



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA
DE MEXICO

U. N. A. M.
FACULTAD DE ESTUDIOS
SUPERIORES CUAUTITLAN
FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES
CUAUTITLAN



DEPARTAMENTO DE
EXAMENES PROFESIONALES

"DEPOSITOS ELECTROLITICOS SOBRE
PLASTICOS"

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:
INGENIERO QUIMICO
P R E S E N T A :
TLAPALAMATL GARCIA FCO. JAVIER

ASESOR: Q. CELESTINO SILVA ESCALONA



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: ILAPALAMATE GARCIA

ECO. JAVIERA

FECHA: 23/MAYO/2005

FIRMA: 



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUAUTITLAN
UNIDAD DE LA ADMINISTRACION ESCOLAR
DEPARTAMENTO DE EXAMENES PROFESIONALES

ASUNTO: VOTOS APROBATORIOS

DR. JUAN ANTONIO MONTARAZ CRESPO
DIRECTOR DE LA FES CUAUTITLAN
P R E S E N T E

ATN: Q. Ma. del Carmen García Mijares
Jefe del Departamento de Exámenes
Profesionales de la FES Cuautitlán

Con base en el art. 28 del Reglamento General de Exámenes, nos permitimos comunicar a usted que revisamos la TESIS:

"Depósitos electrolíticos sobre plásticos".

que presenta el pasante: Francisco Javier Tlapalamatl García
con número de cuenta: 9139627-1 para obtener el título de:
Ingeniero Químico

Considerando que dicho trabajo reúne los requisitos necesarios para ser discutido en el EXAMEN PROFESIONAL correspondiente, otorgamos nuestro VOTO APROBATORIO.

ATENTAMENTE

"POR MI RAZA HABLARA EL ESPIRITU"

Cuautitlán Izcalli, Méx. a 4 de Abril del 2005

PRESIDENTE	<u>IQ. Ariel Bautista Salgado</u>	
VOCAL	<u>Dr. Adolfo Obaya Valdivia</u>	
SECRETARIO	<u>Q. Celestino Silva Escalona</u>	
PRIMER SUPLENTE	<u>MC. Ricardo Paramont Hernández García</u>	
SEGUNDO SUPLENTE	<u>IQI. Celina Elena Urrutia Vargas</u>	

DEDICATORIAS.

A DIOS.

Por concederme el privilegio de existir, darme la salud y fuerza para afrontar y disfrutar todas esas enseñanzas que da la vida.

Gracias.

A MI PADRE Y MI MADRE.

Porque son el mejor ejemplo en mi vida, por su incansable espíritu de lucha, de responsabilidad y valentía que me alientan e impulsan para ser mejor. Gracias por sus consejos, por su esfuerzo, por su apoyo y palabras de aliento que hicieron posible llegar a alcanzar y disfrutar este momento. Los quiero y llevaré siempre en mi corazón.

A MIS HERMANOS.

Porque tener el mismo anhelo y deseo de superación. Por su compañía, apoyo y ayuda a lo largo de mi vida.

Gracias.

A MI COMPAÑERA.

Por compartir conmigo el mismo sueño y el mejor de los sentimientos, por lo trascendental que eres para mi vida, por tu comprensión, por tu apoyo incondicional. Por todo. Gracias mi amor.

Te amo

A TODA MI FAMILIA Y AMIGOS.

Porque son la gente que estimo, aprecio y con la que comparto las mejores alegrías en mi vida.

AGRADECIMIENTOS.

A MI TUTOR.

Por su invaluable colaboración, tiempo y disposición en todo momento para la realización de este trabajo y principalmente por su amistad y enseñanzas a lo largo de mi carrera profesional.

A LOS MIEMBROS DEL JURADO.

Por su disposición y aportaciones en la revisión de este trabajo.

A ING. MIGUEL MARMOLEJO.

Por sus comentarios y valiosa ayuda que contribuyeron a facilitar la elaboración de este trabajo.

A LA FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES CUANTILLÁN

Por brindarme la oportunidad de formarme como profesional y hacerme sentir orgulloso de ser Universitario.

INDICE.

OBJETIVOS	i
INTRODUCCIÓN	ii
CAPITULO 1 GENERALIDADES DE LOS PLÁSTICOS	1
1.1 Historia de los plásticos.	1
1.2 Definición de plástico.	2
1.3 Clasificación de los plásticos.	3
1.4 Obtención de los plásticos.	5
1.5 Tipos de plásticos utilizados en la aplicación de recubrimientos metálicos.	7
1.5.1 Plásticos de estándar.	7
1.5.2 Plásticos Ingeniería.	7
1.5.3 Plásticos conductores.	9
1.6 Procesamiento de los materiales plásticos.	11
1.7 Selección de los materiales plásticos para la aplicación de un recubrimiento metálico.	14
CAPITULO 2 DEPOSITOS METALICOS SOBRE PLÁSTICOS	16
2.1 Antecedentes de depósitos metálicos sobre plásticos.	16
2.2 Concepto de plateado sobre un plástico.	17
2.3 Adhesión entre plásticos y metales.	17
2.3.1 Teorías de adhesión.	19
2.4 Tipos de recubrimientos metálicos.	23
2.5 Aplicación de los plásticos con recubrimientos metálicos.	30
CAPITULO 3 ELECTRODEPOSICIÓN	34
3.1 Definición de electrodeposición.	34
3.2 Fundamento teórico.	34

3.2.1 Electroquímica	34
3.2.2 Soluciones electrolíticas	35
3.2.3 Electrólisis	35
3.2.4 Electroodos	36
3.2.5 Celda electrolítica	37
3.2.6 Leyes de Faraday	37
3.3 Etapas para llevar a cabo recubrimientos metálicos sobre plásticos	39
3.3.1 Pre tratamiento de la pieza plástica	39
3.3.1.1 Limpieza	39
3.3.1.2 Grabado	40
3.3.1.3 Neutralizado	42
3.3.1.4 Sensibilizado	42
3.3.2 Catalizado	43
3.3.2.1 Activado de la pieza	43
3.3.2.2 Acelerado	45
3.3.3 Deposito metálico "Electroless"	45
3.3.4 Electrodeposición	49
3.3.5 Secado	51
3.4 Secuencia de las capas metálicas aplicadas sobre los materiales plásticos en el proceso de electrodeposición	51
3.5 Generalidades del proceso de electrodeposición	53
3.5.1 Selección de las etapas y procesos convenientes para el recubrimiento metálico de un material plástico	53
3.5.2 Procesos de electrodeposición	54
3.5.3 Equipo utilizado en el proceso de electrodeposición	59
3.5.4 Consideraciones ambientales en el proceso de electrodeposición	60
3.5.5 Ventajas del proceso de electrodeposición y de materiales plásticos recubiertos	61

CAPITULO 4 DEPOSITOS DE CROMO EN PLÁSTICOS.	62
4.1 Cromado del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS).	62
4.2 Cromado de Policarbonato (PC).	70
4.3 Cromado de Polipropileno (PP).	74
4.4 Cromado de Poliamidas (PA).	77
4.5 Cromado de Poliéterimidas (PEI).	82
4.6 Cromado de otros plásticos.	86
4.7 Tiempo para recubrir una superficie plástica con cromo.	87
CAPITULO 5 CONTROL DE CALIDAD EN LOS RECUBRIMIENTOS METALICOS SOBRE PLÁSTICOS POR ELECTRODEPOSICIÓN.	89
5.1 Calidad.	89
5.2 Sistema de calidad.	90
5.3 Normas aplicadas a los recubrimientos metálicos sobre plásticos.	92
CONCLUSIONES.	96
APÉNDICE.	98
BIBLIOGRAFÍA.	102

OBJETIVOS.

OBJETIVOS GENERALES.

- Presentar un panorama general sobre los recubrimientos electrolíticos en materiales plásticos.

- Mostrar los materiales plásticos con recubrimientos metálicos, como materiales alternativos para la sustitución de metales e innovación de nuevos productos.

- Mencionar los distintos procesos de electrodeposición que pueden ser utilizados actualmente para recubrir superficies plásticas.

- Proporcionar con la elaboración de este trabajo, la información necesaria para utilizarse como medio de consulta acerca del tema de electrodeposición sobre materiales plásticos.

OBJETIVO PARTICULAR.

- Explicar algunos procesos de electrodeposición para llevar a cabo recubrimientos de cromo sobre materiales plásticos, debido a que es el recubrimiento metálico de mayor aplicación comercial.

INTRODUCCIÓN.

El constante desarrollo e investigación en la búsqueda de nuevas propiedades de los materiales plásticos ha contribuido a la elaboración de nuevas resinas plásticas que se utilizan en un mayor rango de aplicación. Cada día son más los productos que se fabrican con materiales plásticos y que poco a poco van desplazando a los materiales tradicionales como son el metal, la madera, cerámica, etc...

Un ejemplo del uso de los materiales plásticos es el recubrimiento metálico sobre este tipo de superficies para su aplicación en diferentes sectores industriales.

Los plásticos se recubren por distintos métodos algunos de los cuales son de desarrollo reciente y los tradicionales, pero con mejoras significativas para una mejor eficiencia de sus procesos. El primer método utilizado para la aplicación de recubrimientos metálicos es el método electrolítico un proceso químico que consiste en la descomposición de sustancias químicas conductoras de la corriente eléctrica.

Los procesos electroquímicos que inicialmente eran aplicados a metales fueron posteriormente modificados y adaptados para recubrir materiales plásticos, esto con la finalidad de sustituir el uso de metales en estos procesos. Los procesos electroquímicos en la actualidad siguen siendo de los procesos más utilizados en el mundo para recubrir materiales plásticos, esto debido a la versatilidad del proceso y a su costo relativamente más económico para grandes volúmenes de producción.

En nuestro país se lleva a cabo el recubrimiento de materiales plástico en menor escala comparada con otros países del mundo pero su crecimiento a aumentado sensiblemente en los últimos años esto debido a que nuestro país cuenta con la infraestructura necesaria que a hecho posible la instalación actual de nuevas compañías dedicadas a este ramo industrial y a las necesidades crecientes del mercado nacional.

Así, la realización de este trabajo tendrá el propósito de introducir de manera general al tema de recubrimiento de materiales plásticos por electrodeposición, comprendiendo con ello algunos de los aspectos que rodean a dichos procesos electrolíticos y sirviendo como marco de referencia para un estudio más particular.

En el Capítulo 1 se abordan distintos aspectos de los materiales plásticos; su desarrollo y evolución a través del tiempo, sus propiedades y características, así como algunos de los métodos para su procesamiento; todo con la finalidad de tener un conocimiento básico de los materiales plásticos que podrían ser utilizados para la aplicación de un depósito metálico.

En el Capítulo 2 se trata básicamente de presentar algunas de las teorías que tratan de explicar los fenómenos de adherencia entre un material plástico y metálico, además de las características de los distintos tipos de recubrimientos metálicos que pueden ser aplicados electrolíticamente.

En el Capítulo 3 se da el fundamento teórico sobre el tema de electrodeposición y se detallan las etapas para llevar a cabo electrolíticamente un depósito metálico sobre un material plástico.

El Capítulo 4 trata particularmente del modo para llevar a cabo el recubrimiento metálico de cromo sobre algunos de los plásticos que son convenientes para estos propósitos, debido al hecho antes mencionado de sustituir cada día más el uso de piezas metálicas recubiertas por esta clase de materiales plásticos y a que los recubrimientos metálicos de cromo son uno de los de mayor aplicación comercial.

Finalmente en el Capítulo 5 se mencionan algunos conceptos y características que tienen que ver con la calidad en los recubrimientos metálicos sobre plásticos, así como algunas de las normas que pueden ser utilizadas para garantizar la funcionalidad del producto final.

Con todo esto se puede ver que la Ingeniería Química también podrá involucrarse en este sector industrial gracias a su amplio campo de aplicación, ya que teniendo el propósito del diseño, manejo, optimización y administración de procesos, el sector de los recubrimientos metálicos sobre materiales plásticos no será la excepción.

CAPITULO I GENERALIDADES DE LOS PLÁSTICOS.

1.1 Historia de los plásticos. ^[21, 28]

El desarrollo de los plásticos se inició en 1860, cuando el fabricante estadounidense de bolas de billar Phelan and Collander ofreció una recompensa de 10,000 dólares a quien consiguiera un sustituto aceptable del marfil natural. Una de las personas que optaron al premio fue el inventor estadounidense Wesley Hyatt, quien desarrolló un método de procesamiento a presión de la piroxilina, un nitrato de celulosa de baja nitración tratado previamente con alcanfor y una cantidad mínima de disolvente de alcohol.

Si bien Hyatt no ganó el premio, su producto patentado con el nombre de celuloide, se utilizó para fabricar diferentes objetos, desde placas dentales hasta cuellos de camisa. El celuloide tuvo un notable éxito comercial a pesar de ser inflamable y de su deterioro al exponerlo a la luz.

Durante las décadas siguientes aparecieron de forma gradual más tipos de plásticos. Se descubrieron los primeros plásticos totalmente sintéticos: un grupo de resinas desarrollado hacia 1906 por el químico estadounidense de origen belga Leo Hendrik Baekeland, y comercializado con el nombre de Baquelita. Entre los productos desarrollados durante este periodo están los plásticos naturales alterados, como el rayón, fabricado a partir de productos de celulosa.

En 1920, se produjo un acontecimiento que marcaría la pauta en el desarrollo de materiales plásticos. El químico alemán Hermann Staudinger aventuró que éstos se componían en realidad de moléculas gigantes. Los esfuerzos dedicados a probar esta afirmación iniciaron numerosas investigaciones científicas que produjeron enormes avances en esta parte de la química.

En las décadas de 1920 y 1930 apareció un buen número de nuevos productos, como el Etanoato de celulosa (llamado originalmente acetato de celulosa), utilizado en el moldeo de resinas y fibras; el cloruro de polivinilo (PVC), empleado en tuberías y recubrimientos de vinilo, y la resina acrílica, desarrollada como un pegamento para vidrio laminado.

Uno de los plásticos más populares desarrollados durante este periodo es el metacrilato de metilo polimerizado, que se comercializó en Gran Bretaña con el nombre de Perspex y como Lucite en Estados Unidos, y que se conoce en español como plexiglás. Este material tiene unas propiedades ópticas excelentes; puede utilizarse para gafas, lentes o en el alumbrado público o publicitario.

Las resinas de poliestireno comercializadas alrededor de 1937, se caracterizan por su alta resistencia a la alteración química y mecánica a bajas temperaturas y por su muy limitada absorción de agua. Estas propiedades hacen del poliestireno un material adecuado para aislamientos y accesorios utilizados a bajas temperaturas, como en instalaciones de refrigeración y en aeronaves destinadas a los vuelos a gran altura.

El politetrafluoretileno (PTFE) sintetizado por primera vez en 1938, se comercializó con el nombre de Teflón en 1950. Otro descubrimiento fundamental en la década de 1930 fue la síntesis del Nylon, el primer plástico de Ingeniería de alto rendimiento.

Durante la II Guerra Mundial, tanto los aliados como las fuerzas del Eje sufrieron reducciones en sus suministros de materias primas. La industria de los plásticos demostró ser una fuente inagotable de sustitutos aceptables. Alemania, por ejemplo, que perdió sus fuentes naturales de látex, inició un gran programa que llevó al desarrollo de un caucho sintético utilizable. La entrada de Japón en el conflicto mundial cortó los suministros de caucho natural, seda y muchos metales asiáticos a Estados Unidos. La respuesta estadounidense fue la intensificación del desarrollo y la producción de plásticos. El nylon se convirtió en una de las fuentes principales de fibras textiles, los poliésteres se utilizaron en la fabricación de blindajes y otros materiales bélicos, y se produjeron en grandes cantidades varios tipos de caucho sintético.

Durante los años de la posguerra se mantuvo el elevado ritmo de los descubrimientos y desarrollos de la industria de los plásticos. Tuvieron especial interés los avances en plásticos técnicos, como los policarbonatos, los acetatos y las poliamidas. Se utilizaron otros materiales sintéticos en lugar de los metales en componentes para maquinaria, cascos de seguridad, aparatos sometidos a altas temperaturas y muchos otros productos empleados en lugares con condiciones ambientales extremas. En 1953, el químico alemán Karl Ziegler desarrolló el polietileno, y en 1954 el italiano Giulio Natta desarrolló el polipropileno, que son dos de los plásticos más utilizados en la actualidad. En 1963, estos dos científicos compartieron el Premio Nobel de Química por sus estudios acerca de los polímeros.

El último premio Nobel para las contribuciones en química del polímero fue dado a Paul J. Flory de Stanford en 1974. Flory realizó investigaciones experimentales de la química física de macromoléculas, pero su trabajo también conducido a los polímeros importantes tales como nylon y el caucho sintetizado.

1.2 Definición de Plástico. ^[20, 22, 26]

Plástico es el nombre general que reciben los polímeros sintéticos. Plástico (del griego *plastikos*, que se traduce como moldeable).

Un polímero (del griego *poly*, muchos; *meros*, parte, segmento) es una sustancia que se constituyen a partir de la unión de un gran número de pequeñas moléculas, llamadas monómeros, que se repiten aproximadamente entre 200 y 10,000 veces, formando una macromolécula en una cadena a través de enlaces. La repetición de unidades de monómero puede presentarse en forma lineal, ramificada o entrecruzada, para formar redes tridimensionales, por ello los plásticos, químicamente, son llamados polímeros.

Existen polímeros naturales de gran significación comercial como el algodón, formado por fibras de celulosas. La celulosa se encuentra en la madera y en los tallos de muchas plantas, y se emplean para hacer telas y papel. La seda es otro polímero natural muy apreciado y es una poliamida semejante al nylon. El hule obtenido de algunos árboles y arbustos, y la lana proteína del pelo de las ovejas, son también polímeros naturales importantes.

Sin embargo, la mayor parte de los polímeros que usamos en nuestra vida diaria son materiales sintéticos con propiedades y aplicaciones variadas.

Los polímeros consisten en mezclas de moléculas de distintas longitudes de cadena y por ello se habla a menudo de grado medio de polimerización o masa molecular media, que es la medida para la longitud de la cadena de un polímero.

Los homopolímeros son compuestos de una sola unidad repetitiva de monómero, y los heteropolímeros ó copolímeros, compuestos de diferentes unidades de monómeros, son dos posibles formas constitutivas en las que se presentan los polímeros.

Las combinaciones de monómeros se realizan para modificar las propiedades de los polímeros y lograr nuevas aplicaciones. Lo que se busca es que cada monómero imparta una de sus propiedades al material final.

Los nombres de los plásticos o polímeros pueden abreviarse por medio de nomenclatura de acuerdo a normas internacionales. En el apéndice A se encuentra una forma de abreviar polímeros conforme a la norma DIN 7728/T1.

1.3 Clasificación de los Plásticos. ^[14]

Los plásticos se han clasificado para su estudio de muy diversas maneras tomando en consideración: su origen, comportamiento frente al calor, estructura molecular, reacciones y procesos de polimerización.

La manera más tradicional de clasificar a los plásticos es de acuerdo a su comportamiento frente al calor y estos se dividen en tres grupos:

- Termoplásticos
- Termofijos o termoestable.
- Elastómeros

Termoplásticos

Los termoplásticos son materiales cuyas moléculas están ordenadas a manera de largas cadenas unidas entre sí por medio de enlaces secundarios, su ordenación se puede comparar con una madeja de hilos largos y delgados.

La característica principal que distingue a los termoplásticos es que pueden ser llevados a un estado viscoso por medio de calentamiento una y otra vez, esto es, pueden ser procesados varias veces.

Los termoplásticos pueden diluirse, fundirse y soldarse.

Según la ordenación de sus cadenas los termoplásticos pueden ser: amorfos o semicristalinos. En los materiales amorfos no existe prácticamente ningún orden, mientras que en los semicristalinos las cadenas se alinean parcialmente como se observa en la figura 1.1.

Estos son, algunos plásticos que pertenecen a la clasificación de termoplásticos.

Poliestireno	PS
Policloruro de Vinilo	PVC
Policarbonato	PC
Polimetilmetacrilato	PMMA
Polietileno	PE
Polipropileno	PP
Acrilonitrilo-butadieno-estireno	ABS
Poliamidas	PA
Polisulfona	PSU
Poliacetal	POM
Poliacrilonitrilo	PAN

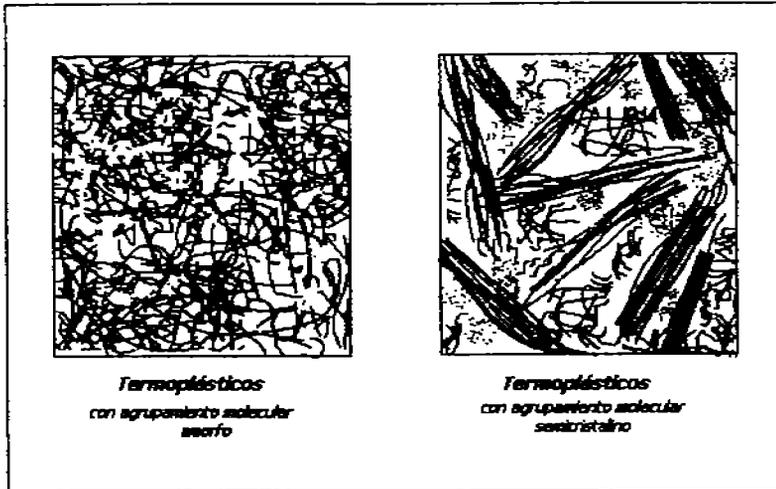


Figura 1.1 Ordenamiento molecular de Termoplásticos

Termofijos

Los materiales termofijos están formados prácticamente por una gran molécula en forma de red. La obtención de estos materiales se realiza durante el moldeo, pues no pueden ser reblandecidos para reprocesarse.

Las unidades repetitivas que forman a los termofijos se entrelazan por medio de uniones químicas, debido a esto son estables ante los cambios de temperatura, no se pueden fundir ni soldar, ni disolver. En la **figura 1.2**, podemos ver el arreglo molecular de este tipo de plásticos.

Algunos plásticos termofijos son los siguientes:

Poliimididas	PI
Formaldehído de fenol	PF
Formaldehído de urea	UF
Formaldehído de melamina	MF
Poliimididas modificadas	

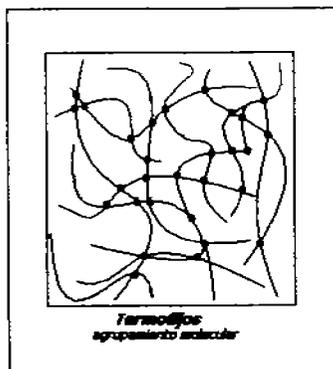


Figura 1.2 Ordenamiento molecular de Termofijos.

Elastómeros

Estos materiales, son en forma similar a los termofijos, están formados por una gran molécula en forma de red, a través de enlaces químicos muy separados entre sí, lo que les proporciona una gran movilidad (elasticidad). A este grupo pertenecen los hules sintéticos.

Dentro de esta clasificación podemos encontrar los siguientes.

Caucho natural	NR
Caucho isopreno	IR
Caucho estireno-butadieno	SBR
Caucho butadieno	BR
Caucho silicona	Q

1.4 Obtención de los plásticos. ^[14, 12]

Se llama polimerización al proceso de obtención de plásticos (polímeros). Los diferentes procesos de polimerización pueden agruparse en dos categorías:

Polimerización por Adición (reacción en cadena). En este tipo de polimerización se genera una especie reactiva a partir del monómero, la cual participa en una reacción que la consume y que a su vez genera otra especie similar, de modo que cada reacción depende de la formación de una especie reactiva en la reacción anterior, por lo cual esta reacción también se denomina reacción en cadena. Las especies reactivas pueden ser radicales, cationes o aniones.

Los polímeros de adición formados tienen pesos moleculares superiores a 100,000.

Para obtener un polímero de adición, se pueden emplear varios procedimientos. La selección del método depende de varios factores, entre los que destacan, el volumen de producción y el uso que se le va a dar al producto.

Los métodos son:

- Polimerización en masa.** Esta polimerización es altamente exotérmica, teniendo dificultades para el control de la temperatura y de la agitación del medio que reacciona volviéndose rápidamente viscoso desde el inicio de la polimerización. Su capacidad es limitada porque se requiere un agente presente en la mezcla reaccionante que sea capaz de absorber el calor de reacción.
- Polimerización en solución.** En este proceso se disuelve el monómero en un solvente no reactivo que contiene un catalizador. El calor liberado por la reacción es absorbido por el disolvente y de esta forma se disminuye la velocidad de reacción. En este tipo de polimerización se emplea sobre todo cuando el polímero final va a aplicarse en forma disuelta, como en el caso de adhesivos y barnices.
- Polimerización en suspensión.** Aquí se mezcla el monómero con un catalizador y entonces se dispersa como una suspensión en el agua. En este proceso el agua absorbe el calor liberado por la reacción. Después de la polimerización, el producto polimerizado es separado y secado.
- Polimerización en emulsión.** Este proceso de polimerización es similar al proceso de suspensión puesto que se lleva a cabo en agua. Sin embargo, se añade un emulsificante para dispersar el monómero en partículas muy pequeñas. Este proceso al igual que el de suspensión son muy utilizados de fácil control de la temperatura y agitación.

Algunos plásticos importantes obtenidos por adición son los que se muestran en la **Tabla 1.1**

Tabla 1.1 Formulas y nombres de algunos de los monómeros y polímeros de adición.

Nombre del monómero	Estructura del monómero	Nombre del polímero	Estructura del polímero
EILENO	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	POLILELENO	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
PROPILENO	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array}$	POLIPROPILENO	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{CH}_3 \end{array} \right]_n$
CLORURO DE VINILO	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{CL} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array}$	POLICLORURO DE VINILO	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{CL} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{H} \end{array} \right]_n$
ESTIRENO	$\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ \text{C} & = & \text{C} \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array}$	POLIESTIRENO	$\left[\begin{array}{c} \text{H} & \text{H} \\ & \\ -\text{C} & - & \text{C}- \\ & \\ \text{H} & \text{C}_6\text{H}_5 \end{array} \right]_n$

Polimerización por Condensación (crecimiento en pasos). Los monómeros que reaccionan tienen un grupo funcional reactivo en cada extremo de la molécula y la unión entre los monómeros requiere la pérdida de una molécula pequeña, normalmente agua.

Son reacciones de equilibrio que requieren la separación de los productos secundarios (H_2O , HCl , alcoholes). Los pesos moleculares promedio no llegan a 100,000 y cada cadena crece a una velocidad relativamente baja.

Ejemplos de polímeros sintetizados por este mecanismo son; Poliésteres, Poliamidas, Poliuretanos y resinas de Urea-formaldehído.

1.5 Tipos de plásticos utilizadas en la aplicación de recubrimientos metálicos. [12, 13]

Los plásticos además de su uso tradicional son también actualmente utilizados para la aplicación de algún tipo de recubrimiento metálico.

De los plásticos utilizados en la actualidad y de los que existe una posibilidad de utilizarlos en un futuro para el recubrimiento con algún tipo de metal se encuentran; los plásticos estándar, plásticos de ingeniería y plásticos conductores.

1.5.1 Plásticos Estándar.

A este grupo, pertenecen los termoplásticos que se producen y procesan en grandes cantidades, los precios de este tipo de materiales son relativamente bajos y su procesamiento es relativamente sencillo.

En este tipo de plásticos no existe ningún tipo de refuerzo estructural que modifique sus propiedades mecánicas y de uso de temperatura.

El plástico estándar que ha iniciado a utilizarse para la aplicación de algún recubrimiento metálico es el polipropileno PP. En cuanto a polietilenos PE, poliestirenos PS, estireno-acrilonitrilos SAN y otros tipos de materiales plásticos pertenecientes a este grupo, se han y siguen desarrollándose las técnicas convenientes para aplicarse si así se requiere a este tipo de materiales.

1.5.2 Plásticos de Ingeniería.

La mayor parte de los materiales plásticos que son utilizados para el recubrimiento metálico son los llamados plásticos de ingeniería.

Estos plásticos de ingeniería termoplásticos se denominan también plásticos técnicos y encuentran aplicación en todas las áreas de la tecnología, sobre todo en la construcción de máquinas, en la electrónica y aplicaciones específicas especiales como la elaboración de piezas automotrices. Los requerimientos de temperatura de estos plásticos se encuentran por los $140^{\circ}C$.

La mayoría de estos plásticos que son resistentes a la temperatura, también son resistentes a funciones mecánicas en comparación con los plásticos estándares. Para aplicaciones específicas donde se requieren altos valores de rigidez, se aplican algunos tipos de refuerzos como, fibra de vidrio o cargas minerales.

Los llamados plásticos de ingeniería, por sus propiedades se han clasificado en *termoplásticos* y *en termoestables*.

Los polímeros de ingeniería termoplásticos mantienen su estabilidad dimensional y la mayor parte de sus propiedades por encima de los 100 °C y a bajo de 0 °C. Esta definición también la comparten otro tipo de materiales, tales como: la madera, metales, vidrio y cerámicas.

Los plásticos de ingeniería que caen en esta definición incluyen: acetales, poliamidas, poliimidas, poliésteres, policarbonatos, poliéteres, polisulfuros, polisulfonas, mezclas o aleaciones de las resinas anteriores; y algunos ejemplos de otros tipos de resinas como las poliéter-cetonas. Otros ejemplos de estos materiales son los polímeros de ABS que mantienen sus propiedades cerca de los 100 °C que también es considerado como un plástico de ingeniería.

Plásticos de Ingeniería Termoplásticos (ETPs).

Estos materiales se distinguen de los otros termoplásticos estándares como el poliestireno y polietileno por sus altas propiedades mecánicas, sus propiedades térmicas, químicas y un gran número de las eléctricas; también prevalecen y pueden cuantificarse por medio del cambio en las propiedades mecánicas que presentan.

