



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA
DE MÉXICO**

FACULTAD DE INGENIERÍA

“ESTUDIO DE LA COMPATIBILIDAD
ENTRE EL POLIBUTADIEN
TEREFTALATO Y SU RESPUESTA AL
METALIZADO”

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO MECÁNICO

P R E S E N T A

FERNÁNDEZ DE LA O JONATHAN

ASESOR: M.I. MAGDALENA TRUJILLO BARRAGAN



AGRADECIMIENTOS

A MI MADRE, POR SER LA MUJER INCONDICIONAL QUE ESTUVÓ Y ESTARÁ A MI LADO SIEMPRE CON UNA PALABRA DE ANIMO CON TODO EL AMOR Y CARIÑO QUE ELLA POSEE EN SU NOBLE CORAZÓN. POR QUE LAS MANZANAS RAYADAS SABEN MEJOR.

A MI PADRE, POR SIEMPRE ALENTARME A SER MEJOR CADA DÍA POR SU PASCIENCIA COMO PADRE Y AMIGO, SE QUE AHÍ ESTARÁS EN LOS BUENOS Y MALOS MOMENTOS DE MI VIDA.

A AMBOS LES AGRADESCO EL VALOR DE LA VIDA, EL AMOR INCONDICIONAL Y LA DICHA DE SER MIS PADRES. LOS AMO.

A MI HERMANA POR SER UNA AMIGA INSEPARABLE, SIEMPRE AL PENDIENTE DE MI, CON LA QUE HE REIDO Y LLORADO, QUIEN ME ENSEÑO A EMPEZAR A VIVIR.

A MI NOVIA DIANA QUE SIEMPRE ME APOYADO Y AYUDADO EN ESTE PROYECTO, GRACIAS A TI Y TU AMOR. GRACIAS POR AYUDARME A PERSEGUIR MIS SUEÑOS, NUESTROS SUEÑOS, ANTE TODA ADVERSIDAD. TE AMO.

A LA M.I. MAGDALENA TRUJILLO EN QUIEN ENCONTRE UNA AMIGA PARA TODA LA VIDA, CON LA QUE LAS CLASES NO SÓLO ERAN DE CIENCIA, SI NO TAMBIÉN DE VIDA.

A MIS AMIGOS CON LOS QUE A LO LARGO DE LA CARRERA COMPARTIMOS EXPERIENCIAS Y LAZOS DE AMISTAD ESTRECHOS.

A LA UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MÉXICO POR COBIARME ESTE TIEMPO PARA SER ALGUIEN EN LA VIDA, GRACIAS MI UNIVERSIDAD.

GRACIAS A DIOS...

ÍNDICE

<u>INTRODUCCIÓN.....</u>	<u>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</u>
1.1 ANTECEDENTES	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.2 DEFINICIÓN DEL PROBLEMA	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
1.3 OBJETIVOS	9
<u>MARCO TEÓRICO.....</u>	<u>¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.</u>
2.1 POLÍMEROS.	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.2 POLIÉSTERES (PBT)	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.3 POLIAMIDAS	¡ERROR! MARCADOR NO DEFINIDO.
2.4 PROPIEDADES Y CARACTERÍSTICAS	28
2.5 PROCESO DE INYECCIÓN	32
2.6 COMPONENTES EN UNA MÁQUINA DE INYECCIÓN	41
2.7 FASES DEL METALIZADO	45
2.8 ADHESIÓN DE SÓLIDOS	47
2.9 DEPOSICIÓN AUTOCATALÍTICA.....	47
2.10 PRUEBAS A LAS MUESTRAS.....	55
<u>METODOLOGÍA.....</u>	<u>57</u>
3.1 FASES DEL PROCEDIMIENTO	58
3.2 PLÁSTICOS GALVANIZABLES Y SUS PROPIEDADES	66
3.3 DISEÑO DE PIEZAS METALIZADAS DE PLÁSTICO.....	68

<u>DESARROLLO EXPERIMENTAL</u>	<u>71</u>
4.1 INTRODUCCIÓN	71
4.2 INSTRUMENTAL.....	72
4.3 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES.....	77
4.4 PASOS DEL METALIZADO	78
4.5 EVALUACIÓN DE PROPIEDADES	87
<u>ANÁLISIS DE RESULTADOS</u>	<u>102</u>
5.1 FACTORES QUE INTERVIENEN EN LA ADHERENCIA	102
<u>CONCLUSIONES.....</u>	<u>109</u>
<u>BIBLIOGRAFÍA.....</u>	<u>111</u>

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Antecedentes

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 caro, utilizando como sustrato masivo 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 material base de la pieza sea latón, aluminio o plástico.

La producción de hebillas y accesorios para el vestido, calzado y marroquinería se facilita porque las piezas se pueden elaborar en aleaciones de cinc, 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 ven frustradas si el brillo y el color se pierden, o el recubrimiento se cuarteo o salta; también si las pulseras o los aros provocan una desagradable reacción alérgica.

Para obtener un buen desempeño, el recubrimiento debe estar correctamente seleccionado, especificado, elaborado y controlado. En particular, el recubrimiento debe estar perfectamente

adherido al sustrato, debe tener baja porosidad y un espesor y dureza acorde a la vida útil y prestación del objeto en cuestión.

El espesor es una característica importante en el diseño de la pieza, relacionada a la condición ambiental y al desgaste que deba resistir. Si en la producción de las piezas se establecen las condiciones técnicas que aseguran adherencia y porosidad adecuadas, la durabilidad y el costo de las piezas recubiertas dependerán en gran medida del espesor del recubrimiento.

En 1835, J. V. Liebig consiguió aplicar una capa metálica sobre no conductores, por reducción de soluciones de sales metálicas mediante aldehídos (los aldehídos son compuestos orgánicos caracterizados por poseer el grupo funcional; es decir, el grupo carbonilo $-C = O$ está unido a un solo radical orgánico). El principio de este procedimiento se utiliza aún actualmente. En 1838 Jacobi se ocupó en extensas investigaciones de recubrimiento con cobre y sin corriente de planchas prensadas y otras formas a las que había que aplicar una capa metálica.¹

En la mayor parte de los casos, la superficie de los no conductores se hacía conductora con cepillado con grafito finísimo. Sobre el mismo se precipitaba una película de cobre por reducción, y finalmente una capa metálica galvánica. Ya en los primeros tiempos 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.

En América se desarrolló un proceso de proyección con pistolas de 2 o 3 boquillas que proyectan por separado la solución de plata y la solución reductora, con lo que la reducción tiene lugar directamente sobre el material. Como agentes reductores se utilizan preferentemente hidrazina y formaldehído. También en este procedimiento tiene lugar una previa sensibilización con solución de cloruro de estaño. El dispositivo técnico consta de una cabina de proyección con aspiración y un compresor para el trasiego de las soluciones a través de la pistola. En muchos casos han dado buenos resultados las lacas conductoras para constituir una capa conductora sobre

materiales dieléctricos. Tales lacas contienen finos granos de pigmentos conductores, como grafito, cobre y plata. Las lacas conductoras a base de plata han encontrado la mayor aplicación. Las lacas están constituidas de modo que los disolventes atacan la superficie del no conductor para conseguir una mayor adherencia. Para alcanzar una unión íntima con el material, se emplean muchas veces sistemas de 2 lacas: la superficie con abundante pigmento y la capa inferior, gracias al disolvente apropiado y a la concentración de los componentes, destinada a obtener una unión firme. Las lacas conductoras se aplican por inmersión o pulverización.

A principios de los años 50 se encontró en el lijado mecánico un camino viable para determinar plásticos. Sin embargo, este procedimiento se utilizó principalmente para artículos de grandes series, como botones, etc.

Al principio de la década de los 60 se comprobó que determinados plásticos son aptos para realizar un ataque químico con el propósito de hacer áspera la superficie, de este modo se obtiene una excelente adherencia, que satisface incluso las elevadas exigencias.

El plástico al que se le aplicó primero este procedimiento de asperezado químico fue el ABS, un polimerizado de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

Los plásticos ABS constan de dos fases o estados distintos, la fase rígida coherente y una fase elástica (de caucho), que se encuentra distribuida en la fase rígida en forma de fina dispersión.

Mediante los ácidos crómico-sulfúrico o bien una mezcla de ácidos crómico-sulfúrico-fosfórico se consigue disolver y oxidar la fase elástica presente en forma de bolas, eliminándola así de la superficie. Se origina con ello, 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. Mediciones exactas de la adherencia de las capas precipitadas sobre plástico ABS proporcionan valores de 2 a 10 kN/25 mm², que son suficientes incluso para elevadas exigencias. Estos valores se controlan bajo condiciones determinadas en la prueba de temperatura alternante; ni siquiera este duro ensayo reduce en forma notable la adherencia.

Todos los demás 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., existe una serie de otros plásticos (tanto como termoplásticos como duroplastos), que también pueden ser recubiertos.

El polipropileno adquiere especial importancia. Por una parte presenta una estabilidad de forma al calor más elevada que el ABS, por otra parte 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, las temperaturas se sitúan alrededor de 70° C, 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 muchos los resultados de los ensayos de adherencia, mientras que en ocasiones se consiguen mayores adherencias que en los plásticos ABS, otras resultan muy inferiores.

Parecía lógico controlar para todos los plásticos económicos la posibilidad de aplicarles una capa metálica con buena adherencia. Esto resultó muy difícil, ya que el comportamiento de los plásticos es muy diverso según su composición química.

Otro material que pudiera contemplarse es el PBT el Polibutilén Tereftalato que también es un termoplástico semicristalino en comparación con el polietilén tereftalato, este plástico tiene rápida velocidad de cristalización. Se utiliza con mucho éxito en el proceso de inyección para la fabricación de los diferentes grados de poliéster, aunque se tiene poca información sobre el metalizado de éste.

Por otro lado, la deposición química consiste en una reacción REDOX entre iones metálicos (usualmente iones de Ni^{+2} o Cu^{+2} y un reductor fuerte: hipofosfito de sodio (NaH_2PO_2) para Ni^{2+} y formaldehído para iones de Cu^{2+} . El oxidante y el reductor están presentes con otros químicos en la misma solución (baño de recubrimiento) en estado meta estable. La reacción REDOX (reducción de los iones metálicos) inicia en 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 el proceso químico involucrando varios metales autocatalíticos; por lo tanto juega un papel fundamental en el proceso químico. Para metalizar un sustrato aislado por medio de esta técnica, es suficiente depositar semillas de Paladio en la superficie para iniciar la reacción REDOX.ⁱ

El método químico consiste básicamente, en cuanto a los procesos de preparación, en una serie de pretratamientos, que principalmente ayudan al anclaje del metal sobre el sustrato polimérico, como son la sensibilización y la activación.

1. Tratamiento de la superficie.
2. Activación de la superficie.
3. Niquelado Químico.

1.2 Definición del problema

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

Las propiedades de los plásticos recubiertos están determinadas por las características de adhesividad entre los componentes. La formación de una capa metálica en los plásticos depende de la interacción en la frontera entre los dos componentes.ⁱⁱⁱ

En la actualidad hay muy poca investigación con respecto al metalizado del PBT, por lo que en este trabajo se experimentara la aplicación de un recubrimiento sobre el material antes citado con la finalidad de diversificar su uso en la industria ya que el PBT tiene buena estabilidad dimensional y térmica a altas temperaturas en comparación con PA, ABS, PP, etc.

1.3 Objetivos

1.3.1 Objetivo Central

Determinar la compatibilidad entre el PBT y su respuesta al metalizado autocatalítico.

1.3.2 Objetivos de procedimiento

- Determinar la metodología a seguir para el metalizado del PBT con el fin de obtener las características mencionadas.
- Realizar una comparativa de carácter técnico y económico de los resultados obtenidos con los productos existentes.
- Evaluar las muestras para conocer las propiedades finales del PBT metalizado.

1.3.3 Perspectivas del metalizado en plásticos.

Para el metalizado de plásticos existen cuatro procedimientos principales.

1. Procedimiento de proyección de plata.
2. Procedimiento de laca conductora.
3. Vaporización a alto vacío.
4. Pulverización catódica.

Los plásticos tienen por naturaleza diversas ventajas respecto a los metales.

1. El peso por ejemplo, en comparación con la colada a presión de zinc alcanza solamente 1/6 aproximadamente.
2. La configuración es mucho más flexible gracias a la técnica de inyección y puede realizarse en un solo proceso de trabajo.
3. Los plásticos tienen costos relativamente bajos por unidad de volumen producido.

Por medio de la unión del sustrato no conductor con el metal se obtiene un material totalmente nuevo, en el que pueden determinarse propiedades típicas y cuyas propias leyes de configuración y elaboración han de tomarse en cuenta. El plástico metalizado se distingue fundamentalmente, como material, del no metalizado.

Se mejoran muchas de las propiedades deseadas, algunas se reducen, lo que según el campo de aplicación puede resultar ventajoso o desventajoso.

Como es lógico, la consecuencia de los buenos valores mecánicos mejorados depende de un íntimo anclaje, del espesor de las propiedades de las capas metálicas, como resultado Goldie y Müller ²⁰ determinan que:

1. Las propiedades mecánicas de un plástico determinado pueden mejorarse o modificarse a voluntad dentro de ciertos límites. Por ejemplo, las resistencias a la tracción, al impacto y a la flexión pueden aumentar considerablemente.
2. Mediante un revestimiento metálico puede disminuirse considerablemente la absorción de humedad del agua o aire, de disolventes o aceite, así como la permeabilidad a líquidos y gases de todos los plásticos.
3. El envejecimiento natural de determinados plásticos (por ejemplo ABS) se reduce en forma notable mediante superposiciones metálicas.
4. Los plásticos que tienden a contraerse fácilmente o a deformarse por la acción del calor ganan en estabilidad dimensional gracias al metalizado.
5. La resistencia a la abrasión de las piezas puede llevarse hasta los valores del metal correspondiente, por medio de capas de aleación níquel-cobalto o níquel-cromo duro.
6. La estabilidad a los productos químicos y también a la corrosión mejora en comparación con los metales. Resultan de particular interés para la industria eléctrica efectos dieléctricos resultantes de la combinación de no conductor/conductor metálico.

7. La ductibilidad disminuye. Los valores alcanzables son lógicamente los de las capas metálicas aplicadas. Las propiedades de la capa metálica dependen notablemente de las condiciones de las diferencias químicas entre metal y sustrato.
8. Se observa un notable descenso en la resistencia a la rotura, en dependencia con el aumento de la diferencia de tensiones entre el plástico y el metal.
9. Su estabilidad disminuye cuando aumenta la temperatura en forma notable. Gracias a ello, pueden utilizarse muchas veces los plásticos recubiertos a temperaturas a las que podrían deteriorarse en estado no metalizado.
10. Mediante una superficie revestida puede evitarse la carga estática en los plásticos.
11. Las cajas de plástico adquieren, con el recubrimiento, el carácter de cajas de Faraday y sirven para el blindaje eléctrico o magnético en la industria eléctrica.
12. La resistencia a la corrosión de la capa metálica sobre plástico no conductor es superior a la del mismo revestimiento sobre material metálico, pues no se produce formación de elementos locales.
13. Las piezas de plástico revestidas son mucho más ligeras que las piezas metálicas de iguales dimensiones.
14. Las piezas de plásticos recubiertas aportan considerables ventajas desde el punto de vista técnico y económico, especialmente cuando la fabricación de las correspondientes piezas metálicas exige diversos y costosos trabajos de elaboración mecánica, como por ejemplo torneado, fresado, taladrado, fileteado, biselado, soldado, rectificado, etc.

ⁱ Klaus Stoeckhert. “ Tratamiento de las superficies de plástico”. Ed. Gustavo Gili S.A. Barcelona 1977.

² 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.

³ Suchentrunk, Richard. Metallizing of Plastics – A Handbook of theory and practice. Ohio: ASM International.

⁴ The Canning Handbook on Electroplating. Wm Canning Ltd., (1978).

CAPÍTULO 2

Marco Teórico

Los plásticos recubiertos son resistentes y visualmente tan atractivos como los materiales fundidos convencionales. Los materiales plásticos compuestos pueden presentar mejores propiedades por medio de la combinación de las propiedades intrínsecas. Una buena adhesión de estos compuestos es de vital importancia para su rendimiento de los compuestos.

1.1 Polímeros y sus características ¹

Los polímeros son grupos de sustancias químicas orgánicas, semiorgánicas e inorgánicas con gran masa molar. Son materiales comerciales que se basan en polímeros. El nombre de plásticos se refiere a la manera de procesarlos y darles forma.

Los polímeros (del griego poly: muchos, meros: partes) son una familia de materiales que incluyen a los plásticos, éstos solo se convierten en plásticos después de un proceso químico de endurecimiento. A su vez, son sustancias químicas que forman moléculas compuestas de varias unidades monoméricas. ²

1.1.1 Síntesis de polímeros

La síntesis de los polímeros se refiere al proceso químico para formar la materia prima que después se transformará en producto terminado. Ésta puede hacerse por medio de la polimerización o por otros métodos de transformación química. La polimerización se clasifica de acuerdo con:

- La estructura química de los monómeros (vinil, tiene anillos abiertos, etc.).
- El origen de los polímeros (biopolimerización, polimerización sintética)
- La estructura de los polímeros (lineal, ramificada, entrecruzamientos, formación de anillos, etc.)
- Composición relativa de las unidades de monómeros (polimerización de cadenas, polimerización por condensación, etc.)
- Tipo de iniciación de la polimerización (térmica, catalítica, fotoquímica, enzimática, electrolítica, etc.)
- Tipo de propagación de especies (radicales libres, aniónica, catiónica, etc.)
- Tipos de mecanismos (equilibrio, adición, inserción, etc.)
- Reacción media (solución, emulsión, suspensión, cristal, mesofase, etc.)
- Estado de la materia (gaseoso, homogéneo, heterogéneo, etc.)
- Con la síntesis de los polímeros se obtiene la materia prima que da lugar a los diferentes materiales de acuerdo a su estructura y por supuesto a su química molecular.

1.1.2 Estructuras

Varios tipos de plásticos y polímeros se clasifican por medio de las siguientes designaciones de sus propiedades:

Propiedades	Parámetros característicos
Estructura química	Composición: puede ser el contenido de vinil acetato o unidades de acrilonitrilo. Configuraciones: como las medidas por isotacticidad. Ramificaciones: como las reveladas por la densidad.
Indicadores de masa molecular	Viscosidad intrínseca. Valor de Fikentscher, (valor utilizado para cuantificar la viscosidad).
Macroestructura	Densidad de masa.
Reología	Índice de fluidez.
Registro térmico	Temperatura Vicat. Temperatura de resistencia a la torsión.
Propiedades mecánicas	Módulo de elasticidad. Esfuerzo a la tensión. Dureza. Resistencia al impacto.

Tabla 1. Parámetros característicos para determinar las propiedades de los polímeros.

Cuando las moléculas pequeñas se unen para formar macromoléculas, se forman diferentes tipos de estructuras químicas y configuraciones. Dentro de los más importantes se tienen:

- Polímeros lineales.- En un polímero lineal las unidades monoméricas se unen a otras formando cadenas sencillas. Estas largas cadenas son flexibles y se comportan como una masa de fideo, como se muestra en la Fig. 1, donde cada círculo representa una unidad monomérica. Polietileno, cloruro de polivinilo, polimetacrilato de metilo, nylon y fluorcarbonos son algunos de estructura lineal.

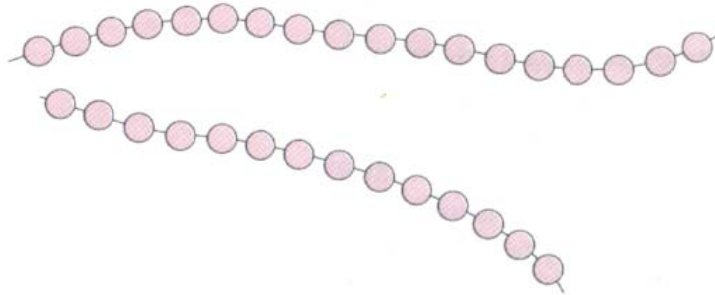


Fig. 1. Arreglo molecular de tipo lineal.

- Polímeros ramificados.- Se sintetizan polímeros cuya cadena principal está conectada lateralmente con otras cadenas secundarias. Las ramas, que forman parte de la cadena molecular principal, son el resultado de las reacciones locales que ocurren durante la síntesis del polímero. La eficacia del empaquetamiento de la cadena se reduce con las ramificaciones y, por tanto, también disminuye la densidad del polímero.

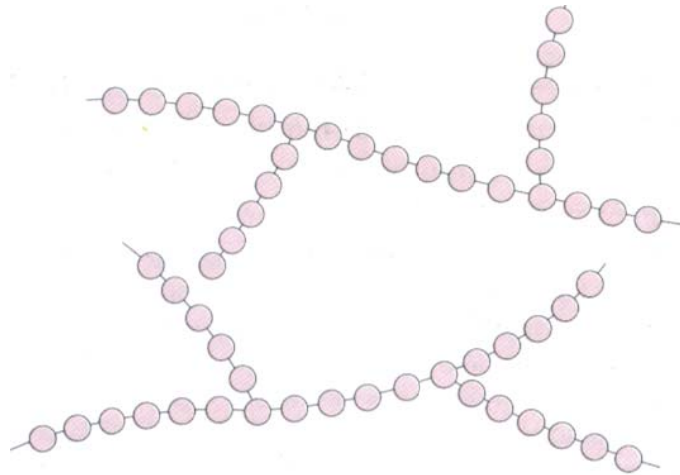


Fig. 2. Arreglo molecular de tipo ramificado.

- Polímeros entrecruzados.- En los polímeros entrecruzados, cadenas lineales adyacentes se unen transversalmente en varias posiciones mediante enlaces covalentes, como está representado en la Fig. 3. El entrecruzamiento se realiza durante la síntesis o por reacciones químicas irreversibles que normalmente ocurren a elevada temperatura. A menudo el entrecruzamiento va acompañado por la adición mediante enlace covalente de átomos o moléculas a las cadenas.

