



CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DESARROLLO
TECNOLÓGICO EN ELECTROQUÍMICA



ECOLE CENTRALE DE LYON



**“DESARROLLO DE PROCESOS VERDES PARA MODIFICAR
LA SUPERFICIE DEL ABS PREVIO A SU METALIZACIÓN”**

**“DÉVELOPPEMENT DE PROCÉDÉS “VERTS” POUR MODIFIER
LA SURFACE D’ABS AVANT SA MÉTALLISATION”**

**“DEVELOPMENT OF GREEN PROCESSES TO MODIFY THE
ABS SURFACE BEFORE ITS METALLIZATION”**

PRESENTADO Y SUSTENTADO POR /

PRÉSENTÉE ET SOUTENUE PAR:

M. en EQ. LORENA MAGALLÓN CACHO

EL DÍA / LE JOUR:

08-Diciembre/Décembre-2009

PARA OBTENER EL GRADO DE/ POUR OBTENIR LE GRADE DE:

DOCTOR EN ELECTROQUÍMICA

DOCTEUR DE L’ECOLE CENTRALE DE LYON

Discipline: Génie des Matériaux

Réferi/ Rapporteur
Réferi/ Rapporteur

**M. J. MARTINEZ VEGA
M. E. CHAINET
M. R. ORTEGA BORGES
M. J. J. PÉREZ BUENO
M. Y. MEAS VONG
M. G. STREMSDOERFER**

**Professeur
Docteur
Professeur
Professeur
Professeur
Professeur**

**Centro de Investigación y Desarrollo
Tecnológico en Electroquímica, S.C.**

Ecole Centrale de Lyon

REALIZADO POR / EFFECTUÉ PAR:

M. en EQ. LORENA MAGALLÓN CACHO

DIRIGIDA POR / DIRIGÉ PAR:

PROF. YUNNY MEAS VONG y PROF. GUY STREMSDOERFER

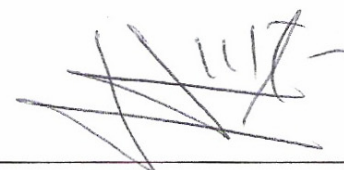
SUPERVISADA POR / SUPERVISÉ PAR:

PROF. JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO

JURADO / JURY:

Prof. Juan Martínez Vega

Rapporteur / Réferi



Firma / Signature

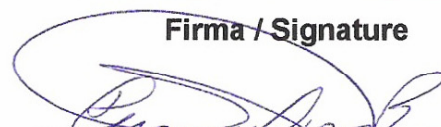
Dr. Eric Chainet

Rapporteur / Réferi



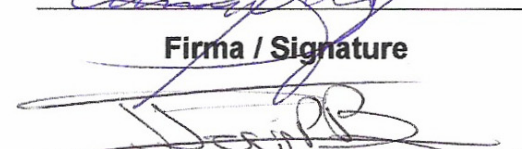
Firma / Signature

Prof. Raúl Ortega Borges



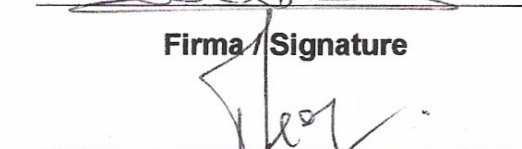
Firma / Signature

Prof. José de Jesús Pérez Bueno



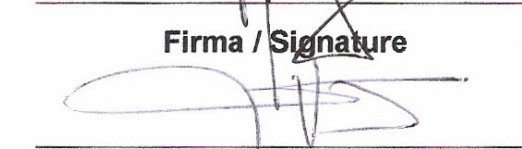
Firma / Signature

Prof. Yunny Meas Vong



Firma / Signature

Prof. Guy Stremstoerfer



Firma / Signature

**COPIE CONFORME
A L'ORIGINAL**

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE

ATTESTATION

18/12/2009

**DIPLOME DE DOCTEUR
DE L'ECOLE CENTRALE DE LYON**

En co-tutelle avec le CIDETEQ – Mexique

(Arrêté du 7 août 2006 et arrêté du 6 janvier 2005)

Le Responsable de la Scolarité
Michel GERON



Le Directeur de l'ECOLE CENTRALE DE LYON soussigné, certifie que

Mademoiselle MAGALLON CACHO Lorena

née le 28 octobre 1980 à Mexico (Mexique)

a obtenu le **8 décembre 2009**

devant un jury présidé par J. MARTINEZ-VEGA Professeur

Vice-Président délégué aux Relations Internationales
Université Paul Sabatier - Service Relations Internationales
Bâtiment du Forum 1er étage - 118 route de Narbonne
31062 TOULOUSE cedex

et composé de

E. CHAINET	Directeur de Recherche CNRS - Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) - UMR 5631 – PHELMA Campus Domaine Universitaire - BP 75 - 38402 SAINT-MARTIN-D'HERES cedex
R. ORTEGA BORGES	Professeur - Centro de Investigacion y Desarrollo Tecnológico en electroquímica - Parque Tecnológico Querétaro - Sanfandila - 76700 Perdo Escobedo Edo De Querétaro - MEXIQUE
J.-J. PEREZ BUENO	Professeur - Centro de Investigacion y Desarrollo Tecnológico en electroquímica - Parque Tecnológico Querétaro - Sanfandila - 76700 Perdo Escobedo Edo De Querétaro - MEXIQUE
Y. MEAS VONG	Professeur - Centro de Investigacion y Desarrollo Tecnológico en electroquímica - Parque Tecnológico Querétaro - Sanfandila - 76700 Perdo Escobedo Edo De Querétaro - MEXIQUE
G. STREMSDOERFER	Professeur - Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes Ecole Centrale de Lyon

le GRADE DE DOCTEUR

Ecole doctorale : **MATERIAUX**

*Titre : Développement des procédés "verts" pour modifier la surface de l'ABS avant sa métallisation.
Development of Green Processes to modify the ABS Surface before its Metalisation.*

Avec la mention : **TRES HONORABLE**

Fait à Ecully, le 17 décembre 2009

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes



M.A. GALLAND



ÉCOLE CENTRALE LYON

DIRECTION DE LA RECHERCHE

Liste des personnes Habilitées à Diriger des Recherches en poste à l'Ecole Centrale de Lyon

Nom-Prénom	Corps grade	Laboratoire ou à défaut département ECL	Etablissement
AURIOL Philippe	professeur	AMPERE	ECL
BEROUAL Abderrahmane	professeur	AMPERE	ECL
BURET François	maître de conférences	AMPERE	ECL
JAFFREZIC-RENAULT Nicole	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
KRÄHENBÜHL Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
MARTELET Claude	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Alain	professeur	AMPERE	ECL
NICOLAS Laurent	directeur de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
SIMONET Pascal	chargé de recherche	AMPERE	CNRS/ECL
THOMAS Gérard	professeur	AMPERE	ECL
VOLLAIRE Christian	maître de conférences	AMPERE	ECL

Nbre Ampère 11

HELLOUIN Yves	maître de conférences	DER EEA	ECL
LE HELLEY Michel	professeur	DER EEA	ECL

Nbre DER EEA 2

GUIRALDENQ Pierre	professeur émérite	DER STMS	ECL
VINCENT Léo	professeur	DER STMS	ECL

Nbre DER STMS 2

LOHEAC Jean-Pierre	maître de conférences	ICJ	ECL
MAITRE Jean-François	professeur émérite	ICJ	ECL
MARION Martine	professeur	ICJ	ECL
MOUSSAOUI Mohand	professeur	ICJ	ECL
MUSY François	maître de conférences	ICJ	ECL
ROUY MIRONESCU Elisabeth	professeur	ICJ	ECL
ZINE Abdel-Malek	maître de conférences	ICJ	ECL

Nbre ICJ 7

DAVID Bertrand	professeur	ICTT	ECL
----------------	------------	------	-----

Nbre ICTT 1

CALLARD Anne-Ségolène	maître de conférences	INL	ECL
CLOAREC Jean-Pierre	maître de conférences	INL	ECL
GAFFIOT Frédéric	professeur	INL	ECL
GAGNAIRE Alain	maître de conférences	INL	ECL
GARRIGUES Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GENDRY Michel	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
GRENET Geneviève	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
HOLLINGER Guy	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

JOSEPH Jacques	professeur	INL	ECL
KRAWCZYK Stanislas	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
LETARTRE Xavier	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
MARTIN Jean-René	professeur émérite	INL	ECL
O'CONNOR Ian	maître de conférences	INL	ECL
PHANER-GOUTORBE Magali	professeur	INL	ECL
ROBACH Yves	professeur	INL	ECL
SAINT-GIRONS Guillaume	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SEASSAL Christian	chargé de recherche	INL	CNRS/ECL
SOUTEYRAND Eliane	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
TARDY Jacques	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL
VIKTOROVITCH Pierre	directeur de recherche	INL	CNRS/ECL

Nbre INL 20

CHEN Liming	professeur	LIRIS	ECL
-------------	------------	-------	-----

Nbre LIRIS 1

BAILLY Christophe	professeur	LMFA	ECL
BERTOGLIO Jean-Pierre	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BLANC-BENON Philippe	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
BOGEY Christophe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CAMBON Claude	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CARRIERE Philippe	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
CHAMPOUSSIN J-Claude	professeur émérite	LMFA	ECL
COMTE-BELLOT geneviève	professeur émérite	LMFA	ECL
FERRAND Pascal	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GALLAND Marie-Annick	maître de conférences	LMFA	ECL
GODEFERD Fabien	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
GOROKHOVSKI Mikhail	professeur	LMFA	ECL
HENRY Daniel	directeur de recherche	LMFA	CNRS/ECL
JEANDEL Denis	professeur	LMFA	ECL
JUVE Daniel	professeur	LMFA	ECL
LE RIBAUT Catherine	chargée de recherche	LMFA	CNRS/ECL
LEBOEUF Francis	professeur	LMFA	ECL
PERKINS Richard	professeur	LMFA	ECL
ROGER Michel	professeur	LMFA	ECL
SCOTT Julian	professeur	LMFA	ECL
SHAO Liang	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
SIMOENS Serge	chargé de recherche	LMFA	CNRS/ECL
TREBINJAC Isabelle	maître de conférences	LMFA	ECL

Nbre LMFA 23

BENAYOUN Stéphane	professeur	LTDS	ECL
CAMBOU Bernard	professeur	LTDS	ECL
COQUILLET Bernard	maître de conférences	LTDS	ECL
DANESCU Alexandre	maître de conférences	LTDS	ECL
FOUVRY Siegfried	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
GEORGES Jean-Marie	professeur émérite	LTDS	ECL
GUERRET Chrystelle	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL
HERTZ Dominique	past	LTDS	ECL
ICHCHOU Mohamed	maître de conférences	LTDS	ECL
JEZEQUEL Louis	professeur	LTDS	ECL
JUVE Denyse	ingénieur de recherche	LTDS	ECL
KAPSA Philippe	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
LE BOT Alain	chargé de recherche	LTDS	CNRS/ECL

LOUBET Jean-Luc	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MARTIN Jean-Michel	professeur	LTDS	ECL
MATHIA Thomas	directeur de recherche	LTDS	CNRS/ECL
MAZUYER Denis	professeur	LTDS	ECL
PERRET-LIAUDET Joël	maître de conférences	LTDS	ECL
SALVIA Michelle	maître de conférences	LTDS	ECL
SIDOROFF François	professeur	LTDS	ECL
SINOU Jean-Jacques	maître de conférences	LTDS	ECL
STREMSDOERFER Guy	professeur	LTDS	ECL
THOUVEREZ Fabrice	professeur	LTDS	ECL
TREHEUX Daniel	professeur	LTDS	ECL
VANNES André-Bernard	professeur émérite	LTDS	ECL

Nbre LTDS 25

Total HdR ECL

91

El ABS es un copolímero formado por Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno utilizado industrialmente, cuya superficie puede ser metalizada mediante un depósito metálico. El proceso tradicional para depositar películas metálicas de manera autocatalítica es conocido como "Electroless". Sin embargo, este proceso utiliza una mezcla sulfo-crómica en la etapa de tratamiento preliminar de la superficie, conteniendo Cr (VI), contaminante tóxico que debe ser sustituido. Por lo tanto, es primordial desarrollar nuevos procedimientos de modificación superficial de bajo impacto ambiental.

En este trabajo de tesis, se han desarrollado tres nuevas técnicas de modificación de la superficie del ABS. Los dos primeros permiten una modificación general de la superficie y la tercera una modificación específica. El primer método, realizado por vía seca, consiste en la aplicación en alternancia de descargas corona y radiación ultravioleta, este método es llamado "Tratamiento Optofísico". El segundo método llamado "Tratamiento Fotocatalítico" corresponde a la aplicación de propiedades fotocatalíticas de nanopartículas de TiO_2 (30 nm) en suspensión sobre la superficie del polímero y sometidas a una irradiación ultravioleta. El tercer método es llamado "Tratamiento Optotérmico" permite una modificación selectiva y es realizado por "ablación térmica láser" a partir de una sensibilización de partículas de Paladio y Plata.

Posterior al tratamiento "Optofísico" o "Fotocatalítico", los sustratos fueron pre-metalizados ya sea por el método "Electroless", o por el método de "Depósito Químico Dinámico" (DCP). A diferencia del método "Electroless", el método "DCP" no necesita de una etapa anterior a la activación de sitios superficiales con iones de Paladio. El depósito metálico final es realizado por vía electrolítica convencional.

Las superficies pre-tratadas fueron analizadas por Medición de Ángulo de Contacto y con las técnicas espectroscópicas FT-IR y XPS. Se evaluó la presencia de cargas superficiales por la medición de potencial y radiometría de fotoportadores. La morfología de las superficies fue observada y medida por las técnicas de SEM, AFM y AFAM. Los análisis de rugosidad se hicieron por Sensores Mecánicos, por Interferencia Óptica y por AFM. La adherencia de los depósitos metálicos fue medida por el método de Cinta de Corte Cruzado (ASTM D-3359), la prueba Pull Off (ASTM D4541-02) y Peel Off (ASTM B533 A).

Los depósitos de mayor adherencia fueron obtenidos con el tratamiento "Optofísico" y con un pre-metalizado realizado con "DCP". Los valores de adherencia obtenidos son superiores al de los depósitos obtenidos por el proceso tradicional "Electroless". El tratamiento Optotérmico permitió realizar un grabado selectivo sobre la superficie del ABS usando láseres de bajas potencias.

Palabras Clave: ABS; Electroless; Cromo (VI); Corona; UV; Fotocatálisis, Tratamiento Láser; Modificación Superficial.

L'ABS est un copolymère de Acrylonitrile-Butadiène-Styrène utilisé industriellement et dont la surface peut être recouverte par un dépôt métallique. Le processus traditionnel pour déposer des films métalliques de manière auto catalytique est connu comme « Electroless ». Cependant, ce processus utilise un mélange sulfochromique dans l'étape de traitement préliminaire de la surface, contenant du Cr (VI), qui est dans la liste des contaminants toxiques qui doivent être substitués. Il est donc primordial de développer de nouveaux procédés de modification de surface de faible impact sur l'environnement.

Dans ce travail de thèse, nous avons développé trois nouvelles techniques de modifications de la surface d'ABS. Les deux premières permettent une modification générale de la surface et la troisième une modification spécifique. La première méthode, par voie sèche basée sur l'application en alternance de décharges Corona et radiations ultra-violet, est appelée « Traitement Optophysique ». La deuxième méthode appelée « Traitement Photocatalytique » correspond à l'application des propriétés photocatalytiques de nanoparticules de TiO_2 (30nm) en suspension sur la surface du polymère et soumis à une radiation ultra-violet. La troisième méthode appelée « Traitement Optothermique » permettant une modification sélective, est réalisée par ablation thermique laser à partir d'une sensibilisation de la surface avec des nanoparticules de Palladium et des particules d'Argent.

Postérieur à l'étape de traitement « Traitement Optophysique » ou « Traitement Photocatalytique », les substrats ont été pré-métallisés soit par le procédé « Electroless », soit par le procédé de « Dépôt Chimique Dynamique » (DCP). A différence du procédé « Electroless », le procédé « DCP » ne nécessite pas d'une étape antérieure d'activation de sites superficielles avec des ions palladium. Le dépôt métallique final est réalisé par voie électrolytique conventionnelle.

Les surfaces prétraitées ont été analysées par des Mesures d'Angle de Contact et les techniques de spectroscopie FT-IR et XPS. La présence de charges superficielles a été évaluée par la Mesure de Potentielle de Surface et de Radiométrie des Photoporteurs. La morphologie des surfaces a été observée et mesurée par les techniques de SEM, AFM et AFAM. Les analyses de rugosité ont été faites par Senseur Mécanique, par Optique Interférentielle et par AFM. L'adhérence des dépôts métalliques a été mesurée par la méthode de la Bande Adhésive sur Coupe Croisée (ASTM D-3359), les essais Pull Off. (ASTM D4541-02) et Peel Off (ASTM B533 A).

Les dépôts les plus adhérents ont été obtenus avec un prétraitement « Optophysique » et une pré-métallisation par « DCP ». Les valeurs d'adhérence obtenues sont supérieures à celle des dépôts obtenus par le procédé traditionnelle « Electroless ». Le « Traitement Optothermique » a permis une gravure sélective de la surface de l'ABS en utilisant des lasers de faible puissance.

Mots Clés: ABS; Electroless; Chrome (VI); Corona; UV; Photocatalysis; Traitement Laser; Surface Modification.

The ABS is a copolymer formed by Acrylonitrile-Butadiene-Styrene used in industry whose surface can be coated with a metallic deposit. The traditional process for depositing metallic films in an auto-catalytic way is known as "Electroless". However, this process uses a sulfo-chromic mixture in the preliminary stage of the surface treatment containing Cr (VI) which is a toxic, polluting agent that needs to be replaced. Therefore, it is necessary to develop new surface modification procedures with a lower environmental impact.

Three new techniques for ABS surface modification have been developed in this study. The first two allow a general surface modification and the third one a specific surface modification. The first method, using a dry system, is based on alternating a corona discharge with ultraviolet radiation and is called the "Optophysique Treatment". The second method involves the application of the photocatalytic properties of TiO₂ nanoparticles in a suspension on the polymer surface under ultraviolet radiation and is called "Photocatalytic Treatment". The third method allows a selective modification using thermal laser ablation which is accomplished with the ABS sensibilization with palladium and silver particles and is called "Optothermal Treatment".

After the "Optophysique" or "Photocatalytic" treatments, the substrates were treated either by the "Electroless" method or by the "Dynamic Chemical Deposit" method. Unlike the "Electroless" method, the "DCP" method does not need a preliminary step to activate the surface sites with palladium ions. The final metallic coating is accomplished by a conventional electrolytic method.

The pre-treated surfaces were analyzed by Contact Angle Measurements and with the spectroscopy techniques FT-IR and XPS. The presence of surface changes was evaluated by Potential Measurement and Photocarrier Radiometry. The surface morphology was observed and measured by the following techniques: SEM, AFM, and AFAM. The surface roughness analysis was performed by Mechanical Sensors, Optical Interference and AFM. The adherence of the metallic deposits was measured by the Cross Cut Tape test (ASTM D-3359), and the Pull Off test (ASTM D4541-02) and the Peel Off test (ASTM B533 A).

The deposits with greater adhesion were obtained with the "Optophysique" treatment using a pre-coating done by "DCP". The adherence values obtained were higher than those for deposits obtained by the traditional "Electroless" process. The Optothermal treatment allowed the selective etching on the ABS surface using low power lasers.

Keywords: ABS; Electroless; Chromium (VI); Corona; UV; Photocatalysis; Laser Treatment; Surface Modification.



Este trabajo fue realizado en el Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) y en la Ecole Centrale de Lyon bajo la dirección del

Prof. Yunny Meas Vong y Prof. Guy Stremsdoerfer

y la supervisión del

Prof. José de Jesús Pérez Bueno

Ce travail a été réalisé en co-tutelle entre le Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica (CIDETEQ) et l'Ecole Centrale de Lyon sous la direction de

Prof. Yunny Meas Vong et Prof. Guy Stremsdoerfer

et la supervision de

Prof. José de Jesús Pérez Bueno



¡Confiar en la ciencia para
construir un mundo mejor!

Se baser sur la science pour
bâtir un monde meilleur !

*Dedico este trabajo a mi amado esposo
por su amor, apoyo y compañía,
y a mis queridos padres por
ser los pilares de mi vida*

Agradecimientos Especiales **Remerciements Spéciaux**

Al Gobierno Mexicano, a través del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca nacional de doctorado que me fue otorgada así como por cubrir la mitad de los gastos del Programa de Cooperación de Posgrado (PCP).

Al Gobierno Francés a través del Ministerio de Asuntos Extranjeros y del Ministerio de Educación Nacional, de Enseñanza Superior y de Investigación, por la beca que me fue asignada durante mis estancia en Francia y por los gastos cubiertos como parte del programa PCP.

Al Programa de Cooperación de Posgrado (PCP) y a sus coordinadores en ambos países, al Dr. Luis Ponce Ramírez por la parte Mexicana y al Dr. Juan Martínez Vega por la parte Francesa, así como a los asistentes del programa el M. en A. Marco Antonio Vargas Bello y a M. Magali Fiot.

Al Ing. Andrés Estrada y al Ing. Mario Estrada de la compañía Procesos Electrolíticos, S.A. de C.V. por las facilidades prestadas durante el desarrollo de este trabajo.

A M. Samuel Stremsdoerfer y a la compañía Jet Metal Technologies por permitirme el uso de sus equipos y facilidades prestadas durante el desarrollo de este trabajo de investigación.

Al Centro de Investigación y Desarrollo Tecnológico en Electroquímica y a la Ecole Centrale de Lyon por confiarme el desarrollo de este proyecto.

Al Dr. José de Jesús Pérez Bueno, gracias por brindarme todo su apoyo y compartir sus conocimientos conmigo, por seis años de trabajo que nunca hubieran sido posible sin usted. ¡Más que un asesor, usted es un gran ser humano y sobre todo un gran amigo!

Al Dr. Yunny Meas Vong, gracias por confiarme este trabajo de tesis y por las pláticas tan valiosas que tuvimos y que me enseñaron a ser mejor, gracias por compartirme sus experiencias e ideas.

A M. Guy Stremsdoerfer, gracias por enseñarme a amar mi proyecto y por su apoyo incondicional, usted me enseñó una visión distinta de la investigación, pero sobre todo gracias por enseñarme que la fe y la familia son lo más importante.

Al Dr. Raúl Ortega Borges, gracias todas sus observaciones a lo largo de cuatro años de trabajo, sin usted mi aprendizaje no hubiera sido el mismo.

A los réferis y miembros del comité de examen, M. Juan Martínez Vega y M. E. Chainet, gracias por las valiosas observaciones realizadas y que permitieron la mejora de este trabajo de tesis.

Al Dr. Francisco Javier Espinoza Beltrán, Dr. José Martín Yáñez Limón, Dr. Gabriel Luna Bárcenas, Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, M.T. Rivelino Flores Farías, y M.C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, del CINVESTAV unidad Querétaro, por permitirme el uso de sus equipos para realizar pruebas y caracterizaciones.

Al Dr. Mario Enrique Rodríguez García, Dra. María Luisa Mendoza López y M. C. Rubén Velásquez Hernández, del CFATA UNAM, por apoyarme en la caracterización de muestras con la técnica de Radiometría de Fotoportadores.

Al M.C. José Mojica Gómez, M.C. Federico Manríquez Guerrero, I.Q.M. Arturo Corona Domínguez, I.Q.M. Miguel Celada Orendain, M.C. Victor Vega Reséndiz y M.C. Luis Alberto Ramírez Balderas, por todo el apoyo recibido durante el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al personal de la Ecole Centrale de Lyon, M. Thierry Le Mogne, por realizar tan amablemente la caracterización XPS, a M. Bernard Beaugiraud por permitirme el uso del SEM y FT-IR y a M. Michel Garrigues por apoyarme en el uso del Perfilómetro Óptico.

A M. Jean Farenc, de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse, por las mediciones de potencial en superficie.

A M.C. Mario Alejandro Villalón Cornejo y Roy Chacko Rajan (Peace Corp), por su valiosa ayuda en las traducciones de la tesis.

Agradecimientos Remerciements

A mis queridos padres, Xochitl y Salvador, gracias por todo el apoyo que de manera incondicional me han brindado desde siempre, por amarme como solo ustedes saben hacerlo y por ser los mejores amigos que pueda tener. ¡El mayor de mis respetos y admiración por ustedes, mis triunfos son suyos, los amo!

A mi amado esposo, Edgar Jesús, gracias por compartir tu vida conmigo, por ser mi amigo y compañero, porque en ti siempre encuentro protección, apoyo y comprensión, me siento y soy muy feliz estando a tu lado, eres mi motivación para seguir adelante. ¡Je t'aime!

A mis queridos hermanos, Sandra y Eduardo, gracias por todo el apoyo que desde siempre me han dado, por todo su amor y comprensión, por enseñarme con el ejemplo y estar ahí siempre que los necesito. Los amo y me siento orgullosa de ser su hermana.

A Daniel y Ariane, gracias por todos sus consejos y por motivarme a seguir adelante, porque todo su trabajo también ha sido una motivación, por ser parte de nuestra familia y por estar siempre al pendiente de nosotros. ¡Los quiero mucho!

A mis pequeños consentidos, Mónica Gabriela, Daniela, Luis Eduardo, Sandrita, Mirel y Ricardo Salvador, porque ustedes son el confeti que le da color a mi vida. ¡Ustedes son mi marimbata preferida!

A mis queridos abuelos, Mariquita, Luis, Jesusita y Jesús, gracias por haber luchado y trabajado sin descanso porque gracias a ello hoy podemos cosechar los frutos, es cierto que aún hay terreno por surcar, pero su semilla ahí está y seguirá floreciendo. ¡Los amo!

A las Fam. Borja Arco y Fam. Arco Dorantes, gracias por todo su apoyo y cariño, por los momentos que hemos compartido juntos y por aceptarme como un miembro más de su familia.

A Doña Lupita, gracias por todo su aprecio y cariño, siempre ha sido una parte importante en mi vida y recuerde que ¡No hay consejos como los que el tiempo da!

A mi querida amiga, Solenn, no tengo palabras para agradecerte lo mucho que has hecho por mí, tu amistad me ha hecho grande, te quiero mucho. ¡Paris siempre será Paris! sobre todo porque tu estas ahí.

A mis queridas amigas, Roxana y Juliana, gracias por ser mis amigas, por todas las pláticas que hemos compartido desde la A a la S, por los altos niveles de cafeína después de horas de risas y porque ustedes han sido un gran apoyo, siempre las llevo en mi corazón. ¡Las quiero y extraño mucho!, y recuerden: $mi\ cari\tilde{no} \neq f(d,t)$.

A mis queridos amigos, Christian, Viviane, Therese y Valérie, gracias por todo su apoyo y cariño, sin ustedes mis estancias en Francia no hubieran sido igual, gracias por permitirme entrar en sus hogares y por su amistad invaluable. ¡Ustedes son parte de mi familia, los quiero mucho!

A Mme. Christiane Stremmsdoerfer, gracias por todas sus atenciones, por ser mi guía en un país nuevo, por las comidas y cenas que compartió con mi familia y conmigo, por brindarme hospedaje y ofrecerme el calor de un hogar.

A mi amigo, Edouard, gracias por ser como eres, porque siempre tuviste palabras de aliento y una *Tarte aux Citron Merengue* que compartir, y por las pláticas que nos permitieron forjar una amistad que no tiene fronteras. ¡Te quiero mucho amigo mío!

A Arnould, gracias por todos los momentos que compartimos juntos, por nuestras pláticas y peleas, pero sobre todo porque año con año me brindaste tu afecto, te quiero y aprecio. Para ti siempre tendré ¡Tequila!

A Hamid, gracias por tu enorme paciencia, fue realmente divertido tener que entendernos entre el español, inglés, francés y persa. Tienes una hermosa familia y les agradezco su amistad.

A mi amigo Rubén, por toda tu paciencia y ayuda pero sobre todo por todas las risas que compartimos juntos, te admiro porque eres un gran profesional y un excelente ser humano.

A Jorge y Alejandro, gracias por su valiosa amistad, por todas las risas y buenos momentos, por escucharme en momentos difíciles y saberme aconsejar. ¡Los quiero y aprecio mucho!

A Lucy, Juan Carlos, Julieta, Hugo y Ángel, gracias por brindarme su amistad y paciencia, porque ustedes me ayudaron en mi desarrollo profesional, pero principalmente en el personal, los estimo, quiero y aprecio.

A Rocío, gracias por tu paciencia y apoyo, fuiste una gran ayuda para que toda fuera posible con una mayor facilidad, y gracias por escucharme en los momentos más estresantes.

A todo el personal del CIDETEQ y de la Ecole Centrale de Lyon, el mayor de mis agradecimientos porque sin toda su estructura esto no hubiera sido posible, gracias a todos aquellos que siempre me brindaron su apoyo y buenos deseos.

INTRODUCCIÓN GENERAL	1
INTRODUCTION GÉNÉRAL	3
RESUMEN CAPÍTULO 1	5
RÉSUMÉ CHAPITRE 1	6
 CAPÍTULO 1. EL METALIZADO DE PLÁSTICOS	
INTRODUCCIÓN	7
1.1. ANTECEDENTES	8
1.2. POLÍMEROS DE MAYOR APLICACIÓN INDUSTRIAL	10
1.2.1. Copolímero de Estireno-Acrilonitrilo (SAN)	11
1.2.2. Copolímero de Estireno-Butadieno	11
1.2.3. Terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)	12
1.3. MÉTODO DE DEPÓSITO AUTOCATALÍTICO “ELECTROLESS”	14
1.3.1. Principio del Método Electroless	14
1.3.2. Descripción del Método Electroless como Proceso Industrial	17
1.3.2.1. Limpieza	18
1.3.2.2. Pre-Inmersión (Predips)	18
1.3.2.3. Ataque Químico (Acondicionamiento)	18
1.3.2.4. Neutralización	20
1.3.2.5. Activación (Nucleación)	20
1.3.2.6. Aceleración	23
1.3.2.7. Metalizado Electroless (pre-Metalizado)	23
1.3.3. Limitantes del Método Electroless	24
1.4. PROCESO DE DEPÓSITO QUÍMICO DINÁMICO	25
1.4.1. Principio General del Procedimiento de Depósito Químico Dinámico	26
1.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1	28
1.6. REFERENCIAS	29
 JUSTIFICACIÓN	32
JUSTIFICATION	33
 HIPÓTESIS	34

HYPOTÈSE	35
OBJETIVOS	36
OBJECTIFS	37
RESUMEN CAPÍTULO 2	38
RÉSUMÉ CHAPITRE 2	39
 CAPÍTULO 2. RESULTADOS DE REFERENCIA	
INTRODUCCIÓN	40
2.1. ANTECEDENTES	40
2.1.1. Problemas de Adherencia en la Preparación de Superficies	40
2.1.2. Anclaje Mecánico	41
2.1.3. Formación de Enlaces Químicos	41
2.1.4. Modificación Mecánica de la Superficie de Sustratos	41
2.1.5. Métodos por Vía Química para la Modificación de Superficies	42
2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	43
2.2.1. Introducción	43
2.2.2. Caracterización del ABS sin Tratamiento	44
2.2.3. Ataque Químico con Mezcla Sulfo-Crómica (Etching)	45
2.2.4. Metalizado de Sustratos	46
2.2.5. Ablación con Arena (Sandblasting)	46
2.3. RESULTADOS	46
2.3.1. Caracterización del ABS	46
2.3.1.1. Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	46
2.3.1.2. Difracción De Rayos X (XRD)	48
2.3.1.3. Cromatografía de Permeación en Gel (GPC) para Análisis de Peso Molecular	49
2.3.1.4. Angulo de Contacto	51
2.3.1.5. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	51
2.3.1.6. Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM)	52
2.3.1.7. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	53
2.3.1.8. Resultados de Perfilometría	53
2.3.2. Ataque Químico con Mezcla Sulfo-Crómica	54
2.3.2.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	54
2.3.2.2. Ángulo de Contacto	58

2.3.2.3. Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	59
2.3.2.4. Resultados Perfilométricos	60
2.3.3. Resultados del Metalizado de Sustratos	60
2.3.4. Ablación con Arena (Sandblasting)	61
2.4. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2	62
2.5. REFERENCIAS	63
 RESUMEN CAPÍTULO 3	 65
RÉSUMÉ CHAPITRE 3	69
 CAPÍTULO 3. TRATAMIENTO OPTOFÍSICO	
INTRODUCCIÓN	73
3.1. MÉTODOS POR VÍA FÍSICA PARA LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES	73
3.1.1. Tratamiento Por Descarga Corona	74
3.1.1.1. Principio del Tratamiento por Descarga Corona	75
3.1.1.2. Diferentes Sistemas de Electrodo	77
3.1.1.3. Equipo de Descarga Corona	77
3.1.1.4. Descargas Positivas y Negativas	78
3.1.1.5. Descarga Corona Continua o Pulsada	79
3.1.1.6. Corriente Media Característica a Tensión Continua, en Configuración “Punta-Plano” y Presión Atmosférica	80
3.1.1.7. Diferentes Regímenes de las Descargas Corona	81
3.1.2. Tratamiento por Radiación Ultravioleta (UV)	82
3.1.2.1. Mecanismo General de Foto-Oxidación de Polímeros	84
3.1.2.2. Mecanismos de Foto-Oxidación del Poliestireno (PS) y del Copolímero de Acrilonitrilo-Estireno (SAN)	85
3.1.2.3. Mecanismo de Foto-Oxidación del Polibutadieno (BR)	89
3.1.2.4. Mecanismo de Foto-Oxidación del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS)	89
3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	92
3.2.1. Introducción	92
3.2.2. Tratamiento Optofísico	92
3.2.2.1. Metodología Experimental	93
3.2.2.2. Arreglo Experimental Del Tratamiento Optofísico	94
3.2.3. Caracterización Química De La Superficie	97
3.2.4. Caracterización Morfológica	97