El modo de calificar cualitativamente el grado de Ingeniería de los plásticos es arbitrario. Así se tiene que para determinar si una plástico es de Ingeniería o no, su módulo de tensión deberá cubrir un mínimo de 2.076 GPa (0.30×10^6 psi) y una resistencia a la tensión no menor de 35 MPa (5 psi).

Los termoplásticos de ingeniería son fundamentalmente resinas puras no modificadas, las cuales pueden mejorarse mediante un refuerzo y pueden hacerse por medio de *composites* (compuestos o cargas) para producir plásticos de ingeniería de alto desempeño. Dentro de los plásticos de ingeniería, un compuesto es definido como un material que contiene una resina matriz y un agente reforzante como lo es una fibra. Para mejorar las propiedades de las resinas también se adicionan estabilizadores al calor y a la luz UV, además, de retardantes a la flama. Por lo tanto un compuesto convencional puede contener de 20 a 50% en peso de fibra de vidrio. En tanto un compuesto avanzado puede contener más de 70% en peso.

Los ETPs pueden dividirse en dos grandes grupos: los de grado de alto desempeño y los de grado para trabajo pesado. Los de grado de alto desempeño son: polisulfonas, fluoropolímeros, poliamida-imida, poliariletercetonas, poliarilsulfonas, poliétersulfonas, polibenzimidazoles, polieterimidas, poliimidas y polímeros de cristal líquido. Dentro de esta clasificación se considera el grupo de alto desempeño intermedio en el cual pueden incluirse a las polisulfonas, y sulfuros de polifenilenos.

Otra clasificación sería resinas especiales de alto desempeño entre las que se pueden considerar a los fluoropolímeros, ionómeros, polibenzimidazol y polietilenos de ultra alto peso molecular.

Los ETPs con grado para trabajo pesado son los; acetales, poliuretanos, policloruro de vinilo, acrilonitrilo-butadieno-estireno, acrílicos, estireno-acrilonitrilos, estireno anhídrido maleico, poliamidas (nylons), policarbonatos, polibutilétereftalatos, polietilétereftalatos, polipropileno reforzado y poliestireno de alto impacto. Los poliestirenos, poliuretanos y acrílicos no podrán considerarse de grado de ingeniería sin la adición de modificadores de impacto elastomérico y/o reforzamientos.

Los ETPs de trabajo pesado tienen buenas propiedades térmicas y ciertas propiedades eléctricas mejoradas, son también retardantes a la flama. Las propiedades mecánicas, a temperatura ambiente, de estos ETPs se reiteran a altas temperaturas, cualidad que determina a éstos como de trabajo pesado. En tanto que los ETPs de alto desempeño mantienen sus propiedades a frecuencias eléctricas muy altas (por encima de 10^9 Hz) y muestran mayor resistencia a la corrosión química. Con pocas excepciones los ETPs de alto desempeño no tienen propiedades mecánicas variables a temperaturas mayores que la del ambiente, por ejemplo la fuerza de impacto de los ETPs de alto desempeño puede ser a bajo de 80 J/M (1.5 ft-lbf / in) la cual es mucho menor que la de los grado trabajo pesado.

Plásticos de Ingeniería Termoestables.

Estos son polímeros orgánicos con una combinación de propiedades mecánicas termoeléctricas y de resistencia química que permiten aplicarse de la misma manera que un material metálico o cerámico. Estos plásticos pueden ser moldeados y pueden sostener una cierta carga indefinidamente, además comparados con los metales, tienen mayor resistencia a la corrosión y menor peso que éstos. Poseen propiedades aislantes y pueden ser procesados a bajas temperaturas. El flujo característico de los plásticos de ingeniería termoestables no curados permiten la elaboración de formas complejas en el molde. Otra ventaja de estos materiales comparada con la de los metales, es la de su desempeño a altas temperaturas y con respecto a los materiales cerámicos, los plásticos de ingeniería termofijos ofrecen peso ligero, mayor dureza y fácil procesamiento.

Las redes tridimensionales poliméricas en los termofijos también conducen a mejorar el maquinado y la baja relación de permeabilidad de gases, provoca menos contracción en el molde y mejora su desempeño a altas temperaturas. La baja viscosidad de los termoestables permite la incorporación de grandes cantidades de rellenos o fibras, esto ha conducido al desarrollo de una gran cantidad de procesos de fabricación de bajo costo. El tipo de plásticos de ingeniería termoestables son, poliésteres insaturados, los fenólicos, aminos y epoxy. Todos estos plásticos pueden moldearse por: compresión, inyección, transferencia y a presión.

1.5.3 Plásticos Conductores.

En los últimos años, la síntesis química ha conducido a una nueva clase de materiales moleculares y poliméricos con propiedades eléctricas semejantes a los metales, esto es debido al campo surgido entre la química, física y la ciencia de materiales.

Un polímero conductor es un material formado por largas cadenas hidrocarbonadas con dobles enlaces alternos, o conjugados. Basándose en esto muchos investigadores han tratado de sintetizar nuevos materiales orgánicos conductores con distintos resultados.

Se ha encontrado una nueva familia de polímeros que han tenido un desarrollo en el campo de la conductividad eléctrica, el polipirrol que es una molécula heterocíclica que puede ser oxidada para producir un rendimiento de conductividad eléctrica en partículas coloidales o películas.

El intenso trabajo que se está dedicando en este momento a los conductores orgánicos, está justificado por las enormes aplicaciones que son posibles para estos nuevos materiales. Ya que en un futuro podría darse la aplicación de recubrimientos metálicos sobre algún tipo de polímero conductor. Con esto, se reducirían los tiempos en los procesos y se modificarían las técnicas en la electrodeposición para recubrimientos metálicos sobre plásticos.

El poliacetileno fue el primer polímero conductor sintetizado en 1958, año donde se iniciaron las verdaderas investigaciones por obtener nuevos polímeros conductores, ya que la posibilidad de obtener materiales conductores solubles y termoplásticos tiene un valor tecnológico y práctico que va más allá de un interés meramente científico.

Ha existido mucha investigación en la síntesis y caracterización de polímeros conductores a partir de la primera información que se obtuvo de la alta conductividad del Poliacetileno dopado. Estas investigaciones se han expandido a polímeros con anillos fenil, anillos heterocíclicos y polímeros de escalera. En la figura 1.3 se puede observar la estructura de la molécula del poliacetileno, primer polímero conductor sintetizado.

Algunos otros polímeros conductores que se han sintetizado son los siguientes: la polianilina, polibifenilo, poli(p-fenileno), poli(p-fenileno vinileno) y polipirrol

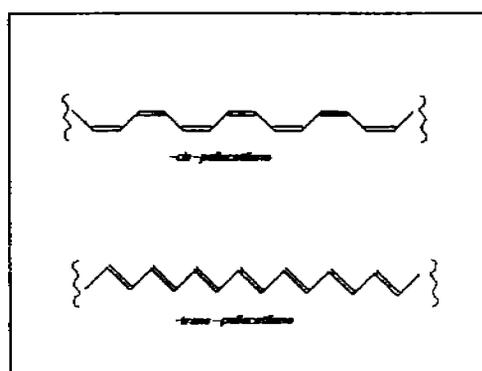


Figura 1.3 Estructura del polímero conductor Poliacetileno.

Debido a la importancia de este proceso de inyección es primordial describir el proceso como tal, llevándose acabo en los siguientes pasos:

- a) El material se coloca en la tolva listo para ser moldeado (seco, pigmentado, mezclado etc. según sea el caso).
- b) El molde se cierra en varias etapas:
 - A alta velocidad y baja presión hasta antes de que se toquen las platinas del molde.
 - A baja velocidad y baja presión hasta que las platinas hacen contacto total.
 - A alta presión para generar la fuerza necesaria para evitar que el molde se abra durante la inyección.
- c) El material es plastificado (fundido) por la acción de las bandas calefactoras y por el calor debido a la fricción que genera la rotación del husillo (de las moléculas entre sí y de las moléculas contra las paredes del husillo y el cilindro).
- d) El husillo sigue girando hasta que acciona un micro-switch, que determina la cantidad de material que ha de ser alimentado a la punta del cilindro. Para evitar que el material plastificado que se encuentra en la punta del cilindro, empuje al husillo hacia atrás, se le aplica a éste alguna presión en sentido contrario (contrapresión).
- e) Al finalizar la dosificación, el husillo retrocede ligeramente para evitar que el material fluya hacia fuera de la boquilla, antes de ser inyectado dentro del molde. A esto se le llama descompresión.
- f) Por medio de un sistema hidráulico se empuja al husillo para que actúe como pistón, inyectando al material dentro de las cavidades del molde a determinada velocidad y presión de inyección. Terminada la inyección, se ejerce una presión sobre el material por medio del husillo (de sostenimiento), que generalmente es menor que la de inyección y sirve para contrarrestar las contracciones del material debidas a la solidificación.
- g) Poco a poco el material solidifica y por lo tanto la presión de sostenimiento ya no tiene ningún efecto, por lo que se elimina.
- h) El calor que desprende la pieza se transmite al molde y éste, a su vez, es disipado por un refrigerante (generalmente agua), que corre a través de los canales de enfriamiento del molde. Una vez que ha transcurrido el tiempo de enfriamiento ajustado en la máquina, el molde se abre.
- i) Un mecanismo de expulsión saca a la pieza del molde y la máquina puede iniciar el siguiente ciclo.

Por lo general la máquina trabaja en forma continua, por lo que durante el enfriamiento de la pieza, el material es plastificado homogeneizado y dosificado en el cilindro.

- **Extrusión.**

En primer lugar, la operación o procedimiento de extrusión es la acción de forzar, por medio de presión, a pasar a través de una "boquilla" o "dado" un plástico o material fundido. El procedimiento se ha utilizado durante muchos años para metales, como el aluminio, que fluyen plásticamente cuando se someten a una presión de deformación. En el procedimiento original para someter los polímeros a extrusión, se utilizaron máquinas similares impulsadas por un ariete o empujador mecánico. En el proceso moderno se usan tornillos para hacer fluir el polímero en estado fundido o gomoso a lo largo de la camisa de la máquina.

El tipo de máquina que se utiliza más es la de tornillo simple como el ilustrado en la **figura 1.5**. También se utilizan los extrusores de tornillos gemelos cuando se necesita una mezcla o transportes mejores.

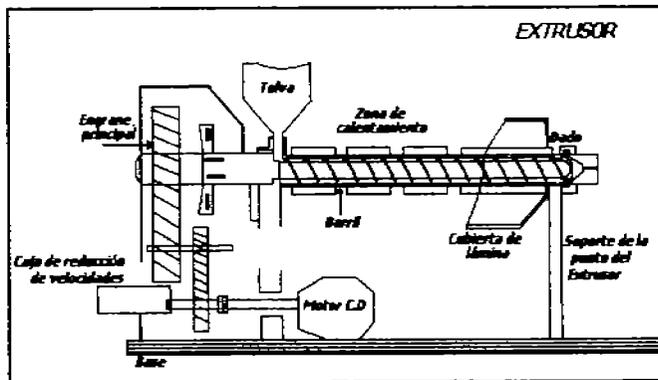


Figura 1.5 Máquina de Extrusión

El proceso de extrusión es uno de los más importantes en la industria de transformación de plásticos. Entre los productos que se pueden manufacturar se encuentran: tubería, mangueras, fibras, filamentos, película y un número ilimitado de perfiles. El proceso de extrusión se utiliza, además, para mezclar y formular compuestos de plástico y producir materia prima.

Los materiales más utilizados en los procesos de extrusión son los materiales o polímeros termoplásticos.

- **Moldeo por Compresión.**

El proceso de moldeo por compresión se basa en un juego de dados de molde. La carga de material plástico se introduce en el molde y éste se cierra para aplicar calor y presión. El compuesto se reblandece y fluye hasta llenar el molde de manera uniforme. El curado se verifica en el interior del molde al continuar calentando a presión esto para los plásticos termofijos.

Algunos compuestos de moldeo requieren un ciclo de purga para ventilar los gases producidos durante el curado, y esto puede lograrse abriendo un poco el molde después de unos instantes de haberlo cerrado. La presión se vuelve a aplicar después del lapso de purgado prefijado. Los compuestos para moldeo por compresión se producen casi con cualquier resina termofija, incluyendo fenólicos, melamina, poliéster, urea-formaldehído y epoxy.

Los termoplásticos pueden moldearse por compresión con un proceso similar al de los termofijos. En el caso de termoplásticos polimerizados, suele ser necesario calentar el molde para reblandecer el plástico y enfriarlo para solidificar la pieza. Este proceso es lento comparado con el de inyección. El teflón TFE suele moldearse por compresión, pues no fluye fácilmente en condiciones de moldeo por inyección.

Básicamente los procesos de transformación de plásticos más importantes y que se podrían utilizar para la manufactura de piezas en la aplicación de depósitos metálicos son los de moldeo por inyección, moldeo por compresión y extrusión, pero sin descartar, otros procesos como los son:

- Moldeo por Soplado
- Termoformado
- Rotomoldeo
- Laminado

1.7 Selección de los materiales plásticos para la aplicación de un recubrimiento metálico.

La selección adecuada de un material plástico para la aplicación de algún tipo de recubrimiento metálico es vital, ya que lo que se busca es conseguir una resistencia y rendimiento óptimo. Esto es significativo, en comparación con el rendimiento que se obtendría sin adecuar el producto plástico a la aplicación.

Es importante evaluar los diversos factores involucrados que dan en un momento dado la pauta para la buena selección de un material plástico, de los cuales podemos mencionar los siguientes:

- **Conocimiento de materiales plásticos.**

Es todavía común que muchos usuarios fundamenten su elección en la costumbre; en aspectos externos, o en determinada marca y desconociendo las propiedades del producto. Por ello, el primer dato a tener en cuenta para la correcta elección de algún material plástico, es conocer las ventajas intrínsecas de cada plástico y como se comportan en distintos medios y temperaturas, de ahí que es conveniente el asesoramiento de los diversos proveedores solicitando la información necesaria de los materiales plásticos que podrían ser utilizados para los propósitos planteados.

- **Análisis y características de la pieza.**

Se debe hacer un análisis con respecto al uso o función que se va a desarrollar en la pieza, de las condiciones a las que será sometida (temperatura, presión, ataque físico y químico, fricción o rozamiento, etc.) y de la geometría de la misma. Estas son variables que nos pueden dar la información necesaria para selección correctamente algún tipo de material plástico.

- **Capacidad de procesamiento.**

La selección del material también puede depender de que se cuenten con los procesos convenientes para procesar el material seleccionado en la fabricación de una pieza plástica y de procesos auxiliares que pueda requerir la materia prima.

- **Técnicas existentes para el depósito de recubrimientos metálicos.**

Aunque hay una gran variedad de plásticos que en la actualidad se les puede depositar algún tipo de recubrimiento metálico, es necesario investigar si existe para el material plástico seleccionado, la información necesaria de la técnica para el tratamiento de las piezas elaboradas con dicho material y su posterior depósito metálico. Ya que de lo contrario el material seleccionado no podrá utilizarse para los propósitos de electrodeposición.

- **Análisis de costo beneficio.**

Es común guiarse erróneamente en la selección de un plástico por las diferencias de costo, se puede tener un mismo material y diferentes proveedores en las que las diferencias de costo radican también en las diferencias de calidad.

Otro caso puede ser en el que se tengan diversos materiales que cumplen con los requerimientos dados y en ningún momento pueden influir en la manufactura de la pieza que será utilizada para propósitos de depositar algún recubrimiento metálico, para este caso es lógico elegir el material en el cual se obtiene más beneficios económicos.

La selección equivocada del material podrá gravitar en un costo mayor debido a fallas dentro de los diversos procesos (escaso rendimiento, ciclos largos de manufactura de las piezas, equipos sin funcionamiento, e incluso la detención de una línea de producción).

Como se ve no es tan ambiguo seleccionar algún tipo de material plástico, ya que existen diversos factores que están relacionados entre sí, por lo cual es aun más evidente el análisis minucioso de estos factores.

En los casos en que solamente se va aplicar los procesos de recubrimiento metálico a las piezas y que por alguna circunstancia no tenemos conocimiento bajo que condiciones se ha seleccionado el material para la producción de piezas, es necesario aplicar pruebas de identificación de plásticos y evaluar si el material con el cual a sido producida la pieza es conveniente para los propósitos de depositar algún tipo de recubrimiento metálico. En el **apéndice B** podemos encontrar una guía para la identificación de diferentes tipos de materiales plásticos de un modo cualitativo.

CAPITULO 2 DEPOSITOS METALICOS SOBRE PLÁSTICOS.

2.1 Antecedentes de Depósitos Metálicos sobre Plásticos. ^[1, 7, 8, 30]

Anteriormente la utilización de los materiales era por medio de un proceso de selección, en el cual se determinaba cual era el material más idóneo para su aplicación particular, pero hace relativamente pocos años se comenzó a comprender la relación entre la estructura, el acomodamiento de los elementos y sus propiedades.

Dentro de la evolución tecnológica se han presentado dos campos para el estudio de los materiales. La Ciencia de los Materiales, que esta principalmente ligada a la búsqueda de conocimientos básicos de la estructura interna, propiedades y medios de procesamiento, la cual es una disciplina científica íntimamente relacionada con la investigación y la Ingeniería de Materiales, que está fundamentada en las relaciones de propiedades – estructura y diseño que modifican la estructura de algún material para conseguir un conjunto predeterminado de propiedades, con lo que se obtiene un producto que satisface las necesidades requeridas en el desarrollo de la tecnología.

Así también se produjeron descubrimientos en el campo de la galvanotecnia, alrededor de los años de 1800, el Químico, Luigi Brugnatelli es considerada la primera persona que aplicó el proceso de electrodeposición para recubrimientos con oro. Brugnatelli era amigo de Alessandro Volta, que tiempos atrás habría descubierto los principios químicos que harían posible el desarrollo de las celdas galvánicas.

Brugnatelli que utilizó los descubrimientos de Alessandro Volta, le permitió experimentar con varias soluciones para recubrimientos. Por el año de 1805, él había perfeccionado sus procesos en gran medida para recubrir una capa fina de oro en objetos de metal.

Consecuentemente, se vinieron generando más conocimientos que contribuirían en gran medida al desarrollo de la galvanoplastia. En 1834, Michael Faraday postuló sus Leyes de Electrólisis lo que contribuyó a innovar versiones mejoradas de las celdas galvánicas. Para los años de 1840, se registraron las primeras patentes de electrodeposición para oro y plata, las cuales se extendieron rápidamente por Europa y después a los Estados Unidos.

Las investigaciones en el campo de la electrodeposición siguieron avanzando desarrollándose nuevos procesos electrolíticos para recubrir otro tipo de metales. Aunque los procesos iniciales de electrodeposición consistían en depositar recubrimientos metálicos sobre metales, son también los elementos en los que se fundamentan los depósitos metálicos sobre materiales plásticos.

Asimismo, el desarrollo constante de la Ciencia de los Materiales y los conocimientos dentro del área tecnológica, dio la pauta para el desarrollo de la Industria de las superficies que se puede definir como; aquella parte de la industria cuya actividad productiva consiste en recubrir superficies metálicas o plásticas por diversos métodos y la obtención de contornos o acabados especiales según la utilidad posterior del material tratado.

El desarrollo de los procesos de electrodeposición para materiales plásticos inició en la década de 1960, ya que se documentaron las primeras técnicas para la preparación de superficies plásticas con características necesarias para adaptarlos a dichos procesos electrolíticos.

El ABS polímero que por sus siglas contiene acrilonitrilo-butadieno-estireno, fue el primer material plástico al que se le realizaron depósitos metálicos de cobre, níquel y cromo. En consecuencia, se buscaron más técnicas para depositar metales en otro tipo de materiales plásticos para fines más particulares.

Durante los primeros 10 años del periodo en cuestión, alrededor de 1000 patentes se registraron acerca del depósitos metálicos sobre plásticos y unos 400 relacionados al *electroless* (reducción autocatalítica), proceso alternativo para el depósito metálico sin el uso de corriente eléctrica.

De esta manera, con los conocimientos y experiencias acumulados en relación al depósito de recubrimientos metálicos sobre materiales plásticos y los constantes avances tecnológicos, se ha contribuido al desarrollo y mejoramiento de plantas de procesos para este sector industrial.

2.2 Concepto de Plateado sobre un Plástico. ^[31]

El plateado es un término muy general que identifica el proceso de aplicación de algún tipo de recubrimiento metálico ya sea o no en un acabado brillante a algún tipo de material, en este caso sobre un plástico. El término plateado puede ser intercalado invariablemente por el término chapeado.

Hay muchas razones para platear o chapar objetos como por ejemplo; para aumentar la firmeza y mantener una superficie rígida, evitar la corrosión o simplemente para emitir un acabado atractivo.

El plateado, también se refiere a la aplicación muy particular del metal plata sobre algún tipo de material, es muy común que en la aplicación de los diferentes tipos de recubrimiento se utilicen términos más específicos para cada caso, por ejemplo; níquelado, cobrizado, dorado, estañado, platinado, etc.,

2.3 Adhesión entre Plásticos y Metales. ^[1,36]

Las propiedades del recubrimiento metálico y del plástico son principalmente determinadas por las características de los enlaces de adhesión entre los componentes. Las diferentes aplicaciones, como medida de reforzamiento, apariencia de artículo de consumo o la funcionalidad de los materiales en la electrónica y otros campos, requiere características específicas de enlaces de adhesión.

Las nuevas aplicaciones de compuestos plástico-metal y la introducción de nuevos polímeros como son termoplásticos resistentes a mayores temperaturas, presentan nuevos retos por aplicar los distintos tipos de recubrimientos metálicos a esta clase de materiales.

La formación de una superficie de metal adherente sobre el plástico depende de la interacción entre los dos componentes. Las dimensiones del recubrimiento metálico son pequeñas en varios órdenes de magnitud debido a las discontinuidades morfológicas de los polímeros. Esto es importante porque se debe asumir que la adherencia varía debido a la morfología del polímero en contacto con el metal.

Dentro de la estructura o volumen del polímero la distribución de las fuerzas de cohesión son isotropicas. En contraste, las moléculas cerca de los límites de la superficie tienden a una disminución en número debido a que ya no existen moléculas vecinas interactuando. Por eso, las fuerzas de interacción son más grandes en el interior de la estructura del polímero. Esta diferencia no debe ser omitida cuando se estudian las propiedades en los límites del material.

La adhesión depende de la distancia que existe entre los dos materiales que están interactuando. Las fuerzas intermoleculares actúan en distancias que van de 0.1 a 0.5 nm. Si sus fuerzas son de naturaleza química el resultado de energía está en un rango de 40 a 800 kJ/mol, pero interacciones son debidas a fuerzas de Van der Waals su fuerza esta limitada a 40 kJ/mol o menos.

Con la unión química y la presencia relativa de interacciones en distancias cortas entre las moléculas, es entendible que exista una buena adhesión. Pero aun con la ausencia de una vinculación química se puede tener una buena adherencia, aumentando al máximo el número de puntos de contacto interfaciales. Esto se logra con la existencia de superficies lisas en el límite del material.

Recíprocamente, la forma de superficie del material puede ser una desventaja si no existe un buen contacto entre el metal y el plástico que facilite la adhesión. En la figura 2.1 se muestra el contacto ideal y no ideal entre la superficie del metal y el plástico.

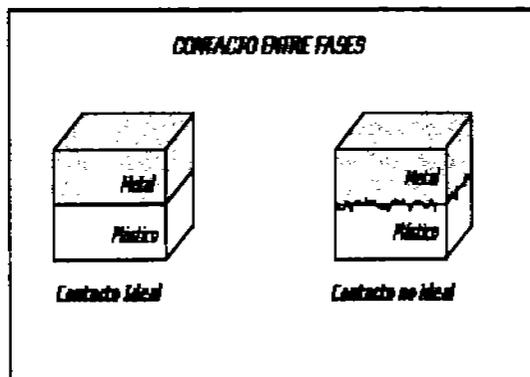


Figura 2.1 Contacto ideal y no ideal entre las fases plástico-metal

Así, la geometría de la superficie es una variable que determina junto con los parámetros físicos y químicos y la energía interfacial, la calidad de la adhesión.

2.3.1 Teorías de Adhesión. ^[1]

Se han desarrollado una multitud de hipótesis para explicar los fenómenos de adherencia, hipótesis que van desde las debidas a características puramente mecánicas (fijación mecánica debido al efecto de presión) hasta diversos tipos de teorías físicas y fisicoquímicas.

Las teorías más aceptadas son las que se han formulado debido a fenómenos físicos y fisicoquímicos presentes en las fases del plástico y metal, de las cuales algunas de ellas se muestran a continuación.

Adherencia por fijación mecánica.

El modelo de fijación mecánica está basado sobre la suposición que la fase metálica se fija mecánicamente en la fase del polímero y que entre más grande sea en área interfacial más grande serán los puntos de sujeción. Sin embargo, una condición para la validez de este modelo es que la fase metálica penetre completamente en las cavidades del polímero. Las fallas de forma debido a cavidades vacías disminuyen el área de contacto y por ende disminuye la adherencia debido a este mecanismo.

La teoría de fijación mecánica ha ido ganando reconocimiento después del éxito demostrado con el ABS, acrilonitrilo-butadieno-estireno. Esta teoría es generalmente valida en los casos para sustratos multifases donde los componentes poseen diferentes estabilidades. Las cavidades generadas permiten al metal fijarse de acuerdo al principio de acoplamiento por presión. Una condición previa es, sin embargo, que las cavidades formen unafilamiento en la parte posterior, los diámetros de las cavidades aumenten por lo menos en una parte con el incremento de la distancia de la superficie. La calidad de la adhesión dependerá del número de cavidades generadas, de su geometría, sobre todo por la profundidad, el radio y el ángulo formado con la interfase. En la figura 2.2, podemos ver la adhesión entre el metal y el plástico debido al principio de acoplamiento por compresión.

Se examinaron recubrimientos de cobre sobre ABS y se ha desarrollado un modelo para la resistencia teórica de peladura, quitando el recubrimiento metálico de una superficie geoméricamente ideal. Los resultados obtenidos con este modelo concuerdan bien con valores experimentales. Sin embargo, la resistencia al pelado (desprendimiento del recubrimiento metálico) depende también del espesor del recubrimiento metálico; así para mediciones comparativas deben usarse métodos estandarizados.

Hay casos donde la buena adhesión se ha logrado sobre superficies lisas o casi lisas en superficies sin estructura apropiada para la adhesión por fijación mecánica.

La fijación mecánica como único medio para obtener una buena adhesión es improbable. Como una explicación alternativa ha sido evidente que durante el pretratamiento de las piezas plásticas (grabado), ciertos grupos químicos pueden ser formados sobre la superficie del polímero. Aunque debido a la dificultad de analizar las interacciones entre estos grupos y la capa del metal no se ha podido establecer estas observaciones. Se piensa que ello contribuye también a la adhesión.

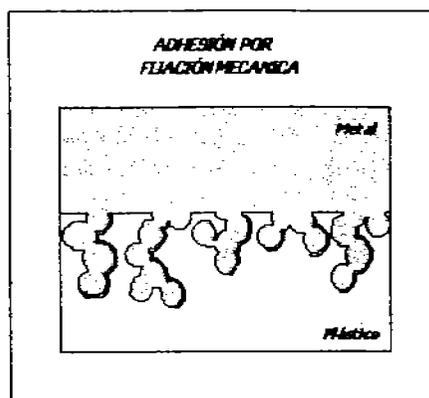


Figura 2.2 Adhesión de acuerdo al principio de acoplamiento por presión.

Adhesión como consecuencia de los enlaces y la química de Van Der Waals.

Las fuerzas de cohesión en el sólido varían de acuerdo a la estructura del material; si es iónico, atómico o molecular. En el polímero la cohesión es principalmente una consecuencia de la dispersión de las fuerzas dipolo y los enlaces de hidrógeno.

Generalmente es supuesto que las fuerzas que efectúan la cohesión en un sólido homogéneo son también responsables de las fuerzas que actúan en la adhesión en el límite de las dos fases sólidas. Los principales tipos de enlaces posibles son:

Tipos principales de enlace de valencia.	Homo polar (covalente).
	Hetero polar (iónico).
	Metálico.
Tipos secundarios de enlace de valencia.	Enlaces de hidrógeno.
	Dipolo – Interacción dipolar.
	Dipolo – Interacción dipolar inducida.
	Dispersión de fuerzas.

Los enlaces hetero polar (químicos) y los enlaces metálicos no existen entre polímeros y metales. Sin embargo, los enlaces covalentes, son definidos para la interfase entre materiales de bajo peso molecular y polímeros, como por ejemplo en la catálisis o procesos de adsorción.

Generalmente las superficies no permanecen durante su proceso perfectamente limpias; las superficies metálicas que se forman, pueden estar cubiertas por una delgada capa de óxido o si absorbió agua, por una delgada capa hidratada. En la tecnología de adhesión el uso de estas capas facilita la unión de metales a polímeros.

Frecuentemente el patrón empleado es, los silanos con grupos orgánicos funcionales, actúan uniendo un grupo de estos, a grupos hidroxilo de la superficie metálica aunque otros grupos de enlaces actúan también en el polímero. Se piensa que la adhesión ocurre por las fuerzas de dispersión y especialmente por los enlaces de hidrógeno, la fuerza puede estimarse de la interacción ácido-base. La superficie de óxido puede reaccionar de varias maneras con los compuestos orgánicos polares: dependiendo sobre el compuesto orgánico agregado el grupo hidroxilo reacciona como un ácido o un álcali.

La discusión de la interacción ácido-base no necesariamente está basada exclusivamente sobre la definición ácido-base de Bronstedt puede ser extendida por la pronunciada ley de Lewis que considera a los ácidos como donadores de electrones y a las bases como receptores de electrones.

