



Veeti Kinnunen

Kahden pintakäsittelyn tutkiminen ja vertailu kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen korvaamiseksi teollisuusventtiilien venttiilipalloissa

Metropolia Ammattikorkeakoulu

Insinööri (AMK)

Bio- ja kemiantekniikka

Insinöörityö

30.1.2024

Tiivistelmä

Tekijä:	Veeti Kinnunen
Otsikko:	Kahden pintakäsittelyn tutkiminen ja vertailu kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen korvaamiseksi teollisuusventtiilien venttiilipalloissa
Sivumäärä:	53 sivua
Aika:	30.1.2024
Tutkinto:	Insinööri (AMK)
Tutkinto-ohjelma:	Bio- ja kemiantekniikka
Ammatillinen pääaine:	Materiaali- ja pinnoitetekniikka
Ohjaajat:	Project Manager Henri Hakulinen Manager, Materials Technology Kari Vierimaa Manager, Materials Engineering Jussi Hellman Lehtori Arto Yli-Pentti

Tässä insinööryössä tutkittiin kahden pintakäsittelyn tarjoamia mahdollisuuksia korvata kuudenarvoinen kovakromipinnoite teollisuusventtiilien venttiilipalloissa. Työssä selvitettiin tutkittavien pintakäsittelyiden kulumis- ja liukuominaisuuksia. Lisäksi tutkittiin pintakäsittelyiden vaikutusta venttiilin toimintaan ja suorituskykyyn. Työn tavoitteena oli muodostaa käsitys siitä, miten tutkittavat pintakäsittelyt vertautuvat kuudenarvoiseen kovakromipinnoitteeseen.

Tarkempia tutkimuksia pohjustavien nappihankauskokeiden tulosten perusteella kokeellisessa osiossa keskityttiin ensimmäiseen tutkittavaan pintakäsittelyyn. Testipallojen avulla perehdyttiin pintakäsittelyn aiheuttamiin mittamuutoksiin sekä vaikutuksiin venttiilin tiiveyteen ja venttiilipallon kulumiseen.

Ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn todettiin muuttavan testipallojen muotoa ja pinnanlaatua. Suuntaa antavan tiiveystestin perusteella muutos ei merkittävästi vaikuttanut venttiilin tiiveyteen, kun käytetyn metallitiivisteen muotovirhe oli minimaalinen. Testipallojen kulutuskokeiden tulokset olivat keskenään samansuuntaiset.

Kokeiden, mittausten ja vertailun pohjalta ensimmäinen tutkittava pintakäsittely osoitautui mahdolliseksi korvaamaan kuudenarvoinen kovakromipinnoite teollisuusventtiilien venttiilipalloissa.

Avainsanat:	kuluminen, kuudenarvoinen kromi, muodonmuutos, palloventtiili, pinnanlaatu, pintakäsittely
-------------	--

Abstract

Author: Veeti Kinnunen
Title: Research and Comparison of Two Possibly Substitutive Surface Treatments for Hexavalent Hard Chromium Plating in Ball Valve Closure Members
Number of Pages: 53 pages
Date: 30 January 2024

Degree: Bachelor of Engineering
Degree Programme: Biotechnology and Chemical Engineering
Professional Major: Materials and Surface Engineering
Supervisors: Henri Hakulinen, Project Manager
Kari Vierimaa, Manager, Materials Technology
Jussi Hellman, Manager, Materials Engineering
Arto Yli-Pentti, Senior Lecturer

In this thesis two possibly substitutive surface treatments for hexavalent hard chromium plating in ball valve closure members were researched. The wear and sliding properties of the two surface treatments were examined. Furthermore, the effect of the surface treatments on the operation and performance of a ball valve was studied. The goal of the thesis was to establish how comparable the two surface treatments are to hexavalent hard chromium plating.

After preliminary tribological tests, the focus was on the first surface treatment. Using a set of test balls, the effect of the surface treatment on the distortion, surface roughness, valve tightness and wear of the closure member was examined.

The first surface treatment proved to cause distortion and increase the surface roughness of the test balls. According to a directional valve tightness test, the distortion and change in surface roughness did not have a negative effect on leakage. The wear test results between the test balls were similar.

On the basis of the tests, measurements and comparison the first surface treatment seems to be a possible substitute for hexavalent hard chromium plating in ball valve closure members.

Keywords: ball valve, distortion, hexavalent chromium, surface roughness, surface treatment, wear

Sisällys

Lyhenteet

1	Johdanto	1
1.1	Valmet Flow Control Oy	2
1.2	Työn tausta ja tavoite	2
1.3	Raportin rakenne ja tutkimusmenetelmät	3
2	Palloventtiilin toiminta ja tiiveys	4
2.1	Rakenne ja toimintaperiaate	5
2.2	Venttiilin tiiveys	7
3	Kuluminen palloventtiileissä	8
3.1	Adhesiivinen kuluminen	10
3.2	Abrasiivinen kuluminen	11
3.3	Kulumisenkeston parantaminen pintakäsittelyn avulla	12
4	Kuudenarvoinen kovakromaus	14
4.1	Kuudenarvoisen kromin riskejä ja rajoituksia	16
4.2	Kovakromipinnoitteen ominaisuuksia	17
4.3	Kovakromausprosessin haasteita	19
5	Tutkittava pintakäsittely 1	22
6	Tutkittava pintakäsittely 2	23
7	Työn toteutus	24
7.1	Nappihankauskokeet ja SEM-kuvat	24
7.2	Testipallojen mittatarkastukset	25
7.3	Tiiveystesti ja kulutuskokeet	26
8	Tulokset ja arviointi	27
8.1	Pintakäsittelyn 1 nappihankauskokeet ja SEM-kuvat	27
8.2	Pintakäsittelyn 2 nappihankauskokeet ja SEM-kuvat	30
8.3	Pintakäsittelyn 1 testipallojen mittatarkastukset	34
8.3.1	Visuaalinen tarkastus	34

8.3.2	Halkaisijat	35
8.3.3	Ympyrämäisyydet	36
8.3.4	Pinnankarheudet	39
8.4	Pintakäsittelyn 1 tiiveystesti	40
8.5	Pintakäsittelyn 1 kulutuskokeet	41
9	Vertailu kovakromipinnoitteeseen ja johtopäätökset	45
10	Yhteenveto	50
	Lähteet	51

Lyhenteet

- CVD: *Chemical Vapour Deposition*. Kemiallinen kaasufaasipinnoitus on pinnoitusmenetelmä, jossa pinnoitekerros muodostuu kemiallisen reaktion avulla kaasumaisista reaktiokomponenteista.
- ECHA: *European Chemicals Agency*. Euroopan kemikaalivirasto pyrkii EU-alueella kemikaaleihin liittyvän lainsäädännön pohjalta suojelemaan ihmisiä ja ympäristöä kemikaalien haitoilta.
- HBM4EU: *European Human Biomonitoring Initiative*. Euroopan unionin hanke, joka edistää biomonitoroinnin hyödyntämistä kemikaaleihin liittyvässä riskiarvioinnissa ja päätöksenteossa.
- IARC: *International Agency for Research on Cancer*. Kansainvälinen syövän tutkimiseen ja ehkäisemiseen keskittyvä yhteisö.
- REACH: *Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals*. Euroopan unionin säädös, jolla pyritään parantamaan ihmisten sekä ympäristön hyvinvointia kemikaaleihin liittyen ja kehittämään EU:n kemikaaliteollisuuden kilpailukykyä.

1 Johdanto

Kromi (Cr) on laajasti teollisuudessa käytettävä kemikaali, jota esiintyy luonnostaan maaperässä, kasveissa ja eläimissä. Kromin pysyvimmat muodot tavataan hapetusluvuilla 0, +3 ja +6 [1, s. 2]. Esiintyessään hapetusluvulla +6, eli kuudenarvoisena kromina Cr(VI), se aiheuttaa vakavan terveysvaaran ihmiselle ja on ympäristölle vaarallista. Kuudenarvoisen kromin esiintyminen luonnostaan on harvinaista, ja suurin osa siitä on ihmisen valmistamaa [1, s. 2; 2, s.137–138].

Kuudenarvoista kromia käytetään esimerkiksi elektrolyttisessä pinnoituksessa, maaleissa, pigmenteissä ja korroosionestoaineissa. Kuudenarvoisen kromin käyttö on EU-alueella REACH-asetuksen (Registration, Evaluation, Authorisation and Restriction of Chemicals) mukaan luvanvaraista, ja ECHA (European Chemicals Agency), IARC (International Agency for Research on Cancer) sekä EU:n direktiivi 2004/37/EY luokittelevat sen karsinogeeniksi eli syöpää aiheuttavaksi aineeksi [3, s. 2–3]. Vuosina 2017–2022 tehdyn kemikaalialtistumisten biomonitorointia koskevan HBM4EU-hankkeen (European Human Biomonitoring Initiative) arvion mukaan kuudenarvoiselle kromille altistui EU-alueella vuonna 2012 noin 786 000 työntekijää [4, s. 16].

On tärkeää huomioida, että metallinen kromi Cr(0) ei ole terveydelle haitallista [1, s. 2]. Kolmenarvoinen kromi Cr(III) on vähemmän vaarallista kuin kuudenarvoinen, ja se on pieninä määrinä ihmisen hyvinvoinnin kannalta tarpeellinen ravintoaine. Liian suurina määrinä myös kolmenarvoinen kromi on terveydelle haitallista [2, s. 138–141].

Tämä insinööri työ on osa Valmet Flow Control Oy:n projektia, jossa tutustutaan kahteen yritykselle uuteen pintakäsittelyyn. Projektin aiheena on tutkia kahden pintakäsittelyn tuomia mahdollisuuksia korvata nykyään käytössä oleva kuudenarvoinen kovakromipinnoite teollisuusventtiilien venttiilipalloissa.

1.1 Valmet Flow Control Oy

Valmet Flow Control Oy on osa Valmetin liiketoimintaa. Valmet on teknologiateollisuuden suuryritys, joka toimittaa asiakkailleen palveluita, automaatiota ja prosessiteknologioita. Valmetin liiketoiminta on jaettu viiteen eri liiketoimintalinjaan, jotka ovat Palvelut, Virtauksensäättö, Automaatiojärjestelmät, Sellu ja energia sekä Paperit. Vuonna 2022 Valmetilla oli maailmanlaajuisesti noin 17 500 työntekijää, ja sen liikevaihto oli noin 5,1 miljardia euroa. [5.]

Huhtikuussa 2022 virtauksensäättöyhtiö Neles sulautui Valmetiin muodostaen nykyisen Virtauksensäättö-liiketoimintalinjan. Virtauksensäättö-liiketoimintalinja toimittaa prosessiteollisuuden asiakkaille prosessien toiminnan kannalta kriittisiä virtauksensäättöratkaisuja parantaen prosessien suorituskykyä, ympäristötehokkuutta ja turvallisuutta [6, s. 19–20]. Prosessiteollisuuden asiakkaat toimivat esimerkiksi energiantuotannossa, öljyn- ja kaasunjalostuksessa, kaivosteollisuudessa sekä kemianteollisuudessa. Vantaan Hakkilassa sijaitsee yksi Virtauksensäättö-liiketoimintalinjan tärkeimmistä teknologiakeskuksista ja venttiilivalmistustehtaista [7].

1.2 Työn tausta ja tavoite

Projektin aloittamisen taustalla oleva kantava ajatus liittyy kuudenarvoisen kromin käyttöä koskeviin riskeihin ja rajoituksiin, joita käsitellään esimerkiksi käynnissä olevassa EU-tason Roadmap on Carcinogens -toimintaohjelmassa [8]. Kuudenarvoisen kromin ajankohtaisuuden vuoksi halutaan kartoittaa mahdollisia pintakäsittelyvaihtoehtoja venttiilipallojen pinnoituksessa nykyään käytettävän kuudenarvoista kromia sisältävän kovakromauksen tilalle. Tämän lisäksi työn taustalla ovat mukana tuotannolliset näkökulmat, jotka liittyvät venttiilin valmistusprosessin kehittämiseen. Tällä hetkellä kovakromipinnoituksen jälkeen venttiilipallot tarvitsevat jälkityöstöä, joka on vaativaa ja aikaa vievää [9]. Tutkittavien pintakäsittelyiden osalta ollaan kiinnostuneita niiden tuomista mahdollisuuksista jälkityöstöön ja pinnanlaatuun liittyen.

Tavoitteena on selvittää mittausten ja kokeiden avulla, miten tutkittavat pintakäsittelyt vertautuvat ominaisuuksiltaan kuudenarvoiseen kovakromipinnoitteen. Pintakäsittelyiden aiheuttaman venttiilipallon mahdollisen muodonmuutoksen lisäksi ollaan kiinnostuneita pääasiassa niiden kulumiseen liittyvistä teknisistä ominaisuuksista ja vaikutuksesta venttiilin tiiveyteen. Pintakäsittelyistä huomioidaan myös niiden terveys- ja ympäristönäkökulmia.

1.3 Raportin rakenne ja tutkimusmenetelmät

Raportti koostuu teoriaosiesta ja kokeellisesta osasta. Teoriaosiossa tutustutaan aluksi yleisesti palloventtiilin toimintaan ja tiiveyteen. Lisäksi teollisuusventtiileihin liittyen esitellään niiden kohtaamia vaativia olosuhteita kulumisen kannalta. Työn lähtökohtana olevaa kuudenarvoista kromia tarkastellaan työntekijän näkökulmasta huomioiden sen käytön turvallisuutta ja rajoituksia. Kovakromauksen osalta tutustutaan pinnoitteen ominaisuuksiin ja pinnoitusprosessin haasteisiin. Lopuksi tutkittavista pintakäsittelyistä tehdään esittely, jossa keskitytään niiden kiinnostaviin piirteisiin mahdollisina kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen korvaajina.

Käytännön mahdollisuutta korvata kuudenarvoinen kovakromipinnoite teollisuusventtiilien venttiilipalloissa lähdetään tutkimaan kokeellisesti vertailun avulla. Työn kokeellinen osuus perustuu erilaisiin tutkittaville pintakäsittelyille tehtäviin mittauksiin ja kokeisiin, joiden tulosten pohjalta tehdään vertailua kuudenarvoiseen kovakromipinnoitteen.

2 Palloventtiilin toiminta ja tiiveys

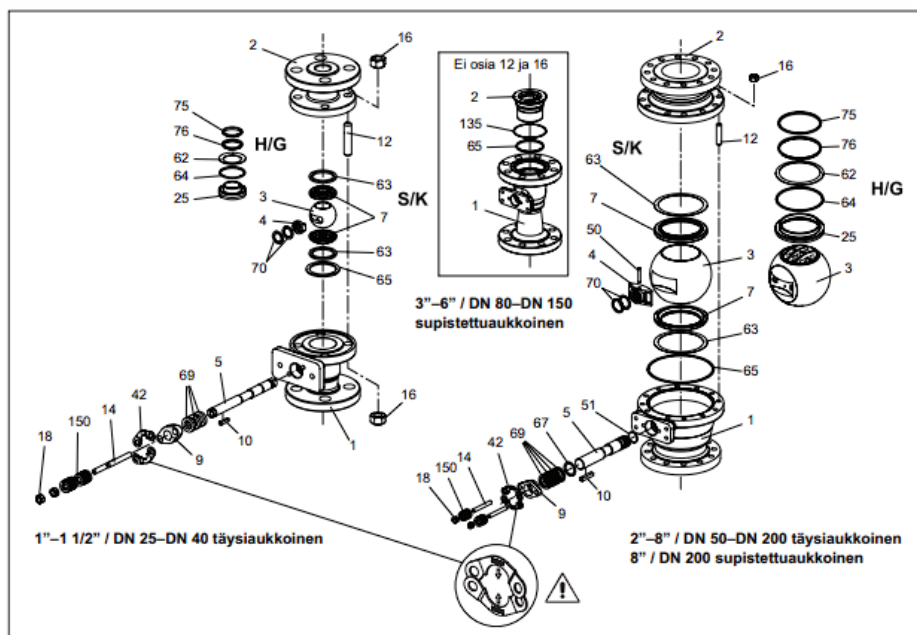
Venttiileitä voidaan luokitella eri tavoilla esimerkiksi mallin, käyttötarkoituksen tai läpimenevän virtauksen luonteen mukaan. Venttiileillä on monia virtauksen kulkuun vaikuttavia tehtäviä, ja niitä voidaan käyttää muun muassa virtauksen avaamiseen ja sulkemiseen, virtauksensäätöön, paineenhallintaan tai virtauksen suunnan ohjaamiseen. [10, s. 21, 25, 26.]

Palloventtiilit ovat laajasti käytetty venttiilityyppi, joita on saatavilla monissa kokoluokissa lukuisiin eri käyttökohteisiin [10, s. 31, 51]. Ne ovat kiertoventtiileitä, joiden sulkutiivistys perustuu sulkuelimenä toimivan pallon ja tiivisteiden pallomaisten pintojen väliseen yhteensopivuuteen. Venttiilipallon läpi menee virtausaukko, joka voi olla täysi- tai supistettuaukkoinen ja sen asentoa säätelämällä voidaan vaikuttaa venttiilin läpi kulkevaan virtaukseen [11, s. 300].

Yleisimmät venttiileissä käytetyt materiaalit ovat hiiliteräs ja 316-tyyppin ruostumaton teräs. Venttiilipalloja voidaan valmistaa myös esimerkiksi titaanista ja keraameista. Venttiilit yhdistetään putkistoon yleensä kierreliitoksella tai laippaliitoksella. Kierreliitokset ovat yksinkertaisia, halpoja sekä helppoja asentaa, ja ne ovat tavallisia käytettäessä pieniä venttiileitä. Vahvuudeltaan ja tiiveydeltään parempia laippaliitoksia käytetään usein suurissa venttiileissä, joiden käyttöympäristöjä voivat olla esimerkiksi erilaiset jalostamot ja prosessilinjastot. Vaativammasta valmistustavasta ja monimutkaisuudesta johtuen laippaliitokset ovat kalliimpia kuin kierreliitokset [10, s. 27–28; 11, s. 252–253, 301]. Mekaanisten liitosten lisäksi venttiileitä yhdistetään putkistoihin myös hitsaamalla. Hitsausta käytetään yleensä pitkäaikaista tiiveyttä vaativissa kohteissa, joissa putkisto on suuren paineen ja lämpötilan alaisena [11, s. 301].

