

2019/
20

Cu-Ni-Cr

Modificaciones sobre el proceso de recubrimiento Cu/Ni/Cr o Cu/Ni para mejorar sus propiedades de adherencia

Nº Expte: IMDEEA/2019/99

Programa: PROYECTOS DE I+D EN COOPERACIÓN CON EMPRESAS

Paquete de trabajo 6– Estudio comparativo de resultados finales y conclusiones.

Entregable: E6.1. – Informe final de resultados completos del proyecto.

Breve descripción.

En este entregable se incluyen todos los resultados obtenidos durante el desarrollo completo del proyecto.

Realizado por:
AIDIMME



GENERALITAT
VALENCIANA

IVACE
INSTITUTO VALENCIANO DE
COMPETITIVIDAD EMPRESARIAL



UNIÓN EUROPEA
Fondo Europeo de
Desarrollo Regional
Una manera de hacer Europa

AIDIMME



Contenido

1	OBJETIVOS.....	4
2	RESULTADOS ESPERADOS Y GRADO DE CONSECUCCIÓN.....	5
2.1	Nuevo desarrollo de mordentado sobre plástico (ABS y/o ABS/PC) con aplicación de plasma atmosférico.....	5
2.1.1	Actividades realizadas.....	5
2.1.1.1	Estudio documental.....	5
2.1.1.2	Tratamiento de plasmaactivación. Elección de las condiciones óptimas de trabajo.....	8
2.1.1.3	Desarrollo experimental de recubrimientos Cu/Ni/Cr aplicado sobre sustratos tratados con plasma.....	8
2.1.2	Valoración y análisis de resultados.....	8
2.2	Metodología de generación de mordentado mediante plasma atmosférico, que consiga mejoras en las propiedades de adherencia de las capas de recubrimiento metálicos posteriores.....	20
2.3	Metodología validada, trazable, repetitiva y reproducible, para caracterización de los recubrimientos metálicos obtenidos.....	20
2.3.1	Actividades realizadas.....	20
2.3.2	Valoración y análisis de resultados.....	21
2.4	Comparativa de prestaciones de los recubrimientos convencionales y los nuevos recubrimientos desarrollados.....	21

LISTADO DE FIGURAS

FIGURA 1. GRÁFICA DE EVOLUCIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO CON EL TIEMPO EN MUESTRAS DE ABS TRATADAS CON PLASMA	10
FIGURA 2. GRÁFICA DE EVOLUCIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO CON EL TIEMPO EN MUESTRAS DE ABS/PC TRATADAS CON PLASMA	11
FIGURA 3. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A1.	11
FIGURA 4. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A2.	12
FIGURA 5. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A3.	12
FIGURA 6. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A4.	12
FIGURA 7. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A5.	13
FIGURA 8. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A6.	13
FIGURA 9. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A7.	13
FIGURA 10. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A8.	14
FIGURA 11. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA A9.	14
FIGURA 12. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP1.	14
FIGURA 13. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP2.	15
FIGURA 14. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP3.	15
FIGURA 15. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP4.	15
FIGURA 16. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP5.	16
FIGURA 17. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP6.	16
FIGURA 18. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP7.	16
FIGURA 19. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP8.	17
FIGURA 20. TOPOGRAFÍA, HISTOGRAMA Y VALORES DE RUGOSIDAD PARA LA MUESTRA AP9.	17
FIGURA 21. PROBETAS PLASMAACTIVADAS (FASE 1 / 1 TRATAMIENTO DE PLASMA) Y DE CONTROL TRAS SOMETERSE A RECUBRIMIENTO METÁLICO HASTA LA ETAPA DE NI QUÍMICO. (IZDA. PRIMER BASTIDOR / DRCHA. SEGUNDO BASTIDOR)	18
FIGURA 22. PROBETAS PLASMAACTIVADAS (FASE 1 / 2 TRATAMIENTO DE PLASMA) Y DE CONTROL TRAS SOMETERSE A RECUBRIMIENTO METÁLICO HASTA LA ETAPA DE NI QUÍMICO EN INSTALACIONES DE EMPRESA COLABORADORA	18
FIGURA 23. MORFOLOGÍA SUSTRATO ABS/PC CON MORDENTADO QUÍMICO CONVENCIONAL (SEM)	19
FIGURA 24. MORFOLOGÍA SUSTRATO ABS/PC CON PLASMAACTIVACIÓN (SEM)	19

LISTADO DE TABLAS

TABLA 1. TRATAMIENTO DE DIFERENTES PLÁSTICOS MEDIANTE TÉCNICAS DE PLASMA:.....	7
TABLA 2.CONDICIONES UTILIZADAS PARA EL TRATAMIENTO MEDIANTE PLASMA ATMOSFÉRICO. FASE 1	8
TABLA 3.EVOLUCIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO Y VALORES DE RUGOSIDAD DE LAS DIFERENTES MUESTRAS DE ABS TRATADAS CON PLASMA.	10
TABLA 4.EVOLUCIÓN DE ÁNGULOS DE CONTACTO Y VALORES DE RUGOSIDAD DE LAS DIFERENTES MUESTRAS DE ABS/PC TRATADAS CON PLASMA.	11

1 OBJETIVOS

Los objetivos que se plantearon en este proyecto son los siguientes:

- Desarrollo de mordentado en la superficie de polímeros plásticos, concretamente ABS y/o ABS/PC, mediante aplicación de plasma atmosférico, como alternativa al proceso químico convencional con ácido crómico, con el objetivo de eliminar en la medida de lo posible el uso industrial del ácido crómico, nocivo para la salud y el medioambiente.
- Obtener una batería de procedimientos que nos permitan realizar la caracterización de ambos tipos de recubrimientos, de manera repetitiva, reproducible y con incertidumbres conocidas.
- Caracterización de recubrimientos metálicos Cu/Ni/Cr aplicado sobre materiales poliméricos, obtenidos mediante tecnología industrial tradicional y aportados por las empresas colaboradoras.
- Relacionar las características de estos recubrimientos obtenidos mediante tecnología actual, con factores que puedan influir en el proceso de recubrimiento, como pueden ser la corriente, el tiempo, la temperatura o el electrolito. Para llegar a este objetivo es necesario que las empresas colaboradoras aporten, junto con los lotes de piezas, las variables de proceso con las que han sido recubiertas.
- Caracterización de los recubrimientos metálicos Cu/Ni/Cr aplicados sobre ABS y/o ABS/PC plasmaactivados.
- Estudio comparativo de los resultados de caracterización obtenidos sobre los dos tipos de recubrimientos, obtenidos con etapa de mordentado químico actual y obtenidos con sustitución de dicha etapa por plasmaactivación.

Derivados de estos objetivos, se plantearon cuatro bloques de resultados que cabía esperar, y que iremos analizando en los puntos siguientes.

2 RESULTADOS ESPERADOS Y GRADO DE CONSECUCCIÓN.

2.1 Nuevo desarrollo de mordentado sobre plástico (ABS y/o ABS/PC) con aplicación de plasma atmosférico.

2.1.1 Actividades realizadas.

Las actividades desarrolladas para la consecución de este resultado, están enmarcadas en las siguientes tareas:

2.1.1.1 Estudio documental.

Tarea 4.4 – Posible método alternativo para sustitución de etapa de mordentado: Plasma

Búsqueda bibliográfica y estudio de la existencia de posibles métodos alternativos para alguna de las etapas del proceso electroquímico. En este sentido, la búsqueda se ha centrado sobre todo en la etapa de mordentado del polímero con ácido crómico (H_2CrO_4) y sulfúrico (H_2SO_4), ya que, si bien su impacto medioambiental en el desarrollo de dicha etapa no tiene mucho impacto, sí que obliga a las empresas a disponer de grandes cantidades de estas sustancias, limitadas por la normativa REACH con un plazo de implantación que cada vez se acerca más y preocupa a las empresas del sector ante la falta de métodos alternativos.