En las investigaciones sobre las estructuras en las reducciones autocatalíticas (*electroless*) para el recubrimiento de cobre sobre polímeros se descubrió que la capa inicial consistía en un óxido de cobre CuO, anterior al cobre metálico depositado. Discutiblemente la adhesión de las capas de óxido al polímero puede ser explicada en términos de las interacciones ácido-base.

Adhesión debida a Fuerzas Electroestáticas.

Diferentes materiales que están en contacto entre sí con ellos mismos o con una fase diferente pueden producir procesos de transporte hasta que un equilibrio termodinámico se establezca. Esto puede ocurrir por difusión de los portadores de cargas móviles o por el transporte de cargas de los electrones donadores (compuestos con baja afinidad electrónica) hacia electrones receptores (compuestos con alta afinidad electrónica). Una doble capa eléctrica se forma en el límite, que cuando alcanza el equilibrio termodinámico obedece a las mismas leyes de la doble capa eléctrica de un metal-electrolito. En la figura 2.3, se puede ver como se lleva acabo el transporte de cargas y la formación de la doble capa eléctrica.

De acuerdo, a investigaciones realizadas, incluso una pequeña concentración de cargas puede contribuir decisivamente a la adhesión entre el metal y polímero debido a la gran cantidad de fuerzas electrostáticas que actúan en comparación con otras fuerzas moleculares. En los procesos de *electroless* para la metalización de polímeros, las fuerzas electrostáticas juegan un papel específico.

La teoría permite una descripción de las interrelaciones dieléctricas y de los parámetros de energía en el límite de la superficie. Una condición es, sin embargo, un conocimiento de la distribución de cargas sobre la superficie, y esto no es fácilmente evidente por experimentación. Pero se ha tenido éxito en demostrar experimentalmente la existencia de una doble capa eléctrica entre el polímero y metal. Como la distribución potencial en la doble capa no es medible directamente con exactitud, los materiales que forman la doble capa - metal y polímero- son separados físicamente y las cargas eléctricas que permaneces sobre las respectivas superficies son analizadas. Estos procedimientos experimentales son complicados y los resultados no son fácilmente reproducibles.

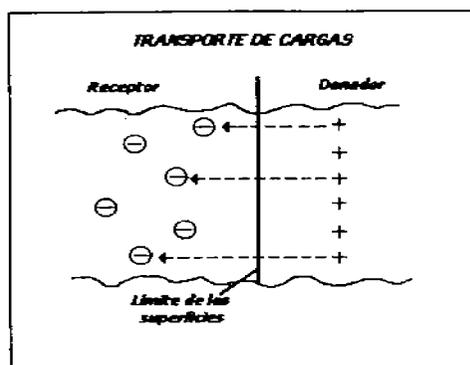


Figura 2.3 Transporte de cargas y formación de la doble capa eléctrica en el límite de la superficie.

Para el cálculo teórico de la energía de enlace, es necesario saber las distribuciones de cargas espaciales en la doble capa eléctrica e integrar todas las cargas.

El transporte de cargas eléctricas es gobernada por las estructuras electrónicas del polímero y el metal. Si el polímero que recibe electrones del metal es considerado como un aislador ideal, estos niveles de energía son superiores al potencial químico del metal por una cantidad de energía mínima. Los electrones pueden moverse, en este caso del metal al polímero debido a los extensos bordes de huecos característicos de los polímeros. Por el contrario, si uno asume que la estructura electrónica de los polímeros es cualitativamente similar a semiconductores amorfos, una introducción de electrones del polímero en el metal es también posible.

Adhesión debido al impregnado.

El impregnado o mojado es el fenómeno de formación de una capa límite entre la fase líquida y el material sólido. La adhesión es causada por la adsorción del material de recubrimiento sobre el polímero. Las fuerzas de adhesión dependen de las energías superficiales sobre los materiales, y la tensión superficial es su medida directa.

La tensión superficial influirá directamente sobre la habilidad de un recubrimiento de impregnarse, penetrar y adherirse a la estructura porosa de una superficie. Generalmente se ve que a tensiones superficiales bajas, es más problemático cubrir una superficie uniformemente con buena adhesión.

Dentro de la familia de los materiales plásticos hay diferentes valores de tensiones superficiales que en un momento dado deberán ser consideradas. En el apéndice C podemos encontrar algunos valores de estas tensiones superficiales.

También es notable que la tensión superficial de un polímero dado o material plástico varíe con los cambios de peso molecular y temperatura. La temperatura es la variable que más puede impactar a la tensión superficial. Temperaturas que se consideran normales de proceso entre 10°C y 50°C prácticamente se mantienen constantes pero a temperaturas alrededor de 150° C la tensión superficial puede reducirse entre un 20% y 30%. Por esta razón, deben ser considerados cambios en la tensión superficial a temperaturas de proceso elevadas.

Es posible reforzar la función de un recubrimiento a través de modificaciones químicas de la superficie plástica. La modificación química alterará la tensión superficial del material plástico y generalmente se hace posicionando grupos polares sobre la superficie como; los grupos hidroxilo, cloro, amino y carboxilo.

Es importante determinar la tensión superficial real de las fases que entran en contacto, generalmente de la fase sólida (plástico) y la fase líquida (solución acuosa que contiene el metal para recubrimiento). También la de conocer la tensión interfacial, esto con la finalidad de cuantificar la energía total de adhesión y determinar si esa adhesión no es debida a la energía de cohesión.

Por eso, se utilizan diferentes métodos para determinar la tensión superficial de las fases involucradas; el método de gota, método de plano inclinado, el método de columna capilar, método de medida del ángulo de contacto entre el sólido y el líquido. Asimismo, se utilizan también métodos empíricos desarrollados con sus respectivas relaciones y fundamentos que involucran todas las variables que pudieran afectar cambios en la tensión superficial, por ejemplo; tipo de solventes utilizados, geometría y estructura de la superficie del sólido, ángulo de contacto entre fases con relación a la forma de la superficie y estructura molecular del polímero, difusión entre fases, etc..

El criterio de adhesión no sólo debe describir la fuerza máxima de enlace también los cambios debidos a variaciones hostiles como los son: la exposición a temperaturas extremas, radiaciones o acciones químicas o mecánicas etc.. Los parámetros termodinámicos como la energía de adhesión, el coeficiente de expansión, la tensión interfacial crítica, son parámetros que también deben ser considerados.

2.4 Tipos de recubrimientos metálicos. [10, 37, 38, 39, 40]

La gama de recubrimientos que pueden ser aplicados a materiales plásticos es muy amplia pero para los fines en los que se utilizan procesos de electrodeposición, algunos de los recubrimientos metálicos que se aplican a los metales pueden también ser aplicados a los materiales plásticos.

Una de las características de los recubrimientos metálicos es que se encuentran comúnmente en forma de sales, las cuales se disocian en solución acuosa para formar el baño electrolítico. Este tipo de soluciones o baños electrolíticos contendrán los iones del metal que serán depositados.

En la actualidad es muy común que los metales que se vayan a depositar, estén ya contenidos en solución y sean abastecidas por infinidad de proveedores con requerimientos y estándares de calidad necesarios para llevar acabo el proceso de electrodeposición.

Generalmente cuando se aplica algún tipo de recubrimiento metálico se utilizan dos o más soluciones electrolíticas, esto dependiendo del tipo de recubrimiento aplicado y del acabado y función del producto final. Estos tipos de depósitos son llamados a menudo como "recubrimientos múltiples", donde el depósito de cada capa tiene un objetivo diferente.

Los espesores de estos recubrimientos suelen ser de varias decenas de micras, aunque en ocasiones muy especiales se llegue hasta varias centenas, todo en función del uso que tendrá el plástico recubierto y la calidad del depósito metálico.

Los recubrimientos metálicos más utilizados para su aplicación por medio de procesos de electrodeposición sobre materiales plásticos tenemos los siguientes:

- Cobre
- Níquel
- Cromo
- Plata
- Oro

Cobre.

El cobre es el más común de todos los metales en ser utilizado para el recubrimiento de metales y plásticos. Raramente, se usa como un acabado final porque se empaña u oxida fácilmente. El cobre es una opción excelente como superficie inicial de recubrimiento en comparación con otros metales, ya que cubre las imperfecciones de las superficies y facilita la adhesión entre los plásticos y metales. Los procesos de depósito de cobre tienen una excelente eficiencia lo que produce buenos acabados en superficies difíciles de recubrir.

El cobre es un metal muy conductor y se aplica como capa inicial conductora, facilitando los procesos subsecuentes de electrodeposición cuando éste se encuentra ya depositado en el material plástico. De ahí, que el cobre se utilice como base para muchos procesos electrolíticos.

Los recubrimientos de cobre con sales de cianuro son muy utilizadas en muchos procesos actuales de electrodeposición. En el tratamiento químico de estos baños se debe tener excesiva atención cuidando la relación entre el cianuro total y el cianuro libre. El cianuro de cobre debe ser complejoado con cianuro de potasio o sodio de los compuestos solubles de cobre en solución acuosa. La mayor parte de complejos formados son los siguientes: cianuro potasio de cobre $K_2Cu(CN)_4$ ó cianuro sodio de cobre $Na_2Cu(CN)_4$.

La suma de la cantidad requerida para la complejación del exceso de cianuro de cobre más la cantidad de cianuro requerido para el funcionamiento adecuado del baño (cianuro libre) es el cianuro total.

Las formulaciones para baños de cianuro de cobre son aplicables para la mayoría de los casos de recubrimientos de cobre y son de fácil control, pero generalmente no se aplican cuando se recubren plásticos.

En los baños electrolíticos con sales de pirofosfato de cobre se requiere un mayor control y mantenimiento que para los baños con cianuro, sin embargo, son relativamente menos tóxicas. Los usos principales de estos baños son los aplicados en el recubrimiento de plásticos.

Los baños preparados con soluciones de fluoroborato de cobre $\text{Cu}(\text{BF}_4)_2$, permiten el uso de corrientes superiores y velocidades altas de depósito, estas sales son extremadamente solubles en grandes cantidades disueltas en agua.

Otro tipo de soluciones que se utilizan para la preparación de baños electrolíticos son los hechos con sales de sulfato. Los baños de sulfato de cobre son económicos, de fácil preparación y operación.

La preparación de soluciones, con sulfato de cobre y ácido sulfúrico es muy común y también de las más empleadas en la electrodeposición de metales sobre plásticos. Este tipo de soluciones son llamadas de cobre ácido y las cuales presentan la versatilidad de producir acabados brillantes y semibrillantes con la adición de diversos agentes abrillantadores.

La preparación de los baños se hace disolviendo el sulfato de cobre en agua y entonces se añade el ácido sulfúrico y posteriormente los agentes de adición. Lo cual hace los baños altamente conductores y con propiedades particulares para la deposición de cobre.

Níquel.

Los recubrimientos de níquel normalmente son usados para impartir resistencia contra la corrosión o para actuar como una capa intermedia en el depósito de otro tipo de metales, por ejemplo; el cromo, la plata y el oro. El níquel como capa intermedia proporciona las condiciones de acabado ideal para el depósito posterior de estos metales.

En el recubrimiento de materiales plásticos, el níquel se aplica a menudo sobre depósitos de cobre, aunque también puede aplicarse como capa metálica inicial sobre superficies plásticas, esto dependiendo de las técnicas de aplicación y de los requerimientos finales del producto.

Todos los procesos de recubrimiento de níquel tienen ciertos rasgos en común y están limitados por las leyes naturales que determinan la velocidad de deposición, el espesor del recubrimiento y la distribución de la misma. Estas leyes hacen posible el control de procesos y la operación de procesos en estado continuo.

Las tecnologías de los recubrimientos decorativos de níquel han sufrido mejoras continuas durante los años. El desarrollo de técnicas y soluciones para el depósito de níquel han contribuido a la elaboración de soluciones actualmente utilizadas para acabados de níquel brillante y semi-brillante.

Los diferentes tipos de recubrimientos decorativos de níquel han sido obtenidos de soluciones que contienen la adición de agentes orgánicos que modifican el crecimiento de los depósitos para producir superficies totalmente brillantes, semibrillantes y sencillas.

Las soluciones típicas para recubrimiento con níquel se elaboran a base de sales de sulfato, que puede ser suministradas en lingotes o esferas de níquel que posteriormente pueden ser disueltas en solución, este tipo de sales son la principal fuente de iones níquel.

Al igual que para todos los depósitos existen otro tipo de soluciones dentro de los baños electrolíticos que promueven la eficiencia del proceso en general. Para los baños electrolíticos de níquel otras soluciones presentes son el cloruro de níquel; que mejora la disolución anódica y la conductividad de la solución y el ácido bórico que ayuda a producir depósitos más lisos y dúctiles.

Las soluciones de *níquel brillante* contienen dos clases de aditivos orgánicos que complementan el rendimiento de depósitos de níquel totalmente brillantes.

La primera clase de agentes produce inicialmente depósitos espejo-brillosos, pero son incapaces de mantener la apariencia del depósito cuando este espesor se incrementa. Esta clase incluye compuestos como el ácido bencil disulfónico, ácido bencil trisulfónico, ácido trisulfónico naftaleno, bencil sulfaamidas y sulfoimididas. Los grupos orgánicos presentes son reducidos electroquímicamente en el cátodo y es acompañado por la reducción y la incorporación de sulfuro en el depósito. Los depósitos típicos de níquel contienen 0.06% a 0.1 % de sulfuro.

La segunda clase de agentes adicionados pueden ser llamados agentes niveladores, porque ellos hacen a las superficies más lisas cuando el espesor del depósito es incrementado. Ellos son sulfuro libre y compuestos orgánicos solubles que contienen grupos insaturados que generalmente introducen una pequeña cantidad de material carbonoso en el depósito. Un ejemplo de este tipo de soluciones son el formaldehído y coumarin.

La combinación de estas dos clases de agentes de adición orgánicos hace posible obtener depósitos brillantes y acabados considerablemente lisos con amplios rangos de espesores del recubrimiento. Los acabados de soluciones con níquel brillante son los más utilizados para propósitos de depósitos metálicos sobre plásticos debido a esa peculiaridad de acabado.

Las soluciones de *níquel semi-brillante* contienen sulfato de níquel, cloruro de níquel, ácido bórico y un agente nivelador. El proceso más popular hace uso de coumarin como aditivo principal. Los procesos con coumarin libre son procesos de desarrollo reciente. Este tipo de recubrimientos también son aplicados en el recubrimiento de materiales plásticos.

Cromo.

El cromo es el metal más aplicado en depósitos sobre plásticos transmitiéndole sus propiedades físicas y químicas y añadiendo un valor más significativo a este tipo de superficies relativamente económicas. Las propiedades más importantes del cromo como recubrimiento metálico son su protección inherente y sus características decorativas.

El cromo en los plásticos se deposita sobre superficies electrolíticas de cobre y níquel. Los acabados del cromo pueden ser opacos o brillantes y tienden a resaltar las imperfecciones de la superficie donde se aplica de la misma manera que una superficie pintada puede mostrar arañazos

después de ser pintada si en la superficie no se tiene una preparación adecuada. Por eso, para depósitos decorativos la capa precedente al depósito de cromo es el níquel, proporcionando un acabado brillante e influyendo así, en el acabado final del cromo.

Los depósitos tradicionales de cromo son producidos de un electrolito que contiene iones de cromo hexavalente y que presentan una agradable apariencia decorativa blanca azulada.

Alrededor de 1975, un electrolito de cromo menos tóxico fue introducido a los procesos de electrodeposición este fue el ion de cromo trivalente. Dependiendo de los procesos que se utilicen, los electrolitos de cromo trivalentes pueden reproducir depósitos blancos metálicos casi idénticos a la apariencia blanca azulada de los depósitos de cromo hexavalente.

En casi todas las aplicaciones de recubrimiento de cromo, ambos iones de cromo hexavalente y trivalente son intercambiables entre sí, sin embargo, uno u otro tiene ventajas únicas que podrían favorecer los procesos de electrodeposición.

Los electrolitos de cromo hexavalente requieren suministro de cromo y uno o más catalizadores para depositarse. La formulación de los procesos tradicionales, llamados baños convencionales contienen cromo hexavalente y sulfato como único catalizador. Se pueden agregar aditivos especiales que son formulados para recubrimientos convencionales de cromo hexavalente reforzando las propiedades finales de los depósitos de cromo. En la mayoría de los casos, estos procesos son llamados "baños de catalizador doble", esto a partir de que los baños contienen aditivos o un catalizador adicional además del sulfato.

Existe en la literatura menos información sobre la química de los procesos del cromo trivalente que para el hexavalente. Esto es el resultado de la relativa novedad de los exitosos procesos comerciales, las propiedades de los procesos, y las extensas diferencias en la química usada. Básicamente, las reacciones representativas en los procesos para cromo trivalente son muy simples.

En los procesos tradicionales para el recubrimiento con cromo las soluciones utilizadas tienen una proporción alrededor de 100:1 de ácido crómico (CrO_3) y de iones sulfato (SO_4)²⁻, la proporción por peso deberá ser entonces, 250 g/l de CrO_3 y 2.5 g/l de (SO_4)²⁻.

Plata.

La plata es otro material metálico que puede ser aplicado como recubrimiento sobre un material plástico, pero al igual que el oro y cromo debe estar precedida por otros tipos de recubrimientos para asegurar la apariencia y adhesión sobre la superficie recubierta. En la mayoría de las aplicaciones los recubrimientos de plata se hacen encima de superficies de cobre y aleaciones de cobre.

Las primeras innovaciones en la tecnología de los recubrimientos de plata inicio desde mediados de los años de 1970, con las nuevas demandas impuestas por la industria de la electrónica con componentes que requerían recubrimientos selectivos con plata.

Las aplicaciones más importantes que en la actualidad se le podría dar a los depósitos de plata sobre materiales plásticos tendrían que ver con la industria de la joyería y decoración, pero sin descartar algún otro sector industrial.

Los depósitos de plata con electrólitos de cianuro han cambiado poco desde sus inicios. Las soluciones para los baños de electrodeposición tradicionales utilizan ánodos solubles de plata, plata en forma de cianuros de potasio, cianuro de potasio libre o cianuro de sodio, de los cuales se prefieren los de la forma de potasio para ayudar a prevenir la corrosión anódica. También se utilizan sales de carbonato para ayudar a la conductividad de las especies en solución.

El desarrollo de aditivos también han sido introducidos a los procesos de electrodeposición de plata los cuales generalmente contienen metales o abrillantadores orgánicos. Algunas combinaciones aditivas aumentan la resistencia a la empañadura de los depósitos de plata. Al igual que en otros baños electrolíticos para recubrimientos de otros metales, el cianuro libre y contenido del metal debe ser minuciosamente supervisados.

Oro.

El oro es un metal precioso que se puede depositar sobre materiales plásticos pero su aplicación al igual que el cromo y la plata es también antecedida por otro tipo de recubrimientos metálicos. El acabado brillante y característico del depósito del oro está determinado por la calidad de preparación de la superficie donde se depositará dicho metal.

La mayor aplicación que se puede tener para el depósito de oro en plástico es la decoración y joyería aunque sin descartar que se pueda aplicar en algún área tecnológica o de las diversas ingenierías como lo pudiera ser la construcción de elementos específicos para el funcionamiento de equipos mecánicos o electrónicos.

Existen ocho tipos de clases generales de aplicación para recubrimientos de oro.

- Clase A. Aplicación Decorativa de 24 K de oro. Espesor (2 a 4 millonésimas de pulgada), aplicación en rack y barril.
- Clase B. Aplicación Decorativa en aleaciones de oro. Espesor (2 a 4 millonésimas de pulgada), aplicación en rack y barril
- Clase C. Aplicación Decorativa en aleaciones tenaces de oro. Espesor (20 a 40 millonésimas de pulgada), aplicación en operaciones de rack. Estos depósitos pueden ser cualquier color de quilate C-1 o quilates de ensaye C-2.
- Clase D. Aplicaciones Industriales y electrónicas en oro suave de alta pureza. Espesor (20 a 200 millonésimas de pulgada), aplicación en rack, barril y procesos selectivos.

- Clase E. Aplicaciones Industriales y electrónicas con 99.5% de oro. Dureza, brillantes y tenacidad. Espesor (20 a 200 millonésimas de pulgada), aplicación en rack, barril y procesos selectivos.
- Clase F. Aplicaciones Industriales y electrónicas en aleaciones de oro tenaces. Espesor (20 a 400 millonésimas de pulgada), aplicación en rack y procesos selectivos.
- Clase G. Aplicación en acabados finales y reparaciones en general, aleaciones brillantes y puras. Espesor (5 a 40 millonésimas de pulgada) aplicación en rack y procesos selectivos.
- Clase H. Aplicaciones diversas, incluyendo electroformado de oro y aleaciones de oro, aplicaciones arquitectónicas y estatuarias.

Existen cuatro grupos generales de soluciones para recubrimientos con oro y aleaciones de oro estas son: cianuro de oro alcalino, cianuro de oro neutro, cianuro de oro ácido, y soluciones sin cianuro generalmente basadas en sulfatos. Los baños de cianuro alcalinos fueron de los primeros en ser utilizados debido a las propiedades complejantes del cianuro.

Los diferentes grupos de soluciones pueden ser utilizadas en las diferentes clases de aplicaciones como se muestra a continuación.

1. Cianuro de oro alcalino. Para recubrimientos con oro y aleaciones de oro. Clases A, B, C, D ocasionalmente F, G y H.
2. Cianuro de oro neutro. Para recubrimientos con oro de alta pureza. Clases D y G.
3. Cianuro de oro ácido. Éste es utilizado para recubrimientos brillantes con durabilidad y tenacidad del oro y aleaciones de oro. Ocasionalmente Clases B, C, E, F y G.
4. Sin cianuro, generalmente sulfatos. Para recubrimientos con oro y aleaciones de oro. Ocasionalmente Clases A, B, C, D, F, G y H.

Las distintas consideraciones o requerimientos determinarán que estos grupos tengan una función particular, pero la economía normalmente será el factor que determinará la selección de alguna formulación específica.

En la actualidad, existen proveedores que cuentan con distintas formulaciones y especificaciones de soluciones para recubrimientos con oro, listas para ser usadas.

Las soluciones para recubrimientos con oro raramente son desechadas después de ser utilizadas en los procesos, estas soluciones que contienen lodos e impurezas son recicladas para recuperar los metales preciosos. Debido a esto, existe en la actualidad mayor información de tecnologías para la recuperación de esta clase de metales.

Otros metales

Existen otros tipos de recubrimientos metálicos que pueden ser utilizados para su depósito en materiales plásticos. En la actualidad diversos tipos de soluciones que contienen dichos metales pueden ser utilizados dentro de los procesos de electrodeposición.

Su uso es limitado, pero la posibilidad de utilizarlos está latente, siempre y cuando cumpla con alguna función específica y satisfaga las expectativas de algún consumidor. La función más usual de aplicación de estos metales son la de formar aleaciones.

Algunos de estos metales son:

- Cadmio
- Estaño
- Hierro
- Paladio
- Platino
- Rodio
- Rutenio
- Zinc

2.5 Aplicación de los plásticos con recubrimientos metálicos. [4, 20, 32, 33, 35]

El crecimiento de la Industria de recubrimientos para plásticos ha ido incrementándose durante los últimos años esto debido a la multifuncionalidad de los materiales plásticos que han ido desplazando el uso de metales. Algunas de estas razones tienen que ver con el bajo costo de producción de piezas plásticas, la existencia de una gran variedad de resinas plásticas, disminución de peso de las piezas, versatilidad de diseños y rápidos ciclos de manufactura.

Uno de los recubrimientos metálicos que mayor aplicación es el cromo, esto debido a su buena apariencia, resistencia a la corrosión y su costo de producción moderado a grandes escalas. Sus aplicaciones más comunes y de mayor uso se encuentra en la industria automotriz aunque hace algunos años se había visto considerablemente reducida debido a los constantes avances dentro de este sector, buscando matices modernistas y propiedades aerodinámicas. Recientemente se está introduciendo nuevamente recubrimientos metálicos de cromo sobre materiales plásticos, debido a que su aspecto sigue convenciendo a los diseñadores y porque se ajusta de una manera única a las expectativas modernistas.

El segundo lugar de aplicación de cromo se encuentra dentro de la industria de montajes domésticos y de aparatos eléctricos, debido en gran medida a las cualidades higiénicas de uso y a la apariencia atractiva que pueden presentar los materiales plásticos en estas condiciones.

Recubrimientos con otro tipo de metales son también utilizados. Algunas de sus aplicaciones se encuentran dentro de la industria de la electrónica, debido a que sus propiedades cumplen con las expectativas de este sector.

El ejemplo más representativo en esta industria se da con la utilización de diversos recubrimientos para el blindaje de equipos de cómputo, telecomunicación y electrónicos contra interferencias electromagnéticas y de radio frecuencia EMI / RFI.

Un blindaje es una superficie metálica dispuesta entre dos regiones del espacio que se utiliza para atenuar la propagación de los campos eléctricos, magnéticos y electromagnéticos. Un blindaje sirve tanto para no dejar salir el flujo de los campos de la zona encerrada por él, como para evitar que en una zona protegida por el mismo entre campo alguno. El ámbito de atenuación de los blindajes abarca un extenso espectro de frecuencias, ya que en el mercado existen materiales para proteger desde 1 HZ (hertz) a casi 1 THZ (terahertz). Una forma en la cual se presentan los blindajes es con los diferentes tipos de depósitos metálicos sobre plásticos.

En las figuras 2.4 y 2.5, podemos observar diversos artículos plásticos con recubrimientos de cromo.



Figura 2.4 Aplicación del cromo sobre materiales plásticos.

La aplicación de los recubrimientos metálicos como la plata y el oro es reducida en comparación al cromo y encuentra su campo de aplicación también en la industria de la electrónica y mayormente dentro de la industria de la decoración y joyería, en donde se recubren diversos objetos de ornamento y objetos que comúnmente no se recubrirían con este tipo de metales, encontrando al recubrirlos, un valor muy particular y decorativo para el usuario.

La utilización de recubrimientos metálicos de plata y oro, pueden encontrar nuevas aplicaciones al sustituir muchos de los recubrimientos de cromo por este tipo de metales, buscando con ello una apariencia atractiva y sofisticada que podría ser interesante para el consumidor, obviamente con el conocimiento de la repercusión económica que conlleva.

La subsistencia de los sectores dedicados al recubrimiento de los distintos tipos de metales sobre materiales plásticos dependerá en gran medida de los beneficios económicos que se podrían obtener con su uso y la innovación constante de nuevos artículos y productos.

Algunas de las aplicaciones que en la actualidad tienen los recubrimientos metálicos sobre superficies plásticas y en particular recubrimientos con cromo se encuentran los siguientes:

Automotriz

- Tapones para rines.
- Paneles de instrumentos.
- Molduras y emblemas para interiores y exteriores.
- Parrillas de radiador.
- Faros.
- Calaveras.
- Interruptores de control e instrumentos.
- Manijas exteriores e interiores.
- Recubiertas para espejos.
- Bases y acabados para lámparas interiores.
- Biseles.
- Emblemas diversos.

Electrónica y eléctrica

- Interruptores.
- Circuitos especiales.
- Blindajes electromagnéticos.
- Aislantes.
- Celdas.
- Componentes dieléctricos.
- Molduras para equipos electrónicos.
- Lámparas eléctricas.
- Reflectores.
- Contactos eléctricos y placas para contactos.

Electrodomésticos

- Emblemas diversos.
- Interruptores.
- Molduras.
- Piezas en general.

Misceláneos

- Montajes y artículos para cocina.
- Montajes y artículos para baños.
- Herrajes y cerraduras en general.
- Componentes de diversos mecanismos.
- Tapas y envases cosméticos.
- Artículos de decoración en general.
- Joyería.
- Juguetes.



Figura 2.4 Aplicación del cromo sobre materiales plásticos.

CAPITULO 3 ELECTRODEPOSICIÓN.

3.1 Definición de Electrodeposición. [3, 7, 44, 45]

El recubrimiento de materiales plásticos con metales mediante el uso de corriente eléctrica es llamado en inglés "*electroplating*" (electroplateado). El electroplateado es también designado frecuentemente como electrodeposición y las dos expresiones se emplean invariablemente, de hecho puede considerarse que el electroplateado ocurre por el proceso de electrodeposición.

La electrodeposición puede definirse simplemente como el proceso electrolítico mediante el cual se deposita una capa metálica mediante el uso de corriente y de soluciones electrolíticas sobre algún tipo de superficie conductora.

Así, la electrodeposición es una división de la electroquímica realmente importante y probablemente es una de las más complejas debido al extraordinario número de fenómenos elementales y críticos que intervienen en las diferentes etapas del proceso y que controlan en conjunto el proceso global. De ahí, que es preciso saber algunos de los fundamentos en los se basan los procesos de electrodeposición.

3.2 Fundamento Teórico. [2, 11, 47, 48, 49]

3.2.1 Electroquímica.

La Electroquímica, es una parte de la ciencia química que trata la interrelación de corrientes eléctricas y reacciones químicas, así como, la conversión de la energía química en eléctrica y viceversa. En el sentido más amplio, la electroquímica es el estudio de las reacciones químicas que producen efectos eléctricos y de los fenómenos químicos que son ocasionados por la acción de corrientes y voltajes.

Todas las reacciones químicas son fundamentalmente de naturaleza eléctrica puesto que hay electrones involucrados en todos los tipos de enlace químico; sin embargo la electroquímica estudia primordialmente fenómenos del tipo óxido-reducción.

Cualquier material que ofrezca poca resistencia al flujo de electricidad se denomina conductor eléctrico, como la mayoría de las disoluciones de los ácidos inorgánicos, bases y sales que son buenos conductores de la electricidad. Y todo material que impida el paso de la corriente eléctrica es denominado mal conductor o aislador eléctrico.

