

Nurmi Nonna

LIIMAUS LIITTÄMISMENETELMÄNÄ MERIVESISOVELLUKSISSA

Vaatimukset ja käyttö vesiajoneuvo- sekä offshore-
sovelluksissa

TIIVISTELMÄ

Nonna Nurmi

Liimaus liittämismenetelmänä merivesisovelluksissa: Vaatimukset ja käyttö vesiajoneuvo- sekä offshore-sovelluksissa

Tampereen yliopisto

Materiaalitekniikka

Kandidaatintyö

Huhtikuu 2020

Liimausta voidaan käyttää materiaalien yhteen liittämiseen laajasti eri teollisuuden aloilla. Merivesisovelluksissa liimausten avulla voidaan keventää rakenteita ja näin tehdä ekonomisempia rakennusratkaisuja. Lisäksi voidaan lisätä työskentelyturvallisuutta välttämällä esimerkiksi hitsaustyöskentelyä. Liimojen käyttö merivesisovelluksissa on lisääntymässä, mutta meriympäristö vaatii liimalta ja liimaliitokselta paljon. Haasteena oli kartoittaa, mitä vaatimuksia meriolosuhteet asettavat liimalle sekä liimaliitokselle ja miten liimoja käytetään tällä hetkellä vesiajoneuvo- ja offshore-sovelluksissa.

Tämä kandidaatintyö toteutettiin kirjallisuuskatsauksena. Työssä tutustutaan adheesioteorioiden ja liimaluokitusten kautta merivesisovelluksiin soveltuviin liimoihin. Lisäksi selvitetään merivesisovellusten käyttökohteiden kautta, mitä liimalta ja liimaliitokselta vaaditaan meriolosuhteissa. Lopuksi pohditaan myös, mihin suuntaan merisovellusliimojen käytön kehitys on nykyään suuntautumassa.

Ennen käyttöönottoa liiman täytyy läpäistä laaja-alaiset testit käyttöluhia varten. Liimaliitoksen täytyy kohdesovelluksesta riippuen kestää vesiupotusta, höyrymäistä kosteutta, tuulikuormaa, aaltoja, virtauksia, veden suolapitoisuutta, mikrobeja, lämpötilavaihteluita sekä sovelluksen tuomia staattisia ja syklisiä rasituksia. Liiman täytyy olla ympäristöystävällinen ja käyttöturvallinen, helposti asennettavissa ja yhteensopiva erilaisten materiaalien liittämiseen. Liitoksen kestävyys vaikuttaa merkittävästi myös liimattavien materiaalien esikäsitteily. Haasteena on, että käyttöluhat eivät aina sovellu kohdesovelluksen simulointiin ja liiman pitkäaikaiskestävyyden arviointiin. Sovelluksen kokemia rasituksia voi olla erittäin vaikea ennustaa ja mallintaa.

Nykyään eri liimoja yhdistellään paljon niiden parhaiden ominaisuuksien käytön mahdollistamiseksi. Yhdistelmäliimat, eli hybridiliimat, mahdollistavat liiman räätälöimisen tietyn sovelluksen tarpeisiin. Hybridiliimoja merivesisovelluksiin kehitetäänkin erityisesti epokseista, akryyleista, polyuretaanista ja silikonista. Tulevaisuuden liimakehitystä ajavat ponnistelut ekologisempien ja taloudellisempien liimauratkaisujen löytämiseksi.

Avainsanat: merivesisovellus, liimaliitos, adheesio, liimatyyppit

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck –ohjelmalla.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö toteutettiin kirjallisuuskatsauksena Tampereen yliopistolla keväällä 2020. Työn aihe oli mielenkiintoinen ja opin hurjasti uutta. Haluan kiittää erityisesti ohjaajaani, yliopisto-opettaja Johanna Ruorasta, ohjeista, neuvoista ja työn aikataulun ylläpidosta. Kiitokset myös oikolukijoina ja palautteen antajina toimineille Susannalle ja Markolle!

Tampereella 2.4.2020

Nonna Nurmi

SISÄLLYSLUETTELO

TIIVISTELMÄ.....	I
ALKUSANAT.....	II
SISÄLLYSLUETTELO.....	III
1. JOHDANTO.....	1
2. LIIMALIITOKSEN MUODOSTUMINEN.....	3
2.1 Adheesioteoriat.....	4
2.1.1 Adsorptioteoria.....	4
2.1.2 Kemiallinen teoria.....	7
2.1.3 Diffuusioteoria.....	8
2.1.4 Mekaanisen lukittumisen teoria.....	8
2.1.5 Elektrostaattinen teoria.....	9
3. LIIMAT.....	10
3.1 Liimatyytit.....	10
3.1.1 Kertamuovipohjaiset liimat.....	11
3.1.2 Kestomuovipohjaiset liimat.....	12
3.1.3 Elastomeeripohjaiset liimat.....	12
3.2 Merivesiyhteensopivat liimat.....	13
3.2.1 Epoksit.....	14
3.2.2 Polyuretaani.....	14
3.2.3 Akryyliiimat.....	15
3.2.4 Polysulfidit, silikoni ja butyylikumi.....	16
3.2.5 Hybridiliimat.....	17
4. MERIVESIOLOSUHTEET.....	20
4.1 Merivesiolosuhteiden ominaisuudet.....	20
4.2 Edellytykset liimaliitoksen kestävyydelle.....	21
4.2.1 Mekaaniset ominaisuudet.....	22
4.2.2 Kosteus ja vesi.....	24
4.2.3 Liimattava pinta.....	25
4.2.4 Testit, standardit ja luokitukset.....	29
5. LIIMOJEN MERIVESISOVELLUKSET.....	31
5.1 Veneet.....	31
5.2 Offshore-rakenteet.....	34
5.3 Potentiaaliset liimoilla korvattavat sovellukset.....	35
6. YHTEENVETO.....	38
LÄHDELUETTELO.....	40

1. JOHDANTO

Liimoja käytetään kappaleiden yhteen liittämiseen hyvin monenlaisissa kohteissa esimerkiksi rakennus-, elektroniikka-, paperi-, ajoneuvo-, meri- ja lentokone-teollisuudessa. Liimaus on yksi monipuolisimmista liittämismenetelmistä ja sitä on käytetty historiassa jo tuhansia vuosia ennen ajanlaskun alkua yksinkertaisissa muodoissa. Merkittävän teollisen liimakehityksen voidaan sanoa alkaneen 1800-luvun puolivälissä liimateipeistä. [1, s. 1–10] Liimakehitystä säätelevät nykyään trendit kehittää yhä turvallisempia ja ekologisempia liimaratkaisuja [1, s. 372].

Merivesisovelluksissa liimaliitokselta vaaditaan paljon. Monipuolisten rasitusten lisäksi liimauksen merkittävimpiä haasteita näissä sovelluksissa ovat kosteus ja erityiset asennusolosuhteet. Vaikeiden olosuhteiden vuoksi liimojen käyttö merivesisovelluksissa on ollut melko vähäistä. Vene-, laiva- ja offshore-teollisuudessa liimojen käyttö lisääntyy hiljalleen yhä parempien liimojen ja edistyneempien rakennusratkaisujen kehittyessä. Liimojen kysyntä kasvaa erityisesti komposiittirakenteiden lisääntyessä ja hitsausliitosten korvaajana.

Tämän kandidaatintyön tarkoituksena on tarkastella merivesiolosuhteiden asettamia vaatimuksia liimaliitokselle ja liimalle kirjallisuusselvityksenä. Tavoitteena on kartoittaa, miten liimoja käytetään vene-, laiva- ja offshore-sovelluksissa ja pohtia tulevaisuuden suuntauksia kyseisissä sovelluksissa. Työn tutkimuskysymykset olivatkin:

1. Mitä vaatimuksia merivesiolosuhteet asettavat liimalle ja liimaliitokselle?
2. Millaisissa kohteissa liimausta käytetään vene-, laiva- ja offshore-sovelluksissa?

Työssä selvitetään ensin liimaliitoksen muodostumista adheesioteorioiden avulla. Lisäksi esitellään erilaiset liimatyypit ja merivesisovelluksiin soveltuvat liimat. Myöhemmin tarkastellaan merivesiolosuhteita ja niiden aiheuttamia rajoituksia liimaliitoksen aikaansaamiselle ja kestävyydelle. Lopuksi käsitellään liimojen käyttökohteita merivesisovelluksissa ja arvioidaan tulevaisuuden potentiaalisia käyttökohteita.

2. LIIMALIITOKSEN MUODOSTUMINEN

Liima voidaan määritellä aineeksi, joka pinnalle lisättynä liittää materiaaleja toisiinsa ja vastustaa niiden erottamista toisistaan [2, katso 3]. Orgaaniset liimat ovat yleensä polymeeriseoksia, ja epäorgaanisissa liimoissa käytetään keraameja tai mineraaleja matriisiaineena [4, s. 16]. Adheesio tarkoittaa kahden aineen välistä vetovoimaa, joka johtuu niiden välille syntyvistä molekyyliden välisistä voimista. [2, s. 4] Koheesiolla tarkoitetaan liiman "sisäistä lujuuksia" eli primäärisiä ja sekundaarisia valenssivoimia, jotka pitävät ainepartikkelit lähellä toisiaan [5, katso 6; 1, s. 1]. Adheesiossa ja koheesiossa esiintyvistä molekyyliden välisistä voimista suurin osa on van der Waals -voimia [2, s. 4].

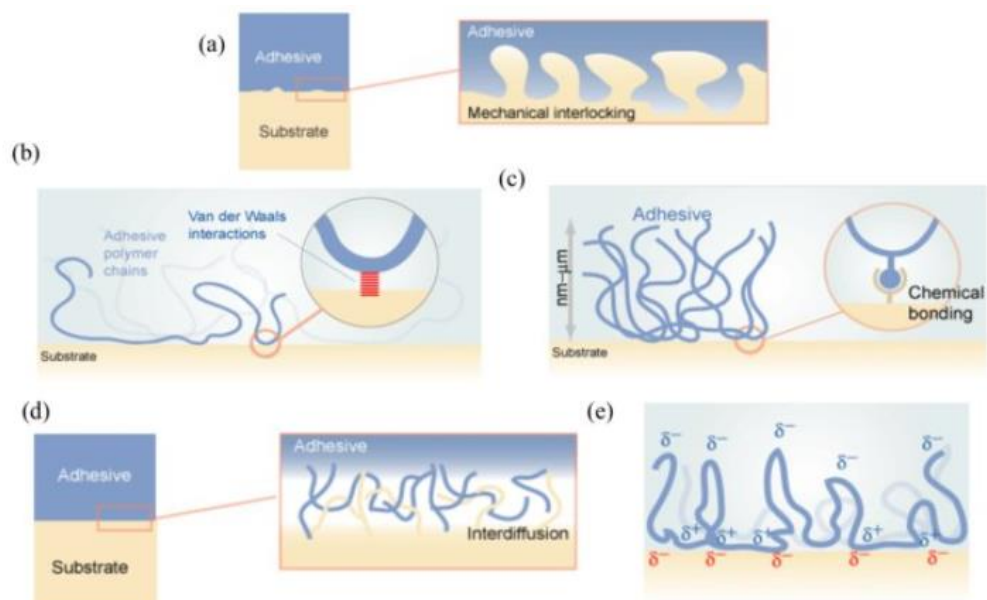
Liimaamalla voidaan liittää minkä tahansa muotoisia tai paksuisia materiaaleja toisiinsa. Materiaalit voivat olla keskenään homogeenisiä tai heterogeenisiä. Liimaamalla on mahdollista myös välttää korroosiolta tai jännitysten epätasaiselta jakautumiselta liimaliitoksessa. Liimaliitos suojaa liimattuja materiaaleja erilaisilta sääolosuhteilta ja kuormittavilta ympäristötekijöiltä. Liima voi eristää lämmöltä tai sähköltä ja vaimentaa tärinää liitoksessa. Liimasauvojen avulla voidaan myös keventää rakenteita ja liittää materiaaleja toisiinsa olosuhteiden salliessa nopeasti ja edullisesti. [7, s. 4] Liimauksella on paljon nykyisiä ja potentiaalisia sovelluskohteita, joissa siitä on etua verrattuna muihin liittämismenetelmiin.

Liimauksessa on myös haasteita. Liima saattaa kovettua hitaasti, mikä asettaa rajoitteita asennukselle haastavissa kohteissa, kuten merisovelluksissa. Liimatavaa pintaa tulee usein esikäsitellä ja puhdistaa, mikä tuo lisäkustannuksia ja vie aikaa. Asennus saattaa vaatia erikoistyökaluja ja prosessi tulee suorittaa tarkasti oikein liitoksen hyvän laadun varmistamiseksi. Lisäksi liimaliitosta ei voida tarkastaa visuaalisesti, jollei liima ole läpinäkyvää kovetuttuaan. Useimmat liimat eivät kestä korkeita, yli 200 asteen käyttölämpötiloja, ja niiden käyttöikä riippuu hyvin paljon sovelluksen olosuhteista. Liimojen käsittelyyn ja pintojen puhdistukseen liittyvät kemikaalit ovat usein terveydelle haitallisia ja aiheuttavat myös ympäristöön päästessään luonnolle tuhoa. [7, s. 5] Liimojen olosuhte- ja ympäristörajoitteet monimutkaistavat liiman valintaa. Joissakin tapauksissa esimerkiksi luja

ja rasituksia kestävä liima voidaan joutua hylkäämään sovelluksessa, jossa se voi liueta meriveteen.

2.1 Adheesioteoriat

Adheesion selittämiseksi on luotu erilaisia teorioita, jotka tukevat toisiaan. Teoriat perustuvat mekaaniseen lukittumiseen, adsorptioon, kemiallisiin sidoksiin, diffuusion ja elektrostaattisuuteen (kuva 1). Yksikään niistä ei täydellisesti selitä adheesiota kaikissa sovelluksissa, vaikka adsorptioteoria on teorioista eniten tunnistettu ja hyväksytty [4, s. 19]. Seuraavaksi esitellään teorioista merkittävimmät lyhyesti.



Kuva 1: Keskeisimmät adheesioteoriat. a) mekaaninen lukittuminen, b) adsorptio c) kemialliset sidokset, d) diffuusio ja e) elektrostaattisuus [8, s. 31].