De entre los posibles métodos alternativos, se ha desarrollado la parte experimental utilizando un Plasma atmosférico, por su mayor posibilidad de extrapolación a nivel industrial de la técnica.

Se ha realizado una búsqueda bibliográfica del estado de esta técnica, que aparece detallada en el entregable E5-1. A modo de resumen, se añade la siguiente tabla:

Ref.	Material/sustrato	Tratamiento mediante plasma	Material depositado sobre el material tratado	Aplicación
3	Tejidos de poliéster	Tratamiento con un DBD con dosis de plasma de: 0, 500, 1500, 3000, 4500, 6000, 7500 W·min·m ⁻² . Dosis óptima: 3000 W·min·m ⁻² .	Óxido de grafeno reducido	Tejidos conductores
4	Tejidos de poliéster	Tratamiento con un DBD con dosis de plasma de: 0, 500, 1500, 3000, 4500, 6000, 7500 W·min·m ⁻² . Dosis óptima: 4500 W·min·m ⁻² .	Polipirrol/PW ₁₂ O ₄₀ ³⁻	Tejidos conductores
5	ABS	Tratamiento con descarga difusa coplanar de barrera superficial (DCSBD); potencia: 400 W y frecuencia de 15 kHz. Y tratamiento con arco deslizante (gliding arc); potencia 500 W y 40 kHz. Muestras tratadas durante 1, 3, 5, 10 y 30 s.	-	-
6	Partículas de ABS y polipropileno (3-5 mm)	Reactor a escala de laboratorio, potencia 100 W, frecuencia 20 kHz. La dosis óptima para tratar 400 g de partículas de polímero en la planta piloto fue de 15 minutos. Potencia: 1500 W.	-	Fabricación hueso plástico para perros
7	Partículas de ABS y PLA (3-4 mm)	Reactor de plasma barril, operación a 100 W y 20 kHz. Se emplearon mezclas de He, He/Ar, He, N ₂ . Para eliminar el aire residual, la cámara de plasma fue purgado usando He previamente a la ignición con plasma.	-	Filamentos para manufactura aditiva y posteriormente fabricación de huesos de plástica para perros
8	Piezas de ABS obtenidas mediante impresión 3-D	En el tratamiento de plasma se aplicó una frecuencia de 3.56 MHz. La cámara se puso a vacío y se empleó un flujo de oxígeno de 2.5 cc/min. La duración del tratamiento fue de 0, 1, 2 y 5 min. Tiempo óptimo de tratamiento: 1 min.	Resina epoxy	Piezas fabricas en 3-D
9	ABS y PA6	Las muestras fueron tratadas dos minutos en un plasma de baja presión usando microndas con 2.45 GHz en un gas 100 % oxígeno.	Cobre	Dispositivos interconectados moldeados

11	Polímeros	Plasma de radiofrecuencia, NH ₃ como gas.	Pd	Dispositivos interconectados moldeados
12	ABS, PC, PP, Composite	1 kW RF, 1.5 Pa O ₂ , in situ antes de la deposición 100 W RF, 60 Pa O ₂ , plasma treatment installation	Al	Metalizado de plásticos
13	ABS, PC	Plasma atmosférico de Plasma Treat GmbH operando a una frecuencia de 17 kHz y a una tensión de descarga de 20 kV. Velocidades de tratamiento: 1, 5 y 10 m/min	-	-
14	ABS	Plasma de radiofrecuencia con O ₂ . Tratamiento durante 2 s con pulsos de 0.5 s. Potencia de 50 W (E-mode) y 600 W (H-mode) para funcionalización y decapado, respectivamente.	-	-
15	ABS, PDMS	Plasma atmosférico de Plasma Treat GmbH operando a una frecuencia de 17 kHz y a una tensión de descarga de 20 kV. Velocidad de tratamiento de 1 m·min ⁻¹ y 6 mm de separación entre la muestra y la tobera.	Pintura de poliuretano y pintura epoxy	Aumentar adhesión pinturas
16	ABS, PC	Plasma atmosférico y plasma de baja presión. Potencia de 200 W y una frecuencia de 13.56 MHz. El plasma se genera en una atmósfera de Ar puro (5 cm ³ ·min ⁻¹) con una presión de 10 mtorr.	-	-
17	PMMA, PC, PC/ABS	Plasma de oxígeno + recubrimiento con trimethylethosilane (TMES). Presión de 18.67 Pa, frecuencia de 13.56 MHz, potencia de 70 W. Como gas se emplea una mezcla de O ₂ :Ar con un ratio de 1:49.	Polymethylsilsesquioxane (PMSQ)	Aumentar adhesión
18	ABS	Voltaje de 15 kV, corriente alterna máxima de 100 mA con una onda cuadrada de 20 kHz. El reactor opera con aire a presión atmosférica. Tiempos de tratamiento de plasma entre 30 s y 180 s.	Ni	Aumentar adhesión

Tabla 1. Tratamiento de diferentes plásticos mediante técnicas de plasma:

2.1.1.2 Tratamiento de plasmaactivación. Elección de las condiciones óptimas de trabajo.

Tarea 5.2 – Desarrollo experimental de proceso alternativo con plasma para sustitución de la etapa de mordentado del polímero

El trabajo en esta etapa ha consistido principalmente en la realización de un desarrollo experimental que, mediante la modificación de las variables del plasma atmosférico, nos permitiera obtener diferentes acabados superficiales en los polímeros sobre los que se aplicó dicho plasma.

2.1.1.3 Desarrollo experimental de recubrimientos Cu/Ni/Cr aplicado sobre sustratos tratados con plasma.

Tarea 5.3 – Desarrollo experimental de recubrimientos sobre sustratos poliméricos tratados con plasma

Durante esta etapa se suministrará a las empresas colaboradoras los sustratos previamente tratados con plasma y seleccionados como se ha explicado en la tarea anterior. Las empresas aplicarán sobre estos sustratos el resto del proceso de electrodeposición.

2.1.2 Valoración y análisis de resultados.

Para la elección de las condiciones ideales de trabajo se ha tenido en cuenta la topografía obtenida mediante AFM, así como los ángulos de contacto del agua. Se han obtenido también micrografías SEM aunque a priori, se puede obtener menor información que con las otras dos técnicas.

En la siguiente tabla se pueden observar las diferentes condiciones de aplicación del tratamiento de plasma atmosférico para las muestras de ABS y ABS-PC.

Variable	FASE 1								
	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	C9
Ref. Probetas ABS	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7	A8	A9
Ref. Probetas ABS/PC	AP1	AP2	AP3	AP4	AP5	AP6	AP7	AP8	AP9
Tensión nominal (%)	90								
Frecuencia (kHz)	21								
PCT (%)	100								
Velocidad tobera (m/min)	20	30	30	30	30	30	30	30	30
Distancia boquilla/sustrato (mm)	5	5	12	15	20	25	15	12	20
Gas de ionización	A.C.								
Caudal del gas de ionización (L/h)	2400	2400	2400	2400	2400	2400	3000	3000	3000
Ancho de pasada (mm)	2	1	1	1	1	1	1	1	1
Nº Tratamientos	1								

Tabla 2. Condiciones utilizadas para el tratamiento mediante plasma atmosférico. Fase 1

Para la elección de las mejores condiciones de tratamiento de ABS y del ABS-PC mediante plasma se realizaron medidas de ángulo de contacto del agua y medidas mediante microscopía

de fuerzas atómicas (AFM) para determinar la topografía y rugosidad de las muestras (el parámetro principal empleado es la rugosidad promedio (Ra)).