Todas las sustancias conducen electricidad en mayor o en menor medida. Un buen conductor de electricidad, como la plata o el cobre, puede tener una conductividad mil millones de veces superior a la de un buen aislante, como el vidrio o la mica. En los conductores sólidos la corriente eléctrica es transportada por el movimiento de los electrones; y en las disoluciones y gases, lo hace por los *iones*.

3.2.2 Soluciones Electrolíticas.

Todo tipo de conductores pueden clasificarse en dos categorías de acuerdo a los cambios que puede sufrir el medio por el que se transporta la corriente eléctrica, estos son:

Conductores de 1ª. clase: son aquellos que dejan fluir la electricidad sin sufrir alteración, como los metales.

Conductores de 2da. clase o electrolitos: son aquellas sustancias que al disolverse en agua o algún otro tipo de disolvente se ionizan y entonces conducen la corriente eléctrica, como las soluciones acuosas de ácidos, bases y sales, así también las sales fundidas. Los electrolitos a su vez se clasifican en:

Fuertes: Los electrolitos que proporcionan disoluciones altamente conductoras se llaman electrolitos fuertes (como el ácido nítrico o el cloruro de sodio).

Débiles: Los que producen disoluciones de baja conductividad reciben el nombre de electrolitos débiles como el cloruro mercurioso (HgCl_2) o el ácido etanoico ($\text{CH}_3\text{-COOH}$).

Una *solución electrolítica*, es una disolución que contiene algún tipo de electrolito para dar paso a la conducción de corriente eléctrica.

Cuando un electrolito es disuelto en agua se disocian en partículas con cargas eléctricas positivas o negativas llamadas *iones* y a la disociación de los iones se le denomina *ionización*. Así, un ion se define como átomo o grupo de átomos con carga eléctrica. Un átomo que pierde un electrón forma un ion de carga positiva, llamado catión; un átomo que gana un electrón forma un ion de carga negativa, llamado anión.

Cualquier sustancia que produce iones en solución también es un electrolito. Las sales son iónicas aun en estado sólido, pero cuando se disuelven, los iones se separan y adquieren libertad de movimiento. La *conducción electrolítica* se debe a la *movilidad iónica* en estado líquido.

3.2.3 Electrólisis.

La electrólisis es el proceso químico que consiste en la descomposición de sustancias químicas conductoras de la corriente eléctrica, llamadas electrolitos y en la producción de una reacción redox no espontánea, mediante el paso de corriente eléctrica de tipo continuo.

La principal ventaja del método electrolítico es que no es necesario aumentar la temperatura para que la reacción tenga lugar, evitándose pérdidas energéticas y reacciones secundarias. Industrialmente es uno de los procesos más empleados en diferentes áreas, como la obtención de elementos a partir de compuestos (cloro, hidrógeno, oxígeno), la purificación de metales (el mineral metálico se disuelve en ácido, obteniéndose por electrólisis el metal puro) o la realización de recubrimientos metálicos protectores o embellecedores (niquelado, cromado, etc.).

Las leyes de la electrólisis son conceptos referidos para comprender el significado de las leyes de Faraday:

- La cantidad de electrones (electricidad) que circulan por un conductor se mide en *Coulombs*.

$$q = \text{carga} ; [q] = \text{Coulombs.}$$

- La intensidad de la corriente o caudal de electrones $[I]$, expresa la cantidad de electricidad que circula por un conductor por unidad de tiempo. La intensidad de la corriente se mide en *Amperes*.

$$I = \frac{(q)}{(t)} \longrightarrow q = (I)(t) \quad [I] = \text{Amperes}; [t] = \text{Segundos.}$$

- Cuando una fuente externa fuerza a los electrones a circular por un conductor, se presenta una resistencia al flujo de corriente y se produce una caída de potencial. La resistencia eléctrica $[R]$ se mide en *Ohms*, y la diferencia de potencial $[E]$ en *Volts*.

$$E = (I)(R) \quad [E] = \text{Volts} ; [R] = \text{ohms.}$$

3.2.4 Electrodo.

Los electrodos son ciertas barras metálicas que intervienen en los procesos de electrólisis los cuales se polarizan formando un campo eléctrico que sirve como medio para la migración iónica. Los electrodos pueden dividirse en:

- *Electrodos reactivos.* Conocidos también como atacables, estos electrodos intervienen químicamente en los procesos electrolíticos y están normalmente constituidos de un metal que se desprende en forma de iones combinándose a su vez con los iones procedentes de la misma solución electrolítica.
- *Electrodos inertes.* Llamados también electrodos inatacables, estos solo sirven para transferir electrones a la solución o recibirlos, comúnmente están constituidos por un conductor metálico de platino, oro, grafito o acero inoxidable. Este tipo de electrodos no se disuelven en el electrolito en el proceso de electrólisis.

Si se coloca un par de electrodos en una cuba que contenga una disolución de un electrolito y se conecta una fuente de corriente continua Los iones positivos de la disolución se mueven hacia el electrodo negativo *cátodo* y los iones negativos hacia el positivo *ánodo*. Al llegar a los electrodos, los iones pueden ganar o perder electrones y transformarse en átomos neutros o moléculas.

3.2.5 Celda electrolítica.

Una celda electrolítica es un dispositivo que permite el transporte de cargas o el paso de una corriente eléctrica, para generar una reacción particular que no se produce espontáneamente. El tipo de reacciones que se producen por medio de este tipo de procesos son las llamadas de oxidoreducción o redox.

Precisamente en las celdas electrolíticas se llevan acabo los procesos de electrólisis, con la descomposición de las sustancias químicas involucradas y la producción de una reacción redox no espontánea, inducida por el paso de una corriente eléctrica generada de una fuente externa.

La descripción de las celdas electroquímicas se centra en la comparación de los potenciales de reducción que permiten deducir si una reacción se produce en forma espontánea o no, pero en esas descripciones se asume un flujo imperceptible de corriente.

Para que una celda pueda hacer trabajo útil o para que se produzca la electrólisis es necesario que haya un movimiento significativo de cargas. Siempre que hay un movimiento de cargas, la magnitud del voltaje de salida de una celda galvánica disminuye y el voltaje necesario para producir la electrólisis en una celda electrolítica aumenta. Los factores responsables de esta variación son: El potencial óhmico, la polarización por concentración y el sobrepotencial.

Cualquier dispositivo que conduce una corriente eléctrica genera una resistencia al paso de dicha corriente y el voltaje necesario para forzar a que los iones fluyan a través de toda una celda es el potencial óhmico.

La polarización por concentración se produce cuando la concentración de una especie producida o consumida en un electrodo se hace diferente al resto de la solución. El sobrepotencial está relacionado con la barrera del potencial eléctrico que se debe sobrepasar para que se produzca una reacción en el electrodo.

3.2.6 Leyes de Faraday.

Las bases de la electrólisis fueron investigadas por Faraday quien desarrolló dos importantes principios que adaptados al proceso de electrodeposición son:

- I. La masa de un metal depositado en un electrodo es proporcional a la cantidad de electricidad que pasa a través de una celda electrolítica.
- II. Para una misma cantidad de corriente eléctrica el peso depositado de un metal en unos electrodos es proporcional a los equivalentes químicos de la sustancia involucrada (asumiendo una eficiencia de corriente del 100%). El paso de un faraday a través de una celda, deposita un equivalente químico de cualquier especie química.

Dichas leyes se pueden mostrar en las siguientes expresiones:

$$W = Eq (I) (t)$$

[*W*] es la masa del metal depositada, [*I*] es la intensidad de corriente, [*t*] es el tiempo y [*Eq*] es una constante que depende del catión y se denomina *equivalente electroquímico*. El equivalente electroquímico es típico de cada sustancia y se define como la cantidad masa de una sustancia liberada por un coulomb de electricidad, puesto que para liberar un equivalente químico de un elemento se requiere de un Faraday y se puede expresar como:

$$Eq = \frac{Pe}{F} = \frac{Pe}{96500 \text{ Coulomb}} ; \text{ y } Pe = \frac{Pat}{Z}$$

[*F*] es la constante de Faraday que es la cantidad necesaria de electricidad necesaria para liberar un equivalente químico de cualquier elemento. Un faraday es numéricamente igual a 96457 coulombios. [*Pe*] es el peso equivalente gramo, [*Pat*] es el peso atómico del metal depositado de valencia *Z*.

De este modo se deduce la siguiente expresión final que es aplicada a los recubrimientos metálicos sobre algún tipo de material.

$$W = \frac{I t Pat}{Z F}$$

3.3 Etapas para llevar acabo recubrimientos Metálicos sobre Plásticos. [2, 3, 4, 8, 20, 35, 42, 44, 46]

La etapa más importante en el deposito de recubrimientos metálicos sobre plásticos, es el de poder generar una superficie totalmente conductora, esto con la finalidad de poder llevar a cabo el proceso de electrodeposición, ya que estos materiales generalmente son aisladores de la corriente eléctrica en contraste con los materiales metálicos.

Varios métodos estuvieron disponibles para preparar las superficies y hacerlas conductoras. En fases tempranas del desarrollo de métodos para tratar las superficies del plástico se solía ponerlas rugosas por medios mecánicos, tratamientos con solventes o recubrimientos con pinturas que contenían grafito o plata o algún tipo de material conductor. Sin embargo, todos estos métodos no satisficieron las necesidades de producción a gran escala y había dificultad de llevarlos a cabo, además de que presentaban una calidad inconsistente.

En los años sesenta estos procesos mejoraron por la introducción del ácido crómico para grabar las superficies de los plásticos, y fue ahí donde se dio una verdadera adherencia entre el polímero y la capa metálica haciéndose la superficie plástica hidrofílica, y por lo consiguiente conveniente para procesarse con soluciones acuosas.

Generalmente, para llevar a cabo el proceso de recubrimiento metálico sobre un material plástico se deben introducir otra serie de etapas que comúnmente son llamadas etapas de pre-tratamiento que junto con las etapas de electrodeposición, involucran en su conjunto el proceso global de electrodeposición para plásticos también llamados procesos de galvanoplástia.

A continuación se muestran las etapas más utilizadas para llevar acabo el depósito metálico sobre materiales plásticos. Sin embargo, puede haber variaciones en las etapas del proceso que involucran la eliminación o introducción de una o más etapas, esto debido a que se recubren distintos tipos de materiales plásticos, y a la existencia y constante desarrollo de técnicas que se pueden emplear para optimizar estos procesos.

Así, con base en los recursos, equipos y metodologías con que se cuenten y a las necesidades de producción que se tengan, se podrá hacer un análisis para poder adaptar el mejor proceso que satisfaga las necesidades requeridas de producción y calidad.

3.3.1 Pretratamiento de la pieza plástica. [2, 3, 4, 8, 20, 35, 42, 44, 46, 49]

3.3.1.1 Limpieza.

La etapa de limpieza de la pieza consiste básicamente en la eliminación de todo tipo de sustancias o residuos que pueden afectar las subsecuentes etapas del proceso de recubrimiento metálico sobre algún tipo de plástico. Algunas de estas sustancias o residuos son: *grasas, aceites, polvo, suciedad, refrigerante, etc.*. La finalidad de la limpieza radica en evitar la contaminación de soluciones de procesos subsecuentes y evitar características no deseables en los depósitos de las capas metálicas como pudieran ser, hoyos, granos o la mala distribución del recubrimiento.

Debido a la naturaleza hidrofóbica de la mayoría de los plásticos, el proceso más conveniente en esta etapa involucra la utilización de algunos tipos de solventes orgánicos, soluciones alcalinas, soluciones ácidas o detergentes. En esta etapa también se puede producir además de la limpieza un ligero ablandamiento superficial debido a la solvatación parcial de las moléculas poliméricas y a una reacción parcial con el polímero, el cual hace su superficie más sensible a la fase de la grabación.

Algunos de los solventes orgánicos que se utilizan en esta etapa para el precondicionamiento y limpieza de los plásticos se presentan en la **Tabla 3.1**.

Tabla 3.1 Solventes utilizados para el precondicionamiento y limpieza de los plásticos.

Solvente	Observaciones
Hidrocarburos insaturados	Se usa en combinación con emulsificantes no iónicos.
Solventes clorados	
Dimetil formamida	
Metil etil cetona	
Alcoholes de bajo peso molecular	Usado con ABS y Polipropileno
Metanol / Ácido nítrico	
Peróxidos orgánicos	Polipropileno

El paso final de la limpieza consiste en neutralizar comúnmente con agua todo tipo de solventes o agentes de limpieza utilizados, esto para evitar la contaminación de las soluciones que se utilizarán posteriormente en el tratamiento de la pieza.

3.3.1.2 Grabado.

El propósito del grabado o acondicionamiento de la superficie de la pieza es la de proporcionar cierta rugosidad superficial, eliminando así la necesidad de algún tipo de tratamiento mecánico y suministrando puntos de enlace químico para las capas metálicas aplicadas posteriormente.

Estos agujeros o puntos de enlace son producidos por la acción oxidante de las soluciones de grabado, las cuales oxidan áreas selectivas en la superficie del plástico. Los agujeros servirán entonces como sitios absorbentes que sostendrán partículas metálicas pequeñas y que se usarán como activadores para el posterior depósito *electroless*.

El tamaño de los puntos de enlace tiene una influencia directa sobre la adherencia entre el metal y el polímero, el cual es una variable que se tendrá que controlar en base al tipo de soluciones que se utilicen, temperaturas y tiempos de dicha etapa de grabado. Una grabación severa tiene efectos adversos para la etapa del depósito metálico ya que podría ser imposible producir piezas con superficies lisas y luminosas después de recubrirlas.

Por eso, se tendrán que encontrar las condiciones óptimas para esta etapa, haciendo pruebas con diferentes tiempos; examinando los resultados y evaluándolos con respecto a la fuerza de adhesión requerida, todo para satisfacer las necesidades de uso y apariencia del producto final. Se considera que el tiempo ideal para esta etapa es cuando en una superficie grabada se obtendrían posteriormente acabados semi brillantes sin ninguna dificultad.

Las primeras soluciones basadas en ácido crómico fueron desarrolladas para utilizarse con éxito en el ABS, este tipo de soluciones atacaba selectivamente la fase del butadieno de la resina polimérica la cual daba como resultado una superficie micrograbada que proporcionaría la vinculación de la capa conductora subsecuente.

En la **figura 3.1** podemos observar una superficie de ABS (Acrlonitrilo-Butadieno-Estireno) que contiene sitios de enlace sobre su superficie, grabada por la acción de soluciones basadas en ácido crómico.

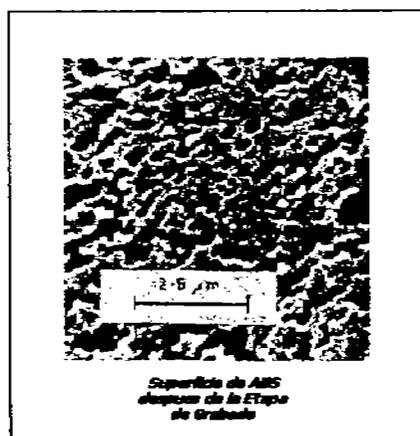


Figura 3.1 Micrografía de una superficie de ABS después de ser expuesta a soluciones de ácido crómico.

Las soluciones basadas sobre ácido crómico están disponibles con particulares propiedades y formas patentadas y su uso depende de las condiciones requeridas. Una solución típica para el grabado del ABS y de la mayoría de los plásticos es la siguiente:

Ácido Sulfúrico Comercial sp. gr.	180 ml / L
Ácido Crómico o Trióxido de Cromo	430 g / L
Aditivos (ácido fluorhídrico)	50 g / L

Los componentes plásticos se sumergen generalmente en soluciones de grabado por periodos entre 3 y 6 minutos operando en un rango de temperaturas de 60 a 65° C.

En el grabado de algunos plásticos es necesario tratarlos previamente con algún tipo de solvente orgánico como es el caso de las poliamidas y el policarbonato. Esta etapa adicional de pretratamiento es también llamada etapa de pregrabado.

Algunos plásticos no son susceptibles al ataque de soluciones con ácido crómico y es necesario utilizar otro tipo de soluciones que cumplan con esta función. Un ejemplo de otro tipo de soluciones utilizadas como soluciones de grabado son las basadas en ácido fosfórico.

Un proceso alternativo desarrollado relativamente hace poco tiempo para grabar superficies plásticas es el de pretratamientos con plasma. Este proceso consiste básicamente en tratar las superficies de los materiales plásticos con algún tipo de gases como Ar/O₂ y CF₄/O₂. Inmediatamente puede ser aplicado un activador usual en medio acuoso o aplicar una superficie activa de Pt, Pd, o Au por medio de una deposición por plasma, subsecuentemente se aplican la etapa de *electroless* (reducción autocatalítica), y finalmente la de electrodeposición.

Obviamente, los tratamientos por plasma tienen sus limitaciones y una de ellas es que su aplicación depende de la estructura y morfología del polímero.

3.3.1.3 Neutralizado. [2, 3, 4, 8, 20, 35, 42, 44, 46, 49]

La etapa de neutralizar consiste en eliminar todos los rastros y residuos de sustancias utilizadas en la etapa del grabado, por lo general las soluciones para el neutralizado son soluciones diluidas de ácidos y soluciones alcalinas como NH₂OH y H₂SO₄ o igualmente se utilizan soluciones comerciales con componentes idóneos para su utilización en esta etapa. Todo con la finalidad al igual que etapas anteriores de evitar contaminación de soluciones subsecuentes.

Las soluciones de neutralizado pueden contener soluciones llamadas promotores que ayudan a penetrar las áreas más difíciles de neutralizar y que guardan rastros de sustancias previamente utilizadas, del mismo modo ayudan en la adsorción del activador en la etapa siguiente.

3.3.1.4 Sensibilizado.

La sensibilización igualmente puede ser llamada preactivación y consiste básicamente en la adsorción de la superficie del plástico de un material fácilmente oxidable. La oxidación del sensibilizador en la etapa siguiente servirá para depositar una superficie catalítica en la superficie plástica.

La solución y condiciones de operación frecuentemente utilizadas para el sensibilizado de la superficie es la siguiente:

Ácido clorhídrico HCl	40 ml / L
Cloruro estañoso SnCl ₂	10 g / L
Temperatura	20 a 25 °C
Tiempo	1 a 3 minutos.
Agitación	opcional.

Con esta operación se depositan iones de estaño (Sn^{2+}) para que en una etapa siguiente sean oxidados y al mismo tiempo se realice la reducción del activador que contiene algún tipo de metal noble.

Esta etapa, en la actualidad puede ser eliminada debido al avance tecnológico que incorpora nuevos activadores que funcionan sin la necesidad de una etapa previa como el sensibilizado.

3.3.2 Catalizado. [2, 3, 4, 8, 20, 35, 42, 44, 46]

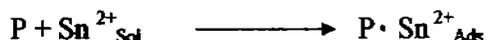
El catalizado consiste básicamente en situar sobre la superficie plástica un catalizador mediante la aplicación de las etapas de activado de la pieza y acelerado.

3.3.2.1 Activado de la Pieza.

La finalidad del activado de la pieza consiste en depositar sobre la superficie oxidada una película o capa catalizada, o lo que es, núcleos activos de metales nobles los cuales van a tener una función específica en la etapa de *electroless*.

Este proceso de activado de la pieza puede darse de dos maneras y las dos utilizan al paladio como núcleo activo debido a su costo relativamente más bajo que otros metales.

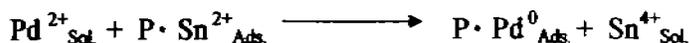
El primer procedimiento involucra *dos pasos para el proceso de activación*. El primero, que implica la sensibilización de la superficie y sus detalles ya fueron previamente mencionados los cuales se pueden representar de acuerdo al siguiente modelo:



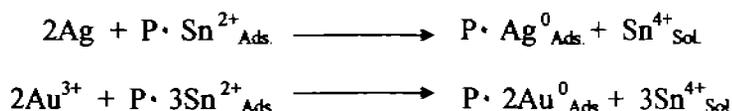
P es el polímero que será sensibilizado, $\text{Sn}^{2+}_{\text{Sol}}$ es la solución que contendrá los iones que serán adsorbidos, de ese modo, $\text{P} \cdot \text{Sn}^{2+}_{\text{Ads}}$ representa los iones ya adsorbidos de Sn^{2+} en la superficie del polímero P.

En el segundo paso llamado proceso de activado y ocurre cuando la superficie sensibilizada es expuesta por inmersión en una solución de cloruro de paladio $\text{Pd}^{2+}_{\text{Sol}}$ u otros metales nobles, para que a través de una reacción los iones paladio $\text{Pd}^{2+}_{\text{Sol}}$ de la solución sean reducidos por la presencia de $\text{P} \cdot \text{Sn}^{2+}_{\text{Ads}}$ y el Sn^{2+} que se encuentra adsorbido en el polímero, sea oxidado al mismo tiempo a Sn^{4+} . De esta manera, el Pd depositado sobre la superficie del plástico $\text{P} \cdot \text{Pd}^0_{\text{Ads}}$, actuará como catalizador.

Así, la reacción final de activación es:



De igual forma se siguen reacciones similares para otro tipo de activadores como por ejemplo activadores a base de Au y Ag. Esto da como resultado las siguientes reacciones finales.



La solución típica y condiciones para la nucleación generalmente usadas en la industria son:

PdCl ₂	0.1 – 1.0 g/L
HCl (37%)	5 – 10 ml/L
Temperatura	25 – 50 °C
Tiempo	0.5 – 2 minutos

Una de las causas de utilizar metales nobles como núcleos catalizados es que no forman una capa de óxido previniendo la migración de electrones del agente reductor al metal.

El segundo procedimiento consta de *un solo paso para el proceso de activación* y es el procedimiento más moderno desarrollado para uso continuo y está basado en la activación de una solución coloidal de paladio.

En el proceso de activación de un solo paso las soluciones de sensibilización y nucleación son combinadas en una sola solución. Se considera que cuando la solución es preparada contiene varios complejos de cloruro a base de Sn y Pd. Esos complejos subsecuentemente se transforman en partículas coloidales del metal Pd o de aleaciones metálicas de Sn y Pd para formar en conjunto una dispersión coloidal. Esta dispersión coloidal es inestable y puede estabilizarse por la presencia de un exceso de iones Sn⁴⁺.

En este proceso las partículas de Pd son adsorbidas en la superficie del material plástico y son rodeadas por iones de Sn⁴⁺ que más tarde serán removidos por precipitación o solubilidad para que la superficie del catalizador quede expuesta libremente. Un ejemplo de las soluciones utilizadas para la eliminación de los iones Sn⁴⁺ son mezclas ácidos oxálicos y fluobóricos en concentraciones diluidas o simplemente con NaOH o HCl.

Un ejemplo de este tipo de solución y las condiciones para la activación en un solo paso es la siguiente.

PdCl ₂	0.007 g / L
SnCl ₂	35 g / L
SnCl ₄	4 g / L
HCl sp. gr. 1.6	500 ml / L
Temperatura	25 a 30 °C
Tiempo	3 a 6 minutos.

De ese modo, la elección de cualquier procedimiento para llevar a cabo la activación dependerá de las condiciones y necesidades requeridas, cabe mencionar que en la preparación de los activadores éstos se pueden preparar también a partir de H₂SO₄ ó soluciones alcalinas.

Estos tipos de activadores pueden ser utilizados para la mayoría de los plásticos pero existen otros materiales plásticos donde no es posible aplicarlos. En estos casos se utilizan otro tipo de activadores los llamados activadores organometálicos que son esencialmente compuestos complejantes de varias sustancias orgánicas junto con el paladio.

El principio de estos tipos de activadores consiste en tres partes: uno facilitara la adsorción hacia el polímero, uno más formar un complejo de enlace hacia metal noble y otro formar el propio metal principalmente al paladio ya sobre la superficie. La afinidad del activador hacia la superficie del polímero puede ser explicada en términos de la estereoquímica.

Existen en el mercado activadores comerciales que son utilizados más frecuentemente en el depósito de recubrimientos metálicos sobre materiales plásticos y que su funcionamiento puede considerarse como satisfactorio. Este tipo de activadores son avalados por compañías dedicadas a proveer diferente clase de productos químicos a este sector industrial y que además cuentan con servicios de asistencia técnica para resolver las distintas necesidades de productores. Con todo esto, se puede eliminar la preparación tradicional de los activadores eliminando tiempos y operaciones. En el **apéndice D** se dan los datos de referencia de alguna de estas compañías.

Una variación en estas etapas de pretratamiento es el uso de soluciones que contienen en una misma, tanto a la solución de grabado como a la solución de activado. El uso de esta clase de soluciones podría eliminar varias de las etapas tradicionales en un mismo paso, pero su aplicación es aún muy limitada debido a la falta de desarrollo e información.

3.3.2.2 Acelerado.

La etapa de acelerado o posnucleación elimina todos los químicos que permanecen después del procedimiento de activado, en este caso particular la eliminación de los iones oxidados de estaño, los iones Sn^{4+} .

Se llama acelerado porque es donde realmente todos los núcleos de catalizador quedan libremente expuestos para actuar en la etapa siguiente.

Algunas soluciones que se pueden utilizar en esta etapa son: HCl, NaOH, Bifluoruro de amonio, ácido oxálico y ácido fluobórico entre otros. Obviamente, el uso de cada una depende del medio en que se haya preparado las soluciones de activado.

3.3.3 Depósito metálico Electroless. [2, 3, 4, 8, 20, 32, 35, 42, 44, 46]

El objetivo de este proceso es lograr una superficie suficientemente conductora para el posterior proceso electrolítico. En este paso, el plástico se hace conductor por medio de soluciones de tipo químico autocatalítico, pero generalmente se utiliza el termino "*electroless*".

Inicialmente el proceso de *electroless* fue utilizado para el depósito de recubrimientos metálicos sobre otros metales, pero este proceso fue posteriormente aplicado en materiales no conductores como los son los plásticos.

Las soluciones de tipo químico autocatalítico o soluciones *electroless* contienen generalmente una sal metálica, un agente reductor, un ajustador del pH o amortiguador, un agente formador de complejos y uno o más aditivos para el control de la estabilidad de las propiedades y velocidades del depósito metálico.

Este tipo de recubrimientos también son llamados depósitos no electrolíticos debido a que no necesita el uso de una fuerza externa o poder suplementario como recurso de electrones para promover la reducción de las sales metálicas debido a que el agente reductor se encuentra en solución entregando sus electrones a través de una superficie catalítica realizándose así el proceso espontáneamente. Se considera que las soluciones del proceso *electroless* no son termodinámicamente estables debido a que el agente reductor y la sal metálica se hallan siempre presentes y listos para reaccionar.

El proceso de *electroless* se aplica también como etapa final en el recubrimiento de materiales plásticos con ciertos metales, pero para propósitos de recubrimientos por electrodeposición, el proceso de *electroless* es una etapa más del proceso global.

Los recubrimientos que se utilizan para hacer inicialmente conductora la superficie del material plástico son el cobre o níquel, pero generalmente el que se aplica inicialmente es el cobre, debido a sus propiedades de ductilidad compensan la diferencia de la dilatación térmica que existirá entre la capa de metal y la superficie del plástico.

Las soluciones *autocatalíticas de cobre* constan de los siguientes constituyentes: una sal de cobre, una agente complejante, un agente reductor y una base.

La sal de cobre es usualmente sulfato de cobre pentahidratado, los agentes complejantes utilizados generalmente son EDTA, quadrol o ácido tartárico, aunque otros agentes complejantes son potencialmente convenientes y utilizados en soluciones apropiadas, el agente reductor generalmente es una solución acuosa de formaldehído al 37% y la base hidróxido de sodio o bicarbonato de sodio en una concentración conveniente para ajustar el pH en un valor entre 11.0 y 13.0.

El proceso químico que tiene lugar durante el depósito autocatalítico de cobre es complicado pero la reacción general es:



La constitución de una solución autocatalítica de cobre es la siguiente:

$\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	15 g / L
NaHCO_3	10 g / L
$\text{NaKC}_4\text{H}_4\text{O}_6$	30 g / L
HCHO	100 ml / L
pH	11.0 - 13.0

El tiempo de inmersión de la solución y la temperatura varían de acuerdo a la constitución de la solución y al rango de espesor que se necesite, pero generalmente el tiempo está entre 5 y 15 minutos.

Otro ejemplo de una solución autocatalítica de cobre es:

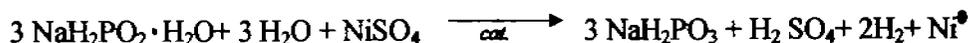
CuSO ₄ · 5H ₂ O	12 g / L
HCHO	8 g / L
NaOH	15 g / L
Sal Rochelle	14 g / L
EDTA	20 g / L
PH	11 g / L
Temperatura	25 °C

El níquel también puede aplicarse como depósito inicial sobre materiales plásticos. Las soluciones *autocatalíticas de níquel* pueden ser clasificados según el agente reductor, el valor del pH de la solución para el depósito y la temperatura del proceso. El agente reductor más popular y más conveniente para el uso en el recubrimiento de materiales plásticos es el hipofosfito de sodio NaH₂PO₂ · H₂O.

Una solución autocatalítica de níquel en medio alcalino consiste en 21-45 g/L de sulfato o cloruro de níquel, 8 – 30 g/L de hipofosfito de sodio, 20 – 100 g/L agentes complejantes y 50 g/L de una solución amortiguadora de pH. Citrato de sodio, sal de Rochelle o pirofosfato de sodio son usados como agentes complejantes; la solución *buffer* o amortiguadora es una mezcla de cloruro de amonio y amoniaco manteniendo el pH en un rango de 8.0 – 11.0.