3.2.5.	Caracterización Perfilométrica	97
3.2.6.	Metalizado De Las Piezas	98
3.2.7.	Caracterización De Adherencia En Los Recubrimientos	98
3.2.8.	Medición De Cargas En Superficie	98
3.3.	RESULTADOS	99
3.3.1.	Caracterización Química de la Superficie	99
3.3.1.1.	Ángulo de Contacto	99
3.3.1.1.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Ángulo de Contacto	102
3.3.1.2.	Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	102
3.3.1.2.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Espectroscopía Infrarroja (FT-IR)	106
3.3.1.3.	Espectroscopía de Foto-Electrones de Rayos X (XPS)	106
3.3.1.3.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Espectroscopía de Foto-Electrones de Rayos X (XPS)	113
3.3.2.	Caracterización Morfológica	113
3.3.2.1.	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	113
3.3.2.1.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	123
3.3.2.2.	Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM)	123
3.3.2.2.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM)	125
3.3.2.3.	Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	125
3.3.2.3.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	126
3.3.3.	Caracterización Perfilométrica	127
3.3.3.1.	Perfilometría Mecánica	127
3.3.3.1.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Perfilometría Mecánica	128
3.3.3.2.	Perfilometría Óptica por Interferencia	128
3.3.3.2.1.	Conclusión Particular de los Resultados de perfilometría Óptica por Interferencia	133
3.3.3.3.	Perfilometría Láser	133
3.3.3.3.1.	Conclusión Particular de los Resultados de Perfilometría Láser	135
3.3.3.4.	Perfilometría a Partir de la Técnica de Microscopía de Fuerza Atómica	

(AFM)	135
3.3.3.4.1. Conclusión Particular de los Resultados de Perfilometría a Partir de la Técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	140
3.3.3.5. Resumen de Resultados de la Caracterización Perfilométrica	140
3.3.4. Caracterización de Adherencia de los Recubrimientos	141
3.3.4.1. Prueba de Adherencia de Cinta de Corte Cruzado (Cross Cut Tape Test)	141
3.3.4.1.1. Conclusión Particular de la Prueba de Adherencia de Cinta de Corte Cruzado (Cross Cut Tape Test)	151
3.3.4.2. Prueba de Adherencia de Pelado (Peel Off)	151
3.3.4.2.1. Conclusión Particular de los Resultados de Prueba de Adherencia de Pelado (Peel Off)	155
3.3.4.3. Prueba de Adherencia de Jalado (Pull Off)	156
3.3.4.3.1. Conclusión Particular de los Resultados de la Prueba de Adherencia de Jalado (Pull Off)	157
3.3.4.4. Caracterización de los Sustratos Metalizados en Corte Transversal	157
3.3.4.4.1. Conclusión Particular de los Resultados de la Caracterización de los Sustratos Metalizados en Corte Transversal	159
3.3.5. Medición de Cargas en Superficie	160
3.3.5.1. Medición de Potencial en Superficie (Anexo IV)	160
3.3.5.1.1. Conclusión Particular de los Resultados de Medición de Potencial en Superficie	167
3.3.5.2. Radiometría de Fotoportadores (PCR) (Anexo IV)	167
3.3.5.2.1. Conclusión Particular de los Resultados de Radiometría de Fotoportadores	169
3.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DEL TRATAMIENTO OPTOFÍSICO	170
3.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3	177
3.6 REFERENCIAS	178
RESUMEN CAPÍTULO 4	181
RÉSUMÉ CHAPITRE 4	182
CAPÍTULO 4. TRATAMIENTO FOTOCATALÍTICO	
INTRODUCCIÓN	183
4.1. PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA (POA)	185
4.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (FcH)	186

4.2.1. Parámetros que Influyen en el Proceso de Fotocatálisis	189
4.2.1.1. Longitud de Onda e Intensidad de la Luz	189
4.2.1.2. Características del Catalizador	190
4.2.1.3. Efecto del Oxígeno	191
4.2.1.4. Temperatura	191
4.2.1.5. Potencial de Hidrógeno (Ph)	191
4.2.2. Modificación Superficial del ABS con Fotocatálisis Heterogénea	192
4.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL	193
4.3.1. Metodología y Arreglo Experimental	193
4.3.2. Caracterización de la Superficie	195
4.3.3. Metalizado de las Piezas	195
4.3.4. Caracterización de Adherencia en los Recubrimientos	195
4.3.5. Medición de Potencial en Superficie	195
4.4. RESULTADOS	196
4.4.1. Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	196
4.4.1.1. Conclusión Particular de los Resultados de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	199
4.4.2. Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	199
4.4.2.1. Conclusión Particular de los Resultados de Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	201
4.4.3. Perfilometría Mecánica	202
4.4.3.1. Conclusión Particular de los Resultados de Perfilometría Mecánica	203
4.4.4. Perfilometría Óptica por Interferencia	204
4.4.4.1. Conclusión Particular de los Resultados de Perfilometría Óptica por Interferencia	205
4.4.5. Perfilometría a Partir de la Técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	205
4.4.5.1. Conclusión Particular de los Resultados de Perfilometría a partir de la Técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM)	208
4.4.6. Pruebas de Adherencia de Cinta de Corte Cruzado (Cross Cut Tape Test)	208
4.4.6.1. Conclusión Particular de los Resultados de las Pruebas de Adherencia de Cinta de Corte Cruzado (Cross Cut Tape Test)	211
4.4.7. Medición de Potencial en Superficie	211
4.4.7.1. Conclusión Particular de los Resultados de Medición de Potencial en Superficie	213
4.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	213

4.6. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 4	214
4.7. REFERENCIAS	215
RESUMEN CAPÍTULO 5	217
RÉSUMÉ CHAPITRE 5	218
CAPÍTULO 5. TRATAMIENTO OPTOTÉRMICO	
INTRODUCCIÓN	219
5.1. ANTECEDENTES	220
5.1.1 Modificación Superficial de Polímeros	220
5.1.2 Modificación Láser de Polímeros	221
5.1.3. Características de los Láseres	222
5.1.4. Ablación Láser: Térmica y Fotoquímica	225
5.1.5. Efectos y Aplicaciones del Tratamiento Láser en Diferentes Polímeros	227
5.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL	229
5.2.1. Introducción	229
5.2.2. Sensibilización de los Sustratos	230
5.2.3. Ablación Térmica Láser	230
5.2.4. Caracterización de la Superficie	230
5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	231
5.3.1. Futuras Aplicaciones	240
5.4. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 5	242
5.5. REFERENCIAS	243
CONCLUSIONES FINALES	244
CONCLUSIONS FINALES	247
ANEXO I. PRINCIPIO BÁSICO DE DIFERENTES TÉCNICAS DE DEPÓSITO METÁLICO POR VÍA HÚMEDA	
A1.1. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO	I
A1.2. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO POR DESPLAZAMIENTO	II
A1.3. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO POR CONTACTO	III
A1.4. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO POR REDUCCIÓN QUÍMICA	IV
ANEXO II. TEORÍA DE LA ADHESIÓN EN POLÍMEROS	
A2.1. TEORÍA DE LA ADHESIÓN EN POLÍMEROS	V
A2.2. ADHESIÓN POR ANCLAJE MECÁNICO	VI

A2.3. ADHERENCIA COMO CONSECUENCIA DE LOS ENLACES QUÍMICOS Y DE VAN DER WAALS	VII
A2.4. INTERACCIÓN DEBIDO A FUERZAS ELECTROSTÁTICAS	VIII
A2.5. TEORÍA QUÍMICA DE ADHERENCIA EN EL METALIZADO DEL ABS	XI
A2.6. ADHESIÓN DEBIDO A LA MOJABILIDAD	XI
A2.6.1. Factores de Influencia del Polímero en el Ángulo de Contacto	XII
A2.6.2. Efecto de las Heterogeneidades de la Superficie en el Ángulo de Contacto	XIII
A2.7. ADHESIÓN DEBIDO A DIFUSIÓN	XIV
A2.8. PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA ADHERENCIA	XV
A2.9. REFERENCIAS	XVI
 ANEXO III. RESULTADOS ADICIONALES	
A3.1. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE	XVII
A3.2. RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES	XXIII
A3.3. PERFILOMETRÍA MECÁNICA	XIX
A3.4. PERFILOMETRÍA ÓPTICA POR INTERFERENCIA	XX
 ANEXO IV. TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CARGAS EN SUPERFICIE	
A4.1. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE	XXII
A4.2. RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES (PCR)	XXIV
A4.3. REFERENCIAS	xxviii
 PREMIOS, PATENTES Y PARTICIPACIÓN EN CONGRESOS	
 AUTORISATION DE SOUTENANCE	
 RÉSUMÉ	

Lista de Figuras Liste des Figures

- Fig. 1.1.** Ejemplos de aplicación en el metalizado de plásticos.
- Fig. 1.2.** Estructura del copolímero SAN.
- Fig. 1.3.** Estructura química del ABS, correspondiente al acrilonitrilo-butadieno-estireno.
- Fig. 1.4.** Ejemplo de la estructura del terpolímero ABS.
- Fig. 1.5.** Ejemplo del acomodo de los grupos nitrilo dentro de la estructura del ABS.
- Fig. 1.6.** Principio del método de metalizado autocatalítico “Electroless”.
- Fig. 1.7.** Equilibrio establecido al potencial mixto.
- Fig. 1.8.** Equilibrio establecido cerca del potencial mixto, poder catalítico del metal.
- Fig. 1.9.** Potenciales de diferentes metales a 25°C con diferentes agentes reductores.
- Fig. 1.10.** Diagrama del proceso de metalizado Electroless para el ABS.
- Fig. 1.11.** Representación esquemática en corte transversal de la distribución de polibutadieno en la matriz de SAN y la formación de microhuecos debido al ataque selectivo con mezcla sulfo-crómica.
- Fig. 1.12.** Evolución del precio del Paladio (US\$/onza) de 1968-2005.
- Fig. 1.13.** Evolución del precio del Paladio (US\$/onza) comparado con metales nobles de 1987-2006.
- Fig. 1.14.** Representación del proceso de DCP sobre un polímero.
- Fig. 2.2.** Espectros en el infrarrojo del ABS Marca Nacobre[®] y el ABS SENOSAN[®] AA50 Blanco 1000.
- Fig. 2.3.** Difractograma de Rayos X de disolución de ABS Senosan AA50 Blanco 1000.
- Fig. 2.4.** Curvas de cromatografía de permeación en gel del ABS Senosan AA50 Blanco 1000 y ABS marca Nacobre.
- Fig. 2.5.** Ángulo de contacto en un sistema trifásico: sólido (s)/líquido (l)/gaseoso (g).
- Fig. 2.6.** Micrografías de ABS sin tratamiento: (a) 500X; (b) 5000X.
- Fig. 2.7.** Imagen AFAM de la superficie de ABS (sin tratamiento: (a) señal en amplitud; (b) señal en fase.
- Fig. 2.8.** Imagen de AFM de la superficie del ABS (sin tratamiento).
- Fig. 2.9.** Micrografías de ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO₃, T_{prom}=75°C, t_{inn}=15 min): (a) 500X; (b) 5000X.
- Fig. 2.10.** Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 2.9 (b) con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO₃, T_{prom}=75°C, t_{inn}=15 min).

- Fig. 2.11.** Micrografía a 5000X de corte transversal de ABS + Ni electroless + (Cu + Ni + Cr) electrolítico.
- Fig. 2.12.** Mapeo de composición en corte transversal de la Fig. 2.11.
- Fig. 2.13.** Micrografía de ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO₃, T_{prom}=75°C, t_{inn}=15 min) a 1000X.
- Fig. 2.14.** Micrografía del lado adherido de un depósito metálico en ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO₃, T_{prom}=75°C, t_{inn}=15 min) a 1000X.
- Fig. 2.15.** Imagen de AFM de la superficie del ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO₃, T_{prom}=75°C, t_{inn}=15 min).
- Fig. 2.16.** Sustrato de ABS con tratamiento sulfo-crómico + Ni Electroless + Cu/Ni/Cr electrolítico.
- Fig. 2.17.** Sustrato de ABS con tratamiento sulfo-crómico + DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico.
- Fig. 2.18.** Micrografías de la superficie de ABS modificada con la técnica de sandblasting: (a) 500X; (b) 5000X.
- Fig. 3.1.** Ejemplo de reticulación por la vulcanización de moléculas de caucho con átomos de azufre.
- Fig. 3.2.** Mecanismo de ozonólisis de un alqueno.
- Fig. 3.3.** Configuración de electrodos en la descarga Corona: (a) hilo-cilindro; (b) hilo-plano; (c) punta-plano.
- Fig. 3.4.** Representación esquemática del equipo de descarga Corona.
- Fig. 3.5.** Topografía de la descarga Corona “punta-plano” en régimen luminosidad.
- Fig. 3.6.** Corriente media característica en función de la tensión de una descarga continua, en un arreglo “punta-plano” en aire a presión atmosférica, para una distancia inter-electrodos de 1 cm.
- Fig. 3.7.** Característica de la corriente media-tensión de la descarga Corona para 4 distancias inter-electrodos, entre 1 y 3 cm a presión atmosférica.
- Fig. 3.8.** Curvas umbral para varios modos de ánodo Corona y para la ruptura de explosión para un ánodo esférico de un radio de 1 cm. 1-2 Umbral de explosión; 2-3 Umbral de explosión o resplandor; 4-5 Transición resplandor-explosión.
- Fig. 3.9.** Mecanismo de foto-oxidación del polibutadieno en su etapa principal.
- Fig. 3.10.** Mecanismo general de foto-oxidación de polímeros.
- Fig. 3.11.** Mecanismo de foto-oxidación del poliestireno.
- Fig. 3.12.** Mecanismo de foto-oxidación del copolímero de Acrilonitrilo-Estireno.
- Fig. 3.13.** Mecanismo de foto-oxidación del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno.
- Fig. 3.14.** Esquema de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión HPK 125 W.
- Fig. 3.15.** Espectro de irradiación de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión HPK 125 W.
- Fig. 3.16.** Gráfico de Temperatura vs. tiempo de la evaluación realizada a sustratos de ABS a 3

distancias: 5, 4 y 2 cm.

- Fig. 3.17.** Representación esquemática del arreglo experimental del tratamiento Optofísico sobre sustratos de ABS: (a) aplicación del método Corona; (b) aplicación del tratamiento UV.
- Fig. 3.18.** Comportamiento del ángulo de contacto en un sustrato con tratamiento Optofísico (12-30) en un tratamiento de 6 veces de aplicación.
- Fig. 3.19.** Espectros en el Infrarrojo de sustratos de ABS: (a) sin tratamiento; (b) radiación (UV) ($t=30$ min); (c) descarga Corona ($t=12$ min).
- Fig. 3.20.** Espectros en el Infrarrojo de sustratos de ABS con tratamiento Optofísico: (a) (12'-30')*1 vez; (b) (6'-15')*2 veces; (c) (2'-5')*6 veces; (d) (1'-2.5')*12 veces.
- Fig. 3.21.** Espectro general de XPS de la superficie de un sustrato de ABS sin tratamiento.
- Fig. 3.22.** Espectros de XPS en la región del carbono 1s de superficies de ABS: (a) sin tratamiento; (b) tratamiento UV 30 min; (c) tratamiento Corona 12 min.
- Fig. 3.23.** Espectros de XPS en la región del nitrógeno 1s de superficies de ABS: (a) sin tratamiento; (b) tratamiento UV 30 min; (c) tratamiento Corona 12 min.
- Fig. 3.24.** Espectros de XPS en la región del oxígeno 1s de superficies de ABS: (a) sin tratamiento; (b) tratamiento UV 30 min; (c) tratamiento Corona 12 min.
- Fig. 3.25.** Micrografía a 5000X de ABS con tratamiento UV por 30 min.
- Fig. 3.26.** Micrografías a 5000X de ABS con diferentes tratamientos: (a) Corona 12 min; (b) Optofísico (12'-30')*1 vez.
- Fig. 3.27.** Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $484\ \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.38 (a) con tratamiento Corona 12 min.
- Fig. 3.28.** Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414\ \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.26 (b) con tratamiento Optofísico (12'-30')*1 vez.
- Fig. 3.29.** Micrografías de ABS del tratamiento Optofísico (6'-15')*2 veces a diferentes magnitudes.
- Fig. 3.30.** Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414\ \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.41 con tratamiento Optofísico (6'-15')*2 veces a 5000 X.
- Fig. 3.31.** Micrografías a 5000X de ABS con tratamientos Optofísico: (a) (2'-5')*6; (b) (1'-2.5')*12.
- Fig. 3.32.** Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414\ \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.31 (a) tratamiento Optofísico (2'-5')*6; veces.
- Fig. 3.33.** Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414\ \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.31 (b) con tratamientos Optofísico (1'-2.5')*12 veces.
- Fig. 3.34.** Micrografía a 5000X de la superficie del Poliacetal sin tratamiento.
- Fig. 3.35.** Micrografía a 5000X de la superficie del Poliacetal con tratamiento Corona ($t=4$ min).

- Fig. 3.36.** Micrografía a 5000X de la superficie del Poliacetal con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces.
- Fig. 3.37.** Segmento de Micrografía a 2500X (SEM), Optofísico (6'-15')*2.
- Fig. 3.38.** Imagen AFAM de las señales en amplitud y fase, de la superficie del ABS con tratamiento Optofísico (4'-5')*6.
- Fig. 3.39.** Imagen AFAM de las señales en amplitud y fase, de la superficie del ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12.
- Fig. 3.40.** Imagen de AFM de la superficie del ABS con diferentes aplicaciones del tratamiento Optofísico: (a) (4'-5')*6 veces; (b) (2'-2.5')*12 veces.
- Fig. 3.41.** Valores de rugosidades en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica.
- Fig. 3.42.** Valores de rugosidades en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia. Error del +27%.
- Fig. 3.43.** Imagen de la superficie de ABS sin tratamiento, analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.
- Fig. 3.44.** Imagen de la superficie de ABS con tratamiento sulfo-crómico (90 g/L K_2CrO_7 , $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{imm}}=15$ min), analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.
- Fig. 3.45.** Imagen de la superficie de ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12, analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.
- Fig. 3.46.** Imagen de la superficie de ABS con tratamiento Optofísico (1'-2.5')*12, analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.
- Fig. 3.47.** Simulación fotográfica de las superficies analizadas con la técnica de perfilometría láser: (a) tratamiento sulfo-crómico; (b) tratamiento Optofísico (6'-15')*2.
- Fig. 3.48.** Gráfico de los valores de rugosidad obtenidos con la técnica de AFM.
- Fig. 3.49.** Función de densidad de probabilidad de microhuecos en superficie generadas por diversos tratamientos.
- Fig. 3.50.** Gráfico de los perfiles topográficos evaluados en una sola línea de las imágenes de AFM en el eje de las "Y" para los 4 sustratos caracterizados.
- Fig. 3.51.** Gráfico de las distancias de pico a pico determinadas para cada uno de los 4 sustratos caracterizados.
- Fig. 3.52.** Gráfico del número de total de picos presentes en el área analizada para cada uno de los 4 sustratos caracterizados.
- Fig. 3.53.** Gráfico de las distancias valle-pico más repetidas en las superficies de cada uno de los 4 sustratos caracterizados.
- Fig. 3.54.** Clasificación de pruebas de adhesión de acuerdo con la norma ASTM D-3359.
- Fig. 3.55.** Sustrato de ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces: (a) con Ni Electroless;

(b) con Ni Electroless + Cu/Ni/Cr electrolítico.

- Fig. 3.56.** Sustrato de ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces: (a) con NiB 200 Jets técnica DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico; (b) La respectiva prueba de adherencia de cinta de corte cruzado.
- Fig. 3.57.** Sustratos de ABS con tratamiento Optofísico (2'-5')*6 veces y diferentes recubrimientos metálicos: (a) NiB 200 Jets técnica DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico; (b) Ni Electroless + Cu/Ni/Cr
- Fig. 3.58.** Sustratos de ABS Atotech con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces + Cu Electroless + Cu electrolítico.
- Fig. 3.59.** Sustratos de ABS con tratamiento Optofísico (4-60)/1 vez + NiB 200 Jets técnica DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico.
- Fig. 3.60.** Gráfico de tendencia de los valores de adherencia obtenidos con la técnica de Peel Off.
- Fig. 3.61.** Representación esquemática del crecimiento metálico Electroless, en sustratos de ABS con diferentes grados de modificación superficial vistos en forma transversal: (a) superficie muy atacada; (b) superficie levemente atacada.
- Fig. 3.62.** Representación esquemática del crecimiento metálico DCP, en sustratos de ABS con diferentes grados de modificación superficial vistos en forma transversal: (a) superficie muy atacada; (b) superficie levemente atacada.
- Fig. 3.63.** Fotografías de los sustratos de ABS con diferentes tiempos de tratamiento Optofísico, premetalizado de NiB 200 Jets y recubrimiento electrolítico de Cu, a los cuales se les realizaron las pruebas de adherencia Pull Off: (a) Optofísico (2'-2.5')*12 veces; (b) Optofísico (1'-2.5')*12 veces; (c) Optofísico (1'-1')*12.
- Fig. 3.64.** Micrografías en corte transversal de sustratos de ABS con diferentes características: (a) 5000X, tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces + NiB 200 Jets DCP + Cu electrolítico; (b) 1500X, Optofísico (2'-2.5')*12 veces + Cu Electroless + Cu electrolítico.
- Fig. 3.65.** Comportamiento de la distribución de potencial en la superficie del sustrato con respecto al tiempo.
- Fig. 3.66.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS sin tratamiento.
- Fig. 3.67.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento UV de
- Fig. 3.68.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Corona a 24 min.
- Fig. 3.69.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico (24'-30')*1 vez.
- Fig. 3.70.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en dos aplicaciones: (a) (6'-15')*2 veces; (b) (12'-15')*2 veces.

- Fig. 3.71.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en seis aplicaciones: (a) (2'-5')*6 veces; (b) (4'-5')*6 veces.
- Fig. 3.72** Representación esquemática del proceso de degradación del ABS a causa de la alternancia de descargas Corona y radiación UV, en función de los tiempos de Corona: (a) 12 min; (b) 24 min.
- Fig. 3.73.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en doce aplicaciones: (a) (1'-2.5')*12 veces; (b) (2'-2.5')*12 veces.
- Fig. 3.74.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS sin tratamiento.
- Fig. 3.75.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento UV de 30 min.
- Fig. 3.76.** Señales detectadas con la técnica de radiometría de fotoportadores, en la escala correspondiente.
- Fig. 3.77.** Esquema de bandas de energía en un material aislante. La posición y la amplitud relativas de niveles son dadas a título indicativo.
- Fig. 3.78.** Ilustración de la localización y captura del portador antes y después de la relajación de los iones en torno a la carga.
- Fig. 4.1.** Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolítico bajo iluminación.
- Fig. 4.2.** Procesos de fotocátalisis que ocurre en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética. rec: recombinación.
- Fig. 4.3.** Estructura cristalina (a) anatasa; (b) rutilo.
- Fig. 4.4.** Diseño experimental del tratamiento fotocatalítico en suspensión aplicado a una pieza ABS sin colorante.
- Fig. 4.5.** Diseño experimental del tratamiento fotocatalítico en suspensión aplicado a una pieza rectangular plana de ABS con colorante.
- Fig. 4.6.** Micrografía a 5000X de ABS sin colorante y sin tratamiento.
- Fig. 4.7.** Micrografías a 5000X de superficies de ABS (sin colorante) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L: (a) $t_{UV}=30$ min; (b) $t_{UV}=60$ min.
- Fig. 4.8.** Micrografías a 5000X de superficies de ABS (con colorante) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L: (a) $t_{UV}=30$ min; (b) $t_{UV}=60$ min.
- Fig. 4.9.** Imagen de AFAM de la superficie de ABS (con colorante): (a) señal en amplitud; (b) señal en fase.
- Fig. 4.10.** Imagen de AFAM de la superficie de ABS (con colorante) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L, $t_{UV}=30$ min.
- Fig. 4.11.** Imagen de AFM de la superficie del ABS: (a) sin tratamiento; (b) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L, $t_{UV}=30$ min.

- Fig. 4.12.** Representación esquemática de las diferentes escalas de rugosidad analizadas con las técnicas perfilométricas.
- Fig. 4.13.** Imagen de la superficie de ABS (con colorante) con 1 min de aplicación corona y tratamiento fotocatalítico (0.5 g/L y $t_{UV}=30$ min).
- Fig. 4.14.** Gráfico de los perfiles topográficos evaluados en una sola línea de las imágenes de AFM en el eje de las “Y”.
- Fig. 4.15.** Función de densidad de probabilidad de alturas para una muestra de referencia y una con tratamiento fotocatalítico.
- Fig. 4.16.** Medición de potencial en superficie de un sustrato de ABS con 1 min de corona y tratamiento fotocatalítico (TiO_2 a 0.5 g/L y $t_{UV}=30$ min).
- Fig. 5.1.** Energías de fotones emitidos por diferentes láseres.
- Fig. 5.2.** Energías de los enlaces moleculares.
- Fig. 5.3.** Espectro de absorbancia de sustratos de ABS con diferentes características: Referencia, Paladio-Estaño, Plata islas, Plata continuo.
- Fig. 5.4.** Espectro de absorción diferencial: Paladio-Estaño, Plata islas, Plata continuo.
- Fig. 5.5.** Gráfico de potencia vs. densidad de potencia en superficie del láser línea 488 nm y 532 nm.
- Fig. 5.6.** Micrografías a 350 X de dos diferentes puntos después del grabado selectivo con el láser de la línea de 532 nm en la superficie del ABS con sensibilización de nanopartículas de paladio.
- Fig. 5.7.** Microanálisis del centro de la cavidad formada por la ablación térmica láser. Sustrato de ABS sensibilizado con nanopartículas de paladio.
- Fig. 5.8.** Microanálisis del exterior de la cavidad formada por la ablación láser. Sustrato de ABS sensibilizado con nanopartículas de paladio.
- Fig. 5.9.** Fotografías de la superficie del sustrato de ABS con partículas de Ag en superficie y ablación térmica con el láser de la línea de 532 nm.
- Fig. 5.10.** Fotografías de la superficie del sustrato de ABS con nanopartículas de Pd en superficie y ablación térmica con el láser de la línea de 532 nm.
- Fig. 5.11.** Modificación del proceso Electroless para realizar un metalizado selectivo.
- Fig. A1.1.** Representación esquemática del intercambio de electrones en una celda electroquímica.
- Fig. A1.2.** Representación esquemática del intercambio de electrones en el depósito por desplazamiento.
- Fig. A1.3.** Representación esquemática del depósito por desplazamiento.
- Fig. A2.1.** Principio mecánico de adhesión entre el metalizado y el polímero de ABS.
- Fig. A2.2.** Representación de la influencia de la rugosidad en la resistencia de desprendimiento.
- Fig. A2.3.** Esquema de transporte de carga y formación de la doble capa eléctrica en la frontera

electrón donador/electrón aceptor.

- Fig. A2.4.** Potencial eléctrico ϕ como función de la distancia desde la interfase (Metal, Polímero).
- Fig. A2.5.** Ángulo de contacto en un sistema trifásico: sólido (s)/líquido (l)/gaseoso (g).
- Fig. A2.6.** Ángulo de contacto real (θ_0) y aparente (θ) en una superficie rugosa.
- Fig. A3.1.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento corona por 12 min.
- Fig. A3.2.** Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en una sola aplicación: (12-30)/1 vez.
- Fig. A3.3.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento corona a dos diferentes tiempos: (a) 12 min, Amplitud (V) $\times 10^{-6}$; (b) 24 min, Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.
- Fig. A3.4.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en una sola aplicación: (a) (12'-30')*1 vez; (b) (24'-30')*1 vez. Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.
- Fig. A3.5.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en dos aplicaciones: (a) (6'-15')*2 veces; (b) (12'-15')*2 veces. Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.
- Fig. A3.6.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en seis aplicaciones: (a) (2'-5')*6 veces, Amplitud (V) $\times 10^{-6}$; (b) (4'-5')*6 veces, Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.
- Fig. A3.7.** Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en doce aplicaciones: (a) (1'-2.5')*12 veces; (b) (2'-2.5')*12 veces, Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.
- Fig. A4.1.** Medidas electrostáticas: (a) medición de $i(t)$ a potencial fijo; (b) medición de $V(t)$ a carga fija.
- Fig. A4.2.** Representación esquemática de los efectos producidos en un material al ser foto-excitado.
- Fig. A4.3.** Diagrama de los fenómenos ocurridos durante la interacción radiación-materia producto de la excitación con una radiación modulada.
- Fig. A4.4.** Montaje experimental de equipo de Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores.

Lista de Tablas Liste des Tables

Tabla 1.1.	Valores de los Indicadores de la Industria del Plástico de México de 1995 al 2007.
Tabla 1.2.	Principales polímeros termoplásticos.
Tabla 2.1.	Resultado de ángulo de contacto del sustrato de ABS sin tratamiento.
Tabla 2.2.	Valores de rugosidad obtenidos con diversas técnicas de caracterización correspondientes a una muestra de ABS (sin tratamiento).
Tabla 2.3.	Resultados de ángulo de contacto en sustratos de ABS sin tratamiento y con tratamiento sulfo-crómico.
Tabla 2.4.	Valores de rugosidad obtenidos con diversas técnicas de caracterización correspondientes al ABS con tratamiento sulfo-crómico.
Tabla 3.1.	Metodología experimental seguida en el tratamiento Optofísico.
Tabla 3.2.	Valores de ángulo de contacto promedio (θ) medidos en superficies de ABS con diferentes tratamientos.
Tabla 3.3.	Porcentaje atómico de los elementos presentes en las superficies de ABS con diferentes tratamientos en superficie obtenidos con la técnica de XPS.
Tabla 3.4.	Análisis estadístico de micrografías de superficies de ABS con diferentes tratamientos.
Tabla 3.5.	Tabla de valores obtenidos de la superficie de cada sustrato.
Tabla 3.6.	Tabla de valores de rugosidad para el tratamiento sulfo-crómico y Optofísico (1'-2.5')*12, evaluados en el eje de las X y Y.
Tabla 3.7.	Tabla comparativa de los valores de rugosidad obtenidos con diversas técnicas de caracterización.
Tabla 3.8.	Clasificación de adherencia para pruebas realizadas en sustratos con diferentes tratamientos superficiales, recubrimiento de NiB 200 Jets de DCP y recubrimiento electrolítico de Cu de 30 μm .
Tabla 3.9.	Valores de adherencia obtenidos con la técnica de Peel Test de superficies con diferentes tratamientos superficiales con recubrimiento de NiB DCP y Cu electrolítico de 30 μm . Para recubrimientos decorativos la norma requiere 0.3 N/mm.
Tabla 3.10.	Valores de adherencia obtenidos con la técnica de Pull Off.
Tabla 3.11.	Resumen de resultados de medición de potencial en superficie.
Tabla 4.1.	Potenciales redox de agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno.
Tabla 4.2.	Clasificación de los procesos de oxidación avanzada.
Tabla 4.3.	Resultados de rugosidad promedios evaluados por perfilometría mecánica.
Tabla 4.4.	Resultados de rugosidad promedios evaluados por perfilometría óptica por interferencia.
Tabla 4.5.	Resultados del análisis topográfico.

Tabla 4.6.	Clasificación de adherencia para pruebas realizadas en sustratos con tratamiento fotocatalítico a diferentes concentraciones, recubrimiento de NiB 200 Jets de DCP y recubrimiento electrolítico de Cu de 30 μm .
Tabla 5.1.	Ejemplos de láseres comerciales disponibles para el procesamiento de materiales y modificación de superficies.
Tabla 5.2.	Cálculo de densidad de potencia en superficie para el láser línea 488 nm.
Tabla 5.3.	Cálculo de densidad de potencia en superficie para el láser línea 532 nm.
Tabla 5.4.	Tiempo de respuesta para la modificación selectiva en un sustrato de referencia con un láser de la línea 488 nm.
Tabla 5.5.	Valores de láser: diámetro del spot, área del spot y energía del fotón.
Tabla 5.6.	Valores de conductividad eléctrica y térmica para la Ag y Pd.
Tabla 5.7.	Cálculos para las nanopartículas de Ag y Pd.
Tabla 5.8.	Valores de coeficiente de absorción (α), distancia que la luz viaja a través del material (I) y el coeficiente de absorción lineal (α_{lineal}).
Tabla 5.9.	Temperaturas de fusión y ebullición de Ag y Pd.
Tabla A2.1.	Energía de enlace y distancia de interacción para diferentes fuerzas de interacción.
Tabla A2.2.	Tipos de enlaces.
Tabla A2.3.	Pruebas cualitativas y cuantitativas para determinar la adherencia.
Tabla A3.1.	Valores de Ra en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica en el esquema de la metodología experimental.
Tabla A3.2.	Valores de Rq en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica en el esquema de la metodología experimental.
Tabla A3.3.	Valores de Rt en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica en el esquema de la metodología experimental.
Tabla A3.4.	Valores de Ra en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en el esquema de la metodología experimental.
Tabla A3.5.	Valores de Rq en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en el esquema de la metodología experimental.
Tabla A3.6.	Valores de Rt en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en el esquema de la metodología experimental.

Introducción General

Introduction Général

Introducción General

La metalización de polímeros representa un mercado en pleno desarrollo. En Francia, este constituye 10000 m²/día. En México, la sustitución de las partes metálicas por polímeros metalizados sigue las tendencias del mercado automotriz y electrodoméstico. Las aplicaciones industriales son numerosas y entre ellas, se puede citar el blindaje electromagnético, la óptica y decoración, la conexión eléctrica y los recubrimientos con propiedades tribológicas.

Más de 65% de los procesos de metalización corresponden a los utilizados en el sector de la galvanoplastia y son por vía húmeda. La elaboración de una película metálica sobre un polímero necesita de numerosas etapas y la adherencia de la película metálica sobre el polímero es una exigencia inevitable. Actualmente, y en la mayoría de los casos, esta adherencia es obtenida por un tratamiento químico del polímero (sulfo-crómico o permanganato) muy tóxico, contaminantes y que está condenado a desaparecer por las nuevas normas mundiales sobre los efluentes. Por otra parte, hay numerosas etapas del proceso de metalización (ataque, activación, película delgada “Electroless”, crecimiento electroquímico) que impactan sobre el tiempo y el costo del mismo (costo del paladio).

La técnica de metalizado autocatalítico denominado “Electroless” fue descubierta por Brenner y Riddel en 1946 y patentada en 1950. Desde entonces, es uno de los métodos más empleados para metalizar la superficie de materiales no conductores y en particular de polímeros, tal como el ABS, compuesto de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno , que es utilizado en más del 85% de las piezas poliméricas metalizadas.

Sin embargo, el proceso actual, para la preparación de la superficie, utiliza una mezcla de sulfo-crómica con alto contenido de Cr (VI) que es altamente contaminante.

Es dentro de este contexto que se ha propuesto el desarrollo de métodos no contaminantes para el pretratamiento preliminar de la superficie del ABS, con la finalidad de ser metalizado por el proceso “Electroless”. Así mismo se tiene como objetivo desarrollar un proceso verde, que pueda remplazar el proceso “Electroless”, combinando los métodos de pretratamiento del ABS, desarrollados en este trabajo, con la técnica de Depósito Químico Dinámico (DCP).