Por lo que respecta a las medidas de ángulo de contacto, se realizaron medidas a diferentes tiempos para estudiar el efecto del envejecimiento tras la aplicación del tratamiento.

Con el tiempo, los grupos funcionales generados mediante el tratamiento plasmático se reorientan y acaban adentrándose en el interior del material, perdiéndose por tanto su efecto. Esto se traduce en un aumento del ángulo de contacto con el tiempo. La evolución del ángulo de contacto con el tiempo es importante para determinar el tiempo máximo tras el cual se debería aplicar el recubrimiento final, para no perder el efecto de los grupos funcionales sobre la adhesión del recubrimiento.

Tanto para el ABS como para el ABS-PC, el **tratamiento C1 y C2** son muy agresivos (entre ellos se varía la velocidad de la tobera, (20 m/min y 30 m/min respectivamente) debido a la baja distancia (5 mm) entre la tobera y la muestra. Tanto en la caracterización AFM como SEM se observa una baja rugosidad superficial y la aparición de cráteres en algunas de ellas. Además en las fotos de las muestras tratadas se puede observar que las muestras están oscurecidas, lo que indica también unas condiciones no adecuadas para realizar el tratamiento mediante plasma. En estas muestras se observa también el menor ángulo de contacto del agua tras 120 h tras realizar el tratamiento, pero es debido a que se han quemado las muestras. Por tanto estas condiciones de tratamiento quedarían descartadas tanto para el ABS como para el ABS-PC.

En los tratamientos **C2, C3, C4, C5 y C6** se mantienen todas las variables excepto la distancia boquilla/ sustrato que sería de 5, 12, 15, 20 y 25 mm, respectivamente. Los ángulos de contacto del agua tras 0 h tras el tratamiento son muy parecidos para todas las condiciones de tratamiento aplicadas para el ABS (13-17°) y el ABS-PC (16-19°). Tras el periodo de envejecimiento de 5 días, se puede observar en general una pérdida progresiva de la hidrofiliidad y un aumento del ángulo de contacto. Para el caso del ABS, los mejores resultados tras 5 días de envejecimiento se consiguen para la muestra con una separación entre la tobera y la muestra de 20 mm (condiciones C5, con un ángulo de contacto de 25° tras 5 días). El segundo mejor resultado correspondería a la muestra C6 (con un ángulo de contacto de 33° tras 5 días), que se corresponde con una separación de 25 mm entre la tobera y la muestra. Para ambas muestras se puede observar que la rugosidad promedio obtenida (Ra) es 57 y 79 nm, respectivamente.

Para el caso del ABS-PC las condiciones que mejores resultados ofrecen son las C3 y C5, con un ángulo de contacto de 34° y 39°, respectivamente, tras 5 días desde la aplicación del tratamiento. Por lo que respecta al valor de rugosidad promedio, se obtuvieron valores de 178 nm y 41.6 nm, para las condiciones C3 y C5, respectivamente. Con las condiciones C6 se obtiene una rugosidad ligeramente superior a las condiciones C5, pero en este caso el ángulo de contacto tras 5 días es mayor, por lo que se eligió la condición de tratamiento C5 en lugar de la C6.

En los tratamientos **C7, C8 y C9** se aumenta el caudal de ionización del gas hasta 3000 L/h y se emplean también diferentes distancias entre la boquilla y el sustrato (12, 15 y 20 mm). El ángulo de contacto del agua tras aplicar el tratamiento es similar a las muestras anteriores, sin embargo, tras 5 días de envejecimiento se produce un aumento del ángulo de contacto mayor que en las muestras anteriores. A partir de estos resultados se descarta el mayor caudal del gas de ionización tanto para el ABS como para el ABS-PC.

Material: ABS	Ángulo de contacto					Valores de rugosidad			
	Tiempo (h)					Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra (nm)	Rz (nm)
Tratamiento	0	24	48	72	120				
C1 - Muestra A1	18	22	34	23	25	194	40	35	191
C2 - Muestra A2	16	30	22	25	28	144	16	13	130
C3 - Muestra A3	13	31	34	37	37	407	50	38	398
C4 - Muestra A4	17	32	36	32	43	452	58	46	440
C5 - Muestra A5	17	21	30	30	25	517	72	57	496
C6 - Muestra A6	15	27	30	30	33	657	95	79	590
C7 - Muestra A7	17	45	35	57	40	610	60	47	529
C8 - Muestra A8	17	49	32	40	42	621	106	83	605
C9 - Muestra A9	15	46	28	52	33	1044	75	54	948
Blanco (sin tratamiento)	83								

Tabla 3. Evolución de ángulos de contacto y valores de rugosidad de las diferentes muestras de ABS tratadas con plasma.

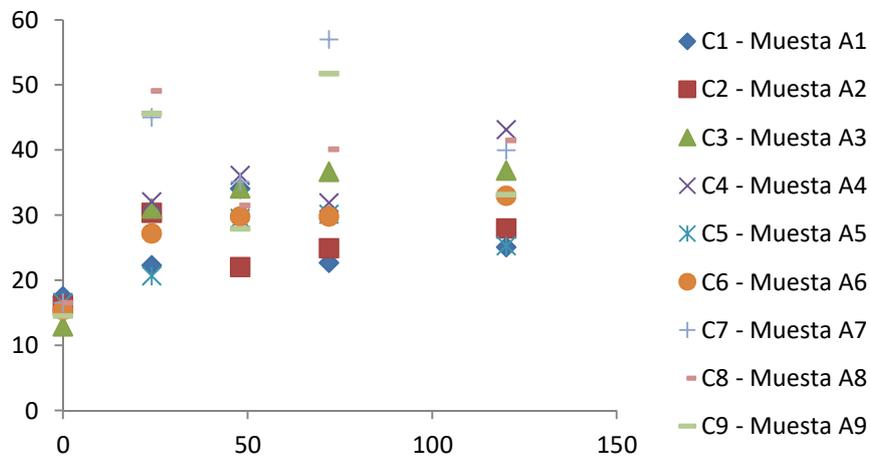


Figura 1. Gráfica de evolución de ángulos de contacto con el tiempo en muestras de ABS tratadas con plasma

Material: ABS-PC	Ángulo de contacto					Valores de rugosidad				
	Tratamiento	Tiempo (h)					Rpv(nm)	Rq(nm)	Ra (nm)	Rz (nm)
		0	24	48	72	120				
C1 - Muestra AP1	26	26	25	29	20	5358	207	134	5220	
C2 - Muestra AP2	17	16	14	24	25	941	98	77	924	
C3 - Muestra AP3	19	34	35	33	34	899	208	178	891	
C4 - Muestra AP4	16	32	43	41	40	551	53	41	526	
C5 - Muestra AP5	18	38	39	35	39	475	53	42	447	
C6 - Muestra AP6	19	32	43	40	42	554	54	43	522	
C7 - Muestra AP7	19	32	47	40	44	298	40	33	282	
C8 - Muestra AP8	17	38	42	46	52	429	37	37	414	
C9 - Muestra AP9	15	37	41	43	51	380	33	33	346	

Tabla 4. Evolución de ángulos de contacto y valores de rugosidad de las diferentes muestras de ABS/PC tratadas con plasma.