La temperatura de trabajo de una solución autocatalítica de níquel en medio alcalino está entre 35 y 65 °C. Soluciones neutras o ligeramente ácidas requieren temperaturas por lo menos de 60 °C.

La reacción general del proceso de *electroless* con soluciones de níquel es:



Un ejemplo de una solución autocatalítica de níquel es la siguiente:

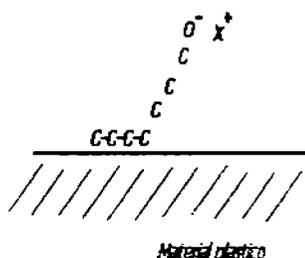
NiSO ₄ · 6H ₂ O	30 g / L
Citrato Sódico	100 g / L
NH ₄ Cl	50 g / L
NaH ₂ PO ₂ · H ₂ O	10 g / L
NH ₄ OH	hasta pH 10.5

Los espesores formados por el proceso *electroless* para hacer el material plástico conductor están entre 0.1 y 1.5 μm, aunque puede aplicarse algún otro espesor requerido.

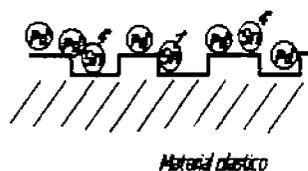
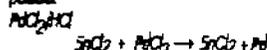
Así, con esta etapa de *electroless*, se consigue depositar una capa uniforme de metal sobre la superficie plástica con lo se hace susceptible al paso de corriente eléctrica y consecuentemente ideal para poder llevar a cabo el proceso de electrodeposición. En la figura 3.2 podemos observar de forma ilustrativa y general las primeras etapas para el recubrimiento metálico de un gran número de materiales plásticos.

ETAPAS INICIALES PARA EL DEPOSITO METALICO
SOBRE SUPERFICIES PLASTICAS

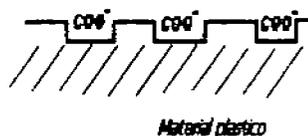
1 Limpieza de la pieza. - Se elimina todo tipo de suciedad o agente molesto



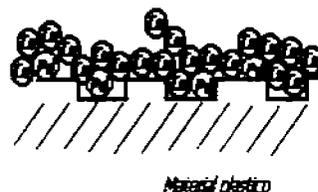
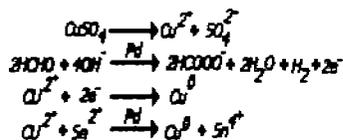
4 Activado. - Se depositan núcleos activos de paladio.



2 Grabado de la pieza. - La superficie plástica es modificada por la acción de soluciones de ácido crómico. $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{CrO}_3$



5 Electroless. - Deposito metálico autocatalítico de cobre o níquel sobre la superficie activada.



3 Sensibilizado. - Se deposita sobre la superficie un agente fácilmente oxidable. $\text{SnCl}_2 + \text{HCl}$

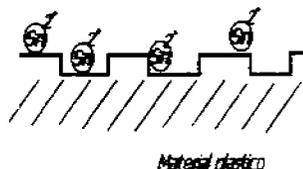


Figura 3.2 Etapas iniciales para el recubrimiento metálico sobre un material plástico.

3.3.4 Electrodeposición. [1, 2, 3, 4, 8, 11, 50]

La electrodeposición se basa en el principio general de la reducción de una sal en solución por medio de una corriente externa.

Una celda electrolítica constituirá la unidad fundamental de trabajo en el proceso de electrodeposición. Esta celda, deberá estar constituida con una serie de elementos necesarios para llevar a cabo el proceso de manera eficiente y al mismo tiempo tener el control total del proceso. En la figura 3.3 se observa el modelo fundamental de una celda electrolítica y algunos de los elementos que intervienen en el proceso de electrodeposición.

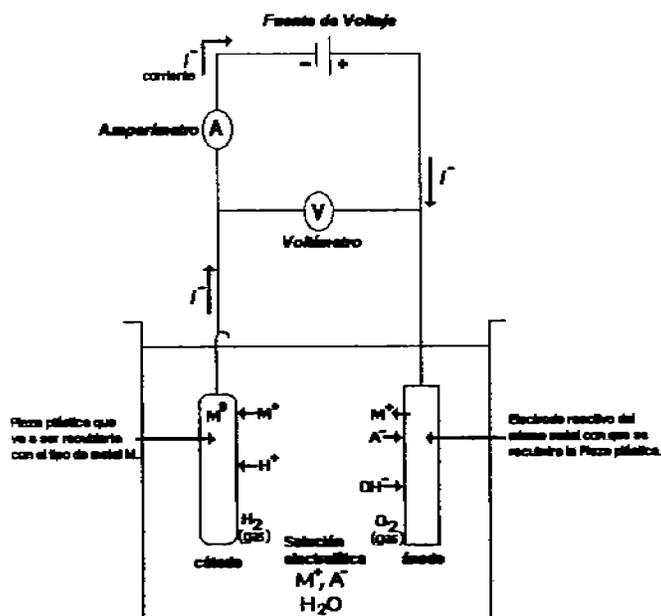
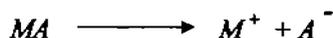


Figura 3.3 Celda electrolítica para el recubrimiento de una pieza plástica por electrodeposición a partir de una sal "MA"

La pieza plástica previamente metalizada o recubierta con el material metálico será conectada a la alimentación eléctrica para que en el proceso de electrodeposición se convierta en el cátodo y tenga carga negativa, en el otro extremo existirá otro electrodo denominado ánodo que será una barra inerte o barra del mismo metal que va a ser depositado y estará cargada positivamente.

La electrodeposición se realizará sumergiendo los electrodos en la solución electrolítica o baño electrolítico que contendrá la sal del metal en solución del modo siguiente:



"M⁺" son los iones metálicos con carga positiva que serán depositados en la celda electrolítica provenientes de una solución acuosa, de la sal "MA" y "A⁻" es el radical de la sal utilizada.

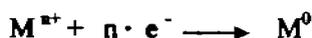
Una fuente de energía en la forma de una batería o rectificador que convierte la electricidad de AC "corriente alterna" en DC "corriente directa" de bajo voltaje proporcionara la corriente necesaria para dirigir por el circuito de la celda, electrones portadores de carga negativa en un camino desde la fuente de energía (rectificador) hacia el cátodo (pieza de trabajo). La densidad de corriente inicial debe ser baja porque es limitada la conductividad obtenida por el material plástico en la etapa *electroless*.

Con el paso de corriente eléctrica se lleva acabo la electrolisis de la sal, la pieza de trabajo u objeto que va a ser recubierto está cargada negativamente y atrae los iones del metal con carga positiva), los electrones fluyen del objeto hacia los cationes para reducirlos depositándose sobre la superficie como una capa delgada.

Entretanto los aniones o iones con carga negativa (radicales de la sal) son atraídos hacia el ánodo, electrodo cargado positivamente. En el ánodo los electrones están removiendo del electrodo al metal que lo constituye, oxidándolo y convirtiéndolo en catión del metal en solución el cual también podrá intervenir en el proceso de electrolisis pudiendo ser depositando. Esta condición es válida siempre y cuando se esté utilizando un ánodo reactivo del mismo metal que se este utilizando para el electrodeposito.

Las reacciones que ocurren en los electrodos en su más simple forma son las siguientes:

Para el cátodo



Y en el ánodo, si es soluble o reactivo



Una reacción secundaria que también ocurre es la electrolisis del agua presente en el medio acuoso de la solución que forma hidrógeno gaseoso en el cátodo y oxígeno en el ánodo. Estos gases pueden percibirse visualmente por la presencia de burbujas en la superficie líquida del baño electrolítico.

El número de baños electrolíticos que se aplicarán a alguna pieza de trabajo dependerá del número de capas metálicas con las que se va a recubrir nuestro material plástico y este número de capas a su vez dependerá del uso y función del deposito final. Donde, dos o más capas pueden ser de un mismo tipo de metal pero con diferente función y acabado. Por lo tanto, podemos considerar que el ión metálico "M⁺" puede ser iones de metales de Cu, Ni, Au, Ag, etc..

Después de la aplicación de algún tipo de capa metálica será necesario enjuagar la pieza de trabajo para evitar el arrastre de soluciones y previniendo la contaminación de los diferentes tipos de baños y soluciones electrolíticas.

3.3.5 Secado.

La etapa final para el depósito de recubrimientos metálicos sobre los plásticos consiste en la etapa de secado, en ella se eliminan todos los rastros de soluciones que se emplearon para enjuagar la pieza después de haberla sumergido en el último baño electrolítico.

El secado de los componentes plásticos habitualmente se realiza en cámaras de secado con recirculación de aire caliente con temperaturas alrededor de los 80°C o también con temperaturas en las que no exista deformación del material plástico.

Un problema muy común que se presenta en el secado de las piezas con recubrimientos es la aparición de manchas sobre el acabado metálico, para solucionar este problema se utilizan solventes o agentes que disminuyen la tensión superficial del agua sobre la superficie metálica, además de que el enjuague final se realiza con agua caliente desmineralizada con lo que disminuye el radio de la gota adherida y por lo consiguiente es más favorable su eliminación.

Con esta etapa se concluye el depósito de recubrimientos metálicos sobre materiales plásticos, ahora simplemente se evalúa constantemente el producto final y se ve si cumple con las expectativas y requerimientos deseados para poder continuar con el proceso de electrodeposición o existe la necesidad de hacer un ajuste en alguna etapa del proceso.

3.4 Secuencia de las capas metálicas aplicadas sobre los materiales plásticos en el proceso de electrodeposición. (1, 2, 9, 10, 19, 20, 23, 24, 25)

Para que el depósito final de un recubrimiento sobre algún tipo de material plástico cumpla con los requerimientos inicialmente planteados, es necesaria la aplicación de cierto número de capas metálicas iniciales que no son precisamente del mismo tipo del metal que el del depósito final.

Estas capas tienen funciones específicas que contribuyen cada una con sus características particulares al mejoramiento de las propiedades de resistencia físicas, químicas y mecánicas del producto o acabado final. Así, la elección de las secuencias y rango de espesores que se le pueda dar a cada capa metálica depende básicamente del uso y aplicación final.

Los requerimientos de aplicación de las diferentes capas metálicas pueden estar determinadas por diversas normas, creadas por organizaciones mundialmente reconocidas dedicadas al análisis, investigación y pruebas en este ramo o elaboradas particularmente por algún tipo de sector industrial.

En los casos en donde no son especificados los requerimientos de aplicación de las capas metálicas iniciales para algún tipo de depósito metálico final, esta secuencia es dada por la amplia experiencia de las compañías dedicadas a este sector.

Los recubrimientos metálicos más empleados como capas metálicas iniciales sobre un material plástico son las siguientes:

- Cobre protector “Strike” .- Utilizado después de la capa metálica producida en la etapa de *electroless* para mejorar la conductividad y estabilidad de voltajes superiores de corriente además de que refuerza la adherencia al metal.
- Cobre ácido Brillante.- Da un acabado más liso nivelando la superficie debido a imperfecciones y defectos. Provee ductilidad que permite a la pieza resistir deformaciones debido a ciclos térmicos.
- Níquel semi brillante.- Da propiedades de adherencia y mejora de manera considerable las propiedades contra la corrosión.
- Níquel brillante.- La aplicación de esta capa tiene como funciones básicas, dar la apariencia deseada con acabados luminosos y tipo espejo necesarios para la aplicación del depósito final, presenta resistencia contra la corrosión y estabilidad mecánica.
- Níquel compuesto “Micro-porous”.- Mejora las propiedades de la superficie para proveer mucho mayor resistencia del depósito metálico final.

Algunas de las secuencias que se le puede dar a las capas metálicas iniciales de acuerdo a la función final que realizara el depósito final son las siguientes:

- *Uso Decorativo Ligero.*
 - 1era. Capa metálica.- Cobre Strike.
 - 2 da. Capa metálica.- Cobre ácido brillante.
 - 3 ra. Capa metálica.- Níquel Brillante.
 - 4 ta. Capa metálica.- Depósito metálico final.
- *Uso para exteriores .*
 - 1era. Capa metálica.- Cobre Strike.
 - 2 da. Capa metálica.- Cobre ácido brillante.
 - 3 ra. Capa metálica.- Níquel semi-brillante.
 - 4 ta. Capa metálica.- Níquel Brillante.
 - 5 ta. Capa metálica.- Depósito metálico final.
- *Uso para exterior en condiciones extremas.*
 - 1era. Capa metálica.- Cobre Strike.
 - 2 da. Capa metálica.- Cobre ácido brillante.
 - 3 ra. Capa metálica.- Níquel semi-brillante.
 - 4 ta. Capa metálica.- Níquel Brillante.
 - 5 ta. Capa metálica.- Níquel Micro-porous
 - 6 ta. Capa metálica.- Depósito metálico final.

En la figura 3.4 podemos observar la aplicación de estas capas de forma esquemática.

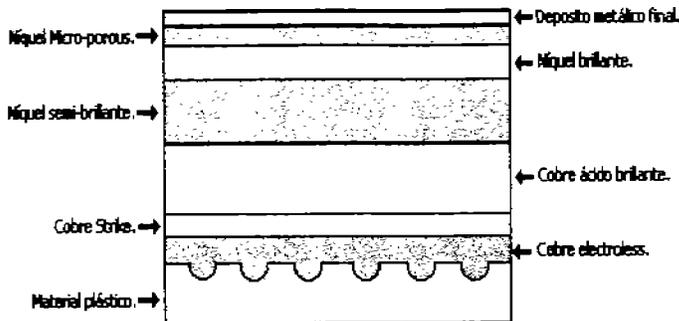


Figura 3.4 Secuencia de capas metálicas para un material plástico en condiciones extremas

Los espesores sugeridos para la aplicación de recubrimientos metálicos iniciales se muestran en la tabla 3.2.

Tabla 3.2 Espesores sugeridos para distintas condiciones de servicio.

RECUBRIMIENTO	CONDICIONES DE SERVICIO- ESPESOR (μM) ^a			
	Ligeras	Moderadas	Severas	Muy severas
Cobre Strike	2 - 2.5	2 - 2.5	2.5	2.5
Cobre ácido brillante	13	13	15 - 20	25
Níquel semi-brillante	-	0 - 8	13	15
Níquel brillante	5	5 - 10	5 - 10	5 - 8
Níquel Micro-porous	-	-	2.5	5

^a μM - Micrómetros

3.5 Generalidades del proceso de electrodeposición. [1, 2, 10, 23, 24, 25, 46]

3.5.1 Selección de las etapas y procesos convenientes para el recubrimiento metálico de un material plástico.

Para la selección más conveniente de las etapas, secuencias y procesos en el recubrimiento de algún tipo de material plástico es necesario evaluar diferentes aspectos que contribuyen en gran medida a elegir la mejor opción, algunos de esos aspectos se mencionan a continuación y no son los únicos que pueden intervenir en dicha selección.

- Evaluación de las propiedades del material plástico a recubrir.
- Investigación y selección de técnicas convenientes para el tratamiento de la pieza plástica.
- Conocimiento de las condiciones, preparación y tipo de soluciones que intervendrán en todo el proceso.
- Evaluación y desarrollo de pruebas a nivel piloto para el ajuste de las condiciones de operación.
- Evaluación de los requerimientos de producción.
- Evaluación de los procesos de electrodeposición existentes para su ajuste al nuevo proceso.
- Evaluación de las consideraciones e impactos ambientales.
- Evaluación de las necesidades de incorporar algún tipo de sistema adicional en el proceso global.

Teniendo en consideración estos aspectos se podrán plantear las secuencias del proceso y con base en estas secuencias se podrá solicitar todo lo necesario para construir e instalar una nueva línea o proceso de producción.

En la actualidad diversas compañías dedicadas a este sector industrial tienen el conocimiento y dominio de técnicas para el recubrimiento metálico sobre superficies plásticas por electrodeposición, en consecuencia tienen la suficiente experiencia en plantear etapas y secuencias de proceso, ya que manejan a menudo un mismo tipo de material o materiales plásticos para su recubrimiento metálico.

Solamente en los casos en los que se tiene el desarrollo de recubrimientos metálicos sobre nuevos tipos materiales plásticos, es necesario hacer una nueva evaluación de los procesos y condiciones existentes para conjugarlas con los nuevos requerimientos de producción. En este caso, es conveniente evaluar los aspectos antes mencionados o algunos otros más.

También, si así se requiere se puede pedir el asesoramiento de compañías dedicadas a dar soporte técnico en distintos procesos electrolíticos, esto para facilitar la modificación y adaptación de los procesos ya existentes en un nuevo proceso.

3.5.2 Procesos de electrodeposición.

Los procesos de electrodeposición utilizados para el recubrimiento de materiales plásticos son muy similares a los utilizados para el recubrimiento de metales. La diferencia fundamental radica en la existencia de etapas de pretratamiento de las piezas plásticas de ahí las diferencias existentes comparadas con los procesos para el recubrimiento de metales.

Los procesos de electrodeposición para materiales plásticos son muy diversos así como las variaciones dentro de un mismo proceso y se pueden clasificar de la forma más frecuente por el modo en el que se recubre y transportan los materiales plásticos que van a ser recubiertos.

Los procesos de electrodeposición más comunes son:

- Electrodeposición en Racks.

Estos tipos de procesos de electrodeposición son esencialmente una línea de proceso compuesto de tanques, las piezas que van a ser recubiertas se sumergen en cada uno de los tanques con un apropiado tiempo para producir el recubrimiento deseado por medio del sistema electrolítico incorporado.

El movimiento de las piezas se realiza por medio de un sistema de transporte paralelo a la línea de proceso donde las piezas van colocadas en racks o rejillas. En estos procesos se pueden recubrir una gran cantidad de piezas de regular a gran tamaño, únicamente limitado por el diseño y capacidad del proceso de electrodeposición utilizado.

Hay dos opciones para poder llevar acabo el recubrimiento de materiales plásticos por electrodeposición en racks. Uno es llevar las partes que van a ser recubiertas en los mismos racks a través de las diferentes etapas; pretratamiento, electrodeposición y secado. El otro es dividir en dos o más los sistemas de racks, uno para el pretratamiento exclusivamente, otro para el proceso de electrodeposición y secado o individualmente estas dos si así se requiere.

En las siguientes figuras se puede ver algunos procesos de electrodeposición en racks para materiales plásticos los cuales cuentan con diferentes sistemas de automatización y operación.



Figura 3.5 Planta de Proceso de electrodeposición en racks totalmente automatizado.

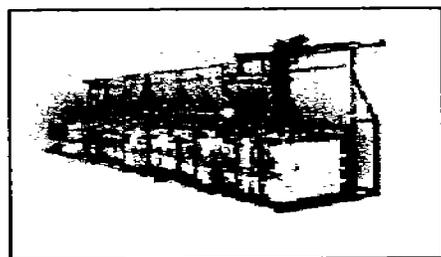


Figura 3.6 Sistema automático de electrodeposición en racks.



Figura 3.7 Línea de proceso con diversos tanques para las distintas etapas del proceso de recubrimiento metálico.

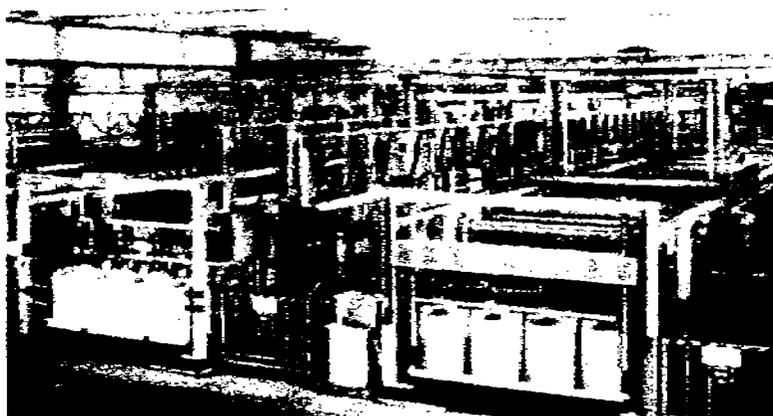


Figura 3.8 Planta de proceso para electrodeposición de materiales plásticos existente en el mercado para su adquisición e instalación.

Cuando se cuenta con una línea de proceso de electrodeposición de último nivel las condiciones de proceso pueden ser manipuladas en un amplio margen de operación y se puede hacer los ajustes convenientes de acuerdo a los requerimientos del proceso o producción. El capital que se pueda invertir en la automatización y actualización de nuevos procesos influye en gran medida en el mejoramiento de la eficiencia del proceso global y la obtención de productos de calidad.

Variaciones de este proceso se ven cuando se recubren metales preciosos y los volúmenes de producción son en menor escala, en este caso se utilizan sistemas de electrodeposición que operaran generalmente de manera discontinua como los que se ven en las figuras siguientes.

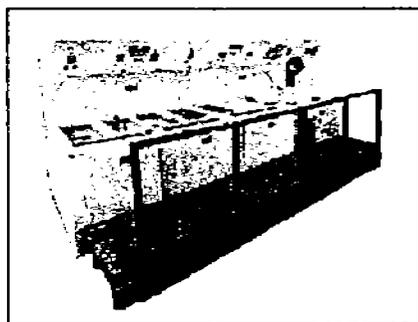


Figura 3.9 Sistema de electrodeposición discontinuo para recubrir metales preciosos.



Figura 3.10 Sistema de electrodeposición para aplicaciones experimentales.



Figura 3.11 Sistema de electrodeposición discontinuo.

- Electrodeposición en Barril.

La electrodeposición en barril es llamada también como electrodeposición vibratoria y es una variación de la electrodeposición en racks. Sus principios en los que está basado este proceso son los mismos que la del proceso en racks.

Su variación radica en el modo con que se transportan las piezas y el sistema utilizado para recubrirlas. Este proceso puede ser considerado como un proceso de electrodeposición de piezas a granel o de gran volumen debido a que el tamaño de las piezas plásticas que se recubren son considerablemente de menor tamaño comparándolas con las que se recubren en los procesos con racks.

En este concepto los ánodos están situados dentro de los tanques utilizados para las soluciones electrolíticas y el cátodo es adaptado dentro de un diseño en forma de barril con tamaños que van de 1070 mm de largo por 400 mm de diámetro para producciones de considerable volumen y tamaños de 180mm de largo por 100 mm de diámetro para producciones muy pequeñas o para aplicaciones experimentales.

Cabe mencionar que los ánodos también pueden ser adaptados dentro del mismo barril de electrodeposición al igual que los cátodos.

Este tipo de proceso pueden seguir también una línea de producción de operación continua o discontinua en donde las piezas plásticas son cargadas dentro del barril de electrodeposición provisto de perforaciones a lo largo de su longitud que facilitan el contacto de las soluciones con las piezas que van a ser recubiertas, este barril es sumergido dentro de los tanques que contienen las soluciones electrolíticas en donde las piezas plásticas son expuestas por un movimiento de rotación a la acción existente del ánodo y el cátodo.

En la figura 3.12 se muestra un barril utilizado para el proceso de electrodeposición de materiales plásticos.

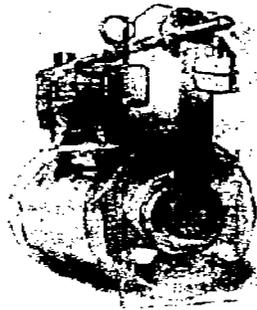


Figura 3.12 Barril para electrodeposición de materiales plásticos

El movimiento de rotación mueve las piezas plásticas y las mezcla al punto en que teóricamente cada parte entrara en contacto con la superficie del cátodo situado dentro del barril llevándose acabo la electrodeposición del recubrimiento metálico correspondiente.

Para el recubrimiento de piezas plásticas por medio de este proceso es conveniente realizar el pretratamiento de las piezas plásticas fuera de la línea del proceso de electrodeposición ya que no es posible realizar la etapa de grabado de las piezas plásticas en el mismo barril utilizado para la electrodeposición debido a la agresividad de las soluciones utilizadas que llevaría a la rápida destrucciones de los materiales de construcción del barril.

Las mejoras que se le pueden dar a este tipo de proceso son similares a las que se le dan a los procesos en racks y los rangos en el recubrimiento de piezas se puede ampliar si se invierte en tecnología aplicada a mejorar y automatizar estos procesos de electrodeposición. En la figura 3.13 podemos observar una línea de proceso utilizando un barril como proceso de electrodeposición.



Figura 3.13 Línea de proceso para Electrodeposición en Barril.

Los métodos de operación de estos procesos se pueden clasificar en:

I Procesos Continuos. Este tipo de procesos son completamente automáticos y en consecuencia son procesos completamente ininterrumpidos, debido a que cuentan con infinidad de controles y sistemas automáticos para el control de las diversas etapas y parámetros en el proceso como lo pueden ser: recirculación de soluciones electrolíticas para el mantenimiento de niveles en los baños electrolíticos, controles para el cambio de parámetros en el espesor del recubrimiento metálico, controles de temperaturas, sistemas para la eliminación de sedimentos y materiales suspendidos en los baños electrolíticos, control para el movimiento de las piezas plásticas dentro del proceso etc..

II Procesos Discontinuos. Este tipo de proceso se utiliza cuando es necesario el cambio constante de las propiedades de soluciones como lo son adiciones de agentes reductores, estabilizadores, soluciones para el control del pH y condiciones de operación debidos a las condiciones técnicas o características del mismo del producto y a que no se cuenta con un proceso totalmente automático, aunque este tipo de procesos puede tener elementos de tipo semi-automático o totalmente manuales.

3.5.3 Equipo utilizado en el proceso de electrodeposición.

Los equipos y sistemas utilizados en los diversos procesos de electrodeposición pueden variar de debido al sistema operacional seleccionado y utilizado, así como a los recursos económicos con los que se cuenta para la adquisición y automatización de éstos.

De forma general a continuación se enumeran los equipos y sistemas más frecuentemente utilizados en todos los procesos de electrodeposición.

- Tanques. - Son utilizados para almacenar todo tipo de soluciones utilizadas en las diferentes etapas del proceso. Estos tanques son reforzados y recubiertos principalmente con: polipropileno, politetrafluoretileno, polietileno, policloruro de vinilo y polifluoruro de vinilideno. La selección de algún tipo de tanque depende del tipo de solución que se maneje además que pueden estar provistos con sistemas de calentamiento o enfriamiento.
- Rectificadores.- Son equipos que proporcionan el suministro de corriente directa para el proceso de electrodeposición con amplio rango de capacidades de voltaje como 7, 5, 8, 12, 16, 24, y 60 volts. además de que cuentan con controles para la regulación de voltaje y corriente.
- Electroodos.- Utilizados y adaptados a las condiciones requeridas del proceso utilizado para formar la celda electrolítica y lograr el proceso de electrodeposición.
- Racks.- Son rejillas o armazones donde son fijadas y transportadas las piezas en todo el proceso de electrodeposición generalmente son construidos de materiales inertes como el titanio y con diseños especiales adaptados a cada tipo de pieza.

- Barril o tambor para electrodeposición.- Mecanismo elemental y utilizado en el proceso de electrodeposición en barril.
- Sistemas de agitación .- Utilizados para proveer el movimiento de las soluciones y lograr con ello buena distribución de los recubrimientos en las piezas de trabajo. Los sistemas más utilizados son los sistemas que utilizan aire como medio de agitación y los sistemas mecánicos.
- Sistemas de filtración. Eliminan todo tipo de sólidos sedimentados y suspendidos en los baños ya sea por sistemas de recirculación o filtros instalados sobre las mismas tuberías.
- Sistemas de secado. Eliminan todo tipo de soluciones de enjuague de la última etapa de recubrimiento, los sistemas más utilizados son las cámaras de secado y secadores centrífugos.
- Sistemas de tratamiento de soluciones. Estos sistemas tratan y regeneran soluciones del proceso para su reutilización o simplemente para reducir las al estado menos toxico. Además de sistemas que eliminan minerales del agua para su utilización dentro del proceso.
- Sistemas de ventilación. Estos sistemas son instalados comúnmente a la par de los tanques donde existe la evaporación de soluciones toxicas esto con la finalidad de reducir las concentraciones de sustancias toxicas en el ambiente de trabajo.
- Sistemas de control de las variables del proceso. Estos controlan y mantienen las variables en el proceso como temperatura, acidez y niveles de las soluciones.
- Sistemas de rieles. Es un sistema mecánico que contribuye al desplazamiento de las piezas durante todo el proceso en conjunto con los racks y el barril de electrodeposición.
- Sistemas de control global. Es una unidad central donde se coordinan todos los niveles de control en cada una de las etapas del proceso por medio de software, programas de cómputo y sistemas de electrónicos.

3.5.4 Consideraciones ambientales en el proceso de electrodeposición. [1, 2, 22]

Los procesos asociados a tratamientos superficiales y procesos de electrodeposición constituyen una fuente de contaminación debido a la naturaleza tóxica de algunos de los productos químicos utilizados.

Esta contaminación puede afectar seriamente el medio ambiente externo y el mismo ambiente interno de alguna planta dedicada al recubrimiento de materiales plásticos si no se tienen la suficiente conciencia del grave riesgo que implica y el de utilizar medios tecnológicos para la reducción de niveles contaminantes.

De ahí que, exista la necesidad de utilizar y tener conocimiento de las normas gubernamentales para seguir los lineamientos existentes para el control de los niveles contaminantes emitidos y así contar con los requerimientos mínimos de operación.