2.1 Rakenne ja toimintaperiaate

Palloventtiili (kuva 1) rakentuu useista osista, joita ovat esimerkiksi pesät, sulkuelin, akseli ja erilaiset tiivisteet. Palloventtiilit voivat olla rakenteeltaan tiivistettyjä tai laakeroituja. Tiivistetuetussa palloventtiilissä kaksi tiivisterengasta tukee palloa virtausaukon molemmilta puolilta ja tiivistys tapahtuu yleensä jättöpuolelta. Akselitapein laakeroitussa palloventtiilissä pallo tuetaan laakereilla ja tiivistys tapahtuu tulopuolelta. [11, s. 88–89, 295, 304.]



Osa	Määrä	Nimitys	Varoseluokka
1	1	Pesä	
2	1	Pesä, laippapuoli Laippaholkki (supistettuaukoissa 3"-6" / DN 80-150)	
3	1	Pallo / Q-vaimennin	3
4	1	Velokappale (2"-8" / DN 50-200) Velokappale (1", 1 1/2" / DN 25, DN 40)	3
5	1	Akseli	3
7	2	Tiiviste (S/K-tiiviste)	2
	1	Tiiviste (H/G-tiiviste)	
9	1	Kirstysholkki	
10	1	Killa	3
12	4-12	Vaarnaruuvi (määrä venttiilikoon mukaan, ei supistettuaukoissa 3"-6" / DN 80-150)	
14	2	Vaarnaruuvi	
16	6-12	Kuusiomutteri (määrä venttiilikoon mukaan, ei supistettuaukoissa 3"-6" / DN 80-150)	
18	2	Kuusiomutteri	
19	1	Konekilpi	
25	1	Tiiviste (H/G-tiiviste)	2
42	2	Pidätinlevy	
50	1	Lukitusokka	
51	1	Lukitusrenkas	
62	1 tai 2	Jousi (1 kpl kooissa DN25, DN80, ja DN200. 2 kpl kooissa DN50 -DN200.	2
63	2	Tekätiiviste (S/K-tiiviste)	1
	1	Tekätiiviste (H/G-tiiviste)	
64	1	Tekätiiviste (G-tiiviste)	
65	1	Jakotason tiiviste	1
67	1	Tukirengas	
69	1	Akselitiviste (sarja)	1
70	2 tai 4	Aksiaalilaakeri (2 kpl ko'oisissa 1" ja 1 1/2", 4 kpl ko'oisissa 2"-8")	3
75	1	Tiiviste (H)	1
76	1	Tukirengas	2
135	1	Tiiviste (supistettuaukoissa 3"-6" / DN 80-150)	
150	2	Levyjousisarja	

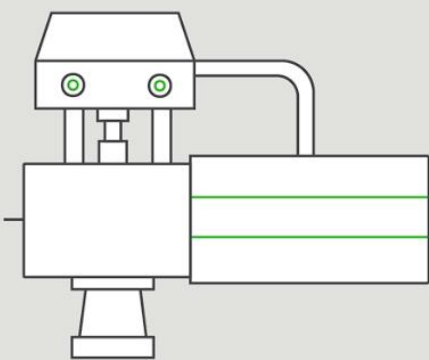
Kuva 1. Räjätyskuva ja osaluettelo Neleksen tiivistetuetusta X-sarjan palloventtiilistä [12, s. 17].

Palloventtiilin operointia varten palloon liitetään akseli, joka on joko erillinen tai kiinteä osa venttiilipalloa. Pallon ja akselin ollessa yhtä kappaletta puhutaan varsipallosta [11, s. 143, 303]. Varsipalloissa ei esiinny välyksiä pallon ja akselin välillä, mikä parantaa niiden suorituskykyä. Välykset pallon ja akselin välillä liisäävät kulumista ja voivat aiheuttaa korroosiota [13, s. 101].

Palloventtiilit ovat neljänneskiertoventtiileitä, eli ne sulkevat tai avaavat virtauksen täysin, kun niitä kierretään 90°. Palloventtiileissä avaamiseen ja sulkemiseen vaadittava voima on pieni, koska vastusta aiheuttavat lähinnä vain sulkuelimen ja sen tiivisteiden sekä akselin ja sen kiristysholkin väliset pinnat [10, s. 51–52]. Venttiilin operointiin vaikuttavat myös lämpötila, paine sekä virtauksen nopeus ja koostumus [14, s. 296].

Toimilaite on venttiilikokonaisuuden (kuva 2) tärkeä osa, joka vastaa venttiilin sulkuelimen avaamisesta ja sulkemisesta. Toimilaite yhdistetään sulkuelimen akseliin, ja yhdessä venttiiliohjaimen kanssa ne ohjaavat sulkuelimen asentoa.

Valmet's valve automation offering



Valve controllers

- Neles and Stonel valve controllers (for control and on-off valves)
- Neles intelligent safety solenoids
- Neles Easyflow and Stonel limit switches

Actuators

- Neles, Neles Easyflow and Jamesbury pneumatic actuators (linear and rotary)
- Neles hydraulic actuators
- Valvcon electric actuators
- Neles Easyflow linear cylinders
- Neles Easyflow instrumentation components

Your valve

- Any valve (90° – 180°)
- Control or on/off
- Rotary or globe
- Other applications

Ball valves Butterfly valves Control valves

Valve automation

Kuva 2. Venttiilikokonaisuus koostuu venttiilistä, toimilaitteesta ja venttiiliohjaimesta [15].

Sähköiset ja pneumaattiset toimilaitteet ovat yleisimmin käytettyjä toimilaitetyyppejä, mutta niiden lisäksi käytössä on myös esimerkiksi manuaalisia toimilaitteita [16]. Toimilaitteen valintaan vaikuttavat muun muassa prosessin asettamat vaatimukset, venttiilin sijainti, turvallisuus sekä sulkuelimen ohjaamiseen tarvittavan voiman suuruus [14, s. 293].

2.2 Venttiilin tiiveys

Venttiilin tiiveys perustuu pääasiassa sen sulkuelimen ja tiivisteiden väliseen toimintaan. Mikäli sulkuelintä ohjaava akseli läpäisee painetta pitävän rakenteen, myös se täytyy tiivistää vuotojen estämiseksi venttiilin ulkopuolelle. Sulkuelimen ja akselin lisäksi vuotoa voi tapahtua venttiilin muiden painetta pitävien osien, kuten rungon, kiinnityskohdissa. Venttiilin katsotaan olevan tiivis, kun se ei vuoda ollenkaan tai sen vuoto on käyttökohteen asettamissa rajoissa. Tiiveys voidaan ilmaista vuodon määränä, jota mitataan massan, tilavuuden tai paineen muutoksena ajan suhteen. [14, s. 7–8.]

Tiivisteet ovat yleisesti venttiilin toiminta- ja suorituskyvyn kannalta ratkaisevassa roolissa, koska venttiilin muut osat on määritelty tarkasti erilaisissa standardeissa. Palloventtiileissä voidaan käyttää pehmeitä tai metallisia tiivisteitä ja valinta tehdään käytännössä venttiilin käyttökohteen mukaan [11, s. 22–23, 95]. Tiivisteet kuluvat käytössä, ja ajan myötä venttiilin tiiveys voi kärsiä [14, s. 13].

Pehmeät eli elastomeeritiivisteet, kuten erilaiset kumit ja muovit, voivat saada aikaan erittäin hyvän tiiveyden, mutta niiden käyttöön liittyy tiettyjä rajoituksia. Ne eivät toimi kunnolla korkeissa lämpötiloissa tai paineissa eivätkä ole yhteensopivia kaikkien aineiden kanssa [14, s. 15–16]. Pehmeät tiivisteet sopivat kuplatiiviiseen tiivistykseen auki-kiinni-toiminnoissa sekä myrkyllisiä tai syövyttäviä väliaineita sisältäviin käyttökohteisiin. Pehmeät tiivisteet kestävät hyvin vakio-painetta, vakiolämpötilaa ja vähäistä käyttöä [11, s. 97–98, 300].

Metallitiivisteitä, joita valmistetaan esimerkiksi kobolttipohjaisesta stelliitistä, käytetään hyvää tiiveyttä vaativissa sovelluksissa ja sellaisissa olosuhteissa,

joissa pehmeä tiiviste ei ole riittävä [11, s. 88, 299]. Sekä sulkuelimen että tiivisteiden ollessa metallisia saadaan aikaan parhain tiiveys, mutta kulumisen aiheuttamat ongelmat lisääntyvät [10, s. 370–371]. Metallitiivisteitä käytettäessä on erityisen tärkeää ottaa huomioon kulumisen ja korroosion vaikutus venttiilin toimintaan ja suorituskykyyn [14, s. 13–15]. Hyvä metallitiiviste ei saa jumiutua, sen vääntömomentin tulee olla pieni helppoa operointia varten ja sen kulumisen- sekä korroosionkeston tulee olla hyvä [11, s. 81–83].

3 Kuluminen palloventtiileissä

Kulumiseksi kutsutaan ilmiötä, jossa toisiaan vasten liikkeessä olevien pintojen välinen vuorovaikutus aiheuttaa niihin muutoksia, kuten materiaalihäviöitä. Kulumisen voidaan määritellä liikkeestä aiheutuvan kiinteän pinnan materiaalin tilavuushäviön avulla. Koska kuluminen on hyvin monimutkainen prosessi, johon vaikuttaa lukuisia eri tekijöitä, ei sille ole pystytty esittämään kattavaa yksinkertaista selitystä [17]. Teoriatasolla kulumiselle on esitetty monia malleja ja mekanismeja, joilla kuvaillaan esimerkiksi kulumispartikkeleiden muodostumista [18, s. 7].

Kulumista voidaan luokitella eri tavoilla muun muassa suhteellisen liikkeen, kulumistyyppin sekä kulumismekanismien pohjalta [19, s. 100–101]. Esimerkiksi liukumiskuluminen perustuu kulumismekanismeihin ja rasiin, joita esiintyy pintojen ollessa liukuvassa kosketuksessa toisiinsa nähden [18, s. 15]. Liukuvasta kosketuksesta aiheutuvaan kulumiseen vaikuttaa monia tekijöitä, kuten kontaktissa olevien pintojen rakenne, materiaalin ominaisuudet, käyttöolosuhteet, liukumisnopeus ja kuormituksen suuruus [19, s. 120–124]. Kulumisen voi koostua yhdestä tai useammasta samaan aikaan esiintyvistä kulumismekanismista, joista usein yhden katsotaan olevan tietyssä vaiheessa hallitsevassa roolissa [18, s. 7].

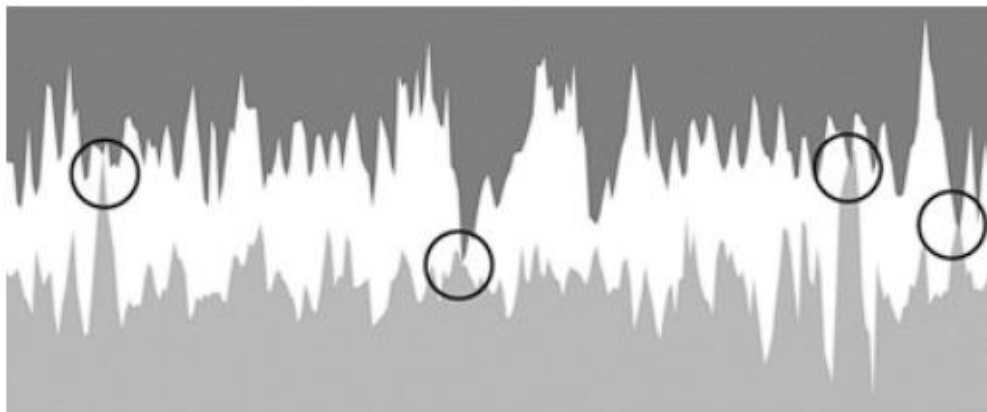
Tribologia on laaja tekniikan ala, jossa keskitytään tutkimaan toisiinsa nähden liikkuvien pintojen vuorovaikutuksia ja siihen vaikuttavia tekijöitä, kuten kitkaa, kulumista ja voitelua. Kitka on liikettä vastustava voima, joka aiheuttaa

energiahäviöitä sekä kulumista. Kitkan aiheuttamiin ongelmiin voidaan vaikuttaa esimerkiksi materiaaliparilla, pinnoittamisella ja voitelulla. Tribosysteemiksi kutsutaan kokonaisuutta, joka koostuu liikkuvien pintojen välisistä vuorovaikutuksista ja niihin liittyvistä toiminnoista [19, s. 11, 17, 63]. Kitkaan ja kulumiseen liittyvät kertoimet eivät ole suoraan materiaaliominaisuuksia, vaan ne ovat riippuvaisia tribosysteemistä. Niihin liittyviä muutoksia voidaan selittää esimerkiksi pinnankarheuden, kovuuden ja oksidikalvojen avulla [17].

Palloventtiileissä sulkuelimen ja sen tiivisteiden välinen kulumisen perustuu liukuvaan kosketukseen. Kulumismekanismien voidaan katsoa pääasiassa olevan adhesiivista ja abrasiivista kulumista, mutta näiden lisäksi palloventtiileissä esiintyy kulumista esimerkiksi tribokemiallisen kulumisen, pinnan väsymisen, delaminaation, eroosion, kavitaation ja iskukuluminen muodossa [18, s. 8, 15–21; 20, s. 23–24, 26–27]. Kulumisen muuttaa kontaktissa olevien pintojen pinnanmuotoja ja kappaleiden mittoja. Palloventtiilissä sulkuelimen ja sen tiivisteiden välinen kontakti ei ole jatkuvasti samanlainen, koska siihen vaikuttaa venttiilipallon asento. Kulumisen on yksi suurimmista syistä venttiilin tiiveyden heikentymiseen [18, s. 8].

3.1 Adhesiivinen kuluminen

Kaksi vastakkaista kosketuksissa olevaa pintaa eivät ole täysin tasaisia. Ne ovat kosketuksissa toisiinsa pintojen epätasaisuuksien muodostamien huippujen kohdilta (kuva 3), jolloin kontaktien välinen pinta-ala on pintojen kokonaispinta-alaa pienempi. [17.]



Kuva 3. Kahden pinnan välinen kosketus muodostuu pinnankarheuksien huippujen välisistä kontakteista [17].

Adhesiivista kulumista esiintyy, kun kosketuksissa olevien pintojen väliset pinnankarheuksien huiput tarttuvat toisiinsa ja repeytyvät irti pintojen välisen liikkeen vuoksi. Tämä johtaa materiaalin irtoamiseen, kulumispartikkeleiden muodostumiseen ja uusien adhesiivisten liitosten syntymiseen. Kulumispartikkelit voivat irrota kappaleen pinnasta tai jäädä kosketuksiin pintojen väliin. [18, s. 16.]

Adhesiivisen kulumisen jatkuessa kosketuksissa olevien pintojen pinnankarheet kasvavat ja kulumispartikkeleita muodostuu lisää, mikä kiihdyttää kulumisprosessia [18, s. 16; 21, s. 7]. Tämä johtaa lopulta muiden kulumismekanismien, kuten abrasiivisen kulumisen ja väsymisen voimistumiseen. Adhesiivista kulumista ei usein esiinny itsenäisesti pitkiä aikoja, vaan se toimii kulumistapah-tuman aloittajana [21, s. 7].

Adhesiivisesti kuluneen pinnan tunnistaa hioutuneista ja muokkautuneista alueista, kuopista, kohoumista, irtonaisista partikkeleista sekä materiaalin siirtymisestä pinnasta toiseen [21, s. 8]. Kulumajälkien reunoilla on plastisesti muotoa muuttanutta materiaalia. Muodostuneet kulumispartikkelit ovat pinnaltaan tasaisia ja reunoista pyöristettyjä [17].

3.2 Abrasiivinen kuluminen

Abrasiivinen kuluminen perustuu kovien partikkeleiden tai pinnankarheuksien huippujen väliseen kontaktiin, joka irrottaa materiaalia pehmeämmästä pinnasta. Kontaktin toisen osapuolen täytyy olla huomattavasti kovempi, jotta abrasiivista kulumista pääsee tapahtumaan [17]. Kulumispartikkeleiden muodostuminen tapahtuu kyntämällä, leikkaamalla tai hauraasti murtumalla [19, s. 109].

Abrasiivinen kuluminen voidaan jakaa kahden ja kolmen kappaleen abraasioon. Kahden kappaleen abraasiossa kuluminen tapahtuu kovan pinnan liikkeessä pehmeämpää pintaa vasten, jolloin kovemman pinnan pinnankarheuksien huiput naarmuttavat pehmeämpää pintaa [18, s. 16]. Kolmen kappaleen abraasiossa kahden pinnan välissä olevat kovat partikkelit kuluttavat joko molempia tai vain toista pinnoista [21, s. 8]. Partikkelit voivat olla peräisin ympäristöstä tai ne voivat olla toisen kulumismekanismien, kuten adhesiivisen kulumisen muodostamia kulumispartikkeleita [17].

Muodostuneet kulumisjäljet koostuvat urista, jotka ovat esiintyneen liikkeen kanssa samansuuntaisia, eikä jäljen reunoille synny plastista muodonmuutosta. Kulumispartikkelit vastaavat muodoltaan koneistuksessa syntyviä lastuja. Monissa tapauksissa syntyneissä kulumisjäljissä on sekä adhesiiviselle että abrasiiviselle kulumiselle tyypillisiä piirteitä. [17.]

