Tampereen yliopisto

Aaro Pihlajamäki

ULTRAVIOLETTISÄTEILYLLÄ KOVETTUVIEN LIIMOJEN KOVETUSPROSESSI

Kandidaatintyö
Tekniikan ja luonnontieteiden tiedekunta
Tarkastaja: TkT Mikko Huttunen
Huhtikuu 2025

TIIVISTELMÄ

Aaro Pihlajamäki: Ultraviolettisäteilyllä kovettuvien liimojen kovetusprosessi
Kandidaatintyö
Tampereen yliopisto
Tekniikan ja luonnontieteiden kandidaattiohjelma
Huhtikuu 2025

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli optimoida ultraviolettisäteilyllä kovettuvan liiman kovetusprosessia lääketieteellisen sensorikomponentin (korvalehtianturin) valmistuksessa. Työn lähtökohtana oli käytössä oleva UV-kovetusmenetelmä, jossa tavoitteena oli löytää prosessin tehokkuutta ja laatua parantavia tekijöitä. Tutkimuksessa keskityttiin erityisesti kahden erilaisen valonlähteen, perinteisen elohopeahöyrylampun sekä modernin UV-LED-lampun vertailuun. Lisäksi pyrittiin löytämään optimaalinen valotusaika, jolla saavutetaan mahdollisimman vahva ja luotettava liimasauma lyhimmässä mahdollisessa ajassa.

Tutkimuksen aluksi mitattiin molempien valonlähteiden emissiospektrit sekä käytetyn UV-liiman absorptiospektri. Spektrimittauksia vertailemalla arvioitiin valonlähteiden soveltuvuutta ja tehokkuutta liiman kovettamiseen. Mittaustulokset osoittivat selkeitä eroja valonlähteiden välillä. LED-lampun emissiospektri kohdistui lähes yksinomaan aallonpituuksille, jotka olivat liiman absorptiolle ja sitä kautta kovetusreaktiolle optimaalisia. Sen sijaan elohopeahöyrylampun emissiospektrissä esiintyi runsaasti myös ylimääräisiä aallonpituuksia, joita liima ei pystynyt hyödyntämään tehokkaasti. Tämä ylimääräinen säteily on hukkaenergiaa, joka vähentää prosessin spektritehokkuutta sekä lisää energiankulutusta ja lämmöntuottoa.

Spektrianalyysien lisäksi tutkimuksessa valmistettiin suuri joukko käytännön testinäytteitä, joissa sensorin emitterikomponentti liimattiin valmistusprosessin mukaisesti suojatyynyyn. Näytteet altistettiin molemmilla valonlähteillä useille eri valotusajoille laajalla aikavälillä, mikä mahdollisti kattavan vertailun valotusajan vaikutuksista liiman mekaanisiin ominaisuuksiin ja sen kestävyyteen.

Näytteille suoritettiin irrotuslujuustestejä, joiden avulla selvitettiin, kuinka hyvin ja nopeasti liima kovettui erilaisilla valotusajoilla. Irrotuslujuustestien tulokset osoittivat, ettei valonlähteiden välillä ollut merkittäviä eroja saavutetussa kovettumisnopeudessa tai liimauksen lopullisessa mekaanisessa lujuudessa. Molemmilla valonlähteillä saavutettiin kestävä liitos jo suhteellisen lyhyillä valotusajoilla, eikä pidempien valotusaikojen havaittu enää merkittävästi parantavan liitoksen lujuutta.

Vaikka valonlähteiden välillä ei ilmennyt merkittäviä eroja suoranaisesti liitoksen kestävyydessä tai kovettumisen nopeudessa, LED-lamppu osoittautui kokonaisuutena houkuttelevammaksi vaihtoehdoksi kuin perinteinen elohopeahöyrylamppu. LED-lampun keskeisinä etuina ovat merkittävästi parempi energiatehokkuus, ympäristöystävällisyys ja huomattavasti pidempi käyttöikä. Lisäksi LED-teknologia tuottaa selvästi vähemmän lämpöä, mikä vähentää lämpövaurioiden riskiä herkkien sensorikomponenttien valmistuksessa. Näiden teknologisten ja ympäristöön liittyvien hyötyjen perusteella UV-LED-valonlähde on kokonaisuutena parempi ratkaisu UV-liiman kovettamiseen. Tulevaisuudessa LED-valonlähteiden käyttöä olisi suositeltavaa edistää myös muissa UV-kovetukseen perustuvissa teollisissa sovelluksissa tehokkuuden, turvallisuuden ja ympäristöystävällisyyden parantamiseksi.

Avainsanat: UV-liima, UV-kovetus, valotusaika, elohopeahöyrylamppu, UV-LED

Tämän julkaisun alkuperäisyys on tarkastettu Turnitin OriginalityCheck -ohjelmalla.

ABSTRACT

Aaro Pihlajamäki: The Curing Process of UV-Curable Adhesives
Bachelor's thesis
Tampere University
Bachelor's Programme in Engineering and Natural Sciences
April 2025

The aim of this Bachelor's thesis was to optimize the curing process of an ultraviolet-curable adhesive used in the manufacturing of a medical sensor component (ear-lobe sensor). The work focused on improving an existing UV-curing method by identifying factors that could enhance the efficiency and quality of the curing process. In particular, this study compared two different types of UV light sources: a traditional mercury vapor lamp and a modern UV-LED lamp. Additionally, we determined the optimal exposure time required to achieve the strongest and most reliable adhesive joint in the shortest possible time.

Initially, emission spectra of both UV light sources and the absorption spectrum of the selected UV-curable adhesive were measured. By analyzing and comparing these spectra, the suitability and effectiveness of each light source for the adhesive curing process were evaluated. The spectral analysis showed clear differences between the two light sources: the UV-LED emission spectrum closely matched the absorption spectrum of the adhesive, effectively providing wavelengths ideal for initiating polymerization and thus optimizing the curing reaction. Conversely, the mercury vapor lamp emitted a broader range of wavelengths, including many unnecessary ones not effectively absorbed by the adhesive. This additional, unabsorbed radiation represents wasted energy, reducing spectral efficiency and increasing both energy consumption and heat generation.

In addition to the spectral analyses, several practical test samples were prepared by bonding the emitter component of the sensor to its protective cushion in accordance with the actual manufacturing procedure. The samples were subjected to a wide range of exposure times with both light sources, enabling a comprehensive assessment of how exposure duration influenced the mechanical properties and durability of the adhesive bond.

Peel-strength tests were performed to evaluate curing effectiveness and adhesive strength. The results indicated no significant differences between the mercury vapor lamp and UV-LED regarding curing speed or mechanical strength. Additionally, increasing the exposure time beyond a relatively short threshold did not further enhance the joint strength significantly.

Although no notable differences were found between the two light sources regarding curing speed or bond durability, the UV-LED proved to be an overall more attractive option. Key advantages of UV-LED technology include significantly better energy efficiency, environmental friendliness, and reduced heat generation, which minimizes thermal damage risks when manufacturing sensitive sensor components. Additionally, UV-LED lamps do not contain environmentally harmful substances, such as mercury, and therefore present a safer and more sustainable alternative.

Due to these technological and environmental benefits, UV-LED technology was concluded to be the superior choice for curing UV-curable adhesives. Consequently, the use of UV-LED technology is recommended for broader adoption in other industrial UV-curing applications, where enhanced efficiency, safety, and environmental sustainability are increasingly important goals.

Keywords: UV adhesive, UV curing, exposure time, mercury vapor lamp, UV-LED

The originality of this thesis has been checked using the Turnitin OriginalityCheck service.

TEKOÄLYN KÄYTTÖ TÄSSÄ TYÖSSÄ

Opinnäytteessäni on käytetty tekoälysovelluksia:

☐ Ei
☒ Kyllä

Ilmoitukseni mukaan olen käyttänyt opinnäytteessäni tutkielmaprosessin aikana seuraavia tekoälysovelluksia:

Sovellus	Versio
ChatGPT	4o
ChatGPT	4.5

Tekoälyn käyttötarkoitus

Opinnäytteessäni tekoälyä on käytetty ensisijaisesti lähteiden etsintään ja niiden sisällön nopeaan tarkasteluun. Lisäksi tekoälyn avulla on haettu LaTeX-komentoja ja ohjeita TikZ-kuvien piirtämiseen. Tekoälyä on myös sovellettu tekstin sujuvuuden parantamiseen sekä mittaustulosten visualisointiin MATLAB-ohjelmiston avulla.

Riskien tiedostaminen

Olen tietoinen siitä, että olen täysin vastuussa koko opinnäytteeni sisällöstä, mukaan lukien osat, joiden tuottamisessa on hyödynnetty tekoälyä, ja hyväksyn vastuun mahdollisista tästä seuranneista eettisten ohjeiden rikkomuksista.

ALKUSANAT

Tämä kandidaatintyö on tehty yhteistyössä GE HealthCare Finlandin sekä Tampereen yliopiston fotoniikan tutkimusyksikön kanssa. Haluan kiittää GE HealthCaren puolelta kaikkia työhöni vaikuttaneita kollegoitani, erityisesti Akia, Juhaa ja Jania, jotka auttoivat minua suuresti mittauksissa ja näytekappaleiden valmistuksessa. Fotoniikan tutkimusyksiköstä haluan esittää erityiskiitokset ohjaajalleni Mikko Huttuselle hänen mielenkiinnostaan, arvokkaista neuvoistaan sekä kehitysideoistaan, joiden avulla pystyin parantamaan työni laatua ja syventämään ymmärrystäni aiheesta.

Kiitän myös opiskelukavereitani kaikesta tuesta ja yhteisistä opiskeluhetkistä kampuksella. Erityiskiitos Vertti Aallolle, joka joulun pyhinä kirjoitti minulle koodin, jonka avulla sain irrotuslujuusmittausten datan käytettävään muotoon.

Lopuksi haluan kiittää kaikkia läheisiäni — olette erittäin tärkeitä.

Tampereella, 12. huhtikuuta 2025

Aaro Pihlajamäki

SISÄLLYSLUETTELO

1. Johdanto 1
2. Työn teoreettinen tausta 2
2.1 Ultraviolettisäteily ja sen käyttö teknologisissa sovelluksissa 2
2.2 Liiman rakenne ja kovettuminen mikroskooppisella tasolla 3
2.3 Valonlähteet ja niiden merkitys liiman kovettumisessa 8
2.4 Jännitys-venymäkäyrä 13
3. Työssä suoritetut mittaukset 15
3.1 Valonlähteiden emissio ja liiman absorptio 15
3.2 Näytekappaleiden valmistus 16
3.3 Irrotuslujuustesti kovettumisen mittarina 17
4. Tulosten analyysi. 18
4.1 Emissiospektrit, absorptiospektri sekä niiden päällekkäisyys. 18
4.2 Liiman jännitys-venymäkäyrä ja murtolujuus 23
5. Yhteenveto 27
Lähteet 29

LYHENTEET JA MERKINNÄT

A	absorptanssi
A_c	poikkipinta-ala
δ	kokonaisvenymä
E_g	johtavuus- ja valenssivyön välinen energiaero
ϵ	suhteellinen venymä
F	voima
h	Planckin vakio
c	valon nopeus tyhjiössä
I_0	elohopeahöyrylampun emissiospektrin intensiteetti
I	fotoinitiaattori
I^*	virittynyt fotoinitiaattori
I_t	liiman läpäisevän valon transmissiointensiteetti
L	pituus
λ	aallonpituus
M	akrylaattimonomeeri
O	akrylaattioligomeeri
$R^\bullet$	vapaa radikaali
R_1	radikaalien muodostumismekanismiin vaikuttava fotoinitiaattorin substituentti
R_2	fotoinitiaattorin absorptiokykyä säätelevä substituentti
σ	jännitys
σ_B	katkeamislujuus
σ_U	murtolujuus
σ_Y	myötöraja
T	transmittanssi
UV-liima	ultraviolettisäteilyllä kovettuva liima
UV-säteily	ultraviolettisäteily

1. JOHDANTO

Teollisuuden sovelluksissa, kuten elektroniikan valmistuksessa, on perinteisesti käytetty kaksikomponenttiliimoja. Kaksikomponenttiliimat koostuvat kahdesta erikseen säilytettävästä aineesta, jotka sekoitetaan keskenään juuri ennen liimausta. Sekoitus käynnistää kemiallisen reaktion, jonka seurauksena liima kovettuu [1, s. 38–40]. Menetelmän haittana on liimaukseen käytettävän työskentelyajan rajallisuus sekoituksen jälkeen sekä usein pitkä kovettumisaika, mikä hidastaa tuotantoprosessia ja kasvattaa kustannuksia.

Viime vuosina kaksikomponenttiliimat ovat saaneet rinnalleen vaihtoehtoisia liimatyyppejä, kuten ultraviolettisäteilyllä kovettuvia liimoja. Nämä UV-liimat sisältävät fotoinitiaattoreita, jotka aktivoituvat ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta ja käynnistävät kemiallisen polymerisaatioreaktion, jonka seurauksena nestemäinen liima kovettuu nopeasti kiinteäksi. UV-kovetuksen etuina ovat prosessin nopeus, alhainen energiankulutus, hyvä turvallisuus sekä edullinen laitteisto. Erityisesti ohuiden ja herkkien materiaalien liittämiseen UV-kovetus soveltuu paremmin kuin perinteinen lämmöllä tapahtuva kovetus, sillä se minimoi lämpövaurioiden ja muodonmuutosten riskit. [2]

Tämän kandidaatintyön motivaationa oli kehittää UV-liiman kovetusprosessia optimoimalla sen valotusaikaa ja hyödyntämällä moderneja LED-pohjaisia UV-valonlähteitä. Työssä vertaillaan perinteisen elohopeahöyrylampun sekä UV-LED-lampun käyttöä lääketieteessä hyödynnettävän korvalehtianturin valmistusprosessissa. Tavoitteena työssä oli selvittää, miten eri valonlähteiden ominaisuudet ja valotusajat vaikuttavat työssä käytetyn liiman kovettumisnopeuteen ja mekaaniseen kestävyyteen ja siten löytää optimaaliset olosuhteet, joilla saavutetaan mahdollisimman vahva ja laadukas liitos lyhyimmässä mahdollisessa ajassa. Tulokset tarjoavat arvokasta tietoa UV-kovetuksen kannattavuudesta ja tehokkuudesta, mikä auttaa optimoimaan liimausprosesseja myös muissa sovelluksissa, joissa tarvitaan nopeaa ja energiatehokasta liimausta.

