



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

**PROGRAMA DE MAESTRIA Y DOCTORADO EN
INGENIERIA**

FACULTAD DE INGENIERIA

**“INVESTIGACIÓN SOBRE EL NIQUELADO DE
PIEZAS INYECTADAS DE PBT”**

TESIS

Q U E P A R A O P T A R P O R
G R A D O D E :

D O C T O R A E N
I N G E N I E R I A M E C A N I C A
A R E A
D I S E Ñ O M E C A N I C O

P R E S E N T A :

MAGDALENA TRUJILLO BARRAGÁN

DIRECTOR: DR. MARCELO LÓPEZ PARRA

SEPTIEMBRE DE 2011



JURADO ASIGNADO:

Presidente: Dr. Arturo Barba Pingarrón
Secretario: Dr. Saúl Daniel Santillán Gutiérrez
1er. Vocal: Dr. Marcelo López Parra
2do. Vocal: Dr. Jesús Manuel Dorador González
3er. Vocal: Dr. Alejandro Cuauhtémoc Ramírez Reivich

Lugar o lugares donde se realizó la tesis:

FACULTAD DE INGENIERIA, UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO.
DISTRITO FEDERAL, MÉXICO

TUTOR DE TESIS:

DR. MARCELO LÓPEZ PARRA

FIRMA

Con amor dedico este trabajo a mis hijas

ERIKA Y DIANA

porque la perseverancia es la ayuda para cumplir propósitos sin importar turbulencias

ÍNDICE

RESUMEN/ABSTRACT

INTRODUCCION

1. ESTADO DEL ARTE Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	10
1.1. Estado del arte	
1.2. Definición del problema	
1.3. Objetivos generales	
1.4. Objetivos específicos	
1.5. Hipótesis	
2. MARCO TEÓRICO	32
2.1. Teorías de adhesión	
2.2. Metalizado autocatalítico	
2.3. Recomendaciones para el metalizado de productos plásticos	
2.4. Procesamiento del plástico antes de la deposición metálica	
3. PROPUESTA DEL METALIZADO PARA EL PBT Y SU RELACIÓN CON LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS	58
3.1. Características del ABS y su relación con el metalizado	
3.2. Propuesta del metalizado autocatalítico para el PBT	
4. DESARROLLO EXPERIMENTAL	87
4.1. Parámetros de inyección para muestras de PBT	
4.2. Pasos para el recubrimiento autocatalítico para el PBT	
4.3. Resultados de las variantes durante el desarrollo experimental	
4.4. Caracterización del recubrimiento y su adhesión	
5. ANÁLISIS DE RESULTADOS	125
5.1. Metalizado del PBT con carga metálica	
CONCLUSIONES	136
BIBLIOGRAFÍA GENERAL	140

RESUMEN

El uso de los recubrimientos metálicos es una práctica extendida desde la antigüedad ya que constituye una solución económica que nos permite disfrutar de las propiedades de un metal, muchas veces más caro, utilizando como sustrato masivo (material base) un material más económico. Estas ventajas se pueden ver frustradas si el brillo y el color se pierden, o el recubrimiento se cuartea y salta, o también si aditamentos como las pulseras o los aros provocan una desagradable reacción alérgica. S.C. Domenech et al.^{1,2}, M. Charbonnier y M. Romand^{1,3} señalan que el metalizado de materiales poliméricos ha sido de gran atención en años recientes debido a su amplio intervalo de aplicaciones tecnológicas, ya que muchas películas poliméricas, fibras y plásticos se metalizan para empaques de comida, microelectrónica, tecnología computacional y para las industrias electrodoméstica y automotriz.

Para un polímero que va a ser recubierto por una capa metálica, una buena adhesión, el tamaño del espesor de la capa y la compatibilidad con el recubrimiento, son de vital importancia para determinar el rendimiento de estos compuestos. Domenech et al.^{1,2}, aseguran que para los recubrimientos metálicos las tecnologías que se prefieren son las de los recubrimientos autocatalíticos pues estos tienen ventaja en términos de deposición metálica coherente, excelente conductividad y aplicación para piezas de formas complejas.

M. Charbonnier y M. Romand^{1,3}, comentan que los sustratos poliméricos se metalizan comúnmente por un proceso de deposición autocatalítica, la cual conlleva un tratamiento superficial para mejorar la adhesión, modificar la superficie con una autocatálisis que generalmente es de algún compuesto con paladio, para luego sumergirse en los llamados baños autocatalíticos cuyas soluciones generalmente son de Níquel o Cobre. En particular, el recubrimiento debe estar perfectamente adherido al sustrato, tener baja porosidad y un espesor y dureza acorde a la vida útil y buen desempeño para el que esté destinado. Esto lo han reconocido M. Charbonnier y M. Romand^{1,4} al decir que las técnicas de metalizado convencional han encontrado numerosas dificultades para llevarse a cabo debido a que puede haber incompatibilidad estructural entre el sustrato y el metal que se deposita en términos de uniones químicas y sus propiedades. De aquí que no es de sorprenderse que la resistencia en las uniones interfaciales con frecuencia sea un factor que delimita el desempeño de los componentes bajo condiciones de operación.

Por lo antes descrito, este trabajo presenta el estudio del metalizado de un polímero diferente al ABS, como caso particular el PBT, describiendo las características de este último, su proceso de manufactura, los pasos a seguir durante el metalizado y el análisis de los resultados obtenidos durante la fase experimental, haciendo énfasis en la adherencia entre el sustrato y la capa metálica. Este material, poco

estudiado en el ámbito del metalizado ha surgido por la necesidad de la industria automotriz y la de los electrodomésticos, como un material de alto rendimiento que cumple con las exigencia que las propias industrias lo demarcan; esto es, el tener un material de ingeniería rígido, resistente al desgaste, duro, que soporte diversas condiciones ambientales, incluyendo condiciones alternantes de calor, y que además se pueda controlar su densidad, hacen de éste material un candidato susceptible a estudiar.

En lo investigado hasta ahora, el PBT con carga mineral no se ha reportado en la literatura. Aunque ha habido investigaciones de algunos integrantes de esta familia, no ha habido algo concreto al respecto, entre los autores que han trabajado estos materiales están S.C Domenetch et al quienes estudian el PET y se enfocaron mucho a la adherencia del material, Charbonier et al trataron de implementar el uso de deposiciones para eliminar el uso de paladio en poliésteres como el PBT y PC además de probar en el PPS, PP, PTFE y LCP; H. Horn et al, implementaron el uso de láser para formar microcavidades en el PBT; E. Luncheider et al, estudiaron deposición de aluminio sobre PBT y PC con técnicas de vaporización, y algo similar hicieron Riester M. et al con deposiciones de nitruro de titanio. Como puede notarse en lo reportado, el estudio de los materiales PBT ha sido limitado e incluso, los materiales utilizados han sido materiales vírgenes; sin presencia de refuerzos minerales, por lo que en este trabajo se logró obtener un metalizado con la suficiente adherencia considerando que el material contiene partículas metálicas.

La utilización de este material y su metalizado autocatalítico puede disminuir los costos de producción y mejorar sus características físicas, mecánicas y térmicas, en comparación con el ABS, ya que como se mencionó, el ABS tiende fallar con premura cuando se aplican ciclos térmicos altos, o pruebas dieléctricas severas.

Este trabajo desarrolló un proceso de metalizado vía autocatalítica para recubrir de una capa metálica de níquel al tereftalato de polibutileno (PBT), para lograrlo, se tomaron en cuenta sus características estructurales, su composición química y los parámetros óptimos durante el proceso de inyección. Se estudiaron los efectos en la superficie del PBT durante el proceso de metalizado, mediante la utilización de técnicas para su caracterización, además de dar a conocer los pasos requeridos para obtener un recubrimiento con características funcionales.

ABSTRACT

The use of metallic coatings has been a common practice for many years since it usually represents an affordable solution that allows us to get the most of the mechanical properties of metals using a cheaper mass substrate material. Yet, this benefit can be nullified if, for instance, the brightness and color are lost, or the coating cracks and chips, or even if attachments like bracelets or rings cause a nasty allergic reaction. S.C. Domenech et al.^{1,2}, M. M. Charbonnier and Romand^{1,3} report that the metallization of polymeric materials has been of great attention in recent years due to its wide range of technological applications. Examples of such applications are polymer films, metallized fibers and plastics for food packaging, microelectronics, computer technology and plastics for appliance and automotive industries. For a polymer to be properly coated with a metallic coating it is required to have good adhesion, adequate layer thickness and chemical compatibility with the coating. All these factors are of vital importance in determining the performance of the metallic coating. Domenech et al.^{1,2}, ensure that the electroless metallic coatings are preferred since they show metal deposition consistency, excellent conductivity and application for complex parts.

M. Charbonnier and Romand^{1,4}, comment that polymer substrates are commonly metalized by an electroless deposition process, which involves a surface treatment to improve adhesion, surface modification with autocatalysis which is generally a compound with palladium and then go into the called autocatalytic baths whose solutions are usually nickel or copper. In particular, the coating must be fully adhered to the substrate, and must also have low porosity, thickness and hardness according to the designed life and performance. These characteristics have been recognized M. M. Charbonnier and Romand^{1,4} who affirm that conventional plating techniques have found many difficulties to be implemented because of the structural incompatibility that might exist between the substrate and the metal to be deposited in terms of chemical bonds and properties. Hence, it is not surprising to find that the interfacial resistance in the joints oftentimes becomes the factor that limits the performance of components under operating conditions. As described above, this work presents a study on ABS and PBT metallization. The characteristics of the latter, its manufacturing process, the steps for the metallic and the analysis of results obtained during the pilot phase, focusing on the adhesion between the substrate and the metal layer are also reported. The PBT, little studied in the field of metallization processes, has arisen from the need of automotive and household appliance materials that demand good wear, hardness, and heat resistance properties.

Research on mineral filled PBT has not been found in literature so far. Although there have been investigations on some members of this family, no specific data has been published yet. . Amongst the authors who have worked these materials are Domenetch SC et al who studied the PET and focused heavily on the adhesion of the material, Charbonier et al treated implementing the use of deposition to eliminate the use of palladium in polyesters such as PBT and PC in addition to testing in the PPS, PP, PTFE and LCP, H. Horn et al, implemented the use of lasers to form microcavities in PBT, E. Luncheider et al, studied aluminum deposition on PBT and PC techniques, vaporization, and M. Riester did something similar et al with titanium nitride deposition. Largely, the study of PBT material has been limited and even the materials used are virgin materials, without the presence of mineral reinforcements, so this study aimed to obtain a sufficient adhesion metallic whereas the material contains metal particles. The use of this material and its electroless deposition can lower production costs and improve their physical, mechanical and thermal properties, compared to the ABS, because as mentioned, the ABS tends to fail when applied hastily high thermal cycles, or severe dielectric tests. This work developed a process for coating electroless deposition of nickel to polybutylene terephthalate (PBT), to achieve this; we took into account their structural characteristics, chemical composition and the optimal parameters for the injection process. The effects on the surface of PBT during the plating process, using techniques for characterization, as well as raise awareness of the steps required to obtain a coating with functional characteristics.

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la competitividad en las empresas es de suma importancia para poder alcanzar, sostener y mejorar una determinada posición en el entorno socioeconómico nacional y mundial. Para ello, las empresas han tenido que aplicar la innovación tecnológica como un acto frecuentemente repetido de cambios técnicos en sus productos, de búsqueda de beneficios mayores, crecimientos y sostenibilidad que les permitan alcanzar la posición deseada.

La industria de los electrodomésticos no es la excepción, ya que las empresas de este ramo constantemente modifican sus productos para hacerlos atractivos, económicos, ahorradores de energía, cumpliendo normatividades nacionales e internacionales. Por tales motivos, estas empresas recurren a la ayuda de diseñadores, expertos en procesos de fabricación, analistas de mercado y la dedicación de todo un equipo de trabajo que contribuya a la innovación del producto buscado.

En la actualidad, la industria de los electrodomésticos ha lanzado sus últimos diseños con características particulares de novedosa apariencia metálica, la cual ha impuesto numerosos cambios en el uso de diversos materiales que además cumplan las funciones técnicas preestablecidas. Para esta industria, el uso de los termoplásticos, “plásticos”, ha sido de alta relevancia cuando se quiere reducir costos y aumentar índices de producción, por ello, surge la necesidad de buscar la conjunción precisa entre un material plástico que cumpla con el desempeño deseado y que permita alcanzar la innovación que esta industria quiere de apariencia metálica con un mayor peso específico.

La combinación ABS con recubrimiento de níquel o Nylon con el mismo recubrimiento, son los compuestos que más se han empleado para lograr una apariencia metálica, ambos sustratos son plásticos de ingeniería que presentan buena resistencia mecánica y muy buena capacidad para adherirse al recubrimiento metálico, pero ambos tienen poca estabilidad dimensional cuando se les expone al calor por tiempos prolongados y son de peso específico bajo.

Entre los plásticos de ingeniería con buena capacidad dimensional cuando se les expone al calor, se encuentra el PBT, un material de la familia de los poliésteres que no ha tenido aplicaciones con recubrimiento metálico, aunque sí han sido estudiados, pero que tiene múltiples propiedades como alta dureza, resistencia al impacto, buena resistencia al desgaste y buena resistencia química. Por esto, este trabajo toma su importancia al recubrir al PBT, un material con características y propiedades de aplicaciones ingenieriles superiores a los materiales metalizables, basado en la búsqueda de un proceso que permita la obtención de piezas de material plástico con alto peso específico y apariencia metálica. El eje central de este trabajo radica en la búsqueda de una mejor capacidad de adhesión entre el sustrato y el depósito de níquel, a costos relativamente inferiores a los encontrados en las investigaciones reportadas por la literatura, ya que la mayoría de ellos emplean equipos sofisticados para realizar la deposición.

CAPÍTULO 1

ESTADO DEL ARTE Y DEFINICIÓN DEL PROBLEMA

1.1 Estado del arte

El uso de los recubrimientos metálicos es una práctica extendida desde la antigüedad ya que constituye una solución económica que nos permite disfrutar de las propiedades de un metal, muchas veces más caro, utilizando como sustrato masivo (material base) un material más económico. Por ejemplo, los herrajes de las puertas pueden lucir bronceados, cromados o dorados y tener las características del bronce, el cromo o el oro, a pesar de que el sustrato de la pieza sea latón, aluminio o plástico.

Es así como la presencia de los materiales recubiertos en nuestra vida diaria ha ido creciendo. Entre otros ejemplos encontramos: elementos decorativos, circuitos impresos, partes de la industria automotriz por mencionar algunos. La deposición del metal se realiza sobre un sustrato sea de un metal catalítico o un sustrato no metálico catalizado, generalmente grafito o plástico.

Un ejemplo típico de ello es la producción de hebillas y accesorios para el vestido, calzado y marroquinería pues las piezas se pueden elaborar en aleaciones de zinc, de bajo punto de fusión y bajo costo comparado con los de la plata, el níquel o el oro que las recubren. La carcasa de una afeitadora es muy liviana si se fabrica en plástico y, es muy resistente al uso, si se recubre con cromo. Sin embargo, todas estas ventajas se pueden ver frustradas si el brillo y el color se pierden, o el recubrimiento se cuartea y salta, o también si aditamentos como las pulseras o los aros provocan una desagradable reacción alérgica.

Lo anterior ha sido ratificado en varias ocasiones por diversos autores, como Hideo Honma^{1.1} quien menciona que tanto los recubrimientos electrolíticos como los autocatalíticos han tenido una fuerte demanda para la manufactura de componentes micro-electrónicos dado que esta industria se ha enfocado a fabricar fuentes cada vez más pequeñas y complicadas.

S.C. Domenech et al.^{1.2} señalan que el metalizado de materiales poliméricos ha sido de gran atención en años recientes debido a su amplio intervalo de aplicaciones tecnológicas, ya que muchas películas poliméricas, fibras y plásticos se metalizan para empaques de comida, microelectrónica, tecnología computacional y para la industria automotriz. Con mayor hincapié M. Charbonnier y M. Romand^{1.3} aseguran que el metalizado de polímeros y los materiales de base polimérica, hoy en día se usan en amplia variedad de aplicaciones tecnológicas desde la aplicación de circuitos impresos para la microelectrónica, hasta recubrimientos decorativos en aplicaciones cotidianas.

Los plásticos con recubrimientos metálicos pueden ser tan resistentes y visualmente tan atractivos como los materiales fundidos convencionales, y pueden presentar mejores propiedades por medio de la combinación de sus propiedades intrínsecas. Para un plástico que va a ser recubierto por una capa metálica, una buena adhesión, el tamaño del espesor de la capa y la compatibilidad con el recubrimiento, son de vital importancia para determinar el rendimiento de estos compuestos.

Domenech et al^{1,2}, aseguran que para los recubrimientos metálicos las tecnologías que se prefieren son las de los recubrimientos autocatalíticos pues estos tienen ventaja en términos de deposición metálica coherente, excelente conductividad y aplicación para piezas de formas complejas o no conductoras, como los polímeros.

M. Charbonnier y M. Romand^{1,4}, comentan que para las aplicaciones antes mencionadas los sustratos poliméricos se metalizan comúnmente por un proceso de deposición autocatalítica, la cual conlleva un tratamiento superficial para mejorar la adhesión, modificar la superficie con una autocatálisis que generalmente es de algún compuesto con paladio, para luego sumergirse en baños autocatalíticos que son soluciones que depositan Níquel o Cobre.

En el manual ACERCAR^{1,6} se indica que para obtener un buen desempeño de los productos metalizables, el recubrimiento se debe seleccionar correctamente de acuerdo a especificaciones, métodos de elaboración y buen control del proceso. En particular, el recubrimiento debe estar perfectamente adherido al sustrato, tener baja porosidad y un espesor y dureza acorde a la vida útil y buen desempeño para el que esté destinado. Esto lo han reconocido M. Charbonnier y M. Romand^{1,4} al decir que las técnicas de metalizado convencional han encontrado numerosas dificultades para llevarse a cabo debido a que puede haber incompatibilidad estructural entre el sustrato y el metal que se deposita en términos de uniones químicas y sus propiedades. De aquí que no es de sorprenderse que la resistencia en las uniones interfaciales con frecuencia sea un factor que delimita el desempeño de los componentes bajo condiciones de operación.

Bajo este planteamiento se puede revisar un poco la historia y ver que desde 1835, J. V. Liebig^{1,6} consiguió aplicar una capa metálica sobre no conductores, por reducción de soluciones de sales metálicas mediante aldehídos (aldehídos, compuestos orgánicos caracterizados por poseer un grupo funcional; es decir, el grupo carbonilo $-C = O$ que está unido a un solo radical orgánico), el principio de este procedimiento hasta hoy en día es utilizado. En 1838 Jacobi^{1,7} se ocupó en extensas investigaciones de recubrimiento con cobre y sin la intervención de corriente, sobre planchas prensadas y otras formas a las que había que aplicar una capa metálica.

En la mayor parte de los casos, la superficie de los no conductores se hacía conductora si se realizaba un cepillado con grafito finísimo, sobre el sustrato, para que se precipitara una película de cobre por reducción, y finalmente una capa metálica galvánica. Posteriormente, se intentó aplicar plata sobre no conductores, por reducción a partir de soluciones. La insuficiente estabilidad de la solución acuosa impidió la utilización del procedimiento en gran escala, dado que el proceso se descomponía de tal forma que hasta los recipientes quedaban recubiertos.

Mientras tanto, en USA^{1.7} se desarrolló un proceso de proyección con pistolas de 2 ó 3 boquillas que proyectaban por separado la solución de plata y la solución reductora, con lo que la reducción tuvo lugar directamente sobre el material. Como agentes reductores se utilizaron hidracina o formaldehído y desde esta época, se contempló la sensibilización de la superficie del sustrato con una solución de cloruro de estaño.

A principios de los años 50^{1.7} se encontró en el lijado mecánico un camino viable para asegurar la adherencia en el recubrimiento de los plásticos. Sin embargo, este procedimiento se utilizó principalmente para artículos de grandes series, como objetos ornamentales sin exigencias dimensionales. Ya en la década de los 60's se comprobó que determinados plásticos eran aptos para la creación de microcavidades por medio de ataques químicos, de este modo se obtendría una excelente adherencia, que satisficiera incluso las exigencias más elevadas.

Además, el espesor del recubrimiento debía ser una característica importante pues está relacionado a la condición ambiental y al desgaste al que fuera a estar sujeta la pieza recubierta. Se dice que si en la producción de las piezas se establecen las condiciones técnicas que aseguren adherencia y porosidad adecuadas, la durabilidad y el costo de las piezas recubiertas dependerán en gran medida del espesor del recubrimiento.

Frederick Lowenheim^{1.8} comenta que por la misma década, el plástico al que se le aplicó primero este procedimiento de ataque químico fue el ABS, un termoplástico compuesto por aglomerados de butadieno (fase de caucho) disperso en una matriz copolimérica de acrilonitrilo y estireno, referido como SAN. Según Cesar Texeira y Costa Santini^{1.5}, y como se puede interpretar en la figura 1.1, el ABS es el material que hasta la fecha sigue siendo por excelencia el plástico metalizable. Así también lo manifestaron Domenech et al.^{1.2} al asegurar que solo el ABS ha encontrado gran aceptación en la industria por las razones antes descritas, mientras que Cesar Texeira y Costa Santini^{1.5} reiteran la afirmación anterior añadiendo que el ABS es un plástico de mayor demanda debido a que se trata de un plástico de ingeniería con buena tenacidad, buena estabilidad dimensional, buena procesabilidad, resistente al ataque químico y que además es económico.

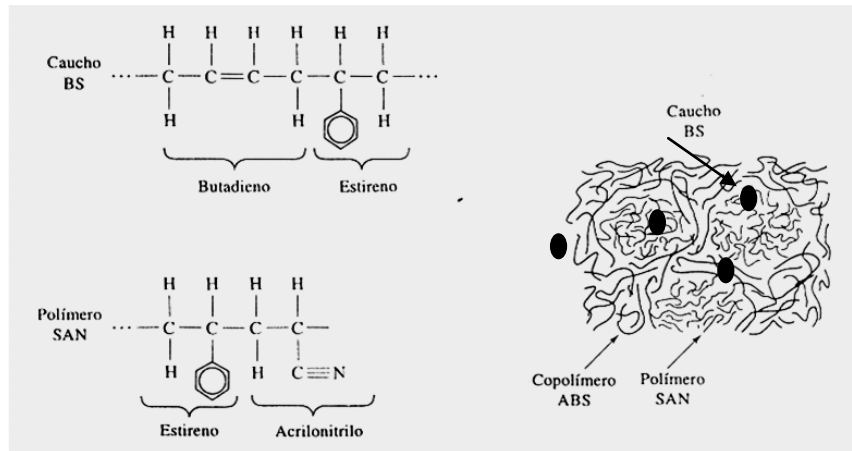


Figura 1.1 Características químicas y morfológicas del ABS^{1,28}.

El mismo autor reporta que la deposición autocatalítica de los no conductores empezó realmente en los sesentas con el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno) como integrante principal, pues además, se reconoció que este tipo de plástico presentaba muy buenas propiedades para la inyección y mostraba una adecuada respuesta al ataque. Algunos otros autores exhibieron resultados del anclaje mecánico para justificar la unión del plástico y el metal. En 1965 durante la convención de la Sociedad Alemana de Acabados metálicos, como una primera muestra del potencial que pudiera tener el metalizado de plásticos^{1.7}.

Para los setentas hubo una disminución en la investigación del metalizado del ABS, causado por la crisis del petróleo y el pobre rendimiento del material a altas temperaturas (falta de estabilidad dimensional a temperaturas mayores a 90°C), etc; es por ello que con la finalidad de presentar mejores resultados térmicos, se trabajó con nuevas mezclas y nuevos materiales.

Por otro lado, se ha visto que los problemas que se presentan al metalizar, no han sido exclusivos del plástico o material base, la estabilidad de las soluciones autocatalíticas también han presentado un reto para los investigadores, pues entre los problemas principales que se presentan está el control de la descomposición del baño, la historia muestra que el primer recubrimiento que se utilizó fue de compuestos de plata, pero su descomposición era tal que tanto los contenedores como los instrumentos utilizados, se recubrían por completo. Posteriormente, como la plata tenía un costo alto, se buscaron metales más económicos y con propiedades conductoras y de buena apariencia.

A partir de la década de los ochenta se ha dado un incremento muy importante de la industria electrónica, que ha demandado grandes cantidades de plásticos recubiertos para ser utilizados como circuitos

impresos, por tal motivo, los productores se vieron en la necesidad de cumplir todos estos requerimientos aumentando su productividad y mejorando los procesos de metalizado^{1.7}.

Así, ha habido avances importantes tanto en el estudio del plástico (sustrato) como en la preparación de las soluciones como el ataque químico, la presencia del paladio como formador de núcleos, soluciones amortiguantes, utilización de nuevos materiales y refuerzos, etc. Sin embargo, hasta la fecha, es difícil encontrar plástico y proceso de metalizado que cumplan con los requerimientos o exigencia que la industria demanda, pues para cada polímero a recubrir se necesita una interacción particular entre sustrato, preparación y búsqueda de las propiedades adecuadas^{1.7}.

También, a partir de los 60's, se estudiaron diferentes metales que fueran susceptibles a depósitos metálicos y que tuvieran una buena compatibilidad con el sustrato y, que además, fuesen económicos. Para tales efectos tanto el cobre como el níquel tuvieron gran relevancia, no sólo por tener buena compatibilidad con el sustrato plástico, sino por ser la base de compatibilidad con otros elementos metálicos para hacer crecer una capa metálica.

Texeira y Costa^{1.5} reportan en sus investigaciones que los procesos de metalizado pueden llevarse a cabo por medio de deposición de vapor (CVD o PVD), metalización indirecta o simplemente metalizado autocatalítico, los que pueden estar tanto en la categoría de metalizado autocatalítico como electrolítico. En el metalizado autocatalítico, los iones del metal se encuentran en soluciones acuosas, los cuales se depositan en una superficie plástica activada por reacciones de óxido-reducción sin la presencia de algún potencial externo y formando una delgada capa metálica; si se requiere aumentar el espesor de la capa, se recurrirá al metalizado con corriente eléctrica y diversas variedades de metales, que, en la mayoría de los casos son níquel, cobre o cromo.

Domenech et al.^{1.2} también sostienen que el proceso autocatalítico ocurre como un proceso parcial de oxidación y reducción donde las fuerzas de movimiento de esas reacciones crecen debido a diferencias de potenciales que existen entre la interfase de la solución metálica y el potencial de equilibrio del electrodo para esa reacción catódica y anódica. Generalmente, el metalizado inicia con una superficie catalizada y la reacción se lleva a cabo por la naturaleza catalítica del propio metal que va a ser depositado, de tal manera que la adhesión en la interface polímero/metal, las propiedades mecánicas y eléctricas del recubrimiento sean parámetros importantes a considerar para aplicaciones de uso tecnológico. Domenech et al.^{1.2} también refieren que, debido a que la actividad del sustrato polimérico con el metal es lenta, para aumentar la adhesión, la superficie del polímero deberá tener irregularidades para ayudarse de un anclaje mecánico al momento de hacer la deposición.

Ahora bien, considerando al níquel como metal de depósito, su proceso autocatalítico está basado en depósitos de níquel que contienen combinaciones con fósforo o boro según la composición de las soluciones que se preparen, los que producen recubrimientos duros, uniformes y de fácil manejo, el cual se identifica por su cantidad de fósforo o boro presente^{1.7}. En la actualidad, esto es conveniente pues se ha demostrado que la cantidad de estos dos elementos determina propiedades importantes como la resistencia a la corrosión, la dureza y la resistencia al desgaste. Además, el niquelado autocatalítico, como también se le llama a los depósitos de níquel, es el que se prefiere para recubrir partes con formas irregulares, ya que este proceso ofrece buena uniformidad en el espesor que ayuda principalmente a cumplir con tolerancias cerradas.

Niquelado autocatalítico

La deposición química de un metal partiendo de una solución acuosa de sales metálicas se lleva a cabo a través de un mecanismo electro químico de reacciones de reducción y oxidación (REDOX), como ya se ha mencionado en párrafos anteriores. La oxidación de una sustancia se caracteriza por la pérdida de electrones mientras que la reducción se distingue por la ganancia de electrones. La oxidación describe un proceso anódico mientras que la reducción implica un proceso catódico^{1.9}.

De acuerdo a los pasos sugeridos en 1.8, 1.9 y 1.10, la primera etapa (**limpieza**) consiste en remover todas las impurezas debidas a la inyección, almacenaje y transporte de la pieza a recubrir. Dichas impurezas se remueven pues su presencia evitaría la interacción entre la pieza a metalizar y las soluciones; además que en algunos casos pudiera hacer reacción con alguno de los componentes de la solución.

Para poder adherir la capa metálica a la superficie de un termoplástico, es necesario crear cierta rugosidad a la pieza; en la época de los 60's^{2.9}, se creaba la rugosidad de las piezas por medios mecánicos con abrasivos (lijas, granallas, cepillos, etc.). Con el paso del tiempo se cambió al acondicionamiento químico, que brinda mejores resultados y tiene una mejor interacción con la superficie, a este proceso se le llamó **ataque químico**.

Como parte de la búsqueda de ataques más eficientes, Wiebusch y otros^{1.8} estudiaron las condiciones de reacción entre el ABS y el ácido crómico. Al principio, se utilizaban soluciones de ácido crómico de composición muy agresiva para los tipos de ABS de difícil abrasión, consistente aproximadamente en: 5 Kg de bicromato potásico, 25 litros de agua, 80 litros de ácido sulfúrico (densidad relativa de 1.84). Para los tipos de ABS de más fácil ataque se recomendaba: 1 Kg de bicromato potásico, 35 litros de agua, 55 litros de ácido sulfúrico y 17 litros de ácido fosfórico. Wiebusch^{1.30} comprobó que para conseguir un determinado efecto de ataque era preciso elegir determinadas relaciones de los diversos componentes.

En ese entonces se intentaba encontrar una mezcla de aplicación universal para todos los tipos de ABS. Para ello se fue prescindiendo de las soluciones de bajo contenido de trióxido de cromo y se pasó a la mezcla agua - ácido sulfúrico con alto contenido en óxido de cromo. Esta composición no ha variado mucho desde su implementación, se ha trabajado con mezclas de ácido sulfúrico y trióxido de cromo variando las concentraciones, tiempos, pH y temperaturas de acuerdo a los requerimientos de cada material; aunque en las últimas décadas se ha visto que el trióxido de cromo es altamente dañino para la salud, por lo que la búsqueda de alternativas con dióxidos de cromo ha sido aceptada, para su efecto en la velocidad de deposición.

Es por ello que Texeira y Costa^{1.5} han reportado estudios sobre el acondicionamiento superficial en ABS, usando ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno y/o ácido nítrico para reemplazar al ácido crómico como oxidante, aunque en su trabajo reportan que no han llegado a la efectividad que tiene el ácido crómico.

Sensibilización y Activación

Cuando el ataque de los plásticos con una solución de trióxido de cromo de composición correcta, con temperatura y tiempos adecuados^{1.7}, proporciona el aspecto deseado en la superficie, puede procederse al siguiente paso para la obtención de una capa metálica, la sensibilización.

Se necesitan núcleos metálicos finamente distribuidos sobre la superficie, que sirvan como etapa previa de activación y representen con ello la base de partida para la deposición química autocatalítica. La sensibilización se efectúa mediante una solución de cloruro de estaño con ácido clorhídrico. Las piezas se sumergen en esta solución, se enjuagan tras el tiempo de tratamiento y se introducen después en la solución subsecuente, activación.

En la época de los 60's^{1.8}, las piezas sensibilizadas se sumergían en una solución de plata amoniacal. Al contacto con esta solución, los iones de plata se reducían a plata metálica y los núcleos se distribuían finamente sobre la pieza. Tras el enjuague, las piezas pasaban a las soluciones reductoras de cobre o níquel. Este método se utilizó durante mucho tiempo, ya que la plata tiene una buena conductividad eléctrica y el posterior recubrimiento con níquel se efectuaba sin dificultad. Sin embargo, en la producción en serie se comprobó que los bastidores quedaban también metalizados, por lo que este método de tratamiento previo no era óptimo para el proceso continuo.

En base a estas experiencias, ahora se utiliza una solución de cloruro de paladio o sulfato de paladio^{1.7}, que proporciona una fina distribución de núcleos sobre la superficie del plástico. La velocidad de la activación con paladio depende del valor de pH y del anión de paladio, aunque en menor medida, también

de la temperatura y el tiempo de inmersión. El sulfato de paladio es más reactivo que el cloruro, y por ello tiene también un tiempo de vida más corto.

La solución de paladio necesita filtración al final del día de trabajo para evitar o bien, eliminar precipitaciones exageradas. En general, puede considerarse que el valor del pH de la solución puede ser tanto más bajo cuanto más elevado sea el contenido en paladio. El límite superior se sitúa aproximadamente en un pH de 2.5, ya que la sal de paladio empieza a oxidarse a hidróxido de paladio y con ello se crea el peligro de metalizar también los bastidores.

Finalmente, se realiza la deposición autocatalítica que ya se ha mencionado. Desde la publicación de Brenner y Ridell^{1.11} en 1952, del proceso de deposición química autocatalítica de níquel, ha sido la técnica con mayor investigación. Veinte años después de la publicación de ese trabajo, S.L. Chow^{1.12} demostró que algunos depósitos de níquel por medio de deposición química autocatalítica adquieren una estructura de tipo FCC (centrada en las caras). Liu et al.^{1.13} mencionan en su trabajo que Takayuki Homma llegó a la conclusión que el crecimiento de capas de Ni en superficies no conductoras procede, principalmente, a causa de la nucleación exitosa de partículas finas de paladio y su crecimiento tridimensional.

No hay que olvidar que los baños de níquel presentan problemas en cuanto a estabilidad de la solución en trabajo continuo, pero como ya se mencionó en párrafos anteriores, para asegurar la estabilidad de la solución, hay que tener en cuenta diversas relaciones entre los parámetros de trabajo. Por ejemplo, se debe ajustar el valor de pH a un nivel determinado pues la velocidad del depósito puede ser tan grande con valores de pH 12 a 13, que la solución se descompone; aunque por otra parte, con un pH inferior a 3.5 se frena la deposición^{1.7}.

Algunas recomendaciones para evitar la descomposición de una solución son: evitar un calentamiento directo, la adición de los diversos componentes en forma disuelta debe realizarse a baja temperatura y con agitación, la formación de fosfitos (debida a la nucleación en las fronteras de grano) se puede evitar enfriando a temperatura ambiente y filtrando la solución.

La **activación** de la superficie se lleva a cabo por núcleos de metal noble que actúan como catalizadores (un catalizador permite que una reacción química tenga lugar bajo circunstancias ordinarias donde no lo haría) al desestabilizar el equilibrio metaestable en la solución; hay que recordar que con este proceso los núcleos pueden anclarse en la superficie, como se está trabajando con plásticos, la deposición no puede llevarse a cabo hasta no tener una superficie catalítica atacada. Así lo han expresado Guo et al.^{1.14} en su publicación que muestra de manera esquemática en un metalizado sobre polimetilo de metacrilato (PMMA) la representación de la deposición autocatalítica de níquel, después de que se ha activado la

superficie. Como se puede observar, el cloruro de paladio sirve como enlace o puente para la adherencia del níquel que se deposita, figura 1.2.

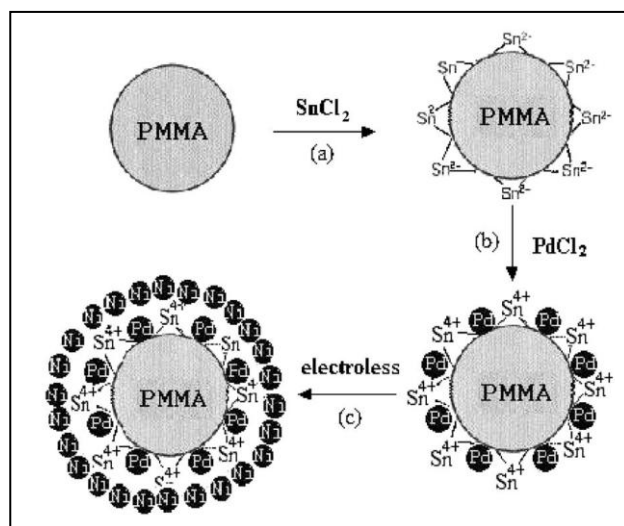


Figura 1.2 Diagrama esquemático de deposición autocatalítica (a) superficie tratada con una solución de cloruro estañoso (b) activada con cloruro de paladio (c) deposición autocatalítica de níquel^{1,14}.

Considerando ciertas precauciones sobre el metalizado podemos decir que para que se logre el cambio de estado líquido a sólido del depósito, se requiere cierto nivel de energía; esto debido a que se necesita energía para crear una nueva interfaz donde antes no existía, en el caso de la deposición autocatalítica la energía la proporciona el ión^{1,9}.

Si el gradiente de potencial de la reacción decrece de manera importante, la precipitación ocurrirá en cualquier lugar a lo largo de la solución, si esto ocurre, se dará una precipitación homogénea. Cuando la precipitación se da sólo en una parte de la superficie se le conoce como precipitación heterogénea, las razones para que ocurra pueden ser una reducción del gradiente de potencial o que la energía de activación necesaria sea grande.

Si el gradiente de potencial es pequeño pudiera no haber suficiente energía disponible para formar una superficie nueva, por lo tanto, el proceso de precipitación sería inhibido o retardado. Si hay una superficie sólida disponible, la cantidad de energía requerida para producir una nueva superficie será considerablemente menor conforme la cantidad que se necesite ser creada. Con esto, la precipitación puede ocurrir y se dice que es heterogénea.

Para ayudar a disminuir el gradiente de potencial (o disminuir la energía de activación) y llegar a una nucleación heterogénea, se utilizan agentes complejantes e inhibidores. Los agentes complejantes actúan

como proveedores de algunos cuantos iones necesarios para la reacción. Como la cantidad de iones es reducida, la reacción es más lenta. Los inhibidores también retardan la reacción pero de manera distinta, estos bloquean la reacción. En el caso de bloquear por completo la reacción los agentes son llamados catalizadores negativos, si el bloqueo es sólo parcial se les conoce como inhibidores.

Cuando el gradiente de potencial es pequeño, la solución puede permanecer por mucho tiempo sin que nada ocurra, a esto se le conoce como estado metaestable. Sin embargo, cuando es demasiado pequeño o la energía para activar se vuelve muy grande, ni la presencia de una superficie sólida podrá causar la creación de una nueva interfaz. El uso de un catalizador limita la reacción a la superficie de interés, sólo de esta manera podemos depositar una capa de metal donde queramos.

Durante la catálisis, es necesario que la precipitación de material se haga de manera continua, ya que de no hacerlo así, sólo se depositaría una capa muy delgada de níquel y el proceso acabaría. Con la autocatálisis se desea que los átomos de níquel sean los catalizadores de la reacción para que ésta siga una vez iniciada, depositando capa tras capa hasta alcanzar el grosor de capa deseado.

Es de vital importancia evitar la presencia de contaminantes, ya que estas partículas pueden ser precipitadas, y de esta forma empezar a crecer hasta que todo el níquel del baño sea usado. A este hecho se le conoce como descomposición autocatalítica. Para evitar la descomposición se deben cuidar las condiciones del baño y agregar agentes complejantes. Dichos agentes tienen una doble función, principalmente para servir como ligadura con los iones de níquel y como sustancia de amortiguamiento. Inicialmente forman compuestos con níquel, de esta forma, reducen la concentración de iones de níquel libres, esto estabiliza la solución e inhibe la producción de precipitados de níquel-fósforo. Mientras haya mayor concentración de agentes complejantes menor será la velocidad de deposición^{1.15}.

Otra precaución muy importante es evitar sobrecalentar la solución ya que las altas temperaturas proveen de mayor energía a los átomos y moléculas relacionados.

Una reacción que no comience por sí misma, indica que será necesaria la presencia de un catalizador en la superficie para que la reacción se lleve a cabo y que la adhesión del precipitado en la superficie sea adecuada.

Por tanto, los elementos presentes en la deposición son: un solvente (agua), sal metálica soluble que provea el metal a depositar, agente reductor, agente complejante y/o inhibidores de reacción, un agente de transición para control del pH, y los agentes necesarios para modificar la forma del depósito^{1.16}.

Desde el punto de vista de la química elemental, la deposición autocatalítica (electroless) consiste en una reacción REDOX entre iones metálicos (usualmente iones de $\text{Ni}^{(+2)}$ o $\text{Cu}^{(+2)}$ y un reductor fuerte: hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) para $\text{Ni}^{(+2)}$ y formaldehído para iones de $\text{Cu}^{(+2)}$. El oxidante y el reductor

están presentes con otros químicos en la misma solución (baño de recubrimiento) en estado metaestable. La reacción REDOX (reducción de los iones metálicos y oxidación de otros elementos) inicia con la presencia de un catalizador que usualmente es el paladio. El paladio, en su estado de oxidación cero, es un catalizador “universal” usado para iniciar muchas de las reacciones durante la deposición autocatalítica de varios metales; por lo tanto juega un papel fundamental en este proceso. Para metalizar un sustrato aislado por medio de esta técnica, es suficiente depositar semillas de Paladio en la superficie para iniciar la reacción REDOX^{1.10}.

Después de preparar la pieza con metalizados autocatalíticos, es práctica común proceder a incrementar el grosor de la capa con recubrimientos electrolíticos, pues el autocatalítico solo sirve de preparación previa, además de que sería muy costoso por el tiempo de deposición que se lleva a cabo, como ya se había mencionado. En la figura 1.3 se presenta un diagrama representativo de las modificaciones que va teniendo la pieza a metalizar durante todo el proceso de recubrimiento tanto autocatalítico como electrolítico^{1.17}, mientras en la tabla 1.1 se hace una comparación de la manera en cómo se deposita el metal tanto autocatalítica como electrolíticamente^{1.18}.

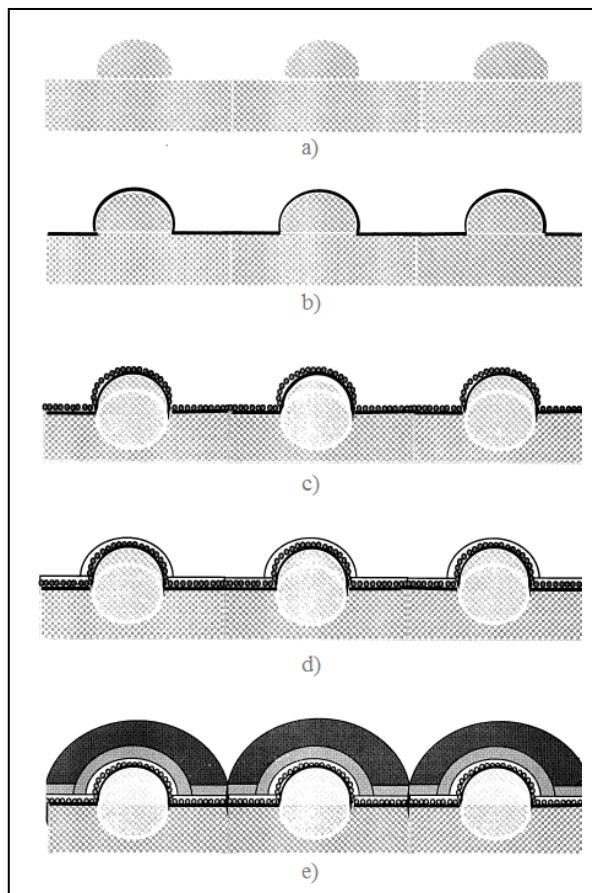


Figura 1.3. Esquema de obtención de recubrimiento electrolítico de níquel; a) superficie sin tratar b) superficie acondicionada c) superficie nucleada d) deposición autocatalítica e) superficie con electrodeposición^{1.17}.

Propiedades	Deposición autocatalítica	Electrodeposición
Catalizador	Agente reductor [RA] y propiedad autocatalítica del metal depositado	Corriente CD
Reacción catódica	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	$M^{n+} + RA^{-} \rightarrow M$
Reacción anódica	$M - ne^{-} \rightarrow M^{n+}$	$RA - ne^{-} \rightarrow [RA]_{\text{Forma oxidada}}$
Reacción conjunta	$M_{\text{ánodo}} \rightarrow M_{\text{cátodo}}$	$Mn^{+} + RA \rightarrow M + [RA]_{\text{Forma oxidada}}$
Posición del ánodo	Ánodo	Pieza de trabajo
Posición del cátodo	Pieza de trabajo	Pieza de trabajo

Tabla 1.1 Esquema comparativo entre deposición autocatalítica y electrodeposición^{1,18}.

