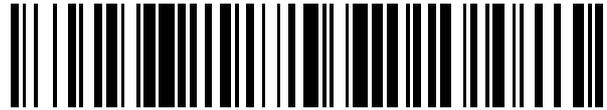


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 405 979**

51 Int. Cl.:

B32B 15/04 (2006.01)
C09J 5/02 (2006.01)
C09J 11/04 (2006.01)
C09J 11/08 (2006.01)
C09J 163/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.04.2008 E 08739926 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.02.2013 EP 2135736**

54 Título: **Material compuesto de aleación de cobre y procedimiento para fabricarlo**

30 Prioridad:

06.04.2007 JP 2007100727

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.06.2013

73 Titular/es:

**TAISEI PLAS CO., LTD. (100.0%)
11-8, NIHONBASHI-HAMACHO 1-CHOME CHUO-KU
TOKYO 103-0007, JP**

72 Inventor/es:

**NARITOMI, MASANORI y
ANDO, NAOKI**

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 405 979 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto de aleación de cobre y procedimiento para fabricarlo.

5 **Campo técnico**

Esta invención se refiere a un material compuesto de aleación de cobre utilizado en maquinaria móvil, dispositivos eléctricos, dispositivos médicos, maquinaria general y otros dispositivos de este tipo, y a un procedimiento para fabricar este material compuesto. Más específicamente, esta invención se refiere a un material compuesto de aleación de cobre nuevo, fundamental utilizado en piezas para automóviles, aeronaves, barcos y otra maquinaria móvil de este tipo, estructuras, etcétera, y a un procedimiento para fabricar este material compuesto, y más particularmente se refiere a un material compuesto de aleación de cobre que hace uso tanto de una pieza de aleación de cobre como de una pieza de plástico reforzado con fibra, y a un procedimiento para fabricar este material compuesto.

15 **Antecedentes de la técnica**

Las técnicas para integrar metal y metal, o metal y resina, se necesitan en una amplia variedad de campos, tales como la fabricación de piezas utilizadas en automóviles, electrodomésticos, maquinaria industrial, etcétera, y se han desarrollado muchos adhesivos diferentes con este fin. De éstos, algunos adhesivos extremadamente buenos han estado disponibles comercialmente y están en uso. Por ejemplo, se utilizan adhesivos que muestran su función a la temperatura normal o cuando se calientan, para unir e integrar metales con resinas sintéticas, y este procedimiento es el procedimiento de unión habitual en uso hoy en día.

Mientras tanto, se han investigado procedimientos de unión que no suponen la utilización de un adhesivo. Un ejemplo es un procedimiento en el que un plástico técnico de alta resistencia se integra con un metal ligero tal como magnesio, aluminio o una aleación de éstos, o una aleación de hierro tal como acero inoxidable, sin interponerse ningún adhesivo entre los materiales. Por ejemplo, como procedimiento para unir simultáneamente por inyección u otro procedimiento de este tipo (denominado a continuación en la presente memoria "unión por inyección"), se ha desarrollado una técnica de fabricación en la que una resina de poli(tereftalato de butileno) (denominada a continuación en la presente memoria PBT) o una resina de poli(sulfuro de fenileno) (denominada a continuación en la presente memoria PPS) se une por inyección a una aleación de aluminio (véanse los documentos de patente 1 y 2, por ejemplo). Además, se ha probado en el pasado que aleaciones de magnesio, aleaciones de cobre, aleaciones de titanio, acero inoxidable y similares pueden unirse por inyección utilizando un tipo similar de resina (documentos de patente 3, 4, 5 y 6).

Estas invenciones se realizaron todas por los presentes inventores, pero están basadas en la teoría de unión simple. Esta es la teoría "NMT" relacionada con la unión por inyección de aleaciones de aluminio, y la teoría "nueva NMT" relacionada con la unión por inyección de todas las aleaciones metálicas. Uno de los presentes inventores, Ando, que es el creador de la teoría "nueva NMT" que puede utilizarse en un sentido más amplio, ha descrito la teoría de la siguiente manera. Para producir la unión por inyección y su tremenda resistencia de unión, diversas condiciones se refieren tanto al lado de aleación metálica como al lado de resina inyectada, y partiendo del lado de metal, han que cumplirse las tres condiciones siguientes. La condición (1) es que la aleación metálica presente una curva de perfil rugoso (curva de rugosidad) en la que el ataque químico produce un periodo (espaciado) entre picos o entre valles de 1 a 10 μm , y la diferencia de altura pico-valle es de manera preferida aproximadamente una mitad de éste, específicamente, de aproximadamente 0,5 a 5 μm .

Obtener una superficie rugosa tal como ésta al 100% por reacción química es imposible en realidad; más específicamente, se considera que la condición (1) ha sido satisfecha si puede representarse gráficamente una curva de rugosidad en la que la texturización aparece en un periodo irregular de entre 0,2 y 20 μm y la diferencia de altura máxima de la misma está entre 0,2 y 5 μm , o si el análisis de barrido mediante microscopio con sonda de barrida revela una superficie rugosa (rugosidad) en la que la anchura media de los elementos de perfil (RSm) de los elementos de curva de perfil a los que se hace referencia en las normas JIS (JIS B 0601:2001) es de 0,8 a 10 μm y la altura máxima de la altura máxima de perfil (rugosidad de altura máxima) (Rz) es de 0,2 a 5 μm . Los presentes inventores llaman a esto "una superficie con rugosidad del orden de micrómetros" para abreviar. Existe también una condición (2), que es que habrá la superficie texturizada grande mencionada anteriormente, o más precisamente, una superficie texturizada de manera fina con un periodo de al menos 10 nm, y preferiblemente 50 nm, en las paredes internas de las depresiones. La última es la condición (3), que es la que la superficie que forma la texturización fina presenta una capa de cerámica, o más específicamente, una capa de óxido metálico que es más gruesa que la capa de oxidación natural, o una capa de óxido de fósforo metálico producida intencionadamente. También es deseable que esta capa dura sea una capa delgada con un grosor de sólo algunos nanómetros a algunas docenas de nanómetros.

La condición en el lado de resina es que sea una resina cristalina dura, que puede combinarse con otro polímero adecuado, por ejemplo, para ralentizar la cristalización durante el temple. En realidad, puede utilizarse una

composición de resina en la que otro polímero adecuado y fibras de vidrio se han combinado con PBT, PPS, u otra resina cristalina de este tipo. Éstas pueden utilizarse para realizar la unión por inyección en un molde de moldeo por inyección y una máquina de moldeo por inyección habitual; este proceso se describe según la teoría “nueva NMT” de los inventores. La resina fundida inyectada se guía al interior de un molde cuya temperatura es de aproximadamente 150°C que el punto de fusión de la resina, pero se observa que se enfría en el canal de colada y otros canales y disminuye por debajo de su punto de fusión. Específicamente, se entenderá probablemente que aunque la temperatura disminuya por debajo del punto de fusión cuando se temple una resina cristalina fundida, se producen cristales de esa resina y la resina cambia a un sólido en tiempo cero.

En otras palabras, un estado en el que la resina está fundida mientras está por debajo de su punto de fusión, que se denomina un estado superenfriado, sólo existe durante un tiempo extremadamente corto. Con PBT o PPS que se ha combinado especialmente tal como se comentó anteriormente, se cree que este tiempo de superenfriamiento será ligeramente más largo, y éste se utilizó de modo que la resina penetrase en las grandes depresiones en el metal del orden de micrómetros antes de que su viscosidad aumentara bruscamente por la producción de una gran cantidad de microcristales. La resina fundida continúa enfriándose incluso después de penetrar en estas depresiones, y el número de microcristales aumenta y la viscosidad se eleva bruscamente. Debido a esto, el que la resina fundida pueda alcanzar o no la parte más profunda de las depresiones, está determinado por el tamaño y la forma de las depresiones. Los resultados del experimento indican que independientemente del tipo de metal, la resina penetró bastante lejos siempre que las depresiones presentaran un diámetro de al menos 1 μm y una profundidad de 0,5 a 5 μm . Además, si las paredes internas de las depresiones son rugosas cuando se observan al microscopio, parte de la resina penetrará también en los huecos de esta texturización ultrafina, y como resultado, aunque se aplique una fuerza de extracción en el lado de resina, la resina aguantará y será resistente a soltarse.

Si esta superficie rugosa es un óxido metálico, será dura y presentará un efecto de enganche muy similar a una espiga. Si el periodo de texturización es de al menos 10 μm , el resultado será una unión más débil, estando claro el motivo de esto. Específicamente, si se considera una agrupación de depresiones a modo de hoyuelos como ejemplo, cuanto mayor sea el diámetro de depresión, menos hoyuelos habrá por unidad de área superficial, y a medida que las depresiones se vuelven más grandes, disminuye el efecto de enclavamiento de tipo espiga (gancho) mencionado anteriormente. Respecto a la propia unión, es una cuestión del componente de resina y la superficie de aleación metálica, pero cuando se añade fibra reforzada o una carga inorgánica a una composición de resina, el coeficiente de dilatación lineal de la resina de manera global se acerca más al de una aleación metálica, de modo que es más fácil mantener la resistencia de unión después de la unión. Según ésta hipótesis, cuando una resina PBT o PPS o similar se une por inyección a la superficie de una aleación de magnesio, aleación de cobre, aleación de titanio, acero inoxidable, o similar, el resultado es un material integrado resistente con una fuerza de rotura de cizallamiento de 200 a 300 kgf/cm^2 (de aproximadamente 20 a 30 N/mm^2 , o de 20 a 30 MPa).

Los presentes inventores demostraron que la teoría “nueva NMT” es cierta uniendo por inyección muchas aleaciones metálicas diferentes, pero la hipótesis utilizada en este caso se basa en una suposición relacionada con una parte fundamental de la fisicoquímica de polímeros, y tendría que revisarse de manera ordinaria por muchos químicos y científicos. Por ejemplo, los inventores han asumido ellos mismos comentar que la resina cristalina fundida durante el temple, pero respecto a si la tasa de cristalización realmente disminuye o no, no fue algo que se debatiera en el pasado desde la perspectiva de la física de polímeros, y aunque se piense que es cierto, francamente no se ha demostrado todavía. Específicamente, esto es una reacción rápida que tiene lugar a temperatura y presión altas, haciendo imposible la medición directa. Además, ésta hipótesis expone una teoría de efecto de anclaje completamente física para la unión, y no está completamente de acuerdo con la teoría habitual y la sabiduría convencional. Específicamente, la mayoría de los libros actuales escritos por especialistas en el campo de la adhesión atribuyen esto a procesos químicos.

Los presentes inventores resignados a la dificultad de la experimentación directa que conduciría a una prueba de su hipótesis, decidieron adoptar un enfoque opuesto. Específicamente, observando que la teoría “nueva NMT” puede aplicarse también a la unión adhesiva, determinaron corroborar la adhesión de alto rendimiento mediante una teoría similar. Concretamente, utilizaron un adhesivo epoxídico polivalente disponible comercialmente, que varía sólo en la condición de superficie del adherendo, y trataron de encontrar un sistema de unión que era desconocido hasta la fecha.

Respecto a la unión con un agente adhesivo, ya ha habido un avance increíble, y se ha puesto en uso esta tecnología sofisticada en el montaje de aeronaves. Esta tecnología implica un tratamiento superficial que confiere resistencia a la corrosión y texturización diminuta a una aleación metálica, y la utilización de un adhesivo de alto rendimiento. Sin embargo, cuando se examina más detenidamente, el tratamiento superficial del metal parece que son procedimientos de tratamiento que se desarrollaron hace 40 años, tal como la fosfatación, cromación y anodización, e incluso actualmente se utilizan estos procedimientos como procedimiento habitual, de modo que el avance parece que se ha detenido. Mientras tanto, respecto al desarrollo de los propios adhesivos, la producción en serie de adhesivos instantáneos comenzó hace décadas, y desde entonces el inicio muy promocionado de adhesivos acrílicos de segunda generación, no ha habido ninguna señal de nada revolucionario.

Respecto a la teoría de adhesión, aunque las tendencias académicas más recientes no se conocen por los presentes inventores, los libros disponibles comercialmente son una mezcla imprecisa de teoría química y teoría física, haciendo que parezca improbable que se realice ningún avance significativo en materiales. Los presentes inventores fueron lo suficientemente afortunados para trabajar en una época en la que el microscopio electrónico, que presenta una resolución de hasta tan sólo unos cuantos nanómetros, puede utilizarse libre y económicamente, y observando estas micrografías de alta resolución se hizo posible que presentaran las hipótesis relacionadas con la unión por inyección "NMT" y "nueva NMT". Como resultado, llegaron a la hipótesis mencionada anteriormente basada completamente en un efecto de anclaje. Por consiguiente, se prevé que se haría algún descubrimiento nuevo si se pusiera énfasis en el aspecto físico en experimentos en la teoría de adhesión mediante unión adhesiva.

Mientras tanto, el cobre y las aleaciones de cobre presentan la mejor conductividad eléctrica y térmica de todos los metales prácticos, y también presentan una resistencia a la corrosión excelente. Su peso específico es de aproximadamente 8,9, y aunque esto los hace metales relativamente pesados, se utilizan en un amplio intervalo de aplicaciones debido a su rendimiento mencionado anteriormente. Los presentes inventores han comenzado la producción de prueba de terminales de derivaciones de carcasa de relé a partir de una varilla de aleación de cobre C1100 de cobre electrolítico tenaz y resina PPS utilizando un procedimiento de unión por inyección que ya se ha desarrollado (documento de patente 4), y se plantearon si los difusores térmicos para dispositivos electrónicos móviles y similares, derivaciones de hilos conductores para dispositivos antiexplosivos, y otras piezas de este tipo podrían fabricarse utilizando un agente adhesivo, en lugar de unión por inyección. En particular, cuando se refiere a la resistencia a la tracción, el plástico reforzado con fibra de vidrio (denominado a continuación en la presente memoria CFRP) es uno de los mejores de todos los materiales estructurales, incluyendo metales, y también es superligero, con un peso específico de 1,6 a 1,7. Los inventores pensaron que podrían producirse piezas que se aprovechan tanto del peso ligero como de las ventajas del cobre combinando este CFRP con una aleación de cobre que presente un mayor peso específico.

Un material preimpregnado de CFRP es un ligamento o agrupación de fibra de carbono (denominado a continuación en la presente memoria CF) que se ha impregnado con resina epoxídica no curada, y es posible el curado simultáneo, y la integración es sencilla, si existe buena compatibilidad con el adhesivo epoxídico aplicado al lado de metal. Por tanto, al producir un producto integrado, los inventores opinaban que el primer centro de atención de la investigación y el desarrollo debe ser cuánto podría aumentarse la resistencia de unión entre una aleación de cobre y un adhesivo epoxídico y cómo de estable podría realizarse. Una aleación de cobre muestra también buena resistencia a la corrosión incluso en agua de mar con un alto contenido en sal. Y no sólo la resistencia a la corrosión es buena, sino que se adhieren muy pocas algas a las piezas de cobre en agua de mar y en agua dulce. Por ejemplo, se conoce que si se adhieren bacterias a monedas de plata o cobre, se destruyen, y este efecto se atribuye a la capacidad redox de cantidades diminutas de iones cobre e iones plata que se disuelven. Expresado de otro modo, estos metales se utilizan como monedas debido a este efecto, y se supone que éste es también el motivo por el que casi ninguna alga se adhiere a las placas de cobre unidas a los cascos de los barcos.

Es de conocimiento común entre los marinos que un barco con pintura del casco vieja se recubrirá completamente de algas al amarrar en el puerto durante tan sólo unos cuantos días en verano. La propia pintura del casco libera iones de cobre o estaño en cantidades muy pequeñas de una vez, y aunque ha habido mejoras recientemente, aún se tiene un recuerdo vívido de que se produce incrustación por agua de mar con pintura del casco antigua con buen rendimiento antialgas. Puede entenderse fácilmente que no sería necesaria ninguna pintura antialgas si pudiera fabricarse un barco de FRP cubierto con placas de cobre delgadas. Por ejemplo, la figura 4 muestra la punta de un pontón de hidroavión compuesto por CFRP cubierto con una placa de aleación de cobre delgada, que es una idea de los presentes inventores. No se conoce si existían o no tales ideas o retos específicos en el pasado, pero si pudiera obtenerse un chapeado de cobre que pudiera unirse de manera adhesiva al FRP a una resistencia extremadamente alta, no sería difícil para producir un pontón práctico que presentase una estructura de este tipo.

