

Trabajo Fin de Grado

Mejora de la adherencia de uniones cobre/resina epoxi
mediante la modificación superficial con tecnología láser

Improving adhesion of copper/epoxy resin bonds by laser
Surface modification technology

Autor

Javier Ortigosa Miranda

Director/es

Hippolyte Amaveda Metonou
Mario Juan Mora Alfonso

Escuela de ingeniería y Arquitectura
Universidad de Zaragoza
2020-2021

Agradecimientos

Este trabajo se ha podido llevar a cabo gracias a la vocación y esfuerzo de mucha gente y quiero agradecerles su implicación y apoyo.

Mis más sinceros agradecimientos a mis directores Hippolyte Amaveda y Mario Mora, por vuestra ayuda, lo que he aprendido y el tiempo que hemos trabajado juntos. Sabed que habéis hecho una labor como tutores excepcional y os habéis ganado todo mi respeto.

También quiero dar las gracias a Elena Martínez y Luis A. Angurel, por el trabajo que habéis aportado a este proyecto y lo que aprendí cuando os acudía con dudas.

Finalmente agradecer a mis padres, mi hermano y amigos. Todo vuestro apoyo ha hecho que siga adelante, siempre, sin rendirme.

1. Summary

This work consists in the improvement of the adherence of copper / epoxy joints through surface modification with laser technology. This modification induces the creation of a rough structure with the presence of oxides, which act as promoters of the adhesion mechanisms, achieving a cohesive break. This improvement is achieved without the use of acids and oxidants, dangerous contaminants traditionally used in the surface modification of copper.

Specifically, it is intended to apply these treatments to the joints of superconducting coils with copper plates, which are screwed to the cold finger of a cryocooler for their thermo-electrical characterization. For this, the STYCAST 2850FT epoxy resin has been used with the CAT 23LV catalyst, with high thermal conductivity and electrical insulation.

Due to the working conditions of the joints at the cryo-cooler, they are subject to temperature variations. For this reason, a study has been carried out about the effect of thermal cycling on the mechanical resistance of Cu / epoxy joints from room temperature (300K) to 77 K. The characterization of the mechanical resistance of copper / epoxy joints has been obtained by the tensile shear test according to ASTM D1002-01 norm.

Before the surface modification treatments, a copper cleaning protocol was followed. The surface treatments have consisted of the ablation with an infrared (IR) laser using two methods: a bitmap and line scanning, with different parameters. Both methods are explained in detail in the glossary (Annex 8.1).

The aging effect of the copper surfaces treated with the IR laser for 22 days exposed to air was studied. The effect of ultrasonic cleaning with ethanol on samples, previously treated with the laser, was also analyzed.

For the improvement of the Cu/epoxy joints it is essential to know the importance of the roughness and the copper oxides induced by the IR laser in the adherence. As a first approximation in this work, the role played by these copper oxides has been studied. For this, two procedures have been followed to try to eliminate these oxides. The first consisted of an attack with HCl for 3 minutes on the surface treated with the laser, meanwhile, for the second one, a femtosecond ultraviolet (UV) laser was used at different powers. The effect of these procedures was evaluated using the X-ray spectroscopy (XPS) technique.

After all the experimentation, it has been concluded that laser ablation is a viable treatment for the preparation of copper, since the oxides and roughness generated, work as drivers for the adhesion mechanisms, obtaining joints whose ruptures are cohesive and 2 post-treatments presenting potential have been found, ultrasonic shake washing and ultra-short duration pulse laser ablation.

1. Resumen

Mejora de la adherencia de uniones cobre/resina epoxi mediante la modificación superficial con tecnología láser

Este trabajo consiste en la mejora de la adherencia de uniones cobre/epoxi mediante la modificación superficial del cobre con tecnología láser. Esta modificación induce la creación de una estructura rugosa y capas de óxidos, los cuales actúan como promotores de los mecanismos de la adherencia, consiguiendo una rotura cohesiva. Esta mejora se logra sin el uso de ácidos y oxidantes, contaminantes peligrosos usados tradicionalmente en la modificación superficial del cobre.

Específicamente, se pretende aplicar estos tratamientos a las uniones de bobinas superconductoras con placas de cobre, que se atornillan al dedo frío de un criorefrigerador para su caracterización termo-eléctrica. Para ello se ha usado la resina epoxi STYCAST 2850FT con el catalizador CAT 23LV, de elevada conductividad térmica y aislante eléctrico.

Debido a las condiciones de trabajo de las uniones en el criorefrigerador, éstas están sometidas a variaciones de temperaturas. Por tal motivo se ha realizado un estudio del efecto del ciclado térmico en la resistencia mecánica de las uniones Cu/epoxi de temperatura ambiente (300K) a 77 K. La caracterización de la resistencia mecánica de las uniones cobre/epoxi se ha obtenido mediante el ensayo de cizalla por tracción según la norma ASTM D1002-01.

Antes de los tratamientos de modificación superficial se han seguido un protocolo de limpieza del cobre. Los tratamientos superficiales han consistido en una ablación con un láser infrarrojo (IR) empleando dos métodos: mapa de bits y line scanning, con diferentes parámetros. Ambos métodos se explican con detalle en el glosario (Anexo 8.1).

Se estudió el efecto de envejecimiento de las superficies de cobre tratadas con el láser IR durante 22 días expuesta al aire. También se analizó el efecto de la limpieza ultrasónica con etanol sobre muestras tratadas previamente con el láser.

Para la mejora de las uniones Cu/epoxi es imprescindible conocer la importancia de la rugosidad y los óxidos de cobre inducidos por el láser IR en la adherencia. Como primera aproximación en este trabajo se ha estudiado el papel que juegan estos óxidos de cobre. Para esto se han seguido dos procedimientos para tratar de eliminar estos óxidos. El primero consistió en un ataque con HCl durante 3 minutos de la superficie tratada con el láser, mientras que para el segundo se ha utilizado un láser ultravioleta (UV) de femtosegundo a diferentes potencias. El efecto de estos procedimientos se ha evaluado mediante la técnica de espectroscopia de rayos X (XPS).

Tras toda la experimentación, se ha concluido que la ablación láser es un tratamiento viable para la preparación del cobre, ya que los óxidos y rugosidad generados trabajan como impulsadores para los mecanismos de adhesión, obteniéndose uniones cuyas rupturas son cohesivas y se han encontrado dos

postratamientos que mejoran la calidad de las uniones que son: el lavado por agitación ultrasónica y la ablación láser con pulsos de duración ultracorta.

Índice

1. Summary.....	3
1. Resumen.....	4
2. Introducción	7
2.1 Uniones de cobre con epoxi.....	7
2.2 Tratamiento láser como alternativa.....	9
3. Objetivos	10
4. Materiales y metodología	11
4.1 Materiales	11
4.2 Metodología	11
4.2.1 Limpieza de las muestras de cobre	11
4.2.2 Características del láser IR.....	12
4.2.3 Eliminación de óxidos inducidos con el tratamiento láser IR.....	13
4.2.4 Caracterización de las superficies	14
4.2.5 Fabricación de las uniones	15
4.2.6 Ensayo de cizalla por tracción	15
5. Experimentación y resultados.....	16
5.1 Efectos de la ablación láser en el cobre	16
5.1.1 Características generales de una superficie de cobre tratada con láser IR.	16
5.2 Tratamientos láser iniciales.....	17
5.2.1 Análisis de los resultados	19
5.3 Resistencia al ciclado térmico	19
5.4 Lavado con etanol de las superficies de cobre tratadas con láser IR.....	20
5.5. Estudio de los promotores de adherencia del tratamiento.....	21
5.5.1 Teoría de la adherencia	26
6. Conclusiones.....	27
7. Bibliografía	28
8.1 Glosario	29
8.2 Efectos y comparación de tratamientos de eliminación de óxidos.	30
8.3 Espectros XPS con desbaste iónico	32
8.3 Resistencia mecánica a diferentes potencias en el láser IR.....	33
8.4 Otros procedimientos	34

2. Introducción

2.1 Uniones de cobre con epoxi

El uso del epoxi para uniones de piezas cobre es cada vez más frecuente, ya no solo por la alta fuerza adhesiva y cohesiva de éste, sino porque puede servir como un revestimiento ante la corrosión. El proceso de curación y cambios de temperatura modifican poco el volumen haciendo que las tensiones internas sean bajas, lo que permite una elevada precisión dimensional. Además, el epoxi posee una muy elevada resistencia química y según los usos puede ser un buen conductor térmico y aislante eléctrico.

También el epoxi permite un enlace que afecta poco a la pieza, en comparación con otros métodos, ya que no requiere de un agujero como en los remaches o tornillos o de calentar una zona a elevadas temperaturas como en la soldadura. Gracias a ello se evitan una multitud de problemas como puntos de elevada corrosión, altas tensiones internas, aumento de peso final del producto, modificación de la microestructura interna del metal, ...

Debido a las características de las uniones con epoxi, se le da una gran variedad de usos, ya sea tanto como unión de tuberías, de bobinas de refrigeración y/o calentamiento a un recipiente o de componentes electrónicos al sistema de refrigeración, y como revestimiento de medida de protección ante la corrosión o como aislamiento eléctrico.

Nuestro caso de estudio se va a centrar en la mejora de la unión de una placa de Cu, atornillada al dedo frío de un criorefrigerador, a una bobina superconductora de cinta de 2G Y123 (fig. 2.1) con el objetivo de su caracterización termoeléctrica.

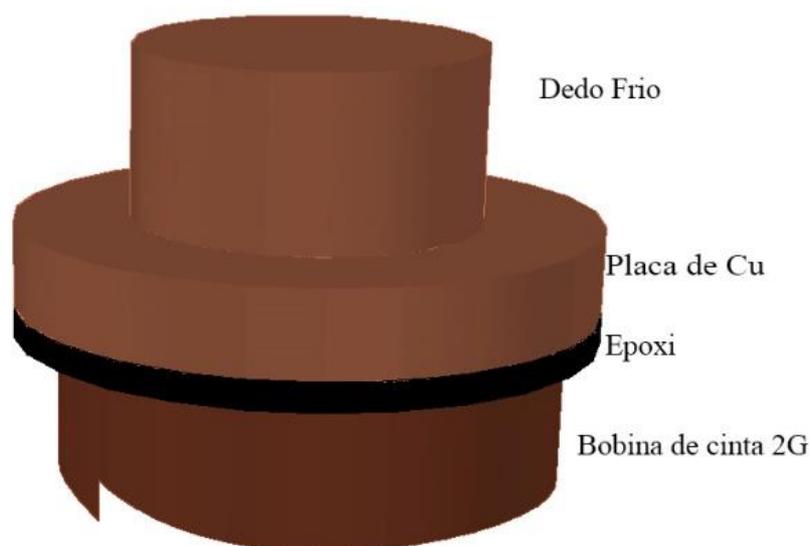


Fig. 2.1 Esquema de la unión con epoxi de la bobina de cinta 2G de Y123 al dedo frío del criorefrigerador.