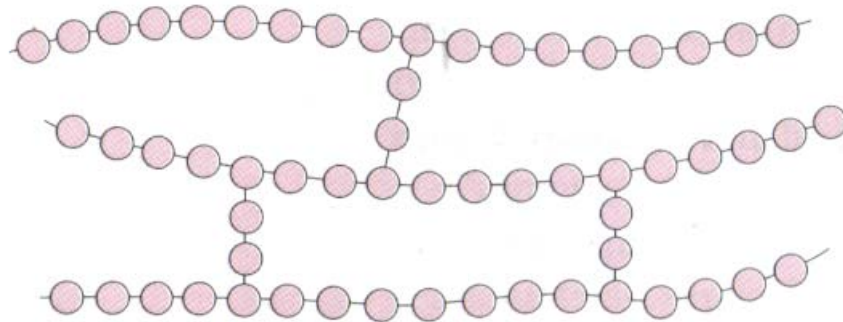


Fig. 3. Arreglo molecular de tipo entrecruzado.

- Polímeros reticulados.- Las unidades monoméricas trifuncionales, que tienen tres enlaces covalentes activos, forman redes tridimensionales en lugar de las cadenas lineales generadas por las unidades monoméricas bifuncionales. Los polímeros compuestos por unidades trifuncionales se denominan polímeros reticulados. Un polímero entrecruzado, prácticamente, puede clasificarse como polímero reticulado. Estos materiales tienen propiedades mecánicas y térmicas específicas. Los polímeros epoxy y los fenol-formaldehído pertenecen a este grupo.

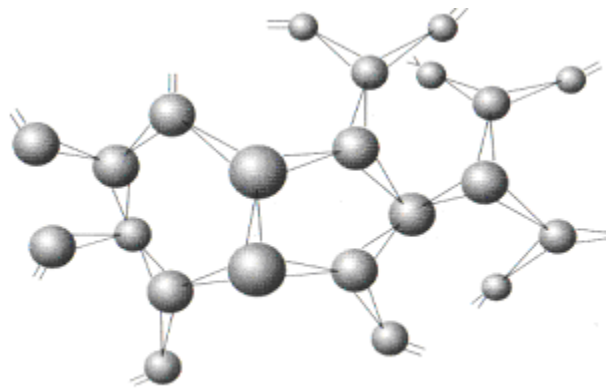


Fig. 4. Arreglo molecular de tipo reticulado.

Los materiales lineales y ramificados son los más usados para procesarlos por medio de inyección de plásticos.

1.1.3 Termoplásticos

Un termoplástico es un material sólido que posee gran estabilidad a temperatura ambiente y que se convierte en un líquido viscoso a temperaturas superiores, pero donde el cambio puede ser reversible. Debido a su alto peso molecular, los plásticos nunca se convierten en fluidos ligeros, solo alcanzan una baja viscosidad.

Es importante distinguir que el cambio de sólido a líquido, comúnmente llamada fusión puede significar dos mecanismos enteramente diferentes en dos clases de termoplásticos. Una

clase será referida como “termoplásticos amorfos” y la otra como “termoplásticos semicristalinos”.

Amorfos.- los termoplásticos amorfos se caracterizan porque sus moléculas filamentosas y ramificadas están en completo desorden. Este arreglo molecular permite el paso de la luz, razón por la cual los plásticos amorfos son transparentes o translucidos generalmente. Además de comportamiento a la expansión térmica del material solo depende de su temperatura de transición vítrea, haciendo notar la falta de punto de fusión en estos materiales. Figura 5.

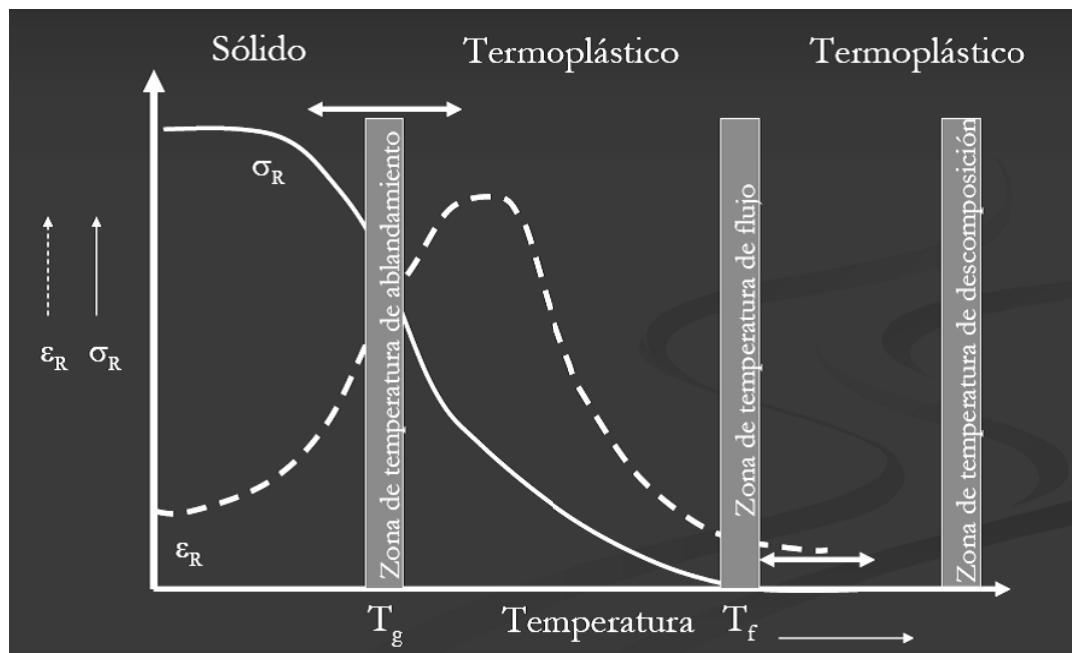


Fig. 5. Comportamiento térmico de plásticos amorfos.

Semicristalinos.- el orden molecular de los plásticos cristalinos es relativamente bueno. En él se aprecia cierto paralelismo dentro de los filamentos moleculares y sus ramificaciones son más cortas.

El ordenamiento en los tramos de macromoléculas paralelas equivale al ordenamiento de átomos o moléculas en forma de cristales, los cuales se oponen al paso de la luz provocando una

apariencia traslucida. En esta otra familia de materiales por tener un ordenamiento, si se presenta tanto el punto de transición vítrea como el punto de fusión, que respecto al coeficiente de expansión térmica se tiene:

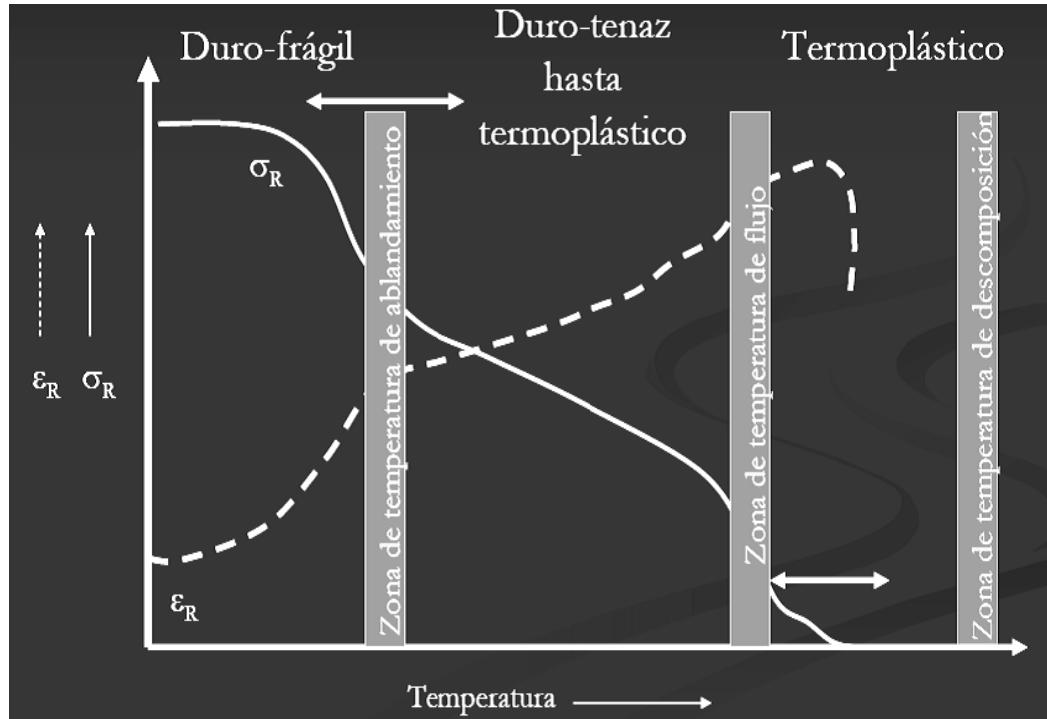


Fig. 6. Comportamiento térmico de plásticos cristalinos.

La capacidad de los termoplásticos de reblandecerse o fundirse tiene sus ventajas y desventajas. Por ejemplo, pueden moldearse por calor, es decir, una lámina o un tubo pueden pasar a un estado elástico, similar al de la goma blanda y adquirir nueva forma después de enfriarla en el molde.

Las desventajas consisten 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.

El polímero puede ser ablandado y fundido idealmente, pero no modificado en forma permanente por la aplicación de calor durante el procesamiento.

Los termoplásticos, son polímeros de cadenas macromoleculares lineales o en forma ramificada. Las cadenas se mantienen unidas unas con otras por medio de fuerzas de enlace

intermoleculares o puentes de Hidrógeno en estado sólido, la magnitud de estas fuerzas depende del tipo y número de ramificaciones. Si las moléculas tienen sólo algunas cuantas ramificaciones o son cortas, las uniones serán mayores y el proceso para formar un arreglo de alta densidad de empaquetamiento es llamado cristalización; como ya se mencionó, la mayoría de ellos forman polímeros semicristalinos, los cuales pueden mezclarse, fundirse y diluirse. Si no poseen un orden definido, son llamados amorfos, por lo general exhiben un comportamiento frágil en estado sólido y son casi transparentes. Los polímeros semicristalinos son resistentes, elásticos en la región entre la temperatura de transición vítrea y la de fusión; y son traslucidos.

1.2 Poliésteres (PBT)

Entre los materiales termoplásticos que más se usan en el mercado están: el polietileno de alta y baja densidad, el polipropileno, las poliamidas, los poliésteres, etc., de los cuales el que más sobresale para ser estudiado en recubrimientos metálicos es el ABS, el cual es un copolímero de Acrilomitrilo-Butadieno-Estireno que presenta buenas características de adhesión por la presencia misma del butadieno.

Existen otros materiales que también tienen buenas características para poder ser metalizados los cuales se describirán a continuación.

El polibutilen tereftalato semi-cristalino muestra bajo nivel de expansión térmica, ofrece muy buenas propiedades contra la fricción y el desgaste. Como tiene buena resistencia a altas temperaturas, también presenta buenas propiedades eléctricas y 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. ⁱⁱⁱ

Para la fabricación de piezas se requiere elevar el peso molecular 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:

Cristalización preliminar.- 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.

Cristalización.- En esta etapa 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 del granulado.

Calentamiento.- 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 puede ser de lecho fluidizado, el cual proporciona muy buena transmisión de calor al material, o un intercambiador de calor vertical que presenta menor consumo de energía.

Reacción.- Para obtener una calidad homogénea con respecto a la longitud de 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 óptimo equilibrio entre la corriente y la calidad del gas, así como, la uniformidad en el tiempo de residencia del material en el reactor.

Enfriamiento.- En esta etapa se detiene la reacción para posteriormente empaquetar el material. 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.

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.^{iv}

La utilización del PBT se debió a que las patentes del PET expiraron, por esta razón los fabricantes siguieron la polimerización de otros tereftalatos de polialquenos, en particular el polibutilentereftalato. El polímero se sintetiza haciendo reaccionar ácido tereftálico con butano 1,4-diol para producir la estructura que se muestra en la figura 7.

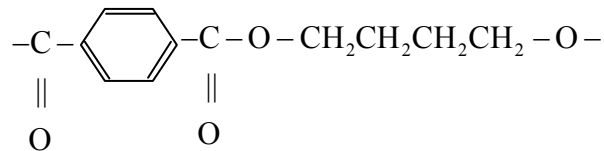


Fig. 7. Estructura repetida del PBT

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 a PET (alta resistencia, rigidez y dureza). El crecimiento de 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 fricción 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.

Para mejorar la mala resistencia al impacto que deja muescas de los PBT, la copolimerización con 5% de etileno y acetato de vinilo dentro de la espina dorsal del poliéster mejora su dureza. El PBT también se mezcla con PMMA, PET, PC y polibutadieno con el fin de reforzar sus propiedades ajustándolas a aplicaciones específicas.^y

1.3 Poliamidas

Las poliamidas o nylons fueron unos de los primeros polímeros que produjo Carothers. Ahora los nylons son unos termoplásticos importantes; en Estados Unidos se consumieron aproximadamente 1200 millones de libras en 1997. Las poliamidas se sintetizan mediante métodos de polimerización por condensación, a menudo haciendo reaccionar una diamina alifática y un diácido. El nylon es un polímero cristalino con un módulo elevado, resistencia, propiedades al impacto, un coeficiente de fricción bajo y resistencia a la abrasión. Aunque estos materiales tienen una amplia gama de propiedades, todos contienen el enlace amido (-CONH-) en su espina dorsal. En la Fig. se presenta la estructura general.

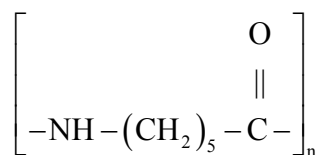


Fig. 8. Estructura general de poliamidas

Hay cinco métodos principales para la polimerización del nylon. Consisten en la reacción de una diamina con un ácido dicarboxílico, la condensación del aminoácido apropiado, la apertura del anillo de una lactama, la reacción de una diamina con un cloruro de diácido y la reacción de un diisocianato con un ácido dicarboxílico.

El tipo de nylon (nylon 6, nylon 10, etc.) es un índice del número de átomos de carbono. Es posible preparar muchos tipos diferentes de nylons, lo que depende de los monómeros de partida que se usen. El tipo de nylon lo determina el número de átomos de carbono en los monómeros que se usan en la polimerización. El número de átomos de carbono entre los enlaces amido regulan también las propiedades del polímero. Cuando únicamente se emplea un monómero (lactama o aminoácido), el nylon se identifica con un solo número (nylon 6, nylon 12). Cuando se utilizan dos monómeros en la preparación, el nylon se identificará con dos números (nylon 6/6, nylon 6/12). Esto se muestra en la Fig. El primer número se refiere al número de átomos de carbono en la diamina usada (a) y el segundo, al número de átomos de carbono en el monómero diácido (b+2), debido a los dos carbonos del grupo carbonilo.

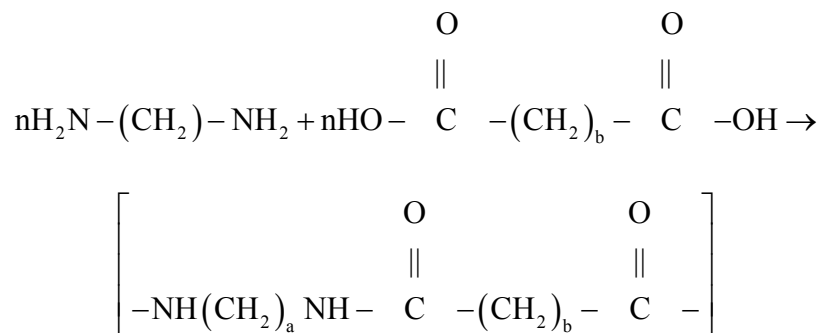


Fig. 9. Síntesis del nylon

Los grupos amido son grupos polares y afectan en forma significativa las propiedades del polímero. La presencia de estos grupos permite que el hidrógeno se enlace entre las cadenas, lo que mejora la atracción entre éstas. Esto produce polímeros de nylon con buenas propiedades mecánicas. La naturaleza polar de los nylons también mejora la concatenación de los materiales,

mientras que los grupos de carbonos alifáticos, flexibles, proporcionan nylons con baja viscosidad a la fusión para un procesamiento fácil. Esta estructura también genera polímeros que son fuertes arriba de su temperatura de transición vítrea.

Los nylons son relativamente insensibles a los solventes no polares; sin embargo, debido a la presencia de grupos polares, los nylons pueden resultar afectados por los solventes polares, particularmente por el agua. La presencia de humedad se debe considerar en cualquier aplicación de un nylon, ya que puede provocar cambios en las dimensiones de las partes y reducir las propiedades, especialmente a temperaturas elevadas. Como resultado, el material debe secarse antes de cualquier operación de procesamiento. En ausencia de humedad los nylons son excelentes aislantes, pero a medida que aumenta el grado de humedad o de temperatura, disminuye su propiedad aislante.

Es posible incrementar la resistencia y la rigidez disminuyendo el número de átomos de carbono entre los enlaces amido, ya que habrá más grupos polares por unidad de longitud a lo largo de la espina dorsal. El grado de absorción de humedad también recibe una fuerte influencia por el número de grupos polares a lo largo de la espina dorsal de la cadena. La humedad que absorben los grados de nylon será inversamente proporcional a la cantidad de átomos entre los enlaces amido (nylon 6 absorberá más humedad que nylon 12). Además, los tipos de nylon con un número par de átomos de carbono entre los grupos amido tienen puntos de fusión superiores que aquellos con un número impar de átomos de carbono. Por ejemplo, el punto de fusión del nylon 6/6 es mayor que el del nylon 5/6 o el 7/6. Los nylons de anillo abierto se comportan de modo similar. Esto se debe a la capacidad de los nylons con el número par de átomos de carbono para empacarse mejor en el estado cristalino.

El grado de cristalinidad afecta las propiedades de los nylons. Esto puede regularse muy bien mediante las condiciones de proceso. Una parte enfriada lentamente tendrá una cristalinidad

significativamente mayor (50 a 60%) que una parte delgada que se enfríe con rapidez, (posiblemente tan bajo como 10%). No sólo es posible regular el grado de cristalinidad, sino también el tamaño de los cristales. En un material enfriado con lentitud el tamaño de los cristales será mayor que en uno que se enfría rápidamente, el tamaño de cristal puede variar desde la superficie hasta las partes internas. Es posible emplear agente de nucleación para producir esferulitos en algunas de las aplicaciones. Esto produce materiales con mayores resistencias a la tensión y dureza, pero con menor elongación e impacto. El grado de cristalinidad también afectará la absorción de humedad, pues las poliamidas menos cristalinas son más propensas a fijar humedad.

La temperatura de transición vítrea de las poliamidas alifáticas es de importancia secundaria al comportamiento de fusión cristalino. Los polímeros secados tienen valores de T_v cercanos a 50°C, mientras que aquellos que han absorbido humedad pueden tener una T_v en el límite de 0°C. La temperatura de transición vítrea puede influir en el comportamiento de cristalización de los nylons; por ejemplo, el nylon 6/6 puede estar arriba de su T_v a la temperatura ambiente, lo que produce una cristalización que se presenta lentamente a la temperatura ambiente, lo que origina encogimiento después del moldeo. Esto es menos significativo para el nylon 6.

Los nylons se procesan por extrusión, moldeo por inyección, moldeo por soplado y rotomoldeo, entre otros métodos. El nylon tiene un punto de fusión bien definido y una baja viscosidad a la fusión, lo que es una ventaja para el moldeo por inyección, aunque causa problemas en el moldeo por extrusión y soplado. En las aplicaciones de extrusión se prefiere una amplia distribución del peso molecular (MWD), junto con una temperatura reducida a la salida para incrementar la viscosidad de fusión.

Cuando se usan en aplicaciones moldeadas por inyección, los nylons tienen una tendencia a escurrir debido a su baja viscosidad en la fusión. Se han diseñado toberas especiales para usarlas con los nylons y así reducir este problema. Los nylons presentan un elevado encogimiento en el molde debido a su cristalinidad. Los valores promedios están entre 0.018 cm/cm para el nylon 6/6. La absorción de agua también se debe considerar para aquellas partes cuya tolerancia dimensional es estrecha. El agua actuará como plastificante del nylon aliviando algunas de las tensiones en el moldeo y ocasionando cambios dimensionales. En la extrusión se emplea un gusano con una zona de compresión corta, con el enfriamiento que se inicia tan pronto como el material extruido sale de la matriz.

En el mercado existe una variedad de nylons que incluye el 6, el 11, el 12, el 6/6, el 6/10 y el 6/12. Los nylons utilizados más ampliamente son el 6/6 y el 6. También se dispone grados especiales con una resistencia mejorada tanto para el impacto como para el desgaste, u otras propiedades. Las poliamidas se usan con mayor frecuencia en forma de fibras, principalmente en el nylon 6/6 y el nylon 6. Aunque ciertas aplicaciones de ingeniería también son importantes.

El nylon 6/6 se prepara mediante la polimerización de ácido adípico y hexametiléndiamina. La necesidad de controlar el equilibrio estequiométrico de 1:1 entre ambos monómeros se puede mejorar porque el ácido adípico y la hexametiléndiamina forman una sal 1:1 que se puede aislar. El nylon 6/6 se conoce por su alta resistencia, rigidez y resistencia a la abrasión. Tiene un punto de fusión de 265°C y puede mantener sus propiedades arriba de 150°C. El nylon 6/6 se usa ampliamente en fibras de nylon empleadas en alfombras, en refuerzos de mangueras y de bandas y en cuerdas para neumáticos. El nylon 6/6 se utiliza como resina de ingeniería en una variedad de aplicaciones de moldeo (engranes, cojinetes, rodillos, picaportes, etc.), debido a su buena resistencia a la abrasión y sus tendencias de autolubricación.

El nylon 6 se prepara a partir de la caprolactama. Tiene propiedades similares a las del nylon 6/6, pero con un punto de fusión más bajo (225°C). Una de las aplicaciones principales es el encordado de neumáticos. El nylon 6/10 tiene un punto de fusión de 215°C y menor absorción de humedad que el nylon 6/6. Los nylons 11 y 12 tienen menor absorción de humedad y también puntos de fusión más bajos que el nylon 6/6. El nylon 11 ha encontrado aplicaciones en películas para empaque. El nylon 4/6 se utiliza en una variedad de aplicaciones automotrices debido a su capacidad para soportar elevadas tensiones mecánicas y térmicas. Se emplea en engranes, cajas de velocidades y áreas del embrague. Otras aplicaciones para los nylons incluyen cerdas para cepillos, cuerdas para pesca y películas para empaque.