Luvussa 2 esitellään työn kannalta keskeinen teoria, johon kuuluu UV-liiman kemiallinen rakenne sekä käytettyjen UV-valonlähteiden toimintaperiaatteet. Luvussa 3 kuvataan työssä käytetyt mittausmenetelmät ja havainnollistetaan tutkittavaa korvalehtianturia. Luvussa 4 analysoidaan mittausten tuloksia ja arvioidaan niiden perusteella liiman kovettumisen onnistumista sekä valotusajan merkitystä. Lopuksi luvussa 5 kootaan yhteen työn tärkeimmät tulokset sekä esitetään johtopäätökset.

2. TYÖN TEOREETTINEN TAUSTA

Tässä luvussa käsitellään työn kannalta keskeisimpiä teoreettisia lähtökohtia. Tarkastelu alkaa yleiskatsauksella ultraviolettisäteilystä, minkä jälkeen käsitellään tämän avulla kovettuvan liiman rakennetta sekä kovettumisprosessia molekyylitasolla. Seuraavaksi siirrytään tutkimaan, minkälainen merkitys ultraviolettisäteilyä tuottavalla valonlähteellä on liiman kovettumisessa. Lopuksi tarkastellaan aineen mekaanisia ominaisuuksia ja tutustutetaan lukija jännitys-venymäkäyrän merkitykseen. Jännitys-venymäkäyrä on tärkeä työkalu tutkittaessa materiaalin kestävyyttä irrotuslujuustestien avulla.

2.1 Ultraviolettisäteily ja sen käyttö teknologisissa sovelluksissa

Ultraviolettisäteily on sähkömagneettisen säteilyn muoto, joka sijoittuu sähkömagneettisessa spektrissä röntgensäteilyn ja näkyvän valon aallonpituuksien väliin. Ultraviolettisäteilyn aallonpituusalue kattaa välin 100–400 nm, ja tämä väli jaetaan usein vielä pienempiin osiin: UVA- (320–400 nm), UVB- (280–320 nm) ja UVC-säteilyyn (200–290 nm). Lisäksi aallonpituuskaistaan 100–200 nm viitataan usein termillä syvä-UV-säteily (engl. Deep UV). Sähkömagneettisen säteilyn energia kasvaa aallonpituuden lyhentyessä, minkä vuoksi ultraviolettisäteilyn alaluokista syvä-UV-säteily on energiatasoltaan korkein, kun taas UVA-säteily sisältää alaluokista vähiten energiaa. [2, s. 1–2] Taulukossa 2.1 on esitetty sähkömagneettisen säteilyn spektri ja siihen sisältyvät UV-säteilyn alaluokat.

UV-säteilyn korkea energia tekee siitä tehokkaan työkalun esimerkiksi liiman kovettumisprosessin käynnistämiseen [3]. Voimakkaasti ionisoiviin gamma- ja röntgensäteilyihin verrattuna UV-säteily on myös selkeästi turvallisempi vaihtoehto [3]. Muun muassa näistä syistä keinotekoiset UV-lamput ovat teollisuuden sovelluskohteissa erittäin tärkeitä UV-säteilyn lähteitä [2, s. 1–16].

Tässä työssä käytetään kahta eri UV-valonlähdettä, jotka molemmat emittoivat UVA-säteilyä. Kyseisiä valonlähteitä tarkastellaan yksityiskohtaisemmin luvussa 2.3. UVA-säteilyn käyttö liiman kovetuksessa on perusteltua, sillä monet väliaineet, kuten työn mittauksissa yhteen liimattavat kappaleet, eivät juurikaan päästä lävitseen sitä lyhyempiä aallonpituuksia. Lyhyempiin aallonpituuksiin verrattuna UVA-säteily läpäisee liiman ja valonlähteen välissä olevan materiaalin tehokkaammin, mikä on ratkaisevaa liiman kovettumisen onnistumiselle [2, s. 1–16].

Taulukko 2.1. *Sähkömagneettisen säteilyn spektri sekä UV-säteilyn spektri (aallonpituusalueiden suuruusluokat nanometreinä). Mukailtu lähteestä [2, s. 2].*

Sähkömagneettinen spektri

Gamma	Röntgen	UV	Näkyvä	Infrapuna	Mikroaallot	Radioaallot
0.001	0.1–10	100–400	400–700	700–2000	10^6	10^9

UV-spektri

Syvä-UV	UVC	UVB	UVA
100–200	200–280	280–320	320–400

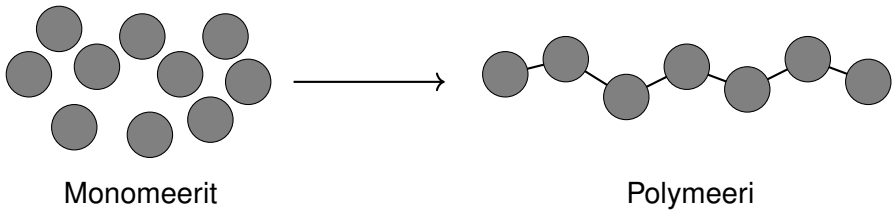
UV-säteilyn käyttö liiman kovettamisessa tarjoaa merkittäviä etuja perinteisiin menetelmiin verrattuna. Näihin kuuluvat muun muassa liiman nopeampi kovettuminen, vähäisempi energiankulutus sekä mahdollisuus ohjata kovettumista tarkasti säätämällä esimerkiksi UV-säteilyn intensiteettiä tai valotusaikaa. Lisäksi UV-säteilyn käyttö vähentää liuotinpohjaisten kemikaalien tarvetta, mikä tekee siitä ympäristöystävällisemmän vaihtoehdon monissa sovelluksissa. [3]

2.2 Liiman rakenne ja kovettuminen mikroskooppisella tasolla

Ultraviolettisäteilyllä kovettuvan liiman kovettumisprosessin ymmärtämiseksi on ensin tarkasteltava liiman rakennetta mikroskooppisella tasolla. Tämän jälkeen on helpompi ymmärtää, kuinka aluksi nestemäisessä muodossa oleva liima kovettuu UV-valon vaikutuksesta. Tässä alaluvussa käydään ensin läpi liiman rakennetta, jonka jälkeen siirrytään kovettumisprosessin tarkasteluun.

Ultraviolettisäteilyllä kovettuvan liiman rakenne

Ultraviolettisäteilyllä kovettuvat liimat eli UV-liimat ovat rakenteeltaan nestemäisiä orgaanisten yhdisteiden seoksia, hartseja, jotka kovettuvat ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta kemiallisten polymerisaatioreaktioiden tuloksena [3]. Polymerisaatiossa pienet molekyylit nimeltään monomeerit liittyvät yhteen muodostaen pitkäketjuisia molekyylejä, joita kutsutaan polymeereiksi. Polymeerit koostuvat toistuvista rakenneyksiköistä, jotka ovat peräisin monomeereista (kuva 2.1) [4]. Polymerisaatioprosessissa syntyneiden vahvojen sidosten seurauksena nestemäinen hartsi kovettuu kiinteäksi [5]. Nämä sidokset ovat yleensä kovalenttisia, mutta on tärkeää huomata, että niin kutsutuissa supramolekulaarisissa polymeereissä monomeerit voivat liittyä toisiinsa myös ei-kovalenttisten vuorovaikutusten, kuten vetysidosten tai van der Waals -voimien, avulla [6].



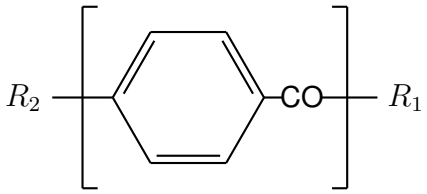
Kuva 2.1. *Yksinkertaistettu havainnekuva polymerisaatiosta. Perinteisessä polymerisaatiossa monomeerit kiinnittyvät toisiinsa kovalenttisin sidoksin muodostaen pitkiä polymeeriketjuja.*

UV-liimoilla on erilaisia kovettumismekanismeja, jotka riippuvat hartsin kemiallisesta rakenteesta. Useimmiten UV-liimauksessa käytettävät hartsit ovat kationi- tai radikaalipolymerisaatioon perustuvia hartseja [3]. Näiden menetelmien keskeinen ero liittyy siihen, miten polymerisaatioketjun muodostuminen saa alkunsa: kationipolymerisaatiossa reaktion käynnistävät positiivisesti varatut kationit [2, s. 149–172] kun taas radikaalipolymerisaatiossa niin kutsutut vapaat radikaalit [2, s. 17–45]. Työn teoriaosassa tarkastellaan radikaalipolymerisaatioon perustuvia hartseja, joiden ominaisuuksia tutkittiin myös kokeellisessa osuudessa.

Radikaalipolymerisaatioon perustuvat UV-liimat ovat useimmiten synteettisiä akrylaattipohjaisia hartseja [3]. Akrylaatit ovat kemiallisia yhdisteitä, jotka sisältävät erilaisia estereitä, suoloja ja konjugoituja emäksiä [7, s. 35]. Akrylaattipohjaiset hartsit koostuvat yleensä kolmesta pääkomponentista: fotoinitiaattoreista, akrylaattimonomeereista sekä akrylaattioligomeereista [3]. Jokaisella pääkomponentilla on tärkeä rooli radikaalipolymerisaatioprosessissa, jota tarkastellaan seuraavaksi.

Ultraviolettisäteilyllä kovettuvan liiman kovettumisprosessi

Radikaalipolymerisaatioprosessi voidaan jakaa neljään eri vaiheeseen: käynnistykseen, ketjun kasvattamiseen, ketjunsiirtoon ja lopetukseen. Ensimmäisessä vaiheessa, eli prosessin käynnistyksessä, fotoinitiaattorit tuottavat vapaita radikaaleja absorboimalla ultraviolettisäteilyä. Fotoinitiaattorit ovat kemiallisia yhdisteitä, kuten aryyliketoniryhmiä (kuva 2.2), jotka absorboivat tehokkaasti UV-säteilyn tuottamia aallonpituuksia. [2, s. 17–22] Vapaat radikaalit ovat puolestaan hiukkasia, joilla on uloimmalla elektronikuorellaan vähintään yksi pariton elektroni [3]. Tämä tekee niistä erittäin reaktiivisia ja epästabiileja. Ne pyrkivät saavuttamaan vakauden reagoimalla nopeasti ympäröivien stabiilien molekyylien kanssa ja vastaanottamalla niiden elektroneja. Tämä prosessi käynnistää ketjureaktion, minkä vuoksi vapaat radikaalit soveltuvat hyvin polymerointiprosesseihin. [8]

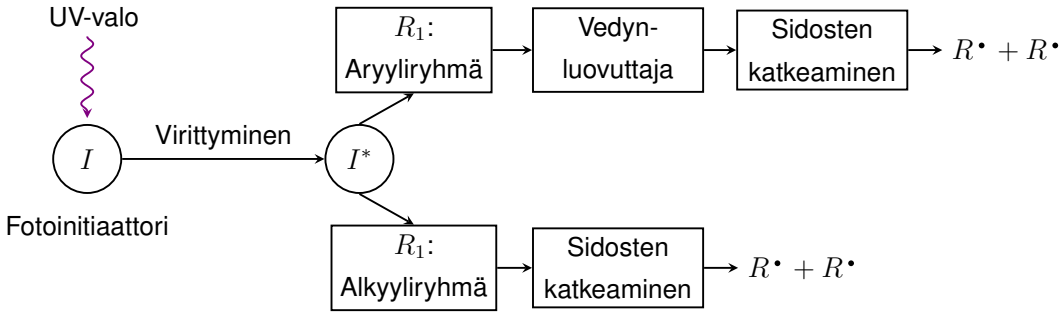


Kuva 2.2. *Aryyliketoniryhmä, jossa R_1 ja R_2 ovat substituentteja. R_1 vaikuttaa vapaita radikaaleja muodostavan mekanismin tyyppiin, kun taas R_2 vaikuttaa fotoinitiaattorin valon absorptiokykyyn määräten aallonpituuden, jolla molekyyli aktivoituu [2, s. 18–19]. Kuva on mukailtu lähteestä [2, s. 18].*

Fotoinitiaattorin absorboidessa UV-säteilyä se virittyy korkeammalle energiatilalle. Jos fotoinitiaattorin substituenttina R_1 on käytetty alkyyliryhmää, virittyneen tilan energia on riittävä katkaisemaan molekyylin sidoksia muodostaen kaksi vapaata radikaalia. Jos taas substituenttina on käytetty aryyliryhmää, UV-valon energia ei riitä sidosten katkaisuun. Tällöin fotoinitiaattori jää virittyneeseen tilaan, kunnes se reagoi vedynluovuttajamolekyylin kanssa muodostaen myös tässä prosessissa kaksi vapaata radikaalia. Radikaalien muodostumista voidaan kuvata reaktioyhtälöllä

$$I \text{ (fotoinitiaattori)} + UV \rightarrow R^{\bullet} \text{ (vapaa radikaali)},$$

jossa vapaan radikaalin paritonta elektronia on merkitty pisteellä kirjaintunnuksen yläindeksinä. [2, 9]



Kuva 2.3. *Vaihekaavio vapaiden radikaalien muodostumisesta. Ultraviolettisäteilyn vaikutuksesta fotoinitiaattori virittyy ja tuottaa vapaita radikaaleja. Käytetystä substituentista R_1 riippuen radikaaleja voi muodostua kahdella eri mekanismilla.*

