.00), dgmx / Juho Jalava 22-Sep-2006

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 1, T 950 °C; Ru 0.0%; ilmap. 1,0 l/min	83.2	190.5

2	Panos 1, T 950 °C; Ru 99.4%; ilmap. 1,0 l/min	85.5	196.0
---	---	------	-------



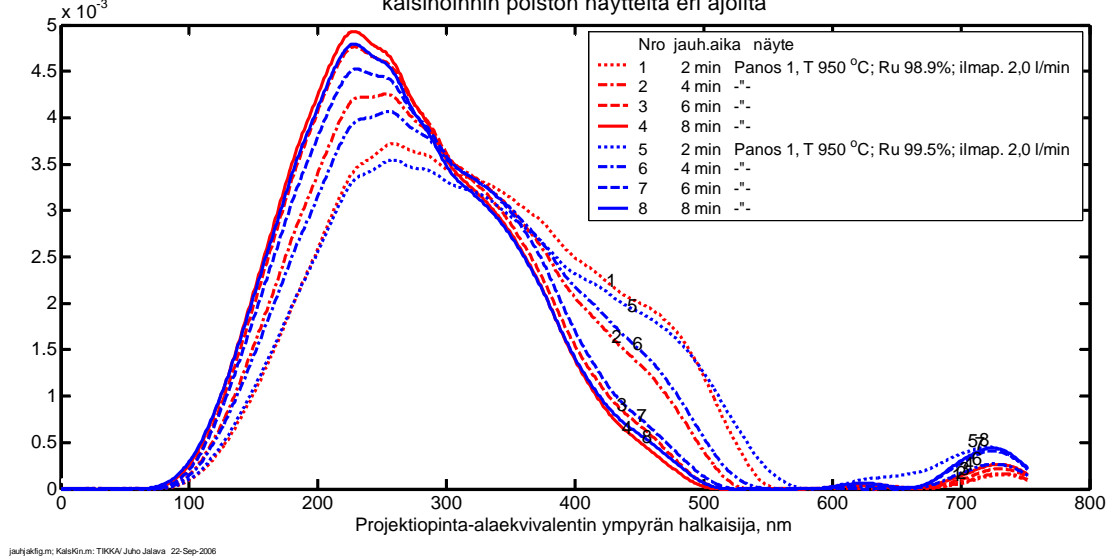
4 Panos 1, T 950 °C; Ru 98.6%; ilmap. 0,5 l/min

9 Panos 1, T 950 °C; Ru 99.4%; ilmap. 1,0 l/min

Nro	Jauh.aika	Ps (aed,mean)	ps(eff,mean)	ps(eff,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	mm	nm	%	%					
1	2	232.3	296.4	33.6	18.8	64.48	-6.40	186	91	p1014989
2	4	214.3	269.4	32.7	20.2	64.48	-7.19	209	104	p1014985
3	6	200.5	249.5	33.2	19.1	64.43	-7.86	215	119	p1014970
4	8	189.3	238.9	36.7	15.3	64.30	-8.27	215	135	p1014974
5	2	235.0	300.5	34.5	21.5	64.42	-6.37	188	91	p1014881
6	4	216.1	271.0	32.9	19.1	64.47	-7.18	207	104	p1014882
7	6	204.3	253.9	33.5	19.4	64.42	-7.77	212	117	p1014883
8	8	199.2	247.8	34.4	17.7	64.37	-8.01	211	124	p1014884



Planeettakuulamylyjauhituksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta

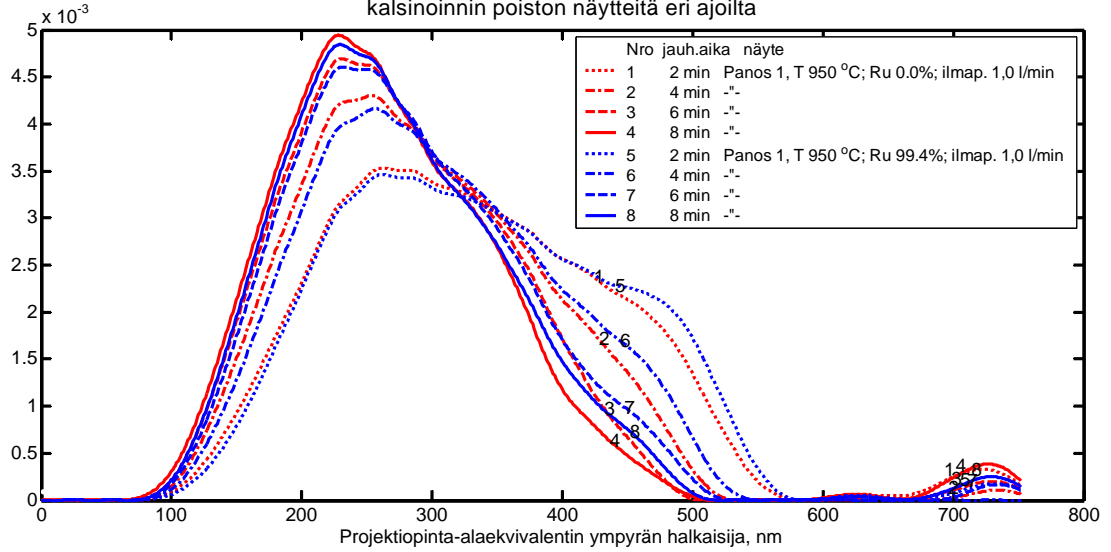


6 Panos 1, T 950 °C; Ru 98.9%; ilmap. 2,0 l/min

5 Panos 1, T 950 °C; Ru 99.5%; ilmap. 2,0 l/min

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(eff,mean)	ps(eff,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	mm	nm	%	%					
1	2	224.4	286.5	34.5	22.3	64.41	-6.76	197	97	p1014962
2	4	208.9	262.9	34.3	22.1	64.38	-7.53	211	111	p1014966
3	6	198.8	247.6	34.2	19.1	64.37	-8.00	223	124	p1014952
4	8	194.7	243.2	34.7	16.8	64.35	-8.14	220	128	p1014955
5	2	221.9	290.3	37.9	27.8	64.19	-6.87	189	100	p1014961
6	4	211.4	269.2	35.5	24.0	64.32	-7.38	206	108	p1014965
7	6	201.1	253.6	36.0	21.5	64.32	-7.86	214	120	p1014951
8	8	193.4	245.9	37.0	15.8	64.29	-8.05	216	128	p1014954

Planeettakuulamylyjauhituksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta

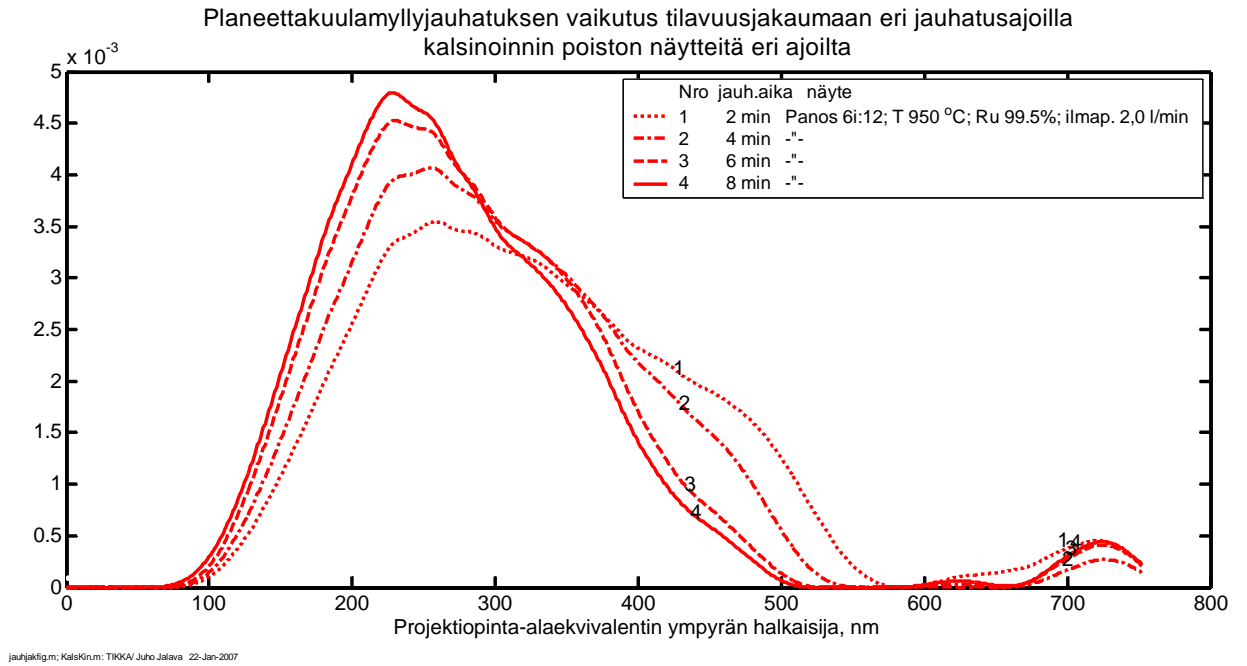


jauhakäitg.m: KäsiKirj.m: TRSKV Juho Jalava 22-Sep-2006

7 Panos 1, T 950 °C; Ru 0.0%; ilmap. 1,0 l/min

9 Panos 1, T 950 °C; Ru 99.4%; ilmap. 1,0 l/min

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	mm	nm	%	%					
1	2	228.4	295.4	35.8	23.4	64.33	-6.58	189	94	p1014963
2	4	209.6	262.9	33.5	20.7	64.41	-7.49	211	110	p1014967
3	6	200.1	249.3	33.7	19.3	64.40	-7.90	215	121	p1014950
4	8	192.5	242.8	36.0	14.0	64.34	-8.11	216	129	p1014956
5	2	235.0	300.5	34.5	21.5	64.42	-6.37	188	91	p1014881
6	4	216.1	271.0	32.9	19.1	64.47	-7.18	207	104	p1014882
7	6	204.3	253.9	33.5	19.4	64.42	-7.77	212	117	p1014883
8	8	199.2	247.8	34.4	17.7	64.37	-8.01	211	124	p1014884



Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(eff,mean)	ps(eff,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	227.4	288.0	34.1	19.0	64.43	-6.75	197	96	p1015686
2	4	205.8	255.4	33.7	17.6	64.41	-7.76	216	116	p1015669
3	6	204.4	252.3	32.3	17.8	64.46	-7.79	214	117	p1015690
4	8	192.2	240.5	37.4	15.5	64.24	-8.39	213	135	p1015664

#### 5.4 Ilmapuhallusmittausten tulokset

Kuvan 4 perusteella rutiloitumisnopeus on hitaampi silloin, kun puhallusnopeus on 0,0 l/min tai 0,5 l/min, kuin silloin kun nopeus on 1,0 l/min tai 2,0 l/min. Mitatuissa lämpötiläkäyrissä, kun puhallusnopeudet olivat 1,0 l/min ja 2,0 l/min, havaittiin pieni ero. Kidekoossa merkittävää eroa ei havaittu verrattaessa 2,0 l/min ja 1,0 l/min puhalluksilla tehtyjä määrittämiä.

Kidekoot eivät olleet merkittävästi poikkeavia yleensäkin eri puhallusnopeuksilla suoritetuissa kokeissa. Jauhatuskokeiden tulosten perusteella mittaukset ovat hyvin toistettavissa ja 2 min lisäys jauhatusajassa näkyy selvästi hiukkaskokojakaumassa. Pienemmällä ilmapuhalluksella kuvissa näkyvien kahden huipun (päämaksimien suhde sivumaksimiin  $J_p/J_s$ ) suhde on pienempi kuin suuremmalla puhallusnopeudella.

Puhallusnopeudella 0,5 l/min huippujen suhde on 1,75, 1,0 l/min suhde on 1,80, kun 2,0 l/min suhde on noin 2,15. Tämä tarkoittaa sitä, että suuremmilla puhallusnopeuksilla aggregoituminen on vähäisempää. Suurempia kiteitä on enemmän kuin pienemmillä puhallusnopeuksilla, mutta isojen kiteiden kidekoko on ehkä aavistuksen pienempi.

Tämän mittauksen mukaan pienellä ilmapuhallusnopeudella saadaan näytteeseen suurempia hiukkasia.