Para que estas uniones sean correctas son necesarias unas condiciones ambientales concretas en cuanto a la temperatura y humedad de la atmósfera en la que se produce la curación, que el tiempo de curación sea el necesario y por último que la superficie del cobre tenga las propiedades químicas y topográficas apropiadas que promuevan los mecanismos de adhesión que principalmente van a estar presentes.

Para esta preparación correcta de la superficie del cobre, se comienza por una limpieza, eliminando cualquier contaminante orgánico depositado en la superficie. La siguiente condición es la eliminación de los óxidos nativos, los cuales son mecánicamente débiles y con dificultades para impregnarse de adhesivos. [3]

Finalmente, si se quiere mejorar aún más la unión tradicionalmente se expone a un agente oxidante creando así una capa de Cu_2O sobre la que se produce una nucleación de nanoalambre de CuO . Esta capa de óxidos no solo permite un mejor mojado con el epoxi, sino que además tienen una resistencia mecánica elevada. [3] Sin embargo, se presenta el problema del uso de una gran cantidad de químicos muy nocivos para el operario y contaminantes para el medio ambiente, ya que es necesario para la eliminación de óxidos nativos y la limpieza el uso de un ácido (por ejemplo, ácido clorhídrico concentrado) y de una base como agente oxidante (como el clorito de sodio o una solución de hidróxido de sodio).

Finalmente, la teoría de adhesión sobre la que se fundamenta muchas de las explicaciones de este trabajo se resume en los siguientes mecanismos de adhesión como los promotores de estos:

- La formación de óxidos con el objetivo de la creación de puentes de hidrógeno entre el epoxi y el Cu y posibles enlaces químicos. [1, 2]
- El aumento de la rugosidad que permite aumentar la superficie de contacto con el epoxi, y por ello la cantidad de posibles enlaces. También posibilita el enclavamiento o enganche mecánico. [8]
- La combinación de la creación de óxidos y rugosidad podría mejorar el mojado, ya que el CuO se trata de un óxido hidrofílico [4] y en superficies donde el mojado es bueno, se amplifica con la rugosidad [6]. Esto podría permitir amplificar aún más la cantidad de enlaces, y además dar efecto a las fuerzas de Van der Waals, las cuales son extremadamente dependientes de la distancia intermolecular. [8]

Es importante destacar que estos mecanismos están basados en varias teorías de adhesión actuales: “Mechanical theory”, “Wetting theory” y “Chemical theory” principalmente, las cuales todavía están por demostrar.

2.2 Tratamiento láser como alternativa

En este TFG se ha utilizado el tratamiento superficial del Cu de ablación térmica por láser pulsado de nanosegundos en el infrarrojo cercano (láser IR) en el que se consigue modificar la superficie mediante el desplazamiento del material fundido y vaporizado. Esto confiere al Cu de una mayor rugosidad y una modificación de la composición química de la superficie, ya que gracias al efecto fototérmico del tratamiento, se crea una capa rugosa de óxidos muy adheridos a la superficie, reduciendo la posibilidad de una delaminación.

El mecanismo de esta modificación consiste en la emisión de energía mediante un láser, la cual es absorbida por la superficie de un material, en nuestro caso cobre.

Primero, en el punto focal del láser, la superficie comienza a fundirse y evaporarse si la duración del pulso es suficiente. A continuación, el material gaseoso eyectado de la superficie formará un plasma gracias a la excitación del láser (fig. 2.2A).

Esta pluma de plasma será contenida parcialmente por la atmósfera en la que se está realizando el proceso ablativo, en nuestro caso aire, pero pese a ello, si el láser continúa emitiendo el pulso, aumentará el tamaño de la pluma (fig. 2.2B).

Debido a las altas temperaturas y a que la pluma de plasma tiende a mezclarse con la atmósfera, si esta es gaseosa, ocurren reacciones químicas, que continúan después de la finalización del pulso (fig. 2.2C). En nuestro caso el cobre se oxidará formando CuO y Cu_2O .

La pluma se enfriará mediante una difusión térmica intensa, lo que puede provocar una aglomeración de partículas. Estas partículas según su difusividad térmica se solidificarán o condensarán, depositándose sobre la superficie ablativa (fig. 2.2D). [5]

Fuera de la pluma de plasma, la cantidad de cobre fundido dependerá de la duración del pulso y reaccionará con el O_2 de la atmósfera, formándose una capa de óxidos compuesta por CuO y Cu_2O .

Estas modificaciones nos proporcionarán una microestructura en la escala micro y nanométrica, de la cual se puede deducir que la rugosidad y espesor de la capa de óxidos artificiales dependen de la potencia con la que efectuamos el tratamiento. Éstas han demostrado su efectividad en la adherencia de las uniones de Cu/epoxi y la fiabilidad de éstas a temperaturas criogénicas, consiguiendo resultados prometedores, ya no solo por la resistencia mecánica, si no por la ligera reducción de la resistencia térmica frente al tratamiento por óxidos. [9, 10]

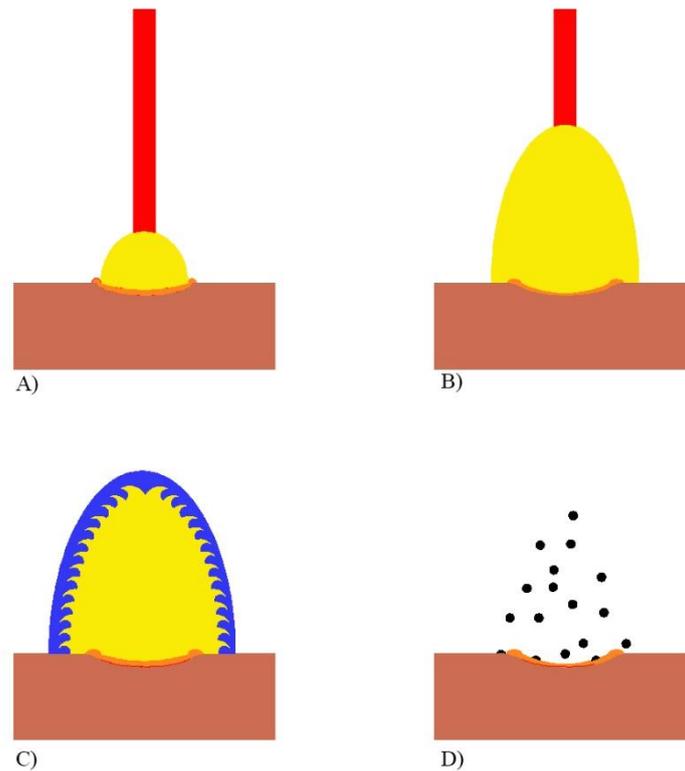


Fig. 2.2 Esquema de las fases de la ablación láser: A) Comienzo del proceso ablativo con el material fundido (naranja), pluma de plasma (amarillo) y láser (rojo); B) Crecimiento de la pluma de plasma; C) Mezcla y oxidación del Cu con el aire; D) Aglomeración y deposición de partículas.

Otra característica de la nueva superficie son sus propiedades de hidrofilia y superhidrofilia, que a lo largo del tiempo evolucionan a hidrofobia, pudiendo deberse al cambio químico que se produce a lo largo del tiempo en la superficie. Este cambio es debido a la adsorción de materia orgánica presente en la atmósfera, contaminándose de carbono y reduciendo la energía superficial que se tenía con solo los óxidos. [4]

3. Objetivos

Este trabajo tiene como misión mejorar la adherencia de las uniones de Cu/epoxi mediante modificación superficial por láser. Se han hecho múltiples tratamientos con un láser pulsado del infrarrojo cercano con configuraciones diferentes y teniendo el objetivo de estudiar el efecto de las modificaciones superficiales sobre la unión.

Para conseguir este objetivo se han realizado diversos estudios, dentro de los cuales se encuentran la eliminación de los óxidos de cobre inducidos por el láser para conocer sus efectos, junto con los de la rugosidad, en las propiedades mecánicas de las uniones Cu/epoxi.

También se ha estudiado el efecto del envejecimiento de las superficies tratadas con el láser IR y los ciclados térmicos sobre las propiedades mecánicas de las uniones Cu/epoxi.

4. Materiales y metodología

4.1 Materiales

Se han utilizado pletinas de cobre electrolítico de la empresa Sanmetal®, S.A., con la referencia SAN-99, equivalente a CU-ETP para las normas ISO, por lo que este cobre tiene una pureza del 99.9% y con unas medidas de 3x25x100 mm³.

Para el adhesivo se ha utilizado la resina epoxi STYCAST 2850 FT, de la marca Loctite®, del grupo Henkel®. Este es un adhesivo conveniente para la caracterización de superconductores, ya que es un buen conductor térmico, aislante eléctrico, con buena resistencia a choque térmico, estabilidad química y un bajo coeficiente de expansión térmico.

Para el catalizador se eligió LOCTITE CAT 23LV, que se comparó con el CAT 9 en un trabajo anterior, y presentó una resistencia muy superior en ensayos de cizalla por tracción. [10]

También se ha demostrado que este adhesivo y catalizador tienen buena resistencia frente al ciclado térmico. [9]

Las propiedades del adhesivo sin curar de STYCAST 2850 FT con CAT 23LV son las indicadas en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Propiedades del epoxi + catalizador previo a su curación.

STYCAST 2850 FT + CAT 23LV	Viscosidad (Pas)	Densidad (g/cm ³)	Tiempo de curado (h)	Tiempo de trabajo (min)
	5.600	2,19	16-24	60

4.2 Metodología

4.2.1 Limpieza de las muestras de cobre

En todas las placas de Cu con las que se ha trabajado, se ha llevado a cabo el mismo procedimiento para la eliminación de contaminantes orgánicos, los cuales afectarían muy negativamente la capacidad de adherencia del epoxi en la superficie de cobre:

1. Se desengrasa parcialmente frotando con un estropajo con detergente de lavavajillas.
2. Se dejan reposar durante 15 minutos con agua y detergente.
3. Se enjuagan con agua para eliminar los restos del detergente.
4. Se ponen durante 15 minutos en ultrasonidos con acetona.
5. Se enjuagan con agua destilada para eliminar la acetona.

6. Finalmente se dejan secar durante 24 horas a 60°C en una mufla.
7. Una vez secas, para reducir la posibilidad de contaminación, se introducen en bolsas de autocierre de polietileno de baja densidad.

Desde el comienzo de la limpieza hasta la realización de la unión se ha trabajado con guantes, evitando así la contaminación de la superficie en la que asienta el epoxi.

4.2.2 Características del láser IR

Las pletinas de Cu ya limpias fueron irradiadas mediante un láser pulsado de fibra de iterbio con una potencia máxima de 70 W y una longitud de onda de $\lambda = 1060\text{-}1070$ nm (modelo PEBD-400B, Perfect Laser, Co., Ltd., Wuhan, China).