3.3 Kulumisenkeston parantaminen pintakäsittelyn avulla

Kappaleen pintaan liittyvien teknisten ominaisuuksien muuttaminen on tehokkaimpia keinoja parantaa kulumisenkestoa. Perusmateriaalin ja pinnan ominaisuuksien räätälöinnin avulla pystytään optimoimaan kappale käyttökohteen asettamien vaatimusten mukaan. Vaikka pintakäsittely olisi suhteellisen kallista, sen avulla saavutetaan usein lopulta taloudellista hyötyä, kun esimerkiksi perusmateriaali voidaan valita halvemmista vaihtoehdoista [22]. Teollisuusventtiileissä materiaalinvalinnasta ja pintakäsittelystä johtuva alkuinvestointi voi olla suuri, mutta saavutetulla pitkällä käyttöiällä voidaan vähentää muun muassa huoltokatkojen tarvetta [23].

Oikean pintakäsittelyn valinta voi olla vaikeaa useiden vaihtoehtojen ja monien lopputulokseen vaikuttavien tekijöiden vuoksi. Kulumisen kannalta tärkeintä on huomioida käyttökohteessa esiintyvät kulumismekanismit ja keskittyä niiden torjumiseen. Materiaalin pintakäsittely kulumisenkeston parantamiseksi voidaan karkeasti jakaa mikrorakennetta muuttaviin käsittelyihin, termokemiallisiin diffuusiokäsittelyihin, konversiopinnoitteisiin ja pinnoittamiseen, kuten erilaisiin metallipinnoitteisiin. Oikean pintakäsittelyn valinnassa täytyy huomioida esimerkiksi perusmateriaali, prosessin lämpötilan vaikutus perusmateriaaliin, saatu pinnanpaksuus sekä käsitellyn alueen paksuus. Kulumisen lisäksi pintakäsittelyn valinnassa täytyy huomioida myös käyttökohteessa mahdollisesti esiintyvän korroosion vaikutus materiaaliin. [22.]

Pintakäsittelyprosessin lämpötilan vaikutus perusmateriaaliin on tärkeä tekijä, koska korkea lämpötila voi muuttaa perusmateriaalin ominaisuuksia, kuten esimerkiksi terästen tapauksessa niiden mekaanista lujuutta. Korkeat lämpötilat voivat myös aiheuttaa muodonmuutoksia ja muuttaa kappaleen geometrisia mittoja [22]. Palloventtiileissä sulkuelimen ja sen metallitiivisteiden geometriset toleranssit ovat tiiveyden osalta erittäin tärkeässä asemassa, eikä esimerkiksi venttiilipallon ympyrämäisyyden haluta kärsivän pintakäsittelyn vuoksi [9].

Pintakäsittelyn alueen kovuus ja paksuus ovat kulumisenkeston parantamisen osalta tärkeimmät vaikuttavat tekijät. Adhesiivisessa ja abrasiivisessa kulumisessa suurimmat kulutusta aiheuttavat voimat kohdistuvat pinnankarheuksien huippuihin ja tällöin pintakäsittelyn tulee olla sellainen, että suuri kovuus saadaan juuri kappaleen pintaan. [22.]

Pintakäsittelyprosesseissa täytyy huomioida niiden mahdollisesti aiheuttamat jäännösjännitykset käsittelyn kappaleen rakenteeseen. Jäännösjännitykset ovat luonteeltaan elastisia ja ne voivat olla puristus- tai vetojännityksiä. Puristusjännitysten katsotaan olevan hyödyllisiä, kun taas vetojännitykset voivat kiihdyttää kulumista. Jäännösjännitysten aiheuttamien ongelmien ehkäisemiseksi voidaan kappaleelle tehdä esimerkiksi erilaisia lämpökäsittelyitä ennen tai jälkeen pintakäsittelyn. Pinnoitteissa täytyy jäännösjännitysten lisäksi huomioida myös perusmateriaalin kyky kannatella pinnoitetta sekä perusmateriaalin ja pinnoitteen välinen tartunta. [22.]

4 Kuudenarvoinen kovakromaus

Teknisiin tarkoituksiin soveltuvaa kovakromipinnoitetta käytetään monissa teollisuuden käyttökohteissa, kun halutaan parantaa kappaleen elinikää ja toimivuutta. Kromilla on joukko teknisiä ominaisuuksia, joita ei ole vastaavana kokonaisuutena saatavilla minkään muun materiaalin muodossa. Kromi on pienikitkaista, ja se tarjoaa suuren kovuuden, hyvän kulumisen- ja korroosionkeston sekä hyvän tartunnan perusmateriaaliin. Pinnoitusprosessi on toimiva ja suhteellisen helppokäyttöinen, minkä lisäksi kromipinnoitteen poistaminen ja uudelleenpinnoittaminen on mahdollista. Kovakromi voidaan pinnoittaa suoraan perusmateriaalin päälle tai välipinnoitteen, esimerkiksi nikkelin, päälle. Yleisesti perusmateriaalina käytetään terästä, mutta myös valurautaa, alumiinia ja kuparia voidaan kovakromata [24, s. 205, 227; 25, s. 59]. Teollisuusventtiileissä kovakromipinnoitetta käytetään monissa sovelluksissa, kuten venttiilipalloissa, segmenteissä, läppäventtiilien tiivisteissä ja laakereissa [26].

Kuudenarvoista kovakromipinnoitetta valmistetaan elektrolyytisesti sähkökemiallisella pinnoitusmenetelmällä, jossa kappaleet pinnoitetaan kromitrioksidia (CrO_3) ja katalyyttejä sisältävässä pinnoituskylvyssä. Katalyytit ovat välttämättömiä kromipinnoitteen muodostumiseksi. Yleisimmin käytettyjä katalyyttejä ovat sulfaatit ja fluoridit, joita saadaan esimerkiksi rikkihaposta, natriumsulfaatista ja fluoripiihaposta. [24, s. 206.]

Kovakromipinnoitteen muodostuminen on hyvin herkkä pinnoituskylvyn olosuhteiden kuten lämpötilan ja virrantiheyden vaikutukselle. Erityisesti katalyytin ja kromitrioksidin määrien välisellä suhteella on suuri merkitys pinnoituksen onnistumiselle. Sähkövirran muutokset pinnoituksen aikana voivat aiheuttaa kromipinnoitteen kuoriutumista ja laadun heikentymistä. Oikein säädeltynä ja huolletuna pinnoituskylvyt ovat vakaita ja pitkäikäisiä. Kuudenarvoiset kromikylvyt ovat suhteellisen vastustuskykyisiä epäpuhtauksille. [24, s. 211, 222–223, 229.]

Kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen peitto- ja levityskyky on huono verrattuna muihin elektrolyytisesti pinnoitettaviin metalleihin. Kovakromausprosessin

virtahyötysuhde on alhainen, mutta suhteellisen korkeilla virrantiheyksillä saadaan aikaan laadukasta pinnoitetta. Virrantiheys vaihtelee pinnoitusprosessin aikana pinnoitettavan kappaleen muodon mukaan. Se on suurimmillaan reunoissa, kulmissa ja alueilla, jotka ovat lähellä anodia. Kromia kerääntyy enemmän alueille, joissa on suuri virrantiheys ja vastaavasti vähemmän alueille, joissa virrantiheys on alhainen. Muodoltaan monimutkaisten kappaleiden pinnoittaminen on mahdollista oikeanlaisella pinnoituskylvyn olosuhteiden säätämällä sekä erilaisten apuanodioiden, varjostimien ja virtavarkaiden käyttämisen avulla. [24, s. 206–207, 216, 221.]

Kuudenarvoisen kromin lisäksi teknisiin käyttötarkoituksiin voidaan valmistaa kromipinnoitteita kolmenarvoista kromia käyttäen. Kolmenarvoinen kromi on terveyden ja ympäristön kannalta parempi vaihtoehto, mutta se ei vastaa teknisesti tasoltaan kuudenarvoisesta kromista valmistettua pinnoitetta. Useimmat kolmenarvoisesta kromista valmistetut pinnoitteet eivät ole mikrorakenteeltaan kiteisiä, mikä heikentää niiden fysikaalisia ominaisuuksia kuudenarvoiseen kromiin verrattuna [24, s. 205, 239]. Kolmenarvoisen kromin ominaisuuksiin liittyviä kiinnostuksen kohteita ovat esimerkiksi kiinnipysyvyys, kulumisenkesto ja pinnoitteen paksuus [26].

4.1 Kuudenarvoisen kromin riskejä ja rajoituksia

Kuudenarvoinen kromi on karsinogeeni, jolle altistuminen voi aiheuttaa keuhkocyöpää sekä nenän alueen syöpää. Sen epäillään lisäksi aiheuttavan ruuansulatuselinten syöpää. Muita kuudenarvoisen kromin aiheuttamia haittoja ovat astma, ihotulehdukset ja mahdollisesti lisääntymisterveyttä alentavat vaikutukset [27]. Koska kyseessä on syöpävaarallinen aine, altistumiselle ei voida asettaa turvallista raja-arvoa. Tammikuusta 2025 alkaen sovelletaan valtioneuvoston asetusta (1267/2019), joka määrää työpaikoilla kromi(VI)-yhdisteiden ilman pitoisuuden raja-arvoksi 0,005 mg/m³, siihen asti sovelletaan raja-arvoa 0,010 mg/m³. Kuudenarvoiselle kromille altistuminen tapahtuu pääsääntöisesti hengitysteitse työympäristössä [28]. Hengitysteiden kautta tapahtuvan altistumisen lisäksi voi altistumista tapahtua aineen joutuessa käsistä esimerkiksi suun kautta elimistöön. Kromi ei imeydy elimistöön suurissa määrin ihon kautta [29].

Eniten kuudenarvoiselle kromille altistuvat elektrolyyttistä pinnoitusta tekevät työntekijät. Pinnoitustoimintaan liittyen altistumista tapahtuu epäsuorasti myös muun muassa toimistotyöntekijöillä [29]. Pinnoituskylvystä leviää sumua, joka sisältää samoja kemikaaleja kuin itse pinnoituskylpy [24, s. 225]. Elektrolyyttisessä pinnoituksessa altistutaan kuudenarvoisen kromin lisäksi haitallisille PFAS-yhdisteille, joita käytetään kylpysumun leviämisen hallitsemiseen [27].

Kuudenarvoisen kromin vaarallisuus perustuu sen korkeaan hapettamispotentiaaliin ja kykyyn läpäistä soluja [2, s. 138]. Liukoiset kuudenarvoiset kromiyhdisteet imeytyvät keuhkoista nopeasti elimistöön, kun taas niukkaliukoiset jäävät keuhkoihin pidemmäksi aikaa [28]. Kuudenarvoinen kromi pelkistyy elimistössä nopeasti kolmenarvoiseksi kromiksi, joka ei pysty tunkeutumaan soluihin [2, s. 138]. Kuudenarvoinen kromi poistuu elimistöstä useammassa vaiheessa, ja aineen puoliintumisaika voi olla jopa 2–3 vuotta. Altistumista voidaan monitoroida esimerkiksi veri- ja virtsanäytteiden sekä hengitysilman ja ihoaltistumisen mitausten kautta [29].

Työperäistä kuudenarvoiselle kromille altistumista rajoitetaan EU:ssa sekä REACH-lainsäädännön että EU-direktiivin 2004/37/EY avulla [29]. Kuudenarvoinen kromi on luvanvarainen aine, jonka käyttämiselle on vaadittu lupa Euroopan komissiolta vuodesta 2017 alkaen [30]. Elektrolyyttisessä pinnoituksessa pääasiallisena kuudenarvoisen kromin lähteenä käytettävän kromitrioksidin käyttöä koskeva lupa umpeutuu syyskuussa 2024. Uutta lupaa kromitrioksidin käytölle on voinut hakea maaliskuuhun 2023 mennessä [31].

ECHA on saanut syksyllä 2023 Euroopan komissiolta pyynnön aloittaa ainakin kahden kuudenarvoista kromia sisältävän kemikaalin, kromitrioksidin ja kromihapon, rajoittamisen valmistelun. Kemikaalien rajoittaminen on monivuotinen prosessi, jonka tarkoituksena on parantaa EU:n kykyä ja tehokkuutta säädellä kuudenarvoista kromia sisältävien aineiden käyttöä. Nykyisen kuudenarvoista kromia koskevan lupakäytännön katsotaan olevan riittämätön edistämään REACH-lainsäädännön tarkoitusta eli ihmisten ja ympäristön turvallisuuden parantamista sekä haitallisten aineiden käytön korvaamista paremmilla vaihtoehdoilla. [32.]

4.2 Kovakromipinnoitteen ominaisuuksia

Kovakromipinnoitteella on yleisesti pinnoitusprosessin yksityiskohdista riippumatta suuri kovuus (800–1000 HV) ja hyvä kulumisenkesto. Kovuuteen vaikuttaa pinnoitteen paksuuden lisäksi perusmateriaalin kovuus sekä sen kyky kantella pinnoitetta [24, s. 234; 26]. Kovuus johtuu kromin kiderakenteesta ja hyvä kulumisenkesto sen alhaisesta kitkakertoimesta. Korkeissa lämpötiloissa kromin kovuus laskee ja raekoko kasvaa, minkä vuoksi korkein käyttölämpötila on 450 °C. Kovakromipinnoite on hauras eikä sovellu käyttökohteisiin, joissa esiintyy iskuja tai taivutusta [25, s. 56; 26].

On todettu, että fluoridi-katalyyttisten kylpyjen pinnoitteen kovuus on noin 100–200 mittayksikköä korkeampi kuin pelkästään sulfaatti-katalyyttejä käyttävien kylpyjen. Fluoridi-katalyyttejä käyttävillä kylvyillä valmistetun pinnoitteen kovuus säilyy korkeissa lämpötiloissa sulfaatti-katalyyttisiä kylpyjä paremmin.

Kovakromipinnoitteen kovuus ei suoraan kerro sen kulumisenkestosta, sillä kovimmat pinnoitteet eivät anna parasta kulutuskestävyyttä. Kulumisenkestoon vaikuttaa kovuuden lisäksi muun muassa pinnoitteen hauraus, laatu ja pinnoitusvirheet. [24, s. 235.]

Kromille on ominaista sen pinnan halkeamaverkosto. Halkeamat muodostuvat pinnoitusprosessin aikana syntyvän kromihydridin vapauttaman vedyn vaikutuksesta. Vetykaasu aiheuttaa pinnoitteeseen vetojännityksiä, jotka purkautessaan muodostavat halkeamia pinnoitteeseen. Vetykaasu voi myös haurastuttaa perusmateriaalia. Jäännösjännitysten ja vetyhaurauden vähentämiseksi kappaleille voidaan tehdä käsittelyjä, joilla poistetaan syntynyttä vetyä. [22.]

Vetojännitystilassa oleva kovakromipinnoite voi alentaa perusmateriaalin väsymislujuutta. Ongelmaa voidaan vähentää erilaisilla käsittelyillä ennen ja jälkeen pinnoituksen sekä käyttämällä pinnoitteita, joiden jäännösjännitykset ovat alhaiset tai vaikutukseltaan positiiviset. Paksuissa (enintään 100 µm) halkeilleissa pinnoitteissa jäännösjännitykset voivat olla positiivisia puristusjännityksiä, jotka parantavat kappaleen väsymislujuutta. Puristusjännitykset syntyvät, kun pinnoitusprosessin aikana kromia kiilautuu jo muodostuneisiin halkeamiin. [24, s. 236–237.]

Kromipinnoitteen pinnalla on ohut oksidikalvo, joka suojelee alapuolella olevaa metallia hapettumiselta erityisesti sulfidien vaikutuksesta. Kalvo muodostuu joko pinnoituskylvyn aikana tai nopeasti pinnoituksen jälkeen. Pinnoitteen lämmittäminen johtaa oksidikalvon värin ja ominaisuuksien muuttumiseen. Typpihappo korjaa oksidikalvossa olevia vaurioita ja sillä voidaan liuottaa kuparia sekä nikkeliä pois kromipinnoitteen päältä. [24, s. 237.]

Kromipinnoitteen kemiallinen kestävyys ei ole erityisen hyvä. Se ei kestä happamia liuoksia ($\text{pH} \leq 2$) tai suuria kloridipitoisuuksia. Kovakromipinnoite ei kestä lainkaan suola-, fluorivety- tai rikkihappoa. Parhaan mahdollisen kemiallisen kestävyuden takaamiseksi täytyy kappaleen olla kauttaaltaan yhtenäisen kromipinnoitteen peittämä. Pinnoitteelle ominaiset halkeamat eivät saa yltää

perusmateriaalin asti, mikä voidaan varmistaa kerrospaksuuden ollessa vähintään 25–50 µm. Kuudenarvoista kovakromia voidaan yleisesti käyttää korroosionkestävyyden näkökulmasta sellaisissa olosuhteissa, joissa korkean kromipitoisuuden teräkset on todettu toimiviksi. [24, s. 237; 26.]

4.3 Kovakromausrakennuksen haasteita

Asiakkaiden jatkuvasti kiristyvät vaatimukset tuotteiden laadun ja suorituskyvyn suhteen pakottavat valmistajat kehittämään nykyisiä valmistusprosesseja. Esimerkiksi öljy- ja kaasusektorin asiakkaiden esittämien tiukentuvien tiiveysvaatimusten vuoksi nykyisiä venttiilituotteita täytyy pystyä parantamaan. Yksi monista kehityskohteista liittyy laajasti teollisuusventtiileissä käytettävän kovakromipinnoitteen pinnoitusprosessin optimointiin. [9.]

Vaikka kovakromipinnoite toimii nykyisellä tasolla luotettavasti monissa teollisuusventtiilien käyttökohteissa, on itse pinnoitusprosessissa haasteita, joita ratkaisemalla pystytään suoraan vaikuttamaan tuotteiden lopulliseen laatuun. Koska kovakromausrakennus koostuu lukuisista monimutkaisista vaiheista ja tekijöistä, sen optimointi ei ole yksinkertaista. Pinnoitteen laatuun vaikuttavien parametrien tunnistamisella ja oikeanlaisella säätämällä pystytään kuitenkin usein saavuttamaan haluttu lopputulos. [9.]