Entre las fuentes de generación de contaminantes en los procesos de electrodeposición se tienen:

- Residuos líquidos.- La principal causa de contaminación por residuos líquidos está representada por los volúmenes de agua utilizados en las etapas de pretratamiento, enjuague y electrodeposición. Dentro de los contaminantes característicos de los baños se pueden considerar los metales pesados, cianuros, complejos orgánicos, etc.
- Residuos sólidos.- Los residuos sólidos generados constituyen generalmente lodos resultantes de los procesos de manutención de los baños de proceso o bien de los tratamientos de las aguas residuales. La composición de estos lodos es variada, pudiendo contener óxidos, hidróxidos, metales pesados y cianuros.
- Emisiones atmosféricas. Las emisiones a la atmósfera se producen en las distintas etapas del proceso productivo y se caracterizan de acuerdo a la naturaleza de los compuestos químicos utilizados en ellos. Algunos vapores tóxicos es la de solventes orgánicos volátiles, gases nitrosos y nítricos y ácidos.

Por esto, es recomendable que las plantas de electrodeposición cuenten con programas de gestión ambiental para el mejoramiento de los procesos, prevención de la contaminación e introducción de tecnologías limpias.

3.5.5 Ventajas del proceso de electrodeposición y de materiales plásticos recubiertos.

Algunas de las ventajas que presentan los procesos de electrodeposición para materiales plásticos se tienen las siguientes:

1. Acabados tipo espejo.
2. Acabados con buena resistencia a la abrasión y corrosión.
3. Buen control del espesor de los recubrimientos metálicos.
4. Recubrimiento de piezas plásticas en un amplio rango de tamaños.
5. Productos finales ligeros y fuertes.
6. Facilidad de reproducir piezas sofisticadas.
7. Más económico el recubrimiento de materiales plásticos que el empleo de metales.
8. Gran capacidad de producción de series largas.

CAPITULO 4 DEPOSITOS DE CROMO EN PLÁSTICOS.

Los depósitos de cromo en materiales plásticos son los recubrimientos más aplicados a esta clase de materiales, esto debido a que los plásticos presentan propiedades excelentes para un amplio rango de aplicación. Los plásticos al ser cromados electrolíticamente adquieren resistencia a la intemperie con la mejora de sus propiedades térmicas, mecánicas, elásticas y de resistencia a la abrasión, además de que se obtiene una apariencia atractiva para cualquier consumidor.

Pero no todos los materiales plásticos son convenientes para realizar depósitos de cromo, necesariamente el material plástico debe contar con ciertas características o modificaciones que hacen posible primeramente el pretratamiento de la superficie por ejemplo; estructura molecular amorfa e hidrofílica, afinidad a las soluciones de grabado, modificaciones con cargas minerales o rellenos etc., y posteriormente los depósitos metálicos necesarios hasta el depósito de cromo.

Para la aplicación del cromo sobre materiales plásticos por electrodeposición existen distintas variaciones de este proceso en cuanto a equipos o medios de producción. La elección adecuada de alguno de estos procesos estará determinada por la técnica o metodología de aplicación y hasta del tipo de material, tamaño y forma de la pieza plástica a recubrir.

Para los procesos de electrodeposición que se mencionan a continuación en cuanto a la metodología o técnica de aplicación de algunos de los plásticos que son convenientes para recubrirlos electrolíticamente con cromo, se podrá observar la constitución de soluciones utilizadas en las distintas etapas de su proceso, en otros casos simplemente se hace la referencia general del tipo de soluciones que pueden ser aplicadas y que son la base para la elaboración de soluciones más particulares.

En los casos en los que también se muestran condiciones de operación de temperatura, acidez o agitación, necesariamente se tendrán que evaluar nuevamente estas condiciones y verificar si es aplicable al proceso que se requiera manejar.

4.1 Cromado del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) [1, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 23, 24, 25, 50, 51, 52]

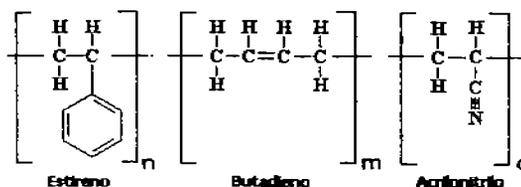


Figura 4.1 Estructura del ABS

El terpolímero acrilonitrilo-butadieno-estireno es un material heterogéneo formado por una fase homogénea rígida y una elastomérica. Originalmente se mezclaban emulsiones de los dos polímeros estireno-acrilonitrilo SAN y polibutadieno, la mezcla era coagulada para obtener ABS.

Ahora se prefiere polimerizar estireno y acrilonitrilo en presencia de polibutadieno. De esa manera, una parte del estireno y del acrilonitrilo se copolimerizan formando SAN y otra porción se injerta sobre moléculas de polibutadieno.

Algunas propiedades y características del ABS son las siguientes:

- Alta resistencia al impacto e impacto con entalladura, aún a bajas temperaturas.
- Alta resistencia al rayado y dureza.
- Alta tenacidad por ello es muy apropiado para inserción de piezas metálicas.
- Alta estabilidad de la forma al calor y resistencia a los cambios de temperatura.
- Baja absorción de agua.
- Buena resistencia química.
- Resistencia al cuarteo.

El polímero de ABS se puede procesar como la mayoría de los materiales termoplásticos y también un inadecuado manejo del material antes de su procesamiento puede traer como consecuencia la absorción de humedad. Con lo que se recomienda secar el material granulado a 85 °C de 2 a 4 horas.

Las variedades de ABS incluyen mezclas de cada una de sus fases constituyentes y mezclas con otro tipo de componentes poliméricos como PC, PUR y PVC. Con la finalidad de obtener propiedades específicas para un uso particular.

El polímero de ABS fue el primer material plástico utilizado para el depósito de recubrimientos metálicos y en la actualidad es el material plástico con mayor demanda en el mundo debido a la facilidad con la que se puede depositar un recubrimiento metálico sobre una superficie de este tipo de material plástico, a las propiedades que presenta y satisfacen la mayoría de los requerimientos para depósitos metálicos y su costo relativamente razonable.

La fase del butadieno en el ABS es la más susceptible a un ataque químico y es la que determina en gran medida las propiedades de adhesión entre un recubrimiento metálico y la superficie del polímero. En la actualidad existen ciertas variedades de ABS para depositar recubrimientos metálicos en las que se distribuye la fase del butadieno del modo más conveniente con el fin de obtener una buena adherencia de las capas metálicas aplicadas.

El modo en el que se puede llevar a cabo un depósito metálico de cromo sobre una superficie de ABS por electrodeposición puede ser llevada a cabo por distintos métodos y etapas de proceso que son válidas y representan el estudio y perspectiva de los distintos autores.

En la figura 4.2 se muestra un Diagrama de Bloques para llevar a cabo un depósito metálico de cromo sobre una superficie de ABS por electrodeposición. En la que se incluyen dos tipos de pre-tratamiento del material plástico así como dos métodos para catalizar o activar la superficie plástica.

Limpieza.

Para la limpieza de superficies de ABS se pueden utilizar soluciones orgánicas como metanol y ácido nítrico en agua o si se prefiere agentes tensoactivos como detergentes o agentes específicos de limpieza en el cual su manejo no implica ningún riesgo.

Es necesario aplicar un enjuague después de esta etapa para neutralizar el agente de limpieza empleado.

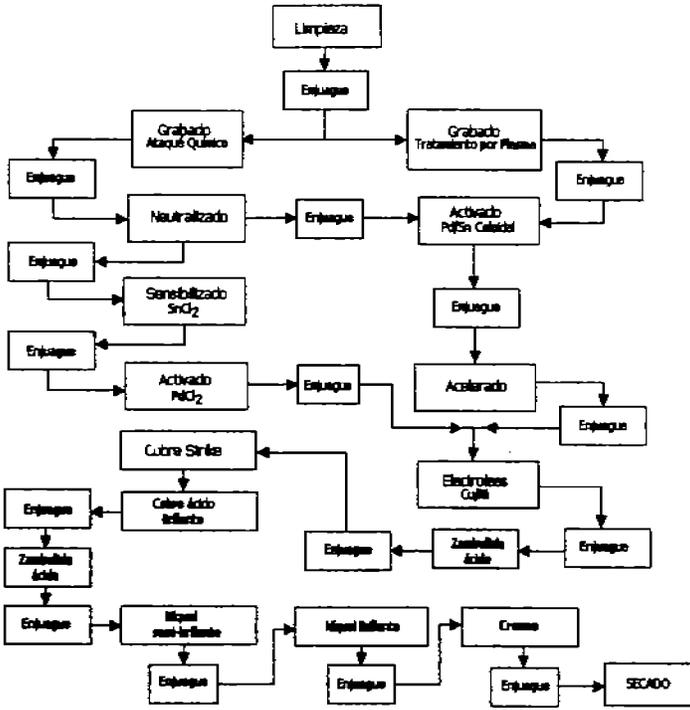


Figura 4.2. Diagrama de bloques para el depósito de cromo en superficies de ABS.

Grabado

El grabado de la superficie plástica puede ser llevado por medio de dos procedimientos.

- **Ataque químico** .- Empleo de soluciones a base de ácido crómico en diferentes concentraciones, una composición común utilizada para materiales de ABS es la siguiente:

Ácido Sulfúrico Comercial sp. gr. 1.84	180 ml / L
Ácido Crómico o Trióxido de Cromo	430 g / L
Aditivos (ácido fluorhídrico)	50 g / L
Tiempo	3 - 6 minutos.
Temperatura	60 a 65° C.

Otras variaciones de soluciones empleadas para el grabado son las que se pueden preparar a partir de las siguientes concentraciones.

- a) Soluciones con altas concentraciones de ácido crómico (900 a 1100 g/L CrO_3).
- b) Soluciones con 400 g/L CrO_3 y 400 ml/L de ácido sulfúrico.
- c) Solución con 6 a 10 g/L CrO_3 , 300 a 500 ml/L de ácido sulfúrico y 10 a 50 g/L de ácido fosforico.

Estas variaciones empleadas dependen del tipo de ABS que se maneje y también si se encuentra como aleación con otro material polimérico el cual para medios de electrodeposición generalmente se realiza con PC. Una Solución para grabado de una aleación ABS/PC es la que se muestra a continuación.

Ácido Crómico ó Trióxido de Cromo	375 g / L
Ácido Sulfúrico	375 g / L
Tiempo	12 - 16 minutos.
Temperatura	65° C.

Se puede emplear el uso de aditivos en las soluciones de grabado que mejoran rendimiento y efectividad de este tipo de soluciones de grabado.

- Tratamiento por plasma. Proceso relativamente nuevo y alternativo al uso de soluciones a base de ácido crómico en donde se expone la superficie plástica a una combinación de gases reactivos en una cámara de vacío a temperaturas relativamente bajas.

En el material plástico no existen deformaciones por la aplicación de este proceso de pre-tratamiento y solamente modifica la estructura del polímero mejorando la vinculación mecánica entre el recubrimiento y material de ABS.

El tipo de los gases empleados son: Ar/O_2 , CF_4/O_2 y O_2 . Posteriormente se realiza un enjuague o limpieza con soluciones alcalinas.

Neutralizado.

Después de la aplicación de alguna solución de grabado en superficies de ABS es necesario realizar una neutralización para eliminar rastros de las soluciones de grabado. Las soluciones utilizadas son soluciones alcalinas y soluciones ácidas diluidas con una posterior inmersión en agua.

Cuando se utiliza el proceso de plasma para grabado no propiamente se realiza una neutralización pero si se emplean también soluciones diluidas de ácidos para eliminar los residuos producidos en la superficie del material plástico en este caso del ABS.

Sensibilizado.

Esta etapa se utiliza cuando la activación de la superficie de ABS se realiza en dos pasos y la solución típica utilizada es:

- Ácido clorhídrico HCl 40 ml / L
- Cloruro estañoso SnCl₂ 10 g / L
- Temperatura 20 a 25 °C
- Tiempo 1 a 3 minutos.
- Agitación opcional.

Activado o nucleación.

La solución empleada de esta etapa es:

- PdCl₂ 0.1 - 1.0 g / L
- HCl (37%) 5 - 10 ml / L
- Temperatura 25 - 50 °C
- Tiempo 0.5 - 2 minutos

Con esta etapa se deposita una capa de Pd sobre la superficie del ABS que tendrá la función de un catalizador.

Activado Coloidal.

El activador coloidal de Pd/Sn actúa en un solo paso sobre la superficie del polímero. Este tipo de activadores son generalmente comerciales, un ejemplo de estos activadores que puede ser usados en recubrimientos de ABS son los siguientes:

- Macuplex[®] D-34C, D-34M y D-34. de la compañía Macdermid.
- Noviganth AK[®] de la compañía Atotech.

Acelerado.

Cuando se aplica un activador coloidal que contiene sales, ácidos orgánicos e inorgánicos es necesario eliminar toda esta clase de químicos para que la capa formada de paladio quede libremente expuesta y actúe como catalizador.

Se utilizan en esta etapa soluciones de: NaOH, Bifluoruro de amonio, ácido oxálico y ácido fluobórico.

El tipo de solución que se utilice será en base al tipo de soluciones con que se haya preparado el activador.

Electroless.

En esta etapa se aplica la primera superficie metálica por una reducción autocatalítica, el recubrimiento que se aplica a los plásticos es cobre Cu y dos ejemplos de este tipo de soluciones empleadas son las que se muestran a continuación.

- CuSO₄ · 5H₂O 15 g / L
- NaHCO₃ 10 g / L
- NaKC₄H₄O₆ 30 g / L
- HCHO 100 ml / L
- pH 11.0 - 13.0

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 12 g/L
- HCHO 8 g/L
- NaOH 15 g/L
- Sal Rochelle 14 g/L
- EDTA 20 g/L
- PH 11 g/L
- Temperatura 25 °C

Generalmente el tiempo de inmersión queda determinado por el tamaño del espesor deseado.

Zambullida ácida.

- Después de la etapa *electroless* y un enjuague con agua se realiza una inmersión ácida en ácido sulfúrico del 5 al 10% de concentración con agitación preferentemente para estabilizar las condiciones físicas y químicas de la pieza.

Cobre Strike.

Es en esta etapa se empieza aplicar los recubrimientos metálicos vía electrodeposición.

- El recubrimiento metálico de cobre se aplica para mejorar la adherencia entre el metal y el ABS. Su composición es de la misma naturaleza que el cobre ácido brillante pero en menor concentración y se aplica a menores voltajes para promover el aumento de espesor del recubrimiento de cobre sobre la superficie del ABS.

Cobre ácido Brillante.

Las soluciones típicas para esta etapa se realizan a partir de la siguiente composición.

- $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 195 - 250 g/L
- H_2SO_4 30 - 100 ml/L
- IONES Cloruro 50-150 PPM
- Aditivos como blanqueadores, abrillantadores o niveladores convencionales.

Zambullida ácida.

- Después de las aplicaciones de las superficies de cobre también se realiza un enjuague con ácido sulfúrico diluido del 5 al 10% de concentración, de igual manera para estabilizar las condiciones físicas y químicas de la pieza logrando con ello el mejoramiento en la adhesión de las capas subsecuentes.

Níquel semi brillante.

La solución para este tipo de baño electrolítico contiene sulfato de níquel, cloruro de níquel y ácido bórico al igual que la solución para Níquel brillante el cambio radica en el tipo de aditivo utilizado y las condiciones de operación.

El agente utilizado para la capa de níquel semi brillante es coumarin, un aditivo químico.

Niquel brillante.

Las formulaciones comúnmente utilizadas son las que se preparan a partir de las soluciones llamadas de Watts.

NiSO ₄ · 7H ₂ O	265 - 370 g/L
NiCl ₂ · 6H ₂ O	45 - 75 g/L
H ₃ BO ₃	35 - 50 g/L
PH	3
Temperatura	60 °C
Aditivos	

Cromo.

Las soluciones utilizadas para la aplicación de este recubrimiento son del tipo cromo hexavalente a partir de la siguiente composición.

Trióxido de cromo CrO ₃	210 - 400 g/L	
Iones SO ₄ ²⁻	1.5 - 4 g/L	
Relación de CrO ₃ y SO ₄ ²⁻	80:1 a 130:1	Con catalizador aumenta esta relación.

En esta etapa se agregan también una serie de aditivos para el mejoramiento de acabado final o para un acabado más específico. En esta etapa se puede utilizar cromo trivalente pero es necesario ajustar el proceso a este tipo de soluciones.

Nuevas tecnologías de recubrimiento .

Una nueva tecnología para el recubrimiento de cromo sobre superficies de ABS y ABS/PC fue recientemente desarrollado por Atotech.

Este nuevo proceso llamado "Futuron" reduce etapas de procesos convencionales ahorrando con ello tiempo de proceso y reducción de tratamiento de productos residuales. Básicamente este proceso consiste en la eliminación de la etapa de *electroless*, ya que a la posterior aplicación del activador los iones estaño son reemplazados por cobre.

Esto hace que en la superficie del material plástico quede directamente depositada una capa de cobre para que por electrodeposición se apliquen los subsecuentes recubrimientos metálicos cobre, níquel y cromo.

El proceso "Futuron" puede verse ilustrado en el diagrama de bloques de la figura 4.3.

Grabado.

Las Soluciones para grabado utilizadas son a base de ácido crómico.

- Etchant Chrome Etchback® por Atotech.
- Futuron Cr Additive Solution® por Atotech.

Reducción Cr⁶⁺ a Cr³⁺.

Etapas que elimina rastros de cromo que pueden influir negativamente en la aplicación del activador.

- Solución aplicada Conditioner C 3® por Atotech.

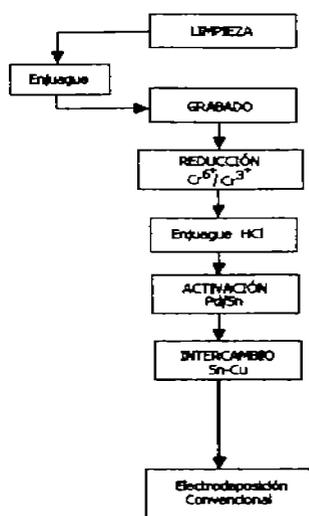


Figura 4.3. Diagrama de bloques del proceso Futuron de Atotech para el cromado de ABS y ABS/PC.

Enjuague.

Se aplica un enjuague con una solución de HCl con concentración en base a la cantidad de activador que se aplicará.

Activación.

El Activador utilizado a base de Pd /Sn es:

- Futuron Activator Plus® por Atotech.

Intercambio.

La solución empleada para el reemplazo de Sn del activador por Cobre es:

- Futuron Cu-Link Part A Plus® por Atotech.
- Además de un aditivo que mejora el intercambio a bajas concentraciones de activador. Futuron Additive H®.

Electrodeposición

Se pueden aplicar productos de Atotech para los recubrimientos metálicos iniciales así subsecuentemente hasta el acabado final de cromo. Un ejemplo: productos de la familia de Cupracid® compatibles con sistemas de cobre ácido brillante hechos por Atotech.

4.2 Cromado de Policarbonato (PC). [1, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 23, 24, 25, 50, 51, 52]

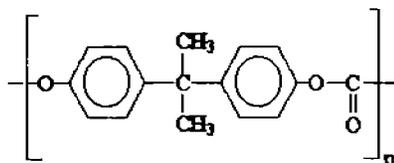


Figura 4.4 Estructura del PC

El policarbonato se fabrica desde el año 1956, primero por la firma Bayer (Leverkusen) y 2 años más tarde por la General Electric.

El policarbonato se cuenta entre los termoplásticos amorfos, ya que su grado de cristalización apenas alcanza al 5%. Se produce a partir del bisfenol A, un producto de fenol y acetona, y fosgeno luego un proceso de policondensación. En ella se encadenan unas 120 unidades monoméricas.

La inclusión de anillos de benceno en la cadena, reduce la movilidad de las macromoléculas, de allí la gran rigidez y la alta resistencia a la temperatura.

Además de las siguientes propiedades:

- Alta resistencia, dureza y tenacidad.
- Resistencia a la temperatura de -150 a $+135$ ° C
- Buenas propiedades de aislamiento eléctrico.
- Baja absorción de agua.
- Resistente a la gasolina, grasas, aceites e hidrocarburos alifáticos saturados.
- Resistencia a la intemperie.

La posibilidad de incluir átomos de cloro o de bromo en el anillo bencénico del bisfenol A. Por medio de la co-condensación de éstos, se obtienen policarbonatos altamente resistentes al fuego.

Se ofrecen también, policarbonatos reforzados con hasta 40% de Fibra de vidrio (FV) y con polímeros de ABS obteniendo una rigidez superior.

El policarbonato se puede procesar mediante inyección, extrusión y soplado y debe estar seco antes de su procesamiento por lo que debe presecarse por lo menos 4 horas a 120 ° C aproximadamente. Aún para el caso de material envasado en forma hermética se aconseja un precalentamiento

El policarbonato es también un material plástico que puede cromarse por electrodeposición y satisfacer los requerimientos de diferentes sectores industriales debido a sus buenas propiedades mecánicas y estabilidad dimensional.

En consecuencia, se han desarrollado variedades de policarbonato como lo son con cargas de fibra de vidrio y así también métodos para llevar a cabo recubrimientos metálicos sobre este tipo de materiales y por supuesto recubrimientos con cromo.

El pretratamiento del policarbonato difiere del un poco del pretratamiento del ABS debido a que el policarbonato es más resistente al ataque de soluciones orgánicas debido a su estructura molecular. Por lo que es necesaria la inclusión de una etapa denominada de pregrabado con la finalidad de tener un ataque más severo sobre la superficie del policarbonato.

El cromado del policarbonato puede llevarse a cabo de acuerdo al siguiente diagrama de Bloques.

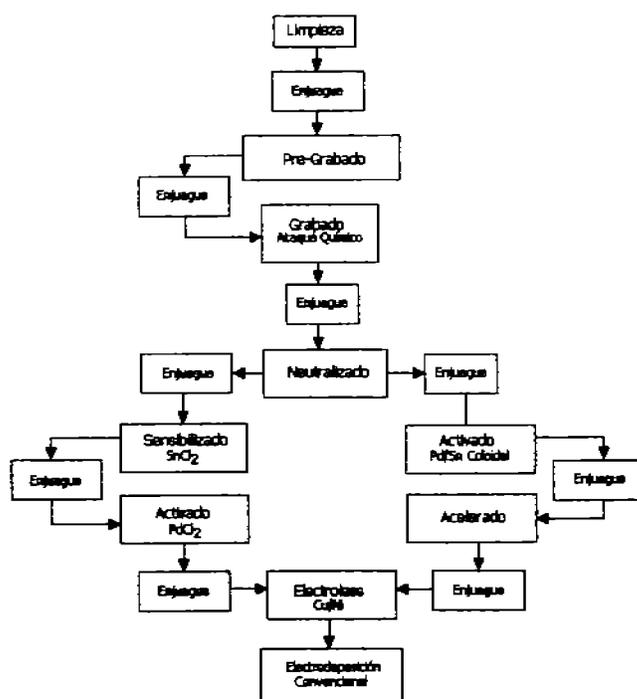


Figura 4.5. Diagrama de bloques para el depósito de cromo en superficies de PC.

Pre-grabado.

Esta etapa como su nombre lo dice es una etapa anterior a la del grabado donde inicialmente la superficie del policarbonato se pone en contacto con soluciones orgánicas que proveen de un hinchazón o micro-rompimiento de la estructura del polímero, propiciando un cambio en la polaridad de la superficie de un estado hidrofóbico a un estado hidrófilico.

De esa manera, se proporciona un área porosa con grupos funcionales polares como OH y COOH en la superficie del polímero de PC.

Las soluciones de pregrabado son también llamados agentes de expansión o hinchazón (*swellings agents*). Algunas soluciones que pueden ser utilizadas como soluciones de pregrabado son:

- Bencil acetona
- Fenil acetaldehído
- Ácido Acético
- Ácido dicloroacético
- Dimetilformamida
- Dicloroacetona
- Dicloropropanol
- Cloruro de metileno

Y soluciones particularmente similares a las antes mencionadas.

La solución más utilizada para los propósitos de pre-grabado del PC es la siguiente.

Dicloropropanol	10 - 20% en peso
Temperatura	25 - 71 ° C
Tiempo	0.5 - 10 minutos
Agitación	Recomendada.

Las concentraciones de las soluciones utilizadas en esta etapa influyen de una manera determinante en la absorción del catalizador sobre la superficie del polímero y por ende en las propiedades de adhesión del recubrimiento metálico sobre la superficie del policarbonato, por lo que es necesaria una elección acertada y evaluada de la concentración para este propósito.

Estas soluciones a su vez sirven como agentes de limpieza, porque extraen de la superficie erosionada los agentes contaminantes o impurezas que pudieran afectar negativamente en las demás etapas de proceso.

Después de la etapa del pre-grabado es necesario un enjuague con agua caliente entre 60 y 75° C de 3 a 10 minutos y posteriormente con agua a temperatura ambiente.

Con la aplicación de esta etapa la superficie del PC queda más susceptible al ataque de soluciones de grabado.

Grabado.

Aquí se utilizan soluciones fuertemente alcalinas cerca del grado de saturación.

NaOH	50 a 250 g/L
PH	13 - 14
Temperatura	50 - 80 ° C
Agitación	Recomendada.

Un ejemplo más de este tipo de soluciones utilizadas es la siguiente:

NaOH	3 N
Bisphenol A BPA	30 g/L
Temperatura	65.5 ° C
Tiempo	10 min.
Agitación	Recomendada

Después de la aplicación de la aplicación de este tipo de soluciones de grabado se realiza un enjuague con agua caliente a 71° C por 5 minutos y un enjuague a temperatura ambiente por 2 minutos.

También suelen ser utilizadas soluciones oxidantes a base de ácido crómico iguales a las utilizadas en el grabado del ABS.

Activado, electroless y electrodeposición.

Las etapas de activado ya sea en dos o en un solo paso, la etapa de *electroless*, así como la etapa de electrodeposición con sus respectivos recubrimientos antecesores al depósito final de cromo, son etapas análogas a las utilizadas en el proceso para el ABS.

Por lo que, se puede uno referir al diagrama de flujo de proceso para el recubrimiento de cromo sobre ABS en la figura 4.2 y seguir la subsecuentes etapas y línea de proceso aplicando las condiciones y soluciones ahí referidas para el caso del policarbonato.

Un proceso particular que puede ser utilizado para el tratamiento de policarbonato LEXAN de la compañía General Electric Company para propósitos de electrodeposición y utilizando productos comerciales de la Compañía Enthone, Inc., es el que se muestra a continuación.

Tabla 4.1 Proceso de tratamiento del Policarbonato para electrodeposición con productos Enthone, Inc.

ETAPA	PRODUCTO COMERCIAL
Pregrabado	Enplate Pre-Etch 3489
Grabado	Ácido crómico, Ácido sulfúrico y Enplate Wetter 820 LF
Neutralizado	Enplate Neutralizer 835
Sensibilizado	Enplate Promover 3923
Activado	Enplate Activator 850
Acelerado	Enplate Accelerator 860
<i>Electroless</i> Cobre	Enplate Cu-872
Iniciador	Enplate Initiator 852
<i>Electroless</i> Níquel	Enplate Ni-426

4.3 Cromado de Polipropileno (PP), [1, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 23, 24, 25, 50, 51, 52]

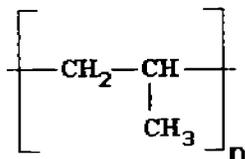


Figura 4.6 Estructura del PP.

El polipropileno fue presentado en el mercado, recién en 1957 por la firma Hoechst AG.

El polipropileno se obtiene por polimerización y pertenece al grupo de los termoplásticos semicristalinos. Las diferentes subclasificaciones del polipropileno son:

PP-H Homopolímeros de propileno.

PP-B Copolimerizados en bloque de propileno con una participación de hasta un 50% de la masa, de una o más olefinas alifáticas sin grupos funcionales p. ej. etileno.

PP-R Copolimerizados de polipropileno de distribución aleatoria (PP-Random), de hasta un 50% de la masa, de una o más olefinas alifáticas sin grupos funcionales.

PP-Q Mezclas de polímeros de por lo menos, un 50% de PP de los grupos H, B o R.

Durante la polimerización del PP, los grupos $-\text{CH}_3$ del polipropileno se distribuyen en el espacio en forma diversa. De ello resultan productos con diferentes propiedades.

- Polipropileno isotáctico; todos los grupos $-\text{CH}_3$ se encuentran de un mismo lado de la cadena del polímero.
- Polipropileno sindiotáctico; los grupos $-\text{CH}_3$ se encuentran alternativamente a cada lado de la cadena del polímero.
- Polipropileno atáctico; los grupos $-\text{CH}_3$ se distribuyen en forma aleatoria a los lados de la cadena.

Cuando mayor es la participación isotáctica, más altos son el grado de cristalinidad, la temperatura de fusión, la resistencia a la tracción, la rigidez y la dureza del polipropileno.

Algunas propiedades típicas del polipropileno son:

- Baja densidad.
- Alta rigidez, dureza y resistencia.
- Resistencia térmica hasta $+100^\circ\text{C}$.
- Temperatura de fragilidad de los homopolímeros = 0°C (los copolímeros son más resistentes al impacto).
- Opaco, incoloro.
- El PP es resistente a los ácidos y álcalis inorgánicos débiles, alcoholes y algunos aceites.

Los métodos de procesamiento del PP son: inyección, extrusión y soplado. En general en estos procesos el polipropileno no se tiene que presecar para su uso.

El polipropileno es un material que puede ser recubierto con cromo, obviamente antecedido de otros recubrimientos que darán la estabilidad mecánica necesaria y propiedades de adherencia para proporcionar un depósito final de buena calidad.

Las investigaciones para el recubrimiento con metales del polipropileno fueron casi a la par que para los del ABS. En el año de 1964 se publicó la primera hoja de especificación y condiciones de pretratamiento para el recubrimiento metálico del polipropileno.

El polipropileno que más fácil se puede recubrir con metales es el que presenta más zonas amorfas en su estructura molecular. Este tipo de propiedades las presentan copolímeros de polipropileno, por ejemplo con etileno el cual, es un copolímero más conveniente para condiciones de pretratamiento y recubrimiento metálico. Así, se han desarrollado calidades especiales de este polímero.