El láser se enfocó con un sistema de lentes de escaneo de superficies planas, tiene un haz gaussiano, el cual que tiene un diámetro de $1/e^2 = 65$ μm . [9]

Se hicieron dos tipos de procesados con varios parámetros en ambos:

- Para el procesado de mapa de bits, las condiciones son las indicadas en la tabla 4.2.

Tabla 4.2 condiciones de tratamiento de mapa de bits con láser IR.

	C1	C2	C3
DPI	300	600	150
Nº de pulsos	25	25	25
Frecuencia (kHz)	50	50	50
Potencia (%)	40	40	40
Potencia (W)	16	16	16
T_{pulso} (ns)	120	120	120
F_p (J/cm ²)	16,88	16,88	16,88
Irradiancia (MW/cm ²)	140,63	140,63	140,63

- Para el procesado por barrido lineal (**LSM**), las condiciones son las indicadas en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Condiciones de tratamiento de escaneo de línea (LSM) con láser IR.

	C4	C5
Línea	30	30
V_{mesa}	1000	1000
Frecuencia (kHz)	900	900
Potencia (%)	61	100
Potencia (W)	42,7	70
$V_{\text{láser}}$	1000	1000
T_{pulso} (ns)	10	10
F_p (J/cm ²)	1,43	2,34
Irradiancia (MW/cm ²)	142,98	234,39

4.2.3 Eliminación de óxidos inducidos con el tratamiento láser IR

En la adhesión de un polímero a un metal ocurre gracias a una multitud de mecanismos los cuales se pueden promover de diferentes formas. En el caso de este trabajo, la ablación con el láser IR genera una superficie con CuO , Cu_2O y rugosidad, que trataremos de demostrar su papel como promotores de la adherencia.

Por ello se ha realizado dos tratamientos para la eliminación de óxidos consistente, uno en la ablación con láser UV de femtosegundo con diferentes condiciones y otro en la inmersión de 3 minutos en ácido clorhídrico concentrado. Antes de realizar estos tratamientos las muestras se limpiaron con alcohol.

Para finalizar se hizo un estudio de la composición química de la superficie de Cu, con análisis XPS a diferentes profundidades, tras los tratamientos. El objetivo de este estudio es tratar de comprender la efectividad de estos tratamientos en la eliminación de los óxidos de cobre y conocer la importancia tanto de los óxidos de cobre como de la rugosidad.

En la ablación térmica mediante láser IR se han usado los parámetros indicados en la tabla 4.4.

Tabla 4.4 Tratamientos láser IR usados en la experimentación.

Nombre	Potencia		Línea (mm)	V_{mesa} (mm/h)	Frec. (KHz)	T_{pulso} (ns)	$V_{\text{láser}}$ (mm/s)	F_p (J/cm^2)	Irradiancia (MW/cm^2)
	%	W							
IRLSM91	91	63,7	30	1000	900	10	1000	2,13	213,30
IRLSM90	90	63,0	30	1000	900	10	1000	2,11	210,95

- Limpieza mediante alcohol

El primer tratamiento hecho tras la ablación fue la limpieza del cobre mediante un baño de agitación de ultrasonidos sumergidas en etanol durante 15 minutos.

El objetivo de este tratamiento es la eliminación de partículas proyectadas que se han depositado durante el tratamiento láser, ya que dichas partículas podrían provocar un punto débil para la unión al estar adheridas a la superficie con fuerzas de Van der Waals. [5]

- Tratamientos mediante láser UV de femtosegundo

La ablación con este láser ocurre mediante mecanismos diferentes que con el de infrarrojos. En primer lugar, la combinación de un láser de duración ultracorta con una longitud de onda corta ($\lambda=343$ nm), hace que los mecanismos para la modificación superficial no sean por el desplazamiento del material fundido y vaporizado como ocurre en la ablación térmica (láser IR). En este caso no se producen zonas afectadas térmicamente. [5]

Los mecanismos involucrados en este tratamiento son complejos por lo que en el caso de tener interés en su funcionamiento acudir a la referencia [7].

Es por esta naturaleza del tratamiento que se puede esperar la eliminación parcial de los óxidos superficiales, si la potencia usada es la adecuada, sin afectar en gran medida la superficie del Cu tras el óxido generado por la primera ablación.

Para este tratamiento se utilizaron dos condiciones indicadas en la tabla 4.5.

Tabla 4.5 Condiciones de láser UV de femtosegundo para la eliminación de óxidos.

Nombre	Potencia		Línea (μm)	Frec. (KHz)	T_{pulso} (fs)	$V_{\text{láser}}$ (mm/s)	Nº de pasadas
	%	W					
UV20	20	2,2	15	10	238	150	3
UV40	40	4,4	30	10	238	300	3

La distancia focal del láser fue de 329 mm en ambos casos.

- Inmersión en HCl

Con este tratamiento se pretende eliminar los óxidos inducidos con el láser IR mediante un ataque químico con HCl. La inmersión se realizó durante 3 minutos. El HCl es capaz de reaccionar con los óxidos de cobre (CuO y Cu_2O), pero no con el cobre metálico, lo que permite eliminar los óxidos sin dañar el cobre.

4.2.4 Caracterización de las superficies

La caracterización de rugosidad superficial se realizó mediante un microscopio confocal (PI μ -200, SENSO FAR, Barcelona, España). Por otro lado, la microestructura se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) (Carl Zeiss, Jena, Alemania), equipado con un espectrómetro de rayos X (EDS) (Oxford Instruments, Abingdon-on-Thames, Reino Unido).

Para todos los tratamientos de eliminación de óxidos se realizaron estudios de la composición química mediante una espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). El funcionamiento del XPS consiste en la estimulación de los electrones mediante un aporte de energía con un haz de rayos-X, es decir, fotones con un valor energético medido ($E_{\text{fotón}}$ (eV)). Tras esta excitación, se emite un fotoelectrón, cuya energía cinética es medida ($E_{\text{cinética}}$ (eV)), y su valor depende del material del cual se ha emitido. Finalmente, con estos dos datos obtenemos la energía de enlace (E_{enlace} (eV)) mediante la resta de la energía cinética del fotoelectrón emitido y la energía del fotón del haz de rayos-X ($E_{\text{enlace}} = E_{\text{fotón}} - E_{\text{cinética}}$). Durante la medición se contabilizan todas las energías de enlaces, obteniendo un espectro con picos. Estos picos nos indican la composición cualitativa de la superficie medida, y hasta cierto punto nos puede indicar la concentración, pues picos más elevados indican un mayor

número de fotoelectrones emitidos por ese material, al tener una mayor concentración de átomos. [11]

La medición XPS se ha realizado a diferentes profundidades de la superficie medidas a todas las muestras estudiadas utilizando un desbaste iónico para conocer a diferentes profundidades las composiciones químicas.

4.2.5 Fabricación de las uniones

Para la fabricación de uniones Cu/epoxi, se prepara la mezcla de epoxi y catalizador siguiendo las instrucciones del fabricante. A continuación, se impregna la superficie tratada de las probetas de cobre mediante recubrimiento por inmersión. Las pletinas recubiertas con epoxi se unen y finalmente se dejan curar a 25°C durante 24 horas.

Para asegurar que las condiciones sean las mismas en todo el proceso, la inmersión y la extracción se automatizan, sacando las probetas a los 3 minutos de sumergirlas. También, para que las superficies de adhesión sean constantes ($25 \times 10 \text{ mm}^2$), éstas se colocan en un molde sobre el cual se ejerce una presión de 1kPa para controlar el espesor del epoxi.

En particular en este trabajo, se utiliza un segundo método donde el epoxi se aplica mediante pincel.

4.2.6 Ensayo de cizalla por tracción

Para determinar la resistencia mecánica de la unión, se usó el ensayo de cizalla por tracción, según la norma ASTM D1002-01, el equipo usado fue una máquina universal de ensayo con una capacidad de 100 kN (HS-10-S, Hoytom, Lejona, España). La preparación de las probetas fue la indicada en la fig. 4.1.

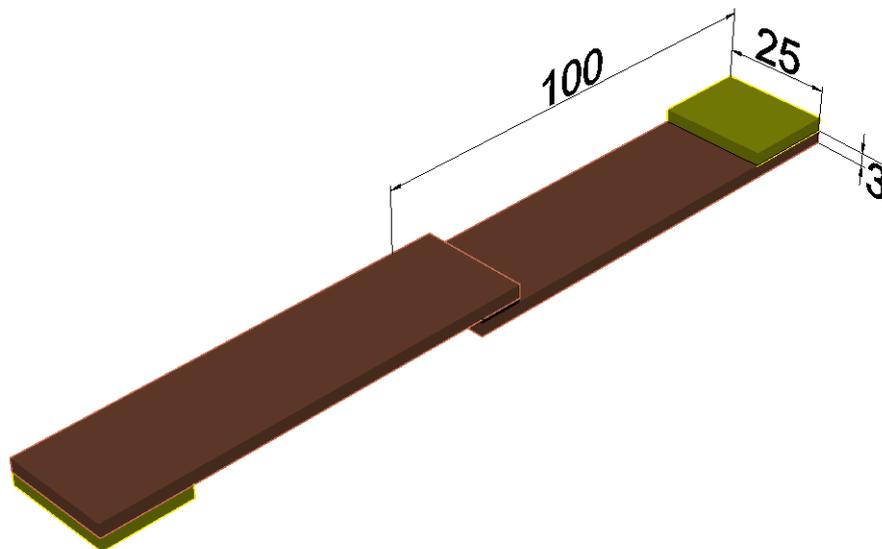


Fig. 4.1 Esquema de la unión de las pletinas de Cu mediante resina epoxi, con los separadores donde se van a sujetar para hacer el ensayo de cizalla por tracción.

5. Experimentación y resultados

5.1 Efectos de la ablación láser en el cobre

5.1.1 Características generales de una superficie de cobre tratada con láser IR.

Primero estudiaremos la superficie conseguida con una ablación térmica mediante los parámetros IRLSM90 recopilados en la [tabla 4.4](#).

En la figura 5.1 se muestra imágenes FESEM de una muestra tratada con las condiciones IRLSM90. En las imágenes se observa una rugosidad apreciable, que mediante microscopia confocal, se determinó que su valor se incrementa de 0,8 μm de la superficie sin tratar a 2,91 μm tras el tratamiento IRLSM90.

De esta microestructura resaltan 2 formaciones.

- Los cráteres formados en el área de impacto del láser: estas estructuras se forman a partir del cobre fundido, este material fundido genera una capa de Cu_2O y CuO muy fuertemente adherida a la probeta. Son los cráteres con borde convexo, visibles en la figura 5.1 A.
- Las estructuras esféricas: estas son las partículas depositadas del material evaporado. Debido a que su tamaño es inferior a 50 μm , se asume que las fuerzas de unión con la pletina predominantes son de Van der Waals [12]. Estas partículas se observan en la figura 5.1 B.