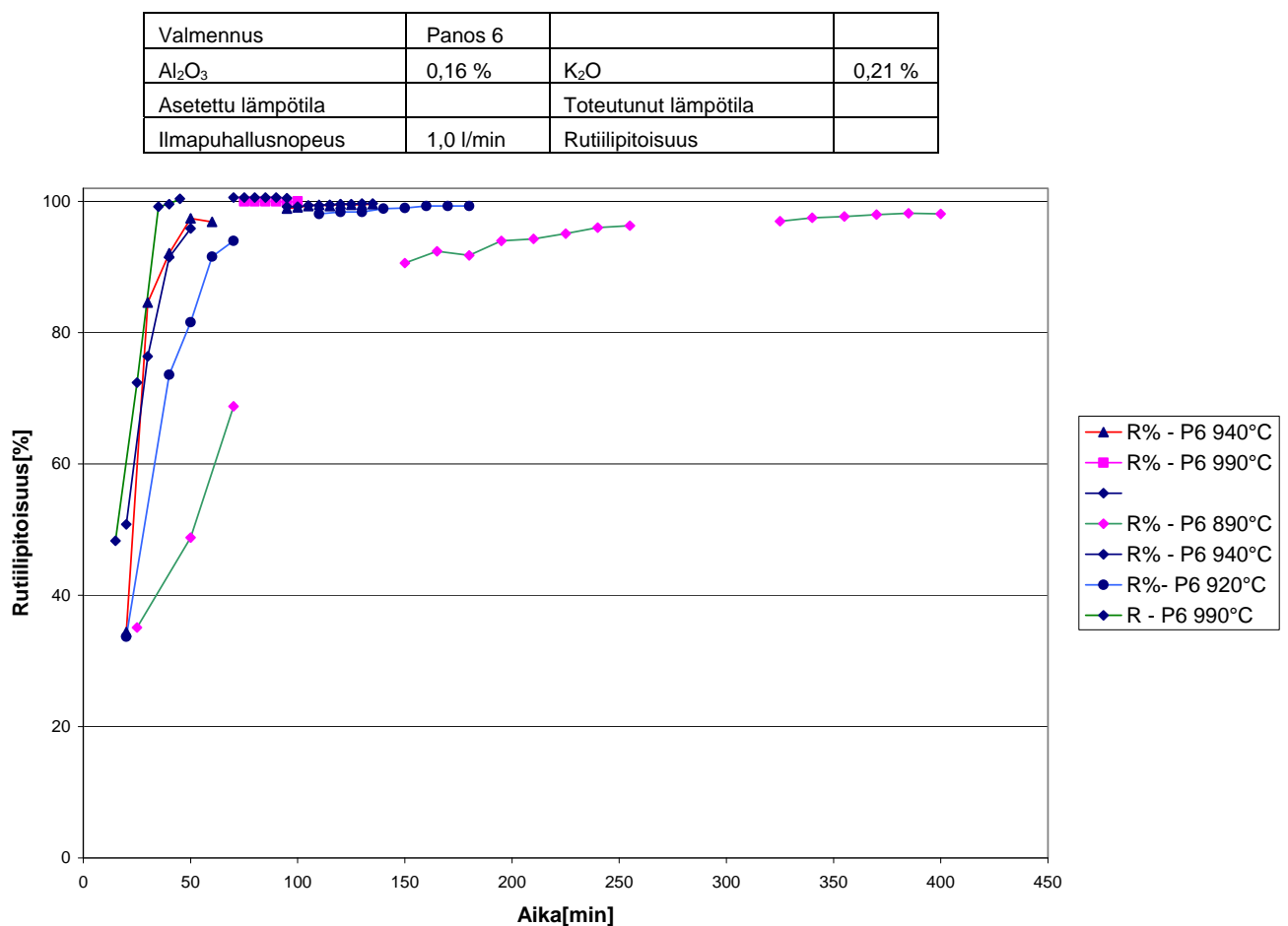
Jatkotutkimuksia tullaan suorittamaan viidessä eri lämpötilassa perusvalmennetulle näytteelle. Jatkotutkimuksia suoritetaan myös viidelle erilaisella valmennuksella valmistetulle näytteelle. Kokeista määritetään rutiloitumisnopeus, SFM, TEM ja SEM kuvat eri näytteistä. Tavoitteena on selvittää valmennusten ja lämpötilan vaikutusta rutiloitumiseen: mekaniikkaan ja kinetiikkaan. Käytettäviä lämpötiloja ovat 890 °C, 920 °C, 940 °C sekä 990 °C. Tämän tutkimuksen (luku 5) perusteella kaikissa kokeissa käytetään 1,0 l/min ilmapuhallusta.

## 6. Perusvalmennuksella tuotettujen näytteiden mittaukset ja tulokset

### 6.1 Rutiilipitoisuuden kasvu eri lämpötiloissa

Kuvasta 6.1 nähdään selvästi, että lämpötilalla on suuri vaikutus rutiilipitoisuuden nousunopeuteen. Kun 990°C lämpötilassa rutiilipitoisuus nousee yli 99 % jo noin 50 min kuluttua, niin 890°C lämpötilassa kalsinoidulla näytteellä siihen menee yli 8 h.

**Kuva 63.** Rutiilipitoisuuden nousu eri lämpötiloissa.



Perusvalmennuksella tarkoitetaan näytteen valmistusprosessia joka on esitetty sivulla 76. Kuvasta havaitaan, että korkeammissa lämpötiloilla rutiilipitoisuus nousee nopeimmin, mutta tällöin prosessin ohjattavuus vaikeutuu.

## 6.2 Perusvalmennuksella tuotettujen näytteiden SEM tutkimus

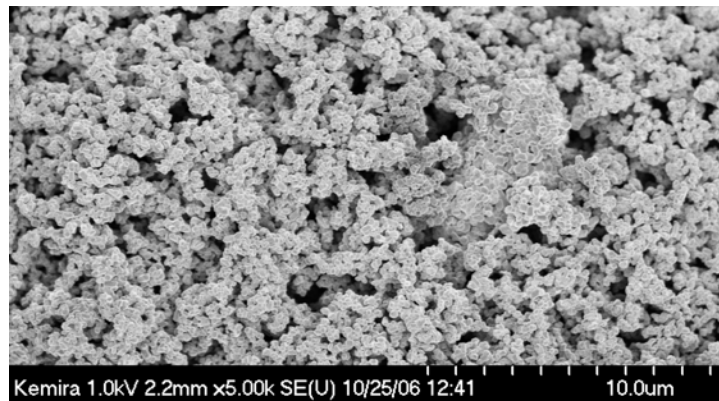
Perusvalmennuksella valmistetuissa näytteissä pätevät pääasiassa samat asiat kuin ilmapuhalluskokeissa. Ainoina eroina ovat lämpötilojen muutokset ja vakio ilmapuhallusnopeus 1,0 l/min. Keskimääräinen kidekoko on noin 220 nm ja muototekijä (keskimääräinen pituus/leveys suhde)1,3:1.

Seuraavassa kuvasarjassa lämpötilat ovat 890 °C, 920 °C ja 940 °C.

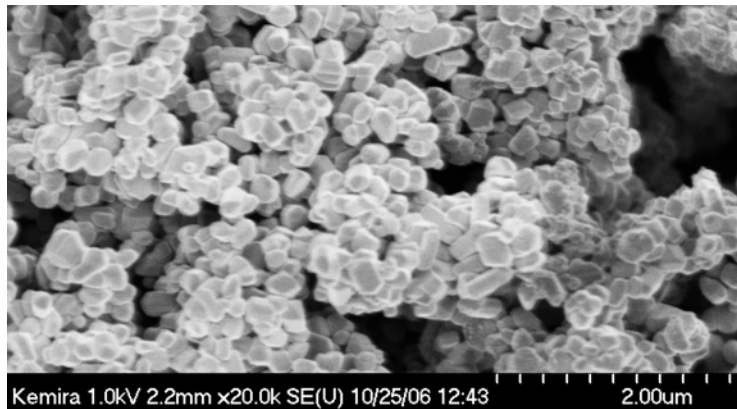
**Kuva 64.** Aggregaattien koko on noin 2  $\mu\text{m}$ . Kuvassa a keskellä näkyy 8  $\mu\text{m}$  kokoinen aggregaatti. Kuvasta b näkyy näytteen huokoisuus. Kuvan c pyöreät hiukkaset ovat todennäköisesti anataasia.

a.

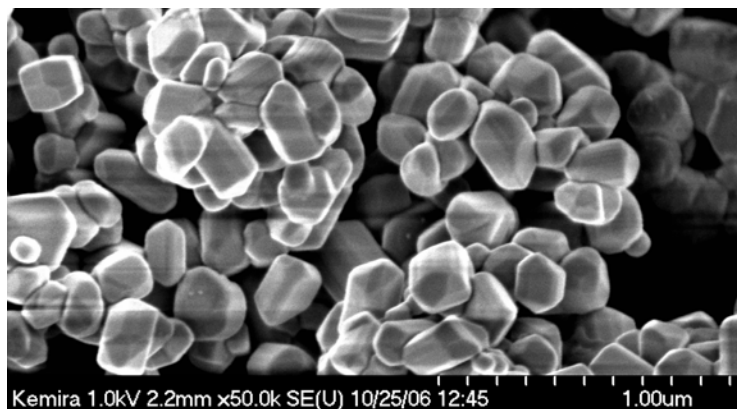
Valmennus	Panos 6	Näyte	24
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16 %	$\text{K}_2\text{O}$	0,21 %
Asetettu lämpötila	890°C	Toteutunut lämpötila	871°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	98,2 %



b.



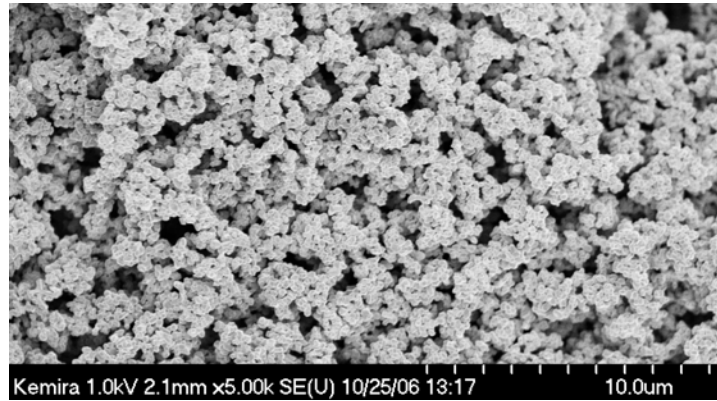
c.



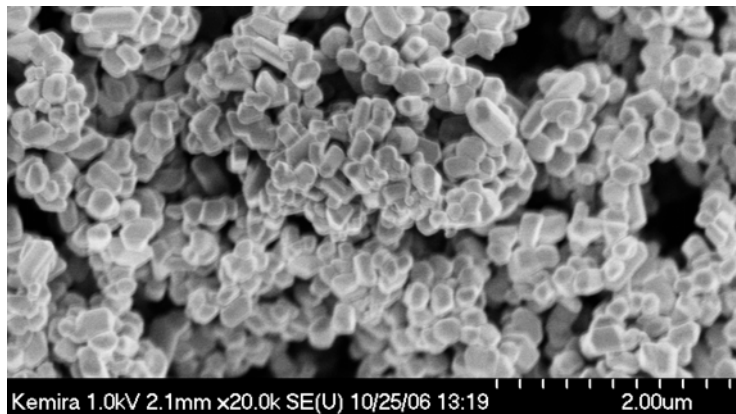
**Kuva 65.** Aggregaattien koko noin 1,6  $\mu\text{m}$ . Kuvassa b huokoinen rakenne on tasaisempi. Kuvan c näytteessä on selvästi erikokoisia hiukkasia.

a.

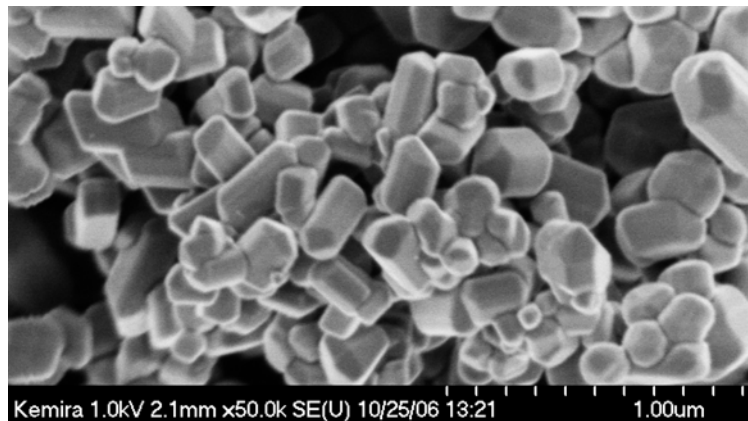
Valmennus	Panos 6	Näyte	16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16 %	$\text{K}_2\text{O}$	0,21 %
Asetettu lämpötila	920°C	Toteutunut lämpötila	906°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	99,3 %



b.



c.

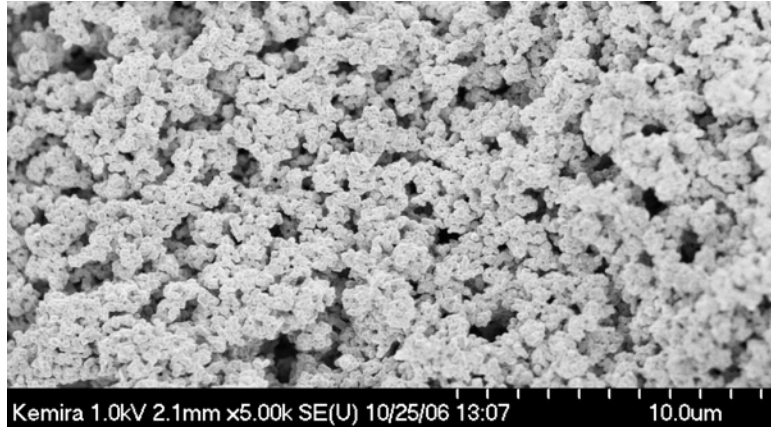




**Kuva 66.** Aggregaattien koko on noin 1,2  $\mu\text{m}$ .

a.