En el ABS, mediante los ácidos crómico-sulfúrico o bien una mezcla de ácidos crómico-sulfúrico-fosfórico se consigue disolver y oxidar la fase constituida por caucho presente en forma de esferas, eliminándola así de la superficie, con ello, se origina una estructura con muchas cavidades de tipo caverna, que hacen posible un anclaje mecánico de la posterior capa metálica. Durante mucho tiempo se discutió el tipo de esta unión, defendiéndose primeramente la tesis de que existían poderosas fuerzas de enlace químico. Sin embargo, otros ensayos han demostrado que se trata de una adherencia mecánica, comparable con la unión obtenida con los botones a presión. Por ello, se habla de la llamada teoría del botón a presión^{1,7}.

Mediciones exactas de la adherencia de las capas precipitadas sobre plástico ABS proporcionan valores de 2 a 10 kN/25 mm, que son suficientes, incluso para elevadas exigencias^{1,7}. Estos valores se controlan bajo condiciones determinadas en la prueba de temperatura alternante; ni siquiera este duro ensayo reduce en forma notable la adherencia. Otros ensayos y resultados de producción confirman que los plásticos ABS correctamente revestidos presentan una perfecta adherencia del metal y corresponden correctamente a las condiciones de la prueba de temperatura alternante. Diversas empresas europeas han sacado al mercado diferentes tipos de ABS cuyas propiedades apenas difieren entre sí y están especialmente ajustadas a las exigencias y condiciones del metalizado.

Además de los plásticos ABS, que destacan por su elevada estabilidad de forma al calor, favorable técnica de elaboración, aptitud para la aplicación de capas con buena adherencia, buena resistencia a la corrosión, etc., se ha practicado metalizar otros plásticos tanto termoplásticos como termofijos por razones de economía y/o propiedades que no se presentan en el ABS. En primera instancia, podemos ver que el polipropileno adquiere especial importancia por ser un material “comodity”, de fácil inyección y

económico, aunque sus propiedades son inferiores a las del ABS^{1.19} pues presenta una estabilidad de forma ante el calor menor que la del ABS, su precio es considerablemente más bajo, aportando propiedades dieléctricas mucho mejores y una mayor estabilidad química.

El tratamiento previo (ataque químico) es por el contrario algo más difícil para este material, pues las temperaturas de este paso se sitúan alrededor de 70° C para metalizarlo, temperatura de difícil estabilidad dado que su temperatura de transición vítrea están por debajo de los cero grados centígrados^{1.20}, además la aplicación de cobre sobre polipropileno resulta particularmente problemática, ya que en el transcurso del tiempo se produce una descomposición química cuando el polipropileno se encuentra en contacto con cobre. También se han discutido mucho los resultados de los ensayos de adherencia, mientras que en ocasiones se consiguen mayores adherencias que en los plásticos ABS, otros resultan muy inferiores^{1.20}.

Parecía lógico controlar para todos los plásticos económicos la posibilidad de aplicarles una capa metálica con buena adherencia; sin embargo, esto resultó muy difícil ya que el comportamiento de los plásticos es muy diverso según su composición química, estequiometría y naturaleza estructural^{1.7}.

Según Suchentrunk^{1.7}, aunque el ABS es el mejor plástico metalizable, sus propiedades no son del todo tan buenas para aplicaciones exigentes, como al principio se comentó, altas temperaturas, estabilidad dimensional, procesabilidad, etc. Sin embargo, según Suchentrunk^{1.7}, solo el 5% de los plásticos que no son ABS, se emplean comercialmente para ser recubiertos, por tanto no ha habido estudios profundos en desarrollar los procedimientos adecuados para cada tipo de material; y aunque las compañías han desarrollado sus propias metodologías, no han sido publicadas en la literatura, es por ello que el autor se dio a la tarea de recopilar algunas patentes que ayudaran al lector a comprender el proceso de metalizado sin ABS, teniendo en cuenta claramente que las patentes no son el mejor testimonio para poder llevar a cabo un metalizado científicamente adecuado, sobre todo con pocas posibilidades de reproducibilidad. El mismo autor indica que lo difícil de la reproducibilidad no radica únicamente en el proceso del metalizado en sí, sino en más variables importantes como es el proceso de fabricación del polímero; es decir, los parámetros de inyección que intervienen durante su fabricación.

Entre los plásticos que el autor (1.7) encontró para metalizarse que están en varias patentes son: el PPO (Poli Óxido de Fenileno), PPO modificado, epóxicos, PI (poliimida), PA (poliamidas), PSU (polisulfona), poliéter imidas, PTFE (politetrafluoretilenos), PVC (cloruro de polivinilo), PMMA (Polimetil metacrilato) y de la familia de los poliésteres: el PC (policarbonato), PET (tereftalato de polietileno) y PBT (tereftalato de polibutileno).

Otros autores como Domenech et al.^{1.2}, Charbonnier et al.^{1.10, 1.21}, H. Horn^{1.22}, H. E. Lugscheider et al.^{1.23}, Guo et al.^{1.24}, entre otros, se han dedicado a estudiar parámetros aislados del proceso de metalizado en

plásticos; aunque son pocos los autores que han hecho publicaciones al respecto, la mayoría de ellos utiliza los parámetros aplicables al ABS como eje de partida del tratamiento que aplican a otros plásticos para después modificar el/los parámetro(s) de interés. Por ejemplo, Domenech et al.^{1,2}, empleó la modificación del ataque químico que normalmente usa trióxido de cromo, con otro ácido no tóxico como el ácido nítrico con KMnO_4 , aplicado en películas de PET, él estudió el efecto de la bi-orientación de la película y el grado de cristalinidad de la capa depositada; mientras Charbonnier et al.^{1.10, 1.21}, han trabajado en tratar de reducir al cloruro de paladio, sin pasar por la aplicación de compuestos con estaño, lo hacen mediante la aplicación de plasma, y atmósferas inertes, para después reducir el Pd_2 a Pd_0 , que, además de servir como puente de sensibilización para la aceptación del recubrimiento metálico, sirva para dejar la superficie preparada para recibir a la capa metálica con ayuda de una inmersión previa en H_2PO_2 . Esto lo aplicaron en sustratos de polieterimida (PI), policarbonato (PC), polipropileno (PP), politetrafluoroetileno (PTFE), plobutileno de tereftalato, (PBT) y polímero de cristal líquido (LPC), aunque el artículo marca que se usaron esos materiales, los resultados que reporta solo se refieren al PI.

H. Horn^{1.22}, trató de mejorar la adhesión en los PBT's mediante la aplicación de rayos laser para poder dar mayor profundidad a la preparación del sustrato antes de ser metalizado, sus resultados fueron muy alentadores, aunque este proceso únicamente se ha referido a aplicaciones selectivas, es decir, preparaciones en una pequeña área del sustrato.

H. E. Lugscheider et al.^{1.23} muestran haber trabajado con mejoras en la adhesión de sustratos como la poliamida (PA), y que esto es aplicable tanto al PBT como al PC, además de reducir la generación de partículas y determinar la micro-estructura obtenida del metalizado, el método novedoso que emplearon fue mediante la aplicación de magnetrones, tubos electrónicos de forma cilíndrica en el que los electrones producidos por un cátodo caliente en el eje son acelerados por un campo eléctrico radial y a la vez sometidos a la acción de un campo magnético axial, generándose microondas para realizar el rociado de iones metálicos. (Sus siglas en inglés son MSIP, magnetron sputter ion plating)

Guo et al.^{1.24}, hicieron la síntesis del PMMA como coloides de partículas magnéticas en forma de esferas para poder añadirles nanopartículas metálicas como recubrimiento para la aplicación en electrónica, medios magnéticos de grabación, ferrofluidos, refrigeración y biomedicina. Básicamente, ellos utilizaron los pasos del metalizado para esta aplicación, combinado con la síntesis del PMMA.

Como puede apreciarse, lo dicho por 1.7 ha sido comprobado con los trabajos realizados por otros autores respecto a la poca investigación y poca información que existe sobre plásticos que no son ABS.

En cuanto a las técnicas de metalizado, en años recientes la tendencia acerca de la metalización de plásticos se ha dirigido hacia la utilización de alto vacío enfocado a establecer un control más estricto

sobre el espesor de las capas usando un recubrimiento por medio de emisión de interferencia electromagnética, láseres, deposición por plasma, etc. Sin embargo, esas técnicas aún siguen siendo costosas y poco prácticas para una producción masiva, por lo que el proceso autocatalítico sigue siendo el de mayor demanda^{1.7}. Autores como Teixeira et al, han investigado la posibilidad de usar baños que no contengan trióxido de cromo dada su nocividad, incluso H. Kupfer, et al^{1.25}, han trabajado en este mismo sentido con plásticos como PPS, PES, LCP, PA4,6, polímeros de ingeniería de alta resistencia térmica que han requerido del metalizado, aplicando las bondades de los procesos por plasma para pre-acondicionar las superficies e incluso metalizarlos comprobando que se disminuye la contaminación del típico proceso del metalizado; aunque ellos, en sus trabajos, han combinado éste proceso con el de inmersión química para asegurar la buena adhesión.

Ahora bien, como se mencionó anteriormente, se ha visto que el eje de partida para un metalizado es sobre el ABS, por lo que a continuación daré las características principales de metalizar un ABS, de acuerdo a las referencias encontradas:

Según 1.7, el primer paso para todo buen metalizado es la limpieza, la cual se puede realizar con detergentes acuosos, y algunas veces ultrasonido, luego, el sustrato debe acondicionarse para facilitar la adhesión del recubrimiento metálico, el ABS y las aleaciones PC/ABS, se acondicionan por medio de ataques químicos de mezclas de ácido sulfúrico con crómico, luego la superficie atacada se activa con depósitos de capas de metal noble para la catálisis, estas capas contienen núcleos altamente activos de paladio, platino o plata, y en algunos casos se llega a emplear oro o cobre; esta capa inicia y acelera la deposición reductiva del metal proveniente de la solución química (de oro, plata, níquel, cobalto estaño, etc.). En este sentido, el paladio es el que ha presentado mejores características de activación que el resto de los elementos nobles mencionados, cabe aclarar que el uso de los metales nobles es necesario para evitar capas de óxidos que pudieran provenir de cualquiera de los otros metales. El siguiente paso es la metalización química a través de un proceso de inmersión en soluciones estables, para finalizar con la electrodeposición.

Como el ataque químico es el paso más importante para asegurar la buena adherencia con el metal, se ha probado que las mezclas de 375g/l de trióxido de cromo cono 375 gr/l de ácido sulfúrico en un litro de agua de-ionizada han sido las mezclas efectivas para los ABS y sus combinaciones. En este sentido, no hay que olvidar las múltiples investigaciones que se han realizado para su mejora y que se han descrito en párrafos anteriores.

En cuanto a la activación, esta se ha realizado por dos caminos, ya sea por reducción química de una reducción salina, o por precipitación de una solución coloidal. Para el primer caso, la reducción se lleva a

cabo por la reacción de compuestos bivalentes de estaño, mientras que la precipitación de las soluciones coloidales se debe a la destrucción del coloide de un oxi-hidrato de estaño. El paladio se forma por la reducción del cloruro de paladio y cloruro de estaño, donde la concentración de PdCl_2 , es de 100 mg/l.

Una vez realizada la activación se procede al enjuague de la pieza por medio de soluciones acuosas alcalinas con el propósito de eliminar los oxi-hidratos de estaño producto de la reducción, y así dejar expuesto únicamente al paladio. Posterior a ello, se procede a la inmersión en la solución para el metalizado autocatalítico. Los baños utilizados para metalizar han sido de cobre y níquel principalmente, siendo los de níquel los más estables en comparación con los de cobre¹⁻¹⁸, su composición química típica es 30 g/l de sulfato de níquel, 100 g/l de citrato de sodio, 50 g/l de ácido clorhídrico, 10 g/l de fosfato de sodio. El metalizado electrolítico se lleva a cabo con un previo tratamiento en ácido sulfúrico al 5% para ayudar al anclaje de éste, con 200-300 g/l de sulfato de níquel, 60-100 g/l de cloruro de níquel y 30-40 g/l de ácido bórico.

Desde los 60's, se ha querido metalizar a la par del ABS el polipropileno por ser un plástico de alta producción, económico y fácil de moldear, aun sabiendo que este material no presenta la misma morfología del ABS; es decir, no tiene partes cauchosas (sin butadieno) donde hay mayor anclaje de la superficie, siendo un material semicristalino, compuesto de partes amorfas y cristalinas; sin embargo, los pasos para metalizar al polipropileno, a la par de los de ABS, fueron estudiados, comenzando por hacer modificaciones sobre la superficie con dióxidos de titanio o talco. Posteriormente se descubrieron los ataques adecuados para este material, haciéndose notar que las regiones amorfas son las afectadas por el ataque químico previo al metalizado. El ataque químico se lleva a cabo en dos etapas, la primera tiene una composición química de : 30 g/l de ácido crómico, 160 ml de agua, 475 ml de ácido ortofosfórico y 365 ml de ácido sulfúrico concentrado, la que ayuda a la actividad de trióxido de cromo durante el segundo ataque, que es de composición química igual al del ABS.

Los demás pasos del metalizado de polipropileno son los mismos que los usados para ABS, aunque en la activación se aplica un proceso doble para asegurar la absorción del paladio.

En el caso de las poliamidas, éstas no se pueden atacar con la mezcla de ácido sulfúrico-crómico, pues este material es muy sensible a los ácidos, por tal motivo, se debe buscar una alternativa con sales de calcio y aluminio, seguidos de la activación con cloruro de paladio y un tratamiento intermedio para después pasar al paso del metalizado. Cuando las poliamidas se refuerzan con fibras ó cerámicos reducen el coeficiente de expansión térmica durante la etapa de inyección, lo que ayuda a las piezas metalizadas cuando se someten a ciclos térmicos durante su servicio.

La familia de los fluorados se caracteriza por ser insoluble en solventes comunes, por lo que se ha encontrado que el ataque efectivo para esta familia es el uso de sodio en amonía líquida, enjuagándose en alcoholes etílicos o metílicos diluidos en agua, los demás pasos son similares a los del ABS.

Como puede verse, el paso que varía con los polímeros es el ataque químico, y es aquí donde muchos autores han hecho sus investigaciones para mejorar la adherencia, mejorar el ambiente al tratar de sustituir el tricromo e incluso tratar de utilizar otro metal lejos del paladio para la activación.

De otros polímeros que se han tratado de metalizar se encuentran, el polietileno, el cual se ataca con ácido sulfúrico, el cloruro de polivinilo, PVC, cuyo ataque se debe a la presencia de solventes orgánicos, el polimetil-metacrilato (PMMA) que se ataca con acetato de metil glicol o solventes orgánicos como la acetona para después ser tratado con trióxido de azúfre gaseoso con el fin de llevar a cabo una neutralización usando amonía o formaldehido y así asegurar una mejor adhesión. El policarbonato se puede atacar con solventes de dimetilformamida o con dicloroacetona, dicloropropanol o ácido dicloro acético.

Para la familia de los poliésteres se recomienda que el pretratamiento se lleve a cabo en dos etapas, la primera usando soluciones alcalinas y la segunda aplicando un ataque de ácido fosfórico. Algunas patentes han demostrado que estos polímeros reaccionan mejor al metalizado si se les agrega carbonato de calcio y no descartan la posibilidad de mejorar la adherencia con otras cargas incluyendo las minerales.

Aunque se han descrito algunas composiciones para aplicarlas en el ataque de varios polímeros, queda abierto el campo de investigación de cada caso en particular, teniendo como variables, además de la composición química del plástico, su morfología y la diversidad de refuerzos que pudieran intervenir en el material a metalizar. Aunque los pasos del metalizado pudieran estar dados de manera general, las condiciones para metalizar son diversas como se ha mencionado y en este sentido también se tiene una gran influencia de los parámetros del proceso de inyección como algunos autores^{1.7, 1.8} ya lo han mencionado; pues las variantes del proceso, donde se emplean desmoldantes que son nocivos para el metalizado o los factores de velocidad de enfriamiento de la pieza donde se concentran los esfuerzos en el material son parámetros a considerar para el empleo de los metalizados.

Ahora bien, para aplicaciones donde existen demandas de alto rendimiento mecánico, buena estabilidad dimensional, buenas propiedades eléctricas, térmicas y resistencia a diversas condiciones ambientales y de buena procesabilidad^{1.26}, el ABS, a pesar de que es un buen plástico de ingeniería, deja de cumplir con expectativas tan altas como las que pudieran tener otros polímeros. En este sentido, el tereftalato de polibutileno^{1.29} (PBT) presenta mejores características que el ABS, motivo por el cual este trabajo se ha desarrollado. Este polímero es un termoplástico semicristalino de la familia de los poliésteres, el cual se

cristaliza a muy rápida velocidad. Se utiliza con mucho éxito en el proceso de inyección para la fabricación de componentes de gran resistencia y buena estabilidad dimensional utilizados en componentes automotrices^{1,26}, donde la carga mineral cobra importancia para una buena rigidez y control de su densidad.

1.2 Definición del problema

Por lo antes descrito, este trabajo presenta el estudio del metalizado de un plástico diferente al ABS, como caso particular del PBT, describiendo las características de este último, su proceso de manufactura, los pasos a seguir durante el metalizado y el análisis de los resultados obtenidos durante la fase experimental, haciendo énfasis en la adherencia entre el sustrato y la capa metálica. Este material, poco estudiado en el ámbito del metalizado ha surgido por la necesidad de la industria automotriz y la de los electrodomésticos, como un material de alto rendimiento que cumpla con las exigencia que las propias industrias lo demarcan; esto es, el tener un material de ingeniería rígido, que soporte diversas condiciones ambientales, incluyendo condiciones alternantes de calor, y que además se pueda controlar su densidad, hacen de éste material un candidato susceptible a estudiar.

En lo investigado hasta ahora, el PBT con carga mineral no se ha reportado en la literatura. Aunque ha habido investigaciones de algunos integrantes de esta familia, no ha habido algo concreto al respecto, por ello, en este trabajo se desea llegar a alcanzar un conocimiento de los plásticos con carga metalizables que puedan contribuir a la dispersa información que se tiene al respecto. El hecho de que se realice una investigación de esta índole, significa una aportación del comportamiento de este material ante diversidad de pruebas para caracterizarlo, la aportación de este trabajo puede ser aplicable a algunos de los integrantes de esta familia de polímeros.

Hoy en día muchos plásticos han sido recubiertos, de entre ellos destacan: ABS (Acrilonitrilo butadieno estireno), PPO (Poli Óxido de Fenileno), PPO modificado, epóxidos, PI (polimida), PA (poliamidas), PSU (polisulfono), poliéter imidas, polipropilenos, etc.

Las propiedades de los plásticos recubiertos están determinadas por las características de adhesividad entre los componentes, ya que la formación de una capa metálica en los plásticos depende de la interacción de frontera entre los dos componentes^{1,27}.

En la actualidad hay muy poca información referente al estudio de la familia de los poliésteres, donde se encuentra el PBT, entre los autores que han trabajado estos materiales están S.C Domenetch et al quienes estudian el PET y se enfocaron mucho a la adherencia del material, Charbonier et al trataron de implementar el uso de deposiciones para eliminar el uso de paladio en poliésteres como el PBT y PC

además de probar en el PPS, PP, PTFE y LCP; H. Horn et al, implementaron el uso de láser para formar microcavidades en el PBT; E. Luncheider et al, estudiaron deposición de aluminio sobre PBT y PC con técnicas de vaporización, y algo similar hicieron Riester M. et al con deposiciones de nitruro de titanio. Como se puede observar en las investigaciones realizadas, el estudio de los materiales PBT ha sido limitado e incluso, los materiales utilizados han sido materiales vírgenes; sin presencia de refuerzos, por lo que en este trabajo se busca obtener un metalizado que pueda adherirse considerando que el material contiene partículas metálicas. La utilización de este material pudiera disminuir los costos de producción y mejorar sus características físicas, mecánicas y térmicas, en comparación con el ABS, ya que como se mencionó, el ABS tiende a fallar con premura cuando se aplican ciclos térmicos altos, o pruebas dieléctricas severas.

1.3 Objetivos generales

- Desarrollar un proceso de metalizado vía autocatalítica para recubrir de una capa metálica de níquel al tereftalato de polibutileno (PBT), tomando en cuenta sus características estructurales, composición química y parámetros de proceso.
- Determinar los parámetros óptimos del proceso de inyección para fabricar piezas de plástico que puedan ser recubiertas con níquel.
- Estudiar los efectos en la superficie del PBT del proceso de metalizado mediante la utilización de técnicas pertinentes para el estudio de materiales.

1.4 Objetivos específicos

- Investigar los procesos autocatalíticos que existen para el recubrimiento metálico de los plásticos.
- Determinar las condiciones de la puesta en marcha de un proceso de inyección para un material y un molde no probado con anterioridad.
- Caracterizar las piezas para dar a conocer las propiedades finales del material compuesto metal-polímero.

1.5 Hipótesis

Los materiales que han perdido agua durante su proceso de polimerización, generalmente tienden a absorberla cuando se encuentran en forma de pellets, si éstos se someten al medio ambiente, y desde luego, éstos absorben agua en medios acuosos. La familia de los poliésteres, a la que pertenece el material

en estudio, PBT, no es la excepción. Una vez formada la pieza en estudio, si durante el proceso de metalizado, el material se somete a un medio acuoso, a temperatura relativamente alta y a ácidos que aceleren el rompimiento superficial de las cadenas poliméricas, entonces habrá la posibilidad de que el PBT, pueda ser metalizable. Además, con ayuda de las zonas amorfas, se generarán cavidades en la superficie de un tamaño tal que pueda llevarse a cabo con éxito el proceso de metalización.

Referencias 1

- 1.1 **Hideo Honma**, “Plating technology for electronics packaging”, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 75–84, *Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University, 4834 Mutsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236 - 0032, Japan.* (A.1)
- 1.2 **S.C. Domenech, E. Lima Jr., V. Drago, J.C. De Lima, N.G. Borges Jr., A.O.V. Avila, V. Soldi**, “Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films”, *Applied Surface Science, Volume 220, Issues 1-4, 30 December 2003, Pages 238-250*
- 1.3 **Marlene Charbonnier, Maurice Romand, Yves Goepfert**, “Ni direct electroless metallization of polymers by a new palladium-free process”, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5028 – 5036.
- 1.4 **M. Charbonnier, M. Romand**, “Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process”, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23 (2003) 277–285.
- 1.5 **Luiz Alberto Cesar Teixeira, Marcela Costa Santini**, “Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths”, *Journal of Materials Processing Technology, Volume 170, Issues 1-2, 14 December 2005, Pages 37-41*
- 1.6 **ACERCAR**. Manual de Galvanotécnica, editado por la Unidad de Asistencia para la pequeña y mediana industria, 1997, Colombia.
- 1.7 **Suchentrunk, Richard**. Metallizing of Plastics – A Handbook of theory and practice. Ohio: ASM International, 1993
- 1.8 **Lowenheim, A. Frederick**. Modern Electroplating. Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
- 1.9 **Glenn O. Mallory**. Electroless plating: Fundamentals and Applications. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- 1.10 **Charbonnier, M; Romand, M; Goepfert, Y**. Palladium (+2) Reduction: A key step for the electroless Ni metallization of insulating substrates by a tin-free process. *Thin solid films*. Mayo 2006.
- 1.11 **A. Brenner**, GE: *Ridell, J. Res. Natl. Bur. Stand.* 27 (1946) 31
- 1.12 **S.L. Chow**, *Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1614.
- 1.13 **Liu, W. L.; Hsieh, S.H.** Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon. *Thin solid films*. Enero 2006.
- 1.14 **H. Guo, Z. P. Qin, J. Wei, and C. X. Qin**, Synthesis of Novel Magnetic Spheres by Electroless Ni Coating of Polymer Spheres. *Surface & Coating Technology*, article in press, accepted in April 2005.
- 1.15 **Durney, Lawrence**. Electroplating Engineering Handbook. Cuarta edición. Ed. Chapman & Hall. Cap 14, 1984.
- 1.16 **Kushner, J.** (1998). Electroplating Know How II. En *Electroless plating, vacuum & vapor plating, plating of non-conductors* (Vol. 14). California: Kushner Electroplating School
- 1.17 **L. Grigore**, “Metallic microstructures by electroplating on polymers : an alternative to LIGA technique,” *Mat. Sci. Eng. B-Solid*. B74, 299-303, 2000.

- 1.18 **Chepuri R.K. Rao y D.C. Trivedi.** Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews, Volume 249, Issues 5-6, March 2005, Pages 613-631.*
- 1.19 **Maspoch, M. Lluisa,** “Presentación curso Materiales plásticos”, Centre Català del Plàstic, 2007
- 1.20 **Shackelford, James F.** “Introduction to materials science for engineers”, 3ra ed. McMillan, 1992
- 1.21 **M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, F. Bessueille, M. Bouadi,** “Palladium (+2) reduction: A key step for the electroless Ni metallization of insulating substrates by a tin-free process”, *Thin Solid Films, Volume 515, Issue 4, 5 December 2006, Pages 1623-1633.*
- 1.22 **H. Horn, S. Beil, D.A. Wesner, R. Weichenhain, E.W. Kreutz,** “Excimer laser pretreatment and metallization of polymers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 151, Issues 1-4, 2 May 1999, Pages 279-284*
- 1.23 **E. Lugscheider, S. Ba`rwulf, C. Barimani, M. Riester, H. Hilgers,** “Magnetron-sputtered hard material coatings on thermoplastic polymers for clean room applications”, *Surface and Coatings Technology, Volumes 108-109, 10 October 1998, Pages 398-402*
- 1.24 **H. Guo, Z. P. Qin, J. Wei, and C. X. Qin,** Synthesis of Novel Magnetic Spheres by Electroless Ni Coating of Polymer Spheres. *Surface Coating Technology.*
- 1.25 **H. Kupfer, G. Hecht, R. Ostwald,** “Ecologically important metallization processes for high-performance polymers”, *Surface and Coatings Technology, Volume 112, Issues 1-3, February 1999, Pages 379-383*
- 1.26 **Thermoplastic process guide for Valox*** PBT Processing Guide from GE plastics
- 1.27 **Wm Canning Ltd,** The Canning Handbook on Electroplating. Wm Canning Ltd., (1978)
- 1.28 **Askeland Donald R.** “Ciencia e Ingeniería de los materiales”, 3ª Ed., Thomson International, 1998
- 1.29 **AENOR,** publicación técnica, Diccionario Tecnológico de plásticos, AENOR, 1993, España.
- 1.30 **Wiebusch, K, Ebneht, H. Kato K.** *Polymer*, 9, 417, 1968

CAPÍTULO 2

MARCO TEÓRICO

En aras de lo que se ha presentado en el capítulo anterior, en este capítulo se revisarán los parámetros necesarios para determinar los mecanismos que intervienen durante la metalización de un polímero; esto es, determinar cómo es que se desarrolla el metalizado por inmersión, pasando por el estudio de la adhesión entre el metal y el polímero, las características fundamentales de los polímeros y terminando con los efectos de los parámetros de inyección sobre el metalizado.

En principio, se considera al metalizado de plásticos como un material compuesto del tipo laminar, donde las capas se apilan y se unen entre sí^{2.5}; para la generación de propiedades que originalmente no existían en cada elemento individual. Cuando se aplican cargas en los laminados, los esfuerzos resultantes en las láminas son proporcionales a sus módulos elásticos y de cortante respectivos, aunque los esfuerzos internos también se pueden desarrollar en direcciones en las que no esté aplicada la carga directa^{2.20}. Esos esfuerzos son el resultado de las contracciones o expansiones diferenciales de las láminas, los que causan esfuerzos cortantes que pueden romper el enlace de las superficies de contacto entre los dos materiales y causar la falla del compuesto.

Ma. Lluïsa MasPOCH en su presentación^{2.2}, indica que, en resumen, los compuestos, sean laminados o de cualquier otra índole, siempre presentarán la zona matricial, en este caso llamado sustrato, los elementos de refuerzo o cargas, en este caso capa metálica y la adherencia necesaria para que el compuesto responda a condiciones externas como resistencia, medio ambiente, consideraciones térmicas, dieléctricas, etc. de manera conjunta.

Suchentrunk^{2.8} señala que las propiedades de un plástico recubierto con metal se determinan definitivamente por las características de las uniones adhesivas entre los componentes, por ello, en la siguiente sección se presentarán los mecanismos que llevan a la adhesión de los componentes.

2.1 Teorías de adhesión

La formación de una capa de metal adherente al plástico, depende de la interacción entre los dos componentes. Primero, hay que considerar que los polímeros se clasifican de acuerdo a su comportamiento con la temperatura en termoplásticos y termoestables, seguidos de los polímeros de gran elasticidad llamados elastómeros. De acuerdo a su composición química existen polímeros y copolímeros, adicional a ello se pueden tener aleaciones de polímeros y refuerzos fibrados, particulados duros y blandos, sin olvidar que también se tiene la presencia de elementos aditivos, retardantes de flama,

plastificantes, colorantes, etc. Por ello, la morfología del polímero es raramente homogénea; en la mayoría de los casos existen como sistemas multifásicos con cambios abruptos de sus propiedades físicas en las regiones interfásicas. La figura 2.1 muestra las diferentes morfologías que pueden estar presentes en los polímeros.

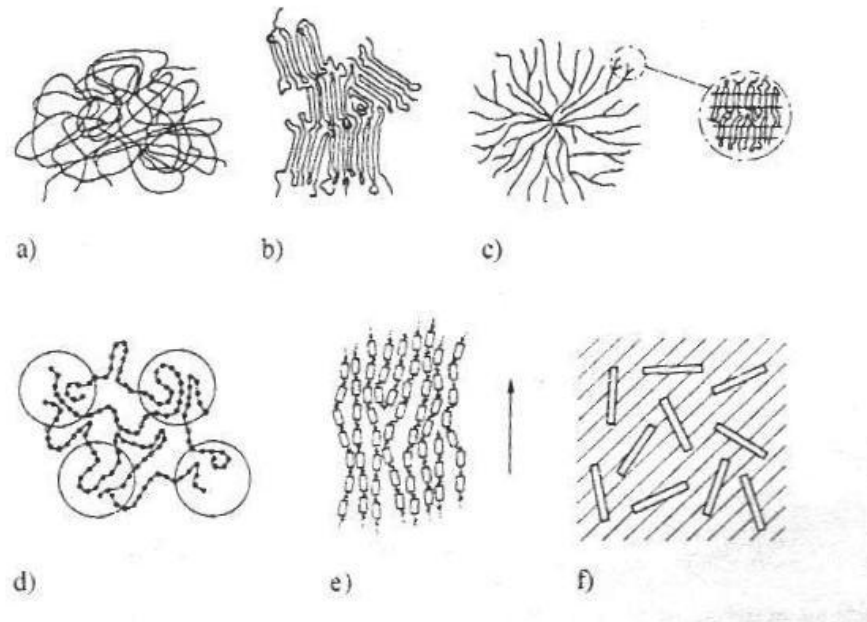


Fig. 2.1 Morfología de los polímeros. a) amorfo, b) parcialmente cristalinos, c) Esferulitas, d) copolímeros en bloque, e) polímero de cristal líquido, polímero reforzado^{2,8}

La importancia de conocer las características morfológicas de los polímeros radica en que las dimensiones del depósito metálico son de un orden de magnitud más pequeño que las discontinuidades morfológicas antes mencionadas, por lo que se puede suponer que la adhesión variará dependiendo de la fase polimérica que esté en contacto particular con el metal.

También la adhesión dependerá de la distancia entre los dos materiales que interactúan, pues las fuerzas intermoleculares actúan en distancias del orden de 0.1 a 0.5 nm. Si estas son de naturaleza química, el intervalo de energía resultante será desde 40 hasta 800 kJ/mol, si únicamente se tiene la presencia de fuerzas de Van der Waals, la energía se limita a menos de 40 kJ/mol.

Se espera que si existe la presencia de uniones químicas y además de interacciones moleculares a distancias cortas la adhesión sea buena, pero si hay ausencia de uniones químicas, como se ha establecido en varios artículos de la literatura, se puede alcanzar una buena adhesión con la presencia de varios puntos

de contacto; por lo que la geometría de la superficie es otro de los parámetros principales que tiene influencia para determinar la calidad en la adhesión.

Adhesión por anclaje mecánico

El modelo del anclaje mecánico se basa en la suposición que la fase metálica se engancha mecánicamente dentro de una fase polimérica. Sin embargo, una condición para la validación de este modelo es que la fase metálica penetre completamente dentro de las cavidades del polímero, de lo contrario al no llenarse éstas la adhesión fallará pues no solo se disminuye el área de contacto sino que se ocasiona un concentrador de esfuerzos intrínseco. Esto se ha comprobado con éxito cuando se metalizó el ABS ya que durante el paso de ataque, el caucho presente en el polímero se elimina dejando una cavidad suficientemente formada para aceptar a los depósitos metálicos. En la figura 2.2 se puede observar un esquema representativo de lo que pudiera ser una adhesión con calidad. La calidad de la adhesión depende del número de cavidades y de su geometría, especialmente de la profundidad, de su radio y el ángulo formado con la interface.

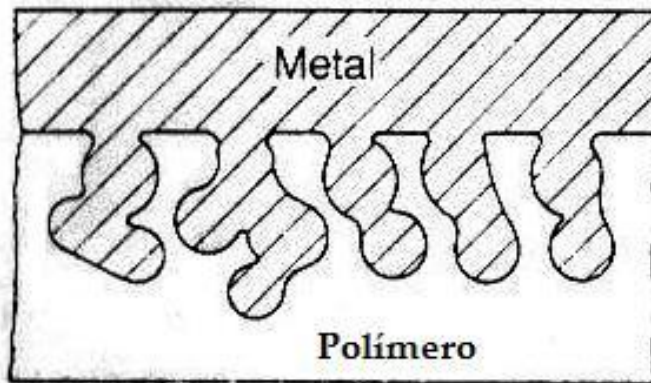


Fig. 2.2 Esquema representativo de cavidades ideales para el metalizado

En general, la unión mecánica es de baja energía si se le compara con una unión química^{2,21}, esto se ha demostrado en varias ocasiones tanto en el metalizado de los polímeros como en otro tipo de compuestos, fibrados, particulados, tipo sándwich, etc., donde la rugosidad ha jugado un papel importante.

Capacidad de mojado

Es la habilidad que un líquido tiene para dispersarse en la superficie de un sólido^{2,21}; en otras palabras, es el fenómeno de la formación de la frontera entre un líquido y un sólido^{2,8}, éste se mide a través del ángulo de contacto que se pueda observar cuando una gota se deposita en la superficie de un sólido. En la figura 2.3 se muestran los valores máximos y mínimos que pueda tener el ángulo de contacto así como también una medición intermedia.

Este fenómeno es importante durante el metalizado del plástico ya que, durante este proceso, existirá esta frontera entre el baño metálico y el sólido polimérico; la adhesión dependerá de la energía de superficie de los materiales para los cuales la tensión superficial se puede medir directamente. Desde el punto de vista termodinámico, la tensión superficial γ de un material es la energía G o el trabajo W necesario, bajo condiciones isotérmicas e isobáricas, para incrementar reversiblemente la superficie del material por unidad de área (bajo su propia presión de vapor). Esto es:

$$\gamma = \left(\frac{\delta G}{\delta A} \right) = \left(\frac{\delta W_{rev}}{\delta A} \right)$$

Para separar reversiblemente las dos fases condensadas en contacto, la energía que se requiere es: $W_a = \gamma_1 + \gamma_2 - \gamma_{21}$, donde:

W_a = energía de adhesión, γ_1 = Tensión superficial de la fase 1, γ_2 = Tensión superficial de la fase 2, γ_{21} = Tensión interfacial

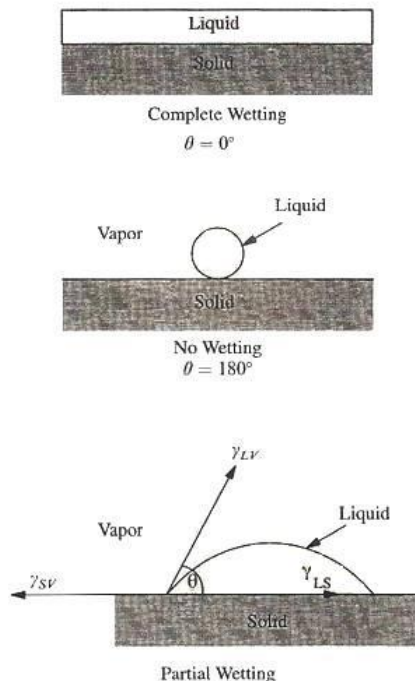


Fig. 2.3 Diversos ángulos de contacto que pueden obtenerse para medir la capacidad de mojado en la frontera sólido-líquido^{2,21}.

Cuando ambas fases son idénticas: $\gamma_{21}=0$; estos es $\gamma_1 = \gamma_2 = \gamma_i$, la energía de adhesión se convierte en energía de cohesión W_c y $W_a = 2\gamma_j = W_{cj}$. De esta manera se conoce la tensión superficial de ambas fases, siendo la tensión interfacial la que habilita la energía de adhesión. De acuerdo a la figura 2.3, las fuerzas en el punto de contacto de las tres fases presentes se determinan por la ecuación de Young:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \theta$$

donde:

γ_{sv} = tensión superficial del sólido en equilibrio con el vapor saturado del líquido

γ_{sl} = tensión superficial de frontera entre el líquido y el sólido

γ_{lv} = tensión superficial del líquido en equilibrio con su vapor saturado

De esta manera si $\theta=0$ ocurre un mojado completo, si $\theta=180^\circ$, no hay mojado, entre estos dos límites el grado de mojado dependerá del ángulo de contacto.

Ahora bien, las características de los polímeros tienen una relación importante con el ángulo de contacto cuando se trata de ver el mojado del sólido, ya que su composición química, su morfología, el método de manufactura y el tratamiento previo al metalizado, hacen que el ángulo de contacto tenga variaciones. Varios autores han investigado esto^{2,8}, coincidiendo en que la tensión superficial de una estructura cristalina es mayor que la de un material amorfo, por ende cuando aumenta la cristalinidad de un polímero causa un incremento en la tensión superficial, este caso se ha estudiado en el polietileno. Estos autores han determinado una relación entre la tensión superficial crítica γ_c y la temperatura de transición vítrea T_g del material como:

$$\gamma_c = (0.03RT_g - 1.5)(n \Phi^2/V_m^{0.71})$$

donde n es un número adimensional y V_m es el volumen molar.

La tensión superficial en una cadena polimérica principal también se ve influenciada por la tacticidad y la funcionalidad de la misma. Por otro lado, la tensión superficial crítica de un copolímero y de una aleación varían con la composición de cada parte, y se ha encontrado que por ejemplo, para un copolímero estático, existe una relación lineal entre la tensión superficial de los componentes γ_1 y γ_2 , o sea: $\gamma = x_1 \gamma_1 + x_2 \gamma_2$. X_i es la fracción molar. Los autores de esta ecuación, Shafrin y Zisman dicen que ésta no es aplicable para

copolímeros de bloque o ramificados pues la tensión superficial tiende a concentrarse en la capa superficial y de esta manera se disminuye la tensión superficial del sistema.

Ahora bien, los esfuerzos de tensión en un polímero causan cambios en la tensión superficial debido a los cambios en la orientación de la cadena polimérica, esta situación puede cambiar si el polímero es pretratado con solventes de tal manera que se modifiquen las propiedades de la superficie (aunque su penetración por este método es pequeña del orden de 10 nm a 100 μm); por ejemplo, para un copolímero ABS que se somete a tiempos prolongados de agua la componente polar de la tensión superficial; este cambio superficial es reversible si ahora se somete a tratamientos con solventes no polares, esto es se regresa a su estado original. En el polipropileno se aplican descargas de flamas rápidas (del orden de segundos) en presencia de agua u oxígeno para incrementar los términos polares de la tensión superficial.

Los procesos de manufactura también influyen en la tensión superficial, ya que un polímero que fue fundido y puesto en contacto con un molde metálico y expuesto a la atmósfera mostrará variaciones de tensión superficial. Así, las propiedades en la superficie del polímero primero se modifican de acuerdo a los requerimientos del subsiguiente proceso sea metalizado, impresión o pintado.

Por último, también la capacidad de mojar la superficie de un polímero puede verse influenciada por las irregularidades de la superficie ya que existen variedad de ángulos de contacto como se muestra en la figura 2.4

Generalmente, una superficie rugosa permite una mejor adhesión si el ángulo de mojado aparente está por debajo de los 90°, en caso contrario, para ángulos mayores de 90° aumentará la tensión superficial disminuyendo la adhesión. Cassie^{2,8} calculó el ángulo de mojado promedio de una superficie heterogénea como la suma de los ángulos de mojado de las zonas superficiales individuales tal que:

$$\cos\theta_c = \sum f_i \cos\theta_{0,i}$$

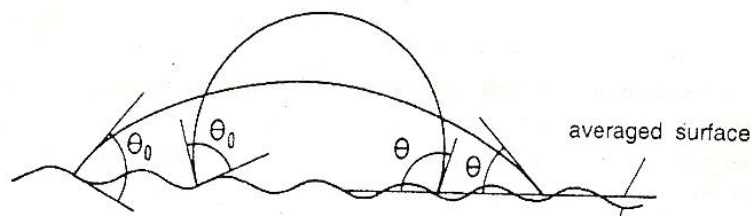


Fig. 2.4 Ángulos de contacto de acuerdo a las diversas rugosidades^{2,21}.

Adhesión debido a fuerzas electrostáticas

Cuando hay dos materiales diferentes en contacto, se puede establecer un fenómeno de transporte de manera electrostática hasta que se establece un equilibrio termodinámico. Esto ocurre por la difusión de cargas móviles o por el transporte de cargas de donadores de electrones hacia los que los aceptan, así es como se forma una doble capa en la frontera, la cual cuando está en equilibrio termodinámico obedece las mismas leyes de la doble capa que se presenta entre un metal y un electrolito.

De acuerdo a Deriagin^{2,24}, incluso una pequeña concentración de carga eléctrica puede contribuir decisivamente a la adhesión metal / polímero debido a la gran distancia sobre la cual las fuerzas electrostáticas actúan. En el proceso de metalización autocatalítica las fuerzas electrostáticas juegan un papel importante.

La teoría también describe una interrelación entre el polímero y los parámetros de la energía de superficie en la frontera, para ello sería necesario conocer la distribución de carga en la superficie, pero esto es difícil de medir de manera experimental, aunque se han realizado experimentos al respecto, éstos no han sido fácilmente reproducibles. Por tanto, el cálculo teórico para conocer la distribución de carga en una doble capa eléctrica es integrando todas las cargas, como si éste fuera un condensador. Es decir, su densidad de carga es igualada a la carga espacial por una profundidad d , esto es:

$$\sigma = \int_0^d (x) dx$$

Suponiendo una geometría bidimensional, la fuerza de atracción por unidad de área entre las capas del condensador se puede definir como:

$$f = \frac{e_0 E^2}{2} = \frac{e_0 U^2}{2d^2}$$

Donde: e_0 = constante dieléctrica absoluta

E = resistencia del campo eléctrico

U = diferencia de potencial

d = espacio entre las dos capas (distancia a través de la apertura de la adhesión)

La energía de descamación por unidad de área se relaciona a la carga en el condensador por la ecuación:

$$W = \frac{\sigma^2}{2\varepsilon_0\varepsilon_r}d$$

donde ε_r es la constante dieléctrica relativa al gas.

Así, se calcula la energía de adhesión bajo la suposición que la energía consumida por deformación viscoelástica y viscosa del material se puede despreciar; de esta manera, se llega a un buen acuerdo entre la energía calculada de adhesión con la energía determinada por la prueba de descapelamiento, según se reporta en la literatura^{2,23}.

Criterio de máxima adhesión

El criterio de máxima adhesión describe la resistencia máxima de una unión así como los cambios debidos a condiciones no cotidianas como son temperaturas extremas, acciones mecánicas, de radiación o químicas que afecten al plástico. Los parámetros que están involucrados en este campo son los termodinámicos referentes a energía de adhesión W_a , coeficiente de expansión λ_{12} , tensión interfacial γ_{sl} , tensión superficial crítica γ_c , y el parámetro de solubilidad $\delta^{5,8}$.