Es posible incorporar aditivos como fibras de vidrio y de carbono para mejorar la resistencia y la rigidez del nylon. También se emplean rellenos minerales. Al nylon se le puede adicionar una variedad de estabilizadores para mejorar su resistencia al calor y a la hidrólisis. Con frecuencia se le adicionan estabilizadores para la luz. Algunos estabilizadores al calor comunes incluyen sales de cobre, ésteres de ácido fosfórico y fenil-β-naftalina. En aplicaciones en cojinetes se dispone de grados autolubricantes a los cuales se les puede adicionar rellenos de grafito. Aunque generalmente los nylons son resistentes al impacto, algunas veces se les incorpora caucho para mejorar las propiedades de fallas. Las fibras de nylon tienden a recoger una carga estática, de modo que con frecuencia se adicionan agentes antiestáticos para alfombras y otras aplicaciones.^v

1.4 Propiedades y características generales de los plásticos

1.4.1 Propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de los polímeros incluyen su deformación, la resistencia a la deformación y la resistencia última, todo bajo cargas estáticas o dinámicas. La deformación puede ser causada por estirado, corte, compresión, flexión y por torsión; además pueden ser reversibles o irreversibles.

Las propiedades se ven afectadas no sólo por las condiciones de las pruebas, sino también por el tamaño, la forma y la preparación de las muestras.

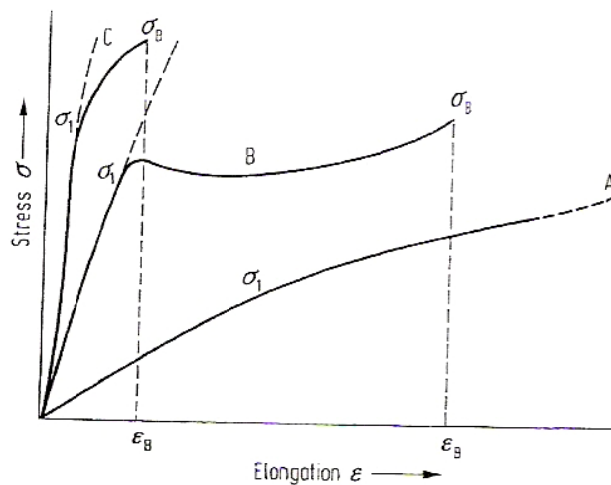


Fig. 10. Diagrama esfuerzo - deformación: A) elastómeros, B) termoplásticos y C) termofijos.^{vi}

Las deformaciones reversibles están acompañadas por la presencia de la elasticidad. La irreversibilidad de deformación, también llamada inelasticidad, se subdivide en deformaciones por flujo viscoso, plasticidad, transformación de fase, formación de grietas, rompimiento, viscoelasticidad, cedencia, etc.

La anelasticidad en los polímeros se denota como la reversibilidad elástica con retardo, que no permite la disipación de energía. Y el término elasticidad se refiere a la energía o la

entropía de elasticidad, que a su vez difieren en los mecanismos moleculares y en el resultado de su comportamiento.

En los cuerpos con energía elástica (metal, plásticos y elastómeros a bajas deformaciones), 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.

El comportamiento de deformación de los termoplásticos depende de su masa molar M , de su constitución y de la temperatura de la prueba. En el caso de los termofijos, se controla esencialmente por la densidad de la química del entrecruzamiento y por la masa molar de los segmentos entrecruzamientos.

1.4.2 Propiedades térmicas

Los plásticos en general son malos conductores del calor, por lo tanto se consideran aislantes, sin embargo, cada uno de ellos presenta diferente comportamiento en sus propiedades cuando son expuestos al calor de acuerdo a su estructura propia.

Los plásticos termofijos se presentan quebradizos a lo largo de todo el intervalo de temperaturas, no presentan reblandecimiento ni fusión y ligeramente por debajo de la temperatura de descomposición pierden parcialmente su rigidez.

Por el contrario, los termoplásticos sí reblandecen, funden y sus propiedades mecánicas se modifican paulatinamente con respecto al tiempo. Este grupo de materiales 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. Esta zona limita con la temperatura de descomposición del material.

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.

1.4.3 Propiedades físicas

La estructura interna de los plásticos determina sus propiedades fundamentales y es la causa de las diferencias con otros materiales. Los plásticos tienen menor densidad que otros materiales debido a que sus cadenas presentan mayor desorden, esto provoca absorción de humedad, comportamiento que 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 plástico, así los materiales polares presentan valores elevados de absorción de humedad.

La estructura interna también afecta la transparencia de los plásticos, donde si la estructura presenta mayor ordenamiento, es decir cristalina, el material es traslúcido.

Otra propiedad que está determinada por su estructura es la permeabilidad, donde si la estructura es compleja o muy cristalina el material presentará elevadas propiedades de frontera y por el contrario si la estructura es amorfa la frontera será baja y permitirá el paso de algunos gases.

1.4.4 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. 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.

1.4.5 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.

Sin embargo, los plásticos 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 plásticos.^{vi}

1.5 Proceso de inyección

El proceso de inyección de plásticos consiste en alimentar la materia prima en forma de polvo o pellets al interior de un depósito receptor conocido como tolva, que se encarga de transportar el material a una cámara calefactora, donde se funde y conduce hasta la cavidad de un molde cerrado bajo presión, finalmente después de un tiempo de enfriamiento se retira la pieza.

La inyección es un proceso primario intermitente donde el material fluido se utiliza para obtener piezas con alta productividad.

El proceso de inyección produce piezas de geometría compleja con superficies lisas, excelentes propiedades de resistencia, pared delgada, posibilidad de formar orificios y refuerzos, elevada productividad, etc.

El proceso de inyección, a pesar de no alcanzar los volúmenes de producción que se logra con el moldeo por extrusión, tiene su importancia en la gran variedad de artículos que se pueden generar y la diversidad de mercados en que interviene.

Antes de realizar la inyección debe conocerse: material, contracción, coeficiente de expansión térmica, absorción de agua, temperatura de masa fundida, calor específico, densidad, presión de inyección del material, velocidad del husillo, contrapresión del material, temperatura del molde, puntos de inyección y boquilla.

1.5.1 Fases

Las funciones que realiza el equipo de inyección son:

Cierre de la prensa.- El aceite se dirige a los pistones, encargados de mover la rodillera en un sistema mecánico o platina móvil en cierre hidráulico directo. Para controlar los movimientos de cierre, se emplean interruptores de límite accionados por mecanismos instalados en la platina móvil, o potenciómetros lineales.

Protección del Molde.- Una vez alcanzada cierta posición, anterior al cierre total del molde, la presión y flujo de aceite descienden para conseguir proteger el molde; en caso de quedar una pieza atrapada, el seguro de paro será accionado.

Alta Presión de Cierre.- Al finalizar la etapa de cierre, el sistema hidráulico aplica presión y volumen, previamente ajustados, en el pistón que desplaza la rodillera llevándola a su posición extendida para asegurar el cierre. En un sistema de cierre hidráulico, el aceite es dirigido sobre el área del pistón principal, aplicando la presión suficiente que permitirá dar paso a la fase de inyección.

Inyección de Plástico.- En esta etapa el aceite se dirige al cilindro de inyección, que desplaza al husillo hacia delante. Al moverse el husillo una válvula anti-retorno en la punta del mismo debe evitar el contraflujo del plástico y controlar el volumen de masa alojado en la cámara de inyección. Al final de la inyección, la cavidad del molde se llena volumétricamente con material fundido, y el husillo recorre cierta distancia para lograrlo.

Sostenimiento.- 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 sostenimiento es ajustada con la intención de compactar la pieza y evitar que escape el plástico en contraflujo mientras el producto solidifica.

Plastificación.- El aceite se dirige hacia el motor que 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. Mientras tanto, la pieza permanece en el interior del molde enfriándose y adquiriendo la consistencia requerida para su extracción.

Descompresión.- Una vez que el husillo llega a un punto predeterminado durante la plastificación, debido al empuje del plástico acumulado en la cámara de inyección, detiene el giro y puede desplazarse hacia atrás cuando se dirige aceite hidráulico por el frente del pistón de 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.

Apertura del Molde.- Transcurrido el tiempo programado para el enfriamiento del producto y descompresión, el sistema de cierre separa las mitades del molde en varias etapas. La primera de ellas requiere baja velocidad con el fin de lograr que la pieza separada de la platina fija permanezca en la mitad móvil del molde. La segunda fase puede desarrollarse a velocidad elevada y cuando alcanza un determinado punto de la carrera, amortigua su llegada al punto

máximo de apertura utilizando baja velocidad. La distancia final entre las caras del molde debe ser suficiente para que el producto pueda retirarse mediante el sistema de expulsión. En algunas ocasiones entre cada ciclo se programa un cierto tiempo de pausa, con la finalidad de que los productos obtenidos alcancen a caer y así evitar daños o interrupciones en el ciclo.

1.5.2 Variables a ponderar

Cada una de las etapas del ciclo, puede ser manipulada de forma que los parámetros ajustados para su realización, aseguren mejores características de las piezas de plástico. Para optimizar el tiempo del ciclo se trabaja en cada fase del proceso, cuidando no sacrificar la calidad del producto.

Para el estudio de las variables de operación en inyección, es necesario conocer el comportamiento de los materiales plásticos, sean amorfos o semicristalinos, ya que los parámetros pueden presentar influencias distintas en cada uno de ellos.

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 cm^3/s . Cuando se utilizan mm/s, el valor de la velocidad de inyección corresponde a la distancia que recorre el husillo por unidad de tiempo durante la fase de llenado y, en cambio, al emplear cm^3/s , se trata del volumen de material que es desplazado por el husillo cada segundo.

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 corte 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, tomando en cuenta las limitaciones del molde y 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 a la cavidad del molde y requerimiento de 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.

Desde el punto de vista de fuerza de cierre, el tiempo de llenado óptimo es aquel que requiere la mínima presión de inyección y, por lo tanto, menor necesidad de fuerza de cierre.

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

Cuando se ajustan perfiles de desplazamiento del husillo, generan 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.

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 reflujos de la masa, poca compresión y compactación en la estructura del material, piezas demasiado pequeñas, 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 presenta el mismo. 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. Esto significa que en máquinas con grupos de plastificación con husillos de diámetro mayor, deben ser programadas menores velocidades angulares respecto a husillos menores, produciendo 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.

Etapas de Enfriamiento.- Es la etapa del ciclo que consume mayor tiempo, comenzando prácticamente al entrar en contacto el plástico fundido con el molde y termina con la apertura del mismo. Los aspectos que tienen la mayor incidencia en las propiedades y ciclo final de las son:

Temperatura del Molde.- El comportamiento del plástico durante el proceso recibe influencia directa de la temperatura en la superficie del molde. Variaciones de temperatura pueden producir piezas con diferente calidad y dimensiones. Además al no ser alcanzada la temperatura óptima de extracción, el producto puede llegar a ser perforado por pernos expulsores o marcado de forma antiestética.

La calidad superficial de los productos también es resultado del control existente en la temperatura del molde. Propiedades como el brillo pueden ser mejoradas a través de mayores temperaturas de 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.

En moldes con baja temperatura, la pieza moldeada se enfría más rápido y se puede obtener una 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; durante el arranque de la producción, es necesario medir ésta y efectuar correcciones necesarias para obtener el valor deseado.

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.

El peso de la pieza está directamente relacionado con la temperatura de masa, a mayor temperatura el peso es menor por reducción real en presión de inyección durante el llenado de la pieza. El incremento en la temperatura de masa ayuda a una mejor fluidez del material y transmisión de presión.

Temperatura de Alimentación del Barril.- La temperatura de la brida en la zona de alimentación del cilindro de plastificación es de gran importancia para favorecer una óptima introducción y avance del material a lo largo del cilindro de plastificación. La mejor forma de saber si la temperatura en la brida es correcta, es un tiempo de plastificación corto y constante.

1.6 Componentes en una máquina de inyección

La máquina de inyección se divide de acuerdo a sus funciones como: la unidad de inyección y la unidad de cierre, ambas soportadas por la bancada, elemento esencial en la rigidez del equipo.

Componentes básicos del equipo de inyección:

- Bancada o soporte
- Unidad de inyección
- Unidad de cierre
- Controles
- Molde

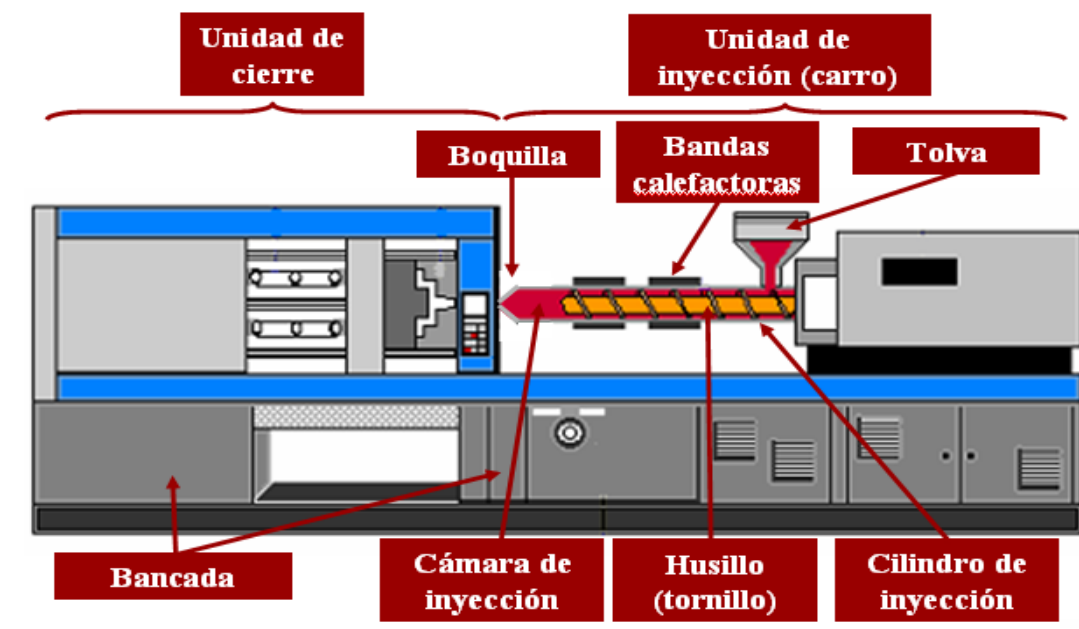


Fig. 11. Esquema de una máquina de inyección.

Bancada o Soporte.- El diseño de la bancada debe proporcionar estabilidad al equipo, absorber vibraciones y facilitar el manejo de las piezas producidas.

Unidad de Inyección.- Es la parte del equipo que acondiciona el material plástico de manera que pueda introducirse al molde. En la unidad de inyección se encuentra instalado el sistema motriz del grupo de plastificación y, en muchas ocasiones, las partes principales del

sistema hidráulico de la máquina. Funciona como soporte del grupo de plastificación y proporciona movimiento al mismo. El sistema de arrastre tiene la función de proveer el movimiento axial al grupo de plastificación, haciendo posibles los siguientes movimientos: mover al grupo de plastificación, intercambiar boquillas de distintas longitudes, mantenimiento del husillo. El grupo de plastificación es la parte de la unidad de inyección donde el plástico está alojado antes de ser inyectado. Las funciones del grupo de plastificación son recibir carga de la materia prima, calentar y fundir el material, dosificar con presión el material fundido hacia el molde, mezclar y homogeneizar el material. Los componentes del grupo de plastificación son: tolva, husillo, cilindro, boquilla, resistencias.

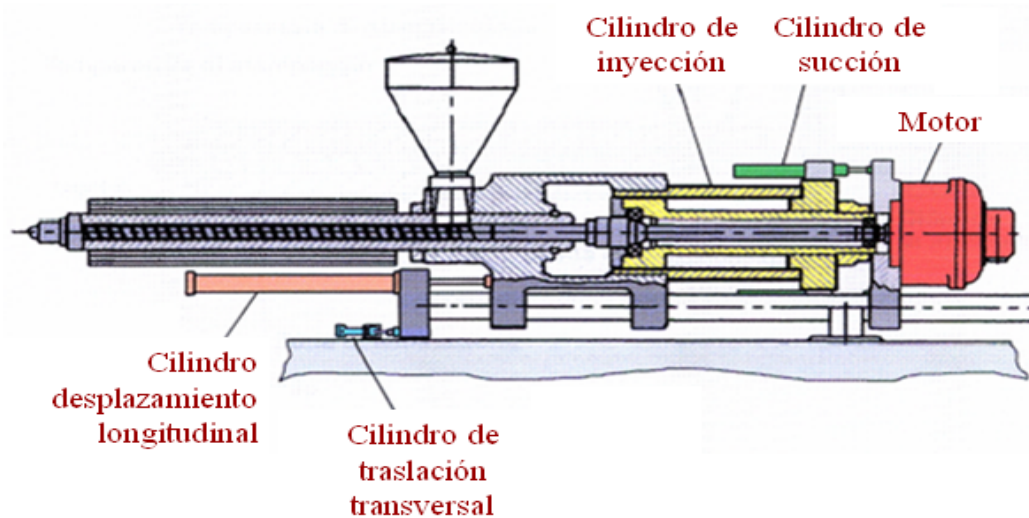


Fig. 12. Unidad de inyección.

Unidad de Cierre.- La unidad de cierre tiene como funciones principales el cierre y apertura del molde, sirve como estructura de soporte para el mismo, durante la inyección evita la apertura de éste y al finalizar el ciclo contribuye a la expulsión de la pieza.

Para seleccionar la unidad de cierre apropiada, deben considerarse factores relacionados con el molde de inyección. La unidad de cierre le dará soporte y movimiento; para cada máquina

se especifica peso máximo de la herramienta completa y peso máximo de la mitad móvil de la misma.

Como parte de la unidad de cierre se encuentra el sistema de expulsión. También son componentes de la unidad de cierre la platina fija, platina móvil, barras guía, placa de soporte y sistema de cierre hidráulico.

Las dimensiones que requieren considerarse en la selección de una máquina o para entregar como información al diseñador del molde son las siguientes: distancia entre barras guía, altura mínima del molde y apertura máxima entre platinas.

La distancia entre barras guía limita el tamaño del molde y debe especificarse el sentido en el que éste se montará, de forma horizontal o vertical. Las platinas no pueden llegar a tener contacto entre sí.^{vii}

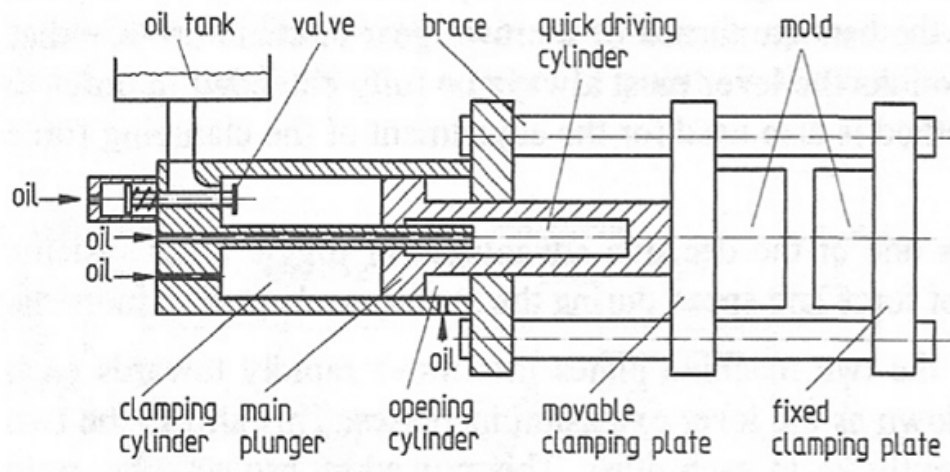


Fig. 13. Unidad de cierre.

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

1.6.1.1 Consideraciones de moldes

El molde de acero para la pieza debe estar completamente libre de porosidades y ser fácil de limpiar y pulir. Los aceros para herramienta recomendados para la construcción de moldes son: E20M-Vacumelt, PS17-Vacumelt, EMC20, E20M y ESR

1.6.1.2 Preparación del material, equipo y herramientas.

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. Ésta puede 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. Por otra parte la concentración de humedad en las poliamidas es mayor bajo las mismas condiciones por lo que en caso de utilizarlas es necesario el secado.

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 limpiarse a la perfección (es decir, estar libres de grasa y productos corrosivos) para el manejo de las piezas. La temperatura de las herramientas depende del material utilizado; los intervalos apropiados para PBT y poliamidas son 60-80°C y 30-40°C respectivamente.

1.6.1.3 Almacenaje y transporte

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.

1.6.1.4 Causas por las que se obtiene un acabado indeseable

Los ganchos o prendedores utilizados con un mal aislamiento pueden provocar un depósito del metal en zonas con alta densidad de corriente.

Impurezas contenidas en la solución son llevadas por el electrolito y después incorporadas al depósito. Esta causa de rugosidad puede ser evitada usando un filtro de $0.6\mu\text{m}$. Si el recubrimiento se piensa hacer de níquel no es recomendable hacer una primera capa de cobre.

Un criterio importante en la selección de la solución de chapa es la necesidad de minimizar la tensión en el depósito. Soluciones viejas pueden contener productos que causen susceptibilidad a fallas en pruebas de temperatura.

1.7 Fases del metalizado

Para realizar el metalizado de componentes hechos de plásticos, es necesario comprender que estos provienen de una manufactura de inyección de plásticos y que los detalles de su procesamiento influyen en el efecto del depósito metálico. Por lo anterior es que fue necesario comprender el proceso de inyección para que a continuación veamos, como se deposita el metal (Níquel) sobre el plástico.

Al inicio del proceso, la pieza debe estar perfectamente limpia: libre de grasas, aceites, componentes y marcas de dedos, pues se consideran que disminuyen la adhesión. La utilización de guantes es necesaria para evitar el contacto con la pieza.

Una vez que la pieza está limpia se continúa con el ataque, que consiste en degradar la superficie y permitir la interacción con las sustancias para su activación y deposición metálica.

La activación de la superficie se lleva a cabo por núcleos de metal noble que actúan como catalizadores al desestabilizar el equilibrio metaestable en la solución. Con este proceso los núcleos pueden anclarse en la superficie atacada.

