

## Trabajo Fin de Grado

Evaluación de la adherencia de uniones entre  
láminas de cobre con resina epoxi.

Evaluation of the adhesion of joints between  
copper sheets with epoxy resin.

Autor/es

Álvaro Murillo Murillo

Director/es

Mario Juan Mora Alfonso

Hippolyte Amaveda Metonou

Escuela de Ingeniería y Arquitectura

Universidad de Zaragoza

2019-2020



## AGRADECIMIENTOS

Este proyecto no podría haber sido llevado a cabo si no hubiera sido por la gran ayuda que he recibido por parte de muchas personas, a las que me gustaría agradecer su esfuerzo.

En primer lugar, quiero dar las gracias a mi tutor, Mario Mora, por todo el trabajo realizado, por su apoyo y por tanto tiempo que hemos estado juntos. Igualmente, quiero dar las gracias a mi codirector, Hippolyte Amaveda, con el cual hemos realizado muchas horas de laboratorio y que ha sido parte imprescindible de este proyecto. Muchas gracias a los dos.

También quisiera dar las gracias a Elena Martínez y Luis A. Angurel, por su trabajo y dedicación, ya que sin su colaboración este proyecto no hubiera podido llevarse a cabo.

Para acabar, también quiero agradecer a mi familia y amigos el apoyo mostrado en todo momento. Muchas gracias a todos.

## RESUMEN

En este trabajo se ha evaluado la adherencia de uniones entre pletinas de cobre con resina epoxi para su uso como soportes térmicos en medidas eléctricas de bobinas superconductoras. Para ello, se realizaron distintos tratamientos con el fin de modificar la superficie del cobre para mejorar la unión con el epoxi.

En particular, los tratamientos superficiales realizados a las láminas de cobre fueron los siguientes:

- Pulido con lija de 1200
- Eliminación del óxido natural y posterior generación artificial del óxido de cobre con solución oxidante de clorito sódico
- Modificación de la rugosidad con irradiación láser empleando un láser infrarrojo pulsado de nanosegundos de 70 W.
- Combinación de tratamiento láser con la generación artificial del óxido de cobre

La evaluación de la resistencia de las uniones Cu/epoxi/Cu se realizó siguiendo las normas ASTM D 1002 – 01 de ensayo de cizalla por tracción. Según este ensayo, se puede determinar la resistencia al cizallamiento de los adhesivos empleados para unir probetas de metal con una sola junta, de solapa simple y mediante carga de tracción a temperatura ambiente. Para ello, se utilizaron probetas de cobre, las cuales fueron suministradas por la empresa Sanmetal SA, con unas dimensiones de 100 x 25 x 3 mm<sup>3</sup>. Como epoxi se empleó la resina de alta conductividad térmica STYCAST 2850FT (Henkel Ibérica S. A.), probando con ella dos catalizadores: el C9, de alta viscosidad (58000 Pas); y el 23LV, de baja viscosidad (5600 Pas).

Por su parte, las uniones se fabricaron mediante el siguiente procedimiento: primero, las probetas se impregnan con resina solamente en uno de sus extremos, mediante la técnica de inmersión (dip coating). Posteriormente, la probeta se coloca en un molde preparado específicamente para este uso con la zona impregnada hacia arriba y, para formar la junta o unión simple, se coloca una segunda probeta con la zona impregnada hacia abajo, coincidente con la zona impregnada de la primera probeta. Las dimensiones de esta unión se restringen siempre a un área de 25 x 10 mm<sup>2</sup>, con el objetivo de minimizar la influencia de las propiedades mecánicas del cobre sobre las de la propia unión Cu/epoxi/Cu. Una vez realizada la unión, el proceso de polimerización del epoxi o curado se realiza introduciendo el molde con las uniones en una mufla incubadora a la temperatura de 25°C durante 24 horas.

Para poder disponer de unos resultados con un nivel de confianza adecuado, desde un punto de vista estadístico, se realizaron 10 uniones Cu/epoxi/Cu idénticas para cada uno de los tratamientos superficiales.

Una vez realizados los ensayos mecánicos, para poder correlacionar las propiedades mecánicas de la unión con la microestructura de las superficies tratadas, las uniones fracturadas se fotografiaron y las superficies, modificadas con los diferentes

tratamientos aplicados, se analizaron con un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM). Por otro lado, la rugosidad superficial de las probetas de cobre, provocada por la acción de la irradiación láser a diferentes potencias, se midió utilizando un microscopio óptico confocal.

Finalmente, los resultados indicaron que el catalizador 23LV produce uniones con mejores propiedades mecánicas que el C9. Por otro lado, se comprobó que el óxido natural o nativo presente en el cobre produce uniones débiles, por lo que debe de ser eliminado. Los mejores resultados obtenidos fueron con la generación artificial del óxido de cobre. En el caso de los tratamientos con láser, se verificó que la resistencia de las uniones aumenta al incrementar la potencia de irradiación aplicada hasta alcanzar un valor máximo y observándose una correlación con la rugosidad generada por el tratamiento láser. Por su parte, la combinación del tratamiento láser con la generación artificial del óxido de cobre presenta unos resultados muy prometedores, pero también indica la necesidad de profundizar en el estudio de este tipo de tratamiento.

Como era de esperar, una mejora en la adherencia de las uniones Cu/epoxi/Cu conduce también a una mejora de la conductancia térmica de estas uniones, fundamentalmente en el rango de temperatura de 30 a 10 K.

## Índice

1. Introducción.....	4
2. Materiales y técnicas de caracterización .....	10
3. Tratamientos superficiales .....	12
3.1 Tratamientos de pulido .....	12
3.2. Tratamientos de oxidación .....	15
3.3. Tratamientos láser.....	18
3.4. Tratamiento combinado de láser con oxidación .....	26
4. Análisis de conductancia térmica .....	27
5. Conclusiones.....	32
6. Bibliografía.....	35
7. Anexos.....	37
7.1 Glosario .....	37
7.2 Equipos utilizados .....	38

## 1. Introducción

Los superconductores tienen como característica principal la ausencia de resistencia eléctrica cuando se enfrían por debajo de una temperatura, denominada temperatura crítica,  $T_c$ . Lograr materiales superconductores con una temperatura crítica cada vez más elevada, ha sido uno de los principales objetivos de la investigación en este campo. Desde que se descubrieron los óxidos cerámicos con temperatura por encima de los 30K [1], llamados Superconductores de Alta Temperatura Crítica (SAT), se han logrado procesar materiales cerámicos con temperaturas por encima de la del nitrógeno líquido (77K). En la actualidad el óxido cerámico que mejores prestaciones presenta es el compuesto  $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_7$  (Y123) con una  $T_c \sim 95$  K. Con este material se fabrican cintas de kilómetros de longitud, denominadas de segunda generación, 2G, que pueden transportar elevadas densidades de corriente eléctrica [2]. En la figura 1.1 se muestra una cinta de Y123 y su estructura, que tiene un espesor de 0,1 mm, mientras que la capa de superconductor es de tan solo 2 micras. Estas cintas son capaces de transportar hasta  $10^7$  A/cm<sup>2</sup> a 77K.



**Fig. 1.1.** (a) Carrete de cinta 2G de Y123 de 4 mm de ancho envuelto con aislamiento de poliamida (publicado en las actas de la conferencia del IEEE 2009. *SuperPower's YBCO Coated High-Temperature Superconducting (HTS) Wire and Magnet Applications*. D. Hazelton, V. Selvamanickam). (b) Estructura y composición de una cinta 2G de Y123 fabricada por la empresa japonesa Fujikura Ltd (publicado en *Fujikura Technical Review*, 2013. Yasuhiro Iijima).

El progreso alcanzado en el procesado y caracterizado de materiales superconductores se ha reflejado también en el desarrollo tecnológico de los superconductores y en el avance considerable de las aplicaciones eléctricas de los mismos. Las aplicaciones abarcan todos los sectores que componen la red eléctrica, que va desde la generación, pasando por la transmisión y distribución y llegando finalmente al consumo [3]. Así tenemos prototipos muy avanzados como generadores, cables, transformadores, motores, sistema de almacenamiento de energía magnética superconductora (SMES), volantes de inercia para almacenamiento de energía, imanes como los utilizados en los equipos de imagen por resonancia magnética o en aceleradores de partículas, limitadores de corriente, entre otros.

Todos estos dispositivos se pueden fabricar a partir de cintas 2G que, al conducir elevadas corrientes eléctricas, permiten reducir el volumen y el peso considerablemente del dispositivo en relación a sus semejantes convencionales. Estos dispositivos se construyen a partir de bobinados de cintas 2G que, al estar constituidas por material cerámico, pueden doblarse y estirarse hasta cierto límite, por encima de cual la cinta falla. Existen otros factores que limitan el buen funcionamiento de las bobinas, por lo que en la actualidad una parte de la investigación se dedica a la caracterización de bobinados de cintas 2G de Y123 con el fin de mejorar sus prestaciones.

El grupo de Superconductividad Aplicada del INMA dedica parte de su investigación a fabricar y caracterizar eléctricamente bobinas de cintas 2G [4]. Las bobinas fabricadas se recubren con una resina, para conferirle rigidez y se pegan a una placa de cobre, que hace de soporte. Para la caracterización de estos bobinados se utilizan crio-refrigeradores, que son refrigeradores que pueden alcanzar temperaturas criogénicas y que utilizan un fluido criogénico, helio en nuestro caso, y partes móviles para hacer circular el fluido alrededor de un ciclo termodinámico de compresión y expansión.

La bobina de cintas 2G, a caracterizar y pegada a una placa de cobre, la cual se une al dedo frío del crio-refrigerador mediante tornillos (enfriamiento por conducción). La resina epoxi empleada para unir el soporte con la bobina tiene que tener por tanto alta conductividad térmica, además de asegurar el aislamiento eléctrico entre la bobina y el soporte. En la figura 1.2 se muestra una foto con la parte del criorefrigerador donde se colocan las bobinas a caracterizar y el esquema de la configuración explicada con anterioridad para la caracterización de estas bobinas.

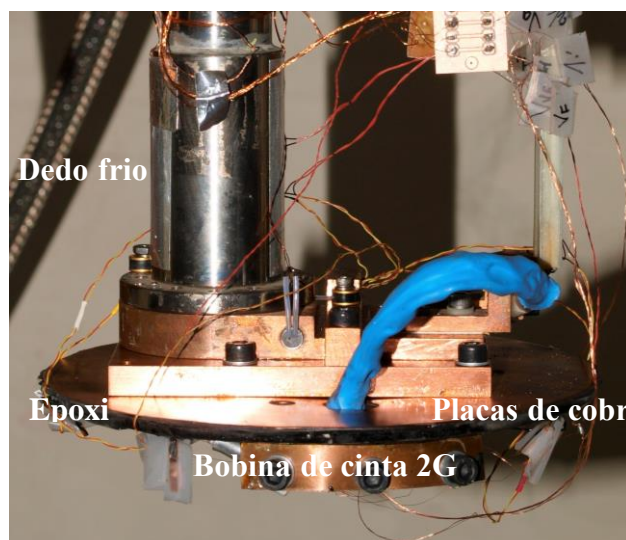
El problema surge durante el funcionamiento del crio-refrigerador y la operación normal de caracterización eléctrica de la bobina. Con frecuencia la unión cobre/epoxi se agrieta y falla, con la consiguiente pérdida de la conductancia térmica<sup>1</sup> e interrupción de las medidas.

Por tal motivo se hace necesario *dedicar esfuerzos al análisis de la adherencia de uniones entre láminas de cobre con resina epoxi* para su uso como soportes térmicos en medidas eléctricas de bobinas superconductoras.