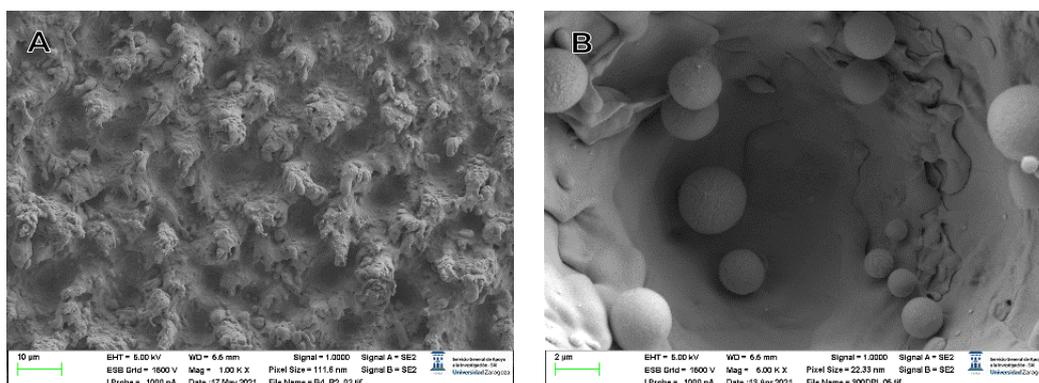


Fig.5.1 Imágenes FESEM de la superficie del Cu tras ablación con el IRLSM90: A) Topografía de una zona donde se observa una rugosidad formada por cráteres de borde convexo. B) Detalle de un cráter donde se observan partículas esféricas depositadas.

5.2 Tratamientos láser iniciales

Fue necesario realizar una serie de tratamientos para elegir las condiciones con las que realizaríamos la experimentación, ya que se deseaba una unión que fallase de forma cohesiva y costase poco tiempo producirla.

Tras la limpieza del cobre, los tratamientos se hicieron mediante un láser IR ($\lambda=1060-1070$ nm) y un haz de diámetro de 65 μm , bajo las condiciones de la [tabla 4.2](#) (mapa de bits) y de la [tabla 4.3](#) (LSM).

Se hicieron 4 uniones para cada condición, de las cuales 2 se hicieron justo tras el tratamiento láser y las otras 2 tras 22 días de envejecimiento.

- Resultados de las uniones creadas directamente tras el tratamiento con el láser IR

Tras el tratamiento con el láser IR, se realizaron las uniones y se hicieron los ensayos de tracción, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 5.1 y la figura 5.2.

Tabla 5.1 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con las condiciones de las [tablas 4.2 y 4.3](#)

Unión		σ_{max} (MPa)	Área (mm ²)	Fuerza(N)	Ruptura	σ_{max} (MPa) media	Varianza
Mapa de bits	C1a	24,75	200,00	4950	Adhesiva	24,58	$\pm 0,175$
	C1b	24,40	231,75	5654,7	Adhesiva		
	C2a	29,55	245,50	7254,53	Cohesiva	33,21	$\pm 3,66$
	C2b	36,87	184,50	6802,52	Cohesiva		
	C3a	32,50	153,00	4972,5	Adhesiva	27,67	$\pm 4,83$
	C3b	22,84	202,00	4613,68	Adhesiva		
LSM	C4a	23,84	240,00	5721,6	Adhesiva	25,81	$\pm 1,97$
	C4b	27,78	188,50	5236,53	Adhesiva		
	C5a	35,00	200,00	7000	Cohesiva	33,16	$\pm 1,84$
	C5b	31,32	195,00	6107,4	Cohesiva		

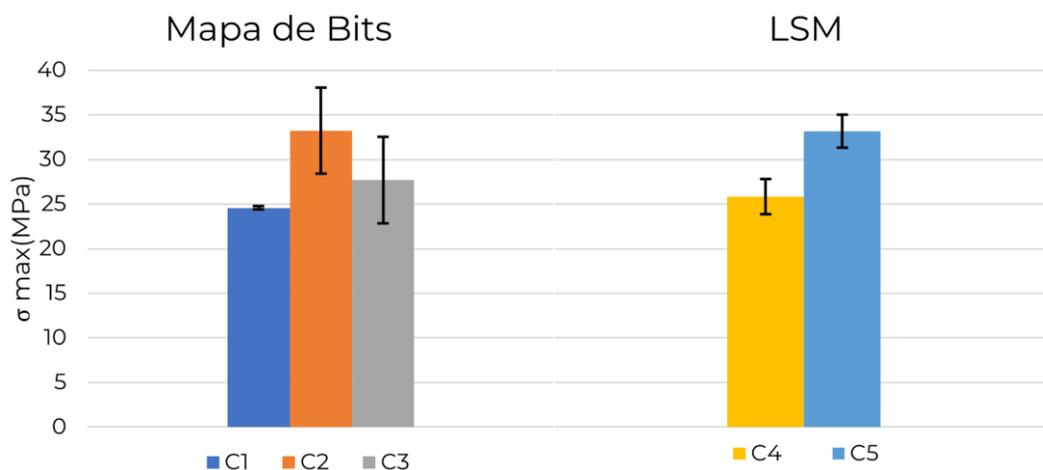


Fig. 5.2 Resistencia de Cizalla máxima y varianza de resultados de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con las condiciones de las [tablas 4.2 y 4.3](#)

- Resultados de las uniones creadas tras 22 días después del tratamiento con el láser IR

Para la superficie de Cu tratada con láser IR, el ángulo de contacto del agua aumenta con el tiempo si es expuesta al aire del laboratorio. Esto se debe a la desoxidación de una muy fina capa de CuO (hidrofílico) a Cu₂O (hidrofóbico) en la superficie y a la adsorción de carbono debido a la deposición de materia orgánica sobre la superficie. [4] En cambio, con el epoxi el ángulo de contacto se mantiene constante.

A continuación, se expone la mojabilidad del agua y del epoxi en el Cu tras los tratamientos con el láser IR estudiados en este apartado ([tabla 4.2](#) y [tabla 4.3.](#)) tras varios periodos de exposición a la atmosfera del laboratorio.

Tabla 5.2 Ángulo de contacto de agua y epoxi sobre una superficie de Cu tratada mediante una ablación láser IR.

Condición		Ángulo de contacto (°)					
		Agua			Epoxi		
		<1h	24 h	22 días	<1h	24 h	22 días
Sin tratamiento			100			38	
Mapa de bits	C1						
	C2	<10	29	79	27	31	27
	C3						
LSM	C4	42	74	80	27	30	29
	C5	<10	55	95	32	27	30

Con las pletinas de Cu envejecidas durante 22 días, se realizaron las uniones y finalmente se hicieron los ensayos de tracción, obteniendo los resultados mostrados en la tabla 5.3.

Tabla 5.3 Resultados de los ensayos de cizalla de las pletinas tratadas con el láser IR con las condiciones de las [tablas 4.2 y 4.3](#) y unidas tras 22 días expuestas al aire del laboratorio

Unión		σ_{max} (MPa)	Área (mm ²)	Fuerza (N)	Ruptura	σ_{max} (MPa) media	Varianza
Mapa de bits	C1a'	25,09	292,5	7339	Adhesiva	25,39	±0,30
	C1b'	25,68	272,5	6998	Adhesiva		
	C2a'	28,81	250	7203	Cohesiva	30,68	±1,87
	C2b'	32,54	212,5	6915	Cohesiva		
	C3a'	19,00	213,75	4059	Adhesiva	19,87	±0,87
	C3b'	20,74	225	4667	Adhesiva		
LSM	C4a'	27,26	257,5	7020	Adhesiva	27,40	±0,14
	C4b'	27,53	257,5	7089	Adhesiva		
	C5a'	30,64	251,25	7699	Cohesiva	30,37	±0,27
	C5b'	30,10	250,75	7547	Cohesiva		

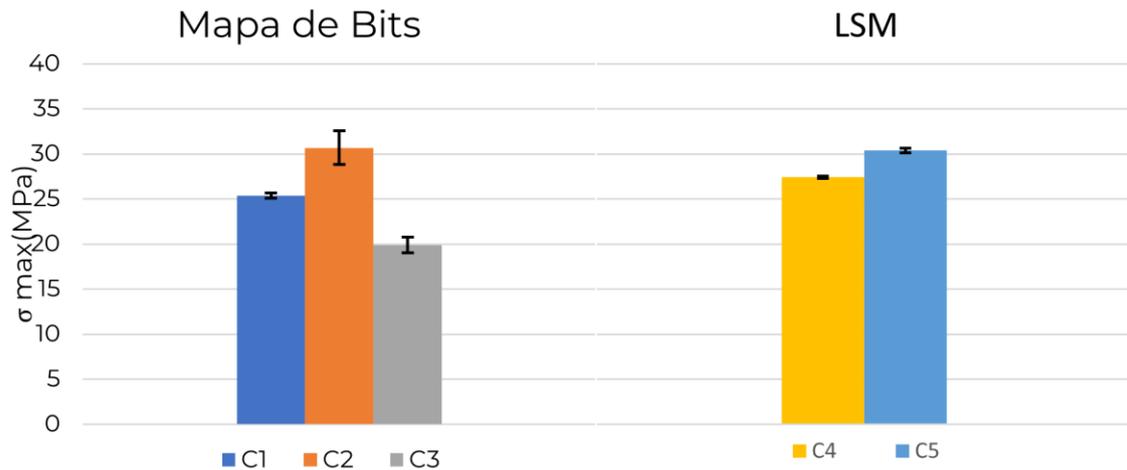


Fig. 5.3 Resistencia máxima y varianza de resultados de las pletinas tratadas con el láser IR con las condiciones de las [tablas 4.2. y 4.3.](#) y unidas tras 22 días expuestas al aire del laboratorio.

5.2.1 Análisis de los resultados

Uniones Cu/epoxi tras el tratamiento con el láser IR sin envejecer

Fijándonos en la [figura 5.2](#) y en el tipo de ruptura de la [tabla 5.1](#) podemos obtener las siguientes conclusiones:

- los tratamientos C1 (300 DPI), C3b (150 DPI) y C4 (LSM 61% potencia) son los que peores resultados presentan, debido a que la intensidad del proceso ablativo no ha sido suficiente comparado con el C2 (600 DPI) y C5 (LSM 100% potencia).
- Los tratamientos C2 y C5 son viables, ya que se obtienen resistencias muy elevadas y la ruptura es cohesiva.
- Debido a que el tiempo necesario para realizar la ablación láser en el tratamiento C5 (LSM 100% potencia) es notablemente menor que el tratamiento del mapa bit (C1, C2 y C3), estos últimos se descartan.

Uniones Cu/epoxi tras 22 días del tratamiento con el láser IR

De los resultados de las medidas del ángulo de contacto se deduce que la mojabilidad del epoxi es buena y no se modifica en este período, por lo que la adherencia del epoxi sobre la superficie del cobre debería ser buena. Los resultados mostrados en la [tabla 5.3](#) confirman esta última hipótesis ya que son muy similares a los obtenidos sin envejecimiento ([tabla 5.2](#)), por lo que la superficie tratada con el láser IR no se modifica al aire y no necesita protecciones especiales.