La deposición metálica autocatalítica (también conocida como deposición no eléctrica o química) es un proceso químico que no requiere corriente eléctrica externa. La separación del metal es efectuada por un agente reductor, contenido en la solución de recubrimiento, que actúa en la superficie catalíticamente activa. Las reacciones del procedimiento se muestran a continuación:



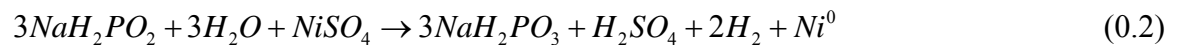
donde:

n y z son enteros,

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

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

De manera más específica la reducción de iones de níquel en soluciones de hipofosfito procede como lo muestra la ecuación:



El recubrimiento alcanzado hasta este punto es muy delgado por lo que se opta por un último paso conocido como galvanoplastia o metalización electrolítica. La galvanoplastia está basada en el principio de reducción por la acción de una corriente externa. La pieza previamente metalizada se conecta como cátodo; los iones metálicos son descargados en la superficie formando una capa metálica.

Una reacción catódica se describe mediante la siguiente ecuación:



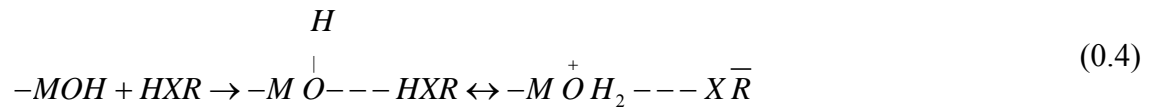
El proceso de metalizado finaliza cuando se ha depositado la capa metálica.¹

1.8 Adhesión de sólidos

Las fuerzas cohesivas en los sólidos varían de acuerdo a la estructura del material. En los polímeros la cohesión es una consecuencia de fuerzas de dispersión bipolares, y de los puentes de hidrógeno.

Las superficies del metal de recubrimiento pueden estar cubiertas por una capa delgada de óxido o si se absorbió agua por una capa hidratada. Se utilizan estas capas para la adhesión. Se emplean silanos con grupos orgánicos funcionales que actúan enlazando uno de estos a los grupos hidroxilos de la superficie del metal mientras otro grupo se enlaza al polímero.

La interacción de la superficie oxidada con un ácido orgánico es la siguiente:



donde:

X = Oxígeno, Azufre, Nitrógeno.

Aunada a la adhesión debida a fuerzas químicas; la rugosidad de la superficie y las fuerzas electrostáticas juegan un papel importante.

1.9 Deposición autocatalítica

1.9.1 Marco Histórico

La deposición autocatalítica de Níquel es sin duda el proceso de deposición de este tipo más utilizado hoy en día; debido a su bajo costo de producción, y excelentes propiedades de

apariencia, corrosión y magnetización. Desde la publicación de Brenner y Ridell^{ix} del proceso químico autocatalítico, la técnica ha sido extensivamente investigada. Se ha demostrado que en la etapa inicial del galvanoplastia se da el crecimiento isotrópico de unos pequeños cristales hasta formar granos uniformes y esféricos.

S.L. Chow^x demostró que los depósitos de Níquel químico adquieren una estructura de tipo FCC (centrada en las caras). La nucleación por medio de esta técnica produce una capa continua de Níquel y fósforo en las fronteras de grano y en los defectos de superficie.

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 y su crecimiento tridimensional.^{xi}

1.9.2 Proceso

Se consideran dos tipos de procesos: la galvanoplastia y la galvanostegia. En el primero los recubrimientos se hacen sobre materiales no conductores. La galvanoplastia consiste en la deposición electrolítica de capas metálicas sobre objetos no metálicos (principalmente plásticos) revestidos de capas conductoras o sobre matrices negativas de las que se separan posteriormente las capas metálicas.

En general, el proceso de metalizado de plásticos comprende las siguientes etapas:

Desengrase.- 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.

Solvente	Observaciones
Hidrocarburos insaturados	Se usan en combinación con emulsificantes iónicos

Solventes clorados	Se usan en combinación con emulsificantes iónicos
Dimetil formamida	Se usan en combinación con emulsificantes iónicos
Metil etil cetona	Se usan en combinación con emulsificantes iónicos
Metanol / ácido nítrico	Usado con ABS y Polipropileno
Peróxido orgánicos	Polipropileno
Hidróxido de sodio / carbonato de sodio	PBT* (Datos experimentales positivos de esta tesis)

Tabla 2. Solventes utilizados para desengrase.^{xii}

Acondicionamiento.- Se utiliza para dar rugosidad superficial (eliminando la necesidad de tratamientos mecánicos) y suministrar puntos de enlace químico para los metales.

Se realiza con ácido sulfúrico, y algunos aditivos como ácido fluorhídrico, en proporciones variables. Esta es una etapa que debe controlarse cuidadosamente para garantizar una buena adhesión del metal.

Sensibilización y activación de la superficie.- Absorción en la superficie del plástico de un material fácilmente oxidable. Sirve para depositar una superficie catalítica en la superficie plástica. Entre los activadores más empleados se utilizan sales de estaño y sales de titanio; en el proceso más empleado se introduce el cloruro estañoso, en combinación con ácido clorhídrico.

Para lograr la nucleación, la superficie sensibilizada es expuesta a una solución de cloruro de paladio u otros metales preciosos, para que, a través de una reacción galvánica el paladio se deposite sobre la superficie del plástico y actúe como catalizador.

Galvanoplastia.- La superficie se hace conductora mediante un proceso autocatalítico. El objetivo de este proceso es lograr una superficie suficientemente conductora para el posterior proceso electrolítico. Los depósitos metálicos formados tienen espesores entre 0.1 y 1.0 μm .

Galvanostégia (electrodeposición).- La galvanostégia se refiere a los recubrimientos hechos electrolíticamente sobre superficies metálicas; puede realizarse de dos maneras diferentes, en forma catódica o anódica, dependiendo de sí la pieza se coloca para su tratamiento en la terminal anódica o catódica del circuito.^{xiii}

La historia de la electrodeposición de níquel data desde hace más de 150 años. Esta inició en 1843 cuando R. Böttger presentó la primer muestra obtenida de un baño que contenía sulfato de níquel y amonio. En 1849 Roseleur Adams uso dos tipos de sales y cloruros; y fue el primero en reconocer las impurezas en el baño. Remington fue el siguiente en comercializar el niquelado. Creyendo que no podría fundirse el níquel en forma de ánodos patentó una canastilla de alambre de platino para sostener los cubos de níquel. En los años siguientes se dio la incorporación de distintos componentes a los baños, entre ellos el ácido bórico por parte de Weston, el uso de cloruros por parte de Bancroft, incorporación de sales de cadmio con fines de abrillantado por parte de la planta Elkington en Birmingham Inglaterra.

Desde aquellos días ha habido una gran cantidad de mejoras para el recubrimiento metálico, entre ellos: el chapado de alta velocidad que inició con el baño Watts; control de la calidad de los depósitos por parte de Watts y DeVerter que dieron paso a la fundación de la Sociedad Americana de Electroplateado en 1935; control preciso del pH sugerido por Phillips y otras más.

1.9.3 Alternativas al proceso de acondicionamiento^{xiv}

Para realizar el acondicionamiento de la pieza, y recibir al niquelado en mejores condiciones, es decir, ayudar a crear una superficie porosa óptima hay distintas alternativas. Algunas de ellos se describen a continuación y los resultados que presentaron.

1.9.3.1 Tratamiento de flama

El tratamiento de flama utiliza un soplete con una mezcla de aire y propano. La muestra se monta en un tambor rotante para pasar por la flama a una velocidad relativa de 25 mm/s a una distancia de 35mm.

1.9.3.2 Tratamiento químico

El tratamiento químico consiste en sumergir la muestra en una solución de trióxido de cromo y ácido sulfúrico por diez minutos, luego se enjuaga con agua destilada, después es reducida en una solución de bisulfato de sodio, seguido de un último enjuague.

1.9.3.3 Tratamiento mecánico

Se coloca el sustrato bajo chorro de alumina (Al_2O_3 F5000, 2 bar) y se limpia en alcohol isopropílico.

1.9.3.4 Tratamientos de lacas

Los tratamientos de lacas son: el primero basado en un barniz orgánico con base de agua (interplan 1000, HSH Terminados aeroespaciales), el otro un solvente de base poliuretano de dos componentes (Aalterpaint).

1.9.3.5 Tratamiento de plasma

El último tratamiento radica en exponer la pieza a plasma de oxígeno bajo dos diferentes condiciones: el primero en un equipo de metalización al vacío, previo a la deposición con una fuente de radio frecuencia (RF power) a 1 kW y 13.56 MHz a una presión de 1.5 Pa O_2 . La otra condición con RF es a 100W 13.56MHz y a una presión de O_2 a 60 Pa.

1.9.3.6 Deposición de átomos

Las capas de aluminio se depositan con *sputtering* (proceso que utiliza iones de gas inerte para sacar átomos de la superficie de un material cristalino, después se electrodepositan en la forma de una capa delgada). Las muestras se ponen en un sujetador rotatorio a 8 rpm. Las capas tienen un espesor de entre 0.1 a 1 μm .

Los pretratamientos químicos de los sustratos tienen mayor efecto en la topografía de la superficie que en su oxidación en comparación con tratamiento de plasma O_2 y tratamiento bajo fuego. El uso de lacas no es efectiva para la adhesión, de hecho muestra lo contrario. Las pruebas de impacto demostraron diferentes niveles de adhesión dependiendo del material sustrato y muestra una mayor confiabilidad en sustratos que resistan al agrietamiento antes de que ocurra la delaminación de las capas. El tratamiento químico y el de flama, son los tratamientos, más económicos dado que los equipos utilizados en los otros métodos son muy costosos.

1.9.4 Galvanostégia

Para entender los efectos de la deposición metálica es esencial conocer la relación de las siguientes variables: temperatura del baño, concentración de níquel, densidad de corriente, pH y agitación. El baño Watts inició la obtención del recubrimiento de níquel dúctil a elevadas temperaturas y con alta eficiencia de ánodos y cátodos.

Función de los constituyentes:

Sulfato de níquel.- Esta sal es usada porque es la más barata que cuenta con un anión estable que no se reduce en el cátodo, oxida en el ánodo ni se volatiliza. Además es altamente soluble y disponible comercialmente.

Ion Cloruro.- Su principal función es mejorar la disolución del ánodo por medio de una polarización reductora. De esta forma se incrementa la conductividad del baño y tiene marcados efectos en el cátodo. Esto a su vez incrementa el poder de emisión como resultado del aumento

de la eficiencia del cátodo, conductividad del electrolito y aumento de la curva de potencial del cátodo.

Ácido bórico.- El ácido bórico sirve como amortiguador controlando el pH en la película del cátodo. En la ausencia de un amortiguador, los depósitos de níquel tienden a ser duros, quebradizos y huecos. Este ácido se obtiene de forma pura y barata, es estable y no volátil, produce depósitos más blancos y ayuda a crear depósitos más suaves.

Agentes antihendiduras.- La eficiencia del cátodo para deposición de níquel en el baño Watts es alta; sin embargo cantidades suficientes de iones de hidrógeno pueden provocar hendiduras en el depósito. Para evitar este efecto se ha utilizado peróxido de hidrógeno, si se utiliza de manera adecuada puede dar como resultado una capa con alta ductilidad.

La recomendación usual para un baño Watts es aproximadamente de 0.5 mL de peróxido de hidrógeno al 30% por litro de solución. Un exceso en la cantidad de peróxido de hidrógeno puede aumentar la concentración de esfuerzos, quemaduras y un decrecimiento en la densidad de corriente traducida en un brillo pobre del recubrimiento.

Es importante prevenir la presencia de aceite, grasa y otros contaminantes orgánicos, pues pueden disminuir la efectividad del peróxido.

1.9.4.1 Variaciones en la composición

La fórmula típica es utilizada para densidades de corriente de 5 A/dm^2 , a una temperatura de 50°C . Si se utiliza una densidad menor (2 A/dm^2 por ejemplo) las concentraciones de sulfato y cloruro de níquel 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.

1.9.4.2 Variables interrelacionadas

La densidad de corriente, temperatura, pH y grado de agitación están relacionadas entre si, si una variable es aumentada considerablemente dejando las otras constantes pueden obtenerse resultados poco deseados. Por ejemplo, el baño Watts es operado a 55°C y un pH de 2.0 para dar solidez, ductilidad y depósitos grises a 6 A/dm² con un grado moderado de agitación. Si la corriente se disminuye a 0.2 A/dm² sin otras variaciones se obtendrán depósitos quebradizos.

Distribución del metal (poder de emisión).- La resistividad específica del baño Watts decrementa a medida 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 de cloruro y reducciones del pH dan como resultado una caída en la eficiencia de la corriente.

Se puede obtener un alto nivel de emisión utilizando bajas concentraciones de sales de níquel, altas concentraciones de cloruro de sodio con ácido bórico, pH de 4, temperaturas de 50°C y sin agitación. La densidad de corriente que puede ser utilizada sin causar quemaduras es de 2 A/dm². La agitación disminuye el poder de emisión.

Harr notó que el peróxido de hidrógeno reduce el poder de emisión de baños con bajo nivel de pH.

Cuando se recubre a 55°C y a un pH de 2, los depósitos muestran una estructura columnar o cónica, que crece con un aumento en el grosor. Cuando se incrementa el pH, el contenido de cloruro o la temperatura decrece se logra un grano más fino.

Un incremento en la dureza viene acompañado por un incremento en la resistencia a la tensión y un la disminución de la ductilidad. Si lo que se requiere es un alto nivel de ductilidad, este puede alcanzarse con un pH de 4.5 o menor.

Densidades de corriente en el intervalo de 1 a 5 A/dm² tienen un efecto menor en las propiedades mecánicas de los depósitos en los baños de bajo pH. Sin embargo en aquellos con altos niveles, se nota una disminución en la dureza y la resistencia a la tensión a medida que la corriente es mayor.

1.9.4.3 Variación en los esfuerzos

El esfuerzo a la tensión incrementa si la concentración de cloruro del baño es mayor. El efecto de la temperatura no produce resultados consistentes, hay variaciones debido a la composición del baño y la densidad de corriente.

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

Las variaciones causadas por la densidad de corriente no son tan pronunciadas en el intervalo de 1 a 5 A/dm² aunque el esfuerzo a la tensión aumenta con la cantidad de corriente aplicada.

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

El peróxido de hidrógeno; impurezas inorgánicas como plomo, zinc, hierro, cromo, aluminio y fosfato; e impurezas orgánicas como aminas pueden incrementar de manera importante los esfuerzos.^{xv}

1.10 Pruebas a las muestras

Las pruebas de adhesión serán hechas utilizando la prueba de corte cruzado (ISO 2409) y la prueba de impacto (ISO 6272) también conocida como prueba de caída de peso. La prueba de corte cruzado consiste en hacer seis cortes paralelos a una distancia de 1 mm entre ellos y

después hacer otros seis paralelos que sean perpendiculares a los primeros, obteniéndose 25 cuadritos.

El de caída de peso consiste en dejar caer una esfera de acero de 15.9 mm de diámetro pegada a una barra también de acero, con un peso total de 1 kg. Esto se lanza en un tubo incrementando cada vez la altura. Después de cada lanzamiento se checa la delaminación y las cuarteadoras. Si éstas ocurren, se toma la altura de que se lanzó y se mide la adhesión en kg.cm^4 . Existe una tercer prueba, la cual consiste en pega la superficie metalizada a un vástago para después elevarlo a una medida de longitud y que a su vez determinará la carga aplicada que logró despegar la capa metálica del sustrato.

1.1 Fases del procedimiento

1.1.1 Asperezado (Formación de rugosidades)

Tanto los materiales termoplásticos como los termoestables pueden atribuirse asperezas por medios mecánicos, como el chorro abrasivo a presión u otros medios de elaboración mecánica, con objeto de hacerlos accesibles a las diversas fases de sensibilización y activación de un metalizado galvánico. No obstante, la adherencia de las uniones obtenidas de este modo era insuficiente o poco rentable.

Las investigaciones de Wiebusch y otros han aclarado 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 asperezado, 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 decapado era preciso elegir determinadas relaciones de los diversos componentes. Con la adición de ácido fosfórico pudo amortiguarse el carácter agresivo de las soluciones de ácido crómico.

La finalidad de los trabajos consistía en encontrar una mezcla de aplicación universal para todos los tipos de ABS galvanizables. Para ello se fue prescindiendo de las soluciones de bajo contenido en ácido crómico y pasando a la mezcla agua-ácido sulfúrico con alto contenido en ácido crómico. La composición de esta mezcla puede oscilar en límites realmente amplios. Se comprobó que tenía particular importancia la relación ácido sulfúrico-agua, mientras que el límite superior de la concentración de ácido crómico viene dado prácticamente por la solubilidad del ácido crómico en la mezcla. Una composición usual consta de: 430 g/l = 29.2% en peso de ácido sulfúrico, 679 g/l = 46.7% de agua y 355 g/l = 24.1% de ácido crómico. Los nuevos experimentos condujeron a una solución de ácido crómico para decapado con la siguiente composición: ácido crómico: 350 a 420 g/l; ácido sulfúrico: 180 a 200 ml/l y agua: 325 a 370 g/l. Con una temperatura de 60 a 65°C y un tiempo de decapado entre 8 y 15 minutos puede lograrse un posterior metalizado con una buena adherencia. Los límites en cuanto a temperatura y tiempo de decapado, así como de los diversos componentes, han de determinarse con exactitud y mantenerse constantes.

1.1.2 Activación

Cuando el aspersado de los plásticos con una solución de ácido crómico de composición correcta, con temperatura y tiempos adecuados, proporciona el aspecto deseado en la superficie, puede procederse al siguiente paso para la obtención de una capa metálica.

La solución de ácido crómico, fuertemente oxidante, es muy perjudicial para las aguas residuales. Además, las soluciones de ácido crómico son perjudiciales para el posterior ciclo de trabajo.

Se necesitan núcleos metálicos (núcleos cristalinos) finamente distribuidos sobre la superficie, que sirven como etapa previa de activación y representan con ello la base de partida para el metalizado sin corriente eléctrica. En el periodo inicial del galvanizado de plásticos, la

sensibilización se efectuaba mediante una solución de cloruro de estaño acidulada con clorhídrico de la siguiente composición: cloruro de estaño: 10 g/l; ácido clorhídrico: 40 ml/l; pH: mayor que 1; temperatura: 20°C y tiempo: 1 a 2 minutos. Las piezas se sumergen en esta solución, se enjuagan tras el tiempo de tratamiento y se introducen después en la siguiente solución. A lo largo del tiempo las concentraciones de cloruro de estaño han aumentado o disminuido ocasionalmente.

A continuación las piezas sensibilizadas se sumergen en una solución de plata amoniacal obtenida de modo que esté exenta de contaminantes. Al contacto con esta solución, los iones de plata se reducen a plata metálica; los núcleos se distribuyen finamente sobre la pieza. Tras el enjuague, las piezas pasan 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 cobre 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 llamado proceso continuo.

En base a estas experiencias, se utiliza ahora para la sensibilización una solución de cloruro de paladio o sulfato de paladio, que con un valor de pH determinado (generalmente inferior a 1) y un tiempo de inmersión de 1 a 2 minutos, 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 una filtración a fondo al final del tiempo de trabajo para evitar o bien eliminar precipitaciones exageradas. Es deseable una temperatura uniforme. Una solución usual de paladio es: cloruro de paladio: 200 a 600 mg/l; pH:

0.5 a 2.5; temperatura ambiente y un tiempo de inmersión: 3 a 5 minutos. 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 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.

Junto al tratamiento previo en dos etapas con estaño/plata, se ha continuado el tratamiento en una etapa con solución de paladio y la activación coloidal. Para ello se combina la solución de estaño con la de paladio, de modo que el compuesto de estaño sirve como coloide protector para el paladio y produce así una distribución aún más fina de los núcleos sobre la superficie. Esta solución se utiliza también preferentemente para la fabricación de circuitos impresos.

No obstante, la solución de este tipo no es demasiado inmune a impurezas y ha de prepararse de nuevo en intervalos cortos. Con estas soluciones de tratamiento previo pueden trabajarse todos los tipos de ABS, y también otros plásticos, de modo que después pueda efectuarse un metalizado químico correcto.

1.1.3 Metalizado con níquel

Se ha comprobado que el níquel puede precipitarse metálicamente sobre otros metales utilizando el agente reductor hipofosfito sódico. El baño de Brenner y Riedel se introdujo en la industria en 1952 bajo el nombre de “solución Cannigen”. Tiene la siguiente composición.

Cloruro de níquel	30 g/l
Citrato sódico	100 g/l
Cloruro de amonio	50 g/l
Hipofosfito sódico	10 g/l
pH	8-10
Temperatura	98°C

Velocidad de separación 8 $\mu\text{m/h}$

Con los baños de níquel se presentan problemas en cuanto a estabilidad de la solución en trabajo continuo. Como agente reductor se utiliza preferentemente hipofosfito sódico. Éste tiene un alto potencial reductor y permite con ello la reducción de los iones níquel a níquel metálico. Para asegurar la estabilidad de la solución durante el tratamiento, hay que tener en cuenta diversas relaciones entre los parámetros de trabajo. Además, se debe ajustar el valor de pH a un nivel determinado. La velocidad de separación es tan grande con valores de pH 12 a 13, que la solución se descompone; por otra parte, con un valor pH inferior a 3.5 se frena la separación, cuando la concentración de iones de hidrógeno es suficientemente alta para permitir una redisolución ($\text{níquel} + 2 \text{HCl} = \text{NiCl}_2 + \text{H}_2$). La solución de Brenner tiene las siguientes desventajas:

1. Estabilidad insuficiente.
2. Precipitados bastos, mates.
3. Velocidad de separación reducida.
4. Costos relativamente altos por inestabilidad del baño, es decir, frecuentemente renovación.

Junto al níquel metálico se separa también fósforo. Se origina una aleación níquel-fósforo. El contenido en fósforo disminuye al aumentar el pH, y aumenta fuertemente con un valor de pH próximo a 1. Además, el contenido en fósforo depende también de la temperatura. Se produce la descomposición de una solución:

1. Por sobrecalentamiento global.
2. Por la adición rápida de iones hipofosfito.
3. Por cantidades excesivas de hipofosfito.
4. Por arrastre del catalizador en el galvanizado del plástico.

5. Por carga excesiva del baño.
6. Por altos contenidos de fosfito.

En consecuencia se toman medidas para impedir la descomposición:

1. Evitar un calentamiento directo.
2. Adición de los diversos componentes en forma disuelta, a baja temperatura y con agitación.
3. Medidas de precaución para evitar una separación en las paredes del recipiente.
4. Evitar el arrastre del catalizador.
5. La formación de fosfitos puede evitarse enfriando a temperaturas ambiente y filtrando la solución.