Las uniones adhesivas son efectivas si el mojado en la frontera interfacial es completo cuando se da el contacto molecular, de lo contrario la unión se debilita. Mientras se tenga un buen mojado, la resistencia a la fractura aumenta debido que existe una relación directa entre la energía de adhesión y la energía fraccional $Wu^{2,5}$, derivadas de 2 modelos: El modelo de defectos en la interface y el modelo de energía de fractura.

El modelo de defectos de interface dice que las uniones se mejoran si existe una propagación de la capacidad adhesiva en el sustrato y que ésta se puede calcular a través del coeficiente de propagación:

$$\lambda_{12}=2\Phi (\gamma_1\gamma_2)^{0.5} - 2\gamma_1$$

El incremento de este coeficiente mejorará la propagación.

Muchos autores establecen que la tensión interfacial es un parámetro determinante que define la resistencia de una unión, dado que el trabajo de adhesión se incrementa con la tensión superficial γ_s y γ_l cuando se disminuye la tensión interfacial γ_{sl} . Como el sustrato es el que se va a metalizar, γ_s ya está dado y la máxima adhesión se puede obtener desde la tensión interfacial del líquido correspondiente al trabajo máximo de adhesión.

En resumen, se puede decir que hay un gran número de parámetros de frontera que se pueden emplear como criterio para una adhesión óptima pero las relaciones entre los parámetros no son simples y a veces las contradicciones pueden ser notorias.

2.2 Metalizado autocatalítico

La deposición química de un metal, partiendo de una solución salina acuosa lleva consigo un mecanismo electroquímico del tipo REDOX^{2.19}, que, de acuerdo a los reportes analizados por Domenech et al^{2.22}, muestran que el proceso autocatalítico ocurre debido a la oxidación parcial del electrodo mientras el metal se reduce; es decir, existe una transferencia de electrones entre los elementos químicos.

La fuerza impulsora para esas reacciones crece debido a una diferencia de potencial que existe entre la solución metálica en contacto con la interfase y el potencial de equilibrio correspondiente a la mitad de las reacciones para el ánodo y la otra para el cátodo.

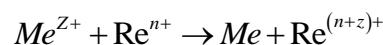
La forma más simple de un recubrimiento químico es la llamada reacción por desplazamiento del metal. Por ejemplo, cuando el zinc se sumerge en una solución de sulfato de cobre, los átomos del zinc, que es menos noble, se disuelven y son reemplazados espontáneamente por los átomos de cobre que vienen de la solución. Las dos reacciones que en este momento se presentan son:

Oxidación: $Zn^0 \rightarrow Zn^{+2} + 2e^-$, reacción anódica, $E^0 = 0.76 \text{ V}$

Reducción: $Cu^{+2} + 2e^- \rightarrow Cu^0$, reacción catódica, $E^0 = 0.34 \text{ V}$

Reacción total: $Zn^0 + Cu^{+2} \rightarrow Zn^{+2} + Cu^0$, $E^0 = 1.1 \text{ V}$

Visto de otra manera, los recubrimientos autocatalíticos se basan en la inmersión de una pieza en una solución acuosa, donde la separación del metal se efectúa por un agente reductor, contenido en la solución del recubrimiento, que actúa en la superficie catalíticamente activa, de la siguiente manera:



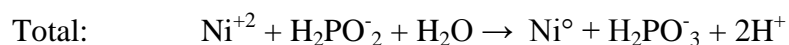
donde: n y z son enteros,

Me^{z+} es un ión metálico de carga positiva z, y

Re^{n+} un agente reductor con número de oxidación n.

La acción reductora ocurre solo en la superficie catalítica y una vez que la deposición se inicia, el metal que se deposita de manera subsecuente, se hace autocatalítico para que el depósito continúe^{2.9}. Sin embargo, Suchentrunk^{2.8} asegura que un recubrimiento autocatalítico es un proceso lento, no tan controlable como en la deposición electrolítica y más costoso debido a los reactivos químicos que se utilizan; si se requiere de espesores de entre 10-25 μm , el mejor camino será la aplicación de un proceso electrolítico.

Para que suceda un potencial REDOX en una solución química que contenga níquel, se necesita tener la presencia tanto de un agente reductor como de un oxidante para promoverlo, tal es el caso de la deposición química del níquel con hipofosfito, donde el REDOX se hace presente sin cambiar la masa del sustrato, como a veces sucede en los metales. Las reacciones son las siguientes:



Para preparar un baño autocatalítico, se necesita de la presencia de una fuente que proporcione los iones de níquel, un agente reductor, agentes complejantes disponibles, inhibidores y estabilizadores y una fuente de energía.

La **fuente que proporciona los iones de níquel**, por lo general es el sulfato de níquel^{2.19}, aunque para aplicaciones específicas también se han empleado sales de níquel como el cloruro de níquel o el acetato de níquel, su uso y propiedades son limitados.

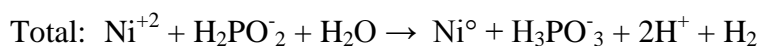
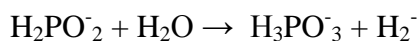
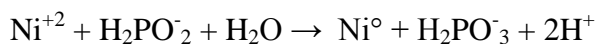
Los **agentes reductores** normalmente son cuatro, el hipofosfito de sodio, el borohidruro de sodio, el dimetilamina borano y la hidracina, en la tabla 2.1 se presenta una relación con sus respectivas composiciones y valores de pH de los cuatro agentes reductores según Mallory Glenn^{2.19}. Estructuralmente hablando, los cuatro agentes son similares, la diferencia principal radica en la cantidad de hidrógenos reactivos que puedan ayudar a la reducción del níquel. En general, la reducción del níquel siempre va acompañada de la evolución del hidrógeno, además de que la deposición siempre va acompañada de fósforo, boro o nitrógeno dependiendo del agente reductor utilizado.

Nickel Reducing Agents				
Reducing agent	Mol. wt.	Equiv. wt.	pH range	E ⁰ , volts
Sodium hypophosphite			4-6	0.499
NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	106	53	7-10	1.57
Sodium borohydride				
NaBH ₄	38	4.75	12-14	1.24
Dimethylamine borane				
(CH ₃) ₂ NHBH ₃	59	9.8	6-10	—
Hydrazine				
H ₂ NNH ₂	32	8.0	8-11	1.16

Tabla 2. 1 Agentes reductores para el niquelado autocatalítico^{2,19}.

Desarrollo del niquelado con hipofosfito

La deposición del níquel cuando se usa como reductor del hipofosfito puede verse a través de las siguientes ecuaciones:



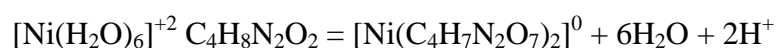
Como puede observarse en la ecuación total, el resultado es la generación de una aleación de níquel con fósforo presente y la velocidad de deposición del niquelado dependerá de la concentración de los reactivos, principalmente del hipofosfito.

Los **agentes complejantes** sirven como amortiguadores en la solución metalizadora pues evitan que el pH disminuya rápidamente, previenen la precipitación de sales de níquel, tales como sales básicas o fosfitos y reducen la concentración de iones de níquel libres. En la tabla 2.2 se muestran ejemplos comunes de agentes complejantes.

Ligands Commonly Used In Electroless Nickel Plating Baths				
Anion	Structure (acid)	No. of chelate rings	Ring size	pK ^a
<i>Monodentate</i>				
Acetate	CH ₃ COOH	0	—	1.5
Propionate	CH ₃ CH ₂ COOH	0	—	—
Succinate	HOOCCH ₂ CH ₂ COOH	0	—	2.2
<hr/>				
<i>Bidentate</i>				
Hydroxyacetate	HOCH ₂ COOH	1	5	—
α-Hydroxypropionate	CH ₃ CH(OH)COOH	1	5	2.5
Aminoacetate	NH ₂ CH ₂ COOH	1	5	6.1
Ethylenediamine	H ₂ NCH ₂ CH ₂ NH ₂	1	5	13.5
β-Aminopropionate	NH ₂ CH ₂ CH ₂ COOH	1	6	5.6
Malonate	HOOCCH ₂ COOH	1	6	4.2
Pyrophosphate	H ₂ O ₇ PO ₂ PO ₃ H ₂	1	6	5.3
<hr/>				
<i>Tridentate</i>				
Malate	HOOCCH ₂ CH(OH)COOH	2	5,6	3.4
<hr/>				
<i>Quadridentate</i>				
Citrate	HOOCCH ₂ (OH)C(COOH)COOH	2 ^b	5,6	6.9
<hr/>				
^a pK = -log K, where K is the stability constant for the nickel-ligand complex. ^b See text for explanation.				

Tabla 2.2 Ejemplos de agentes complejantes^{2,19}.

En presencia de los agentes complejantes, los iones de níquel interactúan y se unen con un número específico de moléculas de agua. Las moléculas de agua se orientan a través del dipolo negativo del oxígeno con el ión positivo del níquel. Como el níquel tiene dos números de coordinación, 4 y 6, se forman soluciones acuosas de sales inorgánicas simples, por ejemplo si se emplea el NiSO₄·6H₂O, éste contendrá al ión [Ni(H₂O)₆]⁺², que proporciona un color verde a la solución. Si las moléculas de aguas coordinadas al ión de níquel se reemplazan por otros iones o moléculas la estructura de coordinación cambia y la solución se torna azul; es decir, verde para el NiSO₄·6H₂O + 6NH₃ y azul para [Ni(H₂O)₆]⁺² + 6H₂O y ambos son equivalentes. De esta manera las propiedades químicas de los iones de níquel en las soluciones acuosas, el color, el potencial de reducción y la solubilidad se alteran cuando se combinan con los agentes complejos. La siguiente ecuación es un ejemplo típico de la separación del níquel de las soluciones acuosas:



Durante la separación del níquel normalmente se genera desprendimiento de hidrógeno, que a su vez ocasiona una descomposición del baño pues el volumen del hidrógeno aumenta creando precipitados con apariencia oscura dentro de la solución. Estos precipitados son partículas de níquel y dependiendo del agente reductor, habrá otros precipitados como fosfuros de níquel o boro. Por tanto, se necesita de **agentes estabilizadores** de la solución para ayudar a tener una reacción homogénea, los cuales deben ser compatibles químicamente con la solución, que no vayan a hacer perder al actividad catalítica y que si se utilizan más de dos estabilizadores, éstos no disminuyan su actividad entres sí. Afortunadamente los investigadores descubrieron la existencia de iones de hidroxil en la superficie de partículas sólidas de coloides presentes en la solución, las que causan una reducción localizada de iones de níquel sobre la superficie a metalizar a través de la reacción homogénea de: $Ni^{+2} + [H_2PO_2^-] + OH^- \rightarrow [HPO_3]^{-2} + H^+ + Ni^0 + \frac{1}{2} H_2$, la cual ayuda a tener una catálisis eficiente por la mayor área existente.

Los estabilizadores más efectivos se dividen en cuatro categorías: los compuestos del grupo VI: S, Se, Te, los compuestos que tienen oxígeno: AsO_2^- , IO_3^- , MoO_4^{-2} , los cationes de metal pesado: Sn^{+2} , Pb^{+2} , Hg^+ , Sb^{+3} y el grupo de los ácidos orgánicos insaturados: maleico e itaconico, de los cuales, el que se usa con mayor frecuencia es grupo de los cationes de metal pesado, principalmente el del plomo.

Finalmente, para llevar a cabo las reacciones catalíticas se requiere de una **fuerza de energía**, la cual se obtiene calentando la solución. La temperatura es una medida de la energía contenida en la solución autocatalítica y se considera una variable mas al lado de las concentraciones de los reactivos pues esta afecta la cinética y la velocidad de deposición en la reacción de manera exponencial y obedeciendo la ecuación de Arrhenious como los hace cualquier material que se somete a cambios térmicos.

Procedimiento para el metalizado

Se dice que la primera capa de metal puede aplicarse por medios de estados gaseosos, líquidos y sólidos. Dentro de los métodos gaseosos pueden numerarse la evaporación metálica o recubrimiento al vacío; pulverización catódica y la descomposición térmica y catalítica. Si se utiliza el estado líquido, el medio recomendado será la deposición química autocatalítica que ya se ha descrito, pero es necesario preparar al plástico previamente antes de ser metalizado con el propósito de alcanzar una buena adhesión. En términos comparativos, aunque el recubrimiento por gas es muy efectivo, el equipo a utilizar es demasiado sofisticado y costoso, lo contrario sucede con el segundo caso.

Adhesión entre el plástico y el metal

Las fuerzas cohesivas en los sólidos varían de acuerdo a la estructura del plástico pues la cohesión es una consecuencia de fuerzas de dispersión y bipolares, incluso de las de los puentes de hidrógeno.

El mayor problema al recubrir plásticos es obtener una primer capa metálica en él, si se tiene una buena capa adherente en la superficie se puede tratar el objeto casi tan bien como cualquier otro metal. La atracción de los iones metálicos de carga positiva por los electrones libres de carga negativa es la fuerza cohesiva que mantiene al metal unido.

En términos de energía, la superficie tiene un gradiente de potencial más alto que la interior, en este caso se trata de bajar el gradiente de potencial en la superficie. Una forma de disminuirlo es bajar la cantidad de superficie en comparación con el volumen.

Las fuerzas de atracción que actúan entre átomos similares se conocen como fuerzas cohesivas, pero aquellas que actúan entre átomos diferentes son llamadas fuerzas adhesivas. En la figura 2.5 se muestra de manera esquemática las uniones tanto adhesivas como cohesivas^{2,13} que pudieran darse bajo la presencia de dos sustratos.

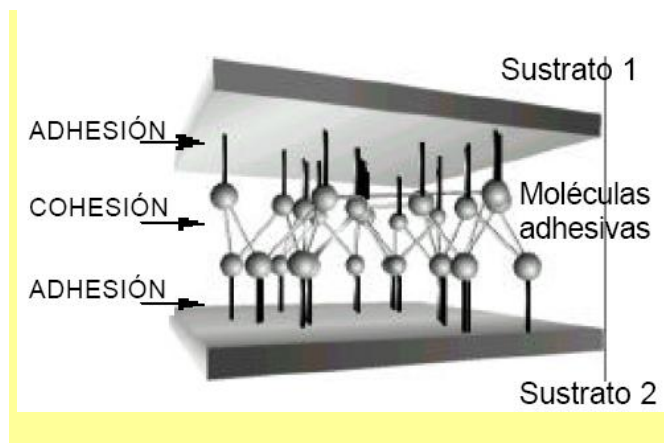


Figura 2.5 Uniones cohesivas y adhesivas^{2,13}.

Hay que recordar que los plásticos se basan en cadenas largas de moléculas (polímeros) construidas de ligas (monómeros) de moléculas orgánicas, estas cadenas se mantienen unidas por fuertes enlaces covalentes; mientras que segmentos de cadenas pueden unirse a otras por ligas cruzadas a través de enlaces iónicos y por otra fuerza menor y débil conocida como enlace Van Der Waals. En la superficie de

los plásticos hay pocos electrones libres disponibles; es decir, la mayoría de ellos están unidos con enlaces covalentes y débiles.

Estén unidos o no los electrones de superficie, las fuerzas Van Der Waals siempre están presentes, lo que hace posible poner una capa metálica débil en una superficie plástica limpia, libre de impurezas, ya que los enlaces Van Der Waals son muy limitados y si la superficie tiene presencia de aceite o grasa la adhesión se vuelve nula. Para darse una idea de la magnitud de la energía de un enlace Van Der Waals, podemos hacer la comparación de que el valor del enlace metálico va de 110-350 KJ/mol mientras que el enlace Van Der Waals es menor a 2 KJ/mol^{2.13}.

Para obtener una mejor adherencia existen tres posibilidades:

1. Buscando alguna manera romper los enlaces covalentes de la superficie para convertirlos en donadores de electrones. A esto se le conoce como el enfoque de enlaces químicos.
2. Otra forma es limpiar la superficie en su totalidad y con esto asegurar la fuerza de los enlaces Van Der Waals. Bajo condiciones correctas su fuerza puede incrementarse en diez veces. Éste es conocido como el enfoque de enlace físico (o físico-químico).
3. El punto de vista de enlace mecánico consiste en hacer áspera la superficie plástica para que los átomos metálicos en las primeras capas y en las consiguientes se mantengan en un lugar de manera mecánica, lo que se debe asegurar para este método es la construcción de un anclaje profundo que impida en la medida de lo posible el desprendimiento de la capa metálica.

En muchas ocasiones el enlace resultante es una combinación de los tres mencionados. A través de estudios se ha demostrado que los enlaces que producen una mejor adhesión son los físicos y mecánicos; con el uso de microscopía electrónica^{2.8} se ha encontrado que las microcavidades producidas en los plásticos permiten la deposición de las primeras capas metálicas, mientras la separación del metal se efectúa por el agente reductor contenido en la solución de recubrimiento y que actúa en la superficie.

2.3 Recomendaciones para el metalizado de productos plásticos

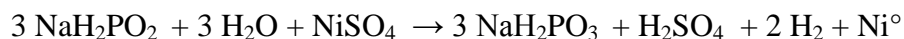
En el Manual de Suchentrunk^{2.8} se han planteado una serie de recomendaciones para metalizar a los plásticos, que en gran parte se debe a la experiencia y observaciones que se han tenido a lo largo de las

últimas décadas, desde la preparación superficial del plástico, hasta su acabado con recubrimientos electrolíticos. A continuación se les describe.

Preparación antes del metalizado

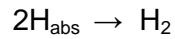
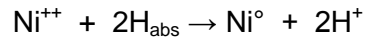
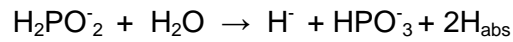
- Se requiere del uso de materiales vírgenes para su metalizado. Según Suchentrunk, la poca o mucha degradación que el polímero sufre después de varios reciclajes, ocasiona que la capa a adherir sea pobre por efecto de no tener compatibilidad química entre el sustrato y la solución metalizante.
- El recubrimiento deberá ser lo suficientemente elástico y dúctil (especialmente en circuitos integrados) para darle compatibilidad con lo flexible del polímero.
- La limpieza es necesaria antes de cada paso y se realiza con detergentes acuosos y algunas veces ULTRASONIDO.
- El ataque es el paso más importante para la adhesión, desde luego, porque los elementos utilizados para esta etapa permiten darle forma y profundidad a las microcavidades generadas, así como la cantidad deseable si el tiempo de exposición se controla.
- Durante la activación, y para realizar la catálisis, se recurre a un depósito de metal noble, que es el catalizador y además que no se oxida. En este caso, la capa consiste de núcleos de paladio altamente activos (puede ser paladio, platino o plata, y en menor importancia oro y cobre), que se depositan en la zona de anclaje.
- Hay dos maneras diferentes de generar la activación, cuando se nuclea el paladio: a) Por reducción química en una solución salina (con compuestos bivalentes de estaño) o b) por precipitación de soluciones coloidales (cuando se destruye el coloide de un oxihidrato de estaño). Aunque esto crea fragmentos (jigs), que se metalizan con la pieza de trabajo, por lo que hay que evitarlas o reducirlas lo mas que se pueda.
- Los activadores alcalinos se usan para los PCB, (tabletas de circuitos integrados), los que no se vuelven a disociar pues se activan con coloides de paladio y subsecuentes disoluciones con oxi-hidrato de estaño.
- Después de lo anterior, la superficie se encuentra activada para iniciar el proceso de reducción a la hora que se deposita el metal, en nuestro caso el que proviene de la solución de níquel.
- En resumen, los parámetros a considerar durante el proceso de activación son:
 - a) El metal catalizador debe ser metal noble para que no formen óxidos.
 - b) En el ABS se favorece la adhesión gracias a que el ácido sulfúrico-crómico deja cavidades suficientes para que se nuclea el paladio, formando una superficie hidrofílica.

- c) La activación de poliamidas y polietilenos se llevan a cabo de diferente manera a la anterior ya que no existen butadienos como en el caso del ABS que faciliten la adhesión, estos requieren de solventes y soluciones salinas para su metalizado.
- d) La afinidad del activador con el polímero se explica en términos de la estereo-química del polímero, o sea la compatibilidad entre el estereomerismo del polímero y el compuesto organometálico.
- Después, es necesario completar el depósito con una subsecuente capa a través del proceso de electrodeposición, donde se puede controlar el espesor deseado.
- Varios autores han publicado que un depósito autocatalítico es aproximadamente de 1 μm de espesor.
- Algunos termoplásticos suelen remojar para aumentar la adhesión antes del metalizado, esto debido a que en la región amorfa del polímero puede haber disolución del material cerca de la superficie, la cual promueve la adhesión del metal. En seguida se realiza el metalizado autocatalítico de acuerdo a lo mencionado en párrafos anteriores, considerando que:
- El propósito de la **deposición metálica autocatalítica** es convertir la superficie del polímero en conductora. Los más comunes son los depósitos de cobre y níquel.
- Los baños o soluciones están constituidos por sales de metal, agente complejo, agente reductor y una base.
- Soluciones catalíticas de cobre: **Agentes complejantes:** sulfato de cobre pentahidratado, EDTA, (etileno diamina tetra amino acético) o ácido tartárico. **Agente reductor:** 37% solución acuosa de formaldehído. **Base:** Hidróxido de sodio, con pH entre 11 y 13
- $$2 \text{HCHO} + \text{NaOH} \rightarrow \text{HCOONa} + \text{CH}_3\text{OH}$$
- Solución autocatalítica de níquel: Se clasifica de acuerdo al agente reductor, el valor del pH y la temperatura de trabajo, el agente reductor con mayor popularidad es el hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2 , H_2O), la reducción de los iones de níquel en soluciones de hipofosfito se da como:

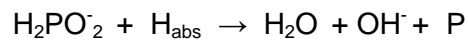
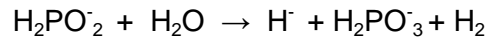


- Los pasos de reacción según Lowenheim^{2,9} son:

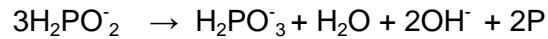
cat



cat



cat



El contenido de fósforo que se genera durante la deposición, varía entre 3 y 15%.

- **El contenido de fósforo se incrementa cuando disminuye el pH**, mientras que la velocidad de deposición del níquel disminuye. La velocidad de deposición del níquel disminuye con la disminución de la temperatura, por lo que se aconseja una solución ligeramente alcalina alcanzándose de 2 a 10 $\mu\text{m/h}$, donde el contenido de fósforo es de 2 a 5%. En la siguiente tabla se muestran algunas soluciones típicas para el niquelado usado.
- Las soluciones para el niquelado autocatalítico con hipofosfito como reductor, se resumen en la siguiente tabla de acuerdo a 2.9. En la tabla puede observarse las dos familias de baños que existen, los baños de tipo ácido y los baños de tipo alcalino.

BATH COMPOSITIONS FOR ELECTROLESS NICKEL DEPOSITION USING
HYPOPHOSPHITE REDUCING AGENT

Bath Constituents, g/l	Acid Baths					Alkaline Baths		
	1	2	3	4	5	6	7	8
Nickel chloride, NiCl ₂ • 6H ₂ O	30	30	—	21	26	30	20	—
Nickel sulfate, NiSO ₄ • 6H ₂ O	—	—	25	—	—	—	—	25
Sodium hypophosphite, NaH ₂ PO ₂ • H ₂ O	10	10	23	24	24	10	20	25
Hydroxyacetic acid, HOCH ₂ COOH	35	—	—	—	—	—	—	—
Sodium citrate, Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ • 2H ₂ O	—	12.6	—	—	—	84	10	—
Sodium acetate, NaC ₂ H ₃ O ₂	—	5	9	—	—	—	—	—
Succinic acid, C ₄ H ₆ O ₄	—	—	—	7	—	—	—	—
Sodium fluoride, NaF	—	—	—	5	—	—	—	—
Lactic acid, C ₃ H ₆ O ₃	—	—	—	—	27	—	—	—
Propionic acid, C ₃ H ₆ O ₂	—	—	—	—	2.2	—	—	—
Ammonium chloride, NH ₄ Cl	—	—	—	—	—	50	35	—
Sodium pyrophosphate, Na ₄ P ₂ O ₇	—	—	—	—	—	—	—	50
Lead ion, Pb ²⁺	—	—	0.001	—	0.002	—	—	—
Alkali for neutralizing	Na- OH	Na- OH	Na- OH	Na- OH	Na- OH	NH ₄ - OH	NH ₄ - OH	NH ₄ - OH
pH	4-6	4-6	4-8	6	4.6	8-10	9-10	10-11
Temperature, °C	90- 100	90- 100	85	90- 100	90- 100	95	85	70
Approximate deposition rate, m/hr	15	7	13	15	20	6.5	17	15
Ref.	9	10	11	12	5, 13	1	14	15

Tabla 2.3. Soluciones comunes autocatalíticas de níquel. Ref. 2.9

Características del metalizado autocatalítico

A continuación, se enlistan las características comunes del metalizado autocatalítico según el Manual de Suchentrunk, las cuales sirven como parámetro de referencia cuando se realice la experimentación de este trabajo.

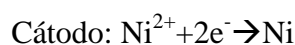
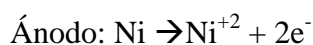
1. Las soluciones de trabajo contienen iones metálicos y agentes reductores en un equilibrio termodinámico metaestable. Para prevenir descomposición espontánea, hay que añadir compuestos estabilizadores.
2. El contenido del metal de las soluciones autocatalíticas son bajas (2-8 g/l).
3. La velocidad de deposición es baja (entre 2 y 10 µm/h).

4. La velocidad de deposición, no solo depende de los compuestos de la solución sino también de la temperatura, el pH y en menor grado, del envejecimiento del baño.
5. La deposición metálica se inicia y se mantiene por un catalizador.
6. La superficie a ser recubierta actúa como un catalizador tanto por la actividad catalítica intrínseca, como por que se le añade un catalizador.
7. La reducción de los iones del cobre o del níquel se acompaña por la evolución del hidrógeno.
8. Los depósitos de níquel autocatalítico son aleaciones que contienen fósforo o boro derivados de los agentes reductores, por ende, estos elementos formarán parte de la composición química de la capa resultante.
9. Los agentes químicos durante la deposición del níquel se consumen y pueden reemplazarse continuamente por regeneración del baño. Con el paso del tiempo, se acumulan productos dañinos que cuando sus concentraciones aumentan, la solución debe descartarse.
10. El proceso autocatalítico es lento.

Recubrimiento electrolítico

Se refiere a los recubrimientos hechos electrolíticamente sobre superficies metálicas; puede realizarse de dos maneras diferentes, en forma catódica o anódica, dependiendo de si la pieza se coloca para su tratamiento en la terminal anódica o catódica del circuito.

En el tipo catódico: el material a recubrir se conecta como cátodo, mientras que en el ánodo se conecta una pieza metálica del que se desea recubrir el sustrato. Tanto el ánodo como el cátodo se sumergen en una disolución electrolítica y se conectan externamente a una fuente de corriente directa como se muestra en la figura 2.6. Los cationes con carga positiva del ánodo metálico migran hacia el cátodo, donde son reducidos a metal y depositados en forma de capa delgada. El proceso continúa hasta que el nuevo recubrimiento alcanza el espesor deseado. La ecuación que describe este comportamiento para el caso del recubrimiento electrolítico de níquel es la siguiente:



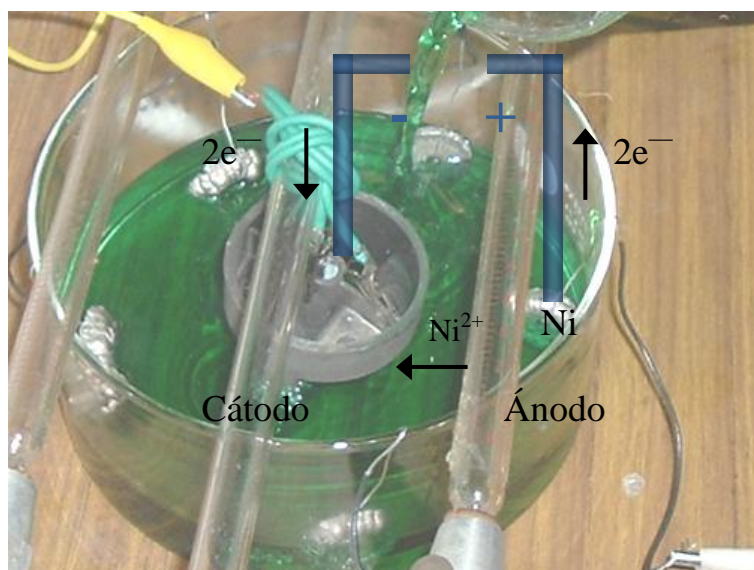


Fig. 2.6 Esquema de recubrimiento electroquímico de níquel.

Factores generales en la operación de baños electroquímicos^{2,24}

Temperatura de operación.- Aumentar la temperatura “suaviza” el depósito y lo hace menos frágil. Esto además permite el uso de densidades de corriente más altas sin quemar la pieza (mientras las otras condiciones se conserven). Las altas temperaturas también permiten mayores concentraciones de sales metálicas. A pesar de las ventajas de aumentar la temperatura, debe cuidarse que no sean muy altas, pues la solución desprende gases tóxicos y puede llegar a descomponerse.

Concentración de sales.- Con una concentración de sales más alta se tiene mayor tasa de emisión (el nivel de transferencia de material de los ánodos a la pieza), un depósito más blando y permite el uso de densidades de corriente mayores.

pH.- Bajar el nivel de pH admite el uso de densidades de corriente mayores sin agrietar el recubrimiento. También mejora la eficiencia del ánodo, esto debido a que el nivel de pH tiende a ser más constante y las sales de níquel no tienen que ser agregadas para reponer el baño. Por otra parte, el reducirlo disminuye la tendencia a cavidades, incrementa la eficiencia del cátodo y la tasa de emisión, particularmente a densidades de corriente bajas.

Se recomienda que el nivel de pH del baño sea menor de 5 debido a que los depósitos presentan menores esfuerzos y que los efectos de las impurezas son más pronunciados conforme el pH es superior.

Contaminantes.- Los baños para electrodeposición, principalmente los que llevan abrillantadores, son muy susceptibles a la acción de contaminantes. Cantidades muy pequeñas como para considerarlas insignificantes pueden causar depósitos oscuros. El peróxido de hidrógeno; impurezas inorgánicas como plomo, hierro, cromo, aluminio y fosfato; e impurezas orgánicas como aminas, pueden incrementar de manera importante los esfuerzos.

Densidad de corriente.- El valor típico para densidades de corriente es de 4 A/dm^2 , a una temperatura de 50°C . Si se utiliza una densidad menor (1 A/dm^2 por ejemplo) las concentraciones de las sales pueden reducirse en 50%. Para corrientes mayores las concentraciones deben aumentarse. Si se utilizan densidades muy altas (mayores a 10 A/dm^2) un incremento en agitación, temperatura, y concentraciones es recomendable.

Variables interrelacionadas.- La densidad de corriente, temperatura, pH y grado de agitación están relacionadas entre sí, si una variable es aumentada considerablemente dejando las otras constantes pueden obtenerse resultados poco deseados. Por ejemplo, el baño Watts (electrolítico de níquel) es operado a 55°C y un pH de 2.0 para dar solidez, ductilidad y depósitos mate a 6 A/dm^2 con un grado moderado de agitación. Si la corriente se disminuye en gran medida, sin otras variaciones, se obtendrán depósitos quebradizos.

La resistividad específica de cada solución disminuye a manera que se incrementa la concentración total y la concentración de iones de cloruro. También se afecta, aunque de menor manera, por el pH. Decrementos en la concentración de iones cloruro y reducciones del pH dan como resultado una caída en la eficiencia de la corriente.

El esfuerzo a la tensión incrementa si la concentración de sales del baño es mayor. El cambio de la temperatura no produce resultados con respecto a los esfuerzos, aunque sí hay variaciones debido a la composición del baño y la densidad de corriente (el esfuerzo aumenta con la cantidad de corriente aplicada).

Mientras menor sea el nivel de agitación, menor esfuerzo se presentará en la pieza.

Para el caso de los plásticos, a continuación se dan algunas recomendaciones que son aplicables al momento de recubrir electrolíticamente, no obstante, este tema no será tratado en la presentación de este proyecto.

- En plásticos, el recubrimiento electrolítico se utiliza para hacer crecer la capa del recubrimiento, cuando se necesitan de 10 a 25 μm de espesor.
- Se basa en el principio de reducción por la aplicación de corriente externa.
- La pieza de plástico previamente metalizada funciona como cátodo y se conecta a la corriente externa, los iones metálicos se descargan en su superficie formando una capa metálica.
- Los metales más populares que se utilizan para el recubrimiento de los plásticos son el cobre, el níquel y el cromo.
- El recubrimiento electrolítico en plásticos es similar al usado en metales. Sin embargo, la densidad de corriente debe ser baja por la limitada conductividad de la capa autocatalítica que se deposita previamente.
- Otra diferencia es la naturaleza de la capa superficial: donde el pretratamiento del sustrato plástico difiere del pretratamiento del sustrato metálico.
- Los depósitos pasivos se pueden tratar con limpiadores alcalinos o neutros.
- Se usa una activación posterior en depósitos de níquel autocatalíticos antes del metalizado electrolítico con níquel.
- Debido a su ductilidad, el cobre es el que con mayor frecuencia se utiliza para construir una capa, la solución común es la del cobre brillante, que contiene
 - Cobre 60 gr/l
 - Ácido sulfúrico 60 gr/l
 - También se utilizan concentraciones más bajas de cobre con 10-20 gr/l o hasta concentraciones altas de ácido sulfúrico (200gr)/l.
 - La ductilidad de los depósitos de cobre es uno de los parámetros más importantes para el recubrimiento de los plásticos.
- La mayoría de las partes de plástico, después del electrolítico con cobre brillante, se recubren normalmente de Níquel y cromo. El níquel brillante, ocasionalmente llamado níquel duplex, se usa para darle el acabado final al producto que se recubre. Este último se recomienda sin una subcapa de cobre, si los componentes, cuando están en servicio, son expuestos a un ambiente corrosivo pero con un pequeño cambio de temperatura.
- El recubrimiento de níquel debe empezar típicamente con un depósito de níquel preliminar, seguido de un depósito principal, la composición de la solución para el formador de capa es:

▪ $\text{NiSO}_4, 6\text{H}_2\text{O}$	200-300 gr/l
▪ $\text{NiCl}_2, 6\text{H}_2\text{O}$	60-100 gr/l
▪ H_3BO_3	30-40 gr/l

- Al cual se le añaden abrillantadores, agentes anti-picaduras, etc. usándose como depósito principal.
- El principal criterio para seleccionar la solución adecuada para un recubrimiento, se basa en la necesidad de reducir esfuerzos en el depósito.
- Las soluciones viejas contienen productos de descomposición de los inhibidores, los cuales causan depósitos que afectan la superficie creando macro esfuerzos que ocasionan fallas durante pruebas de ciclo térmico.
- Los recubrimientos electrolíticos de cobre níquel pueden servir como base para varios recubrimientos, tanto para propósitos decorativos como funcionales.

2.4 Procesamiento del plástico antes de la deposición autocatalítica

La adhesión de un depósito metálico en polímeros que no son ABS, tienen diferentes mecanismos de adhesión, por lo que es necesario llevar a cabo diferentes pre tratamientos. Por ejemplo, la poliamida y el polipropileno NO son sistemas de dos fases, por lo que no es posible la disolución parcial de una de las fases como sucede con el ABS.

Por lo anterior, es importante escoger el material adecuado de tal manera que se toman en cuenta las propiedades de las superficies de las piezas inyectadas. Los esfuerzos y la orientación de la superficie juegan un papel importante causando anisotropía en las propiedades de la superficie. Los esfuerzos generados durante el enfriamiento reducen la funcionalidad durante los ciclos térmicos. Con la orientación, decrece la resistencia al descarapelamiento de la superficie (peeling), el tratamiento térmico se debe llevar bajo condiciones adecuadas para mitigar sus efectos, eso reduce los esfuerzos y así puede contribuir a mejorar la adhesión, (tratamiento térmico según DIN 53460). Para abatir los esfuerzos intrínsecos algunas veces se puede lograr esto con tratamiento térmico en un baño de glicol o esterglicol alrededor de los 60°C.

Por tanto, si se usa el moldeo por inyección, este proceso debe tomarse en cuenta para piezas que van a ser metalizadas, ya que éstas deberán tener bajos esfuerzos con un mínimo de orientación en la superficie.

Los parámetros de inyección ejercen gran influencia en el producto final en altas temperaturas y una inyección lenta es benéfica para el fundido. Un fundido intermitente causa orientación superficial en el polímero, ésta se reduce si se disminuye la velocidad del flujo fundido.

Consideraciones:

- A bajas temperaturas, los esfuerzos entre el sustrato y el recubrimiento metálico crecen debido a que el coeficiente de expansión térmica del polímero, sobrepasa al del metal con un factor entre 6 o 7.
- El recubrir plásticos, afecta las propiedades mecánicas tales como la resistencia a la tensión, el módulo de Young, y la resistencia al impacto. Los valores del módulo de Young generalmente aumentan mientras la tenacidad disminuye^{2.8, 2.9}.
- El agrietamiento del recubrimiento metálico tiende propagarse sobre el polímero y facilitar la falla por ruptura. Esto se reduce si se utilizan materiales plásticos resistentes a la ruptura.
- El diseño de las piezas del trabajo deben considerar que:
 - En el caso de polímeros semicristalinos, la relación entre el espesor y sus costillas deben ser de 1:3 mientras que en el ABS de 1:1.5 o 1:2^{2.25}.
 - El espesor debe estar entre 2 y 4 mm. (Abajo de 1.5 mm, hay mas orientación en la superficie, y por arriba de 4 mm hay posibilidad de rechupes y cavidades de encogimiento^{2.25}).
 - Considerar ángulos de salida de 0.5°, para facilitar el desmoldeo^{2.25}.
 - El área de entrada en la colada (gate), también sufre orientación en la superficie y esfuerzos, los cuales reducen la adhesión e incrementan la incidencia de fallas durante un ciclo térmico.
 - Las líneas de partición son siempre visibles después del metalizado.
 - Si se procede a realizar el metalizado electrolítico sobre el plástico, deberá haber tantos puntos de contactos eléctricos como sea posible para prevenir el riesgo de que el metal autocatalítico se funda por corriente o porque la corriente no sea la suficiente para tener acceso a la superficie de la superficie moldeada. Sin embargo, las áreas de contacto eléctrico deberán colocarse de tal manera que no estén a la vista. Si es posible, se puede utilizar a la entrada de la inyección (gate) como un área de contacto dado que en la mayoría de los casos será removido. Otra alternativa es colgarse de las costillas, las que no es necesario poner atención en el acabado.

Referencias 2

- 2.1 **Shackelford, James F.** “Introduction to materials science for engineers”, 3ra ed. McMillan, 1992
- 2.2 **Maspoch, M. Lluïsa**, “Presentación curso Materiales plásticos”, Centre Català del Plàstic, 2007
- 2.3 **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 1. Edit. Reverté. 1996
- 2.4 **Ashby Michael F.** “Materials selection in mechanical design”, Pergamon Press, 1ª. Ed. 1992.
- 2.5 **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Ed. Reverté. 1996
- 2.6 Catálogo de plásticos de GE. Ubicado en: <http://www.geplastics.com/>
- 2.7 **Harper, Charles.** “Manual de Plásticos”, volumen 1. Ed. Mc Graw-Hill, 2000.
- 2.8 **Suchentrunk, Richard.** “Metallizing of Plastics” – A Handbook of theory and practice. ASM International, 1993.
- 2.9 **Lowenheim, A. Frederick.** Modern Electroplating. Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
- 2.10 **A. Brenner**, GE: Ridell, J. Res. Natl. Bur. Stand. 27 (1946) 31.
- 2.11 **S.L. Chow**, Electrochem. Soc. 119 (1972) 1614.
- 2.12 **Liu, W. L.; Hsieh, S.H.** Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon. Thin solid films. Enero 2006.
- 2.13 **Madrid, M.** Tecnología de la Adhesión. Loctite España. 2000.
- 2.14 **H. Guo, Z. P. Qin, J. Wei, and C. X. Qin**, Synthesis of Novel Magnetic Spheres by Electroless Ni Coating of Polymer Spheres. Surface and Coating Technology, article in press, accepted in April 2005.
- 2.15 **Durney, Lawrence.** Electroplating Engineering Handbook. Cuarta edición. Ed. Chapman & Hall. Cap 14, 1984.
- 2.16 **Kushner, J.** (1998). Electroplating Know How II. En *Electroless plating, vacuum & vapor plating, plating of non-conductors* (Vol. 14). California: Kushner Electroplating School
- 2.17 **L. Grigore**, “Metallic microstructures by electroplating on polymers : an alternative to LIGA technique,” Mat. Sci. Eng. B-Solid. B74, 299-303, 2000.
- 2.18 **Chepuri R.K. Rao y D.C. Trivedi.** Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. Coordination Chemistry Reviews, Volume 249, Issues 5-6, March 2005, Pages 613-631.
- 2.19 **Glenn O. Mallory.** Electroless plating: Fundamentals and Applications. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- 2.20 A1. **Peter A. Thorton/ Vito J. Colangelo.** Ciencia de materiales para ingeniería. Prentice Hall, 1987
- 2.21 **Chawla Krishan K.** Composite materials Science and Engineering, 2nd Edition, Springer, 1998.
- 2.22 **S.C. Domenech E. Lima Jr., V. Drago, J.C. De Lima, N.G. Borges Jr., A.O.V. Avila, V. Soldid**, “Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified, poly(ethylene terephthalate) films”, *Applied Surface Science, Volume 220, Issues 1-4, 30 December 2003, Pages 238-250*
- 2.23 **ACERCAR.** Galvanotécnica. Unidad de Asistencia para la pequeña y mediana industria. Cap. 2. Descripción del proceso.
- 2.24 **Boris Vladimirovich Deriagin**, “Adhesion of solids”, Consultant Boureau, 1978
- 2.25 **Menges G., Monhen Paul**, “How to make injection molds”, 3th Ed., Hanser Pub., 2000

CAPÍTULO 3

PROPUESTA DEL METALIZADO PARA PBT Y SU RELACIÓN CON LAS CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS Y MORFOLÓGICAS

Hoy en día existe una gama de productos plásticos en el mercado que ha dado lugar a utilizarlos en diversas aplicaciones desde las más sencillas como son los empaques y embalajes, hasta los productos más complicados que requieren cumplir con resistencias mecánicas, químicas, térmicas, ópticas, características estructurales, entre otras.

Como todo polímero, los plásticos se obtienen por medio de la polimerización o por otros métodos de transformación química dependiendo del arreglo químico que se tenga, la estequiometría y la estructura general del polímero; en general, la obtención de esta materia prima presenta dos vías alternas, la polimerización por adición (suma de monómeros) y la polimerización por condensación (reacción química entre monómeros reactivos), que por lo general trae como consecuencia la reacción de un producto colateral o secundario. Para cualquiera de los dos casos, la característica principal del monómero es tener la presencia de sitios reactivos para permitir la unión de moléculas similares y formar al polímero^{3.1}. Para cualquiera de los dos métodos, se obtiene una materia prima característica del material que está determinada por la química de la molécula, la estructura del polímero (lineal, ramificada, entrecruzados, formación de anillos, etc.), el tipo de iniciación de la polimerización (térmica, iniciada, catalítica, fotoquímica, enzimática, electrolítica, etc.), el tipo de propagación de especies (radicales libres, aniónica, catiónica, etc.), los tipos de mecanismos (equilibrio, adición, inserción, etc.), la reacción media (genérica, solución, emulsión, suspensión, cristal, meso fase, etc.) y, finalmente, el estado de la materia (gaseoso, homogéneo, heterogéneo, etc.)^{3.2,3.3,3.4}.

Estructuras

Cuando las pequeñas moléculas llamadas monómeros se unen para formar macromoléculas, se forman diferentes tipos de estructuras químicas y configuraciones, debido al ángulo de giro que guardan las uniones covalentes entre carbono y carbono, si las unidades poliméricas son bi o trifuncionales; es decir, con enlaces covalentes activos, existe la probabilidad de que se formen redes moleculares en los plásticos. No obstante, cuando las cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, se formarán los llamados enlaces cruzados. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura, en la figura 3.1 se muestra de manera esquemática las estructuras mencionadas.