5.3 Resistencia al ciclado térmico

Recordemos que el objetivo del trabajo es la mejora de las uniones de Cu/epoxi para la caracterización de bobinas superconductoras, por ello tras la

elección del tratamiento C5, de la [tabla 4.3](#) se van a poner a prueba la resistencia de las uniones con y sin ciclado térmico, para evaluar la unión en condiciones similares a las de trabajo y asegurarse de la utilidad de la siguiente experimentación.

Para el ciclado térmico, tres uniones se refrigeraron hasta temperaturas criogénicas de 77 K y se dejaron que se calentasen a temperatura ambiente (300 K) en 10 ciclos, tratando de simular condiciones de trabajo de las bobinas superconductoras. Las restantes cinco uniones no se sometieron al ciclado.

Los resultados del ensayo de cizalla de las uniones con y sin ciclado térmico vienen representados en la tabla 5.4.

Tabla 5.4. Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con las condiciones de las [tablas 4.2 y 4.3](#) con y sin ciclado térmico.

Unión		σ_{\max} (MPa)	Área (mm ²)	Fuerza (N)	Ruptura	σ_{\max} (MPa) media	Varianza	
Con ciclado térmico	1	21,93	350	7676	cohesiva	27,94	3,30	-6,01
	2	31,24	250	7810	cohesiva			
	3	30,64	250	7660	cohesiva			
Sin ciclado térmico	4	24,75	318	7871	cohesiva	28,96	2,84	-4,21
	5	27,70	250	6925	cohesiva			
	6	30,65	250	7763	cohesiva			
	7	31,8	250	7950	cohesiva			
	8	29,9	250	7475	cohesiva			

Con estos resultados podemos afirmar con mayor seguridad la efectividad del tratamiento C5 (LSM100% potencia), ya que todas las uniones mantienen prácticamente la misma resistencia máxima de cizalla después los 10 ciclados térmicos.

5.4 Lavado con etanol de las superficies de cobre tratadas con láser IR

El objetivo de este lavado es la eliminación de partículas débilmente adheridas a la superficie, producidas debido a la naturaleza de la ablación del láser IR (ver figura 5.1B). Para ello, se prepararon 20 pletinas de cobre en el láser IR mediante la condición IRLSM90 de la [tabla 4.4](#).

Entre estas 20 pletinas la mitad se destinó a lavarse por agitación ultrasónica en etanol y la otra mitad a unirse directamente. Preparándose cinco uniones lavadas y otras cinco sin lavar a las cuales se sometió al ensayo de tracción obteniéndose los resultados mostrados en la tabla 5.5.

Tabla 5.5 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con la condición IRLSM90 de la [tabla 4.4](#) con y sin lavado por agitación ultrasónica en etanol.

Unión		Área (mm ²)	Fuerza (N)	σ_{\max} (MPa)	σ_{\max} (MPa) media	Rugosidad (μm)	Ruptura
IRLSM90 sin lavar	1	281,25	7121	25,32	25,53	2,91	Cohesiva
	2	263,25	5643	21,45			
	3	252,75	6519	25,81			
	4	260,75	7191	27,57			
	5	217,75	5990	27,50			
IRLSM90 + lavado por agitación ultrasónica en etanol	1	242,50	6738	27,80	27,27	2,27	Cohesiva
	2	272,25	7295	26,80			
	3	278,25	7052	25,34			
	4	248,50	6951	27,97			
	5	244,75	6951	28,41			

Los valores de la rugosidad mostrados en la tabla 5.5 pueden indicar que el lavado por ultrasonido es capaz de eliminar parte o todas las partículas proyectadas durante la ablación láser. Estas partículas pueden interferir negativamente en la unión, explicando la leve mejora en la resistencia de cizalla. Las principales causas del debilitamiento de la adherencia son las siguientes

- Las partículas tienen un tamaño de alrededor de 2 μm , por lo que el mecanismo de adherencia se basa casi por completo en las fuerzas de Van der Waals, fuerza más débil que la del epoxi con las superficies tratadas. [6, 12]
- La creación de un pico en la rugosidad provocado por el tamaño de la partícula puede proporcionar un punto en el cual las tensiones se concentren y permita la formación de una grieta, y en el caso de que crezca, provocaría una rotura a una tensión más baja de la esperada.

Viendo la eficacia de la limpieza por agitación ultrasónica con etanol, se decidió seguir haciéndolo como pretratamiento para los siguientes tratamientos.

5.5. Estudio de los promotores de adherencia del tratamiento.

La teoría mencionada en la introducción de este trabajo nos dice que las fuerzas que actúan como mecanismos de adherencia que toman mayor parte en la resistencia mecánica de la intercara Cu/resina epoxi son los puentes de hidrógeno y el enganche mecánico, y en menor medida en el caso de que actuasen, las fuerzas de Van der Waals. Sabiendo esto, la idea en la limpieza de las pletinas es evitar que contaminantes orgánicos inhiban estas fuerzas, y la principal para este trabajo, es que el tratamiento del láser IR en el Cu

intensifique todas las fuerzas mencionadas gracias a la generación de una superficie rugosa y con los óxidos de Cu artificiales [1, 2, 4, 6, 8].

Una vez recordada esta idea, aunque sea una buena base para iniciar una experimentación para la mejora de adherencia del epoxi en el Cu mediante tecnología láser, podemos ver que hay suposiciones dentro de ella y falta de información para poder completarla. Esta idea es la siguiente:

- En este trabajo la suposición más relevante es que la adherencia es debido a la interacción del epoxi con los óxidos de cobre, CuO y Cu₂O, y el enganche mecánico con la rugosidad inducida en la superficie por la ablación láser.

Para obtener esta información se ha procedido a la realización de tratamientos mediante los cuales, tras la ablación con el láser IR, se han eliminado parte de los óxidos generados, se han determinado la resistencia mecánica y finalmente se ha hecho un análisis de la composición química de la superficie a diferentes profundidades con la técnica de XPS. Los tratamientos de eliminación de óxidos fueron los siguientes: tratamiento con un láser UV de femtosegundo y ataque de la superficie con HCl.

- Eliminación de óxidos mediante láser UV de femtosegundo

Una vez hecho el tratamiento IRLSM91 de la [tabla 4.4](#) y lavado por agitación ultrasónica a 12 pletinas, se eliminaron parcialmente los óxidos de cobre mediante los tratamientos con láser UV de femtosegundos en dos condiciones: UV20 y UV40 de la [tabla 4.5](#).

Los resultados de los ensayos de cizalla de las uniones fabricadas con estas muestras se recogen en la tabla 5.6.

Tabla 5.6 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con la condición IRLSM91 de la [tabla 4.4](#), lavadas por agitación ultrasónica en etanol y tratadas con el láser ultracorto con las condiciones UV40 o UV20 de la [tabla 4.5](#).

Unión	Área (mm ²)	Fuerza (N)	σ_{\max} (MPa)	σ_{\max} (MPa) media	Rugosidad (μm)	Ruptura	O ₂ (%At)
IRLSM91 + UV20	1	268,75	6406,77	23,84	2,222	Cohesiva	13,3
	2	260,00	6548,26	25,19			
	3	273,75	7158,26	26,15			
IRLSM91 + UV40	1	216,00	6896,48	31,93	2,383	Cohesiva	7
	2	234,25	5869,25	25,06			
	3	262,25	6630,88	25,28			

En ambas combinaciones de tratamientos se obtiene una ruptura cohesiva y resistencias mecánicas similares, lo cual ya nos indica que la resistencia de la intercara adherente se mantiene pese a la eliminación parcial de oxígeno, indicativo de la eliminación de óxidos de cobre.

De los resultados mostrados en la tabla se deduce también la efectividad del tratamiento UV40 en la eliminación de óxidos de cobre.

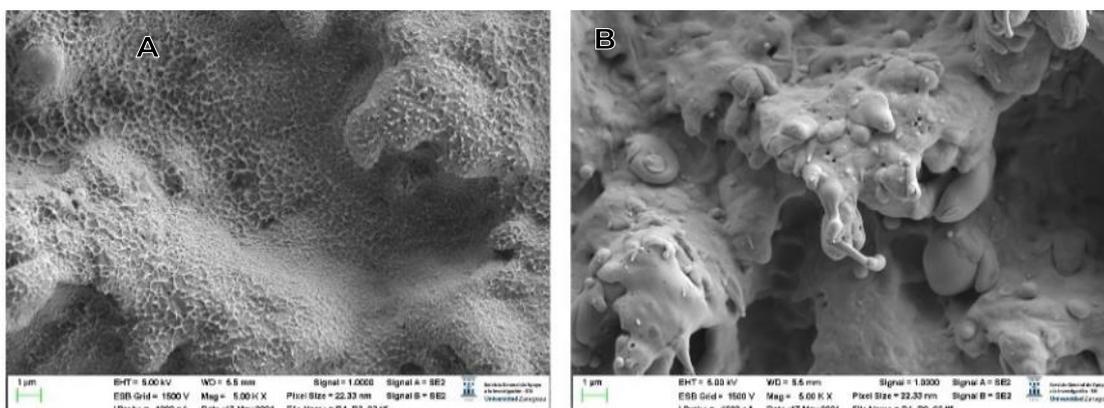


Fig.5.4 Imagen FESEM de pletinas de Cu tratadas con láser IR: **A)** UV40 **B)** Solo láser IR

En la figura 5.4 se muestran las imágenes FESEM de dos muestras, una tratada con láser UV40 y la otra tratada solo con láser IR. Se pueden ver claramente en la figura 5.5A una formación nanoestructurada, que no está presente en la muestra de la imagen de la figura 5.5B. Esta nanoestructura, con una forma similar a una telaraña, se forma por los mecanismos no térmicos característicos de los láseres de duración ultracorta [5]. Esta nueva nanoestructura, que permite aumentar la superficie de contacto, puede ser importante en la adherencia de las uniones Cu/epoxi, donde se han tratado de eliminar los óxidos de cobre.

- Eliminación de óxidos mediante HCl

Una vez hecho el tratamiento IRLSM91 de [la tabla 4.4](#) y lavado por agitación ultrasónica a 8 pletinas, se eliminó parte de los óxidos de cobre mediante un baño en HCl de 3 minutos.

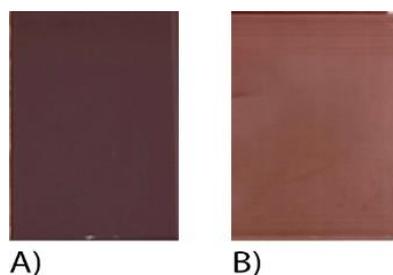


Fig.5.5 Pletina de Cu con tratamiento IRLSM91 y lavadas con agitación ultrasónica en etanol: **A)** previa a la inmersión en HCl y **B)** posterior a la inmersión.