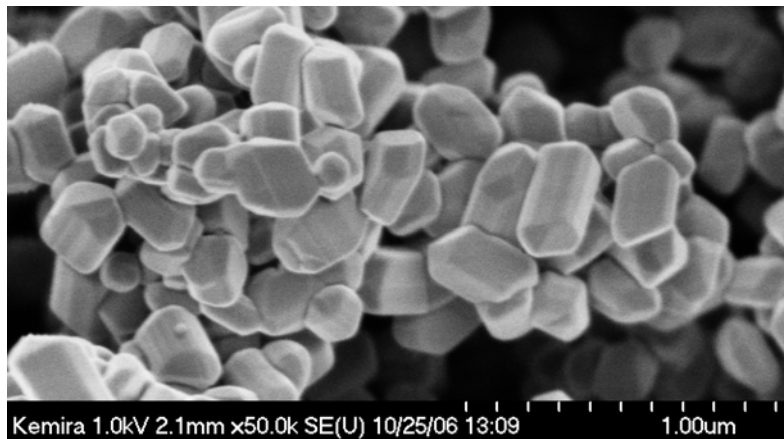
Valmennus	Panos 6	Näyte	16
$\text{Al}_2\text{O}_3$	0,16 %	$\text{K}_2\text{O}$	0,21 %
Asetettu lämpötila	940°C	Toteutunut lämpötila	927°C
Ilmapuhallusnopeus	1,0 l/min	Rutiilipitoisuus	99,6 %



b.

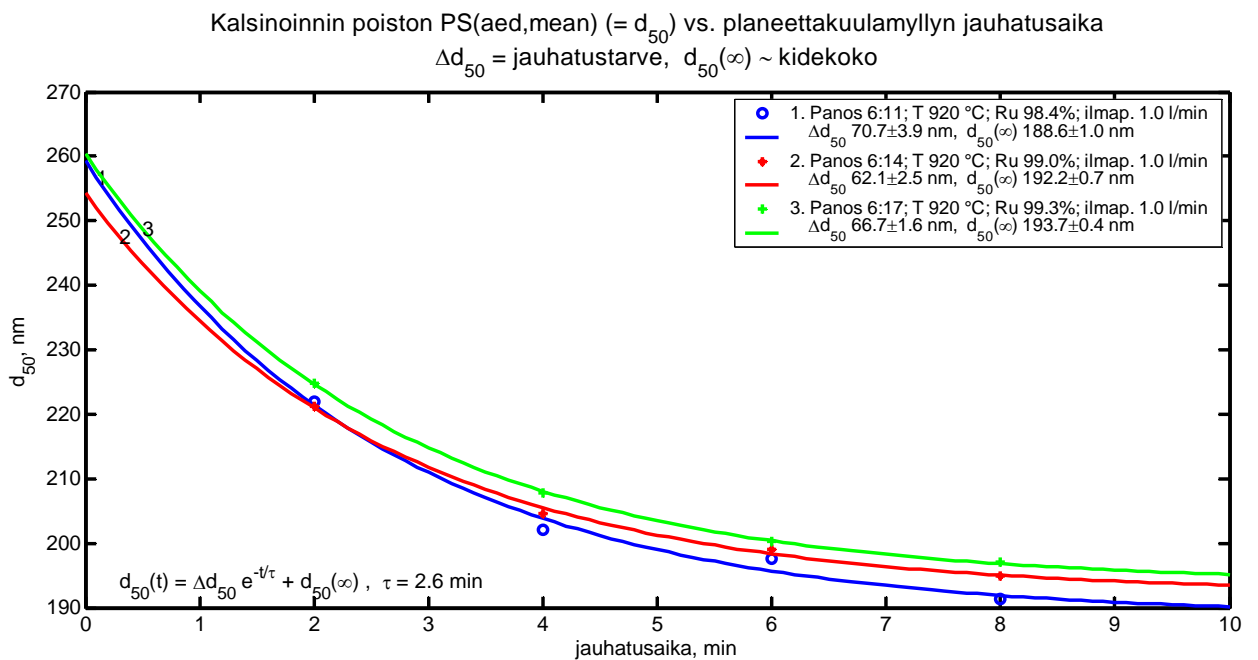


c.



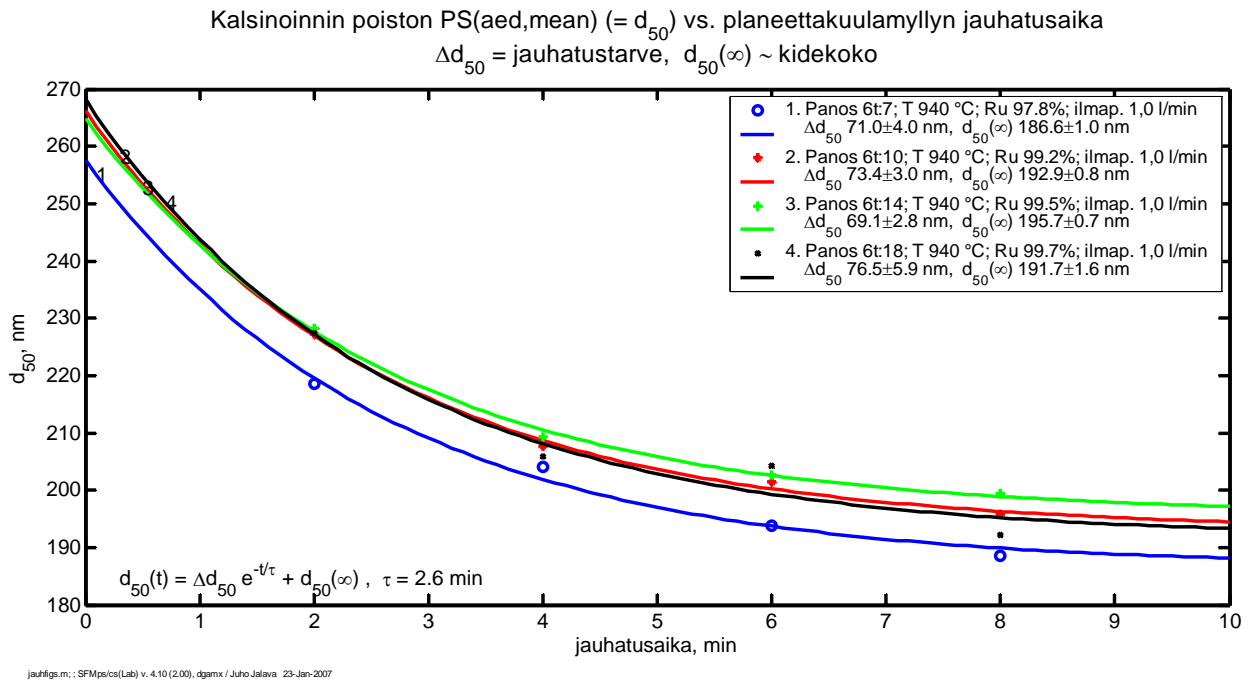
Kuvan 67 jauhautuvuuden toistokokeessa (panos 6, 920°C, 1,0 l/min) havaitaan, että sekä jauhatustarve (66+-9) että kidekoko (191+-4) nm ovat melko hyvin toistettavissa. Sekä kuvasta 6.5 että kuvasta 6.6 nähdään, että pienempi rutiilipitoisuus laskee käyrän tason muita alemmaksi. Jatkotutkimuksissa huokoisuuseroja pitäisikö tutkia?

**Kuva 67.** Jauhautuvuusmittauksia kalsinoinnin poistolle,  $t = 920^\circ\text{C}$ .

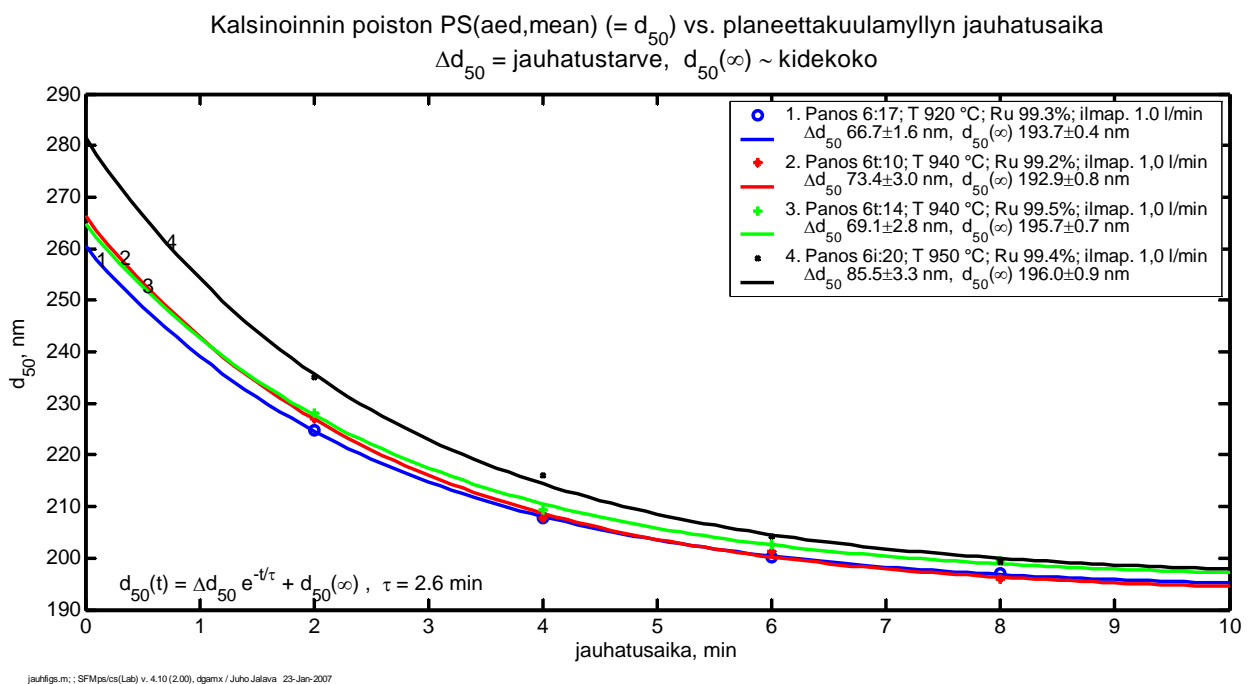


jauhfigs.m.; SPMpsi/cs(Lab) v. 4.10(2.00), dgramx / Juho Jalava 23-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6:11; T 920 °C; Ru 98.4%; ilmap. 1.0 l/min	70.7±3.9	188.6±1.0
2	Panos 6:14; T 920 °C; Ru 99.0%; ilmap. 1.0 l/min	62.1±2.5	192.2±0.7
3	Panos 6:17; T 920 °C; Ru 99.3%; ilmap. 1.0 l/min	66.7±1.6	193.7±0.4

**Kuva 68.** Jauhautuvuusmittauksia kalsinoinnin poistolle,  $t = 940^\circ\text{C}$ .

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6t:7; T 940 °C; Ru 97.8%; ilmap. 1,0 l/min	71.0±4.0	186.6±1.0
2	Panos 6t:10; T 940 °C; Ru 99.2%; ilmap. 1,0 l/min	73.4±3.0	192.9±0.8
3	Panos 6t:14; T 940 °C; Ru 99.5%; ilmap. 1,0 l/min	69.1±2.8	195.7±0.7
4	Panos 6t:18; T 940 °C; Ru 99.7%; ilmap. 1,0 l/min	76.5±5.9	191.7±1.6

**Kuva 69.** Kalsinoinninpoiston jauhautuvuuden mittauksia eri lämpötiloissa.

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50(\infty)}$ , nm
1	Panos 6:17; T 920 °C; Ru 99.3%; ilmap. 1.0 l/min	66.7±1.6	193.7±0.4
2	Panos 6t:10; T 940 °C; Ru 99.2%; ilmap. 1,0 l/min	73.4±3.0	192.9±0.8
3	Panos 6t:14; T 940 °C; Ru 99.5%; ilmap. 1,0 l/min	69.1±2.8	195.7±0.7
4	Panos 6i:20; T 950 °C; Ru 99.4%; ilmap. 1,0 l/min	85.5±3.3	196.0±0.9

Verratessa jauhautuvuuskyäriä eri lämpötiloissa (kuva 6.7) havaitaan että kidekoot vaihtelevat varsin pienissä rajoissa (195+/-3) nm, mutta jauhatustarpeessa vaihteluväli on suurempi, noin 14 nm.