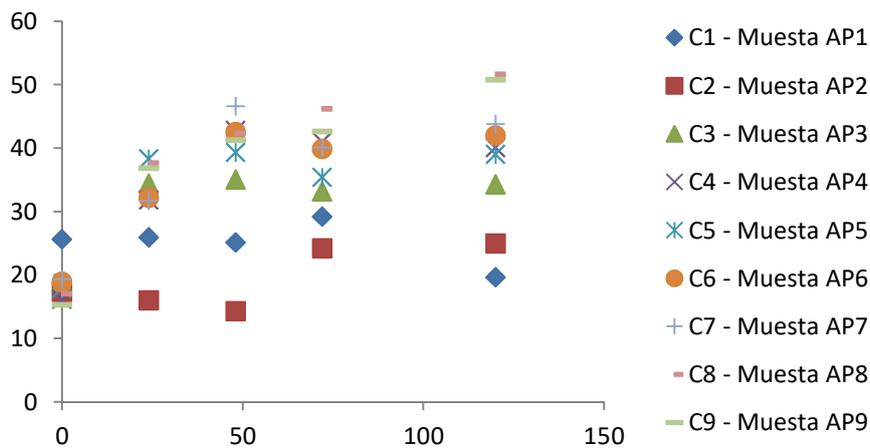


Figura 2. Gráfica de evolución de ángulos de contacto con el tiempo en muestras de ABS/PC tratadas con plasma

En las siguientes figuras se muestra la topografía, histograma y valores de rugosidad obtenidas para las diferentes condiciones de tratamiento de la Tabla 2.

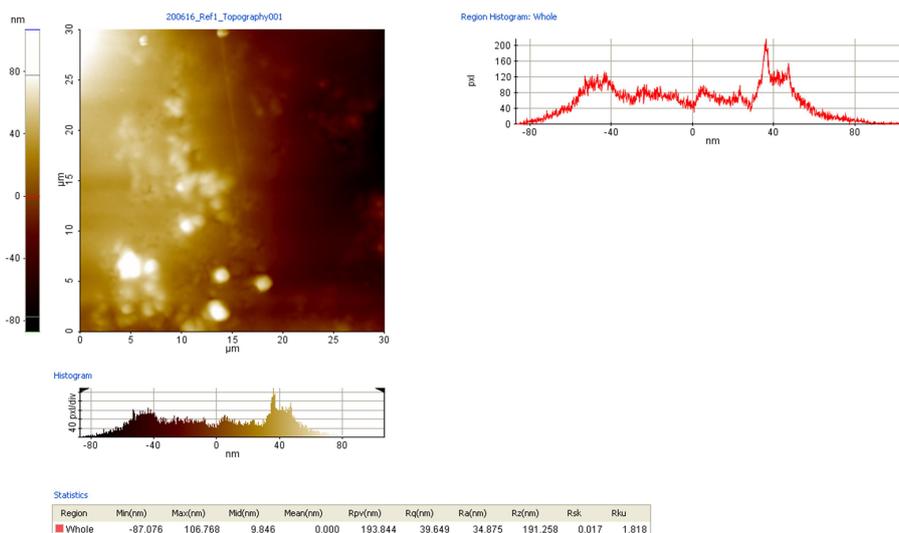


Figura 3. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A1.

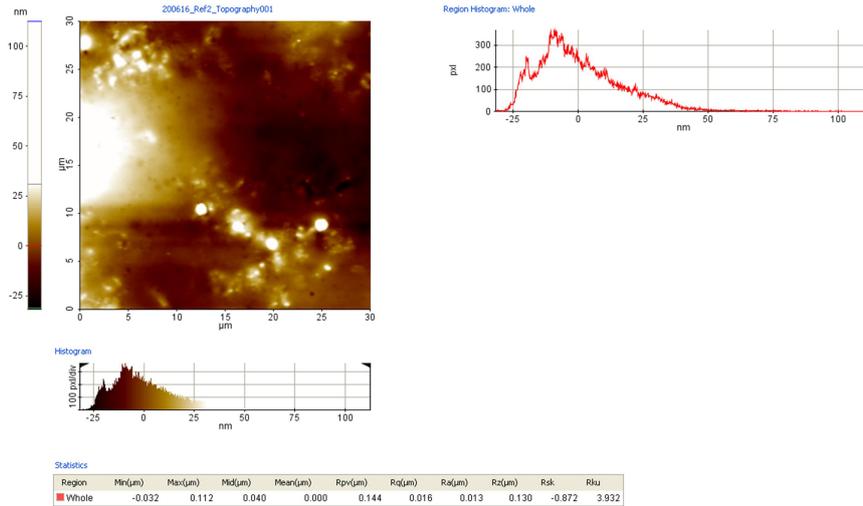


Figura 4. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A2.

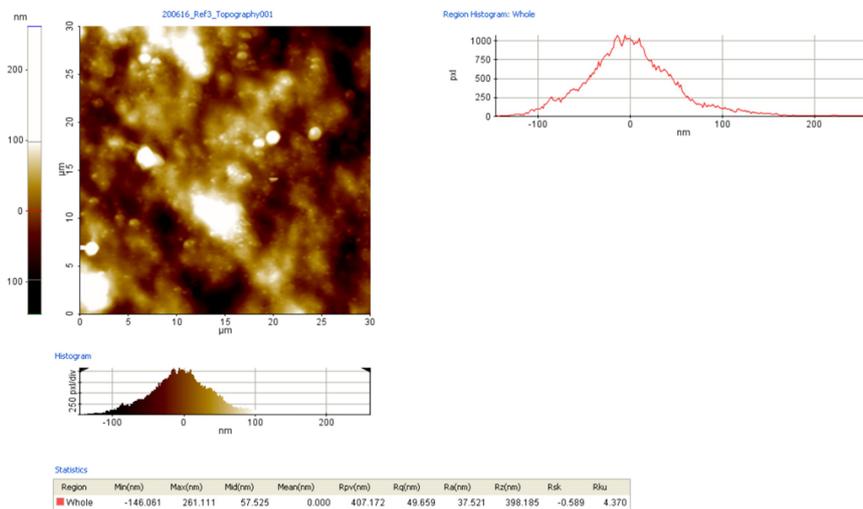


Figura 5. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A3.

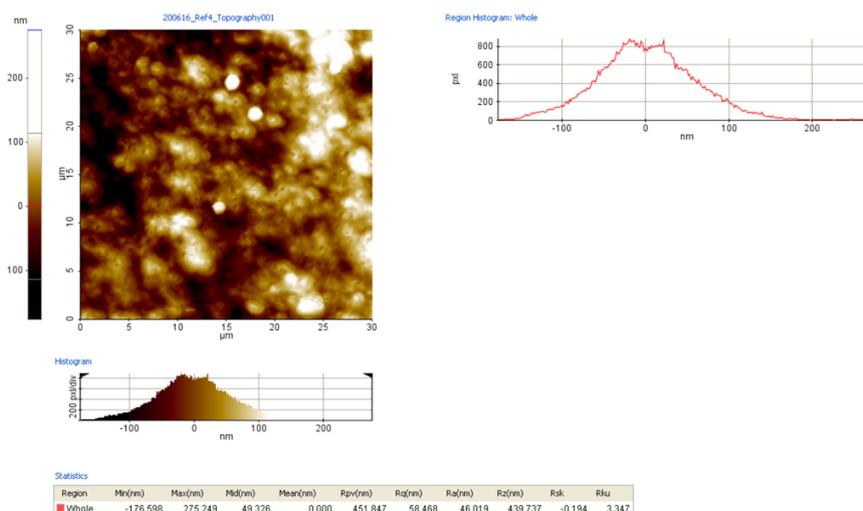


Figura 6. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A4.