Debido a lo anterior, se hizo un intento de desarrollar un procedimiento para obtener una unión fuerte con un plástico reforzado con fibra (denominado a continuación en la presente memoria FRP), centrándose en el desarrollo de tecnología para las aleaciones de cobre con tratamiento superficial.

Documento de patente 1: WO 03/064150 A1

Documento de patente 2: WO 2004/041532 A1

Documento de patente 3: PCT/JP2007/073526

Documento de patente 4: PCT/JP2007/070205

Documento de patente 5: PCT/JP2007/074749

El documento de patente 6: PCT/JP2007/075287

Love, B. J. *et al*: "Surface Chemical Characterization of Copper Oxide and its Relationship to Adhesion in Formed Epoxy/Copper Interfaces", The Journal of Adhesion, Taylor & Francis Inc., EE.UU., vol. 69, n.º 1-2, 1 de enero de 1999, páginas 165-179 dan a conocer las características de los respectivos preámbulos de las reivindicaciones 1 a 4 y 12.

5

Descripción de la invención

La presente invención adopta los siguientes medios para lograr el objeto planteado. El material compuesto de aleación de cobre de presente invención 1 está compuesto por: una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, cuya superficie, cuando se observa mediante microscopio electrónico, presenta una texturización ultrafina en la que orificios o depresiones que son de forma circular con un diámetro de 10 a 150 nm o de forma elíptica con un promedio de diámetros mayor y menor de 10 a 150 nm están presentes sustancialmente por toda la superficie a un espaciado irregular de 30 a 300 nm, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado en la texturización ultrafina.

El material compuesto de aleación de cobre de presente invención 2 está compuesto por: una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, cuya superficie, cuando se observa mediante microscopio electrónico, presenta una texturización ultrafina en la que protuberancias que son de forma circular con un diámetro de 10 a 200 nm o de forma elíptica con un promedio de diámetros mayor y menor de 10 a 200 nm están presentes sustancialmente por toda la superficie, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado en la texturización ultrafina.

El material compuesto de aleación de presente invención 3 está compuesto por: una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, en la que sustancialmente toda la superficie está cubierta con, cuando se observa mediante microscopio electrónico, texturización ultrafina en la que gránulos o polígonos amorfos con un diámetro de 10 a 150 nm están alineados y parcialmente fundidos entre sí de forma apilada, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado en la texturización ultrafina.

El material compuesto de aleación de presente invención 4 está compuesto por: una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, en la que sustancialmente toda la superficie está cubierta con, cuando se observa mediante microscopio electrónico, texturización ultrafina en forma de regueras en la pendiente de una meseta de lava, en la que gránulos con un diámetro de 10 a 20 nm y polígonos amorfos con un diámetro de 50 a 150 nm están mezclados entre sí de forma apilada, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado en la texturización ultrafina.

El procedimiento para fabricar el material compuesto de aleación de cobre de presente invención 1 comprende una etapa de conformar una pieza de aleación de cobre por mecanizado o similar a partir de una pieza moldeada o un material intermedio, una etapa de ataque químico que consiste en sumergir la pieza de aleación de cobre conformada en una disolución acuosa ácida que contiene un oxidante, una etapa de endurecimiento superficial que consiste en sumergir la pieza de aleación de cobre sometida a ataque químico en una disolución acuosa fuertemente básica que contiene un oxidante, una etapa de recubrimiento de las partes necesarias de la pieza de aleación de cobre con una resina epoxídica no curada, una etapa de ajuste de un material preimpregnado de un plástico reforzado con fibra al tamaño requerido, una etapa de aplicación del material preimpregnado al lado recubierto de la pieza de aleación de cobre, y una etapa de colocación del material preimpregnado y la pieza de aleación de cobre, y de calentamiento del material preimpregnado y la pieza de aleación de cobre mientras se sujetan, para curar el componente de resina epoxídica.

El procedimiento para fabricar el material compuesto de aleación de cobre de presente invención 2 comprende una etapa de conformación de una pieza de aleación de cobre por mecanizado o similar a partir de una pieza moldeada o un material intermedio, una etapa de ataque químico que consiste en sumergir la pieza de aleación de cobre conformada en una disolución acuosa ácida que contiene un oxidante, para formar la texturización ultrafina sobre la superficie de la misma, una etapa de endurecimiento superficial que consiste en sumergir la pieza de aleación de cobre sometida a ataque químico en una disolución acuosa fuertemente básica que contiene un oxidante, una etapa de recubrimiento de las partes necesarias de la pieza de aleación de cobre con una resina epoxídica no curada, una etapa de pretratamiento de endurecimiento que consiste en poner la pieza de aleación de cobre que se ha recubierto con la resina epoxídica no curada en un recipiente sellado, en despresurizar, y luego en presurizar para empujar la resina epoxídica no curada dentro de la texturización ultrafina sobre la superficie de aleación de cobre, una etapa de ajustar un material preimpregnado de un plástico reforzado con fibra al tamaño requerido, una etapa de aplicación del material preimpregnado de un plástico reforzado con fibra al lado recubierto de la pieza de aleación de cobre, y una etapa de colocación del material preimpregnado y la pieza de aleación de cobre, y de calentamiento del material preimpregnado y la pieza de aleación de cobre mientras se sujetan, para curar el componente de resina epoxídica.

65

Los diversos elementos de la presente invención mencionados anteriormente se describirán a continuación en detalle.

Pieza de aleación de cobre

5 El “cobre” y la “aleación de cobre” utilizados en la presente invención se refieren a cobre, latón, bronce fosforado, alpaca, bronce de aluminio y similares, y se aplican a todas las aleaciones de cobre, incluyendo aleaciones de cobre puro tales como C1020 y C1100 expuestas en las normas industriales japonesas (serie JIS H 3000), aleaciones de latón de la serie C2600, aleaciones de cuproníquel de la serie C5600, y otras aleaciones de cobre desarrolladas para diversas aplicaciones, incluyendo aleaciones de hierro utilizadas para conectores. También pueden aplicarse productos trabajados plásticamente que son materiales intermedios de éstos, tales como láminas, banda, tubos, varilla y cable, que se someten a corte, estampación, y otros trabajos mecánicos para obtener una pieza de la forma deseada, así como piezas forjadas, etcétera.

15 Tratamiento superficial/pretratamiento/ataque químico de la pieza de aleación de cobre

La pieza de aleación de cobre en primer se sumerge preferiblemente en un tanque de desengrasado en el que se eliminan el aceite y las huellas dactilares de la superficie mecánicamente. Más específicamente, es preferible que un desengrasador de aleación de cobre disponible comercialmente se ponga en agua en la concentración indicada por el fabricante químico para preparar una disolución acuosa, y la pieza de aleación de cobre se sumerge en ésta y se aclara con agua, pero también es posible utilizar un desengrasador comercialmente disponible para hierro, acero inoxidable, aluminio, o similar, así como una disolución acuosa obtenida disolviendo un detergente neutro de uso industrial o uso doméstico. Más específicamente, es preferible que un detergente neutro o desengrasador comercialmente disponible se disuelva en agua en una concentración de desde un pequeño porcentaje hasta el 5%, y la pieza de aleación de cobre se empapa durante de 5 a 10 minutos a de 50 a 70°C y luego se aclara con agua.

A continuación, se realiza preferiblemente un lavado básico preliminar, en el que la pieza de aleación de cobre se sumerge en una disolución acuosa de sosa cáustica con una concentración de un pequeño porcentaje y se mantiene a aproximadamente 40°C, aclarándose después con agua. También es deseable que la pieza de aleación de cobre se sumerja en una disolución acuosa que contiene peróxido de hidrógeno y ácido sulfúrico, a continuación se aclare con agua y se someta a ataque químico. Este ataque químico implica preferiblemente la utilización de una disolución acuosa que contiene un pequeño porcentaje tanto de ácido sulfúrico como de peróxido de hidrógeno entre 20°C y próximo a la temperatura normal. El tiempo de inmersión en este caso variará con el tipo de aleación, pero oscila entre unos cuantos minutos hasta 20 minutos. En estas etapas de pretratamiento, la aleación de cobre resultante presentará una rugosidad que es favorable para la mayoría de las aleaciones de cobre, específicamente, presentará una texturización con un periodo irregular de entre 0,2 y 20 μm , y la diferencia de altura máxima de esta texturización será de aproximadamente 0,2 a 10 μm , o será tal que el análisis mediante microscopio de sonda de barrido revela que una longitud media (RSm) de la curva de rugosidad a la que se hace referencia en las normas JIS (JIS B 0601:2001 (norma ISO 4287)) es de 0,8 a 10 μm y la rugosidad de altura máxima (Rz) es de 0,2 a 10 μm . Preferiblemente, la rugosidad de altura máxima (Rz) es de 0,2 a 5 μm .

Sin embargo, y esto es particularmente cierto con una aleación de cobre basada en cobre puro, la superficie rugosa obtenida como resultado del ataque químico mencionado anteriormente también da como resultado a menudo un periodo de texturización de más de 10 μm , y el valor medio del mismo (RSm) es mayor que el de otras aleaciones de cobre además de las basadas en cobre puro. Por otro lado, dado un RSm grande, la diferencia de altura de texturización es pequeña. En particular, con C1020 (cobre libre de oxígeno) y similares que presentan una alta pureza de cobre, está claro que el tamaño de grano cristalino de metal es grande, y obviamente proporciona a menudo una curva de rugosidad con un periodo grande tal como se mencionó anteriormente, y se supuso que existe una correlación directa entre el periodo de texturización y el tamaño de grano cristalino de metal. Con el ataque químico realizado no sólo con aleaciones de cobre puro, sino también con otros metales diversos, se supone que la mayor parte del ataque químico puede atribuirse probablemente al hecho de que la corrosión comienza a partir de los límites de grano cristalino. A cualquier tasa, aunque el periodo de texturización sea del orden de micrómetros, si la diferencia de altura de texturización es pequeña en proporción al periodo, la presente invención tenderá a no presentar tanto efecto. Por consiguiente, si se considera que existe una rugosidad inadecuada de texturización grande, se lleva a cabo preferiblemente un tratamiento correspondiente, que se comentará a continuación.

Tratamiento superficial de la pieza de aleación de cobre: tratamiento de endurecimiento superficial

Después de someterse a pretratamiento, se oxida la pieza de aleación de cobre. En la industria de las piezas electrónicas, existe un procedimiento conocido denominado un tratamiento de ennegrecimiento; la oxidación realizada en la presente invención, aunque difiere en su fin y extensión de oxidación, es la misma en lo que se refiere a la propia etapa. En términos químicos, se oxida la capa superficial de la aleación de cobre mediante un oxidante en condiciones fuertemente básicas. Cuando un átomo de cobre se ioniza mediante un oxidante, si los alrededores son fuertemente básicos, el átomo volverá al óxido cúprico negro sin disolverse en la disolución acuosa. Cuando se utiliza una pieza de aleación de cobre como disipador térmico o pieza de material de generación de calor,

la superficie se ennegrece para mejorar la eficacia de la disipación o absorción de calor radiante, y este tratamiento se denomina tratamiento de ennegrecimiento en la industria de las piezas electrónicas cuando se utiliza cobre. Este tratamiento de ennegrecimiento puede utilizarse para el tratamiento superficial de la presente invención. El fin de este tratamiento de ennegrecimiento, sin embargo, es crear una superficie que sea dura y presente una texturización ultrafina del orden de nanómetros en una pieza de aleación de cobre que presenta rugosidad, de modo que no es literalmente ennegrecimiento.

Un agente de ennegrecimiento disponible comercialmente puede utilizarse a la concentración y temperatura recomendadas por el fabricante, pero el tiempo de inmersión en este caso es bastante más corto que durante el denominado ennegrecimiento. En realidad, el tiempo de inmersión se ajusta observando la aleación obtenida bajo un microscopio electrónico. Los presentes inventores encontraron que es preferible utilizar una disolución acuosa que contiene aproximadamente el 5% de clorito de sodio y aproximadamente el 10% de sosa cáustica, a de 60 a 70°C, y que es preferible en ese caso que el tiempo de inmersión sea de aproximadamente 0,5 a 1,0 minutos. Este procedimiento cubre la aleación de cobre con una capa delgada de óxido cúprico, cuya superficie es rugosa, con una rugosidad en el orden de micrómetros, y cuando esto se observa bajo un microscopio electrónico, se observa que se forman en esta superficie rugosa orificios circulares con un diámetro de 20 a 150 nm, u orificios elípticos con un diámetro mayor o menor de 20 a 150 nm.

Las aberturas de estos orificios circulares u elípticos están en forma de texturización ultrafina que está presente por toda la superficie en un periodo de 100 a 200 nm (se muestra un ejemplo de esto en la fotografía de la figura 5). El quid de la cuestión es que cuando se realiza este tratamiento de endurecimiento superficial, la texturización ultrafina y una capa endurecida superficial se obtienen ambas al mismo tiempo. También se encontró de manera eficaz que si el tiempo de inmersión en la disolución de tratamiento mencionada anteriormente se aumenta de 2 a 3 minutos, por ejemplo, el tratamiento de endurecimiento superficial será excesivo, y en realidad se debilitará la resistencia de unión, de modo que esto no es deseable.

Tratamiento superficial de la pieza de aleación de cobre: tratamiento repetido

Con el ataque químico de una aleación de cobre basada en cobre puro comentada anteriormente, los resultados de observación han revelado un patrón definido en el que la corrosión del cobre se produce a partir de los granos cristalinos de metal, y tal como se mencionó anteriormente, cuando el tamaño de grano cristalino es particularmente grande, es decir, con cobre libre de oxígeno (C1020), no puede lograrse una buena resistencia de unión sólo mediante el ataque químico y el tratamiento de endurecimiento superficial mencionados anteriormente. En resumen, las depresiones del tamaño más importante no se produjeron tal como se anticipó.

Los inventores descubrieron un procedimiento para tratar con situaciones de este tipo. El resultado es un procedimiento extremadamente simple, en el que un tratamiento de endurecimiento superficial (ennegrecimiento) se realiza en primer lugar, después de que este producto se sumerja de nuevo durante un corto tiempo en la disolución de ataque químico y se vuelva a someter a ataque químico, después lo cual se ennegrece de nuevo. Como resultado, el periodo de rugosidad del orden de micrómetros se aproximó a aproximadamente 10 μm o menos, tal como se anticipó, y la observación mediante microscopio electrónico mostró que la texturización ultrafina presentaba el mismo aspecto que cuando no se realizó este tratamiento repetido.

Adherendo

El adherendo al que se hace referencia en la presente invención puede estar compuesto por cualquier material, en particular una pieza de aleación de cobre compuesta por una aleación de cobre que se ha tratado como anteriormente para formar la texturización ultrafina, un FRP compuesto por fibra larga, fibra corta, una tela de fibras, o similar y que contiene un adhesivo epoxídico, etcétera.

Resina epoxídica (adhesivo) y aplicación de la misma

Existen algunos productos disponibles comercialmente excepcionales para el propio adhesivo epoxídico. Aunque se produzcan de manera interna, las materias primas pueden encontrarse fácilmente para su venta. Específicamente, las resinas epoxídicas de tipo bisfenol disponibles comercialmente, las resinas epoxídicas de tipo glicidiamina, las resinas epoxídicas de tipo polifenol polifuncionales, las resinas epoxídicas alicíclicas, etcétera, están disponibles comercialmente, y todas pueden utilizarse como el material utilizado en la presente invención. Además, estas resinas epoxídicas pueden enlazarse entre sí haciéndolas reaccionar con un tercer componente polifuncional, tal como un oligómero polifuncional que presenta una pluralidad de grupos hidroxilo, y puede utilizarse este producto. Es preferible añadir un compuesto de amina polifuncional como agente de curado a una de estas resinas epoxídicas, y mezclarlos para obtener un adhesivo epoxídico.