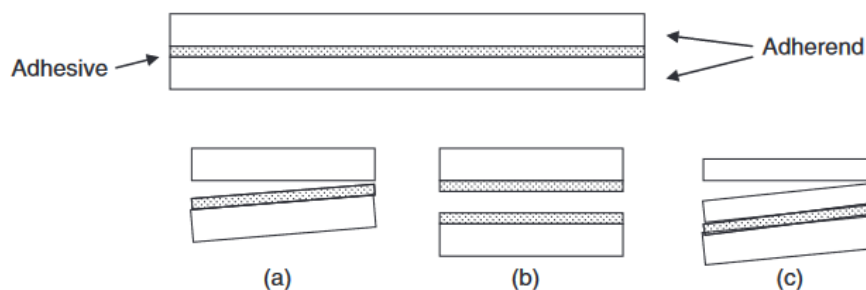
2.1.1 Adsorptioteoria

Yleisimmin nestemäinen liima yhdistetään kiinteään kappaleeseen, jolloin liima ja liimattava materiaali ovat läheisessä kontaktissa molekyylitasolla. Kiinteän aineen pinnalla olevan nestepisaran kostutukseen ja levittymiseen liittyvät tekijät ovat ensisijaisen tärkeitä adheesioon liittyviä teorioita tarkasteltaessa. Adheesion adsorptioteorian mukaan adheesiota esiintyy aina, kun kaksi materiaalia ovat kontaktissa molekyylitasolla. [2, s. 15] Liima kiinnittyy materiaalien välisten van der Waals-voimien johdosta. Kiinteän aineen pintajännityksen ollessa nesteen

(liiman) pintajännitystä suurempi neste kostuttaa sen pinnan. Erityisesti liiman kostutusominaisuudet ovat adsorptioteorian mukaan oleellisia liimaliitoksen ominaisuuksien kannalta. [9, s. 13; 10, s. 37]

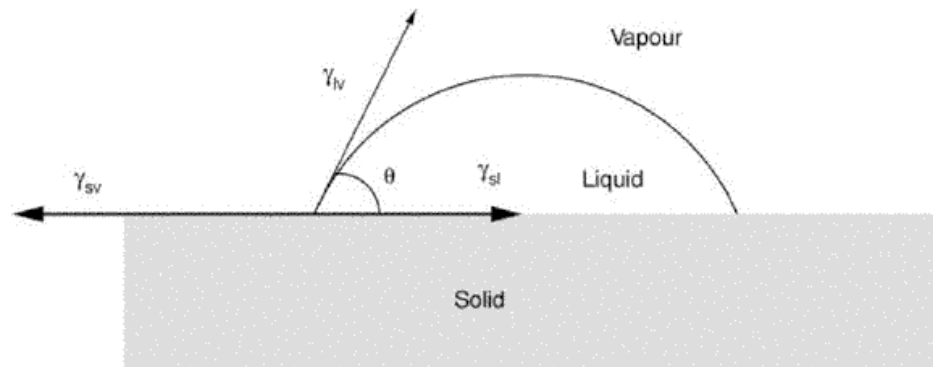
Adsorptioteorian yhteydessä voidaan puhua lisäksi happoemästeoriasta, joka perustuu Lewisin happojen ja emästen käsitteeseen. Lewisin määritelmän mukaan happo on aine, joka vastaanottaa elektroniparin emäkseltä. Vastaavasti emäs on aine, joka voi luovuttaa elektroniparin. Happo-emästeorian mukaan adheesio on seurausta Lewisin happojen ja emästen polaarista vetovoimista liimaliitoksessa. Polaaristen happo- ja emäsmolekyylien negatiiviset ja positiiviset päät vetävät toisiaan puoleensa. [7, s. 12]

Myös heikon rajakerroksen teoria liittyy absorptioteorian tutkimukseen. Sen mukaan liimaliitoksen murtuminen voi johtua heikosta rajakerroksesta (liimakerros lähellä kiinteää materiaalipintaa) tai koheesiomurtumasta. Koheesiomurtumassa itse liimakerros rikkoutuu. Kuvasta 2 havaitaan, että liitos voi rikkoutua myös liimatun materiaalin sisältä. Heikko rajakerros voi olla lähtöisin liimasta (adhesive), liimattavasta materiaalista (adherent) tai ympäristöstä, jolloin epäpuhtaus kerääntyy lähelle liitospintaa sekä luo heikon kohdan liiman ja liimattavan välille. Heikkoja rajakerroksia esiintyy ominaisesti polyeteenissä ja metallioksidoissa. [7, s. 13] Heikon rajakerroksen voivat aiheuttaa esimerkiksi materiaalin pinnalla olevat ilmakuplat, öljyt, rasvat sekä materiaalivaurioista johtuvat korroosiotuotteet [10, s. 47].



Kuva 2: Liimaliitoksen murtuminen a) adhesiivisesti liiman ja liimattavan rajapinnalla, b) koheesiivisesti liimakerroksen sisältä tai c) liimatun materiaalin sisältä [7, s. 14].

Adsorptioteoriaan liittyy läheisesti pinnan kostuminen ja liiman kyky kostuttaa liimattava pinta. Aineiden väliset voimat heikkenevät voimakkaasti niiden välisen etäisyyden kasvaessa, joten hyvän pintakostutuksen aikaansaamiseksi pintojen täytyy olla erittäin lähellä toisiaan, vaikka ne mikroskooppisella tasolla ovatkin usein hyvin karheita. Karhea pinta sellaisenaan ei tarkoita kaikissa tilanteissa hyvää adheesiota ja liiman hyvää kostutusta. Kostumiseen vaikuttavat oleellisesti myös molekyylien väliset voimat ja niiden suuruus. [11, s. 398] Kostutuskykyä voidaan tarkastella nestepisaran (liquid) leviämisenä kiinteälle pinnalle (solid) pisaratestissä. Pisaran ja pinnan välillä on kontaktikulma (kuva 3), joka vaihtelee teoriassa välillä 0-180°. Käytännössä pisaran kostutuskyky ja leviäminen on hyvä, jos kulma on pienempi kuin 90° ja minimaalinen, jos kulma on yli 90°. [1, s. 13].



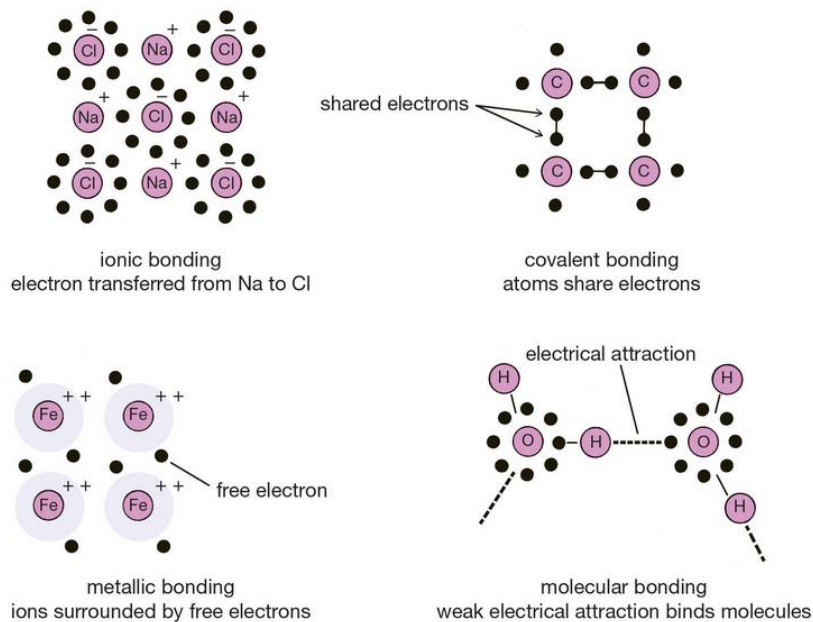
Kuva 3: Kontaktikulman ja pintajännitysten/-energioiden suhde [10, s. 64].

Kuvassa 3 näkyvä ilmiö voidaan esittää myös matemaattisesti. Kontaktikulman θ , kiinteän aineen pintaenergian γ_S , nesteen pintajännityksen γ_L ja kiinteän aineen ja nesteen rajapinnan jännityksen γ_{SL} välinen yhteys saadaan kaavalla [12, s. 88]

$$\cos\theta = \frac{\gamma_S - \gamma_{SL}}{\gamma_L}. \quad (1)$$

2.1.2 Kemiallinen teoria

Liiman ja liimattavan aineen välille voi kehittyä kemiallisia ionisidoksia, kovalenttisiä sidoksia, metallisidoksia tai molekyylien välisiä vetovoimia (kuva 4). Kyseisten sidosten sidosenergia on moninkertainen verrattuna van der Waals -sidoksiin ja sidospituudet ovat lyhyempiä. Polymeerin ja metallin välisessä liitoksessa kovalenttisiä sidoksia esiintyy usein. [9, s. 21; 1, s. 23]



Kuva 4: Havainnollisuuskuva kemiallisista sidostyypeistä. Ylärivissä ionisidos ja kovalenttinen sidos, alarivissä metallisidos ja molekyylien välinen sidos. [13]

Suuri sidosenergia näkyy esimerkiksi fenoliliimoissa ja silaaniprimereissä liimaliitoksen korkeana adheesiona [4, s. 20]. Kemialliset sidokset ovat merkittäviä erityisesti liimaliitoksen kosteudenkestokyvyn kannalta, sillä ne eivät ole yhtä herkkiä veden tunkeutumiselle liitokseen, kuin mekaanisesti lukittuneet liitokset ja rajapinnat. Tämän vuoksi esimerkiksi silaaniprimereillä voidaan vaikuttaa liimaliitoksen kestävyteen. [10, s. 123-136]

2.1.3 Diffuusioteoria

Diffuusioteorian mukaan kaksi liukoisuusominaisuuksiltaan samanlaista materiaalia liukenevat toisiinsa, kun ne tuodaan tarpeeksi lähelle toisiaan. Niiden välille syntyy välifaasi, joka on yhdistelmä molempia materiaaleja. [14, katso 15] Diffuusiota tapahtuu, kun lämpötila on sopiva, pinta kostuu tarpeeksi ja materiaalien molekyylit ovat tarpeeksi samanlaisia tai identtisiä. [16, s. 16] Tällöin kahden eri materiaalin molekyylit menevät toistensa kanssa lomittain. Teorialla kuvataan lähinnä kumien liittämistä toisiinsa lasisiirtymälämpötilan yläpuolella [9, s. 13] tai tilannetta, jossa sekä liima että liimattava ovat pitkäketjuisia ja liikkumaan kykeneviä polymeerejä [7, s. 8].

2.1.4 Mekaanisen lukittumisen teoria

Toisin kuin kemialliset sidokset, mekaaninen lukittuminen on makroskooppinen ilmiö [16, katso 17]. Mekaanisen lukittumisen teorian mukaan hyvä liimaliitos syntyy, kun liimakalvo on vahva ja jatkuva sekä uppoaa kappaleen pinnan karkeuksiin [2, s. 20]. Päämekanismi on siis yhden materiaalin (liiman) tunkeutuminen toisen materiaalin pinnankarkeuksiin [16, s. 14]. On osoitettu, että kappaleen karkea pinta edistää adheesiota olosuhteissa, joissa adheesio on heikkoa saman pinnan ollessa tasainen. Karkealla pinnalla on enemmän pintaenergiaa ja pinta-alaa [2, s. 21].

Jos liima on levittänyt huonosti tai kerroksen alle jää ilmakuplia, mahdollisuudet liitoksen murtumiselle kasvavat. Tähän ilmiöön vaikuttavat pintojen karkeuden geometria, liitospintojen välinen kulma sekä liimojen levittyvyys. Hyvän liitoksen edellytyksenä liimalla tulee myös olla tarpeeksi aikaa levittyä. [16, s. 14–15]. Jos liiman viskositeetti on liian korkea, se ei levity kunnolla materiaalin pinnankarkeuksiin [18, s. 96]. Mekaanisen lukittumisen teoria on merkittävä huokoisille materiaaleille ja esimerkiksi paperille, mutta ei ole aina voimassa, sillä hyvinkin sileitä materiaaleja voidaan liimata [1, s. 11].

2.1.5 Elektrostaattinen teoria

Kun kiinteä aine ja liima ovat kontaktissa, niiden välille syntyy sähköinen kaksoiskerros [16, s. 16]. Sähkövarausten pyrkiessä tasapainoon muodostuu aineiden välille sähköinen vetovoima, adheesio [9, s. 14; 10, s. 45]. Pimiökokeessa on voitu havaita sähkövarausten purkautumista, kun lasilevyn pinnalta revitään irti liimateippejä [16, s. 16].

Useiden tutkijoiden mukaan sähköisten voimien vaikutus adheesioilmiöön on pieni verrattuna van der Waals -voimiin. [16, s. 16–17] Weaverin havaintojen mukaan [16, katso 19] tiettyjen metalli-polymeeri-rajapintojen adheesio kasvaa väsymisen myötä. Hohtopurkaukselle altistettaessa adheesio taso kuitenkin laskee entiselleen.

3. LIIMAT

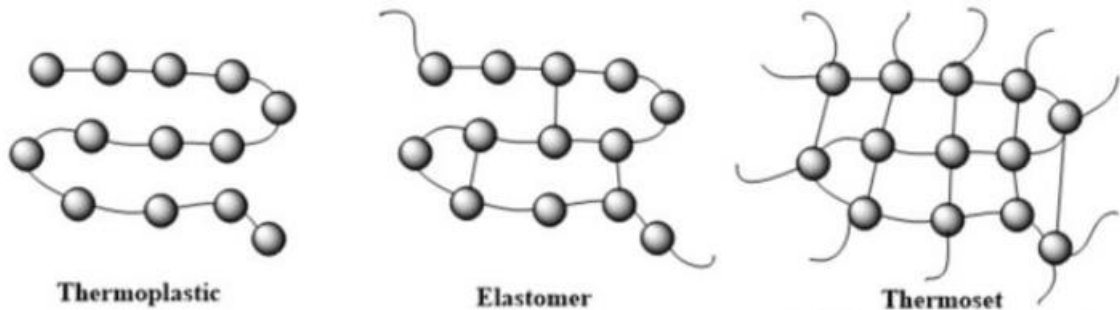
Liima koostuu yleisimmin perusaineesta eli hartsista, kovettimista, liuottimista ja täyteaineista tai jostakin näiden yhdistelmästä. Yksikomponenttiliimaan ei tarvitse sekoittaa erillistä kovetinta kemiallisen kovetusreaktion käynnistämiseksi, toisin kuin kaksikomponenttiliimaan. [4, s. 25] Yksikomponenttiliiman kovetin on passiivinen ja aktivoituu altistuttuaan esimerkiksi lämmölle, kosteudelle tai uv-säteilylle [9, s. 18; 10, s. 23]. Täyteaineilla pyritään vaikuttamaan muun muassa liiman lujuusominaisuuksiin, kutistumiseen, lämpöominaisuuksiin sekä stabiilisuuteen. Liuottimen avulla liima saadaan juoksevampaan ja levitettävään muotoon. [4, s. 24–25] Liimojen tutkimusta ja tuotekehitystä tehdään nykyään paljon, ja uusia tuotteita vaativiin liimauskohteisiin julkaistaan usein. Liimareseptit ovat kuitenkin yrityssalaisuuksia, ja uusimmista liimakeksinnöistä voi olla haastavaa löytää eksaktia tietoa.