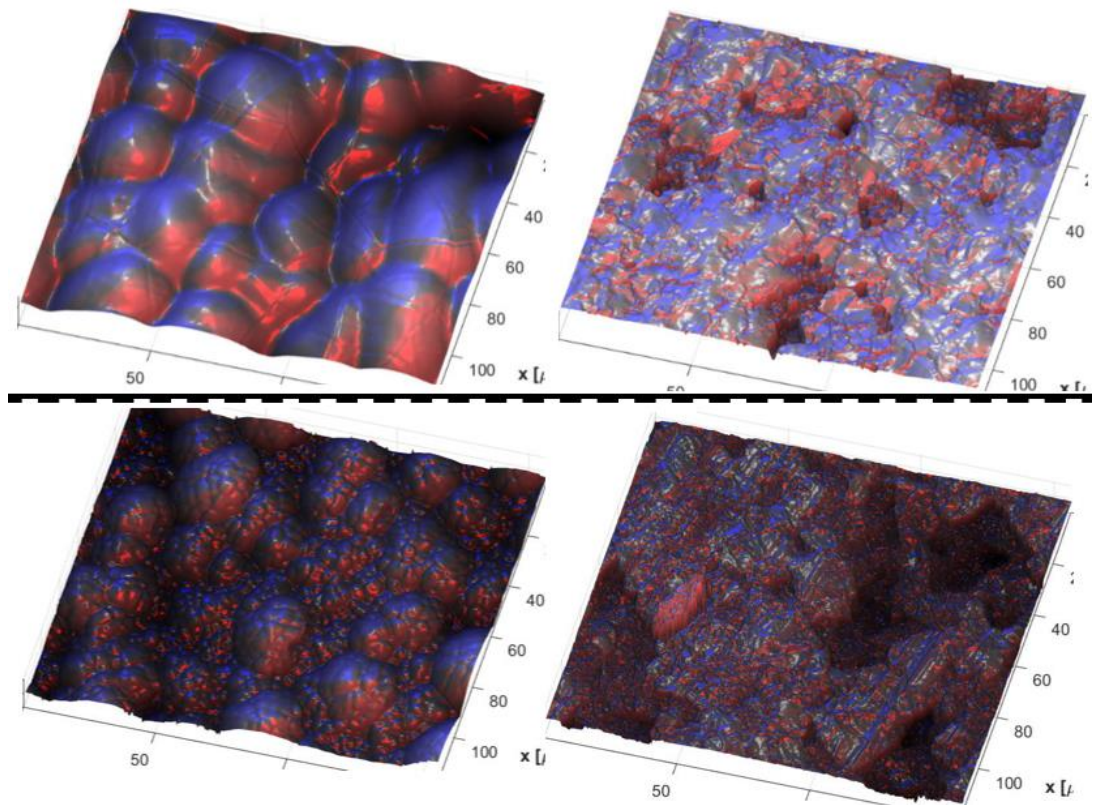
Venttiilipallon muoto aiheuttaa monia haasteita onnistuneen kovakromipinnoitteen aikaansaamiseksi. Venttiilipallossa on useita epäjatkuvuuskohtia ja teräviä reunoja, kuten virtausaukon reunat, joihin kerääntyy kromia pinnoitusprosessin luonteen vuoksi (kuva 4). Kappaleen reunoihin ja ulkonemiin muodostuneet nyyt johtuvat usein pinnoitusprosessin aikana alueella olleesta liian suuresta virrantiheydestä, johon voidaan vaikuttaa esimerkiksi varjostimien ja virtavarkaiden avulla. [9.]



Kuva 4. Venttiilipallon reunoihin muodostuneita kromipiikkejä.

Kromin epätasainen jakautuminen kappaleen pinnalle aiheuttaa ongelmia muun muassa venttiilipallon halkaisijan, ympyrämäisyyden, hionnan ja tiiveyden osalta. Lähtökohtaisesti venttiilipallojen ympyrämäisyys ennen kovakromausta on venttiilin tiiveyden kannalta todella hyvä, mutta pinnoituksessa ympyrämäisyys heikkenee merkittävästi. Kromin jakautumiseen kappaleen pinnalle pinnoituksen aikana voidaan vaikuttaa esimerkiksi kappaleiden ripustamisen, etäisyyksien, määrän ja apuanodien avulla. [9.]

Kromauksen jälkeen venttiilipallot tarvitsevat hiontaa, jotta niille saadaan oikea muoto ja koko. Hionnan vuoksi täytyy pinnoitteen olla sekä hiottava että riittävän kestävä venttiilin käyttökohdetta ajatellen. Pinnoituskylvyn koostumuksella ja esimerkiksi lämpötilalla on tähän suuri vaikutus. Hionnan tarve on osittain ristiriitainen, koska sen aikana pinnanlaadultaan hyvä kovakromipinnoite kärsii (kuva 5), mutta sillä saavutettava kappaleen muoto on ehdoton venttiilin tiiveyden kannalta. Hionnassa kovakromipinnoitteesta irtoaa materiaalia ja sen pinnanlaatu heikkenee hiomattomaan pintaan nähden. [9.]



Kuva 5. Vasemmalla hiomaton kovakromipinta ja oikealla hiottu [9].

Kromilla on tapana vahvistaa kappaleen pinnassa olevia virheitä, kuten erilaisia naarmuja ja kolhuja (kuva 6). Selvien pintavaurioiden peittäminen kromin avulla ei ole mahdollista, minkä vuoksi kappaleen pinnan tulee olla ennen pinnoitusta virheettömässä kunnossa sekä valmistusdokumenttien mukainen. [9.]



Kuva 6. Kovakromipinnoitteen vahvistama pohjan pintavaurio.

5 Tutkittava pintakäsittely 1

Eryteisesti muokkauslujittuneille ruostumattomasta teräksestä valmistetuille kappaleille tarkoitettu monimutkainen kaasupohjainen diffuusiokäsittely yhdistää korkean lämpötilan nitrauksen ja matalan lämpötilan hiilitypetyksen. Käsittelyllä pystytään parantamaan materiaalin kovuutta sekä kulumisenkestoa, ilman aikaisemmillä työvaiheilla saavutetun lujuuden merkittävää heikentymistä tai epätoivottujen yhdisteiden, kuten nitridien ja karbidien, muodostumista. Typpi ja hiili muodostavat nitridejä sekä karbideja reagoidessaan esimerkiksi ruostumattoman teräksen seosaineena käytettävän kromin kanssa, jolloin materiaalin korroosionkesto heikkenee. [26.]

Käsiteltävän alueen pintaan muodostuu kova ja korroosiota kestävä vyöhyke. Vyöhyke ulottuu usein noin 20 µm:n syvyyteen, ja pinnalta sen kovuus on vähintään 1000 HV. Pinnalle ei muodostu erillistä pinnoitekerrosta, mutta pinnankarheus saattaa heikentyä. Koska erillistä pinnoitetta ei muodostu, käsiteltävän kappaleen pohjan laatu määrittelee käytännössä myös lopputuloksen tason. Ruostumattoman teräksen lisäksi käsittelylle soveltuvia materiaaleja ovat muun muassa erilaiset nikkeli-, koboltti- ja rautapohjaiset, kromia sisältävät metalliseokset sekä titaani. [26.]

Pintakäsittely aloitetaan tekemällä tyhjiössä korkeassa lämpötilassa puhtaalla typpikaasulla nitraus, joka parantaa materiaalin lujuutta ja korroosionkestoa. Korkean lämpötilan nitrausta seuraa käsiteltävän kappaleen jäähdyttäminen argonkaasulla karbidien ja nitridien muodostumisen välttämiseksi. On mahdollista, että typen diffuusion jälkeen kappaleen pintaan syntyy vahva passiivinen oksidikalvo, joka pitää poistaa ennen prosessin jatkamista. Lopuksi tehdään matalassa lämpötilassa hiilitypetys, joka parantaa erityisesti kappaleen pinnan kulumisenkestoa ja väsymislujuutta. Lisätyllä hiilellä ei ole vaikutusta materiaalin korroosionkestoan. Koska prosessi suoritetaan kaasujen avulla, sen tarkka hallitseminen on mahdollista, ja kappaleelle saadaan luotua sen muodosta riippumatta yhtenäinen käsitelty vyöhyke. [26.]

Pintakäsittelyprosessi on luonteeltaan ekologisesti kestävä. Se on turvallinen sekä työntekijälle että ympäristölle, koska siinä ei käytetä haitallisia kemikaa- leja. Prosessin päästöt ovat alhaiset ja sillä on hyvä energiatehokkuus. Proses- sin aikana ei synny haitallista jätettä tai jätevesiä, joita pitäisi jatkokäsitellä. Käy- tettävät kaasut ovat puhtaita, ja niitä pyritään käyttämään mahdollisimman vä- hän. [26.]

6 Tutkittava pintakäsittely 2

Matalan lämpötilan kaasupohjaisella CVD-menetelmällä (Chemical Vapour De- position) valmistettava volframikarbidipinnoite parantaa kappaleen kulumisen-, korroosion- ja kemikaalinkestoa. Alustamateriaalin päälle muodostuvan nanora- kenteisen pinnoitteen kovuus on 800–1200 HV ja paksuus 50–100 µm. Pinnoite ei sisällä sidosaineita, kuten kobolttia tai nikkeliä, joita käytetään esimerkiksi ter- misessä ruiskutuksessa. Pinnoitukselle soveltuvia alustamateriaaleja ovat lä- hinnä erilaiset metallit, kuten ruostumattomat teräkset sekä nikkeli- ja kupari- pohjaiset metalliseokset. [26.]

CVD-menetelmällä valmistettava volframikarbidipinnoite rakentuu käsiteltävän kappaleen pinnalle kaasuseoksesta atomi kerrallaan. Muodostuva pinnoiteker- ros on yhtenäinen ja tiivis, eikä siinä ole huokosia tai halkeamia. Tiivis ja yht- enäinen rakenne antaa pinnoitteelle hyvän korroosion- ja kemikaalinkeston. Käy- tettävän valmistusmenetelmän ansiosta on mahdollista pinnoittaa muodoltaan monimutkainen kappale sekä ulko- että sisäpinnoilta. [26.]

Koska muodostuva pinnoite on tasainen ja yhtenäinen, tarkkojen geometrinen toleranssien saavuttaminen on mahdollista. Pinnoitusprosessissa käytetään al- haisia lämpötiloja, mikä vähentää pinnoitettavan kappaleen muodonmuutosta. Yhtenäinen pinnoite seuraa alustamateriaalin pinnanmuotoja toistaen tarkasti siinä olevat epätasaisuudet. Valmiin pinnoitteen hiominen sekä kiillottaminen on mahdollista. Pinnoitusprosessilla on ISO 14001 -ympäristösertifikaatti ja se täyt- tää EU:n REACH-asetuksen vaatimukset. [26.]

7 Työn toteutus

7.1 Nappihankauskokeet ja SEM-kuvat

Pintakäsittelyitä lähdettiin tutkimaan teollisuusventtiilien kulumista simuloivilla nappihankauskokeilla. Nappihankauskokeet ovat helppo, nopea ja tehokas keino selvittää materiaaliparin kulumis- ja liukuominaisuuksia erilaisissa testiolosuhteissa. Kokeiden avulla pystytään käymään läpi iso joukko näytteitä, jolloin jatkotutkimuksiin saadaan valittua vain kaikista lupaavimmat vaihtoehdot.

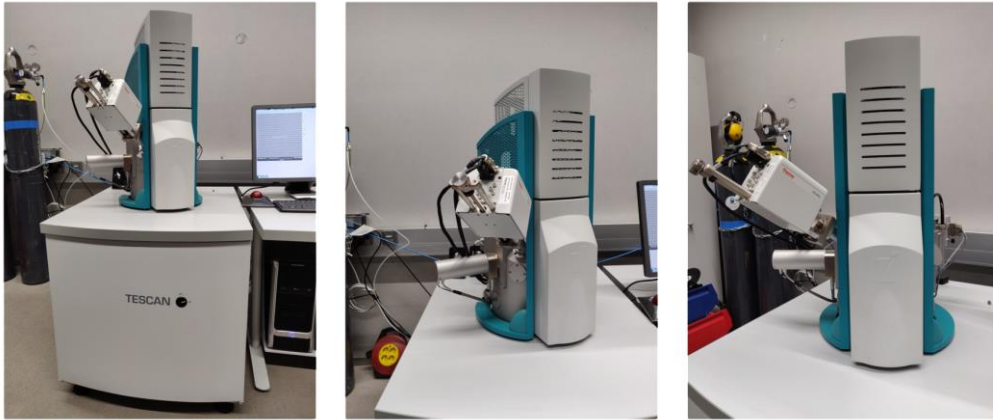
Nappihankauskokeiden näytekappaleet (kuva 7) oli valmistettu ruostumattomasta 316-tyypin teräksestä ja käsitelty tutkittavilla pintakäsittelyillä. Ensimmäisestä pintakäsittelystä oli tutkittavana näytteitä, joille oli tehty käsittely 20 µm:n ja 30 µm:n syvyydeltä. Toisen tutkittavan pintakäsittelyn näytteiden pinnoitteen paksuus oli 75 µm. Näytteitä testattiin sekä itseään että stelliittiä vasten erilaisissa testiolosuhteissa. Nappihankauskokeet suoritettiin Valmetin Kiinan laboratoriossa, ja tuloksista saatiin insinööriyöhön käytettäväksi pintakäsittelyiden mikrokovuudet sekä kokeiden johtopäätökset.



Kuva 7. Esimerkki nappihankauskokeiden näyteparista [33].

Nappihankauskokeiden näytekappaleita tutkittiin tarkemmin Metropolia Ammattikorkeakoulun Myyrmäen kampuksen pyyhkäisyelektronimikroskoopilla (kuva 8).

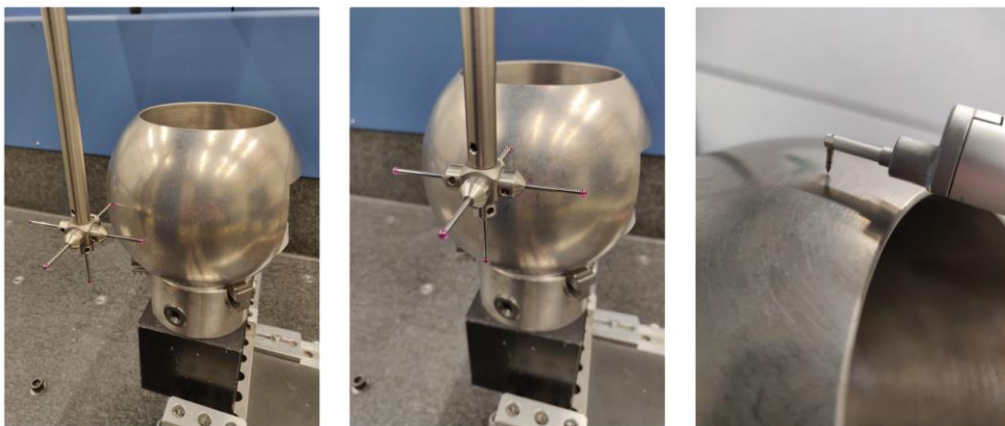
SEM-kuvien avulla haluttiin saada syventävää tietoa pintakäsittelyiden rakenteesta ja nappihankauskokeissa syntyneestä kulumisesta.



Kuva 8. Työssä käytetty pyyhkäisyelektronimikroskooppi.

7.2 Testipallojen mittatarkastukset

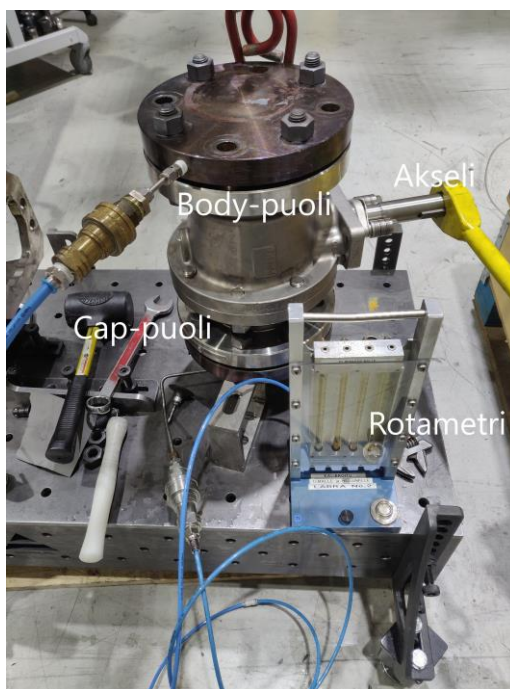
Kolme venttiilipalloa käsiteltiin ensimmäisellä tutkittavalla pintakäsittelyllä 20 μm :n syvyydeltä. Toiselle tutkittavalle pintakäsittelylle ei hankittu testipalloja. Neljän tuuman venttiilipallot oli valmistettu ruostumattomasta teräksestä CF8M/1.4408. Testipalloista mitattiin niiden halkaisijat, ympyrämäisyydet ja pinnankarheudet pintakäsittelyn aiheuttaman muutoksen selvittämiseksi. Mittaukset suoritettiin Valmetin Hakkilan tehtaalla (kuva 9).



Kuva 9. Testipallojen mittojen ja pinnankarheuksien tarkastamista.

7.3 Tiiveystesti ja kulutuskokeet

Yhdellä testipallolla tehtiin venttiilin tiiveystesti ilmalla ja vedellä ensimmäisen pintakäsittelyn tiiveyteen vaikuttavien tekijöiden tutkimiseksi (kuva 10). Venttiilipallon ja tiivisteiden välisen yhteensopivuuden lisäksi tiiveystestillä saadaan tietoa venttiilipallon pinnanlaadun ja ympyrämäisyyden vaikutuksesta venttiilin tiiveyteen. Koska tiivistettä ja venttiilipalloa ei läpätty ennen tiiveystestiä, tiivistekontaktin varmistamiseksi käytettiin muodoltaan mahdollisimman hyvää metallitiivistettä.



Kuva 10. Venttiilin tiiveyden mittaamista.