---

<sup>1</sup> Medida de la transferencia del calor a través de materiales





**Fig.1.2.** Foto de la parte del criorefrigerador donde se alojan las bobinas SAT y esquema de la colocación de la bobina de cinta 2G de Y123 dentro del crio-refrigerador para su caracterización eléctrica. Por simplicidad no se incluyen los contactos e instalación eléctrica, así como los sensores de temperaturas.

Por otro lado, los esfuerzos y resultados de esta investigación también tienen incidencia en otros sectores o aplicaciones como en la automoción o aeronáutica, donde el empleo de adhesivos para unir componentes metálicos sustituyen a las técnicas tradicionales como el atornillado o el remache, que introducen centros de concentración de tensiones y resquicios para la corrosión aumentando, en general, la vida útil de los mismos. Además, dada la ligereza de los materiales adhesivos sus usos disminuyen el peso de los componentes y los costes de producción.

En general si la superficie del cobre no se trata adecuadamente su adhesión con las resinas epoxis es mala. Las razones de la mala adherencia son variadas y pueden ir desde la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el cobre y la resina, pasando por la humedad y temperatura del medio, hasta los contaminantes que pueden estar presentes en su superficie. Sin embargo, aun cuando la superficie se libre de contaminantes y las condiciones ambientales son las ideales, la razón principal de la mala adherencia entre estos dos materiales es la presencia de los *óxidos nativos* o

*naturales* que recubren la superficie de cobre [5]. Estos óxidos se consideran mecánicamente débiles y actúan como una **capa límite débil** entre el epoxi y el cobre. Por tanto, esta capa de óxido nativo siempre debe eliminarse antes de cualquier tratamiento de la superficie y antes de fabricar las uniones con el epoxi.

Las vías principales para mejorar la adhesión del cobre con el epoxi siempre parten de una limpieza profunda de la superficie a recubrir, eliminando polvo, grasa, contaminantes y, fundamentalmente, el óxido nativo o natural del cobre. Las dos vías más extendidas son las siguientes:

1. **Generación de una capa de óxido nueva** “artificial” controlando su espesor, microestructura y tipo de óxido ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$ ) [6, 7].
2. **Modificación de la superficie del cobre** con diversos agentes acoplantes ( $\gamma$  – Aminopropyltriethoxysilane, compuestos en base a triol o soluciones azole<sup>2</sup>) [8,9].

Por simplicidad e interés, a continuación solo se plasma las diferentes formas de generar óxido de cobre nuevo o artificial.

Según operan en la referencia [10], la superficie de cobre se desengrasa con cloroformo, luego se elimina el óxido natural por inmersión en solución de ácido clorhídrico concentrado durante 3 minutos, seguido de enjuague con agua destilada. Para la formación de los dos óxidos diferentes de cobre, el negro y el rojo, se siguen las condiciones mostrada en la tabla 1.1, tratamiento con clorito de sodio o tratamiento con solución de hidróxido de sodio. El óxido formado se enjuaga con agua destilada y se seca en un horno de convección a 100°C durante 30 min. El óxido negro y el óxido rojo se nombran por el color producido debido al espesor del óxido.

En la referencia [11] se aplica otro procedimiento. La lámina de cobre comercial (aproximadamente 30  $\mu\text{m}$  de espesor) se desengrasa con diclorometano durante más de 30 minutos y se lava 2-3 veces con acetona. Después se ataca con un 5% en peso de solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para eliminar el óxido natural y se lava a fondo con agua destilada. La oxidación térmica se llevó a cabo a 175 °C en un horno de convección de aire forzado y el tiempo de oxidación varió de 0 a 120 min.

---

<sup>2</sup> Triol hace referencia a los compuestos químicos que presentan tres grupos funcionales –OH.

Azole hace referencia a los compuestos heterocíclico aromático donde algunos de los átomos de carbono son sustituidos por átomos de nitrógeno u otro elemento distinto del carbono.

**Tabla 1.1.** Composición de la solución oxidante del cobre y condiciones del tratamiento

(g/l)	Óxido negro	Óxido rojo
NaClO <sub>2</sub>	37,5	37,5
NaOH	50	6
Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> · 12H <sub>2</sub> O	100	25
H <sub>2</sub> O	1000	1000
Temperatura (°C)	95	85
Tiempo de reacción en min	15	2

En [7] las impurezas orgánicas en la superficie de cobre se eliminan mediante una limpieza ultrasónica en acetona durante 20 minutos y, posteriormente, los óxidos nativos o naturales se eliminan con una solución adecuada. Después del pre-acondicionamiento, las láminas se sumergen en soluciones alcalinas calientes para formar óxido marrón y / o capas de óxido negro en la superficie. El tratamiento de oxidación típicamente dura hasta 20 minutos.

Por último, el procedimiento aplicado en la referencia [6] es el siguiente: la superficie de cobre se limpia utilizando un método de ataque químico con una solución que contiene peróxido de hidrógeno / ácido sulfúrico, seguido de un enjuague intermitente en agua antes de la formación de óxido. El recubrimiento de óxido negro se crea sumergiendo el sustrato de cobre limpio en soluciones alcalinas calientes hechas de agentes oxidantes comerciales (Enplate MB-438A y MB438-B). El análisis químico muestra que las soluciones recién preparadas contenían NaClO<sub>2</sub>, NaOH, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> y NaCl. Las muestras se sumergen en el baño a 85 °C para variar los tiempos de tratamiento, seguido de enjuague con agua y secado. Para evaluar los cambios graduales en el espesor del recubrimiento y la morfología de la superficie junto con el rendimiento de adhesión correspondiente con la resina epoxi, el tiempo de tratamiento se incrementa gradualmente de 0 a 420 s.

Además de las dos vía más extendidas para mejorar la adherencia del cobre, existe una *tercera vía* que emplea la abrasión mecánica que permite aumentar la rugosidad de la superficie de los sustratos o adherentes. Como es conocido la resistencia de la unión depende fuertemente de la rugosidad de la superficie de los sustrato o

adherentes metálicos, ya que a mayor rugosidad aumenta el área de contacto entre los dos sustratos y, por consiguiente, la adherencia del adhesivo por enclavamiento o enganche mecánico [12].

La abrasión mecánica se puede efectuar con diferentes técnicas convencionales como el lijado, granallado, mecanizado con fresadoras, etc. En este trabajo en calidad de técnica de mecanizado se empleó la tecnología láser y en especial, la ***Ablación<sup>3</sup> con un láser pulsado de nanosegundos en el infrarrojo cercano***. Esta vía se ha aplicado con éxito en sustratos de aleaciones de aluminio [13], logrando controlar muy bien la rugosidad producida en estas aleaciones de aluminio con los parámetros de la radicación láser.

En el caso de sustratos de cobre esta técnica está muy poco explorada. En [14] se trabajó con un láser de nanosegundos para construir una rejilla de micro-surcos en la superficie de cobre, con el objetivo de obtener una superficie que presentara superhidrofobicidad y ultra alta adherencia en horas. En [15] se aplicó esta tecnología sobre sustratos de latón, CuZn40, empleados en uniones adhesivas con epoxi. Los resultados indicaron que el proceso de ablación con láser modifica eficazmente la morfología y la química de la superficie y permite un enclavamiento mecánico mejorado y un fallo cohesivo<sup>4</sup> dentro de la capa adhesiva. Se observaron mejoras notables de la energía de pelado<sup>5</sup> aparente y la tenacidad<sup>6</sup> de la unión con respecto a las muestras de control con sustratos lijados.

Este trabajo de fin de grado se centra en el análisis y evaluación de la adherencia de uniones entre láminas de cobre con resina epoxi para su uso como soportes térmicos en la caracterización eléctrica de bobinas superconductoras. Para ello, se realizaron distintos tratamientos con el fin de modificar la superficie del cobre para mejorar la unión con el epoxi. La novedad en este trabajo radica en el empleo de la ablación láser y el control de sus parámetros para generar la rugosidad deseada en la superficie de sustratos de cobre que permiten mejorar la adherencia del epoxi de alta conductividad

---

<sup>3</sup> La ablación láser es el proceso mediante el cual se extrae material de la superficie de un sólido empleando la radiación láser.

<sup>4</sup> Fallo cohesivo es aquel que ocurre en el interior de la estructura del material adhesivo.

<sup>5</sup> Las pruebas de pelado miden las fuerzas necesarias para despegar uniones adhesivas entre materiales flexibles cuando se tira de un ángulo determinado.

<sup>6</sup> Tenacidad es la energía absorbida en el proceso de rotura cuando se somete la unión a impactos.

térmica con el cobre. Es de esperar que la mejora de la adherencia cobre/epoxi/cobre mejore también la conductancia térmica de estas uniones por el aumento del contacto entre ambas superficies.

## 2. Materiales y técnicas de caracterización

Existen una gran variedad de ensayos mecánicos que permiten evaluar la fortaleza de uniones adhesivas. Cada ensayo tiene asociado un tipo de esfuerzo mecánico, por lo que tiene su complejidad y sus exigencias ya que se debe mitigar la influencia de las propiedades mecánicas del material sobre las de la unión adhesiva. Si las uniones fueran demasiado fuertes, se superaría el límite elástico del metal, por lo que éste se deformaría plásticamente. Para que esto no ocurriera deberíamos realizar el ensayo a grandes velocidades o utilizando muestras de grandes dimensiones.

De todos los ensayos analizados el único que se puede considerar asequible para nuestros requerimientos es el *ensayo de cizalla por tracción (ASTM D 1002 – 01, ASTM D 1002 – 05)*. En este ensayo las dimensiones de las muestras y las velocidades del ensayo son razonables. La unión es de simple sobre-posición y las fuerzas se aplican paralelas a toda la unión adhesiva. Con este ensayo se determina la resistencia al cizallamiento de los adhesivos para unir metales en muestras pequeñas de una sola junta adhesiva.

Según la norma, las muestras a ensayar deben tener la forma y dimensiones mostradas en la figura 2.1.

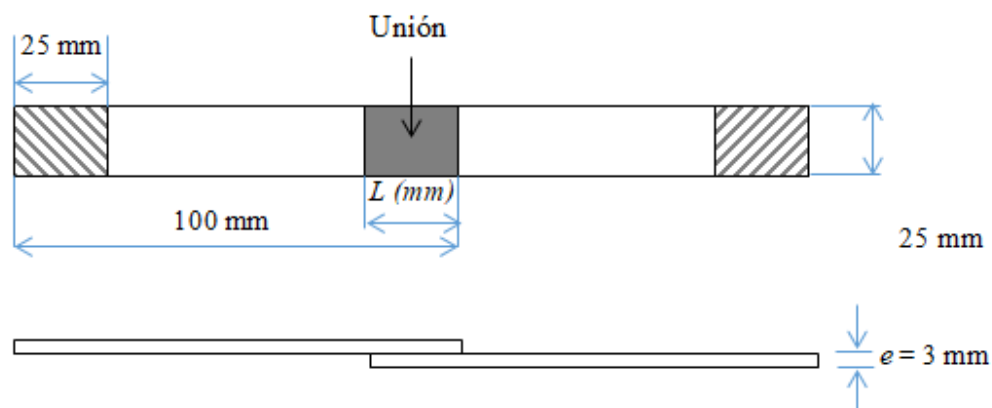


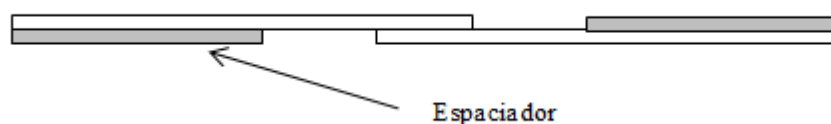
Fig. 2.2. Forma y dimensiones de las muestras a ensayar.