3.1 Liimatyypit

Liimoja voidaan luokitella esimerkiksi erilaisten käyttötarkoitusten, kovettumismekanismin, rakenteen tai kemiallisen koostumuksen mukaan. Liima voi kovettua kemiallisen reaktion avulla, liuottimen haihtuessa tai jähmettymällä lämpötilan laskiessa. Kuivumalla kovettava liima soveltuu huokoisen materiaalin liimaamiseen, jolloin liimattava materiaali vastaanottaa haihtuvan liuottimen. Jähmettyvät liimat ovat yleensä kestopuovipohjaisia. [9, s. 16–18; 7, s. 71] Liiman fyysinen rakenne voi olla nestemäinen, pasta, granulaatti, tarra tai teippi [7, s. 74]. Liimat voidaan jaotella myös polymeerityypin kemiallisen koostumuksen mukaisesti kertamuovi-, kestopuovi- ja elastomeeripohjaisiin. [9, s. 16–18; 7, s. 71] Tähän jaoteluun voidaan lisätä myös luonnonliimat, eli kasveista ja eläimistä peräisin olevat liimat, sekä luonnonkumi. Luonnonliimojen käyttö rajoittuu usein puu- ja paperinjalostuksen kohteisiin [7, s. 69] niiden bakteeri- ja mikrobiherkkyyden ja heikon pitkäaikaiskestävyyden vuoksi [1, s. 88].

3.1.1 Kertamuovipohjaiset liimat

Kertamuovipohjaiset liimat (thermoset) ristosilloittuvat lämmön vaikutuksesta tai huoneenlämmössä jäykäksi verkkorakenteeksi niin, ettei niitä voida enää myöhemmin lämmittää ja sulattaa (kuva 5). Kestomuovien (thermoplastic) rakenne on lineaarinen ja elastomeerit (elastomer) ovat joustavia, ristosilloittuneita ketjuja. Korkean ristosilloittumisensa vuoksi kertamuovipohjaisilla liimoilla on hyvä lämmönkestokyky eivätkä ne reagoi liuottimien kanssa herkästi. Niissä havaitaan vain vähän elastista muokkautumista kuormituksessa ja korkeissa lämpötiloissa. [7, s. 71]



Kuva 5: Kestumuovien (thermoplastic), elastomeerien ja kertamuovien (thermoset) rakenne [20, s. 901].

Kertamuoviliimojen (taulukko 1) pääasiallisia käyttökohteita ovatkin kuormitusta kokevat liitokset lievästi korotetussa lämpötilassa rakennustekniikan sovelluksissa, ja niillä voidaan liimata useimpia materiaaleja. [7, s. 71] Polyuretaani voidaan lukea sekä kertamuoveihin, että elastomeereihin. Akryylit voidaan myös luokitella sekä kertamuovi- että kestomuovipohjaisiin. [1, s. 83] Osa kertamuoviliimoista vaatii korkean paineen liimaliitoksen muodostumiseen. [7, s. 71]

Taulukko 1: Yleisimmät kertamuovipohjaiset liimat luetteloituna [7, katso 4].

Akryyli (akrylaatti ja metakrylaatti)	Epoksi	Resorsinoli-fenoli-formaldehydi
Syanoakrylaatti	Polyesteri	Urea-formaldehydi
Akryylihappodiesteri	Polybentsimidatsoli	Melamiini-formaldehydi
Polyuretaani	Polyimidi	Resorsinoli

Kertamuoviliimat myydään tahnana, kiinteässä muodossa tai nestemäisenä erillään liuottimesta [7, katso 4]. Niitä on saatavilla sekä 1-komponenttisina, että 2-komponenttisina. 1-komponenttiset kertamuoviliimat vaativat usein toimiakseen korotetun lämpötilan ja niillä on lyhyehkö säilyvyysaika. 2-komponenttiliimat säilyvät pidempään ja ristosilloittuvat hitaasti huoneenlämmössä. Niiden haittapuolena on, että komponenttien sekoitusmäärät tulee mitata hyvin tarkasti homogeenisen lopputuloksen aikaansaamiseksi. [7, s. 71]

3.1.2 Kestomuovipohjaiset liimat

Kestomuovipohjaiset (thermoplastic) liimat (taulukko 2) eivät ristosilloitu palautumisen (cure) aikana. Niitä voidaan uudelleen lämmittää ja muovata ilman merkittäviä muutoksia rakenteessa. Ne ovat yksikomponenttiliimoja, jotka kovettuvat jäähtyessään tai liuottimen tai veden haihtuessa. [7, s. 72]

Taulukko 2: Yleisimmät kestomuovipohjaiset liimat luetteloituna [7, katso 4].

Selluloosa-asetaatti	Polyvinyyliasetaali	Fenoksi
Selluloosa-asetaatti-butyaatti	Polyvinyyliasetaatti	Polyvinylideenikloridi
Selluloosanitraatti	Polyvinyylialkoholi	Polyamidi
Akryylit	Polyvinyylidikloridi	

Suurinta osaa kestomuoviliimoista ei voida käyttää yli 66 °C lämpötiloissa. Niillä on heikko virumiskestävyys ja melko hyvä kuorintalujuus. Kestomuoviliimoja käytetään yleensä kuormitettujen liitosten ja korkkien, päällekkäisten materiaalikerrosten tai jäykisteiden liimaamiseen. Ne soveltuvat enimmäkseen puun, nahan, polymeerien ja paperin liimaukseen. [7, s. 72]

3.1.3 Elastomeeripohjaiset liimat

Elastomeeripohjaisilla liimoilla (taulukko 3) on erinomainen sitkeys ja venymiskyky. Niitä on saatavilla liuotettuna liuottimiin, dispersioina, paineherkkinä teippeinä sekä liuottimettomina nesteinä ja tahnoina. Elastomeeripohjaisten liimojen

ristisilloittumisherkkyys vaihtelee liimoittain. [7, s. 73] Niitä voidaan käyttää laajasti erilaisiin sovelluksiin, kuten eristeinä ja tiivisteinä. Niiden pääasiallinen etu on korkea venyvyys ja erinomainen kuorintalujuus [7, katso 4].

Taulukko 3: Yleisimmät elastomeeriliimat luetteloituna [7, katso 4].

Luonnonkumi	Polyisobutyleeni
Regeneroitu kumi	Polyuretaani
Butyylikumi	Polysulfidi
Styreeni-butadieenikumi	Silikoni
Nitriilikumi	Neopreeni

Käyttölämpötilat sulamattomilla elastomeeriliimoilla vaihtelevat 66–204 °C:n välillä ja sidoslujuudet ovat melko alhaisia. Niitä käytetään kuormittamattomissa liitoksissa kevyillä materiaaleilla ja ominaisuuksiensa vuoksi niiden käyttö rakennussovelluksissa on vähäistä. [7, s. 74] Kumin, kankaiden, paperin ja muovikalvojen liittämiseen elastomeeriliimoja voidaan muokata synteettisillä hartseilla [7, katso 4].

3.2 Merivesiyhteensopivat liimat

Yleisimpiä merisovelluksissa käytettyjä liimoja ovat epoksit, polyuretaani ja akryyli. Ne ovat yleensä kaksikomponenttisiä ja aktiivisia huoneenlämmössä. Lisäksi niiden hartsi- ja kovetesuhteita voidaan muokata sovelluskohteen vaatimuksia vastaavaksi esimerkiksi haluttujen kovuusarvojen tai kuorintalujuuden suhteen. Myös polysulfidi- silikoni- ja butyylliliimoja käytetään. [21, s. 48–49], Fenoli- ja resorsinoliimojen säänkestävyys on myös erinomainen [22, s. 48], mutta niitä ei usein käytetä merivesisovelluksissa niiden haurauden, prosessoitavuusominaisuuksien tai myrkyllisyyden vuoksi [23; 1, s. 57]. Usein sovellukseen valittava liima on kompromissi, sillä valintaa rajoittavat sovelluksen olosuhteet, henkilöstöturvallisuus, ratkaisun taloudellisuus, saatavilla olevat prosessimenetelmät, materiaalivalinnat jne. [24, s. 14].

3.2.1 Epoksit

Epoksit ovat kertamuovipohjainen liimatyyppi, jonka liimaliitos on lähtökohtaisesti hauras ja iskuja kestävä sen suuren ristosilloittumistiheyden vuoksi. Haurautta voidaan vähentää sekoittamalla epoksihartsin muita polymeerejä, kuten kumeja, kestumuoveja tai blokki-copolymeerejä. Epoksiryhmään kuuluu useita polymeerejä, joille yhteistä on kaksi tai useampi epoksidiryhmää eli oksiraanirengasta (C_2H_4O) molekyylirakenteessa. [25, s. 3–4, 403] Tyypillisiä epoksihartsin kovettimia ovat polyamiinit, polyamidit ja anhydritit [2, s. 278]. Epoksiliimojen käyttöalue on laaja varsinkin rakennustekniikan kohteissa ja ne ovat hyvin yhteensopivia kuitulujitteisten epoksikomposiittien kanssa, joita käytetään paljon esimerkiksi veneiden rakennusmateriaalina. [25, s. 3–4, 403] Niiden lämmönkestokyky riippuu merkittävästi ristosilloittumislämpötilasta [10, s. 394].

Riippuen liiman pohjapolymeeristä ja sekoitussuhteista epokseilla on yleensä hyvä virumisenkestokyky ja ne sietävät hyvin kosteutta sekä meriolosuhteille ominaisia kemikaaleja. Kovettuessaan epoksit eivät kutistu merkittävästi ja ne kestävät myös korkeita lämpötiloja. Epoksien suurimmat heikkoudet ovat pintakäsittelyn tarve liimattavalle materiaalille, sekoitussuhteiden ja sekoitusprosessin tarkka kontrollitarve [21, s. 49] sekä epoksihartsien myrkyllisyys [1, s. 38].

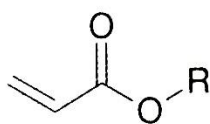
3.2.2 Polyuretaani

Polyuretaanit ovat ryhmä suuria rakennusosista koostuvia polymeeriketjuja, kuten isosyanaatteja ja polyoleja. Suurin osa polyuretaaniliimoista on kiinteitä 2-komponenttiliimoja ja noin 20 % vesipohjaisia tai liuotinpohjaisia. [26, s. 7] Ne ovat yleensä kertamuovipohjaisia ja voidaan lukea myös elastomeereihin [2, s. 288]. Polyuretaaniliimoja on saatavilla monella eri kovettumisnopeudella (curing rate). Ne liimaavat parhaiten komposiitteja sekä suuripintaenergisiä kertamuoveja ja kestävät hyvin iskuja. Metallien liimaukseen ne vaativat pohjustusaineen. [21, s. 49]

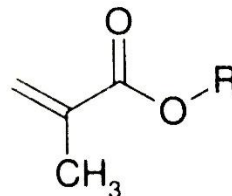
Polyuretaanin ja epoksien suurin ero on se, että polyuretaanin lopputuotteesta voidaan saada joko kova ja jäykkä, tai joustava ja sitkeä. Lopputuotteen ominaisuudet riippuvat esimerkiksi ristisilloittumisen määrästä ja käytettyjen komponenttien molekyylien pituudesta. Joustavuutensa vuoksi polyuretaaniliimat soveltuvat erinomaisesti kahden keskenään erilaisen materiaalin yhteen liittämiseen. [21, s. 49] Polyuretaaniliimoilla on tyypillisesti korkea koheesiolujuus ja ne ovat melko edullisia sekä yhteensopivia monien muiden liimojen kanssa [11, s. 394]. Polyuretaani reagoi selluloosamolekyylien kanssa ja tunkeutuu huokosiin materiaaleihin. Siksi sen liitos puun kanssa on vahva. Polyuretaanilla on myös heikkouksia; se kestää melko huonosti korotettuja lämpötiloja (esimerkiksi konehuoneissa), UV-säteilyä ja kosteutta. [21, s. 49] Lisäksi polyuretaaniliimat kovettuvat melko hitaasti [21, s. 49] ja isosyanaatit ovat myrkyllisiä [1, s. 38].

3.2.3 Akryyliiimat

Akryyliiimat ovat kesto- tai kertamuovipohjaisia ja niitä on saatavilla 1- tai 2-komponenttisina pohjustusaineen kanssa. Niitä käytetään kertamuovien, metallien ja komposiittien liimaukseen. [21, s. 49] Akryyliiimoihin kuuluvat akrylaatti- metakrylaatti- ja syanoakrylaattipohjaiset seokset. Kemiallisesti akrylaatilla ja metakrylaatilla ei ole metyyli ryhmän lisäksi eroja (kuva 6). Akrylaattipohjaiset liimat ovat usein UV-kovetteisia, kun taas 1-, 2-komponenttiset sekä anaerobiset akryyliiimat ovat metakrylaattipohjaisia. Metakrylaattipohjaiset liimat soveltuvat rakenteellisiksi liimoiksi ja ovat akrylaatteja edullisempia. [1, s. 72–83]



Acrylate (acrylic ester)



Methacrylate (methacrylic ester)

Kuva 6: Akrylaatin ja metakrylaatin rakenteellinen eroavaisuus [1, s. 72].

Syanoakrylaateilla on kemiallisessa rakenteessaan poolinen ja hyvin metallipintoihin sitoutuva syanoryhmä -CN. Ne ovat nopeasti kovettuvia pikaliimoja, joiden

kovettuminen alkaa kosteusaltistuksesta. Syanoakrylaatteja käytetään laajalti lääketieteen sovelluksissa ja ne ovat hintavia. [1, s. 72–83]

Akryyliiimoja käytetään merivesisovelluksissa vähemmän, kuin epokseja tai polyuretaaneja, mutta niillä on tiettyihin sovelluksiin etuja. Ne kovettuvat nopeasti, mutta työskentelyaika on silti riittävä. Kovettumismekanisminsa ansiosta akryyli-liimojen sekoitussuhde tai kovettumisolosuhteet eivät vaadi tarkkaa kontrollia. Akryyliimat kestävät erinomaisen hyvin UV-säteilyä, kosteutta ja ulkoilmaympäristöä, eivätkä vaadi mittavaa pintakäsittelyä liimattavalle materiaalille. Haittapuolena on, että akryylit ovat ennen kovettumista syttyviä ja haisevia. [21, s. 49; 27, s. 4] Akryylipohjaiset liimat liuottavat liimattavalta pinnalta rasvoja ja öljyjä, joten heikkojen rajakerrosten muodostumisen kannalta ne ovat epoksipohjaisia liimoja kestävämpi ratkaisu [10, s. 47].