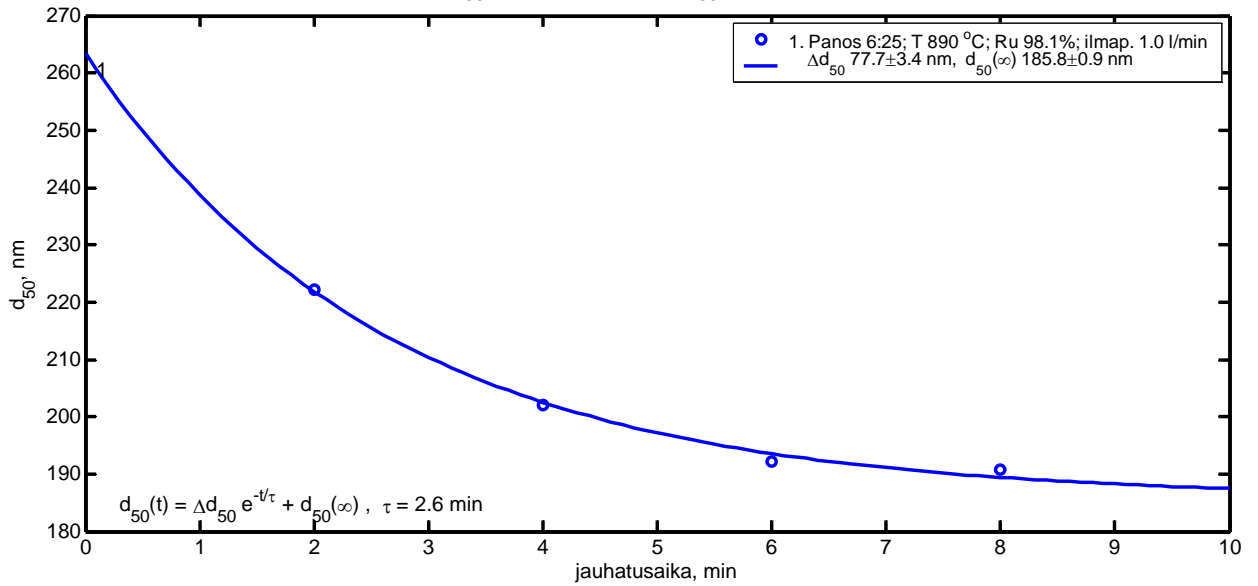
### 6.3 Tulokset perusvalmennuksella tuotettujen näytteiden jauhatuksista

Alla olevista planeettakuulamylyllä suoritetuista jauhatuksista lasketuista suhdeluvuista ( $J_p/J_s$ ) nähdään, että lämpötilalla on suora vaikutus jauhautuvuuteen. Lämpötilassa 920°C valmistetuissa näytteissä suhdeluku on 2,13–2,25, kun se 940°C:ssa valmistetuilla näytteillä on 1,89–2,23. Myös rutiiliprosentti näyttäisi vaikuttavan suhdelukuun. Mitä korkeampi rutiiliprosentti on, sitä pienempi on suhdeluku. Kun verrataan 940°C lämpötilassa valmistettuja näytteitä, joista toisen rutiiliprosentti on 99,2, ja toisen 97,8, havaitaan, että suhdeluvut ovat 2,0 ja 2,2.

### Kuva 70. YKSITTÄISTEN TSM-NÄYTTEIDEN JAUHATUSTULOKSET

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(eff,mean)	ps(eff,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	222.2	288.7	37.8	24.6	64.21	-6.92	197	98	p1015659
2	4	202.1	254.3	34.9	21.1	64.37	-7.77	209	117	p1015638
3	6	192.2	243.2	35.9	15.9	64.34	-8.07	209	128	p1015632
4	8	190.8	241.9	37.3	15.4	64.28	-8.19	209	131	p1015655

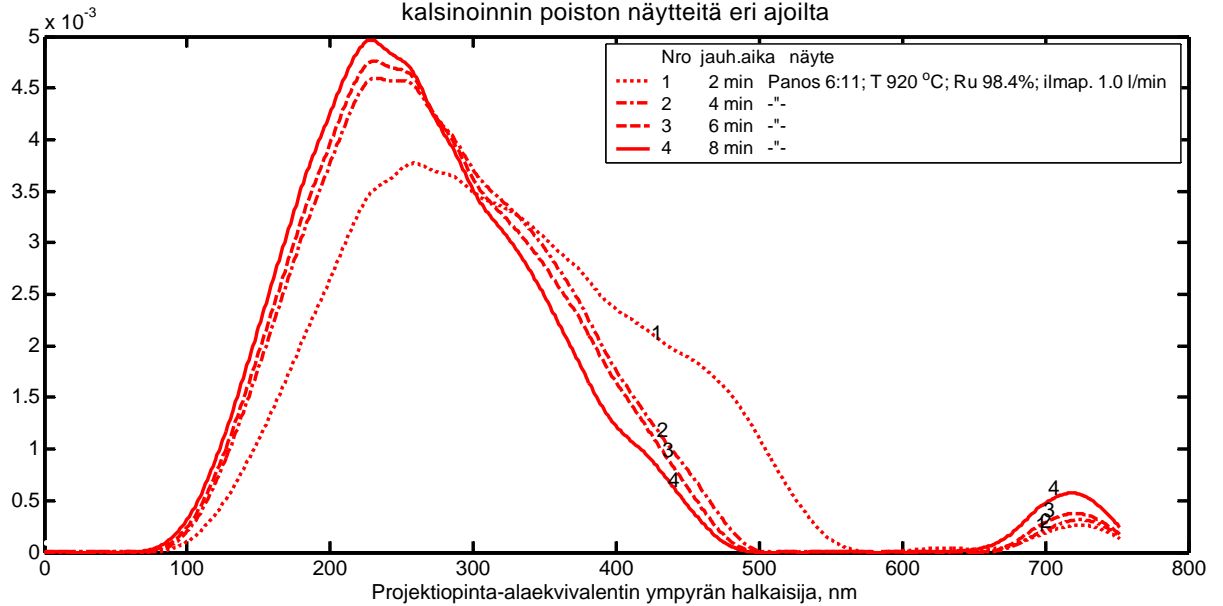
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhfigs.m; KalsKin.m; TIKKA; SFMps(cs(Lab)) v. 4.10 (2.00); dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6:25; T 890 °C; Ru 98.1%; ilmap. 1.0 l/min	77.7±3.4	185.8±0.9

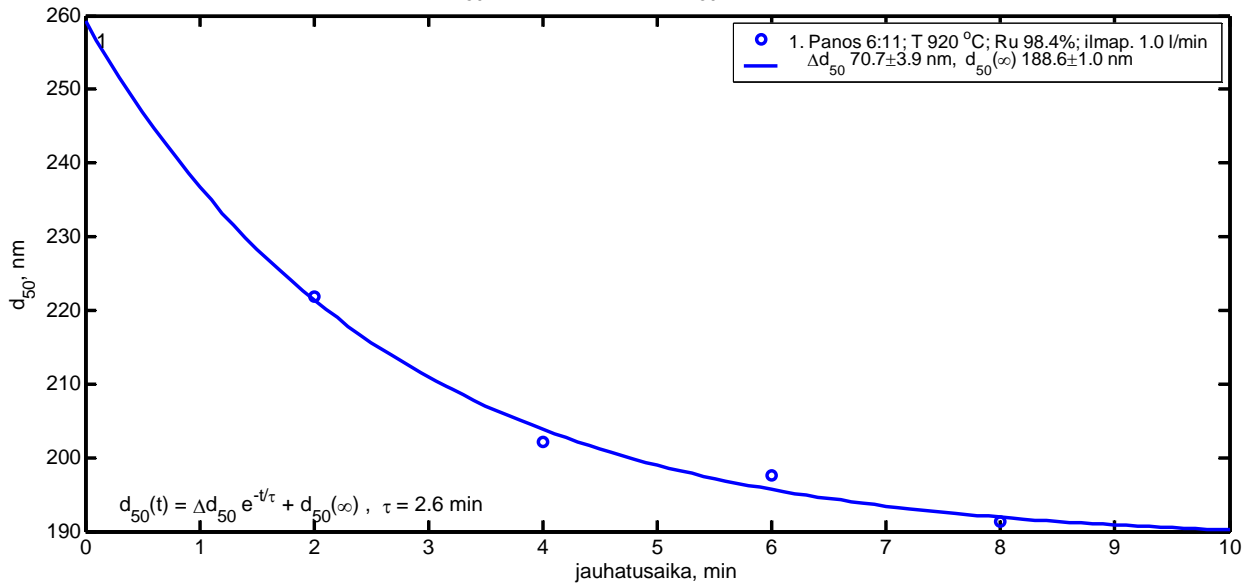
Planeettakuulamylyjauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauhjakfig.m; KalsKin.m; TIKKA Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika min	ps(aed,mean) nm	ps(ef,mean) nm	ps(ef,std) %	aggr. %	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
1	2	221.9	284.8	35.6	23.5	64.33	-6.90	196	99	p1015703
2	4	202.1	253.0	34.7	19.3	64.38	-7.82	214	118	p1015700
3	6	197.6	248.6	35.5	17.8	64.34	-7.97	210	123	p1015746
4	8	191.3	242.8	37.8	15.2	64.26	-8.20	211	132	p1015749

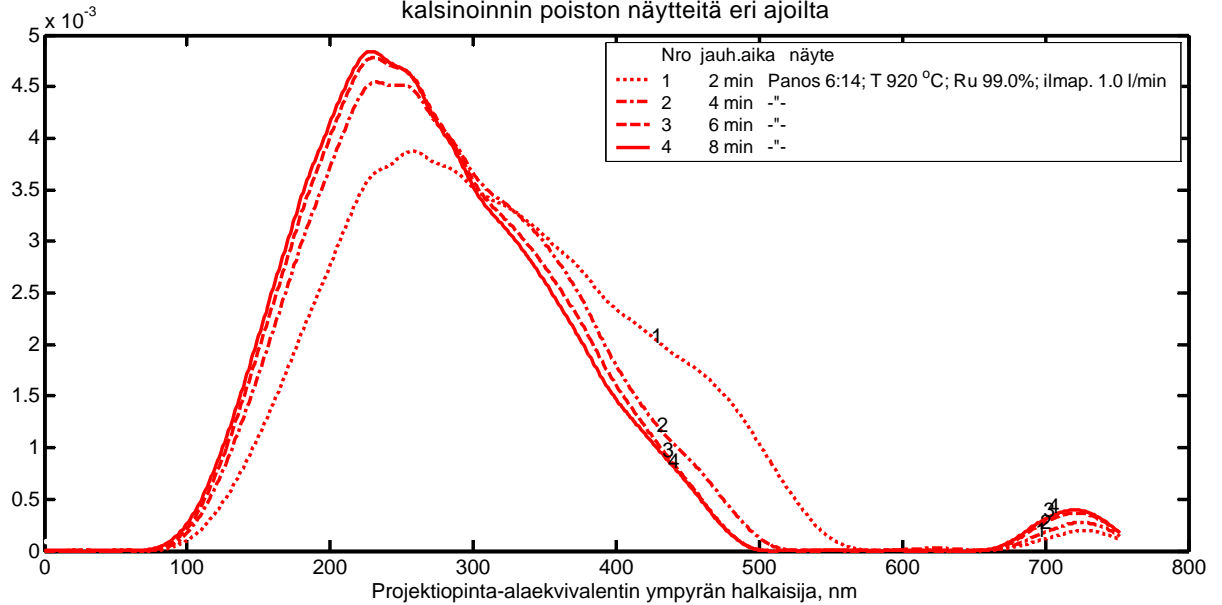
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhfigs.m; KalsKin.m; TIKKA; SFMps(cs;Lab) v. 4.10 (2.00), dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6:11; T 920 °C; Ru 98.4%; ilmap. 1.0 l/min	70.7±3.9	188.6±1.0

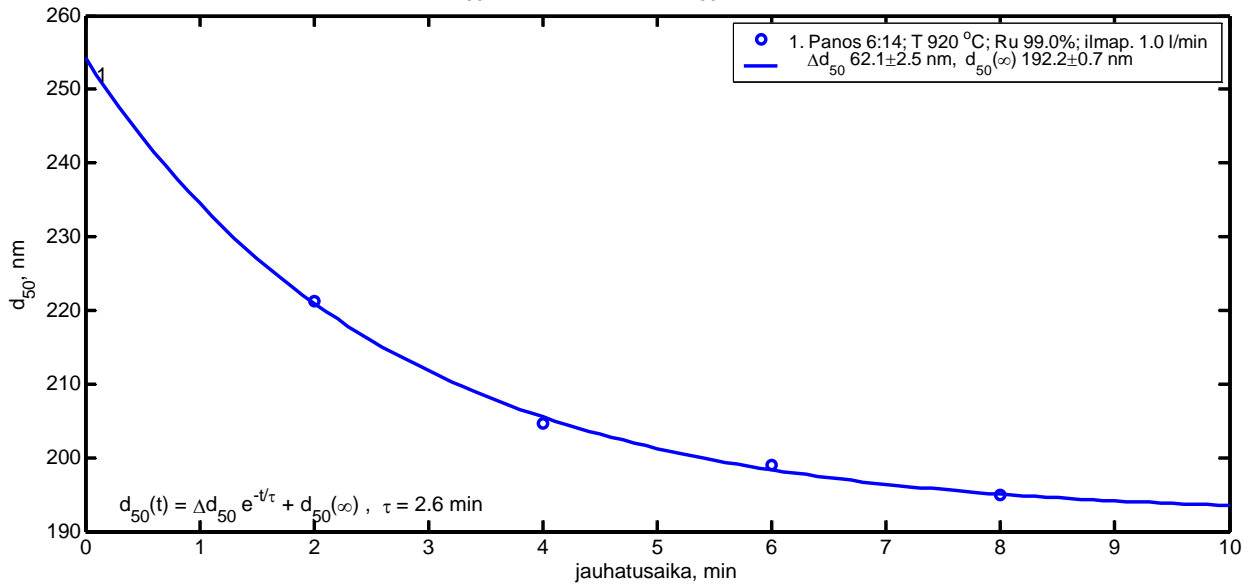
Planeettakuulamylyjauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
 kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauhjakfig.m; KalsKin.m; TIKKA; Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	221.2	281.6	34.9	21.3	64.37	-6.98	200	100	p1015704
2	4	204.6	255.7	34.6	20.5	64.38	-7.77	213	116	p1015701
3	6	199.0	248.8	35.4	19.2	64.33	-8.02	214	123	p1015747
4	8	195.0	245.4	36.1	18.3	64.29	-8.13	204	128	p1015750