Este trabajo comprende una introducción general, cuatro capítulos, las conclusiones generales y los anexos. El primer capítulo corresponde a los antecedentes; el segundo y

tercero al desarrollo de técnicas de tratamiento generalizado de la superficie del ABS; el cuarto a un tratamiento que permite realizar un ataque selectivo de la superficie del ABS.

En el Capítulo 1, se presenta la revisión bibliográfica sobre las características de los copolímeros de estireno, particularmente del ABS, una descripción de la técnica “Electroless” así como el principio de la técnica “DCP”. La información presentada en este primer capítulo, permite entender la justificación e importancia del desarrollo de este proyecto.

En el Capítulo 2, se presenta la caracterización del ABS antes y después del tratamiento tradicional por mezcla sulfo-crómica. Estos resultados servirán de “referencia” para comparar con aquellos obtenidos con otros métodos de tratamiento presentados en los capítulos siguientes.

En el Capítulo 3, es descrito el método de modificación superficial el cual ha sido denominado “Tratamiento Optofísico”, así como el análisis de los fenómenos producidos por su aplicación. Este método consiste en una serie de alternancias de descargas Corona y radiación UV sobre la superficie del ABS. Los resultados relacionados con la caracterización física de los depósitos metálicos sobre los sustratos también son discutidos, así como su adherencia, resultados que son igualmente presentados, analizados y discutidos.

En el Capítulo 4, se presenta el método correspondiente a la modificación superficial del ABS por irradiación UV de una suspensión de nanopartículas de TiO_2 puesta sobre la superficie del polímero y que se ha denominado “Tratamiento Fotocatalítico”. Los resultados de las caracterizaciones de los depósitos metálicos obtenidos sobre las superficies previamente tratadas, así como la adherencia, son reportados, analizados y discutidos.

En el Capítulo 5, se presenta el método de modificación selectivo de superficies el cual ha sido denominado “Tratamiento Optotérmico” y que corresponde a un fenómeno de ablación térmica por iluminación de un láser sobre la superficie de ABS previamente sensibilizada por partículas de plata o paladio.

Con el fin de proporcionar más detalles sobre ciertos conceptos, se adjuntaron tres anexos al final del manuscrito.

Introduction Générale

La métallisation des polymères représente un marché en plein développement. Rien que pour la France, elle est de 10000 m²/jour. Pour le Mexique la substitution des parties métalliques par des polymères métallisés suit les tendances du marché automobile et électrodomestique. Les applications industrielles sont nombreuses et parmi elles, on peut citer le blindage électromagnétique, l'optique et la décoration, la connectique et les revêtements aux propriétés tribologiques.

Plus de 65 % des procédés de métallisation sont ceux de la galvanoplastie (méthodes de dépôts par via humide. La réalisation d'un film métallique sur un polymère nécessite de nombreuses étapes et l'adhérence du film métallique sur le polymère est une exigence incontournable. Actuellement, dans la majorité des cas, cette adhérence est obtenue par un traitement chimique du polymère (sulfochromique ou permanganate) très toxique, polluant et condamné à terme par les nouvelles normes mondiales sur les effluents. D'autre part, les nombreuses étapes du process de métallisation (attaque, activation, film mince «Electroless», épaissement électrochimique) sont économiquement pénalisantes.

La technique de dépôt métallique autocatalytique dénommée « Electroless » a été découverte par Brenner et Riddel en 1946 et brevetée en 1950. Depuis lors, elle est une des méthodes les plus utilisées pour métalliser la surface des matériaux non conducteurs et en particulier des polymères, tel que l'ABS, composé de Acrylonitrile-Butadiène -Styrène, qui est utilisé dans plus de 85% des pièces polymériques dont les surfaces ont été métallisées.

Cependant, le procédé actuel, pour la préparation de la surface, utilise un mélange sulfochromique à forte concentration de Cr(VI) qui est hautement polluant.

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposés de développer des méthodes non polluantes de traitement préliminaire de la surface de l'ABS, en vue de sa métallisation par le procédé « Electroless ». De même, nous nous sommes fixés l'objectif de développer un processus global « vert », qui pourrait remplacer le procédé « Electroless », en combinant les méthodes de pré-traitement de l'ABS, développé dans ce travail, avec la technique de Dépôt Chimique Dynamique (DCP).

Le mémoire de ce travail comprend une introduction générale, quatre chapitres, des conclusions générales et des annexes. Le premier chapitre correspond aux antécédents ;

le second et troisième aux développements des techniques de traitement général de la surface de l'ABS ; la quatrième à un traitement qui permet de réaliser une attaque sélective de la surface de l'ABS.

Dans le Chapitre 1, nous présentons une révision bibliographique sur les caractéristiques des copolymères de styrène, en particulier de l'ABS, une description de la technique « Electroless » ainsi que le principe de la méthode de « DCP ». L'information présentée dans ce premier chapitre, permettra de comprendre la justification et l'importance des développements réalisés dans ce travail.

Dans le chapitre 2, nous présentons la caractérisation de l'ABS avant et après le traitement traditionnel par le mélange sulfo-chromique. Ces résultats serviront de « référence » pour comparer avec ceux obtenus avec les autres méthodes de traitement présentées dans les chapitres suivant.

Dans le chapitre 3, la méthode de modification superficielle que nous avons dénommée « Traitement Optophysique » est décrite ainsi que l'analyse des phénomènes produits par son application. Cette méthode consiste en l'application d'une série d'alternances de décharge Corona y d'irradiation par UV sur la surface d'ABS. Les résultats relatifs aux caractéristiques physiques des dépôts métalliques sur les substrats ainsi traités, ainsi que leur adhérence, sont également présentés, analysés et discutés.

Dans le chapitre 4, nous présenterons la méthode correspondant à la modification superficielle de l'ABS par irradiation UV d'une suspension de nanoparticules de TiO_2 déposée sur la surface du polymère et que nous avons dénommée « Traitement Photocatalytique ». Les résultats des caractérisations des dépôts métalliques obtenus sur les surfaces ayant subi ce traitement, ainsi que leur adhérence, sont reportés, analysés et discutés.

Dans le chapitre 5, nous présentons la méthode de modification sélective de surface que nous avons dénommée « Traitement Optothermique » et qui correspond à un phénomène d'ablation thermique par illumination d'un rayon Laser sur une surface d'ABS préalablement sensibilisée avec des particules d'argent ou de palladium.

Afin de donner plus de détails sur certains concepts, trois annexes sont joints à la fin du manuscrit.

CAPÍTULO 1

El Metalizado de Plásticos

CHAPITRE 1

La Métallisation des Plastics

El Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) es el copolímero termoplástico de mayor aceptación en la industria de metalizado de plásticos. Es una matriz de acrilonitrilo-estireno (SAN) con injertos de esferas de polibutadieno y estas características lo hacen único para emplearse dentro del proceso Electroless. El ataque químico con mezcla sulfo-crómica ataca selectivamente las esferas de polibutadieno dejando micro-huecos que son usados como sitios para el crecimiento del metalizado, proporcionando adherencia química y anclaje mecánico. Además de obtener una superficie perfectamente homogénea y un depósito metálico uniforme, a la que posteriormente se le puede realizar un depósito electrolítico.

Una de las principales ventajas que presenta este método de metalizado “Electroless” es la ausencia de una fuente de corriente eléctrica. Sin embargo, presenta muchos inconvenientes tales como: contaminación de los baños, la utilización de soluciones inestables, los problemas ecológicos que representa el uso de cromo hexavalente, y el costo de paladio empleado en la etapa de activación.

En este capítulo, se presenta la información referente a los antecedentes generales que permiten entender la justificación de este trabajo de tesis. Se muestra la importancia del metalizado de sustratos no conductores en el sector industrial. Así mismo, se describen las características generales del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) y copolímeros de estireno; la metalización por el proceso “Electroless” y la técnica de “Depósito Químico Dinámico” (DCP).

L'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS) est le copolymère thermoplastique de plus grande acceptation dans l'industrie de la métallisation de matières plastiques. C'est une matrice de acrylonitrile-styrène (SAN) avec des greffes de sphères de polybutadiène et ces caractéristiques le font unique pour être employé dans le procédé « Electroless ». Le mélange sulfo-chromique attaque sélectivement les sphères de polybutadiène en laissant des cavités qui sont utilisées comme les sites de croissance de la métallisation, en fournissant adhérence chimique et ancrage mécanique. Il est obtenu une surface parfaitement homogène et un dépôt métallique uniforme, sur laquelle peut être effectué un dépôt électrolytique postérieur.

L'un des principaux avantages que présente cette méthode de métallisation « Electroless » est l'absence d'une source de courant électrique. Toutefois, elle présente beaucoup d'inconvénients comme: la pollution des bains, l'utilisation de solutions instables, les problèmes écologiques que représente l'utilisation de chrome hexavalent, et le coût du palladium employé dans l'étape d'activation.

Dans ce chapitre, nous présentons l'information relative aux antécédents généraux qui permettent de comprendre la justification de ce travail de thèse. Nous montrons l'importance de la métallisation de substrats non conducteurs dans le secteur industriel. De même, nous décrivons les caractéristiques générales de l'Acrylonitrile-Butadiène-styrène (ABS) et copolymères de styrène; la métallisation par le procédé « Electroless » et la technique de « Dépôt Chimique Dynamique » (DCP).

CAPÍTULO 1

El Metalizado de Plásticos

INTRODUCCIÓN

En la actualidad resulta imposible imaginar algún sector de nuestra vida diaria o de la economía del mundo que pueda prescindir del uso de polímeros que brindan un universo de características. Si observamos rápidamente a nuestro alrededor nos podremos dar cuenta de que la mayor parte de los artículos que nos rodean son aquellos polímeros que fueron procesados con diferentes formas y características, y que finalmente son parte de nuestra vida diaria, haciéndose evidente la importancia económica del uso de este tipo de materiales a nivel industrial.

El uso de polímeros presenta grandes ventajas, por ejemplo: el ahorro de energía debido a que se obtienen productos más livianos que facilitan su transporte, su poder aislante permite el ahorro de energía de calefacción y refrigeración, su durabilidad y versatilidad de aplicación reemplaza otros materiales tales como la madera, algodón, papel, lana, piel, acero y el concreto [1,2]. Los factores que han favorecido el mercado de los plásticos son los precios de muchos de estos materiales que son competitivos y a veces inferiores a los de los productos naturales, y el hecho de que el petróleo ofrece una mayor disponibilidad de materiales sintéticos que otras fuentes naturales.

Una de las mayores aplicaciones del uso de polímeros es en la industria del metalizado, para este sector esto implica la reducción en los costos de operación, así como el libre diseño del material para obtener el artículo con la forma deseada, la reducción en el peso de las piezas en comparación con piezas donde el sustrato es metálico, bajo coeficiente de expansión térmica, buena adherencia entre el metal y el sustrato, y buena apariencia después del metalizado final. Ante tales ventajas es que el uso de polímeros en la industria del metalizado a nivel mundial se incrementa día con día.

1.1. ANTECEDENTES

El arte en el metalizado de plásticos se inició en 1840 principalmente en Rusia y de forma posterior, en menor parte, en el continente europeo. A finales del siglo XIX este arte se realizó como una fase artística en la elaboración de diferentes artículos decorativos que proporcionaban únicamente placer a la vista, esta actividad se vio interrumpida a principios del siglo XX cuando únicamente se empleaba para metalizar zapatos de bebe, que le permitía a los padres perdurar el primer calzado de sus hijos. Posteriormente, a mediados de siglo el metalizado en materiales no conductores se aplicó en las artes gráficas, en los productos desarrollados por la industria de la música, botones decorativos, juguetes, medallones y una infinidad de artículos de joyería que no resultaban costosos.

Sin embargo, para poder realizar el metalizado sobre el plástico era necesario efectuar en una primera etapa un procedimiento de ataque superficial que le proporcionaba rugosidad al sustrato. Este generalmente se le suministraba de forma mecánica con destrucción de la superficie a través del vapor (vapor blasting), de arena (sand blasting), bajo un tratamiento de tallado con piedra pómez y métodos similares, que ocasionalmente se acompañaban de algún compuesto químico que facilitaba el ataque, empleando hidróxido de sodio y alguna mezcla de ácido sulfúrico y crómico [3]. Una vez modificada la superficie, la parte crítica posterior al tratamiento mecánico era la aplicación del recubrimiento metálico conductor que subsecuentemente pudiera ser electrometalizado. Algunos de los procedimientos empleados en aquella época eran: el bronceado, grafitado, pintura metálica y un proceso de metalizado de rociado de plata.

No fue sino hasta principios de los años 60's que el metalizado en materiales no conductores se vio transformado debido a los grandes avances tecnológicos en el área de la industria química, encontrando que uno de los materiales no conductores más fáciles de metalizar era el poli(acrilonitrilo-butadieno-estireno) que por sus siglas se conoce como ABS. Al ser usados ciertos productos químicos sobre este plástico se obtenía la rugosidad necesaria para realizar un premetalizado que tuviera buenas características de adherencia y finalmente, aplicando baños de Cu y Ni, metalizados estables.

Desde entonces son muchas las industrias que utilizan esta aplicación en sus productos, principalmente la industria del automóvil, fontanería, electrodomésticos, electrónica y aeronáutica. Algunas de las aplicaciones del metalizado de plásticos se muestran en la Figura 1.1.



Fig. 1.1. Ejemplos de aplicación en el metalizado de plásticos [4].

En México se refleja la importancia de los materiales plásticos en los índices anuales de consumo, producción, exportación e importación. En México para el año de 1995 se consumían 2,004,000 toneladas de productos plásticos, mientras que para el año 2006 se consumieron 4,809,000 toneladas, lo que representa un aumento del 240% mientras que para el sector de la producción fue del 217% en 11 años (Tabla 1.1).

Tabla 1.1. Valores de los Indicadores de la Industria del Plástico de México de 1995 al 2007 [5].

		Miles de Toneladas			
		Consumo	Producción	Importaciones	Exportaciones
Año	1995	2004	1858	281	135
	2000	3867	3491	659	282
	2005	4567	3847	1203	483
	2006	4809	4032	1261	484

Por el comportamiento observado, se puede deducir que los plásticos seguirán con su auge puesto que son materiales muy competitivos frente al vidrio, papel y metales debido a sus buenas propiedades y su relación costo-beneficio.

1.2. POLÍMEROS DE MAYOR APLICACIÓN INDUSTRIAL

A nivel industrial, los termoplásticos representan el 78-80% del consumo total de los plásticos. En la Tabla 1.2, se pueden observar algunos de los polímeros termoplásticos mas usados a nivel mundial, donde el más usado de ellos es el LDPE y HDPE.

Tabla 1.2. Principales polímeros termoplásticos [2].

Nombre del polímero	Abreviación
Polietileno de baja densidad	LDPE
Polietileno de alta densidad	HDPE
Polipropileno	PP
Cloruro de Polivinilo	PVC
Acetato de Polivinilo	PVA
Poliestireno	PS
Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno	ABS
Acrilonitrilo-Estireno	SAN
Polimetilmetacrilato	PMMA
Polihexametilen Diamida	Nylon 66
Policaprolactama	Nylon 6
Polietilentereftalato	PET
Polibutilentereftalato	PBT
Polioximetileno (Poliacetal)	POM

Sin embargo, otro de los polímeros termoplásticos de mayor uso debido a sus propiedades y a la facilidad con la que puede ser procesado es el poliestireno (PS). Este polímero, posee una baja densidad, estabilidad térmica y bajo costo. No obstante, algunas de sus propiedades físicas pueden ser desfavorables, como el hecho de que sea rígido y por lo tanto quebradizo. Pero las desventajas que presenta este material pueden ser remediadas copolimerizando el estireno con otros monómeros y polímeros, que le brinden otras propiedades finales. Los copolímeros más importantes que tienen en su matriz estireno son: Estireno-Acrilonitrilo (SAN), Estireno-Butadieno (SBS) y Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), siendo este último el principal empleado en la industria del metalizado de no conductores ya que representa cerca del 85% de las

partes plásticas metalizadas [6], otros polímeros empleados con estos fines son: polipropileno, polisulfona, polietersulfona, polieteramida, teflón, policarbonato, oxido polifenileno (modificado), urea formaldehído y nylon mineral reforzado (MRN) [7]. En la siguiente sección se explicará con más detalle las características de los copolímeros y terpolímero del poliestireno.

1.2.1. COPOLÍMERO DE ESTIRENO-ACRILONITRILO (SAN)

El copolímero de Estireno-Acrilonitrilo (SAN), es producto de la polimerización del estireno y el acrilonitrilo (Fig. 1.2). Suele tener buena resistencia química y térmica, y presenta una mayor rigidez que el estireno por si solo. El porcentaje de estireno varía entre 65 y 80%. Presenta mejores propiedades de resistencia al impacto, resistencia a la fuerza de tensión y flexión que los homopolímeros de estireno. Estos copolímeros suelen ser transparentes, pero con un ligero color amarillo que se vuelve más oscuro a medida de que se aumenta el contenido de acrilonitrilo. Al mismo tiempo se mejora la resistencia química, la resistencia al agrietamiento por exposición a la radiación UV y la resistencia térmica.

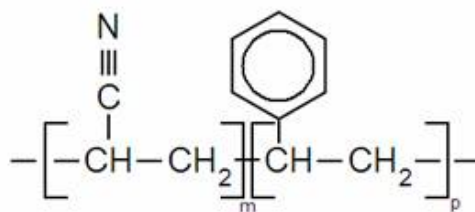


Fig. 1.2. Estructura del copolímero SAN [8].

El SAN se emplea cuando se requieren partes rígidas, con buena estabilidad dimensional y buena resistencia térmica. Tiene gran aplicación en la industria alimenticia [9].

1.2.2. COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO

Este tipo de copolímero es lo que se conoce como hule sintético y su desarrollo ha sido de tal importancia que ha sustituido prácticamente en su totalidad al hule natural. Estos copolímeros contienen un 25% de estireno y un 75% de butadieno. Sus aplicaciones

según su orden de importancia son: llantas, espumas, empaques, suelas de zapatos, aislamiento de alambres y cables eléctricos, y mangueras. Aquellos copolímeros de estireno-butadieno con un contenido de butadieno mayor (hasta del 60%), se usan para hacer pinturas y recubrimientos ahulados [9].

1.2.3. TERPOLÍMERO DE ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)

El ABS es un terpolímero muy importante sobre todo para la industria automotriz, su acrónimo deriva de los tres monómeros utilizados para producirlo: acrilonitrilo, butadieno y estireno (Fig. 1.3).

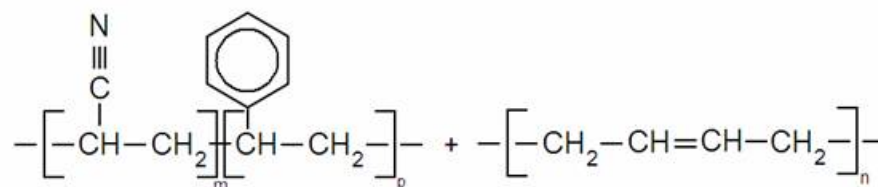


Fig. 1.3. Estructura química del ABS, correspondiente al acrilonitrilo-butadieno-estireno [8].

Este terpolímero se obtiene mediante una polimerización en emulsión por injerto de estireno y acrilonitrilo en polibutadieno, de tal manera que queda una estructura con la fase elastómerica (forma esférica) inmersa en una dura y rígida matriz (Fig. 1.4).

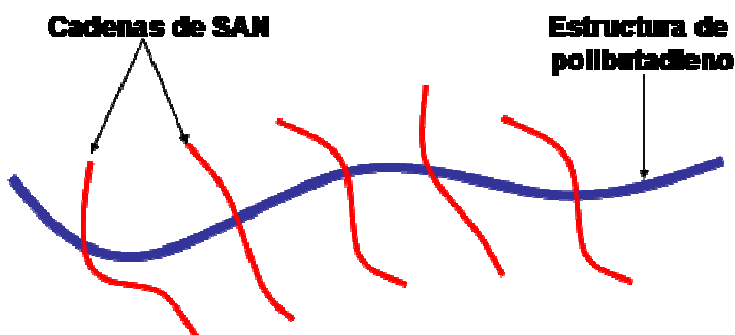


Fig. 1.4. Ejemplo de la estructura del terpolímero ABS [8,9].

Las variaciones que se pueden realizar para este tipo de polímero permiten la fabricación de distintos materiales para diferentes tipos de usos. Las propiedades químicas y estabilidad térmica que presenta son superiores a las del poliestireno [10].

El ABS se constituye de tres monómeros diferentes que le confieren sus propiedades y de esta manera las características del terpolímero se complementan y mejoran. El acrilonitrilo le proporciona: resistencia química, resistencia a la fatiga, dureza, rigidez y resistencia a la fusión. Por su parte, el butadieno le proporciona: ductibilidad a baja temperatura, resistencia al impacto y resistencia a la fusión. Finalmente el estireno le proporciona: facilidad de procesamiento (fluidez), brillo, dureza y rigidez [11]. Este terpolímero es más fuerte que el PS y se atribuye a los grupos nitrilo que se encuentran en las unidades de acrilonitrilo. Estos grupos polares se atraen mutuamente, lo que permite que las cargas opuestas de los grupos nitrilo puedan estabilizarse (Fig. 1.5). Esta fuerte atracción sostiene firmemente las cadenas de ABS, haciendo de este un material más fuerte.

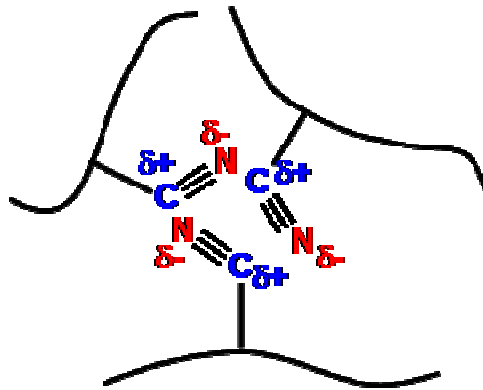


Fig. 1.5. Ejemplo del acomodo de los grupos nitrilo dentro de la estructura del ABS [8].

El ABS es el plástico de mayor volumen de uso para aplicaciones de metalizado, ya que presenta excelentes características de brillo y adherencia entre el sustrato y el metalizado [12]. La versatilidad de diseño y su fácil moldeo hace del ABS un material ideal para aquellas industrias que desean economizar en su proceso. Los productos moldeados a base de este material presentan una gran durabilidad además de ser muy ligeros. Puede recubrirse fácilmente con una capa metálica que permite posteriormente realizar sobre éste depósitos electrolíticos. El ABS generalmente se encuentra en infinidad de productos que manejamos cotidianamente, desde partes de automóviles metalizadas y sin metalizar, coladeras, seguros de puertas, manijas, apagadores de luz, televisores, juguetes, etc.

Existen tres procesos comerciales para la manufactura del ABS: emulsión, masa y suspensión-masa. Las propiedades del terpolímero pueden variar con el método de manufactura pero varía más por la composición. En general el proceso por emulsión se usa para materiales de resistencias de alto impacto y el proceso de masa es un proceso preferido para materiales con menos resistencia al impacto.

1.3. MÉTODO DE DEPÓSITO AUTOCATALÍTICO “ELECTROLESS”

El método de metalizado autocatalítico de níquel denominado “Electroless” fue descubierto por Brenner y Riddel en 1946 [13] y patentado en 1950 [14] y desde entonces es uno de los métodos de metalizado de plásticos y materiales no conductores más empleados en la actualidad. Éste presenta la ventaja de que con su aplicación, se pueden obtener superficies perfectamente homogéneas, depósitos metálicos uniformes sobre una superficie catalítica, realizar recubrimientos en superficies cuyas formas geométricas son muy complejas y con excelentes características de resistencia al desgaste y a la abrasión. Otra de las principales ventajas que presenta este método, es la ausencia de una fuente de corriente eléctrica [13,15-17].

1.3.1. PRINCIPIO DEL MÉTODO ELECTROLESS

El principio del método Electroless (Fig. 1.6) consiste en depositar sobre un sustrato (catalítico o que fue vuelto previamente catalítico) una película conductora por inmersión en un baño químico, caso contrario a lo que sucede con el principio de depósito por desplazamiento (Anexo 1), en donde tanto el agente reductor como los cationes metálicos se encuentran en la misma solución sin que se de una reacción de depósito de manera espontánea [17].

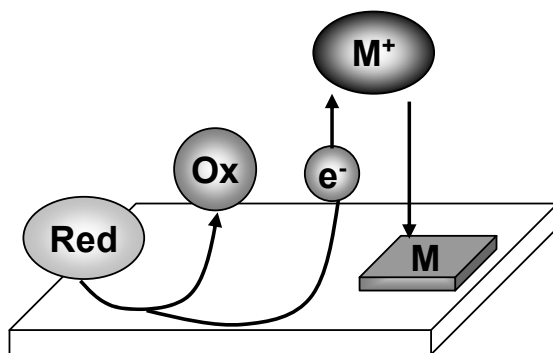


Fig. 1.6. Principio del método de metalizado autocatalítico “Electroless” [17].

Puesto que este proceso de metalizado no requiere del uso de corriente eléctrica, los electrones son generados cuando el agente reductor (Red) es oxidado químicamente sobre la superficie del sustrato, produciendo un agente oxidante (Ox); por otra parte, el catión metálico Me^{n+} acepta los electrones generados (reduciéndose), formando la especie metálica (Me^0) sobre la superficie del sustrato (Reacción 1).



Cuando el agente reductor se encuentra presente en solución, listo para ser oxidado, el proceso es una reducción Electroless. Esto puede llevar a no tener un límite en el espesor del depósito cuando los parámetros son correctamente controlados. La dificultad del método consiste en evitar un depósito metálico espontáneo, debido a la descomposición del baño por pérdida de estabilidad. En el caso del depósito catalítico, los iones metálicos se depositan únicamente sobre los sitios activados con paladio [13,17].

La adición de agentes complejantes y de estabilizantes al baño químico hacen que la reacción de reducción sea termodinámicamente posible, en donde el potencial $U_{Red/Ox i=0}$ tiene que ser más negativo que el potencial del sistema $U_{Me^{n+}/Me i=0}$ (Fig. 1.7).

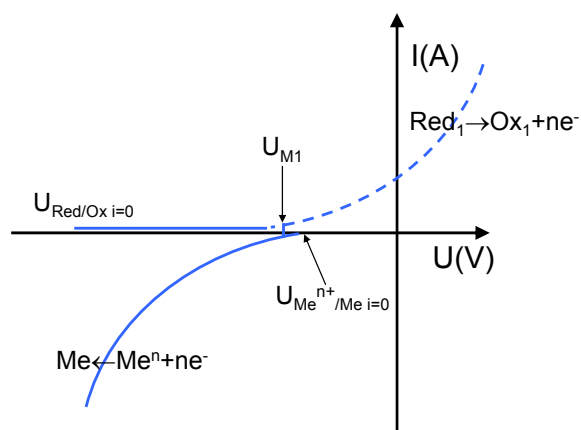


Fig. 1.7. Equilibrio establecido al potencial mixto [13,17].

La reacción de reducción puede ocurrir solamente en la superficie catalítica inmersa en el baño químico. Si el metal depositado es también autocatalítico, la reacción continua por si sola y los depósitos son descritos como autocatalíticos [13,17].

Por lo tanto, con un soporte catalítico M2, el sobrevoltaje de oxidación del agente reductor es limitado y el potencial mixto es fijado a valores más negativos (Fig. 1.8). La curva de oxidación del agente reductor (Red_1) obtenida en un metal no catalítico (M1), presenta una corriente de oxidación muy baja, con un valor muy cercano al potencial $U_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{i=0}$. Por otra parte, la misma curva obtenida para un metal catalítico (M2) da lugar a una importante corriente de oxidación. La condición más importante es que $U_{\text{Red/Ox } i=0} < U_{\text{Mn}^{+}/\text{Me } i=0}$, es decir, el caso correspondiente a M2; ya que con M1, $U_{\text{Red/Ox } i=0} \cong U_{\text{Mn}^{+}/\text{Me } i=0}$.

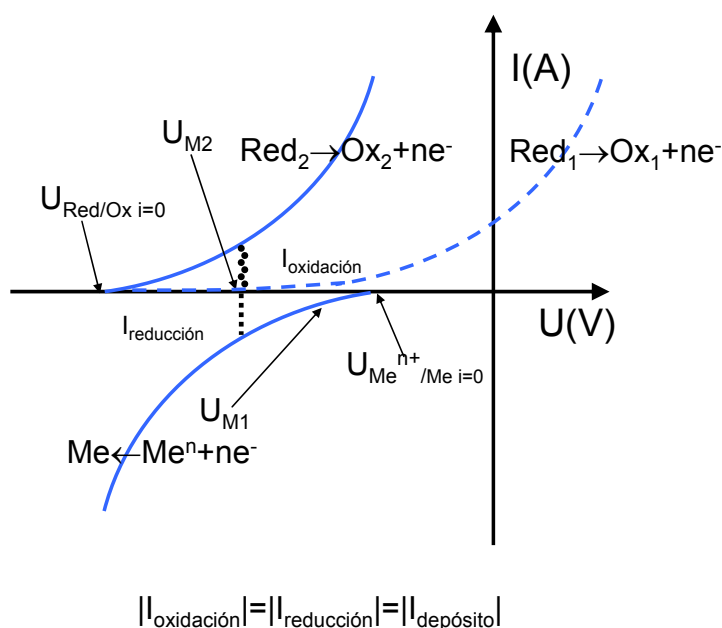


Fig. 1.8. Equilibrio establecido cerca del potencial mixto, poder catalítico del metal [13].

La actividad catalítica del metal que va a ser depositado, gracias a la oxidación de un agente reductor, juega un papel determinante en la iniciación y crecimiento en un depósito Electroless. En la Figura 1.9, se muestra la actividad catalítica de diferentes metales con diferentes agentes reductores. Para que el metal presente actividad catalítica con el agente reductor, y que este agente reductor sea usado para el metalizado Electroless de este metal, el potencial $U_{\text{Red/Ox } i=0}$ debe ser más negativo que el potencial de equilibrio del sistema $U_{\text{Me}^{n+}/\text{Me}}^{i=0}$ (Fig. 1.9) [13,17]. En caso contrario, no puede ser establecido un potencial mixto [13].

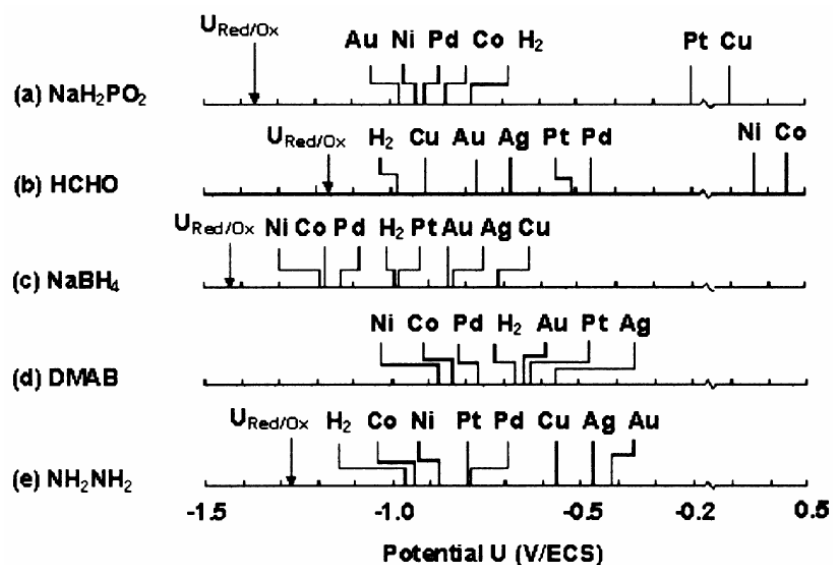


Fig. 1.9. Potenciales de diferentes metales a 25°C con diferentes agentes reductores [13,17].

El espesor de la película metálica puede ser controlado mediante el tiempo de inmersión del sustrato en el baño químico siempre y cuando la concentración de los reactivos en la solución sea constante y la temperatura del baño sea la correcta.

1.3.2. DESCRIPCIÓN DEL MÉTODO ELECTROLESS COMO PROCESO INDUSTRIAL

El método Electroless para el metalizado del ABS a nivel industrial se constituye de siete etapas: limpieza, preinmersión, ataque químico, neutralización, preactivación, activación, aceleración y metalizado Electroless (Fig. 1.10). A continuación se explica brevemente cada una de estas etapas de acuerdo con lo descrito por Kuzmík [7].

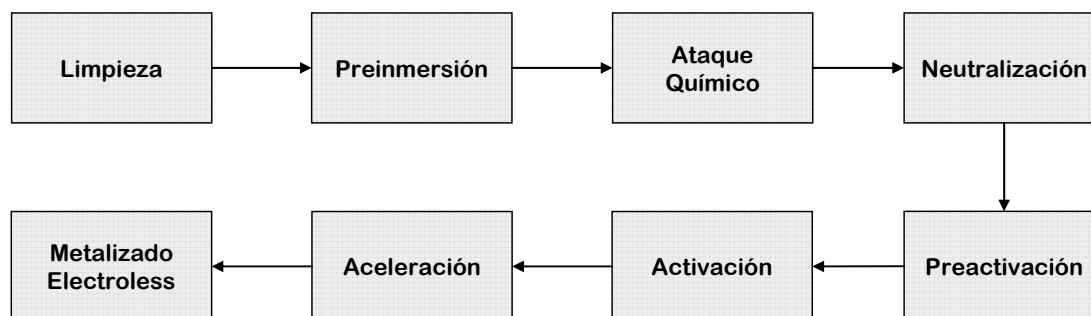


Fig. 1.10. Diagrama del proceso de metalizado Electroless para el ABS.

1.3.2.1. LIMPIEZA

Esta es una etapa que suele ser opcional, donde solamente si se requiere se realiza la limpieza de la pieza, eliminando las posibles impurezas que pudieran estar presentes, tales como rastros de aceite, polvo o restos de material de la pieza que no fueron removidos completamente posterior a la fabricación. Para la limpieza se emplean soluciones alcalinas o una solución de mezcla sulfo-crómica a baja concentración. Cuando la limpieza no requiere ser tan estricta se puede emplear agua corriente para realizar un enjuague general.