3.2.4 Polysulfidit, silikoni ja butyylikumi

Polysulfidit ovat elastomeeripohjaisia liimoja [7, s. 73]. Polysulfidiliimoilla on hyvä tartuntakyky ja joustavuus. Lisäksi polysulfidipohjaiset liimaliitokset kestävät rasitusta, kosteutta ja lämpötilavaihteluita. Niiden heikkous asennuksen kannalta on, että kovettumiseen ja ristosilloittumiseen menee jopa viikko aikaa. [21, s. 49] Toisaalta ne pystyvät ristosilloittumaan vedenalaisissa sovelluksissa, mikä helpottaa asennusprosessia merisovelluksissa. Polysulfidiliimoilla on hyvä korroosionkestokyky ja tartuntakyky metalleihin. Ne ovat kaksikomponenttisia. [28]

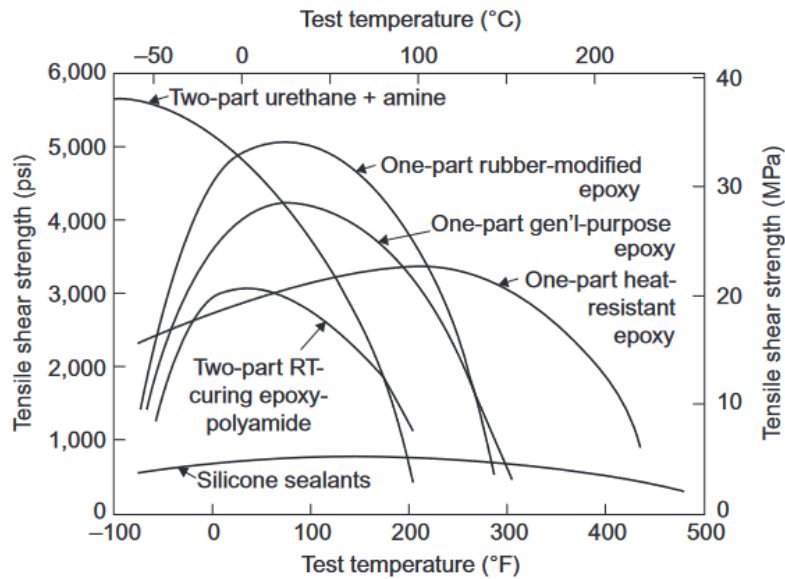
Silikoniliimat ovat elastomeeripohjaisia [7, s. 73]. Silikoniliimojen tartuntakyky- ja joustavuusominaisuudet ovat samankaltaiset, kuin polysulfideilla. Silikoniliima on optimaalinen valinta esimerkiksi johtojen, liitosten ja tiivisteiden eristeaineeksi. Silikoni kestää yli 200 °C lämpötilaa. [21, s. 49] Se myös sietää hyvin hapettavia olosuhteita, otsonia, monia kemikaaleja, vaihtelevia sääolosuhteita ja säilyy elastisena -75 °C lämpötilaan saakka. Silikonin kemiallinen rakenne poikkeaa tavanomaisesta hiiliketjusta, ja sen pii-happi-sidokset ovat fyysisesti vahvoja. Orgaanisen funktionaalisuutensa vuoksi silikonin elastisuus on suuri, eikä se pala tai absorboi vettä merkittävästi. Silikonin vetolujuus on kuitenkin heikko, joten sitä ei voida käyttää paljon rasitusta kokevissa liitoksissa. [2, s. 308–309]

Butyyliliimat ovat myös elastomeeripohjaisia [7, s. 73]. Butyyliliimat jähmettyvät nopeasti ja liimaavat kiitettävän hyvin useimpia materiaaleja. Niiden venymiskyky on heikompi, kuin polysulfidien ja silikonin. Lisäksi butyyliliimojen käyttöikä on esitellyistä liimoista lyhin. [21, s. 49] Butyyliliimat ovat usein värittömiä tai vaalean keltaisia sekä hajuttomia. Ne estävät myös hyvin aineiden läpäisyä liitoksen läpi. Butyylipohjaiset tuotteet ovat myrkyttömiä ja VOC-yhdisteettömiä. [29]

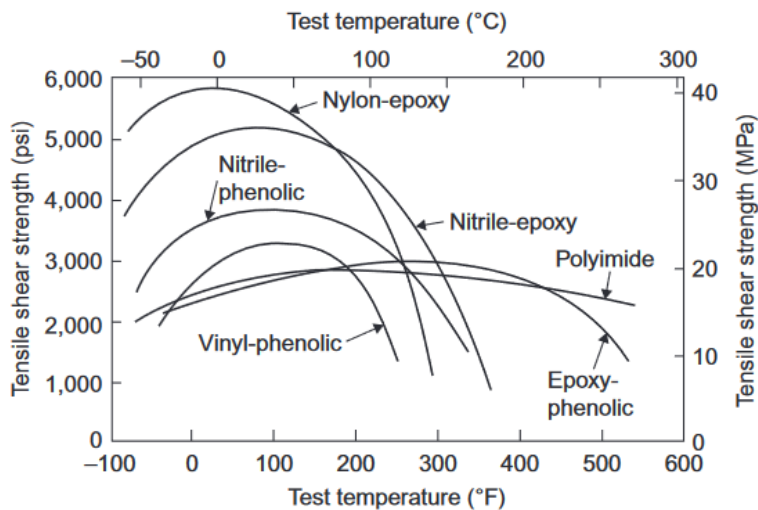
3.2.5 Hybridiliimat

Vaikka fenoliliimoja ei usein käytetä sellaisenaan merivesisovelluksissa, ovat ne hyvin yleisiä hybridiliimojen komponentteina. Hybridiliima eli yhdistelmäliima on kahden tai useamman eri liiman sekoitus. Niissä yhdistyy useamman liiman parhaita ominaisuuksia ja saadaan näin tiettyyn sovelluskohteeseen sopivampi liima. [7, s. 87] Fenolien käyttöä rajoittaa joissakin kohteissa niiden myrkyllisyys ja herkistävyys [2, s. 363], mutta ne ovat yhteensopivia useiden kestopuovien kanssa. Tärkeitä hybridiliimoissa esiintyviä komponentteja ovat fenolit, epoksit, polyvinyyliasettaatti, nailon ja nitrilikumi. [7, s. 87]

Hybridiliimojen olemassaolo monimutkaistaa liimojen luokittelua, sillä materiaali- vaihtoehtojen ja yhdistelmien määrä tulee moninkertaiseksi. Toisaalta hybridiliimat myös yksinkertaistavat liimasuunnittelua, sillä uusien keksintöjen sijaan voidaan yhdistää liimoja, joiden ominaisuuksista on jo olemassa dataa. [2, s. 370] Tyypillisiä hybridiliimojen vetoleikkauslujuuden arvoja nähdään kuvissa 7 ja 8. Kuvista havaitaan, että yhdistämällä eri liimoja voidaan muokata esimerkiksi liiman lujuus- ja lämmönkesto-ominaisuuksia.



Kuva 7: Tyypillisiä vetoleikkauslujuuden arvoja pastamaisille ja nestemäisille liimoille [7, s. 114].



Kuva 8: Tyypillisiä vetoleikkauslujuuden arvoja teippi- ja liuotinpohjaisille liimoille [7, s. 115].

Merivesisovelluksissa hybridiepoksit ovat usein toimiva ratkaisu. Epokseja voidaan yhdistää polyamideihin, akryyleihin, polysulfideihin ja fenoleihin. Yhdistelmien avulla voidaan liimata kohteita hyvin laajalti haastavissakin olosuhteissa. Liitokset voivat olla jopa liian kestäviä, mikä hankaloittaa sovelluksen korjaustoimenpiteitä ja kierrätystä. Akryyliin lujuus- ja joustavuusominaisuuksia voidaan parantaa elastomeeriseoksilla ja niitä voidaan käyttää erityisesti alumiinin liittämiseen. [2, s. 363] Silyylimodifioituja polyeettereitä, ns. MS-liimoja, käytetään silikonin ja polyuretaanin parhaiden puolien yhdistämiseen (taulukko 4).

Taulukko 4: *Silikonin ja polyuretaanin ominaisuuksien vertailu [30, s. 2].*

Property	Silicone	Polyurethane
Recovery from stress	++	++
UV resistance	++	+
Cure rate (one component sealant)	++	- to ++
Low temperature gunnability	++	-
Tear resistance	-	++
Cost	-	++
Paintability	--	++
Available in colors	-	++
Unprimed adhesion to concrete	-	++
Resistance to hydrolysis	++	-
Non-bubbling	++	-
Self-leveling formulations	-	++

Scale: -- very poor; - poor; + moderate; ++ good

Tällä hybridiratkaisulla voidaan valmistaa hydrolyysiä kestävä, kuplimaton, nopeasti kovettuva ja repimistä kestävä liima, jollaista ei pelkästä silikonista tai polyuretaanista voitaisi valmistaa. Hybridiliimojen tuomien yhdistelymahdollisuuksien perusteella voidaan todeta, että hybridiliimojen avulla voidaan laajentaa liimojen käyttöaluetta myös merivesisovelluksissa.

4. MERIVESIOLOSUHTEET

Merivesiolosuhteiden haasteellisuuden vuoksi monissa merisovelluksissa käytetään rakennusmateriaalina kuitulujitteisia komposiittimateriaaleja. Liimaus on kevyt ja hyvin korroosiota kestävä vaihtoehto näiden materiaalien liittämiseksi esimerkiksi hitsaukselle ja mekaanisille liitoksille. Ei ole olemassa yhtä liimaa, joka soveltuisi kaikkiin merivesisovelluksiin, mutta niitä yhdistää pitkäaikaisen kestävyuden vaatimus suolavedessä. [2, s. 1238]

4.1 Merivesiolosuhteiden ominaisuudet

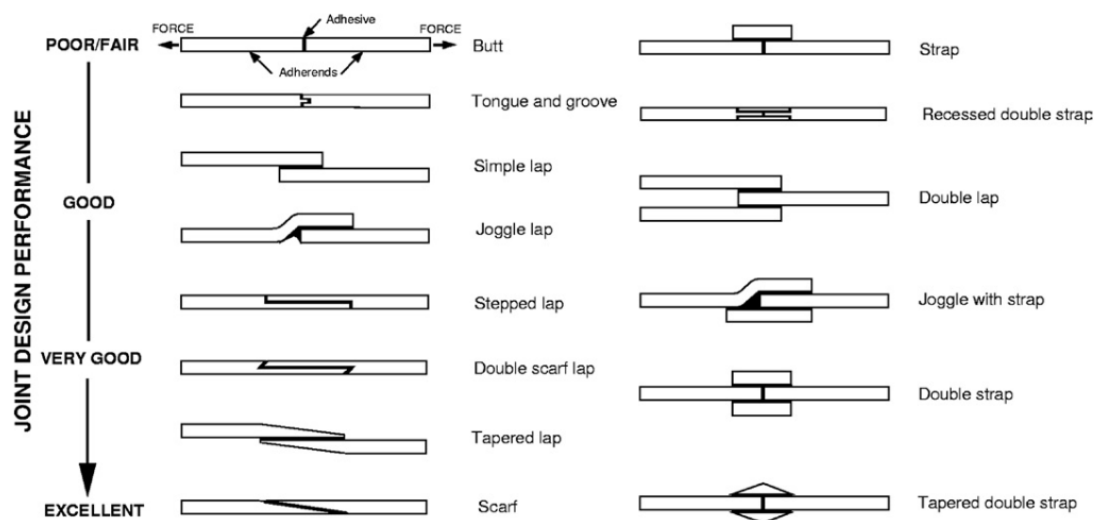
Merivesiolosuhteissa yhdistyy yleensä ilman korkea kosteuspitoisuus ja/tai upotus suolaveteen, lämpötilavaihtelua välillä 0–70 °C sekä altistumista auringonvalolle ja UV-säteilylle. Meriveden suolapitoisuus on useimmiten 3,1–3,8 %, mutta se olla hieman matalampi tai korkeampikin maailman eri osissa. Jokisuistojen ja napajäätiköiden lähellä makea ja suolainen vesi sekoittuvat. Tällöin veden suolapitoisuus muuttuu hetkellisesti. Suolavesi on hieman emäksistä ja sen pH on välillä 7,5–8,5. [2, s. 1249] Merelliset olosuhteet voivat tarkoittaa myös altistusta meri-ilmastolle ilman kokoaikaista upotusta veteen, kuten merenpinnan yläpuolella sijaitsevissa tuulivoimaloissa tai öljynporauslautoilla.

Merivedessä sijaiseviin sovelluksiin kohdistuva mekaaninen rasitus voi vaihdella rajusti. Se voi olla kvasistaattista hydrostaattisen paineen vaikutuksesta, jos kapale pysyy upotettuna tiettyyn syvyyteen. Rasitus voi olla syklistä aaltojen ja virtausten vaikutuksesta, tai dynaamista tuulenpuuskien tai putkistojen paineiskujen tuloksena. Viikkoja paikallaan matalassa merivedessä säilytettävät sovellukset keräävät itseensä biologisia mikrobeja ja eliöitä. Niiden kiinnittymisen estämiseksi käytetään eliönestomaaleja, joiden täytyy olla yhteensopivia käytettävien liimojen kanssa. Monet polymeerit ovat herkkiä näille ympäristötekijöille, etenkin vedelle ja lämpötilavaihteluille. Lisäksi erilaiset rasitukset vaikuttavat toisiinsa. Esimerkiksi liitoksiin kehittyvät rasitukset ovat erilaisia vedessä kuin ilmassa. Li-

mojen rakenne on siis kriittinen, mutta niiden pitkäaikaista toimivuutta on haasteellista ennustaa. [2, s. 1249] Hapen ja UV-valon yhteisvaikutus on liimaliitokselle haitallisempi kuin niiden erillisvaikutukset. [10, s. 123].

4.2 Edellytykset liimaliitoksen kestävyydelle

Perusvaatimukset hyvälle liimaliitokselle ovat oikean liiman valinta, hyvä liitoksen geometrioiden suunnittelu, pintojen puhtaus ja kostutus sekä kunnollinen liimausprosessi eli sopivat olosuhteet ja aikaa ristsilloittumiselle [7, s. 4]. Liitostyyppejä on erilaisia, ja jotkin niistä ovat parempia kuin toiset. Suora puskuliitos (butt) on harvoin tavoiteltava ratkaisu. Kestävimmissä liitoksissa liimatut pinnat ovat limitäin tai peittävät/lukitsevat toisensa kuten vinopusku- ja palstaliitoksissa (kuvassa 9 scarf ja strap). Usein tällaiset liitokset ovat kuitenkin haasteellisia toteuttaa ja vaativat työstöä, sillä liimattavat pinnat ovat harvoin suoraan tällaiseen liitokseen sopivia. [31, s. 339]



Kuva 9: Erilaisia liimaliitostyyppejä [31, s. 339].