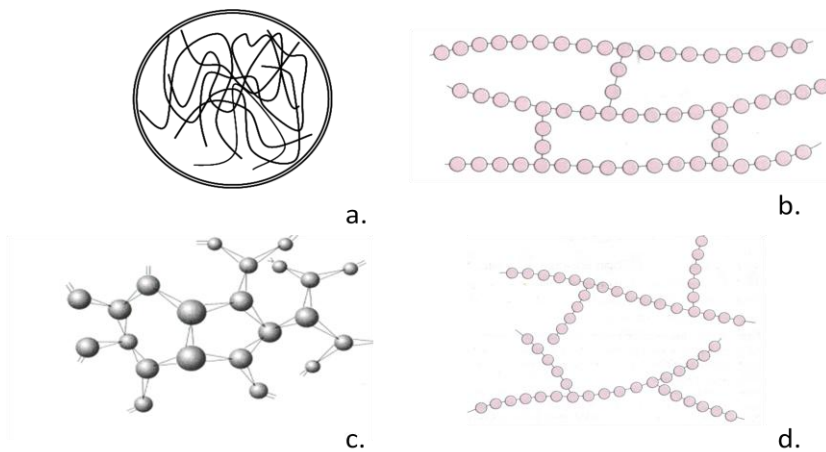


Figura 3.1 Representación esquemática de la estructura de las cadenas poliméricas.
 a) Cadenas lineales, b) Entrecruzadas, c) reticulares, d) ramificadas^{3,2}.

Aunque la composición química, la estructura y en general la morfología definen las características del material, cuando éste pasa por el proceso de transformación, muchas de sus propiedades se ven afectadas por los parámetros de los procesos empleados; por tal motivo, es necesario conocerlos y establecerlos apropiadamente durante la fabricación de artículos de plástico.

El moldeo por inyección es un proceso común para fabricar piezas o componentes de plástico tanto de uso básico como de altos requerimientos, los plásticos que se utilizan para fabricar estos componentes por inyección son los termoplásticos ya que estos funden al calentarse; aunque en la actualidad ya se inyectan elastómeros compuestos con termoplásticos e incluso algunos termoplásticos tienen al butadieno como un elemento aleante; por ello, otra clasificación de los plásticos resulta importante hablando del proceso de inyección, los amorfos y los semicristalinos, los amorfos son aquellos que no tienen arreglo estructural (fig 3.1 a) y que cuando se funden, es necesario conocer su temperatura de transición vítrea (T_g) para determinar las condiciones de fabricación. Los semicristalinos son polímeros arreglados debido a la presencia de fuerzas de Van der Waals que existen entre segmentos de cadenas y que les permite tener una regularidad en la estructura como se muestra en la figura 3.2. Para estos polímeros, es necesario conocer tanto la temperatura de transición vítrea (T_g), como su temperatura de fusión para poder procesarlos. Para los amorfos, su comportamiento a la expansión térmica solo depende de su temperatura de transición vítrea, haciendo notar la falta de punto de fusión en estos materiales. En la figura 3.3 se muestra como la deformación de éste material se lleva a cabo cuando hay un aumento de temperatura, así mismo se denotan los esfuerzos de relajación asociados a este proceso, los que disminuyen cuando aumenta la temperatura, ambas variables cambian inmediatamente después de la temperatura de transición vítrea.

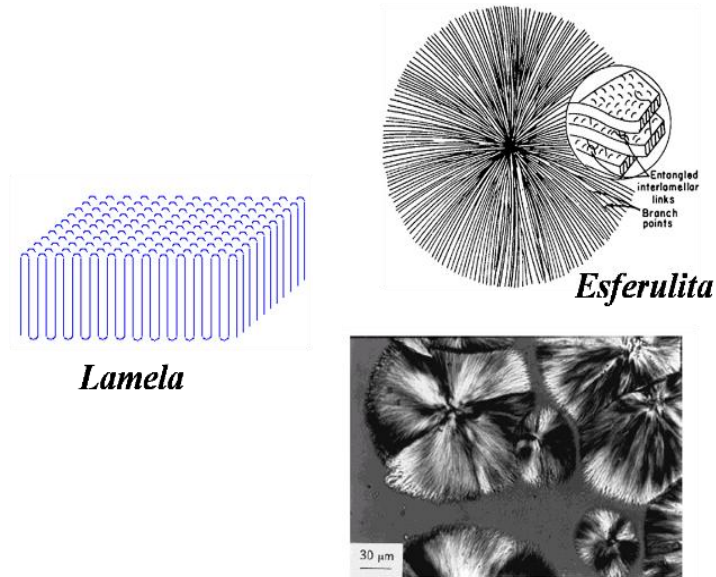


Fig. 3.2 Semicristalinidad de un polímero, la figura muestra principalmente el arreglo de las cadenas poliméricas.^{3,5}

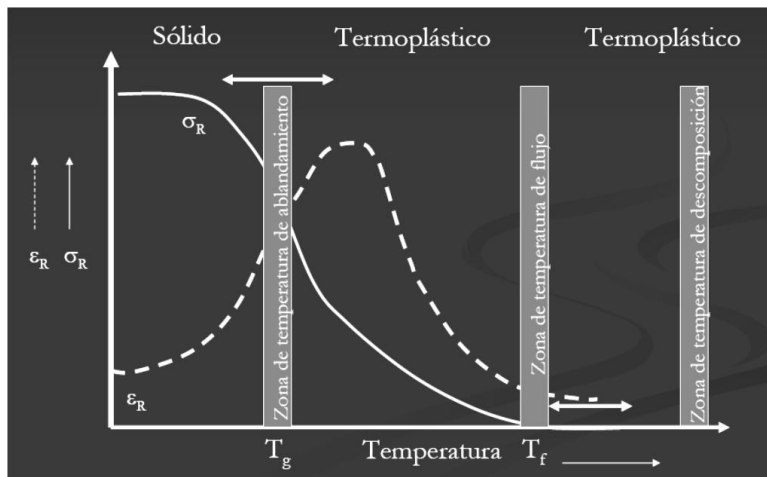


Fig. 3.3 Comportamiento térmico de un plástico amorfo

Sin embargo, para el caso de un plástico semicristalino, después de la temperatura de transición vítrea, la deformación aumenta conforme se incrementa la temperatura mientras el esfuerzo de relajación disminuye entre la temperatura de transición vítrea y el punto de fusión, pasando el punto de fusión ambos parámetros caen. Figura 3.4

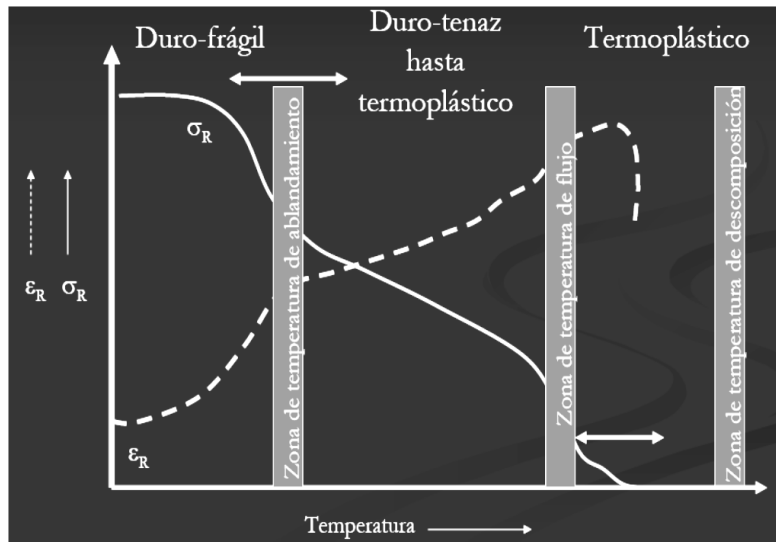


Fig. 3.4 Comportamiento térmico de un plástico semicristalino

Para ambos casos, la temperatura de fusión o la temperatura de ablandamiento se ven afectadas por el peso molecular. Para plásticos con pesos moleculares superiores a 100,000 g/mol, la temperatura de fusión aumenta al incrementarse el peso molecular. En esta parte, el diseñador químico busca herramientas adecuadas para tener mayor control sobre el peso molecular y crear materiales con mejores características para condiciones de servicio térmico más exigentes.

La capacidad de los termoplásticos amorfos o semicristalinos de reblandecerse o fundirse tienen la ventaja de moldearse por calor para adquirir nueva forma después de enfriarla en el molde. Su desventaja consiste en que el reblandecimiento provocado por el calor limita sus temperaturas de uso, sobre todo cuando se someten a la acción simultánea de fuerzas mecánicas.

Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los plásticos se describen de la misma manera que las de los cerámicos o las de los metales e incluso, pueden medirse de la misma manera que se hace con cualquier material; sin embargo, para los polímeros, la interpretación de los resultados obtenidos lleva a entender de una manera diferente a estos materiales, ya que por ejemplo, la resistencia a la flexión y el módulo de elasticidad cobran vital importancia cuando se diseñan piezas de plástico pues su deformación mecánica se relaciona íntimamente con la naturaleza viscoelástica que éstos materiales presentan. Por ello, la elongación en estos materiales depende no sólo de la cantidad de carga sino que depende también del tiempo en que se le aplica; es decir, mientras se le aplica de manera constante, la elongación se incrementa lentamente

alcanzando un valor máximo de forma exponencial. La base de la explicación de este fenómeno se explica a través de modelos viscoelásticos representativos de estos comportamientos, dentro de la llamada reología de los materiales. Aunque este tema no es de estudio para este trabajo, es necesario recordar que el tiempo de servicio o la vida útil de cualquier producto plástico está relacionado con este fenómeno.

En la figura 3.5 se pueden observar diversos plásticos desde los frágiles hasta los dúctiles y elásticos, dependiendo de su transición vítrea, por ejemplo, podemos ver que la forma de la curva (1) es característica de los polímeros frágiles como el PS, PMMA y algunos termoestables, los termoplásticos de ingeniería se caracterizan por las curvas (2) y (3), mientras que los elastómeros se caracterizan por la curva (4). Cabe mencionar, que las propiedades se ven afectadas no sólo por las condiciones de las pruebas, principalmente temperatura, sino también por el tamaño, la forma, la velocidad de prueba y la preparación de las muestras^{3.3}.

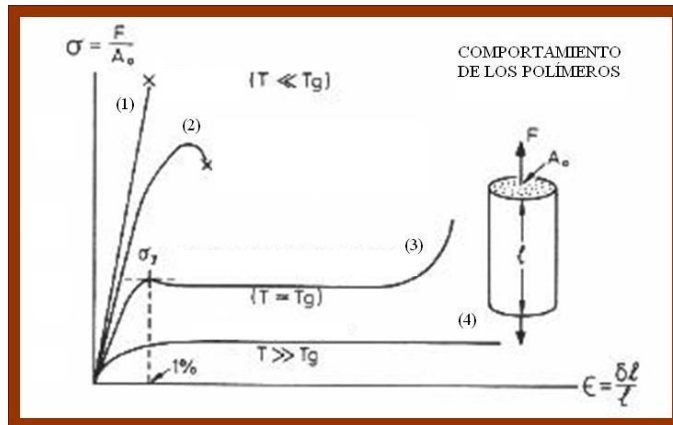


Fig. 3.5 Representación esquemática del comportamiento mecánico de los polímeros^{3.3}

Cuando un plástico experimenta esfuerzos, éste sufre deformaciones que son reversibles o recuperables; esto se debe a la reacción de la zona elástica del material viscoelástico, mientras que la irreversibilidad de la deformación, también llamada inelasticidad, se relacionan con las deformaciones por flujo viscoso y la plasticidad que en él se presenta. La anelasticidad en los plásticos se denota como la reversibilidad elástica con retardo, que no permite la disipación de energía, ya que la deformación cambia los ángulos de torsión, los ángulos de enlace y alarga las distancias de enlace, por lo que las conformaciones macromoleculares de las cadenas son básicamente las mismas. Los cuerpos con entropía elástica (elastómeros a deformaciones altas) permiten una entropía desfavorable en las posiciones de los segmentos de cadena, donde no pueden deslizarse irreversiblemente unas con otras debido a su entrecruzamiento. Entonces, la deformación cambia la conformación molecular, decrece la entropía (termodinámica) y se crean esfuerzos

normales, no hay que olvidar también que el comportamiento de deformación de los plásticos depende de su masa molar M , de su constitución y de la temperatura de la prueba.

Comportamiento térmico

En general se dice que los polímeros son malos conductores del calor, por lo tanto se consideran aislantes térmicos, sin embargo, cada uno de ellos presenta diferente comportamiento en sus propiedades cuando son expuestos al calor de acuerdo a su estructura propia y su punto de ablandamiento o de fusión.

Los termoplásticos reblandecen, funden y sus propiedades mecánicas se modifican paulatinamente con respecto al tiempo. Ellos primero presentan un reblandecimiento, que se considera la transición del estado sólido al estado termoplástico, posteriormente se incrementa la movilidad de las moléculas hasta llegar a un estado completamente fundido donde el material es transparente si no hay aditivos presentes. Esta zona se limita con la temperatura de descomposición del material.

Ahora bien, debido a su estructura molecular los termoplásticos presentan dilatación volumétrica con el aumento de temperatura, modificándose este comportamiento cuando se encuentran formulados con cargas y refuerzos, el coeficiente de dilatación térmica es de vital importancia cuando se trata del trabajo conjunto entre dos materiales con naturaleza diferente, dado que la distancia promedio entre los átomos se incrementa cuando éstos ganan energía térmica, aumentándose las dimensiones del material. La dilatación térmica se relaciona con la intensidad de los enlaces atómicos; esto es, si los átomos presentan un enlace atómico fuerte, el material tiene un bajo coeficiente, aunque presentan enlaces covalentes que son fuertes, las fuerzas débiles de Van Der Waals propician altos coeficientes de dilatación térmica.

Propiedades físicas

En cuanto a sus propiedades físicas, la estructura interna de los polímeros determina sus propiedades fundamentales y es la causa de las diferencias con otros materiales, estos tienen menor densidad debido a que sus cadenas presentan mayor desorden, el tamaño de la cadena varía según el proceso de polimerización y porque están constituidos principalmente por elementos químicos ligeros.

En otros rubros, algunos polímeros son absorbedores de humedad debido a que el proceso de polimerización con los que fueron elaborados, provocó la pérdida de agua o alcoholes que ya elaborados, por naturaleza, tienden a recuperar, tal es el caso de las poliamidas (Nylon 6,6, Nylon 6) y los poliésteres (PC, PET, PBT). Este comportamiento en muchos de los casos no es deseado debido a que afecta el procesamiento del material. La absorción de humedad depende también de la polaridad de cada termoplástico, así los materiales polares presentan valores elevados de absorción de humedad.

Otra propiedad que está determinada por su estructura es la permeabilidad, donde si la estructura es compleja o presenta alto grado de cristalinidad, el material presentará elevadas propiedades de frontera, también conocido como propiedades de barrera, y por el contrario si la estructura es amorfa la frontera será baja y permitirá el paso de algunos gases e incluso de la luz, sin olvidar que la aditivación modifica estas características.

Propiedades eléctricas

Debido a que los plásticos no poseen electrones libres móviles, no conducen la electricidad y por lo tanto también se convierten en materiales aislantes de la misma como ya se ha mencionado. Es por esta razón, que se emplea en el recubrimiento de cable y alambre, así como en clavijas y carcasas para equipo eléctrico y electrónico, y en aparatos electrodomésticos. En la actualidad ya se han diseñado polímeros que pueden ser conductores, pero estos materiales no son otra cosa que compuestos con cargas metálicas que los hace conductores de la electricidad además de elevar su densidad.

Propiedades químicas

Al ser la estructura de los plásticos molecular y no atómica, se consideran materiales inertes frente a la mayoría de las sustancias líquidas, sólidas y gaseosas comunes, presentando mejores propiedades químicas que el papel, madera, cartón y metales, siendo superados únicamente por el vidrio. Como los termoplásticos continúan presentando desarrollos y aún cuando algunos materiales puedan ser afectados por algunas sustancias químicas, día con día, se desarrollan modificaciones donde la resistencia de estos materiales aumenta aún en condiciones extremas de presión, humedad o intemperie, factores que aceleran el proceso de degradación de los termoplásticos^{3,6}, no obstante para el caso del metalizado los desarrollos poliméricos son contrarios; es decir, no se tiene desarrollos en plásticos que impliquen una exclusividad para el metalizado.

3.1 Características del ABS y su relación con el metalizado

Una de las tendencias de la época moderna es el desarrollo de diseños de ingeniería que incluyan a los plásticos, la que se ha incrementado día con día en el desarrollo de los llamados plásticos de ingeniería, pensando principalmente en sustituir a los materiales estructurales y de transmisiones de carga o con grandes resistencias térmicas, dados tanto en la industria de los electrodomésticos como en la automotriz. El material pionero para esta categoría fue el Nylon y continúa siendo hasta ahora uno de los más importantes. Se ha estimado que la industria ha desarrollado más de medio millón de polímeros de ingeniería para diseños basados en las cualidades del nylon, pero no ha sido el único, el otro polímero

Ingenieril que se ha desarrollado con éxito es el copolímero basado en acrilonitrilo llamado ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno)^{3.1} que ha sido el polímero por excelencia para resistencia al impacto, a la tracción, estable térmicamente y al desgaste, este es el material que con mayor frecuencia se ha empleado para metalizarlo por sus características y su capacidad para añadirle una capa metálica como se verá más adelante; sin embargo, tanto los policarbonatos como los derivados de la familia de los poliésteres, presentan características especiales que incluso superan a los polímeros de ingeniería más usados. No hay que olvidar que también el polipropileno ha presentado buenas características funcionales como plástico de ingeniería cuando se le adiciona fibras, y es el primero que se toma en cuenta cuando se hace una selección de materiales, sobre todo por su bajo costo^{3.5}.

El ABS es una aleación plástica cuya matriz está compuesta por acrilonitrilo-estireno con una fase embebida de hule butadieno, distribuida de forma irregular sobre la matriz. Cuando el ABS se inyecta, el material presenta una orientación del flujo extendiéndose la fase elastomérica, esto ocasiona que no haya adhesión de algún recubrimiento. Por tanto, el ABS que se utiliza para el metalizado es el que previamente es ramificado, es decir, el butadieno forma una copolimerización con el acrilonitrilo y el estireno del tipo injerto que hace que se distribuya el hule de manera uniforme; por esas mismas razones, no es recomendable utilizar reciclados para el metalizado, ni mucho menos materiales de origen desconocido.

Desde 1966 se demostró que el ABS es el que mejor adherencia al metalizado presenta, esto debido a que durante el pre-tratamiento de ataque, (Ref 3.8) las zonas superficiales donde se encuentra el butadieno son las que se destruyen quedando espacios con buena profundidad para recibir al depósito metálico y durante el tratamiento de activación, desde esos años, varios investigadores observaron que las superficies de las cavidades formadas son susceptibles a la nucleación de un metal noble; para finalizar se deposita el metal autocatalítico en las cavidades y la capa metálica va creciendo hasta cubrir totalmente la superficie del sustrato, básicamente se denota una unión mecánica (se comprobó que con una profundidad de 40 μm se obtuvieron de 10 a 120 N/pulg en pruebas de desprendimiento), Ref 3.7, 3.8. La figura 2.2 del capítulo anterior es la representación esquemática de la superficie de un ABS, que puede metalizarse fácilmente. En la figura 3.6 se muestra una aleación de ABS/PC con ataque químico de ácido crómico-sulfúrico, en la figura se observan las microcavidades plasmadas para recibir el depósito metálico.

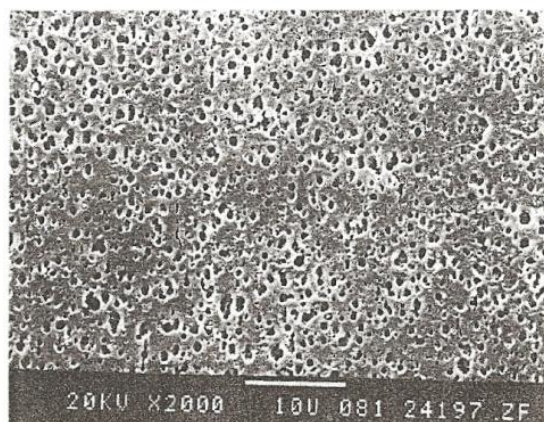


Fig. 3.6 Fotografía de microscopía electrónica del ABS/PC atacado químicamente. Ref. 3.7

En aquel tiempo también se estudió que una buena adhesión dependía de la resistencia y la ductilidad de la región del polímero cercana a la interface polímero/metal. Si la fase se daña durante el tratamiento químico, (activación y/o ataque) la adhesión disminuye aún cuando se tenga buena porosidad, en el caso de un sobre ataque, se destruye la matriz plástica por oxidación de sus componentes; incluso, esta región también es sensible a los efectos del proceso de fabricación del plástico ya que los esfuerzos que se pudiesen generar en el plástico disminuyen la adhesión. En general, la adhesión se disminuye básicamente por la descomposición química de la fase coherente, sea por debilitamiento físico de la capa soporte o por una gran erosión química de la superficie por un ataque muy caliente o de larga duración; o por daño químico del sustrato debajo del depósito, principalmente por modificaciones durante la oxidación del elastómero. Después de estos estudios se encontró que con una mezcla de ácidos crómico y sulfúrico a una temperatura de 60°C se puede tener una buena rugosidad en la superficie del ABS, ya que el cromo hexavalente oxida los enlaces dobles del elastómero mientras la matriz se queda intacta gracias a la presencia del anillo aromático del estireno. Además, aunque el grupo nitrilo puede estar sujeto a hidrólisis, esa reacción ocurriría lentamente^{3.7}.

Finalmente, cuando se va a inyectar el material, se recomienda que sus gránulos se sequen durante una o dos horas a 70°C antes del proceso de inyección, que la velocidad y la presión de inyección sean tan bajas como sea posible y que la presión posterior sea gradual de tal manera que se eviten en la medida de lo posible esfuerzos residuales que son perjudiciales durante el metalizado.

Metalizado de polímeros monofásicos

Paralelo a las investigaciones sobre el ABS, se han desarrollado estudios sobre otros plásticos basándose principalmente en su composición química; así desde 1963, se estudió la posibilidad de metalizar el polipropileno por ser un material de fácil obtención, fácil procesamiento y económico^{3.7}.

Uno de los resultados de estos estudios mostró que el polipropileno semicristalino entre el 60 y 70% de cristalinidad e isotático presenta buena resistencia mecánica debido a la zona cristalina mientras que la flexibilidad se la confiere la zona amorfa, y es ahí donde el agente de ataque, propio para este material, trabaja para la preparación ante el metalizado.

El ataque del polipropileno se lleva a cabo con 30g/l de ácido crómico, 475 ml de ácido ortofosfórico y 365 ml de ácido sulfúrico a 80°C, esta combinación hace que la superficie se vea con una apariencia mate después de 7 minutos de exposición. Si el cromo es trivalente con concentraciones de más de 110g/l, se ha visto Ref. 3.7 y 3.8, que hay buena adherencia cuando el metal se deposita. En la figura 3.7 se muestra un modelo de ataque y penetración del metal en un polipropileno atacado químicamente, en la figura se observa que la zona amorfa es la que recibe al depósito metálico. Lowenheim sugiere que para preparar este material antes del metalizado, el polipropileno se sumerja 2 o tres veces más que lo que comúnmente se hace con el ABS^{3.8}.

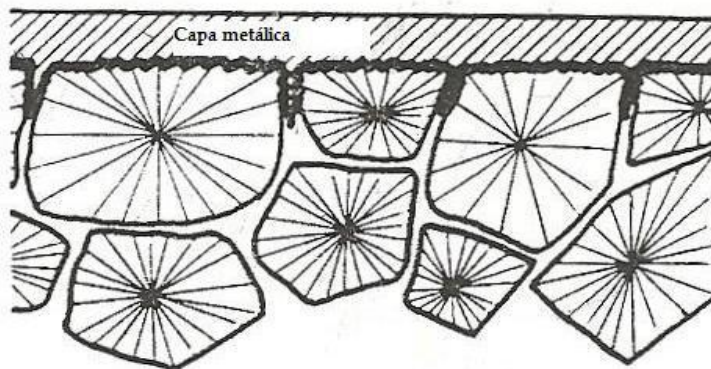


Fig. 3.7 Modelo de un polipropileno semicristalino donde la capa amorfa es atacada y depositada una capa metálica. Ref. 3.7

En busca de un material con buenas propiedades de resistencia mecánica y térmica, se ha planteado la posibilidad de metalizar un plástico de ingeniería como la poliamida llamada nylon 6/6, dado que es un material con buena rigidez, dureza, ductilidad y buenas propiedades térmicas. Las poliamidas son materiales de una sola fase cuya estructura es semicristalina dependiendo de los parámetros de procesamiento, por tanto se requiere de un proceso de metalizado propio; tras varias pruebas se encontró

que este plástico es muy sensible a un ataque ácido y a agentes oxidantes fuertes, por lo que la combinación de ácidos sulfúrico/crómico no es posible emplearla, en vez de ello se utiliza remojar el componente en sales de calcio y aluminio antes de incluir la nucleación del paladio orgánico.

Los plásticos que contienen flúor como el PTFE (politetrafluoroetileno) también se han estudiado para metalizar, este plástico no es polar y es insoluble en solventes comunes, pero tiene buena afinidad con los metales alcalinos por lo que, el ataque más efectivo para ellos es sumergirlos en una solución de sodio en amonio líquido por un lapso de 5 a 10 minutos para inmediatamente sumergirlo en etanol o metanol y enjuagado en agua. Se cree que los radicales de sodio provocan una desfluoración del PTFE estableciendo dobles enlaces.

Por otro lado, los materiales monofásicos reforzados con fibras, también se han metalizado con el propósito de protegerlo del medio ambiente (humedad, erosión, radiación, etc.) o para ayudar a la funcionalidad del sustrato (características tribológicas, conductividad eléctrica, térmica, reflectividad, etc.).

Los pasos a seguir para metalizar estos materiales son similares a los que se usarían para los materiales sin refuerzos. En este caso, la superficie se prepara para limpiarla de cualquier contaminante y producir micro y macro rugosidades, para ello, se recurre a una preparación mecánica con lija de diferentes grados o por chorro de perdigones o de arena. Posteriormente, la superficie se trata de manera química mediante ácidos fuertes como el sulfúrico-crómico, el ataque químico sirve para dar un texturizado final. Estos pre-tratamientos se han aplicado a compuestos con fibras de vidrio, carbono y boro.

Luego del pre-tratamiento, vienen los siguientes pasos para el metalizado: sensibilización con una solución acuosa de agentes reductores como el cloruro de estaño, una activación por deposición de metales nobles para la nucleación, como el paladio, finalmente se logra el metalizado sea con cobre o con níquel.

Poliéster, PBT, propiedades y características

El tereftalato de polibutileno, (pbt) es un material semicristalino que muestra bajo nivel de expansión térmica, ofrece muy buenas propiedades contra la fricción y el desgaste. como tiene buena resistencia a relativamente altas temperaturas, también presenta buenas propiedades eléctricas y de resistencia a la flama. en este material, a mayor peso molecular, mejores propiedades mecánicas y resistencia en estado fundido; si se incrementa la cristalinidad, se aumenta la resistencia a temperaturas elevadas^{3.21}.

para la fabricación de piezas se requiere que el material tenga un peso molecular mayor a 23,000 g/mol para incrementar la resistencia mecánica y facilitar el moldeo. esto se logra a través de un sistema

conocido como “policondensación en estado sólido”, en el cual, el granulado amorfo se somete a un tratamiento de varias etapas en su estado sólido lográndose además, un polímero de alta pureza. el proceso incluye la cristalización preliminar, que es necesaria para producir copoliésteres y se efectúa generalmente utilizando sistemas de lecho fluidizado, que operan con altas velocidades de gas y operaciones de mezclado con retorno. la mezcla del granulado amorfo con el ya cristalizado, impide la formación de aglomerados. en la etapa de cristalización, el material debe continuar en movimiento para evitar la formación de aglomerados, para esto, también se utilizan preferentemente sistemas de lecho fluidizado, ya que así se evita el uso de elementos mecánicos móviles y se asegura un tratamiento más cuidadoso.

posteriormente el material cristalizado se calienta antes de entrar al reactor y simultáneamente durante esta etapa, también se seca para obtener las condiciones iniciales necesarias para la reacción. el calentador proporciona muy buena transmisión de calor al material, o un intercambiador de calor vertical que presenta menor consumo de energía. para obtener una calidad homogénea con respecto a la longitud de la cadena molecular, color y mínimo contenido de acetaldehído, se mantiene un control exacto de la reacción durante la policondensación en estado sólido. esto es posible manteniendo el equilibrio entre la corriente y la calidad del gas, así como la uniformidad en el tiempo de residencia del material en el reactor. en la etapa de enfriamiento, se detiene la reacción para posteriormente empaquetar el material^{3.21}.

La familia de poliésteres termoplásticos es muy amplia, considerando que es posible lograr diferentes grados del mismo polímero, en función del peso molecular y de su estructura como plástico amorfo o cristalino^{3.9}.

De acuerdo con su estructura molecular, los poliésteres termoplásticos pueden ser amorfos o semicristalinos, esta estructura se modifica mediante el proceso de transformación o mediante el uso de aditivos como los agentes nucleantes. el grado semicristalino presenta una mayor viscosidad en estado fundido, siendo más fácil su transformación. normalmente, con esta estructura es como se abastece para la fabricación de envases moldeados por inyección soplado biorientado.

Aunque en la actualidad se utiliza el pet en gran medida, sobre todo en la fabricación de botellas, en los años 70’s, hubo una expiración de las patentes del pet, por lo que desde esa época se comenzaron a sintetizar polímeros a base de otros tereftalatos, llegando así al pbt. la utilización del pbt se basó entonces en la fabricación de tereftalatos de polialquenos, en particular el politereftalato de butilo. desde entonces, el polímero se sintetiza haciendo reaccionar ácido tereftálico con butano 1,4-diol para producir la estructura que se muestra en la figura 3.8.

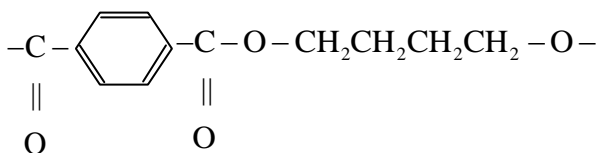


Fig. 3.8 Estructura repetida o mero del PBT

La única diferencia estructural entre pbt y pet es la sustitución, en pbt, de cuatro unidades repetidas de metileno en lugar de las dos existentes en pet. Esta característica imparte una flexibilidad adicional a la espina dorsal y reduce la polaridad de la molécula, lo que da como resultado propiedades mecánicas semejantes al pet (alta resistencia, rigidez y dureza). el crecimiento del pbt es por lo menos de 10% anual, en gran parte debido a las aplicaciones de exteriores de automóviles; o para el control de la estabilidad electrónica que se fabrican de una mezcla de pbt/asa (acrilonitrilo/estireno/éster acrílico). otro desarrollo que comprende el uso de pbt es la coextrusión de pbt y un elastómero termoplástico de un copoliéster. Los pbt con un elevado contenido de relleno están incursionando también en las industrias de la cocina y el cuarto de baño. Como el pet, el pbt también se rellena frecuentemente con fibra de vidrio para incrementar su módulo de young y sus resistencias al flujo plástico y al impacto. El pbt es adecuado para aplicaciones que requieren estabilidad dimensional, particularmente en agua, y resistencia a los aceites de hidrocarburos sin ruptura al esfuerzo unitario. Por esto el pbt se utiliza en bastidores para bombas, distribuidores, impulsores, cojinetes y ruedas de engranes^{3.10}.

En resumen, el pbt sin refuerzos exhibe una buena resistencia a la tracción, rigidez y bajo nivel de absorción de humedad, tiene una excelente estabilidad dimensional; tiene coeficientes de fricción estáticos y dinámicos bajos. Sin embargo, también presentan temperaturas de deflexión en caliente bajas (55°C a 1.82 mpa), lo que enfoca su uso a aplicaciones donde no se tenga carga a elevadas temperaturas.

El refuerzo con fibra de vidrio mejora muchas de las propiedades. la adhesión química de la resina a las fibras de vidrio da una alta resistencia, rigidez, estabilidad dimensional y le da una temperatura de deflexión en caliente mayor (210°C a 1.82 mpa). Se utilizan en gran medida en aplicaciones automotrices donde la combinación de resistencia contra gasolina y aceite y la resistencia a altas temperaturas son de gran importancia.

Se han añadido refuerzos de minerales y combinaciones de minerales con fibras de vidrio a la resina de pbt para ofrecer una mayor rigidez y resistencia que el material puro ref. 3.7, 3.14. a su vez ofrecen una mejora en estabilidad dimensional, incluso mayor que con refuerzos de fibra de vidrio. otra de las propiedades buscadas en la industria es el retardo de flama, principalmente en la industria eléctrica y electrónica, donde las altas temperaturas pueden producir que el material se prenda y cause accidentes. La mayoría de resinas ya sean con o sin refuerzo son clasificadas como ul94 hb (quema horizontal). en caso de que los requerimientos de retraso de flama sean mayores también se cuenta con grados más altos como el ul94 5-v (quema vertical).

Los materiales de refuerzo le han dado al pbt mayores aplicaciones en la industria, incluyendo aquellas donde se requiere un funcionamiento más alto en propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas control de tolerancias dimensionales y de resistencia química.

3.2 Propuesta del metalizado autocatalítico para el pbt

Como se vio en el capítulo anterior, el metalizado sobre el PBT se ha logrado a través de procesos que requieren de equipos sofisticados y costosos debido a la pobre adherencia que este material experimenta. Por otro lado, el metalizado por inmersión química ha tenido poco éxito y los resultados que diversos

autores han experimentado muestran pobre adherencia. Por tanto es necesario establecer los parámetros adecuados para establecer un metalizado de este plástico.

En primera instancia, y de acuerdo a lo señalado en la literatura, el proceso de inyección tiene influencia en el metalizado de los plásticos; un paso importante debe tener los parámetros adecuados para evitar la influencia de la transformación durante el metalizado. Esto es, antes de realizar la inyección debe conocerse el tipo de material, su contracción, su coeficiente de expansión térmica, su absorción de agua, la temperatura de masa fundida, su calor específico, su densidad, la presión de inyección del material, la velocidad del husillo, la contrapresión del material, la temperatura del molde, los puntos de inyección y la boquilla, todo ello con la finalidad de mejorar tiempos de producción, evitar degradaciones innecesarias, controlar la homogeneidad en la producción y hasta controlar las propiedades físicas, mecánicas y térmicas incluyendo las de apariencia.

Por lo anterior y haciendo una descripción breve del proceso, se dice que un ciclo de inyección comienza con la apertura del molde y la unidad de plastificación con el cañón preparado para inyectar el material necesario para formar la pieza a moldear. En la figura 3.9 se muestran las partes de una inyectora y sus mecanismos de cierre y apertura, así como el molde provisto.

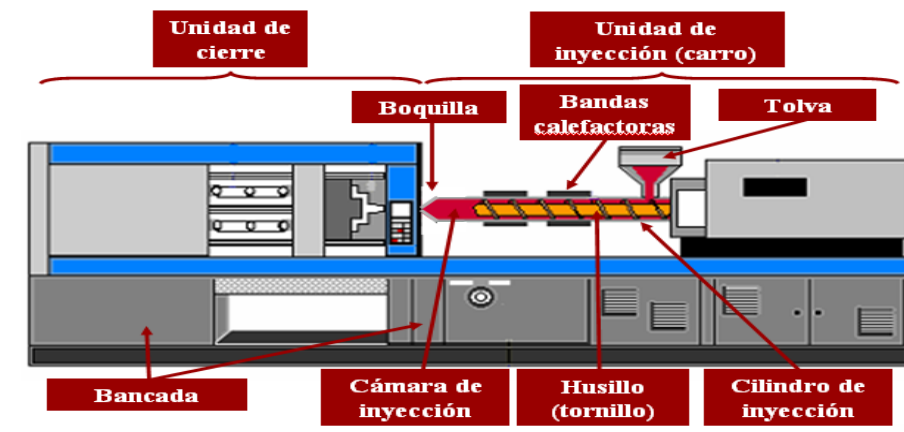


Fig. 3.9 Partes de una inyectora^{3,5}

Al finalizar la etapa de cierre, comienza la inyección del plástico fundido llenando volumétricamente la cavidad dispuesta para ello, después de esto, hay que sostener la presión para evitar un exceso de contracción en las piezas y controlar así sus propiedades. Durante esta etapa el producto adquiere el peso, propiedades y estabilidad requeridos. Después de llenar la cavidad del molde en volumen, una presión sobre el material que se denomina de sostenimiento se ajusta con la intención de compactar la pieza y evitar que escape el plástico en contraflujo mientras el producto solidifica. Mientras la pieza permanece en

el interior del molde enfriándose y adquiriendo la consistencia requerida para su extracción, un motor acciona el giro del husillo, el material plástico se transporta y expone a fricción, compresión y temperatura, para pasar a la cámara de inyección, ubicada en la punta del husillo. Una vez que el husillo llega a una distancia predeterminada durante la plastificación, se detiene el giro para que el husillo se desplace hacia atrás preparándose para la siguiente inyección. Con esto se logra evitar que el material plastificado se someta a presiones que provoquen fugas, cuando se abre el molde o cuando se emplea la función de retirar la unidad de inyección^{3.11}.

Variables a ponderar

Cada una de las etapas del ciclo, puede ser manipulada de forma que los parámetros ajustados para su realización, aseguren las mejores características de los componentes termoplásticos. Para optimizar el tiempo del ciclo se trabaja en cada fase del proceso, cuidando no sacrificar la calidad del producto. Las principales variables del proceso de inyección son:

Velocidad de Inyección.- Durante la fase de inyección, el material plastificado es forzado a ingresar en la cavidad del molde. Esta etapa influye tanto en calidad como en características mecánicas del producto. El ajuste correcto de este parámetro asegura el llenado de los puntos más alejados de las cavidades, especialmente en piezas largas y de paredes delgadas. La velocidad de inyección se refiere al desplazamiento del husillo mientras introduce plástico en el molde. Puede ser expresada en milímetros por segundo mm/s o centímetros cúbicos por segundo cm³/s.

La característica más importante de la etapa de inyección, es la velocidad con la que el frente de llenado avanza por el interior del molde. Esta no es igual a la del desplazamiento del husillo aunque guardan una relación directa.

Una velocidad de desplazamiento adecuada para la pieza inyectada, influye en la prevención de los siguientes aspectos: efecto de los esfuerzos cortantes sobre el material, tensiones residuales o distorsiones de la pieza, avance de flujos, líneas de unión, burbujas y zonas quemadas, así como orientación de las moléculas.

La velocidad de inyección debe ser la mayor posible para reducir tiempos de producción, tomando en cuenta las limitaciones del molde y el material en cuestión. Este parámetro presenta un efecto importante en la temperatura del material y determinan el grado de expansión del mismo. Si el producto presenta paredes con distintos espesores, es recomendable utilizar un perfil escalonado de inyección, además deberá ser inyectada por la zona más gruesa.

Presión de Inyección.- En la etapa de inyección es la presión requerida para vencer la resistencia al flujo del material desde el cilindro de plastificación hasta el molde. Durante la fase de llenado, la magnitud en presión de inyección es resultado de la viscosidad del material, temperatura del molde, diseño del molde y perfil de velocidad programada.

A menor tiempo de llenado, mayor flujo volumétrico de plástico entra a la cavidad del molde requiriendo de mayor presión. Una elevada velocidad de inyección genera calentamiento por fricción del plástico, disminuyendo la viscosidad del material y el requerimiento de presión de inyección. Por otro lado, el llenado determina el efecto de enfriamiento de la masa plastificada en las paredes del molde. Cuando el tiempo de llenado aumenta, la capa de material solidificado es más gruesa y el canal por donde puede seguir ingresando el plástico, se vuelve más estrecho, incrementando la necesidad de presión.

La presión de inyección dependerá del diseño de los puntos de inyección, ubicación y número de cavidades. Cuando una pieza presenta puntos múltiples de inyección, se reduce la longitud del flujo y, con ello, los requerimientos de presión.

Cuando se ajustan los perfiles de desplazamiento del husillo, se genera una velocidad constante del frente de llenado, la máxima presión de inyección decrece y, como resultado, la contracción por moldeo será más uniforme y la pieza no presentará combas o deformaciones.

Presión Posterior.- También denominada presión de sostenimiento, secundaria o remanente; generalmente es de menor magnitud a la de inyección y tiene como función mantener el material dentro del molde hasta su solidificación. La etapa de sostenimiento es esencial para determinar encogimiento, tamaño, peso, estabilidad, grado de cristalinidad, tensiones internas, y distorsión en piezas inyectadas, así como la aparición de hueco, rechupes o rebabas.

Mientras los puntos de inyección del producto no han solidificado, se debe continuar la aplicación de presión sobre el material, considerando principalmente el tipo de plástico utilizado y el espesor del producto y, en ciertas ocasiones, es posible compensar las contracciones de la masa plastificada mediante una presión de sostenimiento con perfiles que permitan introducir una pequeña cantidad final de plástico, sin influir negativamente en las propiedades del producto.

Un término muy utilizado en la presión de sostenimiento es el cojín de masa, definido como la cantidad de material plastificado que permanece en la cámara de inyección después de realizar el llenado del producto. Se requiere para poder transmitir presión a la cavidad su consistencia es un indicador importante de que el proceso de inyección no tiene variaciones.

Además, la presión de sostenimiento tiene como funciones compensar contracciones, llenar totalmente la pieza, y su magnitud debe ser solo la necesaria para evitar huecos internos, rechupes rebabas, tensiones y fracturas y solo tiene efecto con cojín de masa.

Tiempo de Sostenimiento.- A una presión determinada de sostenimiento corresponde un tiempo efectivo hasta la solidificación del punto de inyección. Para determinar el tiempo requerido en la presión de sostenimiento es necesario considerar el espesor de pared y sección transversal del punto de inyección. Un tiempo corto ocasiona reflujo de la masa, poca compresión y compactación en la estructura del material, las piezas demasiado pequeñas, pueden presentar mayor variación en peso y dimensiones finales.

Contrapresión.- Es la presión que se opone al libre retroceso del husillo, y por tanto, al avance del material durante la fase de plastificación, carga o alimentación. El calor generado mecánicamente y suministrado al plástico, dependen de parámetros como contrapresión, velocidad de giro del husillo y perfil de temperaturas que se le impone. Al retroceder el husillo, la cantidad de calor generada sobre el plástico va disminuyendo mientras se acerca a su posición final, según el volumen de carga predeterminado. Además, el material acumulado en la punta por el giro del husillo genera una presión que obliga a este a retroceder, mientras la contrapresión se opone a este movimiento.

Una contrapresión controlada y una velocidad del husillo constante proporcionan una alimentación y avance uniforme del material en el cilindro, mayor homogeneidad, eliminación del aire captado en la carga, peso constante de la pieza ciclo a ciclo y mayor tiempo de plastificación.

Velocidad de Giro del Husillo.- Se refiere a las revoluciones por minuto con que el husillo gira sobre su eje en la etapa de alimentación o carga. Provoca la plastificación del material, transportándolo a la cámara delantera para su dosificación al molde en la etapa de inyección. Este parámetro junto con la contrapresión, define el tiempo de plastificación que en algunos casos, puede representar una porción importante del tiempo total del ciclo productivo.

La velocidad que debe ser examinada por cuanto influye en el proceso de plastificación, no es la que el husillo desarrolla de manera angular, expresada en rpm sino la tangencial en mm/s, dado que el avance del fundido es el que se mide; en algunos casos donde se emplean máquinas con grupos de plastificación de husillos de diámetro mayor, deben programarse velocidades angulares menores respecto a husillos menores, para producir el mismo efecto de corte sobre el plástico.

Cuando el número de revoluciones del husillo es menor, sin influir en la productividad, el riesgo de degradación térmica del plástico decrece. Una velocidad baja del husillo produce un material plastificado

más homogéneo, menor fricción del material y mínima variación de temperatura en masa durante la carrera de dosificación.

Temperatura del Molde.- El comportamiento del plástico durante el proceso recibe influencia directa de la temperatura en la superficie del molde. Las variaciones de temperatura pueden producir piezas con diferente calidad y dimensiones. La calidad superficial de los productos es resultado del control existente en la temperatura del molde, como ejemplo típico se tiene que el brillo se puede mejorar a través de mayores temperaturas en la superficie del molde.

Los efectos en la pieza inyectada al incrementar la temperatura del molde son: mayor contracción en el molde, menor contracción después del moldeo, compensación interna de tensiones, mejor fluidez de la masa, menor tendencia a formar líneas de unión, mejor transmisión de presión en la cavidad.

Por el contrario, en moldes con baja temperatura la pieza moldeada se enfría más rápido obteniéndose mayor orientación de la estructura, elevadas tensiones y riesgo de un deficiente aspecto superficial.