1.3.2.2. PRE-INMERSIÓN (PREDIPS)

En esta etapa del proceso de pre-inmersión se suele utilizar una solución de ácido clorhídrico y cloruro de estaño antes del ataque químico, esto con el fin de mejorar la superficie de la pieza después de un pobre moldeo y especialmente en piezas que contienen un gran contenido de estrés. Usando la preinmersión, las condiciones de ataque no uniforme se reducen mejorando de manera global la adherencia.

1.3.2.3. ATAQUE QUÍMICO (ACONDICIONAMIENTO)

Usualmente el ataque químico se realiza con oxidantes muy fuertes cuya finalidad es la de corroer la superficie del plástico en diferentes niveles, cumpliendo de esta manera tres propósitos: primero se incrementa el área superficial; segundo la superficie se convierte de hidrofóbica a hidrofílica; y tercero se crean en la superficie del plástico los micro-huecos que serán los sitios de anclaje para depositar el metal, siendo fundamentales para que exista una buena adherencia entre el sustrato y el metal. Estos microhuecos se consiguen mediante la oxidación selectiva del butadieno de la matriz de SAN a través de los atacantes químicos (Fig. 1.11).

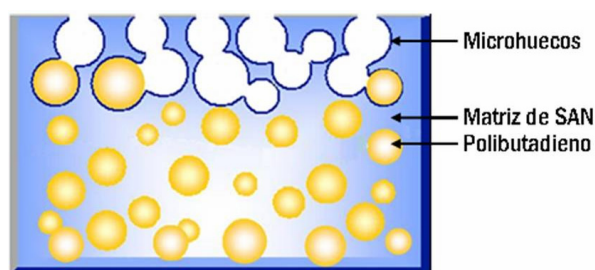


Fig. 1.11. Representación esquemática en corte transversal de la distribución de polibutadieno en la matriz de SAN y la formación de microhuecos debido al ataque selectivo con mezcla sulfo-crómica.

El atacante químico más empleado es la mezcla crómica o mezcla sulfo-crómica [7,17,21-27], el cual se prepara a base de trióxido de cromo (CrO_3) con una concentración de 350 g/L y ácido sulfúrico (H_2SO_4) de 335 a 360 g/L. En algunos casos se puede llegar a utilizar una solución de CrO_3 de 900 g/L la cual proporciona un ataque fino y homogéneo en la superficie del plástico.

Cuando se usan baños químicos que se preparan a base de cromo, ocurre la siguiente reacción de reducción cuando el plástico es oxidado:



Después de un cierto aumento de Cr (III) (cerca de 40 g/L en el baño sulfo-crómico), el baño pierde la propiedad de llevar a cabo correctamente el ataque. Adicionando mas Cr (VI) en forma de oxido extiende la vida de la solución durante un tiempo, pero siempre es mejor eliminar el exceso de Cr (III).

La eliminación del exceso de cromo trivalente se puede realizar decantando parcial o totalmente el baño y recuperándolo. Pero este método puede provocar un problema en el manejo de los residuos si las condiciones de operación y manejo no son las adecuadas. Otra opción es la de regenerarlo electrolíticamente.



La etapa de ataque químico del proceso “Electroless” es muy importante debido a que ésta será la que confiera las características físicas necesarias para que se tenga una buena adherencia y apariencia del metalizado.

Aún cuando la mezcla sulfo-crómica presenta grandes ventajas en el acondicionamiento superficial del ABS, los compuestos de Cr (VI) son un riesgo al medio ambiente y para la salud de los seres vivos. Estos compuestos tienen efectos cancerígenos y pueden corroer los tejidos, provocando úlceras y dermatitis si el contacto es prolongado, también puede ser tóxico al ser ingerido, pero unos cuantos gramos pueden representar una dosis letal. La exposición al cromo ocurre al ingerir alimentos o agua contaminada, pero la principal vía de exposición es por inhalación y su acumulación se produce como consecuencia de su lenta eliminación del organismo, que puede resultar en alteraciones en el funcionamiento del hígado, los riñones y el sistema digestivo [18-20]. Al ser un compuesto de alto riesgo también implica mayores gastos a nivel industrial puesto que se requieren costosos sistemas de tratamiento de los efluentes.

1.3.2.4. NEUTRALIZACIÓN

Esta etapa, como su nombre lo dice, sirve para neutralizar la solución sulfo-crómica, esto se realiza con productos químicos como el bisulfito de sodio o cualquier otro producto que sirva para eliminar el exceso de Cr (VI) por reducción química. Aun cuando se realice un enjuague, el atacante puede quedar atrapado en microhuecos ocultos, y si este no es removido o reducido a cromo trivalente en su totalidad las etapas subsecuentes se contaminan reduciendo la eficiencia del proceso.

1.3.2.5. ACTIVACIÓN (NUCLEACIÓN)

La activación es una etapa muy importante en el proceso de metalizado Electroless. Esta etapa permite establecer fuertes enlaces químicos entre la película metálica y el sustrato [28].

El propósito de los activadores es proporcionar sitios catalíticos en la superficie del plástico. Se emplean soluciones que en la mayoría de los casos contienen metales preciosos tales como paladio, platino u oro. Estas soluciones se preparan con cloruro de paladio, cloruro estañoso y ácido. De esta manera se obtiene una película de paladio, que es una solución de complejo de iones y partículas coloidales cuya actividad y estabilidad dependen de las concentraciones del ion estaño y cloruro. El ion cloruro es posible mantenerlo con ácido clorhídrico o cloruro de sodio.

Cuando se esta procesando la pieza el primer cambio notable es evidente después de la etapa de activación la pieza adquiere un color pardo. Esta coloración, excepto cuando la pieza es negra, puede verse y es un indicador de que el activador funciona adecuadamente. La ausencia de coloración en la pieza normalmente indica que existe un problema y esta puede conducir a una pobre adherencia o la ausencia de metalizado.

Por otra parte, la alta volatilidad en el precio del paladio (índice directo de la inestabilidad y de riesgo) provoca que el uso de paladio sea una variable importante de la economía del proceso. En la Figura 1.12 se puede observar que en el primer trimestre del año 2001, el paladio alcanzó su máximo histórico con un precio de 1090 US\$/oz, mientras que para el año 2003 tenia un precio de 142 US\$/oz, lo que representó una baja del 87% en poco mas de dos años. Durante el periodo de 1998-2002 la volatilidad del paladio llegó a 23.41%, mientras que para el oro y el platino era del orden del 3.1 y 12.2% respectivamente (Fig. 1.13).

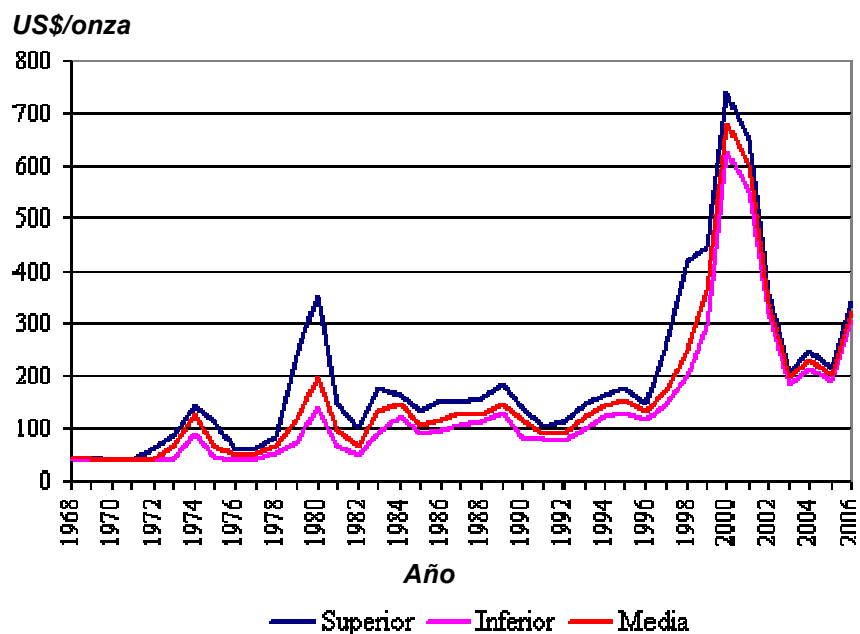


Fig. 1.12. Evolución del precio del Paladio (US\$/onza) de 1968-2005 [29].

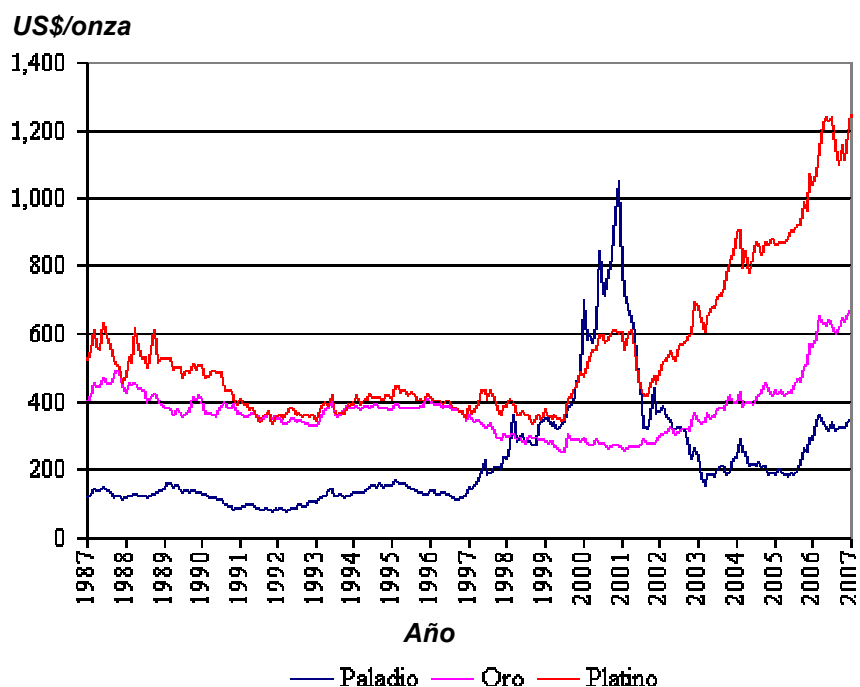


Fig. 1.13. Evolución del precio del Paladio (US\$/onza) comparado con metales nobles de 1987-2006 [29].

1.3.2.6. ACELERACIÓN

Después del enjuague que sigue a la etapa de activación, el paladio se encuentra presente en la superficie rodeado de hidróxido de estaño hidrolizado. El exceso de hidróxido de estaño debe ser removido de la pieza antes de que el paladio actúe como catalizador.

El papel del acelerador es el de remover la película excedente de la pieza dejando intactos los sitios donde se encuentra el paladio para poder realizar el metalizado Electroless, para lo cual se utiliza una solución de bisulfato de sodio y ácido clorhídrico. Esta película de estaño puede inhibir la acción del baño Electroless, resultando un metalizado con imperfecciones.

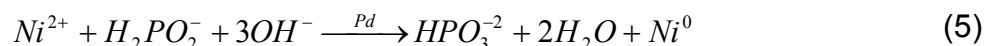
El mayor problema que se presentan con los aceleradores es que al contaminarse, principalmente por residuos de cromo que se arrastraron desde otras etapas del proceso, resultan muy agresivos. Esto provoca que no solo se remueva la película de estaño si no que también se ve afectado el paladio que se encontraba en la superficie. Y esto, al igual que tener el estaño presente, también puede conducir a imperfecciones del metalizado.

1.3.2.7. METALIZADO ELECTROLESS (PRE-METALIZADO)

Finalmente, las piezas se colocan en la última etapa del proceso de premetalizado; baño Electroless, el cual deposita una fina película metálica, la cual se realiza normalmente con níquel o cobre, en la superficie del plástico. Esto se consigue usando una solución semiestable que contiene una sal metálica, un reductor, complejante para el metal, un estabilizador y un sistema amortiguador.

El baño permanece estable cuando este se encuentra inactivo, pero cuando se introduce la pieza ocurre la reducción química del metal en los sitios activos por el paladio de forma autocatalítica hasta que la pieza es removida.

Las reacciones básicas para el cobre y níquel son:



El níquel Electroless es usado en baños alcalinos acomplejados con hidróxido de amonio. Cuando se emplean baños de cobre, se reduce usualmente con formaldehído y se acompleja con varios metales. La principal aplicación del níquel Electroless es la de proporcionar una superficie conductora al plástico. La mayoría de las piezas exteriores de los automóviles están metalizadas con baños de cobre y por esta razón la industria del automóvil ha realizado estudios donde se demuestra que con este tipo de baño existe menos tendencia al ampollamiento del metalizado en presencia de humedad y a la corrosión.

Los baños de níquel son relativamente fáciles de controlar, mientras que los baños de cobre por lo general requieren análisis automáticos para su control.

El espesor de las películas metálicas del níquel se encuentran en el rango de 0.2032 a 0.3048 μm y debe tener una resistencia de 1.9685×10^{-3} a 7.8740×10^{-4} ohms/ μm . Para el caso del recubrimiento de cobre el espesor está en el rango de 0.508 a 1.27 μm .

1.3.3. LIMITANTES DEL MÉTODO ELECTROLESS

Como se ha mencionado anteriormente, el uso del proceso Electroless representa grandes ventajas para el sector industrial, no obstante presenta importantes limitaciones que son una amenaza económica y ambiental, que ponen en riesgo la aplicación del método Electroless. A continuación se enlistan algunos de los inconvenientes del método:

- La mayor limitación de todas se presenta en la etapa de acondicionamiento, que es la etapa de preparación de la superficie que permite la obtención de una buena

adherencia, donde se requiere el uso de de Cr (VI) y que como se mencionó anteriormente representan un riesgo ambiental y de salud pública al ser cancerígeno.

- La inestabilidad en el precio del Pd, requerido en la etapa de activación.
- Numerosas etapas, que representan tiempos prolongados desde la preparación superficial hasta el premetalizado Electroless (30-40 min).
- Baños inestables y de corta duración.
- Se requieren temperaturas hasta de 75°C durante el empleo de los baños.
- Grandes volúmenes de agua son requeridos en las etapas de enjuague que vienen después de cada etapa de tratamiento.
- Costos elevados por el tratamiento de efluentes sobre todo en el caso de los residuos provenientes de los enjuague tóxicos y cancerígenos de los baños de Cr (VI).

1.4. PROCESO DE DEPÓSITO QUÍMICO DINÁMICO

El proceso “Electroless” es un método de metalizado muy eficaz pero como se mencionó anteriormente presenta sus desventajas, así como un proceso de premetalizado demasiado largo que afecta las necesidades industriales de abatir costos por tiempo de operación, y que en la mayoría de los casos requiere de mucha mano de obra a menos de que tengan sistemas automatizados dentro de su sistema de producción. Ante tal situación y la necesidad de simplificar el proceso de metalizado, en 1997 se desarrolló una nueva técnica de metalizado permitiendo iniciar directamente un depósito metálico después de un desengrasado y un eventual acondicionamiento de la superficie (según las aplicaciones y espesor de la película metálica) [17]. Este método de depósito fue llamado: método de Depósito Químico Dinámico (DCP, por sus siglas en inglés) [30]. El crecimiento de un depósito electroquímico clásico es posible sobre una película metálica elaborada con esta nueva técnica [17,30].

1.4.1. PRINCIPIO GENERAL DEL PROCEDIMIENTO DE DEPÓSITO QUÍMICO DINÁMICO

Como todas las técnicas de depósito por vía húmeda, el principio general consiste en la reducción controlada de un catión metálico por electrones. Gracias a una pistola neumática de doble tubo utilizando el aire comprimido, u otro dispositivo de proyección, dos soluciones acuosas son proyectadas sobre el substrato a metalizar. Una de las soluciones contiene las sales metálicas de cobre, níquel, plata y la otra contiene la reserva de electrones en forma de un reductor (Borohidruro de Potasio). El esquema del principio de esta nueva técnica de depósito se muestra en la Figura 1.14 [31,32].

Gracias a un dispositivo, las dos soluciones oxidante y reductora son proyectadas en forma de pequeñas gotas. La coalescencia entre las gotas de estas dos soluciones no puede realizarse en el cono de proyección del dispositivo pero sin embargo se efectúa, con las proporciones adecuadas, en la superficie del polímero. La coalescencia rápida de las gotas conduce también a la formación de una película líquida que recubre y moja toda la superficie expuesta a la proyección. Esta película es termodinámicamente inestable lo que significa que la reacción de oxidación reducción ocurre de manera simultánea. Sin embargo, bajo las siguientes condiciones, se puede evitar una precipitación muy severa:

- La película líquida rociada, y que es adsorbida en la superficie del substrato, debe ser lo suficientemente delgada. De tal manera que la reacción redox ocurra en la superficie.
- La relación de rociado de la solución oxidante y reductora debe ser adecuada para proporcionar una óptima reacción electroquímica estequiométrica. Esto corresponde a la proporción de electrones intercambiados entre los agentes reductor y oxidante para un volumen de solución de rociado fijo.
- El substrato plástico debe tener una humectabilidad uniforme y una energía superficial relativamente alta ($\gamma_s > 40 \text{ mJ/m}^2$).

El DCP, en comparación con el proceso “Electroless”, no requiere de grandes volúmenes de solución y es ambientalmente amigable, esto se debe a que la reacción redox que se lleva a cabo en la superficie del material es completa de tal forma que todas las especies activas se consumen.

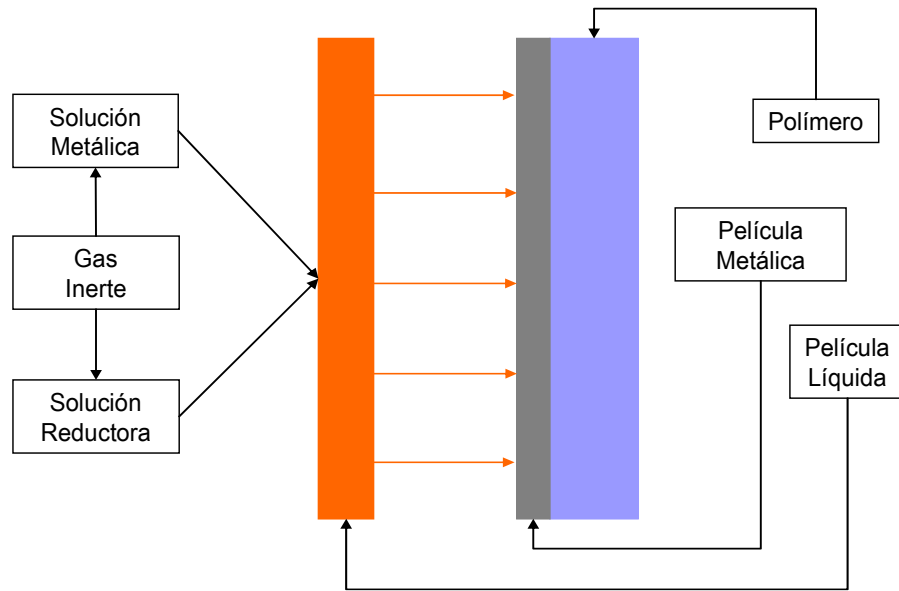


Fig. 1.14. Representación del proceso de DCP sobre un polímero.

Con esta nueva técnica de metalizado es posible metalizar sustratos conductores como aluminio, acero, cobre y titanio, así como diferentes polímeros tales como el PVC, PP, ABS, Epoxi, PMMA, policarbonato y poliésteres, con películas metálicas de Ni, Cu, Zn, Co, Sn, Ag, otros metales y aleaciones, así como composites de Ni-B, Ni-Teflón, Ni-Grafito, Ni-P, Ni-B-P, Cu-Grafito y Cu-PTFE [33-35].

Algunas de las ventajas que presenta el proceso DCP son las siguientes:

- Metalizado a temperatura ambiente
- Se aplica de forma directa sobre los polímeros sin la necesidad de activar o sensibilizar la superficie del sustrato, eliminando de esta manera productos costosos como el paladio.
- Simplicidad

- Metalizado *in situ*
- Se pueden metalizar grandes piezas sin ser una limitante las dimensiones
- Alta velocidad en el proceso de metalizado (40 μ m/hr.)
- Alta estabilidad de los productos químicos usados debido a que el agente reductor y el oxidante se manejan de manera separada.
- Bajo costo del equipo y fácil transporte del mismo
- Bajo costo en el tratamiento de los residuos líquidos

En conclusión esta técnica se puede describir a grandes rasgos como un proceso de metalizado que usa de manera secuencial y simultanea el rociado de dos o más soluciones que al entrar en contacto de la superficie forman la película metálica [16].

1.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 1

En la actualidad, el método de metalizado “Electroless”, es un procedimiento ampliamente empleado a nivel industrial. Sin embargo, la legislación ambiental a nivel mundial cada día es más estricta y restringe el uso de compuestos cancerígenos como el Cr (VI), que en conjunto con las fluctuaciones del precio de Pd en el mercado y todas las limitantes antes mencionadas (Sección 1.3.3) hacen de este método de metalizado un proceso contaminante y de costos elevados. Por estas razones, existen trabajos que pretenden eliminar la etapa de ataque sulfo-crómico del proceso Electroless [21,26,36-39] o la etapa de activación [37]. Con el fin de hacer de este método un proceso ambientalmente amigable y que siga cumpliendo con los requerimientos necesarios para obtener buenos depósitos metálicos, la apariencia deseada y sobre todo buena adherencia.

1.6. REFERENCIAS

1. Plásticos y medio ambiente. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009.
<http://www.fipma.org.ar/valorizaciondelosresiduosplasticos.php>
2. Biblioteca Digital del Instituto Latinoamericano de la Comunicación Educativa. Colección: La ciencia para todos. Sección Química. Capítulo: Petroquímica y Sociedad. Autor: Susana Chow Pangtay. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009.
<http://bibliotecadigital.ilce.edu.mx/>
3. Frederick A. Lowenheim. Modern Electroplating. Sponsored by the Electrochemical Society, Inc. Third Edition. (Wiley-Interscience Publication). (1995) Capítulo 28.
4. Plating on Plastics. Futuron. Atotech. www.atotech.com
5. Indicadores 2006. Sistema de Información Sectorial. Indicadores de la industria del plástico de México. Asociación Nacional de Industrias del Plástico, A.C., 05/02/2007. <http://www.anipac.com.mx/anipac06/index.php>
6. J. B. Hajdu, Gerald Krulik. Plastics, in Lawrence J. Durney (Ed.), "Electroplating Engineering Handbook". Fourth Edition. (Van Nostrand Reinhold, New York). (1984) 202-205.
7. John J. Kuzmik. Plating on Plastics, in Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu (Ed.), "Electroless Plating: Fundamentals And Applications". American Electroplaters and Surface Finishers Society. Orlando, Florida. (1990) Capítulo 14.
8. Macrogallería, el maravilloso mundo de los polímeros. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009. <http://www.pslc.ws/spanish/synth.htm>
9. Polímeros. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009.
<http://www.textoscientificos.com/polimeros/introduccion>
10. Catálogo General. Instrumentos para Laboratorio. Brand. 234-239.
11. www.geoplastics.com/resins/es/materials/cycolac.html
12. American Society of Electroplated Plastics. Standard and Guidelines for Electroplated Plastics. Fourth Edition. (1972) Capítulo 1.
13. F. Delaunois, J.P. Petitjean, P. Lienard, M. Jacob-Duliere. Surface and Coatings Technology 124 (2000) 201-209.
14. Nickel Plating by Chemical Reduction. Abner Brenner, Chevy Chase, Md., and Grace E. Riddell. United States Patent 2,532,283.

15. Pedro Claudio Rodríguez. Galvanoplastia Aplicada Teoría y Práctica. Primera Edición. Librería y Editorial Alsina. Buenos Aires, Argentina, 1998. 7.
16. A. Fares Karam, G. Stremsdoerfer, in K. L. Mittal (Ed.), "Metallized Plastics 5 & 6: Fundamental and Applied Aspects". 137-144.
17. Frida Ghanem. Elaboration et Caractérisation de Films de Cuivre par la Méthode de Dépôt Chimique Dynamique. Thèse Doctoral. Spécialité : Chimie. Ecole Centrale de Lyon (2003). N° 2003-35.
18. World Health Organization. Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines. Second Edition. Copenhagen, Denmark. (2000). Chapter 6.4, Chromium. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009. www.euro.who.int/document/aig/6_4chromium.pdf
19. World Health Organization. Chromium in Drinking-Water. Geneva, Switzerland. (2004). Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009. www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf
20. Marshall Sittig. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens. Third Edition. 1. Noyes Publications, William Andrew Publishing, LLC. Norwich, New York, U.S.A. (1991) 440-444.
21. Luiz Alberto Cesar Teixeira, Marcela Costa Santini. Journal of Materials Processing Technology 170 (1-2) (2005) 37-41
22. E. B. Saubestre, in F. A. Lowenheim (Ed.), "Modern Electroplating". Third Edition. (Wiley-Interscience Publication). (1995) Chapitre 28.
23. Harald Ebner. The Metallizing of Plastics, in Richard Suchentrunk (Ed.), "Metallizing of Plastics – a Handbook of Theory and Practice". Finishing Publications Ltd. Herts, UK. (1993) Section 4.1.
24. Wang Gui-xiang, Li Ning, Hu Hui-li, Yu Yuan-chun. Applied Surface Science 253 (2006) 480–484
25. Pei-Chi Yen. Polymer 36 (17) (1995) 3399-3400
26. Toshimitsu Nagao, Kazuya Satoh, Toshihiro Tai, Weihong Gu, Hitomi Omae. Journal of Applied Surface Finishing 2 (1) (2007) 72-77.
27. M. Charbonnier, M. Romand. International Journal of Adhesion and Adhesives 23 (2003) 277-285.
28. Eun Gyeong Han, Eun Ae Kim, Kyung Wha Oh. Synthetic Metals 123 (2001) 469-476.

29. Conferencia de las Naciones Unidas sobre Comercio y Desarrollo. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009.
<http://www.unctad.org/infocomm/espagnol/paladio/precio.htm>
30. "Procédé direct de revêtement métallique par projection de solutions aqueuses sur tout type de substrats". Patente Francesa N° 2763962, extensión internacional N° 9854378 (1997). Guy Stremsdoerfer, A. Fares Karam.
31. G. Stremsdoerfer, A. Fares Karam. Plating & Surface Finishing 85 (1) (1998) 88.
32. G. Stremsdoerfer, F. Ghanem, Y. Saikali, A. Fares Karam. Journal of Materials Science 38 (15) (2003) 3285-3291.
33. Hamid Omidvar. Films composites de nickel et de cuivre à base de graphite et PTFE, élaborés par la technique de dépôt chimique dynamique. Thèse Doctoral. Génie de Matériaux. Ecole Centrale de Lyon (2006). N° 2006-24.
34. G. Stremsdoerfer, H. Omidvar, P. Roux, Y. Meas, R. Ortega-Borges. Journal of Alloys and Compounds 466 (2008) 391-397.
35. H. Omidvar, G. Stremsdoerfer, Y. Meas. J. Mater. Sci. 43 (2008) 1716-1722.
36. "Proceso de tratamiento de piezas de ABS para generarles una superficie rugosa". Yunny Meas Vong, Lorena Magallón Cacho, Raúl Ortega Borges, José de Jesús Pérez Bueno, Guy Stremsdoerfer. Exp. PA/a/2005/008856. 19/08/2005. México.
37. Xuejiao Tang, Meng Cao, Chengliang Bi, Licuan Yan, Bangui Zhang. Materials Letters 62 (2008) 1089-1091.
38. Gyung Guk Kim, Joung Ah Kang, Ji Hui Kim, Sun Jae Kim, Nam Hee Lee, Seon Jin Kim. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 3761-3766.
39. Gyung Guk Kim, Joung Ah Kang, Ji Hui Kim, Kwon-yeong Lee, Seon Jin Kim, Sun-Jae Kim. Scripta Materialia 56 (2007) 349-351.

Justificación



Justification

Actualmente el procedimiento “Electroless” permite la obtención de recubrimientos metálicos sobre sustratos no conductores. No obstante, la utilización de Cr (VI) en la etapa de modificación superficial representa graves riesgos ambientales y de salud pública, así como altos costos por el control del proceso y el tratamiento de efluentes. Debido a estos problemas, se fijó el objetivo de desarrollar métodos de modificación superficial no contaminantes.

Por otra parte, el uso de paladio (Pd) en el proceso “Electroless” representa la parte medular de los costos de las empresas dedicadas a la metalización de no conductores, por esta razón se propone estudiar y desarrollar el empleo combinado de estos nuevos métodos con la técnica de premetalización por DCP con el fin de obtener un procedimiento ecológico y económico alternativo al proceso “Electroless”.

Así mismo, el área que tiene que metalizarse no siempre es sobre toda la superficie de la pieza y debe ser delimitada con precisión. Se estudió de igual manera un método para la modificación selectiva del ABS.

Actuellement, le procédé « Electroless » permet l'obtention de recouvrements métalliques sur les substrats non conducteurs. Toutefois, l'utilisation de chrome hexavalent dans l'étape de modification superficielle représente de graves risques environnementaux et de santé publique, ainsi que de hauts coûts pour le contrôle du process et le traitement des effluents. Dû à ces problèmes, nous nous sommes fixés l'objectif de développer des méthodes de modification superficielle non polluantes

D'autre part, l'utilisation du palladium (Pd) dans le process « Electroless » représente la partie médullaire des coûts des entreprises dédiées à la métallisation de non conducteurs, pour cette raison nous proposons d'étudier et de développer l'utilisation combinée de ces nouvelles méthodes avec la technique de pré-métallisation par DCP afin d'obtenir un procédé écologique et économique alternatif au processus « Electroless ».

De même, l'aire à métalliser n'est pas toujours sur toute la surface des pièces et doit être délimitée avec précision. Nous avons donc également étudié une méthode pour la modification sélective de l'ABS.

Hipótesis



Hypothèse

En el trabajo de tesis, se presentan las hipótesis siguientes que deberán ser verificadas:

1. Por la aplicación en alternancias de descargas Corona y de radiación UV sobre la superficie del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) es posible realizar un ataque selectivo sobre las esferas de polibutadieno y obtener las condiciones necesarias para conseguir depósitos adherentes.
2. Es posible modificar superficialmente el polímero de ABS por oxidantes con radicales $\text{OH}^\bullet$ generados a partir de una reacción fotocatalítica por irradiación UV de una suspensión de nanopartículas de TiO_2 , y obtener las condiciones superficiales necesarias para efectuar recubrimientos metálicos con una buena adherencia.
3. Es posible obtener un procedimiento de metalización ecológico y económico alternativo al proceso “Electroless” con la utilización combinada de la técnica de metalización por “Depósito Químico Dinámico” (DCP) y los métodos de modificación superficial propuestos previamente.

Mediante la sensibilización de la superficie de ABS con nanopartículas de paladio o partículas de plata y con la incidencia de láseres a bajas potencias, es posible efectuar el ataque selectivo del polímero de ABS por ablación térmica.

Dans ce travail de thèse, nous proposons les hypothèses suivantes que nous devons vérifier :

1. Par l'application en alternances de décharges Corona et de radiation UV sur la surface de l'Acrylonitrile-Butadiène-styrène (ABS) il est possible d'effectuer une attaque sélective sur les sphères de polybutadiène, et d'obtenir les conditions requises pour l'obtention de dépôts adhérents.
2. Il est possible de modifier superficiellement le polymère d'ABS en l'oxydant avec des radicaux $\text{OH}^\bullet$ générés à partir d'une réaction photocatalytique par irradiation UV d'une suspension de nanoparticules de TiO_2 , et obtenir les conditions superficielles nécessaires pour effectuer des recouvrements métalliques ayant une bonne adhérence.
3. Il est possible d'obtenir un procédé de métallisation écologique et économique alternatif au process « Electroless ».avec l'utilisation combinée de la technique de métallisation par « Dépôt Chimique Dynamique » (DCP) et les méthodes de modification superficielle proposées ci-dessus.

Par sensibilisation de la surface d'ABS avec des nanoparticules de palladium ou des particules d'argent et avec l'incidence de lasers à basses puissances, il est possible d'effectuer l'attaque sélective du polymère ABS par ablation thermique.

Objetivos



Objectifs

OBJETIVO GENERAL

Desarrollar un procedimiento “verde” de tratamiento de sustratos no conductores de ABS con el propósito de sustituir la etapa de ataque sulfo-crómico del procedimiento “Electroless”, con el propósito de su metalización y de una manera general, desarrollar un proceso global “verde” que pueda remplazar el procedimiento “Electroless”.

OBJETIVOS PARTICULARES

1. Remplazar la etapa de modificación superficial con mezcla sulfo-crómica del proceso “Electroless” por aplicación combinada del método “Corona” y la utilización de radiación UV (Tratamiento Optofísico).
2. Remplazar la etapa de modificación superficial con mezcla sulfo-crómica del proceso “Electroless” por la aplicación del proceso “Fotocatalítico” sobre la superficie del polímero.
3. Realizar la modificación selectiva del ABS por radiación láser de bajas potencia sobre sustratos sensibilizados con nanopartículas de paladio o de partículas de plata.
4. Entender los fenómenos producidos durante el tratamiento “Optofísico”, “Fotocatalítico” y de la modificación selectiva por ablación láser sobre las superficies del polímero de ABS.
5. Obtener una capa conductora con una buena adherencia, sobre sustratos pretratados con los métodos propuestos “Tratamiento Optofísico y Fotocatalítico” a través de un depósito autocatalítico “Electroless” y de la técnica de metalización por “DCP”.
6. Obtener las características físicas y químicas necesarias para la obtención de una buena adherencia entre la película metálica depositada y el sustrato.
7. Obtención de un procedimiento de metalización ecológico y económico alternativo al proceso “Electroless”, por la utilización del método de tratamiento propuesto y la técnica de “Depósito Químico Dinámico” (DCP).

OBJECTIF GÉNÉRAL

Développer un procédé «vert» de traitement des substrats non conducteurs d'ABS dans le but de substituer l'étape d'attaque sulfo-chromique du procédé «Electroless », en vue de sa métallisation.et d'une manière générale, développer un processus global « vert », qui pourrait remplacer le procédé « Electroless ».