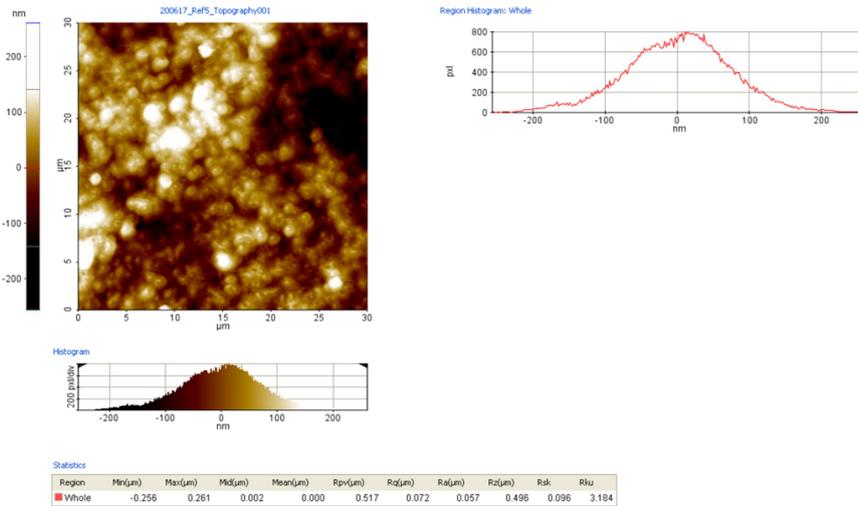


Figura 7. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A5.

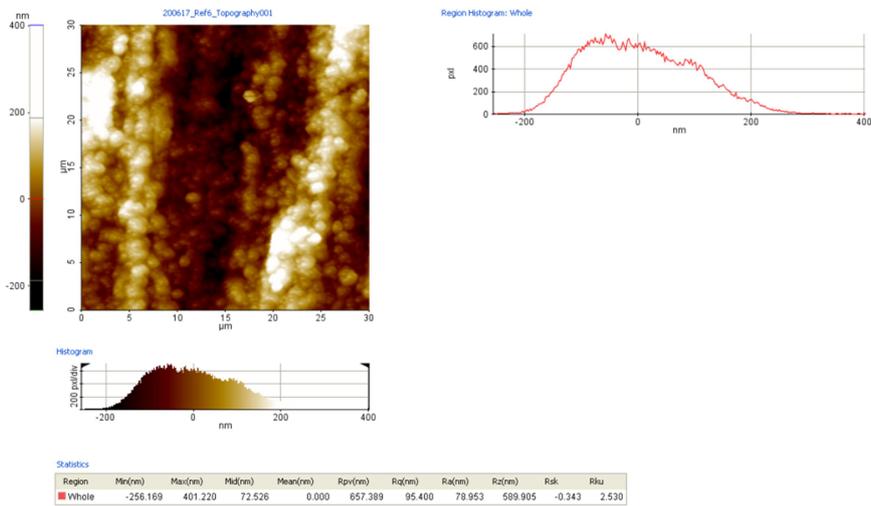


Figura 8. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A6.

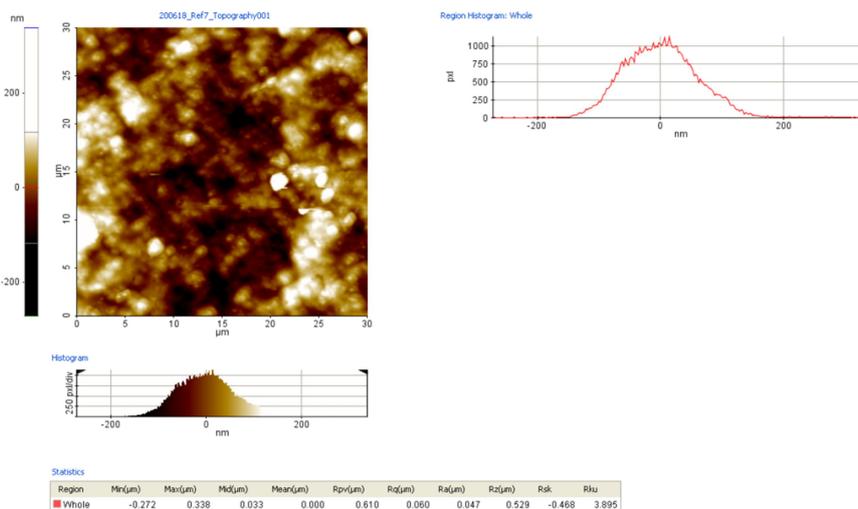


Figura 9. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A7.

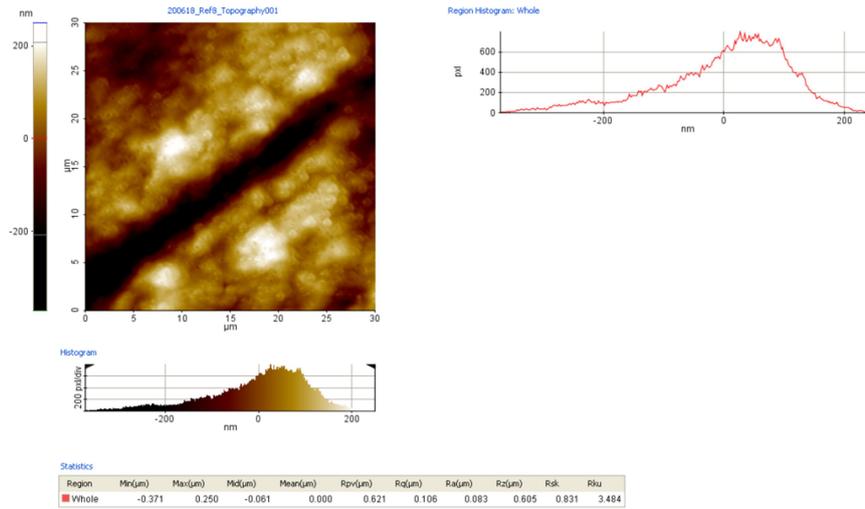


Figura 10. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A8.

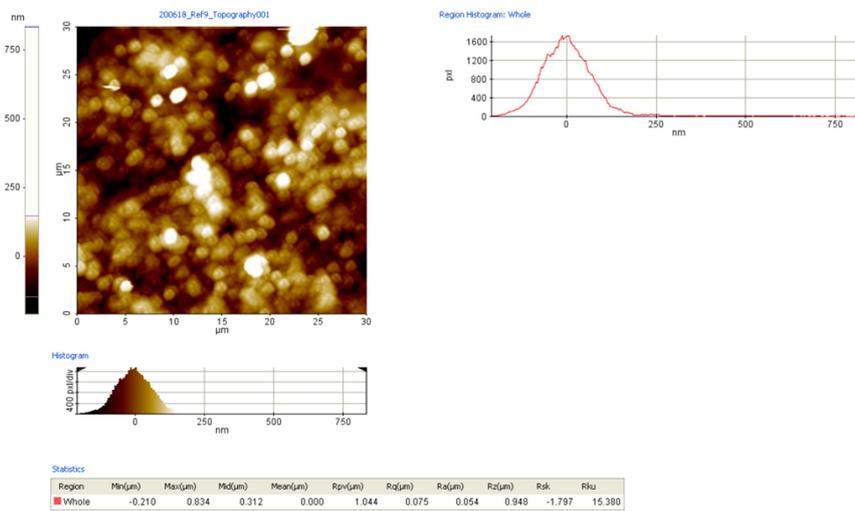


Figura 11. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra A9.