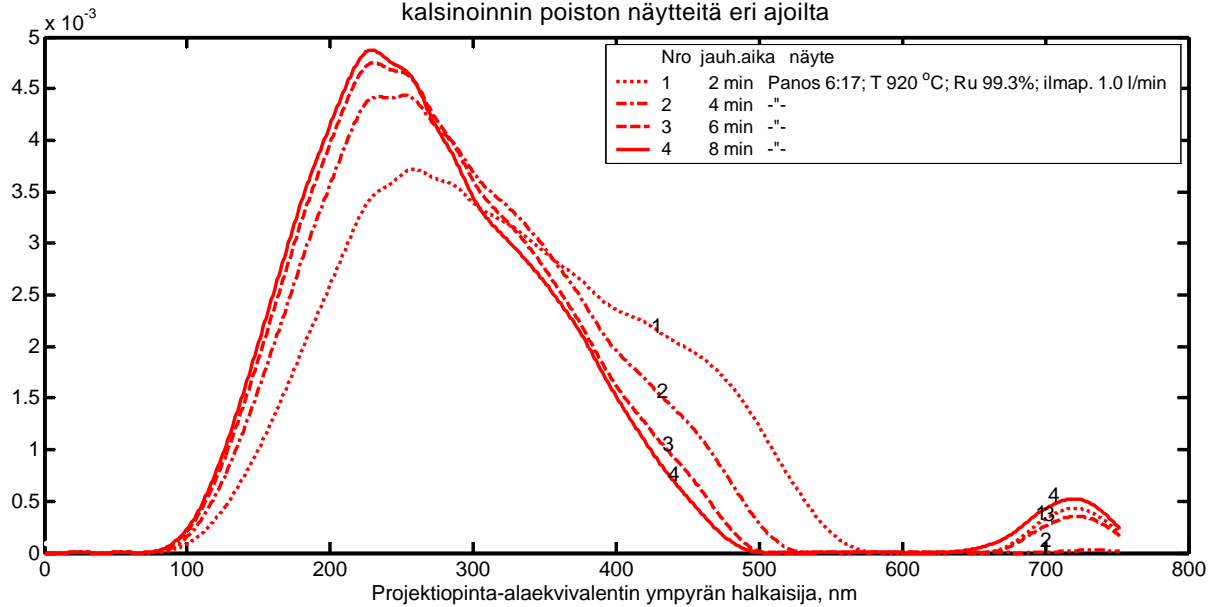
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhfigs.m; KalsKin.m; TIKKA; SFMps(cs;Lab) v. 4.10 (2.00), dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6:14; T 920 °C; Ru 99.0%; ilmap. 1.0 l/min	62.1±2.5	192.2±0.7

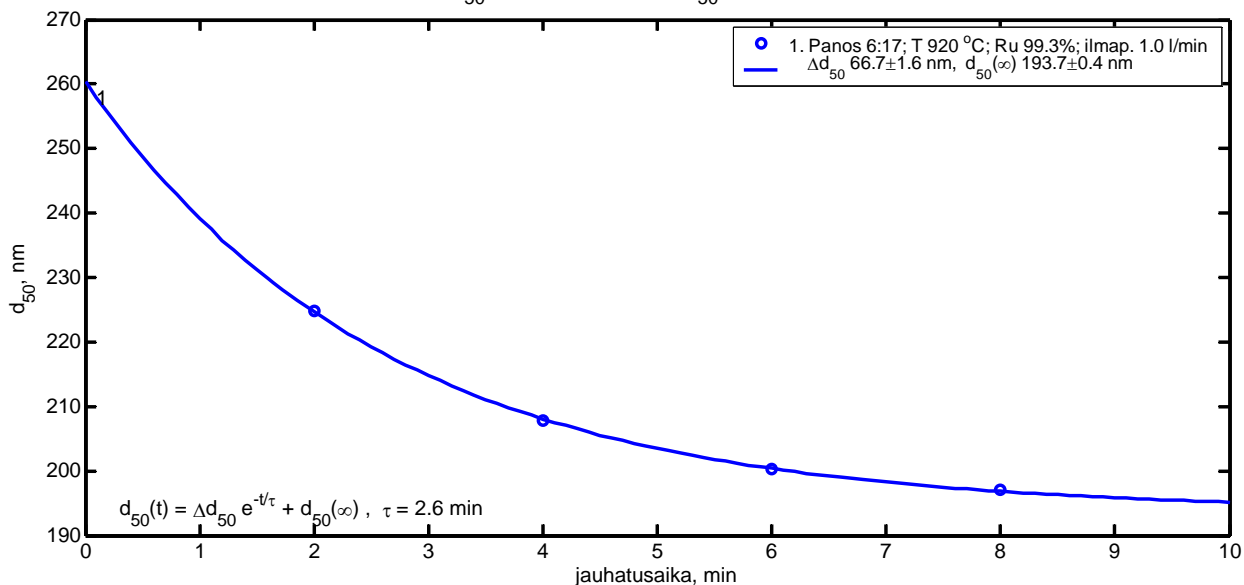
Planeettakuulamylyjauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauhjakfig.m; KalsKin.m; TIKKA; Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	224.8	289.2	36.5	22.8	64.28	-6.85	190	98	p1015705
2	4	207.8	258.7	32.8	19.3	64.43	-7.62	213	112	p1015702
3	6	200.2	250.2	35.2	18.7	64.34	-7.97	212	122	p1015748
4	8	197.1	247.4	37.2	19.8	64.25	-8.17	209	127	p1015751

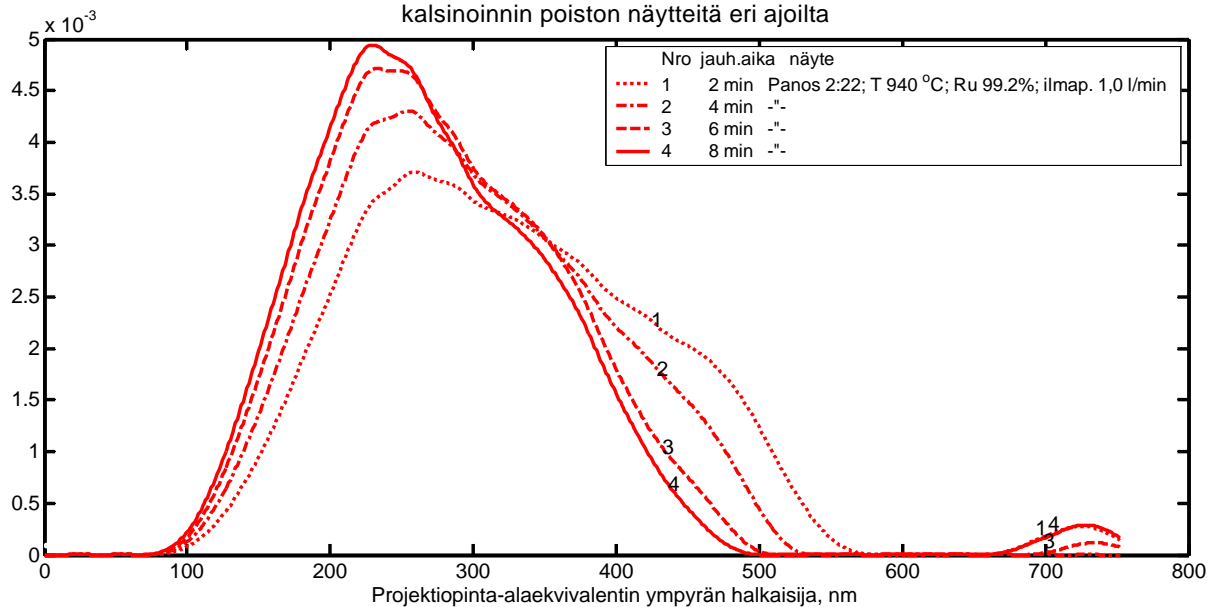
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhfigs.m; KalsKin.m; TIKKA; SFMps(cs)Lab) v. 4.10 (2.00), dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6:17; T 920 °C; Ru 99.3%; ilmap. 1.0 l/min	66.7±1.6	193.7±0.4

Planeettakuulamylyjauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta

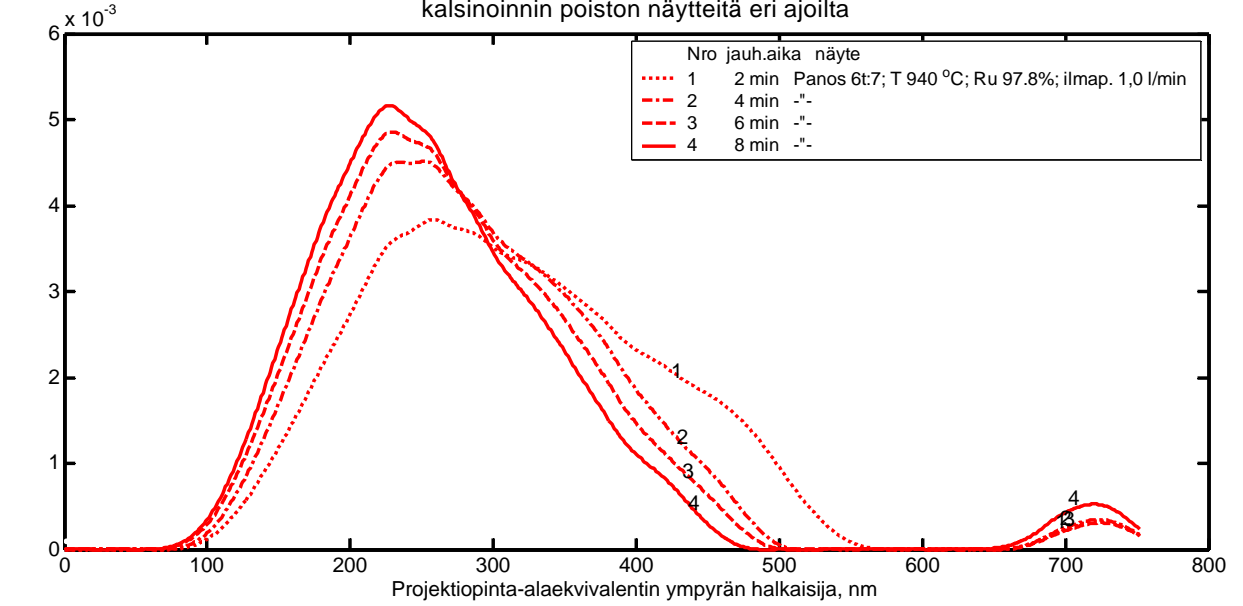


jauhjakfig.m; KalsKin.m; TIKKA; Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	227.5	290.2	35.0	20.2	64.38	-6.73	188	95	p1014964
2	4	213.6	266.6	32.6	18.0	64.48	-7.33	203	106	p1014968
3	6	204.8	252.6	32.2	16.8	64.47	-7.77	213	116	p1014953
4	8	198.6	246.1	34.1	16.9	64.37	-8.07	214	124	p1014957



Planeettakuulamylyljauhatusen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusajoilla kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta

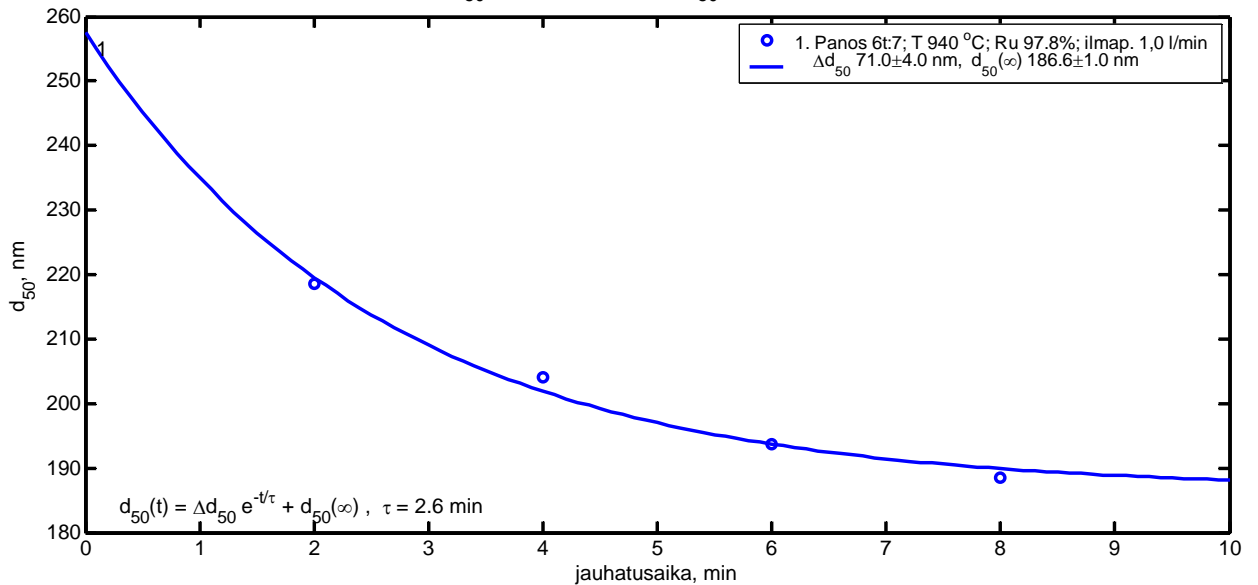


jauhfig.m; KalsKin.m; TIKKA Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(eff,mean)	ps(eff,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	218.6	281.1	36.0	24.6	64.31	-7.03	198	101	p1015683
2	4	204.1	256.5	35.1	19.1	64.37	-7.72	215	115	p1015665
3	6	193.8	244.5	35.3	14.2	64.36	-8.02	217	127	p1015687
4	8	188.5	237.7	37.3	14.4	64.27	-8.36	217	137	p1015656

Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylylyn jauhatusaika

$\Delta d_{50}$  = jauhatarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko

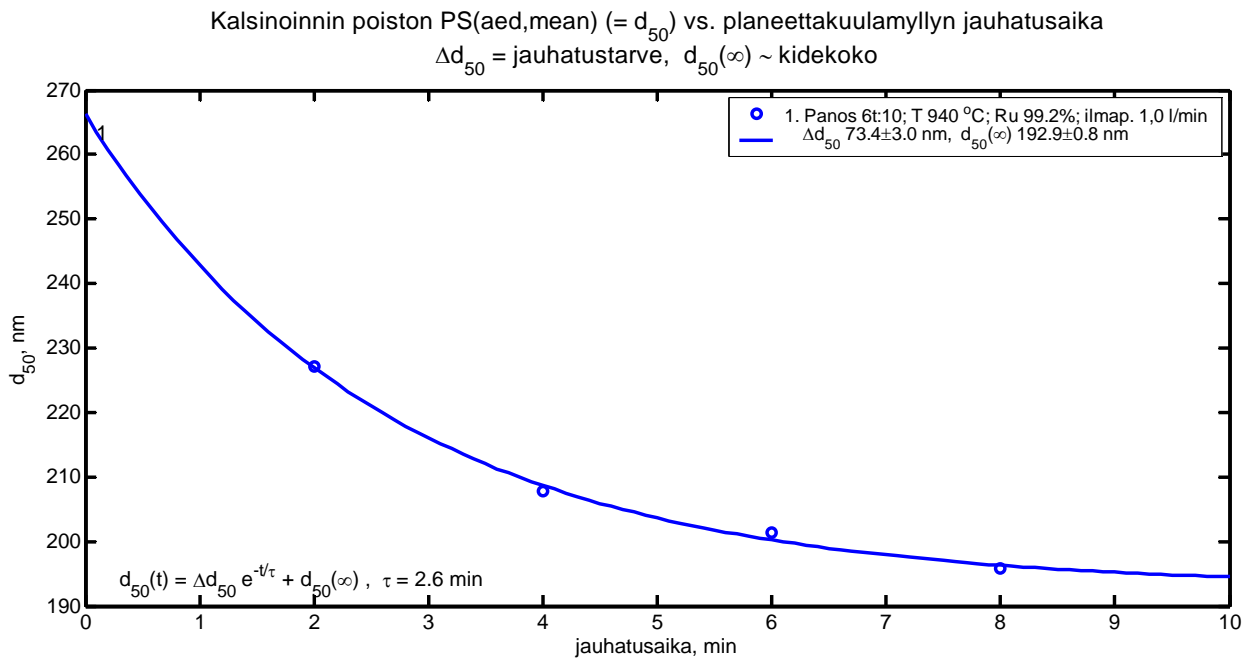


jauhfigs.m; KalsKin.m; SFMpaics(Lab) v. 4.10 (2.00), dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
-----	-------------	----------------------	-----------------------

1	Panos 6t:7; T 940 °C; Ru 97.8%; ilmap. 1,0 l/min	71.0±4.0	186.6±1.0
---	--	----------	-----------

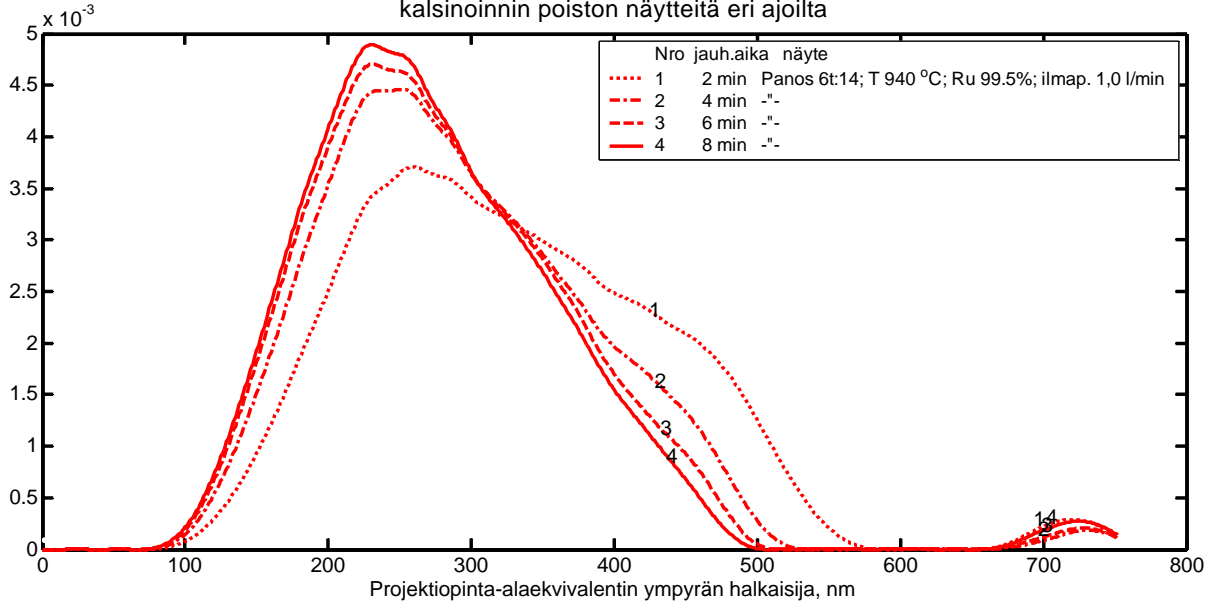
Nro	Jauh.aika min	ps(aed,mean) nm	ps(ef,mean) nm	ps(ef,std) %	aggr. %	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
1	2	227.1	289.4	34.8	19.6	64.39	-6.74	195	96	p1015684
2	4	207.8	258.6	33.4	17.9	64.41	-7.66	214	113	p1015666
3	6	201.4	250.0	33.3	17.2	64.42	-7.87	210	120	p1015688
4	8	195.8	244.2	36.1	19.1	64.30	-8.21	209	129	p1015657



jauhfigs.m; KatsiKin.m; TIKKA-SFMpsics(Lab) v. 4.10 (2.00), dgamx./Juho.Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6t:10; T 940 °C; Ru 99.2%; ilmap. 1,0 l/min	73.4±3.0	192.9±0.8

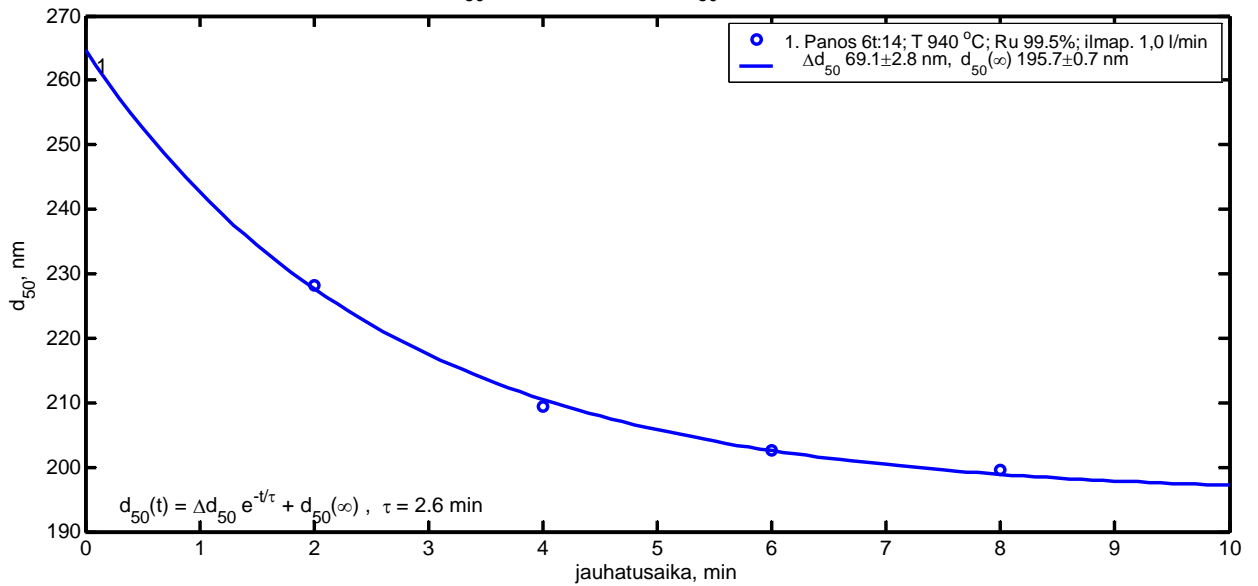
Planeettakuulamylyljauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusaajoilla  
kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauh@ig.m; KalsKin.m; TIKKA Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	228.2	291.3	35.2	19.7	64.36	-6.73	192	95	p1015685
2	4	209.4	261.2	33.9	18.0	64.39	-7.61	210	111	p1015667
3	6	202.7	251.7	33.9	19.5	64.39	-7.88	210	119	p1015689
4	8	199.5	247.5	34.2	16.6	64.38	-8.02	210	123	p1015658

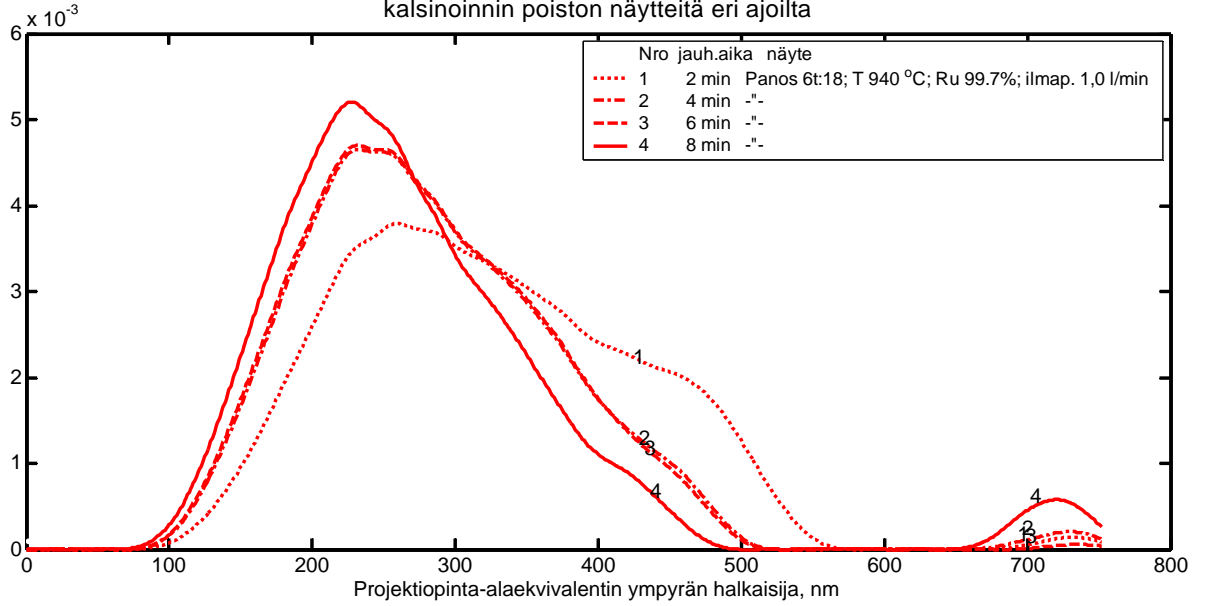
Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) ( $= d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylylyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50} = \text{jauhatustarve}$ ,  $d_{50}(\infty) \sim \text{kidekoko}$



jauh@ig.m; KalsKin.m; TIKKA-SFMpscs(Lab) v. 4.10 (2.00) dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