Tiempo de Enfriamiento.- El enfriamiento real comienza cuando el material entra a la cavidad del molde, aunque en la práctica el tiempo que se programa para enfriamiento en la máquina comienza al finalizar la presión de sostenimiento. El tiempo establecido depende principalmente del espesor de la pieza, contenido de calor del material plastificado, eficiencia del sistema de enfriamiento del molde y forma de la pieza.

Un tiempo corto en la temperatura de enfriamiento provoca temperatura de desmoldeo elevada y mayor contracción de la pieza. Es posible que exista deformación mecánica de la pieza durante el desmoldeo de la misma. Al reducir el tiempo de enfriamiento se puede optimizar el ciclo, cuidando que la pieza extraída haya solidificado completamente.

Temperatura de Masa.- La cámara de plastificación está provista de bandas calefactoras que aportan cierto porcentaje de la energía que el plástico requiere para adquirir propiedades de flujo que le permitan ser inyectados. Las temperaturas establecidas en el barril repercuten directamente en la temperatura de masa fundida pero, es posible obtener valores muy diferentes entre ambas dependiendo del diseño del husillo, tamaño actual del disparo y duración del ciclo. El perfil correcto de temperaturas del barril se determina en función de la temperatura de masa.

Es importante considerar las variaciones en la temperatura de masa, ya que influyen en la viscosidad, densidad, degradación térmica, cristalinidad y comportamiento mecánico y físico. La temperatura

utilizada en el proceso debe considerar el tiempo de residencia del material en el cañón, y utilizar la mayor sugerida por el fabricante para tiempos cortos de residencia y la menor en caso contrario.

Consideraciones durante el proceso de inyección de plásticos antes del metalizado^{3.7}

Por las razones antes descritas, se puede observar que el moldeo por inyección debe tomarse en cuenta para piezas que van a ser metalizadas, deberá tener bajos esfuerzos con un mínimo de orientación en la superficie. Los parámetros de inyección ejercen gran influencia en el producto final en altas temperaturas y una inyección lenta es benéfica para el fundido. Un fundido intermitente causa orientación superficial en el polímero, esta se reduce si se reduce la velocidad del flujo fundido.

El exceso de humedad causa imperfecciones en la superficie del material. Por esta razón, la humedad debe ser absorbida del polímero si ha estado almacenado por un periodo largo al aire libre, el PBT almacenado a unos 20°C y con una humedad relativa de 65% contiene cerca de 0.2% de humedad. Éste debe secarse de 2 a 3 horas en una cámara de secado a una temperatura de 100 – 120°C aunque una cantidad del 0.05% de humedad en plásticos PBT es tolerable^{3.7}.

Un recubrimiento libre de defectos depende de la limpieza total de la inyectora de plástico; la calidad de la superficie se vuelve inaceptable si se presenta contaminación en el proceso. Las herramientas que se utilizan deben estar libres de grasa y productos corrosivos durante el manejo de las piezas. La temperatura del molde depende del material utilizado; el intervalo apropiado para el PBT es 60-80°C.

Las piezas deben estar en un ambiente libre de polvo, envueltas y lejos de la exposición al sol. Se debe asegurar que no se encuentren expuestos a químicos (incluso vapores). La presencia de polvo en el almacenaje puede presentar fuerzas electrostáticas que pueden contaminar la superficie.

Cuando se inyecta a bajas temperaturas, los esfuerzos entre el sustrato y el recubrimiento metálico crecen debido a que el coeficiente de expansión térmica del polímero, sobrepasa al del metal con un factor entre 6 ó 7.

El recubrir plásticos, afectan las propiedades mecánicas tal como la resistencia a la tracción, el módulo de Young, y la resistencia al impacto. Los valores del módulo de Young generalmente aumentan mientras la tenacidad disminuye. La ruptura del recubrimiento metálico tiende a propagarse sobre el polímero y facilitar la falla por ruptura, esto se reduce si se utilizan materiales plásticos resistentes a la ruptura. También se debe considerar el encogimiento de un plástico a metalizarse cuando la pieza se está diseñando de acuerdo a las siguientes observaciones:

- Como se trata de un polímero semicristalino, y como ya se dijo en la página 51, la relación entre el espesor y sus costillas se determina de 1:3, mientras que en el ABS de 1:1.5 o 1:2, desde luego, estos parámetros tienen que ver con el encogimiento respectivo.
- Se debe verificar que el espesor de pared de la pieza debe de estar entre 2 y 4 mm, como se dijo en la página 51.
- Verificar el área de entrada en la colada (gate), por las orientaciones descritas en el capítulo anterior, las que reducen la adhesión e incrementan la incidencia de fallas durante un ciclo térmico.
- Las líneas de partición son siempre visibles después del metalizado, éste término se recalca dado que hay una alta probabilidad que esto suceda.

Además de la forma y características de la pieza, hay que considerar también la calidad del acero para el molde. Cuando se necesita una superficie lisa, apta para la deposición metálica, se debe emplear un acero que se caracterice por una superficie limpia, exenta de poros. El acero ha de permitir un pulido brillante, y ser lo más resistente posible a la corrosión. La oxidación produce a lo largo del tiempo desniveles en la superficie y no permite producir piezas inyectadas correctas. Si en tal caso se pule la superficie, lo único que se consigue es tapar los poros; estos poros pueden abrirse más tarde y producir defectos en la capa metálica.

Tomando en cuenta estas recomendaciones, se disminuyen en gran medida los defectos durante la inyección y se puede tener un metalizado homogéneo.

Al inicio del proceso de metalizado, la pieza debe estar perfectamente limpia, libre de grasas, aceites, componentes y marcas de dedos, pues se consideran impurezas que provocan la no adhesión. La utilización de guantes es necesaria para evitar el contacto con la pieza^{3.8, 3.12}.

Una vez que la pieza está limpia, se continúa con el pretratamiento de la pieza en las que se incluye el ataque químico, la sensibilización y su activación sobre la superficie para que se permita, posteriormente, la interacción con los elementos correspondientes durante la deposición metálica.

Metalizado autocatalítico

Si bien en los párrafos anteriores se han descrito las propiedades y características de los plásticos, la importancia del proceso de inyección y algunas consideraciones que se encuentran en la literatura para tener buenas condiciones de operación durante el metalizado, en ella no se ha encontrado un proceso específico y bien estudiado para cada material, donde se hable de la conjunción de todos estos elementos, ni tampoco hay una definición específica de la preparación del PBT por el proceso autocatalítico. No

obstante, si hay literatura que especifica el metalizado del polipropileno cristalino y de baja polaridad^{3.12, 3.13}, hay pocos estudios sobre el metalizado de la familia de los poliésteres y menos del PBT, razón por la cual en los siguientes párrafos se hace una propuesta de los pasos a seguir para el metalizado del PBT tomando en cuenta los cuidados que se deben emplear durante la parte de inyección. Posteriormente, en el siguiente capítulo se describirá el desarrollo experimental aplicando las consideraciones descritas.

Lo primero que se buscará al recubrir PBT por una capa metálica es una buena adhesión, un control en el tamaño del espesor de la capa y la búsqueda de una buena compatibilidad con el recubrimiento, los que son esenciales para determinar el rendimiento de estos compuestos, pese a que la literatura claramente indica que los sustratos no metálicos solo tienen adherencia mecánica^{3.12}, esta se debe encontrar a través de una buena topografía superficial, siendo el ataque químico el paso de importancia para lograrlo, principalmente con la utilización de ácidos fuertes como lo indica Krause^{3.14}.

Si bien el proceso de metalizado en tabletas de plásticos para la impresión de circuitos eléctricos ha crecido constantemente a lo largo de los últimos 50 años^{3.15}, los pasos a seguir para el metalizado del PBT no distarán de los ya descritos en la literatura, dado que han sido practicados durante esos años con buena aceptación. Sin embargo, la variación en los reactivos utilizados deberá estar acorde con el tipo de plástico utilizado, empezando por establecer que se trata de un plástico de la familia de los poliésteres aromáticos. Desde esa perspectiva, el policarbonato si ha sido estudiado bajo la óptica del metalizado^{3.16, 3.17}, aunque es un material completamente amorfo, la composición química de los medios químicos puede ser compatible con la del PBT.

Esto quiere decir que si se considera que el PBT es un material proveniente de la familia de los poliésteres aromáticos, con alta cristalinidad y baja polaridad, se pueden establecer las condiciones que se han encontrado en la literatura sobre la metalización de los materiales con esas características principales, como es el caso del polipropileno y del policarbonato.

Por otro lado, dadas las condiciones para metalizar un material con esas características, podemos ver que si el PBT tiene una carga metálica incrustada de cobre, metal que se utiliza a menudo en depósitos autocatalíticos y de corriente para formar varias capas sobre el sustrato a metalizar, se puede pensar en que éste sirva como elemento acoplante para la adhesión de la capa de níquel sobre el PBT. La incrustación de partículas como ayuda para la adhesión durante el metalizado de níquel sobre sustratos de PP, ABS, PA y POM se están estudiando en particular con muy buenos resultados^{3.18}. **Con lo anterior se pueden establecer los pasos para el metalizado como son:**

Paso 1. LIMPIEZA O DESENGRASE. La limpieza es el paso previo para cualquier deposición, sea en metales o en plásticos. La literatura marca que debido a la naturaleza hidrofóbica de la mayoría de los plásticos, el proceso más conveniente, involucra la utilización de solventes. En este proceso se produce un ligero ablandamiento superficial debido a la solvatación parcial de las moléculas poliméricas y a una reacción parcial con el polímero. Lowenheim^{3.8} dice que la limpieza no es un tan importante pero sugiere lavar las piezas por medios ácidos para eliminar cualquier residuo alcalino, grasas e incluso huellas dactilares; por su parte Suchentrunk^{3.7} sugiere utilizar detergentes acuosos y de ser necesario, una limpieza ultrasónica. La tabla 3.1 muestra algunos solventes típicos.

Solvente	Observaciones
Hidrocarburos insaturados	Se usan en combinación con emulsificantes no iónicos
Solventes clorados	
Dimetil formamida	
Metil etil cetona	
Metanol / ácido nítrico	Usado con ABS y polipropileno
Peróxidos orgánicos	Polipropileno

Tabla 3.1 Limpiadores para plásticos^{3.8}

Paso 2. ATAQUE QUÍMICO. Para poder adherir la capa metálica a la superficie del plástico es necesario crear cierta rugosidad a la pieza, a través de un ataque químico. El ataque químico es generalmente una solución oxidante fuerte con el propósito de hacer que la superficie, por un lado, deje de ser hidrofóbica para convertirse en hidrofílica^{3.12}, y por el otro lado preparar a la superficie con cavidades que sirvan como sitios de la deposición metálica. Al principio se utilizaban soluciones de ácido crómico de composición muy agresiva para los tipos de ABS de difícil abrasión, consistentes aproximadamente en: 5 Kg de bicromato potásico, 25 litros de agua, 80 litros de ácido sulfúrico (densidad 1.84). Para los tipos de ABS de más fácil ataque se recomendaba: 1 Kg de bicromato potásico, 35 litros de agua, 55 litros de ácido sulfúrico y 17 litros de ácido fosfórico. Wiebusch comprobó que para conseguir un determinado efecto de ataque era preciso elegir determinadas relaciones de los diversos componentes como mezclar agua-ácido sulfúrico con alto contenido en trióxido de cromo o buscar alternativas con dióxidos de cromo. Texeira y Costa^{3.19} han reportado estudios sobre el acondicionamiento superficial en ABS, usando ácido sulfúrico

con peróxido de hidrógeno y/o ácido nítrico para reemplazar al ácido crómico como oxidante, aunque en su trabajo reportan que no han llegado a la efectividad que tiene el ácido crómico. Donovan^{3.16, 3.17} propone que para la familia de los poliésteres se utilice como acondicionamiento soluciones alcalinas con al menos un pH de 8, seguido de un ataque de ácido fluorhídrico con un pH menor a 5 con una concentración de un mol por litro en la solución. Aunque varios autores aseguran que el usar trióxido de cromo en la solución se garantiza la agresividad del ataque^{3.12, 3.7, 3.8}.

Paso 3. SENSIBILIZACIÓN Y ACTIVACIÓN. Cuando el ataque de los plásticos con una solución de trióxido de cromo de composición correcta, con temperatura y tiempos adecuados^{3.14}, proporciona el aspecto deseado en la superficie, puede procederse al siguiente paso para la obtención de una capa metálica, la sensibilización.

Se necesitan núcleos metálicos finamente distribuidos sobre la superficie, que sirvan como etapa previa de activación y representen con ello la base de partida para la deposición química autocatalítica. La sensibilización se efectúa mediante una solución de cloruro de estaño con ácido clorhídrico. Durante la activación o catálisis se utiliza una solución de cloruro de paladio o sulfato de paladio^{3.14}, que proporciona una fina distribución de núcleos sobre la superficie del plástico. Lowenheim^{3.8} indica que el pH de 2.5 sea el límite máximo a utilizarse ya que la sal de paladio empieza a oxidarse a hidróxido de paladio, expandiéndose el metalizado hasta en los contenedores. Esta solución requiere una filtración al final del tiempo de trabajo para evitar o bien eliminar precipitaciones excesivas. Los enjuagues en cada paso son necesarios para evitar precipitaciones.

Desde el punto de vista químico, la catálisis se lleva a cabo en dos pasos; en el primer paso se absorbe un ión de estaño (Sn^{+2}) proveniente de la solución ácida de cloruro estañoso/clorhídrico, la pieza se enjuaga bien para posteriormente al sumergirla en una solución ácida de cloruro de paladio, el ión Pd^{+2} se añade al de estaño, dando como resultado una neutralización del paladio, esto es: $\text{Sn}^{+2} + \text{Pd}^{+2} \rightarrow \text{Sn}^{+4} + \text{Pd}^0$.

Estos sitios ahora formados son necesarios para la deposición autocatalítica del níquel; aunque en la actualidad se hacen esfuerzos para evitar el uso tanto del ácido tricrómico por ser dañino, así como el uso del cloruro de paladio por ser costoso, en esas metodologías no se ha alcanzado aún un equilibrio tecnológico de bajo costo. El activador o catálisis típico está compuesto por: 6 g/l de cloruro estañoso, 20 a 100 ppm de paladio y 2.5 a 3.5 de iones de cloruro^{3.12}, Suchentrunk^{3.7} refiere que la combinación de 0.33 g/l de Cloruro de Paladio con 1.66 g/l de ácido sulfúrico, tiene buenos resultados para el propósito marcado.

Paso 4. DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA.

El propósito de la **deposición metálica autocatalítica** es convertir la superficie del plástico en un material conductor, donde los depósitos de cobre y níquel son los mas comunes. Para cualquiera que sea el metal a depositar, las soluciones generalmente están constituidas por sales de metal, agentes complejos, agentes reductores y una base. Según el manual de Suchentrunk, para tener una solución con buenas propiedades autocatalíticas, hay que considerar los siguientes puntos:

11. Las soluciones de trabajo que contienen iones metálicos y agentes reductores en un equilibrio termodinámico metaestable ayudan a prevenir la descomposición espontánea, de lo contrario se necesita añadir compuestos estabilizadores Lowenheim asegura que los baños de níquel son más estables que los de cobre..
12. Es conveniente que el contenido del metal en las soluciones sea bajo (2-8 g/l).
13. Tomar en cuenta que la velocidad de deposición autocatalítica es baja (entre 2 y 10 $\mu\text{m/h}$).
14. La velocidad de deposición, no sólo depende de los compuestos de la solución sino también de la temperatura, el pH y en menor grado el envejecimiento del baño.
15. La deposición metálica se inicia y se mantiene por un catalizador.
16. La superficie a ser recubierta actúa como un catalizador tanto por la actividad catalítica intrínseca, como por la adición de un catalizador.
17. Tomar en cuenta que la reducción de los iones del cobre o del níquel se acompaña por la evolución del hidrógeno.
18. Los depósitos de níquel autocatalítico son aleaciones que contienen fósforo o boro derivados de los agentes reductores, por ende, estos elementos formarán parte de la composición química de la capa resultante.
19. Los agentes químicos durante la deposición del níquel se consumen y pueden reemplazarse continuamente por regeneración del baño. Con el paso del tiempo, se acumulan productos dañinos que cuando sus concentraciones aumentan, la solución debe descartarse.

Desde el punto de vista de la química elemental, la deposición autocatalítica (electroless) consiste en una reacción REDOX entre iones metálicos (usualmente iones de $\text{Ni}^{(+2)}$ ó $\text{Cu}^{(+2)}$ y un reductor fuerte: hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) para $\text{Ni}^{(+2)}$ ó formaldehído para iones de $\text{Cu}^{(+2)}$. El oxidante y el reductor están presentes con otros químicos en la misma solución (baño de recubrimiento) en estado metaestable.

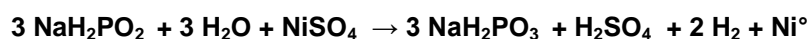
La reacción REDOX (reducción de los iones metálicos y oxidación de otros elementos) inicia con la presencia de un catalizador que usualmente es el paladio.

La tabla 3.2 es un cuadro comparativo de las similitudes y diferencias que existen entre un depósito autocatalítico y uno electrolítico.

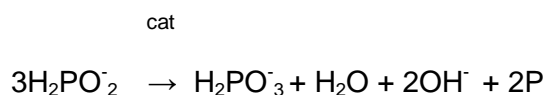
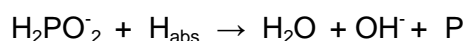
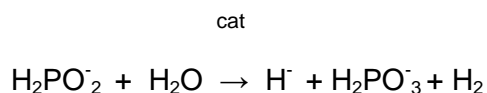
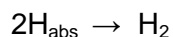
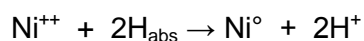
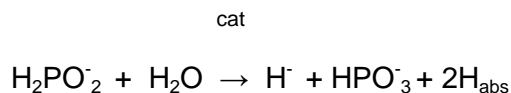
Propiedades	Deposición autocatalítica	Electrodeposición
Catalizador	Agente reductor [RA] y propiedad autocatalítica del metal depositado	Corriente CD
Reacción catódica	$M^{n+} + ne^{-} \rightarrow M$	$M^{n+} + RA^{-} \rightarrow M$
Reacción anódica	$M - ne^{-} \rightarrow M^{n+}$	$RA - ne^{-} \rightarrow [RA]_{\text{Forma oxidada}}$
Reacción conjunta	$M_{\text{ánodo}} \rightarrow M_{\text{cátodo}}$	$Mn^{+} + RA \rightarrow M + [RA]_{\text{Forma oxidada}}$
Posición del ánodo	Ánodo	Pieza de trabajo
Posición del cátodo	Pieza de trabajo	Pieza de trabajo

Tabla 3.2 Esquema comparativo entre deposición autocatalítica y electrodeposición^{3.20}.

La solución autocatalítica de níquel se clasifica de acuerdo al agente reductor, el valor del pH y la temperatura de trabajo, el agente reductor con mayor popularidad es el hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2 , H_2O), la reducción de los iones de níquel en soluciones de hipofosfito se da como:



El desarrollo de la reacción anterior se explica como:



Como se puede observar en las ecuaciones anteriores, la presencia de fósforo es inminente la que se incrementa cuando disminuye el pH de la solución, y este varía entre el 3 y 15%, a la vez que la velocidad de deposición del níquel disminuye, no solo con el aumento de fósforo sino también con la disminución de la temperatura, por lo que se aconseja una solución ligeramente alcalina si se quieren contenidos de fósforo entre 2 y 5%, de lo contrario la solución deberá ser ácida; en la siguiente tabla se muestran algunas soluciones típicas para el níquelado. Lowenheim divide las soluciones autocatalíticas en 2 tipos, del tipo ácido (pH 4-7) y del tipo alcalino (pH 8-11). Aunque varios autores difieren en los intervalos de los elementos químicos, en la tabla 3.3 se muestran las diversas soluciones encontradas en la literatura.

Contenido del baño g/l	Ácido					Alcalino		
	1	2	3	4	5	6	7	8
Cloruro de níquel, NiCl ₂ ·6H ₂ O	30	30		21	26	30	30	
Sulfato de níquel, NiSO ₄ ·6H ₂ O			25					25
Hipofosfito de Sodio NaH ₂ PO ₂ ·H ₂ O	10	10	23	24	24	10	20	25
Ácido acético HOCH ₂ COOH	35							
Citrato de sodio Na ₃ C ₆ H ₅ O ₇ ·2H ₂ O		12.6				84	10	
Acetato de sodio NaC ₂ H ₃ O ₂		5	9					
Ácido succínico C ₄ H ₆ O ₄				7				
Fluoruro de sodio NaF				5				
Ácido láctico, C ₃ H ₆ O ₃					27			
Ácido propiónico, C ₃ H ₆ O ₂					2.2			
Cloruro de amonio, NH ₄ Cl						50	35	
Pirofosfato de sodio, Na ₄ P ₂ O ₇								50
Iones de plomo, Pb ²⁺			0.001		0.002			
pH	4-6	4-6	4-8	6	4.6	8-10	9-10	10-11
Temperatura °C	90-100	90-100	85	90-100	90-100	95	85	70
Comentarios	El baño 1 es el de uso más antiguo y de rapidez alta; sin embargo los baños 2 y 3 se han utilizado a gran escala por proporcionar buena brillantez tanto en lotees pequeños como grandes. Si se incrementa la concentración de hipofosfito, se acelera la deposición. Los fluoruros del baño 4 se usan para metales de aluminio o titanio incluso para plásticos. El baño 5 es típico para utilizarlo en baños autocatalíticos de gran escala, con filtrado continuo. El baño 6 es el más usado cuando se trata de baños alcalinos, el baño 7 es el que se usa para grandes lotes, mientras que el baño 8 se utiliza para bajar la temperatura.							

Tabla 3.3. Soluciones autocatalíticas comunes de níquel que utilizan al hipofosfito como agente reductor^{3,8}.

Algunas recomendaciones para evitar la descomposición de una solución son: evitar un calentamiento directo, la adición de los diversos componentes en forma disuelta debe realizarse a baja temperatura y con agitación, la formación de fosfitos (debida a la nucleación en las fronteras de grano) se puede evitar enfriando a temperaturas ambiente y filtrando la solución.

Que el valor de pH se ajuste a un nivel determinado pues la velocidad del depósito puede ser tan grande con valores de pH 12 a 13, que la solución se pueda descomponer, y de lo contrario, con un pH inferior a 3.5 se frena la deposición.

Considérese la temperatura del baño como uno de los parámetros más importantes en todo el proceso ya que la velocidad de deposición se incrementa de manera espontánea si se aumenta la temperatura. Además deben evitarse sobrecalentamientos locales, por lo que el baño deberá estar en constante agitación.

Una vez que se ha depositado el níquel se puede esperar que la deposición química de níquel adquieren una estructura de tipo FCC (centrada en las caras), que el crecimiento de capas de Ni en superficies no conductoras procede principalmente a causa de la nucleación exitosa de partículas finas de paladio y su crecimiento tridimensional formando enlaces o puentes para su adhesión.

Bajo lo descrito a lo largo de este capítulo, en la tabla 3.4 se muestra un cuadro comparativo entre los plásticos metalizables, su cadena polimérica y el ataque químico como el paso crítico para llegar a una buena adhesión. Esto partiendo de la hipótesis planteada en el capítulo 1. Al final de la tabla se propone el ataque que reúne las características del metalizado para el PBT.

Como puede verse en la tabla 3.4, la composición química y la estructura del plástico a metalizar determinan el tipo de ataque a utilizar, desde luego, también se busca cierta compatibilidad entre el medio atacante y la composición química del plástico.

El PBT que se ocupará en este estudio es el LNP Thermocomp HSG-W-0500A, marca registrada por General Electric Plastics, que es un material de alta gravedad específica (50), con carga mineral de cobre. Bajo esta descripción, el ataque a proponer será aquel que se utilice para materiales del tipo semicristalino, considerando el anillo de benceno que constituye la cadena principal del mero del PBT y la compatibilidad con la carga de cobre que ha sido proporcionada por el fabricante de la resina. En el siguiente capítulo se hará el desarrollo experimental con la propuesta para el tratamiento del PBT con carga mineral.

MATERIAL	ATAQUE	ACTIVACIÓN	ENJUAGUES	CADENA POLIMÉRICA
ABS y ABS/PC	Mezcla de ácido sulfúrico con crómico (375 gr/l trióxido de cromo, 375 gr/l ácido sulfúrico, en agua desionizada). T: 60-65°C, t: unos pocos minutos. (Ataque alternativo es con ácido fosfórico, o ácido crómico)	Solución salina con compuestos bivalentes de estaño + paladio (100 mg/l PdCl ₂). Otra, sumergir en ácido clorhídrico y después coloide de paladio (el paladio se forma por reducción de cloruro de paladio y cloruro de estaño (II)).	Con soluciones alcalinas después de la activación	AMORFO <p>The diagram shows the chemical structure of the ABS polymer chain. It consists of three repeating units: a styrene unit (B-S) with a phenyl ring, a butadiene unit (CH₂-CH=CH-CH₂), and an acrylonitrile unit (A) with a cyano group (CN).</p>
PC (con carga mineral ref. 3.4)	Se remojan en solventes y luego se usan soluciones alcalinas con un pH al menos de 8, seguido de un ataque con solución acuosa de ácido fluorhídrico, pH<5, T=57°C	Suspensión coloidal de paladio, que consiste en 0.2 g/l de cloruro de paladio, 3 ml de ácido hidrocloclorhídrico por litro.	Solución Hidrolizadora o enjuague con agua caliente.	AMORFO <p>The diagram shows the chemical structure of the PC polymer chain, which is a polycarbonate. It consists of repeating units of a carbonate group (-O-CO-) linked to a central carbon atom bonded to two phenyl rings and two methyl groups (-C(CH₃)₂-).</p>
PA	Es sensible a los ácidos y a los agentes oxidantes fuertes, por lo que no se emplea el agente común de ácido sulfuroco/crómico; sino se usan baños de sales de calcio o aluminio como ataque químico a temperatura ambiente por 5 a 10 min.	Se remoja en solventes para una buena disolución. en soluciones acuosas de alcoholes de bajo peso molecular. Después se usan moléculas orgánicas complejas de paladio con ligands orgánicos.	Enjuague convencional	SEMICRISTALINO <p>The diagram shows the chemical structure of the PA polymer chain, which is a polyamide. It consists of repeating units of an amide group (-NH-OC-) linked to two aliphatic chains of length x and y. The structure is shown with a water molecule (+ H₂O) as a byproduct.</p>
PP	Tratamiento con solventes con el propósito de generar esfuerzos, al igual que en la poliamida crea una superficie amorfa: CrO ₃ 30g/l H ₂ SO ₄ 365 ml H ₃ PO ₄ 475 ml Agua destilada 160 ml Baño a 65°C con agitación	Se utiliza la misma solución que para el ABS con la diferencia de tener una inmersión doble o triple debido al carácter semicristalino	Enjuague convencional	SEMICRISTALINO <p>The diagram shows the chemical structure of the PP polymer chain, which is polypropylene. It consists of repeating units of a propylene chain with a methyl group (CH₃) attached to the second carbon.</p>
PBT con carga (propuesta)	Soluciones alcalinas con al menos un pH de 8, seguido de un ataque de ácido fluorhídrico con un pH menor a 5 con una concentración de un mol por litro en la solución.	Suspensión coloidal de paladio, que consiste en 0.2 g/l de cloruro de paladio, 3 ml de ácido hidrocloclorhídrico por litro	Solución Hidrolizadora o enjuague con agua caliente	SEMICRISTALINO (alto). Resistente a solventes <p>The diagram shows the chemical structure of the PBT polymer chain, which is polybutylene terephthalate. It consists of repeating units of a terephthalate group (-CO-C₆H₄-CO-) linked to a butylene chain (-O-(CH₂)₄-O-).</p>

Tabla 3.4, Cuadro comparativo entre los diferentes plásticos a metalizar, su estructura y su relación con el metalizado

Referencias 3

- 3.1 **Shackelford, James F.** “Introduction to materials science for engineers”, 3ra ed. McMillan, 1992
- 3.2 **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 1. Ed. Reverté. 1996
- 3.3 **Ashby Michael F.** “Materials selection in mechanical design”, Pergamon Press, 1ª. Ed. 1992.
- 3.4 **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Ed. Reverté. 1996
- 3.5 **Maspoch, M. Lluisa**, “Presentación curso Materiales plásticos”, Centre Català del Plàstic, 2007
- 3.6 **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Ed. Reverté. 1996
- 3.7 **Suchentrunk, Richard.** “Metallizing of Plastics” – A Handbook of theory and practice. ASM International, 1993.
- 3.8 **Lowenheim, A. Frederick.** Modern Electroplating. Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
- 3.9 Catálogo de plásticos de GE. Ubicado en: <http://www.geplastics.com/>
- 3.10 **Harper, Charles.** “Manual de Plásticos”, volumen 1. Ed. Mc Graw-Hill, 2000.
- 3.11 **Bryce, Douglas M.** “Plastic injection molding: manufacturing process fundamentals”. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 1996.
- 3.12 **Glenn O. Mallory.** Electroless plating: Fundamentals and Applications. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- 3.13 <http://plasticnotes.blogspot.com/2009/11/polymer-polarity.html>
- 3.14 **Krause Larry et al.**, “Metallized polymers”. United State Patent Number 4,710, 403, dec 1, 1987,
- 3.15 **Pendleton Phillip**, “Processes for preparing non conductive substrates”. United State Patent Number 5,110, 355, may 5, 1992.
- 3.16 **Donovan Lawrence III**, “Electroless plating of polycarbonates”. United State Patent Number 4,325, 992, abr 20, 1982.
- 3.17 **Donovan Lawrence III**, “Electroless plating of polyesters”. United State Patent Number 4,325, 991, abr 20, 1982.
- 3.18 **Marti Ferran** “Plating on plastics products made with folled Polypropylene based on SAM technology”, Instituto Tecnológico del plástico, AIMPLAS, España, presentación dentro del XII Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP 2010) y el X Congreso Iberoamericano de Polímeros (CIP 2010), del 13 al 16 de julio del 2010 en San José de Costa Rica
- 3.19 **Cesar Teixeira et al.** “Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths”, Journal of Materials Processing Technology, Volume 170, Issues 1-2, 14 December 2005, Pages 37-41.
- 3.20 **Chepuri R.K. Rao y D.C. Trivedi.** “Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications”. Coordination Chemistry Reviews, Volume 249, Issues 5-6, March 2005, Pages 613-631.
- 3.21 **Instituto Mexicano del Plástico Industrial.** *Enciclopedia del plástico.* Tomo 1 Y 3. Ed. Centro Empresarial del plástico. 2000.

CAPÍTULO 4

DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se comenzará por definir las características del material proporcionadas por el proveedor, seguido de la descripción de los parámetros de inyección y finalizando con los pasos del metalizado.

El material que se utilizó en este estudio fue el LNP Thermocomp HSG-W-0500A, marca registrada por General Electric Plastics, que es un material de alta gravedad específica (50), el cual se caracteriza por no presentar toxicidad, buena resistencia al impacto, estable a altas temperaturas y puede diseñarse fácilmente^{4.1, 4.2}, haciéndolo competitivo con los plásticos de ingeniería como el ABS, PC, Nylon 6. En la tabla 4.1 se muestran las propiedades que el proveedor proporciona para el HSG-W-0500^{4.2}.

Propiedades	Valores típicos	Unidades	Estándar
Mecánicas			
Esfuerzo de Tracción	440	kgf/cm ²	ASTM D 638
Tensión de deformación	2.9	%	ASTM D 638
Módulo de elasticidad a la tracción, 50 mm/min	42900	kgf/cm ²	ASTM D 638
Tensión de flexión	840	kgf/cm ²	ASTM D 790
Módulo de flexión	41600	kgf/cm ²	ASTM D 790
Esfuerzo de Tracción	41	MPa	ISO 527
Tensión de deformación	2.7	%	ISO 527
Módulo de elasticidad a la tracción, 50 mm/min	4120	MPa	ISO 527
Tensión de flexión	72	MPa	ISO 178
Módulo de flexión	3690	MPa	ISO 178
Impacto			
Resistencia al impacto Izod, sin muescas 23°C	35	cm-kgf/cm	ASTM D 4812
Resistencia al impacto Izod, con muescas 23°C	4	cm-kgf/cm	ASTM D 256
Energía al impacto pico, 23°C	42	cm-kgf	ASTM D 3763
Impacto multiaxial	59	cm-kgf	ISO 6603
Resistencia al impacto Izod, sin muescas 80*10*4 +23°C	27	KJ/m ²	ISO 180/1U
Resistencia al impacto Izod, con muescas 80*10*4	7	KJ/m ²	ISO 180/1A

+23°C			
Térmicas			
TDC (T de distorsión al calor), 1.82 MPa, 3.2 mm, sin recocido	56	°C	ASTM D 648
CET (Coeficiente de expansión térmica), -40°C a 40°C flujo	0.000063	1/°C	ASTM E 831
CET (Coeficiente de expansión térmica), -40°C a 40°C flujo x	0.000063	1/°C	ASTM E 831
CET (Coeficiente de expansión térmica), -40°C a 40°C flujo	0.0000639	1/°C	ISO 11359-2
CET (Coeficiente de expansión térmica), -40°C a 40°C flujo x	0.0000646	1/°C	ISO 11359-2
TDC/Af, 1.8 MPa Flatw 80*10*4 sp=64mm	57	°C	ISO 75/Af
Físicas			
Densidad	5	g/cm ³	ASTM D 792
Parámetros de inyección			
Temperatura de Secado	129	°C	
Tiempo de secado	4	Hrs	
Contenido máximo de humedad	0.05	%	
Temperatura de masa	240 - 265	°C	
Frente - Temperatura en Zona 3	260 - 270	°C	
Medio - Temperatura en Zona 2	245 -255	°C	
Atrás - Temperatura en Zona 1	220 - 230	°C	
Temperatura de molde	80 - 100	°C	
Contra Presión	0.2 - 0.3	MPa	
Velocidad del husillo	30 - 60	RPM	

Tabla 4.1 — Propiedades y parámetros de inyección de HSG-W-0500^{a4.2}.

Se procedió a realizar una observación mediante microscopia electrónica de barrido, en un microscopio electrónico marca Philips modelo XL-20, y un análisis químico mediante microsonda marca EDAX, figuras 4.1 y 4.2.

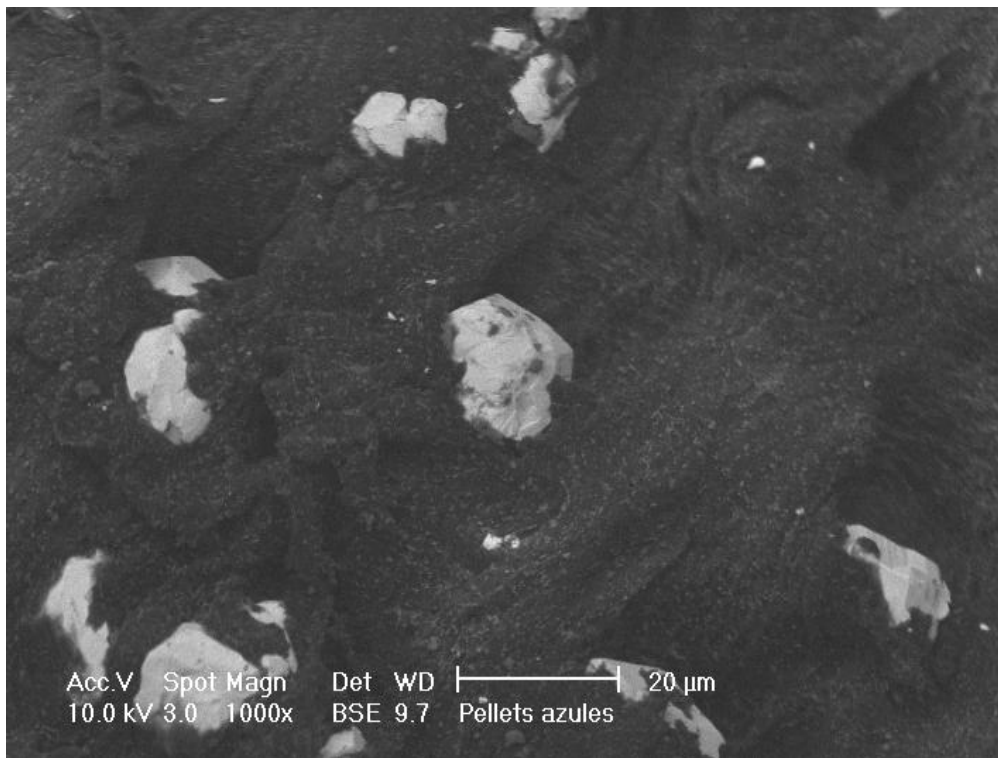
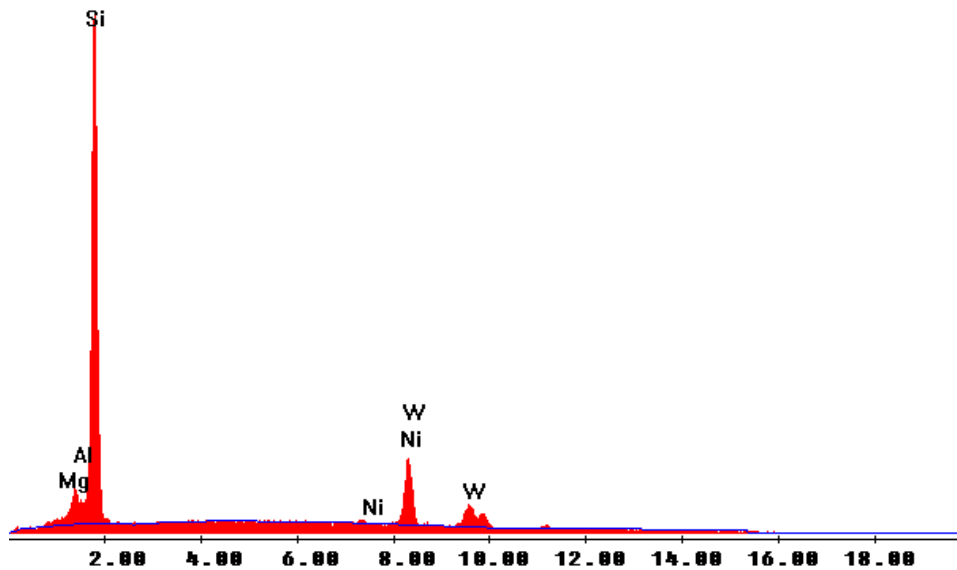


Fig. 4.1 PBT LNP Thermocomp HSG-W-0500 observado con microscopía electrónica de barrido a 1000x, usando electrones retrodispersados.

En la figura 4.1 se observa incrustada la carga mineral que el proveedor ha puesto para darle al material una alta gravedad específica y buena resistencia al impacto. En la figura se observa que la carga mineral se encuentra embebida en la matriz polimérica del PBT, en esta figura se puede observar la buena adherencia dado que las partículas observadas se encuentran envueltas por la matriz polimérica, sin hacer notar la interfase entre ambos elementos.

En la figura 4.2 se muestran los resultados obtenidos del análisis químico donde se detectó la presencia de tungsteno y silicio.

Label A:



(a)

Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
EDAX ZAF Qi Standardles:						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
MgK	1.65	3.96	0.0123	1.1498	0.6398	1.008
AlK	1.78	3.85	0.0147	1.1151	0.7289	1.014
SiK	34.96	72.56	0.3198	1.1467	0.7976	1
NiK	0.14	0.14	0.0016	1.0774	0.9704	1.1099
W L	61.47	19.49	0.5163	0.8294	1.0127	1
Total	100	100				

(b)

Fig. 4.2 a) Perfil de composición química tomada por el analizador químico EDAX en el microscopio electrónico de barrido marca Philips XL-20. b) Elementos químicos encontrados durante el análisis químico.

La figura 4.2 a) muestra el perfil de composición del material en estudio, la figura 4.2 b) muestra la composición química de la carga metálica embebida en el PBT, encontrándose en la literatura^{4.3, 4.4} que el uso de las aleaciones de tungsteno es principalmente para proporcionar un alto grado específico, con alta ductilidad, resistencia a altas temperaturas y resistencia al impacto.

Posteriormente, se determinó por medio de un análisis termogravimétrico (TGA), marca TA Instruments modelo Universal V2 5H, la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a un programa de temperatura en atmósfera controlada. Para la prueba se utilizó una velocidad de calentamiento de 20°C/min con una atmósfera controlada de Nitrógeno a 50 mm³/s. En la figura 4.3 se muestra el diagrama termogravimétrico del PBT con carga estudiado, donde se observa que para el intervalo de temperaturas antes de los 264.88 °C se tiene una pérdida del 0.97% de agua y/o algún tipo de aditivo; y entre los 265 y 324.34 °C se tiene la descomposición de algún otro tipo de material polimérico, lo que sugiere la presencia de los agentes acoplantes. Finalmente entre los 325 °C y 450.24 °C el polímero se descompone o degrada, y solo hasta los 785.97 °C se tiene que el 80.72 % del peso total de la muestra (10.218 mg) es materia inorgánica (refuerzo).

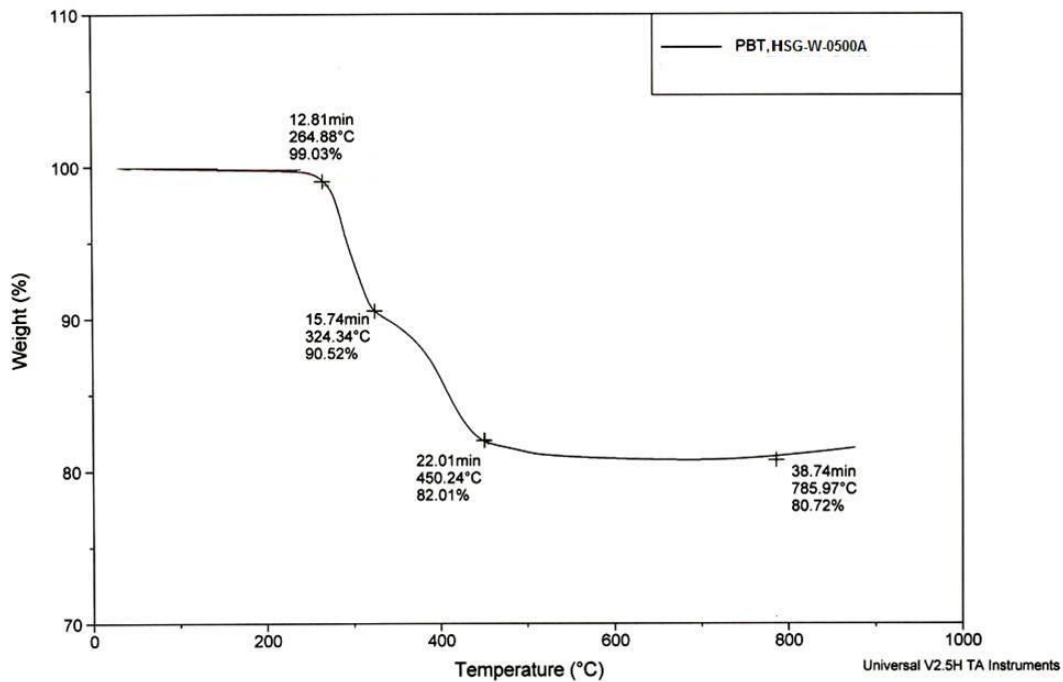


Figura 4.3 Diagrama TGA del PBT LNP Thermocomp HSG-W-0500.

4.1 Parámetros de inyección para muestras de PBT

Una vez conocidas las condiciones del material, se procedió a establecer los parámetros de inyección para el material en estudio, las condiciones iniciales del proceso se establecieron de acuerdo a lo indicado en la tabla 4.1. Se utilizó una máquina de inyección hidráulica marca DEMAG Ergotech Pro 50-270 con una fuerza de cierre de 50 toneladas y capacidad de inyección de 110 gr de PS. Figura 4.4.



Figura 4.4 Inyectora DEMAG Ergotech pro 50-270.