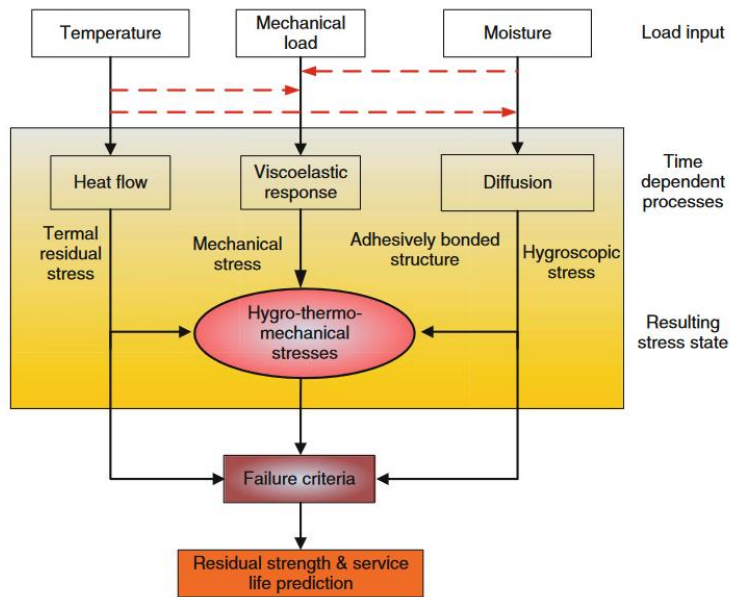
Merisovellusten vaatimukset eroavat toisistaan erittäin paljon. Joskus vaaditaan erittäin hyvää liimaliitoksen kestävyyttä, toisinaan hyviä esteettisiä ominaisuuksia tai tärinävaimennuskykyä. Liiman valinta riippuu sovelluksen vaatimuksista, liimattavista materiaaleista sekä asennuskohteen tarjolla olevista olosuhteista esi-

merkiksi liiman kovettumisen suhteen. Yhteistä kaikille on, että niiden täytyy kestää haurastumatta meriympäristössä sovelluksen käyttöiän verran ja täyttää laajat ympäristö- ja turvallisuusluokitusvaatimukset. [21, s. 48]

4.2.1 Mekaaniset ominaisuudet

Rakenneliimat pystyvät kantamaan huomattavia kuormia ja ovat lujia. Usein konstruktiivisissa liitoksissa käytetään polyuretaani- ja epoksiliimoja. Epokseilla on hyvät väsymisominaisuudet ja lujuus, polyuretaaneilla etuna ovat sitkeys ja joustavuus. [4, s. 25] Jatkuvan syklisen kuormituksen alaisiin liitoksiin käytettävissä materiaaleissa pintakäsittelyjen avulla voidaan parantaa liimaliitosten kestävyttä [10, s. 131]. Kestävään liimaliitokseen vaaditaan usein liimattavien materiaalien päällekkäisyyttä ja liitoksen vahvuus on lämpötilariippuvainen [24, s. 2].

Liitoksen väsymiskestävyys heikkenee ja mekaaninen hajoaminen nopeutuu ympäristövaikutusten johdosta. Vesi tunkeutuu liimattavan materiaalin mikrohuokosiin aiheuttaen ominaisuuksien heikentymistä. Veden ja kosteuden vaikutukset liitokseen ovat merkittävät ja korostuvat rasituksen alaisessa liitoksessa. Liitos kokee siis yhtäaikaisesti termistä ja mekaanista rasitusta sekä kosteuden ja veden aiheuttamaa kuormaa (kuva 10). [1, s. 167] Polymeerit voivat absorboida happea muodostaen vetyperoksiedeja ja edelleen vapaita radikaaleja, jotka heikentävät itse liimaa. Tätä vastaan voidaan lisätä liimaan antioksidantteja. [10, s. 123].



Kuva 10: Erilaisten rasitusten vaikutus liimaliitokseen [2, s. 894].

Liiman asennuksen automatisoinnilla voitaisi parantaa liimakerroksen tasalaatuisuutta. Veneiden liimaus tehdään usein käsityönä, joten liimakerroksen paksuus vaihtelee usein useita millimetrejä, minkä johdosta kovettumisprosessi vaihtelee liitoksen eri kohdissa, jolloin syntyy virheitä ja paikallisia jännityksiä [2, s. 1238]. Vesiolosuhteissa liimalta vaaditaan paljon erilaisia ominaisuuksia. Liiman täytyy sietää pitkiä, paksuudeltaan vaihtelevia liitoksia peittäen kaikki raot tasaisesti sekä kovettua suhteellisen nopeasti ja melko matalissa lämpötiloissa, jos asennuskohde on suuri. Liiman viskositeetille asettaa rajoituksen se, että liimoja levitetään usein pystysuorille pinnoille. Liitoksen on oltava vesitiivis ja sietää upotusta sekä höyrymäistä kosteutta. Sen täytyy usein olla joustava, mutta samalla luja ja jäykkä. Yleisimpiä liimaliitoksen pettämiseen johtavia virheitä merivesisovelluksissa on liian hauraan liiman valinta. Myös epäpuhtaudet liimattavalla pinnalla ovat yleisiä. Telakoilla epäpuhtaudet johtuvat usein pölyisistä ja likaisista olosuhteista. [10, s. 391–404]

Joissakin kohteissa liiman täytyy eristää lämpöä sekä kestää korkeita lämpötiloja, lämpötilavaihteluja ja UV-säteilyä hajoamatta. Epoksi-, polyuretaani- ja kumiliitokset joudutaan usein peittämään UV-säteilyltä. Usein esimerkiksi veneiden rakennusmateriaalien pinta käsitellään maaleilla, joita myös liiman täytyy olennai-

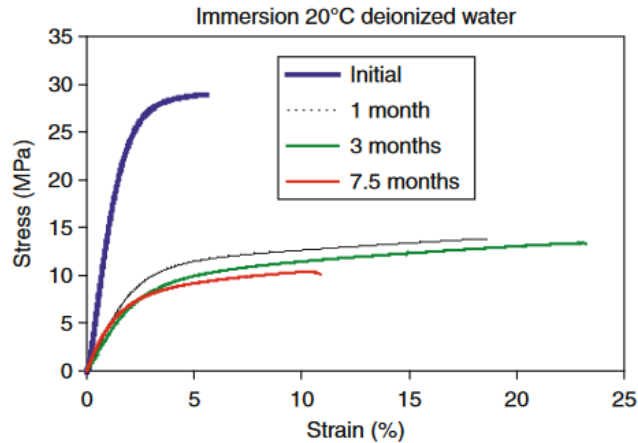
sesti kestää. Vedessä liikkeessä tai paikallaan olevat kappaleet kokevat hydrostaattista painetta sekä aaltojen ja virtauksen vuoksi äkillisiä iskuja tai vääntöä. Laitureihin kiinnittyessään veneet ja laivat kokevat hankausta. Liimoilta vaaditaan siis korroosionkestoa, iskunsietokykyä ja mahdollisesti iskunvaimennusominaisuuksia. Lisäksi sovelluksia tulee voida huoltaa ja osia vaihtaa käyttöiän aikana suuriinkin kohteisiin. [10, s. 391–404]

4.2.2 Kosteus ja vesi

Liimaliitoksen ympärillä väliaineena on usein vesi nestemäisessä tai höyrymuodossa. Se vaikuttaa molemmissa olomuodoissaan kaikkiin liimaliitoksiin ja kosteudenkestokyky on siksi yksi tärkeimmistä vesikontaktissa oleviin sovelluksiin käytettävien liimojen tarkasteltavista ominaisuuksista.

Mitä korkeampi on ilman kosteusprosentti, sitä enemmän liimaliitoksen lujuus laskee. Suurin lasku on liitoksen ollessa tuore. Useiden tutkimusten mukaan lopulta lujuuden lasku tasaantuu tai loppuu (kuva 11). Jos ilman kosteusprosentti pienee, liitos voi myös saada osan lujuudestaan takaisin ajan myötä ja jopa nousta. [10, s. 123–136] Kriittisen ilman suhteellisen kosteuden rajan on voitu todeta olevan noin 65 % [2, s. 879]. Korkea ilman kosteuspitoisuus voi olla tutkimusten mukaan jopa materiaalia kuluttavampaa, kuin vesiupotus [32, s. 1].

Veden korkea permittiivisyys vaikuttaa liimaliitokseen, jos ioniparit ovat osallisena rajapinnalla vaikuttaviin voimiin. Myös vesimolekyylin polaarisuus on ongelma. Vesi tunkeutuu sekä liiman sisään että liimaliitoksen rajapinnoille imeytymällä ja diffundoitumalla. Diffuusionopeus kasvaa nopeasti lämpötilan kasvaessa. Rajapinnoilla se heikentää liitoksen kestävyyttä merkittävästi ja varsinkin suolavedellä voidaan sanoa olevan jopa yli kymmenkertaisesti korrodoiva vaikutus semitrooppiseen mannerilmastoon verrattuna. Tätä voidaan ehkäistä liimattavien materiaalien pintakäsittelyillä, joihin palataan liimattavan pinnan vaatimuksia käsitellessä. Metalleihin vesi ei diffundoidu, mutta polymeereihin ja puuhun kyllä. [10, s. 123–136; 2, s. 879–890] Myös korroosionestomaaleilla voidaan ehkäistä asennuksen jälkeistä korroosiota liitoksessa [5, s. 68].



Kuva 11: Veden pitkäaikaisvaikutus liiman lujuusominaisuuksiin. Epoksi 80 as-teen 1h kovetuksessa [2, s. 1411].

Vesi imeytyy voimakkaasti moniin pintoihin, joilla on korkea pintaenergia. Veden imeytyminen vähentää pintaenergian määrää ja monissa tapauksissa liimaliitos ei kestä kosteassa ympäristössä, sillä vesi korvaa liiman kappaleessa. [2, s. 18] Tämän vuoksi suuren pintaenergian omaavia metalleja ja keraameja voi olla haasteellista liimata. Niiden pinta kerää myös muita epäpuhtauksia itseensä. Liima myös kutistuu kovettuessaan ja kuivuessaan, jolloin syntyy kutistumisjännityksiä, jotka voivat rikkoa liimaliitoksen ja halkeilla. [4, s. 15] Päästyään liimaliitokseen vesi voi muuttaa liiman ominaisuuksia myös plastisoimalla tai aiheuttamalla turvotusta, joka tuo jännityksiä liitokseen. Liitos voi myös kokonaisuudessaan pettää, kun absorboituva vesi syrjäyttää polymeerien väliset kemialliset sidokset. Vedessä olevat kloridi- ja sulfaatti-ionit aiheuttavat elektrokemiallista korroosiota liitosten reunoihin erityisesti metalliliitoksissa. [10, s. 136].

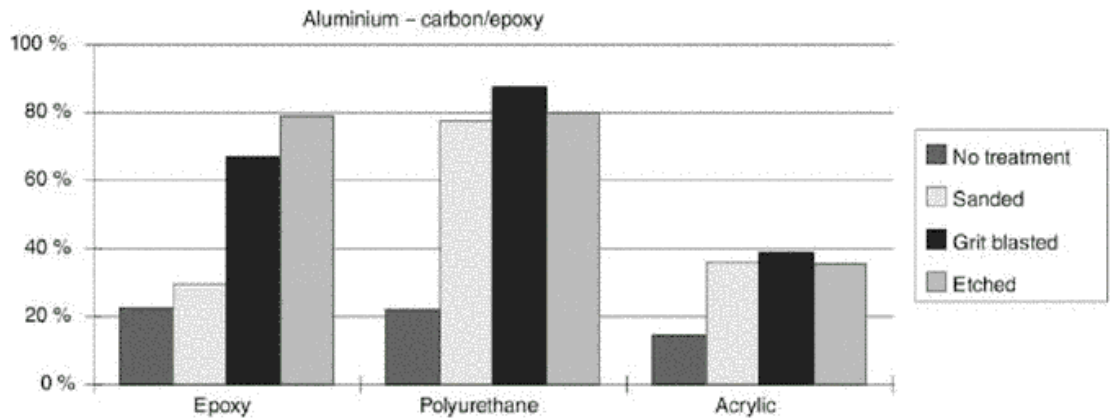
4.2.3 Liimattava pinta

Merivesisovelluksissa liitetään usein yhteen toisistaan poikkeavia materiaaleja. Liiman täytyy siis toimia molempien materiaalien kanssa, ja liitoksen olla vahva ja virheetön molemmilla liimapinnoilla. Esimerkiksi liimattavien materiaalien lämpölaajeneminen voi olla toisistaan poikkeavaa, jolloin liimakerroksen tuoma väli materiaalien välillä voi olla jopa eduksi. Usein merisovelluksissa liitetään yhteen polymeerikomposiitteja joko toiseen komposiittiin, alumiiniin, teräkseen tai puuhun. [10, s. 259, 387] Metallien liimattavuutta voidaan parantaa pintakäsittelyillä ja karhennuksella, mutta pelkkä karhennus ei usein auta liitoksen pitkäaikaiseen

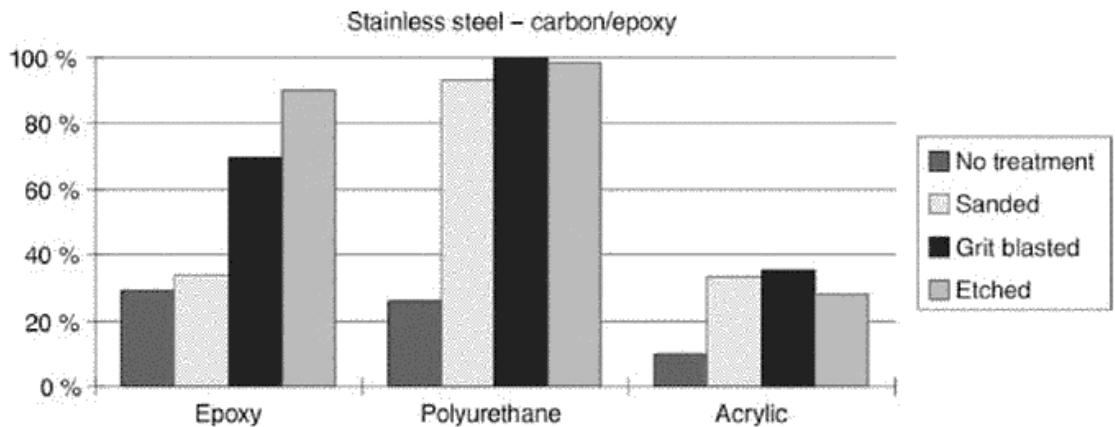
kestävyyteen, sillä meriolosuhteiden aiheuttaessa korroosiota metalliin, korroosiotuotteiden mukana tuhoutuu myös liimaliitos. Tästä johtuen metallit vaativat muutakin pintakäsittelyä ulkoilmasovelluksia varten. Lämpimässä ja kosteassa ympäristössä liimojen, varsinkin epoksien, vanhenemiskäyttäytyminen on myös haasteena liimaliitoksen pysyvyydelle. [27, s. 17]

Pintakäsittelymenetelmät voidaan jakaa fysikaalisiin ja kemiallisiin. Fysikaaliset käsittelyt voivat muokata pinnan topografiaa ja eliminoida heikkoja rajakerroksia. Kemiallisten käsittelyjen avulla saadaan aikaan hyvät lujuusominaisuudet esimerkiksi polttokäsittelyillä, syövytyksellä, kromauksella tai anodisoinnilla. [10, s. 75] Tärkeää kosteudenkeston kannalta on luoda oksidikerros materiaalin pintaan [10, s. 137], mutta jo pelkästään hiekkapuhalluksella voidaan nostaa liitoksen leikkauslujuuden arvoja jopa 60 % (kuvat 12 ja 13) [10, s. 399]. Voidaan todeta kemiallisten pintakäsittelyjen olevan välttämättömiä sovelluksissa, joissa vaaditaan pitkäaikaista kosteudenkestokykyä.