Es preferible añadir un componente de carga, componente de elastómero, o similar a la resina epoxídica curada debido a que el coeficiente de dilatación lineal se equiparará con el de una aleación de aluminio, y con el de un material de CFRP, y el resultado puede servir como material de amortiguamiento si se somete a choque de temperatura. Es preferible que el componente de elastómero esté contenido en una cantidad de 0 a 30 partes en

peso, y específicamente no más de 30 partes en peso, por 100 partes en peso combinadas del componente de resina mencionado anteriormente (componente de resina epoxídica + componente de agente de curado), debido a que esto mejorará la resistencia al impacto y la resistencia a choque de temperatura. No es deseable que la cantidad sea superior a 30 partes en peso debido a que la resistencia de unión disminuirá. Un componente de elastómero es un polvo de caucho vulcanizado con un tamaño de partícula de 1 a 15 μm . Si el tamaño es un diámetro de unos cuantos micrómetros, las partículas serán demasiado grandes para penetrar en la texturización ultrafina en la aleación de aluminio cuando se aplica el adhesivo, lo que significa que no afectarán a la parte de anclaje, y permanecerán meramente en la capa de adhesivo. Por tanto, desempeñan el papel de resistir el choque de temperatura sin disminuir la resistencia de unión.

Puede utilizarse cualquier tipo de caucho vulcanizado, pero en realidad es difícil pulverizarlo hasta un tamaño de sólo unos cuantos micrómetros, independientemente del tipo de caucho. En cuanto a lo que los inventores pudieron encontrar, no ha habido mucha investigación y desarrollo sobre procedimientos para fabricar micropartículas de caucho vulcanizado. Los inventores adoptaron un procedimiento en el que un caucho vulcanizado o caucho no vulcanizado y una resina termoplástica se enfrían con nitrógeno líquido, luego se pulverizaron mecánicamente y se clasificaron. Desafortunadamente, la eficacia y el coste de fabricación en este caso no están realmente a un nivel comercial. Otro asunto es la utilización de caucho no vulcanizado o semirreticulado, y superplásticos técnicos modificados, resinas de poliolefina, etcétera. Un ejemplo de un superplástico técnico es el "PES 100P", una polietersulfona terminada en hidroxilo fabricada por Mitsui Chemical. Además, ya se han desarrollado resinas de poliolefina que se mezclan fácilmente con resinas epoxídicas, y éstas pueden utilizarse de manera favorable.

Los inventores han observado que la durabilidad con respecto al choque de temperatura es inferior teóricamente a la del caucho no vulcanizado en polvo, pero en la práctica real todavía no está claro por completo. El propio procedimiento de evaluación no se ha perfeccionado completamente con el procedimiento de los presentes inventores. A cualquier tasa, incluso con estos elastómeros no vulcanizados, la resistencia al choque de temperatura es mejor cuando están mezclados. Las resinas de poliolefina tales como ésta incluyen copolímeros etilénicos modificados con anhídrido maleico, copolímeros etilénicos modificados con metacrilato de glicidilo, copolímeros de etileno modificados con glicidil éter, copolímeros de etileno-acrilato de alquilo, etcétera. Los ejemplos de estos copolímeros etilénicos modificados con anhídrido maleico incluyen copolímeros de etileno modificados con injerto de anhídrido maleico, copolímeros de anhídrido maleico-etileno y copolímeros ternarios de etileno-éster de ácido acrílico-anhídrido maleico. De éstos, debido a que puede obtenerse un material compuesto particularmente bueno, es preferible utilizar un copolímero ternario de etileno-éster de ácido acrílico-anhídrido maleico, y un ejemplo específico de este copolímero ternario de etileno-éster de ácido acrílico-anhídrido maleico es Bondine, fabricado por Arkema.

Ejemplos de este copolímero etilénico modificado con metacrilato de glicidilo incluyen polímeros de etileno modificados con injerto de metacrilato de glicidilo y copolímeros de metacrilato de glicidilo-etileno, de los que un copolímero de metacrilato de glicidilo-etileno es preferible debido a que puede obtenerse un material compuesto particularmente favorable. Un ejemplo específico de dicho copolímero de metacrilato de glicidilo-etileno es Bondfast (fabricado por Sumitomo Chemical). Los ejemplos de dichos copolímeros de etileno modificados con glicidil éter incluyen copolímeros de etileno modificados con injerto de glicidil éter y copolímeros de glicidil éter-etileno. Un ejemplo específico de dichos copolímeros de etileno-acrilato de alquilo es Lotryl (fabricado por Arkema).

Carga

Puede añadirse una carga a la resina epoxídica curada. Esta carga se comentará en mayor detalle. Es preferible utilizar una composición de adhesivo epoxídico que contiene una carga en una cantidad de 0 a 100 partes en peso (no más de 100 partes en peso), y preferiblemente de 10 a 60 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de resina combinado que incluye el componente de elastómero. Incluso más preferiblemente, la cantidad total de carga añadida es de no más de 50 partes en peso por 100 partes en peso del componente de resina combinado. Los ejemplos de cargas que se utilizan incluyen fibras de refuerzo tales como fibra de carbono, fibra de vidrio y fibra de aramida, mientras que los ejemplos de cargas en polvo incluyen carbonato de calcio, mica, escamas de vidrio, globos de vidrio, carbonato de magnesio, sílice, talco, arcilla, fibra de carbono y fibra de aramida que se ha pulverizado.

Ajuste del adhesivo epoxídico

A continuación, se comentará el trabajo específico de ajuste del adhesivo epoxídico. Se mezclan meticulosamente el material principal de resina epoxídica, el agente de curado, el elastómero y la carga, y se añade una pequeña cantidad de un disolvente de adhesivo epoxídico (un producto conocido comúnmente, disponible comercialmente) y se mezcla dependiendo de la viscosidad, para obtener una composición de adhesivo (adhesivo epoxídico no curado). Esta composición de adhesivo se aplica a los sitios necesarios en la pieza de aleación metálica obtenida en la etapa descrita anteriormente. No importa cómo se aplique, y puede ser mediante una brocha a mano, o aplicación mediante una recubridora que aplica automáticamente el adhesivo.

Etapa de tratamiento después de la aplicación de adhesivo epoxídico

Después del recubrimiento, el producto recubierto se sitúa en un recipiente a vacío o un recipiente a presión, se reduce la presión para cerrarse a vacío, y después de dejar el producto unos cuantos minutos, se deja al aire para retornar el recipiente a la presión normal (presión atmosférica), o preferiblemente se deja el producto en un entorno a presión de varias atmósferas o varias docenas de atmósferas. El ciclo de reducción y elevación de presión se repite preferiblemente en este entorno a presión. Esto hace más fácil que se escape aire o gas entre el material de recubrimiento y la aleación metálica, y ayuda a que el material de recubrimiento penetre en la texturización ultrafina.

En la producción en serie real, utilizar un recipiente a presión y utilizar aire a alta presión conducen a un mayor coste tanto en términos de equipo como de gasto, de modo que un procedimiento en el que la etapa de reducir la presión y retornar a la presión normal utilizando el recipiente a vacío se lleva a cabo una vez, o se repite varias veces, es económico. Con la aleación metálica de la presente invención, puede obtenerse una resistencia de unión suficientemente estable en unos cuantos ciclos de presión reducida y presión normal. Después de extraerse del recipiente, el producto se deja preferiblemente a la temperatura normal, o en un entorno de aproximadamente 40°C, durante aproximadamente 30 minutos o más. Específicamente, hacer esto permite que una parte considerable del disolvente se volatilice aunque se añada una determinada cantidad de disolvente a la composición de adhesivo epoxídico.

Material preimpregnado de FRP

Puede utilizarse un material preimpregnado de FRP o material preimpregnado de CFRP disponible comercialmente. Como productos disponibles comercialmente, aquéllos en los que un ligamento de fibra de carbono se impregna con la composición de resina epoxídica mencionada anteriormente, aquéllos en los que se prepara en primer lugar una película a partir de la resina epoxídica no curada mencionada anteriormente, y luego se superpone con un ligamento de fibra, etcétera, se venden como materiales preimpregnados. La resina epoxídica en el material preimpregnado que se utiliza es principalmente una de tipo de curado de diciandiamida o amina, que mantiene una fase B a la temperatura normal (en un estado no curado, pero próximo a un sólido), se funde en primer lugar en el proceso de calentarse hasta un centenar y algunas pocas docenas de grados centígrados, y luego se solidifica.

Se comentará un material preimpregnado de CFRP. Se corta a la forma requerida y se superpone en la forma requerida para preparar una parte de material preimpregnado. Específicamente, cuando una pluralidad de láminas de un material preimpregnado unidireccional (un material preimpregnado preparado a partir de un ligamento en el que hay muchos hilos de urdimbre y muy pocos hilos de trama) se superponen, las direcciones de las mismas se superponen, o superponen en un ángulo, de modo que la direccionalidad de la resistencia de las láminas de CFRP final puede controlarse (diseñarse), y se dice que hay una gran cantidad de conocimiento sobre cómo se ponen juntas. Además, con un ligamento regular de fibra de carbono, el número de hilos de urdimbre y trama es el mismo, y se dice que si los materiales preimpregnados se superponen desviando el ángulo 45 grados cada vez, puede producirse una resistencia que es igual en todas las direcciones. En otras palabras, el número requerido de láminas y cómo se superponen está diseñado por adelantado, cada material preimpregnado se corta según esto, y las piezas se ponen juntas tal como se diseño para completar la preparación.

Laminación de material preimpregnado, y procedimiento para fabricar material compuesto

El material preimpregnado de FRP mencionado anteriormente se sitúa en la pieza de aleación metálica mencionada anteriormente que se ha recubierto con una composición de adhesivo epoxídico. Cuando se calientan en este estado, el adhesivo epoxídico y la resina epoxídica en el material preimpregnado se funden en primer lugar y luego se curan. Para juntar (unir) los dos firmemente entre sí, deben calentarse mientras se presionan entre sí, y cualquier cantidad de aire contenido en el hueco debe purgarse cuando se funden las resinas epoxídicas. Por ejemplo, se realiza un asiento por adelantado en la forma opuesta de la cara de la aleación metálica que va a juntarse, se dispone una película de polietileno sobre ésta, se pone la pieza de aleación metálica mencionada anteriormente en su sitio, se sitúa el material preimpregnado en ésta, se dispone otra película de polietileno sobre el material preimpregnado, se sitúa en ésta un elemento de fijación (plantilla) en forma de material preimpregnado final que se ha producido por separado a partir de un material estructural o similar, y se sitúa una pesa sobre éste, presionando de este modo a los componentes entre sí y fijándolos durante el calentamiento y el curado. En otras palabras, se utilizan una plantilla y una pesa para juntarlos. Por supuesto, lo que importa es que las dos piezas se presionen entre sí y se curen, de modo que pueden utilizarse también otros procedimientos diversos, tales como fijación con tornillos, en lugar de utilizar una pesa y basarse únicamente en la gravedad.

El calentamiento se realiza poniendo la pieza de aleación metálica, el material preimpregnado de FRP y la plantilla todos juntos en un secador de aire caliente, un autoclave u otro horno de calentamiento de este tipo. Este calentamiento implica preferiblemente dejar en primer lugar las piezas durante varias decenas de minutos, habitualmente a de 100 a 140°C, para fundir el componente de adhesivo y crear un gel, calentándose luego durante otras varias decenas de minutos con la temperatura elevada hasta entre 150 y 180°C para el curado. Las condiciones de temperatura ideales variarán con el tipo y la cantidad del componente de resina epoxídica, el

componente de agente de curado, etcétera. Una vez que se completa el calentamiento especificado, se permite que se enfríe el producto, se retira la plantilla y se extrae el artículo moldeado. Si se utilizaran las películas de polietileno mencionadas anteriormente para el desprendimiento, se despegarían.

5 Ejemplo de cómo se utiliza el material compuesto

La figura 1(a) es a diagrama que ilustra un ejemplo de utilización de la pieza de aleación de cobre de la presente invención en un pontón de hidroavión, y la figura 1(b) es una sección transversal del pontón cuando se corta a lo largo de la línea b-b en la figura 1(a). El pontón 20 es uno utilizado para un hidroavión pequeño o similar. Se sabe que el pontón 20 es resistente al crecimiento de algas cuando se deja sumergido durante un periodo prolongado en agua de mar o agua dulce. Para ello, la superficie externa del pontón 20 se cubre con láminas 21 de aleación de cobre. Se une CFRP ligero y resistente 22 en el interior de las láminas 21 de aleación de cobre. Además, el adhesivo epoxídico 23 mencionado anteriormente se une de manera segura a la capa límite de CFRP 22 y las láminas 21 de aleación de cobre, lo que impide que ambos se separen. Puesto que no se adherirán algas, el pontón 20 no requiere mantenimiento. Puesto que esta necesidad de reducir el crecimiento de algas está presente también en los cascos de barcos, etcétera, el material compuesto de aleación de cobre de la presente invención puede utilizarse también para los cascos de barcos pequeños.

Tal como se detalló anteriormente, el material compuesto de aleación de cobre de la presente invención comprende una pieza de aleación de cobre y un FRP estrechamente asociados, y hace que sea posible proporcionar piezas y estructuras que son ligeras, presentan propiedades excelentes tales como conductividad eléctrica y térmica y resistencia a las algas en agua de mar y agua dulce, y además presentan alta resistencia mecánica. Los campos industriales en los que puede utilizarse el material compuesto de aleación de cobre de la presente invención incluyen piezas utilizadas en dispositivos electrónicos móviles, piezas de automóviles, piezas de barcos, piezas de aeronaves, piezas de robot móviles y otras piezas de maquinaria móvil de este tipo, y estructuras.

Breve descripción de los dibujos

La figura 1(a) es un diagrama que ilustra un ejemplo de utilización del material compuesto de la presente invención en un pontón de hidroavión, y la figura 1(b) es una sección transversal a lo largo de la línea b-b en la figura 1(a);

la figura 2 es un diagrama de una pieza de aleación de cobre y un CFRP que se han integrado, y muestra una probeta utilizada para medir la resistencia de junta entre una aleación de cobre y un elemento de FRP como la resistencia a la rotura por cizallamiento;

la figura 3 es una sección transversal de una plantilla de cocción utilizada para unir una pieza de aleación de cobre y un FRP;

la figura 4 es un diagrama de una probeta utilizada en un ensayo de rotura por tracción de una pieza de aleación de cobre producida mediante cocción de una pieza de aleación de cobre y un CFRP;

la figura 5 consiste en micrografías electrónicas a 10.000 y 100.000 aumentos de una pieza de aleación de cobre C1100 que se ha sometido a ataque químico y se ha sometido a un tratamiento de endurecimiento superficial;

la figura 6 consiste en micrografías electrónicas a 10.000 y 100.000 aumentos de una pieza de aleación de cobre C1020 que se ha sometido a ataque químico y se ha sometido a un tratamiento de endurecimiento superficial;

la figura 7 consiste en micrografías electrónicas a 10.000 y 100.000 aumentos de una probeta obtenida sometiendo a ataque químico una pieza de aleación de cobre basada en hierro ("KFC" fabricado por Kobe Steel) y sometiéndola a un tratamiento de endurecimiento superficial;

la figura 8 consiste en micrografías electrónicas a 10.000 y 100.000 aumentos de una probeta obtenida sometiendo a ataque químico una pieza de aleación de cobre de tipo 2 de bronce fosforado (C5191) según las normas JIS y sometiéndola a un tratamiento de endurecimiento superficial;

la figura 9 es una gráfica de rugosidad producida por microscopio de sonda de barrido de una probeta obtenida sometiendo a ataque químico una pieza de aleación de cobre basada en cobre puro C1100 (cobre electrolítico tenaz) y sometiéndola a un tratamiento de endurecimiento superficial;

la figura 10 es una gráfica de rugosidad producida por microscopio de sonda de barrido de una probeta obtenida sometiendo a ataque químico una pieza de aleación de cobre basada en cobre puro C1020 (cobre libre de oxígeno) y sometiéndola a un tratamiento de endurecimiento superficial; y

la figura 11 es una gráfica de rugosidad producida por microscopio de sonda de barrido de una probeta obtenida sometiendo a ataque químico una pieza de aleación de cobre que contiene hierro ("KFC" fabricado por Kobe Steel) y sometiéndola a un tratamiento de endurecimiento superficial.

Mejor modo de poner en práctica la invención

Equipo de experimentación utilizado

5 Se facilitarán ahora ejemplos específicos a través de ejemplos de trabajo, y se utilizó el siguiente equipo para la medición, etcétera.