Kun vapaita radikaaleja muodostuu, ne alkavat reagoida hartsissa olevien akrylaattimonomeerien kanssa. Saadakseen parillisen määrän elektroneja, vapaa radikaali reagoi monomeerille tyypillisen $C = C$ -kaksoissidoksen kanssa. Reaktion seurauksena kaksoissidos katkeaa, jolloin yksi hiiliatomi sitoutuu radikaaliin, kun taas toiselle hiiliatomille jää pariton elektroni. Lopputuloksena syntyy reaktiivinen monomeeriradikaali. Tätä fotoinitiaattorin tuottamien vapaiden radikaalien reaktiota akrylaattimonomeerien kanssa voidaan

kuvata esimerkiksi reaktioyhtälöllä

$$R^{\bullet} + CH_2 = CHCOOR \rightarrow RCH_2C^{\bullet}HCOOR,$$

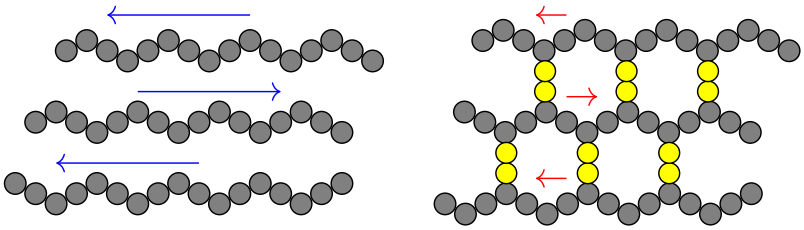
jossa $CH_2 = CHCOOR$ edustaa akrylaattimonomeeria ja $RCH_2C^{\bullet}HCOOR$ monomeeriradikaalia. Tämän reaktion tuloksena fotoinitiaattorin tuottama vapaa radikaali tulee osaksi reaktiivista monomeeria ja siten lukittuu kasvavaan polymeeriketjuun. Tähän päättyy polymerisaatioprosessin käynnistys, joka on polymerisaatioprosessin ainoa vaihe, johon tarvitaan UV-säteilyä. [2, s. 18–20]

Seuraavana polymerisaatioprosessissa on vuorossa ketjun kasvattamisvaihe, jossa reaktiiviset monomeeriradikaalit reagoivat joko akrylaattimonomeerien tai akrylaattioligomeerien kanssa [2, s. 21]. Oligomeeri on monomeeriyksiköistä muodostunut suhteellisen lyhyt ketju, jota ei voida vielä riittämättömän pituutensa vuoksi kutsua polymeeriksi [10]. Kasvattamisvaiheen reaktioiden tuloksena ketju kasvaa pidemmäksi reaktio kerrallaan. On tärkeää huomata, että vapaa radikaali pysyy ketjussa mukana koko ajan mahdollistamassa polymerisaation jatkumisen. Kasvattamisvaiheen reaktioita voidaan havainnollistaa reaktioyhtälöillä

$$RM^{\bullet} + M \rightarrow RM[M]_nM^{\bullet} \quad \text{tai} \quad RM^{\bullet} + O \rightarrow RM[M]_nM^{\bullet},$$

jossa $RM^{\bullet}$ kuvaa monomeeriradikaalia, M akrylaattimonomeeria ja O akrylaattioligomeeria. $RM[M]_nM^{\bullet}$ kuvaa polymeeriketjua, jossa alkuperäiseen monomeeriradikaaliin on liittynyt n määrä monomeeriyksiköitä, sisältäen siten myös mahdolliset oligomeeriliitokset. $M^{\bullet}$ kuvaa ketjun aktiivista päätä, jossa vapaa radikaali sijaitsee. [2, s. 18–21]

Monomeerien tavoin akrylaattioligomeerien tehtävä on muodostaa polymeeriketjuja, mutta oligomeereja käytetään hartseissa myös muista syistä. Oligomeerien käyttö polymerisaatioprosessissa perustuu niiden kykyyn täydentää monomeerien reaktiivisuutta ja mahdollistaa niin kutsuttujen ristisiltojen muodostuminen tehokkaasti. Ristisillat ovat polymeeriketjujen välille muodostuvia sidoksia, jotka yhdistävät ketjut kolmiulotteiseksi verkostoksi. Tämä sidosverkosto tekee polymeerirakenteesta mekaanisesti vahvemman sekä kemiallisesti kestävämmän esimerkiksi estämällä polymeeriketjujen liukumista toistensa suhteen. [2, 11] Ristisiltojen muodostuminen on esitetty kuvassa 2.4.



Kuva 2.4. *Havainnollistava kuva ristisiltojen muodostumisesta. Kuvassa vasemmalla on kolme polymeeriketjua, jotka voivat vapaasti liukua toistensa suhteen (siniset nuolet). Oikealla nämä ketjut ovat muodostaneet ristisiltoja keskenään estäen ketjujen vapaamman liikkeen (punaiset nuolet). Mukailtu lähteestä [11].*

Vaikka myös multifunktionaaliset (esimerkiksi useita kaksoissidoksia sisältävät) monomeerit voivat periaatteessa luoda ristisilloitetun verkoston, oligomeerit tarjoavat tähän prosessiin merkittäviä etuja. Ne sisältävät useita reaktiivisia ryhmiä, jotka voivat sitoutua useisiin ketjuihin ja muodostaa samalla pidempiä ja vakaampia rakenteita kuin monomeeripohjaiset verkostot. Tämä lisää entisestään lopputuotteiden mekaanista lujuutta, kemiallista kestävyyttä ja lämpöstabiilisuutta. Lisäksi oligomeerien suurempi molekyylipaino auttaa vähentämään polymerisaation aikana tapahtuvaa kutistumista, mikä parantaa materiaalin stabiilisuutta ja tekee prosessista hallittavamman. [2, 3, 11]

Polymerisaatioprosessin kolmannessa vaiheessa, eli ketjunsiirrossa, kasvava polymeeriketju reagoi vedynluovuttajamolekyylin kanssa. Tässä reaktiossa vetyatomi siirtyy polymeeriketjuun tarjoten näin ketjun vapaalle radikaalille elektronin. Vetyatomin vastaanottaminen pysäyttää polymerisaation kyseisessä ketjussa. Samassa yhteydessä vedynluovuttajamolekyylistä tulee niin kutsuttu luovuttajaradikaali sen menettäessä parillisen elektronimääränsä. Tämä luovuttajaradikaali voi reagoida uuden monomeerin kanssa ja käynnistää siten uuden polymeeriketjun synnyn. Ketjunsiirtoa voidaan kuvata reaktioyhtälöillä

$$RM_n^\bullet + DH \rightarrow RM_nH + D^\bullet \quad \text{ja} \quad D^\bullet + M \rightarrow DM^\bullet,$$

joissa aluksi vedynluovuttajamolekyyli DH antaa vetyatominsa polymeeriketjulle $RM_n^\bullet$. Lopputuloksena polymerisaatio pysähtyy ketjun menettäessä vapaan radikaalinsa. Lopuksi luovuttajaradikaali $D^\bullet$ aloittaa uuden ketjuuntumisen akrylaattimonomeerin kanssa. [2, s. 18–21]

Polymerisaatiprosessin neljännessä ja viimeisessä vaiheessa, eli ketjun lopetuksessa, ketjun radikaali ja vapaa radikaali tai kahden eri ketjun radikaalit reagoivat keskenään muodostaen neutraalin yhdisteen. Tällöin vapaita radikaaleja ei enää jää jäljelle, minkä vuoksi polymeeriketjun kasvu pysähtyy. Ketjun lopetusta voidaan kuvata reaktioyhtälöillä

$$RMM^\bullet + R^\bullet \rightarrow RMM - R \quad \text{tai} \quad RMM^\bullet + RMM^\bullet \rightarrow RMM - MMR$$

riippuen tavasta, jolla ketjun kasvu pysähtyy. Vaikka ketjun radikaaliin liittyisi vapaa radi-

kaali tai toisen ketjun radikaali, on lopputuloksena neutraali yhdiste, joka ei enää jatka polymerisaatiota. [2, s. 18–21]

Hartsin polymerisoituminen pysähtyy viimeistään, kun kaikki monomeerit on käytetty loppuun. Toisaalta ketjuuntumisen seurauksena aineen viskositeetti kasvaa yleensä niin suureksi, että molekyylien liike estyy, vaikka aineessa olisi vielä monomeerejä jäljellä. Usein myös kaksi radikaalia voi yhdistyä keskenään ja muodostaa neutraalin yhdisteen, joka ei enää osallistu polymerisaation jatkumiseen. Se, missä vaiheessa polymerisoituminen lopulta päättyy, määräytyy kuitenkin useiden eri vaikutusmekanismien mukaan. [2, s. 18–22, 68]

Polymerointiprosessin tehokkuus ja nopeus riippuvat useista tekijöistä, kuten hartsin koostumuksesta ja valitusta fotoinitiaattorista. Fotoinitiaattorien reaktiivisuus vaihtelee, ja multifunktionaaliset monomeerit polymeroituvat nopeammin kuin yksifunktionaaliset, mikä edistää ristisilloitusta ja parantaa aineen lopullista kovuutta. Lisäksi polymerisoitumiseen vaikuttavat muun muassa liimakerroksen paksuus sekä liimaa kovettavan UV-säteilyn intensiteetti, sironta ja aallonpituus, jotka yhdessä määrittävät sekä kovettumisnopeuden että lopputuloksen laadun. [2, s. 18–22]

2.3 Valonlähteet ja niiden merkitys liiman kovettumisessa

Tässä alaluvussa perehdytään työssä käytettävien UV-valonlähteiden, eli elohopeahöyrylampun ja LED-lampun, toimintaan UV-liiman kovetuksessa. Aluksi käsitellään kummankin valonlähteen toimintaperiaatteita, minkä jälkeen vertaillaan niiden soveltuvuutta UV-liiman kovetusprosessiin. Tarkastelussa keskitytään erityisesti valonlähteiden emissio- ja UV-liiman absorptiospektrien päällekkäisyyteen, sillä tämä vaikuttaa suoraan kovetusprosessin tehokkuuteen ja lopputuloksen laatuun [2, s. 1–22, 241].

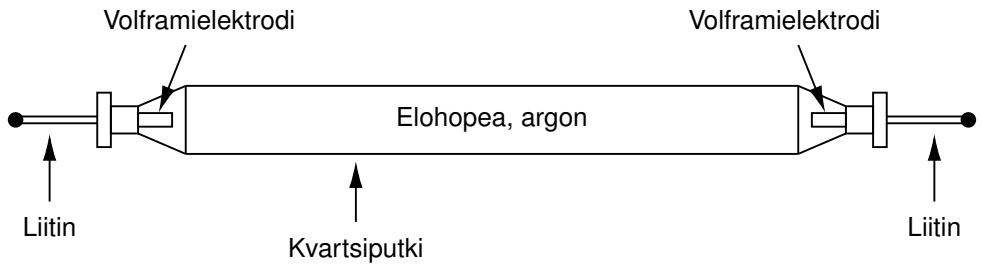
Elohopeahöyrylampun toiminta

Elohopeahöyrylamppu on kaasupurkauslamppu, jossa sähkövirta kulkee kaasun tai höyryn läpi virittäen sen atomeja. Kun virittyneet atomit palaavat perustiloilleen, ne vapauttavat energiaa valona. Virittyneiden tilojen ja perustilan väliset energiaerot määräävät syntyvän säteilyn aallonpituusjakauman ja siten sen emissiospektrin. Eri kaasut ja höyryt tuottavat erilaisia emissiospektrejä, mikä mahdollistaa monenväristen kaasupurkauslamppujen valmistuksen. Elohopean lisäksi tyypillisiä kaasupurkauslampuissa käytettyjä materiaaleja ovat muun muassa natrium, ksenon ja neon, joilla on omat ominaisuutensa ja käyttökohteensa. [12]

Perinteisen keskipaineisen UV-säteilyä emittoivan elohopeahöyrylampun rakenne perustuu kvartsilasista valmistettuun putkeen, jonka päissä sijaitsevat volframielektrodit [2, s. 3–4]. Putki muodostaa lampun uloimman osan ja suojaa sen sisällä olevia kaasuja. Kvartsi-

lasi materiaalina on UV-lampulle erinomainen valinta sen optisten ja mekaanisten ominaisuuksien ansiosta. Se läpäisee laajan aallonpituuskaistan aina UVC-säteilystä infrapunasäteilyyn asti ja kestää samalla erittäin korkeita lämpötiloja ilman merkittävää lämpölaajenemista [13] [14].