Para determinar la longitud  $L$ , se realizan cálculos en función de la relación del límite elástico del metal,  $\sigma_e$ , y el 150% de la resistencia a cizalla de la unión adhesiva,  $\tau_{adh}$ , según la siguiente expresión,

$$L = \frac{\sigma_e}{1,5 \cdot \tau_{adh}} e$$

La norma nos indica cuánto deben ser las medidas de la longitud  $L$  y la velocidad del ensayo para una probeta estándar de 1,6 mm. Sabiendo estos valores y las condiciones que se presentan en este caso, se llega a la conclusión de que la unión se realizará en una superficie de superposición de  $25 \times 10 \text{ mm}^2$  y el ensayo a una velocidad de 1,2 mm/min.

Para evitar en el ensayo el surgimiento de cualquier tipo de esfuerzo que no fuera el de cizalla, se complementó la geometría de las piezas con otras piezas espaciadoras del mismo espesor, con el fin de que las mordazas quedaran alineadas con la unión tal y como se observa en la figura 2.2.



**Fig. 2.3.** Geometría final de las piezas

El cobre utilizado, según el catálogo de la empresa Sanmetal SA, corresponde a la referencia SAN-99, equivalente al cobre C-11000 según la norma ASTM, que presenta una pureza de 99,90%. En particular se utilizaron pletinas de  $3 \times 25 \times 100 \text{ mm}^3$ .

Para realizar las uniones se utilizó resina epoxi STYCAST 2850FT de la marca LOCTITE (Henkel). Se trata de un adhesivo con muy buena conductividad térmica, pero siendo aislante eléctrico, por lo que presente propiedades óptimas para su uso en la sujeción de la bobina SAT para su caracterización eléctrica a bajas temperaturas. Además, esta resina se puede trabajar con una gran variedad de catalizadores distintos, de los cuales se utilizaron el C9 y el 23LV. Las propiedades de estos dos catalizadores ya mezclados con la resina se muestran en la tabla 2.1.

**Tabla 2.1.** Propiedades de los distintos catalizadores una vez mezclados con la resina epoxi a 25°C

	Catalizador C9	Catalizador 23LV
Viscosidad (Pas)	58.000	5.600
Densidad (g/cm <sup>3</sup> )	2,29	2,19
Tiempo de curado (h)	16-24	16-24
Tiempo de trabajo (min)	45	60

Como se puede observar la viscosidad es considerablemente mayor en el caso del catalizador C9, lo cual hace que resulte más complicado trabajar con él. Además, el tiempo de trabajo del C9 es menor que el del 23LV, aunque el de curado sea similar.

### 3. Tratamientos superficiales

#### 3.1 Tratamientos de pulido

El primer tratamiento superficial que se realizó sobre las probetas de cobre fue el pulido, que se efectuó manualmente utilizando una lija de carburo de silicio de 1200. Una vez lijada la superficie requerida, se limpiaron adecuadamente con agua, seguido de un desengrase con acetona en un baño de ultrasonidos. En la figura 3.1 se muestran algunas probetas de cobre con su superficie tratadas con la lija de 1200.



**Fig. 3.1.** Probetas de cobre pulidas con lija de 1200

Con las probetas totalmente preparadas, se procedió a realizar las 10 uniones cobre/epoxi/cobre mediante el procedimiento explicado anteriormente. En este primer ensayo, se aplicó una presión de **2,6 MPa** sobre el molde con las probetas durante el periodo pertinente de curado a 25 °C. Una vez curado el epoxi las probetas se sometieron a ensayos de tracción para determinar la resistencia al cizallamiento de estas uniones. En el siguiente epígrafe se dan los resultados de este ensayo.



### 3.1.1 Ensayos de ciclado térmico

Para analizar la resistencia mecánica de las uniones a cambios térmicos repetitivos, se procesaron otras 10 uniones con las mismas condiciones que las anteriores. Para esto, una vez finalizado el proceso de polimerización del epoxi, las probetas se introdujeron rápidamente en un recipiente con nitrógeno líquido a 77 K, unos -196 °C y, una vez estabilizada la temperatura se extrajeron del mismo y se calentaron a temperatura ambiente. Este proceso se repitió hasta realizar 10 ciclados térmicos. En la figura 3.2 se muestra una foto con algunas probetas sumergidas en nitrógeno líquido.



**Fig. 3.2.** Probetas sometidas en nitrógeno líquido.

Los resultados obtenidos en el ensayo de cizallamiento de las uniones para los dos experimentos efectuados, sin y con ciclado térmico, se muestran en la siguiente tabla:

**Tabla 3.1.** Tensión media de rotura para las uniones sin y con ciclado térmico de 77 a 300K.

<b>Muestras</b>	<b>Tensión media de rotura, <math>\tau</math> (MPa)</b>
<b>Pulida sin ciclado térmico</b>	<b><math>17,3 \pm 2,5</math></b>
<b>Pulida con ciclado térmico de 77 a 300 K</b>	<b><math>16,8 \pm 1,5</math></b>

Como se puede observar, los resultados no varían sustancialmente entre las pruebas con ciclado y las realizadas sin este. Este hecho nos hace llegar a la conclusión de que las diferencias entre la contracción y expansión del epoxi y del cobre no producen tensiones internas significativas, al menos hasta los 10 ciclados térmicos entre 77 a 300 K. En la figura 3.3 se muestran dos superficies de fractura para la muestra sin



y con ciclado térmico, respectivamente. En ambos casos se comprueba que la rotura que predomina es la adhesiva<sup>7</sup>.



**Fig. 3.3.** Superficies de rotura de una probeta sin ciclado (izq.) y otra con ciclado térmico (dcha.)

### 3.1.2 Ensayos utilizando el catalizador C9 en lugar del 23 LV.

El siguiente experimento se realizó variando el catalizador de la resina epoxi. En este caso se optó por el catalizador C9, recomendado también por el fabricante para su uso con la epoxi STYCAST 2850FT, por su buena conductividad térmica.

Una vez repetidas todas las condiciones anteriores del procesado de las uniones, con la salvedad del cambio del catalizador, se procedió a realizar los ensayos mecánicos a cada una de las 10 uniones fabricadas, obteniendo un resultado considerablemente más bajo de  $3,8 \pm 1,3$  MPa, respecto a los obtenidos con el catalizador 23LV.

Estos resultados tienen su explicación en las características específicas del catalizador C9. Al producir una resina muy viscosa (58000 Pa.s), en un orden superior a la del 23LV (5600 Pa.s), es más difícil trabajar con ella y quizás no moje bien la superficie del cobre o no llegue a rellenar correctamente las cavidades de la superficie de las pletinas de cobre. Por otro lado, el tiempo de trabajo útil con esta resina es de 45 minutos, inferior a los 60 minutos del catalizador 23LV, por lo que para un mismo tiempo de preparación de las 10 uniones, de 35 a 40 minutos, en el primer caso nos encontramos muy cercano al tiempo límite de trabajo útil, mientras que para el segundo caso nos encontramos más alejado de ese extremo.

A la vista de los resultados y en nuestras condiciones de trabajo, el catalizador C9 ofrece peores prestaciones que el 23LV, por lo que a partir de este ensayo, todos los siguientes fueron realizados con el 23LV.

Por último, para acabar con los experimentos realizados con lijado, se probó a repetir el mismo procedimiento, pero aplicando una ligera presión durante el proceso de

---

<sup>7</sup> Fallo adhesivo es aquel que ocurre en la zona de adhesión entre el material adhesivo y el sustrato.

curado del polímero. Para esto se colocó sobre el molde con las uniones una placa de aluminio de 2,2 kg. En este caso la presión aplicada a las uniones es de **0,58 kPa**. Con estas condiciones se obtuvo una tensión media de rotura de  **$17 \pm 1,3$  MPa**.

El resultado es parecido al obtenido en las condiciones iniciales, donde se aplicó un presión de **2600 kPa**, por lo que a partir de este ensayo, la presión aplicada durante el proceso de polimerización de la resina epoxi fue de tan solo **0,58 kPa**.

Como conclusión, actuando sobre la superficie del cobre con un pulido a mano, obtenemos una de tensión de rotura media de unos  **$17 \pm 1,3$  MPa**, para lo cual utilizamos el catalizador 23LV y sin aplicar una presión sustancial.

### 3.2. Tratamientos de oxidación

El segundo tratamiento realizado a las probetas fue el de oxidación artificial de la superficie del cobre, método ya probado con éxito en otros trabajos [16]. Para ello, primero se eliminó el óxido natural del cobre y posteriormente se creó la capa de óxido artificial utilizando una solución alcalina de clorito de sodio.

Como en todos los tratamientos realizados, el primer paso consistió en la limpieza y desengrase de las probetas de cobre. Luego se atacaron con ácido clorhídrico, HCl, durante un tiempo de 3 minutos para eliminar el óxido natural. Finalmente se enjuagaron con agua destilada y se secaron a 85 °C durante 2 horas.

Con las probetas de cobre libres de su óxido natural, se procedió a oxidarlas de manera artificial. Para ello se preparó una solución alcalina de clorito de sodio siguiendo el procedimiento de la referencia [10] y cuya composición se recoge en la tabla 3.2.

Esta disolución se preparó en un matraz aforado colocado sobre un agitador magnético provisto de una placa calefactora. La disolución se mantuvo a 85 °C durante varios minutos para lograr disolver totalmente los reactivos.

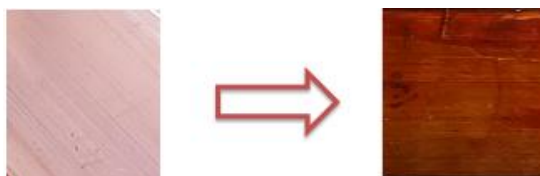
**Tabla 3.2.** Condiciones para formar 500 ml de solución alcalina de clorito de sodio.

Compuesto	Peso (g)
Clorito de sodio ( $\text{NaClO}_2$ )	<b>18,75</b>
Hidróxido de sodio ( $\text{NaOH}$ )	<b>3,0</b>
Fosfato trisódico ( $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ )	<b>12,5</b>
Agua destilada ( $\text{H}_2\text{O}$ )	<b>500 (500 ml)</b>

El ataque de las probetas de cobre se realizó sumergiendo las mismas en la solución oxidante a 85 °C dentro de una mufla incubadora. El óxido formado por esta reacción se trata de una mezcla de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) y cúprico ( $\text{CuO}$ ), siendo este último quien interacciona con la epoxi al generarse encima del cuproso, que es el primero que se forma en contacto con la probeta de cobre [6].

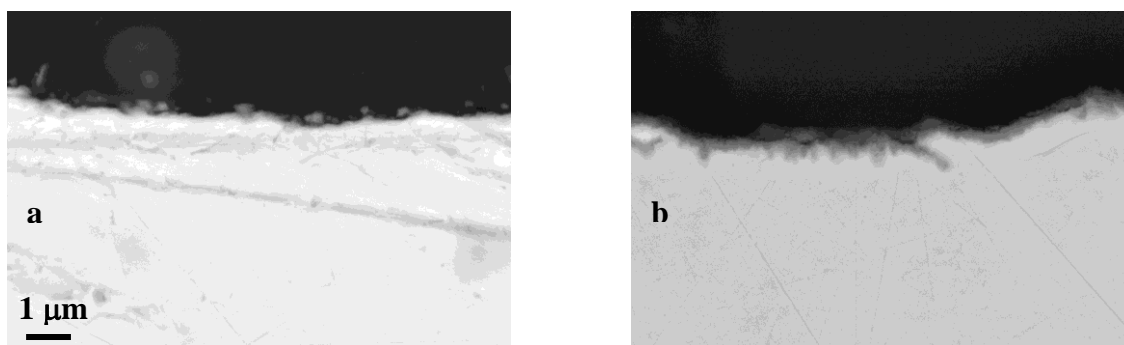
Con este tratamiento se atacaron varias probetas a 85 °C durante distintos tiempos para analizar la evolución de la capa de óxido mediante análisis con FESEM. Una vez culminado el proceso de oxidación las probetas se enjuagaron con agua destilada y se secaron en una mufla a 85 °C.