Kahdelle testipallolle tehtiin lopuksi venttiilipallon kulumista simuloivat kulutuskokeet ensimmäisen pintakäsittelyn kulumis- ja liukuominaisuuksien tutkimiseksi. Kulutuskokeissa tutkitaan venttiilipallon ja metallitiivisteiden välistä kulumista realistisia käyttöolosuhteita vastaavien kuormitusten avulla. Koska kokeessa käytetään aitoa venttiilipalloa ja metallitiivistettä, se antaa nappihan-kauskoiksi verrattuna paremman kuvan venttiilipalloon ja tiivisteeseen syntyvästä kulumisesta. Sekä tiiveystesti että kulutuskokeet suoritettiin Valmetin Hakkilan tehtaalla.

8 Tulokset ja arviointi

8.1 Pintakäsittelyn 1 nappihankauskokeet ja SEM-kuvat

Ensimmäiselle tutkittavalle pintakäsittelylle mitattiin nappihankauskokeiden yhteydessä näytteiden pinnasta viidestä kohtaa Vickers-kovuudet 0,1 kg:n voimalla (taulukko 1).

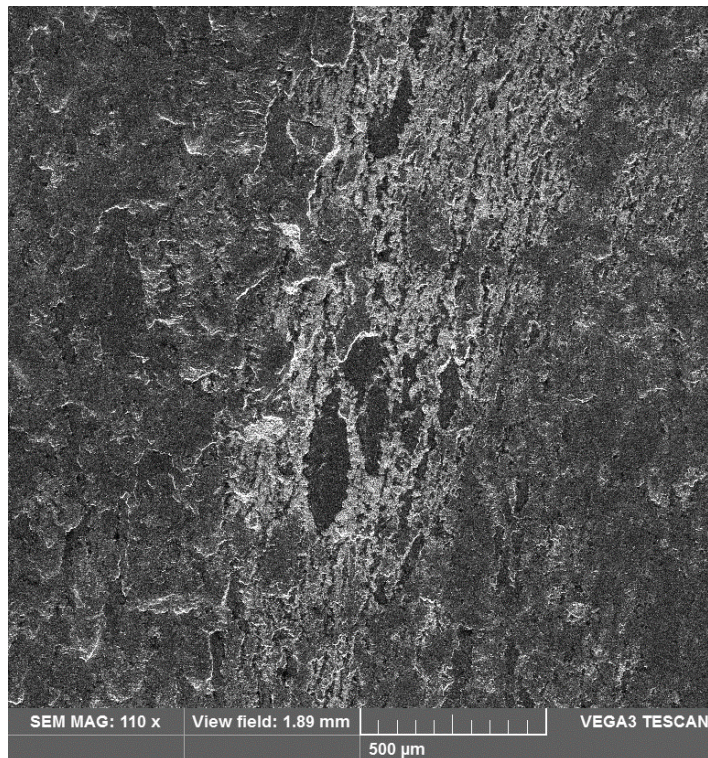
Taulukko 1. Pintakäsittelylle 1 näytteiden pinnasta 0,1 kg:n voimalla mitatut Vickers-kovuudet [33].

Näyte	Piste 1	Piste 2	Piste 3	Piste 4	Piste 5	Keskiarvo (HV0,1)
20 µm	973,0	853,5	732,1	910,0	827,1	859,1
30 µm	874,7	1095,0	945,4	993,0	925,5	966,7

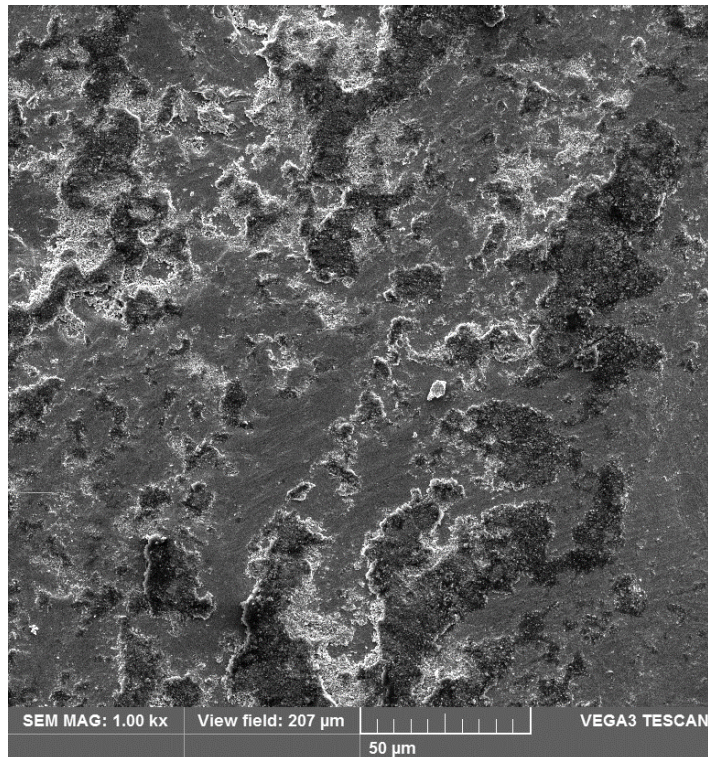
Mittaustulosten välillä on havaittavissa vaihtelua, mutta kovuuden keskiarvo vastaa molemmissa tapauksissa kovakromipinnoitteen kovuutta.

Nappihankauskokeiden perusteella ensimmäinen tutkittava pintakäsittely osoitti hyviä liukuominaisuuksia sekä itseään että stelliittiä vasten. Kokeissa havaittiin, että stelliitillä pinnoitettu vastinkappale kului enemmän kuin kovakromipinnoitetta vasten, mutta yleisellä tasolla tulokset olivat samanlaiset kovakromipinnoitteen kanssa. 30 µm:n käsittelyllä kappaleen pinnasta tulee kovempi, mutta muuten käsittelyiden välillä ei ollut merkittäviä eroja [33]. Koska nappihankauskokeiden tulokset olivat hyvät, hankittiin kolme testipalloa jatkotutkimuksia varten.

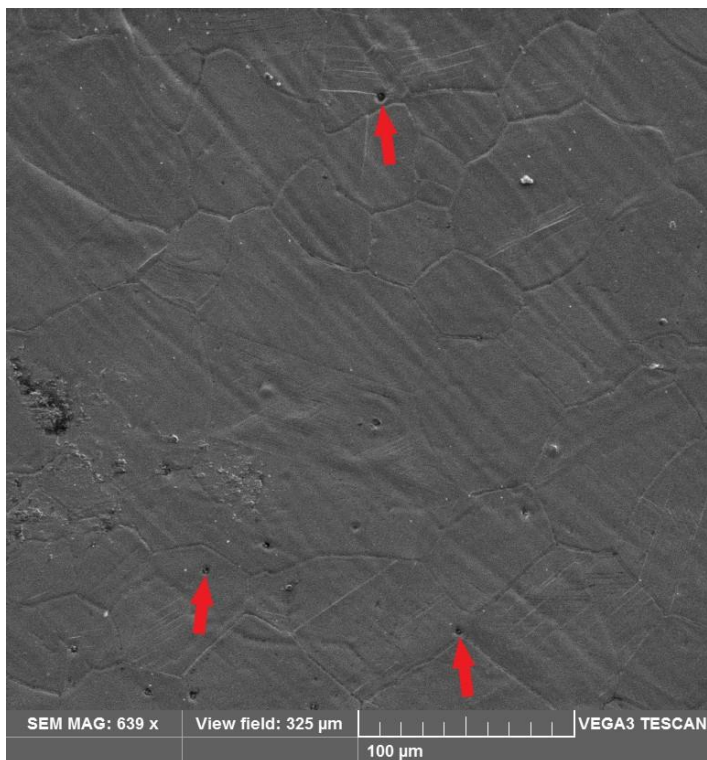
SEM-kuvia (kuva 11–14) otettiin kuluneimmista alueista sekä 20 µm:n että 30 µm:n näytteistä. Vastinkappaleita ei erikseen kuvattu. Näytekappaleissa esiintynyt kuluminen oli vähäistä, mutta 30 µm:n näytteen pinnalla havaittiin huokosia (kuva 13).



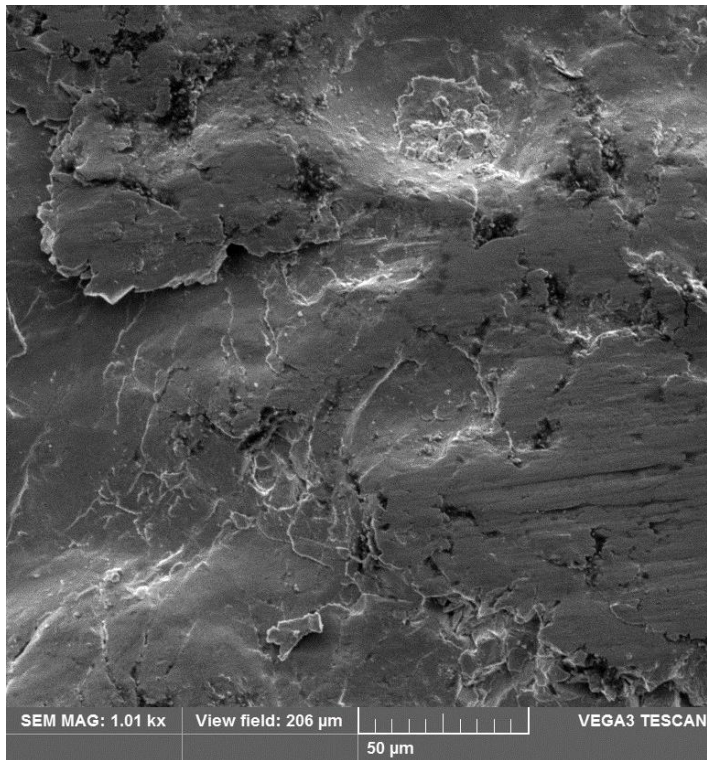
Kuva 11. Yleiskuva 20 μm:n näytteen pintaan muodostuneesta kulumisesta.



Kuva 12. 20 μm:n näytteen pintaan vastinkappaleesta tarttunutta stelliittiä.



Kuva 13. 30 μm :n näytteen pinnalla olevia huokosia.



Kuva 14. 30 μm :n näytteeseen syntyneitä pinnanmuutoksia.

8.2 Pintakäsittelyn 2 nappihankauskokeet ja SEM-kuvat

Toiselle tutkittavalle pintakäsittelylle mitattiin nappihankauskokeiden yhteydessä näytteiden pinnasta viidestä kohtaa Vickers-kovuudet 0,3 kg:n voimalla (taulukko 2).

Taulukko 2. Pintakäsittelylle 2 näytteiden pinnasta 0,3 kg:n voimalla mitatut Vickers-kovuudet [34].

Näyte	Piste 1	Piste 2	Piste 3	Piste 4	Piste 5	Keskiarvo (HV0,3)
75 µm	963,0	1058,0	1115,0	973,9	1071,0	1036,2

Mittaustulosten välillä on havaittavissa pientä vaihtelua. Kovuuksien keskiarvo on hieman korkeampi kuin kovakromipinnoitteella.

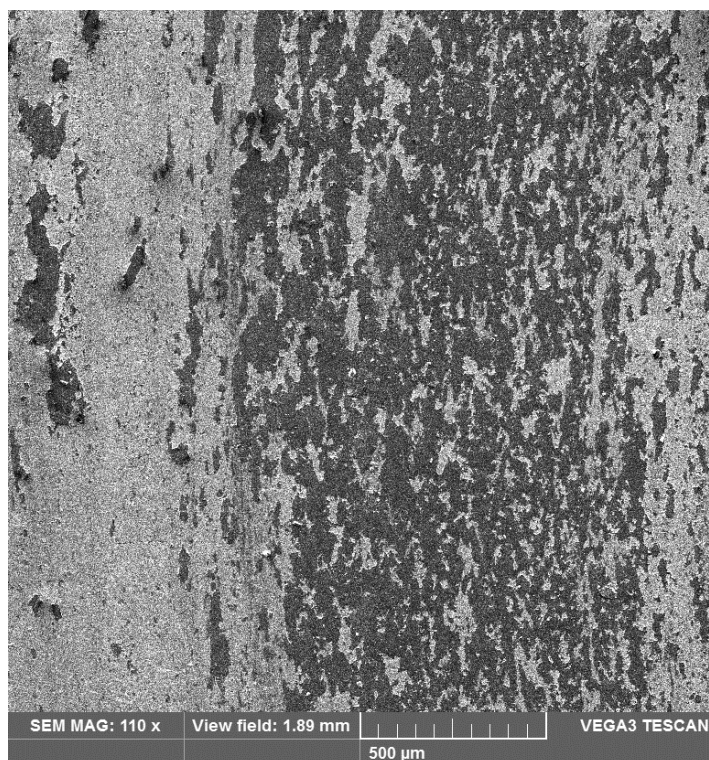
Nappihankauskokeiden perusteella toisen tutkittavan pintakäsittelyn liukuominaisuudet stelliittiä vasten olivat melko samanlaiset kuin kovakromipinnoitteella. Stelliitillä pinnoitettu vastinkappale kului enemmän kuin kovakromipinnoitetta vasten [34]. Yleisesti ottaen saadut tulokset eivät olleet erityisen hyviä, mikä pinnoitteen korkean hinnan kanssa laski vaihtoehdon mielenkiintoa.

Testipallojen pinnoittaminen toisella tutkittavalla pintakäsittelyllä olisi ollut vähintään seitsemän kertaa kalliimpaa kovakromipinnoitteeseen ja ensimmäiseen tutkittavaan pintakäsittelyyn verrattuna. Nappihankauskokeiden heikkojen tulosten ja pinnoituksen kalliin hinnan vuoksi toisen pintakäsittelyn tutkimista ei jatkettu projektissa pidemmälle.

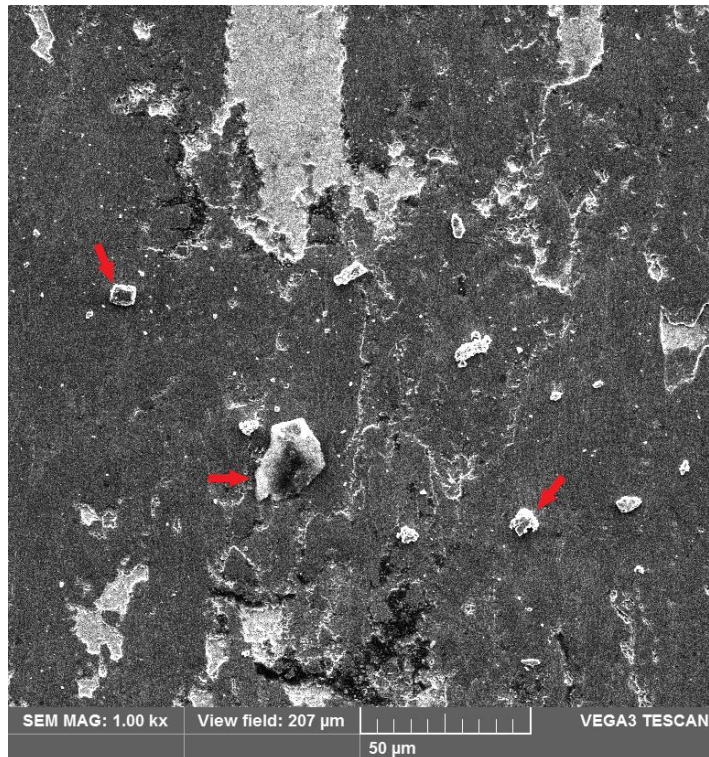
Vaikka nappihankauskokeiden perusteella toisen tutkittavan pintakäsittelyn tekniset ominaisuudet eivät olleet riittävät, oli siinä myös kiinnostavia piirteitä. Pinnoitekerroksen havaittiin olevan tasainen, todella tiivis, halkeilematon ja se kiinnittyi hyvin alustamateriaaliin. Kiinnostusta herätti erityisesti pinnoitusprosessin väitetty mahdollisuus saavuttaa tarkat geometriset toleranssit, mikä voisi poistaa loppuhionnan tarpeen. Pinnoitteen korkeaa hintaa voitaisiin mahdollisesti

kompensoida väitetyllä loppuhionnan tarpeettomuudella, minkä lisäksi hinnan myös epäiltiin laskevan isompien sarjakokojen sekä pinnoitusprosessin optimoinnin myötä. Esimerkiksi uusilla materiaalipareilla tehtävien nappihankausko-keiden ajateltiin olevan perusteltuja pinnoitteen kiinnostavuuden vuoksi.

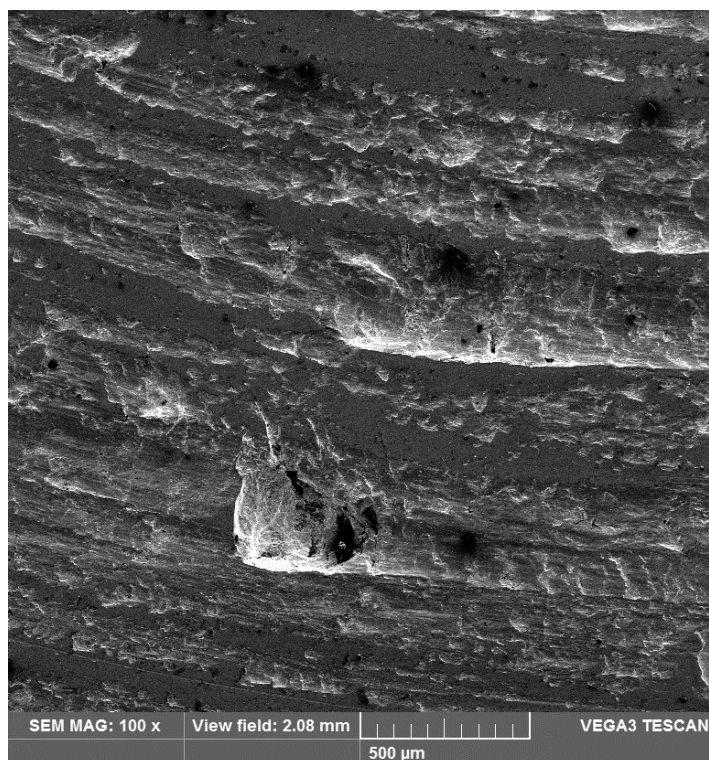
SEM-kuvia (kuva 15–18) otettiin näytekappaleiden kuluneimmista alueista. Vastinkappaleita ei erikseen kuvattu. Kun pintakäsittelyä 2 testattiin itseään vasten, syntyi syviä uria ja pinnoite tuhoutui (kuva 17).