Por tratarse de una resina poliéster, que es una resina higroscópica, previo a la fase de inyección, se procedió a la deshumidificación del material por 12 horas a 100°C, lo cual se realizó en un equipo marca NOVATEC mostrado en la figura 4.5. Gracias a este proceso el porcentaje de humedad fue menor a 0.03%, determinado por un medidor de humedad marca Ohaus modelo MB45. Desde el punto de vista de la apariencia, se dice que el porcentaje de humedad es importante, pues un alto nivel provoca ráfagas y exfoliación en la pieza durante el proceso de inyección. En la figura 4.5 también se muestra el medidor de humedad utilizado.



a)



b)

Figura 4.5 a) Equipo Novatec para el secado de pellets, b) Medidor de humedad Ohaus MB45

Considerando que el molde era de reciente fabricación, había que ajustar los parámetros de la máquina a partir de los datos proporcionados por el proveedor del material, por tanto, se procedió a seguir con las recomendaciones del proveedor de la materia prima y los datos obtenidos de la ficha técnica preestablecida, se comenzó por fijar los parámetros de temperaturas en el cañón, se dejó libre la presión y se determinó la presión posterior una vez llenada las cavidades al 90% del llenado y con recomendaciones de los manuales de la máquina y del proveedor se fijó la presión posterior a 800 bares, se continuó con la variación del tiempo de presión posterior desde 1 s hasta que se llenaran completamente las cavidades controlando éste parámetro mediante mediciones de peso de la colada. Se realizó este proceso hasta los 10 s, encontrándose que el peso se estabilizaba a los 6 s. El peso reportado fue de 112 g en cada pieza.

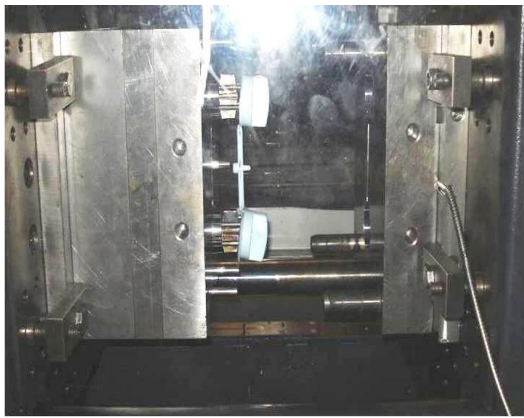
Una vez estabilizado que se estabilizó el peso, se continuó con el proceso de inyección observando que los parámetros se estabilizaran. De esta manera se fijaron los siguientes parámetros para la inyección de todas las piezas utilizadas:

Parámetro	HSG-W-0500 ^a
Temperatura de inyección	280 °C +/- 5°C
Temperatura en zona 3	260 °C +/- 5°C
Temperatura en zona 2	240 °C +/- 5°C
Temperatura en zona 1	220 °C +/- 5°C
Presión de inyección	1400 bares
Presión posterior	800 bares con t=6 s
Velocidad de inyección	80 mm/s
Temperatura de molde	75 °C +/- 3°C
Colada caliente	100 °C
Tiempo de secado	12 hrs
Temperatura de secado	100 °C

La figura 4.6 muestra el molde empleado durante el proceso de inyección de las piezas de PBT y sus accesorios. En ella se puede ver que el molde empleado consta de dos cavidades con calentamiento en las paredes del molde y en la boquilla de la máquina, para lo cual se utilizó un atemperador marca STM a una temperatura de molde de 75°C y un controlador de temperatura en la boquilla de 100°C respectivamente, esto ayuda a disminuir la presencia de concentradores de esfuerzos en la superficie del material, ya que al mantener el molde a una temperatura adecuada y constante, el flujo del material se desarrolla de mejor forma, evitándose una capa gruesa en la formación de piel núcleo en la pieza.

La figura 4.7 muestra la secuencia de llenado de las cavidades, en ella puede notarse que existen líneas de unión claramente definidas al momento de llenarse las cavidades, también se puede observar que durante el proceso de inyección, la zona central de las perillas tiene una contracción mayor debido a la presencia

de mayor cantidad de masa. Desde luego, la segunda presión juega un papel importante pues trata de eliminar los defectos antes descritos.



a)



b)



Figura 4.6 a) Molde empleado para piezas de PBT, b) controlador de temperatura de la boquilla, c) atemperador del molde.

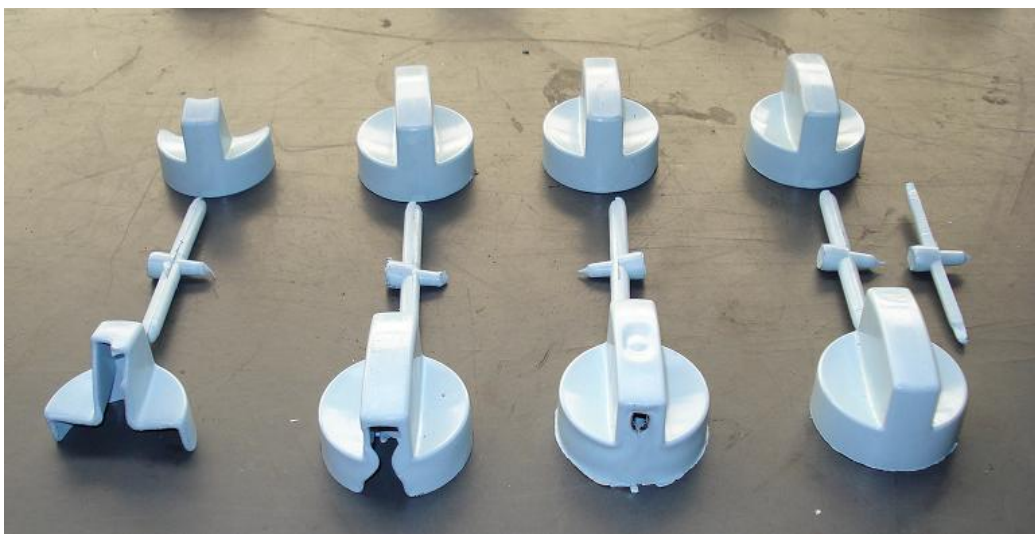


Fig. 4.7 Fotografía que muestra la secuencia de llenado de las cavidades durante el proceso de inyección del PBT HSG-W-0500A.

4.2 Pasos para el recubrimiento autocatalítico del PBT

Una vez obtenidas las piezas se procedió a aplicar el metalizado correspondiente con el uso de los siguientes componentes químicos^{4,8}:

Carbonato de sodio: Desde el punto de vista electroquímico una concentración alta de una solución básica es capaz de remover una superficie oxidada y grasa, por lo que la combinación del carbonato y el hidróxido de sodio le brindan una naturaleza alcalina al limpiado.

Hidróxido de sodio: El hidróxido está presente en varias de las soluciones del proceso de metalizado, su función en el limpiado es retirar las impurezas de la pieza antes de sus tratamientos posteriores. Durante el neutralizado su labor es detener la acción de los ácidos y evitar una degradación continua del material. En el proceso de deposición química autocatalítica se utiliza como regulador del potencial hidrógeno de la solución, haciéndola menos ácida que en la ausencia de éste.

Ácido crómico y ácido fosfórico: Son utilizados exclusivamente durante el ataque. Al ser combinados con agua y ácido sulfúrico producen una solución mucho más agresiva contra la superficie tratada, de esta manera logran degradar la superficie y obtener una superficie mayor que permita el anclaje de los metales nobles y posteriormente de la capa de níquel. El ácido fosfórico actúa también como regulador de pH.

Óxido de cromo: Es utilizado en el ataque. Este compuesto es el más utilizado y con muy buena eficiencia, sin embargo, su toxicidad y alto costo, no permiten que sea de fácil adquisición.

Ácido sulfúrico: Al igual que el ácido crómico y el ácido fosfórico se utiliza durante el ataque. Igualmente se utiliza en la sensibilización y activación. Durante la sensibilización previene la hidrólisis (reacción química del agua que puede producir modificaciones en el pH).

Cloruro Estañoso: Utilizado durante la sensibilización, su labor consiste en ser un agente reductor que se absorbe sobre el exterior. Es decir, se aplican núcleos cristalinos finamente distribuidos en la superficie que sirven como etapa previa de activación y representan la base de partida de la deposición química autocatalítica.

Cloruro de paladio: Se utiliza en la activación como metal catalizador. Por ser un metal noble no forma capas de óxido evitando la migración de electrones del agente reductor al metal. Debido a que todas las reducciones a metal sin la presencia de corriente eléctrica son deshidrogenaciones; el catalizador más eficiente es éste, aunque trabajos recientes muestran que otros elementos del mismo grupo podrían servir, sin embargo no se ha comprobado su efectividad^{4,6}.

Sulfato de níquel: La mayor parte de los iones níquel contenidos en la solución química autocatalítica y electrolítica de níquel son suministrados por el sulfato de níquel. Este reactivo se utiliza porque es la sal de níquel más barata con un anión estable, que no se reduce en el cátodo, se oxida en el ánodo o se volatiliza. Además es altamente soluble y disponible comercialmente.

Hipofosfito de sodio: Su función es de agente reductor. Éste tiene un alto potencial reductor y permite con ello la reducción de los iones níquel a níquel metálico en la deposición autocatalítica.

Ácido láctico y Ácido propiónico: Ambos se encuentran presentes en la solución química autocatalítica, su cometido es ser un agente complejante y como regulador del pH.

Cloruro de níquel: El ion cloruro mejora la disolución del ánodo por polarización reductiva. Además incrementa la conductividad del baño y tiene marcados efectos en el cátodo. También incrementa el poder de emisión como resultado del aumento en la eficiencia del cátodo y conductividad del electrolito.

Ácido bórico: El ácido bórico sirve como amortiguador en la solución de níquel, también controla el pH en la capa exterior del cátodo. De no contar con él los depósitos de níquel tienden a ser duros y quebradizos. El ácido bórico es estable y no volátil, produce depósitos más blancos y es de gran ayuda para que el depósito sea más suave.

Abrillantadores: Tal y como lo indica su nombre se trata de darle una apariencia más resplandeciente a la pieza resultante. Su uso está en función de los resultados esperados, pueden utilizarse en forma moderada, ligeramente mayor e incluso omitirlos del proceso.

Al comienzo de la realización de este estudio, se hizo un ensayo comparativo del metalizado con dos matrices ABS y PBT con la finalidad de ver la capacidad del metalizado del PBT comparada con la del ABS, el cual se sabe que es un material metalizable y con buena calidad. Al no encontrarse un procedimiento específico para el PBT, ambos materiales fueron sometidos al mismo proceso para metalizar y al mismo baño químico para obtener un recubrimiento de níquel, siguiendo los pasos para el metalizado del ABS. A continuación se enlistan las condiciones químicas de cada paso empleadas en ambos materiales:

1) Limpieza:

Agua destilada	250 ml
Carbonato de sodio	1.875 g.
Hidróxido de sodio	11.25 g.
Tiempo	5 min
Temperatura aprox.	65 °C.

Enjuagar con agua destilada a 65 °C.

2) Ataque químico:

Agua destilada	250 mL
Ácido crómico	11.25 g
Ácido sulfúrico	31.25 ml
Tiempo	20 min
Temperatura	60 - 65 °C.

Enjuagar con agua fría.

Neutralizar durante 1 min, es importante que solo sea por un minuto, en una solución al 15% de hidróxido de sodio.

Enjuagar con agua a 50 °C

3) Sensibilización

Agua destilada	250 mL
Cloruro estañoso	10 g
Ácido sulfúrico	12.5 mL
pH	1 – 2
Tiempo	2 min
Temperatura ambiente	

Enjuagar con agua destilada a 50 °C

4) Activación

Agua destilada	150 mL
Cloruro de paladio	0.1 g
Ácido sulfúrico	0.25 g
pH	0.5 – 2.5
Tiempo	2 min.
Temperatura ambiente.	

Enjuagar con agua a 50 °C

Secar con secadora

5) Niquelado

Agua destilada	250 mL
Sulfato de níquel	11.5 g
Hipofosfito de sodio	6 g
Ácido láctico	7 g
Ácido propiónico	0.55 g
pH	3.5 – 4.6
Tiempo	10 min
Temperatura	70 – 80 °C

Se encontró que ambos materiales presentaron deposición de níquel en la superficie, como se pueden apreciar en las imágenes a y b de la figura 4.8. La figura 4.8a muestra el ABS antes y después del metalizado. La pieza blanca que se observa en la figura 4.8b es una muestra de PBT sin metalizar y sin carga metálica, la que se utilizó únicamente con el fin de determinar la posibilidad del metalizado de este

material, para alcanzar las características del metalizado del ABS. La figura 4.8c, hace un comparativo entre la pieza metalizada de PBT y el patrón de uso que se muestra en la parte posterior de ambas piezas pequeñas. En la figura se puede observar que a pesar de haber obtenido un metalizado de este material, la coloración es más oscura que el patrón proporcionado. Sin embargo, también el ABS mostró un metalizado oscuro comparado con el patrón.



a) ABS metalizado



b) PBT metalizado, la pieza blanca es el mismo PBT sin recubrir.



c) Comparativa con el patrón

Figura 4.8. a) (izq) piezas de ABS recubiertas con níquel. Se puede apreciar el efecto por una coloración más clara de la superficie de las piezas. b) (der) Piezas de PBT recubiertas con níquel. Se aprecia el recubrimiento por la coloración gris. La pieza blanca es PBT sin recubrir. c) Comparativo con el patrón de referencia visto al fondo de la fotografía

Al aplicar los mismos pasos de metalizado a ambos materiales, se encontró que el tiempo de metalizado para el PBT era de 2 hr mientras que el tiempo para el ABS era de tan solo 10 min para lograr un metalizado casi completo; por tanto, se revisaron los componentes en cada paso haciendo variaciones en sus contenidos con el propósito de reducir el tiempo de permanencia del PBT y desde luego mejorar la adhesión de la capa.

De acuerdo a lo descrito en el capítulo 3, los pasos críticos para la no adherencia del depósito sobre el PBT son la limpieza y el ataque químico. En el primer caso, el material carecerá de adherencia por falta de limpieza de grasas, polvos, etc., en su mayoría provenientes de la etapa de inyección, por lo que se aseguró la limpieza con ultrasonido. No se consideró adecuado hacer pruebas con varios limpiadores, pues después de lo descrito en el capítulo 3, el ataque químico sería el considerado como el paso crítico para el buen metalizado. Por lo tanto, se formularon varias combinaciones y la prueba inmediata para decidir si había adherencia fue mediante la prueba de arranque por raspado manual de la capa depositada, de acuerdo a lo descrito en las normas DIN 53151, DIN 53152, DIN 53153, DIN 53154, DIN 53155, DIN 53156, DIN-ISO 4624, de esta manera se podía desechar con mayor rapidez la formulación inadecuada, a la vez se fue midiendo el tiempo de respuesta al metalizado. Los resultados relevantes de este ensayo se muestran en la siguiente sección.

Como la función del ataque es crear hendiduras en la superficie donde se llevará a cabo la unión entre sustrato y recubrimiento, se procedió a diseñar varias formulaciones que de acuerdo a la literatura^{4.1, 4.5, 4.8}, se pudieran combinar para aumentar el ataque de las muestras a estudiar. De esta manera, en la tabla 4.2 se encontraron 7 posibilidades de ataque para las muestras que se ensayaron, los cuales fueron probados a temperaturas y tiempos establecidos en los cinco pasos descritos.

Clasificación	Composición (a T=65°C y t=20 min)	pH
Ataque 1	250 ml/l (407.5 g/l) ácido sulfúrico 75 ml/l ácido crómico.	1.4
Ataque 2	368 ml/l (600 g/l) ácido sulfúrico 75 ml/l ácido crómico	1.4
Ataque 3	490 ml/l (800 g/l) ácido sulfúrico 75 ml/l ácido crómico	1.3
Ataque 4	62.5 ml/l ácido fluorhídrico 250 ml/l ácido sulfúrico 75 g/l ácido crómico	1
Ataque 5	30g/l ácido crómico 365 ml ácido sulfúrico 475 ml ácido fosfórico	1.4
Ataque 6	100 ml/l ácido fluorhídrico 100 ml/l ácido sulfúrico 50 g/l Trióxido de Cromo	1.1
Ataque 7	70% Ácido Fosfórico (H3PO4)	1.5

Tabla 4.2 — Diversas composiciones de baño de ataque.

La figura 4.9 muestra el aspecto de una de las soluciones de ataque ensayadas, las composiciones desde luego fueron diseñadas en términos de la agresividad del ataque como puede apreciarse en la tabla anterior.



Figura 4.9 Solución para el ataque de piezas durante el metalizado.

Siendo la limpieza un paso prevaeciente entre cada uno de los pasos principales, se quiso asegurar que esta fuese eficaz, que de la literatura^{4.5, 4.8}, se sabe que un limpiador ultrasónico puede llegar a las zonas de mayor profundidad y como nuestra muestra tenía esta característica, se procedió a realizar la limpieza con un limpiador ultrasónico marca Elma a una frecuencia de 35 kHz, en una solución de 45 g/l de hidróxido de sodio y 7.5 g/l de carbonato de sodio con el propósito de eliminar todas las impurezas provenientes de la etapa de inyección, como segundo paso de limpieza, las piezas se sumergieron en agua destilada y limpiador ultrasónico así mismo, este limpiador fue utilizado para quitar residuos después de cada baño utilizado.

En cuanto a la neutralización, como su objetivo es neutralizar la acción del ataque, no se hicieron alteraciones y se utilizó la misma composición con 15% de hidróxido de sodio. La figura 4.10 muestra la solución neutralizadora.



Figura 4.10 Solución para la neutralización.

Respecto a la sensibilización sabemos que por medio de ésta se forma una capa de núcleos metálicos a lo largo de la superficie. Al igual que su predecesor, la composición se mantuvo como la original a lo largo de la experimentación con 40 g/l de cloruro estañoso y 50 ml/l ácido sulfúrico. La figura 4.11 muestra la solución de sensibilización.



Figura 4.11 Solución para la sensibilización.

En cuanto a la activación, en esta fase un metal noble actúa como catalizador de la superficie para que se logre un anclaje durante la deposición autocatalítica. Al igual que la neutralización y la sensibilización no se tuvieron cambios durante el proceso ya que la literatura marca una constante en todos los experimentos de 0.33 gr de cloruro de paladio y 1.66 g/l de ácido sulfúrico. La figura 4.12 muestra esta solución.



Figura 4.12 Solución para la activación.

Finalmente el proceso autocatalítico se conservó con la misma composición de 46 g/l sulfato de níquel, 24 g/l hipofosfito de sodio, 28 g/l ácido láctico, 2.2 g/l ácido propiónico. El baño de níquel fue seleccionado

en base a lo indicado por ref. 4.5, el cual, hace referencia que los baños de níquel son menos catalíticos que los baños de cobre, con la ventaja de evitar el metalizado en los bastidores que se usen durante el proceso, otra ventaja es que esto ayuda a aplicaciones de producción masiva, aunque la temperatura de exposición sea mayor a la del cobre, también ref. 2.4 indica que el níquel tiene una mayor estabilidad dimensional comparada con los baños de cobre. En referencia a los datos de la tabla 3.3, se decidió escoger el baño tipo 5 por ser un baño ácido y de alta aplicación comercial, que teniendo un control de pH alrededor de 4 y cuyo agente reductor, hipofosfito de sodio, proporciona precipitados de fósforo en la capa metálica, donde se forma un compuesto que, a concentraciones entre 10 y 12% de P, se tiene una elongación alrededor del 1% que comparada con composiciones entre 1 y 7% de P, menores a la unidad, ref. 4.8, éstas últimas entorpecen las pruebas de ciclo térmico de las piezas finales. Además, el recubrimiento con cantidades de fósforo mayores al 10% proporcionan buena resistencia al desgaste y baja porosidad, lo que le permite una mejor conductividad al momento de aplicar el paso de recubrimiento electrolítico. No obstante, se realizaron variaciones con respecto al tiempo y a la temperatura, para después poder establecer las condiciones de temperatura adecuada en tiempos relativamente menores, entre 20 y 60 min de exposición, dado que la literatura no presentó algún dato específico respecto al material estudiado. La figura 4.13 muestra la solución empleada para el proceso autocatalítico llevado a cabo durante la experimentación.



Figura 4.13 Solución de deposición química autocatalítica.

4.3 Resultados de las variantes durante el desarrollo experimental

A continuación se muestran los resultados obtenidos durante la variación en las composiciones del ataque químico, esto se realizó con la finalidad de reducir el tiempo del proceso de metalizado y la adherencia del mismo, dado que en la etapa anterior si bien se obtuvieron piezas similares a las del ABS, la adherencia era poco efectiva aún con las 2 horas de exposición. Esta experimentación se realizó en las piezas completas de PBT.

Pieza Base 1

En la figura 4.14, se presenta la pieza obtenida del proceso de inyección antes de cualquier tratamiento, con la finalidad de comparar los resultados posteriores, en la figura se hace la presentación principal y posterior de la muestra a metalizar, como puede verse, la parte posterior presenta costillas, grandes profundidades y ángulos agudos que hacen difícil el metalizado en esas zonas. Sin embargo, para fines de aplicación de las piezas, se considera sin importancia el que no llegue la deposición hasta esa zona.

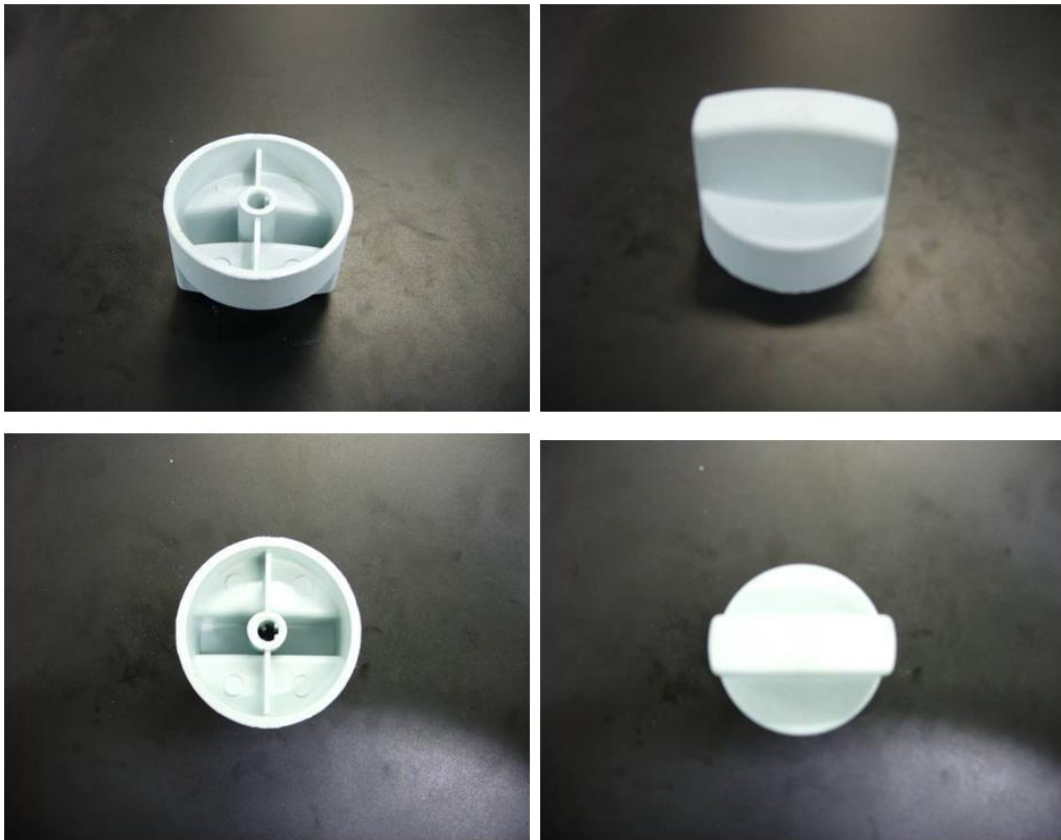


Figura 4.14 Muestra de la perilla de PBT, previa al proceso de metalizado

Pieza 2

La pieza de la figura 4.15, se sometió al proceso autocatalítico, con la aplicación de las siguientes soluciones:

- Limpieza. Misma que en el inicio. La pieza fue sumergida por un periodo de cinco minutos a 65°C y posteriormente enjuagada con agua destilada a 65° C.
- Ataque. Composición 1. La pieza fue sumergida por 20 minutos a una temperatura entre 60 y 65°C. El enjuague se realizó a temperatura ambiente. Enseguida se sometió la pieza a un neutralizado en una solución de agua destilada e hidróxido de sodio por un minuto y después a un enjuague a 50°C.
- Sensibilización. Misma que en el inicio con un pH entre 1 y 2. La pieza se sumergió por 2 minutos y se enjuagó con agua destilada a una temperatura de 50° C.
- Activación. Misma que en el inicio con un pH entre 0.5 y 2.5 por un periodo de un minuto y un posterior enjuague con agua destilada a 50° C.
- Solución autocatalítica. Misma que en el inicio con un pH entre 3.5 y 4.6. La pieza fue sumergida durante 20 minutos a 65°C.

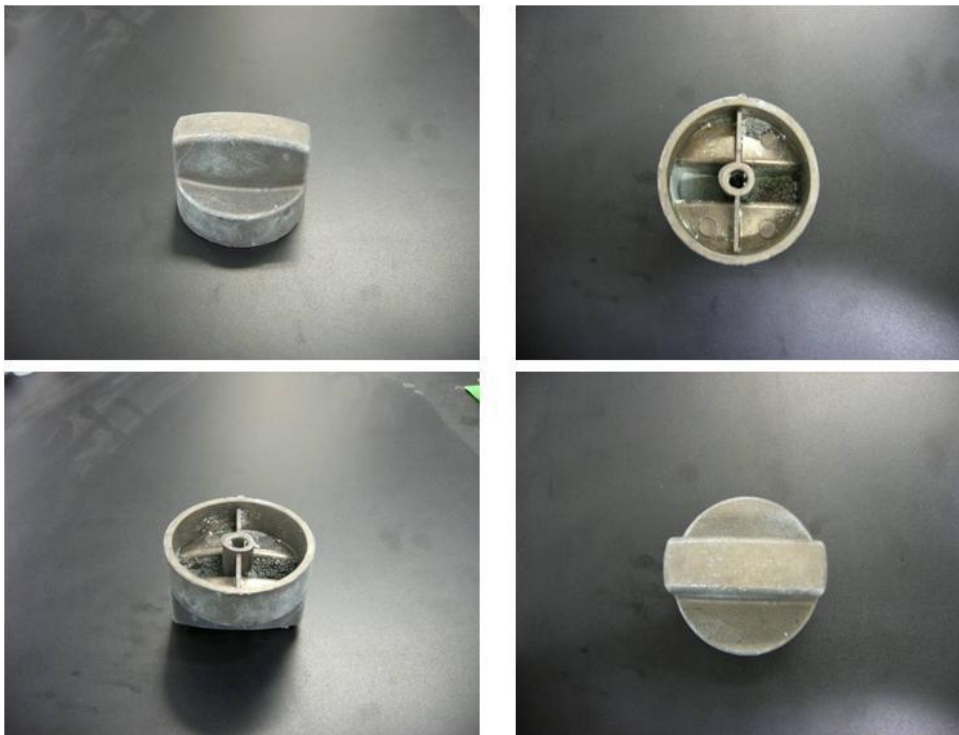




Fig. 4.15 Muestra de PBT metalizadas con níquel autocatalítico, metalizado con las mismas composiciones que en el inicio, (izq.) Después de 20 min de exposición al ataque, (der.) Después de 30 min.

Como puede observarse en la figura 4.15, se notó un bajo nivel de adherencia en algunas zonas de la parte frontal de la pieza, en la zona posterior como era de esperarse, donde hay ángulos y profundidades, el metalizado no fue depositado. Se procedió a repetir el experimento con un límite máximo de dos horas para hacerlo comparativo con el material inicial, tomando en cuenta que la pieza es superior en tamaño, pero los resultados mostraron que la adherencia no cambió respecto a la figura 4.15. Esto pudiera deberse a la existencia de concentradores de esfuerzo que, de acuerdo a la literatura mencionada ref. 4.1, 4.5, 4.8, influyen en el nivel de adherencia.

Dado el resultado anterior, se procedió a metalizar las muestras variando los siete ataques antes descritos tomando en cuenta como parámetro constante el tiempo máximo de 30 min, tiempo que se consideró tres veces mayor que el metalizado del ABS, de los resultados obtenidos en los siete ataques, se observó que los ataques 4 y 5 fueron los que presentaron mayor recubrimiento sobre las piezas aunque las zonas de profundidades y ángulos se mantuvieron críticas. Se conservó el tiempo de 30 min en todos los casos, una temperatura de 65°C y un pH de acuerdo a la tabla 4.2. La medición que se realizó al respecto fue únicamente visual, ya que se consideró que algunos de los ataques presentados podían carecer de efectividad durante el metalizado. Esto se comprobó con los ataques 1, 2, 3, 6 y 7 (tabla 4.3). A pesar de que el ataque 4 presentó una heterogeneidad, se consideró caso de estudio por haber cubierto casi la totalidad de la muestra, como se observa en la tabla 4.3, además de tener una coloración cercana a la muestra patrón.

No. Ataque	Formulación	Homogeneidad	Observaciones
Ataque 1	250 ml/l (407.5 g/l) ácido sulfúrico 75 ml/l ácido crómico		Heterogéneo y sin correspondencia con la coloración de la referencia
Ataque 2	368 ml/l (600 g/l) ácido sulfúrico 75 ml/l ácido crómico		Heterogéneo y sin correspondencia con la coloración de la referencia

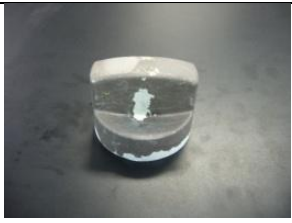




Ataque 3	490 ml/l (800 g/l) ácido sulfúrico 75 ml/l ácido crómico		Heterogéneo y sin correspondencia con la coloración de la referencia
Ataque 4	62.5 ml/l ácido fluorhídrico 250 ml/l ácido sulfúrico 75 g/l ácido crómico		Homogeneidad en zonas precisas, poca correspondencia con la coloración de la referencia y mayor concentración de la capa metálica
Ataque 5	30g/l ácido crómico 365 ml ácido sulfúrico 475 ml ácido fosfórico		Homogeneidad en zonas precisas con depósitos negros en las regiones de mayor masa. Correspondencia cercana con la coloración de la referencia
Ataque 6	100 ml/l ácido fluorhídrico 100 ml/l ácido sulfúrico 50 g/l Trióxido de Cromo		Heterogénea y con una coloración demasiado oscura respecto a la referencia.
Ataque 7	70% Ácido Fosfórico (H3PO4)		Muestra deteriorada en la superficie de manera excesiva, con la superficie metálica heterogénea y oscurecimiento de la capa metálica

Tabla 4.3 Resultado de muestras metalizadas con la variación de los ataques químicos estudiados.

Definidos los ataques 4 y 5 como los ataques que permitían un mejor metalizado, se procedió a obtener las rugosidades que dejaban ambos ataques con el paso del tiempo para que, posteriormente, fuesen observadas bajo microscopía electrónica de barrido, a esto se le agregó como paso adicional un recocido de las piezas previo al proceso del metalizado para descartar la posibilidad de la influencia de las tensiones residuales sobre el metalizado. En la tabla 4.4 se muestran los pasos que se siguieron para el estudio de la respuesta al ataque químico para los diferentes tiempos empleados.

CONDICIONES INICIALES	1. Limpieza con agua destilada, carbonato de sodio 7.5g/l e hidróxido de sodio 45g/l, con ultrasonido 70°C 2. Recocido 1hr a 90°C	
SOLUCIONES EN ESTUDIO DE LOS ATAQUES CORRESPONDIENTES	Ataque 4. CrO ₃ 75g/l H ₂ SO ₄ 250 ml/l HF 62.5 ml/l Resto agua destilada Baño a 65°C, con agitación pH 1.2	Ataque 5. CrO ₃ 30g/l H ₂ SO ₄ 365 ml H ₃ PO ₄ 475 ml Agua destilada 160 ml Baño a 65°C con agitación pH 1.4
CONDICIONES PREVIAS A LA OBSERVACION MICROSCÓPICA	3. Enjuague con el mismo de la limpieza 4. Neutralizar con hidróxido de sodio al 15%	

Tabla 4.4 Acondicionamiento de las muestras para el estudio de los ataques químicos

En la figura 4.16 se muestra el PBT sin el ataque químico, la observación mediante microscopía electrónica de barrido se realizó a 100x, 250x, 500x, 1000x, 2500x y 5000x, con haz de electrones retrodispersos.

Como puede observarse, la figura 4.16 muestra la matriz polimérica de PBT con partículas metálicas finamente dispersas de la aleación silicio-tungsteno detectadas por el análisis químico presentado en la figura 4.2. A 500x se alcanzan a ver los pliegues de la matriz polimérica que son típicos de estos materiales por efecto del proceso de inyección utilizado. A mayores aumentos la matriz se comienza a ver con tonalidades blancas y oscuras pero sin relieves importantes.

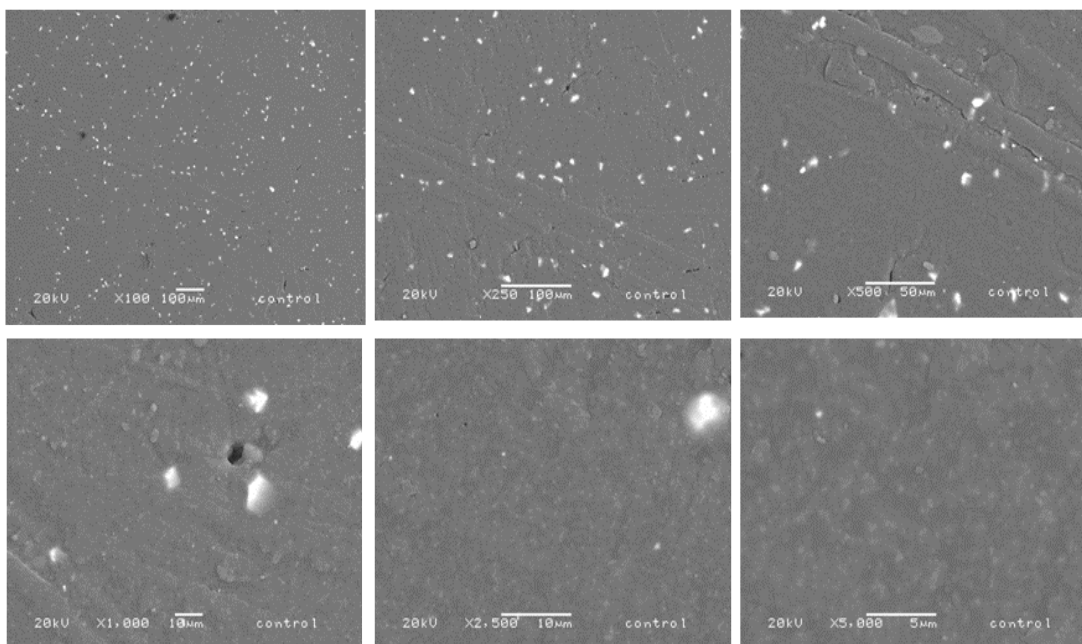


Fig. 4.16 Muestra de PBT sin ataque químico, observadas bajo microscopio electrónico de barrido, con haz de electrones retrodispersos.

Muestra con Ataque 4

Se puede observar cómo va ocurriendo el deterioro en la superficie de la pieza conforme se incrementa el tiempo en que permanece expuesta al ataque químico. La figura 4.17 muestra el ataque de las piezas después de 5 minutos de exposición. Durante estos primeros minutos la superficie presenta un hinchamiento^{4,9} o aumento de volumen en zonas preferenciales de manera direccional, que se atribuye a que las moléculas del ataque ocupan posiciones entre las macromoléculas logrando una separación entre las cadenas y cuyo resultado es el hinchamiento del PBT. Las porciones brillantes corresponden a la carga de material metálico presente en la matriz. La direccionalidad es debida al proceso de inyección utilizado.

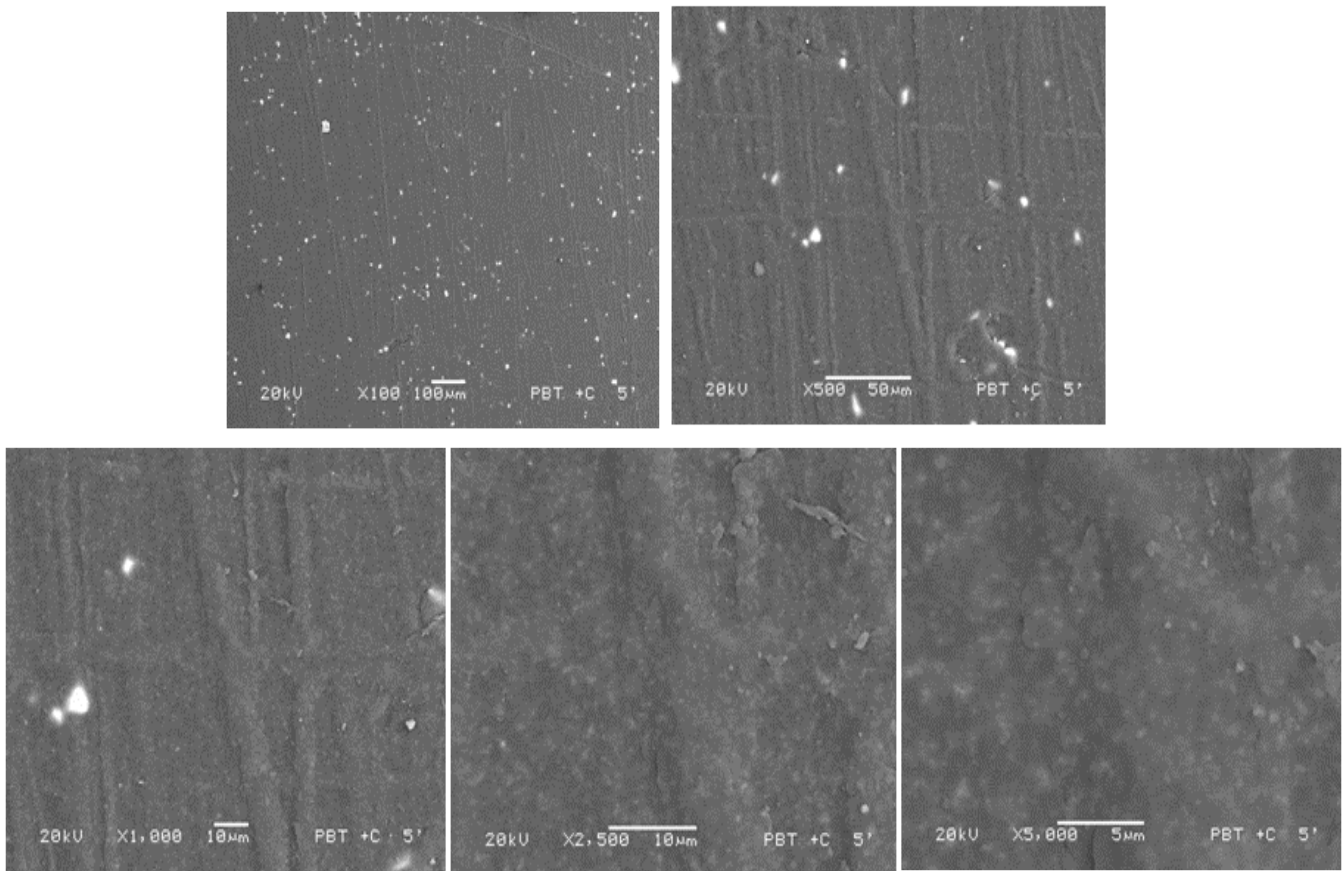


Fig. 4.17 Muestras de PBT después de atacarlas durante 5 min. La observación se realizó a 100x, 500x, 1000x, 2500x y 5000x, con un microscopio electrónico de barrido y utilizando rayo de electrones retrodispersos.

El incremento en la separación de las cadenas del PBT reduce las fuerzas secundarias presentes que ayudan a la cristalización del material, cuya consecuencia trae un ablandamiento superficial y una mayor ductilidad, además de que la temperatura del ataque químico se encuentra en el intervalo de la temperatura de transición vítrea del PBT. El hinchamiento se considera una disolución parcial del material^{4.9}.

Observando las muestras después de 10 minutos de exposición al ataque, figura 4.18, se puede ver un incremento en la degradación de la superficie en muy pocos puntos, en la figura se muestra como comienza a haber una apertura ligera como se ve en la microfotografía a 100x. Sin embargo, bajo observaciones a 500 y 1000x se denota que la profundidad de las aperturas no es sustancial, en esas micrografías se buscó un efecto en los pliegues de la muestra sin encontrar ninguna alteración. Lo anterior llevó a pensar que con un mayor tiempo de ataque se pudiera lograr aumentar la cantidad de aperturas para poder hacer el depósito esperado, ya que al dejar un mayor tiempo de exposición al medio acuoso, la hidrólisis del poliéster continuaría creciendo^{4.11}.

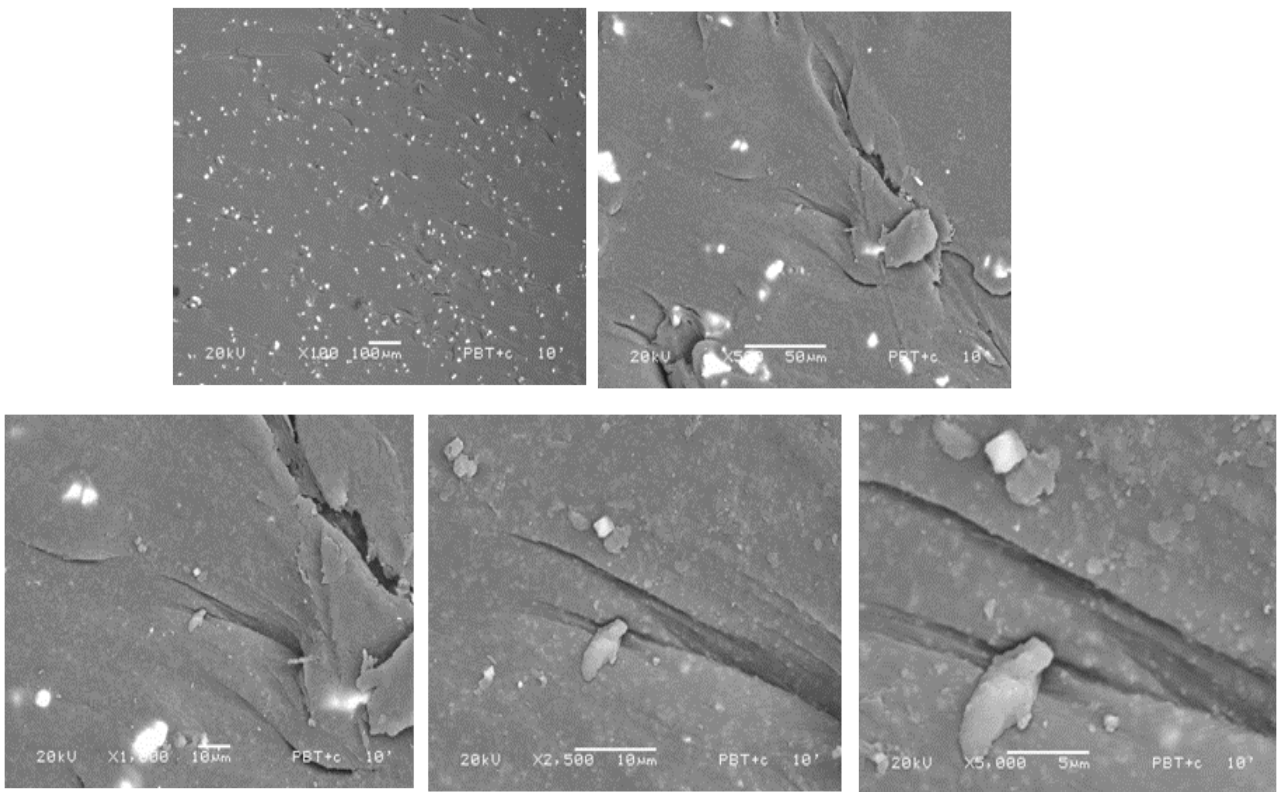
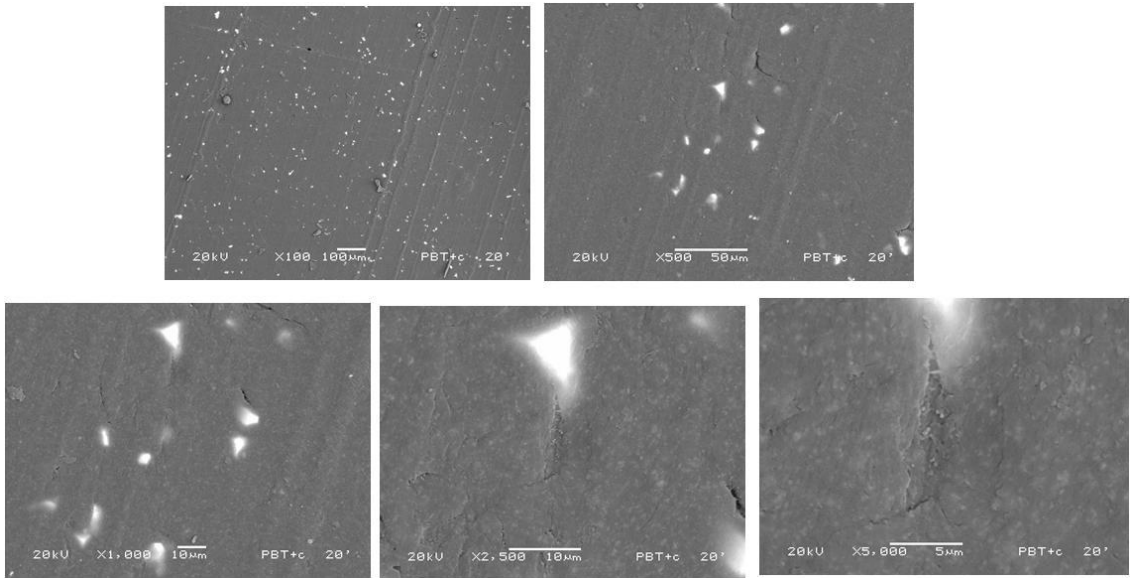
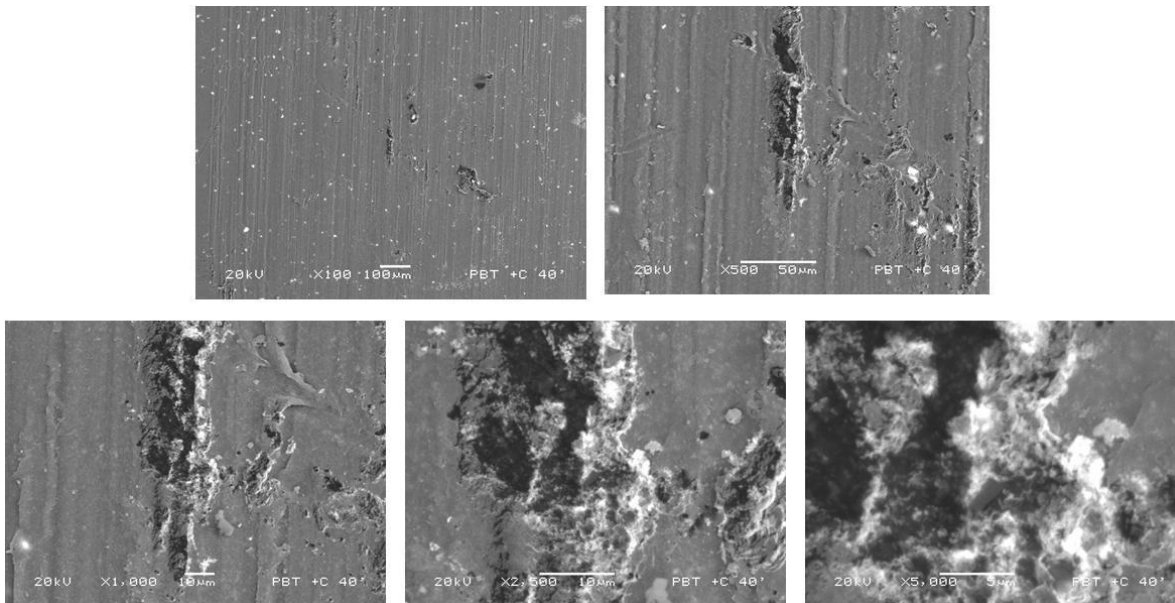


Fig. 4.18 Muestras de PBT después de atacarlas durante 10 min. Observaciones realizadas por microscopía electrónica de barrido a 100x, 500x, 1000x, 2500x y 5000x.