(a) Observación superficial por rayos X (observación XPS)

10 Se utilizó un aparato de ESCA "AXIS-Nova" (fabricado por Kratos/Shimadzu), del tipo que observa una superficie de unos cuantos micrómetros de diámetro y hasta una profundidad de 1 a 2 nm, y los elementos constituyentes en esta parte.

15 (b) Observación superficial por haz de electrones (observación EPMA)

Se utilizó un microanalizador de haz de electrones ("EPMA 1600" fabricado por Shimadzu), del tipo que observa una superficie de unos cuantos micrómetros de diámetro y hasta una profundidad de unos cuantos micrómetros, y los elementos constituyentes en esta parte.

20 (c) Observación mediante microscopio electrónico

Utilizando un tipo SEM de microscopio electrónico ("JSM-6700F" fabricado por JEOL), se realizaron observaciones a de 1 a 2 kV.

25 (d) Observación mediante microscopio de sonda de barrido

Se utilizó un aparato "SPM-9600" (fabricado por Shimadzu)

30 (e) Medición de la resistencia de junta de material compuesto

Utilizando una máquina para ensayos de tracción ("Modelo 1323" fabricado por Aiko Engineering), se midió la resistencia a la rotura por cizallamiento a una velocidad de tracción de 10 mm/minuto.

35 **Ejemplo de experimentación 1 (aleación de cobre y adhesivo)**

Se adquirieron láminas de cobre electrolítico tenaz C1100 disponible comercialmente con un grosor de 1 mm y se cortaron para dar una pieza de aleación de cobre rectangular 25 que medía 45 mm x 18 mm (véase la figura 2). Se ajustó a 60°C una disolución acuosa que contenía un desengrasador de aleación de aluminio disponible comercialmente ("NE-6" fabricado por Meltex) en una cantidad del 7,5% y se utilizó como disolución acuosa de desengrasador, y se llenó con la misma un tanque de inmersión. Se empapó la pieza de aleación de cobre rectangular 25 durante 5 minutos en la misma para desengrasarla, y luego se aclaró meticulosamente con agua. Luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 durante 1 minuto en una disolución acuosa de sosa cáustica al 1,5% ajustada a 40°C en un tanque separado, y se aclaró con agua para realizar un lavado básico preliminar. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía un agente de ataque químico de aleación de cobre ("CB5002" fabricado por MEC) en una cantidad del 20% y peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad del 20% como disolución de ataque químico, y se empapó la pieza de aleación de cobre 25 que había experimentado el tratamiento anterior durante 10 minutos en esta disolución de ataque químico ajustada a 25°C, tras lo cual se aclaró con agua.

50 A continuación, en un tanque separado, se preparó una disolución acuosa que contenía sosa cáustica en una cantidad del 10% y clorito de sodio en una cantidad del 5% como disolución acuosa de oxidación, se ajustó ésta a 65°C, y luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 mencionada anteriormente durante 1 minuto en la misma y se aclaró meticulosamente con agua. Entonces se empapó la pieza durante otro minuto en la disolución acuosa de ataque químico anterior, tras lo cual se aclaró con agua, y se empapó de nuevo durante 1 minuto en la disolución acuosa de oxidación y se aclaró con agua. Se secó este producto durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. La pieza de aleación de cobre secada 25 era de color marrón rojizo oscuro. Se envolvieron las piezas de aleación de cobre 25 en papel de aluminio, se pusieron luego en una bolsa de plástico, se sellaron y se almacenaron. Por motivos de referencia, se continuó con el tratamiento de oxidación durante 5 minutos en una pieza, que se volvió completamente negra. Esto hizo que quedara claro que el componente de color oscuro producido en la capa superficial era óxido cúprico.

65 Cuatro días más tarde, se midió la rugosidad de una de las piezas utilizando un microscopio de sonda de barrido, lo que reveló que el espaciado medio pico-valle (RSm) al que se hace referencia en las normas JIS era de 3,6 μm , y la altura de rugosidad máxima (Rz) era de 3,5 μm . La figura 9 muestra los resultados de medir esta rugosidad superficial con una máquina de ensayos. La curva de medición de rugosidad real, tal como se muestra en la figura 9,

es suave, en la que la diferencia de altura pico-valle precisa no es de ni siquiera 0,1 μm , mientras que la forma superficial era tal que estaban presentes valles grandes a un periodo de 5 a 10 μm . Estas grietas grandes se observaron como trazas del límite de grano cristalino. Puede predecirse a partir de los datos en la figura 9 que la RSm verdadera es un número entre 6 y 10 μm , y el valor RSm obtenido por análisis de barrido con este microscopio de barrido (longitud media de curva de rugosidad) no expresa la situación real. En el análisis mediante microscopio de sonda de barrido (realizado por el ordenador adjunto), estaba claro que el periodo pequeño de diferencia de altura de menos de 0,1 μm no se empleó bien en el análisis de estos datos.

Mientras tanto, la altura de rugosidad máxima Rz indicó el valor medido correcto. Por consiguiente, cuando se realizaron de nuevo mediciones con un calibre de rugosidad convencional, la RSm medida a una longitud de 500 μm resultó ser de 8,1 μm . Al final, la rugosidad de la superficie está determinada por la agudeza del extremo de medición y el procedimiento de procesamiento de datos, de modo que si se considera que los datos son anómalos, lo único que puede hacerse es tomar una decisión a partir de los datos y una micrografía tomada por un microscopio electrónico. Específicamente, cuando se observa el mismo objeto mediante microscopio electrónico a 10.000 y 100.000 aumentos, se observa una forma de colina relativamente suave en la que hay numerosas aberturas (depresiones). Estas aberturas son tales que el diámetro del círculo, o el promedio de los diámetros mayor y menor de una elipse, es de 20 a 150 nm, y el periodo en el que están presentes estas aberturas es de 100 a 300 nm. Estas aberturas corresponden a texturización fina, y una única colina realizada por esta superficie texturizada fina parece corresponder a un grano de monocristal tal como se observa con un microscopio de sonda. La figura 5 es una fotografía de esto.

El mismo día se extrajo la pieza de aleación de cobre 25, se recubrió de manera fina en el extremo con el tipo de adhesivo epoxídico de curado de amina líquido-líquido disponible comercialmente ("EP-106" fabricado por Cemedine). Se situó la pieza en un desecador con el lado recubierto hacia arriba, se redujo la presión a 3 mmHg con una bomba de vacío, y después de dejar en reposo durante 1 minuto, se permitió que el aire retornase a la presión normal. Se repitió tres veces el ciclo de presión reducida y retorno a la presión normal, y se extrajo la pieza del desecador. Se unieron los dos extremos recubiertos con el adhesivo 26, y se obtuvieron dos piezas de aleación de cobre tal como se muestra en la figura 2. El área superficial juntada (1 x m) en los dos extremos de las piezas de aleación 25 era de aproximadamente 0,5 cm^2 . Se pusieron estas piezas en un secador de aire caliente ajustado a 120°C y se calentaron con una pesa de 300 g situada en las dos piezas de aleación de cobre solapadas. Después de 40 minutos de este calentamiento, se cambió el ajuste de temperatura del secador de aire caliente a 150°C, y después de que se hubo elevado la temperatura hasta 150°C, se dejaron las piezas durante 20 minutos, entonces se apagó el secador de aire caliente y se dejó la puerta abierta mientras se enfriaban las piezas. El producto presentaba la forma mostrada en la figura 2. Dos días después se realizó un ensayo de rotura por tracción, en el que la resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 36 MPa, lo que significa que la unión era extremadamente fuerte.

Ejemplo de experimentación 2 (aleación de cobre y adhesivo)

Se cambió la disolución acuosa de ataque químico a ácido sulfúrico al 98% en una cantidad del 5%, peróxido de hidrógeno acuoso con una concentración del 30% en una cantidad del 20% y agua desionizada en una cantidad del 75%, pero todo era exactamente igual que en el ejemplo de experimentación 1. También se llevó a cabo la unión adhesiva de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1, y la resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 34 MPa.

Ejemplo de experimentación 3 (aleación de cobre y adhesivo)

Se utilizó un recubrimiento de cobre libre de oxígeno C1020 disponible comercialmente con un grosor de 1 mm y se cortó al mismo tamaño que en el ejemplo de experimentación 1. Se ajustó a 60°C una disolución acuosa que contenía un desengrasador de aleación de aluminio disponible comercialmente ("NE-6" fabricado por Meltex) en una cantidad del 7,5% y se utilizó como disolución acuosa de desengrasador. Se empapó la pieza de aleación de cobre 25 durante 5 minutos en ésta para desengrasarla, y luego se aclaró meticulosamente con agua. Luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 durante 1 minuto en una disolución acuosa de sosa cáustica al 1,5% ajustada a 25°C en un tanque separado, y se aclaró con agua para realizar un lavado básico preliminar. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía un agente de ataque químico de aleación de cobre ("CB5002" fabricado por MEC) en una cantidad del 20% y peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad del 20% como disolución de ataque químico, y se empapó la pieza de aleación de cobre 25 que había experimentado el tratamiento anterior durante 15 minutos y luego se aclaró con agua. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía sosa cáustica en una cantidad del 10% y clorito de sodio en una cantidad del 5% como disolución acuosa de oxidación en un tanque separado, se ajustó ésta a 65°C, y a continuación se empaparon las láminas de aleación mencionadas anteriormente durante 1 minuto en la misma y se aclararon meticulosamente con agua.

Entonces se empapó la pieza durante otro minuto en la disolución acuosa de ataque químico anterior, tras lo cual se aclaró con agua, y se empapó de nuevo durante 1 minuto en la disolución acuosa de oxidación y se aclaró con agua. Se secó este producto durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. La pieza de aleación de cobre

5 secada 25 era de color marrón rojizo oscuro. Se envolvieron las piezas de aleación de cobre 25 en papel de aluminio, se pusieron luego en una bolsa de plástico, se sellaron y se almacenaron. La figura 6 muestra los resultados de la observación mediante microscopio electrónico. Tal como queda claro a partir de la micrografía a 100.000 aumentos, a diferencia de la micrografía en la figura 5, las partes convexas eran más perceptibles que las partes cóncavas, y había una forma de texturización ultrafina en la que gránulos con un diámetro de 10 a 200 nm estaban mezclados entre sí y estaban presentes por toda la superficie.

10 Además, el valor numérico relacionado con la rugosidad medida con un microscopio de sonda de barrido, es decir, el espaciado medio pico-valle (RSm) al que se hace referencia en las normas JIS, era de 1,0 μm , y la altura de rugosidad máxima (Rz) era de 0,38 μm . Estos números, sin embargo, no expresaron el estado verdadero, igual que en el ejemplo de experimentación 1. Específicamente, la curva de rugosidad obtenida mediante el microscopio de sonda se muestra en la figura 10, en la que el valor de Rz indica la profundidad formada por valles grandes, suaves con un periodo de aproximadamente 10 μm tal como se muestra, mientras que puede observarse que el espaciado medio pico-valle RSm es un número impreciso que recoge también el periodo fino. Si un periodo delimitado por valles grandes, suaves se encuentra a partir de la figura 10, será de 7 a 13 μm . Cuando se realizaron de nuevo mediciones con un calibre de rugosidad convencional, se calculó que RSm era de 10 μm , y Rz era de 0,4 μm .

20 Tras esto, de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1, se recubrieron los extremos de manera fina con el tipo de adhesivo epoxídico de curado de amina líquido-líquido disponible comercialmente ("EP-106" fabricado por Cemedine), se situó la pieza en un desecador y se sometió al mismo tratamiento, se pusieron juntos dos lados recubiertos con el adhesivo y se curó el recubrimiento en un secador de aire caliente. Se realizó un ensayo de rotura por tracción dos días después, en el que la resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 36 MPa, lo que significa que la unión era extremadamente fuerte.

25 **Ejemplo de experimentación 4 (aleación de cobre y adhesivo)**

30 Se adquirieron láminas de aleación de cobre basada en hierro disponible comercialmente con un grosor de 0,7 mm ("KFC" fabricado por Kobe Steel) y se cortaron en numerosas piezas rectangulares que medían 45 mm x 18 mm. Se ajustó a 60°C una disolución acuosa que contenía un desengrasador de aleación de aluminio disponible comercialmente ("NE-6" fabricado por Meltex) en una cantidad del 7,5% y se utilizó como disolución acuosa de desengrasador. Se empapó la pieza de aleación de cobre 25 durante 5 minutos en ésta para desengrasarla, y luego se aclaró meticulosamente con agua. Luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 durante 8 minutos en una disolución acuosa que contenía un agente de ataque químico de aleación de cobre ("CB5002" fabricado por MEC) en una cantidad del 20% y peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad de 18% en un tanque separado, y luego se aclaró con agua.

40 A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía sosa cáustica en una cantidad del 10% y clorito de sodio en una cantidad del 5% como disolución acuosa de oxidación en un tanque separado, se ajustó ésta a 65°C, y luego se empaparon las láminas de aleación mencionadas anteriormente durante 1 minuto en la misma y se aclararon meticulosamente con agua. Entonces se empapó la pieza durante otro minuto en la disolución acuosa de ataque químico anterior, tras lo cual se aclaró con agua, y se empapó de nuevo durante 1 minuto en la disolución acuosa de oxidación y se aclaró meticulosamente con agua. Se secó este producto durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. La pieza de aleación de cobre secada era de color marrón rojizo oscuro. Se envolvieron las piezas de aleación de cobre en papel de aluminio, se pusieron luego en una bolsa de plástico, se sellaron y se almacenaron.

50 Después de cuatro días de este almacenamiento, se puso una de las piezas bajo un microscopio de sonda de barrido. El resultado se muestra en la figura 11. El espaciado medio pico-valle (RSm) al que se hace referencia en las normas JIS era de 1,5 μm , y la altura de rugosidad máxima (Rz) era de 0,37 μm . La observación mediante microscopio electrónico de 100.000 aumentos reveló que toda la superficie se cubrió por texturización ultrafina en la que gránulos con un diámetro de 10 a 20 nm y polígonos amorfos grandes con un diámetro de 50 a 150 nm estaban mezclados entre sí y de forma apilada, de forma similar a las regueras en la pendiente de una meseta de lava. La figura 7 es una micrografía de esto.

55 El mismo día se extrajo la pieza de aleación de cobre, se recubrió de manera fina en el extremo con un tipo de adhesivo epoxídico de curado de amina líquido-líquido disponible comercialmente ("EP-106" fabricado por Cemedine). Se situó la pieza en un desecador con el lado recubierto hacia arriba, se redujo la presión a 3 mmHg con una bomba de vacío, y después de dejar en reposo durante 1 minuto, se permitió que el aire retornase a la presión normal. Se repitió tres veces el ciclo de presión reducida y retorno a la presión normal, y se extrajo la pieza del desecador. Se pusieron juntos los dos extremos recubiertos con el adhesivo, y el área superficial juntada era de aproximadamente 0,5 cm^2 . Se pusieron estas piezas en un secador de aire caliente ajustado a 120°C y se calentaron con una pesa de 300 g situada en las dos piezas de aleación de cobre solapadas. Después de 40 minutos de calentamiento a 120°C, se cambió el ajuste de temperatura del secador de aire caliente a 150°C, y después de que se hubo elevado la temperatura hasta 150°C, se dejaron las piezas durante 20 minutos, entonces se apagó el secador de aire caliente y se dejó la puerta abierta mientras se enfriaban las piezas. Dos días después se

realizó un ensayo de rotura por tracción, en el que la resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 40,5 MPa, lo que significa que la unión era extremadamente fuerte.

Ejemplo de experimentación 5 (aleación de cobre y adhesivo)

Se adquirieron láminas de tipo 2 de bronce fosforado (C5191) según las normas JIS disponible comercialmente con un grosor de 1 mm y se cortaron en numerosas piezas rectangulares que medían 45 x 18 mm. Se ajustó a 60°C una disolución acuosa que contenía un desengrasador de aleación de aluminio disponible comercialmente ("NE-6" fabricado por Meltex) en una cantidad del 7,5% en un tanque y se utilizó como disolución acuosa de desengrasador. Se empapó la pieza de aleación de cobre mencionada anteriormente durante 5 minutos en ésta para desengrasarla, y luego se aclaró meticulosamente con agua. Entonces se empapó la pieza de aleación de cobre durante 15 minutos en una disolución acuosa ajustada a 25°C y que contenía un agente de ataque químico de aleación de cobre ("CB5002" fabricado por MEC) en una cantidad del 20% y peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad del 18% en un tanque separado, y luego se aclaró con agua. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía sosa caústica en una cantidad del 10% y clorito de sodio en una cantidad del 5% como disolución acuosa de oxidación en un tanque separado, se ajustó ésta a 65°C, y luego se empaparon las láminas de aleación mencionadas anteriormente durante 1 minuto en la misma y se aclararon meticulosamente con agua.