Como se puede apreciar en la figura 3.4, tras este proceso de oxidado la apariencia del cobre cambia sustancialmente, volviéndose de un color más oscuro.



**Fig. 3.4.** Muestras de cobre sin oxidar (izquierda) y oxidada (derecha).

Para el análisis FESEM, las probetas embutidas en resina se cortaron longitudinalmente, tras lo cual se desbastaron y pulieron. En la figura 3.5 se muestran las imágenes obtenidas para una muestra sin atacar y otra atacada con la solución alcalina de clorito durante 5 minutos.

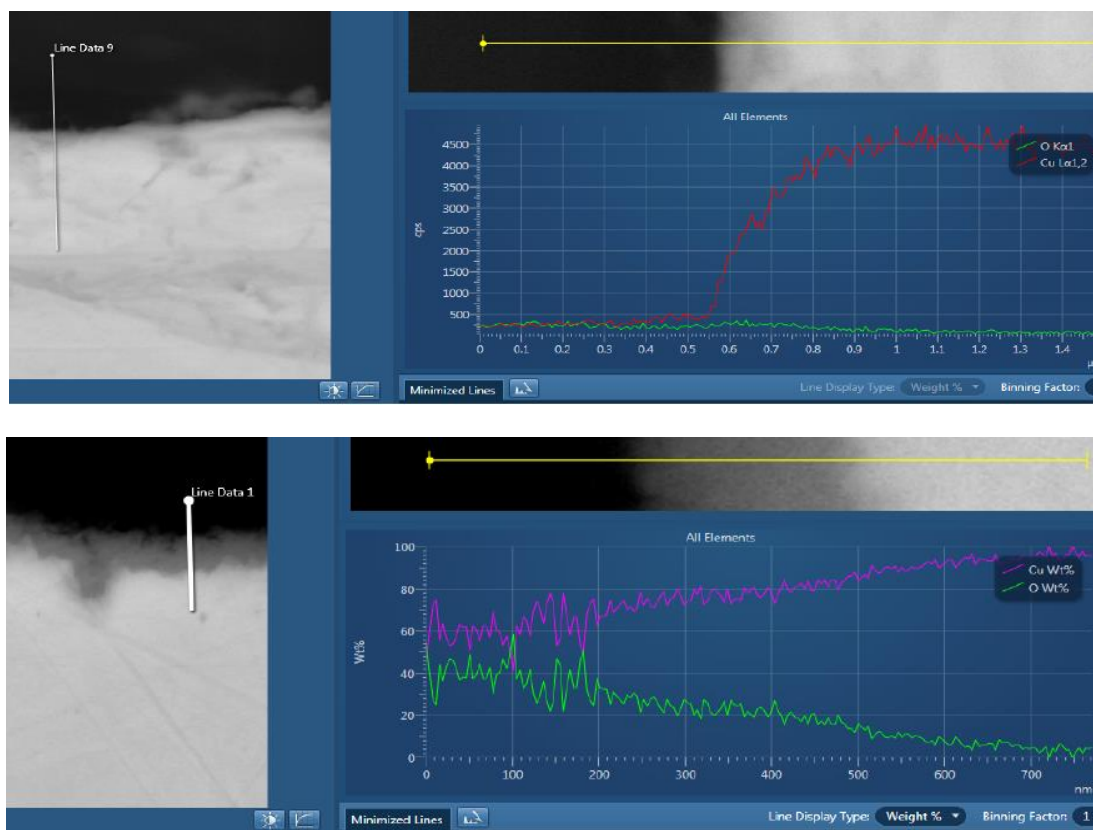


**Fig. 3.5.** Imagen FESEM de la sección transversal de una probeta de cobre sin atacar (a) y de otra atacada (b) con la solución oxidante durante 5 minutos. En la probeta atacada (b) se observa una diferencia de contraste entre la superficie y el resto de la muestra, mientras que en la no atacada ese contraste no es visible.

En la imagen de la muestra sin atacar no se observa diferencia de contraste entre la superficie y el resto de la muestra, mientras que en la atacada durante 5 minutos este contraste se manifiesta con claridad.

Para comprobar que el compuesto generado en la superficie de las probetas es óxido de cobre se utilizó la energía dispersiva de Rayos X (EDX) del FESEM. Este análisis permite detectar los elementos químicos presentes en las muestras de cobre. En la figura 3.6 se presentan las gráficas resultados de la aplicación de esta técnica para la probeta sin atacar y la atacada durante 5 minutos. Los elementos se detectaron siguiendo la línea trazada en amarillo.

Se puede observar que, en el caso de la probeta no atacada, solo se detectan los elementos químicos cobre y oxígeno. La distribución de estos elementos es tal que, fuera de la muestra la cantidad de cobre (línea roja) y de oxígeno (línea verde) cuantificado es prácticamente nula. Sin embargo, a medida que nos adentramos en la probeta la cantidad de cobre aumenta su contenido hasta el máximo, mientras que la de oxígeno permanece invariable, es decir prácticamente nulo. Este resultado indica que no existe una capa de óxido significativa en la superficie de la muestra sin atacar. Por el contrario, en la siguiente imagen, se detectan de nuevo cobre y oxígeno, pero en esta ocasión se observa claramente una cierta cantidad de oxígeno en la superficie, que a medida que penetra la muestra desciende de forma exponencial, mientras que el cobre se incrementa hasta el máximo. Esto indica que la capa generada artificialmente es de óxido de cobre y que el proceso de su formación es difusivo.



**Fig. 3.6.** Análisis de la energía dispersiva de rayos X realizados a las probetas de cobre

Al analizar el resto de las imágenes, no mostradas por simplicidad, observamos que a medida que aumenta el tiempo de ataque se incrementa el grosor de la capa de óxido. Esta capa es irregular y su grosor se sitúa entre 300 - 500 nm en el caso del ataque durante 5 minutos.

Con estos análisis estructurales, se procedió a realizar los ensayos mecánicos. Al igual que en los ensayos de pulido, primero las probetas se limpiaron y desengrasaron con acetona en ultrasonidos. Después de la limpieza, se trataron las probetas con la

técnica explicada anteriormente para formar el óxido de cobre artificial. La duración de los ataques con la solución oxidante fueron 3 y 5 minutos, respectivamente. Posteriormente, las probetas oxidadas se lavaron con agua destilada y se secaron en el horno durante dos horas a 85 °C.

Con las probetas oxidadas artificialmente de 3 y 5 minutos se prepararon 10 uniones, respectivamente, tal y como se acordó en los ensayos de pulido: con el catalizador 23LV para la resina y con una ligera presión de **0,58 kPa**.

Una vez formadas las uniones, se realizaron los ensayos de tracción en el laboratorio, obteniendo una tensión de cizalla de **27,6 ± 3,1 MPa** y **31,6 ± 2,0 MPa** para las probetas oxidadas durante 3 y 5 minutos, respectivamente. Estos han sido los mejores resultados obtenidos de todos los tratamientos superficiales aplicados en este proyecto.



**Fig. 3.7.** Imagen fotográfica de la sección de fractura de probetas oxidadas durante 3 (a) y 5 minutos (b).

En la figura 3.7 se muestra la sección de fractura de algunas de las probetas ensayadas y oxidadas durante 3 y 5 minutos, respectivamente. Como ya se ha comentado, el oxidado proporciona a las probetas un aspecto mucho más oscuro que cuando se encuentran en estado normal. Esto es un indicativo de que la oxidación se ha realizado correctamente. Además, se observa que las fracturas correspondientes a las muestras oxidadas durante 5 minutos son prácticamente del tipo cohesivo, es decir, se produce la fractura del epoxi sin casi despegarse de una de las superficies. Por el contrario, en las fracturas correspondientes a 3 minutos de oxidación todavía se detecta fractura adhesiva.

### 3.3. Tratamientos láser

Tras las pruebas con los tratamientos de pulido y oxidado, se hicieron modificaciones superficiales a las probetas de cobre aplicando la irradiación láser. El objetivo de este tratamiento es modificar la superficie del cobre produciendo distintas rugosidades en función de la potencia del láser.

El láser empleado es de irradiación infrarroja pulsado de nanosegundos de 70W. De los parámetros fundamentales del láser solo se varió la potencia, manteniendo siempre constante en todos los procesos la frecuencia (900 kHz), la anchura del pulso (10 ns) y la velocidad de desplazamiento del haz láser (1000 mm/s). Por otro lado, también se mantuvo constante la velocidad de desplazamiento de la mesa, donde se coloca la muestra a tratar, con una velocidad perpendicular al haz láser de 1000 mm/h.

Por tanto, con estas condiciones se calcularon las principales magnitudes características del láser en función de la potencia aplicada, cuyos valores se recogen en la tabla 3.3., y sus definiciones en el glosario final.

Con el objetivo de analizar los efectos de la irradiación láser sobre la morfología de la superficie del cobre, a una probeta se le hicieron diferentes franjas, de 4 mm de ancho, con el láser variando la potencia desde 40 hasta 61 % de la potencia total (70W). En la figura 3.8 se muestra la probeta tratada con el láser.

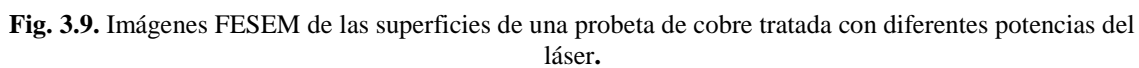
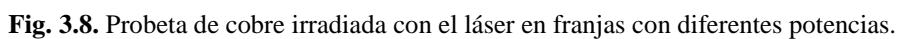
Este análisis se llevó a cabo mediante la observación de las superficies tratadas con el FESEM. En la figura 3.9 se muestran las micrografías FESEM de la probeta tratada en función de la potencia aplicada.

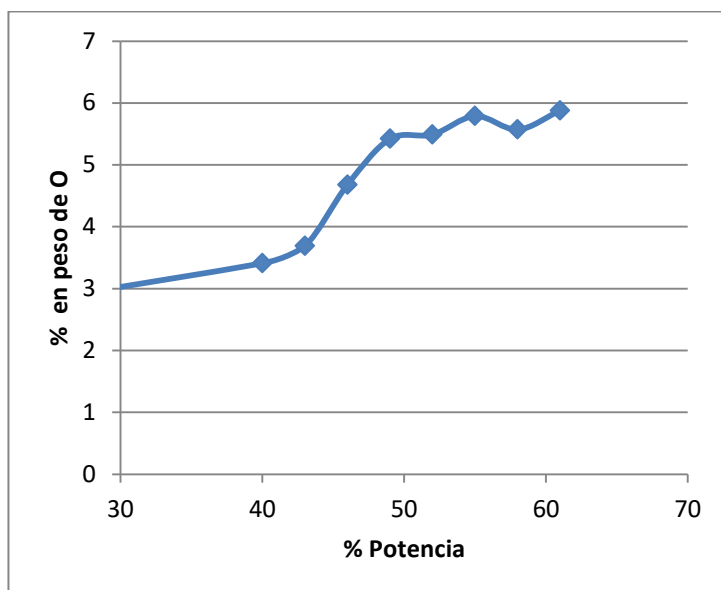
**Tabla 3.3.** Parámetros del láser pulsado de ns a 70W utilizados en los tratamientos de ablación del cobre.