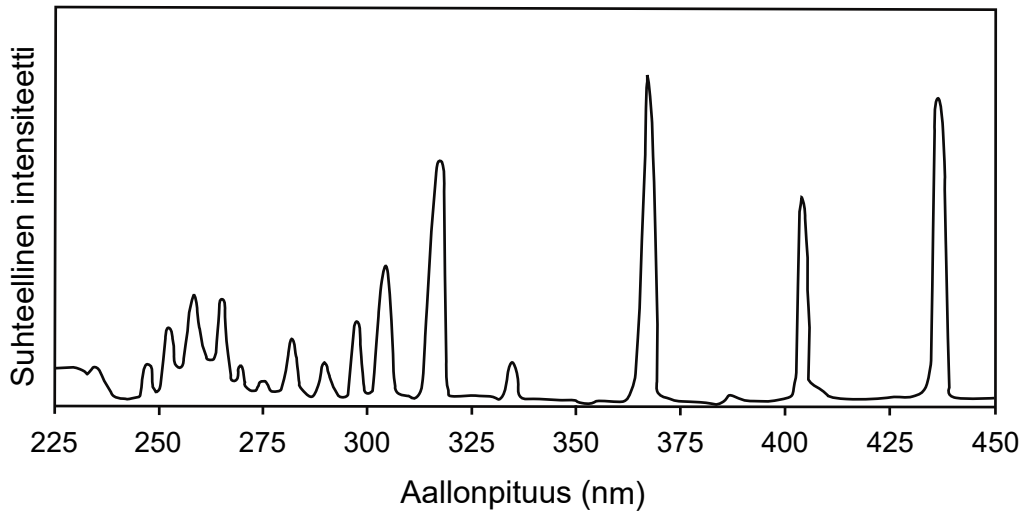
Kvartsiputken sisällä on vakio määrä elohopeaa, joka muodostaa käyttöolosuhteissa elohopean höyrystymisen jälkeen putkeen noin 1 atm:n suuruisen paineen. Tämän lisäksi putkessa on pieni määrä sytytyskaasua, joka on yleensä argonia. Sytytyskaasu on tärkeässä roolissa elohopeahöyrylampun käynnistämisessä: kun kvartsiputken elektrodien välille kytketään korkea jännite, sytytyskaasu ionisoituu, eli muodostaa vapaita negatiivisesti varattuja elektroneja sekä positiivisia ioneja. Lopulta niin suuri osa sytytyskaasuna toimivasta argonista on ionisoitunut, että kaasuseos alkaa johtaa huomattavissa määrin sähköä. Tällöin sähkövirta alkaa kulkea elektrodien välillä, lämmittäen kaasun lämpötilan nopeasti 600–800 °C:een. [2, 12]



Kuva 2.5. *Perinteisen elohopeahöyrylampun rakenne. Mukailtu lähteestä [2, s. 3].*

Kun lamppu on lämmennyt toimintalämpötilaansa, nestemäinen elohopea höyrystyy ja alkaa ionisoitua samalla tavalla kuin sytytyskaasu. Elohopean ionisoiduttua tarpeeksi se alkaa ajaa sähköpurkausta tehokkaammin kuin sytytyskaasu, ja lopulta ionisoituneesta elohopeasta muodostuu pääasiallinen sähkövirran välittäjä. Tässä yhteydessä lampun sisälle muodostuu kirkas valokaari, joka säteilee elohopean emissiospektrin mukaista säteilyä. Tätä säteilyä hyödynnetään UV-liimojen kovettamisessa. [2, 12]

Lampussa oleva korkea jännite-ero antaa ionisoituneen kaasun vapaille elektroneille runsaasti kineettistä energiaa, jolloin ne törmäilevät elohopea-atomeihin. Törmäysten seurauksena elohopea-atomien elektronit virittyvät korkeammille energiatiloille. [12] Elohopean viritystilat ovat epävakaita, minkä vuoksi elektronit palaavat nopeasti takaisin perustiloilleen vapauttaen samalla energiaa sähkömagneettisena säteilynä. Jokaisen erilaisen viritystilan purkautuminen tuottaa eri määrän energiaa, mikä ilmenee spektrissä erillisinä sähkömagneettisen säteilyn piikkeinä. [2, s. 2–3] Elohopean ultraviolettialueen emissiospektri on esitetty kuvassa 2.6.



Kuva 2.6. *Havainnollistava kuva keskipaineisen elohopeahöyrylampun UV-alueen emissiospektristä, jossa säteilyn suhteellinen intensiteetti on esitetty aallonpituuden funktiona. Mukailtu lähteestä [2, s. 7].*

Kuten kuvasta 2.6 nähdään, elohopea tuottaa laajan spektrin ultraviolettisäteilyä. Muun muassa tämän vuoksi elohopea on hyvä aine UV-sovelluksiin. Elohopean viritystilojen purkautuessa UV-kaistalle syntyy viisi pääasiallista energiapiikkiä, joiden aallonpituudet ovat 254 nm, 313 nm, 366 nm, 404 nm ja 436 nm. [2, s. 2–3]

LED-lampun toiminta

LED-lamppu (engl. light-emitting diode) on nimensä mukaisesti valoa emittoiva diodi. Diodi itsessään on puolijohdekomponentti, joka on rakennettu yhdistämällä kaksi puolijohdekerrosta keskenään. Näistä materiaaleista toisessa on enemmistö vapaita negatiivisia varauksenkuljettajia, eli elektroneja, ja toisessa enemmistön vapaista varauksenkuljettajista muodostavat niin kutsutut positiiviset aukot. Diodeissa hyödynnetään puolijohdeliitoksen ominaisuutta päästää sähkövirtaa läpi vain yhteen suuntaan, mikä on myös LEDien toiminnan perusta. [15, s. 49–51]

Kun suuri määrä atomeja yhdistyy kiinteässä aineessa, niiden elektronien energiatasot jakautuvat laajoiksi energiavyöhykkeiksi, eli energiavöiksi. LED-lampun toiminnan kannalta aineeseen muodostuu kaksi tärkeää energiavyötä: valenssivyö ja johtavuusvyö. Valenssivyö on energialtaan korkein elektronivyö, jossa elektronit ovat sidottuja atomeihin eivätkä voi osallistua sähkönjohtumiseen. Johtavuusvyö on puolestaan valenssivyön yläpuolella sijaitseva energiavyö, jossa olevat elektronit voivat suhteellisen vapaasti liikkua materiaalissa ja siten mahdollistaa sähkönjohtumisen. Jotta materiaali voi johtaa sähköä, on sen johtavuusvyöllä oltava elektroneja. [16, s. 2–15]

Kuten mainittu, diodissa on kaksi puolijohdekerrosta, joista toisessa vapaiden varauksenkuljettajien enemmistön muodostavat negatiiviset elektronit (n-tyypin puolijohde) ja

toisessa positiiviset aukot (p-tyypin puolijohde). Kytkentää näiden kerrosten välillä kutsutaan pn-liitokseksi. Nämä p- ja n-tyypin puolijohteet valmistetaan yleensä seostamalla, eli lisäämällä alkuperäiseen puolijohteeseen pieni määrä toista ainetta, minkä seurauksena seostetun puolijohteen johtavuusvyön elektronitiheyttä (tai valenssivyön aukkotiheyttä) voidaan voimakkaasti kasvattaa. [16, s. 35–38, 70–72]

Seostusaineen lisääminen synnyttää puolijohteen rakenteeseen ylimääräisiä vapaita elektroneja tai puuttuvia elektroneja, eli aukkoja. Vapaat elektronit tai aukot jäävät liikkuviksi varauksenkuljettajiksi puolijohteen rakenteeseen, jolloin muodostuu seostusaineesta ja siten enemmistövarauksenkuljettajista riippuen joko n- tai p-tyypin puolijohde. Seostus nostaa vapaiden varauksenkuljettajien pitoisuutta useilla kertaluokilla, mikä parantaa myös huomattavasti puolijohteiden sähkönjohtavuutta. [16, s. 35–38, 70–72]

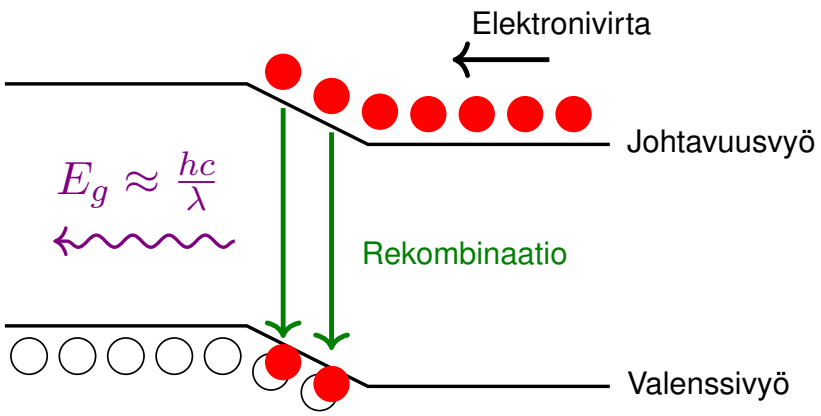
Sähkövirran kulkiessa diodin läpi n-tyypin puolijohteelta saapuvat elektronit siirtyvät p-tyypin puolijohteeseen. Tämän jälkeen suurin osa elektroneista putoaa johtavuusvyöltä valenssivyölle ja yhdistyy aukkojen kanssa. Tätä elektronien ja aukkojen yhdistymistä kutsutaan rekombinaatioksi. Pudotessaan korkeammalta energiavyöltä alhaisemmalle vyölle elektroni menettää energiaa vöiden välisen energiaeron verran. Vapautunut energia havaitaan diodista emittoituvana sähkömagneettisena säteilynä. Emittoituva säteily noudattaa Planck-Einsteinin yhtälöä [15, s. 50–51]

$$E = \frac{hc}{\lambda} \approx E_g, \tag{2.1}$$

jossa ($h \approx 6,626 \times 10^{-34}$ Js) on Planckin vakio, ($c \approx 3 \times 10^8 \ \frac{\mathrm{m}}{\mathrm{s}}$) valon nopeus tyhjiössä ja λ emittoituneen säteilyn aallonpituus. E_g kuvaa johtavuus- ja valenssivyön välistä energiaeroa. Nyt yhtälöstä (2.1) voidaan ratkaista säteilyn aallonpituus

$$\lambda \approx \frac{hc}{E_g}. \tag{2.2}$$

Vaikka emittoituvan säteilyn aallonpituus on erittäin tarkka, ei se kuitenkaan ole täysin vakio. Tämä johtuu siitä, että lämpötila aiheuttaa elektronien ja aukkojen energiatilojen hajontaa, minkä takia prosessissa on mahdollista emittoitua hieman vaihtelevia aallonpituuksia. Lisäksi elektronien ja aukkojen liikemäärien vaihtelut ja hilavärähtelyt (fononit) vaikuttavat rekombinaatioenergian suuruuteen, jolloin emittoidun fotonin energia ei välttämättä ole tarkalleen energiaeron E_g suuruinen. [15, s. 49–72]



Kuva 2.7. *Johtavuusvyön elektronit ylittävät tyhjennysalueen ja rekombinoituvat valenssivyön aukkojen kanssa emittoiden vöiden väliselle energiaerolle E_g ominaista aallonpituutta λ. Mukailtu lähteestä [17, s. 405].*

Yllä kuvattuun prosessiin perustuen voidaan LED-lampuilla tuottaa tarkasti haluttua sähkömagneettista säteilyä kontrolloimalla johtavuus- ja valenssivyön välistä energiaeron suuruutta. Samoin kuin LED-lampuilla tuotetaan näkyvää valoa, voidaan niillä tuottaa myös ultraviolettisäteilyä. UV-säteilyn tapauksessa tulee energiaeroa E_g suurentaa näkyvää valoa tuottavaan diodiin verrattuna, sillä UV-säteily on näkyvää valoa energeettisempää.

Valonlähteiden vertailu

Luvun 2.2 lopussa todettiin, että liiman kovettuminen riippuu ensisijaisesti sen kemiallisesta koostumuksesta, kuten esimerkiksi liimassa käytetyistä fotoinitiaattoreista. Kun haluttu kemiallinen koostumus on saavutettu, tulee valonlähteen spektristen ominaisuuksien soveltua juuri kyseisen liiman kovettumisprosessin aktivoimiseen. Sopivaa valonlähdettä valittaessa on tärkeää vertailla eri vaihtoehtojen ominaisuuksia ja niiden soveltuvuutta käyttötarkoitukseen.

Työssä käytettyjen valonlähteiden hyötyihin ja haittoihin liittyy useita huomioon otettavia seikkoja. LED-lamppujen merkittävimpiä etuja ovat niiden pitkä käyttöikä ja energiatehokkuus verrattuna kaasupurkauslamppuihin. LED-lamput eivät myöskään vaadi jäähtymisaikaa ennen uudelleenkäynnistystä toisin kuin kaasupurkauslamput, jotka kuluvat jokaisella käynnistyksellä ja menettävät UV-intensiteettiään ajan myötä. Vaikka LED-lamppujen tehokkuus on verrattain heikko, ei se ole tämän työn kannalta oleellista, sillä työssä kovettavat liimakerrokset ovat ohuita. Näiden ominaisuuksien vuoksi LED-lamppu on tässä sovelluksessa kokonaisuutena parempi vaihtoehto. Keskeisintä onnistuneessa kovetusprosessissa on liiman kemiallisen rakenteen ja valonlähteen yhteensopivuus sekä niiden tehokas vuorovaikutus. [2, s. 2–12]

Erittäin tärkeä mittari liiman ja valonlähteen yhteensopivuudelle on valonlähteen emis-

siospektrin ja liiman absorptiospektrin päällekkäisyys. Spektrien päällekkäisyyksien analysoinnin avulla voidaan arvioida, kuinka suuri osa valonlähteen emittoimasta säteilystä osuu aallonpituusalueelle, jota liima kykenee absorboimaan. Mitä enemmän valonlähde emittoi säteilyä tälle aallonpituusalueelle, sitä tehokkaammin fotoinitiaattorit virittyvät, mikä puolestaan nopeuttaa ja tehostaa liiman kovettumista. Näin ollen valonlähteen spektrin optimointi suhteessa liiman absorptiokykyyn on keskeistä kovettumisprosessin tehokkuuden maksimoimiseksi. [2, s. 1–22, 241]

2.4 Jännitys-venymäkäyrä

Yksi tapa tutkia liiman kovettumista on mitata voima, joka vaaditaan liimattujen kappaleiden irrottamiseen toisistaan. Irrotusprosessin aikana materiaaliin kohdistuu mekaaninen kuormitus, joka aiheuttaa siihen jännitystä sekä venymää. [18, s. 56–62]

Kappaleen jännitys σ määritellään tiettyyn poikkipinta-alaan A_c kohdistuvana voimana F, jolloin jännitys voidaan laskea kaavalla [18, s. 57]

$$\sigma = \frac{F}{A_c}. \tag{2.3}$$

Venymä ϵ puolestaan kuvaa suhteellista pituuden muutosta ja se määritellään jakamalla tutkittavan kappaleen kokonaisvenymä δ sen alkuperäisellä pituudella L, jolloin suhteellinen venymä saa muodon [18, s. 57]

$$\epsilon = \frac{\delta}{L}. \tag{2.4}$$

Jännityksen σ ja suhteellisen venymän ϵ suhde voidaan esittää niin kutsuttuna jännitys-venymäkäyränä, joka havainnollistaa, kuinka materiaali käyttäytyy mekaanisen kuormituksen alaisena. Tämä kuvaaja antaa tietoa liiman mekaanisista ominaisuuksista, kuten sen lujuudesta ja joustavuudesta. [18, s. 56–62].