Entonces se empapó la pieza durante otro minuto en la disolución acuosa de ataque químico anterior, tras lo cual se aclaró con agua, y se empapó de nuevo durante 1 minuto en la disolución acuosa de oxidación y se aclaró meticulosamente con agua. Se secó este producto durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. La pieza de aleación de cobre secada era de color marrón rojizo oscuro. Se envolvieron las piezas de aleación de cobre en papel de aluminio, se pusieron luego en una bolsa de plástico, se sellaron y se almacenaron. Cuatro días más tarde, la observación mediante microscopio electrónico reveló que sustancialmente toda la superficie se cubrió con texturización ultrafina en la que gránulos o polígonos amorfos con un diámetro de 10 a 150 nm están alineados y parcialmente fundidos entre sí de forma apilada. La figura 8 es una micrografía de esta texturización ultrafina. Tras esto, se unieron entre sí las piezas de bronce fosforado C5191 y se sometieron a un ensayo de rotura por tracción de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 4. La resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 46 MPa, lo que significa que la unión era extremadamente fuerte.

Ejemplo de experimentación 6 (aleación de cobre y adhesivo)

Se adquirieron láminas de aleación de cobre de uso como conectores disponibles comercialmente con un grosor de 0,4 mm ("KLF5" fabricado por Kobe Steel) y se cortaron en numerosas piezas rectangulares que medían 45 mm x 18 mm. El procedimiento de tratamiento líquido era exactamente el mismo que en el ejemplo de experimentación 4. Tal como se observa a partir de los resultados de la observación mediante microscopio electrónico, había texturización fina en la que los componentes convexos con un diámetro de 10 a 150 nm se rellenaron completamente en la superficie, y se observó que el espaciado entre los componentes convexos era extremadamente corto, de aproximadamente 10 nm. También se realizó el experimento para determinar la unión adhesiva de la misma manera que en el ejemplo de experimentación 4. También se realizó el ensayo de rotura por tracción de la misma manera que en el ejemplo de experimentación 4, y aunque sólo fueron los datos de rotura los que eran difíciles de teorizar, cuyo punto de inicio era separación debida a la rotura de momento, y las láminas era delgadas, se obtuvo un valor numérico de 36 MPa.

Ejemplo de experimentación 7 (aleación de cobre y adhesivo)

Se adquirieron láminas de aleación de cobre de uso como conectores grandes disponibles comercialmente con un grosor de 0,8 mm ("CAC16" fabricado por Kobe Steel) y se cortaron en numerosas piezas rectangulares que medían 45 mm x 18 mm. El procedimiento de tratamiento líquido era exactamente el mismo que en el ejemplo de experimentación 4. Tal como se observa a partir de los resultados de la observación mediante microscopio electrónico, había texturización fina en la que componentes convexos con un diámetro de 10 a 100 nm se rellenaron completamente en la superficie, y se observó que el espaciado entre los componentes convexos era extremadamente corto, de aproximadamente 10 nm, pero también estaba presente una forma especial de forma de película parcialmente aguda. Sin embargo la texturización ultrafina mencionada anteriormente cubrió el 99% de la superficie. El experimento de unión adhesiva era el mismo que en el ejemplo de experimentación 4. También se realizó el ensayo de rotura por tracción de la misma manera que en el ejemplo de experimentación 4. La resistencia a la rotura por cizallamiento era de 43 MPa.

Ejemplo de experimentación 8 (aleación de cobre y adhesivo)

Se adquirieron láminas de aleación de cobre de uso como conectores grandes disponibles comercialmente con un grosor de 0,4 mm ("KLF194" fabricado por Kobe Steel) y se cortaron en numerosas piezas rectangulares que medían 45 mm x 18 mm. El procedimiento de tratamiento líquido era exactamente el mismo que en el ejemplo de experimentación 4. Tal como se observa a partir de los resultados de la observación mediante microscopio electrónico, gránulos con un diámetro de 10 a 100 nm se rellenaron completamente en la superficie, con un

espaciado de aproximadamente 10 nm, pero en una micrografía electrónica a 10.000 aumentos, puede observarse que las zonas alrededor de los gránulos grandes son en realidad cóncavas, de modo que podría decirse que innumerables componentes cóncavos de 10 a 100 nm de diámetro cubren la superficie. El experimento de unión adhesiva era el mismo que en el ejemplo de experimentación 4. También se realizó el ensayo de rotura por tracción de la misma manera que en el ejemplo de experimentación 4, y aunque fueron sólo datos de rotura los que eran difíciles de teorizar, cuyo punto de inicio era separación debida a la rotura de momento, y las láminas eran delgadas, se obtuvo un valor numérico de 32 MPa.

Ejemplo de experimentación 9 (Producción de material preimpregnado)

Un material preimpregnado es un material intermedio de moldeo en forma de lámina en el que un ligamento de carbono, vidrio, o similar es impregnado con una resina termoendurecible, y cuando se calienta y se cura, produce un plástico reforzado con fibra ligero aunque resistente (FRP). En el ejemplo de experimentación 9, se utilizó una resina termoendurecible compuesta por los componentes mostrados en la siguiente tabla 1 para preparar este material preimpregnado.

Tabla 1

Resina termoendurecible utilizada para el material preimpregnado

Componentes de resina		Cantidad (partes en peso)
Resina epoxídica	• resina epoxídica sólida de tipo bisfenol A bromada ("EPC-152" fabricado por Dainippon Ink & Chemicals)	10,0
	• resina epoxídica líquida de tipo bisfenol A ("EP-828" fabricado por Yuka Shell Epoxy)	13,9
	• resina epoxídica líquida de tipo bisfenol F ("EPC-830" fabricado por Dainippon Ink & Chemicals)	24,8
Elastómero	• caucho de acrilonitrilo-butadieno sólido terminado en grupo carboxilo débilmente reticulable ("DN-611" fabricado por Nippon Zeon)	8,0
	• resina termoplástica, polietersulfona terminada en grupo hidroxilo ("PES-100P" fabricado por Mitsui Toatsu Chemical)	3,0
Agente de curado		
	• tetraglicidildiaminodifenilmetano ("ELM-434" fabricado por Sumitomo Chemical)+	15,0
	• 4,4'-diaminodifenilsulfona ("4,4'-DDS" fabricado por Sumitomo Chemical)	25,0
	• complejo de BF ₃ ·monoetilamina ("BF3·MEA")	0,3
Total		100,0

Se mezclaron los componentes de resina termoendurecible mostrados en la tabla 1 con un rodillo a la temperatura normal y se preparó una lámina. Se situó la película de resina termoendurecible así obtenida en una máquina de material preimpregnado y se presionó mediante un procedimiento habitual desde ambos lados de la fibra de carbono ("T-300" fabricado por Toray) alineada en una única dirección como fibra de refuerzo, lo que proporcionó un material preimpregnado ajustado a un contenido de resina del 38%. El peso básico de fibra era de 190 g/m².

Ejemplo de experimentación 10 (agente adhesivo)

Se adquirió un tipo de adhesivo epoxídico de curado de diciandiamida líquido-líquido común, disponible comercialmente ("EP-106" fabricado por Cemedine). Mientras tanto, se adquirió un copolímero ternario de etilenoéster de ácido acrílico-anhídrido maleico ("Bondine TX8030" fabricado por Arkema), que es una resina de poliolefina, y se liofilizó y pulverizó a la temperatura del nitrógeno líquido, lo que proporcionó un polvo de 30 µm de paso. Además, se adquirió fibra de vidrio con un diámetro de fibra promedio de 9 µm y una longitud de fibra de 3 mm ("RES03-TP91" fabricado por Nippon Sheet Glass) y se pulverizó ligeramente en un mortero. Se pusieron 100 g de adhesivo epoxídico "EP-106", 5 g de la resina de poliolefina en polvo mencionada anteriormente y 10 g de la fibra de vidrio mencionada anteriormente en un vaso de precipitados de polietileno y se agitó meticulosamente, dejándolo en reposo durante 1 hora, y luego se agitó de nuevo para mezclarse bien. Esto se denominó una composición de adhesivo epoxídico. Se utilizó la composición de adhesivo así obtenida en lugar de "EP-106," pero se realizó todo lo

demás de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1. Se realizó un ensayo de rotura por tracción dos días después de curarse el adhesivo, y la resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 38 MPa.

5 Ejemplo de experimentación 11 (agente adhesivo)

Se adquirió un adhesivo epoxídico común, disponible comercialmente ("EP-106"). Mientras tanto, se adquirió un copolímero de metacrilato de glicidilo-etileno ("Bondfast E" fabricado por Sumitomo Chemical), que es una resina de poliolefina, y se liofilizó y pulverizó a la temperatura del nitrógeno líquido, lo que proporcionó un polvo de 30 μ m de paso. Se pusieron 100 g de adhesivo epoxídico "EP-106", 5 g de la resina de poliolefina en polvo mencionada anteriormente y 10 g de la fibra de vidrio "RES03-TP91" en un vaso de precipitados de polietileno y se agitó meticulosamente, dejándolo en reposo durante 1 hora, y luego se agitó de nuevo para mezclarse bien. Esto se denominó una composición de adhesivo epoxídico. Se utilizó la composición de adhesivo así obtenida en lugar de "EP-106," pero se realizó todo lo demás de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1. Se realizó un ensayo de rotura por tracción dos días después de curarse el adhesivo, y la resistencia a la rotura por cizallamiento como promedio de 4 conjuntos era de 36 MPa.

Esto claro a partir de la observación de los resultados de este ejemplo de experimentación y los ejemplos de experimentación 1 y 10 que la resistencia de unión básica está determinada por la forma y las propiedades de la superficie metálica. Específicamente, el hecho de que los resultados en este ejemplo fueran sustancialmente los mismos que los de los ejemplos de experimentación 1 y 10 parece indicar que el rendimiento básico del propio adhesivo no es diferente entre este ejemplo y con la "EP-106". De hecho, puesto que el adhesivo de este ejemplo contiene un elastómero, y el coeficiente de dilatación lineal debe ser próximo al del metal debido a la mezcla de la carga, se anticipó, basándose en la sabiduría convencional, que se obtendría un buen efecto después de experimentar vibración o después de experimentar una alta temperatura. Esto es de sentido común para los investigadores en primera línea de la química de adhesivos.

Ejemplo de experimentación 12 (Producción de material compuesto, y evaluación del mismo)

Se cortó una pieza de aleación de cobre C1100 con un grosor de 1 mm en numerosas piezas rectangulares que medían 45 mm x 15 mm. Se realizó un tratamiento líquido de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1. Específicamente, se desengrasó la pieza con una disolución acuosa de desengrasador de aleación de aluminio "NE-6", luego se sometió al lavado básico preliminar con una disolución acuosa de sosa caústica con una concentración del 1,5%, y luego se sometió a ataque químico con una disolución acuosa de ataque químico de cobre, se oxidó con una disolución acuosa que contenía sosa caústica y clorito de sodio, luego se empapó durante 1 minuto en la disolución de ataque químico de cobre, se aclaró con agua, y luego se volvió a oxidar empapándose durante otro minuto en una disolución acuosa de oxidación. Se secó este producto durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. Después del secado, se envolvieron las láminas de aleación de cobre mencionadas anteriormente juntas en papel de aluminio y se almacenaron.

El mismo día se extrajo la pieza de aleación de cobre que había experimentado el tratamiento mencionado anteriormente, se recubrió de manera fina en el extremo con un tipo de adhesivo epoxídico de curado de dicianidamida líquido-líquido disponible comercialmente ("EP-106" fabricado por Cemedine). Se situó la pieza en un desecador con el lado recubierto hacia arriba, se redujo la presión a 3 mmHg con una bomba de vacío, y después de dejar en reposo durante 1 minuto, se permitió que el aire retornase a la presión normal. Se repitió tres veces el ciclo de presión reducida y retorno a la presión normal, y se extrajo la pieza del desecador.

Plantilla de cocción 1

La figura 3 es una sección transversal de una plantilla de cocción para unir una lámina de aleación de cobre y un FRP. La figura 4 es un diagrama de un producto 10 integrado de una pieza de aleación de cobre 11 y un CFRP 12, producido mediante cocción de la lámina de aleación de cobre y el CFRP en esta plantilla 1 de cocción. La plantilla 1 de cocción se utiliza para fijar la pieza de aleación de cobre 11 y el material preimpregnado 12 cuando se someten a cocción. Un cuerpo 2 principal de molde está abierto en el lado superior, y se forma una depresión 3 de molde rectangular. En la parte inferior de esto, se forma un orificio 4 pasante de molde, que es un orificio que lo atraviesa por completo.

Se insertó un saliente 6 de placa inferior de una placa inferior de molde 5 en el orificio 4 pasante de molde. El saliente 6 de placa inferior que sobresale de una placa inferior de molde 7 del cuerpo 2 principal de molde. Se situó la parte inferior del cuerpo 2 principal de molde sobre un asiento 8 de molde. Se sometió a cocción la plantilla 1 de cocción era tal que la pieza de aleación de cobre 10 producida juntando la pieza de aleación de cobre 11 y el CFRP 12 tal como se muestra en la figura 4 y se fabricó en un estado en el que la placa inferior de molde 5 se había insertado en la depresión 3 de molde del cuerpo 2 principal de molde. En resumen, se fabricó este material compuesto de pieza de aleación de cobre 10 mediante el siguiente procedimiento. En primer lugar, se extendió una película desprendible 17 sobre toda la cara superior de la placa inferior de molde 5. Se situaron la pieza de aleación de cobre 11 y un espaciador 16 de PTFE plano sobre la película desprendible 17.

Se estratificaron de tres a cinco láminas 12 de tejido de fibra de carbono (T-300 (Toray)) que se habían cortado al tamaño requerido y producido mediante tejeduría regular sobre el espaciador 16 de PTFE compuesto por PTFE (resina de politetrafluoroetileno) y sobre el extremo de la pieza de aleación de cobre 11. Se impregnó el ligamento 12 de fibra de carbono con adhesivo epoxídico no curado (EP-106) inyectando un volumen de aproximadamente 1 cc desde un inyector. Esto produjo un material preimpregnado de CFRP no curado.

Después de la estratificación de este material preimpregnado 12, se estratificó además una película desprendible 13 (una película de polietileno utilizada para desprenderse) sobre la pieza de aleación de cobre 11 y el material preimpregnado 12. Sobre esto se situaron bloques de PTFE 14 y 15 que estaban compuestos por PTFE y se utilizaron como pesas. Si fuese necesario, también puede situarse una pesa (no mostrada) de unos cuantos cientos de gramos. En este estado, se puso todo en un horno de cocción y se curó el material preimpregnado y se permitió que se enfriara, tras lo cual se retiraron la pesa, el asiento 8, etcétera, y se presionó el extremo inferior del saliente 6 de placa inferior contra el suelo, lo que retiró las películas desprendibles 13 y 17 así como el material compuesto de aleación de cobre 10 (véase la figura 4) de la pieza de aleación de cobre 11 y el CFRP. El espaciador 16 de PTFE y las películas desprendibles 17 y 13 pueden despegarse fácilmente del CFRP, puesto que están compuestos por material antiadherente.