En la figura 5.5 podemos observar los colores de las superficies tras el tratamiento IRLSM91 previas a recibir el tratamiento con HCl (fig.5.5A) y después (fig.5.5B). El cambio de color a uno más claro es debido a la eliminación de los óxidos.

Los resultados de los ensayos de cizalla de las uniones fabricadas con estas muestras se recogen en la tabla 5.7.

Tabla 5.7 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con la condición IRLSM91 de la [tabla 4.4](#), lavadas por agitación ultrasónica en etanol y sumergidas 3 minutos en HCl.

Unión	Área (mm ²)	Fuerza (N)	σ_{\max} (MPa)	σ_{\max} (MPa) media	Rugosidad (μm)	Ruptura
IRLSM91 + HCl	1	250,0	6460,40	25,84	27,40	mixta
	2	234,5	6692,43	28,54		
	3	250,0	7129,34	28,51		
	4	250,0	6675,78	26,70		

De este tratamiento hay que destacar que, aunque la ruptura es mixta, es decir, tiene zonas que es cohesiva y otras que es adhesiva, las uniones tienen una elevada resistencia a la cizalla, muy similar a las obtenidas en los casos anteriores.

- **Análisis químico con XPS**

Como he explicado en el [apartado 4.2.4](#) el análisis químico del XPS se basa en la contabilización de energías de ligadura de los elementos químicos sobre el cual se ha emitido un rayo-X, generándose un espectro donde aparecen picos en la energía correspondiente a un elemento. Para poder analizar nuestros espectros primero se presentan en la figura 5.6 los espectros de aquellos elementos que son de interés que han sido derivados del trabajo. [13]

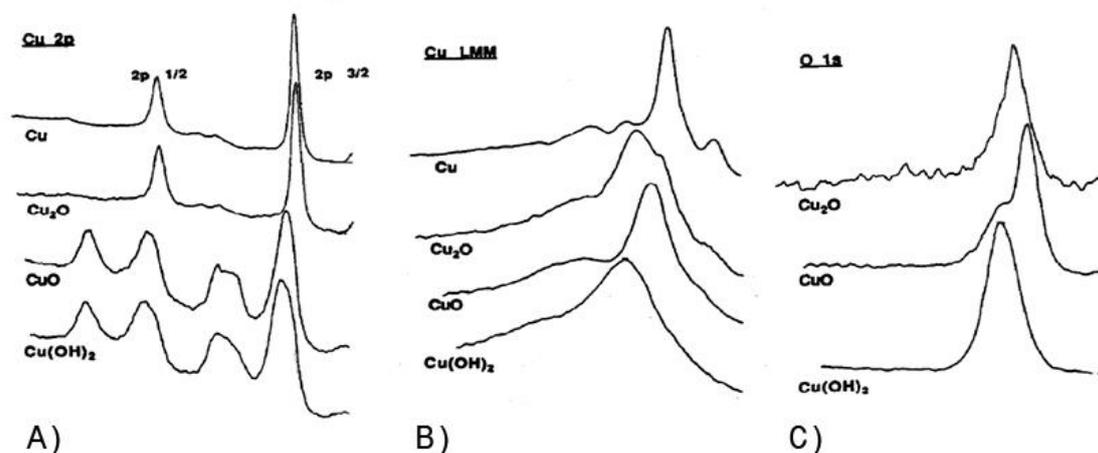


Fig.5.6 Espectro del Cu, Cu₂O, CuO y Cu(OH)₂, para los rangos de energía de ligadura de **A)** Cu 2p (970 a 925 eV) **B)** Cu LMM (580 a 560 eV) y **C)** O 1s (540 a 524 eV)

En la figura 5.7 se muestran los espectros XPS obtenidos de las muestras tratadas con la condición IRLSM90 y aquellas que han sido sometidas a los tratamientos de eliminación de óxidos con HCl (IRLSM90+HCL) y UV40 (IRLSM90+UV40).

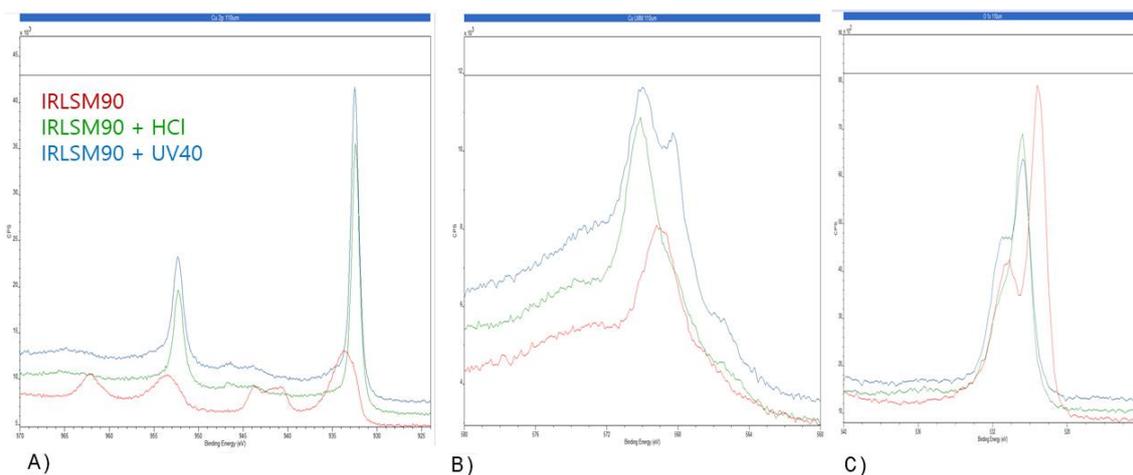


Fig.5.7 Espectros del XPS sin desbaste iónico: **A)** Cu 2p (970 a 925 eV) **B)** Cu LMM (580 a 560 eV) y **C)** O 1s (540 a 524 eV). Línea roja (inferior): IRLSM90, verde (intermedio): IRLSM90+HCl y azul (superior): IRLSM90+UV40)

Comparando los espectros de la figura 5.6 con los de la figura 5.7 se puede deducir la composición química cualitativamente. Estos resultados se recogen en la siguiente tabla.

Tabla 5.8 Análisis de composición según la forma de los espectros del XPS

	A (Cu2p)	B (Cu LMM)	C (O1s)
IRLSM90	CuO	CuO	CuO + Cu(OH)₂
IRLSM90 + HCl	Cu ₂ O ó Cu	Cu ₂ O	Cu₂O
IRLSM90 + UV40	Cu ₂ O ó Cu	Cu ₂ O	Cu₂O + Cu(OH)₂

Si analizamos los resultados obtenidos del espectro de la muestra IRLSM90 de la columna C, se puede concluir que el epoxi se deposita sobre una capa de CuO + Cu(OH)₂. Respecto al espectro de la muestra IRLSM90 + HCl de la columna C, se puede inferir que el epoxi se deposita sobre una capa de Cu₂O, mientras que para la muestra IRLSM90+UV40 el epoxi se adhiere a una capa de Cu₂O + Cu(OH)₂.

De los resultados de los espectros de XPS (mostrados en los anexos) con desbastes iónicos sucesivos de 100, 300, 900 y 1500s se concluye cualitativamente:

1. La primera capa de óxido de cobre que crece en la superficie del cobre es la correspondiente al Cu₂O.
2. Encima de este óxido hay una capa muy delgada de CuO + Cu(OH)₂

Con el ataque con HCL se elimina totalmente la capa de CuO y parte de la de Cu₂O. Por otro lado, con el tratamiento UV40 prácticamente se eliminan las dos capas de óxido. Sin embargo, a diferencia del ataque con HCl, aparecen grupos OH. Estos análisis deben ser confirmados con otras técnicas debido a que no se ha tenido en cuenta el efecto del desbaste iónico en la modificación de la composición química. [13]

5.5.1 Teoría de la adherencia

Tras reflexionar sobre los resultados, estos proporcionan una idea más desarrollada del método de adhesión del epoxi sobre las superficies de cobre tratadas con láser IR:

- En el ensayo de cizalla por tracción ([tabla 8.1](#)) las uniones generadas por IRLSM90 (epoxi en contacto con $\text{CuO}+\text{Cu}(\text{OH})_2$), el IRLSM91+UV40 (epoxi en contacto con $\text{Cu}_2\text{O} +\text{Cu}(\text{OH})_2$) y IRLSM91+HCl (epoxi en contacto con Cu_2O) obtienen resistencias mecánicas muy similares, hipotetizándose que los óxidos de cobre 1 y 2 promueven la adhesión de forma similar.
- La rugosidad y la resistencia mecánica a cizalladura ha mantenido valores parecidos, pese a la reducción de los óxidos inducidos por ablación laser IR. Lo que indica que la rugosidad es el parámetro más relevante para su resistencia para el ensayo de cizalladura por tracción, y que para tener una buena adhesión no se requiere de una capa espesa de óxidos que podría afectar a la conductividad térmica de la unión.[9]
- El tratamiento IRLSM90+HCl es el único que no ha tenido una rotura cohesiva completa. Pensamos que esto se debe a las siguientes causas:
 - Es la única superficie donde el $\text{Cu}(\text{OH})_2$ no está presente. Podría ocurrir una separación sin rotura del epoxi en algunas zonas de la unión, en el caso de que este hidróxido sea efectivo a la hora aumentar la fuerza de unión en la intercara Cu/epoxi.
 - Podría ocurrir una rotura en el Cu_2O en el caso de que el ataque con HCl comprometa la resistencia del óxido.

Debido a estos motivos sería de interés profundizar más en el estudio de los mecanismos de adhesión, mediante otros ensayos mecánicos y la obtención de datos de una unión de Cu/epoxi en la que la superficie del cobre tratada tenga una rugosidad elevada, pero sin óxidos, mediante un tratamiento ablativo con láser UV de femtosegundo a potencias superiores.

6. Conclusiones

En este trabajo se han realizado tratamientos de modificación superficial de cobre mediante ablación láser de infrarrojos que son capaces de aumentar la resistencia mecánica de uniones Cu/epoxi, con el objetivo de usarse en el montaje de bobinas superconductoras a placas de Cu para su caracterización termoeléctrica en temperaturas criogénicas.

Las superficies del Cu tras la ablación láser han demostrado mantener el efecto positivo tras estar expuestas 22 días al aire del laboratorio. No teniendo que proteger herméticamente las pletinas y facilitando el almacenaje.

El tratamiento ablativo con láser también ha demostrado su efectividad en uniones de Cu/epoxi a resistir cambios de temperatura. Debido a que fueron capaces de mantener los valores de resistencia mecánica tras 10 ciclados térmicos (de 300 K a 77 K).

Se ha estudiado la efectividad del lavado por agitación ultrasónica en etanol, para la eliminación de partículas débilmente adheridas procedentes de la ablación térmica con el láser de infrarrojos.