Después de 20 min no se encontró un cambio sustancial respecto al ataque de 5 min, por lo que se procedió a realizar el ataque con 30 min sin tener el cambio en la superficie esperado con respecto al tiempo de exposición anterior, 20 min, (fig. 4.19 a) y no fue sino hasta los 40 min de exposición que se logra romper la barrera del hinchamiento en muy pocas zonas de la muestra estudiada, como se puede apreciar en la fig.4.19 b).



a) Observación después de 20 min de ataque



b) Observación después de 40 min de ataque

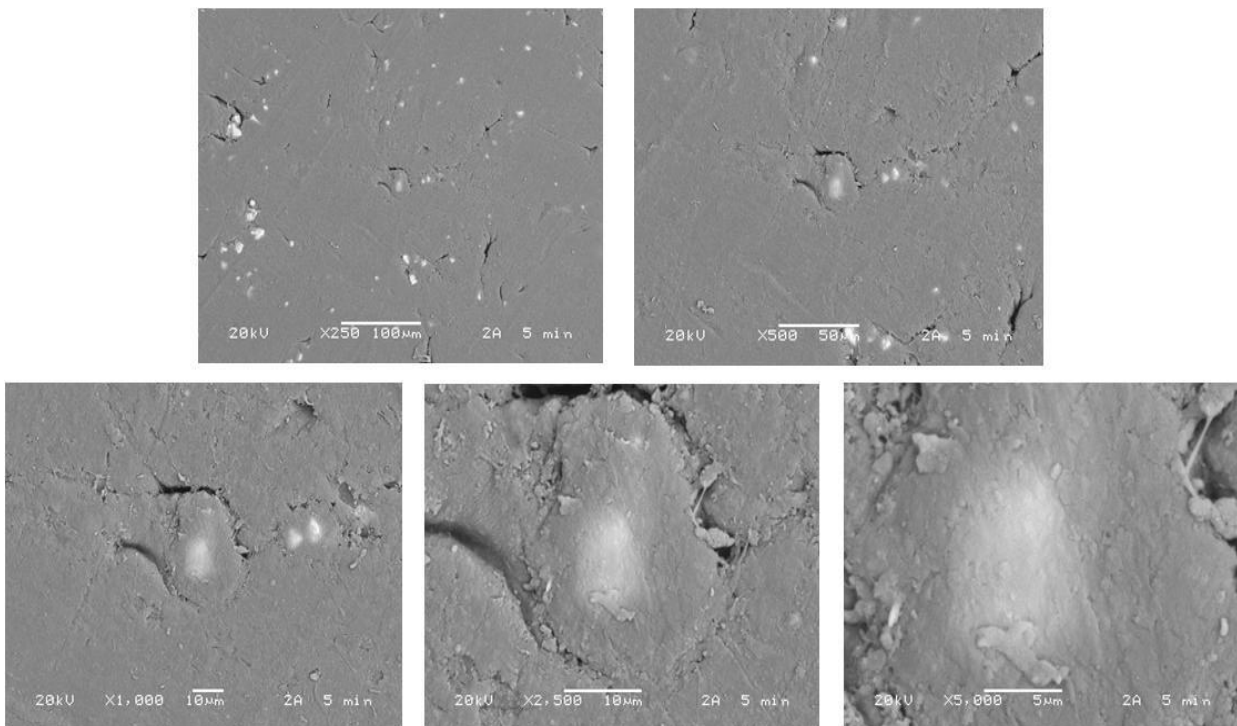
Fig. 4.19 a) Micrografías de una muestra de PBT con ataque 4 y tiempo de exposición de 20 min, b) Micrografía de la muestra de PBT con ataque 4 y tiempo de exposición de 40 min. Todas las observaciones se realizaron bajo microscopía electrónica de barrido.

La velocidad de degradación de este ataque es debida a que su temperatura de reblandecimiento se encuentra a $180^{\circ}\text{C}^{4.10}$, aunque pudiera pensarse que la temperatura de transición vítrea del PBT, que está en un intervalo de 50 a 70°C , pudiera influir en aumentar la velocidad.

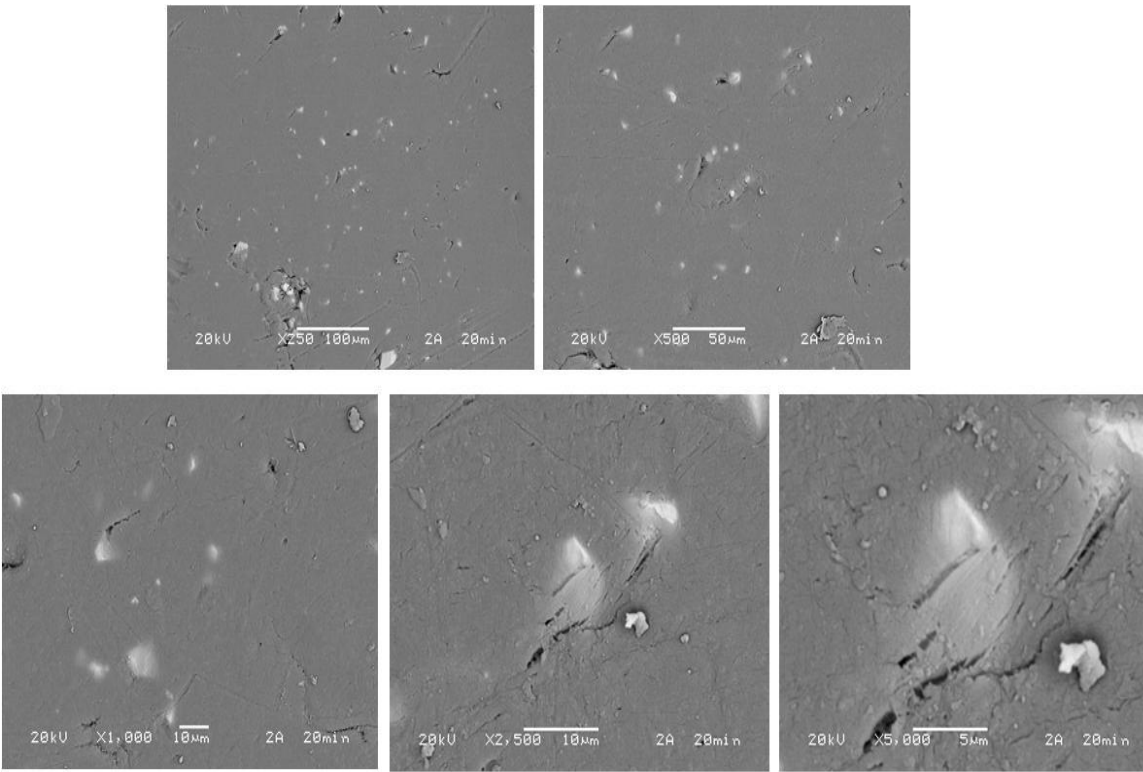
Muestra con ataque 5

Se realizó el mismo patrón de observación que para el ataque 4, en estas muestras se observó que a los 5 minutos de ataque no había hinchamiento sino grietas claras en puntos dispersos de la matriz, (figura 4.20 a)), lo que nos indica que la combinación de ácido crómico con ácido fosfórico y ácido sulfúrico logró romper los enlaces covalentes y ocasionar una rotura de enlace con mayor rapidez que el ataque 4 sin pasar por el hinchamiento del material. Sin embargo para 10 min y 20 min de exposición, las piezas presentaron muy poca alteración de la superficie, fig. 4.20 b), comparadas con la exposición a 5 min.

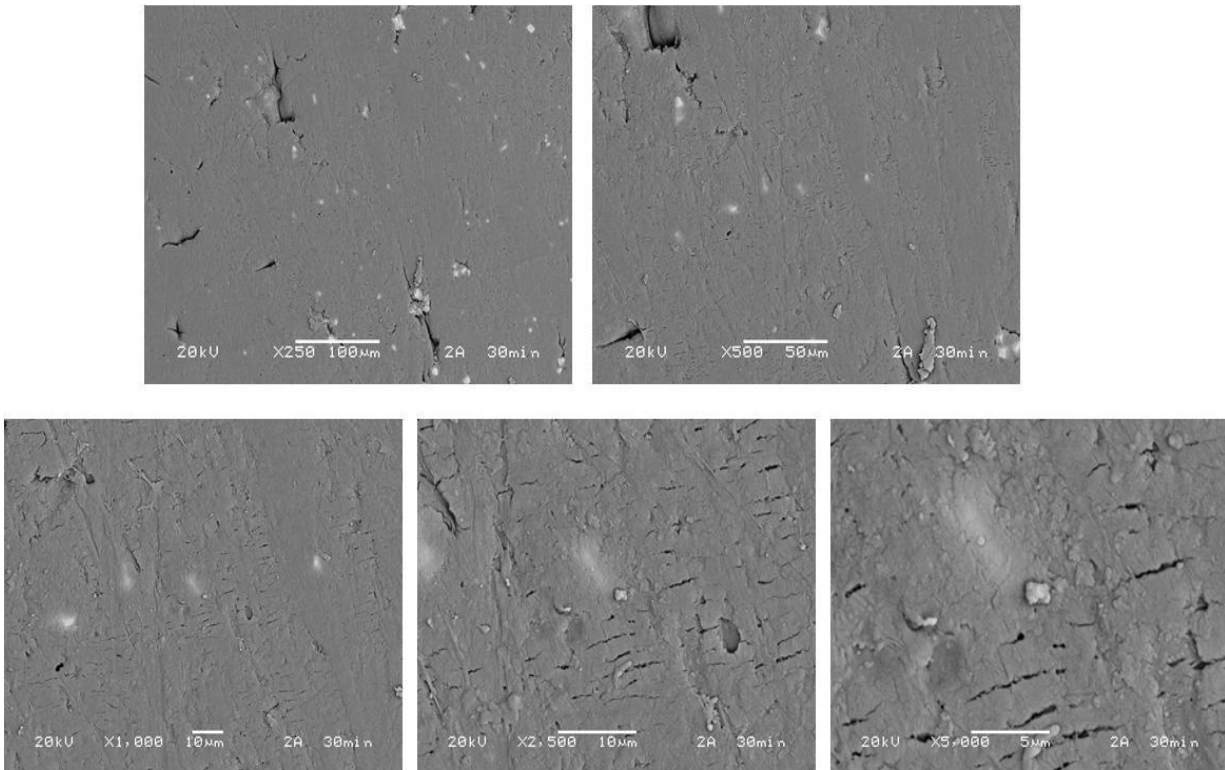
En la figura 4.20 c) las muestras presentaron una mayor cantidad de grietas e incluso algunas de ellas con profundidades mayores a observación simple. No obstante, a los 40 min de exposición la muestra presentó una disolución del material por lo que se puede pensar que el efecto del ataque pierde su finalidad al no haber agrietamiento previo al metalizado, fig. 4.20 d).



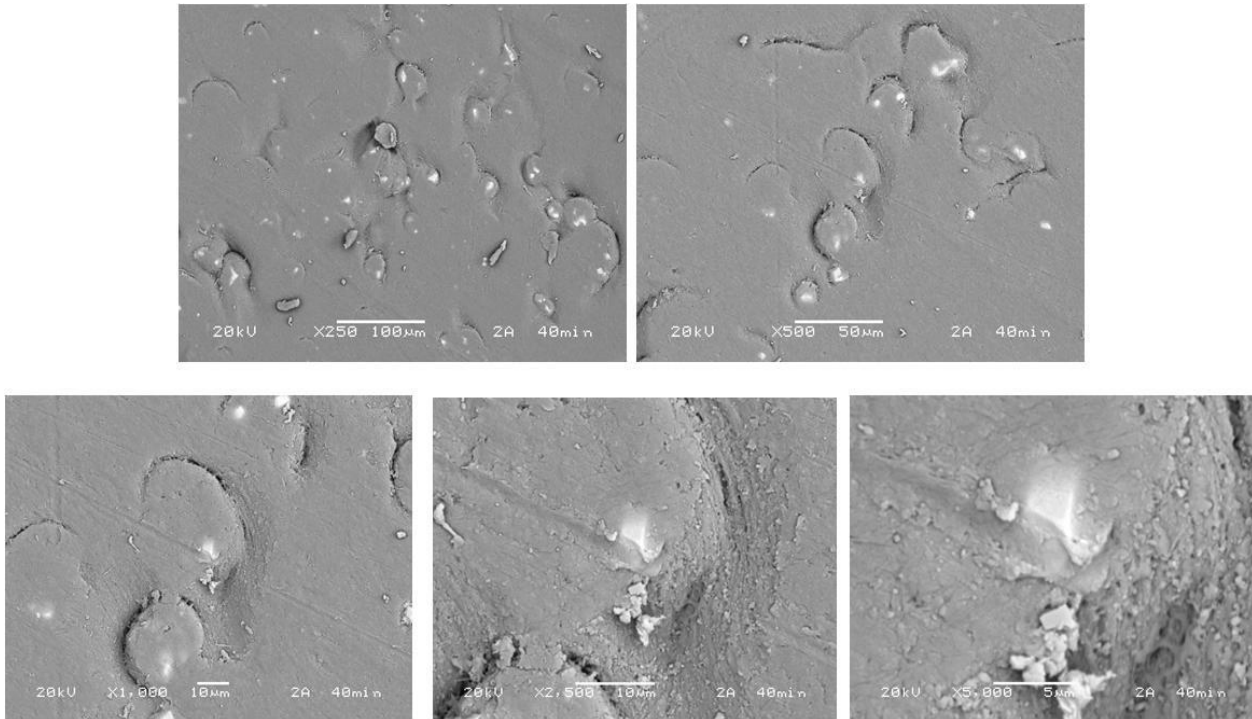
a) Observación bajo microscopía electrónica de barrido después de 5 min de ataque



b) Observación bajo microscopía electrónica de barrido después de 20 min de ataque



c) Observación bajo microscopía electrónica de barrido después de 30 min de ataque



d) Observación bajo microscopía electrónica de barrido después de 40 min de ataque

Fig. 4.20 Micrografías de la muestra de PBT con el ataque 5 a distintos tiempos de exposición: a) 5 min, b) 20 min, c) 30 min, d) 40 min.

Con el ataque 5, el peso molecular de las cadenas en la superficie se reduce de tal manera que existe agrietamiento, pero pasado al tiempo de 40 min, la reducción en la longitud de las cadenas es tal que el peso molecular se reduce de tal manera que existe la presencia de una disolución del PBT arraigada hacia las partículas del mineral presente.

Después de encontrar que el ataque químico 5 era el adecuado para el metalizado y considerando que el tiempo de exposición del mismo debía ser de 30 min, se procedió a realizar el metalizado con este parámetro presente en piezas completas tanto lisa como rugosa dado que se tenía un molde con las dos opciones de superficie. La rugosidad de ambas piezas se midió con un equipo Mitutoyo surfstest modelo 402, los valores promedio para cada superficie fueron de 0.38 μm para las piezas lisas y 9.35 μm para las piezas rugosas.

En la figura 4.21 se muestra la inmersión de la pieza a la mitad del recubrimiento y de manera completa después de usar la solución autocatalítica de níquel. También cabe recordar que se consideró agregar el tiempo de recocido dentro de los pasos del metalizado.

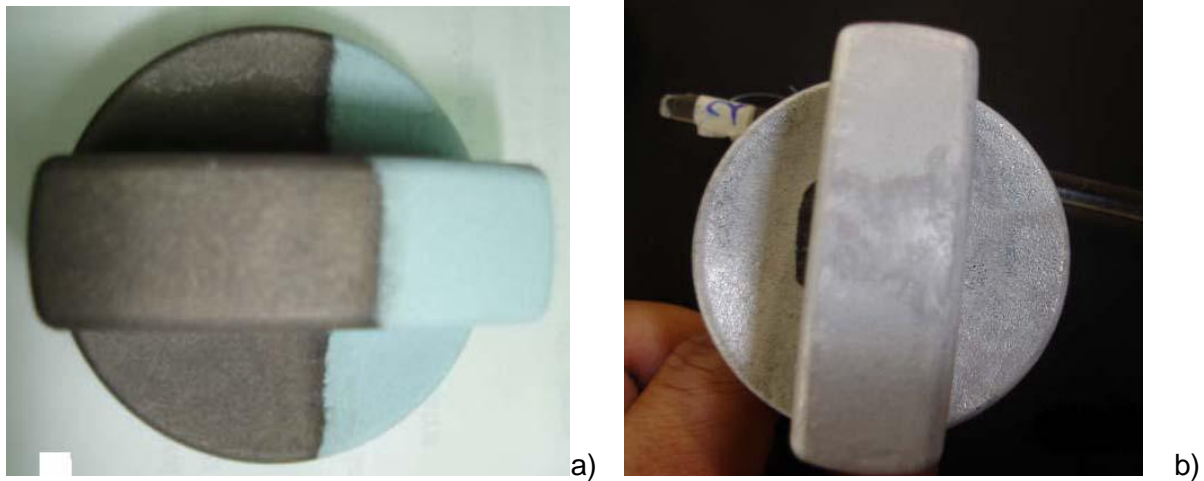


Fig. 4.21 Muestras rugosas con recubrimiento de níquel autocatalítico a) Inmersión a la mitad de la muestra, b) Inmersión total

En un primer paso de aplicación del metalizado con el ataque 5, se observaron heterogeneidades en la aplicación del metalizado autocatalítico, como puede verse en la figura 4.21 b), que según lo encontrado en la literatura^{4.1, 4.7, 4.8} estas son debidas a la falta de agitación de la solución y de la posición de la pieza, por tanto se decidió colocar las piezas de tal manera que quedaran inclinadas respecto a la vertical del vaso de precipitados, con ello se logró una mayor homogeneidad. Por otro lado, y buscando mejorar la apariencia metálica en diversas tonalidades, se agregó un abrillantador a la solución autocatalítica, quedando las piezas como se muestran en la figura 4.22.

En la misma figura se puede apreciar que las zonas profundas de la pieza siguen teniendo problemas de metalizado, como ya se esperaba. Sin embargo, conviene destacar que la zona de apariencia externa se ha logrado metalizar de manera homogénea.

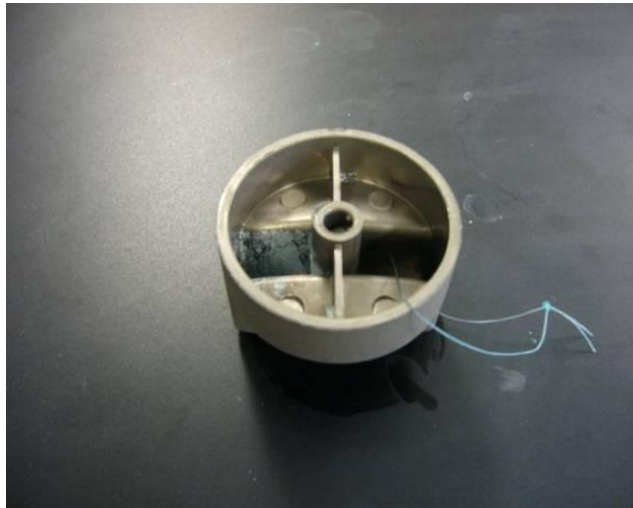
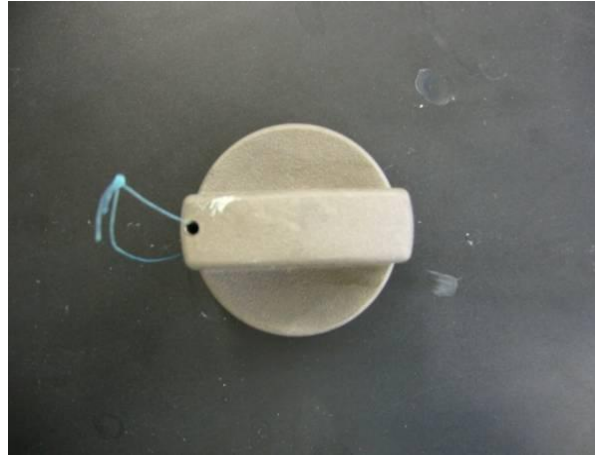


Fig. 4.22 Muestras metalizadas con solución autocatalítica con abrillantador y metalizadas en dirección inclinada a la vertical del vaso de precipitados.

También, durante el primer ciclo de metalizado, se observó que las zonas críticas presentaba mayor deficiencia de adherencia en las piezas rugosas que en las lisas, como se aprecia en la figura 4.23, pieza rugosa lado izquierdo, pieza lisa lado derecho.



Fig. 4.23 Comparación de las muestras de PBT en zonas críticas tanto de las muestras lisas como de las rugosas después del primer ciclo de metalizado.

Consultando la literatura^{4.1, 4.7, 4.8}, se determinó utilizar solamente las piezas lisas, pues la capacidad de penetración del ataque para obtener cavidades con una profundidad similar en toda la pieza se evidencia mejor en valores de rugosidad bajos. La figura 4.24 a) muestra la pieza lisa con una rugosidad de 0.38 μm , sin el correspondiente metalizado. La figura 4.23 b) muestra la perilla lisa metalizada con los mismos pasos que se siguieron en el ciclo anterior.

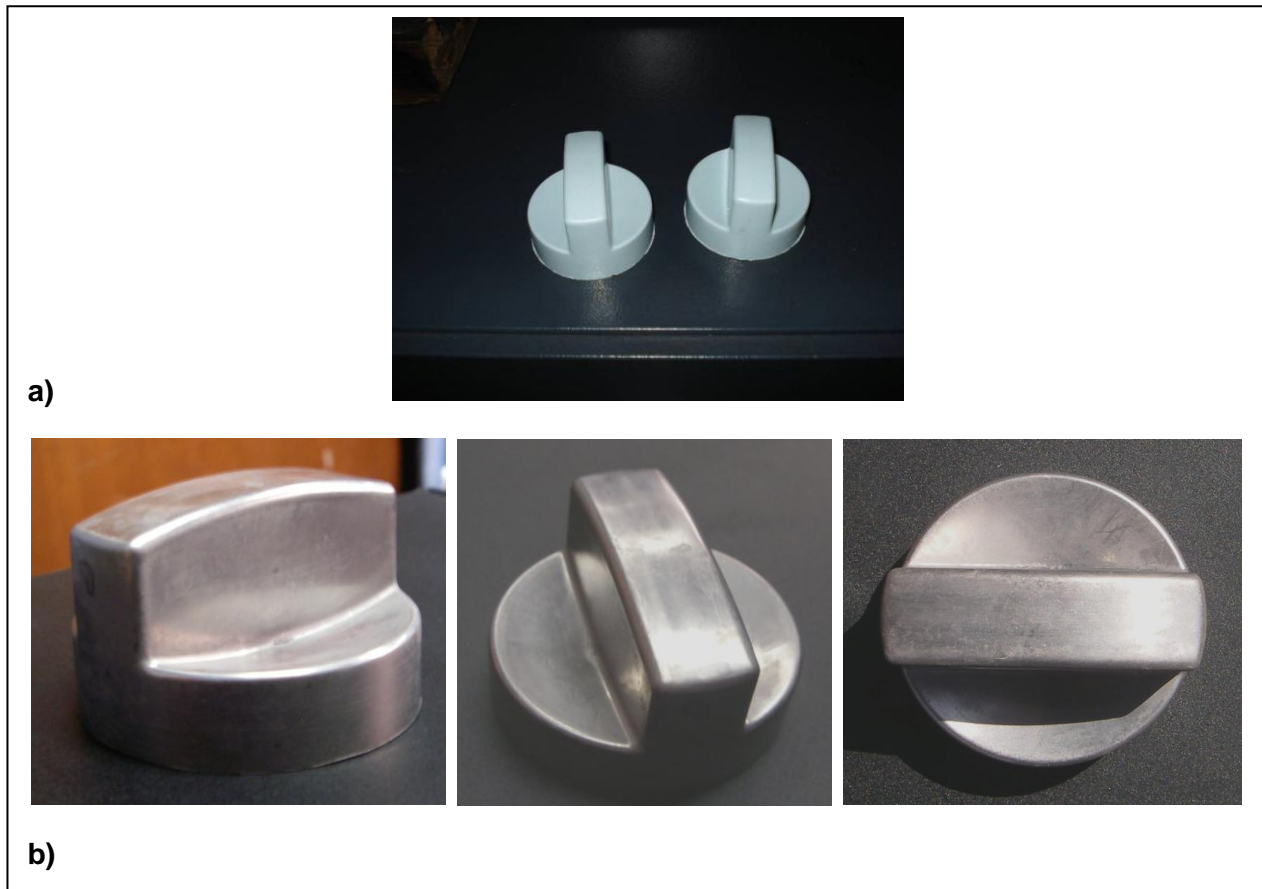


Fig. 4.24 a) Perilla con rugosidad de $0.34 \mu\text{m}$ antes del metalizado. b) Perilla lisa después del metalizado.

4.4 Caracterización del recubrimiento y su adhesión

A las muestras obtenidas se les realizó la prueba del desprendimiento del recubrimiento con punzón de manera manual de acuerdo a las normas citadas en los párrafos anteriores. En esas pruebas se experimentó un desprendimiento poco eficaz e incluso hubo la necesidad de pasar de manera manual varias veces el punzón para lograr el desprendimiento. Por tanto, se procedió a realizar la prueba de adhesión cuantitativa según lo marcado por la norma ASTM 4541, el equipo utilizando fue un Elcometer 106. La prueba se realizó fijando una sufridera de prueba al revestimiento con un adhesivo. Ver figura 4.25. El Elcometer 106 incorpora un sistema de muelles que aplican una fuerza ascendente sobre la sufridera. Cuando la fuerza separa la sufridera de la superficie, un indicador muestra en la escala el valor numérico de la adherencia expresado en la cantidad de fuerza necesaria para despegar la sufridera. Se hizo un muestreo de 5 mediciones a 5 muestras metalizadas, obteniéndose un valor promedio de 2 MPa.



Fig. 4.25 Equipo para medición de adherencia marca Elcometer 106 según norma ASTM 4541

De acuerdo a la literatura^{4,8}, los valores comunes para el metalizado autocatalítico están en el intervalo de 1 a 3 MPa. Como ya se dijo en el párrafo anterior, el valor obtenido en las muestras lisas fue de 2 MPa. También se obtuvieron los valores de esta prueba en las piezas rugosas que se habían obtenido durante el primer ciclo cuyo promedio reportado fue de 1.5 MPa. A pesar de que estos valores pudieran considerarse cercanos entre ambas piezas de distintas rugosidades, el factor decisivo para determinar el uso de las piezas lisas fue la homogeneidad obtenida en ellas. La figura 4.26 muestra la huella dejada después de que se ha aplicado la prueba de adherencia.



a)



b)



c)

Fig. 4.26 Huellas obtenidas después de la prueba de adherencia, a) Muestra rugosa ($9.3 \mu\text{m}$), se observa un desprendimiento uniforme. b y c) Muestras lisas ($0.38 \mu\text{m}$) se denota un desprendimiento del material heterogéneo.

Enseguida se procedió a observar la capa dejada en la muestra lisa con un microscopio electrónico de barrido marca Philips modelo L-X20, previo a ello se hizo una preparación de encapsulado de las muestras para evitar que la capa se dañara. El encapsulado se realizó en resina Poliéster, esto con la finalidad de que al momento del corte no se presenten rebabas que pudieran dar como resultado una lectura errónea. El encapsulado se realizó en resina poliéster dado que este no reacciona con el sustrato.

Una vez que se encapsularon las muestras, se obtuvieron piezas más pequeñas, de acuerdo al tamaño requerido por la cámara del microscopio electrónico de barrido. El corte se realizó por impacto de la muestra previamente sometida en nitrógeno líquido. Dichas muestras fueron pulidas para evitar interferencias en la lectura del microscopio y poder evaluar el grosor de capa.

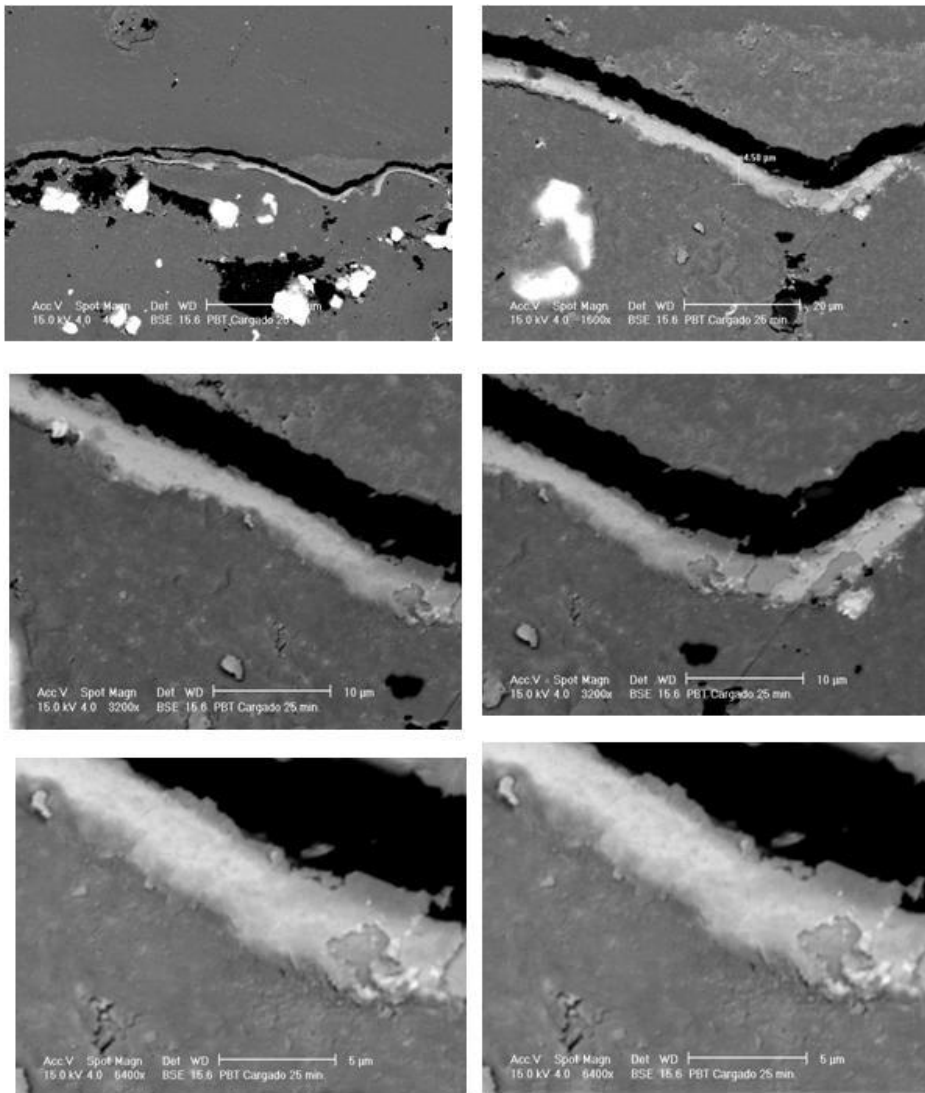


Fig. 4.27. Micrográficas tomadas bajo el microscopio electrónico de barrido, correspondientes al metalizado de PBT donde se aprecia el espesor de la capa, que es del orden de 3 a 5 µm.

Fue necesaria la ayuda de un recubrimiento de oro en virtud de que las piezas no son suficientemente conductoras para la observación microscópica. La figura 4.27 muestra las micrográficas tomadas después de haber sido metalizada.

En la misma figura se puede identificar la resina poliéster de la del PBT por los destellos brillantes, estos son debidos a la presencia de la carga metálica que está presente en el PBT.

Pruebas de choque térmico

Dado que la aplicación de la pieza se relaciona con cambios bruscos de temperatura, se procedió a realizar una prueba de choque térmico, en base a la norma de General Electric E9B12C, consistente en someter las perillas recubiertas a aumentos de temperatura dentro de un horno tipo mufla marca Lindberg. Comenzando con una temperatura de 90°C; las piezas permanecen en el horno durante diez minutos; después se dejan a temperatura ambiente por igual tiempo para ser ingresadas nuevamente al horno con un aumento de 10°C. El proceso se va documentando (por medio de fotografías y anotaciones) y finaliza cuando la pieza muestra resultados inaceptables. La figura 4.28 muestra el horno utilizado durante la experimentación.



Figura 4.28 Perillas dentro del horno Linberg para prueba de choque térmico.

La figura 4.29 presenta la evaluación del choque térmico siguiendo la toma fotográfica después de cada exposición a las temperaturas indicadas. Como puede verse, la muestra presenta desprendimiento de la capa metálica después de 200°C, esto es debido en gran parte a la diferencia de dilatación térmica que existe entre el sustrato y el recubrimiento.

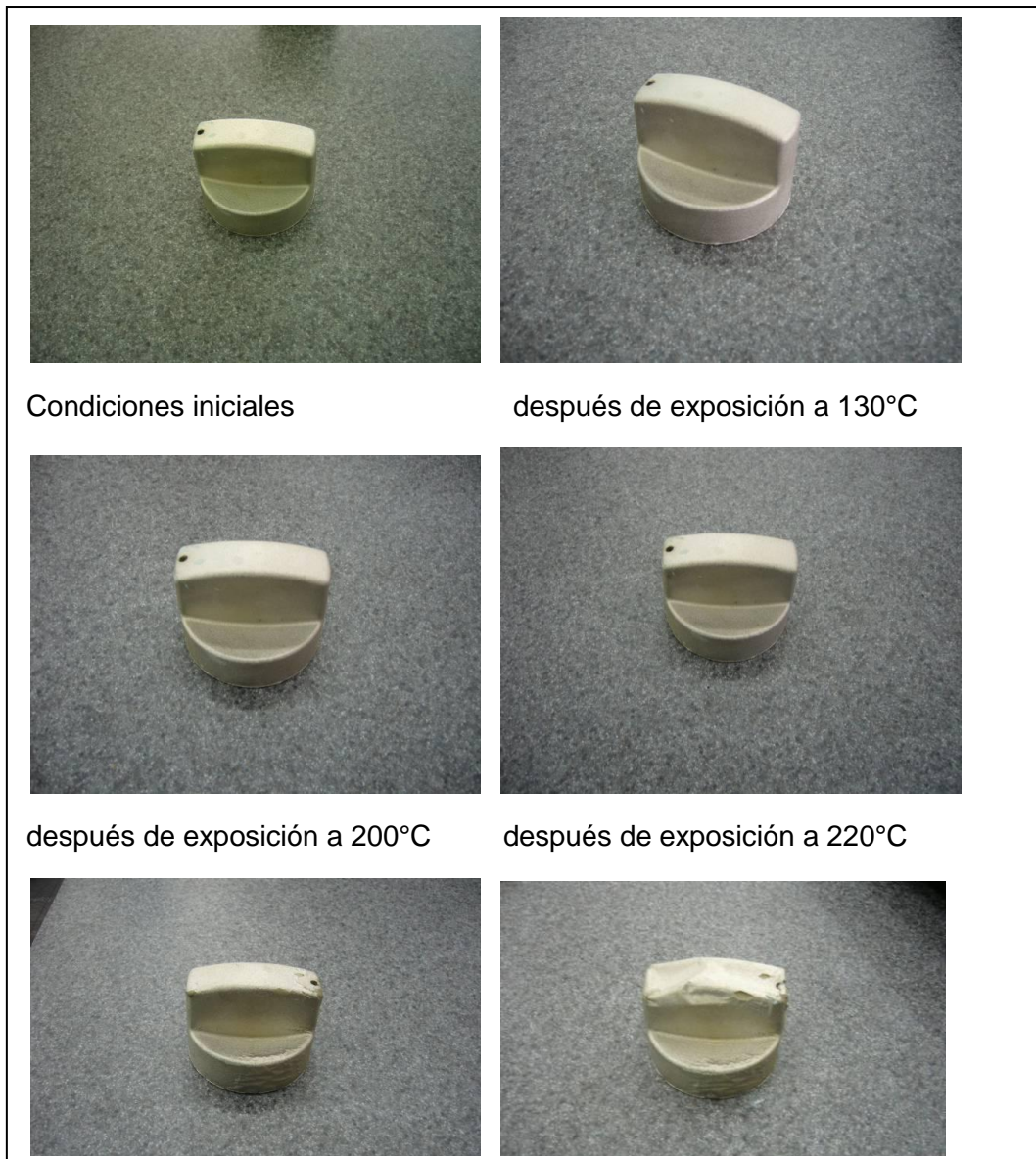


Fig. 4.29 Fotografías tomadas durante la exposición de una muestra a diferentes temperaturas, cada una tuvo una duración de 10 minutos de exposición dentro del horno.

La figura también muestra que la diferencia de contracciones es mayor después de los 270°C, esto era de esperarse por el comportamiento típico de un material polimérico ante la temperatura de exposición.

En el siguiente capítulo, se mostrará un análisis de los resultados que se obtuvieron en la fase experimental de este trabajo. El análisis se llevará a cabo en el mismo orden presentado en este capítulo. Al final del capítulo 5 se presentarán las conclusiones de todo el trabajo.

Referencias 4

- 4.1. **Suchentrunk, Richard**. Metalizing of Plastics – A Handbook of theory and practice. Ohio: ASM International, 1993
- 4.2. Ficha técnica: **LNP* Thermocomp* Compound HSG-W-0500A, Americas: COMMERCIAL**. LNP THERMOCOMP* HSG-W-0500A is a compound based on Polybutylene Terephthalate resin containing High Specific Gravity Filler. Added features of this material include: High Impact.
- 4.3. <http://www.tungsten-alloy.com/spanish/tungsten-alloys-01.htm>, consultada en diciembre 2010
- 4.4. <https://www.kennametal.com>, consultada en diciembre de 2010
- 4.5. **Lowenheim, A. Frederick**. Modern Electroplating. Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
- 4.6. **Marlene Charbonnier, Maurice Romand, Yves Goepfert**, Ni direct electroless metallization of polymers by a new palladium-free process, Surface & Coatings Technology 200 (2006) 5028 – 5036
- 4.7. **Donovan Lawrence III**, “Electroless plating of polyesters”. United State Patent Number 4,325, 991, April 20, 1982
- 4.8. **Glenn O. Mallory**. “Electroless plating: Fundamentals and Applications”. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- 4.9. **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Ed. Reverté. 1996
- 4.10. <http://www.nexopolymer.com/materias-primas/materias-primas/polimeros-tecnicos1/pbt-raditer-radiflam-b/>, consultada el 27 de febrero de 2011.
- 4.11. **Morrison y Boyd**. “Química Orgánica”, 5ª Ed., Pearson Addison Wesley, 1998
- 4.12. **McMurry, John**, “Química organica”, 6a Ed. Thomson, 2004

CAPÍTULO 5

ANÁLISIS DE RESULTADOS

Como en la literatura se indica^{5.1}, se utilizó un material virgen de la marca General Electric (GE), el LNP Thermocomp HSG-W-0500^a, para asegurar que las propiedades no fuesen alteradas por el reciclaje pues se sabe que el contenido de aditivos es susceptible a los procesos de inyección haciendo que el plástico pierda la fluidez del material^{5.2}. Según GE, el material era de reciente formulación, donde los parámetros de inyección estaban establecidos de acuerdo a pruebas realizadas en materiales de esta familia con poca carga y el molde utilizado era de un diseño reciente, por lo que se buscaron los parámetros óptimos después de probar varios ciclos de inyección como lo que se describió en el capítulo anterior. En este sentido se encontró que el perfil de temperaturas adecuado estuvo ubicado en 220, 246, 260°C, con una presión de inyección de 1400 bares, una velocidad de inyección de 80 mm/s, una presión posterior de 800 bares y una velocidad de giro del husillo de 30 RPM, usando una temperatura de molde de 95°C, con previa deshumidificación del material durante 4 hrs a 120°C para tener una humedad relativa del 0.05% en el material, estas condiciones se establecieron con precisión en el laboratorio móvil que proporcionó GE. Durante esta etapa se notó que el material tenía mejor fluidez si se inyectaba inmediatamente después de que el material fuese deshumidificado, esto es debido a que este material es muy susceptible a la absorción de la humedad proveniente del medio ambiente, lo que cambiaba los parámetros de inyección haciendo incontrolable el proceso; aunado a ello, como puede verse en la figura 5.1, la presencia de tungsteno tiene efecto en la disipación de calor del compuesto ya que la conductividad térmica tiene una tendencia a aumentar conforme disminuye la temperatura^{5.3}, lo que trae como consecuencia una variación mas durante el proceso de inyección del PBT compuesto con carga metálica.