Syövytyksellä voidaan saada yhtä hyviä tuloksia. Pintakäsittelyjen tarkoituksena on parantaa liimaliitoksen kestävyttä kosteutta, kemikaaleja, lämpöä ja väsymistä vastaan. Ne myös mahdollistavat vaikeasti liimattavien materiaalien yhteen liittämisen. Metallien, keraamien, puun ja polymeerien vaatimat esikäsittelyt poikkeavat toisistaan. Metallien pintakäsittelyistä kromaus on korvattu silaani- ja natriumhydroksidikäsittelyillä heksavalenttisen kromin myrkyllisyyden vuoksi. Silaanien on todettu parantavan erityisesti metallien ja epäorgaanisten materiaalien liitoksia. Polymeereille voidaan tehdä esimerkiksi poltto- tai elektrodikäsittelyitä. Myös pintojen pesu liuottimilla, rasvanpoisto ja hiekkapuhallus voidaan lukea pintakäsittelyihin. [10, s. 75–77]



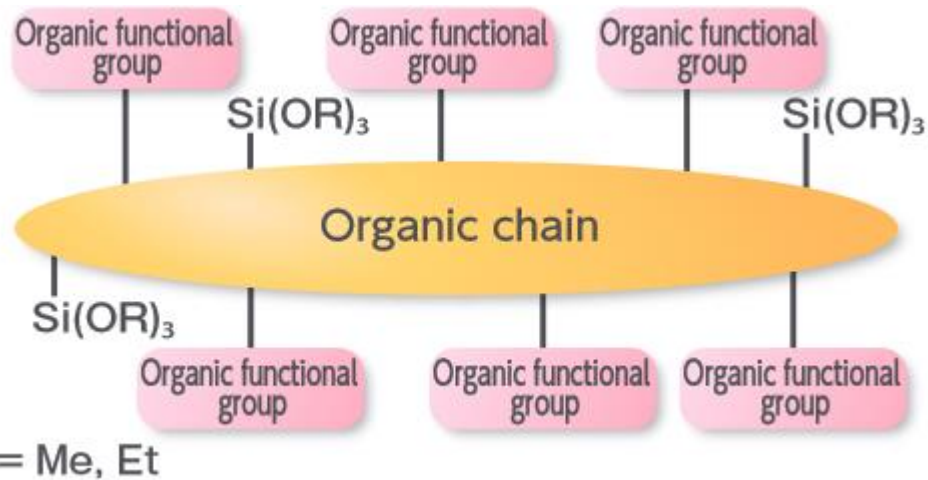
Kuva 12: Hionnan, hiekkapuhalluksen ja syövytyksen vaikutus liimaliitoksen leikkauslujuuteen alumiini-hiiliepoksiliitoksessa [10, s. 399].



Kuva 13: Hionnan, hiekkapuhalluksen ja syövytyksen vaikutus liimaliitoksen leikkauslujuuteen ruostumaton teräs-hiiliepoksiliitoksessa [10, s. 399].

Esikäsittelyjen lisäksi liitoksen ominaisuuksien parantamiseksi voidaan käyttää primereitä ja täyteaineita [1, s. 95]. *Silaanisidosaineet* ovat piiyhdisteitä, joiden funktionaaliset ryhmät reagoivat sekä orgaanisten että epäorgaanisten aineiden kanssa. Silaaniyhdisteet parantavat liiman levittyvyyttä ja materiaalien liimattavuutta toisiinsa. Niitä voidaan käyttää esikäsittelyyn tai itse liiman adheesio-ominaisuuksien, kosteudenkestävyyden tai ristosilloittumiskyvyn parantamiseen. Silaanien reaktiomekanismi riippuu liiman ja liimattavien materiaalien sekä silaanisidosaineen funktionaalisista ryhmistä. Silaaniyhdistetyyppi valitaan siltä toivottujen käytettävyyden, funktionaalisuuden ja ekologisuusominaisuuksien mukaisesti. Monifunktionaaliset silaanisidosaineet ovat tunnettuja matalasta haihtuvuudestaan ja korkeasta liimautumisen parantamiskyvystään. Niillä on paljon funktionaalisia ryhmiä ja täten myös enemmän mahdollisuuksia kemiallisille sidoksille (kuva

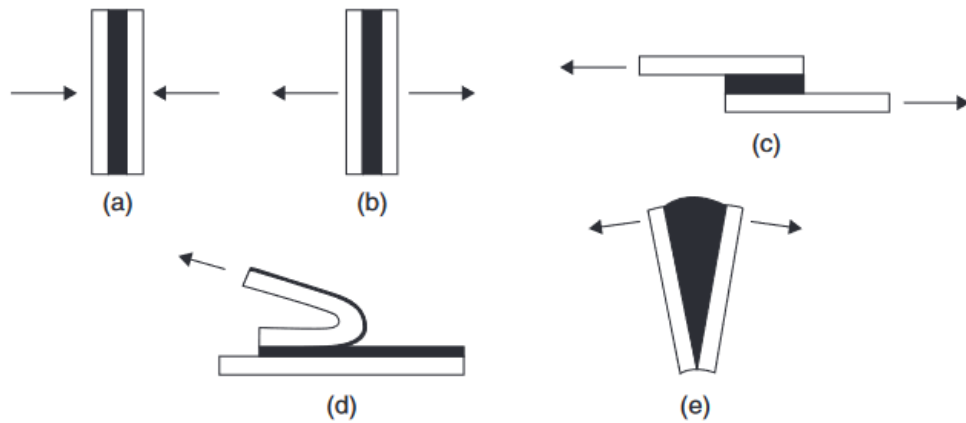
14). [33, s. 2–14] Silaanit soveltuvat metallien, polymeerien ja keraamien esikä-sittelyyn [10, s. 76–79].



Kuva 14: Monifunktionaalisen silaanin kemiallinen rakenne [33, s. 14].

Jos liimattavan pinnan karheus on vähäinen, karheuden vaikutus pinnan kostu-miseen on pieni. Liimateknologiassa käytetyistä pinnoista osa on kuitenkin erit-täin karheita ja silloin karheus vaikuttaa liiman kostutuskykyyn vähentävästi, riip-puen pinnan karheuden ominaisuuksista. Jos kostutuskyky heikkenee, adsorptio ja adheesio vähenevät myös. [2, s. 19] Sileillä pinnoilla rasitusjännitykset keskit-tyvät liitoskohtiin ja liimaliitoksen murtuminen tapahtuu niissä hauraasti. Vastaa-vasti mikrokuitupinnoilla jännitys keskittyy kuitujen päihin aiheuttaen myötämistä ja plastista muodonmuutosta. Tällaisella pinnalla kuitujen aikaansaama myötymä siirtyy jopa hauraaseen epoksihartsiin aikaansaaden siinäkin plastista myötymää. [2, s. 23]

Liimaa täytyy levittää pinnalle tarpeeksi, jotta se on kontaktissa liimattavaan ma-teriaaliin mahdollisimman monessa kohdassa. Jos kontaktikohtia on liian vähän, liimaliitoksen kestävyys heikkenee [4, s. 17]. Kuormitusten hallinnassa haasteena on se, että sovellukseen kohdistuu todellisuudessa yhden tyyppisen staattisen kuorman sijaan monen tyyppistä rasitusta ja liitettyjen materiaalien sekä liiman kestävyysominaisuudet eroavat toisistaan. Yleisimpiä kuormitustyyppisiä liimalii-toksissa ovat puristus, veto, leikkaus, repeytyminen ja lohkeaminen (kuva 15) [34, s. 107, 136]



Kuva 15: Kuorimitustyyppit. a) puristus, b) veto, c) leikkaus, d) repeytyminen ja e) lohkeaminen [7, s. 184].

4.2.4 Testit, standardit ja luokitukset

Useiden liimojen, kuten epoksien, polyuretaanin sekä formaldehydejä sisältävien melamiini-, fenoli- ja resorsinoliimojen, haasteena mereen sijoitettavissa soveluksissa on ollut niiden myrkyllisyys ja herkistävyys ihmisille ja luonnolle [22, s. 46]. Formaldehydiä sisältävien liimojen on todettu olevan myrkyllisiä [35, s. 3]. Isosyanaatteja sisältävät liimat aiheuttavat iho- ja hengitystieärsytystä sekä veden kanssa reagoidessaan vapauttavat paljon hiilidioksidia ja ureaa [11, s. 451].

Kehittyvien valtioiden, kuten Kiinan, Intian, Brasilian ja Argentiinan, ekonomisen nousu ja kasvava liimojen kulutus tuo haasteita turvallisuuden säilyttämiseen ja standardien ajantasaisuuteen [7, s. 383]. Ympäristön kannalta positiivisia suuntauksia voidaan havaita liimakehityksessä; orgaanisia liuottimia ja liuotinpohjaista polymerointia pyritään korvaamaan vedellä, ja vesipohjaiset liimat ovat nykykehityksessä merkittävästi mukana. Liimattavien pintojen esikäsittelyjä pyritään muokkaamaan vesipohjaisille liimoille soveltuviksi. Liuottimettomia kiinteitä liimoja kehitetään myös ja öljypohjaisia polymeerejä korvataan biopohjaisilla. [7, s. 381]

Tyypillisiä testivaatimuksia merivesisovelluksissa käytettäville liimoille ovat esimerkiksi vetoleikkaus- ja kuorintatestit kylmissä ja kuumissa lämpötiloissa, vesi- ja öljyputus sekä väsymistestit. Vanhennustesteissä säädellään esimerkiksi testiolosuhteiden lämpötiloja ja ilman suhteellista kosteutta. Vanhennustestit voivat

kestää kuukausia. [21, s. 48] Liiman oletettu käyttöikä on kuitenkin vuosia, joten testit ovat nopeutettuja. Haasteena nopeutetuissa testeissä on, että niissä käynte-tyt liioitellut parametrit (esim. kosteus ja lämpötila) saattavat laukaista luonnotto-mia väsymis- ja vanhenemisilmiöitä, joita ei voida soveltaa todellisiin teollisuuden sovellustilanteisiin [10, s. 130].

Liimoille ja niiden uusille sovelluskohteille tulee hakea lupa ennen käyttöä. Kaikki liimat testataan ennen kuin niille myönnetään käyttölupia. Luokituskaitoksia ovat esimerkiksi DNV (Det Norske Veritas), PSA (Petroleum Safety Authority) ja IMO (International Maritime Organization) [24, s. 9 – 11] sekä ABS (American Bureau of Shipping) ja Lloyds [2, s. 1238]. Uusien liitosratkaisujen markkinoille tuomista vaikeuttaa se, että lupia myöntävät tahot tarvitsevat vakuuden ratkaisun toimivuudesta. Toimivia testejä tai dataa aiemmista kokemuksista uusille ratkaisuille ei välttämättä ole tai olemassa olevat standardit on laadittu aivan erilaiselle koh-teelle. Tällöin turvakertoimet asetetaan erityisen korkealle. Haastavaa on myös se, ettei uusille ratkaisuille (kuten kokonaisille laivoille) voida hakea käyttölupaa kokonaisuutena, vaan eri osille on haettava omat lupansa. [36, s. 56] Toisaalta uuden liitoksen lujuusominaisuudet eivät kerro totuutta liitoksen pitkäaikaisista, alati muuttuvista ominaisuuksista. Tämä tarkoittaa sitä, että käyttöluvut saatuaan-kin teollisuusyritys joutuu uutta liimaa käyttäessään arvailemaan ja testaamaan liiman käyttöä ennen varsinaista asennusta.

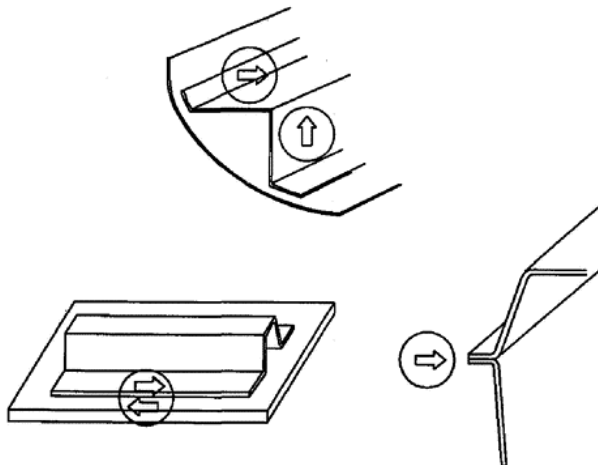
Luokituskaitoksille tulee toimittaa tiedot esimerkiksi liiman tiheydestä, viskositee-tistä, käyttöiästä, limiliitoksen vetoleikkauslujuudesta ajan funktiona eri lämpöti-loissa, repäisykestävyydestä, kimmomoduulista, Poissonin vakioista, pH-arvosta, lasiirtymälämpötilasta, kutistumisesta, kovuudesta, kemikaalien sietokyvystä, haurasmurtumisesta ja venymisestä. Käytettävät standardit ja testimenetelmät ovat usein ennalta määrättyjä. [37, s.12] Liimaliitoksen vahvuutta ja adheesiota voidaan mitata esimerkiksi kuorinta-, teippi-, raaputus-, kiila- ja leikkaustesteillä sekä kolmi- tai nelipistetaivutuksilla [18, s. 201–224; 6, s. 344-350]. Liimaliitoksen huokoisuutta, sisäisiä virheitä ja pintojen litteyttä voidaan testata ultraäänellä, ter-mogravimetrialla, röntgenillä ja holografiolla. [38, s. 265–275]

5. LIIMOJEN MERIVESISOVELLUKSET

Meriteollisuuden rakenteissa käytetään suuria määriä liimoja ja tiivistaineita. Kohteita ovat esimerkiksi veneet, laivat, öljynporauslautat ja telakat. [2, s. 1238] Tarkastelu keskitetään veneteollisuuteen ja offshore-rakenteisiin. Offshore-rakenteilla tarkoitetaan esimerkiksi öljyn- ja kaasunporaukseen liittyvää valtamerikalustoa [39, s. 133]. Myös merellä sijaitsevat tuulivoimalat, vedenalaiset putket, satamat ja laiturit voidaan lukea offshore-rakenteiksi [21, s. 48]. Yleisimpiä vesijoneuvokohteisiin käytettyjä materiaaleja ovat kuitulujitekomiittiit, kuten hiilikuitulujitteinen epoksi ja ”lasikuitu”, eli lasikuitumaton ja polyesterihartsin yhdistelmä. Lasikuitukomiittiit ovat suosittuja edullisuutensa vuoksi. Molemmilla materiaaleilla on myös hyvä muotoilun vapaus ja korroosionsietokyky. [2, s. 1238]

5.1 Veneet

Veneissä liimaliitoksia on esimerkiksi sisäosissa, laipiossa (sisäinen tukirakenne), rungossa sekä rungon ja kannen liitoksissa. Niille tyypillisiä rasiussuuntia nähdään kuvassa 16. Harrasteveneissä erityisesti laipion liimaukset sekä kannen ja rungon liitokset ovat oleellisia. [2, s. 1242]



Kuva 16: Tyypillisiä liimaliitoksia ja niiden kuormitussuuntia veneissä [10, s. 389].