Además, el material preimpregnado 12 y la pieza de aleación de cobre 11 se insertaron en su sitio dentro de la plantilla 1 de cocción mediante el procedimiento comentado anteriormente, se situaron los bloques de PTFE 14 y 15 sobre éstos, y se puso todo en un secador de aire caliente. En este caso, se situaron pesas de hierro de 0,5 kg cada una en los bloques de PTFE 14 y 15, se encendió la alimentación para el secador de aire caliente (horno de cocción), y se elevó la temperatura hasta 135°C. Se realizó calentamiento a 135°C durante 40 minutos, luego se elevó la temperatura hasta 165°C a lo largo de un periodo de 5 minutos, se mantuvo durante 20 minutos a 165°C, y luego se apagó la alimentación y se permitió que se enfriara el contenido con la puerta que se dejó abierta. Se extrajo el producto del secador de aire caliente al día siguiente, se desprendió el material compuesto de aleación de cobre 10 de la plantilla 1 de cocción, y se despegó la película de polietileno desprendible para obtener un objeto de la forma mostrada en la figura 4. Se repitió la misma operación hasta obtener ocho productos integrados.

Dos días después de juntar el material compuesto de aleación de cobre 10, se sometieron cuatro de las piezas a un ensayo de rotura por tracción para medir la resistencia al cizallamiento de la parte juntada de la pieza de aleación de cobre 11 y el CFRP 12. Se intercaló la parte de CFRP entre dos piezas de acero inoxidable SUS 304 con un grosor de 1 mm y que se habían lijado con papel de lijar, y esto se sujetó en un mandril. La resistencia a la rotura por cizallamiento de los cuatro conjuntos en promedio era de 38 MPa, lo que era extremadamente fuerte. Tal como se muestra en la figura 2, se calculó el área superficial de junta como 1 x m. A continuación, se sujetaron las cuatro piezas restantes en una máquina para ensayos de tracción de la misma manera que anteriormente, se detuvo la tracción en el punto en que se hubo alcanzado aproximadamente 20 MPa, se dejaron las piezas durante 10 minutos tal que así, y luego se aflojó el mandril y se retiraron las piezas de la máquina de ensayo y se dejó en reposo. Al día siguiente, cuando estas se sometieron piezas a un ensayo de rotura por tracción, el resultado era de 40 MPa en promedio, sin observar una disminución particular en la resistencia de junta.

Ejemplo de experimentación 13 (Producción de material compuesto, y evaluación del mismo)

Se cortó una pieza de aleación de cobre C1100 con un grosor de 1 mm en piezas rectangulares que medían 45 mm x 15 mm igual que en el ejemplo de experimentación 12, y se produjeron las mismas probetas de medición de resistencia de adhesivo. Específicamente, se recubrió la pieza de aleación de cobre 11 con un agente adhesivo y se puso en un desecador, se repitió tres veces el ciclo de reducir la presión con una bomba de vacío y retornar a la presión normal, etc., y se preparó una pieza de aleación de cobre que se había recubierto con un adhesivo. A continuación, se preparó el molde 1 de cocción mostrado en la figura 3, y se realizó todo como en el ejemplo del experimento 12. Sin embargo, se produjo el material preimpregnado de CFRP como en el ejemplo de experimentación 9.

Específicamente, igual que en el ejemplo de experimentación 9, se estratificaron cinco de los materiales preimpregnados, que se habían cortado, dentro de la plantilla 1 de cocción, se situó la película desprendible 13 sobre la aleación de cobre 11 y el material preimpregnado 12, tras lo cual se pusieron los bloques de PTFE de sujeción 14 y 15 en su sitio, y se puso todo en un secador de aire caliente. En este caso, se situaron pesas de hierro de 0,5 kg cada una en los bloques de PTFE 14 y 15, se encendió la alimentación para el secador, y se elevó la temperatura hasta 135°C. Se realizó calentamiento a 135°C durante 60 minutos, luego se elevó la temperatura hasta 165°C a lo largo de un periodo de 10 minutos, se mantuvo durante 40 minutos a 165°C, y luego se apagó la alimentación y se permitió que se enfriara el contenido con la puerta que se dejó abierta. Se extrajo el producto del secador de aire caliente al día siguiente, se desprendió el material compuesto de aleación de cobre 10 de la plantilla 1 de cocción, y se despegó la película de polietileno desprendible para obtener un objeto de la forma mostrada en la figura 4. Se realizó un ensayo de rotura por tracción al segundo día tras juntarse. Se intercaló la parte de CFRP entre dos piezas de acero inoxidable SUS 304 con un grosor de 1 mm y que se habían lijado con papel de lijar, y se sujetó esto en un mandril. La resistencia a la rotura por cizallamiento de los cuatro conjuntos en promedio era de 35 MPa, lo que era extremadamente fuerte. Tal como se muestra en la figura 2, se calculó el área superficial de junta como 1 x m.

Ejemplo de experimentación 14 (aleación de cobre y adhesivo: ejemplo comparativo)

Igual que en el ejemplo de experimentación 1, se cortaron láminas de cobre electrolítico tenaz C1100 para dar una pieza de aleación de cobre rectangular 25 que medía 45 mm x 18 mm (véase la figura 2). Se ajustó a 60°C una disolución acuosa que contenía un desengrasador de aleación de aluminio disponible comercialmente ("NE-6" fabricado por Meltex) en una cantidad del 7,5% y se utilizó como disolución acuosa de desengrasador, y se llenó un tanque de inmersión con la misma. Se empapó la pieza de aleación de cobre rectangular 25 durante 5 minutos en ésta para desengrasarla, y luego se aclaró meticulosamente con agua. Entonces se empapó la pieza durante 1 minuto en una disolución acuosa de sosa cáustica al 1,5% ajustada a 40°C en un tanque separado, y se aclaró con agua para realizar un lavado básico preliminar. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía ácido sulfúrico al 98% en una cantidad del 10% y peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad del 20% como disolución de ataque químico. Se ajustó la temperatura de esta disolución de ataque químico a 25°C, y se empapó la pieza de aleación de cobre 25 tratada mediante el procedimiento anterior, durante 10 minutos y luego se aclaró con agua.

A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía sosa cáustica en una cantidad del 10% y clorito de sodio en una cantidad del 5% como disolución acuosa de oxidación en un tanque de tratamiento separado, se ajustó ésta a 65°C, y luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 mencionada anteriormente durante 1 minuto en la misma y se aclaró meticulosamente con agua. A diferencia de en el ejemplo de experimentación 1, no se realizaron un nuevo ataque químico ni una nueva oxidación tras esto, y se secó la pieza durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. La pieza de aleación de cobre secada 25 era de color marrón rojizo oscuro, y presentaba exactamente el mismo aspecto que en el ejemplo de experimentación 1. Se envolvieron las piezas de aleación de cobre 25 en papel de aluminio, se pusieron luego en una bolsa de plástico, se sellaron y se almacenaron.

El día después de que las piezas se almacenaran, se midió una de ellas para determinar la rugosidad utilizando un microscopio de sonda de barrido, que reveló que la longitud media (RSm) de la curva de rugosidad a la que se hace referencia en las normas JIS era de 13 a 15 μm , y la altura de rugosidad máxima (Rz) era 10 a 12 μm . Esto significa que el periodo entre las partes cóncavas y convexas de la rugosidad era mayor en el ejemplo de experimentación 1. A continuación, se realizó la observación mediante microscopio electrónico a 10.000 y 100.000 aumentos, pero era exactamente igual que en la figura 5, y la texturización fina era la misma que en el ejemplo de experimentación 1. En otras palabras, la rugosidad presentaba un periodo que era demasiado grande para denominarse rugosidad del orden de micrómetros, pero por lo demás podía producirse un producto sustancialmente igual que en el ejemplo de experimentación 1. Utilizando este producto, se realizó un experimento de unión entre aleaciones metálicas utilizando EP106 de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1. Esto se sometió a rotura por tracción y se halló la resistencia a la rotura por cizallamiento; en un total de cinco conjuntos, había alguna varianza entre 18 y 27 MPa, siendo la media de 20 MPa. La resistencia era claramente más débil que en el ejemplo de experimentación 1.

Ejemplo de experimentación 15 (aleación de cobre y adhesivo: ejemplo comparativo)

Se adquirieron láminas de cobre electrolítico tenaz C1100 disponibles comercialmente con un grosor de 1 mm y se pulió ligeramente la superficie con papel de lija de grano 1000. Esto se cortó para dar una pieza de aleación de cobre rectangular 25 que medía 45 mm x 18 mm (véase la figura 2). Se ajustó a 60°C una disolución acuosa que contenía un desengrasador de aleación de aluminio disponible comercialmente ("NE-6" fabricado por Meltex) en una cantidad del 7,5% y se utilizó como disolución acuosa de desengrasador en un tanque. Se empapó la pieza de aleación de cobre rectangular 25 durante 5 minutos en ésta para desengrasarla, y luego se aclaró meticulosamente con agua. Luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 durante 1 minuto en una disolución acuosa de sosa cáustica al 1,5% ajustada a 40°C en un tanque separado, y se aclaró con agua para realizar un lavado básico preliminar. A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía ácido sulfúrico al 98% en una cantidad del 10% y peróxido de hidrógeno al 30% en una cantidad del 5% como disolución de ataque químico, y se empapó la pieza de aleación de cobre 25 mencionada anteriormente durante 10 minutos en la disolución mencionada anteriormente ajustada a 25°C, y luego se aclaró con agua.

A continuación, se preparó una disolución acuosa que contenía sosa cáustica en una cantidad del 10% y clorito de sodio en una cantidad del 5% como disolución acuosa de oxidación en un tanque de tratamiento separado, se ajustó ésta a 65°C, y luego se empapó la pieza de aleación de cobre 25 mencionada anteriormente durante 1 minuto en la misma y se aclaró meticulosamente con agua. Entonces se empapó la pieza durante otro minuto en la disolución acuosa de ataque químico anterior, tras lo cual se aclaró con agua, y se empapó de nuevo durante 1 minuto en la disolución acuosa de oxidación y se aclaró con agua. Se secó este producto durante 15 minutos en un secador de aire caliente a 90°C. La pieza de aleación de cobre secada 25 era de color marrón rojizo oscuro. Se envolvieron las piezas de aleación de cobre 25 en papel de aluminio, se pusieron luego en una bolsa de plástico, se sellaron y se almacenaron.

Después de cuatro días de este almacenamiento, se puso una de las piezas bajo un microscopio de sonda de barrido y se midió su rugosidad. El promedio de seis barridos reveló que el espaciado medio pico-valle (RSm) al que se hace referencia en las normas JIS era de 18 μm , y la altura de rugosidad máxima (Rz) era 10 a 12 μm . Se realizó también la observación mediante microscopio electrónico, pero el resultado era el mismo que en la figura 5. Con

esta pieza de cobre, el periodo de rugosidad era grande a más de $10\mu\text{m}$, y estaba lejos de la rugosidad del orden de micrómetros que es ideal con la presente invención.

- 5 Utilizando este producto, se realizó un experimento de unión entre aleaciones metálicas utilizando EP106 de la misma manera exactamente que en el ejemplo de experimentación 1. Esto se sometió entonces a rotura por tracción y se halló la resistencia a la rotura por cizallamiento; en un total de cinco conjuntos, había una varianza de entre 15 y 25 MPa, siendo el promedio de 21 MPa. La resistencia era claramente más débil que en el ejemplo de experimentación 1.

REIVINDICACIONES

1. Material compuesto de aleación de cobre, que comprende:

5 una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, caracterizado porque la superficie de dicha pieza de aleación de cobre, cuando se observa mediante un microscopio electrónico, presenta una texturización ultrafina en la que los orificios o las depresiones que son de forma circular con un diámetro de 10 a 150 nm o de forma elíptica con un promedio de diámetros mayor y menor de 10 a 150 nm están presentes sustancialmente por toda la superficie con un espaciado irregular de 30 a 300 nm, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y

un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado la texturización ultrafina.

15 2. Material compuesto de aleación de cobre, que comprende:

una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, caracterizado porque la superficie de dicha pieza de aleación de cobre, cuando se observa mediante un microscopio electrónico, presenta una texturización ultrafina en la que unas protuberancias que son de forma circular con un diámetro de 10 a 200 nm o de forma elíptica con un promedio de diámetros mayor y menor de 10 a 200 nm están presentes sustancialmente por toda la superficie, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y

un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado la texturización ultrafina.

3. Material compuesto de aleación de cobre, que comprende:

30 una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, caracterizado porque sustancialmente toda la superficie de dicha pieza de aleación de cobre está recubierta, cuando se observa mediante microscopio electrónico, con una texturización ultrafina en la que gránulos o polígonos amorfos con un diámetro de 10 a 150 nm están alineados y parcialmente fundidos entre sí de forma apilada, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y

35 un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado la texturización ultrafina.

4. Material compuesto de aleación de cobre, que comprende:

40 una pieza de aleación de cobre que presenta una rugosidad del orden de micrómetros producida por ataque químico, caracterizado porque sustancialmente toda la superficie de dicha pieza de aleación de cobre está recubierta, cuando se observa mediante microscopio electrónico, con una texturización ultrafina en forma de regueras en la pendiente de una meseta de lava, en la que gránulos con un diámetro de 10 a 20 nm y polígonos amorfos con un diámetro de 50 a 150 nm están mezclados entre sí de forma apilada, siendo la superficie principalmente una capa delgada de óxido cúprico; y

un adherendo que se une utilizando, como adhesivo, un adhesivo epoxídico que ha impregnado la texturización ultrafina.

50 5. Material compuesto de aleación de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

en el que el adherendo es una pieza de aleación de cobre que está compuesta por una aleación de cobre y sobre la cual se ha formado la texturización ultrafina.

55 6. Material compuesto de aleación de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4,

en el que el adherendo es un plástico reforzado con fibra que contiene el adhesivo epoxídico y que se ha reforzado rellenando y estratificando al menos un tipo seleccionado de entre fibras largas, fibras cortas y tela de fibras.

60 7. Material compuesto de aleación de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6,

en el que la rugosidad superficial del orden de micrómetros es tal que la longitud media de una curva de rugosidad (RSm) es de 0,8 a 10 μm y la altura máxima de rugosidad (Rz) es de 0,2 a 5 μm .

65 8. Material compuesto de aleación de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

en el que el componente de resina de la resina epoxídica curada contiene no más de 30 partes en peso de componente de elastómero por 100 partes en peso de componente de resina total.

5 9. Material compuesto de aleación de cobre según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,

en el que la resina epoxídica curada contiene un total de no más de 50 partes en peso de carga por 100 partes en peso de componente de resina total.

10 10. Material compuesto de aleación de cobre según la reivindicación 9,

en el que la carga es un tipo seleccionado de entre fibras de refuerzo de fibra de vidrio, fibra de carbono y fibra de aramida, y

15 al menos un tipo seleccionado de entre cargas en polvo de carbonato de calcio, carbonato de magnesio, sílice, talco, arcilla y vidrio.

11. Material compuesto de aleación de cobre según la reivindicación 8, en el que el componente de elastómero es al menos un tipo seleccionado de entre polvos de caucho vulcanizado con un tamaño de partícula de 1 a 30 μm , caucho semirreticulado, caucho no vulcanizado, resinas termoplásticas modificadas en los extremos terminales en las que el punto de reblandecimiento en estado fundido de una polietersulfona terminada en grupo hidroxilo es al menos de 300°C, y resinas de poliolefina.

12. Procedimiento para fabricar un material compuesto de aleación de cobre, que comprende:

25 una etapa de conformación de una pieza de aleación de cobre por mecanizado o similar a partir de una pieza moldeada o un material intermedio;

30 una etapa de ataque químico que consiste en sumergir la pieza de aleación de cobre conformada en una disolución acuosa ácida;

una etapa de endurecimiento superficial que consiste en sumergir la pieza de aleación de cobre sometida a ataque químico en una disolución acuosa fuertemente básica que contiene un oxidante;

35 una etapa de recubrimiento de las partes necesarias de la pieza de aleación de cobre con una resina epoxídica no curada;

caracterizado porque la disolución acuosa ácida contiene un oxidante para formar la texturización ultrafina sobre la superficie de la pieza de aleación de cobre conformada;

40 una etapa de ajuste de un material preimpregnado de un plástico reforzado con fibra al tamaño requerido;

una etapa de aplicación del material preimpregnado en el lado recubierto de la pieza de aleación de cobre; y

45 una etapa de colocación del material preimpregnado y la pieza de aleación de cobre, y de calentamiento del material preimpregnado y la pieza de aleación de cobre mientras se sujetan, para curar el componente de resina epoxídica.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, que comprende además

50 una etapa de pretratamiento de endurecimiento que consiste en poner la pieza de aleación de cobre que se ha recubierto con la resina epoxídica no curada en un recipiente sellado, en despresurizar, y a continuación, en presurizar para empujar la resina epoxídica no curada dentro de la texturización ultrafina sobre la superficie de aleación de cobre.