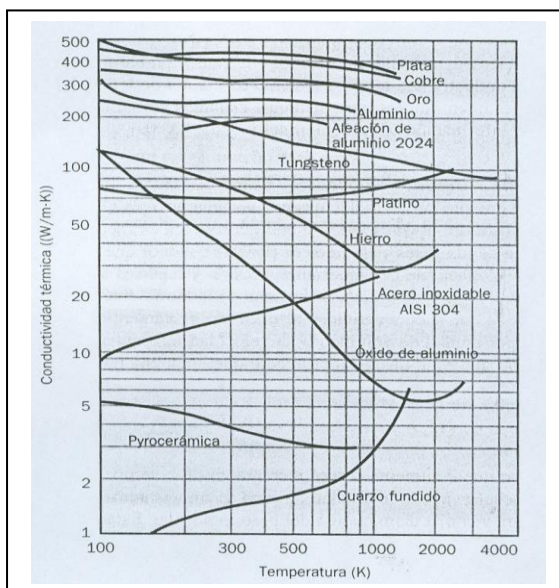


Fig 5.1 Efecto de la temperatura sobre la conductividad térmica de los materiales^{5.3}.

En la figura 4.16 se pudo observar la presencia de estas partículas, cuya cantidad es considerable para que funcionen como disipadores de calor, dado que podemos encontrar en muchas regiones de la muestra de 4 a 5 partículas cada 100 μm y con tamaños de partículas hasta de 20 μm .

El análisis por microscopía electrónica de barrido mostró un material con carga de W-Ni-Si, como elementos de carga para elevar el peso específico del material, en la búsqueda de información de aleaciones de tungsteno se encontró que éstas son utilizadas como aleaciones pesadas con el propósito de elevar el peso específico de los materiales y buena resistencia al impacto, razón por la que los proveedores de este la han incluido^{5.4, 5.5, 5.6}.

La curva de descomposición térmica de la figura 4.3, mostró que el 80.72%, en peso, está conformado por esas partículas metálicas, lo que comprobó que el compuesto tuviese la variabilidad térmica mencionada en el párrafo anterior. Además, este dato sirvió para considerar que el parámetro de inyección importante era el de la presión, pues el peso específico contenido en el PBT así lo indicaba, además el plástico, en este caso, servía como medio de transporte para las partículas.

Durante la inyección, se pudo observar que cuando el material no estaba previamente caliente, las piezas se rompían con facilidad después de haber sido inyectadas al caerse de la zona de expulsión, esto debido a la obtención de un material infundido. Lo que lleva a pensar que en algunas zonas no había una red cerrada de polímero alrededor de las partículas, y que el cañón no alcanzaba a tener la temperatura suficiente para que la viscosidad del material disminuyera e hiciera que el polímero tuviera mejor fluidez. Sin embargo, cuando el material estaba caliente, la fluidez aumentaba ayudando al cañón a cumplir con la temperatura adecuada y una vez formada las muestras, no se rompían al abandonar las cavidades. Esto también quiere decir que el tiempo de permanencia dentro del cañón era corto y cuya solución pudiera darse si se usara un tamaño de husillo mayor para aumentar el tiempo de residencia del material.

En la figura 4.3 se observó que para temperaturas menores de los 264.88 °C se tiene una pérdida del 0.97% de agua y/o algún tipo de aditivo; y entre los 265 y 324.34 °C se tiene la descomposición de algún otro tipo material polimérico, probablemente el agente acoplante que se tiene entre el sustrato y el elemento metálico. Y finalmente entre los 325 °C y 450.24 °C el polímero se descompone o degrada, siguiendo la degradación del polímero se encontró que a 785.97 °C existía la presencia del 80.72 % en peso de la presencia del refuerzo, como ya se mencionó, lo que nos indicó que la temperatura del fundido máxima durante el proceso de inyección debía ser de 265°C de lo contrario perderíamos humedad y/o aditivos del material lo que afectaría a los parámetros de inyección.

El tener 80.72% en peso del refuerzo empleado corrobora el aumento de peso específico del material; en términos volumétricos indica que tenemos una composición específica del 4% de refuerzo, cantidad estándar para este tipo de compuestos. Además, el tener un material como el tungsteno, de calor específico bajo 0.13 kJ/KgK comparado con el PBT 1.35 kJ/KgK ayuda al material inyectado a cuidar su estabilidad dimensional durante la etapa de enfriamiento.

Este material requería el empleo de molde de colada caliente, dado lo explicado en los párrafos anteriores y para tener la posibilidad de trabajar con tolerancias sumamente finas es otra cualidad que se presenta en este tipo de moldes, además de reducir las posibilidades de la presencia de esfuerzos residuales en la superficie.

A continuación se presenta un resumen de los problemas suscitados durante la etapa de inyección del HSG-W-0500A.

- **Llenado insuficiente en el último extremo de la pieza.**- Se trató de corregir este defecto al establecer la presión de inyección en 1500 bar, aumentando la temperatura de 250 a 270°C e incrementando la velocidad de inyección de 80 a 110 mm/s. Lo anterior se basó considerando el gran peso del material, lo que dificultaba el flujo por la cavidad, la cual tenía puntos fríos debidos la distribución del calentamiento. Se conservaron la presión de inyección y las temperaturas máximas del cañón de acuerdo a la ficha técnica, en cuanto a la velocidad, esta fue relativamente alta.
- **Líneas de unión y de flujo.** El incremento en la temperatura de la masa con la presión y la velocidad establecidas ayudaron a minimizar dichos defectos, sin embargo, debido a la mala ubicación del punto de inyección y a la configuración de las cavidades, no se pudo evitar la presencia de éstas. De acuerdo a la figura 4.7, se observa que durante el llenado de la cavidad la línea de soldadura se encuentra en el extremo de la pieza y que el último punto de llenado se encuentra en la zona superior de la perilla, la que se alcanza a llenar por la llegada de diferentes frentes de flujo hacia el punto mostrado. Esto provocó que la presión posterior tuviera que elevarse para tratar de llenar por completo la cavidad, lo que ocasionó que no se pudiese controlar el excedente de material que la misma presión provocaba sobre el resto de la pieza. Además, existía el defecto diesel en ese mismo punto debido a la falta de salida de aire dentro del molde, el cual se pudo solucionar fabricando ésta salida dentro del molde. Con esto se pudo obtener las perillas que se observan en la figura 4.7 extremo derecho.
- **Excedentes de material.**- No se logró eliminar en su totalidad debido a que el llenado completo se logró con el aumento de la presión posterior; además debe considerarse que el punto de inyección no estaba ubicado en una posición adecuada para evitar este tipo de defectos, normalmente este se ubica por

la parte interna de la pieza y no a los extremos, esto también ayudaría a eliminar la líneas de unión presentes.

5.1 Metalizado del PBT con carga metálica

En el capítulo 4 se demostró que el paso crítico para el metalizado era el ataque químico, aunque también la limpieza era necesaria antes de cada paso, siendo la limpieza ultrasónica la que ayudaría a limpiar las zonas caprichosas de las piezas. Durante la fase experimental se comprobó que cualquier huella dejada sobre la muestra se reflejaría en la pieza metalizada, esto se puede apreciar en la figura 5.2 al ver la existencia de las huellas dactilares impresas después del metalizado, el uso de guantes para el manejo de las piezas post metalizado fue necesario hasta que estas no secan.



Fig. 5.2 Defecto en pieza metalizada por falta de limpieza. El recuadro muestra la visualización de la huella dactilar impresa.

Como ya se ha mencionado en reiteradas ocasiones, el ataque químico fue el paso más importante para obtener una buena adhesión, por tal motivo se realizaron variaciones en cuanto a la composición del ataque químico así como en tiempos de exposición a las diversas soluciones. La finalidad de este proceso fue evaluar los resultados sobre las muestras completamente metalizadas para, de esta forma, elegir los parámetros que dieran un mejor metalizado. La valoración se realizó de manera subjetiva en cada muestra probada dado que se tenían numerosas formulaciones; la manera rápida de evaluación era a través de el desprendimiento de la capa con un rayado manual mediante punzón según las normas DIN detalladas en el capítulo anterior, también se hizo la observación correspondiente a la apariencia

(qué tan cercana o lejana se encontraba de la referencia), figura 5.2, y otra con respecto a la homogeneidad (que el recubrimiento fuera igual en toda la pieza). Con lo anterior, se realizó el comparativo que se mostró en la tabla 4.3. En la tabla se observó la respuesta del PBT a los diferentes tipos de ataque que se encontraron en la literatura, manteniendo tiempos de permanencia de hasta de 30 min, las fotografías presentadas fueron las que mejor apariencia tenían en cada una de las diferentes formulaciones. Como puede verse en la misma figura el ataque 4 y 5 fueron los que presentaron mejores características de capa superficial de acuerdo a la evaluación subjetiva. Revisando la literatura, Donovan^{5.10} aseguraba tener un buen ataque superficial si se usaba ácido fluorhídrico dentro de la solución para sustratos de la familia de los poliésteres, mientras que Suchentrunk, Lowenheim y Mallory^{5.1,5.8,5.9} han aseverado que el uso de ácido crómico en combinación con ácido sulfúrico y ácido fosfórico ha servido como ataque de mayor agresión en cualquier sustrato. De esta manera se comprobó que ambos ataques presentaron las mejores características de adherencia del metalizado aunque no fueron las esperadas, por lo que se recurrió a hacer un análisis más detallado de la respuesta que el sustrato presentaba a estos dos ataques.



Fig. 5.2 Muestra de referencia para comparar la coloración de las piezas después del metalizado

La respuesta del sustrato a los ataques químicos 4 y 5 fue analizada observando las superficies con microscopía electrónica de barrido, a diferentes tiempos de exposición, tal como se muestra en las figuras de la 4.16 a la 4.20. Se pudo observar que el ataque fluorhídrico-sulfúrico no provocaba de manera inmediata la apertura de la superficie, sino que primero ésta pasaba por un proceso de hinchamiento antes de provocar el daño superficial. De acuerdo a refs. 5.11 y 5.15 este proceso se llama solvatación, donde el

tamaño de la molécula del PBT aumenta debido a la magnitud de las fuerzas intermoleculares, mejor conocidas como densidad de energía de cohesión, estas fuerzas aumentan porque las moléculas del ataque van entrando en los espacios vacíos del PBT amorfo. Conforme aumenta el tiempo de exposición al ataque, el PBT sigue aumentando su energía de cohesión, hasta que la energía libre de Gibbs disminuye para que exista la disolución del material según $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$. El hinchamiento es debido a la presencia de zonas cristalinas del PBT^{5.13}. El mordentado comienza en la superficie hasta los 40 min de ataque, donde los radicales libres del ácido sulfúrico llevan a cabo la reacción correspondiente con el sustrato.

Según las definiciones del parámetro de solubilidad, segmentos del PBT se pueden disolver si los parámetro de solubilidad respectivos no difieren en menos de $2 \text{ (J/cm}^3\text{)}^{1/2}$. En este caso, entonces antes de los 30 min de exposición, donde solo había hinchamiento, el ataque 4 tenía un parámetro de solubilidad menor al del PBT^{5.12}. Con el tiempo de exposición de 40 min, algunos segmentos del PBT se logran erosionar. Es de observar también que si se aumentara la temperatura de este ataque, se reducirían los tiempos de permanencia para llevar a cabo la erosión del material en mayores zonas superficiales del PBT^{5.11, 5.13}.

Para el caso del ataque 5, se observa que desde los 5 min de exposición el material presentaba una degradación en la superficie del PBT, esta degradación se pudo detectar tanto en las zonas libres del refuerzo como alrededor del refuerzo. En este caso, el ácido crómico ataca al doble enlace presente en el mero del PBT y los ácidos sulfúrico y fosfórico cuyos componentes liberan H^+ catalizan la reacción de la hidrólisis con el desprendimiento del oxígeno presente en los meros del PBT^{5.11, 5.15, 5.16, 5.17}, además de acortar la longitud de las cadenas por rompimiento del enlace covalente; que por otro lado, el ataque 5 pudo haber tenido un parámetro de solubilidad superior al del agente acoplante presente en este compuesto, el cual es un promotor de la formación de los agentes secundarios^{5.18}, pues al aumentar el tiempo de exposición de la pieza, se logró observar desprendimiento de las partículas metálicas como se observa en la figura 5.3. En la figura se muestran los huecos dejados por la falta de partículas de refuerzo, además, en la misma figura se puede observar que las partículas que aún se encontraban en el material están recubiertas por una fina capa de PBT^{5.15}, lo que impide ver a las partículas con claridad, en comparación al ataque 4, las partículas no están recubiertas de PBT, esto da a pensar que el ataque 5 puede disolver al PBT, y que el parámetro de solubilidad entre el PBT y el ataque 5 son muy cercanos para que esto suceda.

Aumentando el tiempo de exposición al ataque químico de 40 min, se logra ver la disolución del PBT, debido a la disminución del peso molecular^{5.15}, al cerrarse el agrietamiento superficial que se había

obtenido a los 20 y 30 minutos de exposición. Alrededor de las partículas se puede observar como las grietas se han sumado de manera circular, lo que da a pensar que las partículas funcionan como núcleos concentradores de acoplamiento^{5,18}, figura 5.5, en ausencia del acoplante.

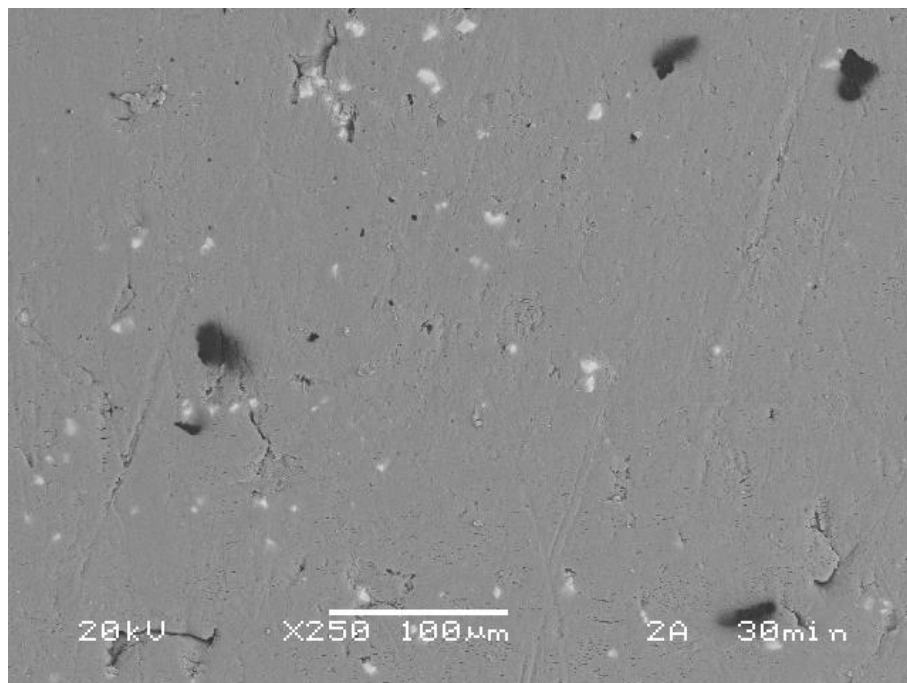


Fig. 5.4 PBT después de 30 min de ataque 5, se observa desprendimiento de partículas

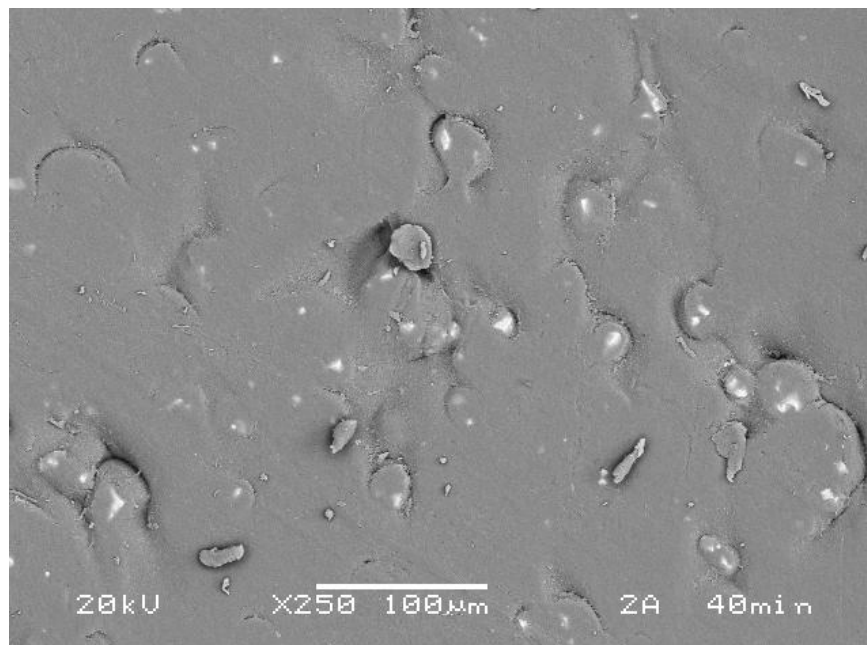


Fig. 5.5 Disolución del PBT con el ataque 5 después de 40 min de exposición

En la figura 4.20 b y c) se puede observar un ligero hinchamiento provocado por el ataque 5, se puede decir entonces que paralelamente al fenómeno de hinchamiento, ocurrió un fenómeno de extracción sea del agente acoplante como ya se mencionó o de algún plastificante incluido, ya que, de acuerdo a los datos proporcionados por el fabricante de la resina, para que éste material pudiera fluir dentro del husillo se había controlado el índice de fluidez, por medio de plastificantes.

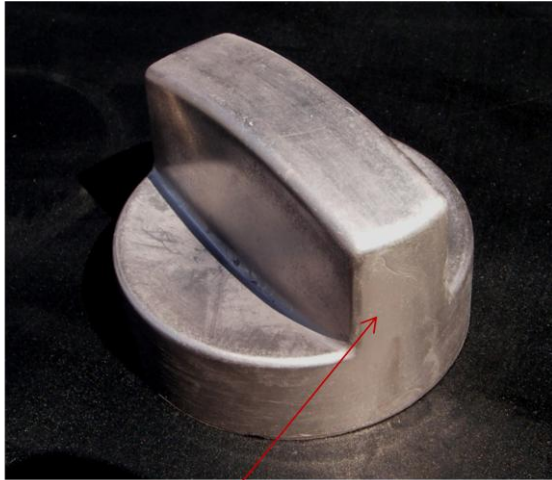
Después de determinar que el ataque 5 era el adecuado, se procedió a seguir con los siguientes pasos del metalizado, primero, añadiendo núcleos de paladio sobre las grietas generadas en la superficie (activación), para que funcionara como catalizador y de esta manera empezar con el proceso de reducción al momento de depositar el metal proveniente de la solución del níquel descrita en el capítulo 4.

Para llegar al metalizado presentado en la figura 4.24, se observaron varios aspectos sobre el proceso, en primera instancia, por la forma de la pieza, su tamaño y la relación con el tamaño del vaso de precipitados, se presentaron heterogeneidades en el color de la capa metalizada, justo en la parte central donde hay un ángulo de curvatura, esto es debido a la presencia del ángulo en sí y a la presencia de contracciones por exceso de material en esa zona. Se arregló ese problema haciendo una inclinación de la muestra aproximadamente a 30° de la vertical del vaso de precipitados, además de aumentar la agitación de la solución.

Una vez que se secó la muestra se revisó su apariencia física notándose que en las líneas de unión y en la zona de contracciones se tenían marcas de desigualdad en coloración del metalizado, que de acuerdo a ref. 5.8, son provocadas por líneas de soldadura y concentraciones de esfuerzos que provienen del proceso de inyección, ver figura 5.6. Como lo indica la misma referencia, el metalizado refleja las condiciones del proceso de formado del material. Para lograr la apariencia libre de estos defectos, las muestras se recocieron dentro de un horno tipo mufla a 100°C durante 2 horas, se dejaron enfriar las muestras y se procedió al metalizado descrito, con ello se obtuvieron las muestras de la figura 4.24, libre de esfuerzos. Como es sabido, el aumentar la temperatura del material, se aumenta la energía necesaria para que las moléculas vibren con mayor magnitud, coordinándose a tal punto que se producen movimientos de translación entre las cadenas^{5.15}. La ruptura de los enlaces secundarios entre los segmentos de las cadenas del PBT, es debida a esta acción.

La temperatura que se utilizó está por arriba de la temperatura de transición vítrea del material que en términos generales es de 60°C^{5.19}, lo que corresponde tanto a la liberación de esfuerzos^{5.3} generados por el

proceso de inyección^{5,8}, así como un aumento en el desorden molecular, el cual aumenta las regiones amorfas necesarias para el proceso del metalizado del PBT^{5,8, 5.9}.



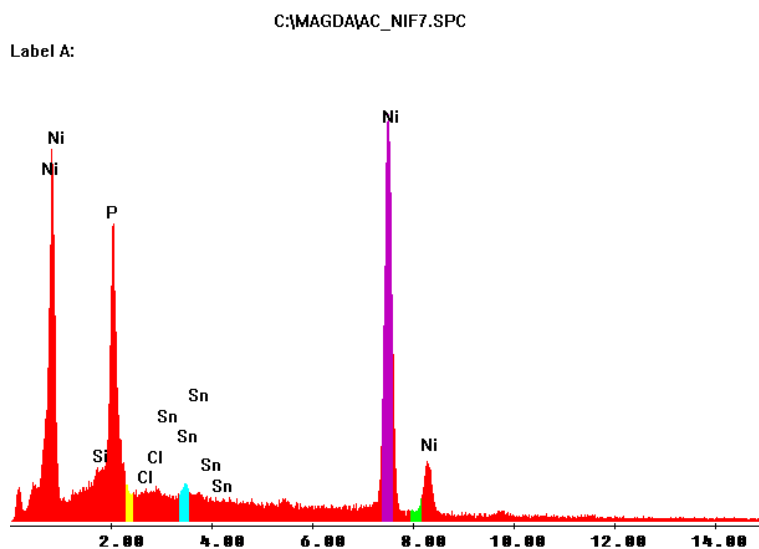
Concentraciones de
esfuerzos debidas al
proceso de inyección

Fig. 5.6 Muestra que expone los defectos del metalizado por concentradores de esfuerzos debidos al proceso de inyección.

Los resultados de la prueba de adherencia fueron satisfactorios de acuerdo a la literatura pues se esperaba oscilar entre 1 y 3 MPa, quedando en 1.5 para la muestra rugosa y 2 para la muestra lisa. Aunque la diferencia es poca, se corrobora que la minimización de la rugosidad permite un mordentado por el ataque con mayor profundidad, que es el propósito del ataque para que haya deposición autocatalítica, de lo contrario el mordentado se llevaría a cabo sobre las crestas de la pieza rugosa y en menor grado en los valles de las mismas^{5,8}.

En cuanto al espesor de la capa, se logró obtener un tamaño aproximado de 1 μm aproximadamente de acuerdo a lo visto en la figura 4.26, ello indica que se estuvo de acuerdo con lo previsto en la literatura al considerar que la velocidad de deposición del níquel autocatalítico se lleva a cabo a razón de 2 a 10 μm

por hora^{5,8}. Con el analizador químico (EDAX) del microscopio electrónico de barrido (Philips X20) se analizó la composición química de la capa depositada, obteniéndose la composición química del niquelado como se muestra en la figura 5.7.



EDAX ZAF Q1 Standardles						
Element Normalized						
SEC Table : Default						
Element	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
O K	3.38	10.19	0.0126	1.1294	0.3292	1.003
AlK	0.54	0.97	0.0021	1.0498	0.3688	1.0023
SiK	1.55	2.66	0.0082	1.0799	0.4879	1.0036
P K	12.94	20.13	0.0816	1.0544	0.5981	1.0004
ClK	0.15	0.21	0.0012	1.0358	0.7348	1.0046
SnL	2.4	0.98	0.0199	0.8446	0.9656	1.0156
NiK	79.04	64.88	0.7758	0.9846	0.997	1
Total	100	100				

Fig. 5.7 Composición química de la capa depositada, obtenida con el EDAX del microscopio electrónico de barrido marca Phillips modelo X20

Como puede verse, el depósito autocatalítico tiene una composición química principal de 79% de níquel y 12% de fósforo, esto se logró controlando el pH alrededor de 4.1. El efecto de tener este valor de pH repercutió en la velocidad de deposición del níquel^{5.14} pues con este pH esta es la velocidad de deposición más lenta que se tiene; sin embargo, se asegura una deposición con contenido de fósforo alto. De acuerdo a la referencia 5.14, en situaciones de equilibrio debería formarse una aleación ideal de níquel puro con un compuesto intermetálico de Ni₃P; sin embargo, las condiciones durante el metalizado no permiten la formación del compuesto intermetálico formando una serie de cristalitas a lo largo de la superficie cuyos átomos se difunden para alcanzar la estequiometría de 3 átomos de níquel por uno de fósforo y así formar una estructura cúbica de caras centradas propia del níquel; sin embargo, como los átomos están en movimiento quedan zonas amorfas en la superficie, por tanto el depósito realizado se dice que es amorfo. Según ref. 5.14, este recubrimiento es muy resistente pero frágil, los microcristales y las partes amorfas son la causa de este comportamiento en detrimento de su ductilidad. La densidad del depósito depende de los espacios interatómicos y de la cantidad de poros. Según lo mostrado por 5.14, el contenido de fósforo aumenta las zonas amorfas de la aleación ocasionando que, si su contenido es mayor, la densidad disminuye, para el caso del depósito estudiado entonces se tiene densidades bajas de alrededor de 7.9 g/cm³. Estos depósitos con alto contenido de fósforo tienen una conductividad térmica de entre 0.01 a 0.02 cal/cm/s/°K y su coeficiente de expansión térmica 11 μm/m/°K^{5.14}, el cual disminuye 0.11% hasta temperatura de 300°C, la razón de que esto suceda se debe a la presencia de cambios estructurales del depósito. En relación al sustrato, que tiene un coeficiente de expansión térmica de 63 μm/m/°K, era de esperarse que la diferencia de contracciones entre ambos elementos, causara el daño mostrado durante las pruebas de ciclo térmico, acentuándose a la temperatura de los 300°C por lo antes explicado.

Finalmente, la prueba de choque térmico mostró una diferencia de expansión térmica en ambos materiales, como era de esperarse, al ver que a temperatura de 270°C, el recubrimiento colapsaba, ya que mientras el coeficiente de expansión térmica del depósito se encontraba alrededor de 11 μm/m/°K, el PBT con carga poseía alrededor de 63 μm/m/°K. Por tanto, este compuesto no es recomendable para aplicaciones que involucren temperaturas por arriba de los 200°C. Además a bajas temperaturas, los esfuerzos entre el sustrato y el recubrimiento metálico crecen debido a que el coeficiente de expansión térmica del polímero sobrepasa al del metal^{5.14}.

CONCLUSIONES

De acuerdo a la literatura^{5.1}, y con lo visto durante este trabajo, los parámetros de inyección ejercen gran influencia sobre el producto final metalizado, a altas temperaturas y una inyección lenta es benéfica para que el fundido no tenga la presencia de esfuerzos residuales; sin embargo, la presencia de cargas metálicas provocó que se aumentara la velocidad de inyección de las piezas haciendo que el proceso del metalizado añadiese un paso adicional al metalizado, que fue el recocido previo de las piezas antes del proceso. Al revisar la literatura, lo reportado solo ha contemplado los plásticos naturales y sus aleaciones o a lo mucho reforzados con fibras, mas no hay un antecedente con cargas minerales.

El tiempo de permanencia del ácido fluorhídrico-sulfúrico sobre el PBT es el parámetro importante a considerar para poder metalizar al PBT; sin embargo, la temperatura de exposición juega un papel importante de acuerdo a la referencia 5.1, pues es probable que el tiempo de exposición disminuya si se aumenta la temperatura de exposición. El ataque con ácido fluorhídrico-sulfúrico sobre el PBT, tiene poco efecto sobre la matriz, dado que el ácido fluorhídrico no tiene compatibilidad con los componentes del PBT, que en comparación con el ataque de ácido fosfórico-sulfúrico, éste afectó, mediante la catálisis de la reacción de hidrólisis directamente al rompimiento del doble enlace presente en el mero del PBT. Se logró que el PBT se pudiera metalizar de manera autocatalítica efectiva, con el tiempo de 30 min. Para ambas soluciones, el uso del ácido crómico sigue siendo el punto de partida para llevar a cabo una agresión superficial considerable en comparación con las soluciones propuestas en este trabajo, (ataques 1, 2, 3, 6 y 7).

Según 5.1, los depósitos de níquel vía autocatalítica son de 1- 3 μm de espesor, en este trabajo se pudieron obtener espesores correspondientes a lo dictado por la literatura, con acabados superficiales semejantes al patrón de referencia, aunque se sabe que para aumentar la capa metálica, se debe seguir el proceso electrolítico posterior a lo presentado en este trabajo.

En cuanto a la deposición autocatalítica se puede concluir que la velocidad de deposición, no solo depende de los compuestos de la solución sino también de la temperatura, el pH y en menor grado, del

envejecimiento del baño. Los depósitos de níquel autocatalítico obtenidos fueron aleaciones con contenido de fósforo derivados de los agentes reductores. Los agentes químicos durante la deposición del níquel se consumen y pueden reemplazarse continuamente por regeneración del baño. Con el paso del tiempo, se acumulan productos dañinos que cuando sus concentraciones aumentan, la solución debe descartarse. El proceso autocatalítico es lento.

El recubrimiento debe ser lo suficientemente elástico y dúctil para darle compatibilidad con lo flexible del polímero al momento de estar expuestos a temperaturas altas. Un buen metalizado se logra si se ponen de acuerdo el usuario, el diseñador, el moldista y el que recubre las piezas de plástico.

Finalmente, no se encontró literatura alguna que reportara los resultados presentados en este trabajo. Se pudo desarrollar un proceso de metalizado vía autocatalítica que recubrió de una capa metálica de níquel al tereftalato de polibutileno (PBT). Se determinaron los parámetros óptimos del proceso de inyección para fabricar piezas de plástico con alta gravedad específica. Se estudiaron los efectos del ataque químico sobre la superficie del PBT para ayudar a determinar los tiempos de exposición de este material.

La autora de este trabajo considera que esta es una contribución importante debido a que la metalización de este material se ha podido realizar de manera sencilla, sin la aplicación de metodologías con equipos complicados. También se cumplieron los objetivos planteados en este trabajo, si bien la parte de inyección fue desarrollada de manera empírica por no existir aún una metodología para ello, se pudieron establecer los parámetros de inyección adecuados.

Trabajos a futuro

Se considera pertinente obtener las gráficas de deshumidificación del material, para cuantificar su efecto sobre el proceso de inyección; una vez obtenidas, se recomienda obtener la ventana de proceso de este material.

Es conveniente realizar un ensayo experimental, para determinar el efecto de la temperatura de recocido sobre el metalizado, debido a que solamente se escogió una temperatura por arriba de la de transición vítrea a un tiempo determinado (2 hrs).

Se debe probar el ataque químico a temperaturas mayores a la de transición vítrea del material para ver si se reduce el tiempo de exposición, así como hacer un estudio del efecto de las cantidades de cada componente del ataque sobre los tiempos y temperaturas de exposición.

Se debe estudiar el efecto del ácido fluorhídrico y el ácido fosfórico en este material pues mientras el ácido fluorhídrico ataca al Silicio en las partículas, el ácido fosfórico ataca a los enlaces del PBT creando las grietas esperadas antes del metalizado.

La prueba de choque térmico se tendría que realizar, si existe una variación importante sobre el efecto de las modificaciones en el ataque químico y su correspondiente recocido.

Es necesario modificar el diseño del molde, pues las líneas de unión que se presentan afectan de manera sustancial al metalizado, se recomienda colocar el punto de inyección por debajo de la muestra.

Sería conveniente evaluar la ductilidad del depósito sobre el PBT, si se disminuyera la cantidad de fósforo presente con la finalidad de aumentar la temperatura de exposición al calor.

Hoy en día está aplicándose una metodología llamada moldeo científico, desarrollada por John Bozzelli de Dow Plastics, quien ha relacionado las propiedades de flujo de los plásticos con los parámetros del proceso de inyección cuando no se desarrolla un nuevo material, sería conveniente aplicar esta metodología para eliminar la experimentación empírica que se utilizó durante este trabajo al determinar los parámetros de inyección.

Referencias 5

- 5.1. **Suchentrunk, Richard.** Metalizing of Plastics – A Handbook of theory and practice. Ohio: ASM International, 1993
- 5.2. **Sancho A.** Análisis, interpretación y corrección de defectos en piezas inyectadas en termoplásticos. ASCAMM, 2006
- 5.3. **Shackelford, James F.** “Introduction to materials science for engineers”, 3ra ed. McMillan, 1992
- 5.4. <http://www.tungsten-alloy.com/spanish/tungsten-alloys-01.htm>, Consultada en diciembre de 2010.
- 5.5. <http://www.wolfmet.com>, Consultada en diciembre de 2010.
- 5.6. <https://www.kennametal.com>, Consultada en diciembre de 2010.
- 5.7. www.plastico.com/tp/secciones/TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/, Consultada en diciembre de 2010.
- 5.8. **Lowenheim, A. Frederick.** Modern Electroplating. Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
- 5.9. **Glenn O. Mallory.** Electroless plating: Fundamentals and Applications. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- 5.10. **Donovan Lawrence III,** “Electroless plating of polycarbonates”. United State Patent Number 4,325, 992, abr 20, 1982
- 5.11. **Seymour, Raimond, Carrager Charles,** Introducción a la química de polímeros, Reverté, S.A. 1995
- 5.12. **Manual técnico de pegado** de plastiglass de México, s.a. de c.v.
- 5.13. **Wallace, Fred,** Ciencia de los polímeros, Ed. Reverté, S.,A. de C.V. , 1975, reimpresión 2004.
- 5.14. **Glenn O. Mallory.** Electroless plating: Fundamentals and Applications. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
- 5.15. **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Ed. Reverté. 1996
- 5.16. **Morrison y Boyd.** “Química Orgánica”, 5ª Ed., Pearson Addison Wesley, 1998
- 5.17. **McMurry, John,** “Química organica”, 6a Ed. Thomson, 2004
- 5.18. **García Sánchez Raúl.** “Comportamiento a fractura de resinas epoxi cargadas con partículas de carburo de silicio: influencia de la proporción y silanización de las partículas”, trabajo de fin de carrera de la Universidad Carlos III de Madrid Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2005
- 5.19. <http://www.ides.com/info/generics/37/C/T/Polyester-Polyester-Properties-Processing>, consultada en diciembre de 2010

BIBLIOGRAFIA GENERAL

1. **Hideo Honma**, “Plating technology for electronics packaging”, *Electrochimica Acta* 47 (2001) 75–84, *Faculty of Engineering, Kanto Gakuin University, 4834 Mitsuura-cho, Kanazawa-ku, Yokohama-shi, Kanagawa 236 -0032, Japan.* (A.1)
2. **S.C. Domenech, E. Lima Jr., V. Drago, J.C. De Lima, N.G. Borges Jr., A.O.V. Avila, V. Soldi**, “Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films”, *Applied Surface Science, Volume 220, Issues 1-4, 30 December 2003, Pages 238-250*
3. **Marlene Charbonnier, Maurice Romand, Yves Goepfert**, “Ni direct electroless metallization of polymers by a new palladium-free process”, *Surface & Coatings Technology* 200 (2006) 5028 – 5036.
4. **M. Charbonnier, M. Romand**, “Polymer pretreatments for enhanced adhesion of metals deposited by the electroless process”, *International Journal of Adhesion & Adhesives* 23 (2003) 277–285.
5. **Luiz Alberto Cesar Teixeira, Marcela Costa Santini**, “Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths”, *Journal of Materials Processing Technology, Volume 170, Issues 1-2, 14 December 2005, Pages 37-41*
6. **ACERCAR**. Manual de Galvanotécnica, editado por la Unidad de Asistencia para la pequeña y mediana industria, 1997, Colombia.
7. **Suchentrunk, Richard**. Metallizing of Plastics – A Handbook of theory and practice. Ohio: ASM International, 1993
8. **Lowenheim, A. Frederick**. Modern Electroplating. Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
9. **Glenn O. Mallory**. Electroless plating: Fundamentals and Applications. AESF, American Electroplaters and Surface Finishers Society, 1990.
10. **Brenner**, GE: Ridell, J. Res. Natl. Bur. Stand. 27 (1946) 31
11. **S.L. Chow**, *Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1614.
12. **Liu, W. L.; Hsieh, S.H.** Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon. Thin solid films. Enero 2006.
13. **H. Guo, Z. P. Qin, J. Wei, and C. X. Qin**, Synthesis of Novel Magnetic Spheres by Electroless Ni Coating of Polymer Spheres. *Surface & Coating Technology*, article in press, accepted in April 2005.
14. **Durney, Lawrence**. Electroplating Engineering Handbook. Cuarta edición. Ed. Chapman & Hall. Cap 14, 1984.
15. **Kushner, J.** (1998). Electroplating Know How II. En *Electroless plating, vacuum & vapor plating, plating of non-conductors* (Vol. 14). California: Kushner Electroplating School
16. **L. Grigore**, “Metallic microstructures by electroplating on polymers : an alternative to LIGA technique,” *Mat. Sci. Eng. B-Solid.* B74, 299-303, 2000.
17. **Chepuri R.K. Rao y D.C. Trivedi**. Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications. *Coordination Chemistry Reviews, Volume 249, Issues 5-6, March 2005, Pages 613-631.*
18. **Maspoch, M. Lluisa**, “Presentación curso Materiales plásticos”, Centre Català del Plàstic, 2007
19. **Shackelford, James F.** “Introduction to materials science for engineers”, 3ra ed. McMillan, 1992
20. **M. Charbonnier, M. Romand, Y. Goepfert, D. Léonard, F. Bessueille, M. Bouadi**, “Palladium (+2) reduction: A key step for the electroless Ni metallization of insulating substrates by a tin-free process”, *Thin Solid Films, Volume 515, Issue 4, 5 December 2006, Pages 1623-1633.*
21. **H. Horn, S. Beil, D.A. Wesner, R. Weichenhain, E.W. Kreutz**, “Excimer laser pretreatment and metallization of polymers”, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms, Volume 151, Issues 1-4, 2 May 1999, Pages 279-284*
22. **E. Lugscheider, S. Ba`rwulf, C. Barimani, M. Riester, H. Hilgers**, “Magnetron-sputtered hard material coatings on thermoplastic polymers for clean room applications”, *Surface and Coatings Technology, Volumes 108-109, 10 October 1998, Pages 398-402*
23. **H. Kupfer, G. Hecht, R. Ostwald**, “Ecologically important metallization processes for high-performance polymers”, *Surface and Coatings Technology, Volume 112, Issues 1-3, February 1999, Pages 379-383*
24. **Thermoplastic process guide for Valox*** PBT Processing Guide from GE plastics

25. **Wm Canning Ltd**, The Canning Handbook on Electroplating. Wm Canning Ltd., (1978)
26. **Askeland Donald R.** “Ciencia e Ingeniería de los materiales”, 3ª Ed., Thomson International, 1998
27. **AENOR**, publicación técnica, Diccionario Tecnológico de plásticos, AENOR, 1993, España.
28. **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 1. Edit. Reverté. 1996
29. **Ashby Michael F.** “Materials selection in mechanical design”, Pergamon Press, 1ª. Ed. 1992.
30. **Callister D. William Jr.** “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Ed. Reverté. 1996
31. Catálogo de plásticos de GE. Ubicado en: <http://www.geplastics.com/>
32. **Harper, Charles.** “Manual de Plásticos”, volumen 1. Ed. Mc Graw-Hill, 2000.
33. **Madrid, M.** Tecnología de la Adhesión. Loctite España. 2000.
34. **H. Guo, Z. P. Qin, J. Wei, and C. X. Qin**, Synthesis of Novel Magnetic Spheres by Electroless Ni Coating of Polymer Spheres. Surface and Coating Technology, article in press, accepted in April 2005.
35. **Peter A. Thornton/ Vito J. Colangelo.** Ciencia de materiales para ingeniería. Prentice Hall, 1987
36. **Chawla Krishan K.** Composite materials Science and Engineering, 2nd Edition, Springer, 1998.
37. **S.C. Domenech E. Lima Jr., V. Drago, J.C. De Lima, N.G. Borges Jr., A.O.V. Avila, V. Soldid,** “Electroless plating of nickel–phosphorous on surface-modified, poly(ethylene terephthalate) films”, *Applied Surface Science, Volume 220, Issues 1-4, 30 December 2003, Pages 238-250*
38. **Boris Vladimirovich Deriagin**, “Adhesion of solids”, Consultant Bureau, 1978
39. Catálogo de plásticos de GE. Ubicado en: <http://www.geplastics.com/>, consultada en marzo 2009.
40. **Bryce, Douglas M.** “Plastic injection molding: manufacturing process fundamentals”. Dearborn: Society of Manufacturing Engineers, 1996.
41. <http://plasticnotes.blogspot.com/2009/11/polymer-polarity.html>, consultada en junio 2010.
42. **Krause Larry et al.**, “Metallized polymers”. United State Patent Number 4,710, 403, dec 1, 1987,
43. **Pendleton Phillip**, “Processes for preparing non conductive substrates”. United State Patent Number 5,110, 355, may 5, 1992.
44. **Donovan Lawrence III**, “Electroless plating of polycarbonates”. United State Patent Number 4,325, 992, abr 20, 1982.
45. **Donovan Lawrence III**, “Electroless plating of polyesters”. United State Patent Number 4,325, 991, abr 20, 1982.
46. **Marti Ferran** “Plating on plastics products made with foiled Polypropylene based on SAM technology”, Instituto Tecnológico del plástico, AIMPLAS, España, presentación dentro del XII Simposio Latinoamericano de Polímeros (SLAP 2010) y el X Congreso Iberoamericano de Polímeros (CIP 2010), del 13 al 16 de julio del 2010 en San José de Costa Rica
47. **Cesar Teixeira et al.** “Surface conditioning of ABS for metallization without the use of chromium baths”, Journal of Materials Processing Technology, Volume 170, Issues 1-2, 14 December 2005, Pages 37-41.
48. **Chepuri R.K. Rao y D.C. Trivedi.** “Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications”. Coordination Chemistry Reviews, Volume 249, Issues 5-6, March 2005, Pages 613-631.
49. Ficha técnica: **LNP* Thermocomp* Compound HSG-W-0500A, Americas: COMMERCIAL.** LNP THERMOCOMP* HSG-W-0500A is a compound based on Polybutylene Terephthalate resin containing High Specific Gravity Filler. Added features of this material include: High Impact.
50. <http://www.tungsten-alloy.com/spanish/tungsten-alloys-01.htm>, consultada en diciembre 2010
51. <https://www.kennametal.com>, consultada en diciembre de 2010
52. **Sancho A.** Análisis, interpretación y corrección de defectos en piezas inyectadas en termoplásticos. ASCAMM, 2006
53. <http://www.wolfmet.com>, Consultada en diciembre de 2010.
54. www.plastico.com/tp/secciones//TP/ES/MAIN/IN/ARTICULOS/, Consultada en diciembre de 2010.
55. **Seymour, Raimond, Carrager Charles**, Introducción a la química de polímeros, Reverté, S.A. 1995
56. **Manual técnico de pegado** de plastiglass de México, s.a. de c.v.
57. **Wallace, Fred**, Ciencia de los polímeros, Ed. Reverté, S.,A. de C.V. , 1975, reimpresión 2004.
58. **Wiebusch, K, Ebneth, H. Kato K.** Polymer, 9, 417, 1968
59. **Menges G., Monhen Paul**, “How to make injection molds”, 3th Ed., Hanser Pub., 2000

60. **Instituto Mexicano del Plástico Industrial.** *Enciclopedia del plástico.* Tomos 1 y 3. Ed. Centro Empresarial del plástico. 2000.
61. <http://www.nexopolymer.com/materias-primas/materias-primas/polimeros-tecnicos1/pbt-raditer-radiflam-b/>, consultada el 27 de febrero de 2011.
62. **Morrison y Boyd.** “Química Orgánica”, 5ª Ed., Pearson Addison Wesley, 1998
63. **McMurry, John,** “Química organic”, 6a Ed. Thomson, 2004
64. **García Sánchez Raúl.** “Comportamiento a fractura de resinas epoxi cargadas con partículas de carburo de silicio: influencia de la proporción y silanización de las partículas”, trabajo de fin de carrera de la Universidad Carlos III de Madrid Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica, 2005
65. <http://www.ides.com/info/generics/37/C/T/Polyester-Polyester-Properties-Processing>, consultada en diciembre de 2010
66. **M. Riester, S. Bärwulf, E. Lugscheider, H. Hilgers.** “Morphology of sputtered titanium nitride thin films on thermoplastic polymers”. *Surface and Coatings Technology*, Volumes 116-119, September 1999, Pages 1001-1005.