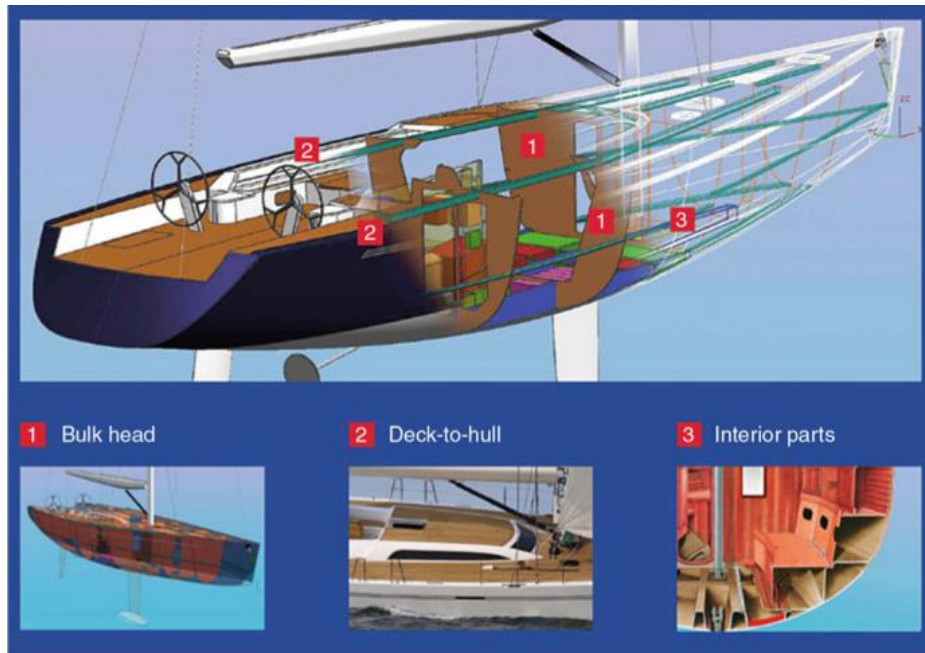
Yhä useammin laipio kiinnitetään runkoon liimaamalla. Liima levitetään runkoon ja laipio nostetaan sen päälle ohjureiden avulla (kuva 17). Laipio on yleisimmin

vaneria tai kerroskomposiittia. Tähän tarkoitukseen käytetään nykyisin metakrylaattiliimaa sen riittävän hyvien ominaisuuksien ja pienten pintakäsittelyvaatimusten vuoksi. Myös kaksikomponenttisia epoksiliimoja käytetään. Rungonvahvistimet voidaan laminoida tai liimata. Komposiittien ja teräksen lisäksi alumiini on yleinen rakennusmateriaali. [2, s. 1240–1242; 1, s. 237; 10, s. 387] Komposiitti- ja metalliosia voidaan yhdistää epoksiliimoilla, akryyleillä [36, s. 56] ja vinyylies-tereillä [40, s. 863].



Kuva 17: Liima levitetään veneen runkoon ennen laipion asettamista. Kuva *Plexus* [2, s. 1396].

Kansi kiinnitetään, kun veneen sisäosat ovat paikallaan. Tämä liitos on erittäin kriittinen, sillä kannen päälle voi tulla merkittävästi kuormaa. Siksi tarvitaan joustava polyuretaaniliima, jolla liitos saadaan vesitiiviiksi. Veneteollisuudessa liimaa tarvitaan myös veneen designiin liittyvissä osissa. Esimerkiksi ulkokanteen saatetaan liimata puisia listoja (kuva 18). Tähän tarkoitukseen käytetään usein vedenkestävää ja hyvin raot peittävää polyuretaaniliimaa. Tilkitsemiseen voidaan myös käyttää liimaa. Lisäksi veneiden ikkunat liimataan polyuretaaniliimoilla. Ikkunoiden kiinnityksessä pintojen esikäsittely ja liimapinnan paksuuden optimointi ovat tärkeitä. [2, s.1240–1244] Ikkunoiden liimasaumut joudutaan usein peittämään UV-säteilyltä, joka heijastuu vedestä vielä voimakkaammin, kuin maalla. Tähän tarkoitukseen voidaan käyttää keraamisia reunapaneeleja, läpinäkymättömiä maaleja tai mustaa pohjustusainetta [10, s. 395].

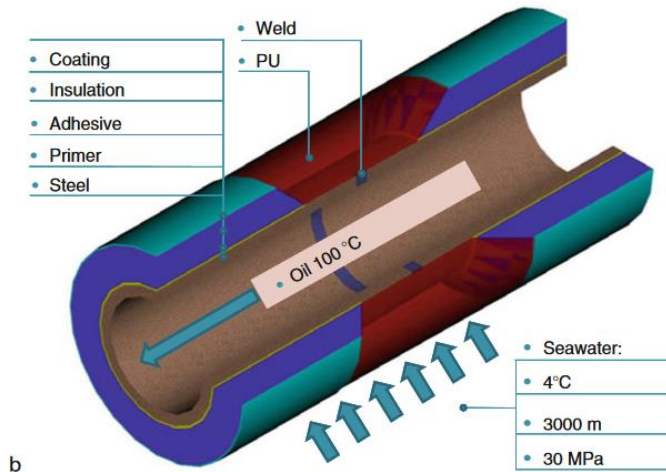


Kuva 18: Veneessä käytetään liimoja laipion, rungon, kannen ja sisäosien liitoksissa. Kuva Bostok [2, s.1395].

Kilpaveeneet valmistetaan usein lentoteollisuudessakin käytettävistä kerroskomposiittimateriaaleista. Joukkoon kuuluu esimerkiksi hiilikuitulujitteisia epoksikomposiitteja, veneen sisäosissa käytettäviä kennorakenteita sekä vaahtomateriaaleja. Kilpaveeneissä liimaliitokset liittyvät kerroskomposiittirakenteiden luomiseen ja osien liittämiseen toisiinsa. [2, s. 1245] Komposiitti- ja alumiinirakenteiden liimaus antaa mahdollisuuden tasaisesti jakautuneelle kuormalle rakenteessa [21, s. 48]. Kerroskomposiittirakenne valmistetaan liittämällä sisäosa ulkokuoreen kahden liimakerroksen avulla monen eri kovetusvaiheen kautta. Tähän tarkoitukseen käytettävät liimat ovat usein epoksikerroksia, jotka kostuttavat kennorakenteen. Kilpaveeneet ovat usein pidempiä kuin harrasteveneet, ja saatetaan valmistaa kahdessa osassa. Liimaliitos on tällöin erittäin pitkä ja täytyy tehdä erityisen huolella. Koko rakennetta lämmitetään vakuuolosuhteissa ja hyvin vanhenevista kestävästä epoksipastaa käytetään liimaukseen. Toinen kriittinen rakennesovellus ovat veneen mastorakenteet, jotka voivat olla yli 40 m pitkiä. [2, s.1245–1247]

5.2 Offshore-rakenteet

Öljynporauslautoilla liimausta käytetään esimerkiksi jäähdytysputkien ja palove-siputkien liittämiseen (kuva 19). Putket tehdään lasikuitu/epoksikomposiitista muutaman metrin mittaisina ja liitetään toisiinsa sisäkkäisliitoksella ja liimalla. [2, s. 1248]



Kuva 19: Vedenalaisen putken rakenne ja siihen kohdistuvat rasitukset [2, s. 1250].

Toinen runsaasti liimoja käyttävä offshore-sovellus ovat virtausputkien lämpöeristykset [2, katso 41, 42]. Lämmöneristysominaisuuksiensa vuoksi materiaalina käytetään usein epoksia, polyuretaania tai polypropeenaa. Usein materiaali täytetään ontoilla lasirakeilla, jotta syntyvä syntaktinen vaahto eristäisi lämpöä paremmin. Tämä päällyste liitetään teräsputkeen, jota pitkin öljy nousee merenalaisesta öljylähteestä porauslautalle. Yhdellä öljynporauslautalla saattaa olla satoja metrejä tällaista putkea, ja tukosten välttämiseksi nesteen lämpötilan pitäminen mahdollisimman tasaisena on tärkeää. Eristeet liitetään putkiin jo valmistusvaiheessa tehtaalla. Teräsputken pintaan lisätään ensin pulverista valmistettu korroosiosuoja, jonka päälle eristekerros lisätään. Öljynporauslautalla putket hitsataan yhteen juuri ennen asennusta. Hitsisauma peitetään usein polyuretaanilla. Tämä sovellus on erittäin vaativa, sillä se vaatii liimamateriaalilta yhteensopivuutta teräksen ja eristekerroksen kanssa, erittäin nopeaa polymerisaatiokykyä sekä hyviä termisen väsymisen ominaisuuksia ja kosteudenkestokykyä. [2, s.1249]

5.3 Potentiaaliset liimoilla korvattavat sovellukset

Offshore-rakenteissa on potentiaalisia kohteita, joita voitaisi korvata liimaamalla. Esimerkiksi ilmoitustauluja, metalliputkien tukikiinnikkeitä, matalapaineputkia, tukipylväitä, kannen pinnoituksia, väliseinien tukikehikoita ja välilevyjä voitaisi liimata kuormankantokyvyn nostamiseksi [2, katso 43].

Joissakin offshore-kohteissa hitsaus ei ole turvallisuussyistä sallittua ja liimausta voitaisi käyttää laitekoonpanoissa tai teräsrakenteiden korjauksissa. Nämä kohteet vaativat kuitenkin liimalta todella hyvää liitoskestävyyttä kosteassa ympäristössä ja pintojen esikäsitteilymahdollisuudet ovat rajatut. [2, katso 44] Hitsausliitosten korvaaminen liimauksella mahdollistaa jäännösjännitysten eliminoinnin, vähentää rakenteiden muokkautumista ja parantaa niiden väsymiskäytettyymistä [21, s. 48].

Kuten liimauksessakin, hitsausliitoksen ongelmat liittyvät usein epäpuhtauksien läsnäoloon. Lisäksi haasteena on metallin raekoon kontrollointi, hitsisauman mahdollisesti riittämätön raonpeittokyky, kappaleiden hitsautuminen vinoon sekä haurastumiseen ja jäännösjännityksiin liittyvä hitsiliitoksen halkeilu. [38, s. 150, 216] Liimaamalla myös välttyttäisi kuumatekniikoilta ja liitoksen suunnittelun tarve vähenisi, sillä liimaliitos voi olla joustava [10, s. 257]. Hitsauksen korvaamista liimauksella on tutkittu paljon ja käytetään paljon esimerkiksi autoteollisuudessa. Tutkimuksissa on voitu osoittaa, että liimaliitos voi kestää hitsausliitosta (varsinkin pistehitsattua liitosta) paremmin väsyttävää ja staattista kuormitusta kokevissa liitoksissa. Liimaliitoksen voidaan ennustaa kestävän erityisen hyvin, jos liimattu pinta-ala on suuri. [45]

Kasvavilla uusiutuvan energian markkinoilla myös mereltä kerättävän tuulivoiman, vuorovesivoiman sekä aaltovoiman kalustot tulevat tarvitsemaan liimoja esimerkiksi turbiinisiipiin ja suurimpana haasteena tulee näissä sovelluksissa olemaan liiman ja liimapinnan pitkäaikainen kestävyys [2, s.1260]. Tuulivoiman käytön voidaan ennustaa kasvavan ja tällöin yhä suurempien ja lujuutta vaativien

turbiinisiipiratkaisujen saapuvan markkinoille. Liimojen käyttö tällä alueella lisääntyy. Liimaliitosten saattaminen mallinnusohjelmiin keventäisi liitossuunnittelun taakkaa ja tällä hetkellä tapauskohtaisesti haettavia luparatkaisuja. [24, s. 13] Tutkimustyön ja kasvavan teollisuustoiminnan myötä maapallon arktisilla alueilla tarvitaan myös uusia ratkaisuja liitoksille, jotka kestävät hyvin kylmiä lämpötiloja ja jään päällä liikkumista veden sijaan [24, s. 3].

Laivanrakennusteollisuudessa liimojen käyttöönotto on ollut hitaampaa kuin muilla teollisuuden aloilla. Syitä tähän ovat esimerkiksi kosteuden tunnistettu heikentävä vaikutus liimaliitokselle, teräksen käyttö rakennusmateriaalina komposiittien tai alumiinin sijaan sekä maanpuolustuskohteiden rajoitteet syttyvyyden ja aineista vapautuvien kaasujen suhteen esimerkiksi sukellusveneissä. Liimoja hyväksytään hiljalleen osaksi meriteollisuutta esimerkiksi metallien, polymeerikomposiittien sekä toisistaan eroavien materiaalien yhdistämisessä. [21, s. 47; 1, s. 237] Metallikomposiittiliitoksissa voidaan käyttää hyväksi myös yhdistelmäliitoksia, joissa on liiman lisäksi käytetty esimerkiksi pultteja tai hitsausta [24, s. 5]. Myös lupalaitosten vaatimat käyttö lupaprosessit laivarakenteille voivat olla syynä liimauksen hitaaseen yleistymiseen.