OBJECTIFS PARTICULIERS

1. Remplacer l'étape de modification superficielle avec mélange sulfo-chromique du process « Electroless » par l'application combinée de la méthode « Corona » et l'utilisation de radiation UV (Traitement Optophysique).
2. Remplacer l'étape de modification superficielle avec mélange sulfo-chromique du process « Electroless » par l'application du process « Photocatalytique » sur la surface du polymère.
3. Effectuer la modification sélective de l'ABS par rayonnement laser de basses puissances sur des substrats sensibilisés avec des nanoparticules de palladium ou des particules d'argent.
4. Comprendre les phénomènes produits durant le traitement Optophysique, photocatalytique et de la modification sélective par ablation laser sur les surfaces du polymère d'ABS.
5. Obtenir une couche conductrice avec bonne adhérence, sur substrats prétraités avec les méthodes proposées « Traitement Optophysique et Photocatalytique » à travers d'un dépôt autocatalytique « Electroless » et de la technique de métallisation par « DCP ».
6. Obtenir les caractéristiques physiques et chimiques nécessaires pour l'obtention d'une bonne adhérence entre le film métallique déposé et le substrat.
7. Obtention d'un procédé de métallisation écologique et économique alternative au process « Electroless » par l'utilisation de la méthode de traitement proposé et la technique de « Dépôt Chimique Dynamique » (DCP).

CAPÍTULO 2

Resultados de Referencia

CHAPITRE 2

Résultats de Référence

Resumen Capítulo 2

En el Capítulo 2, se presentan los resultados morfológicos y químicos del sustrato de ABS antes y después del tratamiento con mezcla sulfo-crómica. En los capítulos siguientes, estos resultados servirán de referencia para ser comparados con aquellos obtenidos por los otros métodos de tratamiento.

Sin tratamiento sulfo-crómico, la caracterización por FT-IR permitió identificar las bandas características de los grupos vibracionales del ABS (nuevo). Por XRD, ha sido detectada la presencia de TiO_2 en fase rutilo, empleado como aditivo. El peso molecular del ABS ha sido cuantificado mediante la técnica de GPC (Cromatografía de Permeación en Gel). Las microscopias SEM (de barrido) y AFM (de fuerza atómica) mostraron una superficie lisa. Un ángulo de contacto de 78° ha sido medido por la técnica de Medición de Mojabilidad. Mediante técnica de microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM), las esferas de polibutadieno en el ABS pudieron ser detectadas. Diferentes métodos de medición de rugosidad han sido empleados.

Después del tratamiento por mezcla sulfo-crómica, los resultados obtenidos por las microscopias SEM y AFM, así como las mediciones de rugosidad mostraron que la superficie del ABS ha sido severamente atacada. La creación de micro-huecos del orden de 0.1 a 1.5 μm ha sido observados.

Résumé Chapitre 2

Dans le chapitre 2, nous présentons les résultats morphologiques et chimiques du substrat d'ABS avant et après le traitement par le mélange sulfo-chromique. Dans les chapitres suivants, ces résultats serviront de référence pour être comparés avec ceux obtenus par les autres méthodes de traitement.

Sans traitement sulfo-chromique, la caractérisation par FT-IR permet d'identifier les bandes des groupes vibrationnels de la surface de l'ABS « vierge ». Par XRD, la présence de TiO₂ en phase rutile, utilisé comme additifs a été détecté. Le poids moléculaire de l'ABS a été quantifié par la technique de GPC (Chromatographie sur Gel Perméable). Les microscopies SEM (de balayage) et AFM (de force atomique) montrent une surface lisse. Un angle de contact de 78° a été mesuré par la technique de Mouillage. Par la technique de microscopie de force atomique acoustique (AFAM), les sphères de polybutadiène dans l'ABS ont pu être détectées. Différentes méthodes de mesure de rugosité ont été appliquées.

Après le traitement par le mélange sulfo-chromique, les résultats obtenus par microscopies SEM et AFM, ainsi que les mesures de rugosité montrent que la surface de l'ABS a été sévèrement attaquée. La création de micro-trou de l'ordre de 0,1 à 1,5 μm a été observée.

CAPÍTULO 2

Resultados de Referencia

INTRODUCCIÓN

En todo proceso de metalizado la etapa de preparación superficial del sustrato es determinante, puesto que el fin es la obtención de una película metálica con buena adherencia. Tal es el caso del método “Electroless”, donde se requiere de una mezcla altamente oxidante que permite crear las condiciones superficiales necesarias para la obtención de un depósito homogéneo y adherente. La modificación superficial proporciona los sitios físicos para la obtención de un excelente anclaje mecánico y la funcionalización de la superficie. Ambas características favorecen la adherencia y facilitan el proceso de metalizado. Información referente a la teoría de la adhesión se encuentra en el Anexo 2.

2.1. ANTECEDENTES

2.1.1. PROBLEMAS DE ADHERENCIA EN LA PREPARACIÓN DE SUPERFICIES

La adherencia es el primer problema que se presenta en la metalización de sustratos principalmente polímeros, esto debido a la discontinuidad existente en la interfase recubrimiento-sustrato lo que provoca que la adhesión del metal sea insuficiente sobre el polímero. Es por eso, que la preparación de la superficie es un factor primordial cuyo principal propósito es mejorar la adherencia, sin afectar el seno del sustrato, influenciando la adherencia por dos mecanismos de anclaje: mecánico y por formación de enlaces químicos [1].

2.1.2. ANCLAJE MECÁNICO

La forma más rudimentaria con la cual puede obtenerse el anclaje mecánico, es mediante un tratamiento de ablación por arena a alta presión (sandblasting), la cual crea la rugosidad superficial necesaria para ser penetrada por el metal a ser depositado [1-23]. De igual manera y como ya se ha mencionado anteriormente, esta condición superficial puede obtenerse por un ataque químico ácido (ej. mezcla sulfo-crómica). La elección del tratamiento depende de las características del material a tratar y del acabado final que se requiera para el metalizado.

2.1.3. FORMACIÓN DE ENLACES QUÍMICOS

Con la formación de enlaces químicos en la superficie del sustrato se aumenta la energía superficial del polímero así como su reactividad, representando esto una mayor mojabilidad. A través de la creación de grupos polares y funcionales la adhesión se ve reforzada.

La presencia de átomos de nitrógeno y oxígeno en la superficie permite enlaces fuertes, en razón de la afinidad existente entre los metales empleados para la creación del depósito con estos elementos. Si estos átomos están presentes en la estructura del polímero, la preparación de la superficie no es forzosa. De otra manera, la preparación consiste en activar la superficie de manera que se puedan crear suficientes sitios activos para favorecer los enlaces oxígeno o nitrógeno. Sin embargo, aun cuando el polímero se adhiera bien de manera natural al metal es preferible realizar el acondicionamiento de la superficie.

2.1.4. MODIFICACIÓN MECÁNICA DE LA SUPERFICIE DE SUSTRATOS

Los materiales termoplásticos presentan generalmente un acabado liso, lo cual no facilita la adherencia del recubrimiento metálico. El aumento de la rugosidad permite en la mayoría de los casos una mejora en la adherencia. Sin embargo, llevar a cabo el acondicionamiento apropiado en función de las necesidades requeridas para el acabado final del sustrato no siempre es fácil.

Como se mencionó en la Sección 3.1.2, el tratamiento de ablación por arena a alta presión es una de las formas más simples para la modificación superficial de polímeros. Este tratamiento en un principio, no altera el volumen del material ni alcanza grandes profundidades, pero su ataque es macroscópico lo que significa que el aspecto de la superficie del sustrato se ve afectado. Además, de presentar limitación en piezas con una geometría compleja donde no pueda aplicarse fácilmente el tratamiento.

2.1.5. MÉTODOS POR VÍA QUÍMICA PARA LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES

En los años sesentas, se encontraron algunos agentes químicos que podían usarse en sustratos de ABS como sistema de pretratamiento superficial. Estos agentes creaban suficientes sitios activos para la obtención de enlaces químicos y sitios de anclaje mecánico, teniendo como resultado una buena adherencia con el subsecuente metalizado, y eliminando así la necesidad de un proceso mecánico para el aumento de la rugosidad. Las soluciones químicas empleadas, pueden ser a base de permanganato de potasio, o principalmente son a base de cromo [4-12]. La mezcla sulfo-crómica ataca selectivamente a las esferas de polibutadieno del ABS, estos sitios liberados sirven para el anclaje mecánico entre el metalizado y el sustrato (Capítulo 1, Sección 1.3.2.3). Así mismo, a través de este tratamiento se obtienen las terminaciones químicas necesarias para mejorar el proceso de depósito y la adherencia. No obstante la alta efectividad del tratamiento químico con Cr (VI), este presenta el inconveniente de ser un elemento tóxico y carcinogénico.

2.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

2.2.1. INTRODUCCIÓN

Previo a los estudios de modificación superficial del ABS (Capítulo 3 y 4) se llevó a cabo la caracterización del mismo, esto con el fin de evaluar química y morfológicamente el polímero obteniendo resultados que sirvieron como referencias de las condiciones del material antes de cualquier tipo de tratamiento. Para la caracterización del sustrato de ABS (*sin tratamiento*) se emplearon las siguientes técnicas: Espectroscopía Infrarrojo (FT-IR), Difracción de Rayos X (XRD), Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), Ángulo de Contacto, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La evaluación de la rugosidad se realizó mediante Perfilometría Mecánica y Óptica por Interferencia, así como del análisis de AFM.

Por otra parte, se realizaron pruebas de ataque químico con mezcla cromo-sulfúrica (Etching) para que estas también sirvieran como referencia, dado que este es el procedimiento habitual empleado a nivel industrial en el acondicionamiento superficial del ABS como parte del proceso de metalizado Electroless. La caracterización de los sustratos con este tratamiento se realizó mediante las siguientes técnicas: Ángulo de Contacto, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). La evaluación de la rugosidad se realizó mediante Perfilometría Mecánica, Óptica por Interferencia y láser, así como del análisis de AFM. Finalmente, el metalizado de sustratos con pretratamiento superficial (Etching) se llevó a cabo con las técnicas Electroless y de Depósito Químico Dinámico (DCP), para posteriormente realizarles el metalizado electrolítico.

Los resultados mostrados en el presente capítulo serán usados posteriormente como referencia de las condiciones superficiales del ABS antes y después del tratamiento sulfo-crómico, en comparación con otros métodos de modificación superficial.

2.2.2. CARACTERIZACIÓN DEL ABS SIN TRATAMIENTO

Como sustratos fueron empleadas placas de ABS de la marca SENOSAN® AA50 Blanco 1000. Las cuales fueron caracterizadas con la técnica FT-IR identificando las bandas correspondientes al ABS, de acuerdo a cada uno de los grupos funcionales. Para ello se empleó un espectrómetro FT-IR marca *Nexus* modelo *Thermo Nicolet* y como referencia fue empleado una pieza oval de ABS de la marca Nacobre.

Para la identificación del colorante presente en el ABS Senosan AA50 Blanco 1000 se preparó una disolución en acetona grado industrial. El precipitado obtenido se dejó secar y fue molido. Posteriormente, este producto fue caracterizado con la técnica de XRD, con el cual se identificaron los picos correspondientes a la fase cristalina del colorante empleado en el polímero. Se empleó un equipo de difracción *Bruker* *AXS* modelo *D8 Advance*.

El análisis del peso molecular se realizó con la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC), con 20 mg de muestra en 10 ml de THF grado HPLC. Se emplearon estándares de poliestireno. La temperatura del horno fue de 40°C y se mantuvo con agitación mecánica por 2 horas. Se utilizó *Cromatógrafo de Permeación en Gel* marca *Waters*.

La mojabilidad se evaluó con la técnica de Ángulo de Contacto con un equipo *Digidrop GBX* marca *Scientific Instruments* depositando una gota de agua desmineralizada sobre la superficie del polímero.

La caracterización morfológica se realizó utilizando las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con un microscopio marca *JEOL* modelo *JSM-5400LV* aplicando 20 KV, las imágenes se obtuvieron a 5000X; Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM), en un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV* con una configuración interna para el caso de AFAM.

La rugosidad superficial se evaluó mediante las técnicas: Perfilometría Mecánica con un perfilómetro marca Veeco, modelo *Dektak*[®] 6M; Perfilometría Óptica por interferencia con un interferómetro marca Wyko; y finalmente, con Perfilometría a partir de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) empleando un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV*.

2.2.3. ATAQUE QUÍMICO CON MEZCLA SULFO-CRÓMICA (ETCHING)

El ataque químico se realizó en placas de ABS SENOSAN[®] AA50 Blanco 1000 con mezcla sulfo-crómica de dos diferentes preparaciones: la primera con una concentración de 350 g/L de CrO₃ al 99.2% (J. T. Baker) y 22% (v/v) de H₂SO₄ al 98.4% (J. T. Baker); la segunda con 90 g/L de KCrO₇ al 98.0% (Prolabo) y 800 ml/L de H₂SO₄ al 96.0% (Roth). Ambas mezclas se sometieron a agitación y calentamiento a una temperatura promedio de 75°C, realizando el tratamiento por 15 min.

Se evaluó la mojabilidad de la superficie posterior al tratamiento sulfo-crómico con la técnica de Ángulo de Contacto con un equipo *Digidrop GBX* marca *Scientific Instruments*, depositando una gota de agua desmineralizada sobre la superficie del polímero.

La caracterización morfológica del ABS con tratamiento sulfo-crómico se realizó mediante las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con un microscopio marca JEOL modelo *JSM-5400LV* y un equipo *Philips XL 20* equipado de una sonda de rayos X de tipo EDAX, en ambos casos se aplicaron 20 KV y las imágenes se obtuvieron a 5000X; Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) con un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV*.

La rugosidad de las superficies se evaluó mediante las siguientes técnicas perfilométricas: Perfilometría Mecánica con un perfilómetro marca Veeco, modelo *Dektak*[®] 6M; Perfilometría Óptica por interferencia con un interferómetro marca Wyko; Perfilometría Láser con un perfilómetro *AltiSurf*[®] 500 de la compañía *ALTIMET SAS Surface Metrology*; y finalmente, la Perfilometría a partir de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) empleando un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV*.

2.2.4. METALIZADO DE SUSTRATOS

El premetalizado del ABS, para obtención de muestras de referencia, se realizó a través de las siguientes técnicas: proceso convencional Electroless (incluyendo la etapa de ataque con mezcla sulfo-crómica) con pre-depósito de níquel (Ni); Depósito Químico Dinámico (DCP), aplicando 200 Jets de NiB (Capítulo 1, Sección 1.4) con tratamiento superficial de mezcla sulfo-crómica. Posteriormente, se realizaron depósitos electrolíticos de Cu/Ni/Cr.

2.2.5. ABLACIÓN CON ARENA (SANDBLASTING)

La prueba de ablación mecánica se realizó con arena de un tamaño de partícula de 100 μm , estas fueron proyectadas a través de una pistola y un compresor durante un tiempo de 30 segundos sobre la superficie del ABS.

2.3. RESULTADOS

2.3.1. CARACTERIZACIÓN DEL ABS

A continuación se presentan los resultados de la caracterización del sustrato de ABS sin tratamiento con las técnicas mencionadas en la Sección 2.2.2.

2.3.1.1. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

Hoy en día existen sustratos de ABS mezclados con otros polímeros (polimetilmetacrilato), y es por ello que se realizó la caracterización del ABS a emplear como sustrato en la experimentación, con el fin de verificar su composición. Esto se realizó con la técnica de FT-IR a través de la cual se identificaron las bandas características, de acuerdo a los grupos funcionales presentes. Se emplearon dos espectros de referencia, uno obtenido de la literatura y otro obtenido a través del análisis de un sustrato de ABS de la marca Nacobre® del cual se tenía la certeza de los monómeros en su composición.

En la Figura 2.1 se puede observar el espectro característico del ABS el cual presenta 4 bandas características: 2240 cm^{-1} que corresponde a la vibración de los grupos nitrilo ($C \equiv N$) presentes en el acrilonitrilo, 970 cm^{-1} perteneciente a la deformación de los grupos CH en *trans* - $RHC = CHR'$ presentes en el polibutadieno y finalmente a los 760 cm^{-1} y 700 cm^{-1} característicos de los modos en el anillo de benceno monosustituido, presentes en el estireno [13].

En la Figura 2.2, se pueden observar los espectros obtenidos resultado de la caracterización de los dos diferentes tipos de ABS (SENOSAN® y Nacobre®). Identificándose las bandas características de los tres monómeros característicos para el ABS, sin identificar en el ABS SENOSAN® AA50 Blanco 1000 algún otro monómero presente. Se puede observar que los espectros obtenidos se muestran diferentes al reportado por la literatura (Fig. 2.1), y esto se atribuye a la posible exposición de las mismas a la radiación UV proveniente del sol por periodos de tiempo prolongados [14], así como la posible presencia de impurezas.

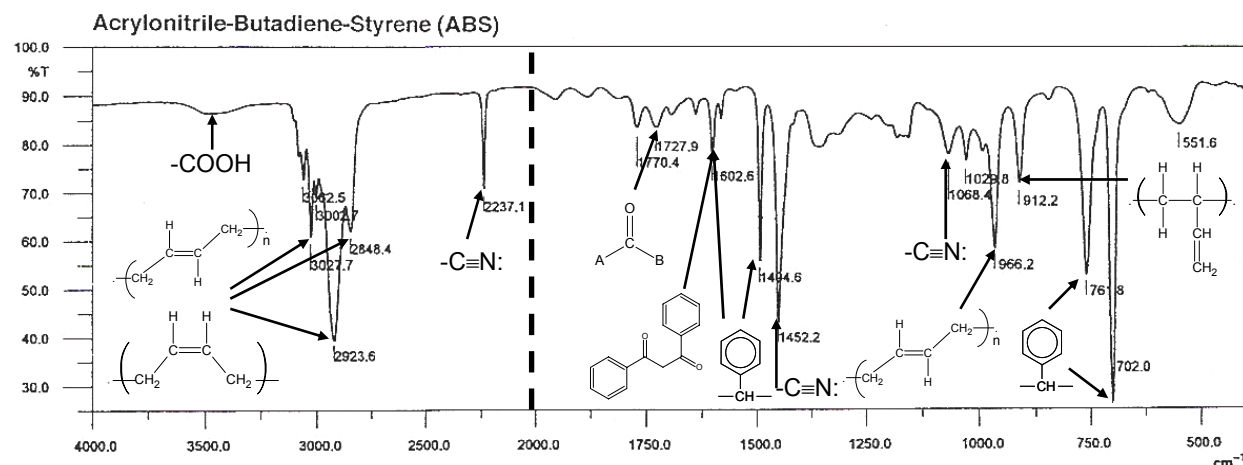


Fig. 2.1. Espectro en el infrarrojo del ABS [13].

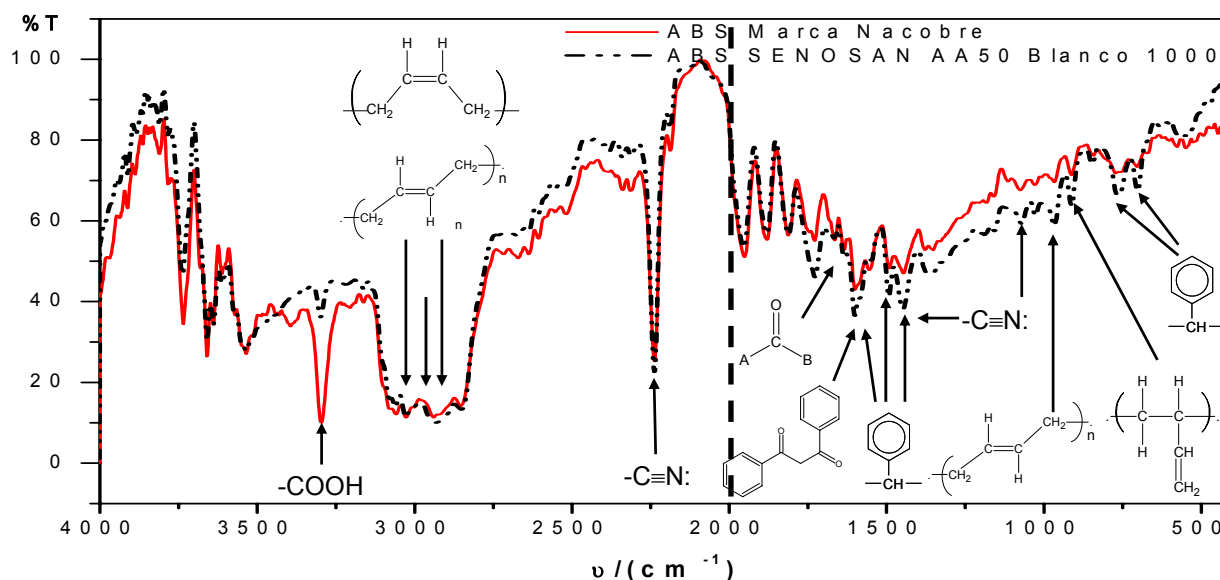


Fig. 2.2. Espectros en el infrarrojo del ABS Marca Nacobre® y el ABS SENOSAN® AA50 Blanco 1000.

2.3.1.2. DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

El ABS Senosan AA50 Blanco 1000 presenta una coloración blanca debido a la presencia de algún tipo de colorante. Para poder identificarlo y su posible influencia con los resultados de los experimentos, se realizó el análisis de una muestra de este material a través de la técnica de difracción de rayos X.

En la Figura 2.3 se puede observar el difractograma correspondiente al análisis realizado de una disolución de ABS Senosan AA50 Blanco 1000, donde son identificados los picos correspondientes al TiO_2 en un 100% de fase rutilo, con una concentración del 2%. Lo que representa que el dióxido de titanio en esta fase fue empleado como el colorante que permite al ABS tener el blanco característico.

Puesto que el tratamiento propuesto implica el uso de radiación UV, la presencia de TiO_2 en el sustrato podría representar una influencia en los resultados del tratamiento Optofísico a través de un efecto de foto oxidoreducción. Sin embargo, es ampliamente conocido que la fase rutilo presenta una menor actividad fotocatalítica en comparación a la fase anatasa [15], lo cual sumado al encapsulamiento por el polímero y la ausencia de un medio líquido limita la foto-oxidación e impide la formación de radicales $\text{OH}^\bullet$. Por

ello, se descarta el posible uso del ABS en esta conformación para efectos de fotocátalisis en el caso de que las piezas fuesen iluminadas con UV evitando una degradación y efecto en el polímero por este medio.

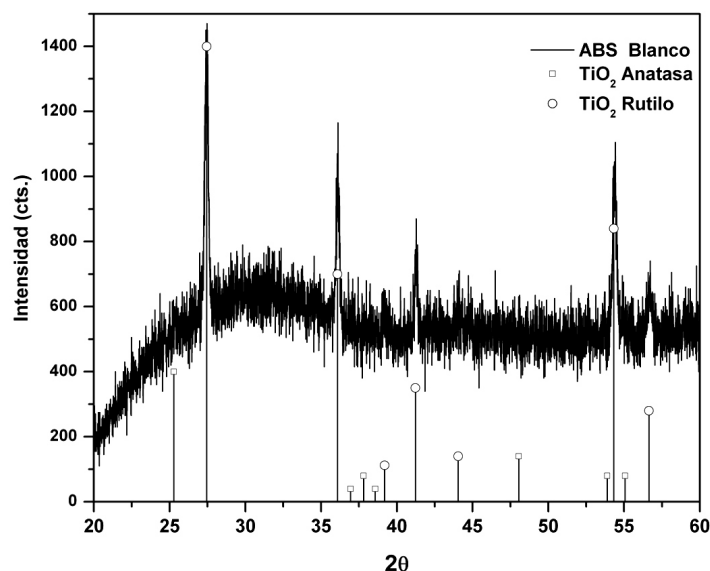


Fig. 2.3. Difractograma de Rayos X de disolución de ABS Senosan AA50 Blanco 1000.

2.3.1.3. CROMATOGRAFÍA DE PERMEACIÓN EN GEL (GPC) PARA ANÁLISIS DE PESO MOLECULAR

La cromatografía de permeación en gel o cromatografía por exclusión de tamaños (SEC), es una técnica de caracterización de polímeros naturales y sintéticos, que separa moléculas en función de la diferencia de sus tamaños moleculares proporcionando la distribución completa de pesos moleculares de una muestra. La separación se produce como consecuencia de la diferente penetración de las macromoléculas a través de los poros en el gel dispuesto en el interior de la columna cromatográfica.

Aunque durante el desarrollo de esta investigación solo fue empleado el ABS SENOSAN[®], resulta importante conocer su peso molecular ya que en dado caso de emplear otra marca para posteriores experimentaciones, se podría analizar la influencia que tiene el tratamiento Optofísico en sustratos de ABS con diversos pesos moleculares. Para lo cual fueron obtenidos los pesos moleculares tanto del ABS SENOSAN[®] como del ABS de referencia (Nacobre).

En la Figura 2.4 se muestra el resultado de la cromatografía de permeación en gel evaluado en los dos polímeros de ABS (SENOSAN® y Nacobre) donde se observa la distribución Gaussiana que representa la homogeneidad del ABS en relación con la longitud de las cadenas. Se puede considerar que los dos tipos de ABS son idénticos con un comportamiento Gaussiano que presenta el mismo tipo de desviación. Entre más pequeña es la desviación estándar (centrada en la media 5.0 a 5.25) el polímero es más homogéneo es decir, que las cadenas del polímero tienen la misma longitud.

Por otra parte, las curvas que no tienen comportamiento Gaussiano representan la suma de los valores. El peso molecular medido a través de ésta técnica (GPC) para el ABS SENOSAN® AA50 Blanco 1000 fue de 169,130 Daltons, mientras que para el ABS de la marca Nacobre fue de 136,257 Daltons.

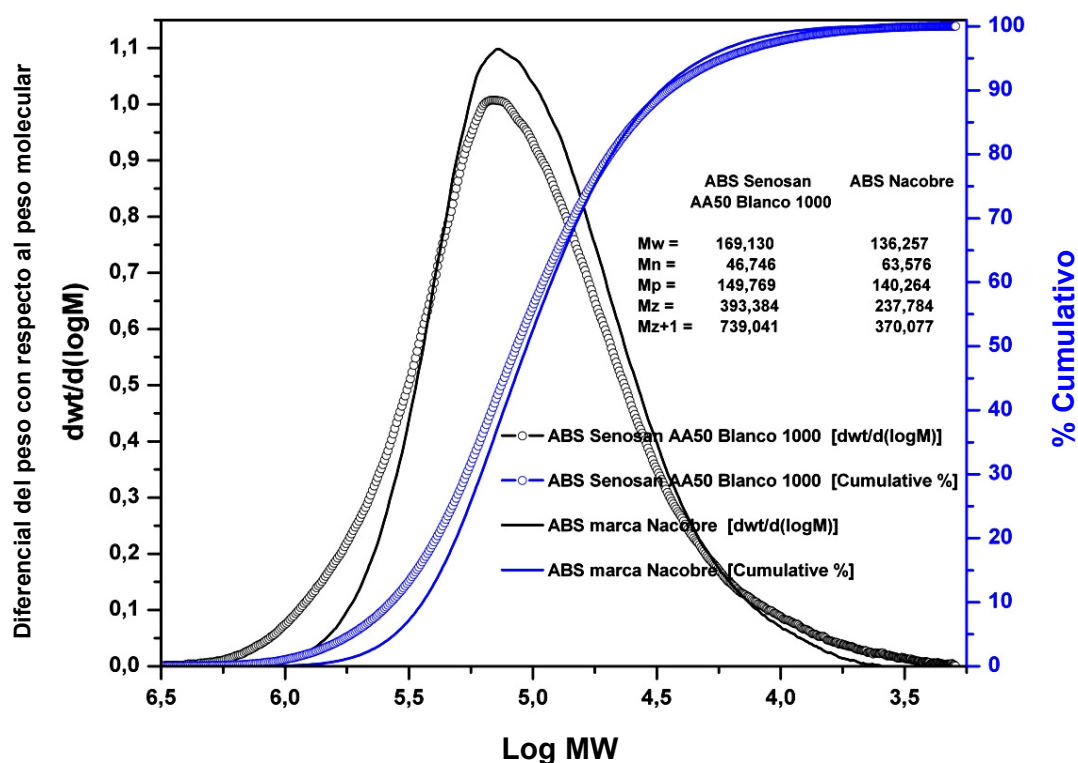


Fig. 2.4. Curvas de cromatografía de permeación en gel del ABS Senosan AA50 Blanco 1000 y ABS marca Nacobre.

2.3.1.4. ANGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto, θ , es una medición cuantitativa de la mojabilidad que tiene un sólido para ser mojado por un líquido. Este se define geométricamente como el ángulo formado por el líquido en las tres fases frontera donde el líquido, gas y sólido se intersectan (Fig. 2.5) Cuando el ángulo (θ), es menor a 90° se dice que el sólido esta mojado, si es mayor a 90° se dice que no se encuentra mojado. Por otra parte un ángulo de contacto cero indica que el fluido tiene igual afinidad por la superficie.

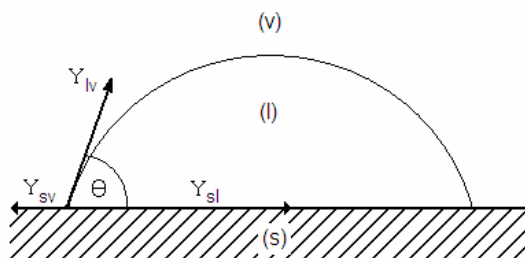


Fig. 2.5. Ángulo de contacto en un sistema trifásico: sólido (s)/líquido (l)/gaseoso (g).

En la Tabla 2.1, se muestra el resultado de la medición de ángulo de contacto evaluado en una muestra de ABS (sin tratamiento) que corresponde a 78.17° , lo que representa una pobre mojabilidad del sustrato. Así mismo, se muestra la imagen correspondiente a la gota de agua desmineralizada depositada sobre la superficie del polímero.

Tabla 2.1. Resultado de ángulo de contacto del sustrato de ABS sin tratamiento.

Superficie de ABS	θ	Imagen
Sin tratamiento	78.17	

2.3.1.5. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para poder evaluar el grado de modificación superficial producto de los diferentes tratamientos propuestos (Capítulo 3, 4 y 5) es importante primero mostrar el estado morfológico de la superficie previa al tratamiento, de tal manera que estos resultados sirvan como referencia de las condiciones del sustrato. En la Figura 2.6 (a) y (b), se muestran las micrográficas correspondientes a una muestra de ABS (sin tratamiento)

pero donde se pueden observar defectos que pueden ser atribuidos al manejo, almacenaje o fabricación de las mismas.

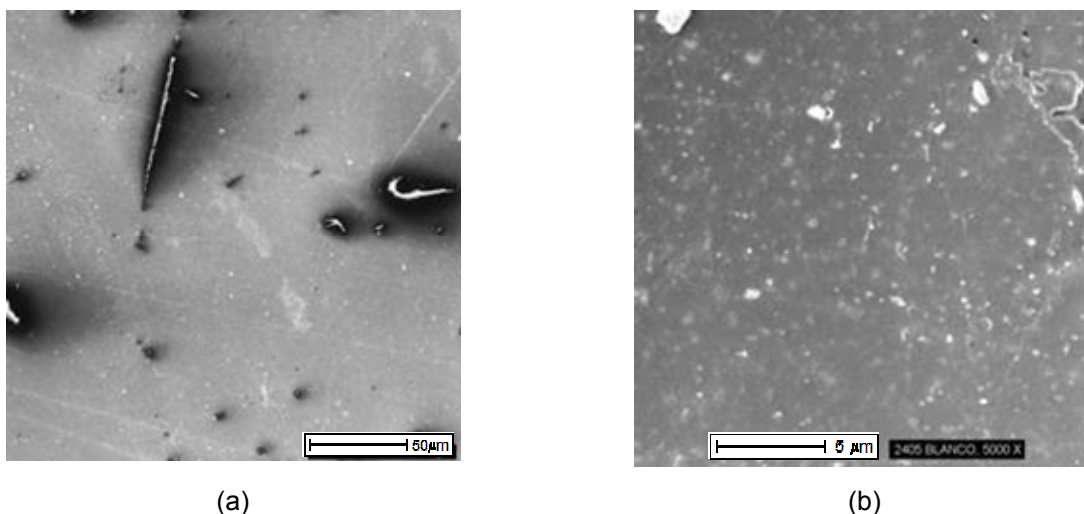


Fig. 2.6. Micrografías de ABS sin tratamiento: (a) 500X; (b) 5000X.

2.3.1.6. MICROSCOPIA ACÚSTICA DE FUERZA ATÓMICA (AFAM)

Con la técnica de AFAM acoplada al AFM convencional en modo de contacto, es posible identificar la presencia de diversos materiales presentes en el sustrato, en función de sus elasticidades. De esta manera, se identificó la presencia de dos materiales distintos en la superficie del sustrato de ABS (sin tratamiento), las cuales pueden ser identificadas por la diferencia de colores que se observan en la imagen de la señal en fase, atribuyendo las formas esféricas al polibutadieno y el resto a la matriz de SAN (Fig. 2.7 (a) y (b)), donde las micro-esferas tienen un tamaño de 0.5 a 1 μm.

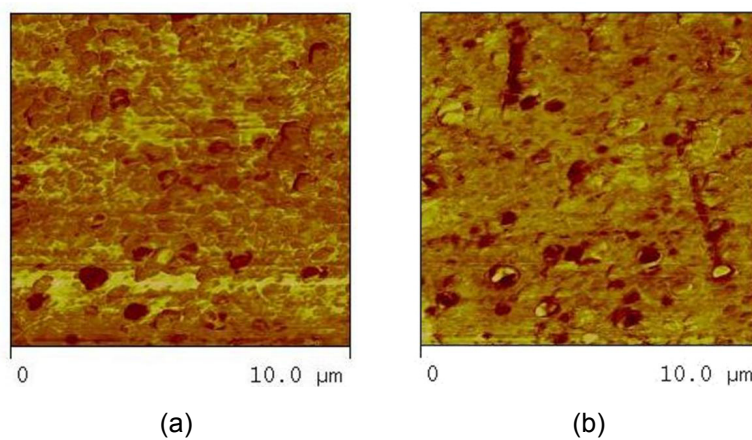


Fig. 2.7. Imagen AFAM de la superficie de ABS (sin tratamiento: (a) señal en amplitud; (b) señal en fase.

2.3.1.7. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En la Figura 2.8, se presenta la imagen AFM correspondiente a la topografía del ABS (sin tratamiento). Se observa una superficie lisa pero con imperfecciones que son características del propio polímero.