Como la solución de Brenner trabaja a temperaturas muy elevadas, no es apropiada para niquelar termoplásticos que apenas soportan temperaturas superiores a 60-70°C. El desarrollo ha conducido a baños de níquel que trabajan a 50-60°C y de manera más reciente a temperatura ambiente. De este modo, la solución de níquel puede perfeccionarse con compuestos de nitrógeno, presencia de estabilizadores y la aparición de hipofosfito como agente reductor. Con una solución de este tipo pueden precipitarse en una hora 15µm con un valor de pH de 8 a 9 y a temperatura ambiente. Los parámetros de trabajo han de mantenerse cuidadosamente, ya que las condiciones de reacción dependen decisivamente de ello.

Los depósitos del baño de níquel son amorfos y muestran una estructura laminar a causa del contenido en fósforo. A temperaturas bajas el depósito adopta una estructura cristalina, pues el fosfuro de níquel que se origina, forma una solución sólida en la matriz de níquel. El contenido de fósforo oscila entre 3 y 12%, alcanzándose los elevados contenidos en fósforo con valores de pH bajos; en la zona alcalina desciende el contenido en fósforo. El contenido de éste determina las propiedades magnéticas.

Pueden separarse depósitos de níquel en baños de reducción que contienen compuestos de boro como agente reductor, como hidruro de boro o compuestos como los alquilaminoboranos.

Así, por ejemplo, el dietilaminoborano tiene un elevado potencial redox y resulta muy apropiado para la separación de níquel sin corriente eléctrica. Los baños de este tipo tienen la siguiente composición:

Cloruro de níquel	25 g/l
Glicolato sódico	15 g/l
Dimetilaminoborano	19 g/l
Acetato de plomo	20 ppm/l
pH	5.0
Temperatura	70°C

De todos modos la temperatura de trabajo ha de considerarse excesiva para muchas aplicaciones, dado que algunos termoplásticos sufren una deformación ya a 60°C. Pero en la práctica se utilizan soluciones de níquel que trabajan a temperatura ambiente o ligeramente encima de ella. Las condiciones de trabajo más comunes son de 6 a 12 minutos a una temperatura de 30 a 35°C. De una solución de níquel con 6.0 g/l de níquel se separan precipitados compactos y sólidos a un valor de pH de 8.0 a 8.5 con un contenido en boro del 4 al 7%. El precipitado consiste en una solución sólida de boro y níquel y tiene una dureza de unos 800 HV, mientras que un precipitado de níquel fósforo tiene una dureza de unos 450 HV.

Se requiere usar estabilizadores para conseguir un tiempo de vida lo más prolongado posible. El hidruro de boro solamente puede usarse en baños alcalinos, pues en la zona ácida reacciona de manera muy enérgica. Con soluciones de este tipo puede precipitarse en una hora una capa de 12 a 15 μm . Los baños constituidos a base de níquel-hidruro de boro o dietilaminoborano tienen algunas ventajas respecto a las soluciones que contienen hipofosfito:

1. Elevada capacidad de reducción del dietilaminoborano. En la zona ácida se reduce a borato. Así pues, teóricamente, con 1 kg de dietilaminoborano pueden precipitarse cerca de 2 kg de níquel, mientras que con 1 kg de hipofosfito sódico solamente se obtienen unos 0.5 kg. En consecuencia, al utilizar borano se carga mucho menos la solución reductora con productos de descomposición.
2. Los baños de níquel con aminoborano poseen una capacidad de regeneración casi ilimitada y, por tanto, un tiempo de vida muy largo. El contenido en boro que va acumulándose lentamente puede separarse por filtración de bórax.
3. La velocidad de separación resulta muy independiente del contenido en sal metálica y, con temperatura uniforme y valor pH constante, es una función del contenido en agente reductor. La cantidad de estabilizador puede oscilar en intervalos grandes.
4. La solución reductora trabaja a temperatura ligeramente superior a la ambiente, por lo que sólo exige reducidos costos de calefacción.
5. La capa conductora consta de níquel casi puro, por lo que sigue siendo activa incluso tras un largo periodo de almacenaje, contrariamente a las capas de níquel-fósforo que tienden a una rápida pasivación.
6. Mientras que las capas de níquel-fósforo precisan generalmente un recubrimiento galvánico previo con un niquelado activo, las capas de níquel boro pueden recubrirse directamente con cobre brillante en medio ácido. Tras un almacenaje muy largo, se recomienda decapar brevemente la capa conductora de níquel-boro en ácido sulfúrico al 5-10% antes de un proceso electrolítico.

No ha de sobrepasarse una temperatura de 35°C, pues se presentan fenómenos de descomposición. Es indispensable un filtrado diario, bombeando la solución hacia depósitos de

reserva. El pH ha de mantenerse exactamente entre 8 y 8.5. Valores de pH más elevados aceleran la separación, y valores menores la frenan.

Tras la filtración hay que agregar las cantidades correspondientes de estabilizador para frenar la creciente actividad de la solución. En caso de calefacción directa se tiene que cuidar que no se produzcan sobrecalentamientos locales; para ello es necesario un agitador.

Respecto a la solución de níquel con compuestos de boro, los baños de hipofosfito tienen las siguientes desventajas: El hipofosfito se acumula con bastante rapidez en el baño y perjudica el modo de trabajo, por lo que hay que renovar con más frecuencia los baños. La creciente pasividad de la capa de níquel en baños algo envejecidos puede conducir en ocasiones dificultades de adherencia entre el níquel depositado químicamente y el galvánico. En cambio puede considerarse una ventaja el hecho de que la solución se trabaje de 20-22°C, de modo que no es necesaria la calefacción, logrando que las piezas de plástico no se vean sometidas a ningún tipo de esfuerzo térmico.

Las soluciones de níquel con compuestos de boro tienen una duración ilimitada. Las capas de níquel son más activas, de modo que el posterior niquelado se produce sin dificultades. Estas soluciones son estables durante un periodo prolongado y han de considerarse como muy estables con un mantenimiento y regeneración cuidadosos. En comparación con la de cobre, la duración de la solución de níquel es mayor. Se puede trabajar durante meses, con la misma solución si se trata de forma apropiada.ⁱ

1.2 Plásticos galvanizables y sus propiedades

A principios de los años 50 se encontró en el lijado mecánico un camino viable para determinados plásticos. Sin embargo, este procedimiento se utilizó principalmente para artículos en series, como botones, etc.

Al principio de la década de los 60 se comprobó que determinados plásticos son aptos para un asperizado químico; de este modo se obtiene una excelente adherencia. El primer plástico sobre el que se aplicó este procedimiento de asperizado químico fue el ABS, un copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno.

Los plásticos ABS constan de dos fases, la fase rígida coherente y una fase elástica (de caucho), que se encuentra distribuida en la fase rígida en forma de una fina dispersión.

Mediante los ácidos crómico-sulfúrico o bien una mezcla de ácidos crómico-sulfúrico-fosfórico se consigue disolver y oxidar la fase elástica presente, eliminándola así de la superficie. Se origina con ello 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.

Aunque esto no ha sido claro, los ensayos y resultados de producción confirman que los plásticos ABS correctamente galvanizados presentan una perfecta adherencia con el metal y bajo condiciones de prueba a de temperatura alternante.

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., existe una serie de otros plásticos (tanto termoplásticos como duroplastos), que también pueden ser galvanizados.

Adquiere especial importancia el polipropileno. Por una parte presenta una estabilidad de forma al calor más elevada que la del ABS; por otra parte su precio es considerablemente más bajo, aportando propiedades dieléctricas mucho mejores y una mayor estabilidad química.

El tratamiento previo (aspersado químico) es probablemente el paso más importante; sus temperaturas se sitúan alrededor de 70° C. Hace unos años se esperaba que el polipropileno llegara a ser un serio competidor de los plásticos ABS. Sin embargo, el polipropileno no ha

podido imponerse totalmente. 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 el cobre. También se han discutido mucho los resultados de los ensayos de la adherencia. Mientras que a veces se consiguen mayores adherencias que en los plásticos ABS, otras mediciones resultaron muy inferiores. Parecía algo lógico controlar para todos los plásticos económicos la posibilidad de aplicarles una capa metálica con buena adherencia. Esto resultó muy difícil, ya que el comportamiento de los plásticos es muy diverso según su composición química. La finalidad principal es la de conseguir una mejor estabilidad de forma al calor que la que presenta el ABS. Mientras que con los nuevos tipos de ABS se consiguió una estabilidad de forma al calor de 108° C, los deseos de los consumidores tendían hacia temperaturas todavía más elevadas.

Por ellos resulta comprensible que los diversos plásticos solamente encontrarán aplicación para el metalizado destinado a determinadas exigencias especiales, mientras que los plásticos ABS alcanzan prácticamente el 90% del mercado, principalmente por su facilidad al galvanizado y las propiedades que ofrecen las mejores condiciones para una producción en masa.

1.3 Diseño de piezas metalizadas de plástico

Tanto el ABS como otros plásticos solamente pueden galvanizarse cuando se cumplen determinadas condiciones previas. La superficie de las piezas de plásticos debe estar químicamente limpia y accesible para un tratamiento que permite una buena adherencia.

Al efectuar la planificación, el diseñador tiene que pensar en la aplicación de la pieza de plástico galvanizada y en las exigencias impuestas a las propiedades del material compuesto. Hay que tener en cuenta una serie de factores que muchas veces se descubren demasiado tarde y

fuerzan una nueva planificación. Por ello se recomienda un estrecho contacto entre el constructor, el fabricante de plástico, el elaborador y el recubridor.

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 el galvanizado, se debe emplear un acero que se caracterice por una superficie limpia, exenta de poros y cráteres. El acero ha de permitir un pulido brillante, y ser lo más resistente posible a la corrosión. La oxidación produce en el curso 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 galvánica. Tampoco un posterior cromado evita estas desventajas, por lo que no es recomendable. Incluso la más pequeña desigualdad de la superficie se convierte en defecto al galvanizar las piezas.

Para el diseño de las piezas de plástico hay que tener en cuenta algunos puntos que son condición para un galvanizado satisfactorio. Es muy importante la calidad de la superficie de las piezas inyectadas, pues un revestimiento brillante hace más visibles los defectos. En el diseño de piezas para metalizado galvánico son necesarias las siguientes condiciones de construcción:

1. Se redondearán de ser posible todos los cantos interiores y exteriores.
2. Las cavidades y orificios ciegos se evitarán en la medida de lo posible. El diámetro de los taladros ciegos ha de ser aproximadamente del doble de su profundidad.
3. De ser posible se aplicarán orificios de flujo a las cavidades y taladros ciegos para permitir la entrada y salida de las soluciones y evitar así arrastres de electrolítico.
4. Las rendijas y rejillas estrechas producen problemas de separación; los cantos agudos producen tensiones en el precipitado galvánico. Debieran situarse en la forma más separada posible y estar dotados de cantos redondeados.

5. Las ranuras con fondo plano son difíciles de metalizar, conviene dar conicidad a las paredes laterales y redondear los cantos interiores.
6. Las superficies planas tendrán una ligera convexidad y cantos redondeados; conviene prever decoración de superficie, cincelado o superficies escalonadas.
7. Los nervios estrechos con cantos agudos son difíciles de galvanizar y debieran tener laterales inclinados y cantos interiores redondeados. La distancia entre dos nervios próximos debiera ser superior a la mitad de su altura.
8. En el diseño hay que tener en cuenta ya de entrada una buena posibilidad para disposición de contactos en la metalización galvánica. Estos contactos han de garantizar una buena fijación de la pieza al soporte, permitiendo además que el aprovisionamiento de corriente a la pieza a galvanizar sea suficiente.

Al diseñar las piezas hay que tener también en cuenta el espesor de pared. Los más adecuados se sitúan entre 2 y 3.5 mm; los espesores inferiores a 1.5 mm deben rechazarse, ya que tales piezas inyectadas poseen elevadas tensiones internas que solamente se equilibran tras almacenaje muy prolongado. Las piezas con espesores superiores a 4 mm son de temer por una parte los rechupes y por otra calidades de superficie incontrolables. En tales casos el defecto solamente puede eliminarse modificando el diseño.

El coeficiente de dilatación térmica de los plásticos es aproximadamente 6 veces superior al de las capas metálicas, de modo que las tensiones presentes en el plástico u originadas en las capas galvánicas durante la fabricación pueden crear problemas de adherencia. Resulta recomendable cuidar que el espesor de pared no presente oscilaciones excesivas. Cuando algunos puntos tienen espesores superiores o inferiores se crean, ya de entrada, fuertes tensiones en el plástico. Éstas producen defectos en la superficie que crean los fenómenos conocidos como líneas

de flujo, rechupes y otras irregularidades, que se transmiten con mayor intensidad a la superficie galvánica.

En las piezas a metalizar hay que evitar siempre las grandes superficies planas, pues toda marca de flujo, ligeros rechupes, etc., se notan en las piezas brillantes y ponen de manifiesto los defectos de metalizado.

Muchas veces se da convexidad o concavidad a la superficie para evitar marcas de flujo. En el diseño se tendrá en cuenta no aplicar junto a la cara visible los contactos, puntos de entrada, nervios de esfuerzo, superficies parciales del molde y otros elementos que perjudiquen la superficie.

CÁPITULO 4

Desarrollo experimental

1.1 Introducción

El proceso experimental, es el resultado de la búsqueda dentro de un conjunto de experimentos enfocados hacia el metalizado de polímeros como es el ABS, cabe mencionar que en la literatura actual no existen referencias sobre la posibilidad de metalizar PBT vía niquelado químico, a través del desarrollo se fueron añadiendo nuevas variantes, como la temperatura, el tiempo y concentraciones de los reactivos químicos, además de nuevos pasos con el objetivo de hacer posible la deposición del niquelado químico sobre la superficie del material de PBT .

El proceso comprende los siguientes pasos:

- Limpieza. La pieza se libera de impurezas como grasas o polvo.
- Ataque. La pieza de PBT es sumergida en una solución altamente ácida con el objeto de aumentar el perfil de anclaje, para posteriormente en esos huecos realizar la depositación química.
- Sensibilización. Lo que se busca hacer en este paso es como su nombre lo indica sensibilizar al material para que este sea capaz de adoptar al cloruro de paladio como puente de adherencia entre el PBT y el niquelado químico.
- Activación. Este es el paso previo al niquelado químico, aquí es donde se crea el puente de conexión entre el cloruro de paladio y el PBT para dar paso al niquelado químico, sin este paso no se dará la depositación del niquelado químico sobre la superficie del material

de PBT; dado que el cloruro de paladio es un catalizador que inicia la reacción autocatalítica.

- Niquelado Químico. Por último la pieza se sumerge en una solución cuyo ingrediente principal es el sulfato de níquel para obtener los resultados presentados en este proyecto de tesis, como se verá en las siguientes secciones.

1.2 Instrumental

Es necesario contar con el equipo necesario para la realización experimental. A continuación se describen los equipos utilizados.

1.2.1 Balanza

Los reactivos deben usarse en cantidades exactas por eso la utilización de una balanza digital Ohaus de alta precisión de 0.0001g se vuelve necesaria, su capacidad de medición es hasta 64g.



Fig. 13. Balanza digital Ohaus.

1.2.2 Limpiador ultrasónico

Después de que la pieza es sumergida en cada solución del metalizado pueden quedar residuos que provocan contaminación en los baños posteriores. Una forma de evitarlo es sumergir la muestra en agua destilada y colocarla en un limpiador ultrasónico marca Transsonic modelo 310 con un cronómetro de hasta 15 minutos. La función del limpiador ultrasónico es agitar la pieza logrando extraer restos que pudieran ubicarse en las pequeñas rugosidades.



Fig. 14. Limpiador ultrasónico Transonic 310.

1.2.3 Medidor de pH

Es de gran importancia controlar el pH de cada una de las soluciones, pues pueden disminuir su poder de adherencia o dañar la pieza. La medición se realiza por medio de tiras indicadoras o un medidor de pH. El medidor marca Conductronic pH 10 posee la gran ventaja de tener mayor precisión y puede utilizarse con frecuencia.



Fig. 15. Medidor de pH, Conductronic pH 10.

1.2.4 Parrilla eléctrica

Ésta parrilla eléctrica Thermolyne cumple con dos funciones, calentar las soluciones (además de mantener la temperatura deseada) y agitar la solución para proporcionar homogeneidad en la superficie además de evitar que se asienten componentes poco solubles. Su intervalo de operación es de 5°C a 400°C.



Fig. 16. Parrilla eléctrica Thermolyne.

1.2.5 Horno

El horno utilizado fue de tipo mufla con intervalo de operación de hasta 1200°C. Marca Calsa.



Fig. 19. Horno de laboratorio.

1.2.6 Cortadora de disco

Para la evaluación de las muestras es necesario realizar cortes a las muestras. El uso de segueta provoca acabados indeseables y rebabas en la pieza, por eso es que se hace uso de la cortadora de disco de marca Buehler modelo Abrasimet 2.



Fig. 20. Cortadora de disco.

1.2.7 Medidor de adherencia

El medidor de adherencia marca Elcometer, modelo 106 con escalas en N/mm^2 (MPa) (0 a 7) y $\text{lb/in}^2 \times 100$ y sujeto a la norma ASTM D-4541-95, funciona de la siguiente manera. Se prepara el émbolo, dejando libre de impurezas la superficie en donde se evaluará la adherencia, se vierte una capa de adhesivo sobre la base del émbolo el cual se pega a la superficie a examinar y se deja secar. Posteriormente se hace pasar sobre el émbolo un disco sujetador del modo que sobresale la émbolo para engancharse al medidor. Después se hace girar la perilla en sentido de las manecillas del reloj para conseguir despegar la capa de níquel químico y así obtener la lectura, cabe señalar que después de cada evento es necesaria una calibración del equipo.

**Fig. 21. Aparato para la prueba de adherencia.**

1.3 Preparación de soluciones

A continuación se describen las cantidades mezcladas de los reactivos utilizados durante el metalizado empleado en el PBT.

1) Limpieza	Carbonato de sodio	0.7%
	Hidróxido de sodio	4.3%
2) Ataque químico.	Ácido crómico	3.8%
	Ácido sulfúrico	10.7%
3) Sensibilización	Cloruro estañoso	3.7%
4) Activación	Cloruro de paladio	0.066%
5) Niquelado Químico:	Uso tradicional	

1.4 Pasos del Metalizado

Las proporciones y parámetros de operación para diversos materiales fueron probados durante la realización de este trabajo y se especifican en la siguiente tabla:

Tabla 1 Parámetros de operación y tipos de baños utilizados

	ABS-PC (HSG-A)	PA (HSG-P)	PBT (TC HSG-T)	PBT (TC HSG-W)	PA (Termo Compuesto HSG- P)	PBT (Termo Compuesto HSG- W)
Ataque	37.5 % por litro de trióxido de cromo; 37.5% por litro de ácido sulfúrico; 1 litro agua de-ionizada	Ácido fosfórico @20 seg	40% agua; 40% etanol; 20% hidrox de potasio			85.5% agua destilada; 3.8% ácido crómico; 10.7% ácido sulfúrico
Activación	10% por litro de cloruro de estaño; 0.4% por litro de ácido clorhídrico , pH 1-2	10% por litro de cloruro de estaño; 0.40% por litro de ácido clorhídrico, pH 1-2	10% por litro de cloruro de estaño; 0.40% por litro de ácido clorhídrico pH 1-2	10% por litro de cloruro de estaño; 0.40% por litro de ácido clorhídrico , pH 1-2	10% por litro de cloruro de estaño; 0.40% por litro de ácido clorhídrico , pH 1-2	10% por litro de cloruro de estaño; 0.40% por litro de ácido clorhídrico, pH 1-2
Sensibilización	0.25% por litro de cloruro de paladio; 2.5% por litro de ácido clorhídrico pH 0.5-2.5	0.25% por litro de cloruro de paladio; 0.025% por litro de ácido clorhídrico, pH 0.5-2.5.	0.25% por litro de cloruro de paladio; 0.025% por litro de ácido clorhídrico pH 0.5-2.5.	0.25% por litro de cloruro de paladio; 0.025% por litro de ácido clorhídrico pH 0.5-2.5.	0.25% por litro de cloruro de paladio; 0.025% por litro de ácido clorhídrico pH 0.5-2.5.	0.25% por litro de cloruro de paladio; 0.025 por litro de ácido clorhídrico pH 0.5-2.5.
Niquelado Químico	2.1-4.5% por litro de sulfato de níquel o cloruro de níquel; 0.8-3% por litro de hipofosfito de sodio, pH 3.5-4.5	2.1-4.5% por litro de sulfato de níquel o cloruro de níquel; 0.8-3% por litro de hipofosfito de sodio, pH 3.5-4.5	2.1-4.5% por litro de sulfato de níquel o cloruro de níquel; 0.8-3% por litro de hipofosfito de sodio, pH 3.5-4.5	2.1-4.5% por litro de sulfato de níquel o cloruro de níquel; 0.8-3% por litro de hipofosfito de sodio, pH 3.5-4.5	2.1-4.5% por litro de sulfato de níquel o cloruro de níquel; 0.8-3% por litro de hipofosfito de sodio , pH 3.5-4.5	2.1-4.5% por litro de sulfato de níquel o cloruro de níquel; 0.8-3% por litro de hipofosfito de sodio, pH 3.5-4.5

La tabla anterior muestra la diversidad de parámetros de operación para diferentes plásticos, en esta se puede observar que las soluciones para los materiales comerciales difieren del material estudiado, el cual fue diseñado en el laboratorio de la facultad exclusivamente para el PBT.

En la figura 22 se muestra el primer paso para metalizar las muestras, se puede ver que se utilizaron vasos de precipitados de 500 ml para realizar cada uno de los pasos. Se observa en la figura 21, la muestra se encuentra sumergida en agua destilada a 65°C mezclada con carbonato de sodio e hidróxido de sodio para la fase de limpieza, esta operación se realizó durante cinco minutos. Después, se retiró la muestra para ser enjuagada con agua destilada a una temperatura de 65°C. El siguiente paso fue sumergir la muestra en el ataque rico en ácido sulfúrico, y se enjuagó la muestra en agua.



Fig. 22. Limpiado

En esta primera fase, la limpieza asegura la eliminación de impurezas como grasa y polvos.



Fig. 23. Ataque.