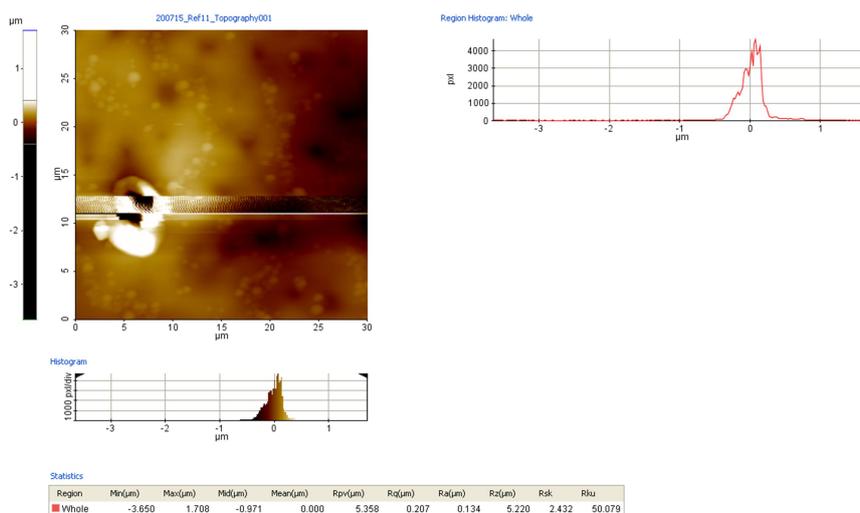


Figura 12. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP1.

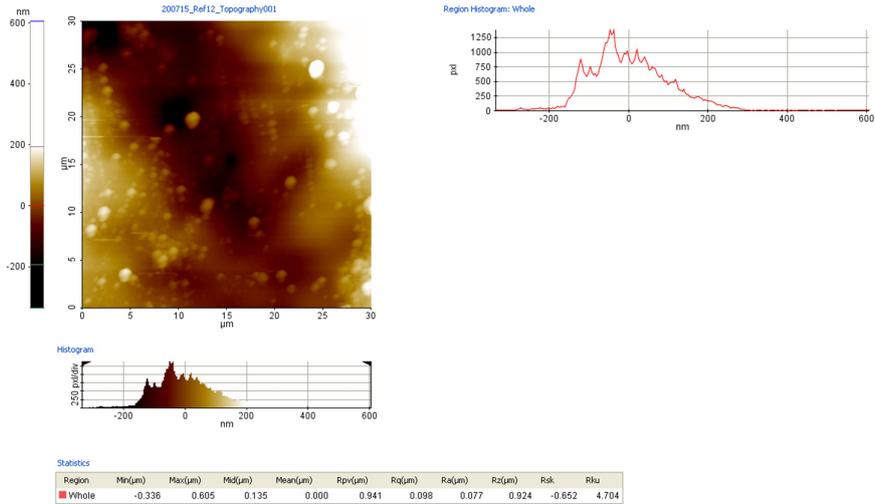


Figura 13. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP2.

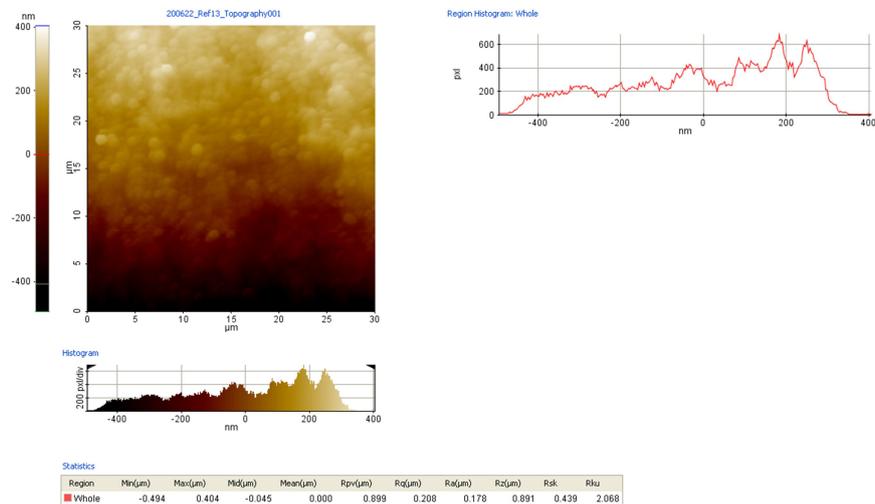


Figura 14. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP3.

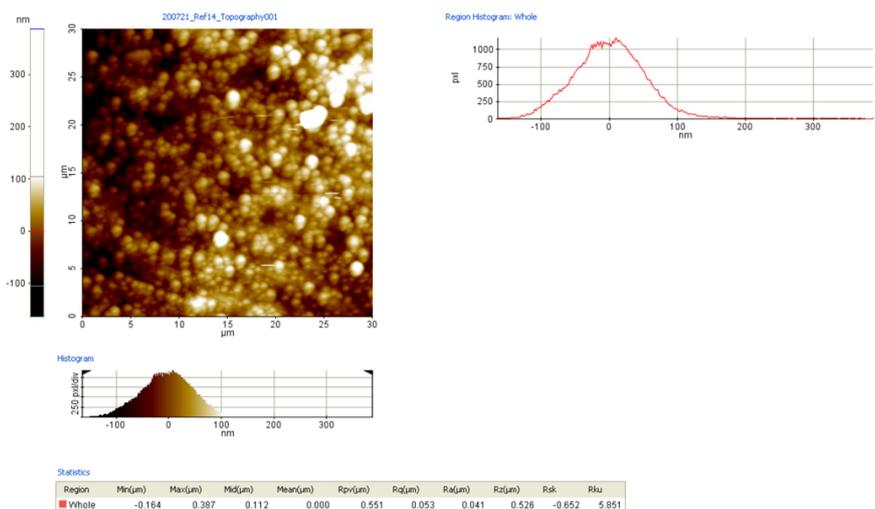


Figura 15. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP4.

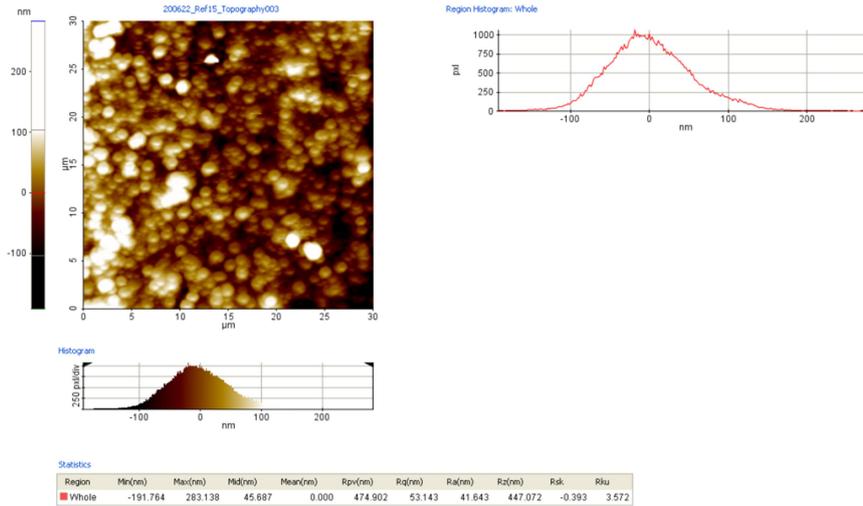


Figura 16. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP5.