Jännitys-venymäkäyrä saadaan tyypillisesti vetokokeella, jossa kappaleeseen kohdistuvaa jännitystä kasvatetaan asteittain ja samalla mitataan sen venymää. Eri materiaalien jännitys-venymäkäyrät voivat erota merkittävästi toisistaan, ja niiden perusteella materiaalit jaotellaan sitkeisiin ja hauraisiin materiaaleihin. [18, s. 56–62]

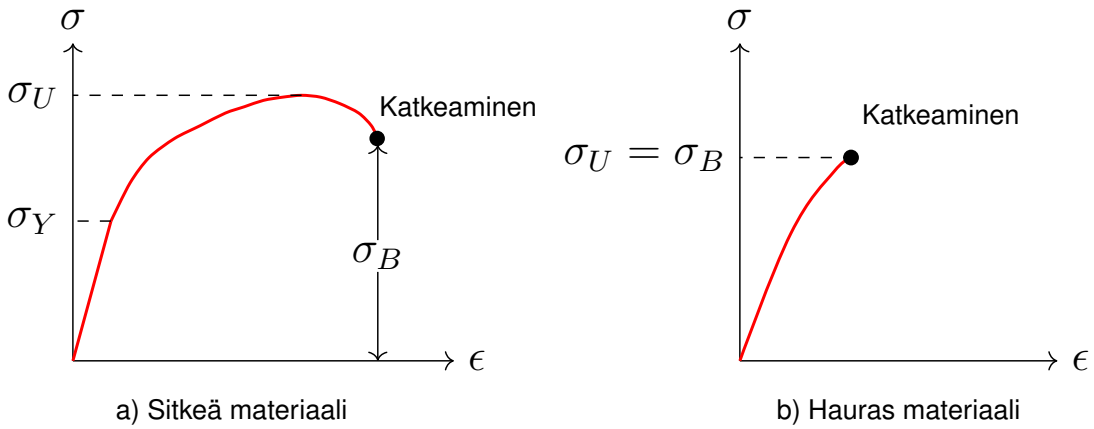
Kun kappaleeseen kohdistetaan jännitystä, se venyy aluksi elastisesti. Tällöin jännitys ja venymä ovat suoraan verrannollisia ja kappale palautuu alkuperäiseen muotoonsa jännityksen poistuttua. Tällainen kappaleen elastinen käyttäytyminen on yhteistä sekä sitkeille että hauraille materiaaleille. [18, s. 56–67]

Elastisen käyttäytymisen yläraja tunnetaan myötörajana σ_Y. Kun jännitys ylittää tämän rajan, kappale siirtyy plastiselle alueelle, jossa muodonmuutos muuttuu pysyväksi eikä

kappale enää palaudu alkuperäiseen muotoonsa jännityksen loppuessa. Sitkeät materiaalit, kuten teräs, pystyvät jatkamaan muodonmuutosta myötörajan jälkeen. [18, s. 56–67]

Sitkeillä materiaaleilla suurin kappaleen kestämä jännitys vastaa murtolujuutta σ_U, jonka jälkeen venyminen jatkuu, mutta jännityksen ylläpito vaatii entistä pienempää voimaa. Lopulta materiaali saavuttaa katkeamispisteen, jossa tapahtuu lopullinen murtuminen. Tätä vastaavaa jännitystä kutsutaan katkeamislujuudeksi σ_B. [18, s. 56–67]

Hauraat materiaalit, kuten lasi ja kivi, murtuvat ilman merkittävää plastista muodonmuutosta. Sitkeiden materiaalien tavoin hauraat materiaalit käyttäytyvät lineaarisesti elastisella alueella myötörajaan asti. Tämän jälkeen hauraat materiaalit eivät kuitenkaan osoita merkittävää plastista venymää ennen äkillistä murtumistaan. Ne eivät myöskään koe samanlaista kuroutumista murtolujuuden jälkeen kuin sitkeät materiaalit. Tästä syystä haurailla materiaaleilla murtolujuus σ_U ja katkeamislujuus σ_B tarkoittavat käytännössä samaa asiaa. Hauraat materiaalit katkeavat myös pienemmillä venymän arvoilla kuin sitkeät materiaalit. [18, s. 56–62]



Kuva 2.8. *Esimerkki sitkeän materiaalin (a) ja hauraan materiaalin (b) jännitys-venymäkäyristä. Sitkeän materiaalin käyrästä voidaan erottaa myötöraja σ_Y, murtolujuus σ_U sekä katkeamispiste σ_B. Hauraan materiaalin käyrässä elastisen ja plastisen alueen raja on häilyvä, ja sen jännitys-venymäkäyrässä murtolujuus σ_U ja katkeamispiste σ_B saavutetaan samassa kohdassa. Mukailtu lähteestä [18, s. 60–61].*

Jännitys-venymäkäyrä on keskeinen työkalu materiaalien mekaanisten ominaisuuksien tutkimisessa, sillä se kuvaa, miten materiaali käyttäytyy jännityksen kasvaessa ja millä tavoin se saavuttaa murtumispisteensä. UV-liiman tapauksessa käyrän muoto riippuu kovettumisolosuhteista, kuten liiman valotusajasta. Tässä työssä analysoidaan erityisesti liiman irrotuslujuutta, joka kertoo kuivumisen tehokkuudesta ja liiman kestävyydestä. Mittaustulosten avulla voidaan optimoida kovetusprosessi, jotta saavutetaan mahdollisimman vahva ja kestävä liitos.

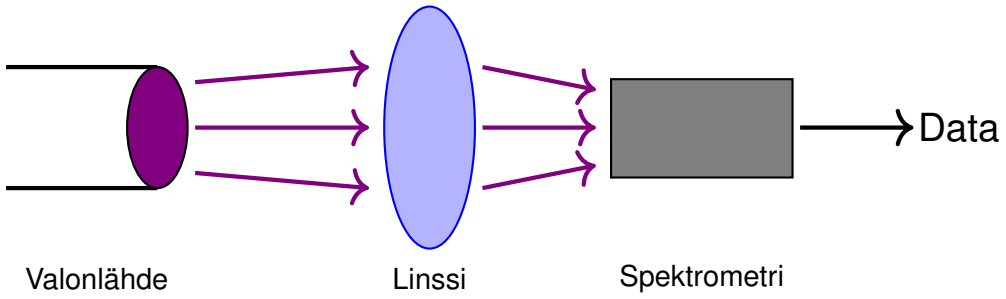
3. TYÖSSÄ SUORITETUT MITTAUKSET

Tässä luvussa käsitellään työssä suoritetut mittaukset, niiden tarkoitus sekä mittauksia varten valmistettujen näytteiden valmistusprosessi. Aluksi tarkastellaan valonlähteiden emissiospektrien ja liiman absorptiospektrin mittausta. Tämän jälkeen siirrytään näytekappaleiden valmistukseen ja liiman kovettamiseen eri valotusaikoja hyödyntäen. Lopuksi keskitytään näytekappaleiden irrotuslujuusmittauksiin, joiden avulla arvioidaan, miten käytetyn liiman kestävyys riippuu valotusajasta.

3.1 Valonlähteiden emissio ja liiman absorptio

Ensimmäiseksi työssä mitattiin elohopeapurkauslampun (OmniCure S2000) ja LED-lampun (Loctite EQ CL40 Quad LED Controller) emissiospektrit. Samassa yhteydessä määritettiin myös käytetyn UV-liiman absorptiospektri. Emissio- ja absorptiospektrien analysoinnin avulla voidaan arvioida valonlähteen ja liiman yhteensopivuutta tarkastelemalla spektrien päällekkäisyyttä. Yhteensopivuutta voidaan kvantitatiivisesti arvioida esimerkiksi laskemalla spektrien yhteinen pinta-ala, mikä antaa viitettä siitä, kuinka tehokkaasti liima absorboi valonlähteen emittoimia aallonpituuksia [2, s. 241].

Emissiospektrien mittaus toteutettiin asettamalla valonlähde vakaasti paikalleen ja kohdistamalla sen emittoima valo linssin avulla spektrometriin (Avantes StarLine AvaSpec-ULS2048CL-EVO). Mittauksissa kumpikin valonlähde pidettiin yhtä etäällä spektrometristä varmistaen, että mittaustulokset olivat keskenään vertailukelpoisia ja ettei etäisyyden vaihtelu vaikuttanut mitattuun intensiteettiin. Spektrometri mittasi valonlähteen emittoiman valon spektrin ja siirsi mitatun datan tietokoneelle analysoitavaksi.



Kuva 3.1. *Havainnollistava kuva valonlähteiden emissiospektrien mittausasetelmasta.*

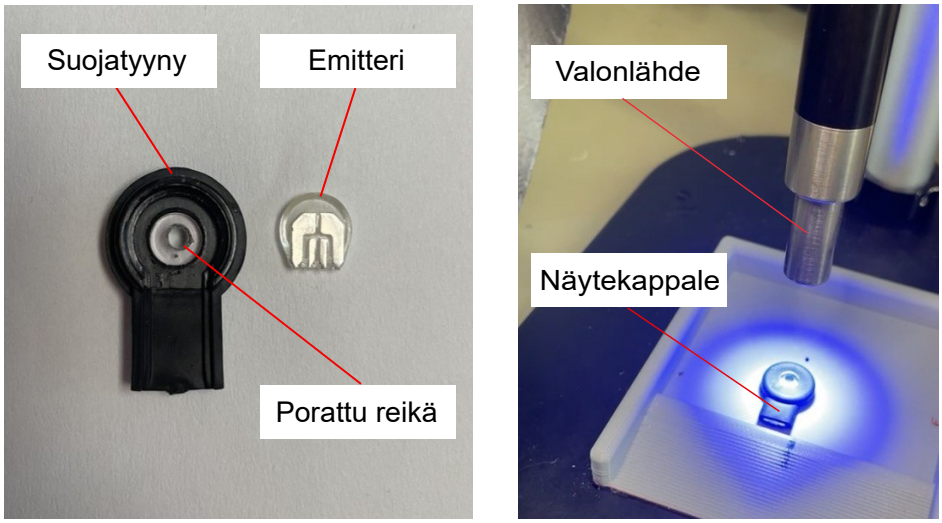
Emissiospektrien mittausten jälkeen valonlähteen ja linssin väliin asetettiin ohut kerros UV-liimaa, joka levitettiin ultraviolettisäteilyä läpäisevän substraatin pinnalle. Tämän avulla saatiin tietokoneelle spektri, jossa UV-liiman absorboimien aallonpituuksien intensiteetti oli heikentynyt verrattuna emissiospektrien mittauksiin. Mitatusta spektristä voitiin laskea liiman absorptiospektri, mihin palataan tarkemmin luvussa 4.1.

3.2 Näytekappaleiden valmistus

Emissio- ja absorptiospektrien mittausten jälkeen siirryttiin näytekappaleiden valmistukseen. Työssä liimattiin yhteen korvalehteen kiinnitettävän lääketieteellisen sensorin emitterikomponentti ja sen suojatyyny samalla tavalla kuin sensorin tuotantoprosessissa. Näytekappaleilla pyrittiin jäljittelemään tuotannossa valmistettuja osia ja samalla hankkimaan tietoa tuotantoprosessin kehittämiseksi.

Ensimmäiseksi suojatyynyssä olevaan läpinäkyvään kalvoon porattiin pieni reikä, jonka kautta irrotuslujuustesti voitiin myöhemmin suorittaa. Tämän jälkeen liima levitettiin tasaisesti suojatyynylle ja emitteri asetettiin sen päälle. Liiman määrä ja jakautuminen pyrittiin pitämään mahdollisimman vakiona. Kun osat oli yhdistetty, näytekappale asetettiin valonlähteen alle liiman kovettamista varten. Kovetukseen tarvittava UV-valo pääsi liimapinnalle suojatyynyn läpinäkyvän kalvon läpi.

Näytteitä valmistettiin noin 80 kappaletta kummallakin valonlähteellä. Näytteitä altistettiin UV-valolle eri valotusajoilla, jotka vaihtelivat välillä 2–200 sekuntia. Kummankin valonlähteen intensiteetti liiman absorptioalueella oli noin 150 $\frac{\mathrm{mW}}{\mathrm{cm}^2}$, mikä varmistettiin radiometrillä (Loctite EQ PM 20 UV AB).

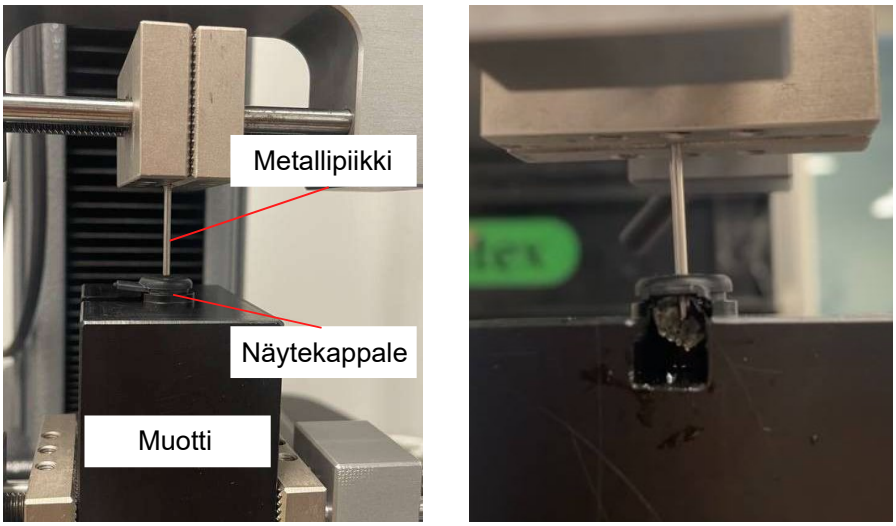


Kuva 3.2. *Näytekappaleen komponentit (vasemmalla) ja UV-kovetusprosessi (oikealla). UV-valo kovettaa liiman, jolla emitteri kiinnittyy suojatyynyyn.*

Näytekappaleiden valmistuksessa pyrittiin varmistamaan, että prosessi vastaa mahdollisimman hyvin todellisia tuotanto-olosuhteita. Eri valotusajoilla ja kahdella eri valonlähteellä saatu data tarjosi lähtökohdan liimauksen laadun arvioinnille. Näiden valmistusvaiheen ratkaisujen vaikutusta liimauksen kestävyyteen tarkasteltiin myöhemmin irrotuslujuusmittauksilla.