Potencia aplicada	%	46	52	55	58	61	64	70
Potencia aplicada	W	32,2	36,4	38,5	40,6	42,7	44,8	49
Diámetro del haz	μm	65	65	65	65	65	65	65
Frecuencia	kHz	900	900	900	900	900	900	900
Duración del pulso	ns	10	10	10	10	10	10	10
Velocidad del láser	mm/s	1000	1000	1000	1000	1000	1000	1000
PARÁMETROS DE PULSO								
Energía del pulso	μJ/pulso	35,78	40,44	42,78	45,11	47,44	49,78	54,44
Fluencia	J/cm <sup>2</sup>	1,08	1,22	1,29	1,36	1,43	1,50	1,64
Irradiancia	GW/cm <sup>2</sup>	0,108	0,122	0,129	0,136	0,143	0,150	0,164
PARÁMETROS LINEALES								
Distancia entre pulsos	μm	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11	1,11
Número pulso eff 1D H		45,9	45,9	45,9	45,9	45,9	45,9	45,9
Fluencia de energía acumulada en 1D	J/cm <sup>2</sup>	49,54	56,00	59,23	62,46	65,69	68,92	75,38
Fluencia acumulada en el centro de la línea	J/cm <sup>2</sup>	78,67	88,93	94,06	99,19	104,32	109,45	119,71
PARÁMETROS SUPERFICIALES								
Distancia entre líneas	μm	10	10	10	10	10	10	10
Número pulso eff 2D		298,6	298,6	298,6	298,6	298,6	298,6	298,6
Fluencia de energía acumulada en 2D	J/cm <sup>2</sup>	332,0	364,0	385,0	406,0	427,0	448,0	490,0

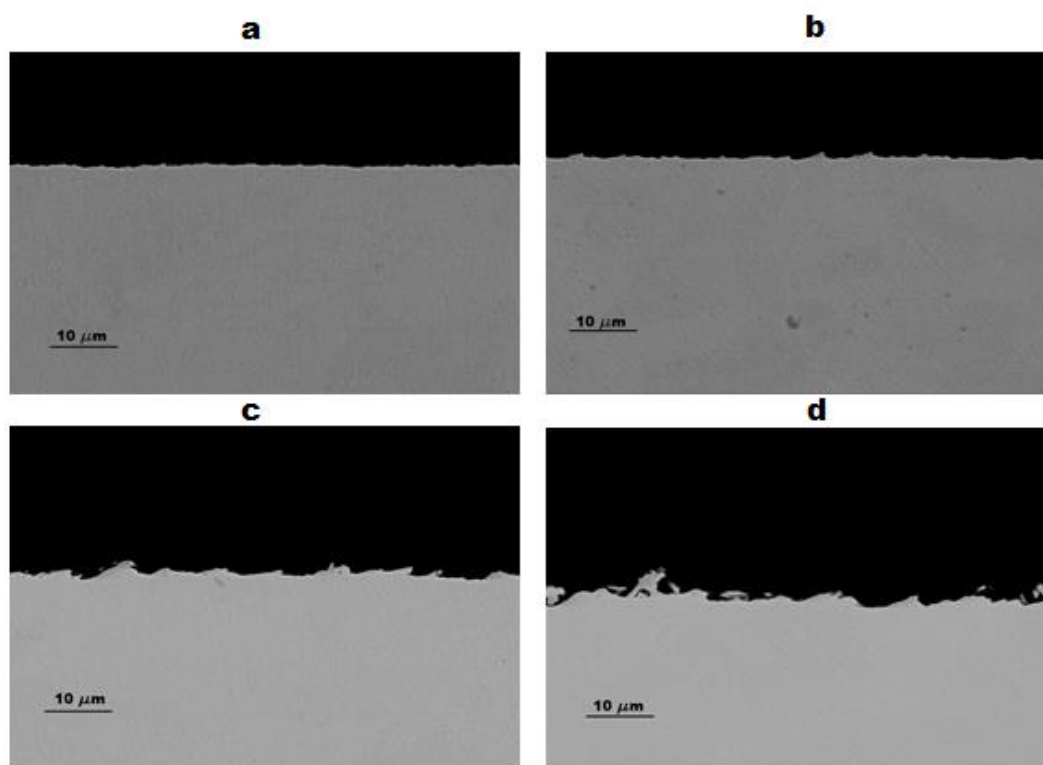
Como se puede apreciar, la muestra original presenta rayas producto del proceso de laminación de las probetas. A medida que aumenta la potencia del láser, la morfología de la superficie cambia, las rayas desaparecen y la rugosidad aumenta progresivamente. Además, se observa que el porcentaje de oxígeno, determinado mediante EDX, presente en la superficie de la probeta también aumenta hasta que llega a un valor en el que prácticamente varía muy poco. Esto último nos indica que al tratar la superficie con la irradiación láser en atmósfera de aire, se activa cada vez más la reacción de oxidación con el aumento de la energía depositada. En la figura 3.10 se muestra esta tendencia del % de oxígeno en la superficie del cobre.







**Fig. 3.10.** Porcentaje de contenido de oxígeno en las probetas de cobre según el porcentaje de potencia de láser al que ha sido sometida.



**Fig. 3.11.** Secciones longitudinales de probetas de cobre atacadas con diferentes potencias de láser: (a) 40%; (b) 46%; (c) 55% y (d) 61%.

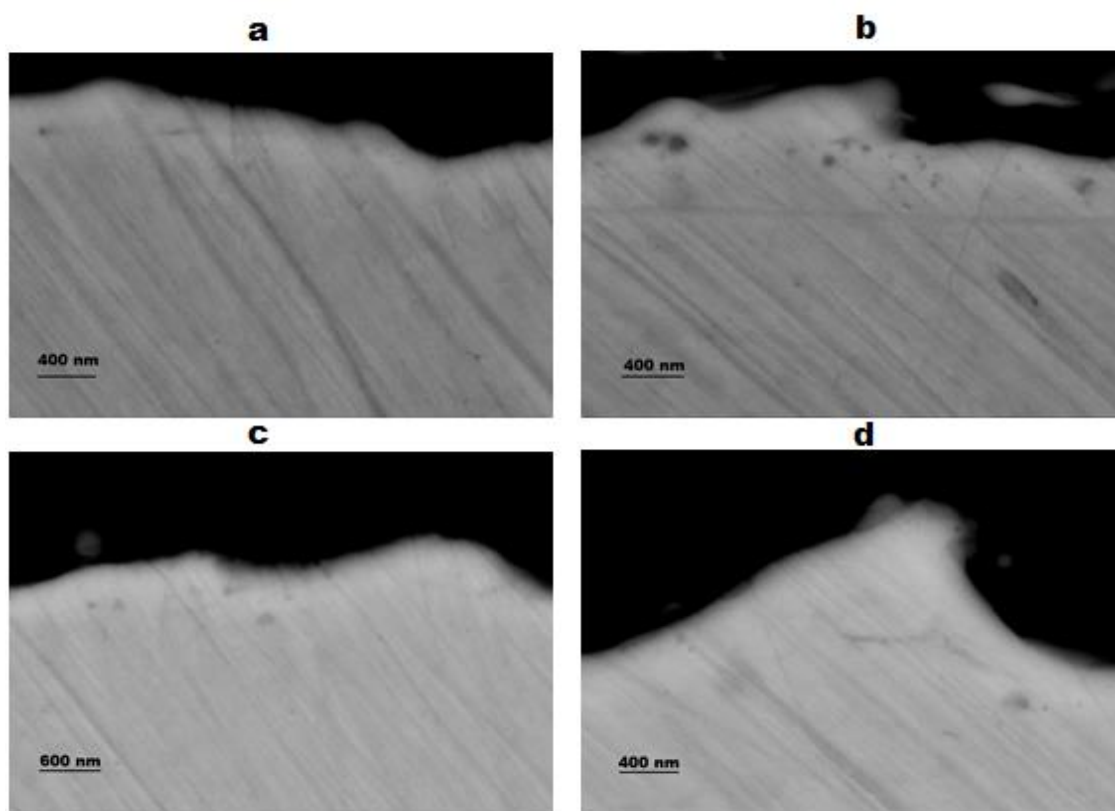
Sin embargo, la capa de óxido formada es muy delgada e inhomogénea, tal y como demuestran las imágenes FESEM de la sección transversal pulida de esta misma



probeta mostrada en la figura 3.11. Es difícil detectar una diferencia de contraste entre la superficie y el resto de la muestra, incluso cuando las imágenes se toman a grandes aumentos, como se observa en la figura 3.12, donde se muestran varias imágenes obtenidas con el FESEM, pero con mayores aumentos.

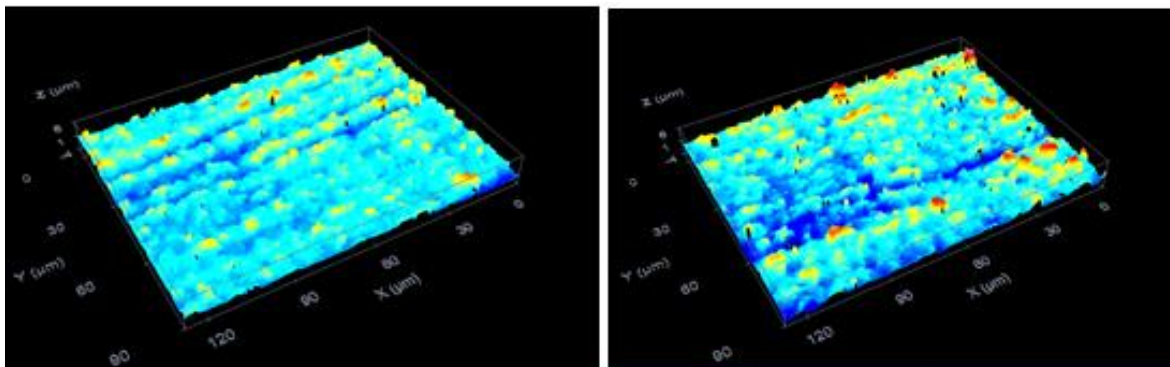
Por otro lado, estas imágenes demuestran desde otro punto de vista que, al aumentar la potencia del láser aumenta también la rugosidad.

Tal y como se señala en [17], la rugosidad es un parámetro que afecta la resistencia de las uniones adheridas, ya que aumenta el área de contacto entre los dos sustratos y aumenta la adherencia por enclavamiento o enganche mecánico. Por supuesto, esto se cumple si el adhesivo moja la superficie y es lo suficiente fluido como para que en un tiempo razonable rellene las cavidades y hendiduras de la superficie. Sin embargo, esta proporcionalidad no es ilimitada por lo que los sustratos deben tener una rugosidad intermedia en el área de superposición, de modo que no quede aire atrapado en la interfaz de la unión. La razón es que una elevada rugosidad superficial puede provocar un aumento de la concentración de tensiones y, por consiguiente, la disminución de la resistencia de la unión. Por eso también es muy importante el perfil de rugosidad que se genere. Por otro lado, cuando la rugosidad es muy elevada el adhesivo puede que no tenga la capacidad de penetrar y rellenar completamente cavidades muy profundas.



**Fig. 3.12.** Micrografías FESEM de secciones longitudinales pulidas de la probeta de cobre tratada con diferentes potencias de láser: (a) 43%; (b) 49%; (c) 55% y (d) 61%.