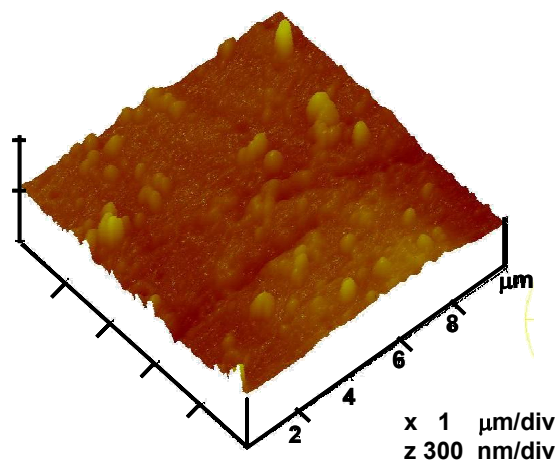


Fig. 2.8. Imagen de AFM de la superficie del ABS (sin tratamiento).

2.3.1.8. RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA

Los resultados de las evaluaciones de rugosidad son mostrados en la Tabla 2.2 y en donde se especifican las dimensiones de análisis de acuerdo a la técnica empleada, remarcando que por la diferencia tanto en escala de medición como por el principio físico usado, estos valores no son comparables sino complementarios. Los valores mostrados serán empleados posteriormente realizando la comparación con los resultados de rugosidad obtenidos con otros tratamientos.

Tabla 2.2. Valores de rugosidad obtenidos con diversas técnicas de caracterización correspondientes a una muestra de ABS (sin tratamiento).

	Perfilometría Mecánica	Perfilometría Óptica	AFM	Perfilometría Láser
	Dimensiones de análisis			
	6mm	0.1005 mm x 0.0746 mm	0.005 mm x 0.005 mm	1 mm
	Rugosidad (μm)			
ABS sin tratamiento	0.20	0.051	0.017	---

2.3.2. ATAQUE QUÍMICO CON MEZCLA SULFO-CRÓMICA

Como ya se ha mencionado anteriormente, el ataque químico con mezcla sulfo-crómica es el procedimiento convencional a través del cual es modificada la superficie del ABS en el proceso Electroless, esto con el fin de obtener una buena adherencia a través de una funcionalización de la superficie y un excelente anclaje mecánico; siendo el objetivo de este proyecto el de sustituir esta etapa de modificación superficial, es entonces necesario realizar la caracterización de los sustratos atacados químicamente, para poder compararlos morfológica y químicamente con los resultados obtenidos por otros métodos de tratamiento (Capítulo 3 y 4)

2.3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

En la Figura 2.9 (a) y (b), se pueden observar las micrografías a dos diferentes magnitudes de un sustrato de ABS con tratamiento químico. El ataque resulta sumamente agresivo puesto que el tiempo de tratamiento para este tipo de sustratos es muy prolongado además de que la mezcla recién preparada está en su máximo poder oxidante. Este tipo de tratamiento tiene como parte fundamental la oxidación selectiva del polibutadieno (Capítulo 1, Sección 1.3.2.3), de tal manera que las esferas de polibutadieno al ser oxidadas liberan los sitios que ocupaban dentro de la matriz; por tal razón se observa en la micrografía de la Figura 2.9 (b), el ataque en forma de microhuecos.

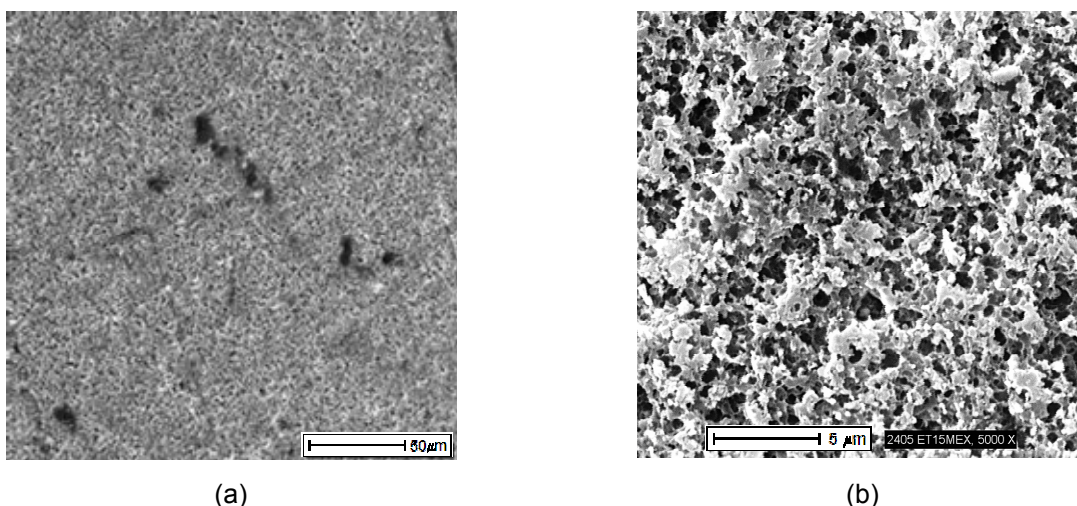


Fig. 2.9. Micrografías de ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO_3 , $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{inn}}=15$ min):
(a) 500X; (b) 5000X.

La distribución de microhuecos en la superficie se presenta de manera representativa en la Figura 2.10. El tamaño de hueco que predomina en la superficie corresponde a un valor de $0.5 \mu\text{m}$. Así mismo, pueden encontrarse microhuecos de entre $0.10 \mu\text{m}$ y $0.30 \mu\text{m}$ con un importante número de repeticiones en la superficie (180 a 153 microhuecos). Mientras que para tamaños de entre $0.4 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$ se pueden encontrar de 90 a 63 microhuecos en la superficie analizada, aproximadamente. Tamaños de microhuecos mayores (1.25 a $1.5 \mu\text{m}$) son menos frecuentes. Generalmente, los microhuecos de mayor tamaño, en su interior contienen otras cavidades de menores dimensiones.

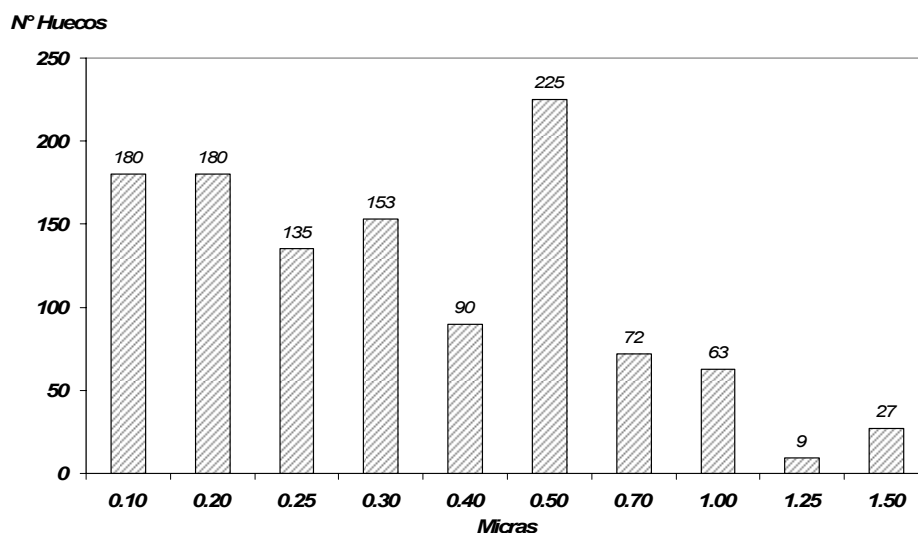


Fig. 2.10. Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 2.9 (b) con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO_3 , $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{inm}}=15 \text{ min}$).

En la Figura 2.11, se presenta una micrografía en corte transversal de una muestra de ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO_3) donde se puede observar la rugosidad creada en la superficie del ABS, con una profundidad de 3.7 micras , aproximadamente. Estas microcavidades se encuentran metalizadas de forma completa con el Ni Electroless debido a que el crecimiento metálico se realiza del interior hacia el exterior, confirmando así que los microhuecos producidos por la oxidación del polibutadieno son los sitios de anclaje mecánico entre el metalizado y el sustrato. En la Figura 3.12 se observa el mapeo de composición realizado a este mismo sustrato, mostrando la distribución de cada metal en el orden en el cual fueron depositados.

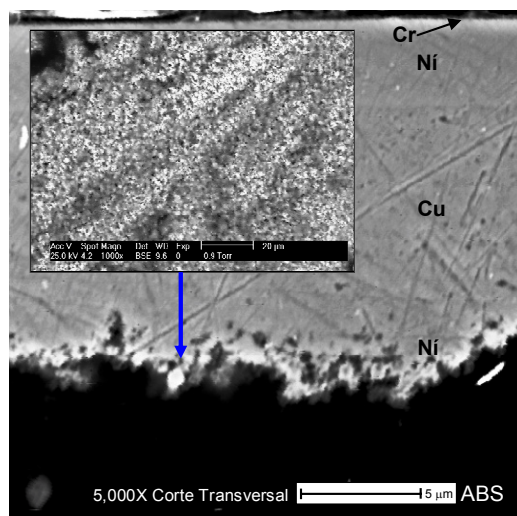


Fig. 2.11. Micrografía a 5000X de corte transversal de ABS (ataque sulfo-crómico) + Ni electroless + (Cu + Ni + Cr) electrolítico.

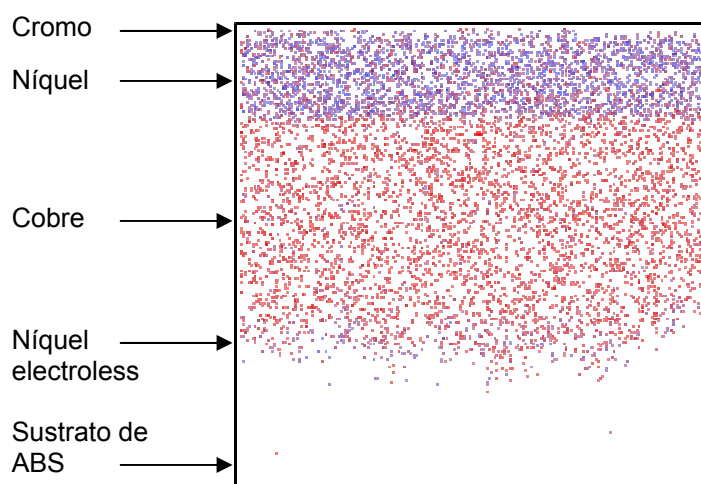


Fig. 2.12. Mapeo de composición en corte transversal de la Fig. 2.11.

Por otra parte, para observar la forma en que el depósito metálico crece al interior de los microhuecos, producto de la oxidación selectiva del polibutadieno, una porción de la muestra de ABS (Fig. 2.11) se puso en inmersión de acetona hasta disolver el polímero, esto permitió obtener la película metálica adherida al sustrato sin afectarla. Posteriormente, la película metálica recuperada fue observada con la técnica de microscopía electrónica de barrido del lado por el cual estaba adherido al sustrato.

En la Figura 2.13, se muestra la micrografía a 1000X correspondiente a la superficie de ABS modificada con mezcla sulfo-crómica y en la Figura 2.14 la micrografía a 1000X de la parte metálica adherida al polímero donde se puede observar que la morfología del depósito de Ni Electroless corresponde a la de la superficie con tratamiento químico y que los cúmulos de Ni están conectados entre sí. Esto confirma el hecho de que los microhuecos se encuentran interconectados y de que el crecimiento metálico principia del interior de estos hacia el exterior, por tal razón es que con esta técnica de modificación superficial se obtiene un excelente anclaje mecánico aunado a la adherencia obtenida por los enlaces de tipo químico.

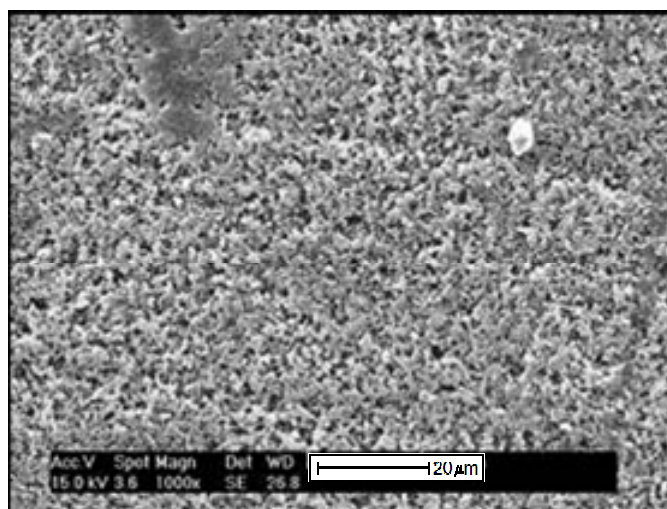


Fig. 2.13. Micrografía de ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO_3 , $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{inm}}=15$ min) a 1000X.

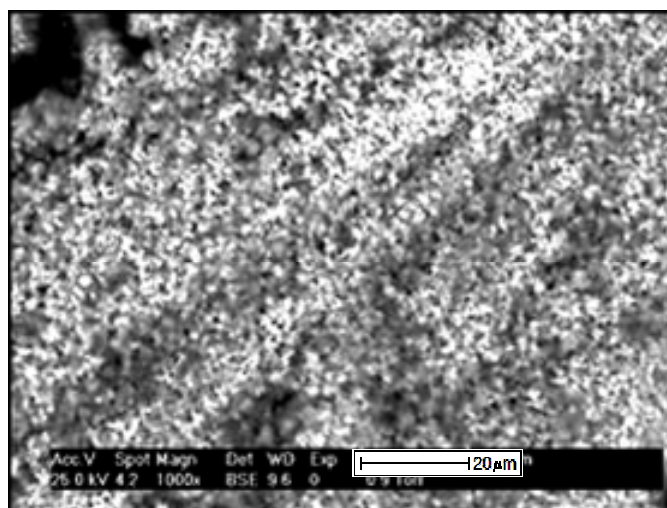


Fig. 2.14. Micrografía del lado adherido de un depósito metálico en ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO_3 , $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{inm}}=15$ min) a 1000X.

Algunos factores que son determinantes en el grado de afectación de la superficie del sustrato y que deben tenerse en consideración son las siguientes:

- La concentración de la mezcla crómica no se mantiene constante (350 gr/L) ya que cuando esta se ha utilizado constantemente su concentración varia debido a la reducción de Cr (VI) a Cr (III), provocando que su poder oxidante disminuya, hasta el punto de requerir nuevamente de su preparación.
- Al ser el ABS un terpolímero, la proporción de los monómeros puede variar dependiendo de las propiedades físicas que se desea predominen. Por lo tanto, una mayor o menor composición de polibutadieno va a provocar que el ataque sea en mayor o menor grado, puesto que este es el polímero que se ve directamente afectado en el proceso de oxidación.

Es importante también realizar un excelente enjuague de las piezas tratadas, ya que al formarse las microcavidades interconectadas estas suelen almacenar mezcla sulfo-crómica que puede afectar el proceso de metalizado durante las etapas subsecuentes del proceso Electroless (inhibiendo el efecto de alguno de los baños) ó provocando reacciones no deseadas al entrar en contacto con otros productos químicos.

2.3.2.2. ÁNGULO DE CONTACTO

Los resultados de ángulo de contacto del tratamiento con mezcla sulfo-crómica son mostrados en la Tabla 2.3 (a) y (b), presentando un valor superior a los 90° lo que es un indicativo de que la superficie es hidrofóbica. Al momento de realizar este tipo de acondicionamiento superficial, no solo se crea una superficie de alta rugosidad y porosidad, también se crean grupos polares en superficie producto de la oxidación selectiva de las esferas de polibutadieno. La influencia de esta modificación química no se ve reflejada en el resultado de ángulo de contacto ya que la permanencia de los grupos polares decrementa en función del tiempo, y la evaluación de estos dos sustratos no se realizó justo después de haber hecho el acondicionamiento. Por otra parte, al discriminar el efecto desde el punto de vista químico podemos evidenciar la influencia que tiene el incremento de la rugosidad, puesto que al ser una superficie

altamente rugosa la gota puede posarse sobre pocos puntos de contacto, lo que le permite permanecer lo mas sostenida posible sin propagarse sobre la muestra, por tal razón es que también el valor de ángulo es mayor para ambos tiempos de tratamiento (10 y 15 min) con respecto a el sustrato sin tratamiento (Tabla 2.1).

Tabla 2.3. Resultados de ángulo de contacto en sustratos de ABS sin tratamiento y con tratamiento sulfo-crómico.

	<i>Superficie de ABS</i>	θ	<i>Imágenes</i>
(a)	Sulfo-Crómico (10 min)	113.00	
(b)	Sulfo-Crómico (15 min)	119.80	

2.3.2.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En la Figura 2.15 se muestra la imagen de AFM de la superficie de ABS con tratamiento sulfo-crómico, se observa una topografía altamente rugosa que incluso impidió realizar la medición con alta precisión.

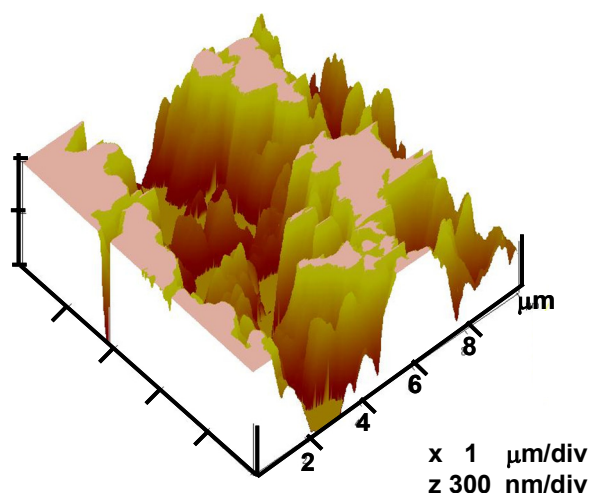


Fig. 2.15. Imagen de AFM de la superficie del ABS con ataque sulfo-crómico (350 g/L CrO_3 , $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{nm}}=15$ min).

2.3.2.4. RESULTADOS PERFILOMÉTRICOS

En la Tabla 2.4 se muestran los valores de rugosidad evaluados en una muestra de ABS con tratamiento sulfo-crómico. Estos resultados corresponden a diversas técnicas de medición con distintas dimensiones de análisis.

Tabla 2.4. Valores de rugosidad obtenidos con diversas técnicas de caracterización correspondientes al ABS con tratamiento sulfo-crómico.

	Perfilometría Mecánica	Perfilometría Óptica	AFM	Perfilometría Láser
	Dimensiones de análisis			
	6mm	0.1005 mm x 0.0746 mm	0.005 mm x 0.005 mm	1 mm
	Rugosidad (μm)			
Sulfo-Crómico	0.63	0.131	0.307	0.163

2.3.3. RESULTADOS DEL METALIZADO DE SUSTRATOS

En la Figura 2.16, se muestra la fotografía de un sustrato de ABS metalizado de manera convencional con el proceso Electroless y su posterior metalizado vía electroquímica con Cu-Ni-Cr, siendo este último depósito el que le proporciona la apariencia metálica y el acabado final. Esta figura es la que sirve como muestra de referencia, ya que fue realizada bajo condiciones industriales. Por otra parte, en la Figura 2.17 se muestra la imagen de un sustrato con tratamiento sulfo-crómico, depósito metálico de NiB (técnica DCP) y depósito electrolítico de Cu-Ni-Cr.



Fig. 2.16. Sustrato de ABS con tratamiento sulfo-crómico + Ni Electroless + Cu/Ni/Cr electrolítico.



Fig. 2.17. Sustrato de ABS con tratamiento sulfo-crómico + DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico.

2.3.4. ABLACIÓN CON ARENA (SANDBLASTING)

Para efectos comparativos se realizó la modificación de la superficie del sustrato de ABS con sandblasting, esta técnica permite una segura y efectiva modificación superficial no solo para los polímeros. Sin embargo, la afectación provocada resulta macroscópica lo que para fines de metalizado representa un inconveniente, puesto que no se obtienen las características y requerimientos ópticos deseados para obtener una buena apariencia y acabado final.

En la Figura 2.18 (a) y (b) se muestran dos micrografías a diferentes magnitudes correspondientes a la superficie de un sustrato de ABS modificado con la técnica de sandblasting; se observa un efecto general de devastación no homogéneo muy diferente a lo obtenido con el tratamiento químico con mezcla sulfo-crómica (Fig. 2.9 (a) y (b)), ya que al ser un método mecánico no resulta selectivo a las esferas de polibutadieno. El ataque macroscópico no es el único inconveniente que presenta el método de sandblasting, también el tiempo de aplicación y la presión a la cual son proyectadas las partículas de arena para realizar la ablación.

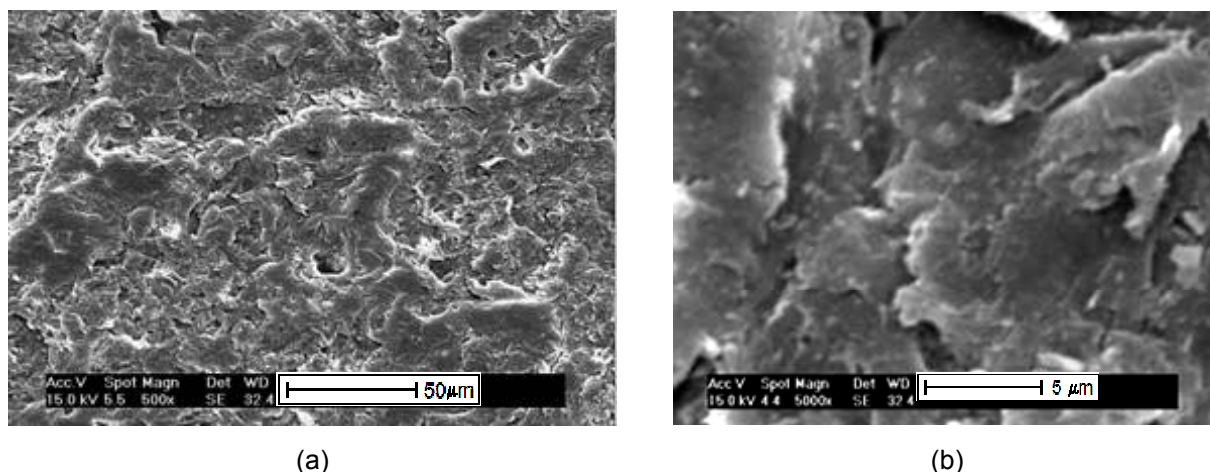


Fig. 2.18. Micrografías de la superficie de ABS modificada con la técnica de sandblasting:
(a) 500X; (b) 5000X.

2.4. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 2

Se obtuvieron los resultados referentes a las condiciones superficiales del ABS antes y después del tratamiento sulfo-crómico. Del polímero sin tratamiento se identificaron las bandas características de los grupos vibracionales del ABS, la presencia TiO_2 en fase rutilo (empleado como colorante) y cuantificado el peso molecular; se observó que la superficie es lisa y con un ángulo de contacto de 78.17° ; así mismo se identificaron en la superficie del ABS esferas de polibutadieno inmersas en la matriz de SAN y se obtuvieron valores de rugosidad con diferentes técnicas de caracterización. Después del tratamiento con mezcla sulfo-crómica se observó una considerable modificación superficial a través de la creación de micro-huecos y un aumento en los valores de rugosidad.

2.5. REFERENCIAS

1. Fabienne Montfort-Windels. La Métallization des Plastiques. Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), 1999.
2. Jiri Roubal. The Metallizing of Plastics, in Richard Suchentrunk (Ed.), "Metallizing of Plastics – a Handbook of Theory and Practice". Finishing Publications Ltd. Herts, UK. (1993) Section 4.8.
3. K. De Bruyn, M. Van Stappen, H. De Deurwaerder, L. Rouxhet, J.P. Celis. Surface and Coatings Technology 163-164 (2003) 710-715.
4. Frida Ghanem. Elaboration et Caractérisation de Films de Cuivre par la Méthode de Dépôt Chimique Dynamique. Thèse Doctoral. Spécialité : Chimie. Ecole Centrale de Lyon (2003). N° 2003-35.
5. E. B.Saubestre, in F. A. Lowenheim (Ed.), "Modern Electroplating". Third Edition. (Wiley-Interscience Publication). (1995) Chapitre 28.
6. John J. Kuzmik. Plating on Plastics, in Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu (Ed.), "Electroless Plating: Fundamentals and Applications". American Electroplaters and Surface Finishers Society. Orlando, Florida. (1990) Chapitre 14.
7. Harald Ebner. The Metallizing of Plastics, in Richard Suchentrunk (Ed.), "Metallizing of Plastics – a Handbook of Theory and Practice". Finishing Publications Ltd. Herts, UK. (1993) Section 4.1.
8. Wang Gui-xiang, Li Ning, Hu Hui-li, Yu Yuan-chun. Applied Surface Science 253 (2006) 480–484
9. Pei-Chi Yen. Polymer 36 (1995) 3399-3400
10. Toshimitsu Nagao, Kazuya Satoh, Toshihiro Tai, Weihong Gu, Hitomi Omae. Journal of Applied Surface Finishing 2 (2007) 72-77.
11. M. Charbonnier, M. Romand. International Journal of Adhesion and Adhesives 23 (2003) 277-285.
12. Luis Alberto Cesar Teixeira, Marcela Costa Santini. Journal of Materials Processing Technology 170 (2005) 37-41.
13. Dietrich Braun. Simple Methods for Identification of Plastics, Fourth Edition. Hanser. (1999) 92, 96.

14. P. Davis, B.E. Tiganis, L.S. Burn. *Polymer Degradation and Stability*. 84 (2004) 233-242.
15. R. K. Wahi, W. W. Yu, Y. Liu, M. L. Mejia, J. C. Falkner, W. Nolte, V. L. Colvin, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*. A 242, 48 (2005).

CAPÍTULO 3

Tratamiento Optofísico

CHAPITRE 3

Traitement Optophysique

La necesidad de desarrollar un procedimiento que facilite al acondicionamiento de la superficie del ABS sin el requerimiento de agentes químicos cancerígenos nos ha llevado al estudio del tratamiento Corona y la radiación ultravioleta (UV). Aun siendo métodos independientes establecidos en el área de tratamiento de superficies, la combinación de ambos ofrece características interesantes para el tratamiento de superficies.

En este capítulo se presentan los análisis de superficies obtenidas por el tratamiento denominado “Optofísico”, el cual consiste en la alternancia de descargas Corona y radiación UV. Los resultados obtenidos son comparados con respecto al proceso de tratamiento tradicional con mezcla sulfo-crómica.

Los sustratos con “Tratamiento Optofísico” fueron caracterizados mediante las técnicas de ángulo de contacto, FT-IR y XPS. La presencia de cargas en superficie, fue evaluada por las técnicas de Medición de Potencial en Superficie y Radiometría de Fotoportadores. Los cambios morfológicos se observaron mediante las técnicas de SEM, AFM y AFAM. Posteriormente se realizó el análisis de rugosidad a través de la perfilometría mecánica, óptica por interferencia, láser y AFM.

La pre-metalización de los sustratos de ABS con tratamiento Optofísico se llevó a cabo por dos diferentes vías: proceso “Electroless” (sin la etapa de tratamiento crómico) y “Depósito Químico Dinámico” (DCP). La metalización final se llevó a cabo mediante un depósito electrolítico convencional. La adherencia de los recubrimientos metálicos se caracterizó a través del método de la “Cinta de Corte Cruzado”, la prueba “Pull Off” y la prueba “Peel Off”.

A partir de los resultados de la caracterización correspondiente a la mojabilidad, se encontró que el tratamiento UV por si solo aumenta el ángulo de contacto un 8% en comparación al ABS sin tratamiento (referencia) y que con el tratamiento Corona solo, este ángulo disminuye un 68%. De la misma manera, el tratamiento en alternancia Corona-UV (Optofísico) conduce a una disminución del ángulo de contacto medio de

53% (alrededor de 40°). Las observaciones de FT-IR y XPS mostraron que la descarga Corona, la radiación UV y la alternancia Corona-UV modifican las funciones químicas en superficie debido a la creación de grupos polares de tipo carbonilo y carboxilo. El tratamiento Corona conduce a un aumento de oxígeno en superficie del 320% con respecto al ABS de referencia, este valor es más grande que el obtenido de 112% con la radiación UV.

A nivel morfológico, el tratamiento con radiación UV solo no conduce a la modificación de la superficie del sustrato. Por otra parte, con el tratamiento Corona el polímero es modificado, presentando una baja densidad de microcavidades (1.5 microcavidades/ μm^2) y un diámetro máximo de cavidad de 0.9 μm . Con el tratamiento Optofísico la densidad de microhuecos es más importante (4.7 microcavidades/ μm^2) y el diámetro máximo fue de 1.2 μm . Las mediciones de AFAM permitieron identificar la naturaleza del material eliminado (polibutadieno) y la talla de las esferas expuestas en superficie (0.5 μm y 1 μm) que coinciden con los resultados de SEM. Con la técnica de AFM, se observó que el tratamiento Optofísico provoca un ataque más homogéneo en comparación al ataque con la mezcla sulfo-crómica.

Los resultados de perfilometría indican que los valores de rugosidad tanto para el sustrato de referencia así como el tratado con radiación UV es igual (~ 50 nm). Las rugosidades en el caso del tratamiento Optofísico y descarga Corona, son mayores (~ 110 nm) cuando se emplean tiempos prolongados de Corona (24 min), mientras que a menores tiempos (12 min) la rugosidad promedio es de 74 nm, aproximadamente. La evaluación perfilométrica realizada a nivel estadístico con la técnica de microscopía de fuerza atómica, indica que la rugosidad promedio creada con el tratamiento Optofísico (50-60 nm) es mayor al ABS nuevo (0.17 nm). Sin embargo, la mayor rugosidad se obtiene a través de la modificación superficial con el ataque de la mezcla sulfo-crómica (306 nm).

Según el modo de elaboración del recubrimiento metálico, por “Electroless” o “DCP”, los parámetros de exposición UV y Corona no serán los mismos. Si la profundidad del tratamiento del ABS por aplicación del tratamiento Optofísico (0.4 μm) es importante, la película metálica elaborada por DCP no penetra lo suficiente al interior de la zona de

ABS modificada y por consecuencia, la zona no metalizada cede entonces a la acción de las fuerzas de anclaje. Por el contrario, el recubrimiento metálico elaborado por “Electroless” penetra en toda la zona modificada y conduce a una película compuesto ABS-metal que refuerza la adherencia. Con el método DCP, el tiempo de tratamiento Optofísico debe ser mas corto, para permitir así la formación de una película compuesto ABS-metal asegurando una excelente adherencia (0.8 N/mm). Por otra parte, los resultados de la evaluación de adherencia con la técnica de “pull off” mostraron que para tiempos cortos o prolongados en el tratamiento Optofísico, la adherencia entre el sustrato y el metalizado es superior al que hay entre la resina epóxica del equipo de prueba “Dolly” y el depósito metálico. La fuerza de adhesión para los sustratos evaluados fue superior a los 2 N/mm². La profundidad de ataque al ABS es inferior a 0.5 μ m en el caso del tratamiento Optofísico, mientras que con el ataque por mezcla sulfo-crómica es de 3.5 μ m. Aún con una profundidad inferior los recubrimientos metálicos tienen buena adherencia al sustrato y se evita la pérdida innecesaria de ABS.

Los resultados de medición de potencial en superficie, muestran valores uniformes y superiores a 2000 V. Mientras que con el tratamiento Corona solo, el potencial es en promedio menor que el potencial del ABS sin tratamiento ($\sim$ -400 V). De los resultados se puede concluir, que el tratamiento por radiación UV “carga positivamente” la superficie del ABS, mientras que el tratamiento por Corona la “carga negativamente”.

Los tiempos de aplicación de las alternancias Corona-UV, disminuyen en función del aumento en el número de secuencias, y donde la exposición UV siempre es aplicada al final del tratamiento. Esta aplicación en alternancias conduce a una erosión del material y los valores de potencial traducen el estado final de la superficie del ABS. Ya sea una superficie nueva y cargada bajo la acción de la última exposición a la radiación UV, o bien ya sea una superficie parcialmente nueva enmascarada por una capa de ABS suficientemente reestructurada por las alternancias precedentes. De acuerdo con todos los estudios morfológicos, perfilométricos, de adherencia y químicos, el aumento en el número de secuencias Corona-UV aumenta la cinética de erosión y ablación de la superficie del ABS.

Bajo la acción del foto-excitador (Láser 532 nm) se observó que las muestras tratadas por Corona-UV (Optofísico) producen una respuesta en el infrarrojo. Aún después de tres meses de tratamiento, se detectó la emisión del fotón (detector 0.8 a 1.8 μm).

El análisis de resultados permite pensar que la radiación fotónica UV y la descarga Corona dan lugar esencialmente a dos tipos de efectos: el efecto de captura-liberación de cargas y la modificación química del sustrato. Los dos fenómenos coexisten a menudo y pueden interactuar entre ellos, en particular en el caso de una alternancia de la radiación electrónica (Corona) y fotónica (UV).

Le besoin de développer un procédé qui facilite le conditionnement de la surface de l'ABS sans agents chimiques cancérigènes nous a mené à l'étude du traitement Couronne et radiation ultra-violet (UV). Bien que ces méthodes soient établies de manière indépendante dans le secteur du traitement de surfaces, leur combinaison offrent des caractéristiques intéressantes pour le traitement de surface.

Dans ce chapitre nous présentons les analyses des surfaces obtenues par le traitement appelé « Optophysique », lequel consiste en l'alternance de décharges Couronne et de radiation UV. Les résultats obtenus sont comparés par rapport au processus de traitement traditionnel avec mélange sulfo-chromique,

Les substrats avec « Traitement Optophysique » ont été caractérisés par les techniques d'angle de contact, FT-IR et de XPS. La présence de charges de surface, a été évaluée par les techniques de Mesure du Potentiel de Surface et de Radiométrie de Photo-porteur. Les changements morphologiques ont été observés par les techniques de SEM, AFM et AFAM. Postérieurement l'analyse de rugosité a été effectuée par profilométrie mécanique, optique par interférence, laser et AFM.

La pré-métallisation des substrats d'ABS avec traitement Optophysique s'est faite par deux voies différentes: « Electroless » (sans l'étape de traitement chromique) et « Dépôts Chimique Dynamique » (DCP). La métallisation finale s'est faite par dépôt électrolytique conventionnel. L'adhérence des recouvrements métalliques s'est caractérisée par la méthode de « Cross Cut Tape test », l'essai « Pull Off » et l'essai « Peel Off ».