Se han estudiado métodos de eliminación de óxidos inducidos por la ablación láser y se midió cualitativamente la composición química de las superficies tratadas. Entre estos métodos de eliminación de óxidos se incluye un baño en HCl de 3 minutos y una ablación con láser ultravioleta de femtosegundo.

Los resultados han sido concluyentes en la relevancia de la rugosidad para la mejora de la resistencia a cizalla y se requerirá de un estudio más exhaustivo en el que se deban incluir una mayor variedad de ensayos y tratamientos de eliminación de óxidos artificiales más intensos para explicar la relevancia de los óxidos de cobre como promotores en la adherencia.

7. Bibliografía

1. Mittal KL. Adhesion Aspects of Polymeric Coatings. Boston, MA: Springer US; 1983.
2. Schmidt RG, Bell JP. Epoxy adhesion to metals. En: Epoxy Resins and Composites II. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 2005. p. 33–71.
3. Lee H., Yu J. Effects of oxidation treatments on the fracture toughness of lead frame/epoxy interfaces. Mater. Sci. Eng. A 2000, 277, 154–160. [\[enlace\]](#)
4. Vidhya YEB., Pattamatta A, Manivannan A, Vasa NJ. Influence of fluence, beam overlap and aging on the wettability of pulsed Nd³⁺:YAG nanosecond laser-textured Cu and Al sheets. Appl. Surf. Sci. 2021; 548, 149259. [\[enlace\]](#)
5. Lawrence L., Waugh DG. Laser Surface Engineering. Cambridge, England: Elsevier. 2015
6. Friedrich J. Metal-Polymer Systems, Interface Design and Chemical Bonding. Weinheim, Germany: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. 2018.
7. Sundaram SK, Mazur E. Inducing and probing non-thermal transitions in semiconductors using femtosecond laser pulses. Nat Mater. 2002;1(4):217–24.
8. Ebnesajjad S. Surface tension and its measurement. Handbook of Adhesives and Surface Preparation. Amsterdam: William Andrew/Elsevier. 2011.
9. Mora M, Amaveda H, Porta-velilla L, de la Fuente GF, Martínez E, Angurel LA. Improved copper–epoxy adhesion by laser micro- and nano-structuring of copper surface for thermal applications. Polymers (Basel). 2021;13(11) [\[enlace\]](#).
10. Murillo A. Evaluación de la adherencia de uniones entre láminas de cobre con resina epoxi. Unizar. 2021:0–43.) [\[enlace\]](#)
11. X-ray photoelectron spectroscopy - Wikipedia [Internet]. En.wikipedia.org. 2021 [November 2021]. [\[enlace\]](#)
12. Mittal KL. Particles on Surfaces 1, Detection, Adhesion, and Removal. Boston, MA: Springer US; 1989.
13. Chawla SK, Sankarraman N, Payer JH. Diagnostic spectra for XPS analysis of Cu-O-S-H compounds. Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena. 1992;61(1):1–18.
14. Sputtering - Wikipedia [Internet]. En.wikipedia.org. 2021 [November 2021].[\[enlace\]](#)

8.1 Glosario

Nanosegundo, ns: 10^{-9} segundos.

Picosegundo, ps: 10^{-12} segundos.

Femtosegundo, fs: 10^{-15} segundos.

Pulsos de duración ultracorta: pulsos con una duración comprendida entre los femtosegundos y picosegundos.

Rotura adhesiva: rotura de unión con el fallo en la intercara del cobre y la resina epoxi.

Rotura cohesiva: rotura de la unión con el fallo dentro del volumen de la resina epoxi.

Mechanical theory: teoría mecánica; teoría de la adhesión donde explica que esta ocurre gracias a la penetración de los adhesivos en irregularidades superficiales [8]. En esta teoría se basa el enganche mecánico.

Mojado: *“proceso en el que se obtiene un contacto continuo entre el adhesivo {epoxi} y el adherente {cobre}”* [8]

Wetting theory: teoría del mojado; *“Esta teoría propone que la adhesión resulta del contacto molecular entre dos materiales y las fuerzas superficiales que se desarrollan”* [8]

Chemical theory: Teoría química; Teoría de la adhesión en donde esta ocurre gracias a enlaces químicos entre el adhesivo y el adherente. En esta teoría se basa los puentes de hidrógeno.

Energía de pulso: Potencia de trabajo del láser dividido del área del pulso. En Julios.

Fluencia de pulso, F_p : Energía suministrada dividido del área de un pulso. En Julios/cm².

Irradiancia: Fluencia de pulso dividido por la duración de un pulso. En MW/cm².

Línea: distancia entre dos líneas consecutivas y paralelas de pulsos del láser. En μm .

Tensión de rotura, σ_{max} : Tensión máxima obtenida durante un ensayo mecánico

DPI: Dots per square inch; Número de puntos por pulgada (in)

Mapa de bits: método de procesado de láser el cual el área a tratar se divide en un número de regiones a las que el láser enviará las pulsaciones elegidas. El tamaño y número de secciones dependerá del número de DPI. El cuadrante de un área una pulgada al cuadrado (in²) con 3 DPI sería la representada en la figura 8.1.

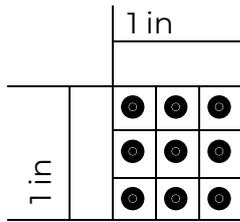


Fig. 8.1 Esquema mapa de bits

Método de escaneo lineal, LSM: Método de procesamiento con el láser en la que este recorre una línea a una velocidad, y emitiendo pulsos a una frecuencia. La forma de un LSM de un láser que se mueve con una $V_{\text{láser}}=1 \text{ m/s}$, con una frecuencia=5 pulsos/segundos, y con una línea = 5 cm sería:

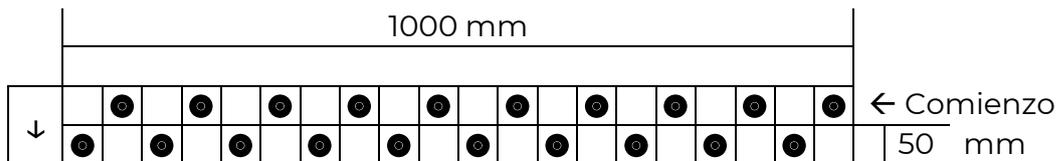


Fig. 8.2 Esquema de LSM

Desbaste iónico: “Es un método de eliminación de átomos mediante la pulverización catódica de un gas inerte”, en nuestro caso argón [14]

IR: Infrarrojo.

UV: Ultravioleta.

8.2 Efectos y comparación de tratamientos de eliminación de óxidos.

Se recopilan los resultados del [apartado 5.5](#) Estudio de los promotores de adherencia del tratamiento.

Tabla 8.1 Resultados de todos los tratamientos para la eliminación de óxidos.

Postratamiento al láser IR	σ_{\max} (MPa) media	Rugosidad (μm)	O ₂ (%At)	Ruptura
Sin tratamiento extra	25,53	2,91	>20	Cohesiva
Limpieza con alcohol	27,27	2,27	>20	Cohesiva
UV20	25,06	2,2	13,3	Cohesiva
UV40	27,42	2,38	7	Cohesiva
HCl	27,4	2,4	N/a	Mixta

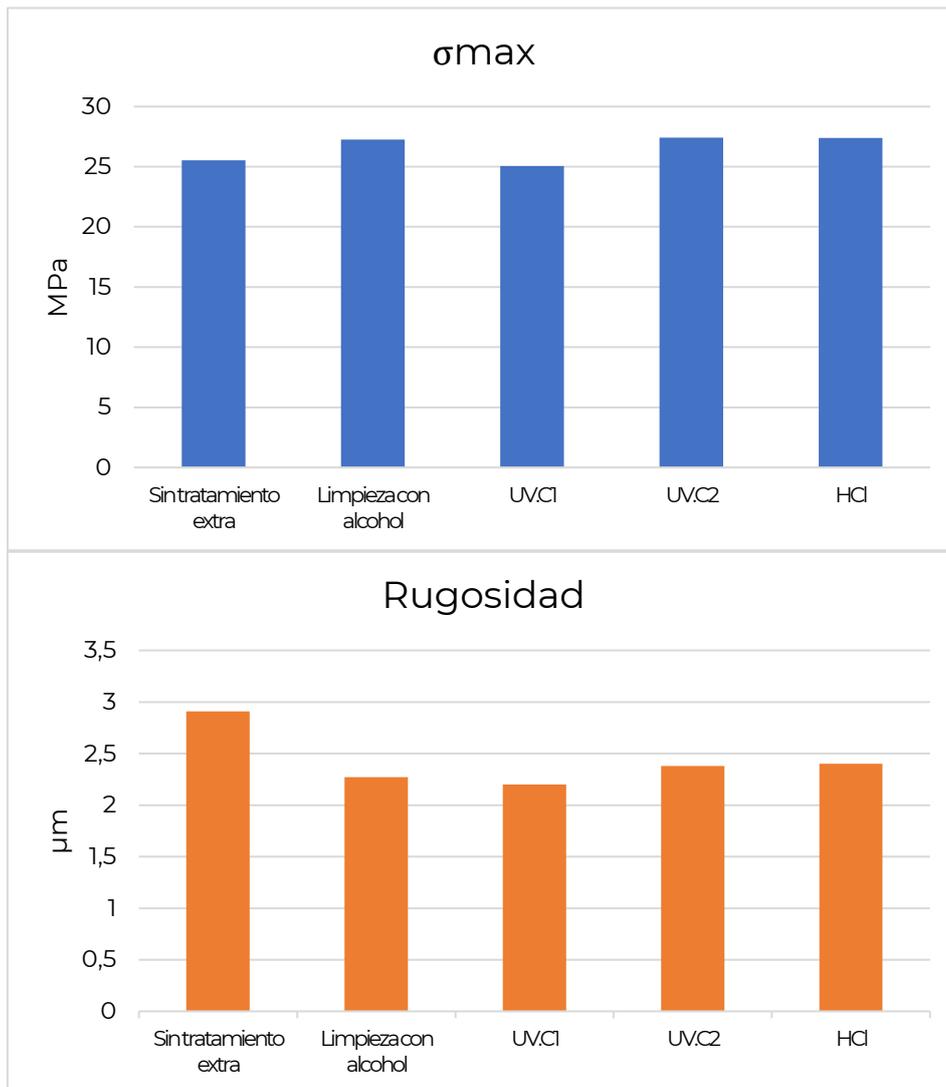


Fig. 8.3 resultados numéricos de todos los tratamientos para la eliminación de óxidos

8.3 Espectros XPS con desbaste iónico

Las mediciones del XPS con los desbastes iónicos de 0, 100, 300, 900 y 1500s son las siguientes:

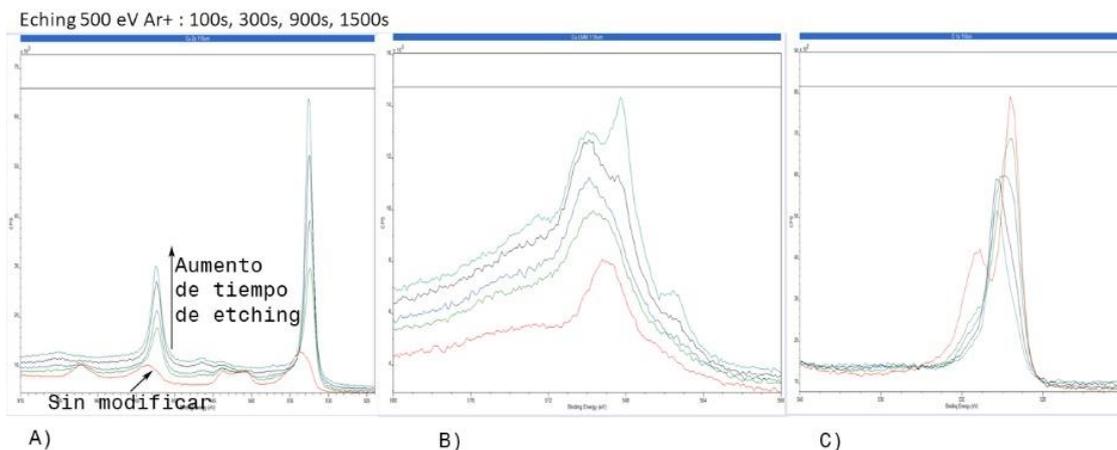


Fig.8.4 Espectros del XPS para el tratamiento IRLSM90 con diferentes tiempos de desbastes iónicos **A)** Cu 2p (970 a 925 eV) **B)** Cu LMM (580 a 560 eV) y **C)** O 1s (540 a 524 eV)

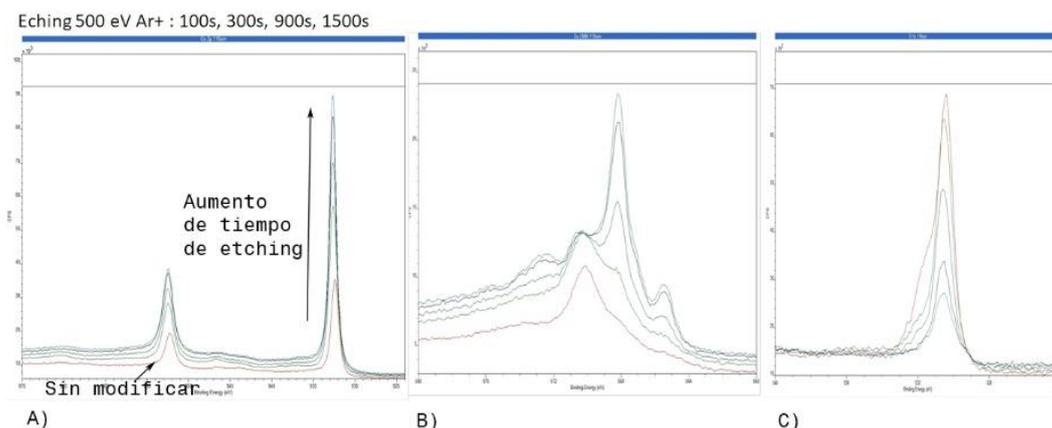


Fig.8.5 Espectros del XPS para el tratamiento IRLSM90+HCl con diferentes tiempos de desbastes iónicos **A)** Cu 2p (970 a 925 eV) **B)** Cu LMM (580 a 560 eV) y **C)** O 1s (540 a 524 eV)

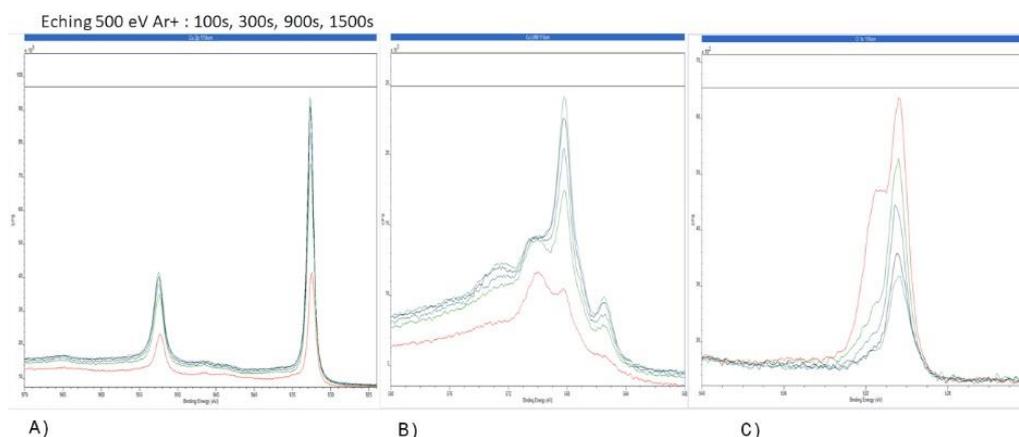


Fig.8.6 Espectros del XPS para el tratamiento IRLSM90+UV40 con diferentes tiempos de desbastes iónicos **A)** Cu 2p (970 a 925 eV) **B)** Cu LMM (580 a 560 eV) y **C)** O 1s (540 a 524 eV)

8.3 Resistencia mecánica a diferentes potencias en el láser IR

Con el motivo de conocer cuál es la potencia más interesante del tratamiento láser IR, se sometieron 6 pletinas a los tratamientos IRLSM85, IRLSM95 y IRLSM100 de la tabla 8.2 (para el IRLSM90 solo se hizo uno más y se usaron los valores anteriores).

Tabla 8.2 Tratamientos láser IR usados para analizar el efecto de la potencia

Nombre	Potencia		Línea (mm)	V _{mesa} (mm/h)	Frec. (KHz)	T _{pulso} (ns)	V _{láser} (mm/s)	F _p (J/cm ²)	Irradiancia (MW/cm ²)
	%	W							
IRLSM85	85	59,5	30	1000	900	10	1000	1,99	199,232
IRLSM90	90	63,0	30	1000	900	10	1000	2,11	210,951
IRLSM95	95	66,5	30	1000	900	10	1000	2,23	222,671
IRLSM100	100	70	30	1000	900	10	1000	2,34	234,390

Tras el tratamiento con el láser se hizo un lavado de ultrasonidos en etanol de 15 minutos, y los resultados del ensayo mecánico están recopilados en la tabla 8.3 y la figura 5.7.

Tabla 8.3 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con el láser IR con las condiciones IRLSM85, IRLSM90, IRLSM95 e IRLSM100 y lavadas por agitación ultrasónica en etanol

Unión	Área (mm ²)	Fuerza (N)	σ_{max} (MPa)	σ_{max} (MPa) media	Ruptura	
IRLSM85	1	247,5	6018	24,32	26,47	Mixta
	2	249	6493	26,08		
	3	221,5	6415	29		
IRLSM90	1	229,5	5527	24,08	26,73	Cohesiva
	2	242,5	6738	27,8		
	3	272,25	7295	26,8		
	4	278,25	7052	25,34		
	5	248,5	6951	27,97		
	6	244,75	6951	28,41		
IRLSM95	1	212,75	6743	31,7	30,1	Cohesiva
	2	234,25	6917	29,53		
	3	250	7262	29,05		
IRLSM100	1	203	6253	30,8	29,92	Cohesiva
	2	221,75	6622	29,86		
	3	231,75	6745	29,1		

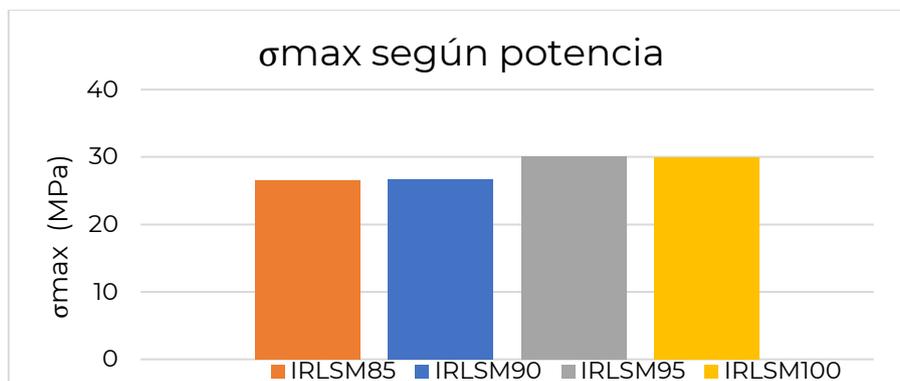


fig.8.7 resultados numéricos de los tratamientos a diferentes potencias de láser

8.4 Otros procedimientos

Se estudiaron 2 posibles tratamientos diferentes para la realización de uniones.

El primero consistía en la aplicación de la resina epoxi mediante pincelada manual en vez de recubrimiento por inmersión.

Para el segundo se planteó hacer la ablación en tres pasadas desfasadas en vez de en una.

En ambos procedimientos se realizó una limpieza por agitación ultrasónica en etanol.

- Pincelada manual de epoxi

Los resultados del ensayo de cizalla obtenidos fueron los representados en la tabla 8.4.

Tabla 8.4 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con IRLSM91 de la [tabla 4.4](#) y lavadas por agitación ultrasónica en etanol

Unión	Área (mm ²)	Fuerza (N)	σ_{\max} (MPa)	σ_{\max} (MPa) media	Rugosidad (μm)	Ruptura
Pincelada manual de epoxi	1	25x10,27	6688,93	26,05	26,04	2,718 (Rugosidad sin limpieza con etanol)
	2	25x10	6211,66	24,84		
	3	25x10	6383,14	25,53		
	4	25x9,48	6391,17	26,97		
	5	25x9,80	6572,19	26,83		
						cohesiva

- Tres pasadas con desfase en láser IR

Las condiciones de este tratamiento vienen indicadas en la tabla 8.5.

Tabla 8.5 Tratamientos láser IR desfasado

Línea (mm)	V_{mesa} (mm/h)	Frecuencia (kHz)	Potencia		$V_{\text{láser}}$ (mm/s)	T_{pulso} (ns)	F_p (J/cm ²)	Irradiancia (MW/cm ²)	Pasadas
			(%)	(W)					
30	1000	900	91	63,7	3000	10	2,13	213,295	3

Los resultados del ensayo de cizalla obtenidos fueron los representados en la tabla 8.6.

Tabla 8.6 Resultados de los ensayos de cizalla de las uniones de las pletinas tratadas con las condiciones de la tabla 5.9. y lavadas por agitación ultrasónica en etanol

Unión	Área (mm ²)	Fuerza (N)	σ_{\max} (MPa)	σ_{\max} (MPa) media	Ruptura
Ablación láser IR de 3 pasadas desfasadas	1	25x10	5925,86	23,70	23.56
	2	25x10	5858,54	23.43	
					adhesiva