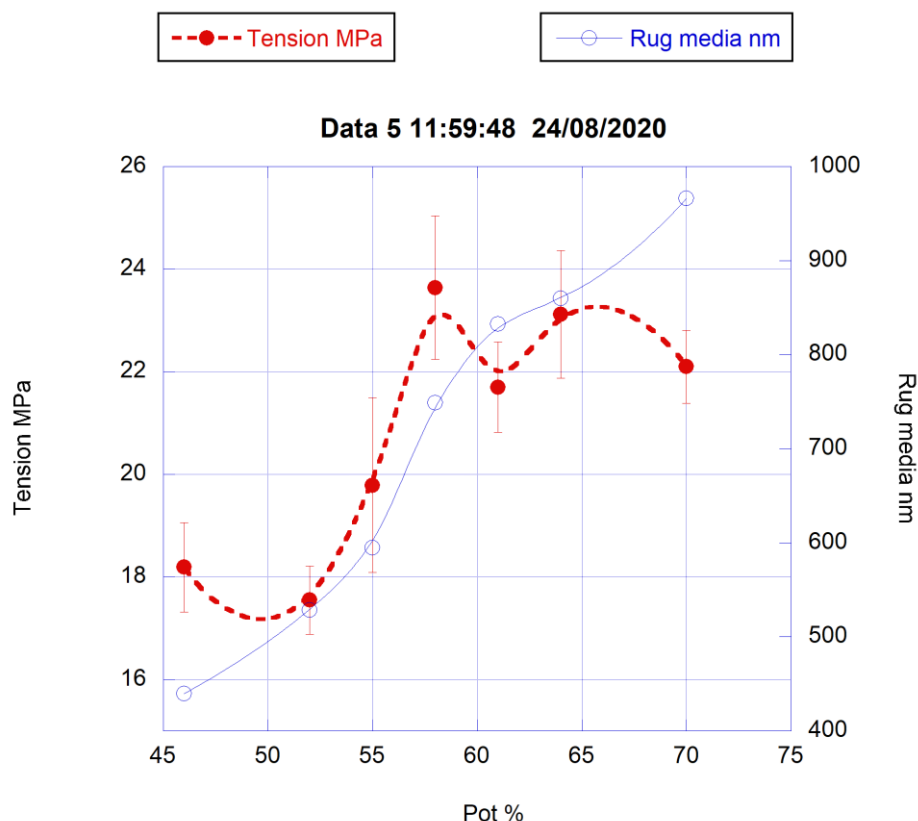
Mediante microscopia óptica confocal se tomaron varias imágenes de cada una de las zonas tratadas con láser y se determinó la rugosidad media en cada una de ella. En la figura 3.13 se muestran algunas imágenes del confocal para varias potencias de láser.



**Fig. 3.13.** Rugosidades medidas con el confocal para potencias de (a) 55% y (b) 61 %

Por otro lado, se fabricaron 5 uniones Cu/epoxi/Cu para cada una de las potencias del láser aplicadas a las probetas de cobre y, una vez curada el epoxi, se les sometieron a ensayos mecánicos de tracción.

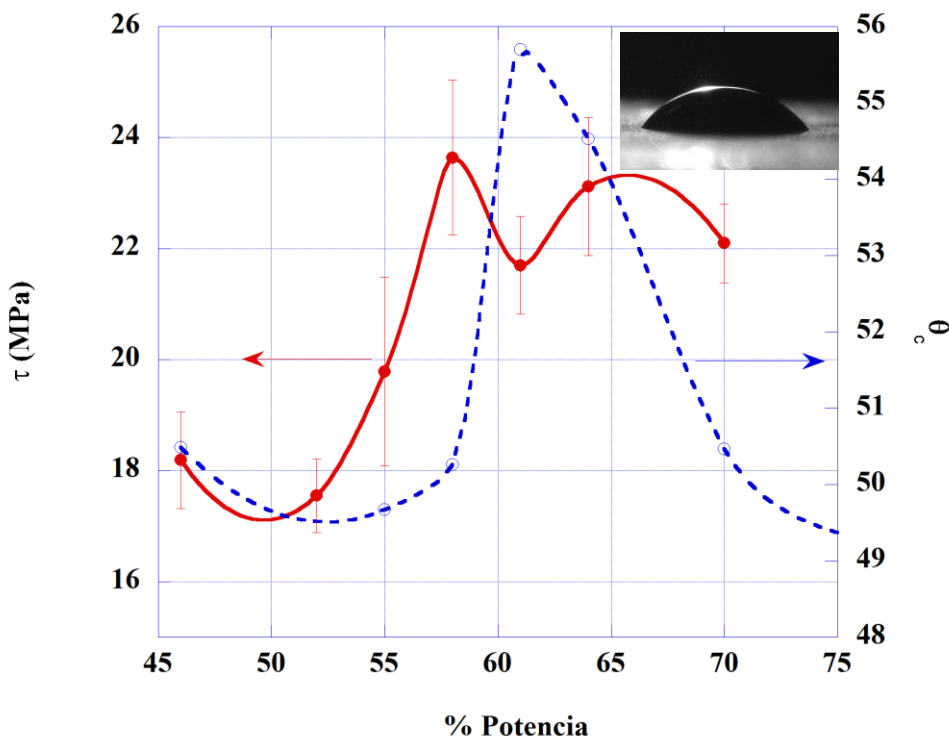
En la figura 3.14 se muestran los resultados de las medidas de rugosidad y de la resistencia mecánica (tensión de cizalla) en función de la potencia del láser aplicada. Se observa una buena correlación entre ambas magnitudes en la región de potencia del láser de 52 W hasta 64 W, donde un incremento moderado de la rugosidad se traduce en un aumento de la tensión de cizalla. Sin embargo, una rugosidad más pronunciada para mayores potencias del láser no se refleja en un incremento de la tensión de cizalla de la unión.



**Fig. 3.14.** Tensión de cizalla de uniones de Cu/epoxi/Cu y rugosidad de la superficie de las mismas en función de la potencia del láser aplicada. Las líneas solo son guías.

Además, también se realizó un análisis de la mojabilidad del epoxi sobre las superficies de cobre tratadas con la irradiación láser. El motivo de este análisis radica en que mientras mejor sea la mojabilidad de la resina epoxi mejor será su contacto con la superficie del cobre, rellenando bien los huecos y hendiduras de la superficie rugosa, si sus propiedades reológicas lo permiten (viscosidad, tiempo de curado, ...). En consecuencia, según el mecanismo de adhesión por enclavamiento o enganche, la resistencia de cizalla de la unión aumentaría. Por el contrario, si el epoxi no moja las superficies rugosas del cobre, no rellenará bien las irregularidades de la superficie, dejando huecos que reducen la sección eficaz de la unión y el mecanismo de enganche. En consecuencia, tanto la adherencia como la resistencia mecánica de la unión serían muy pobres.

Los ángulos de contacto obtenidos tras analizar las gotas se muestran en el gráfico de la figura 3.15 junto con las resistencias de cizallas de las uniones en función de la potencia del láser aplicada.



**Fig. 3.15.** Ángulo de contacto aparente de la resina epoxi en la superficie del cobre tratada con varias potencias del láser. Se ha insertado una imagen de una gota de epoxi sobre la superficie de cobre tratada con un 64% de la potencia del láser.

De estos resultados se puede concluir, en primer lugar, que la mojabilidad del epoxi sobre la superficie tratada resulta buena en todo el rango de potencias ya que el ángulo de contacto aparente toma valores inferiores a  $56^\circ$ , que es mucho menor que  $90^\circ$ , ángulo por debajo del cual se considera que el líquido moja bien la superficie del sustrato. En segundo lugar, el ángulo de contacto tiene un pico en 61%, por encima del cual comienza a decaer hasta que la potencia del láser alcanza el 100%, por lo que la mojabilidad aumenta con la rugosidad a partir de ese umbral. Si tenemos en cuenta la correlación de la resistencia de la unión con la rugosidad (figura 3.13), la caída de la resistencia para rugosidades muy elevadas tiene su justificación no en la mojabilidad del epoxi, que es muy buena, sino en la concentración de tensiones provocada por el perfil de la rugosidad. De aquí la importancia en el control de los parámetros del láser para que la ablación láser produzca un perfil suave con una rugosidad media adecuada.

Una consecuencia de la buena mojabilidad del epoxi sobre las superficies de cobre tratadas con el láser es la excelente homogeneidad de la unión Cu/epoxi/Cu obtenida después del curado de la resina epoxi. En la figura 3.16 se muestran dos imágenes de una unión de probetas de cobre tratadas con 61% de potencia del láser.



**Fig. 3.16.** Imágenes FESEM de una unión Cu/epoxi/Cu de una probeta tratada con 61% de potencia del láser: (a) vista general y (b) zona ampliada.

Como se puede apreciar en las imágenes a y b, la unión es muy homogénea en toda su sección y presenta un espesor medio de 110 µm. En la resina epoxi resaltan las partículas de alúmina con un tamaño medio de unas 40 µm, por lo que este sería el espesor mínimo que podríamos lograr en la unión Cu/epoxi/Cu. Se comprueba que el mojado es muy bueno, ya que el epoxi contacta con toda la superficie del cobre por muy rugosa que sea.

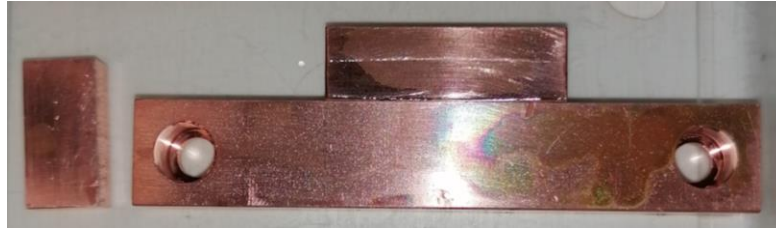
### 3.4. Tratamiento combinado de láser con oxidación

Finalmente, se realizó un ensayo de tracción a una serie nueva de probetas, sometidas a un tratamiento combinado de aplicación del láser a 61% de la potencia y posterior proceso de oxidación con la solución alcalina de clorito durante 5 minutos. Este experimento dio como resultado una tensión de cizalla media de  $27,27 \pm 1,82$  MPa, dato que mejora el resultado obtenido sólo al aplicar el láser, iguala al del tratamiento de oxidación durante 3 minutos, pero resulta menor al de oxidación durante 5 minutos.

Este último resultado pone en relieve la necesidad de profundizar en este estudio porque tratamientos superficiales, que por separados dan resultados buenos, cuando se combinan la sinergia no es del todo positiva. Es muy probable que la capa de óxido formada sobre la superficie rugosa genere no solo un cambio químico, sino también su propia rugosidad que, cuando supera cierto grosor (mayor tiempo de ataque) suavice, modere u opaque la producida por el láser.

## 4. Análisis de conductancia térmica

Por último, se realizó un análisis de conductancia térmica a uniones Cu/epoxi/Cu con las superficies de cobre modificadas con pulido con lija de 1200, oxidadas con la solución alcalina de clorito durante 3 minutos y tratadas con el láser a 61% de potencia. Para ello se requirió la fabricación de unas probetas especiales como las mostradas en la figura 4.1.



**Fig.4.1.** Probetas especiales utilizadas en los experimentos de las medidas de conductancia térmica. Una vez que las superficies de las dos piezas de cobres están recubiertas con resina, la pequeña se monta encima de la grande en la parte central

Para analizar estas muestras, se colocó una resistencia eléctrica de 50  $\Omega$  unida a una cara de la probeta. Esta resistencia produce una potencia calorífica constante  $Q$  (W), haciendo que la cara de la probeta a la que se encuentra unida pase a ser el foco caliente del experimento, con una temperatura  $T_h$ . Por otro lado, la otra cara de la unión se une al dedo frío del crio-refrigerador, adquiriendo una temperatura  $T_c$  y actuando de foco frío [4].

Como resultado de tener una diferencia de temperaturas ( $\Delta T$ ) entre los dos focos, se transfiere calor del foco caliente al frío. Se considera además, que al realizar el experimento en vacío, esta transferencia de calor se produce mayoritariamente por conducción, despreciando los aportes tanto de la radiación como de la convección.

En este caso, se sabe que el flujo de calor ( $\bar{q}$ ) es proporcional al gradiente de temperaturas, por lo que se tiene lo que:

$$\bar{q} = -\lambda \bar{\nabla} T$$

donde la constante de proporcionalidad  $\lambda$  es la conductividad térmica, un valor que depende de cada material. Los materiales que son buenos conductores tienen un alto valor de conductividad, mientras que en los que son aislantes este valor es pequeño. Como ejemplo se muestran las conductividades de diversos materiales en la tabla 4.1 [19].

**Tabla 4.2.** Valores de conductividad a temperatura ambiente para distintos materiales, incluyendo el epoxi con los dos catalizadores.