A partir des résultats de la caractérisation correspondant au mouillage, nous avons trouvé que le traitement UV seul augmente l'angle de contact de 8% en comparaison à l'ABS sans traitement (référence) et qu'avec le traitement Couronne seul, cet angle diminue de 68%. De la même manière, le traitement en alternance Couronne-UV (Optophysique) conduit à une diminution de l'angle de contact moyen de 53% (environ

40°). Les observations de FT-IR et de XPS montrent que la décharge Couronne, la radiation UV et l'alternance Couronne-UV modifient les fonctions chimiques en surface par création de groupes polaires du type carbonyle et carboxylique. Le traitement Couronne conduit à une augmentation de l'oxygène en surface de 320% en comparaison à l'ABS de référence, cette valeur est plus grande que celle obtenue de 112% avec la radiation UV

Au niveau morphologique, le traitement avec radiation UV seul ne conduit pas à la modification de la surface du substrat. D'autre part, avec le traitement Couronne le polymère est effectivement modifié, présentant cependant une basse densité de microcavités ($1.5 \text{ microcavité}/\mu\text{m}^2$) et un diamètre maximum de cavité de $0.9 \mu\text{m}$. Avec le traitement Optophysique la densité de microcavités est plus importante ($4.7 \text{ microcavité}/\mu\text{m}^2$) et le diamètre maximal est de $1.2 \mu\text{m}$. Les mesures d'AFAM ont permis d'identifier la nature du matériel éliminé (polybutadiène) et les tailles des sphères exposées en surface ($0.5 \mu\text{m}$ et $1 \mu\text{m}$) qui coïncident avec celles obtenues par SEM. Par la technique d'AFM, nous avons observé que le traitement Optophysique provoque une attaque plus homogène par rapport à l'attaque avec le mélange sulfo-chromique.

Les résultats de profilométrie indiquent que les valeurs de rugosité, tant pour le substrat de référence que pour celui traité avec radiation UV sont égales ($\sim 50 \text{ nm}$). Les rugosités dans le cas du traitement Optophysique et décharge Couronne, sont plus grandes ($\sim 110 \text{ nm}$) quand des temps prolongés de Couronne (24 min) sont employés, tandis qu'à des temps plus courts (12 min) la rugosité moyenne est de 74 nm , approximativement. L'évaluation profilométrique effectuée au niveau statistique par la technique de microscopie de force atomique, indique que la rugosité moyenne créée par le traitement Optophysique ($50\text{-}60 \text{ nm}$) est plus grande que celle de l'ABS de référence (0.17 nm). Toutefois, la plus grande rugosité est obtenue avec la modification superficielle par attaque du mélange sulfo-chromique (306 nm).

Selon le mode d'élaboration du recouvrement métallique, soit par « Electroless » ou par « DCP », les paramètres d'exposition UV et Couronne ne seront pas les mêmes. Si la profondeur du traitement de l'ABS par l'application du traitement Optophysique (0.4

mm) est importante, le film métallique élaboré par DCP ne pénètre pas suffisamment à l'intérieur de la zone d'ABS modifiée et par conséquent, la zone non métallisée cède alors à l'action des forces d'ancrage. Au contraire, le recouvrement métallique réalisé par « Electroless » pénètre dans toute la zone modifiée et conduit à un film ABS-métal composite qui renforce l'adhérence. Avec la méthode DCP, le temps de traitement Optophysique doit être plus court, pour permettre ainsi la formation d'un film ABS-métal composite assurant une adhérence excellente (0.8 N/mm). D'autre part, les résultats de l'évaluation de l'adhérence avec la technique de « pull off » ont montré que pour des temps courts ou prolongés, pour le traitement Optophysique, l'adhérence entre le substrat et la métallisation est supérieure à celle entre la résine époxyque du testeur « Dolly » et le dépôt métallique. La force d'adhésion pour les substrats évalués est supérieure à 2 N/mm². La profondeur de l'attaque sur l'ABS est inférieure à 0.5 µm pour le traitement Optophysique, tandis qu'avec l'attaque par mélange sulfo-chromique elle est de 3.5 µm. Même avec une profondeur inférieure, les recouvrements métalliques ont une bonne adhérence au substrat tout en évitant la perte inutile d'ABS.

Les résultats des mesures du potentiel de surface, montrent des valeurs uniformes et supérieures à 2000 V. Tandis qu'avec le traitement Couronne seul, le potentiel a une valeur moyenne plus petite que celui de l'ABS sans traitement (~ -400 V). De ces résultats nous pouvons conclure, que le traitement par radiation UV seul « charge positivement » la surface de l'ABS, tandis que le traitement par Couronne la « charge négativement ».

Les temps d'application des alternances Couronne-UV, diminuent en fonction de l'augmentation dans le nombre de séquences, et l'exposition UV est toujours appliquée à la fin du traitement. Cette application en alternances conduit à une érosion du matériel et les valeurs de potentiel traduisent l'état final de la surface de l'ABS. Il est obtenu soit une surface nouvelle et chargée positivement sous l'action de la dernière exposition à la radiation UV, ou bien une surface partiellement nouvelle masquée par une couche d'ABS suffisamment restructurée par les alternances précédentes. En accord avec toutes les études morphologiques, profilométriques, d'adhérences et chimiques, l'augmentation du nombre de séquences couronne-UV augmente la cinétique d'érosion et d'ablation de la surface de l'ABS.

Sous l'action du photo-excitateur (Laser 532 nm) nous avons observé que les échantillons traités par Couronne-UV (Optophysique) produisent une réponse dans l'infrarouge. Même après trois mois de traitement, nous avons détecté une émission de photon (détecteur 0.8 à 1.8 μm).

L'analyse des résultats nous permettent de penser que la radiation photonique UV y la décharge Couronne donnent lieu essentiellement à deux types d'effets: l'effet de capture-libération de charges et la modification chimique du substrat. Les deux phénomènes coexistent souvent et peuvent interagir entre eux, en particulier dans le cas d'une alternance de la radiation électronique (Couronne) et photonique (UV).

CAPÍTULO 3

Tratamiento Optofísico

INTRODUCCIÓN

La necesidad de desarrollar un procedimiento que facilite al acondicionamiento de la superficie sin el requerimiento de agentes químicos cancerígenos y que pueda ser aplicado a diferentes procesos de metalizado (Electroless y DCP) ha llevado al estudio del tratamiento Corona y la radiación ultravioleta (UV). Aun siendo métodos establecidos independientes en el área de tratamiento de superficies, las características de ambos en combinación pueden brindar resultados importantes.

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del desarrollo de este nuevo procedimiento denominado “Optofísico” [1], el cual consiste en la alternancia de descargas Corona y radiación UV. El análisis de resultados se llevó a cabo realizando la respectiva comparación de los obtenidos con el proceso de acondicionamiento tradicional (mezcla sulfo-crómica), y su aplicación directa con los dos procesos de metalización empleados durante el desarrollo de esta investigación (Electroless y DCP).

3.1. MÉTODOS POR VÍA FÍSICA PARA LA MODIFICACIÓN DE SUPERFICIES

Con la problemática ambiental que se presenta en el tratamiento de superficies por vía química, se busca el empleo de técnicas de modificación superficial que presenten un menor impacto ambiental. Para ello una posibilidad es el empleo de tratamientos por vía seca, que favorecen la formación de terminaciones químicas y el incremento de la rugosidad. Existen estudios previos que muestran el efecto de este tipo de tratamientos ya sean en cuestión de cambios estructurales o químicos. Tales tratamientos pueden

ser: el tratamiento por descargas Corona [3,5-11], radiación UV [3-5,9,12-14], tratamiento plasma [2-4,15] o tratamiento láser [16], los cuales pueden ser empleados como tratamientos para la modificación de superficies de polímeros principalmente. A través del empleo de estos métodos por vía física, se funcionalizan químicamente las superficies de los sustratos (hidroxilos, carbonilos, carboxilos, aminas o radicales libres). Los cuales forman enlaces entre la superficie del sustrato y el recubrimiento metálico favoreciendo la adherencia. Sin embargo, algunos de estos tratamientos pueden derivar en elevados costos y requieren de complejos sistemas de control. Por su parte, el tratamiento de descargas Corona es fácil y rápido de aplicar, y puede llevarse a cabo a presión atmosférica (una ventaja comparado con otros tratamientos, como tratamiento de gas de plasma de baja presión) [7] además de no requerir ningún post-tratamiento debido a que no hay residuos ni impurezas comparado con tratamientos vía química [2], mientras que el empleo de sistemas de radiación UV suele ser de fácil aplicación.

3.1.1. TRATAMIENTO POR DESCARGA CORONA

Los polímeros de polipropileno, polietileno, poliestireno, policarbonato y ABS entre otros, presentan problemas de adherencia o de estética cuando son recubiertos metálicamente, debido a que sus superficies son químicamente inertes, no porosas y con una energía superficial baja. El tratamiento superficial de estos sustratos poliméricos puede mejorar la mojabilidad de los materiales aumentando la energía superficial del material y afectando positivamente las características adhesivas por la creación de sitios de enlace [17].

El tratamiento de superficies de diferentes polímeros usando una descarga eléctrica (Corona) en una atmósfera de aire, nitrógeno, helio o argón ha sido ampliamente usado a nivel industrial para obtener adhesión entre diferentes materiales [8,11]. La descarga Corona a presión atmosférica es una vía común para mejorar la mojabilidad de superficies, y por consecuencia presenta ciertas ventajas como ser de aplicación en seco, rápido, estéril y proceso localizado, sin modificar las propiedades del seno del material [10]. Éste método es parte de la familia del plasma frío [18]. El plasma es un

gas que contiene iones y electrones libres, y por lo tanto capaz de conducir corrientes eléctricas. En el plasma frío la temperatura de los electrones es mucho más alta que la de los iones. Puesto que los iones y las partículas sin carga no se calientan tanto como los electrones, a este plasma se le denomina “frío” o “no térmico” [19].

3.1.1.1. PRINCIPIO DEL TRATAMIENTO POR DESCARGA CORONA

La presencia de una descarga de alto voltaje en un espacio gaseoso (generalmente aire) provoca la formación de un campo de ionización. Es decir, que los electrones libres, que están siempre presentes en el aire, aceleran y ionizan el gas. Cuando la descarga eléctrica aplicada es muy fuerte, se efectúan colisiones a alta velocidad de electrones con moléculas de gas que no pierden el impulso y entonces la avalancha de electrones ocurre [17]. Cuando el polímero es colocado bajo el paso de la descarga, se provoca la ruptura de los enlaces moleculares y una deshidrogenación a nivel superficial [2]. Esto crea radicales libres muy reactivos que en presencia de oxígeno pueden reaccionar rápidamente para formar varios grupos químicos funcionales en la superficie del sustrato. Los grupos funcionales resultantes de esta reacción de oxidación incrementan la energía de superficie, favoreciendo la adherencia. Estos incluyen grupos: carbonilos ($-C=O-$), carboxilo ($HOOC-$), hidroperóxido ($HOO-$) e hidroxilo ($HO-$) [2,9,17,20]. Al introducir especies de oxígeno y nitrógeno en la superficie del polímero su estructura también se puede ver afectada por la formación de grupos cetona, amida y grupos nitrogenados [2,20], así como por un proceso de reticulación [20].

El proceso de reticulación puede ser inducido en materiales, normalmente termoplásticos, a través de la exposición a una fuente de radiación, tales como exposición a una fuente de haz electrones, radiación gamma o luz UV. Siendo dos de estas fuentes, empleadas en el tratamiento Optofísico.

La reticulación implica la formación de una red tridimensional formada por los enlaces que unen una cadena de polímero con otra para formar una unidad. Los tipos de enlaces pueden ser covalentes o enlaces iónicos. A causa de la reticulación las

moléculas adquieren mayor rigidez, ya que los movimientos de relajación se encuentran impedidos. Un ejemplo de reticulación es la vulcanización del caucho en presencia de átomos de azufre (Fig. 3.1).

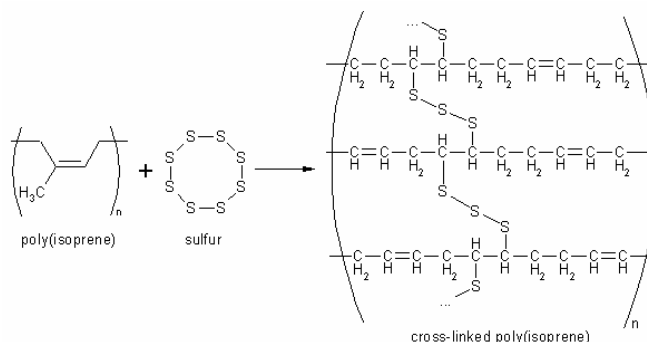


Fig. 3.1. Ejemplo de reticulación por la vulcanización de moléculas de caucho con átomos de azufre.

El emplear descargas corona se provoca el agrietamiento por ozono del polímero. Esto ocurre por la reacción entre los dobles enlaces y el ozono, que se produce cuando una molécula de gas reacciona con el doble enlace del alqueno, que al ser oxidados por el gas, forma alcoholes, aldehídos y cetonas o ácidos carboxílicos, esto de acuerdo con el mecanismo propuesto por Rudolf Criegee en 1953 (Fig. 3.2). En el particular caso del polibutadieno, cada unidad tiene en su estructura un doble enlace, de tal manera que cada unidad puede ser degradada por el ozono. A mayor concentración de este gas un mayor número de grietas puede ser generado, además de favorecerse el ataque en materiales que se encuentren bajo tensión (caso del polibutadieno reticulado). El proceso de agrietamiento producido por ozono es conocido como “Ozonólisis”.

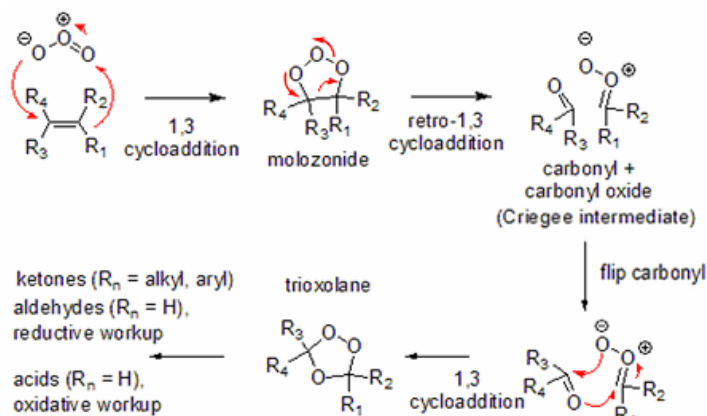


Fig. 3.2. Mecanismo de ozonólisis de un alqueno [21].

3.1.1.2. DIFERENTES SISTEMAS DE ELECTRODOS

Los electrodos que comúnmente se encuentran en las descargas Corona tienen diferentes tipos de configuración, a través de las cuales se puede realizar el tratamiento de gases o superficies. El sistema de electrodo “hilo-cilindro” (Fig. 3.3 (a)) se utiliza en la purificación de gases de escape. Este tiene la ventaja de permitir la purificación del gas en el mismo sentido en la que se conducen los gases de escape. La repartición aleatoria de descargas producidas entre el hilo y el cilindro permite que la purificación del gas sea en volumen. En el caso del sistema “hilo-plano” (Fig. 3.3 (b)) el tratamiento de la superficie se realiza de manera directa cubriendo las áreas deseadas conforme se cubre el paso del electrodo sobre la superficie. El sistema multipunta-plano ó punta-plano (Fig. 3.3 (c)), tiene la ventaja de poder controlar la repartición de descargas a lo largo de la corriente. Varias geometrías de repartición de electrodos son posibles; en forma de erizo, en alineación con forma de dientes de sierra o en cepillo. Algunos parámetros suplementarios deben ser considerados para este último tipo de sistema tales como: densidad de puntas, posicionamiento a lo largo de la corriente o el radio de curvatura.

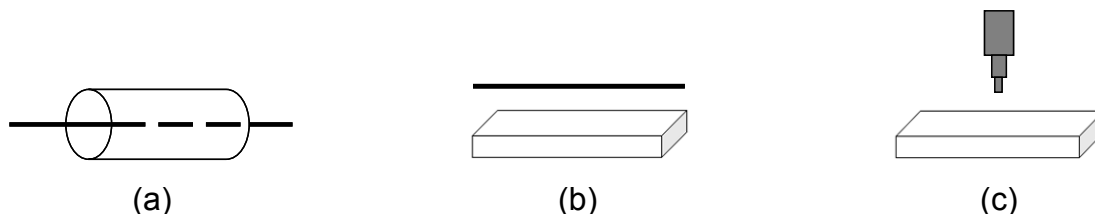


Fig. 3.3. Configuración de electrodos en la descarga Corona: (a) hilo-cilindro; (b) hilo-plano; (c) punta-plano [18].

3.1.1.3. EQUIPO DE DESCARGA CORONA

El sistema del equipo de descarga Corona está constituido de una alimentación eléctrica y de una estación de descarga. La alimentación eléctrica convierte la corriente eléctrica de servidor monofásico (50 Hz) en una corriente de baja frecuencia. La cual es enviada a la estación de descarga [3]. La estación de tratamiento aplica esta alta tensión a la superficie del material a través de un par de electrodos ubicados de forma paralela y separados por un espacio gaseoso que será ionizado después de aplicarse

la tensión de 20 kV (Fig. 3.4) [2,3,7]. Las descargas a la presión atmosférica se constituyen de una multitud de micro-descargas de 100 μm de diámetro que tratan localmente el material [3].

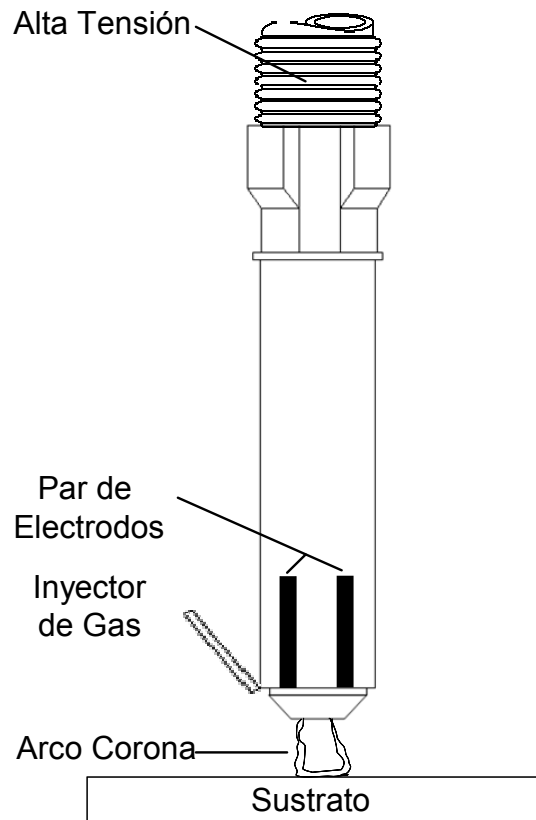


Fig. 3.4. Representación esquemática del equipo de descarga Corona [3].

3.1.1.4. DESCARGAS POSITIVAS Y NEGATIVAS [18]

La descarga Corona puede ser positiva o negativa. Esto es determinado por la polaridad del voltaje en el electrodo altamente curvado. Si el electrodo es positivo con respecto al electrodo plano, se dice que se tiene una Corona positiva, si es negativa la Corona es entonces negativa (Fig. 3.5). La física de ambos tipos de Corona es diferente y esta asimetría es el resultado de la gran diferencia en masa entre electrones e iones cargados positivamente, con solamente el electrón teniendo la capacidad de experimentar un grado significativo de ionizar la colisión inelástica a temperaturas y presiones comunes.

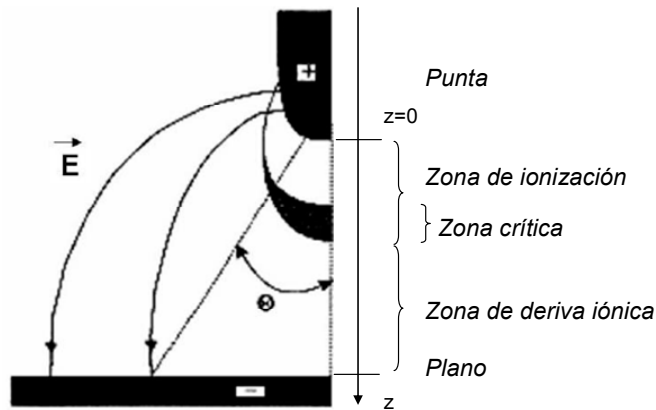


Fig. 3.5. Topografía de la descarga Corona “punta-plano” en régimen luminosidad.

El mecanismo de la descarga Corona se describe a continuación:

1. Una molécula o átomo es ionizado en una fuerte región del campo eléctrico, creando iones positivos y electrones libres.
2. El campo eléctrico después opera en estas partículas cargadas, separándolas, y previniendo su recombinación, además de acelerarlas, impartiendo a cada una de estas partículas energía cinética.
3. Como resultado de la energización de estos electrones (los cuales tienen una mucho mayor proporción de carga/masa y por lo tanto son acelerados a una mayor velocidad), adicionales pares electrón/ion positivo pueden ser creados por colisión con átomos neutrales. Estos experimentan entonces el mismo proceso de separación creando una avalancha de electrones.

3.1.1.5. DESCARGA CORONA CONTINUA O PULSADA [18]

La descarga Corona se dice que es continua o pulsada según el tipo de tensión aplicada en las terminales de los electrodos. Sin embargo, se puede tener en cuenta que cualquiera que sea el régimen de tensión aplicada (continua o por pulsos) la corriente de la descarga Corona puede ser impulsional.

3.1.1.6. CORRIENTE MEDIA CARACTERÍSTICA A TENSIÓN CONTINUA, EN CONFIGURACIÓN “PUNTA-PLANO” Y PRESIÓN ATMOSFÉRICA [18]

La corriente media característica en función de la tensión aplicada para la configuración “punta-plano” en un ambiente de aire sintético (80% de nitrógeno y 20% de oxígeno) a presión atmosférica y temperatura ambiente, se representa en la Figura 3.6, y a través de esta se describen las etapas del proceso Corona.

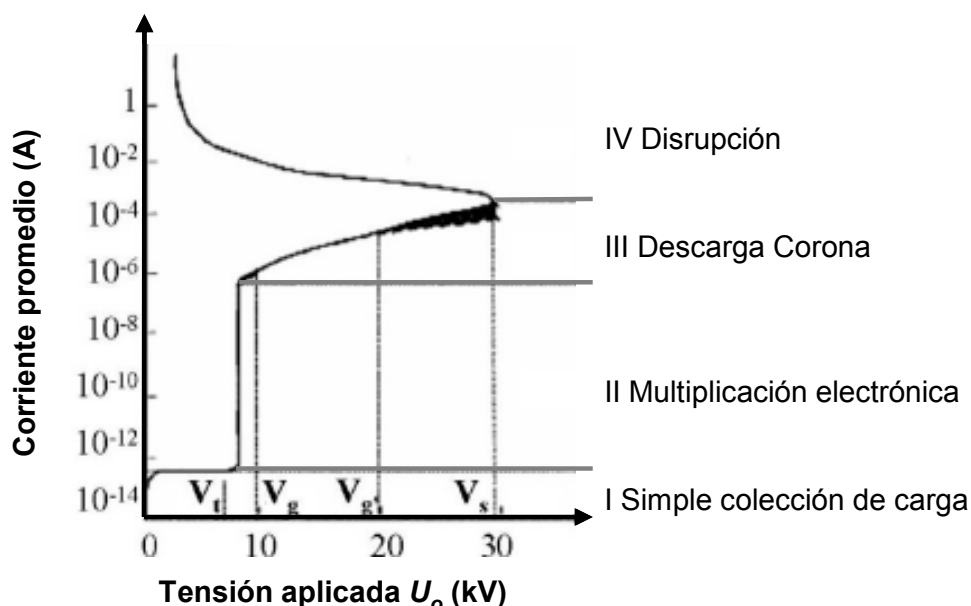


Fig. 3.6. Corriente media característica en función de la tensión de una descarga continua, en un arreglo “punta-plano” en aire a presión atmosférica, para una distancia inter-electrodos de 1 cm.

Etapa I. Corresponde a la *simple colección de carga*, no hay fenómeno luminoso y una corriente muy escasa es mantenida por fuentes externas de ionización. La descarga no es autónoma.

Etapa II. Umbral de la tensión V_t . Se desarrolla una multiplicación electrónica lo que implica un aumento importante de corriente, independientemente de la temperatura empleada.

Etapa III. Corresponde al dominio de la descarga Corona. En el rango de tensión de V_t y V_{si} corresponde a corrientes medias relativamente débiles (varías decenas de microamperes).

3.1.1.7. DIFERENTES RÉGIMENES DE LAS DESCARGAS CORONA [18]

Las características de la corriente media-tensión al realizar un acercamiento en la zona del régimen de la descarga Corona se muestran en la Figura 3.7. De la cual se pueden distinguir tres regímenes diferentes de funcionamiento de la descarga Corona:

1. La zona de autoestabilización de la descarga Corona aparece para tensiones inferiores a V_g . La descarga de corriente es pulsada y se dice que se encuentra en régimen <onset streamer> o inicio de la descarga instantánea.
2. La descarga Corona a corriente continua aparece para tensiones entre V_g y V_g' . En este caso la descarga se encuentra en régimen <glow> o luminosidad.
3. La descarga Corona a corriente pulsada aparece para tensiones superiores a V_g , de esta manera la descarga se encuentra en régimen <breakdown streamer> o descarga total.

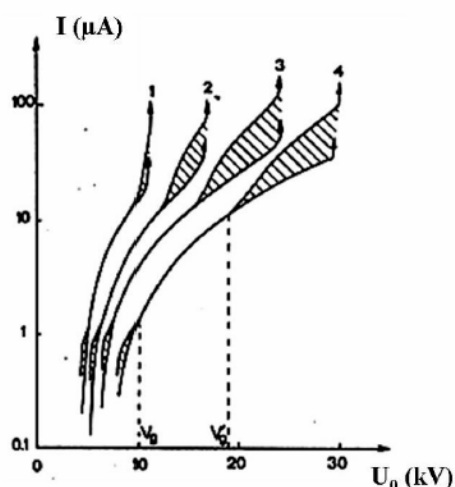


Fig. 3.7. Característica de la corriente media-tensión de la descarga Corona para 4 distancias inter-electrodos, entre 1 y 3 cm a presión atmosférica.

Para los dos regímenes donde la corriente es pulsada (inicio de la descarga y descarga neta), la corriente media es la suma de dos componentes: una asociada a la corriente de descarga (luminosidad) y la otra a la componente continua de impulsos de corriente que se superponen en régimen "luminosidad". La parte de corriente media debido a los impulsos de corriente es representada por las zonas tramadas, y la parte debida a la corriente del régimen "luminosidad" es representada por el trayecto continuo en la parte inferior de la zona tramada. A continuación se describen con más detalle las tres zonas antes mencionadas.

En la Figura 3.8 se muestra un gráfico de voltaje de Corona a corriente directa para un arreglo de electrodo punta-plano con 1 cm de radio en la punta y un intervalo de espaciamiento de $1\text{ cm} < d < 35\text{ cm}$, donde se muestran las etapas del proceso Corona.

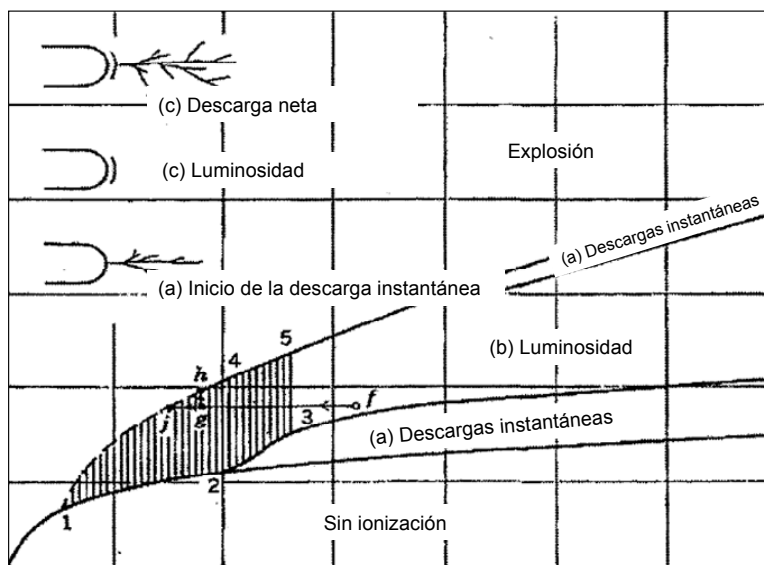


Fig. 3.8. Curvas umbral para varios modos de ánodo Corona y para la ruptura de explosión para un ánodo esférico de un radio de 1 cm. 1-2 Umbral de explosión; 2-3 Umbral de explosión o resplandor; 4-5 Transición resplandor-explosión [22].

3.1.2. TRATAMIENTO POR RADIACIÓN ULTRAVIOLETA (UV)

Foto-oxidación es la oxidación de una superficie del polímero en presencia de oxígeno u ozono que se facilita a través de energía radiante tal como luz ultravioleta. Este proceso, es frecuentemente el componente más importante en la degradación ambiental de polímeros. La foto-oxidación resulta en cambios químicos y una normal reducción del peso molecular del polímero. Por consecuencia el material suele ser más brillante, coincidiendo con una reducción de la fuerza de tensión, fuerza al impacto, elongación y rompimiento [20].

La exposición a la radiación UV puede inducir a cambios micro-estructurales, los cuales pueden llevar a la oxidación y degradación de materiales poliméricos. Para el caso del polímero de nuestro interés, la degradación foto-oxidativa en el ABS ocurre primariamente en el polibutadieno que puede provocar la degradación en la fase del acrilonitrilo-estireno (SAN).

Generalmente, la energía del fotón a longitudes de onda de 300 nm es de 4.14 eV, un valor que es mucho mayor que la energía de enlace (3.5 eV) de las cadenas de hidrógeno-carbono, lo cual es suficiente para romper muchos enlaces químicos en compuestos orgánicos [13].

Durante la exposición a la radiación UV ocurre la fotólisis del enlace metileno en la estructura del polibutadieno, produciendo un radical que puede sufrir diferentes caminos de reacción para producir más radicales, junto con especies oxigenadas tales como hidroperóxidos, cetonas y ésteres (Fig. 3.9). Esta funcionalización química, es la responsable en la mejora de la mojabilidad y por consiguiente en las propiedades de adherencia al realizar recubrimientos metálicos (Anexo 2). Después de la formación de radicales, puede ocurrir la reticulación del polibutadieno que reduce la resistencia al impacto del ABS hasta en un 70% [23].

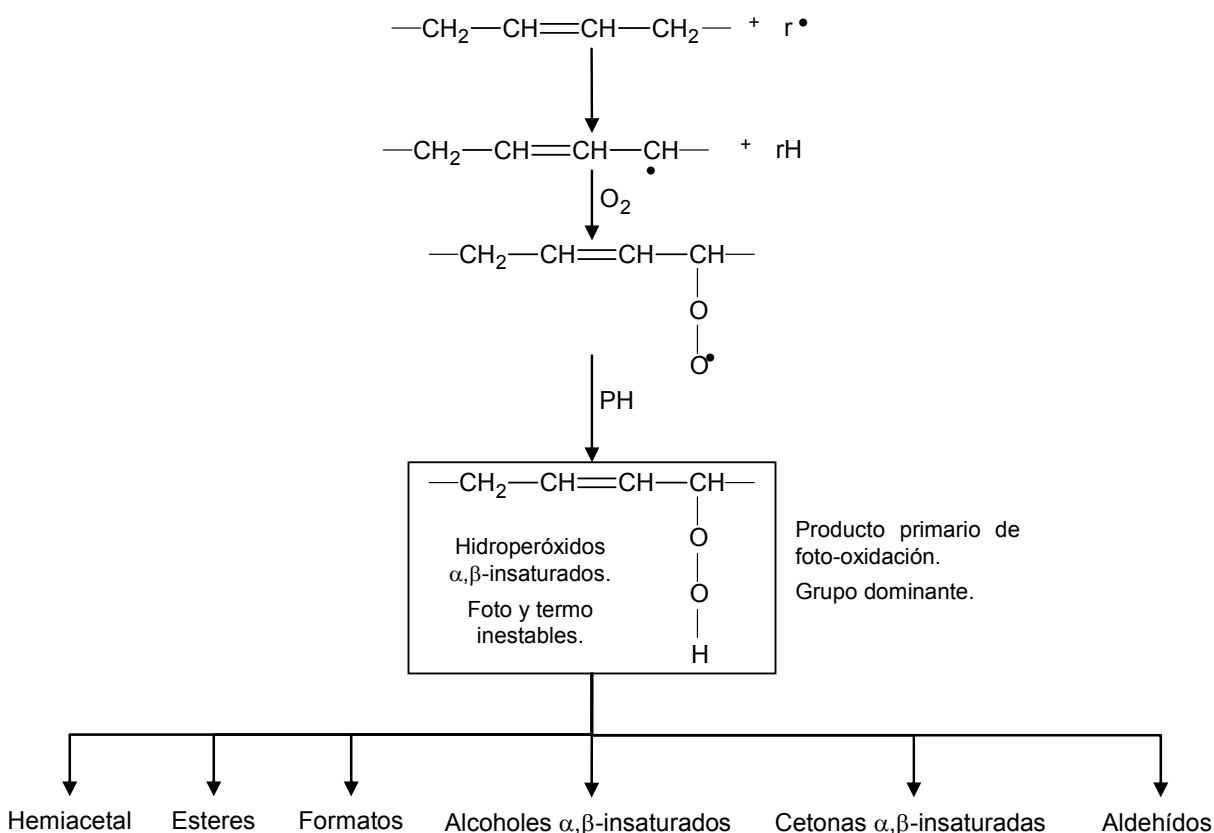


Fig. 3.9. Mecanismo de foto-oxidación del polibutadieno en su etapa principal [24].

El tratamiento superficial del polímero se ve influenciado por el tiempo de irradiación, así como la distancia existente entre el sustrato y el bulbo de la lámpara. La radiación UV emitida por una lámpara de alta energía resulta en la formación de oxígeno atómico. En vacío, el oxígeno atómico puede recombinar o reaccionar con otras moléculas de gas antes de alcanzar la superficie del polímero. El incremento de la densidad en superficie de especies oxigenadas tales como grupos carboxilo e hidroxilo, queda demostrado por el alto valor de la energía libre superficial que puede llegar a ser más pequeña incrementando la distancia entre el sustrato y la fuente UV [5].

La foto-oxidación de polímeros en el tratamiento superficial con radiación UV es mayor que si el tratamiento fuese realizado por descarga Corona. Las modificaciones producidas con UV se extienden dentro del seno del material por lo menos 5 micras, mientras que las producidas por el tratamiento Corona llegan a los 5 nm [9,25].