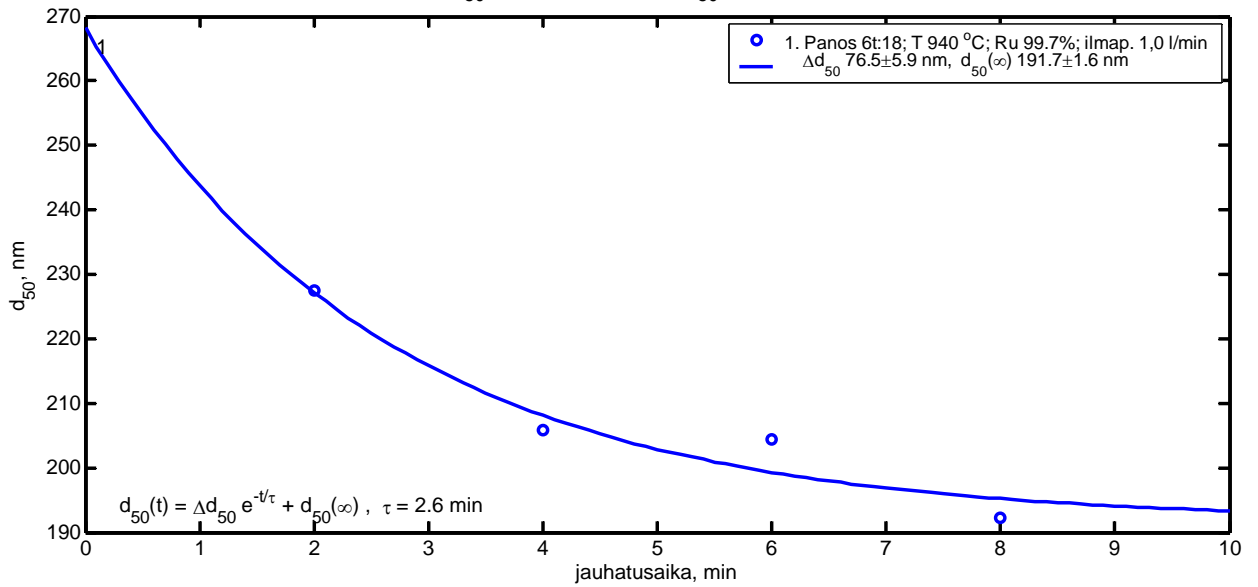
Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6t:14; T 940 °C; Ru 99.5%; ilmap. 1,0 l/min	69.1±2.8	195.7±0.7

Planeettakuulamylllyjauhatuksen vaikutus tilavuusjakaumaan eri jauhatusaajoilla kalsinoinnin poiston näytteitä eri ajoilta



jauhfig.m; KalsKin.m; TIKKA Juho Jalava 22-Jan-2007

Kalsinoinnin poiston PS(aed,mean) (=  $d_{50}$ ) vs. planeettakuulamylllyn jauhatusaika  
 $\Delta d_{50}$  = jauhatustarve,  $d_{50}(\infty)$  ~ kidekoko



jauhfigs.m; KalsKin.m; TIKKA; SFMps/cs(Lab) v. 4.10 (2.00), dgamx / Juho Jalava 22-Jan-2007

Nro	Tuotetiedot	$\Delta d_{50}$ , nm	$d_{50}(\infty)$ , nm
1	Panos 6t:18; T 940 °C; Ru 99.7%; ilmap. 1,0 l/min	76.5±5.9	191.7±1.6

Nro	Jauh.aika	ps(aed,mean)	ps(ef,mean)	ps(ef,std)	aggr.	L*calc	b*calc	SFM1	SFM2	Tiedosto
	min	nm	nm	%	%					
1	2	221.9	290.3	37.9	27.8	64.19	-6.87	189	100	p1014961

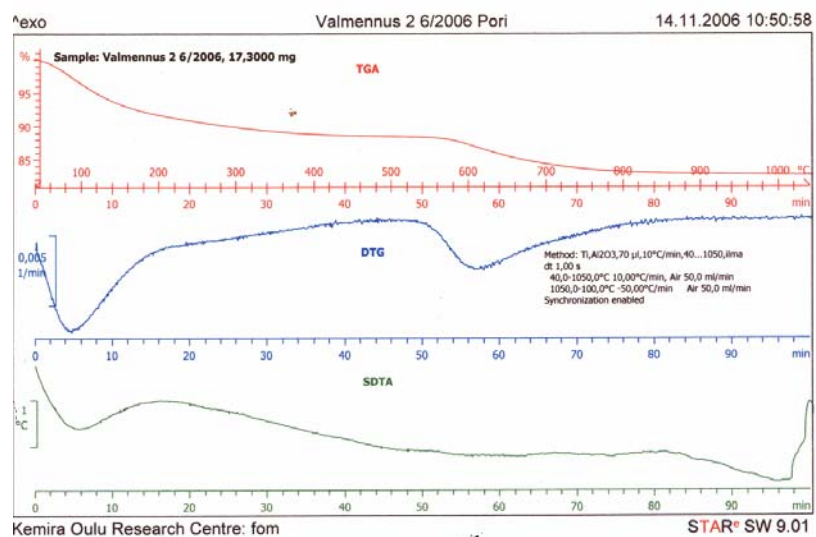
2	4	211.4	269.2	35.5	24.0	64.32	-7.38	206	108	p1014965
3	6	201.1	253.6	36.0	21.5	64.32	-7.86	214	120	p1014951
4	8	193.4	245.9	37.0	15.8	64.29	-8.05	216	128	p1014954

#### 6.4 Tulokset perusvalmennuksella valmistettujen näytteiden termisistä mittauksista

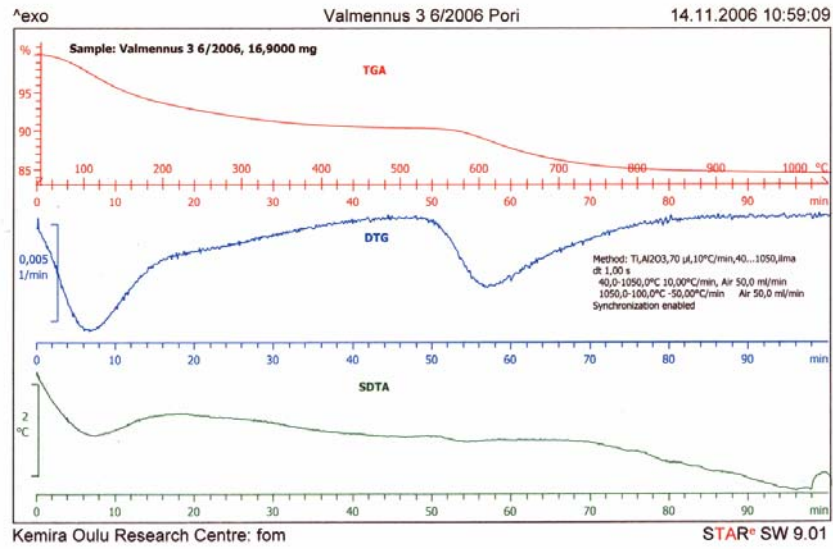
Termisillä analyyseillä on pyritty seuraamaan näytteessä lämpötilan funktiona tapahtuvia muutoksia, kuten veden ja rikin poistumista näytteestä (kuva 71).

**Kuva 71.** TGA-DTG -käyriä. Eri valmennuksilla valmistettuja näytteitä.

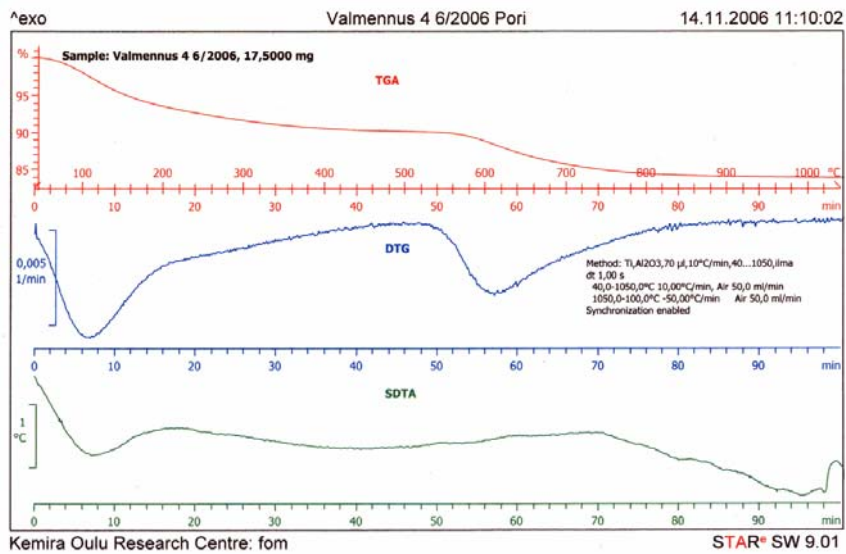
a.



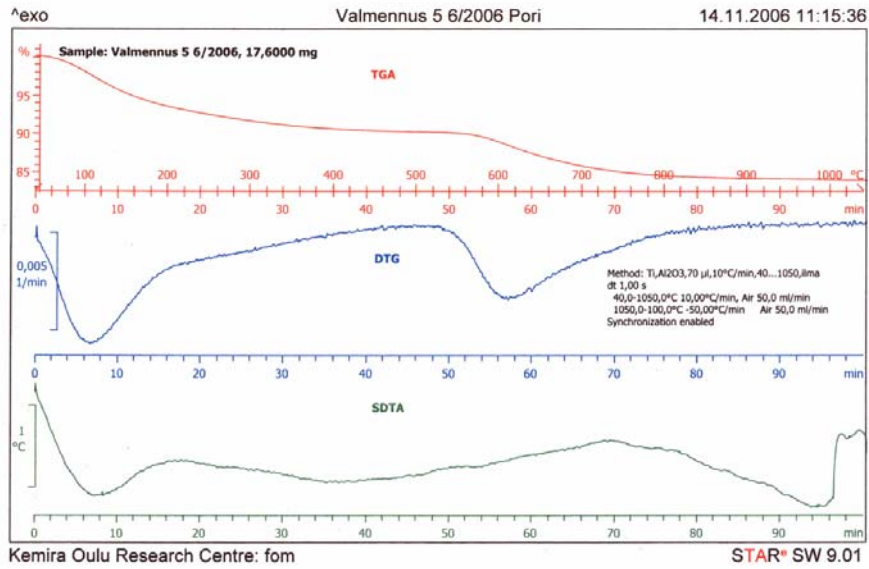
b.



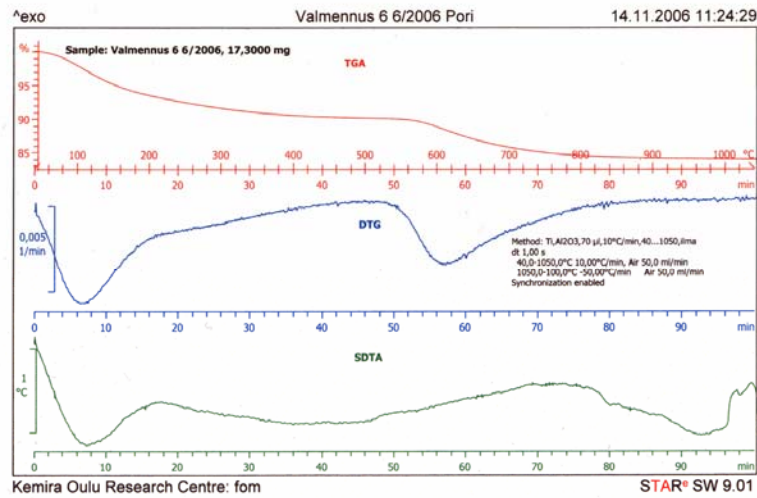
c.



d.



e.



DTG-käyristä nähdään, kun lämpötila-alueella noin  $t = 100^{\circ}\text{C}$ , niin näytteestä haihtuu vesi. Kun lämpötila-alueella  $t = 600^{\circ}\text{C}$ , niin näytteestä haihtuu sulfaatti. Taulukoista 7 ja 8 nähdään, että näytteistä saadut tiedot eivät riitä määrittämään valmennuskemikaalien vaikutuksia tässä tutkimuksessa.