Material	$\lambda$ (W/mK)
Poliuretano	0,026
Lana de vidrio	0,041
Mortero de cemento	0,090
Madera de pino	0,148
Agua	0,582
Epoxi/2850FT/C9	<b>1,250</b>
Epoxi/2850FT/23LV	<b>1,020</b>
Acero	50
Cobre	<b>389</b>
Diamante	2000

Se observa que los materiales aislantes tienen una constante de conductividad muy baja, incluso por debajo de 1 W/mK. Sin embargo, materiales como el acero tienen ya importantes valores. Por otro lado, el mejor conductor del calor es el diamante, que llega a los 2000 W/mK. Sin embargo, se utiliza el cobre debido al alto coste de este último.

Se considera además un tratamiento unidimensional. Esta simplificación está justificada por el hecho de que el calor fluye en una sola dirección, la cual es considerablemente más pequeña que las otras. Un ejemplo de esta simplificación sería una pared, en la cual el calor fluye de una cara hacia otra, donde el espesor es mucho menor que en las otras direcciones.

También se realizan otras simplificaciones como que el valor de la conductividad térmica es constante en el intervalo de temperaturas de cada medida o que se trabaja en un régimen estacionario, donde no hay dependencia temporal. Tras estas suposiciones y aplicando las condiciones de contorno adecuadas, se llega a la siguiente expresión para un determinado material de conductividad térmica  $\lambda$ :

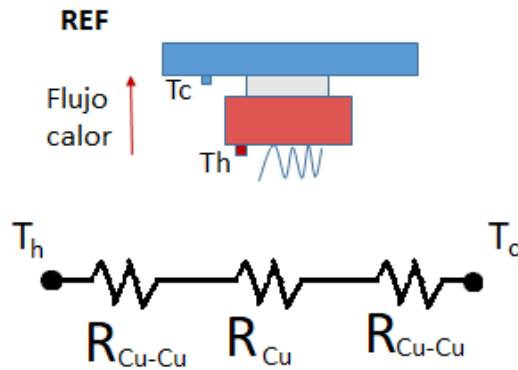
$$P = \frac{\Delta T}{L/\lambda A} = \frac{\Delta T}{R_\theta}$$

De esta expresión se extrae la definición de la resistencia térmica ( $R_\theta$ ), que no es más que un análogo térmico a la resistencia eléctrica presente en los circuitos eléctricos. Así pues, esta resistencia, la cual tiene unidades de K/W, depende del espesor del material (L), el área de contacto (A) y de su conductividad térmica.

En el caso de este trabajo, se realizó el análisis para averiguar la resistencia térmica de cada una de las uniones. En este caso, debemos considerar además de la resistencia térmica de cada material, la de las interfaces entre las superficies. Para comenzar, se realizó el experimento con una muestra de referencia, sin unión con epoxi,



para observar la resistencia que existe al haber contacto cobre con cobre. El equivalente en circuito térmico se muestra en la figura 4.2.

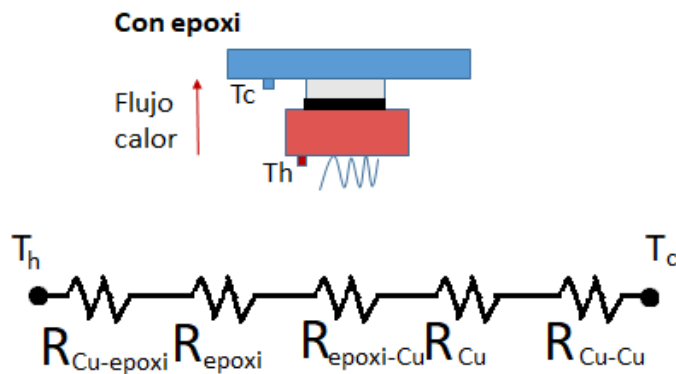


**Fig. 4.2.** Esquema térmico de la muestra de referencia. La pieza de cobre intermedia (gris en la figura), tiene un espesor de 6 mm y un área de contacto de 1 cm x 2cm

Así pues, sabiendo el aporte de calor que proporciona la resistencia eléctrica en  $W$  y midiendo las temperaturas en los dos focos, se llega a la conclusión de que la resistencia térmica de esta unión es:

$$R_{\theta} = \frac{\Delta T}{P} = \frac{2 * \Delta T_{Cu-Cu} + \Delta T_{Cu}}{P}$$

En el caso de los experimentos realizados con resina epoxi, el circuito equivalente quedaría como se muestra en la figura 4.3.



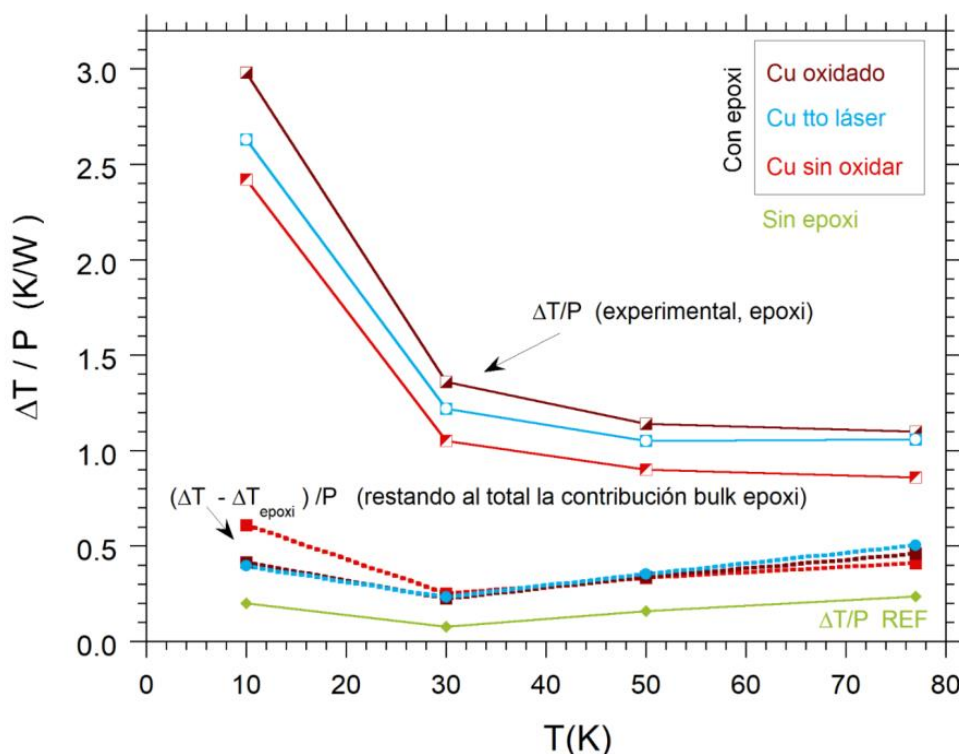
**Fig. 4.3.** Esquema térmico de la muestra con epoxi

Donde, al igual que en la de referencia, se puede establecer la resistencia total como:

$$R_{\theta} = \frac{2 * \Delta T_{Cu-epoxi} + \Delta T_{epoxi} + \Delta T_{Cu} + \Delta T_{Cu-Cu}}{P}$$



A partir de los dos experimentos (figuras 4.2 y 4.3), se obtiene el valor de la resistencia térmica total de la unión, y también se puede estimar el valor de las resistencias térmicas de contacto entre las superficies Cu/Cu y Cu/epoxi, dadas por  $\Delta T_{\text{Cu-Cu}}/Q$  y  $\Delta T_{\text{Cu-epoxi}}/Q$ , respectivamente, ya que se conocen las conductividades del epoxi y del cobre empleado. Tras analizar las probetas con cada uno de los tratamientos superficiales realizados, se obtienen los resultados mostrados en la figura 4.4.



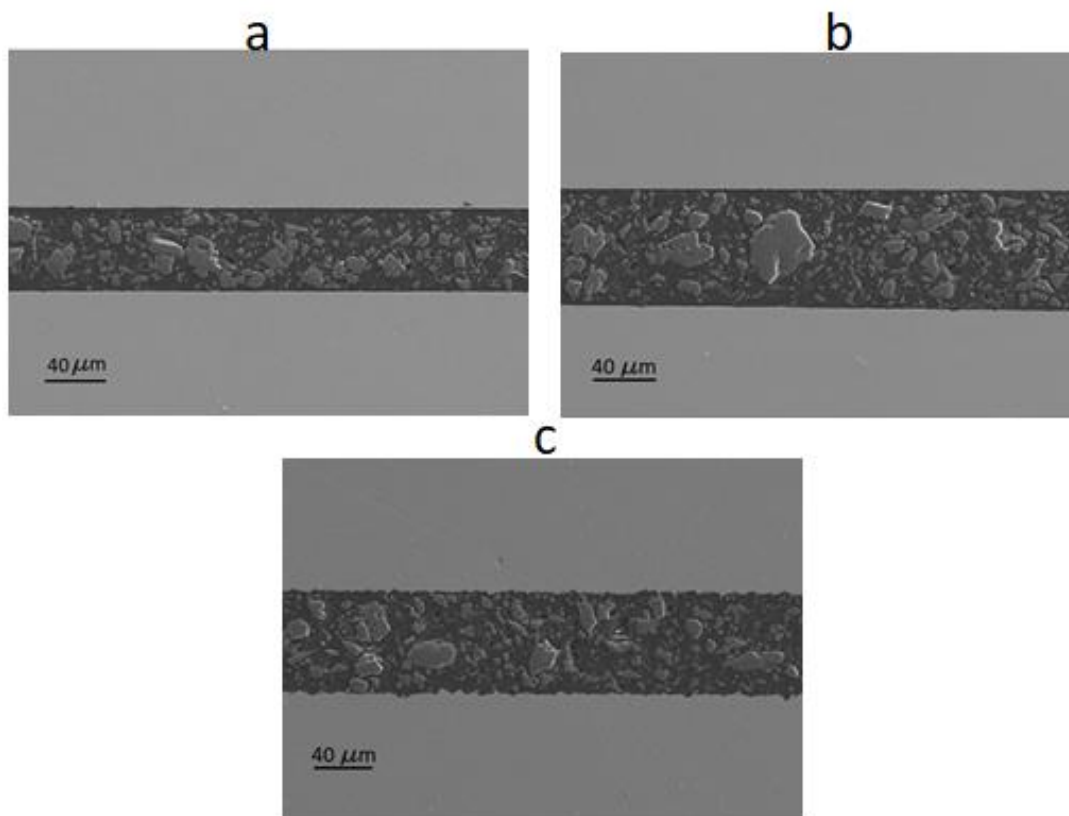
**Fig. 4.4.** Resistencia térmica en función de la temperatura para cada uno de los experimentos realizados. Aquí P es equivalente a Q. Se incluye la referencia de una unión Cu/Cu.

Como se aprecia en la figura 4.4, en general y para todos los casos estudiados, la resistencia térmica aumenta ligeramente desde 77 K hasta 30 K, a partir del cual su magnitud se incrementa de forma considerable.