3.3 Irrotuslujuustesti kovettumisen mittarina

Viimeisenä mittauksissa suoritettiin näytekappaleiden yhteen liimattujen komponenttien irrotuslujuustestit. Tätä varten valmistettiin näytekappaleille sopiva muotti, joka varmisti niiden paikallaan pysymisen koko mittauksen ajan. Ennen komponenttien liimausta suojatyynyn läpinäkyvään kalvoon oli porattu pieni reikä, joka mahdollisti kappaleiden kontrolloidun irrottamisen toisistaan. Irrotus tapahtui työntämällä metallipiikki reiän kautta, jolloin liimakerros ja emitteri irtosivat paikallaan pysyvästä suojatyynystä.



Kuva 3.3. *Irrotuslujuustestin mittausasetelma edestä (vasemmalla) ja sivusta (oikealla). Oikeanpuoleisesta kuvasta nähdään, kuinka metallipiikki on irrottanut liimatun emitterin suojatyynystä.*

Irrotuslujuustesti suoritettiin laitteella (Lloyd Instruments LS5), joka tallensi metallipiikin työntövoiman sen siirtymän funktiona. Koska voimalle kohdistettu poikkipinta-ala pysyi testissä vakiona, voiman muutokset vastasivat suoraan jännityksen muutoksia yhtälön (2.3) mukaisesti. Näin muodostunut kuvaaja edusti suoraan liiman jännitys-venymäkäyrää, josta voitiin määrittää myös liiman katkeamisvoima.

Kun irrotuslujuustesti oli suoritettu kaikille näytekappaleille, voitiin muodostaa katkeamisvoiman kuvaaja liiman valotusajan funktiona, mikä tarjosi arvokasta tietoa liiman käyttäytymisestä eri valotusolosuhteissa. Kuvaajan avulla voitiin tarkastella, miten valotusaika vaikutti liiman irrotuslujuuteen ja missä vaiheessa mahdollisia muutoksia alkoi ilmetä.

4. TULOSTEN ANALYYSI

Tässä luvussa esitetään työssä suoritettujen mittausten tulokset sekä analysoidaan niistä saatuja tietoja ja kuvaajia. Tarkastelun keskiössä ovat käytettyjen valonlähteiden vertailu sekä niiden tehokkuus työssä käytetyn liiman kovettamisessa.

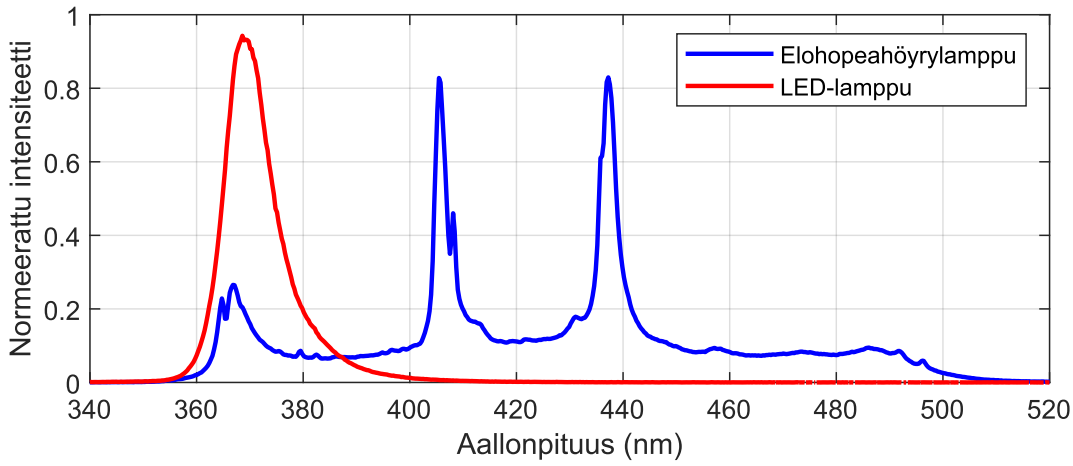
Käsittely alkaa mitattujen emissiospektrien ja absorptiospektrin tutkimisella sekä niiden päällekkäisyyksien tarkastelulla. Tämän jälkeen analysoidaan valotusajan vaikutusta liimauksen kestävyyteen hyödyntämällä irrotuslujuusmittauksista saatuja jännitys-venymäkäyriä ja katkeamisvoiman kuvaajia. Tulosten tarkastelun yhteydessä käydään myös läpi mahdollisia mittauksiin vaikuttaneita virhelähteitä.

4.1 Emissiospektrit, absorptiospektri sekä niiden päällekkäisyys

Tämän alaluvun ensimmäisessä osiossa tarkastellaan ja vertaillaan kummankin valonlähteen mitattuja emissiospektrejä. Seuraavaksi siirrytään käsittelemään liiman absorptiospektrin laskentamenetelmää sekä analysoimaan itse spektriä ja sen ominaisuuksia. Lopuksi arvioidaan käytettyjen valonlähteiden soveltuvuutta kovettaa tutkittavaa liimaa vertaamalla niiden emissiospektrien päällekkäisyyksiä absorptiospektrin kanssa.

Valonlähteiden emissiospektrit

Valonlähteiden emissiospektrien mittaukset suoritettiin 16-bittisellä spektrometrillä, minkä vuoksi saadut mittaustulokset on normeerattu jakamalla ne spektrometrin maksimiarvolla 2^{16}. Kuvassa 4.1 on esitetty kummankin valonlähteen normeeratut emissiospektrit aallonpituuden funktiona.



Kuva 4.1. *Työssä mitatut valonlähteiden emissiospektrit.*

Kuten yllä olevasta kuvasta nähdään, elohopeahöyrylampun emissiospektrissä esiintyy spektripiikkejä kohdissa 366 nm, 404 nm ja 436 nm, jotka syntyvät elohopealle ominaisten viritystilojen purkautuessa [2, s. 2–3] Mittauksissa havaitut spektripiikit esiintyvät samoilla aallonpituuksilla kuin kuvassa 2.6 esitetyt elohopean emissiopiikit. Vaikka aallonpituudet täsmäävät, piikkien suhteelliset intensiteetit eivät täysin vastaa toisiaan, mikä viittaa siihen, että mittauksissa tai valonlähteessä voi olla tekijöitä, jotka vaikuttavat spektriseen jakaumaan.

Erityisesti 366 nm emissiopiikki on mitatuissa tuloksissa suhteellisen heikko verrattuna viereisiin piikkeihin. Tämä eroavaisuus voi johtua esimerkiksi siitä, että lampun kaasu- ja paineolosuhteet ovat muuttuneet ajan myötä, mikä vaikuttaa sen emissioon. Toinen mahdollinen syy on se, että spektrometrissä käytetty kuituoptiikka absorboi osan lyhyiden aallonpituuksien valosta. Aluksi tämä saattaa vaikuttaa ristiriitaiselta, sillä LED-lampun mittauksissa havaittiin vahva piikki tällä aallonpituusalueella. On kuitenkin huomioitava, että mittauksissa spektrometrin valotusaikaa jouduttiin säätämään eri valonlähteille, jotta saatiin selkeitä mutta ei-saturoituneita arvoja. Tämä tarkoittaa, että kuvassa 4.1 valonlähteiden emissiopiikkien suhteellisia voimakkuuksia ei voida suoraan verrata keskenään. Näin ollen myös mittausasetukset, kuten valotusaika ja normeerauksen tapa, voivat vaikuttaa piikkien korkeuteen.

LED-lampun emissiospektrissä havaitaan yksi voimakas piikki noin 370 nm:n kohdalla. Tämä johtuu siitä, että lampun puolijohdemateriaalin johtavuus- ja valenssivyön välinen energiaero vastaa kyseisen aallonpituuden mukaista säteilyä, minkä vuoksi myöskään muita aallonpituuksia ei emittoidu. Mitatun LED-lampun emissio on tyypillinen esimerkiksi galliumnitridiin (GaN) perustuvalle rakenteelle, jossa elektronien siirtymät johtavuus- ja valenssivöiden välillä synnyttävät kyseistä UV-alueen säteilyä [19, s. 281–284].

Tarkasteltaessa valonlähteiden spektripiikkien leveyksiä huomataan, että kummankin valonlähteen emissiopiikit ovat suhteellisen leveitä, mikä johtuu muun muassa hiukkasten

lämpöliikkeestä [15, 20]. Kun verrataan näitä emissiopiikkien leveyksiä toisiinsa, havaitaan kuitenkin, että LED-lampun emissiopiikki on huomattavasti leveämpi kuin elohopeahöyrylampun piikit. Elohopeahöyrylampussa säteily syntyy yksittäisten elohopea-atomien viritystilojen purkautuessa, jolloin elektronit siirtyvät tarkasti määritellyiltä energiatasoilta alemmille tasoille ja vapauttavat fotoneja. Tämän seurauksena spektri koostuu kapeista ja diskreeteistä viivoista. LED-lampussa valo syntyy puolijohdemateriaalin sisällä, kun elektronit siirtyvät johtavuusvyöltä valenssivyölle. Koska nämä siirtymät tapahtuvat kaistavälin yli eivätkä yksittäisten atomien tarkoin määritellyillä energiatasoilla, LED-lampun emissiospektri on leveämpi. [2]

Liiman absorptiospektri

Liiman absorptiospektrin mittauksessa käytettiin valonlähteenä elohopeahöyrylamppua, sillä sen laaja emissiospektri mahdollistaa tarkemman analyysin ja tarjoaa enemmän informaatiota absorptiospektristä LED-lamppuun verrattuna.

Absorptiospektri muodostettiin vertaamalla aluksi alkuperäisen emissiospektrin intensiteettiä I_0 tilanteeseen, jossa liimakerros asetettiin valonlähteen ja spektrometrin väliin. Tällöin mitattiin liiman läpäisevän valon intensiteetti, eli transmissiointensiteetti I_t.

Transmittanssi T, joka kuvaa, kuinka suuri osa alkuperäisestä valon intensiteetistä pääsee aineen läpi, määritettiin kaavalla [21, s. 129]

$$T = \frac{I_t}{I_0}. \tag{4.1}$$

Transmittanssia T hyödyntämällä voitiin laskea liiman absorboima osuus kaavalla [22, s. 159–160]

$$A = 1 - T - R, \tag{4.2}$$

jossa A kuvaa liiman absorptanssia, eli valon prosenttiosuutta, jonka liima absorboi. Tunnuksella R kuvataan puolestaan valon heijastuvuutta liimapinnasta. Olettamalla UV-säteilyn heijastuminen liimapinnasta merkityksettömän vähäiseksi absorptanssin laskeminen voitiin yksinkertaistaa muotoon

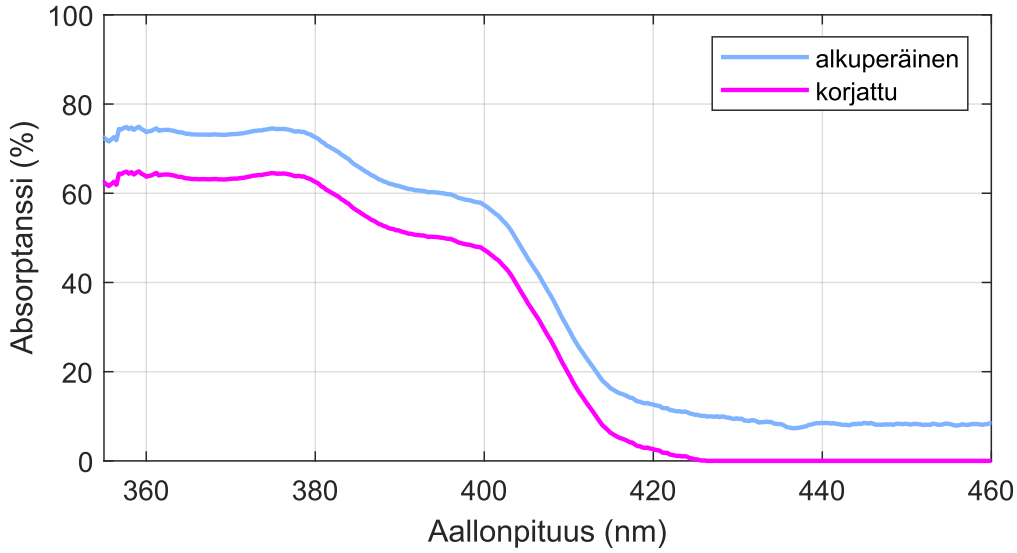
$$A = 1 - T. \tag{4.3}$$

Seuraavaksi yhtälön (4.3) avulla muodostettiin liiman absorptiospektri. Spektrissä havaittiin kuitenkin selkeä poikkeama, sillä liiman normaalin absorptiokäyttäytymisen jälkeen noin 420 nm:stä eteenpäin liiman absorptio näytti pysyvän tasaisena, noin 10 %:n tasolla. Koska absorptiokäyrä ei enää muuttunut merkittävästi aallonpituuden kasvaessa, tämä viittasi siihen, että kyseessä ei ollut varsinainen absorptio, vaan pikemminkin valon sironta liimapinnasta.

Todennäköisin syy tälle sironnalle oli se, että substraatille levitetty liimapinta ei ollut täysin

tasainen, vaan siinä esiintyi pieniä epätasaisuuksia, kuten mikroskooppisia kuplia tai pölyhiukkasia. Nämä rakenteelliset epähomogeenisuudet saattoivat aiheuttaa valon sirontaa, mikä näkyi spektrissä tasaisena absorptioarvona, vaikka varsinainen liiman absorptioalue oli jo päättynyt.

On siis todennäköistä, että itse liima ei absorboi 420 nm pidempiä aallonpituuksia, vaan spektrissä havaittu tasainen absorptiotaso on lähinnä sironnasta johtuvaa valon hajaantumista mittausasetelmassa. Tämän vuoksi on perusteltua korjata alkuperäistä absorptiokäyrää poistamalla noin 10 %:n suuruinen sirontakomponentti koko spektrin alueelta. Kuvassa 4.2 esitetään sekä alkuperäinen että korjattu absorptiospektri.