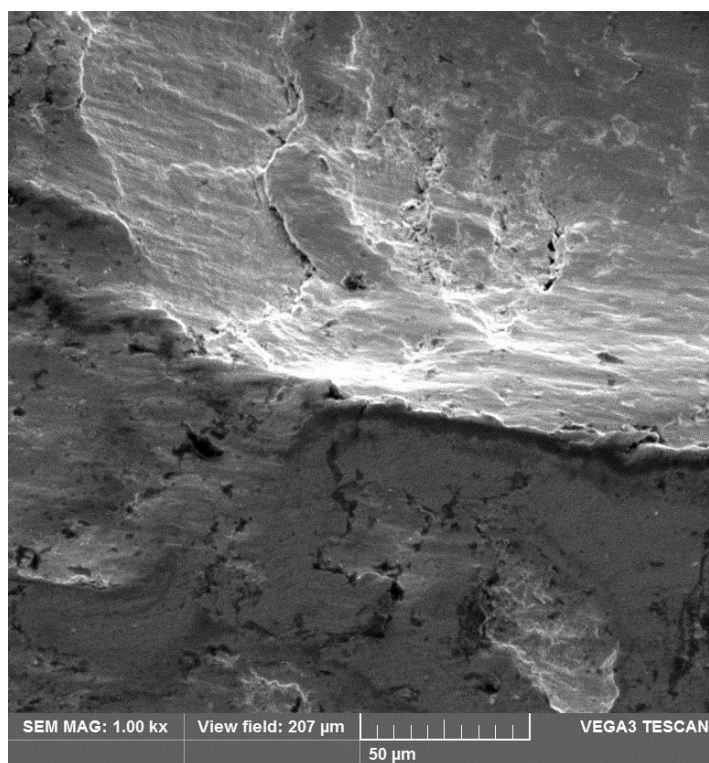
Kuva 15. Yleiskuva nappihankauskokeessa syntyneestä kulumisesta.



Kuva 16. Nappihankauskokeiden aikana muodostuneita kulumispartikkeleita.



Kuva 17. Kulumisesta syntyneitä syviä uria.



Kuva 18. Lähikuva muodostuneen uran reunasta.

8.3 Pintakäsittelyn 1 testipallojen mittatarkastukset

8.3.1 Visuaalinen tarkastus

Ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn testipallot kuvattiin sekä ennen pintakäsittelyä että sen jälkeen visuaalisten muutosten arvioimiseksi (kuva 19).

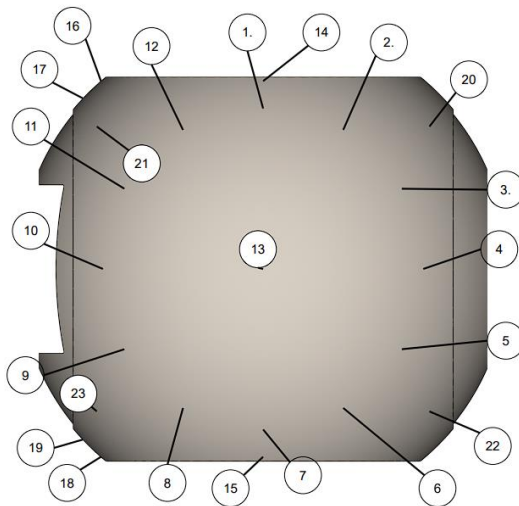


Kuva 19. Vasemmalla venttiilipallo ennen pintakäsittelyä ja oikealla pintakäsittelyn jälkeen.

Pintakäsittelyn jälkeen kappaleissa oli sumea mattapinta. Heikentynyt kiilto johtui kasvaneesta pinnankarheudesta, mutta itse kappaleen väri ei muuttunut. Pintakäsittelyprosessi ei vahingoittanut kappaleita, mutta yhteen testipalloon oli tullut syvä naarmu todennäköisesti kuorman purkamisen yhteydessä. Naarmu ei ollut tiivistekontaktialueella eikä siten vaikuttanut venttiilin tiiveyteen.

8.3.2 Halkaisijat

Pintakäsittelyn 1 aiheuttamien mittamuutosten selvittämiseksi testipalloista mitattiin halkaisijat 23 kohdasta (kuva 20) sekä ennen pintakäsittelyä että sen jälkeen.



Kuva 20. Testipallojen halkaisijoiden mittauspisteet.

Halkaisijoita tutkittiin keskiarvon, yksittäisen mittauspisteen sekä pienimmän ja suurimman arvon muutoksen avulla (taulukko 3).

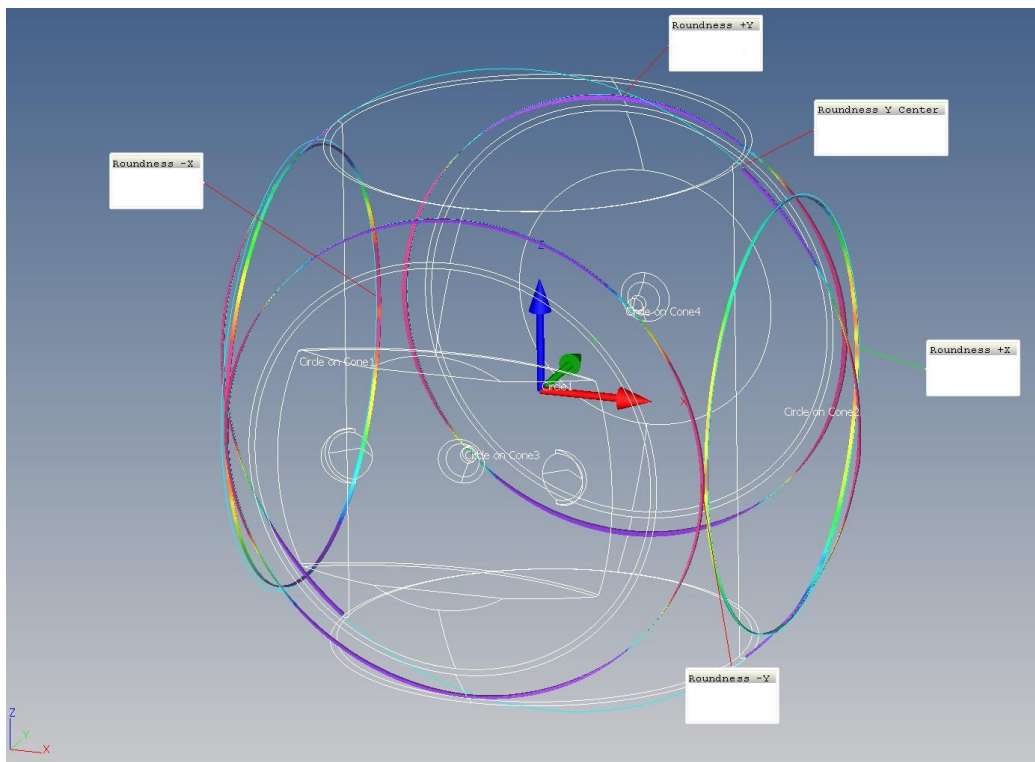
Taulukko 3. Mitattujen halkaisijoiden tuloksia ennen ja jälkeen pintakäsittelyn.

Halkaisija (mm)	5245=1			5245=2			5245=3		
	Ennen	Jälkeen	Muutos	Ennen	Jälkeen	Muutos	Ennen	Jälkeen	Muutos
Keskiarvo	165,08	165,06	-0,02	165,11	165,09	-0,02	165,10	165,06	-0,04
Piste 13	165,09	165,10	0,01	165,11	165,11	0,00	165,10	165,12	0,02
Minimi	165,08 (16.)	165,04 (17.)	-0,04	165,10 (16.)	165,07 (19.)	-0,03	165,09 (17.)	165,02 (19.)	-0,07
Maksimi	165,09	165,10	0,01	165,11	165,13	0,02	165,10	165,12	0,02

Tuloksista nähdään, että jokaisen pallon halkaisijat muuttuivat pintakäsittelyprosessin aikana, mutta muutos on keskiarvillisesti melko vähäistä. Muutosten suuruudessa on testipallojen välillä eroja ja kolmannessa pallossa muutokset ovat huomattavimmat. Minimiarvoissa on pintakäsittelyn jälkeen isoa vaihtelua, mutta mittauspisteiden välillä on havaittavissa yhtäläisyyksiä. Ennen pintakäsittelyä minimiarvot esiintyvät mittauspisteissä 16 ja 17, kun pintakäsittelyn jälkeen ne saadaan mittauspisteissä 17 ja 19. Mittamuutokset aiheutuivat todennäköisesti pintakäsittelyprosessin korkeasta lämpötilasta, joka johti kappaleissa olleiden jäännösjännitysten purkautumiseen.

8.3.3 Ympyrämäisyydet

Pintakäsittelyn 1 aiheuttamien mittamuutosten selvittämiseksi testipalloista mitattiin ympyrämäisyydet viideltä alueelta (kuva 21) sekä ennen pintakäsittelyä että sen jälkeen.



Kuva 21. Ympyrämäisyyksien viisi mitta-alueita.

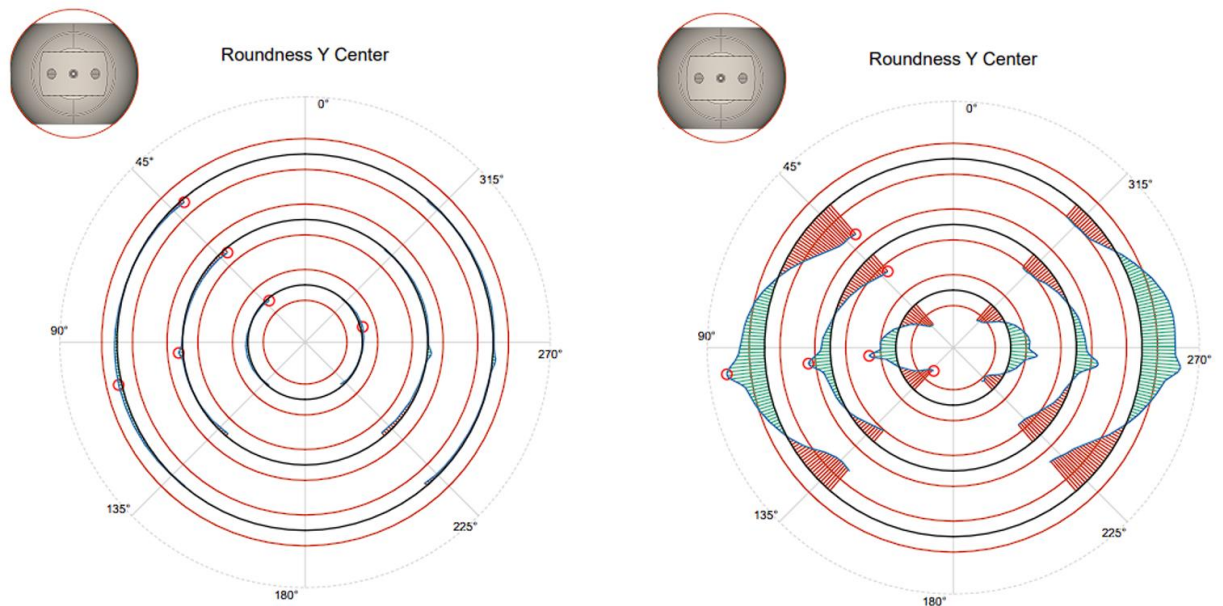
Tiiveyden ja kulumisen kannalta tärkeimpinä alueina voidaan pitää tiivistekontaktialueita (+X / -X) ja pallon virtausaukon yli mitattua ympyrämäisyyttä (Y center). Ympyrämäisyyksiä tutkittiin vertailemalla niissä tapahtuneita muutoksia (taulukko 4).

Taulukko 4. Testipallojen ympyrämäisyydet ennen ja jälkeen pintakäsittelyn.

Ympyrämäisyys (mm)	5245=1			5245=2			5245=3		
	Ennen	Jälkeen	Muutos	Ennen	Jälkeen	Muutos	Ennen	Jälkeen	Muutos
+X	0,002	0,010	0,008 (400 %)	0,002	0,005	0,003 (150 %)	0,002	0,010	0,008 (400 %)
+Y	0,004	0,024	0,020 (500 %)	0,004	0,017	0,013 (325 %)	0,005	0,047	0,042 (840 %)
-X	0,002	0,007	0,005 (250 %)	0,001	0,006	0,005 (500 %)	0,001	0,014	0,013 (1300 %)
-Y	0,004	0,020	0,016 (400 %)	0,003	0,012	0,009 (300 %)	0,004	0,032	0,028 (700 %)
Y center	0,002	0,021	0,019 (950 %)	0,003	0,018	0,015 (500 %)	0,003	0,030	0,027 (900 %)

Tuloksista nähdään, että jokaisella testipallolla kaikki mitatut ympyrämäisyydet heikentyivät pintakäsittelyprosessin jälkeen. Syntyneitä muutoksia voidaan pitää merkittävinä ja niillä on oletettavasti vaikutusta venttiilin tiiveyteen. Tuloksissa on eroja ja muutokset ovat suurimmat kolmannella testipallolla. Mittamuutosten epäillään johtuneen pintakäsittelyprosessin korkeasta lämpötilasta aiheutuneesta kappaleen muodonmuutoksesta ja kappaleissa olleiden jäännösjännitysten laukeamisesta.

Kuvassa 22 on esitetty kolmen pallon koonti virtausaukon yli mitatun ympyrämäisyyden muutoksesta ennen pintakäsittelyä ja sen jälkeen.



Kuva 22. Kolmen pallon koonti virtausaukon yli mitatusta ympyrämäisyydestä ennen (vasen) ja jälkeen (oikea) pintakäsittelyn.

Kuvasta nähdään, että virtausaukon yli mitatun ympyrämäisyyden muutos on keskittynyt jokaisella testipallolla samalle alueelle. Virtausaukon reunat ovat kääntyneet sisäänpäin ja pallon poskien keskikohta on venähtänyt ulospäin. Muutos johtuu todennäköisesti pintakäsittelyprosessin korkeasta lämpötilasta ja kappaleissa olleiden jäännösjännitysten purkautumisesta.

Aihion koneistusvaiheessa virtausaukon reunoihin saattaa syntyä voimakkaita jäännösjännityksiä. Tämän lisäksi virtausaukon reuna-alueen seinämäpaksuus on pienempi muuhun palloon verrattuna. Seinämäpaksuuden eron vuoksi tämä alue voi lämmetä pintakäsittelyprosessin aikana eri tavalla paksumpiin alueisiin verrattuna. Venttiilin kulumisen kannalta on parempi, että virtausaukon reunat eivät ole koholla, jolloin pallon tiivisteeseen kohdistama pintapaine ei pääse paikallisesti kasvamaan liian suureksi venttiiliä operoitaessa.

8.3.4 Pinnankarheudet

Pintakäsittelyn 1 pinnankarheuteen aiheuttaman muutoksen selvittämiseksi mitattiin jokaisesta testipalloista pinnankarheudet 10 kohdasta sekä ennen pintakäsittelyä että sen jälkeen. Pinnankarheuden parametreille laskettiin keskiarvot ja tutkittiin pintakäsittelyssä syntynyttä muutosta (taulukko 5). Tiiveyden ja kulumisen kannalta tärkeimpinä parametreina voidaan pitää Ra-arvoa sekä Rz-arvoa, jotka kuvaavat kappaleen yleistä pinnankarheutta ja syvimpiä naarmuja. Parametrit RSm ja Rz1max kuvaavat koneistusvaiheessa syntyneitä koneistusjälkiä.

Taulukko 5. Testipallojen pinnankarheudet ennen ja jälkeen pintakäsittelyn.

Pinnankarheuden keskiarvo	5245=1			5245=2			5245=3		
	Ennen	Jälkeen	Muutos	Ennen	Jälkeen	Muutos	Ennen	Jälkeen	Muutos
Ra (µm)	0,104	0,185	0,081 (78 %)	0,095	0,204	0,109 (115 %)	0,079	0,201	0,122 (154 %)
RSm (mm)	0,035	0,096	0,061 (174 %)	0,023	0,098	0,075 (326 %)	0,054	0,090	0,036 (67 %)
Rz (µm)	1,066	1,753	0,687 (64 %)	0,921	1,764	0,843 (92 %)	0,921	1,849	0,928 (101 %)
Rz1max (µm)	1,486	2,646	1,160 (78 %)	1,298	2,438	1,140 (88 %)	1,410	2,540	1,130 (80 %)

Tuloksista nähdään, että kaikilla pinnankarheuden parametreilla keskiarvo kasvaa pintakäsittelyn jälkeen ja muutoksissa on keskenään isoja eroja. Tulosten perusteella jokaisen pinnankarheuden parametrin paras lähtöarvo heikkenee prosentuaalisesti eniten ja huonoimmassa lähtöarvossa muutos on prosentuaalisesti vähäisintä. Lopullinen pinnanlaatu alittaa selvästi valmistustoleranssin, eikä pinnankarheuden muutoksella epäillä tässä tapauksessa olevan merkittävää vaikutusta venttiilin tiiveyteen tai kulumiseen.

8.4 Pintakäsittelyn 1 tiiveystesti

Testipallolla 5245=1 tehtiin venttiilin tiiveystesti ilmalla ja vedellä taulukon 6 osoittamassa järjestyksessä. Testipalloa ja tiivistettä ei läpätty ennen tiiveystestiä. Mahdollisimman hyvällä tiivisteellä pyrittiin minimoimaan tiivisteiden muotovirheen vaikutus venttiilin tiiveyteen, jolloin vuodon suuruuteen vaikutti käytännössä vain venttiilipallon muoto ja pinnanlaatu.