La figura 23 muestra como la pieza es retirada del ataque que determinó el perfil de anclaje en donde posteriormente se depositará el Níquel químico autocatalítico, después de ello la muestra es sumergida en agua destilada a temperatura ambiente y en seguida en una solución al 15% de hidróxido de sodio durante un minuto para pasar a la sensibilización; cabe señalar que esta parte del desarrollo es la más peligrosa debido a que la solución es altamente ácida.



Fig. 24. Sensibilización.

Como se muestra en la figura 24, la sensibilización se realiza a temperatura ambiente con una mezcla de solución agua destilada con cloruro estañoso y ácido sulfúrico, para hacer el puente o enlace con el cloruro de paladio que colaborará con la adherencia del Níquel a la

superficie polimérica del PBT; después de ello la pieza se enjuaga en agua destilada a una temperatura aproximada de 65°C.



Fig. 25. Activación.

La activación se puede observar en la figura 25 en tiempo de espera corto y sin agitación posterior a ello viene el enjuague con agua destilada a la misma temperatura que el paso anterior.



Fig. 26. Niquelado químico En la figura 26, se aprecia como interactúan las piezas de PBT con la solución de Niquelado químico donde se va creando la capa de niquelado químico bajo un control estricto de temperatura y pH.

Este es el último paso la pieza es sumergida para obtener finalmente el metalizado sobre la superficie polimérica del PBT, el riesgo que se corre al elevar demasiado la temperatura es la descomposición del baño de Níquel químico, por lo que es recomendable llevar un control de la temperatura para un reciclado del baño.

En la figura 27, se presenta la pieza obtenida del proceso de inyección antes de cualquier tratamiento de metalizado, se observan varias vistas de la pieza.

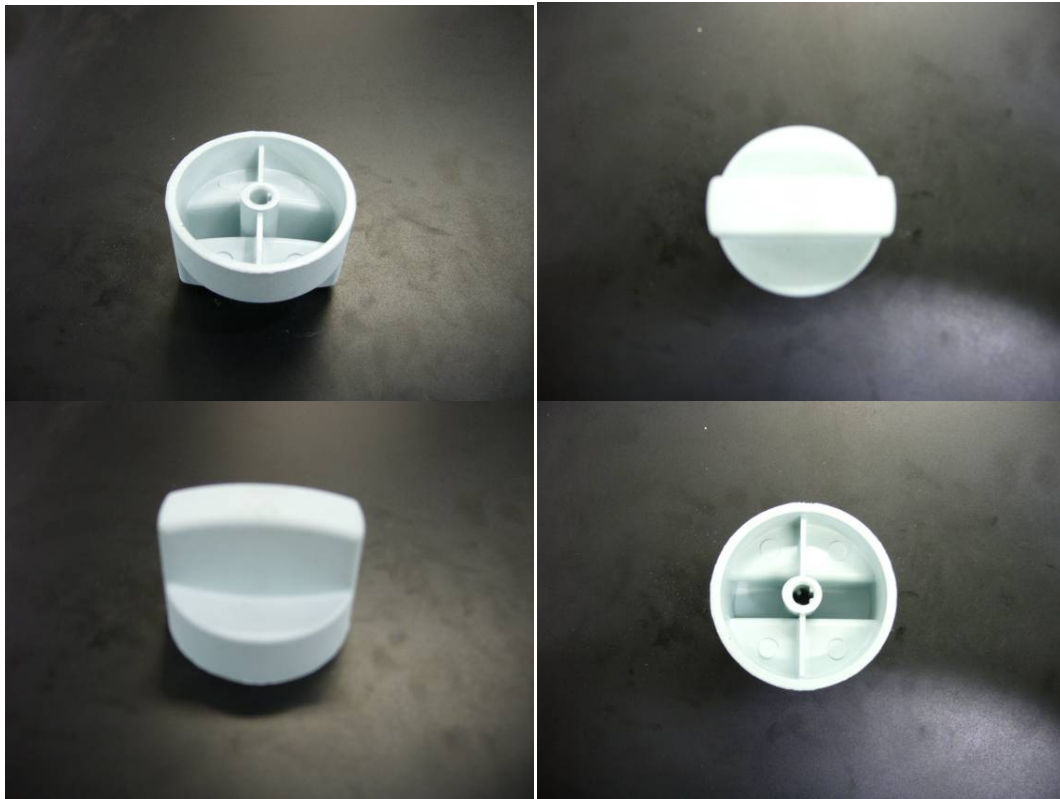


Fig. 27. Muestra de la perilla de PBT, previa al proceso de metalizado.

Cabe señalar que se tuvieron algunos problemas con la inyección del material de PBT debido a que éste material absorbe gran cantidad de humedad y su deshumidificación tuvo tiempos largos. El control de porosidad del material tuvo mucho que ver con la contrapresión y la temperatura, que se desconocían, durante el proceso de inyección, dado que era un material prefabricado para esta aplicación.

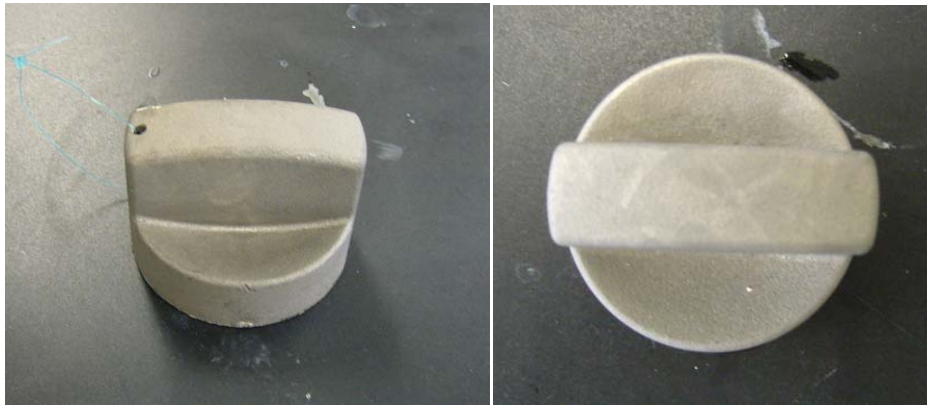


Fig. 28. Homogeneidad en le procesos de niquelado químico.

Niquelado químico

En la figura 28, se aprecia la uniformidad de la deposición metálica por medio del proceso de Niquelado químico, el cual comprende los pasos descritos en la introducción de este capítulo. La limpieza por medio del hidróxido de sodio y con una mejor manipulación de la pieza en el experimento se evitó la contaminación de ésta. Aumentar los tiempos de exposición en el ataque se incremento el perfil de anclaje del sustrato, resultando en un mayor número de zonas de interconexión para la adherencia interfacial, la primera evaluación se realizó bajo inspección física.

En la figura 29 se muestra la comparación por inspección física de dos muestras que fueron niqueladas bajo las mismas condiciones que en la fig. 28 con reuso declino del baño.

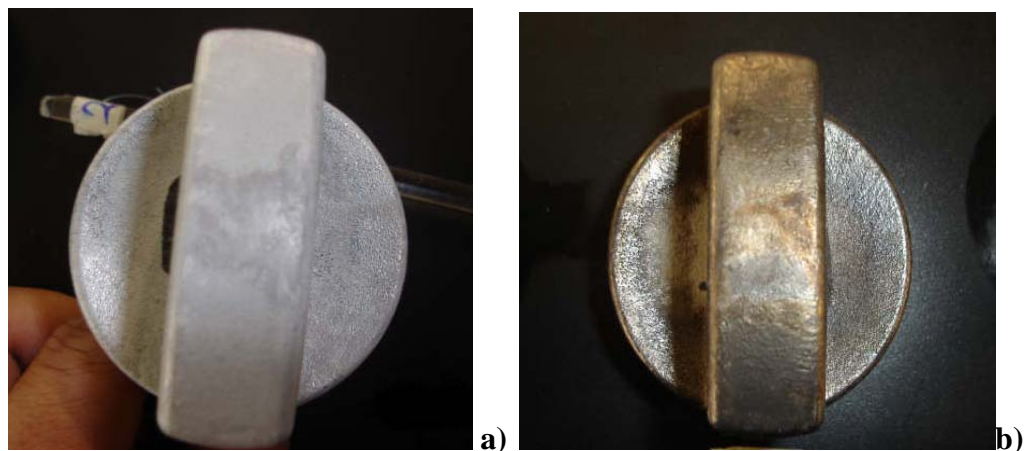


Fig. 29. Apariencia del metalizado para PBT.

Fig 29 a) Esta pieza resultó de un baño de Niquelado químico usando por segunda ocasión, en donde el baño de niquelado químico presentó una ligera contaminación debido al uso anterior de un primer evento.

Fig 29 b) Esta pieza resultó de un baño de niquelado químico usado por tercera ocasión, pero aquí el baño de Niquelado químico ya presentó una contaminación mayor debido al uso anterior de dos eventos.

En ambos casos las piezas de PBT presentan un acabado mate, aparentemente con baja adherencia debido a que al menor contacto con el rayado la capa presentaba desprendimiento entre sustrato y metal; sin embargo, el metalizado es homogéneo, es decir, se tiene cubierta en cualquier parte de la geometría del polímero.

Por lo anterior, se puede ver que el uso de baños reciclados pudiera ser aplicable cuando las variables a controlar puedan determinarse bajo estas nuevas condiciones de baño.

Muestra de la perilla previa al proceso de metalizado



Pieza metalizada con abrillantador

PBT

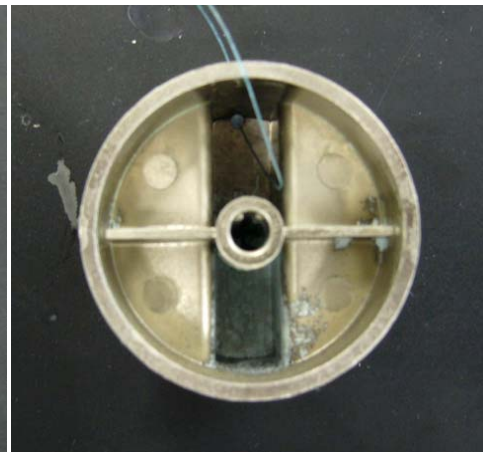
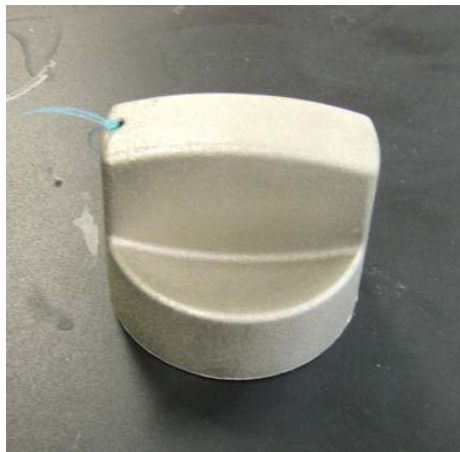


Fig. 30. Metalizado del PBT, con abrillantador.

Para buscar una pieza que asemejara a un color metálico, se utilizó un abrillantador comercial en la última etapa del metalizado, los datos técnicos del abrillantador no fueron proporcionados por el fabricante pero se realizó la prueba tal como lo muestra la figura 30, dado que se tenía un mejor manejo del desarrollo experimental, en específico en las fases de ataque, activación y niquelado químico, la uniformidad de la deposición en la pieza se mejoró, aunque el aspecto metálico no se cumplió.

Para el caso de la figura 30, se añadió en el baño de Niquelado químico un abrillantador comercial.

1.5 Evaluación de propiedades

Con la finalidad de evaluar la compatibilidad entre el polímero (llamado sustrato) y la capa metálica (llamada recubrimiento), se llevaron a cabo pruebas de adherencia, pruebas térmicas y se midió el recubrimiento mediante microscopía óptica, que a continuación se detallará:

Adherencia

Para la prueba de adherencia se utilizó el equipo mostrado en la figura 21, el cual evalúa la adherencia entre fases de acuerdo a la normas ASTM D-4541-95.

La prueba de adherencia se llevó a cabo asegurando de manera perpendicular la probeta con el equipo de medición, posteriormente se adhiere la muestra con el émbolo del equipo mediante un fuerte adhesivo para de ahí comenzar el desprendimiento al momento de la aplicación del torque. La fuerza aplicada en la superficie se aumenta gradualmente, hasta conseguir despegar la capa metálica del polímero, el resultado es el esfuerzo límite que presenta la capa metálica.

En cada ensayo se debe tener cuidado de calibrar el aparato en cero de manera manual, ya que de no hacerlo se estarían obteniendo lecturas erróneas. También es importante la limpieza en la placa móvil del aparato al igual que en la superficie a examinar para que la adherencia con el adhesivo este libre de impurezas las cuales podrían ocasionar variaciones considerables en los resultados.

De acuerdo a la literatura, los valores comunes para el metalizado de plásticos se encuentran en el intervalo de 1 a 3 MPa, siendo valores aceptables para considerar una buena adherencia interfacial para estos materiales.

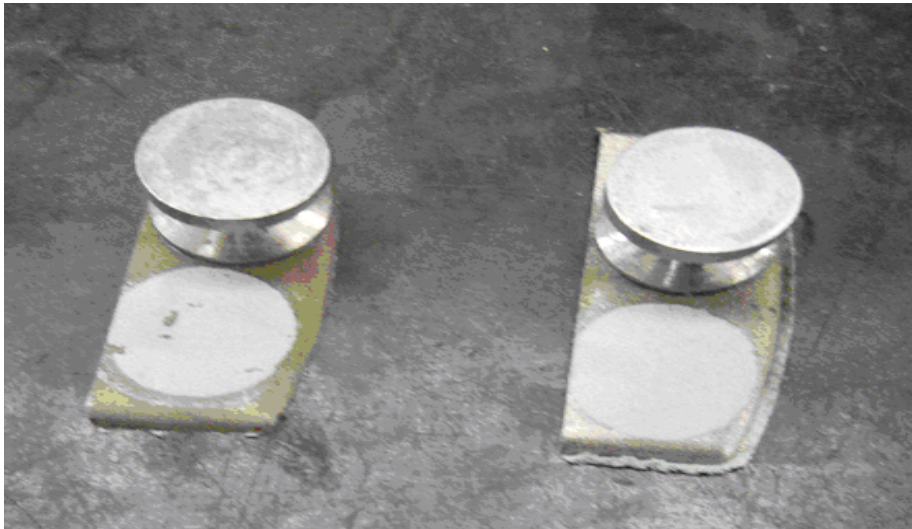


Fig. 31. Prueba de adherencia del PBT.

En la figura 31, se observan las huellas dejadas por el embolo del equipo.

Los resultados de adherencia, obtenidos para el PBT fueron en promedio de 1.5 MPA, considerando el tiempo de ataque como parámetro variable.

Estos resultados corresponden a las primeras muestras desarrolladas, las cuales se mejoraron con ajustes en el proceso y con el acabado de las perillas obtenidas por el proceso de inyección. En la tabla 7 se muestran los valores de la adherencia y su variación con los tiempos de ataque para el PBT. Se puede observar un incremento en la resistencia a la adherencia conforme aumenta el tiempo de exposición al ataque químico. Sin embargo, el incremento no fué sustancial.

PBT		
Tiempo de ataque (min)		
20	25	40
1.4 MPa	1.5 MPa	1.9 MPa

Tabla 7 Adherencia del metalizado (MPa)

La figura 32 muestra las huellas dejadas por los ensayos de adherencia a los diferentes tiempos de exposición.



Fig 32. Resultado de la prueba de adherencia para el PBT con a) 25 min y b) 40 min de exposición de ataque.

Pruebas térmicas

1. Estabilidad térmica

Las pruebas de estabilidad térmica sirven para evaluar la variación de temperatura sobre el compuesto plástico-metal. Se realizó la prueba a las temperaturas de 90, 150, 180, 200, 220, 230, 250 y 270 °C. En cada una se tuvo un tiempo de estabilización de 20 minutos, observándose el desprendimiento del metalizado; esto se observa en la figura 33 a la figura 40.

Estas pruebas se realizaron bajo las especificaciones de la norma ASTM D-4541-95. Las siguientes figuras muestran la apariencia de las muestras a diversas temperaturas para el PBT en un intervalo de temperaturas de 90 a 270°C

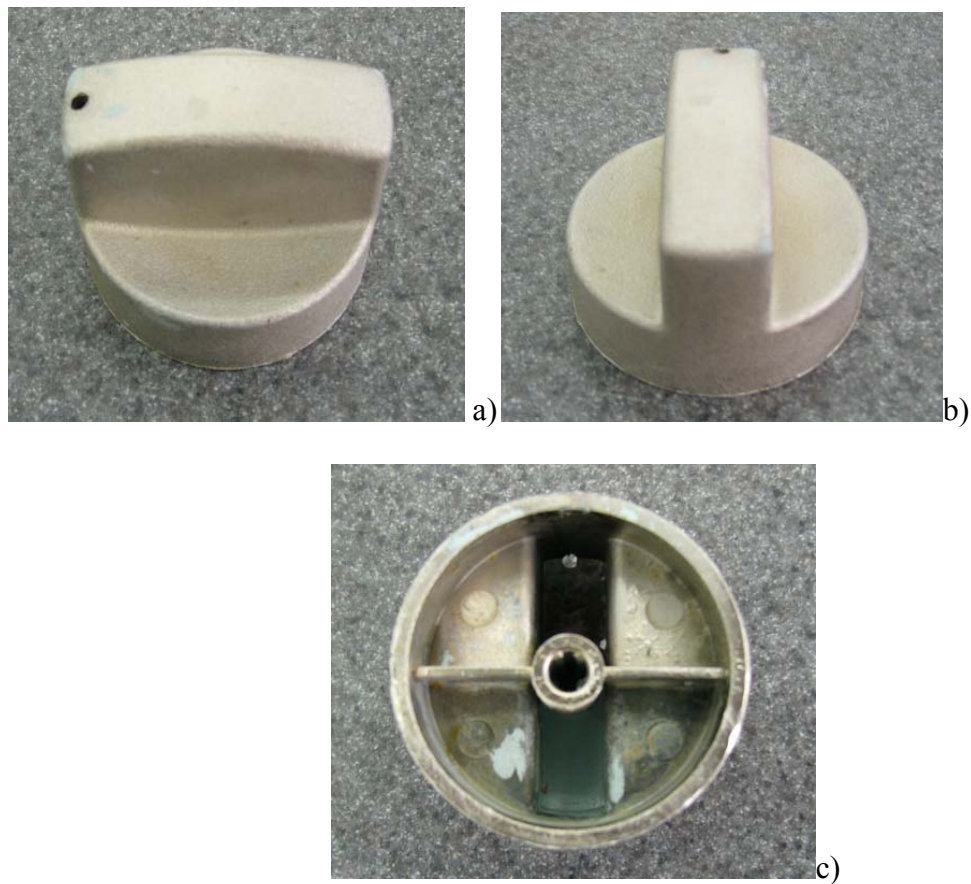


Fig. 33. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 90°C durante 20 min.

En las tres figuras no se presenta ningún daño sobre la superficie de la pieza, las partes despostilladas, se deben a que en esas áreas el recubrimiento de niquelado químico no se presentó.

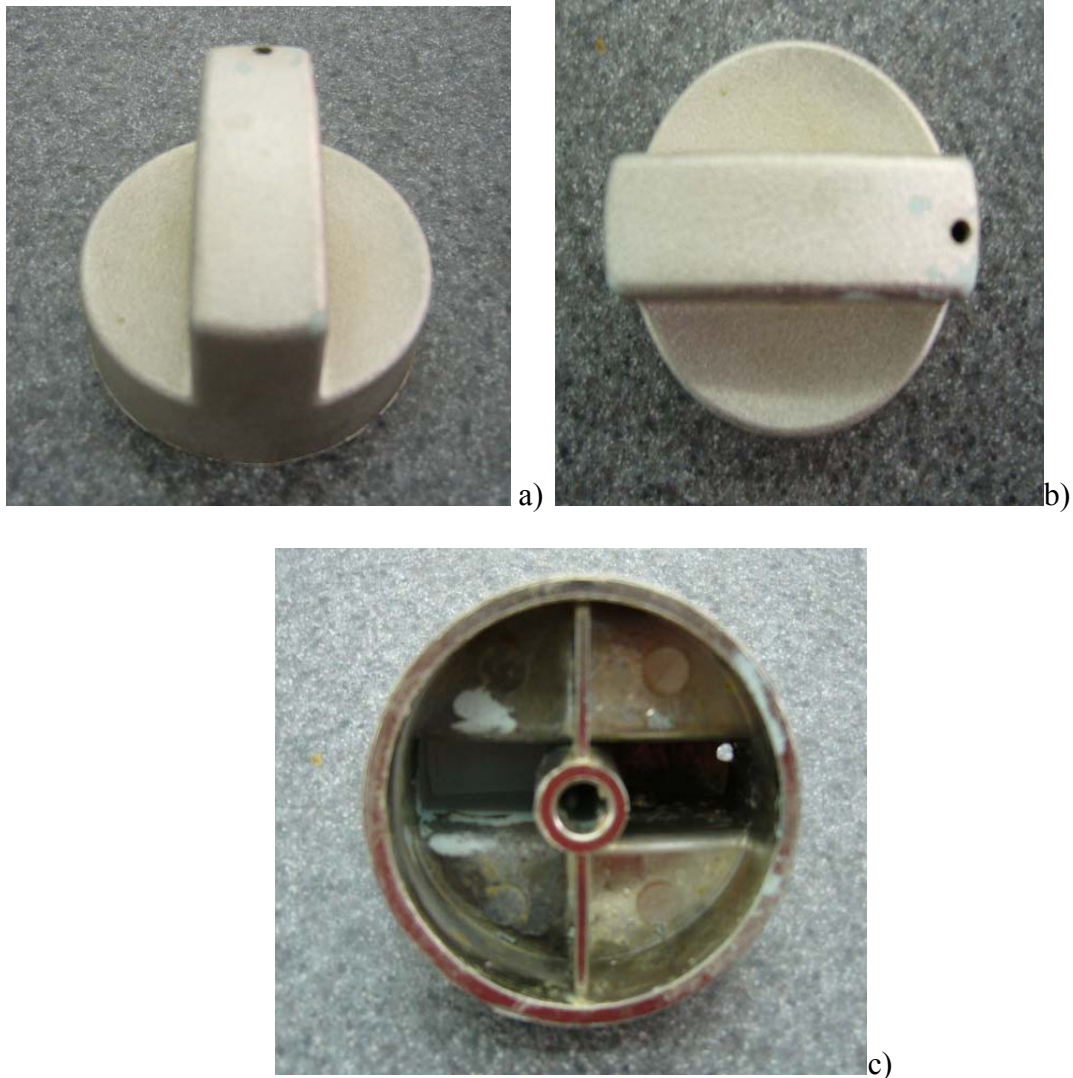
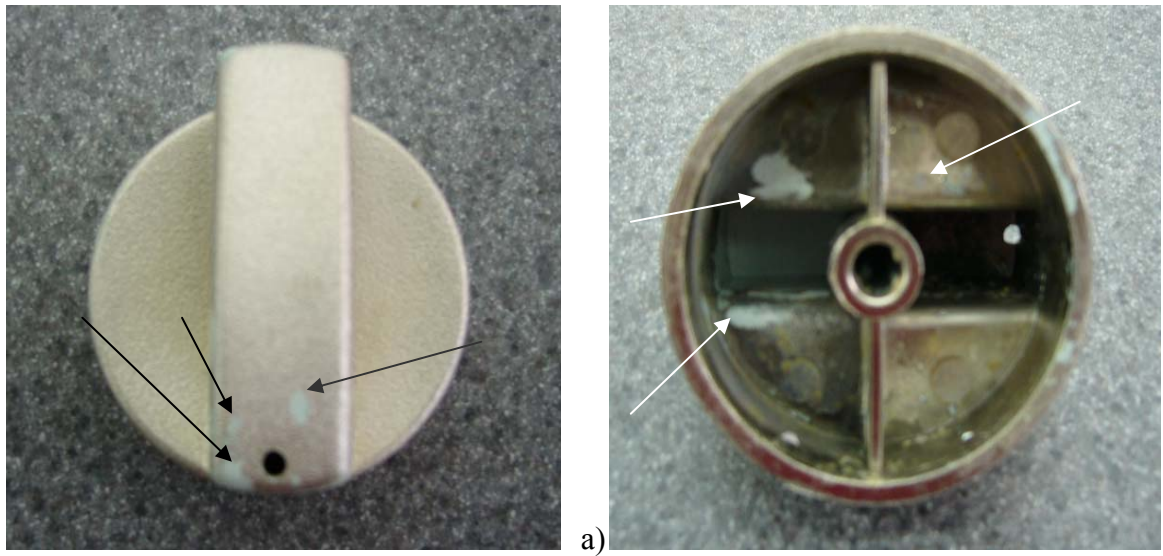


Fig. 34. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 150°C por 20 min.