FIG.1 (a)

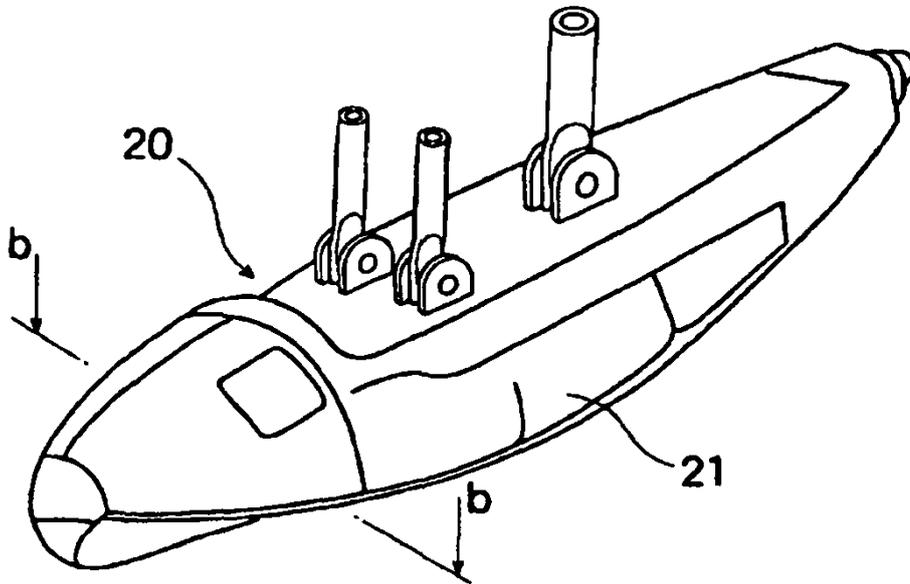


FIG.1 (b)

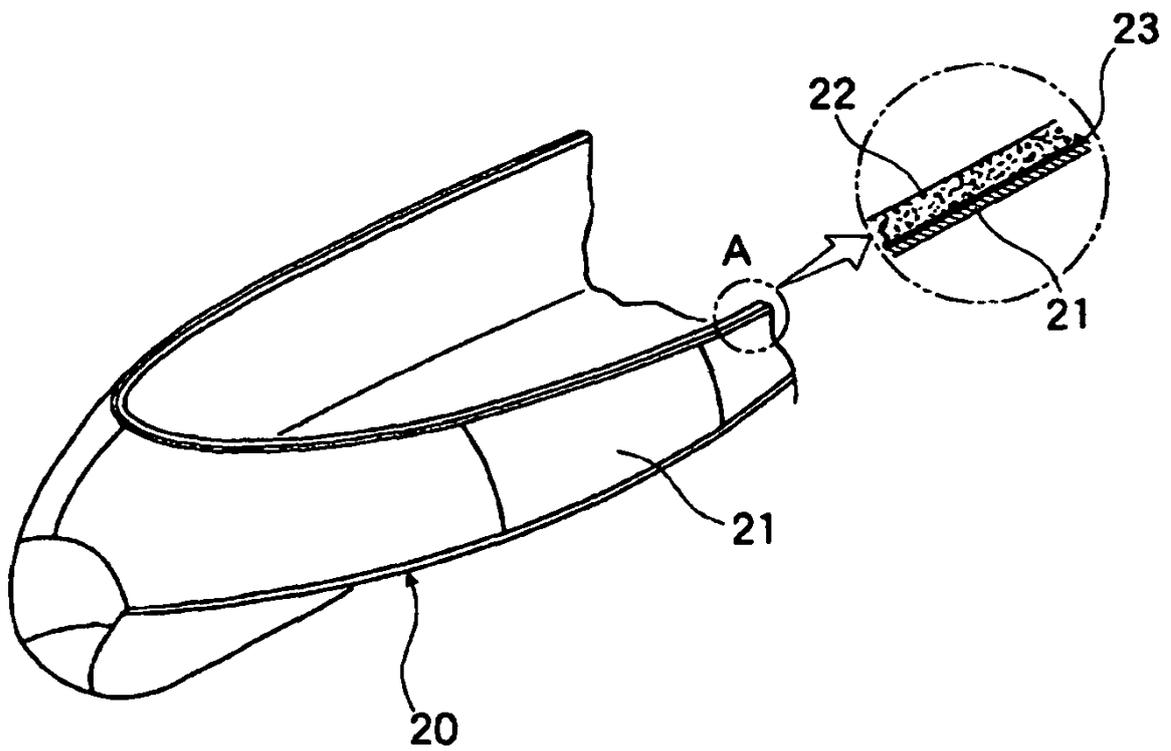


FIG.2

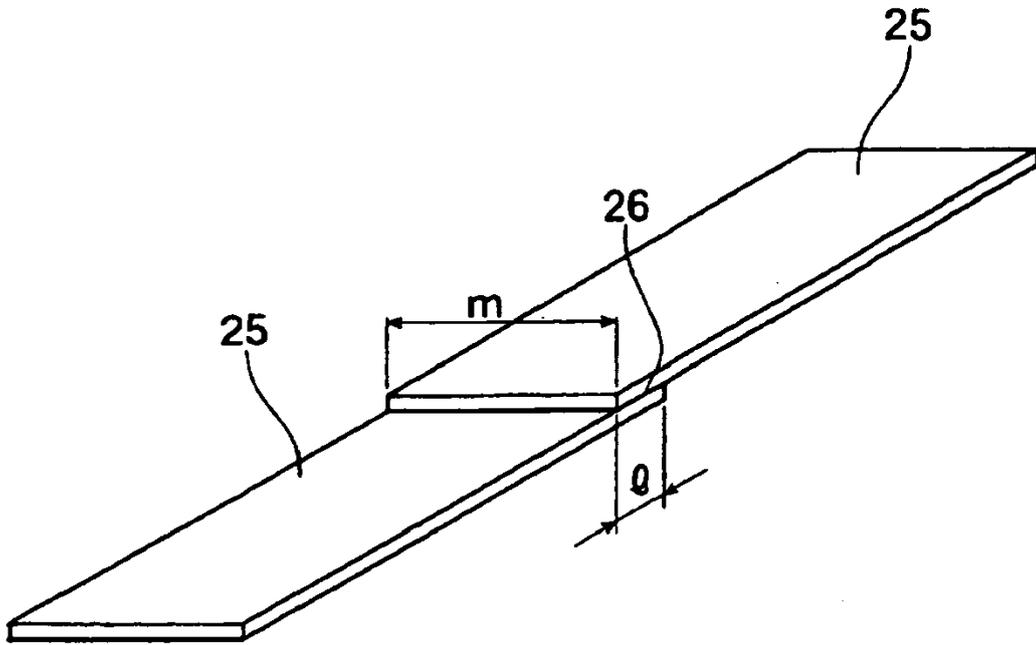


FIG.3

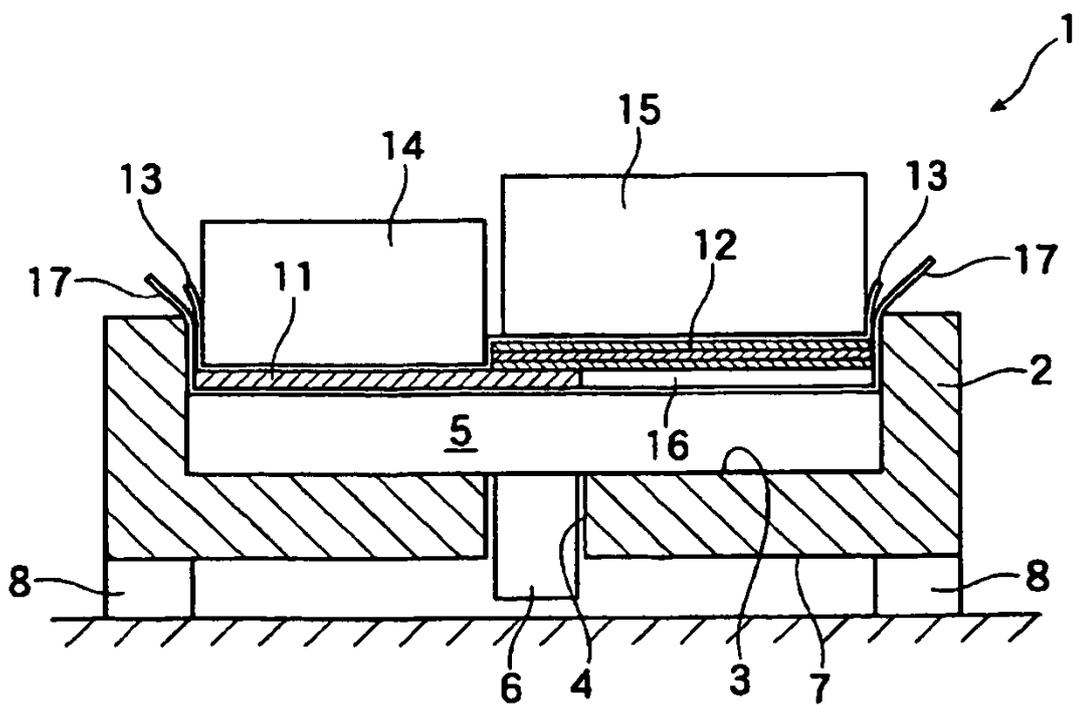


FIG.4

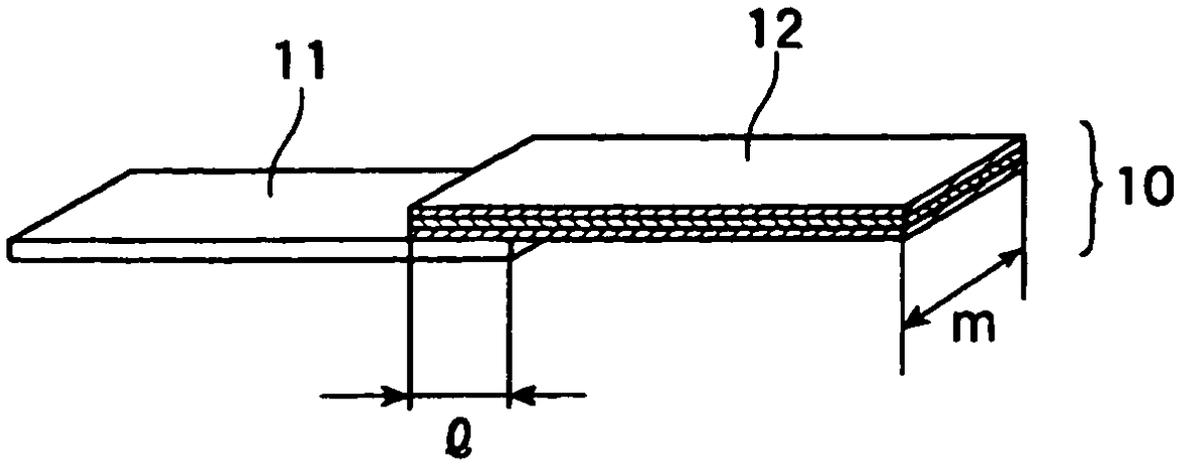
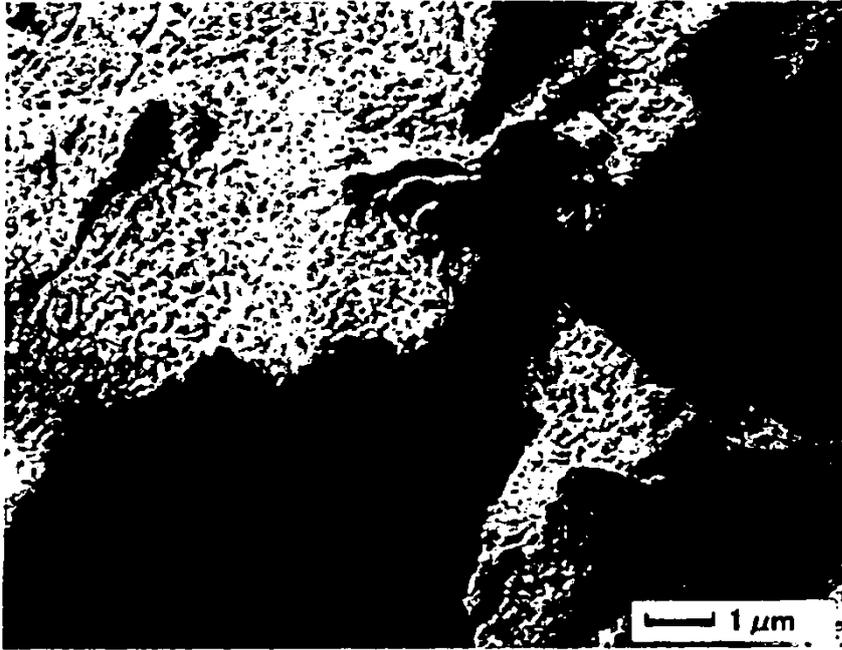
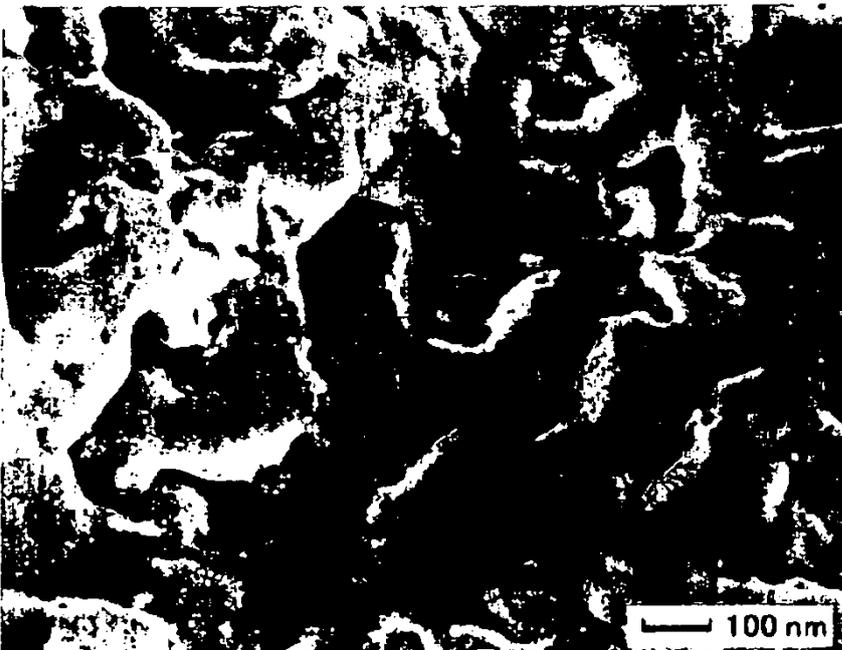


FIG.5



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN: (kv):2.0
AMPLIACIÓN: x10,000
IMAGEN: LEI
(DETECTOR INFERIOR)
IMAGEN DE ELECTRONES
SECUNDARIOS: 6/9/06



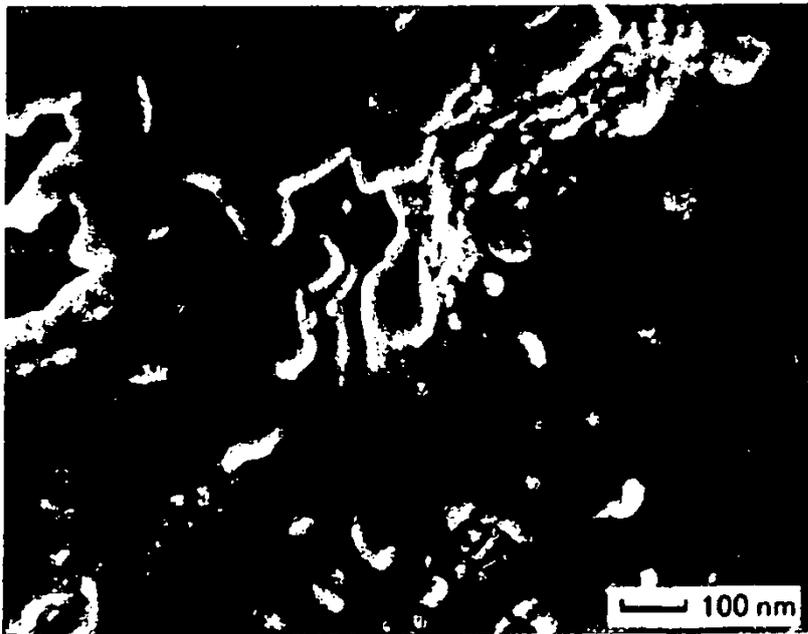
APARATO: JSM
TENSIÓN DE ACELERACIÓN: (kv):2,0
AMPLIACIÓN: x100.00
IMAGEN: SRI
(IMAGEN DE ELECTRONES
SECUNDARIOS)
FECHA DE MEDICIÓN: 8/9/06