Merivesisovelluksissa liimoja voidaan käyttää hyödyksi erityisesti rakenteiden painon vähentämiseksi ja täten veneissä ja laivoissa hyöty nähdään polttoainekulutuksen pienemisenä ja nopeampina aluksina. Näin säästetään rahaa ja aikaa niin tuotannossa, kuin rakenteiden ja ajoneuvojen käytössä. Lujitemuovien käyttö on yleistymässä laivateollisuudessa ja laminoinnin sijaan liimaaminen on vähemmän työvoimaa vaativa ratkaisu, ja sopii myös paremmin yleistyvien muottitekniikoiden käyttöön. Keskikokoinen telakka tuottaa vuosittain 60 tonnia hitsausjätettä, joten liimojen käyttö tältä kannalta on myös ympäristölle parempi ratkaisu. [21, s. 47; 10, s. 415]

Myös koko sovellusrakenteen materiaalien ja liimojen valinnassa osamotivaationa voi olla ajatus esimerkiksi laivojen tai veneiden yksinkertaisemmasta kiertettävyydestä tulevaisuudessa [24, s. 21]. Toisaalta vertailussa täytyy huomioida itse liimojen aiheuttamat ympäristörasitukset. Luonnonliimoista esimerkiksi

siimajalkaisten kiinnittymiseen käyttämissä liimoissa on erinomaisia kosteudenkesto-ominaisuuksia ja ne ovat ympäristölle harmittomampia. Vaikka niitä on haasteellisempi tuottaa teollisesti suuria määriä ja vesieliöistä saatavien liimojen huono tasalaatuisuus on tällä hetkellä yksi teollistamista rajoittava tekijä, luonnonliimoja tutkitaan paljon. Eliöiden liimoihin liittyviä entsyymimekanismeja ei tunneta vielä kovin hyvin, mutta ehkä tulevaisuudessa niitäkin voidaan hyödyntää liimausmenetelmissä ja uusien liimojen kehityksessä. [1, s. 88-94]

6. YHTEENVETO

Tässä työssä tutkimuskysymyksinä olivat:

1. Mitä vaatimuksia merivesiolosuhteet asettavat liimalle ja liimaliitokselle?
2. Millaisissa kohteissa liimausta käytetään vene-, laiva- ja offshore-sovelluksissa?

Vastaukset molempiin tutkimuskysymyksiin ovat laajoja. Merivesiolosuhteissa tärkeimmät vaatimukset sekä liimalle että liitokselle ovat kosteudenkestokyky ja hyvät väsymisenkesto-ominaisuudet. Liitoksen on lisäksi kestävä monipuolisesti staattista ja syklistä rasitusta sekä lämpötilavaihteluja. Liiman on sovellettava toisistaan poikkeavien materiaalien liimaamiseen. Myös mikrobien, suolapitoisuuden ja UV-säteilyn kestävyys sekä käyttöturvallisuus ovat tärkeitä kriteerejä. Yhä enemmän kiinnitetään huomiota myös liiman ympäristöystävällisyyteen. Yleensä liima on voitava asentaa liimattavalle pinnalle haastavissa olosuhteissa esimerkiksi sovelluksen kohteessa, jolloin asennuksen helppous on tärkeää. Liitoksen geometriat on suunniteltava niin, ettei siihen jää epäsuotuisia jännityksiä. Aina vaaditaan tarkoituksenmukainen pintojen esikäsitteily. Pintojen on oltava puhtaita ja liiman levityttävä liimattavalle pinnalle riittävän hyvin.

Veneteollisuudessa liimoja käytetään usein komposiitti- ja alumiinirakenteiden yhteen liittämiseen. Liimausta käytetään esimerkiksi laipion, rungon, kannen sekä puulistojen liittämässä. Laivateollisuudessa pyritään vähentämään aluksen painoa liimaamalla esimerkiksi pultti- ja hitsaussaumojia. Offshore-sovelluksissa voidaan liimata vedenalaisia putkia, eristeitä, tuulivoimaloiden lapojen osia sekä paljon kevyempiä rakenteita. Kevyemmällä rakenteilla tarkoitetaan esimerkiksi tukikiinnikkeitä, tukipylväitä, kehikoita ja ilmoitustauluja.

Uusia liimoja tulee markkinoille jatkuvasti, ja tuotevaihtoehtoja on tuhansia. Jopa saman liimatyyppin liimat voivat erota toisistaan merkittävästi, sillä liimoja yhdistellään toisiinsa sekä erilaisiin kemikaaleihin ja apuaineisiin. Tästä johtuen parhaiten soveltuvan liiman löytäminen voi olla haasteellista. Lisäksi asennuskohteessa vaikuttavia kuormia ja olosuhteita voi olla mahdoton ennustaa. Erityisesti

merivesi ja kostea ilmanala tuovat lisävaatimuksia liimattaville materiaaleille ja liimoille. Positiivista on, että liimoja tutkitaan ja kehitetään, ja niiden arvo teollisuuskohteissa kasvaa. Ekologisuuden ja talouden megatrendit ajavat kehitystä eteenpäin, ja liimojen kysyntä kasvaa yhä laajemmalla sovellusalueella. Ilmastonmuutokseen sekä luonnon ja ihmisen hyvinvointiin liittyvät eettiset kysymykset edesauttavat turvallisempien liimojen suosiota ja pääsyä markkinoille. Tulevaisuudessa luonnonliimojen tarttumismekanismeista voi olla hyötyä liimakehityksessä.

Tämän kandidaatintyö on yleiskatsaus siitä, mikä kaikki vaikuttaa liimaliitoksen kestävyteen merivesiolosuhteissa. Meriveteen soveltuvien hybridiliimojen kehityksestä tarvitaan lisää tietoa. Hitsausliitoksen korvaamisesta liimalla on tutkimustietoa jo 30 vuoden takaa, mutta kehitystä tarvitaan edelleen. Hyvin onnistunut hitsiliitos voi olla vahva, mutta liimauksella on väsymisen suhteen edullisia ominaisuuksia ja joustavuutta. Turvallisista liimoista voitaisi tehdä kirjallisuuskatsaus, sillä merivesisovelluksissa painottuvat sekä ympäristön että työntekijöiden hyvinvointi. Todettiin, että varsinkin epoksi-, MS-, nitrili- ja fenolihybridit ovat tärkeässä osassa uusien liimaratkaisujen kehityksessä. Liimareseptien yrityssalaisuudet monimutkaistavat tiedon löytämistä siitä, mihin merisovelluksissa käytettävien liimojen kehitys on suuntaamassa juuri nyt ja myös tästä aiheesta voitaisi tehdä erillinen kirjallisuuskatsaus. Tärkein ja monipuolisin liimatyyppi merisovelluksissa ovat epoksipohjaiset liimat. Työssä pohdittiin tutkimuskysymysten ohella myös liimakehityksen tulevaisuuden suuntauksia. Luonnonliimoilla voi tulevaisuuden liimakehityksessä olla suurempi osa kuin nyt ja niiden toimintamekanismeista voidaan oppia uutta. Hybridiliimoilla voidaan olettaa olevan tulevaisuudessa merkittävä asema vaativissa liimojen sovelluskohteissa.

LÄHDELUETTELO

- [1] W. Brockmann, P.L. Geib, J. Klingen, B. Schröder, Adhesive Bonding: Materials, Applications and Technology, Wiley-VCH, Weinheim, 2009.
- [2] L. Da Silva, A. Öchsner, R. Adams, Handbook of Adhesion Technology, Springer Berlin Heidelberg, Berliini, 2018.
- [3] A. J. Kinloch, Adhesion and adhesives: Science and technology, Chapman & Hall, London, 1987.
- [4] E. M. Petrie, Handbook of adhesives and sealants, McGraw-Hill, New York, 2000.
- [5] T. Lahtinen, Liimaliitosten käyttömahdollisuudet paperikoneessa, diplomityö, Tampereen teknillinen korkeakoulu, Tampere, 2000.
- [6] H. Brinson, Engineered materials handbook: vol 3, Adhesives and sealants, ASM International Handbook Committee, 1990.
- [7] S. Ebnasajjad, A. Landrock, Adhesives Technology Handbook, 3. edition, Elsevier, 2015. Saatavilla (11.2.2020): <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpATHE0004/adhesives-technology/adhesives-technology>
- [8] B. S. Maia, Study on the Effect of Surface Energy of Polypropylene/Polyamide12 polymer Hybrid Matrix Reinforced with Virgin and Recycled Carbon Fiber, University of Toronto, Toronto, 2017.
- [9] A. Hämäläinen, Liimausprosessi ja liitosten pitkäaikaiskestävyys, diplomityö, Tampereen teknillinen korkeakoulu, Tampere, 1998.
- [10] R.D. Adams, Adhesive Bonding: Science, technology and applications, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2005.
- [11] M. Szycher, Szycher's Handbook of Polyurethanes, 2. edition, CRC Press LLC, 2012. Saatavilla (16.2.2020): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/detail.action?docID=988755>.
- [12] F. Jones, M. Nichols, S. Pappas, Organic Coatings - Science and Technology, 4. edition. John Wiley & Sons, 2017. Saatavilla (28.2.2020): <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt011JHB01/organic-coatings-science/surface-mechanical-effects>
- [13] P. Atkins, Chemical bonding, Encyclopædia Britannica Inc., 2018. Saatavilla (28.2.2020): <https://www.britannica.com/science/chemical-bonding>
- [14] K.L. Mittal, Progress in Adhesion and Adhesives, Schrivener Publishing, 2015. Saatavilla (5.2.2020): <https://ebookcentral.proquest.com/lib/tampere/reader.action?docID=4043089>
- [15] S. Ding, Recent developments in ophthalmic drug delivery, Pharm. Sci. Technol Today 1, 1998, pp. 328–335.
- [16] J. Kuusipalo, M. Tuominen, M. Vähä-Nissi, Paper and Paperboard Converting, 2. edition, Gummerus Oy, Jyväskylä, 2008.
- [17] F.H. Chung, Journal of Applied Polymer Science (42): 1319, 1991.

- [18] S. Abbott, Adhesion Science- Principles and Practice, DEStech Publications Inc., Lancaster, 2015.
- [19] A. J. Kilnoch, Journal of Materials Science 15: 2141, 1980.
- [20] A. Vashchuk, A. Fainleib, O. Starostenko, D. Grande, Application of ionic liquids in thermo-setting polymers: Epoxy and cyanate ester resins, Express Polymer Letters. vol 12, no 10, October 2018, pp. 898–917.
- [21] E.M. Petrie, Adhesives in the Marine Industry, Metal Finishing, vol. 111, no. 6, November 2013, pp. 47–49.
- [22] R. Housh, Liimasaumojen tutkiminen – Liimat, Valtion teknillinen tutkimuskeskus, tiedote 482, Espo, 1985.
- [23] R. P. Pohanish, Sittig's Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens, 4. painos, William Andrew Publishing, Noyes, 2002. Saatavilla (27.2.2020): <https://app.knovel.com/hotlink/toc/id:kpSHTHCCE1/sittigs-handbook-toxic/sittigs-handbook-toxic>
- [24] J. Weitzenböck, Adhesives in Marine Engineering, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, 2012.
- [25] J. Parameswaranpillai, N. Hameed, J. Pionteck, E. Woo, Handbook of Epoxy Blends, Springer International Publishing, 2017.
- [26] M. Sonnenschein, Polyurethanes: Science, Technology, Markets, and Trends, John Wiley & Sons, New Jersey, 2014.
- [27] T. Kinos., T. Hyypiä, E. Ahola, Esikäsitteilyjen vaikutus eri liimatyypeillä tehtyjen liitosten lujuuteen, Koneensuunnittelun raportti 76, Tampereen teknillinen korkeakoulu, Tampere, 1998.
- [28] Adhesive Materials Group, Polysulfide Packaging, 2015. Saatavilla (16.2.2020): <https://www.adhesivematerialsgroup.com/materials/sealants/polysulfides>
- [29] Optiseal, Butyl Adhesives, Butyl Tapes. Saatavilla (16.2.2020): <http://www.optiseal.com.au/butyl-adhesives>
- [30] E. M. Petrie, MS Polymers in “Hybrid” Sealants, The Adhesive and Sealant Council Inc., 2010. Saatavilla (29.2.2020): [https://www.adhesives.org/docs/default-document-library/hybrid_sealants_may2010-final-1\).pdf](https://www.adhesives.org/docs/default-document-library/hybrid_sealants_may2010-final-1).pdf)
- [31] K. G. Swift, J. D. Booker, Manufacturing Process Selection Handbook, Butterworth-Heinemann, Oxford, 2013. Saatavilla (28.2.2020): <http://search.ebscohost.com/login.aspx?direct=true&AuthType=cookie.ip.uid&db=nlebk&AN=486522&site=ehost-live&scope=site>
- [32] H. Dhieb, J. Buijnsters, K. Elleuch, J. P. Celis, Effect of relative humidity and full immersion in water on friction, wear and debonding of unidirectional carbon fiber reinforced epoxy under reciprocating sliding, Composites Part B: Engineering, vol. 88, 2015, pp. 240–252.
- [33] Shin-Etsu Silicone, Silane Coupling Agents, Japani, 2017. Saatavilla (28.2.2020): https://www.shinetsusilicone-global.com/catalog/pdf/SilaneCouplingAgents_e.pdf
- [34] R. Lacombe, Adhesion Measurement Methods: Theory and Practice, CRC Press, Boca Raton, 2006.
- [35] A. Messmer, Life cycle assessment of adhesives used in wood products, master's thesis, Swiss Federal Institute of Technology, Zurich, 2015.
- [36] D. Speth, Y. Yang, G. Ritter, Qualification of adhesives for marine composite-to-steel applications, International Journal of Adhesion and Adhesives, vol. 30, no. 2, March 2010, pp. 55–62.

- [37] DNV GL, Class Programme Type approval DNVGL-CP-0086: Adhesive systems, March 2016. Saatavilla (2.4.2020): <https://rules.dnvgl.com/docs/pdf/DNVGL/CP/2016-03/DNVGL-CP-0086.pdf>
- [38] D. Brandon, W. D. Kaplan, Joining Processes: An Introduction, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 1997.
- [39] C. Hellio, D. Yebra, Advances in Marine Antifouling Coatings and Technologies - 6.2 Operational and Structural Aspects, Woodhead Publishing, 2009. Saatavilla (6.2.2020): <https://app.knovel.com/hotlink/pdf/id:kt006KCJL1/advances-in-marine-antifouling/operational-structural>
- [40] D. Burlovic, A. Milat, M. Balunovic, D. Frank, E. Kotsidis, I.G. Kouloukouras, N. Tsouvalis, Finite element analysis of composite-to-steel type of joint for marine industry, Weld World, vol. 60, 2016, pp. 859–867.
- [41] F. M. Pattee, F. Kopp, Impact of electrically heated systems on the operation of deep-water subsea oil flow lines. OTC 11894, Houston, 2000.
- [42] A. B., Hansen, C. Rydin, Development and qualification of novel thermal insulation systems for deep-water flow lines and risers based on polypropylene, OTC 12141, Houston, 2002.
- [43] M. J. Cowling, A review of adhesive bonding for offshore structures, HSE report, OTO 96 030, 1997.
- [44] M. Bordes, Aging of adhesive joints in a marine environment for offshore applications, master's thesis, INSA Lyon (in French), 2009.
- [45] S. Smith, J. Vrenken, T. van der Veldt, Structural performance of adhesive and weld-bonded joints in AHSS. Weld World, vol 57, February 2013, pp. 147–156. Saatavilla (10.3.2020): <https://doi-org.libproxy.tuni.fi/10.1007/s40194-012-0006-2>