En las figuras 34a) y 34b) no se aprecia ningún daño superficial, no siendo así en parte inferior de la pieza, figura c), en donde en la parte superior derecha se aprecia pequeñas burbujas producidas por el calentamiento anterior a 90°C. Es importante señalar que la tonalidad en la parte inferior de la pieza se torno más oscura a una temperatura de 150°C.

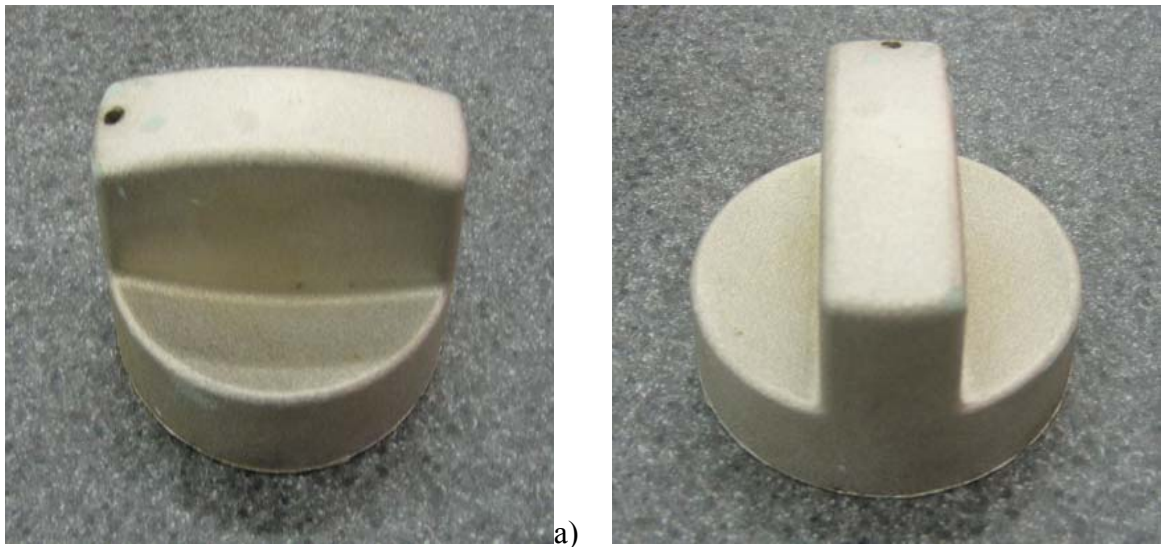


b)

Fig. 35. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 180°C por 20 min.

Observando la fig. 35 que a esta temperatura la pieza ya presenta características más visibles de deterioro después de haber pasado por las temperaturas de 90°C y 150°C respectivamente.

En la figura a) se aprecia un ligero descarapelamiento del Niquelado químico de la superficie de PBT, y en la figura b) la tonalidad oscura aumentó ligeramente al igual que el descarapelamiento.



b)



Fig 36. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 200°C por 20 min.

Como se va deduciendo el material del recubrimiento químico tiende a desprenderse conforme aumenta la temperatura. En las tres figuras se aprecia el desprendimiento de la capa de niquelado químico, al igual que un ligero aumento en la tonalidad oscura.

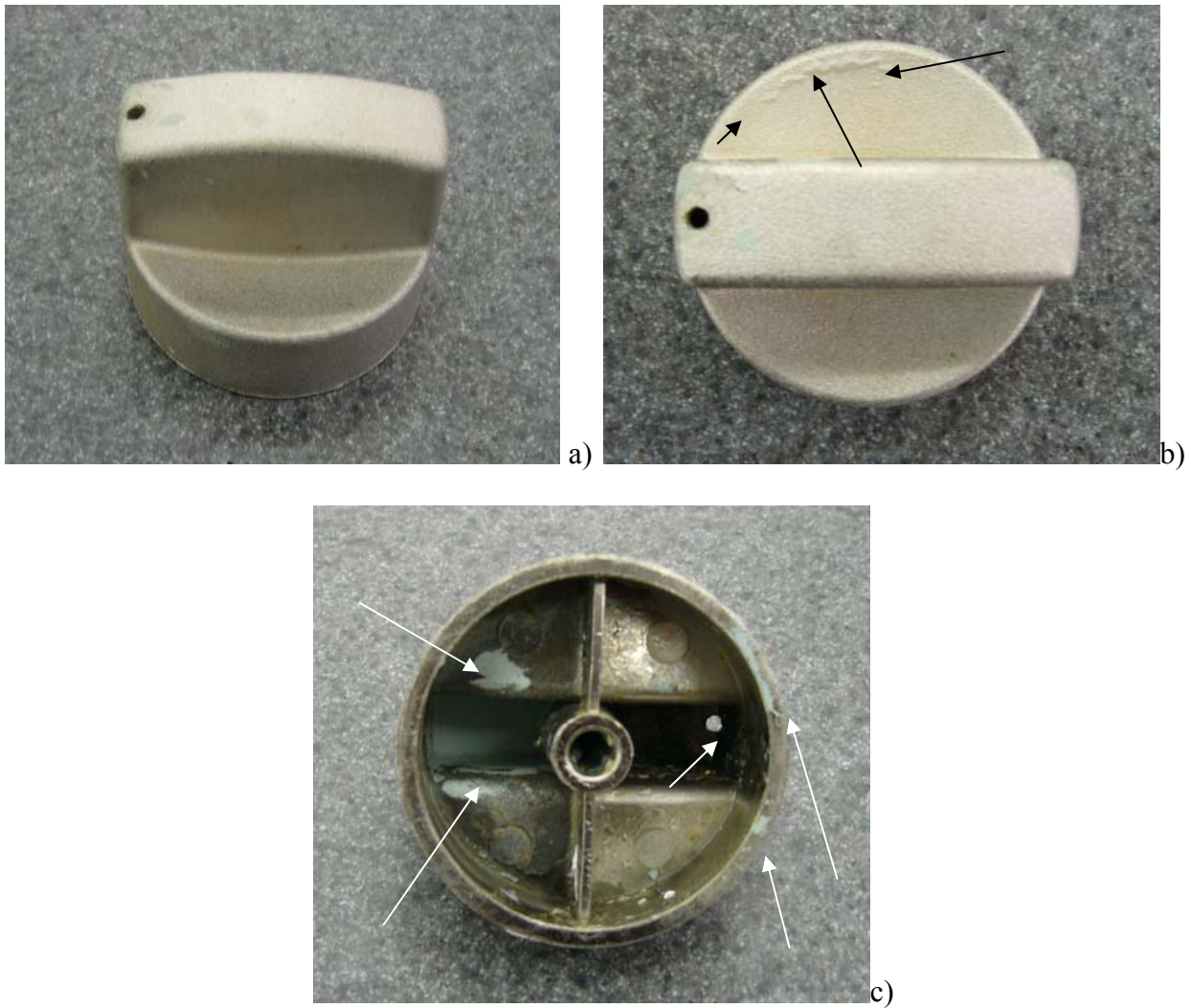


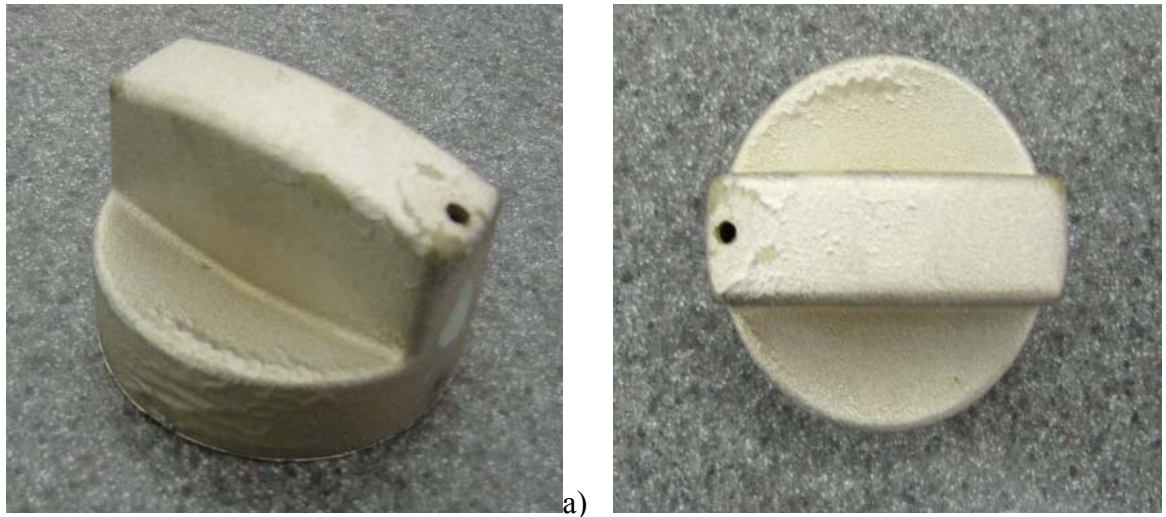
Fig. 37. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 220°C por 20 min.

En estas figuras ya se logra apreciar una inflamación de la capa metalizada en la parte superior de la pieza en específico en la figura b) en la parte superior, mientras que en la figura c) hay desprendimiento del material con la aparición de pequeñas burbujas apenas apreciables.



Fig. 38. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 230°C por 20 min.

No se aprecia variación en las tres figuras con respecto a la temperatura anterior se siguen presentando las mismas características de burbujas y desprendimiento del material del recubrimiento.



b)



Fig. 39. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 250°C por 20 min.

En la figura a) y b) es más notorio el daño a la capa del niquelado químico, ya que se presentan burbujas considerables a lo largo de la superficie, en la figura c) hay cuarteaduras del material del recubrimiento al igual que desprendimiento y pequeñas burbujas.



b)

Fig. 40. Polibutil tereftalato (PBT) expuesto a 270°C por 20 min.

A 270°C definitivamente la pieza sufre una deformación en el material polímero-metal, como se aprecia en la figura 40, además de que la capa de niquelado químico sufrió un desprendimiento sustancial, aunque en la parte inferior la capa del niquelado químico tuvo mejor adherencia al no presentar tanta deformación.

Prueba de Choque térmico

La prueba de choque térmico consistió en dos ciclos para cada temperatura de 23°C, 82.2°C y -28.8°C, por una hora.

La temperatura de 23°C es la temperatura ambiente, para la siguiente temperatura de 82.2°C, se colocó la pieza dentro de un mufla u horno a dicha temperatura por espacio de una hora, y para la temperatura de -28.8°C se colocó la pieza en una bolsa herméticamente sellada, para posteriormente ser sumergida en una solución de cuarenta por ciento de ácido nítrico con un treinta por ciento de ácido fluorhídrico y el resto de agua destilada con hielo dentro de un congelador por una hora,

Se observó el estado de las piezas respecto a un ciclo, en este, no se presentaron ninguno de las siguientes imperfecciones: ráfagas, decoloración y/o agrietamientos.

Sometidas las mismas piezas a un segundo ciclo esta presentó ráfagas (blister o ampollamiento) y pequeños agrietamientos, que de acuerdo a la norma establecida por GE, estas tuvieron longitudes de aproximadamente 5 mm, lo cual bastó para detener la prueba en este segundo ciclo, tal como se ve en la fig. 41.

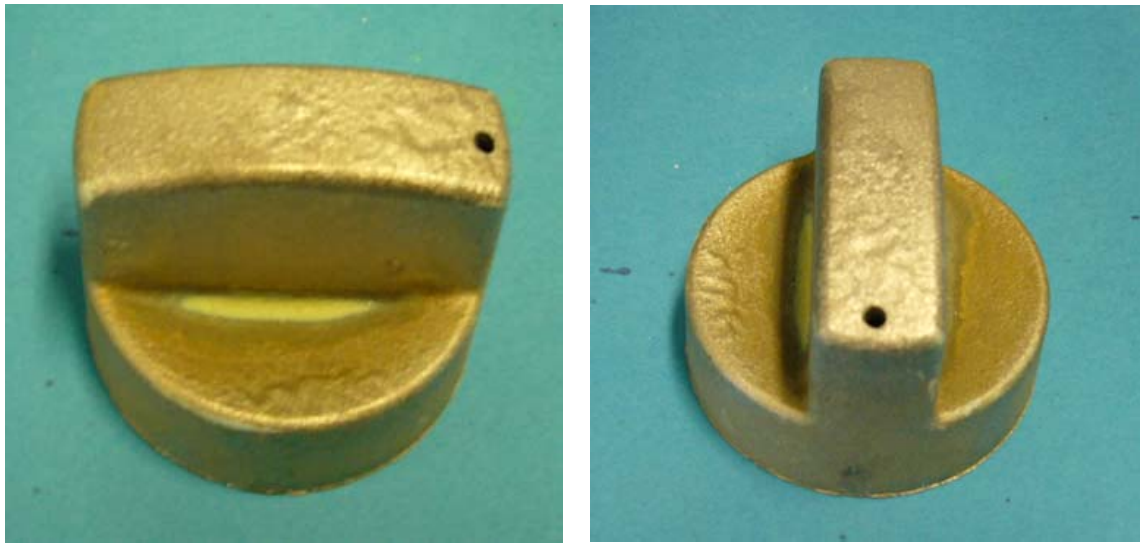


Fig. 41. Choque térmico para las muestras de PBT muestra la apariencia superficial bajo la última etapa del segundo ciclo (-28.8°C)

Espesor del recubrimiento

El espesor del recubrimiento se determinó mediante el análisis microscópico de la sección transversal de las muestras estudiadas, con un microscopio electrónico marca Philips modelo 1200. Las figuras muestran fotografías de estos espesores vistas a 500x y 1000x respectivamente. Los resultados obtenidos para el PBT en promedio son de 2 a 7 μm .

PBT

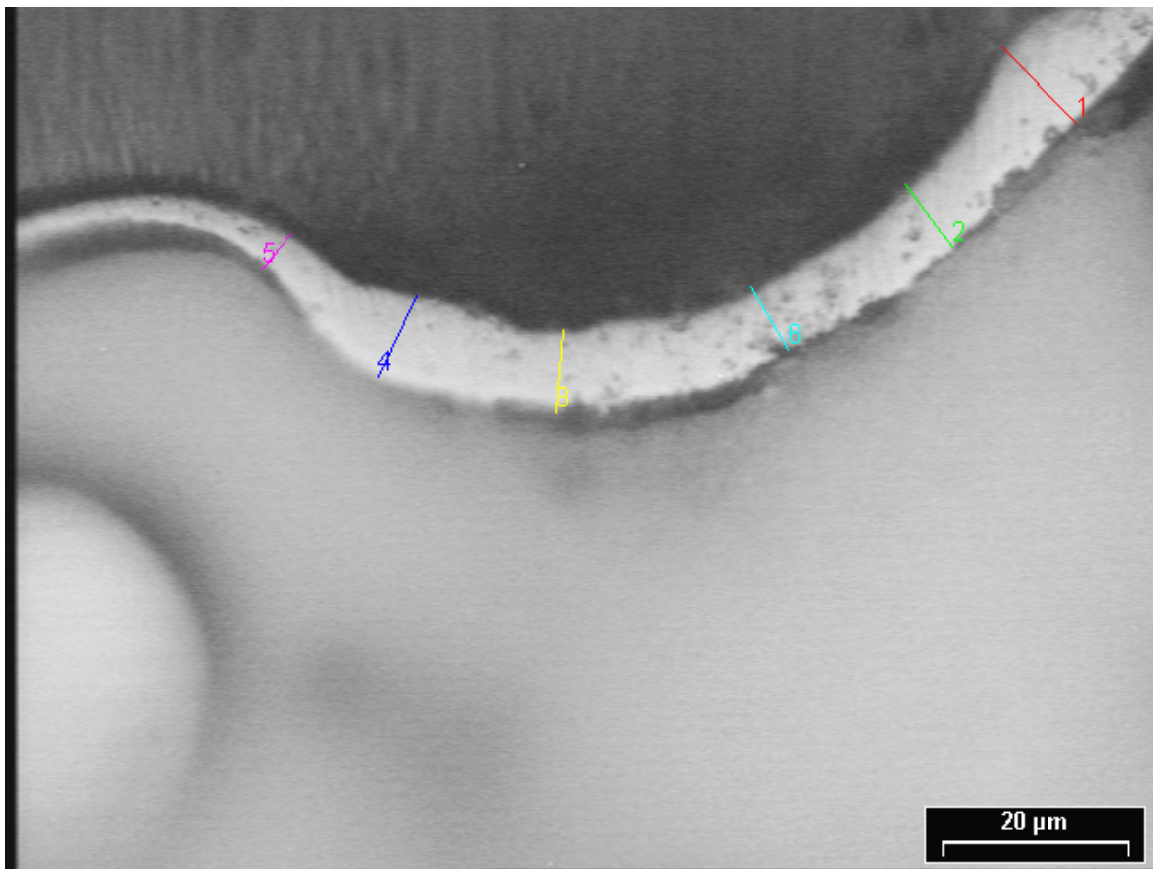


Fig. 42. Ataque de 25 minutos.

En las figuras 42 y 43 se puede verificar que el espesor de la capa es pequeño, en el intervalo mencionado; y que incluyendo el tiempo de ataque a 40 minutos, los tamaños de capa fueron similares, en ambas figuras.

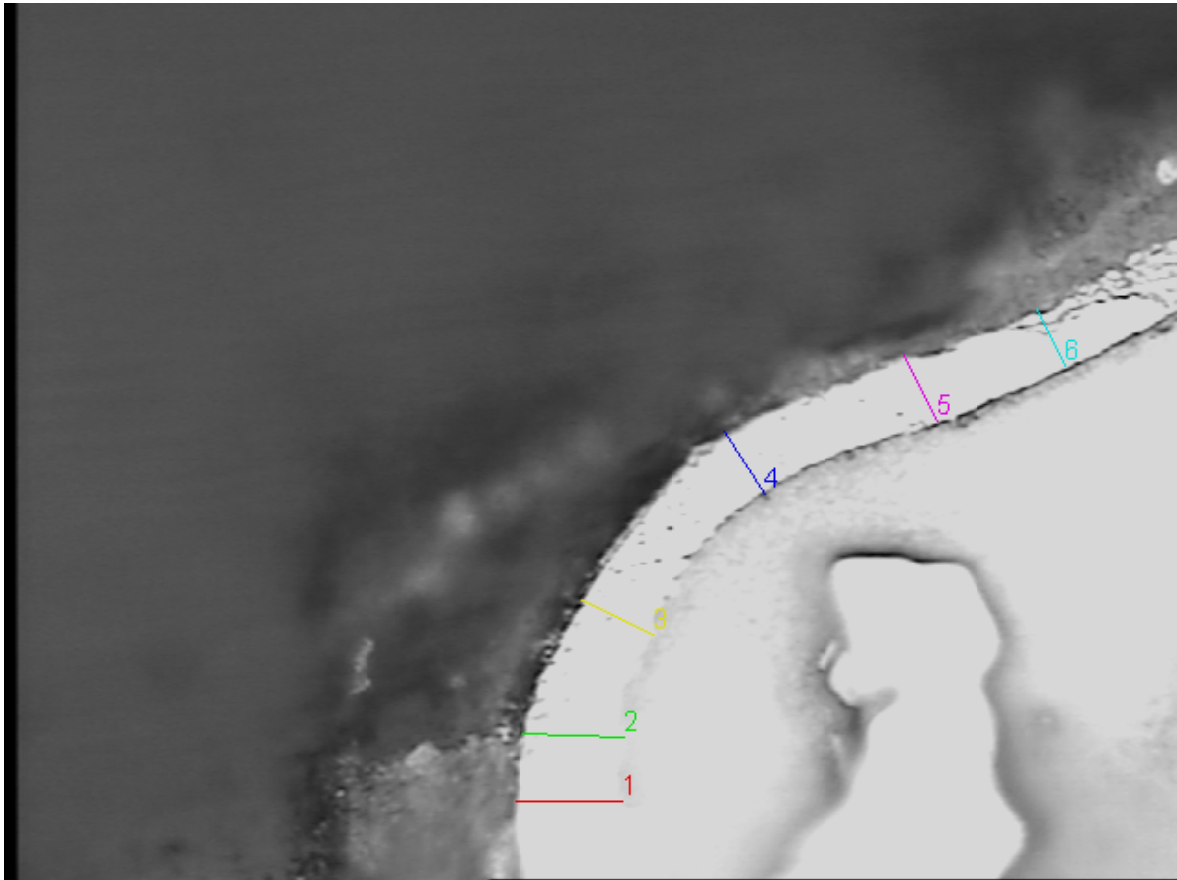


Fig. 43. Ataque de 40 minutos.