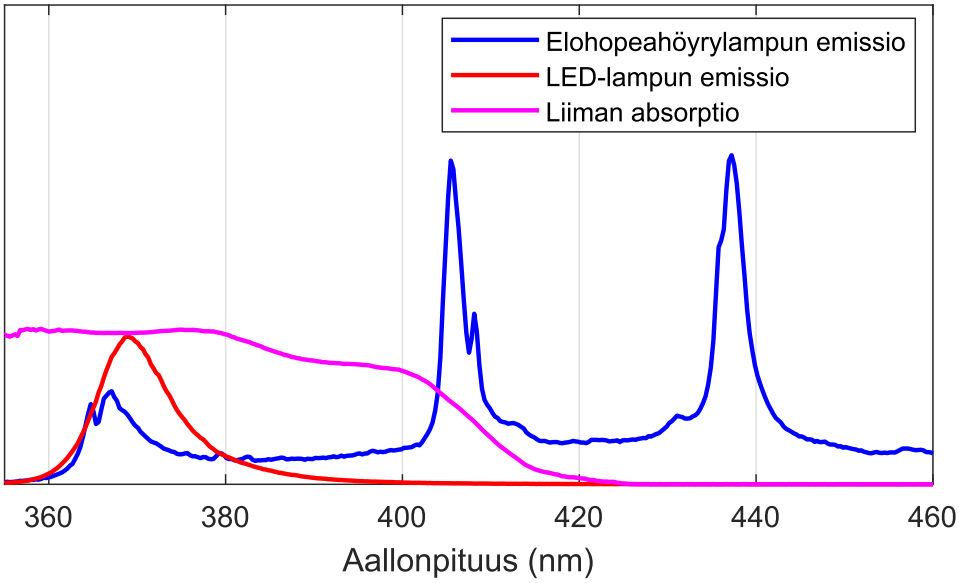
Kuva 4.2. *Työssä käytetyn liiman absorptiospektri. Sininen käyrä edustaa alkuperäistä mittaustulosta, kun taas violetti käyrä esittää spektriä, jossa sirontakomponentin korjaus on otettu huomioon.*

Korjatusta absorptiospektristä havaitaan, että liima absorboi valoa tehokkaimmin aallonpituusvälillä 360–380 nm, missä absorptio on noin 60 %. Tämän jälkeen absorptio alkaa selvästi heikentyä. Noin 390 nm:n kohdalla laskevassa käyrässä havaitaan kuitenkin melko tasainen vaihe, mikä viittaa siihen, että liima sisältää todennäköisesti myös tällä aallonpituusalueella aktivoituvia fotoinitiaattoreita.

Nämä absorptiospektrissä havaitut piirteet tukevat hyvin sitä, että kaupalliset UV-kovetukseen tarkoitetut LED-lamput on yleisimmin suunniteltu emittoimaan valoa joko 365 nm:n tai 395 nm:n aallonpituudella [2, s. 12]. Tämä viittaa siihen, että kyseinen liima on todennäköisesti suunniteltu absorboimaan juuri näitä aallonpituuksia. Liima absorboi siis hyvin valoa aallonpituusvälillä 360–400 nm, mutta tämän jälkeen absorptio laskee jyrkästi ja liima ei enää absorboi merkittävästi UV-säteilyä pidempiä aallonpituuksia.

Emissiospektrien ja absorptiospektrin päällekkäisyys

Valonlähteen emissiospektrin ja liiman absorptiospektrin päällekkäisyys vaikuttaa suoraan siihen, kuinka tehokkaasti käytettävällä valonlähteellä voidaan liimaa kovettaa. Jotta eri valonlähteet vaikuttivat mahdollisimman samalla tavalla kovetukseen, niiden intensiteetit liiman absorptioalueella vakioitiin 150 $\frac{mW}{cm^2}$:iin. Kuvassa 4.3 esitetään valonlähteiden emissiospektrit kovetustilanteessa yhdessä liiman absorptiospektrin kanssa.



Kuva 4.3. *Kuvassa on esitetty kovetustilanteen aikaiset valonlähteiden emissiospektrit sekä liiman absorptiospektri. Sininen käyrä kuvaa elohopeahöyrylampun emissiospektriä, punainen käyrä LED-lampun emissiospektriä ja violetti käyrä liiman absorptiospektriä.*

Kuvan perusteella LED-lampun emissiospektri vaikuttaa olevan paremmin yhteensopiva liiman absorptiospektrin kanssa kuin elohopeahöyrylampun spektri. Elohopeahöyrylamppu säteilee merkittävästi myös aallonpituusalueilla, joilla liiman absorptio on vähäistä. Tämä tarkoittaa, että osa sen säteilemästä valosta ei tehokkaasti edistä liiman kovettumista, vaan on käytännössä "turhaa" prosessin kannalta.

Spektrien päällekkäisyyden laskenta suoritettiin MATLAB-ohjelmistolla numeerisen integroinnin avulla. Tulosten perusteella elohopeahöyrylampun emissiospektrin ja liiman absorptiospektrin yhteinen pinta-ala on 1,2-kertainen verrattuna LED-lampun emissiospektrin ja liiman absorptiospektrin vastaavaan arvoon. Tämä viittaa siihen, että spektrien kokonaispäällekkäisyys on lähes sama kummallakin valonlähteellä.

On huomionarvoista, että vaikka elohopeahöyrylampun emissiospektrin ja liiman absorptiospektrin yhteinen pinta-ala on hieman suurempi, LED-lamppu säteilee huomattavasti voimakkaammin juuri niillä aallonpituuksilla, joilla liiman absorptioteho on huipussaan. Lisäksi LED-lamppu ei säteile lainkaan tarpeettomia aallonpituuksia, vaan sen koko emissiospektri sijoittuu liiman absorptiospektrin aallonpituusalueelle.

Elohopeahöyrylampun säteily jakaantuu laajemmalle aallonpituusalueelle ja merkittävä osa sen säteilystä osuu aallonpituuksiin, joilla liiman absorptioteho on vain noin puolet maksimistaan. Lisäksi juuri niillä aallonpituuksilla, joilla liiman absorptio on tehokkaimmillaan, elohopeahöyrylampun säteilyintensiteetti on suhteellisen matala. Näiden tekijöiden vuoksi LED-lamppu on perustellusti tehokkaampi vaihtoehto liiman kovettamiseen.

Huolimatta mittauksissa esiintyneistä mahdollisista virhelähteistä, kuten elohopeahöyrylampun suhteellisen matalasta 366 nm:n emissiopiikistä ja liiman sirontakomponentin karkeasta poistosta, tulokset osoittavat, että LED-lamppu on huomattavasti tehokkaampi valonlähde liiman kovettamiseen. Tämä johtuu siitä, että suurempi osa LED-lampun säteilemästä valosta osuu juuri niille aallonpituuksille, joita liima pystyy parhaiten hyödyntämään. Näin ollen LED-lamppu ei ainoastaan paranna kovettumisen tehokkuutta, vaan myös vähentää energiahukkaa ja tarpeetonta säteilyn emittointia.

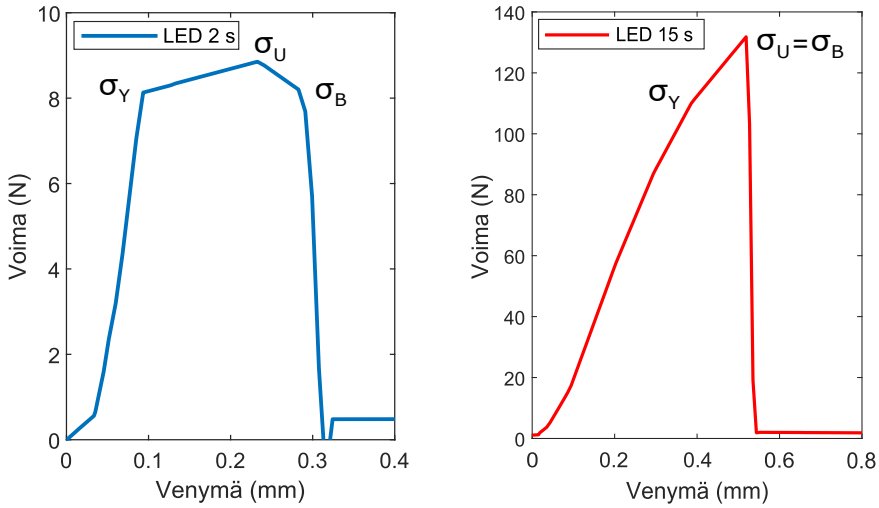
4.2 Liiman jännitys-venymäkäyrä ja murtolujuus

Tässä alaluvussa hyödynnetään irrotuslujuusmittauksista saatua mittausdataa. Aluksi tarkastellaan eri valotusajoilla kovetettujen näytteiden jännitys-venymäkäyriä. Tämän jälkeen havainnollistetaan kuvaajien avulla valotusajan vaikutusta liiman murtolujuuteen kummankin valonlähteen tapauksessa. Näistä kuvaajista voidaan määrittää muun muassa valotusaika, jonka ylittäminen ei juurikaan enää kasvata murtolujuutta.

Valotusajan vaikutus jännitys-venymäkäyrään

Irrotuslujuusmittausten aikana laitteen avulla mitattiin jokaiselle näytteelle ominainen jännitys-venymäkäyrä. Näiden käyrien muodoista voitiin arvioida liiman ominaisuuksia ja kestävyyttä. Hyvin kovettuneelle liimalle on ominaista selkeä, säännöllinen ja toistuva jännitys-venymäkäyrä. Sen sijaan puutteellisesti kovettuneen tai liian lyhyen ajan kovetetun liiman käyrä on usein epäselvä ja vaikeasti tulkittava.

Mittaustulosten perusteella havaittiin, että alle viiden sekunnin ajan kovetetuilla näytteillä jännitys-venymäkäyrät olivat toistuvasti epäsäännöllisiä. Näytteiden murtolujuudet vaihtelivat suuresti, eivätkä käyrien muodot olleet yhtenäisiä eivätkä johdonmukaisia. Vasta kun näytteitä kovetettiin pidemmän aikaa, niiden jännitys-venymäkäyrät alkoivat saavuttaa yhtenäisen, selkeän ja toistuvan muodon. Kuvassa 4.4 havainnollistetaan sekä puutteellisesti että hyvin kovettuneen liiman jännitys-venymäkäyriä.



Kuva 4.4. *Kaksi sekuntia kovetetun liiman (vasemmalla) ja 15 sekuntia kovetetun liiman (oikealla) jännitys-venymäkäyrät. Huomionarvoista on, että kappaleet käyttäytyvät selvästi eri tavoin: kahden sekunnin kovetusaika johtaa sitkeälle materiaalille ominaiseen käyttäytymiseen, kun taas 15 sekunnin kovetusaika saa liiman käyttäytymään hauraan materiaalin tavoin.*

Kuvasta havaitaan selkeä ero kahden ja viidentoista sekunnin ajan kovetettujen liimojen jännitys-venymäkäyrissä. Kahden sekunnin kovetuksen saanut liima poikkeaa merkittävästi pidempään kovetetusta erityisesti katkeamiskäyttäytymisen osalta. Se ei katkea yhtä äkillisesti, vaan venyy pidempään murtumishetkellään. Lyhyemmän kovetusajan saaneen liiman katkeaminen tapahtuu jo alle 10 N:n voimalla, mikä osoittaa liitoksen heikon lujuuden. Lisäksi sen kokonaisvenymä on vain noin puolet viidentoista sekunnin kovetuksen saaneen liiman venymästä, mikä entisestään heikentää sen kestävyyttä.

Kahden sekunnin kovetuksen käyrä muistuttaa hieman sitkeän materiaalin jännitys-venymäkäyrää, jossa on havaittavissa myötöraja σ_Y, murtolujuus σ_U ja katkeamispiste σ_B. Tämä on loogista, sillä ennen kovetusta liima on nestemäistä ja tahmeaa. Tällainen materiaali katkeaa helposti, mutta myös venyy huomattavasti ennen lopullista murtumistaan. Lyhyemmän kovetusajan seurauksena liiman polymeeriverkosto ei ehdi kehittyä täyteen lujuuteensa, jolloin sen rakenne jää osittain joustavaksi ja muovautuvaksi. Tämä johtaa suurempaan kokonaisvenymään ennen katkeamista, mutta samalla huomattavasti alhaisempaan murtolujuuteen.

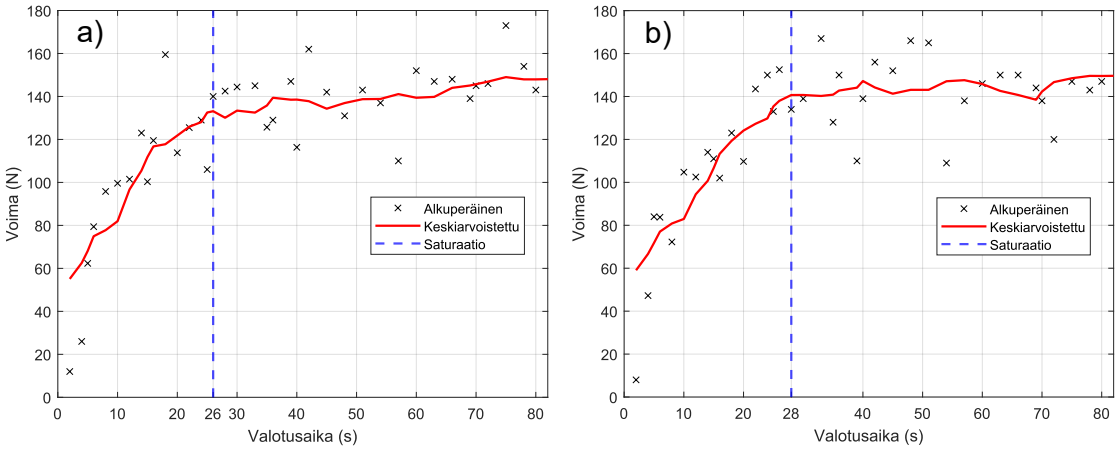
Kunnolla kovettuneen liiman jännitys-venymäkäyrästä voidaan havaita, että tämä käyttäytyy selkeästi hauraan materiaalin tavoin. Liima murtuu äkillisesti yhdessä pisteessä murtolujuuden σ_U saavuttamisen jälkeen ilman merkittävää plastista muodonmuutosta. Käyrän nousuvaiheessa voidaan havaita pieni poikkeama, joka viittaa materiaalin myötölujuuteen σ_Y, mutta tämän jälkeen kuormitus johtaa suoraan katkeamiseen ilman merkittävää venymistä. Tämä viittaa siihen, että pidempi kovetusaika mahdollistaa vahvemman ja tiiviimmän polymeeriverkoston muodostumisen, mikä lisää liiman lujuutta, mutta vä-

hentää sen kykyä venyä ennen murtumista. Kaikkien mitattujen jännitys-venymäkäyrien avulla määritettiin näytekappaleiden murtolujuudet, joiden pohjalta voitiin arvioida liitosten kestävyyttä eri kovetusaikojen funktiona.