**Taulukko 7.** Taulukkoon on kerätty DTG-näytteiden tuloksia, joiden pohjalta on piirretty käyrät.

Panos	°C	K <sub>2</sub> O pitoisuus	%	Painonmuutos %	DTG-käyrän huippu °C
2	39,56	0,18	99,99		
	472,86		88,44	- 11,56	
	863,92		82,79	- 5,65	616,83
4	39,34	0,18	100		
	484,16		90,04	- 9,96	
	889,63		83,96	- 6,08	609,35
6	39,2	0,21	100		
	476,83		90,11	- 9,89	
	887,65		84,1	- 6	609,13
3	39,73	0,24	100		
	470,97		90,44	- 9,56	
	879,77		84,69	- 5,76	608,15
5	39,21	0,25	100		
	487,72		90,12	- 9,87	
	887,65		84,05	- 6,07	609,48

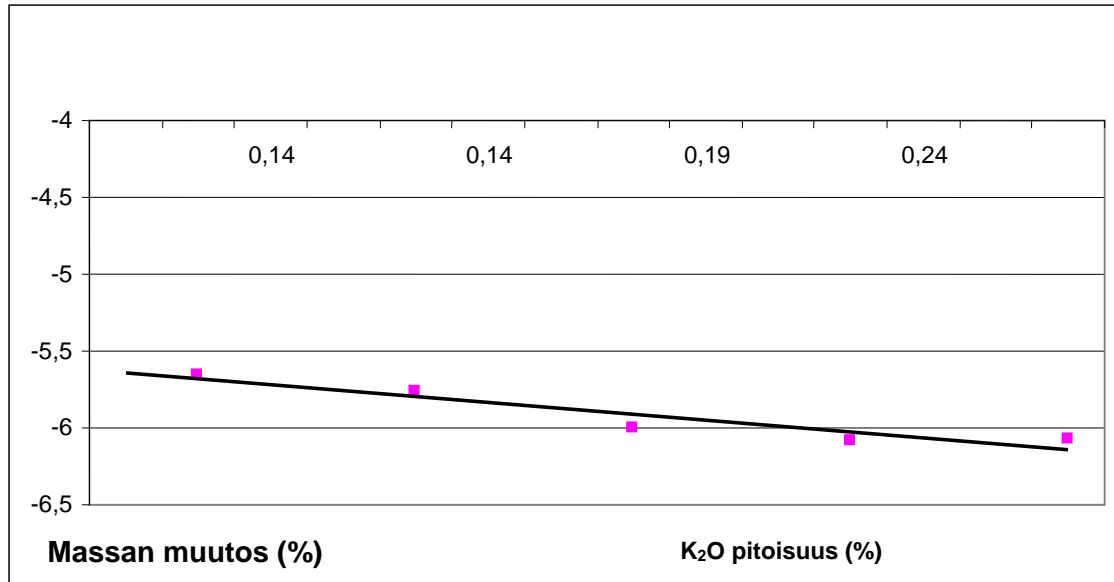
**Taulukko 8.**

Panos	°C	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> pitoisuus	%	Painonmuutos %	DTG-käyrän huippu °C
2	39,56	0,14	99,99		
	472,86		88,44	- 11,56	
	863,92		82,79	- 5,65	616,83
3	39,73	0,14	100		
	470,97		90,44	- 9,56	
	879,77		84,69	- 5,76	608,15
6	39,2	0,19	100		
	476,83		90,11	- 9,89	
	887,65		84,1	- 6	609,13
4	39,34	0,24	100		
	484,16		90,04	- 9,96	
	889,63		83,96	- 6,08	609,35
5	39,21	0,25	100		
	487,72		90,12	- 9,87	
	887,65		84,05	- 6,07	609,48

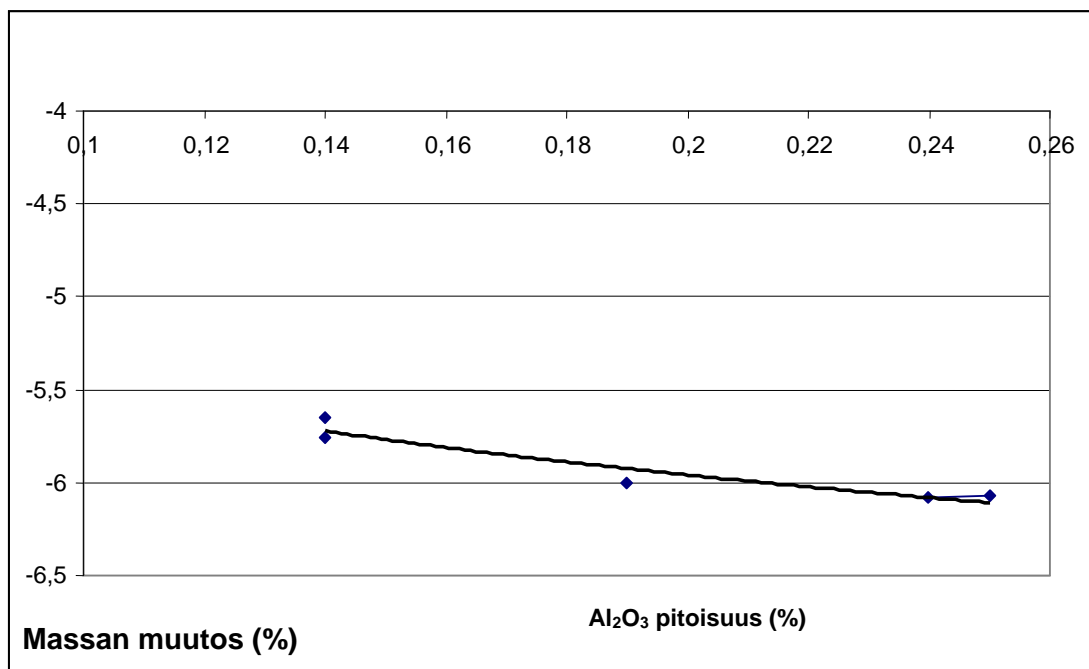


**Kuva 72.** DTG-näytteiden pohjalta piirretyt kuvat valmennuskemikaalien vaikutuksesta näytteissä. Kohdassa a kaliumin vaikutus, kohdassa b alumiinin.

a.



b.



## Yhteenveto

Kokeiden tarkoitus on selvittää kalsinointiuunin tuotantokapasiteetin ja tuotteen laadun välistä riippuvuutta sekä näiden riippuvuutta eräistä valmistusparametreistä kuten valmennuskemikaalit, lämpötila ja uunin ilmapuhallusnopeus.

Tutkimuksessa lähdettiin liikkeelle tutkimalla ilmapuhalluksen vaikutusta perusvalmennukseen, jonka jälkeen kokeita tehtiin eri valmennuksilla, joissa käytettiin eri lämpötiloja ja ilmapuhalluskokeista saatuja tietoja. Näytteitä analysoitiin röntgendiffraktiolla, jolla määritettiin rutiiliprosentti, läpäisy- ja pyyhkäisyelektronimikroskoopilla, joilla määritettiin aggregaattien kokoa ja kiteiden muotoa, sekä TSM menetelmällä, jolla määritettiin kide- ja hiukkaskoot. Näytteistä tehtiin myös termogrammi määrietykset, joilla tarkasteltiin tuotteen käyttäytymistä lämmitettäessä.

Tuloksista nähdään, että mitä suurempi ilmapuhallusnopeus on, sitä suurempi on jauhautuvuuskuviosta laskettu suhdeluku. Mitä suurempi suhdeluku sitä vähäisempää aggregoituminen on ja suurempia kiteitä on enemmän kuin pienemmällä puhallusnopeuksilla. Myös lämpötila ja rutiiliprosentti näyttäisivät vaikuttavan suhdelukuun. Mitä korkeampi lämpötila, sitä pienempi suhdeluku ja mitä korkeampi rutiiliprosentti, sitä pienempi on suhdeluku.

Korkeammassa lämpötilassa aggregoituminen näyttäisi olevan suurempaa kuin matalammassa lämpötiloissa. Laadullisesti merkittävää on tasaisen ja mahdollisimman korkealaatuisen tuotteen tuotanto. Kemira Pigments Oy:ssä laatua valvotaan laboratoriossa tutkimalla näytteitä, joita otetaan prosessin eri vaiheissa, jolloin korostuu tutkimuslaitteiston tarkkuus sekä laitteita käyttävien henkilöiden ammattitaito. Näitä kahta asiaa valvotaan ja kehitetään ISO9001 laatustandardiin pohjautuvalla järjestelmällä, joka edellyttää jatkuvaa prosessin kehittämistä ja henkilöstön kouluttamista. Laatu järjestelmässä on myös yksityiskohtaisesti määritelty kunkin toiminnon suorittamisohjeet, joita kutsutaan menettelytapakuvauksiksi. Näitä ohjeita päivittää säännöllisin väliajoin siihen tarkoitettu henkilö.

## Lähteet

- Diamond, J.D. 1989: *Practical Experiment Design*.
- Ealey, L. 1989.: *Quality by Design. Taguchi Methods and U.S. Industry*.
- Heiska, J. 1993. *Taguchi menetelmä laadun suunnittelussa, diplomityö. TTKK..*
- Hiltunen, E, 1999. *Medium Range Order and Structural Transformations in some Metallic Glasses*.
- Hiltunen, E, Holmberg P, Kaikkonen M, Lindblom-Yläne S & Nienstedt W, 2003. *Galenos IV, Ihmiselimistö kohtaa ympäristön*.
- Holmberg, P, Perkkiö, J, Hiltunen, E, 2002. *Santorius-Biotieteiden fysiikka*.
- Jalava, J-P, Heikkilä, L, Hovi, O, Laiho, R, Hiltunen, E, Hakanen, A, Härmä, H, 1998. *Structural investigation of hydrous TiO<sub>2</sub> precipitates and their aging products by X-ray diffraction*.
- Jalava, J-P, 2000. *Formation of TiO<sub>2</sub> Pigment Particles in the Sulphate Process- A Methodological Study*.
- Jalava, J-P, 2006. *TSM (SFMps/cs)- Menetelmä partikkeli- ja kidekokojakautumien määrittämiseksi rutiilipigmenttien sameusspektristä*.
- Jalava, J-P, Taavitsainen, V-M, Haario & H, Lamberg, L 1998. *Determination of Particle and Crystal Size Distribution from Turbidity Spectrum of TiO<sub>2</sub> Pigment by Means of T-Matrix*.
- Jalava, J-P, 2007. *Tikka-projektin mallinnus- ja jauhautuvuustuloksia*.
- Hoon Lee, Jeon, Seok Yang, Yeong, 2005. *Estimation of reaction conditions for synthesis of nanosized brookite-type titanium dioxide from aqueous TiOCl<sub>2</sub> solution*.
- Karjalainen, E.E. 1989: *Tuotteen ja prosessin optimointi koesuunnittelulla - Taguchi menetelmä. Metalliteollisuuden keskusliiton julkaisu 25/89*.
- Karjalainen, E.E. 1991: *Teollinen koesuunnittelu, seminaariaineisto..*
- Karjalainen, E.E. 1992.: *Teollinen koesuunnittelu. Metalliteollisuuden keskusliiton julkaisu 9/92*
- Karjalainen, E.E. 1993. *Teollinen koesuunnittelu – Tuotteen ja prosessin optimointi koesuunnittelulla (Taguchi-menetelmä), seminaariaineisto. Laatu-tieto Oy*.
- Lainpelto, J. & Pääkkönen, E.J. 1997. *Koesuunnittelun menetelmistä, raportti 26/97. TTKK*
- Lochner, R.H. 1990. *Design for quality*.
- Logothetis, N. & Wynn, H.P. 1989. *Quality Trough Design Oxford University Press*.

- Mättö, H, 2004. *Kemira Pigments Laatukäsikirja*.
- Papon, P, Leblond, J & Meijer P.H.E, 1999. *The Physics of Phase Transitions-Concepts and Applications*.
- Pohjolainen, S. 1991. *Laskenta 1, luentomoniste. TTKK*.
- Ross, J.P. 1996. *Taguchi techniques for quality engineering*.
- Su, Y.L. et.al. 1997. *Analyses and design of a WC milling cutter with TiCN. Wear. Vol 215*
- Suzuki, Akira, Takuda, Ritushi, 1969. *Kinetics of The Transition of Titanium Dioxide Prepared by Sulfate Process and Chloride Process*.
- Taguchi, G. 1987. *System of experimental design [vol I, II]*.
- Taguchi, G 1986...: *Introduction to Quality Engineering - Designing Quality to Products and Processes*.
- Vallinen, I, 2006. *Rutiilipitoisuuden määrittäminen TiO<sub>2</sub>-pigmentistä röntgendiffraktiolaitteella*.
- Hynnä, Antti, 2007. <http://www.tut.fi/index.cfm?MainSel=1&Sel=12915&Show=17496&Siteid=141>
- Young H, Freedman R, 2000. *University Physics with Modern Physics*.
- Smyth, Joseph, 2007. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/rutile.html>.
- Smyth, Joseph 2007. <http://ruby.colorado.edu/~smyth/min/tio2.html>.
- William D. Callister, Jr. 2003. *Materials Science and Engineering an Introduction*.
- Bruce Anderson 1995. *Quality TitaniumDioxide*.