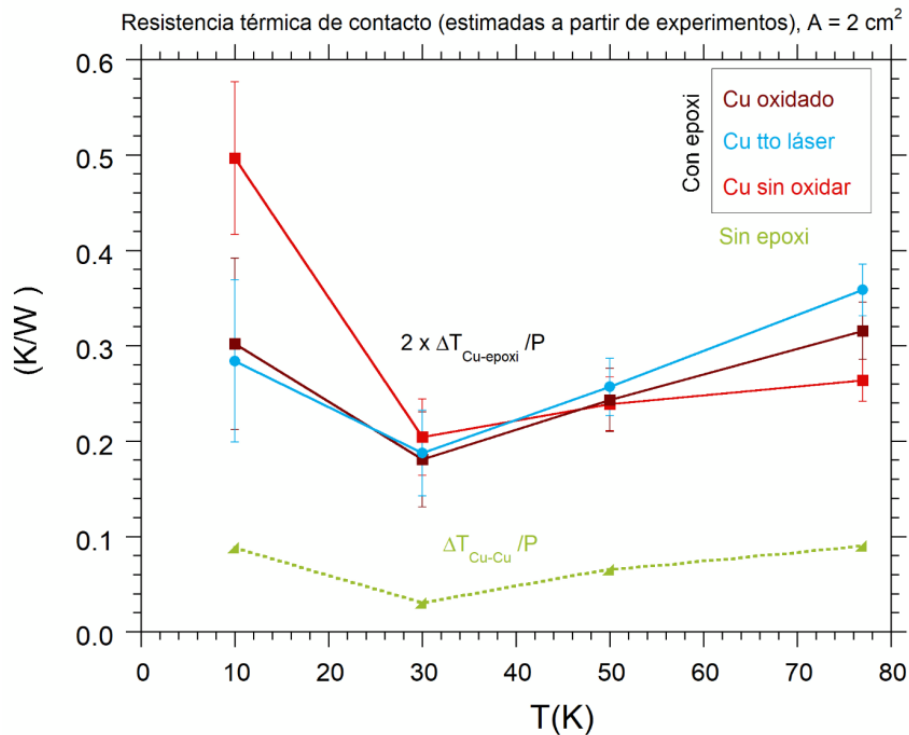
Por otro lado, se observa en las curvas superiores que la unión con el tratamiento de oxidación es la que presenta una mayor resistencia térmica, seguido por la unión con la superficie tratada con el láser a 61%. La muestra pulida es la que menor resistencia térmica ofrece y, por tanto, la que mejor trasmite el calor. Sin embargo, este comportamiento puede ser debido a que, como se puede ver en la figura 4.5, los grosores de la capa de epoxi, aunque son homogéneos en cada una de las uniones, varían entre ellos. Por ello, si en los cálculos se elimina la parte de contribución del epoxi se consigue el efecto de tener el mismo espesor en todos los tratamientos. Estos resultados se muestran en la figura 4.4 en la parte inferior. En la figura 4.6 se comparan

los valores de la resistencia térmica de contacto de la interfaz de las superficies de cobre y epoxi en los tres casos estudiados. Se deduce entonces que a altas temperaturas la mejor conductancia (inverso de la resistencia térmica) es para la muestra pulida, mientras que para bajas temperaturas, en particular a partir de los 30K, tanto la unión con las superficies del cobre tratadas con el láser como la oxidada presentan mejores conductancia térmica que la muestra pulida.

Es muy probable que estos resultados indiquen también que mientras mejor sea la resistencia mecánica de la unión, mejor será su conductancia térmica, principalmente a bajas temperaturas.



**Fig. 4.5.** Espesor de la capa de epoxi medida con el FESEM en las probetas especiales utilizadas en las medidas de conductancia térmica con las superficies del cobre con: **(a)** tratamiento de pulido (60  $\mu\text{m}$ ); **(b)** tratamiento de oxidación (85  $\mu\text{m}$ ); y **(c)** tratamiento láser (74  $\mu\text{m}$ ).



**Fig. 4.6.** Resistencia térmica de contacto de la interfaz Cu/epoxi para el caso en el que la superficie del cobre es modificada mediante pulido, por oxidación y por tratamiento láser a 61% de potencia. Se incluye como referencia el valor de la resistencia térmica de contacto de la interfaz Cu/Cu.

## 5. Conclusiones

Tras la realización de este proyecto, en el cual se ha evaluado la adherencia de uniones de cobre con resina epoxi, para su uso como soportes térmicos en medidas eléctricas de bobinas superconductoras mediante distintos tratamientos de modificación de la superficie del cobre, se concluyó que:

A: En cuanto al catalizador para la resina STYCAST 2850FT

- El catalizador adecuado para esta resina epoxi al realizar las uniones con el cobre es el 23LV en detrimento del número 9.

B: En relación a la resistencia mecánica de la unión Cu/epoxi/Cu debido a los tratamientos aplicados para modificar la superficie del cobre

- La modificación de la superficie de cobre por oxidación, producto del ataque con clorito de sodio durante 5 minutos, es el tratamiento que muestra los mejores resultados de resistencia mecánica de la unión Cu/epoxi/Cu.

- El tratamiento combinado de láser con oxidación durante 5 minutos de ataque con la solución de clorito proporciona mejores resultados que al aplicar sólo láser, pero resulta inferior al tratamiento de oxidación durante 5 minutos.
- El aumento de la rugosidad, producto de la ablación con el láser pulsado IR de nanosegundos en el rango de 52 a 64% de potencia correlaciona muy bien con el aumento de la tensión de cizalla de la unión Cu/epoxi/Cu.
- La mojabilidad del epoxi sobre la superficie tratada con irradiación del láser pulsado IR de nanosegundos resulta buena en todo el rango de potencias, lo cual proporciona homogeneidad a la unión.
- El aumento de la presión durante el curado de la resina epoxi no mejora la resistencia a la cizalla de la unión, al menos cuando la resistencia de la unión es de 17 MPa, como en el caso de las uniones con las superficies pulidas con lijas de 1200.
- Las diferencias entre la contracción y expansión del epoxi y del cobre no producen tensiones internas significativas, al menos hasta los 10 ciclos térmicos de 77 a 300 K.

C: En relación a las propiedades térmicas de la unión Cu/epoxi/Cu en el rango de 77 K a 10 K debido a los tratamientos aplicados para modificar la superficie del cobre:

- La resistencia térmica de la unión está determinada en gran medida por el espesor del epoxi.
- La interfaz Cu/epoxi, con la superficie del cobre modificada por pulido con lija de 1200 conduce mejor a altas temperaturas desde 77 K hasta  $\sim 40$  K. Por el contrario, la interfaz Cu/epoxi con el cobre tratado con láser y oxidado conduce mejor el calor a temperaturas inferiores a 30 K.

En la tabla 5.1 se muestra un resumen de los valores de la resistencia mecánica obtenida para cada uno de los tratamientos en sus correspondientes ensayos.

**Tabla 5.1.** Resumen de los resultados de la resistencia a cizalla de todos los tratamientos aplicados

Tratamiento	Tensión media de rotura, $\tau$ (MPa)
Pulida	$17,3 \pm 2,5$
Pulida con ciclado térmico de 77 a 300 K	$16,8 \pm 1,5$
Pulida con catalizador C9	$3,8 \pm 1,3$
Pulida sin presión sustancial	$17,0 \pm 1,3$
Oxidada 3 min	$27,6 \pm 3,1$
Oxidada 5 min	$31,6 \pm 2,0$
Tratamiento láser al 58 % de la potencia máxima (máximo valor entre todos los % de potencia)	$23,6 \pm 1,4$
Tratamiento combinado de láser con oxidación (5 min)	$27,3 \pm 1,8$



Resaltamos que el tratamiento superficial de oxidación ha sido el que mejor ha resultado, tanto mecánica como térmicamente.

Finalmente, como continuación a este proyecto se propone seguir estudiando el efecto de diferentes tratamientos láser sobre la superficie del cobre y, por ende, sobre la unión Cu/epoxi/Cu, dado los resultados prometedores de este trabajo y las infinitas posibilidades que presenta esta tecnología para modificar sus parámetros y generar infinidad de perfiles de rugosidad superficial.

## 6. Bibliografía

- [1] Bednorz, J.G., Muller, K.A. (1986). *Possible high  $T_c$  superconductivity in the Ba-La-Cu-O system*. Z Phys B Cond Mat, vol. **64** n.2, pp.189-193.
- [2] Yasuhiro, I. (2013) *High-Performance Y-based Superconducting Wire and Their Applications*. Fujikura Technical Review, pp. 117-121.
- [3] Bussmann-Holder, A., Keller, H. (2020) *High-temperature superconductors: underlying physics and applications*. Z. Naturforsch. **75** (1–2)b, pp. 3–14 (2020).
- [4] Núñez Chico, A.B. (2020). *Comportamiento electromagnético y térmico de superconductores REBCO en aplicaciones de potencia. Optimización de bobinas y uniones*. Tesis doctoral. Universidad de Zaragoza.
- [5] Cho, K., Chul Cho, E., Park C.E. (2001). *Effect of the physical and mechanical properties of epoxy resins on the adhesion behavior of epoxy/copper leadframe joints*. J. Adhesion Sci. Technol., Vol. **15**, No. 4, pp. 439–456 (2001).
- [6] Lebbai, M., Kim, J.K., Szeto W.K. (2003). *Surface characteristics and adhesion performance of black oxide coated copper substrates with epoxy resins*. J. Adhesion Sci. Technol., Vol. **17**, No. 11, pp. 1543–1560
- [7] Ho-Younglee, Kim, S.R. (2002) *Pull-out behavior of oxidized copper leadframes from epoxy molding compounds*. J. Adhesion Sci. Technol., Vol. **16**, No. 6, pp. 621–651 (2002).
- [8] Y.Wong, C.K, Stanley Y. Y. Leung, Haibo Fan, Matthew M. F. Yuen. (2011). *Synergistic Toughening of Epoxy–Copper Interface Using a Thiol-Based Coupling Layer*. Journal of Adhesion Science and Technology **25** 2081–2099.
- [9] Wetherhold, R.C., Pisanova, E., Alarifi, H. (2010). *Spray Deposition Methods for Improving Interfacial Strength of Copper–Epoxy Systems*. Journal of Adhesion Science and Technology **24** 1221–1238.
- [10] H. K. Yun, K. Cho, J. H. AN, C. E. Park. (1992). *Adhesion improvement of copper/epoxy joints*. Journal of Materials Science **27** 5811-5817.
- [11] Cho, H., Cho, E.C. (2000). *Effect of the microstructure of copper oxide on the adhesion behavior of epoxy/copper leadframe joints*. J. Adhesion Sci. Technol., Vol. **14**, No. 11, pp. 1333–1353.

- [12] Petrie, E.M. (2000). *Handbook of adhesives and sealants*. New York: McGraw-Hill.
- [13] F. Moroni, L. Romoli, M.M.A. Khan. (2018). *Design of laser-textured surfaces to enhance the strength of adhesively T bonded joints*. International Journal of Adhesion and Adhesives **85**, pp 208–218 (2018).
- [14] An He, Wenwen Liu, Wei Xue, Huan Yang, Yu Cao. (2018). *Nanosecond laser ablated copper superhydrophobic surface with tunable ultrahigh adhesion and its renewability with low temperature annealing*. Applied Surface Science **434**, pp 120–125.
- [15] Hernandez, E., Alfano, M., Lubineau, G., Buttner, U. (2016). *Improving adhesion of copper/epoxy joints by pulsed laser ablation*. International Journal of Adhesion & Adhesives **64**, pp 23–32.
- [16] E. B. Murphy, E. S. Wainwright, A. E. Mason. (1983). *Durable copper Polyimide adhesive Bonds*. MIT Lincoln Laboratory Technical Report No. **652**.
- [17] A. Baldan. (2012). *International Journal of Adhesion & Adhesives* **38** pp.95–116.
- [18] Solano Pérez, J.J., Lima Santos, F., Alonso Velázquez, E., Rodríguez Lelis, J.M., Tejero Andrade, J.M. (2009). Tensiómetro digital para medir ángulos de contacto líquido-sólido. *Memorias del XV congreso intenacional anual de la SOMIM*, pp 730-5.
- [19] Hernández, P.J. (2014). Características térmicas de los materiales. *Arquitectura eficiente*. Recuperado de: <https://pedrojhernandez.com/2014/04/09/caracteristicas-termicas-de-los-materiales/>
- [20] Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™. *Servicio de apoyo a la investigación – SAI, Universidad de Zaragoza*. Recuperado de: <http://sai.unizar.es/microscopia-electronica-de-materiales/dotacion-instrumental>
- [21] Microscopio confocal. *Wikipedia*. Recuperado de: [https://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio\\_confocal](https://es.wikipedia.org/wiki/Microscopio_confocal)