El polipropileno es un material que no es tan utilizado como el ABS para estos propósitos de recubrimiento metálicos, pero la opción de uso de este material está latente donde las condiciones de trabajo no son tan exigentes como las utilizadas para el ABS, además de un costo económico más razonable.

El polipropileno puede cromarse de acuerdo al diagrama de bloques mostrado en la figura 4.7.

Grabado.

El pretratamiento de la superficie del polipropileno es llevada en dos etapas.

• Ácido crómico	30 g/L
Ácido ortofosfórico	475 ml/L
Ácido sulfúrico concentrado	365 ml/L
Agua desionizada	130 ml
Temperatura	80 °C
Tiempo	7 min.
Agitación necesaria.	

Pueden existir variaciones en las concentraciones de esta solución en mayor o menor concentración. Un ejemplo, utilizar mayor de ácido fosforico reemplazando la cantidad total de agua de la solución.

Para la solución de la segunda etapa ésta se puede utilizar como opcional en el caso de que se requiera un mayor efecto de grabado sobre la superficie del polipropileno, aunque con la aplicación solución de la primera etapa de grabado suele ser suficiente.

El tipo de soluciones utilizadas para este segundo paso son a base de ácido crómico como las utilizadas para el grabado de superficies de ABS.

- Ácido Sulfúrico Comercial sp. gr. 1.84 180 ml / L
- Ácido Crómico o Trióxido de Cromo 430 g / L
- Tiempo 6-7 minutos.
- Temperatura 60 a 65° C.

Las concentraciones de pretratamiento suelen seleccionarse de acuerdo al tipo de polipropileno utilizado y al grado de cristalinidad que presente.

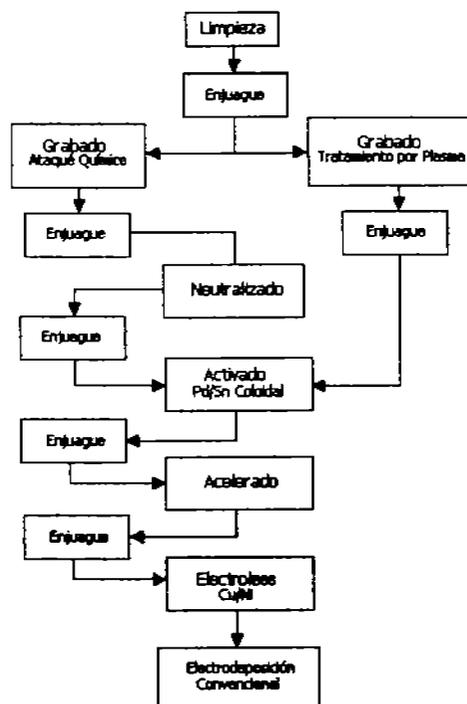


Figura 4.7. Diagrama bloques para el depósito de cromo en superficies de PP.

- Las superficies de polipropileno también pueden grabarse por medio de pretratamiento con plasma, aunque este método no es utilizado o conveniente para grandes volúmenes de electrodeposición.

Activado.

El activado de las superficies de polipropileno suele diferir del utilizado para ABS debido a que absorbe con mayor dificultad catalizadores sobre su superficie.

En este caso, se utilizarán catalizadores de mayor concentración o grado de aplicación, basados en complejos de paladio o paladio/estaño con su respectiva reducción.

Electroless y Electrodeposición.

Las etapas de *electroless* y electrodeposición se aplican de igual forma a las mencionadas en el proceso de ABS.

La elección en la etapa de *electroless* si se utiliza cobre o níquel, ambos o alguno de los dos; así, como en la etapa de electrodeposición y el tipo de recubrimientos que antecederán al cromo dependerá de los requerimientos y evaluación del producto final.

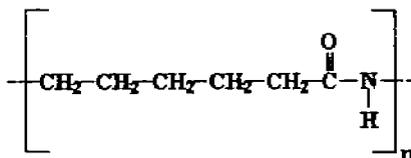
4.4 Cromado de Poliamidas (PA). [1, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 23, 24, 25, 50, 51, 52]

Figura 4.8 Estructura de la PA-6.

Las poliamidas se fabrican a escala industrial desde 1937 y aparecieron en el mercado principalmente como fibras sintéticas, bajo los nombres de Nylon (PA 6,6) y Perlon (PA 6). Las poliamidas son apropiadas para la inyección y extrusión de piezas técnicas.

Las poliamidas son principalmente termoplásticos semicristalinos, producidos de la policondensación o la polimerización iónica de la caprolactama.

Los diferentes tipos de PA se diferencian por los componentes introducidos en la síntesis. Su identificación se realiza por números que representan la cantidad de átomos de carbono entre los átomos "ajenos" (nitrógeno) dentro de la cadena.

Existen dos posibilidades de producir poliamidas, a partir de dos diferentes componentes o de un componente con dos grupos reactivos diferentes.

Los diferentes métodos para la fabricación de los distintos tipos de PA son:

- Policondensación de diaminas y ácido dicarboxílico.
- Policondensación de aminoácidos.
- Polimerización por medio de la apertura del anillo del caprolactama.

Con respecto a las propiedades de las amidas, la cantidad de grupos amida en la cadena, modifica dentro de ciertos límites ciertas propiedades.

Cuanto más a menudo aparecen los grupos amida en la cadena, mayores son las fuerzas de atracción intermoleculares y más agua absorberá la PA. La absorción de agua es la que le provee

a la poliamida de la tenacidad que se nota a través de su alta resistencia al impacto, alta resistencia a la abrasión y buenas propiedades de deslizamiento. A su vez, es una desventaja que las propiedades mecánicas y su estabilidad dimensional dependan del contenido de humedad.

Las PA pueden ser fuertemente exigidas en forma dinámica y muestran escasas señales de fatiga luego de esfuerzos continuados. La alta resistencia de la PA disminuye a mayor duración del esfuerzo.

Otras propiedades de las PA son:

- Alta capacidad de amortiguamiento.
- Alta resistencia a la deformación por calor.
- Son resistentes a las fugas de corrientes.
- Los diferentes tipos de PA absorben diferentes cantidades de agua, desde 1 a 3.5%, la PA 6,6 absorbe el máximo y la PA 12 el mínimo.
- La resistencia química de la PA es muy buena. Resistencia a la gasolina, aceites, grasas, ésteres, alcoholes, cetonas, éter, hidrocarburos, álcalis y ácidos orgánicos diluidos; por el contrario no son resistentes a los ácidos minerales así como al ácido fórmico concentrado en el caso de los tipos PA 6 y 6,6.

La PA se puede procesar por inyección, extrusión y soplado. En los citados procesos, es necesario utilizar granulados secos (contenido de humedad: 0.2%), de lo contrario se debe prever un pre-secado. Como la PA se amarillea por encima de los 80° C y se puede volver superficialmente frágil, se aconseja un secado al vacío.

La PA se puede pegar, para ello hay toda una serie de pegamentos especiales a base, principalmente, de ácido fórmico.

Las poliamidas no son tan utilizadas como el ABS para producción de piezas con recubrimientos metálicos de cromo, pero es un material que puede ser un sustituto excelente para la aplicación de procesos de electrodeposición, debido a que este material excede las propiedades del ABS con respecto a propiedades de resistencia mecánica y temperatura. De esa manera, se pueden mejorar los requerimientos de algún producto final.

Las poliamidas principalmente utilizadas para propósitos de electrodeposición son: la PA-6 y PA-6,6 aunque también puede ser aplicada a poliamidas como; PA-10, PA-11 y PA-12. Estas poliamidas pueden estar reforzadas por diferentes tipos de rellenos o cargas sin representar ningún problema para llevar a cabo dicho proceso, más sin en cambio la proporción de algún tipo de relleno puede acortar el tiempo de pretratamiento de la poliamida antes de aplicar el proceso de electrodeposición.

Las regiones amorfas en la estructura del polímero son esenciales para el pretratamiento de las poliamidas. Los procesos de pretratamiento de las poliamidas difieren de aquellos utilizados para otro tipo de plásticos. Debido a que el tratamiento con oxidantes fuertes y ácidos como lo son los hechos a base de ácido crómico / ácido sulfúrico, causan un daño irreversible a las poliamidas.

El proceso general para llevar a cabo la electrodeposición de cromo sobre una superficie de poliamida es el siguiente:

Limpieza.

Se emplean soluciones al igual a las aplicadas en la mayoría de los plásticos al igual que es necesario aplicar un enjuague para eliminar los agentes de limpieza utilizados. Esta etapa puede ser opcional, dependiendo de las condiciones de la pieza plástica que se vaya a recubrir.

Acondicionamiento.

Esta etapa puede aplicarse como opcional dependiendo de la naturaleza de la poliamida. Se utilizan inmersiones de la poliamida para su pre-tratamiento en soluciones acuosa alcalinas como NaOH ó amoniaco a temperaturas relativamente elevadas y con a un pH por lo menos de 10.

Otro tipo de soluciones que permiten el ablandamiento de la superficie de la poliamida son solventes como el etilenglicol y clorofenol cresol.

Después de la aplicación de esta etapa es necesario realizar un enjuague con H₂O.

Grabado.

El tratamiento de las poliamidas difiere de la mayoría de los plásticos ya que en lugar de emplear ácidos para grabar la superficie del polímero, se utilizan un tipo particular de sales disueltas en alcoholes ligeros.

El tipo de sales empleadas son:

- CaCl₂ , AlCl₃ , TiCl₄ , LiCl₂ , MgCl₂ y FeCl₃.

Las cantidades de sales utilizadas no deberán exceder los límites de solubilidad en la solución.

Los tipos de alcoholes que se pueden emplear son los siguientes:

- Metanol, etanol, isopropanol, n-propanol, n-butanol, bencil alcohol y Feniletil alcohol.

El más utilizado es el metanol y al igual que en las sales se pueden emplear mezclas de distintos alcoholes. La preparación de este tipo de soluciones dependerá del tipo de poliamida utilizada y si se encuentra reforzada con otro tipo de compuesto polimérico o relleno como es la fibra de vidrio.

Un tipo de solución que se puede emplear para PA-6 con 30% en peso de fibra de vidrio es :

- | | |
|-------------------|---------|
| • Metanol | 1500 ml |
| CaCl ₂ | 125g |
| AlCl ₃ | 5 g |

Otro ejemplo para una PA modificada con caucho es:

- Metanol 1500 ml
- CaCl₂ 125 g
- TiCl₄ 4 g

Otras soluciones que también pueden grabar las superficies de las poliamidas son soluciones a base de ácido acético, aunque su uso no es aplicado comúnmente debido a que implica un riesgo debido a su toxicidad, alta volatilidad y que puede dañar la superficie de la poliamida si no se tiene el cuidado pertinente. Este tipo de soluciones son :

- ácido tricloroacético, ácido hidroxiacético, ácido dicloroacético, ácido cloroacético, ácido fluoracético, ácido difluoroacético y trifluoroacético, y los ácidos bromo y dibromo acético.

Las superficies de PA se pueden también grabar con el empleo de tratamientos con plasma en una mezcla de gases de:

- O₂ 80% + CF₂ 20%. Todo esto a baja presión.

Activado.

El tipo de activadores utilizados son activadores particularmente utilizados para las poliamidas, la clase de activadores utilizados son:

- Activadores basados en complejos inorgánicos.
- Sistemas coloidales de metales nobles.
- Sales complejas de metales nobles.

Algunos activadores utilizados son los siguientes:

- Na₂(PdCl₄), Na₄(PtCl₆) y Ca(PdCl₄).

La etapa de grabado y activado se pueden aplicar consecutivamente o como una mezcla de las dos etapas, donde el activador es mezclado en una misma solución con el agente de grabado esto cuando se emplean soluciones a base de sales y alcoholes.

Una solución que se puede emplear para PA-6 con una carga de 40% de fibra de mineral con el agente de grabado y el activador es:

- n-butanol 1000 ml
- LiCl₂ 100 g
- AlCl₃ 25 g
- H₂(PtCl₆) 0.9 g (con 40% Pt).

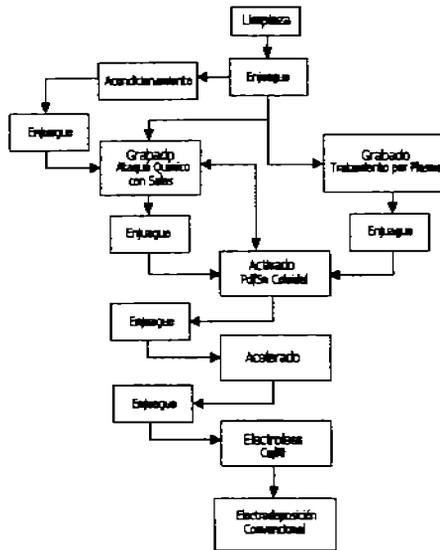


Figura 4.9. Diagrama de bloques para el depósito de cromo en superficies de PA.

4.5 Cromado de Poliéterimidas (PEI). [1, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 23, 24, 25, 50, 51, 52]

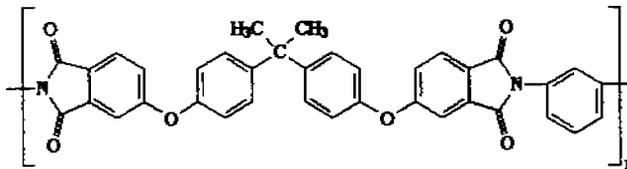


Figura 4.10 Estructura de la PEI.

Las poliimidas aparecieron por primera vez en el mercado, en 1963 y desde entonces encontraron un amplio rango de aplicaciones, pese a su elevado precio. En 1970, investigadores de la General Electric Co. desarrollaron un polímero combinando poliimidas y unidades de poliéter sintetizando con ello las poliéterimidas y vendidas comercialmente bajo el nombre de Ultem®.

Las poliéterimidas son poliimidas modificadas que gracias a la inclusión de grupos éter en su estructura se logra una flexibilización que favorece notoriamente su procesabilidad, ya que a comparación de otras poliimidas éstas son termofijas y difíciles de procesar.

Este tipo de materiales se encuentra disponible en diversas presentaciones y grados de aplicación ya que pueden ser reforzados como otros plásticos con cargas de fibra de vidrio, minerales, grafito, etc...

Las poliéterimidas se comportan como termoplásticos amorfos y algunas de sus propiedades son:

- Buena resistencia mecánica en un rango muy amplio de temperaturas.
- Alta estabilidad térmica (temperatura de uso continuo: 170° C).
- Buenas propiedades eléctricas
- Buenas propiedades elásticas.
- Resistencia química aceptable.

Estos polímeros se procesan por medio de inyección, extrusión y soplado. Antes de que los gránulos de las poliéterimidas sean utilizados deben presecarse por 4 horas a 150° C reduciendo así el contenido de humedad del 0.25% a menos de 0.05% evitando con ello defectos dentro de los procesos de transformación.

Las poliéterimidas son otra opción para la aplicación de recubrimientos de cromo por electrodeposición ya que debido a sus propiedades de resistencia mecánica y de temperatura hacen a este polímero óptimo para satisfacer necesidades y requerimientos más severos en los que otros polímeros no podrían cubrir.

Las poliéterimidas son químicamente resistentes y por ello los procesos de recubrimientos metálicos aplicados como al ABS no son aplicables a este tipo de materiales. Las poliéterimidas al igual que otros plásticos que presentan características similares de resistencia química, es necesario la aplicación de una etapa adicional antes de la etapa del grabado. Todo esto, en el pretratamiento de la pieza plástica antes de la aplicación del los recubrimientos metálicos requeridos para el posterior depósito de cromo, el recubrimiento final.

El proceso para llevar a cabo un depósito de cromo en poliéterimidas es el siguiente:

Tratamiento térmico.

Es conveniente que las piezas plásticas de poliéterimidas que se van a ser recubiertas con depósitos metálicos se utilice una etapa de tratamiento térmico con el fin de eliminar las tensiones mecánicas residuales. Generalmente con temperaturas de 150 a 190° C, y tiempos que van de algunos minutos hasta algunas cuantas horas todo dependiendo del tipo de poliéterimida utilizada.

Pre-grabado.

En el tratamiento de las poliéterimidas también se puede utilizar la etapa de pregrabado en la que se acondiciona la superficie del polímero con la finalidad de hacerla más susceptible a la etapa de grabado.

Las soluciones utilizadas para este propósito comprende soluciones polares teniendo de preferencia una constante dieléctrica mayor de 15 y un momento dipolar aproximadamente mayor de 3 unidades Debye.

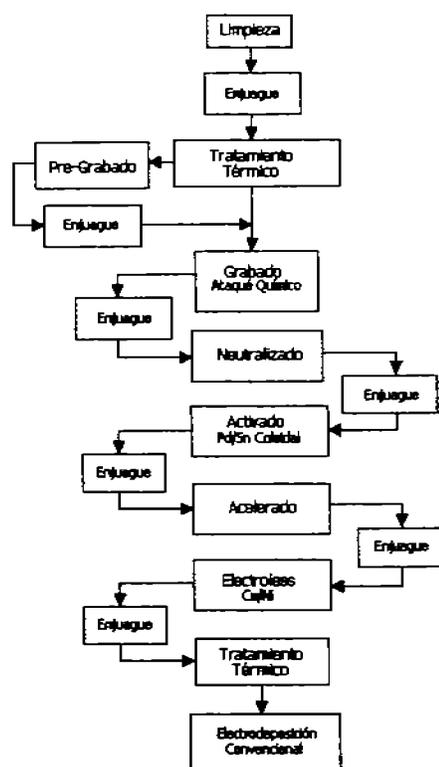


Figura 4.11. Diagrama de bloques para el depósito de cromo en superficies de PEI.

Algunas de estas soluciones son: Dimetilsulfóxido, etilendiamina, tetrametilendiamina, metilamina, dimetilformamida, metilimidazol, 2 aminopiridina, 2 hidroxipiridina, N-2-metilpirrolidona, N,N,N',N'- tetra (2-hidroxiopropil)-etilendiamina, ácido etilendiaminotetraacético o mezclas de estas mismas con algún otro solvente orgánico como; cetonas, alcoholes, éteres, ésteres, glicoles y poliglicoles incluso éteres y ésteres de estos últimos grupos.

Todo esto con tiempos de 1 a 60 minutos siendo utilizados preferentemente de 2 a 20 minutos y temperaturas de 15 a 30° C.

Una composición utilizada para el acondicionamiento de la superficie de poliéterimidas es:

- 75% Dimetilsulfóxido
- 25% Propilenglicol monoeter.

Grabado.

En esta etapa se pueden utilizar las clásicas soluciones a base de ácido crómico pero se prefiere utilizar soluciones alcalinas con las que se obtienen óptimos resultados

Así, para esta etapa se utilizan soluciones alcalinas de hidróxido y un compuesto oxidante como permanganato a base de metales alcalinos y algún solvente orgánico.

También se pueden utilizar las soluciones alcalinas antes mencionadas junto con solventes de pregrabado los cuales de preferencia se utilizan los que cuentan con el grupo funcional amina. De este modo, se puede omitir la etapa de pregrabado ya que con la aplicación de este tipo de soluciones suele ser suficiente para modificar la superficie de algunos tipos de poliéterimida.

Otra opción, es utilizar las mismas soluciones alcalinas de hidróxido con soluciones de hidrazina como; dimetil hidrazina, monometil hidrazina y fenil hidrazina junto con un agente humectante como trietanolamina. El tiempo de aplicación de las soluciones de grabado varían de 5 a 10 minutos y temperaturas de 15 a 30° C.

Neutralizado.

Después de la etapa de grabado se realizan los enjuagues convenientes con agua fría y la posterior neutralización generalmente aplicando un enjuague de HCl.

Activado y electroless.

La etapa de activado se puede llevar en un solo paso con activadores coloidales con su respectiva reducción utilizando si se prefiere productos comercialmente disponibles.

La etapa de electroless se lleva a cabo del modo convencional aplicando preferentemente níquel debido a que presenta mejores propiedades de adhesión para este tipo de material plástico.

Posteriormente se realiza un enjuague con agua y se seca la pieza con aire seco de 40 a 50° C.

Tratamiento térmico.

En esta etapa se realiza otro tratamiento térmico de la pieza plástica con temperaturas de 70 a 140° C y tiempos de 0.2 a 2 horas con la finalidad de templar la pieza plástica aumentando la adherencia entre el primer recubrimiento metálico y la superficie plástica con la pérdida de humedad, además de la eliminación de las tensiones mecánicas restantes en la superficie.

Al término de este paso se realiza un enjuague con H₂SO₄ al 10% para desoxidar la capa metálica depositada.

Electrodeposición.

Las siguientes etapas son la aplicación de los subsecuentes recubrimientos metálicos hasta el depósito final de cromo por medio de los procesos de electrodeposición convencionales y aplicados a la mayoría de los plásticos como en el caso del ABS.

4.6 Cromado de otros Plásticos. [1, 3, 4, 5, 6, 8, 12, 20, 23, 24, 25, 50, 51, 52]

Muchos otros plásticos se pueden también recubrir con cromo, por lo cual es necesario en primera lugar identificar el tipo de pretratamiento adecuado para modificar la superficie del plástico creando con ello los puntos de adhesión necesarios entre la fase del metal y el plástico.

Plásticos como; SAN, PPO, ASA, y PSU es necesario un tratamiento inicial con soluciones o agentes que ablandan o hinchan la superficie, para un posterior ataque químico con soluciones oxidantes. Proceso de pre-tratamiento llamado en 2 etapas.

El proceso para tratar las polisulfonas (PSU) básicamente es similar al utilizado en el policarbonato ya que inicialmente puede ser pregrabado con soluciones de dicloro-propanol con una posterior etapa de grabado con soluciones oxidantes.

Plásticos como poliacetales (POM), son grabados o tratados con soluciones a base de ácidos minerales como; soluciones de ácido fosforico, soluciones de ácido sulfúrico con ácido clorhídrico y soluciones de ácido sulfúrico con fosforico.

El polietileno (PE) es un plástico que requiere soluciones químicas más agresivas para llevar a cabo su pre-tratamiento, debido a su resistencia química, un ejemplo; ácido sulfúrico fumante es una posibilidad.

Es conveniente utilizar la incorporación de rellenos o cargas en la formulación de los materiales plásticos que se utilicen para propósitos de electrodeposición, un ejemplo; fibra de vidrio, cargas minerales (carbonato de calcio o magnesio) o algún otro tipo de relleno especial. Todo con la finalidad de mejorar los procesos de pretratamiento de los plásticos que son resistentes al ataque de soluciones químicas.

Otro tipo de pre-tratamientos en desarrollo para materiales plásticos son, Foto-oxidación, Plasma oxidación y Ozono-oxidación. Estos procesos modifican también la superficie de los materiales plásticos e incluso algunos de los que no es posible tratar por vía de soluciones químicas como es el caso del PTFE (teflón).

Algunos ejemplos de los plásticos que pueden ser tratado por estos medios son; PS, PE, PI, POM, PUR y UHMWPE; además de algunos de los tratados comúnmente con soluciones químicas.

También por procesos similares a los de modificación de la superficie de los polimeros como, por ejemplo; deposición química en estado gaseoso (*Chemical Vapour Deposition*), se puede depositar metales de Pt, Pd, y Au. Estas aplicaciones metálicas se utilizarían como vía de activación o catalizado de la superficie del polímero para el subsecuentes depósitos metálicos por *electroless* y electrodeposición hasta el deposito o acabado final.

4.7 Tiempo para recubrir una superficie plástica con cromo.

El tiempo requerido para obtener un determinado espesor de cromo sobre una superficie plástica puede ser calculado de la densidad de la corriente y si la eficiencia del cátodo es conocida.

Los amperes-minuto requeridos para depositar unidades de espesor sobre unidades de área pueden calcularse como se muestra en el siguiente ejemplo:

Supóngase que tenemos un material plástico en donde se ha realizado ya el depósito metálico de las capas antecesoras para llevar a cabo el depósito final de cromo. Se necesita depositar una capa de cromo de $1 \mu\text{m}$ (micrómetro) de espesor sobre un área del sustrato de 1 dm^2 (decímetro cuadrado).

Calculando el volumen de cromo que va a ser depositado tenemos.

$$1 \mu\text{m} = 0.001 \text{ mm (milímetros).}$$

$$1 \text{ dm}^2 = (100 \text{ mm})^2.$$

$$V = 100\text{mm} \times 100\text{mm} \times 0.001\text{mm} = 10 \text{ mm}^3. \quad \text{La densidad del cromo es: } 7.194 \text{ mg/mm}^3.$$

El peso de cromo de $1 \mu\text{m}$ de espesor sobre un área de 1 dm^2 es:

$$P = (7.194 \text{ mg/mm}^3) \times (10 \text{ mm}^3) = 71.94 \text{ mg; redondeado} = 72 \text{ mg.}$$

De la relación de la ley de Faraday y la masa del metal depositado tenemos que; un faraday es la cantidad de electricidad requerida para depositar 1 g de equivalente de metal. Por lo tanto tenemos:

$$P_e = \text{Pat. Cr (peso atómico del cromo)} / Z \text{ (valencia del cromo utilizado)}$$

$$P_e = 52.00 / 6 = 8.667$$

Entonces, 96500 coulombs depositan 8.67 gramos de cromo hexavalente.

Determinando los gramos de cromo que se depositan con 1 Amper-hora.

$$1 \text{ Amper-hora} = 1 \text{ A (Amper)} \times 3600 \text{ s (segundos)} = 3600 \text{ As (Amper-segundos)}$$

donde; $3600 \text{ As} = 3600 \text{ Coulomb}$

Los gramos depositados de cromo en 1 Amper-hora son:

$$\text{Gramos de cromo depositado} = (8.67 \text{ g} \times 3600 \text{ As}) / (96500 \text{ As})$$

$$= 0.323 \text{ g de Cromo.}$$

0.323 g de cromo son depositados por 1 Amper-hora considerando una eficiencia de 100%.

Para calcular los g de cromo que se depositan en 1 Amper-minuto.

$$\begin{aligned} \text{Gramos depositados de cromo en 1 Amper-minuto} &= (0.323 \text{ g de cromo} / 60) \\ &= \underline{0.005383 \text{ g de cromo}} \\ &= \underline{5.39 \text{ mg de cromo.}} \end{aligned}$$

Calculando los Amper-minutos necesarios para depositar los 72 mg en el sustrato.

$$\text{Amper-minuto} = (72 \text{ mg} / 5.39\text{mg}) = \underline{13.3 \text{ amp min.}}$$

13.3 amper-minuto son necesarios para depositar 72 mg de cromo con una eficiencia del cátodo del 100 %, pero como la eficiencia real de un cátodo es menor y considerando una eficiencia de 19 %, calculamos los amper-minuto necesarios reales para depositar los 72 mg de cromo.

$$\text{Ampere-minuto necesarios} = (13.3 \times 100) / (19) = \underline{70 \text{ amp-min. son los necesarios para depositar } 1 \mu\text{m de espesor en un área de } 1 \text{ dm}^2.}$$

Asumiendo una densidad de corriente de 46 amp-dm² y calculado el tiempo de plateado o chapeado tenemos.

$$\text{Tiempo} = (70 \text{ amp-min} / 46 \text{ amp-dm}^2) = (1.52 \text{ min/ dm}^2 \times 1 \text{ dm}^2 \text{ del área del sustrato})$$

$$\text{Tiempo} = \underline{1.52 \text{ minutos son necesarios para depositar } 1 \mu\text{m de espesor de cromo.}}$$

El tiempo para llevar a cabo un recubrimiento de cromo sobre una superficie de cromo puede variar si no se mantienen constantes las condiciones de operación del proceso electrolítico; concentración de iones, temperatura, pH, densidad de corriente etc...

CAPITULO 5 CONTROL DE CALIDAD EN LOS RECUBRIMIENTOS METALICOS SOBRE PLÁSTICOS POR ELECTRODEPOSICIÓN.

5.1 Calidad. [1, 19, 20]

Es frecuente en la actualidad de hablar de control de calidad o requerimientos de calidad en algún producto, servicio o proceso de producción. *La calidad* se define como el conjunto de propiedades y características de un producto o servicio que le confieren la aptitud para satisfacer las necesidades explícitas o implícitas preestablecidas.

La seguridad por obtener productos de calidad con recubrimientos metálicos sobre plásticos, debe empezar con la generación de programas para el mejoramiento, control y aseguramiento de la calidad en los procesos de elaboración de componentes plásticos y de recubrimientos metálicos.

Todo estos programas ayudarán a mejorar y mantener un óptimo nivel de operación de las distintas etapas de proceso, así como garantizarán los distintos productos y servicios utilizados en dichos procesos de recubrimientos metálicos sobre un materiales plásticos.

El control de calidad tiene como propósito la detección de fallos por medio de un conjunto de actividades y técnicas operacionales que se usan para cumplir los requerimientos de calidad. El control de la calidad regula el funcionamiento operacional e impide cambios indeseados en el producto por medio de pruebas, inspecciones visuales y controles estadísticos.

El mejoramiento de la calidad establecerá los procedimientos, recursos y la secuencia de actividades diversas, para el constante mejoramiento y mantenimiento de la calidad.

El aseguramiento de la calidad, tendrá por objeto la prevención de fallos por medio de acciones sistemáticas y planificadas para proporcionar una confianza adecuada de que el producto satisfará los requerimientos dados de calidad. Todo esto por medio de la elaboración de registros, documentación de planes, documentación de especificaciones, información de cambios de diseño, identificación y rastreabilidad de los productos, auditorias de calidad, evaluación de organizaciones que suministren materiales y servicios, etc..

El aseguramiento de la calidad como protección del consumidor es una exigencia que está en el interés de los fabricantes, los procesadores y los usuarios de productos de plástico con recubrimientos metálicos.