Taulukko 6. Tiiveystestin suoritusjärjestys ja tulokset.

Testausmenetelmä	1. Ilma, 6 bar (kuiva)	2. Vesi, 6 bar	3. Vesi, 57 bar	4. Ilma, 6 bar (märkä)
Vuodon määrä	0 ml/min	0 ml/min	0 ml/min	0 ml/min

Sekä ilmalla että vedellä tehty tiiveystesti osoittaa, että vuotoa ei tapahtunut minuutin aikana käytännössä lainkaan. Vedellä 6 baarin paineella testattaessa vuotoa esiintyi 140 sekuntia testin aloittamisen jälkeen ja 57 baarin paineella 156 sekuntia testin aloittamisen jälkeen.

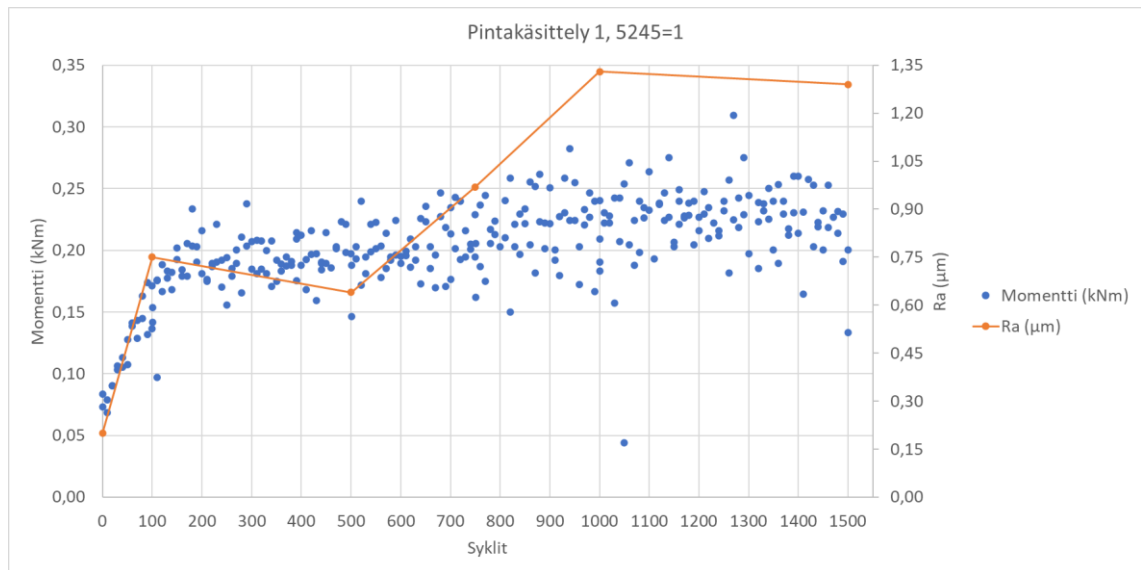
Jokaisen testipallon muoto muuttui pintakäsittelyprosessin aikana ja tämän muodonmuutoksen uskottiin heikentävän venttiilin tiiveyttä. Pintakäsittely kasvatti testipallojen pinnankarheutta, mutta muutoksen ei epäilty olevan merkittävää tiiveyden tai kulumisen kannalta. Yhden tiiveystestin tulosta voidaan pitää korkeintaan suuntaa antavana, mutta sen perusteella testipallon muodonmuutoksella ja pinnankarheuden heikentymisellä ei ollut suurta vaikutusta venttiilin tiiveyteen, kun käytetty tiiviste ei ollut rajoittava tekijä.

8.5 Pintakäsittelyn 1 kulutuskokeet

Testipalloille 5245=1 ja 5245=3 tehtiin venttiilipallon kulumista simuloivat kulutuskokeet. Kulutuskokeiden aikana seurataan venttiilin avaamiseen ja sulkemiseen tarvittavan momentin sekä venttiilipallon pinnankarheuden muutosta. Kun venttiilipallon ja tiivisteiden kontaktissa olevat pinnat kuluvat, niiden välinen liikettä vastustava voima kasvaa, jolloin venttiilin operoimiseen vaadittava momentti kasvaa.

Kulutuskoe ei anna yksiselitteistä tulosta venttiilipallon kulumisesta, mutta sen avulla pystytään tutkimaan kulumisen kehittymistä. Kun kokeiden mittaustuloksia verrataan toisiinsa, pystytään esimerkiksi arvioimaan erilaisten materiaalien välillä esiintyvän kulumisen voimakkuutta. Koelaitteen toiminta aiheuttaa mittausvirhettä momentin mittapisteisiin, mikä osittain selittää mittaustulosten välistä eroa. Venttiilipallon pinnankarheudet mitataan käsin, joten mittausta ei saada aina tehtyä täysin samasta kohdasta. Tämä aiheuttaa mittausvirhettä tuloksiin. Lisäksi mitattu Ra-arvo voi muuttua merkittävästi esimerkiksi yhdestä naarmusta, mikä antaa todellista kulumista suuremman tuloksen.

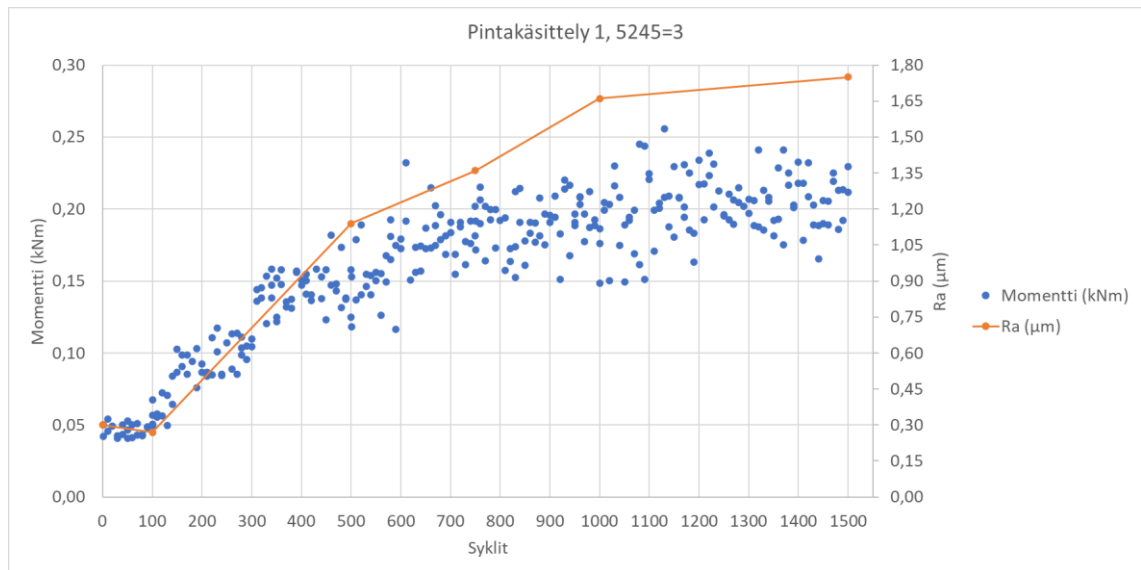
Kuvassa 23 on esitetty testipallolle 5245=1 kulutuskokeen aikana mitatun momentin ja suurimman pinnankarheuden Ra-arvon muutos.



Kuva 23. Testipallon 5245=1 kulutuskokeen momentin ja Ra-arvon mittaustulos.

Kulutuskokeen alussa sekä momentti että testipallon Ra-arvo kasvavat hyvin jyrkästi. Tästä voidaan päätellä, että venttiilipallo kului ensimmäisen sadan syklin aikana voimakkaasti. Jyrkän nousun jälkeen momentin kasvu tasoittuu, mutta mittapisteiden välille muodostuu paljon hajontaa. Testipallosta mitattu pinnankarheuden Ra-arvo näyttää käyttäytyvän mitatun momentin kanssa samansuuntaisesti kolmatta mittapistettä lukuun ottamatta.

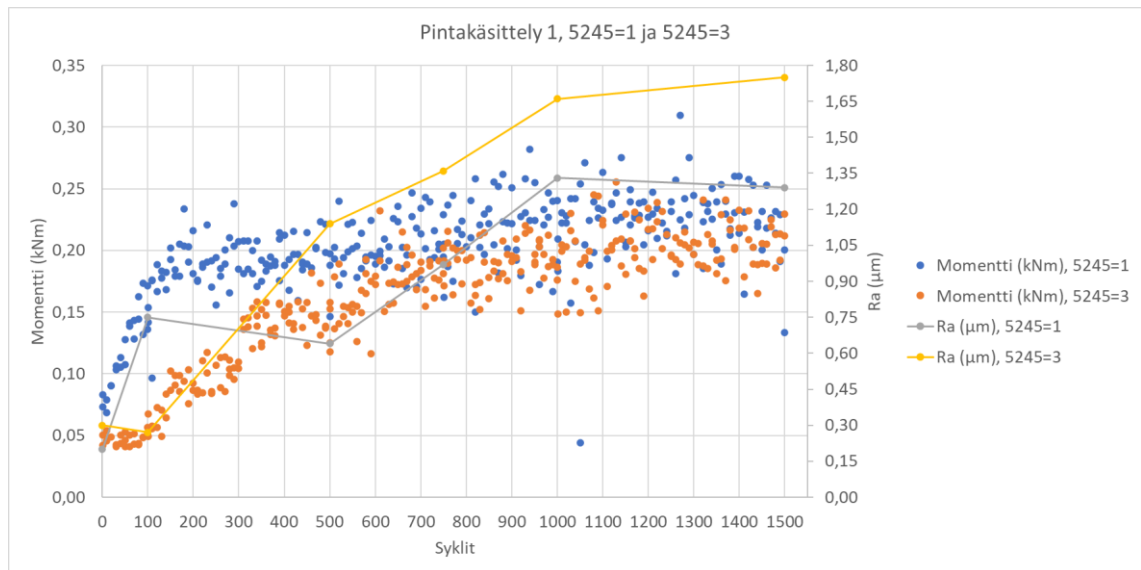
Kuvassa 24 on esitetty testipallolle 5245=3 kulutuskokeen aikana mitatun momentin ja suurimman pinnankarheuden Ra-arvon muutos.



Kuva 24. Testipallon 5245=3 kulutuskokeen momentin ja Ra-arvon mittaustulos.

Momentin ja Ra-arvon muutos ensimmäisen sadan syklin aikana on hyvin pientä mikä osoittaa, että testipallo ei käytännössä kulunut. Sadasta syklistä noin 400 sykliin asti momentti ja Ra-arvo kasvavat jyrkästi, mikä osoittaa pallon kuluneen voimakkaasti. Noin 400 ja 600 syklin välissä momentin kasvu pysähtyy hetkellisesti. Noin 550 syklistä alkaen momentin mittapisteisiin tulee paljon hajontaa ja kulumisen saavuttaa lopullisen tasonsa. Testipallon Ra-arvo seuraa kokeen aikana hyvin mitattua momenttia, mikä vahvistaa ajatusta venttiilipallon kulumisen ja momentin välisestä vuorovaikutuksesta.

Kuvassa 25 on esitetty testipallojen 5245=1 ja 5245=3 kulutuskokeiden mittaustulokset samassa kuvaajassa.



Kuva 25. Testipallojen 5245=1 ja 5245=3 kulutuskokeiden momenttien ja Ra-arvojen mittaustulokset.

Molemmissa tapauksissa kokeen alkupuolella on havaittavissa jyrkkä momentin ja Ra-arvon kasvu, jonka jälkeen momentit asettuvat suurin piirtein samalle tasolle. Testipallon 5245=3 momentti saavuttaa lopullisen tasonsa testipalloa 5245=1 myöhemmin, mikä viittaa kulumisen kehittyvän testipallojen välillä eri tahdissa. Huomattavin ero tulosten välillä esiintyy heti kokeen alussa, kun testipallon 5245=1 momentin ja Ra-arvon muutos on ensimmäisen sadan syklin aikana paljon testipalloa 5245=3 voimakkaampaa.

Kokeen aikana testipallon 5245=3 pinnankarheus heikkenee enemmän kuin testipallolla 5245=1, mutta molempien Ra-arvot saavuttavat lopullisen tasonsa noin 1000 syklin kohdalla. Ra-arvon muutoksen perusteella testipallo 5245=3 kului kokeen aikana enemmän, mutta momentit olivat lopulta samaa suuruusluokkaa. Alussa havaittu mittaustulosten eroavaisuus voi johtua esimerkiksi käytettyjen metallitiivisteiden muotovirheestä tai testipallojen erilaisesta muodonmuutoksesta.

9 Vertailu kovakromipinnoitteeseen ja johtopäätökset

Tutkittaville pintakäsittelyille tehtyjen nappihankauskokeiden pohjalta ensimmäinen vaihtoehto osoittautui stelliittiä vasten kulumis- ja liukuominaisuuksiltaan vastaavanlaiseksi kovakromipinnoitteen kanssa. Pintakäsittelyllä 2 ei nappihankauskokeiden tulosten perusteella ollut riittäviä teknisiä ominaisuuksia [33; 34]. Taulukossa 7 on vertailtu kahden tutkittavan pintakäsittelyn kovuuksia ja hintojen suuruusluokkia kovakromipinnoitteeseen.

Taulukko 7. Kovakromipinnoitteen ja tutkittavien pintakäsittelyiden kovuudet sekä hintojen suuruusluokat.

	Kovakromi [35].	Pintakäsittely 1 [33].	Pintakäsittely 2 [34].
Kovuus, keskiarvo (HV)	910,8 StDev=75,0 N=72	859,1 (20 µm) 966,7 (30 µm)	1036,2 (75 µm)
Hinta (€)	X	X	7X

Molemmat tutkittavat pintakäsittelyt ovat kovuudeltaan vastaavia kovakromipinnoitteen kanssa. Pintakäsittely 2 on hinnaltaan moninkertainen sekä kovakromipinnoitteeseen että ensimmäiseen tutkittavaan pintakäsittelyyn verrattuna. Heikkojen teknisten ominaisuuksien ja erittäin kalliin hinnan vuoksi toista pintakäsittelyä ei voi tässä tapauksessa pitää hyvänä vaihtoehtona kuudenarvoisen kovakromipinnoitteen korvaajaksi teollisuusventtiilien venttiilipalloissa.

Pintakäsittelyn 1 testipalloille tehtyjen mittatarkastusten perusteella käsittely aiheutti muutoksia sekä testipallojen muotoon että pinnankarheuteen. Kovakromipinnoitteen ja ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn vaikutuksia venttiilipallon muotoon ja pinnankarheuteen on vertailtu tarkemmin taulukossa 8.

Taulukko 8. Kovakromipinnoitteen ja ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn venttiilipalloon aiheuttamia ympyrämäisyyksien sekä pinnankarheuksien muutoksia.

Keskiarvo	Kovakromi [35.]			Pintakäsittely 1, N=3	
	Ennen	Jälkeen, hiomaton	Jälkeen, hiottu	Ennen	Jälkeen
Ympyrämäisyys (+X, mm)	0,004 StDev=0,002 N=30	0,009 StDev=0,006 N=72	0,004 StDev=0,002 N=48	0,002 StDev=0,0002	0,009 StDev=0,003
Ympyrämäisyys (-X, mm)	0,004 StDev=0,002 N=30	0,011 StDev=0,007 N=72	0,004 StDev=0,001 N=28	0,001 StDev=0,0002	0,009 StDev=0,005
Ympyrämäisyys (Y center, mm)	0,004 StDev=0,001 N=36	0,016 StDev=0,011 N=72	0,004 StDev=0,001 N=36	0,003 StDev=0,0007	0,023 StDev=0,007
Ra (+X, µm)	0,213 StDev=0,214 N=30	0,353 StDev=0,475 N=72	0,785 StDev=0,212 N=46	0,091 StDev=0,011	0,199 StDev=0,018
Ra (-X, µm)	0,209 StDev=0,218 N=30	0,344 StDev=0,477 N=72	0,810 StDev=0,258 N=28	0,094 StDev=0,023	0,194 StDev=0,016
Rz (+X, µm)	1,913 StDev=1,372 N=30	2,276 StDev=2,503 N=72	5,456 StDev=1,260 N=46	0,985 StDev=0,148	1,831 StDev=0,301
Rz (-X, µm)	1,913 StDev=1,371 N=30	2,275 StDev=2,503 N=72	5,346 StDev=1,337 N=28	0,953 StDev=0,176	1,746 StDev=0,213

Vertailusta nähdään, että venttiilipallon ympyrämäisyydet muuttuvat huomattavasti sekä kovakromilla että ensimmäisellä tutkittavalla pintakäsittelyllä. Kovakromin tapauksessa pinnoituksesta aiheutunut muodonmuutos pystytään korjaamaan loppuhionnan avulla, mutta ensimmäiselle tutkittavalle pintakäsittelylle se ei ole mahdollista. Pintakäsittelyn 1 osalta venttiilipallon muodonmuutosta voidaan pitää ongelmana, jota pitää tutkia lisää. Syntyvää muodonmuutosta voitaisiin mahdollisesti lieventää aiholle koneistusvaiheessa tehtävällä jännitysten poistolla tai optimoimalla pintakäsittelyprosessia.

Pinnankarheuksien osalta ensimmäinen tutkittava pintakäsittely vaikuttaa olevan kovakromipinnoitetta parempi vaihtoehto, koska pohjahionnassa saatu hyvä pinnanlaatu ei merkittävästi heikkene pintakäsittelyprosessin aikana. Pintakäsittelyn 1 pinnankarheuden parametrien mittaustulosten perusteella parhaan lähtötason tilanteen muutos on prosentuaalisesti suurin, kun huonoimman lähtötason tilanteen muutos on prosentuaalisesti pienin. Pinnankarheuden muutosten välisten yhtäläisyyksien tutkimiseksi tarvitaan lisää mittadataa.