FIG.6



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN: (kv) :2,0
AMPLIACIÓN: x10.000
IMAGEN: LEI
(DETECTOR INFERIOR)
FECHA DE MEDICIÓN: 2/20/07

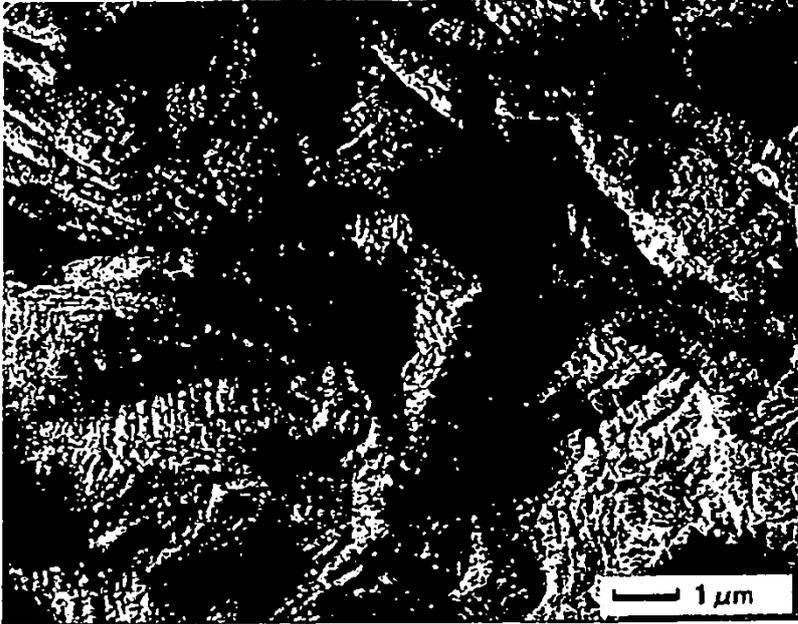
C1020_10k



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN: (kv) :2,0
IMAGEN: SRI
(IMAGEN DE ELECTRONES
SECUNDARIOS)
FECHA DE MEDICIÓN: 2/20/07

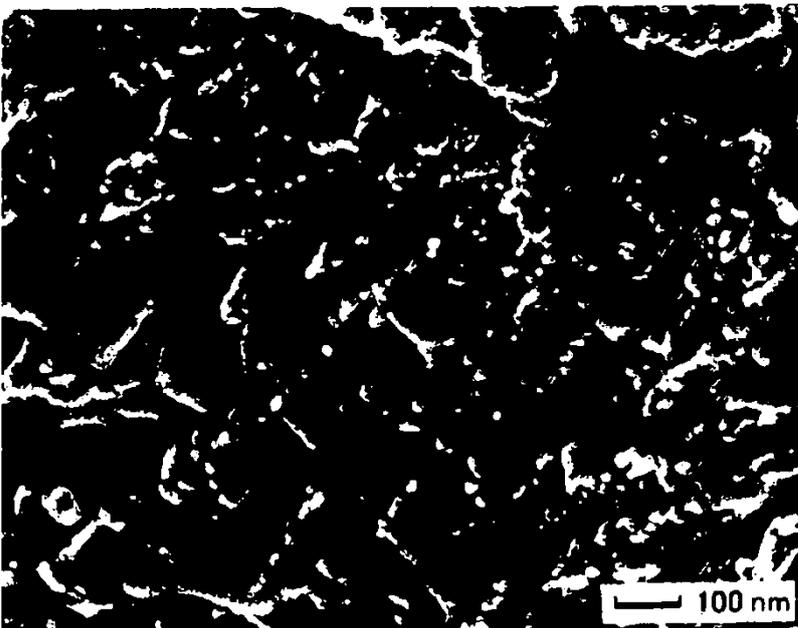
C1020_100k

FIG.7



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN (kv): 2,0
AMPLIACIÓN: x10.000
IMAGEN: LEI
(DETECTOR INFERIOR)
FECHA DE MEDICIÓN: 2/20/07

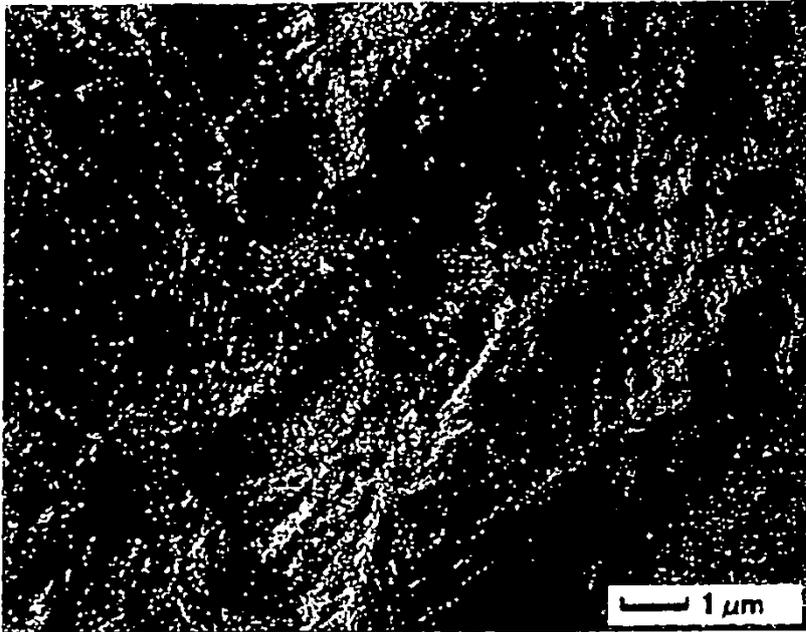
KFC_10k



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN (kv): 2,0
AMPLIACIÓN: x100.000
IMAGEN: SRI
(IMAGEN DE ELECTRONES
SECUNDARIOS)
FECHA DE MEDICIÓN: 2/20/07

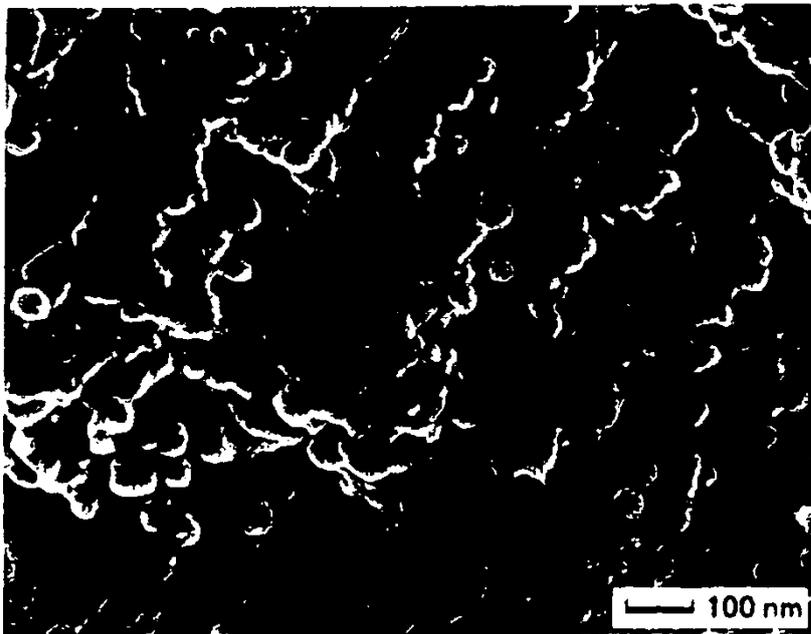
KFC_100k

FIG.8



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN (kv): 2,0
AMPLIACIÓN: x10.000
IMAGEN: LEI
(DETECTOR INFERIOR)
FECHA DE MEDICIÓN: 2/20/07

C5191_10k



APARATO: JSM 7401F
TENSIÓN DE ACELERACIÓN (kv): 2,0
AMPLIACIÓN: x100.000
IMAGEN: SRI
(IMAGEN DE ELECTRONES
SECUNDARIOS)
FECHA DE MEDICIÓN: 2/20/07

C5191_100k

FIG.9

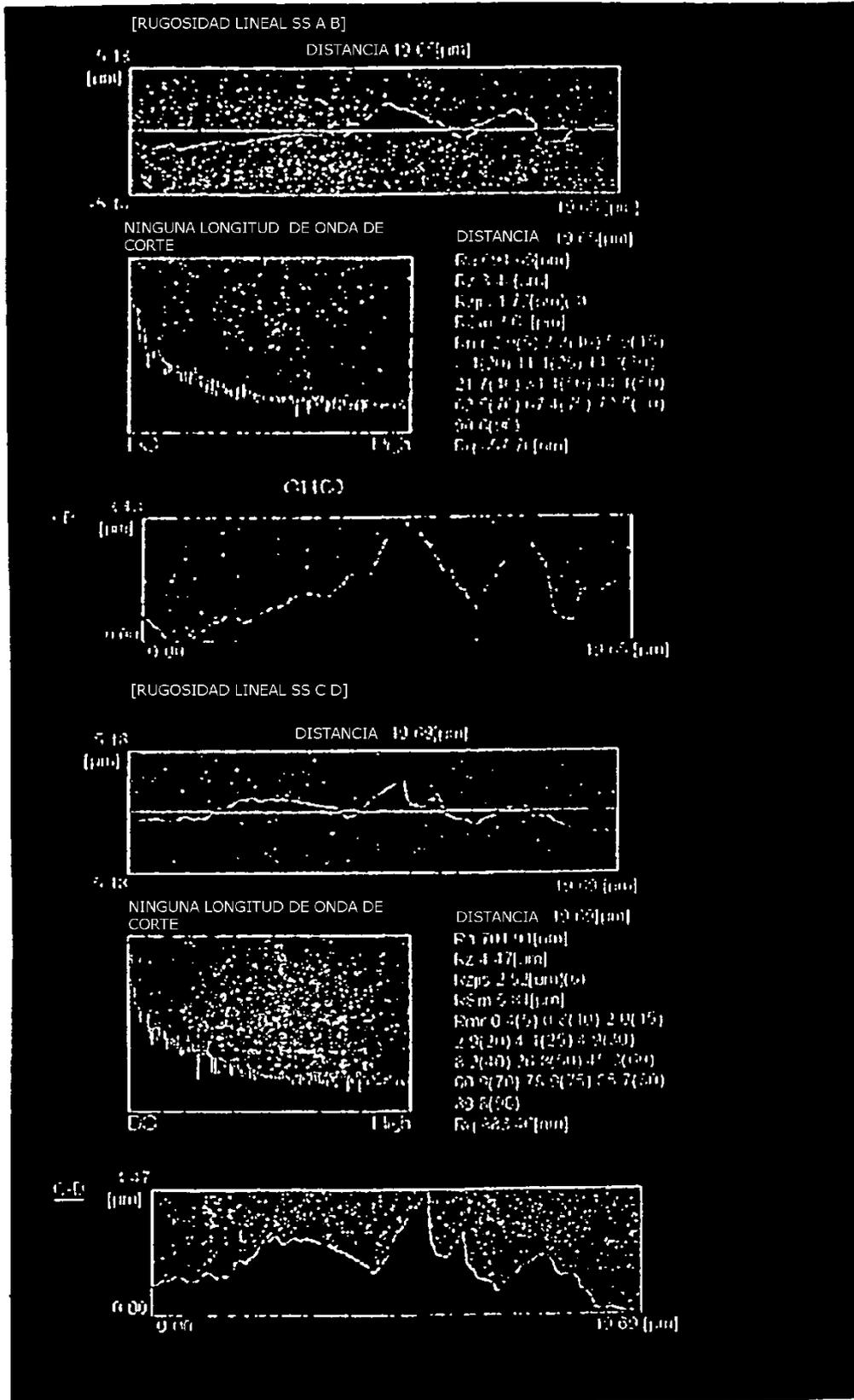


FIG.10

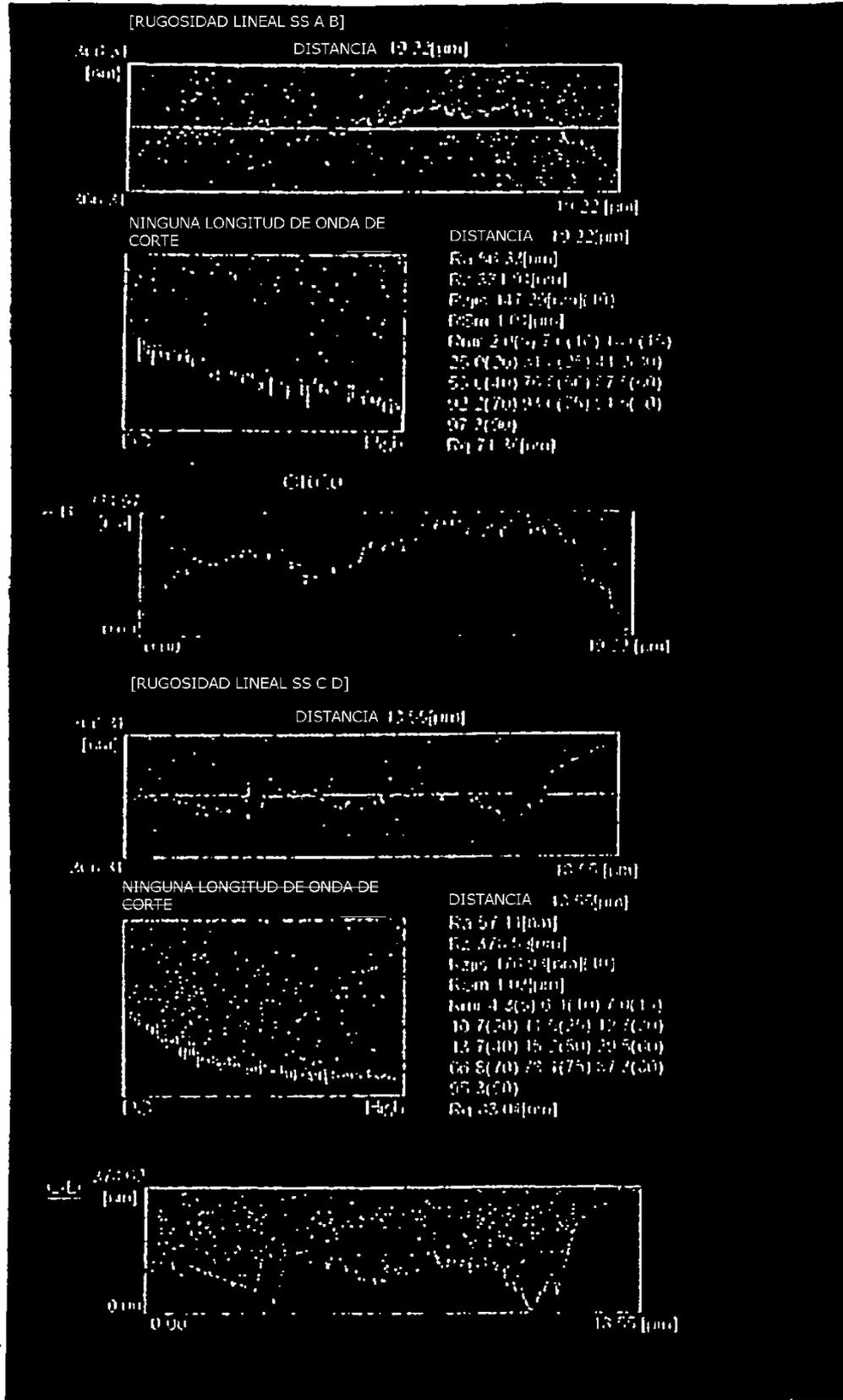


FIG.11