CAPÍTULO 5

Análisis de Resultados

5.1 Factores que intervienen en la adherencia

En la prueba de estabilidad térmica a 230°C la pieza comienza a deformarse por efecto de la gran diferencia de los coeficientes de expansión térmica entre el sustrato (30-100 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$) y la capa metálica de níquel (13.1 $\mu\text{m}/\text{m}\cdot^\circ\text{C}$).

En lo que respecta a la prueba de choque térmico se crean burbujas o blister en la superficie después de dos ciclos completos dadas las características de expansión térmica del PBT.

La adherencia se basa en fuerzas-enlaces Van der Waals, uniones químicas, y perfiles de anclaje, donde los enlaces químicos producen el tipo de adherencia más resistente. Estas fuerzas se desarrollan cuando el sustrato tiene grupos químicos que reaccionan con las soluciones del experimento.

Las fuerzas de Van der Waals son la base de la adherencia, ya que en esencia, un dipolo aparece si hay alguna separación entre las regiones positiva y negativa de un átomo o molécula. El enlace es el resultado de la atracción entre el extremo positivo de un dipolo y la región negativa (Fig 44). Algunos grupos químicos destacan por su capacidad para formar enlaces de Van der Waals.

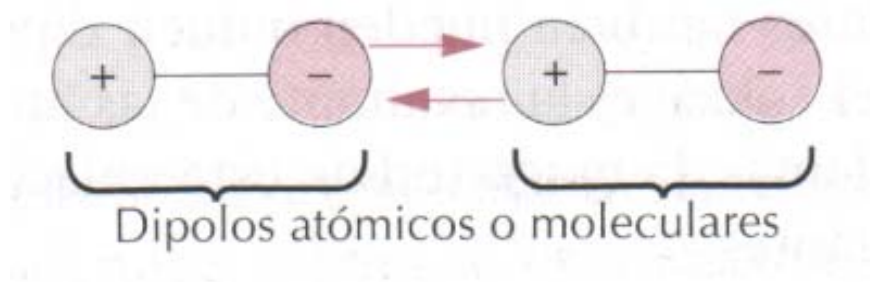


Fig. 44 Dipolos

En la tabla siguiente, se incluyen estos grupos en orden descendente de propiedades de adherencia.

Grupo	Atracción de van der Waals
Acido orgánico	Alta
Nitrilo	Alta
Amida	Alta
Oxidrilos	Intermedia
Ester	Intermedia
Acetato	Intermedia
Cloruro	Intermedia
Eter	Baja
Etileno	Baja

Tabla 8. Relación de las fuerzas de Van der Waals de algunos grupos químicos.

En general, podemos decir que las siguientes características engloban los factores que intervienen en la adherencia:

- La deshumidificación y la liberación de esfuerzos previos al proceso de metalizado son esenciales debido a que estos esfuerzos mantienen las cadenas poliméricas cerradas, lo que se ve reflejado en la no penetración primero del ataque químico, después de la activación y finalmente del niquelado químico. Este problema se corrigió con recocidos a 120°C por 20 o 30 minutos de las piezas inyectadas, estas temperaturas se establecieron después de haber hecho experimentos a mayor temperatura donde la pieza se deformaba.
- La afinidad de los reactivos químicos entre sí, además de la calidad de acción sobre el PBT.
- La tendencia de las soluciones químicas de limpiar la pieza de PBT, tener una buena formación del perfil de anclaje, neutralizar el ataque sobre la pieza, sensibilizar y activar la superficie de la pieza, para posteriormente introducir las partículas de níquel por medio del electroless.
- Tiempo y temperatura juegan un papel importante debido a que una depende de la otra, es decir, a mayor temperatura menor el tiempo de exposición de la pieza dentro de las soluciones y viceversa, obviamente hay rangos de operación para cada paso del experimento por lo que es importante mantenerse dentro de estos rangos.
- El cloruro de Paladio es el reactivo encargado de enlazar las partículas del niquelado químico con la superficie de la pieza de PBT, con ello resulta de vital importancia el paso de activación debido a su capacidad a formar puentes de enlace entre el sustrato y la capa para el metalizado.

En un principio se compararon con los datos que arroja la literatura para el metalizado de ABS, con el metalizado de PBT y se observó que difieren en un 80% ya que a pesar de utilizar los mismos elementos químicos para los pasos de metalizado, las proporciones

que mejor definían la adherencia eran bajas comparadas con el metalizado de ABS. Esto se demostró porque se esperaba que de acuerdo a la norma ASTM D-4541-95 aplicada al ABS metalizado, las cantidades de resistencia se encontraban entre 7 y 10 MPa, pero nuestros resultados solamente llegaban a 2 MPa.

Dado lo anterior, se decidió aumentar la concentración ácida de los elementos que lo constituían y, buscando en la bibliografía se añadió además la proporción correspondiente, como se menciona en la capa anterior, de ácido fluorhídrico, con la finalidad de aumentar el anclaje mecánico de la superficie del sustrato, de acuerdo a la literatura ¹⁹.

Los resultados no fueron satisfactorios, debido a que la medición de la adherencia siguió midiéndose en 2 MPa, mientras que los resultados que arroja la adherencia del ABS es de 7 a 10 MPa.

En lo que respecta a la Activación específicamente al Cloruro de Paladio se manejaron distintos porcentajes en la mezcla con el objetivo de tener un buen enlace entre la superficie de la pieza de PBT y tratar de mejorar la adherencia variando las proporciones entre 0.05g y 0.2g obteniendo resultados similares como se observa en la siguiente gráfica.

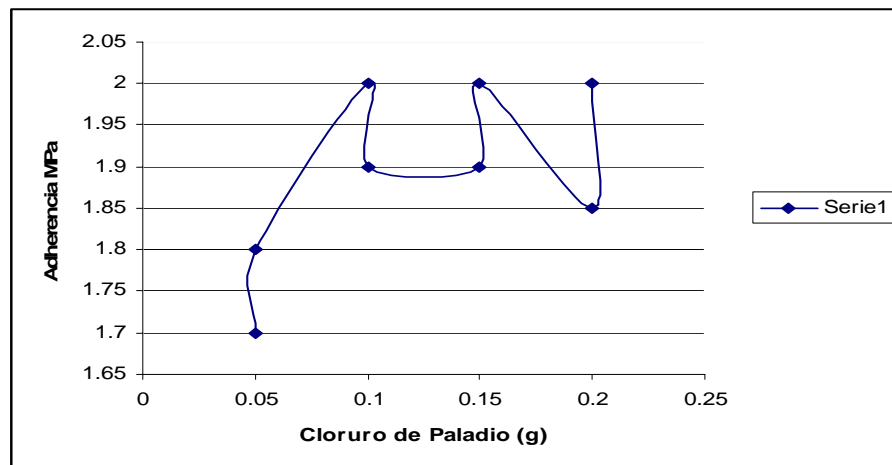


Fig. 45. Gráfica comparativa entre la cantidad de cloruro de paladio y la adherencia.

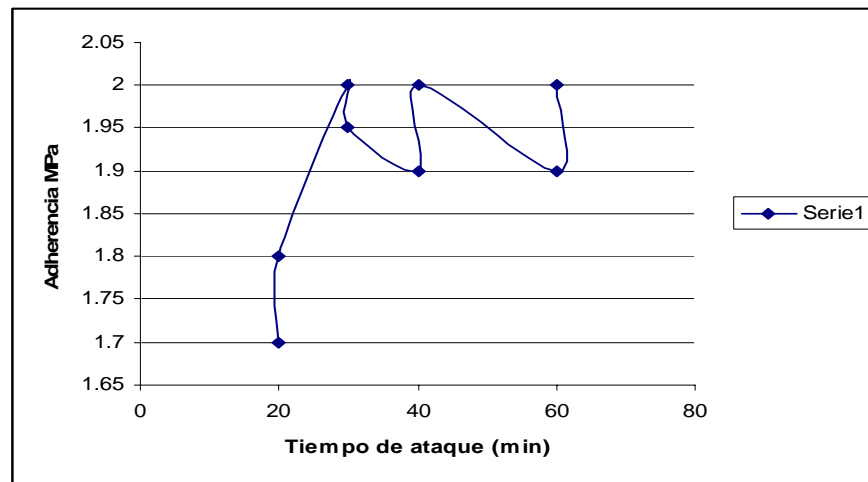


Fig. 46. Gráfica comparativa entre el tiempo de ataque y la adherencia.

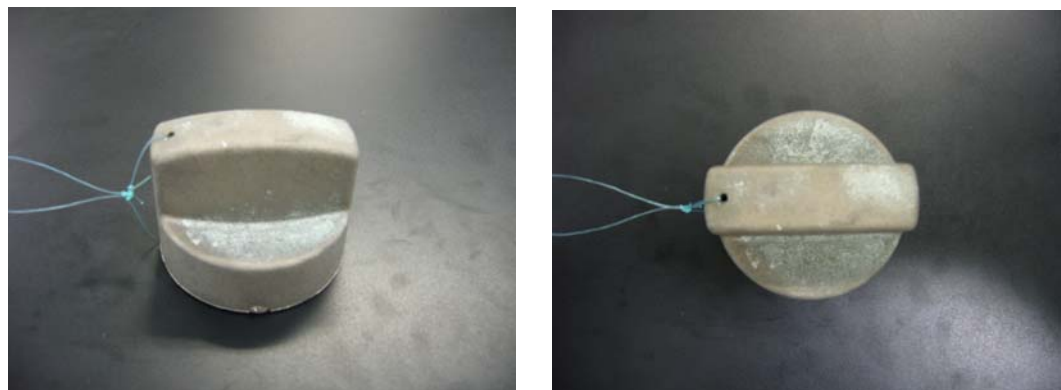


Fig. 47. Pieza de inicio en el experimento.

Como se aprecia en la figura 46 los resultados no son muy buenos, ya que varias áreas de la pieza quedaron sin níquelarse.

El siguiente paso fue ascender las temperaturas de ataque y ampliar el tiempo de sumersión de la pieza en el baño de Niquelado químico, los resultados fueron ligeramente mejores como se muestra en la figura 48.

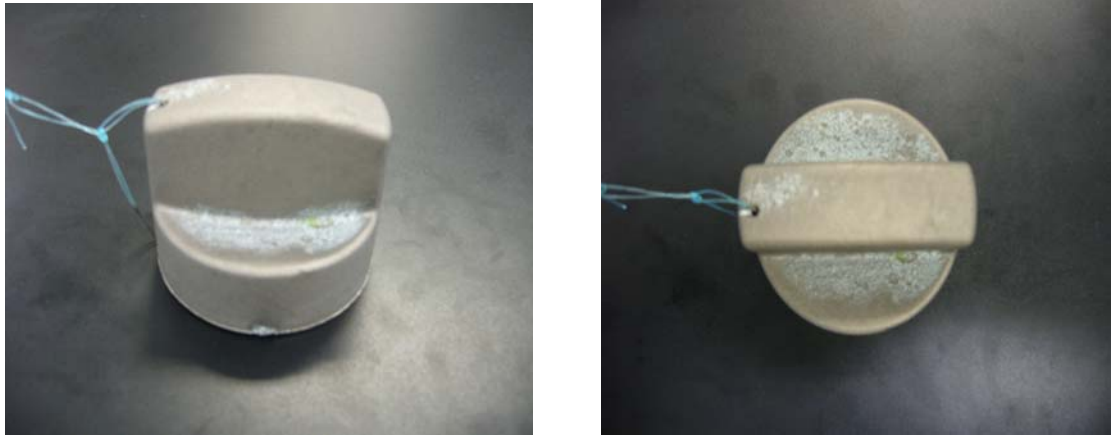


Fig. 48. Pieza sometida a variación de temperatura y tiempo.

A medida que se avanzó en este proyecto se hicieron varias modificaciones a lo que eran los pasos originales del experimento, entre estas modificaciones se optó por sumergir la pieza en un limpiador ultrasónico para eliminar de mejor manera las impurezas que pudieran presentarse.

El *Ataque* se modificó para que este fuera más agresivo en la superficie de la pieza con el objeto de eliminar las partículas de caucho, además se amplió sustancialmente el tiempo de inmersión de la pieza de PBT al igual que se incrementó la temperatura hasta superar el rango permitido por 5°C.

El pH tuvo su control pertinente en el paso de sensibilización pero una vez que se establecieron parámetros repetitivos, la observación del pH fue esporádica manteniéndose en 2.

Para el niquelado se controlaba el pH en 4.8, donde el sustrato tenía un crecimiento de capa más acelerado que con un pH de 3.5.

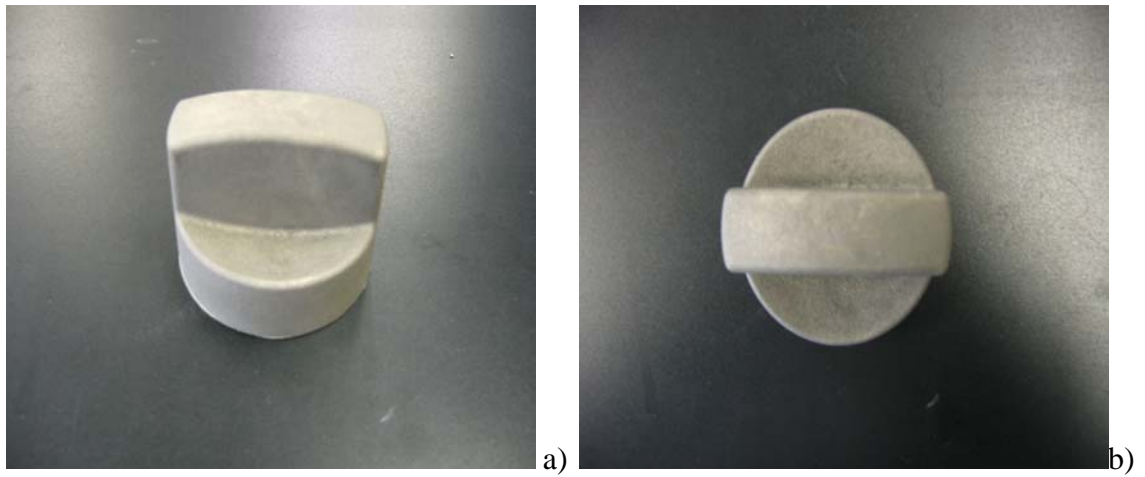


Fig. 49. Capa homogénea en la superficie. Pieza I.

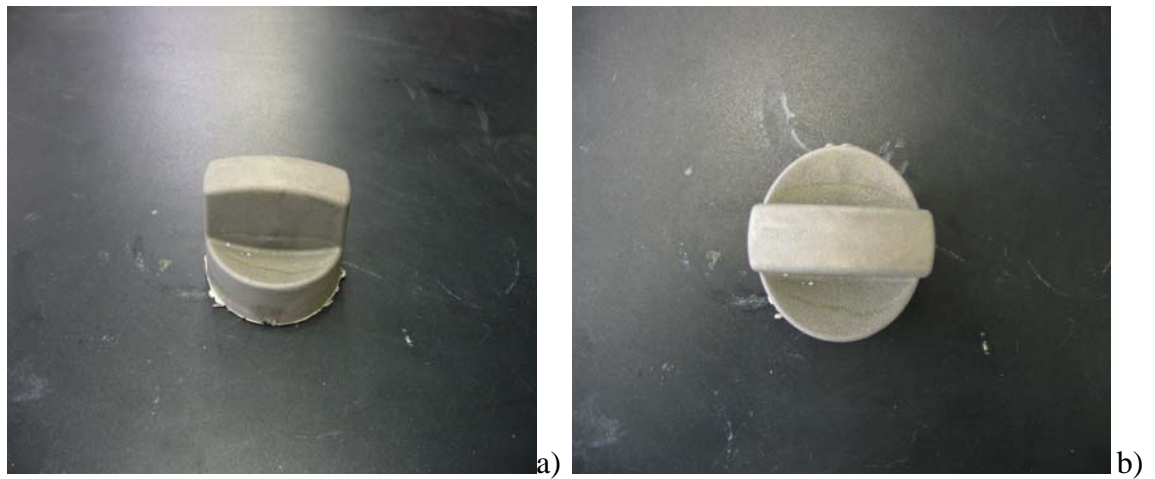


Fig. 50. Capa homogénea en la superficie. Pieza II.

CAPÍTULO 6

Conclusiones

El objetivo de obtener una pieza de PBT metalizada de manera homogénea se cumplió mediante la experimentación, en donde, se controló el tiempo y temperatura de inmersión en cada paso del experimento, la importancia de controlar estas dos variables es hacer que el material se haya podido adaptar a las condiciones requeridas por el recubrimiento autocatalítico, que era la parte más difícil de este proyecto debido a que no hay antecedentes de un metalizado para el PBT. Las condiciones requeridas para el metalizado o bien el recubrimiento autocatalítico, después de la limpieza de la pieza de PBT, era aumentar el perfil de anclaje del material base y crear puentes de enlace, lo que se logró mediante la experimentación continua de distintas soluciones ácidas, al final la solución de ataque es la presentada en el punto 4.3 de este proyecto de tesis. Se cree que lo anterior es posible al aumentar el perfil de anclaje, creando huecos en donde se depositan posteriormente las partículas de níquel aunque, previo a esto también se sabe que con los pasos de sensibilización y activación se crean enlaces de Van der Waals o enlace secundario, con el cloruro de paladio como se vio en la literatura, aunque este es de alto costo.

Debido a que los parámetros de adherencia no estaban establecidos en la literatura, se hace una comparación cuantitativa con los resultados de adherencia del ABS observándose muy debajo de estos ya que el ABS se ayuda de la eliminación de caucho para mejorar la adherencia.

Se estableció una metodología propia para el metalizado químico del PBT comprobándola con varios esquemas de repetitividad.

La estabilidad térmica es buena ya que la pieza no presentó deformaciones ni defectos en la superficie si no hasta más de 200°C.

Los costos a nivel laboratorio resultaron ser relativamente elevados debido a que la mayoría de reactivos utilizados no fueron de tipo industrial, además de que por tratarse de una investigación hubo que adaptarse a los medios con lo que se contaban para llevar al cabo este proyecto de tesis.

Trabajos a futuro.

- Preparar las piezas recubiertas por inmersión autocatalítica a manera de estudiar el crecimiento de espesor de la capa.
- Realizar estudios de adherencia mediante las variaciones en los pasos de sensibilización y activación, además de buscar un estabilizador adecuado para mantener activos los puentes de enlace.

Realizar pruebas térmicas después de asegurar el mejoramiento de la adherenc

1. Bibliografía

¹ Klaus Stoeckhert. “ Tratamiento de las superficies de plástico”. Ed. Gustavo Gili S.A. Barcelona 1977.

² 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.

³ Suchentrunk, Richard. Metallizing of Plastics – A Handbook of theory and practice. Ohio: ASM International.

⁴ The Canning Handbook on Electroplating. Wm Canning Ltd., (1978).

⁵ Soto Irineo, G.; Desarrollo y caracterización físico-química y dieléctrica de nanocompuestos basados en resina vinil ester, montmorillonatos y silica. 2006.

⁶ Hans-Georg, Elias.; An Introduction to Plastics.

⁷ Obtenido del catálogo de plásticos de GE. Ubicado en: <http://www.geplastics.com/>

⁸ Instituto Mexicano del Plástico Industrial. *Enciclopedia del plástico*. Tomo 1. Ed. Centro Empresarial del plástico. Pág. 9.

⁹ Harper, Charles. Manual de Plásticos, volumen 1. Ed. Mc Graw-Hill. Pág 1.

¹⁰ Callister D. William Jr. “Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales” Tomo 2. Edit. Reverté.

¹¹ Instituto Mexicano del Plástico Industrial. *Enciclopedia del plástico*. Tomo 3. Ed. Centro Empresarial del plástico. Pág. 23.

¹² A. Brenner, G:E: Ridell, J. Res. Natl. Bur. Stand. 27 (1946) 31.

- ¹³ S.L. Chow, *Electrochem. Soc.* 119 (1972) 1614.
- ¹⁴ Liu, W. L.; Hsieh, S.H. Temperature and pH dependence of the electroless Ni-P deposition on silicon. *Thin solid films.* Enero 2006.
- ¹⁵ Lowenheim, A. Frederick. *Modern Electroplating.* Tercera edición. Wiley-Interscience. 1974.
- ¹⁶ ACERCAR. *Galvanotécnica. Unidad de Asistencia para la pequeña y mediana industria.* Cáp. 2 Descripción del proceso.
- ¹⁷ De Bruyn, K.; Van Stappen, M.; Study of pretreatment methods for vacuum metallization of plastics, *Surface & Coating Technology* pag, 163-164. Año 2003
- ¹⁸ Wiley, John. *Modern Electroplating.* Tercera edición. Wiley-Interscience Publication. Cáp 12, Nickel.
- ¹⁹ *Engineering Polymers Part and mold design. Thermoplastics.* Bayer.
- ²⁰ Instituto Mexicano del Plástico Industrial. *Enciclopedia del plástico tomo 2.* Ed. Centro Empresarial del Plástico. Cáp 15.
- ²¹ Griehl, Stefan; Müller, Tobias; Winkler, Rolf. Thick metallization-layers on polymers through vacuum-technology. *CREVAC – Creative Vakuumbeschichtung GmbH. Surface & Coatings Technology.*
- ²² Smith, William. *Fundamentos de la ciencia e ingeniería de Materiales.* 4 edición. Ed. Mc Graw-Hill. Cáp 10.
- ²³ Matsubara, H; Yonekawa, T; Ishino, Y. The observation of the nucleation and growth of electrolessly plated nickel deposited from different bath pH by TEM and QCM (Quartz crystal microbalance) method, pag 402-407. *Electrochemical act.* 19 de mayo de 2006.

²⁴ 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.

²⁵ Domenech. E., Drago. V., De Lima J.C., Borges. N. G. Electroless plating of nickel-phosphorous on surface-modified poly(ethylene terephthalate) films. Applied surface science. Mayo 2006.