On hyvä huomioda, että kolmen testipallon pinnanlaatu oli pohjahionnan jälkeen todella hyvä ja kromipalloja parempi. Pintakäsittelyn 1 aiheuttama pinnankarheuden muutos ei ollut suuri, mutta pohjahionnan laadun vaihdellessa voi muutos olla riittävä venttiilin tiiveyden ja kulumisen heikentämiseksi. Sekä kovakromipinnoitteen että ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn tapauksessa täytyy pohjahionta tehdä huolellisesti, eikä kappaleissa saa olla pintavirheitä ennen pintakäsittelyä.

Yhdelle testipallolle tehtiin tiiveystesti, jonka tulosten mukaan pintakäsittelyn aiheuttama muodonmuutos tai pinnankarheuden kasvu ei merkittävästi heikentänyt venttiilin tiiveyttä. Yhden tiiveystestin tulosten pohjalta ei voida tehdä yleistäviä johtopäätöksiä, mutta se tarjoaa suuntaa antavaa tietoa tilanteesta. Taulukossa 9 on vertailtu kovakromipinnoitteen ja ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn vaikutusta venttiilin tiiveyteen.

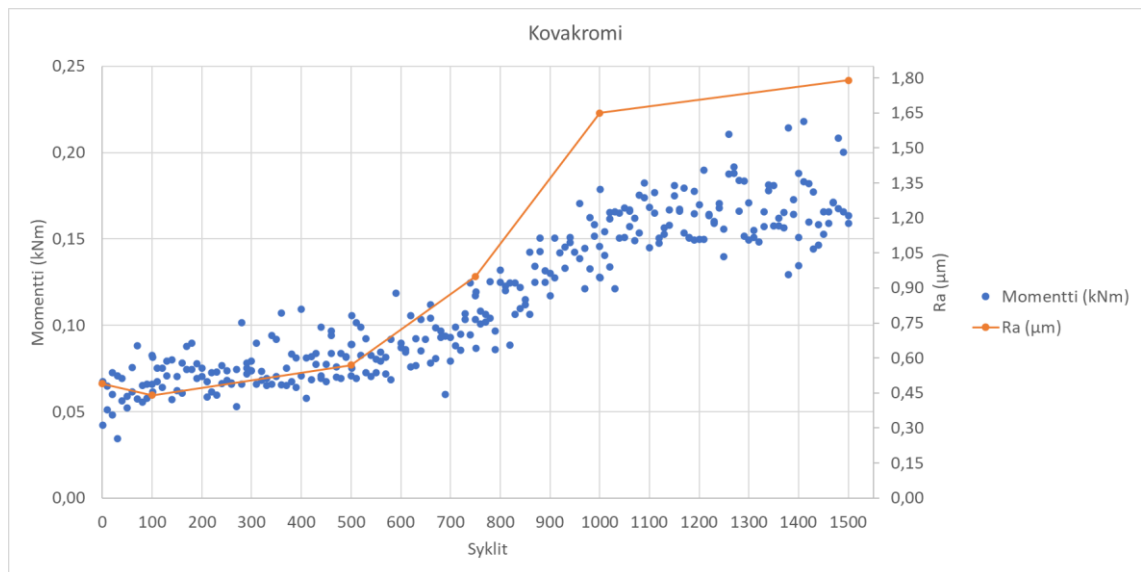
Taulukko 9. Pintakäsittelyn 1 ja kovakromipinnoitteen venttiilin tiiveystestin vertailua.

	1. Ilma, 6 bar (kuiva)	2. Vesi, 6 bar	3. Vesi, 57 bar	4. Ilma, 6 bar (märkä)
Kovakromi [35.]	4,8 ml/min	-	0 ml/min	-
Pintakäsittely 1	0 ml/min	0 ml/min	0 ml/min	0 ml/min

Vertailuaineiston vajavaisuudesta huolimatta nähdään, että ensimmäinen tutkittava pintakäsittely ei yhden tiiveystestin perusteella merkittävästi heikennä

venttiilin tiiveyttä tai häviä kovakromipinnoitteelle. Saatu tulos luo pohjaa tarkempien jatkotutkimusten toteuttamiselle.

Kahdelle testipallolle tehtiin venttiilipallon kulumista simuloivat kulutuskokeet, joiden tulokset olivat keskenään samansuuntaiset. Verrattaessa saatuja tuloksia kovakromipinnoitteeseen täytyy huomioida käytettyjen vastinpintojen väliset erot. Ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn ja kovakromipinnoitteen venttiilipallojen kulutuskokeissa käytettiin vastinpintoina Co-seoksia, mutta ei samaa Co-seosta. Kulutuskokeiden tulokset eivät ole täysin vertailukelpoisia johtuen Co-seosten noin 20 vickersin kovuuserosta ja erilaisesta koostumuksesta. Vastinpintojen koostumuserolla on oletettavasti vaikutusta liukupintojen oksidikerrosten rakenteisiin ja kitkaominaisuuksiin. Co-seosten eroista huolimatta mitaustulokset ovat kuitenkin keskenään verrattavissa. Kuvassa 26 on esitetty kovakromille tehdyn kulutuskokeen aikana mitatun momentin ja suurimman pinnan karkeuden Ra-arvon muutos.

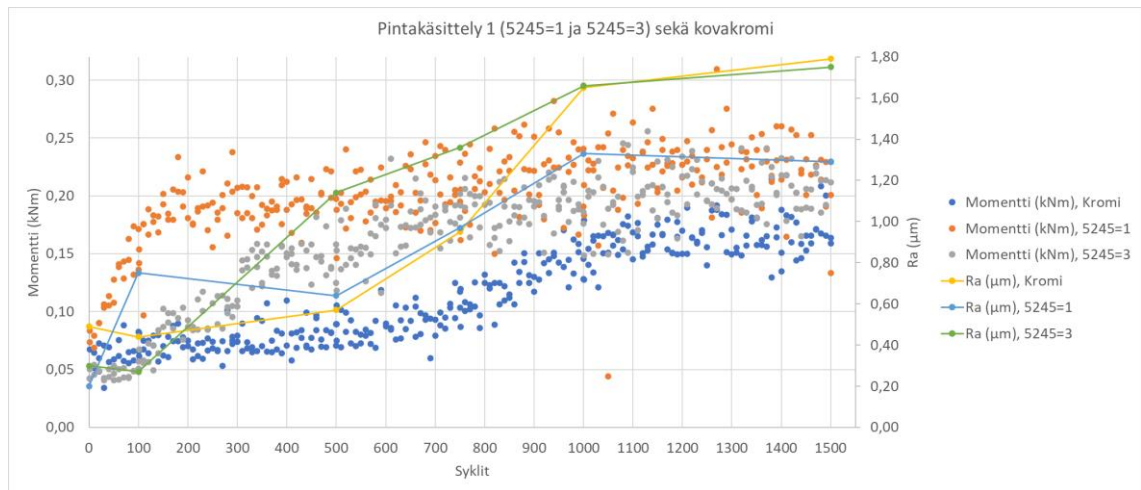


Kuva 26. Kovakromille tehdyn kulutuskokeen momentin ja Ra-arvon mittaus tulos.

Kovakromin venttiilipallon kulutuskokeen kuvaajasta nähdään, että momentti alkaa kasvamaan merkittävästi vasta noin 700 syklin kohdalla. Momentin mittaustulokset ovat kokeen ajan hyvin lähellä toisiaan ja isompaa hajontaa esiintyy

ainoastaan kokeen loppupuolella. Ra-arvo seuraa hyvin momentin muutosta, eikä muutu merkittävästi 1000 syklin jälkeen.

Kuvassa 27 on vertailtu ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn ja kovakromin kulutuskokeiden aikana mitattujen momenttien sekä pinnankarheuksien muutosta.



Kuva 27. Pintakäsittelyn 1 testipallojen 5245=1 ja 5245=3 sekä kovakromin kulutuskokeiden momenttien ja Ra-arvojen mittaustulokset.

Kuvaajista nähdään, että kovakromin momentin mittapisteet muodostavat täysin erilaisen käyrän ensimmäiseen tutkittavaan pintakäsittelyyn verrattuna. Pintakäsittelyllä 1 momentti kasvaa merkittävästi jo kokeen alkupuolella, kun kovakromilla momentissa tapahtuu suuri muutos vasta noin 700 syklin kohdalla. Pintakäsittelyn 1 kohdalla venttiilipallon merkittävä kuluminen näyttää alkavan aikaisemmin kuin kovakromilla, mutta momentin ja Ra-arvon perusteella kulumisen on lopulta samansuuntaista. Momentin sekä pinnankarheuden muutoksen perusteella ensimmäinen tutkittava pintakäsittely ja kovakromipinnoite vertautuvat kulumisen osalta toisiinsa. Tuloksissa esiintyvät erot voivat osittain johtua vastinpintojen Co-seosten kovuus- ja koostumuseroista.

10 Yhteenveto

Insinööriyössä selvitettiin kahden pintakäsittelyn tuomia mahdollisuuksia korvata teollisuusventtiilien venttiilipaloissa nykyään käytössä oleva kuudenarvoinen kovakromipinnoite. Kokeellista osuutta pohjustavien nappihankauskokeiden perusteella keskityttiin tarkemmin ensimmäiseen tutkittavaan pintakäsittelyyn. Suoritettujen mittausten ja kokeiden tuloksia vertailtiin kuudenarvoiseen kovakromipinnoitteeseen. Ensimmäinen tutkittava pintakäsittely osoittautui mahdolliseksi korvaamaan kuudenarvoinen kovakromipinnoite teollisuusventtiilien venttiilipaloissa.

Testipallojen mittatarkastukset osoittivat ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn aiheuttavan muodonmuutosta ja pinnankarheuden heikentymistä. Venttiilin tiiveystestin perusteella mittamuutoksilla ei ollut merkittävää vaikutusta venttiilin tiiveyteen. Testipallojen kulutuskokeiden tulokset olivat keskenään samansuuntaiset, mutta erityisesti kokeiden alussa oli havaittavissa eroja.

Insinööriyön tärkeimpänä yksittäisenä havaintona voidaan pitää ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn testipalloihin aiheuttamaa muodonmuutosta ja pinnankarheuden heikentymistä. Työn tuloksien osalta on hyvä huomioida käytettyjen testipallojen sekä tehtyjen mittausten ja kokeiden vähäinen lukumäärä. Koska mitattavia testipalloja oli vain kolme kappaletta eikä kokeille tehty useita toistoja, tulosten pohjalta ei voida tehdä yleistäviä johtopäätöksiä, mutta niitä voidaan pitää suuntaa antavina.

Insinööriyön tuloksia pystytään hyödyntämään esimerkiksi tarkempien jatkotutkimusten suunnittelussa. Ensimmäisen tutkittavan pintakäsittelyn osalta voitaisiin jatkossa havainnoida mittamuutoksissa esiintyviä yhtäläisyyksiä tai pohtia keinoja mittamuutoksen lieventämiseen. Tiiveystestien avulla voitaisiin arvioida, milloin mittamuutos alkaa merkittävästi heikentää venttiilin tiiveyttä ja suorituskykyä. Venttiilipallon kulutuskokeilla voitaisiin perehtyä mittamuutoksen suuruuden merkitykseen kulumisen kannalta.

Lähteet

- 1 Factsheet. Verkkoaineisto. HBM4EU. <<https://www.hbm4eu.eu/hbm4eu-substances/chromium-vi/>>. Luettu 15.9.2023.
- 2 Eisler, Ronald. 2007. Eisler's Encyclopedia of Environmentally Hazardous Priority Chemicals. 1st ed. The Netherlands: Elsevier B.V.
- 3 Policy brief. 2022. Verkkoaineisto. HBM4EU. <https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2022/07/HBM4EU_Policy-Brief-ChromiumVI.pdf>. Luettu 15.9.2023.
- 4 Substance report. 2022. Verkkoaineisto. HBM4EU. <https://www.hbm4eu.eu/wp-content/uploads/2022/07/ChromiumVI_Substance_report.pdf>. Luettu 15.9.2023.
- 5 Valmet lyhyesti. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/fi/valmet-yrityksena/valmet-lyhyesti/>>. Luettu 15.9.2023.
- 6 Vuosikatsaus. 2022. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/globalassets/investors/reports--presentations/annual-reports/2022/valmet-vuosikatsaus-2022.pdf>>. Luettu 15.9.2023.
- 7 Tehdasvierailu Virtauksensäätö-liiketoimintaan. 2022. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/fi/sijoittajat/sijoittajasuhteet/sijoittajasuhdejohtajan-blogi/tehdasvierailu-virtauksensaatoon/>>. 1.12.2022. Luettu 15.9.2023.
- 8 Eurooppalainen Syöpätiekartta lisää tietoisuutta työperäisestä altistumisesta syöpää aiheuttaville kemiallisille tekijöille. 2023. Verkkoaineisto. Sosiaali- ja terveysministeriö. <<https://stm.fi/-/eurooppalainen-syopatiekartta-lisaa-tietoisuutta-tyoperaisesta-altistumisesta-syopaa-aiheuttaville-kemiallisille-tekijöille>>. 19.4.2023. Luettu 15.9.2023.
- 9 Hakulinen, Henri. 2023. Project Manager, Valmet Flow Control Oy, Vantaa. Keskustelu 19.10.2023.
- 10 Valves, Piping and Pipelines Handbook. 2nd ed. 1994. England: Elsevier Advanced Technology.
- 11 Sparig, Pirjo (toim.). 1990. Venttiilikirja. Helsinki: Neles-Jamesbury Oy.

- 12 IMO, Seat supported ball valve, series XT/XA and XB/XC. 2022. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/globalassets/sharepoint/imported/1x78fi.pdf>>. Luettu 25.9.2023.
- 13 Nesbitt, Brian. 2007. Handbook of Valves and Actuators: Valves Manual International. E-kirja. Ebook Central.
- 14 Smith, Peter & Zappe, R. W. 2004. Valve Selection Handbook: Engineering Fundamentals for Selecting the Right Valve Design for Every Industrial Flow Application. E-kirja. Ebook Central.
- 15 Gensicke, Ulrich. 2021. World-class valve automation for any valve. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/insights/articles/flow-control/world-class-valve-automation-for-any-valve/>>. 7.9.2021. Luettu 25.9.2023.
- 16 Actuators. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/flowcontrol/valve-automation/actuators/>>. Luettu 25.9.2023.
- 17 Paulo Davim, J. 2011. Tribology for Engineers. E-kirja. O'Reilly.
- 18 Laitinen, Kai. 2001. Wear damage prediction of sliding contacts applied to ball valves. Väitöskirja. Teknillinen korkeakoulu. Espoo: The Finnish Academies of Technology.
- 19 Kivioja, Seppo; Kivivuori, Seppo & Salonen, Pekka. 2010. Tribologia - kitka, kuluminen ja voitelu. 6. painos. Helsinki: Otatieto.
- 20 Partanen, Olli. 2022. Development of testing procedure for valve endurance testing. Diplomityö. Aalto-yliopisto. Aaltodoc-tietokanta.
- 21 Parikka, Risto & Lehtonen, Jussi. 2000. Kulumismekanismit ja niiden merkitys vierintälaakereiden eliniälle. Tutkimusraportti. VTT Technical Research Centre of Finland.
- 22 Straffelini, Giovanni. 2015. Friction and Wear. E-kirja. Springer eBooks.
- 23 Sear, David. 2019. Kulumiselta suojaavat materiaalit voivat pidentää venttiilien käyttöikä. Verkkoaineisto. Valmet. <<https://www.valmet.com/fi/insights/artikkelit/virtauksensaato/kulumiselta-suojaavat-materiaalit-voivat-pidentaa-venttiilien-kayttoikaa/>>. 11.2.2019. Luettu 6.10.2023.
- 24 Paunovic, Milan. 2014. Modern Electroplating. E-kirja. Ebook Central.

- 25 Kemiallinen ja sähkökemiallinen pintakäsittely: osa 2. 1999. Jyväskylä: Gummerus Kirjapaino Oy.
- 26 Pinnoitteet. 2023. Yrityksen sisäinen dokumentti. Valmet Flow Control Oy.
- 27 Santonen, Tiina. 2022. The HBM4EU chromates study – Outcomes and impacts on EU policies and occupational health practices. Verkkoaineisto. ScienceDirect. 17.12.2022. Luettu 30.10.2023.
- 28 Kromi. Verkkoaineisto. Työterveyslaitos. <<https://www.ttl.fi/teemat/tyoturvallisuus/altistuminen-tyoympariston-haittatekijoille/kemiallisten-tekijoiden-hallinta-tyopaikalla/kemikaalit-ja-tyo-altistumistietosivusto/kromi>>. Luettu 30.10.2023.
- 29 Santonen, Tiina. 2021. HBM4EU chromates study - Overall results and recommendations for the biomonitoring of occupational exposure to hexavalent chromium. Verkkoaineisto. ScienceDirect. 9.9.2021. Luettu 30.10.2023.
- 30 Luvanvaraiset aineet. Verkkoaineisto. Turvallisuus- ja kemikaalivirasto. <<https://tukes.fi/kemikaalit/reach/luvanvaraiset-aineet>>. Luettu 30.10.2023.
- 31 Chromium trioxide widely used in plating and surface treatment. 2021. Verkkoaineisto. ECHA. <<https://echa.europa.eu/fi/-/chromium-trioxide-widely-used-in-plating-and-surface-treatment>>. 8.6.2021. Luettu 30.10.2023.
- 32 ECHA to prepare restriction proposal on chromium (VI) substances. 2023. Verkkoaineisto. ECHA. <<https://echa.europa.eu/fi/-/echa-to-prepare-restriction-proposal-on-chromium-vi-substances>>. 11.10.2023. Luettu 30.10.2023.
- 33 LT10859. 2023. Yrityksen sisäinen dokumentti. Valmet Flow Control Oy.
- 34 LT10858. 2023. Yrityksen sisäinen dokumentti. Valmet Flow Control Oy.
- 35 Hakulinen, Henri. 2023. Project Manager, Valmet Flow Control Oy, Vantaa. Sähköposti 18.12.2023.