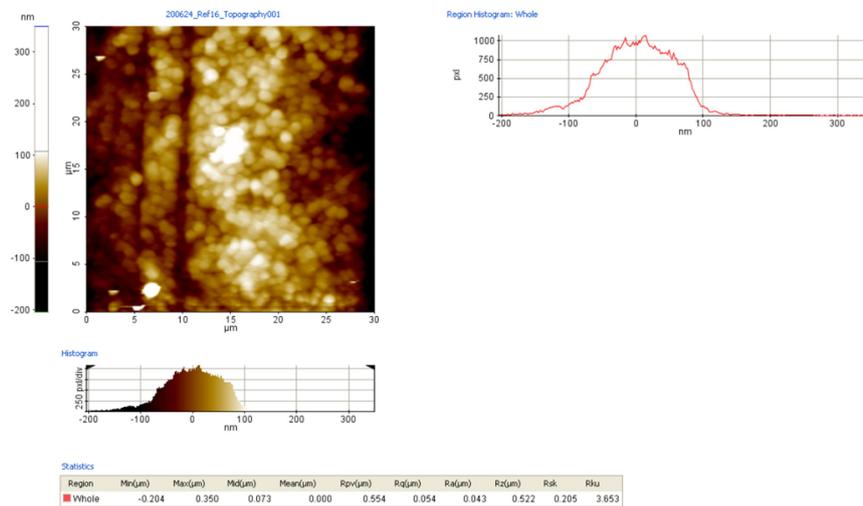


Figura 17. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP6.

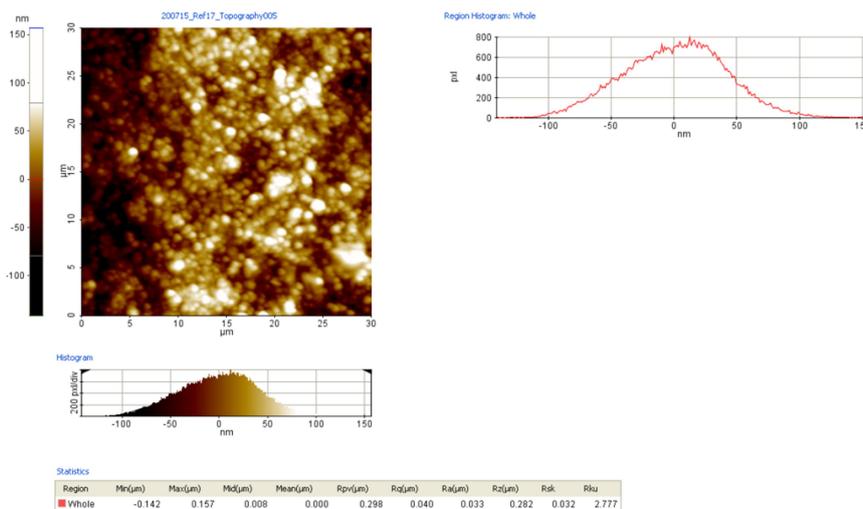


Figura 18. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP7.

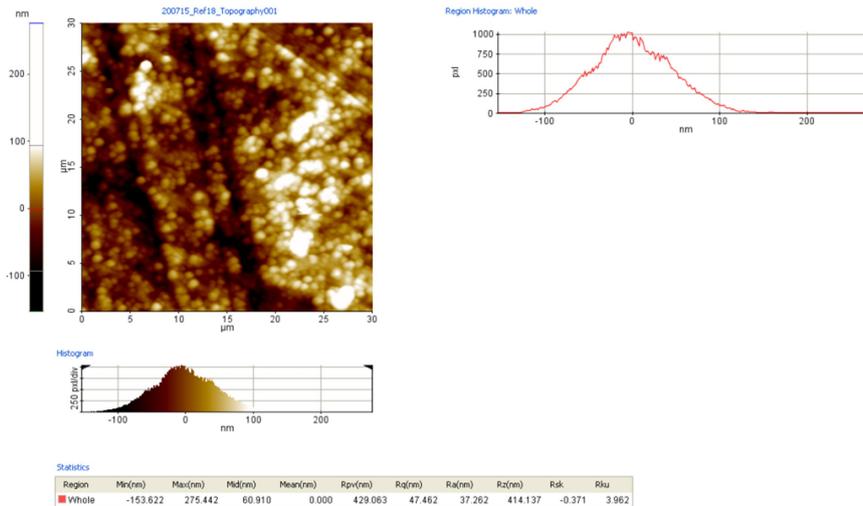


Figura 19. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP8.

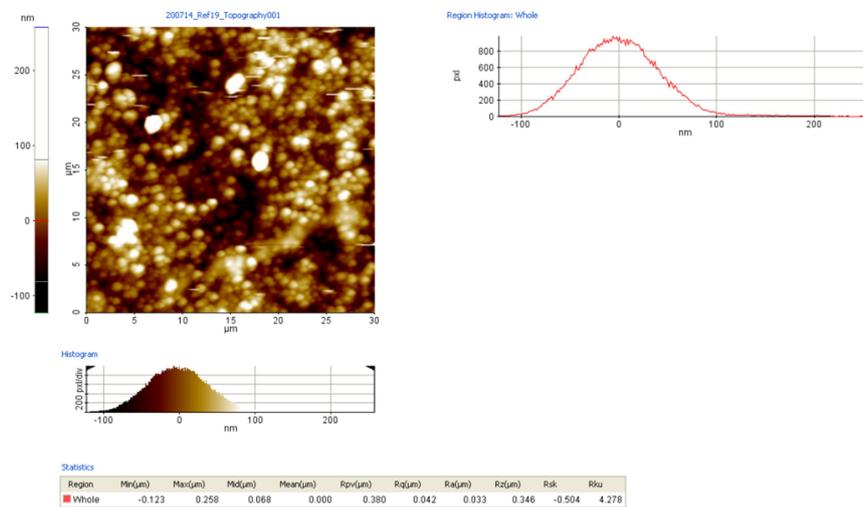


Figura 20. Topografía, histograma y valores de rugosidad para la muestra AP9.

Por tanto, para esta Fase 1 se trabajó con las siguientes condiciones de plasmaactivación:

ABS: C5 y C6

ABS/PC: C3 y C5

Tras haber utilizado estas variables seleccionadas para preparar probetas, en las instalaciones de la empresa se obtuvieron resultados en los que las probetas de control (con mordentado químico convencional) se recubren de manera homogénea y en ambas caras, con Ni químico. Sin embargo, de las probetas plasmaactivadas sólo se recubre de manera homogénea y completa una de ellas en cada bastidor y en una única cara.



Figura 21. Probetas plasmaactivadas (Fase 1 / 1 tratamiento de plasma) y de control tras someterse a recubrimiento metálico hasta la etapa de Ni químico. (Izda. Primer bastidor / Drcha. Segundo bastidor)

A la vista de estos resultados, se prepararon probetas realizando dos tratamientos de plasma sobre cada una de ellas, con las variables del plasma C5. En las instalaciones de la empresa, de nuevo se obtuvieron resultados similares.