Valotusajan vaikutus murtolujuuteen

Näytteiden jännitys-venymäkäyristä määritettyjen murtolujuuksien avulla muodostettiin kuvaajat, jotka esittävät liiman murtolujuuden riippuvuutta valotusajasta kummallekin käytetylle valonlähteelle. Jokaista valotusaikaa kohden valmistettiin resurssien mukaan 2–4 rinnakkaisnäytettä, ja niiden murtolujuuksista laskettiin keskiarvot, jotka esitettiin lopullisissa kuvaajissa.

Tulosten havainnollistamiseksi kuvaajiin lisättiin keskiarvoistettu käyrä, joka muodostettiin käyttämällä liukuvaa keskiarvoa 10 arvon ikkunakoolla. Kuvassa 4.5 esitetään sekä alkuperäiset mittauspisteet että keskiarvoistetut käyrät kummallekin valonlähteelle.



Kuva 4.5. *a) Elohopeahöyrylampulla ja b) LED-lampulla kovetettujen näytekappaleiden murtolujuudet valotusajan funktiona. Punainen käyrä esittää keskiarvoistettua kuvaajaa, ja sininen pystyviiva valotusajan saturaatiota.*

Kuvaajista nähdään, että kummankin valonlähteen tapauksessa liiman murtolujuus kasvaa melko lineaarisesti, kunnes se saavuttaa saturaatiopisteen, jonka jälkeen valotusajan lisääminen ei enää merkittävästi nosta murtolujuutta. Tätä saturaatiopisteen valotusaikaa pidempi altistus ei ole hyödyllistä, sillä polymeeriverkosto on jo käytännössä saavuttanut maksimaalisen kovettumisasteensa. Kovettumisen kannalta liiman kemialliset reaktiot ovat tällöin käytännössä päättyneet, eikä ylimääräinen valotus tuota rakenteeseen merkittävästi lisää sidoksia tai paranna juurikaan sen mekaanisia ominaisuuksia.

Huomattavaa on, että eri valonlähteillä kovetettujen näytteiden murtolujuudet ja saturaatioajat ovat hyvin samankaltaiset. Molemmilla valonlähteillä murtolujuus saturoituu noin 140 N:n tasolla, mikä saavutetaan 25–30 sekunnin UV-valoaltistuksen jälkeen. Näiden tulosten perusteella valonlähteiden välillä ei havaita merkittävää eroa irrotuslujuusmit-

tausten osalta, mutta kuten aiemmin alaluvuissa 2.3 sekä 4.1 havaittiin, kovetusprosessin kannalta elohopeahöyrylampun käytössä ilmeni enemmän haasteita ja epäkohtia kuin LED-lampun käytössä.

Kuten kuvasta 4.5 havaitaan, näytteiden murtolujuudet vaihtelevat keskiarvoistetun käyrän molemmin puolin. Mahdollisia virhelähteitä irrotuslujuusmittauksissa ovat muun muassa liiman levityksen tasaisuus, paksuus ja symmetrisyys näytteiden välillä sekä pienet erot näytekappaleiden asettelussa testin aikana. Lisäksi suojatyynyyn poratun reiän tarkkuus ja sen sijainti mahdollisimman keskellä voivat vaikuttaa mittaustuloksiin. Mittausolosuhteisiin liittyvät ympäristötekijät, kuten lämpötilan ja kosteuden vaihtelut, saattavat myös osaltaan vaikuttaa testituloksiin.

Työssä saadut tulokset osoittavat, että tuotantolinjalla on käytetty tarpeettoman suurta valonlähteen intensiteettiä ja valotusaikaa. Näiden tulosten pohjalta kyseisen tuotteen valmistusprosessia voidaan optimoida tutkittujen parametrien osalta. Optimoimalla liimauksen kovetusprosessia voidaan lisätä tuotannon tahtiaikaa sekä vähentää tämän vaiheen aika- ja energiakustannuksia.

5. YHTEENVETO

Tämän kandidaatintyön tavoitteena oli optimoida ultraviolettisäteilyllä kovettuvan liiman kovetusprosessia lääketieteessä hyödynnettävän korvalehtianturin valmistuksessa. Työssä vertailtiin kahden erilaisen valonlähteen, perinteisen elohopeahöyrylampun ja modernin UV-LED-lampun, vaikutuksia liiman kovettumiseen. Lisäksi pyrittiin löytämään optimaalinen valotusaika, jolla saavutetaan mahdollisimman vahva ja laadukas liitos mahdollisimman lyhyessä ajassa.

Työn teoriaosuudessa perehdyttiin UV-liiman kovettumisen taustalla oleviin ilmiöihin. Ultraviolettisäteilyllä kovettuvan liiman polymeroitumisprosessi käynnistyy, kun fotoinitiaattorit absorboivat UV-säteilyä ja muodostavat vapaita radikaaleja. Nämä radikaalit aloittavat ketjureaktion, jossa monomeerit ja oligomeerit yhdistyvät muodostaen polymeeriverkon, joka kovettaa liiman nopeasti ja tehokkaasti. Valonlähteen emissiospektrin yhteensopivuus liiman absorptiospektrin kanssa on kriittistä polymeroitumisreaktion onnistumisen ja prosessin energiatehokkuuden kannalta.

Lisäksi teoriaosuudessa tarkasteltiin yksityiskohtaisesti työssä käytettyjen valonlähteiden toimintaperiaatteita. Elohopeahöyrylamppu perustuu kaasupurkausilmiöön, jossa elohopeahöyryn viritystilojen purkautumiset tuottavat leveän emissiospektrin, joka sisältää useita eri aallonpituuksia. LED-lamppu puolestaan hyödyntää puolijohdetekniikkaa, jossa elektronien ja aukkojen rekombinaatio tuottaa tarkasti määriteltyä UV-säteilyn aallonpituutta. LED-tekniikan merkittäviä etuja ovat sen emissiospektrin tarkempi hallittavuus, korkea energiatehokkuus sekä vähäinen lämmöntuotto verrattuna perinteisiin elohopeahöyrylamppuihin.

Työn perusteella voidaan todeta, että LED-lampun emissiospektri sopi selvästi paremmin käytetyn UV-liiman absorptiospektriin kuin elohopeahöyrylampun spektri. LED-lampun emittoima säteily keskittyi tehokkaasti aallonpituuksille, jotka vastasivat liiman absorptiota minimoiden energiahukan ja vähentäen samalla turhaa lämmöntuottoa. Elohopeahöyrylampun emissiospektrissä taas esiintyi huomattavasti ylimääräisiä aallonpituuksia, jotka eivät edistäneet liiman kovettumista ja aiheuttivat siten tarpeetonta energiankulutusta.

Irrotuslujuustestien tulosten perusteella molemmat valonlähteet saavuttivat yhtä hyviä tuloksia liimauksen lujuudessa ja kovettumisnopeudessa. Merkittäviä eroja mekaanisissa ominaisuuksissa ei havaittu, ja optimaalinen kovettuminen tapahtui suhteellisen lyhyillä,

noin 25–30 sekunnin valotusajoilla. Tämä osoittaa, että LED-lamppu pystyy korvaamaan perinteisen elohopeahöyrylampun ilman kompromisseja liitoksen kestävyydessä tai laadussa.

Vaikka erot liimauksen lujuudessa olivat pieniä, LED-lamppu osoittautui kokonaisuutena paremmaksi vaihtoehdoksi useiden merkittävien etujen vuoksi. Näihin kuuluvat huomattavasti parempi energiatehokkuus, ympäristöystävällisyys sekä selvästi pidempi käyttöikä. Lisäksi LED-teknologia vähentää lämpövaurioiden riskiä herkkien komponenttien valmistuksessa.

Tulevaisuudessa suositellaan UV-LED-tekniikan laajempaa käyttöönottoa myös muissa UV-kovetukseen perustuvissa sovelluksissa. Jatkokehityksen näkökulmasta olisi hyödyllistä tutkia tarkemmin, miten valonlähteen säteilyintensiteetti vaikuttaa liiman kovettumiseen vaadittavaan valotusaikaan. Näiden tulosten avulla voitaisiin optimoida liiman kovetusprosessia myös käytettävän säteilyintensiteetin osalta, mikä parantaisi valmistuksen tehokkuutta ja tuotantoprosessin laatua.

LÄHTEET

[1] Jay S. Schlechte. *Advances in Epoxy Adhesives*. Elsevier Ltd., 2023. DOI: 10.1016/B978-0-323-91214-3.00030-2. URL: https://doi.org/10.1016/B978-0-323-91214-3.00030-2.

[2] W. Arthur Green. *Industrial Photoinitiators: A Technical Guide*. 1. painos. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2010, s. 1–283. ISBN: 978-1-4398-2745-1.

[3] A. Endruweit, M. S. Johnson ja A. C. Long. ”Curing of composite components by ultraviolet radiation: A review”. *Polymer Composites* 27.2 (2006), s. 119–128. DOI: 10.1002/pc.20166.

[4] Joel R. Fried. *Polymer Science and Technology*. 3. painos. Pearson Technology Group, 2014, s. 1–6. ISBN: 9780137039937.

[5] Meiyin Liu ym. ”Simulation of UV curing of photosensitive resins with phase change materials”. *Journal of Energy Storage* 99 (2024). DOI: 10.1016/j.est.2024.113373.

[6] L. Brunsveld ym. ”Supramolecular Polymers”. *Chemical Reviews* 101.12 (2001), s. 4071–4098. DOI: 10.1021/cr990125q.

[7] Ángel Serrano-Aroca ja Sanjukta Deb, toim. *Acrylate Polymers for Advanced Applications*. London, UK: IntechOpen, 2020. ISBN: 978-1-78985-183-0. DOI: 10.5772/intechopen.77563. URL: https://www.intechopen.com/books/acrylate-polymers-for-advanced-applications.

[8] Kusal Das ym., toim. *Free Radical Medicine and Biology*. Physiology, Volume 10. London, UK: IntechOpen, 2020. ISBN: 978-1-78985-143-4. DOI: 10.5772/intechopen.77829.

[9] G.P. Moss, P.A.S. Smith ja D. Tavernier. ”Glossary of Class Names of Organic Compounds and Reactive Intermediates Based on Structure (IUPAC Recommendations 1995)”. *Pure and Applied Chemistry* 67.8-9 (1995), s. 1362. DOI: 10.1351/pac199567081307.

[10] A. D. Jenkins ym. ”Glossary of basic terms in polymer science (IUPAC Recommendations 1996)”. *Pure and Applied Chemistry* 68.12 (1996). Viittaa määritelmään 1.2: "oligomer molecule", s. 2287–2311. DOI: 10.1351/pac199668122287.

[11] M. A. Sachini N. Weerasinghe ym. ”Educational series: turning monomers into crosslinked polymer networks”. *Polymer Chemistry* 14.4503 (2023), s. 4503–4514. DOI: 10.1039/d3py00912b.

[12] G. G. Lister ym. ”The physics of discharge lamps”. *Reviews of Modern Physics* 76.2 (2004), s. 541–598. DOI: 10.1103/RevModPhys.76.541.

[13] Rei Kitamura, Laurent Pilon ja Miroslaw Jonasz. ”Optical constants of silica glass from extreme ultraviolet to far infrared at near room temperature”. *Applied Optics* 46.33 (2007), s. 8118–8133. DOI: 10.1364/AO.46.008118.

[14] E. Beder, C. Bass ja W. Shackleford. ”Transmittivity and absorption of fused quartz between 0.2 and 3.5 m from room temperature to 1500 ℃”. *Journal of the American Ceramic Society* 10.6 (1971), s. 2263–2268. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1971.tb12265.x.

[15] Tran Quoc Khanh ym., toim. *LED Lighting: Technology and Perception*. Weinheim, Germany: John Wiley & Sons, Incorporated, 2015. ISBN: 978-3-527-41172-1. DOI: 10.1002/9783527411721. URL: https://onlinelibrary.wiley.com/doi/book/10.1002/9783527411721.

[16] Adrian Kitai. *Principles of solar cells, LEDs and diodes: the role of the PN junction*. Chichester: Wiley, 2011. ISBN: 9781119974550.

[17] Alka Mishra ym. ”Applications of light emitting diodes for post-harvest quality management of fruits and vegetables”. *AGRICULTURE & FOOD: e-Newsletter* 1.7 (heinäkuu 2019). URL: https://www.researchgate.net/publication/342991513.

[18] Ferdinand P. Beer ym. *Mechanics of Materials*. 7th. New York, NY: McGraw-Hill Education, 2015. ISBN: 978-0-07-339823-5.

[19] Adriana Kitai. *Materials for Solid State Lighting and Displays*. 1. painos. Wiley series in materials for electronic and optoelectronic applications. Wiley, 2017, s. 383. ISBN: 978-1-119-14069-5.

[20] Anthony E. Siegman. *Lasers*. Sausalito, CA: University Science Books, 1986. ISBN: 978-0935702118.

[21] Eugene Hecht. *Optics*. Fifth, Global. Harlow, Essex, England: Pearson Education, 2017. ISBN: 978-1-292-09693-3, 1-292-09693-4.

[22] Andrey K. Sarychev ja Vladimir M. Shalaev. *Electrodynamics of Metamaterials*. 1st. Singapore; London: World Scientific, 2007. ISBN: 9786611933654.