El último juicio de la calidad de un producto o servicio final será hecho por el usuario o consumidor. El producto debe diseñarse y fabricarse de acuerdo a estándares de calidad preestablecidos por el fabricante e intermediarios de producción y deberán satisfacer al cliente de acuerdo a su precio, confiabilidad, distribución, fácil mantenimiento y uso.

En la elaboración de productos por electrodeposición y particularmente para el recubrimiento de materiales plásticos con metales, se definen también los criterios y propiedades requeridas. Un ejemplo, es la definición de un criterio para la selección, combinación y sucesión de capas metálicas para la aplicación de un recubrimiento metálico final.

El orden de importancia de las propiedades varía en este caso según el tipo y aplicación de la capa final. La calidad por consiguiente no es una característica fija, tiene que ser considerada y definida para nuevos casos de aplicación.

Las propiedades más importantes que determinan la calidad de plásticos con recubrimientos metálicos por electrodeposición son:

- Apariencia
- Brillo
- Resistencia contra la corrosión
- Resistencia contra la abrasión.
- Porosidad
- Ductilidad

Estas propiedades no son exclusivas, pero si determinan en gran medida las bases para establecer los parámetros o márgenes de calidad.

Es conveniente que los diferentes sectores involucrados en la producción de un material plástico con un recubrimiento metálico establezcan en conjunto todas esas propiedades que definirán los requerimientos del producto final, así también como, la especificación de las pruebas requeridas para garantizar la calidad de ese producto.

5.2 Sistema de Calidad. [1, 4, 12, 19]

Para garantizar la calidad en forma duradera, se exige en la actualidad a fabricantes, clientes y mercados, la implementación y mantenimiento de un Sistema de Gestión de Calidad certificado.

Un sistema de calidad está formado por una red de actividades técnicas y de procedimientos indispensables para poner en el mercado un producto que satisfaga determinados estándares de calidad. El desarrollo actual muestra que más y más empresas procuran una certificación para poder mantenerse competitivos en un mercado comercial global.

Difícilmente una empresa que no esté certificada podrá en la actualidad mostrar niveles de calidad y confianza en sus productos y por consecuencia, se irá reduciendo el mercado de operación creando con ello dificultad para seguir operando.

Los estándares ISO (Organización Internacional para la Normalización) proporcionan un medio y elementos para obtener un Sistema de Gestión de Calidad.

Los estándares ISO definen un Sistema de Calidad cómo; la estructura organizacional, las responsabilidades, los procedimientos, los procesos y los recursos de la misma, necesarios para implantar la administración de calidad.

La series ISO está formado por cinco normas: ISO 9000, ISO 9001, ISO 9002, ISO 9003 e ISO 9004. Cada una de éstas es aplicada según los objetivos de la empresa de que se trate, del producto o servicio que corresponda por las prácticas particulares de la empresa.

La serie ISO Internacional es la siguiente:

- ISO 9000- Guías de selección y uso de normas de Aseguramiento de calidad.
- ISO 9001- Modelo para el Aseguramiento de calidad en el diseño, desarrollo, producción instalación y servicio.
- ISO 9002- Modelo para el Aseguramiento de calidad en producción, instalación y servicio.
- ISO 9003- Modelo para el Aseguramiento de calidad en inspección y pruebas finales.
- ISO 9004- Guías para la gestión de la calidad y elementos de sistemas de calidad.

Para seleccionar un modelo de aseguramiento de calidad consistente, además del tipo de producto o servicio prestado, deben considerarse los siguientes factores:

- a) Complejidad del diseño
- b) Madurez del diseño
- c) Complejidad del proceso.
- d) Características del producto
- e) Seguridad del producto o servicio
- f) Economía.

Los modelos están ya bien definidos. La selección entonces, se hace teniendo listos los estudios de los factores antes mencionados sobre las siguientes Normas:

- ISO 9001: Para usarse cuando se deba asegurar la conformidad con requisitos especificados durante el Diseño, Desarrollo, Producción, Instalación y Servicio.
- ISO 9002: Para usarse cuando se deba asegurar la conformidad con requisitos especificados durante la Producción, Instalación y Servicio.
- ISO 9003: Para usarse cuando se deba asegurar la conformidad con requisitos especificados sólo durante la Inspección Final y Pruebas.

Las compañías que se dedican al recubrimiento de materiales plásticos con metales generalmente seleccionan el modelo de aseguramiento de calidad ISO 9002: donde su principal objetivo es la de asegurar la conformidad con requisitos especificados durante la producción, instalación y servicio del proceso de elaboración de producto plásticos con recubrimientos metálicos.

Sin embargo, algunas compañías requieren asegurar también los requisitos durante el diseño y desarrollo para lo cual han adoptado el sistema de aseguramiento de calidad ISO 9001.

Después de que se ha seleccionado el modelo de aseguramiento de calidad, se requerirá cubrir todos los elementos básicos del Sistema de Calidad para su posterior certificación.

La certificación se debe obtener de certificadores acreditados, para que los certificados extendidos tengan reconocimiento mundial. Por medio del certificado se informa a los clientes y al público de un sistema de gestión de calidad en funcionamiento. Por otra parte, la certificación posibilita una optimización interna de los procesos de fabricación y documenta que, la empresa trabaja según estándares internacionales.

En resumen, una compañía que se dedique al depósito metálico sobre superficies plásticas por medio de procesos de electrodeposición y desee generar una calidad reconocida y confiable de sus productos, tendrá necesariamente implementar un Sistema de Calidad.

5.3 Normas aplicadas a los recubrimientos metálicos sobre plásticos. [1, 4, 9, 19]

En el recubrimiento de materiales plásticos con metales es necesaria la implementación de pruebas o ensayos que garanticen bajo ciertas condiciones; las propiedades, funcionamiento y calidad del producto final.

Muchas organizaciones escriben y especifican normas para asegurar la calidad de las partes o artículos producidos. Por ello, las industrias dedicadas al área de recubrir materiales plásticos con metales por electrodeposición, deben hacer referencia a esas normas ya sea nacional o internacional para garantizar esos requerimientos de funcionalidad y calidad.

Las normas también, pueden ser utilizadas y aplicadas para ciertos procedimientos o etapas de proceso y no tan solo al producto final. La utilización de normas en el proceso mismo del recubrimiento metálico de materiales plásticos por electrodeposición, contribuye en gran medida en obtener un producto de calidad. Ya que la suma de actividades y etapas bajo un control de pruebas y ensayos disminuye en gran medida errores significativos que podrían dar como resultado un producto de mala calidad.

Dos de las organizaciones más importantes, que cuentan con normas que hacen referencia al recubrimiento de materiales plásticos con metales son:

- ASTM Internacional. (American Standard Testing Materials) en USA.
- DIN (Deutsches Institut Für Normung e. V.) en Alemania.

Las normas detallan una serie de pruebas o ensayos con la finalidad de inspeccionar alguna de las propiedades involucradas en el recubrimiento de materiales plásticos sobre los plásticos. Unas de estas propiedades o atributos de inspección son: apariencia, espesor, ductilidad, resistencia a la temperatura, resistencia a la corrosión, entre otros.

El tipo de normas que más existen son las que son referidas a recubrimientos de materiales plásticos con cromo. Este tipo de normas pueden dar la idea o información necesaria para generar normas referidas a otro tipo de recubrimientos metálicos sobre plásticos.

La Norma ASTM B-604 "Standard Specification for Decorative Electroplated Coatings of Copper plus, Nickel plus, Chromium on Plastics" detalla una serie de pruebas para aplicaciones decorativas para los acabados de cobre/níquel/cromo en plásticos. Algunas de las especificaciones que detalla esta norma son:

- Definición de los Defectos Visuales del artículo recubierto.
- Definición de los Defectos del material plástico inyectado.
- Requerimientos de los recubrimientos, tipos de cobre y níquel aplicado.
- Definición de los espesores mínimos requeridos de los recubrimientos aplicados.
- Pruebas contra la Corrosión, Ductilidad y Temperatura.

El tipo de prueba o ensayo que se utilice de algún tipo de norma, dependerá básicamente de los requerimientos finales del producto final.

Algunas de las pruebas se realizan tratando de igualar las condiciones a las que probablemente estará sometido el objeto recubierto. Unas de las pruebas más utilizadas y que se aplican al recubrimiento de materiales plásticos con metales de acuerdo las condiciones que estará sometido, es la prueba de Ciclo térmico.

Esta prueba consiste básicamente en someter a varias piezas después de 24 horas de ser recubiertas a tres ciclos de temperaturas. Un ciclo consiste en llevar a las piezas recubiertas a una temperatura límite alta de 85° C por 1 hora, regresando a la temperatura de 20 ° C y manteniéndola durante 1 hora, posteriormente las piezas se lleva a una temperatura límite bajo de -40° C durante 1 hora y regresando una vez más a 20° C por otra hora, esto para el caso donde las condiciones son extremadamente muy severas.

Después de la prueba de ciclo térmico las piezas no deben mostrar, defectos visibles, ampollas, cuarteaduras o algún tipo de marca. Para el caso donde las condiciones a las que estará sometido cambien, los límites altos y bajos de temperaturas también cambiaran, siendo estos menos drásticos que para el caso antes mencionado.

Existen una gran cantidad de normas que pueden ser aplicadas al recubrimiento de materiales plásticos con metales, por lo que se puede adoptar la que sea más conveniente al producto y a las condiciones que se manejen.

Las pruebas o ensayos elegidos tendrán que ser documentados en la sección correspondiente del sistema de calidad implantado.

Es conveniente que aunque no se tenga un sistema de calidad implementado, se debe hacer uso de algún tipo de norma con la finalidad de asegurar en cierto grado la calidad de un producto final.

Algunas de las normas ASTM relacionadas al recubrimiento de materiales plásticos con metales se muestran en la Tabla 5.1.

Tabla 5.1 Normas ASTM relacionadas con el recubrimiento de materiales plásticos con metales.

NOMBRE DE LA ESPECIFICACION NORMA O PRUEBA	STANDARD INTERNACIONAL
Definición de términos relacionados a la electrodeposición.	ASTM B-374
Especificación para la apariencia de superficies plásticas recubiertas con metales por electrodeposición.	ASTM B-532
Cuantificación del espesor de metales por el método <i>coulometric</i> .	ASTM B-504
Método de prueba para la resistencia al arrastre de superficies plásticas recubiertas con metales por electrodeposición.	ASTM B-533
Ciclo térmico de plásticos recubiertos por electrodeposición.	ASTM B-553
Cuantificación del espesor metálico sobre superficies no metálicas.	ASTM B-554
Prueba cualitativa de adhesión para recubrimientos metálicos	ASTM B-571
Recubrimientos decorativos por electrodeposición de cobre/níquel/cromo sobre plásticos.	ASTM B-604
Norma practica para la preparación de materiales plásticos para electrodeposición.	ASTM B-727

Otro tipo de normas relacionadas con el recubrimiento de materiales plásticos con metales son normas DIN y se muestran en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2 Normas DIN relacionadas con el recubrimiento de materiales plásticos con metales.

NOMBRE DE LA ESPECIFICACION NORMA O PRUEBA	STANDARD INTERNACIONAL
Métodos para la cuantificación del espesor de recubrimientos metálicos.	DIN 50982
Cuantificación del espesor de metales por el método <i>coulometric</i> .	DIN 50932, 50955
Determinación de la fuerza al arrastre.	DIN 53494
Ciclo térmico de plásticos recubiertos por electrodeposición.	DIN 53496
Prueba de resistencia a la corrosión de plásticos recubiertos con metales	DIN 50011
Prueba de humedad en una atmósfera de Dióxido de sulfuro.	DIN 50018
Fuerza adhesiva a la tracción.	DIN 50160
Prueba de corte seccionado.	DIN 53151

Con la selección específica de las normas y su aplicación dentro del proceso de recubrimientos metálico sobre materiales plásticos, se deberán mantener o adecuar las distintas etapas de proceso para operar dentro de condiciones requeridas y obtener con ello el producto con la calidad deseado.

El análisis y aplicación de pruebas finales dan un parámetro para afirmar que un producto se encuentra dentro especificaciones y lo hace apto para un determinado funcionamiento.

CONCLUSIONES

Con la finalización de este trabajo podemos obtener las siguientes conclusiones:

- El pretratamiento de los materiales plásticos es probablemente el conjunto de etapas más importante dentro del proceso de recubrimiento de cromo y otros metales en plásticos, ya que es ahí donde se generan las condiciones adecuadas para promover la adhesión entre el metal y el polímero.
- Los pretratamientos de los distintos materiales plásticos varían en función de la estructura y composición molecular que presenten, aunque se han desarrollado nuevos procesos para el pretratamiento de los materiales plásticos, el pre-tratamiento a base de soluciones sigue siendo una de las mejores alternativas.
- Existe en la actualidad de infinidad de polímeros con características especiales para poder ser recubiertos con metales y con propiedades físicas, químicas y mecánicas que las hacen óptimas para sustituir a los metales en diversas aplicaciones.
- Los procesos de electrodeposición han tenido pocas transformaciones a través del tiempo, podemos decir que las pocas modificaciones que se han dado en estos procesos son: el desarrollo de diversas soluciones para el mejoramiento y eficiencia de las distintas etapas del proceso y la automatización e instrumentación para el mejor control de operación del mismo.
- Existen distintas variaciones del proceso de electrodeposición con los cuales se pueden depositar distintos tipos de metales para diversas formas y tamaños de piezas plásticas y volúmenes de producción.
- Aunque es reducido en nuestro país el número de empresas dedicadas al recubrimiento de materiales plásticos existe en la actualidad un relativo crecimiento con la instalación de algunas plantas para desarrollar un tipo de producción continua en el recubrimiento de materiales plásticos.
- Sectores industriales que se dedican al recubrimiento únicamente de metales tienen la posibilidad de adaptar sus procesos para el recubrimiento metálico de plásticos ya que pueden contar con la infraestructura adecuada para su instalación.
- El medio ambiente es un punto importante a cuidar en la operación de una planta de recubrimientos metálicos con lo que no se tendrán que escatimar recursos para la implantación de una gestión ambiental para la reducción y control de las distintas emisiones contaminantes y así poder operar dentro de las normas ambientales.
- Es importante recalcar que una empresa que se dedica al recubrimiento metálico de materiales plásticos y desee ser competitiva en el ámbito nacional e internacional tendrá que instalar necesariamente un Sistema de Calidad.

- Existen en el mundo infinidad de compañías dedicadas a proporcionar productos y servicios necesarios para la operación de plantas y procesos para el recubrimiento metálico sobre materiales plásticos, de los cuales algunos se encuentran operando en nuestro país facilitando con ello su consulta si así es requerido.
- La elaboración de este trabajo contribuirá a la introducción sobre el tema de recubrimientos metálicos sobre materiales plásticos sirviendo como punto de partida para un estudio más particular de los fenómenos que rodean al proceso global para poder así controlar, operar y dominar las distintas variables que intervienen en las distintas etapas del proceso.

APÉNDICE A
ABREVIATURAS PARA POLÍMEROS
CONFORME A DIN 7728/T1

Abreviatura	POLIMERO	Abreviatura	POLIMERO
ABS	Estireno-Acrilonitrilo-Butadieno	PE-HD	Poliétileno de alta densidad
AMMA	Acrilonitrilo-Metil-Meta-Acrilato	PE-LD	Poliétileno de baja densidad
ASA	Acrilonitrilo-Estireno-Acrilato	PE-LLD	Poliétileno lineal de baja densidad
		PE-C	Poliétileno clorado
BR	Caucho Butadieno	PE-X	Poliétileno reticulado
		PEEK	Poliéterétercetona
CA	Acetato de Celulosa	PEI	Poliéterimida
CAB	Aceto Butirato de Celulosa	PES	Poliéter sulfona
CO	Caucho de epíclorhidrina	PET	Poliéterftalato de etileno
CP	Propionato de Celulosa	PF	Formaldehído de Fenol
CR	Caucho Cloropreno	PFA-TFA	Co-polímero de perfluoroalcoxi
CSM	Poliétileno cloro-sulfonado	PI	Poliimida
		PIB	Poliisobutileno
DAP	Ftalato de Deltio	PMMA	Poli(met)metacrilato
		PMP	Poli(met)penteno
EAM	Caucho de etileno-acetato de vinilo	POM	Poliacetileno
ECB	Bifenileno Co-polímero de Etileno	PP	Poli(prop)ileno
E-CTFE	Co-polímero de Etileno-Cloro-Tri-Fluor-Etileno	PPB	Poli(prop)ileno copol. en bloque
		PPH	Poli(prop)ileno homopolímero
EP	Epoxi	PPE	Poliéter de fenileno
EPDM-EPDM	Caucho de etileno-propileno	PPR	Poli(prop)ileno copol. de distribución estadística (random)
ETER	Terpolímero de epíclorhidrina-óxido de etileno	PPS	Poli(sulf)uro de fenileno
ETFE	Co-polímero de etileno-tetrafluoroetileno	PS	Poliestireno
EVA	Co-polímero de etileno-acetato de vinilo	PSU	Poli(sulf)ona
		PTFE	Poli(tetra)fluoroetileno
FEP	Co-polímero de perfluoroetileno-propileno	PUR	Poliuretano
FGM	Caucho fluorado	PVAC	Poliacetato de vinilo
		PVC	Poli(clor)uro de vinilo
IR	Caucho butílico	PVC-C	Poli(clor)uro de vinilo plastificado
IR	Caucho cis-1,4 poliisopreno	PVC-P	Poli(clor)uro de vinilo plastificado
		PVC-U	Poli(clor)uro de vinilo no plastificado
MBS	Co-polímero de Metilmetacrilato-Butadieno-Estireno	PVDC	Poli(clor)uro de vinilideno
MF	Formaldehído de melamina	PVDF	Poli(flur)uro de vinilideno
MFF	Formaldehído de melamina-fenol	PVF	Poli(flur)uro de vinilo
		PVK	Poli(vinil)carbazol
NBR	Caucho de acrilonitrilo-butadieno	Q	Caucho de sílice
NR	Caucho natural		
		SAN	Co-polímero de estireno-acrilonitrilo
PA	Poliaramida	SB	Co-polímero de estireno-butadieno
PAN	Poliacrilonitrilo	SBR	Caucho estireno-butadieno
PAI	Poliaramida imida	SI	Silicons
PB	Poli(but)ileno, Poli(but)ano	SPS	Poliestireno sindiotáctico
PBI	Poli(bis)metacrilato		
PBT	Poli(bis)ftalato de butileno	TM	Ticoplasto
PC	Poli(carbon)ato		
PCTFE	Poli-Cloro-Tri-Fluor-Etileno	UF	Formaldehído de urea
PE	Poliétileno	UP	Poliéster no saturado

APÉNDICE B

DIAGRAMA GENERAL DE COMPORTAMIENTO PARA LA IDENTIFICACIÓN DE PLÁSTICOS.

Rígidos	Semi-rígidos	Flexibles
PMMA, SAN, MF, PS, EPS PUR-R, EP, PF, UP	POM, ABS-T, PVC-R, PA-6, PA 6/6, PBT	EVA, PVC-F, SB, TPE, PEBD, PUR-F, TPU, SI

Transparentes	Translúcidos	Opacos
PMMA, ABS-T, PVC-F, PVC-R SAN, SB, PC, PS, EP, UP, SI	POM, EVA, PA-6, PA 6/6, PSMI, PEAD, PEBD, UHMWPE, PP, TPU, UP-FV	ABS, TPE, MF, PBT, PSAl, EPS, PUR-F, PUR-R, PF, SI

Flotan en Agua	No Flotan en Solución de alcohol	Flotan en Solución diluida de sal	Flotan en Solución concentrada de Sal	No Flotan
EVA, TPE, EPS, PEAD, PEBD, UHMWPE, PP, PUR-F, PUR-R	EVA, TPE, PEAD	ABS, ABS-T, SAN, SB, PS, PSMI, PSAl	PMMA, PVC-F, PA-6 PA 6/6, PC	POM, PVC-R, MF, PBT, TPU, EP, PF, UP, UP-FV, SI

Difíciles de incendiar	Fáciles de incendiar
MF, PA-6, PA 6/6, PBT, PC, UHMWPE, EP, PF, SI	POM, EVA, PMMA, ABS, ABS-T, PVC-R, PVC-R, SAN, SB, TPE, PS, PSMI, PSAl, EPS, PEAD, PEBD, PP, PUR-F, PUR-R, TPU, UP, UP-FV

Continúa Ardiendo	Autoextingue
POM, EVA, PMMA, ABS, ABS-T, SAN, SB, TPE, PS, PSMI, PSAl, EPS PEAD, PEBD, UHMWPE, PP, PUR-F, PUR-R, TPU, UP, UP-FV	PVC-F, PVC-R, MF, PA-6, PA 6/6, PBT, PC, EP, PF, SI

Flama Amarilla	Flama Azul
PMMA, ABS, ABS-T, PVC-F, PVC-R, SAN, SB, TPE, MF, PBT, PC, PS, PSMI, PSAl, EPS, PUR-F, PUR-R, TPU, EP, PF, UP, UP-FV, SI	POM, EVA, PA-6, PA 6/6, PEAD, PEBD, UHMWPE, PP

Funden	Funden y Gotean	Carbonizan
ABS, ABS-T, PVC-F, PVC-R SAN, SB, PC, PS, PSMI, PSAl	POM, EVA, PMMA, TPE, PA-6, PA 6/6, PBT, EPS, PEAD, PEBD, UHMWPE, PP, TPU	MF, PUR-F, PUR-R, EP, PF, UP, PF, UP, UP-FV, SI

Humos Blancos	Humos Negros (desprenden hollín)
POM, EVA, PMMA, MF, PA-6, PA 6/6, PEAD, PEBD, UHMWPE, PP, PUR-F, TPU, SI, ABS, ABS-T, PVC-F, PVC-R, SAN, SB, TPE, PBT, PC	PS, PSMI, PSAl, EPS, PUR-R, EP, PF, UP, UP-FV

APÉNDICE C
TENSIÓN SUPERFICIAL PARA
MATERIALES PLÁSTICOS.

TENSIÓN SUPERFICIAL MATERIALES PLÁSTICOS	
POLIMERO	Tensión superficial (Dina/cm) a 20 ° C
Celulosa	36 - 42
Acetato de Celulosa	46
Resinas Epoxy	45 - 52
EtilCelulosa	32
Nitrocelulosa	38
Nylon 12	36
Nylon 6	38
Nylon 6,6	47
Polí (2-etilhexilacrilato)	30
Polí (acrilamida)	52
Polí (acrilonitrilo)	50
Polí (butadieno)	43 - 49
Polí (butadieno acrilonitrilo)	51 - 53
Polí (etilacrilato)	37
Polietileno	33 - 37
Polí (etilmetacrilato)	36
Polí (metacrilonitrilo)	39
Polí (metilmetacrilato)	41
Polipropileno	29 - 30
Poliestireno	39 - 41
Poliestireno acrilonitrilo	37 - 43
Politetrafluoroetileno	24
Polivinilacetato	37
Policarbonato de bisfenol A	43 - 45
Polímidas	38 - 41
Políminas	22 - 26
Políuretano	36 - 39
Polisulfona	47

APÉNDICE D

COMPAÑÍAS PROVEEDORAS DE PRODUCTOS Y SERVICIOS PARA PROCESOS DE RECUBRIMIENTOS METÁLICOS.

1  **MacDermid**
innovation & service

MacDermid's Plating on Plastics Products
MacuPlex Systems
MacDermid, Inc.
www.macdermid.co.uk

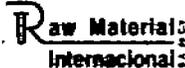
2  **ATOTECH**

Atotech, Inc
www.atotech.com

3  **ENTHONE**
Functional Metal Finishes, Plating on Plastics
Enthone, Inc.
www.enthone.de

4  **TECHNIC INC**
For chemistry and equipment,
Technic, Inc.
www.technic.com

5  **Astro Electroplating, Inc**
Electroplating On Plastic
Astro Electroplating, Inc
www.astroelectroplating.com

6  **Raw Material
Internacional**
Raw Material Internacional, S.A. de C.V.
www.rawmaterial.com.mx

7  **Galvanolyte**
S.A. de C.V.
Galvanolyte, S.A. de C.V.
www.galvanolyte.com.mx

BIBLIOGRAFIA

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS.

1. Suchentruck, Richard Metallizing of plastics a Handbook of Theory and Practice. Ohio:ASM International: united King: Finishing Publications LTD. 1993.
2. Thomas, B. The Canning Handbook on Electroplating. Twenty-second edition. Published by W. Canning Limited, Gt. Hampton St., Birmingham. 1978.
3. Paunovic, Milan & Schlesinger, Mordechay. Fundamentals of Electrochemical Deposition. The Electrochemical Society Series. A Eiley-Interscience Publication, 1998.
4. Simpson, W. Gordon. Plastics: Surface and Finish. 2nd ed. Cambridge, Royal Society of Chemistry, 1993.
5. Mittal, K.L. Metallized Plastics 2 Fundamental and Applied Aspects. Electrochemical Society Symposium on Metallized Plastics. Plenum Press, New York. Publishing Corporation. 1991.
6. Mittal, K.L. Metallized Plastics 3 Fundamental and Applied Aspects. Electrochemical Society Symposium on Metallized Plastics. Plenum Press, New York. Publishing Corporation. 1992.
7. Dini, Jack W. Electrodeposition: The Materials Science of Coatings and Substrates. Park Ridge, New Jersey. Noyes Publications, 1993.
8. Riedel, Wolfgang Electroless Nickel Plating. Metals park, Ohio: ASM International, Finishing Publications LTD, 1991.
9. ASTM International. Annual Book of ASTM Standards 2000. Section Two. Nonferrous Metal Products, Volume 02.05, Metallic and Inorganic Coatings; Metal Powders, Sintered P/M Structural Parts.
10. Paunovic, Milan & Schlesinger, Mordechay. Modern Electroplating. Fourth Edition. The Electrochemical Society, INC. A Wiley-Interscience Publication. 2000.
11. Maron, Samuel H. & Prutton. Principles of Physical Chemistry. 4th Edition. The Macmillan Company, New York, 1967.
12. Schwarz, Otto. Ciencia de los Plásticos. 1ra. Edición en Español : Grupo Editorial Costa Nogal, 2002.
13. Arrazola Flor del Monte & Martínez V. Elsa. Química y Propiedades de los Polímeros. 1ra. Edición. Academia de Química Orgánica y Polímeros. Editorial E. S. I. Q. I. E., 1992.

14. Moldeo por Inyección. Teoría y Práctica de Conocimientos Básicos del Proceso. 1ra. Edición. Editorial Corso, 1990.
15. Mortones-Jones, D. H. Procesamiento de Plásticos. Grupo Noriega Editores. Editorial Limusa, 2000.
16. Driver, Walter E. Química y Tecnología de los Plásticos. 1ra. Edición en Español. Litton Educational Publishing, Inc, 1989.
17. Ramos del Valle, Luis Fco.. Extrusión de Plásticos Principios Básicos. Grupo Noriega Editores. Editorial Limusa, 2000.
18. Richardson & Lokensgard. Industria del Plástico. Plástico Industrial. Internacional Thomson Publishing Company, Editorial Paraninto, 2000.
19. Elizondo Decanini Alfredo. Manual ISO-9000. Uso y Aplicación de las normas de aseguramiento de calidad ISO-9000 (NMX-CC). Cuarta edición. Ediciones Castillo, 1999.
20. Pérez Olivares Miguel Ángel. Estudio Monográfico de Fuentes Informativas Relativas al Cromado de Plásticos. Tesis Profesional. FES-C UNAM, 1984.

REFERENCIAS DE INTERNET.

21. www.ingenieriaplastica.com/Noticias/Noticias.htm/
22. www.ingenieroambiental.com/informes/plasticos.htm/
23. www.macdermid.co.uk
24. www.atotech.com
25. www.enthone.de
26. www.smcr.fisica.unam.mx
27. [//webs.sinectis.com/arc/mcagliani/plastico.htm](http://webs.sinectis.com/arc/mcagliani/plastico.htm)
28. www.kva.se
29. www.plasticindustry.com/industry/process.htm
30. www.greenart.info/galvetch/natacid.htm

31. www.infoplease.com/ce6/sci/A0839325.htm/
32. www.nidi.org/multimedia/technical_literature_pdfs
33. www.bsfsa.org.uk/tech/electroplate_page/process.htm
34. [//proton.ucting.udg.mx/temas/comunicaciones](http://proton.ucting.udg.mx/temas/comunicaciones)
35. www.asom.com/details.asp?articleID=525#
36. www.vtcoatings.com/plastics.htm
37. www.dalmar.net/plating_solutions.htm
38. www.douglas-plating.com.uk/#top
39. www.fiskalloy.com.pdf
40. www.anam.gob.pa/documentos/recopilacion/pdf/iam10.pdf
41. www.bergen.org/AAST/Projects/RapidPrototyping/define.htm#gotompp
42. www.acerca.org.co/industria/manuales/galvanotecnica/02proceso/pdf.pdf
43. www.borough.co.uk/plating.htm
44. [//electrochem.cwnu.edu/ed/encycl/](http://electrochem.cwnu.edu/ed/encycl/)
45. [//en.wikipedia.org/wiki/electroplating](http://en.wikipedia.org/wiki/electroplating)
46. www.finishing.com/index.htm/
47. www.efunda.com/processes/surface/electroplatings.ctm#PageTop
48. [//juan2000.eresmas.com/quimCOULOGSE.htm#apuntes](http://juan2000.eresmas.com/quimCOULOGSE.htm#apuntes)
49. www.eis.uva.es/electrolisis.pdf
50. www.uspto.gov/patft/index.html
51. www.ge.com
52. [//uspto.gov/patft/index.html](http://uspto.gov/patft/index.html)