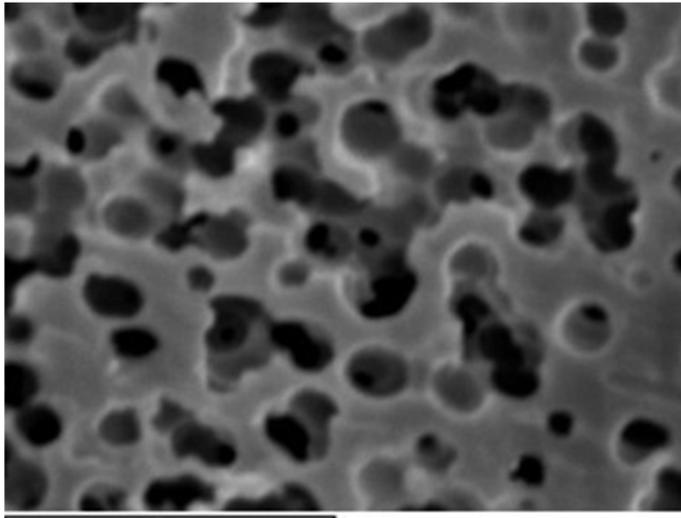


Figura 22. Probetas plasmaactivadas (Fase 1 / 2 tratamiento de plasma) y de control tras someterse a recubrimiento metálico hasta la etapa de Ni químico en instalaciones de empresa colaboradora

Estos resultados hicieron replantearse la elección de las condiciones de trabajo del plasma. Se apuntaron ideas en la dirección de que posiblemente el efecto del plasma no estaba

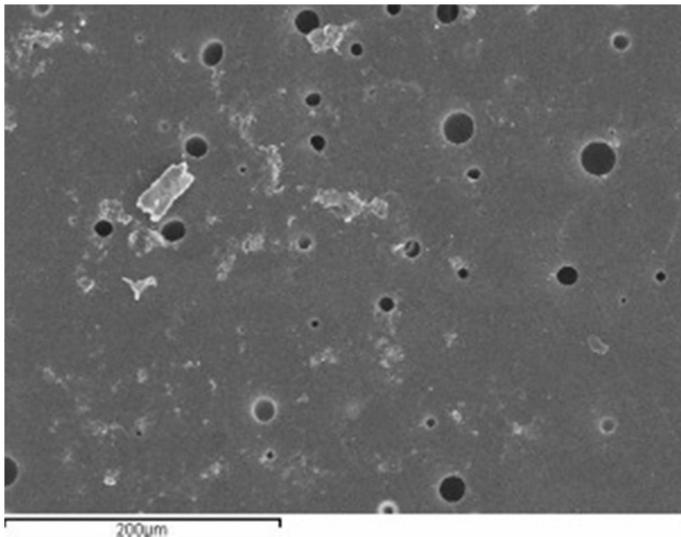
consiguiendo realizar en los sustratos la morfología necesaria para que entrara el Paladio, o al menos no de manera homogénea. Por tanto, era posible que la técnica de AFM nos diera una información incompleta y se decidió apostar por la técnica de SEM.

Tras una segunda iteración, en algunas de las probetas de ABS/PC sí que se obtienen morfologías un poco más similares a las del proceso con mordentado químico, pero no con el mismo tamaño ni la misma densidad:



Fase 0.
Ref. probeta: ABS/PC-MQ-CL-P1
Aumentos: (20.000 X)

Figura 23. Morfología sustrato ABS/PC con mordentado químico convencional (SEM)



Fase 2.
Ref. probeta: AP3-2
Aumentos: (250 X)

Figura 24. Morfología sustrato ABS/PC con plasmaactivación (SEM)

Tras estos resultados, se llegó a la conclusión de que, al menos con el plasma atmosférico utilizado, no es posible obtener la morfología necesaria para poder aplicar un recubrimiento metálico posterior. Tras el conocimiento adquirido, e investigando a través de proveedores de equipos de plasma, llegamos a la conclusión de que el tipo de plasma atmosférico utilizado no genera el tipo de cambios superficiales que serían necesarios para el recubrimiento metálicos posterior, sino que busca un cambio en la estructura de los polímeros tratados con él a partir de la inclusión de más grupos polares en superficie.

No obstante, es posible que utilizando otros tipos de plasmas como por ejemplo plasmas DBD u otros gases como por ejemplo oxígeno, en lugar de aire comprimido, pueda obtenerse una oxidación de la superficie que permita liberar el butadieno, de manera similar a como ocurre en el proceso de mordentado químico convencional, generando así una morfología más similar que beneficie el proceso posterior de metalizado.

2.2 Metodología de generación de mordentado mediante plasma atmosférico, que consiga mejoras en las propiedades de adherencia de las capas de recubrimiento metálicos posteriores.

No se ha podido comparar el proceso de mordentado con plasma con el mordentado químico porque las condiciones generadas no podían integrarse en los procesos actualmente utilizados por las empresas participantes.

Si bien en el resultado anterior se ha comprobado que las condiciones de mordentado por plasma usadas no son compatibles con el proceso de activación por paladio coloidal que permite las subsiguientes etapas de recubrimiento galvánico, la rugosidad alcanzada parece ser inicialmente una buena base para la aplicación de otros tipos de recubrimientos (pinturas, "pinturas cromadas", recubrimientos orgánicos).

Otra posibilidad sería la utilización de procesos de activación alternativos, como los que utilizan acetato de cobre disuelto en alcohol etílico puesto en contacto con el ABS a elevada temperatura¹, pero dicha actividad queda fuera del ámbito del proyecto, al tratar procesos de metalización no implantados actualmente en las empresas del sector.

2.3 Metodología validada, trazable, repetitiva y reproducible, para caracterización de los recubrimientos metálicos obtenidos.

2.3.1 Actividades realizadas.

Tarea 5.4 – Desarrollo, validación y procedimentación de métodos, para caracterización de los diferentes recubrimientos obtenidos

Para poder asegurar que las mediciones de caracterización de los recubrimientos objeto de estudio se realizan en condiciones de repetibilidad y reproducibilidad, y que además son medidas trazables al Sistema Internacional de Medidas, se hace indispensable el desarrollo, validación y realización de procedimientos específicos de estos métodos.

También es necesario validarlos y realizar un estudio que nos permita conocer su incertidumbre de medida. De esta manera, cada una de las características que midamos, irá acompañada de su incertidumbre de medida y nos permitirá trabajar con mayor rigor científico.

En este sentido, se ha desarrollado una batería de procedimientos que contempla, por un lado, procedimientos de métodos de caracterización de recubrimientos Cu/Ni/Cr y por otro lado, procedimientos de cálculos de incertidumbre y validación de los anteriores. De esta manera se aseguran valores de caracterización de calidad y trazables.

¹ http://iberomet2010.260mb.com/pdfcongreso/t3/T3-23-clavijo-sc_n1.pdf?i=1

2.3.2 Valoración y análisis de resultados.

Este resultado se ha alcanzado de manera satisfactoria. Se ha desarrollado una batería de procedimientos que van a permitir la caracterización de los recubrimientos metálicos de Cu/Ni/Cr, de manera repetitiva, reproducible y con la trazabilidad al Sistema Internacional de medias (SI) que garantiza la calidad de los resultados obtenidos.

2.4 Comparativa de prestaciones de los recubrimientos convencionales y los nuevos recubrimientos desarrollados.

Aunque se ha realizado la caracterización de prestaciones de recubrimientos convencionales a partir de muestras aportadas por las empresas colaboradoras, no ha sido posible realizar la comparativa, al no poderse obtener los nuevos recubrimientos desarrollados sobre sustratos plasmaactivados.