3.1.2.1. MECANISMO GENERAL DE FOTO-OXIDACIÓN DE POLÍMEROS

Pueden considerarse las siguientes etapas en la reacción de foto-oxidación, incluyendo cadenas de división, reticulación y reacciones oxidativas secundarias (Fig. 3.10):

1. Etapa inicial: Formación de radicales libres pueden ser formados por absorción de luz.
2. Etapa de propagación de cadenas: Los radicales libres reaccionan con oxígeno para producir radicales peróxido polímero ($\text{POO}\bullet$) y generar hidroperóxido polímero (POOH) y un nuevo radical alquilo polímero ($\text{P}\bullet$).
3. Etapa de división de cadenas: La formación de radical alcóxido polímero ($\text{PO}\bullet$) y de radicales hidroxilo ($\bullet\text{OH}$) pueden ser formados por fotólisis.
4. Etapa final: La reticulación es el resultado de la reacción de diferentes radicales libres entre ellos.

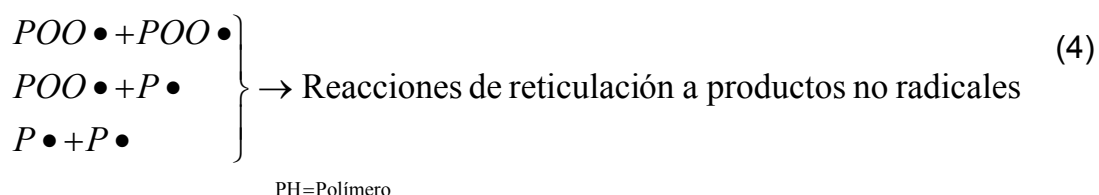
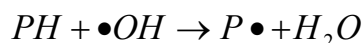
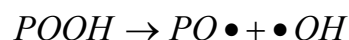


Fig. 3.10. Mecanismo general de foto-oxidación de polímeros [26].

A continuación se explica con más detalle los mecanismos de foto-oxidación del poliestireno, poli(acrilonitrilo-estireno), polibutadieno y del poli(acrilonitrilo, butadieno, estireno).

3.1.2.2. MECANISMOS DE FOTO-OXIDACIÓN DEL POLIESTIRENO (PS) Y DEL COPOLÍMERO DE ACRILONITRILO-ESTIRENO (SAN)

La importancia en la comprensión del mecanismo de foto-oxidación del poliestireno radica en que es el mayor constituyente de los polímeros de alto impacto y de los copolímeros de Acrilonitrilo-Estireno (SAN) o Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS). Sin embargo, la foto-oxidación del PS a longitudes de onda larga no reciben mucha atención debido al hecho de que el PS no absorbe a $\lambda \geq 300$ nm y la iniciación de la foto-oxidación debe resultar de la absorción de luz por impurezas cromóforas [27].

Está bien establecido que los primeros foto-productos de la foto-oxidación con irradiación UV son los grupos hidroperóxido. Posteriormente, muchos tipos de reacciones secundarias pueden generarse y que involucran procesos de fotólisis,

descomposición por transferencia de energía y descomposición intramolecular de los hidroperóxidos, y que llevan finalmente a la formación de compuestos con grupos carbonilo e hidroxilo. También son obtenidos cetonas aromáticas formadas por la descomposición de hidroperóxidos terciarios o por la oxidación de átomos de carbono secundarios en la estructura polimérica y así mismo, son obtenidas cetonas alifáticas. Algunos otros productos de la foto-oxidación son: agua, dióxido de carbono, benzaldehído, ácido benzoico, acetofenona, ácido fórmico, ácido acético, anhídrido benzoico, dibenzoilmetano y benceno [27]. En la Figura 3.11, se puede observar un mecanismo de foto-oxidación para el poliestireno con tratamiento de UV a longitudes de onda larga y corta.

El mecanismo de foto-oxidación del SAN es similar al del PS; la diferencia radica en la reacción observada de los hidroperóxidos estirénicos en la estrecha proximidad de las unidades de acrilonitrilo y de las subsecuentes reacciones de los ácidos formados con las funciones nitrilo. Mientras que la velocidad de formación de grupos carbonilo disminuye cuando el porcentaje de acrilonitrilo aumenta [27]. En la Figura 3.12, se muestra el mecanismo de foto-oxidación del copolímero de SAN y los productos de foto-oxidación.

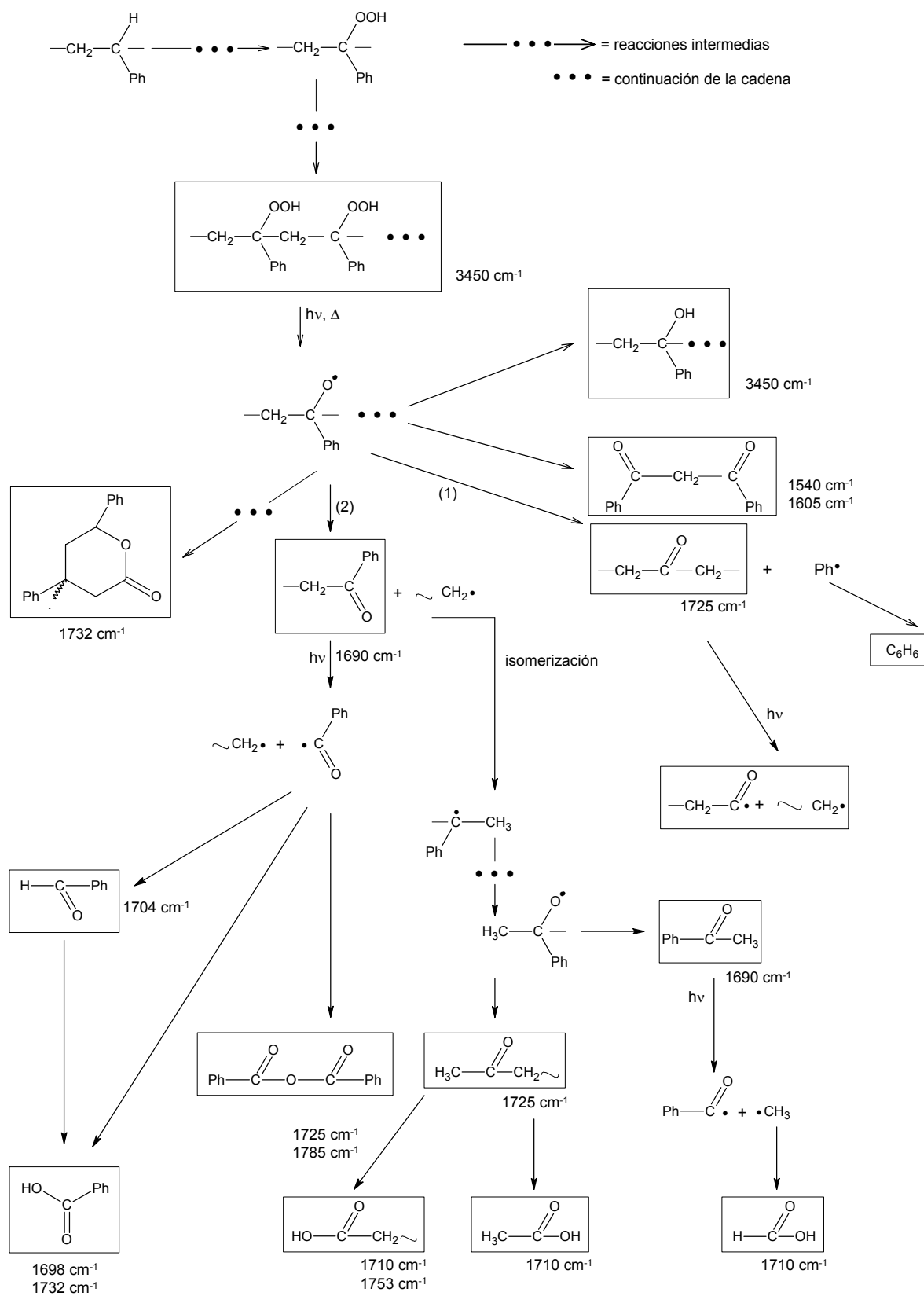


Fig. 3.11. Mecanismo de foto-oxidación del poliestireno [27].

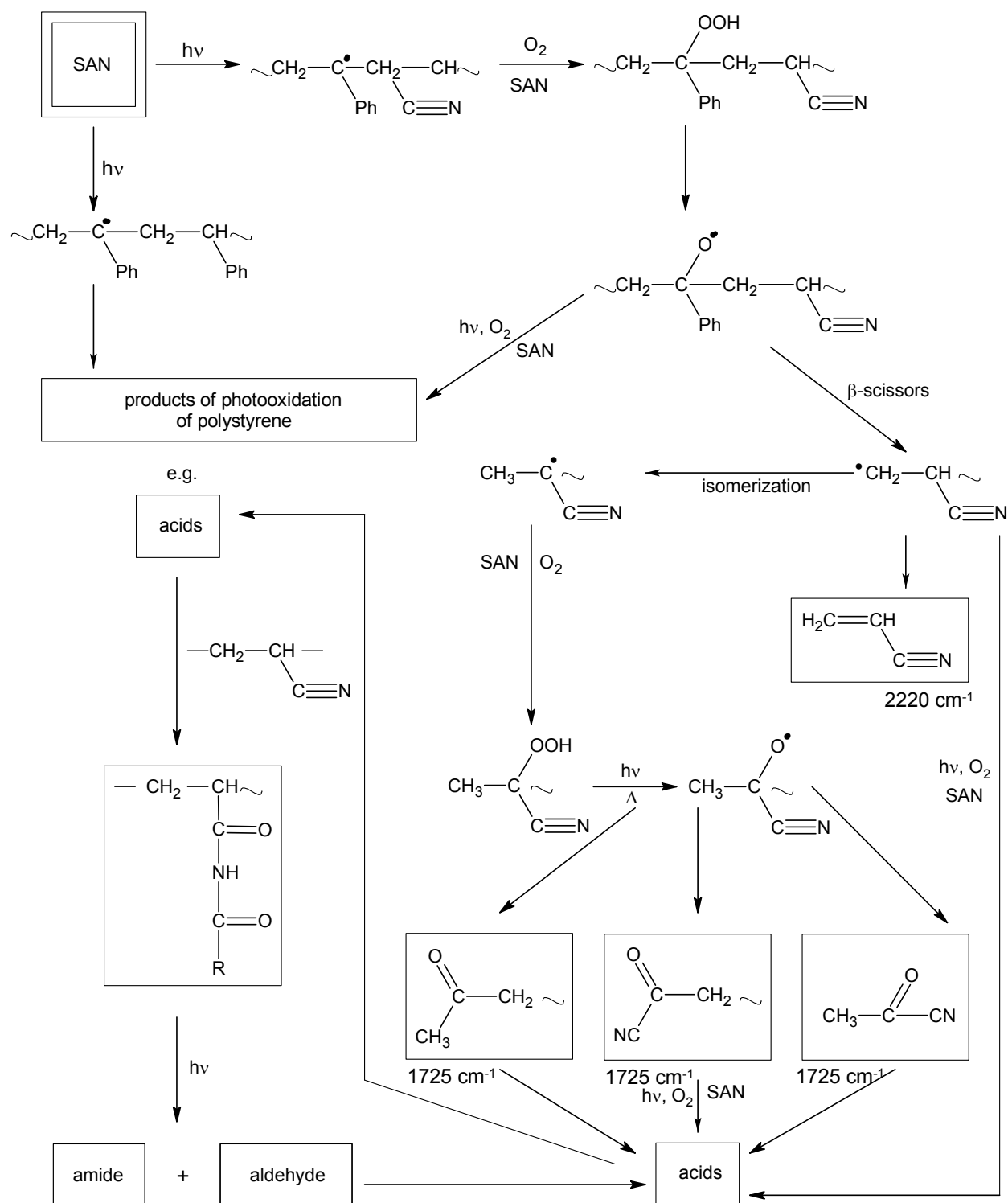


Fig. 3.12. Mecanismo de foto-oxidación del copolímero de Acrilonitrilo-Estireno [27].

3.1.2.3. MECANISMO DE FOTO-OXIDACIÓN DEL POLIBUTADIENO (BR)

El polibutadieno (BR) es un caucho sintético importante usado extensivamente en la fabricación de mezcla de polímeros, el más importante es el ABS (acrilonitrilo-butadieno-estireno). Desafortunadamente, el BR es muy sensible a degradación oxidativa cuando está expuesto al medio ambiente. Además, de presentar la reticulación de sus moléculas, provocando que la elasticidad desaparezca ya que éstas quedan rígidamente unidas entre sí; el material, ante un esfuerzo, apenas se deforma y, al superar un cierto límite de tensión, se rompe de modo frágil [28].

El proceso de foto-oxidación (Fig. 3.9) resulta inicialmente en la formación de hidroperóxidos durante la exposición a la radiación UV. La fotólisis de los hidroperóxidos formados lleva a la formación de carbonilos los cuales son posteriormente oxidados. La permeabilidad de oxígeno en las películas del BR disminuye durante la foto-oxidación producto de la reticulación de las primeras capas del polímero [29].

3.1.2.4. MECANISMO DE FOTO-OXIDACIÓN DEL ACRILONITRILO-BUTADIENO-ESTIRENO (ABS)

El ABS es una mezcla de polímeros en donde la fase de polibutadieno se encuentra dispersa en forma de pequeños nódulos en la matriz de SAN; considerándose esta fase elastomérica (BR), como el sitio de iniciación en la rápida degradación del ABS [24,27,29]. Ha sido sugerido, que la foto-oxidación del ABS lleva a la reticulación de la fase de polibutadieno y por consiguiente a la destrucción de sus propiedades elastoméricas. Esta reticulación ha sido postulada como resultado de las reacciones de los macro-radicales alcóxido con unidades de polibutadieno [27].

Al realizar el tratamiento superficial del ABS con radiación UV, la distribución de foto-productos en la superficie tiene una distribución heterogénea propiciada por la forma de distribución de BR [27]. Los foto-productos están localizados esencialmente en las capas superficiales mientras que el núcleo de la pieza no suele ser oxidada; mientras

que la intensa decoloración del ABS resulta ser una importante consecuencia de la foto-oxidación del sustrato. La foto-degradación del ABS resulta similar a las de los homopolímeros de BR y PS, presentando de igual manera como primeros foto-productos de oxidación los hidroperóxidos.

Contrario al efecto de foto-oxidación del homopolímero de polibutadieno, la concentración de foto-productos en ABS puede aumentar a mayores tiempos de exposición a la radiación UV. Por su parte, la foto-oxidación de la fase estirénica se ve inducida con la foto-oxidación del polibutadieno en ABS, esto debido a la presencia de los productos de foto-oxidación que permiten el inicio del proceso para el poliestireno. El proceso para el homopolímero de poliestireno requiere mayores tiempos de exposición para la obtención de productos de foto-oxidación [29]. En la Figura 3.13, se muestra el mecanismo de foto-oxidación de ABS.

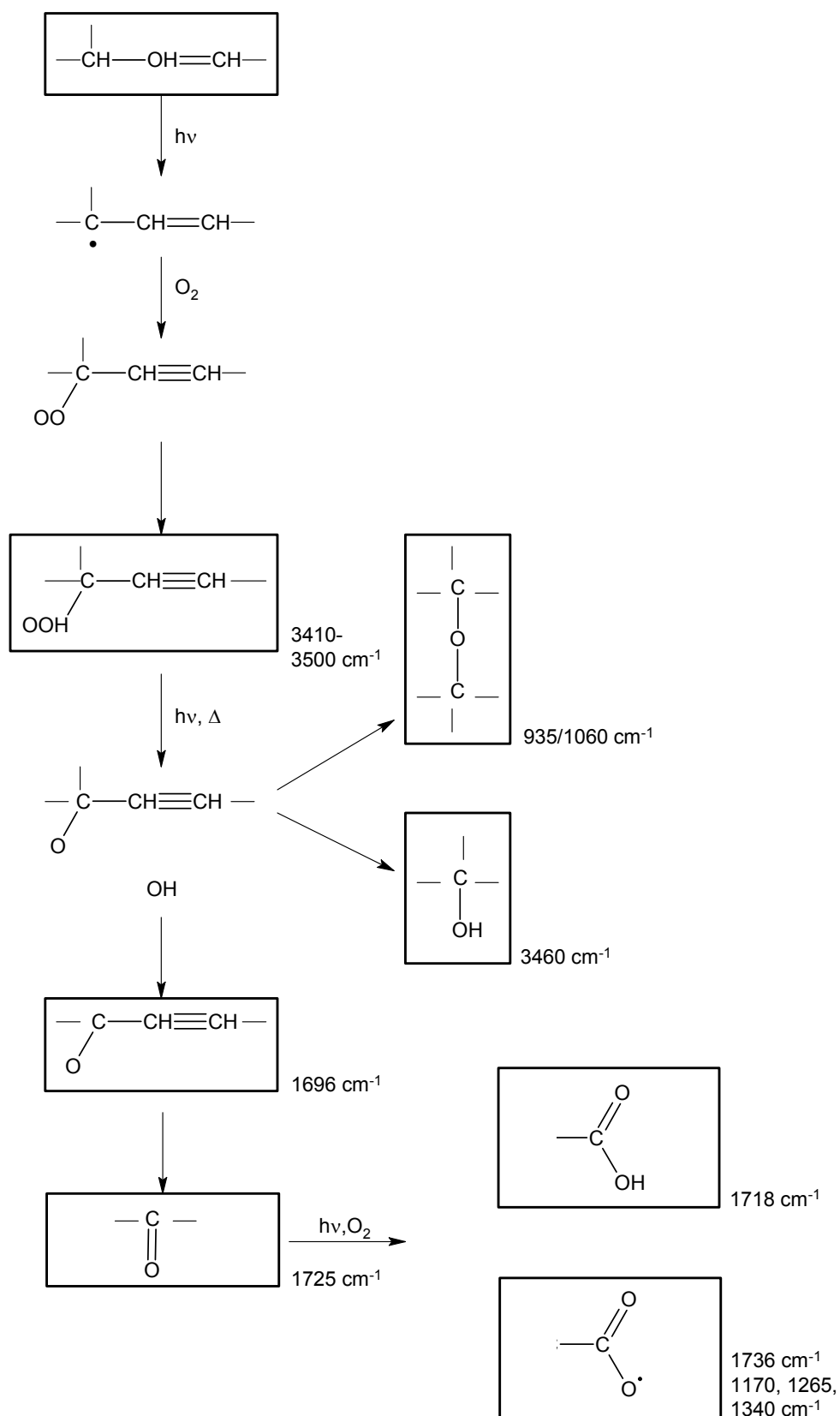


Fig. 3.13. Mecanismo de foto-oxidación del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno [27].

3.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.2.1. INTRODUCCIÓN

En la siguiente sección, se presenta el desarrollo experimental correspondiente al capítulo de tratamiento Optofísico. La caracterización del sustrato de ABS sin tratamiento, fue realizado con la técnica de espectroscopía infrarrojo (FT-IR), Difracción de Rayos X (XRD) y con la técnica de Cromatografía de Permeación en Gel (GPC). Se realizaron pruebas de ataque químico con mezcla cromo-sulfúrica (etching) para que estas sirvieran como referencias, dado que este es el procedimiento habitual empleado a nivel industrial en el acondicionamiento superficial del ABS como parte del proceso de metalizado Electroless. Para la aplicación del tratamiento propuesto, se empleó el método Corona y radiación UV. Una vez realizado los tratamientos de acuerdo al diseño experimental, se efectuó la caracterización morfológica y estructural con las técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Microscopía de Fuerza Atómica (AFM), Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM), Perfilometría Mecánica, Perfilometría Óptica por Interferencia, Perfilometría Láser, Espectroscopía de Infrarrojo (FT-IR), Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS o ESCA), Ángulo de Contacto, Radiometría de Fotoportadores y Medición de Potencial en Superficie. Así mismo, fueron realizadas pruebas de metalizado con la técnica Electroless y con la técnica de Depósito Químico Dinámico (DCP), en sustratos con pretratamiento superficial (Optofísico) para posteriormente realizarles el metalizado electrolítico. La caracterización de la adherencia de estos recubrimientos se realizó con las pruebas de Cross Cut Tape Test, Pull Off y Peel Off.

3.2.2. TRATAMIENTO OPTOFÍSICO

Como ya se mencionó anteriormente, el tratamiento Corona y la radiación ultravioleta son utilizados ampliamente en el tratamiento de superficies de polímeros. Estos modifican químicamente la superficie del sustrato, y en algunos casos pudiera darse algún tipo de modificación morfológica a nivel superficial. Sin embargo, de acuerdo con nuestra hipótesis, podemos suponer que la aplicación en alternancia de ambos

tratamientos permita modificar estructural y morfológicamente la superficie del sustrato de manera adecuada, para el posterior tratamiento de metalización por los procesos Electroless y DCP.

3.2.2.1. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

Primero se realizó el lavado de las muestras de ABS con jabón líquido neutro para eliminar residuos de grasa, posteriormente se limpiaron con alguno de estos alcoholes: isopropanol, metanol o etanol, los cuales se eligieron en función de su disponibilidad. Una vez limpia y seca, la muestra fue sometida al tratamiento Optofísico con la alternancia de descargas Corona y radiación UV.

La aplicación de las descargas Corona se realizó en tiempos globales de 12 ó 24 min, mientras que para la radiación UV fue de 30 min. Estos tiempos fueron aplicados parcialmente 1, 2, 6 ó 12 veces durante el experimento. El tiempo de elección del tratamiento Corona (12 ó 24 min) y los 30 min de UV se dividen entre el número de veces de aplicación (1, 2, 6 ó 12 veces), de esta manera se obtiene el tiempo parcial que se requiere para realizar el experimento. Por ejemplo, si se realiza un experimento de 12 min de Corona en alternancia con los 30 min de UV en 6 veces de aplicación, los tiempos serían distribuidos parcialmente de la siguiente manera: se aplicarían 2 min de Corona y después 5 min de UV, repitiendo este procedimiento otras 5 veces. De tal forma que al final del experimento independientemente del número de veces de aplicación, siempre se aplican de manera total 12 ó 24 min de descarga Corona ó 30 min de radiación UV.

En la Tabla 3.1, se ejemplifica la metodología experimental antes explicada para el tratamiento Optofísico. Donde se puede observar todas las combinaciones posibles que involucra la alternancia de ambos tratamientos, de acuerdo al número de veces de aplicación, así como el tiempo parcial que esto involucra.

Tabla 3.1. Metodología experimental seguida en el tratamiento Optofísico.

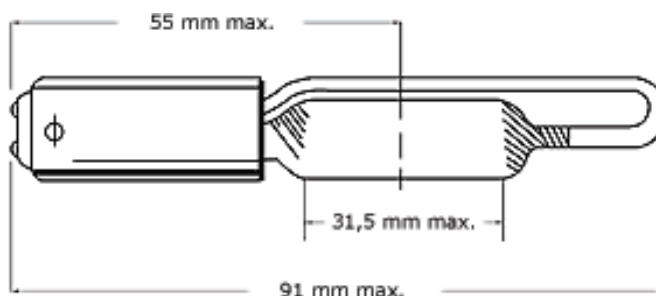
UV (min)	30						x 1	x 1
	15					x 2	x 2	
	5			x 6	x 6			
	2.5		x 12	x 12				
	0							
		0	1	2	4	6	12	24
		Corona (min)						

La elección de estos tiempos de tratamiento se realizó en consideración al máximo tiempo posible en caso de una aplicación industrial, además de considerar que son los tiempos a los cuales podríamos observar un cambio apreciable que nos permitiera analizar los resultados, antes de realizar una optimización de los mismos.

3.2.2.2. ARREGLO EXPERIMENTAL DEL TRATAMIENTO OPTOFÍSICO

Para la aplicación del método Corona se empleó un equipo *Corona JET* de la Compañía *DMG Systèmes de Traitement Corona*, con una corriente de aplicación de 1.6 A. La distancia entre el electro Corona y el sustrato fue de 0.5 cm.

Para la irradiación UV, se empleó una lámpara de vapor de mercurio de alta presión tipo *HPK 125* de la marca *Philips*, de una potencia de 125 W, en la Figura 3.14 se muestra el esquema de la lámpara y sus dimensiones. Proporciona una máxima energía a 365 nm, con una sustancial radiación a 435 nm, 313 nm, 253 nm y 404 nm (Fig. 3.15) [30].

**Fig. 3.14.** Esquema de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión HPK 125 W [30].

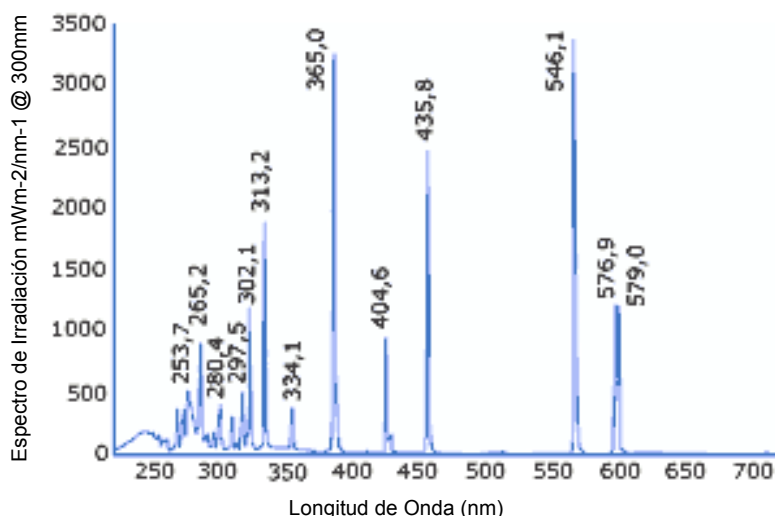


Fig. 3.15. Espectro de irradiación de la lámpara de vapor de mercurio de alta presión HPK 125 W [30].

Este tipo de lámpara alcanza altas temperaturas y el ABS puede llegar al punto de quemarse. Para evitar una situación de este tipo, se determinó la distancia óptima que debe haber entre la lámpara y el sustrato para que el material no sufra degradación por el incremento de la temperatura con respecto al tiempo de exposición. Para ello se colocaron 3 muestras de ABS bajo la lámpara a 3 diferentes distancias: 2, 4 y 5 cm. Esto se realizó por un periodo de 60 min, haciendo mediciones de temperatura cada 10 min.

En la Figura 3.16 se muestra un gráfico de la evaluación antes mencionada, donde se observa que a la mayor distancia propuesta (5 cm) se tiene el menor aumento de temperatura del sustrato en el lapso de 60 min de tratamiento, a los 4 cm es ligeramente mayor y a los 2 cm se tiene un considerable incremento de temperatura en comparación de las otras dos distancias. El ABS a temperaturas a partir de 40°C en vía seca puede comenzar a degradarse por lo que se decidió realizar la experimentación manejando una distancia de 5 cm, evitando un posible daño del material. Sin embargo, la distancia óptima determinada se encuentra en función de las características de la lámpara empleada, de realizarse su cambio se requeriría determinar nuevamente la distancia necesaria para no afectar el ABS.

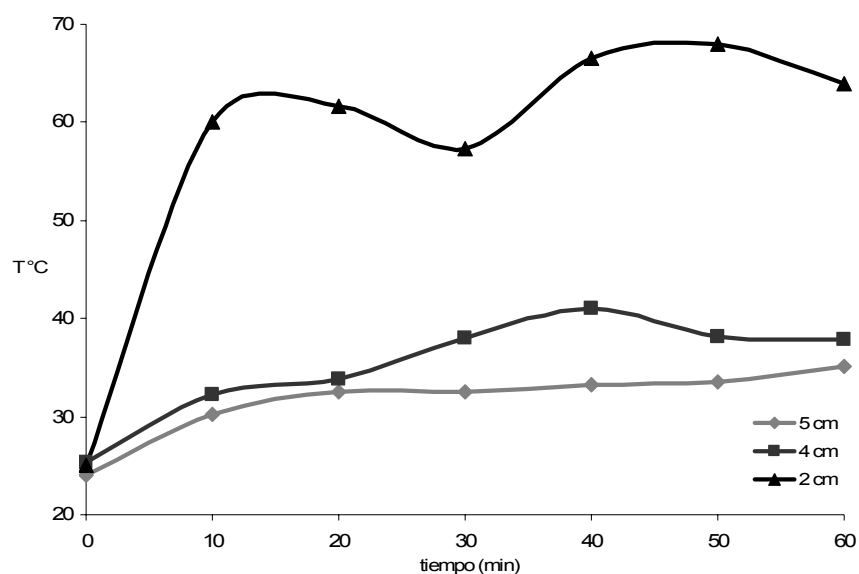


Fig. 3.16. Gráfico de Temperatura vs. tiempo de la evaluación realizada a sustratos de ABS a 3 distancias: 5, 4 y 2 cm.

Durante la experimentación siempre se comenzó con la aplicación de la descarga Corona y posteriormente el tratamiento con radiación UV. Los tiempos empleados se mencionan en la sección anterior. En la Figura 3.17, se puede observar una representación esquemática del arreglo experimental empleado.

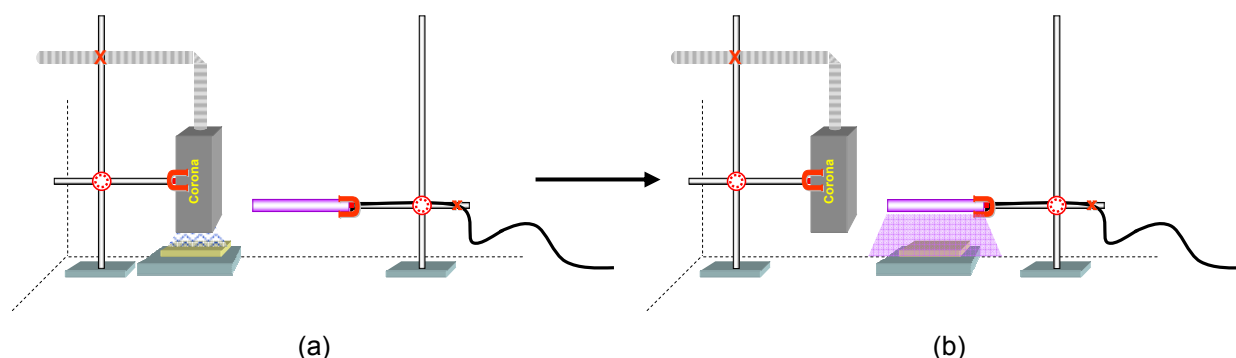


Fig. 3.17. Representación esquemática del arreglo experimental del tratamiento Optofísico sobre sustratos de ABS: (a) aplicación del método Corona; (b) aplicación del tratamiento UV.

La aplicación de la descarga Corona se realizó de manera manual o el sustrato era fijado a una plataforma que permitía realizar el movimiento a través de ambos equipos manteniendo siempre constante la distancia entre el electrodo y la lámpara UV.

3.2.3. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE

La caracterización química se realizó con las siguientes técnicas: Ángulo de Contacto con un equipo *Digidrop GBX* marca *Scientific Instruments*; Espectroscopía Infrarroja (FT-IR) por reflexión, en un espectrómetro *Spectrum One* marca *Perkin Elmer*; Espectroscopía de Fotoelectrones de Rayos X (XPS o ESCA), en un espectrómetro *VG Scientific 220 i* con una fuente monocromática de rayos X de Al K α y se empleó el factor de Sensibilidad de Scofield.

3.2.4. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

La caracterización morfológica de los sustratos con los diferentes métodos de tratamiento se realizó utilizando las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), con un microscopio marca *JEOL* modelo *JSM-5400LV* y un equipo *Philips XL 20* equipado de una sonda de rayos X de tipo EDAX, para ambos casos se aplicaron 20 KV y las imágenes se obtuvieron a 5000X; Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM), en un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV* con una configuración interna para el caso de AFAM.

3.2.5. CARACTERIZACIÓN PERFILOMÉTRICA

Se emplearon 3 técnicas perfilométricas para medir la rugosidad de las superficies. Para ello se empleó la técnica de Perfilometría Mecánica con un perfilómetro marca *Veeco*, modelo *Dektak[®] 6M*; la Perfilometría Óptica por interferencia con un interferómetro marca *Wyko*; la Perfilometría Láser con un perfilómetro *AltiSurf[®] 500* de la compañía *ALTIMET SAS Surface Metrology*; y finalmente, la Perfilometría a partir de la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) empleando un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV*.

3.2.6. METALIZADO DE LAS PIEZAS

El premetalizado de las piezas con tratamiento Optofísico se realizó con las siguientes técnicas: Electroless partiendo de la etapa de activación con paladio, realizando el depósito metálico con Ni y Cu; Depósito Químico Dinámico (DCP), aplicando 100 y 200 Jets de NiB (Capítulo 1, Sección 1.4). En algunos casos se realizaron depósitos electrolíticos Cu/Ni/Cr y en otros únicamente de Cu a través de un baño ácido aplicando una densidad de corriente de 0.5 A/cm^2 , empleando un Potenciostato/Galvanostato/ ZRA, marca *Gamry*, modelo *Referente 600*.

3.2.7. CARACTERIZACIÓN DE ADHERENCIA EN LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización de adherencia de los recubrimientos se realizó utilizando las siguientes pruebas: Cinta de Corte Cruzado (Cross Cut Tape Test) de acuerdo con la norma ASTM del método D-3359, con un kit fabricado por *Precision Gage & Tool Co*; Pull Off de acuerdo con la norma ASTM del método D4541-02 con un equipo portátil de la marca *Elcometer*[®]; Cinta de Corte Cruzado de acuerdo con la norma ISO 2409 a 5.5 N/cm; Peel Off de acuerdo con las normas ASTM B533 (procedimiento A) realizadas a un ángulo de 90°, con una velocidad de pelado de 25 mm/min, ésta caracterización se realizó en sustratos de ABS con tratamiento Optofísico con recubrimientos de NiB obtenidos con la técnica de DCP y un depósito de Cu ácido de 30 micras de espesor, esperando al menos 3 días después del depósito para realizar la caracterización.

3.2.8. MEDICIÓN DE CARGAS EN SUPERFICIE

La medición de cargas en superficie se realizó con la técnica de Medición de Potencial en Superficie, con un equipo fabricado en el laboratorio LAPLACE de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse bajo la dirección del Dr. Juan Martínez Vega. También fue empleada la técnica de Radiometría de Fotoportadores, cuya fuente de excitación es un láser semiconductor *COHERENT*[™] modelo *COM-PASS 415* con una longitud de onda de 532nm y una potencia máxima de 300mW, con un modulador acusto-óptico (AOM) *ISOMET* modelo *1205C-2*, de PbMoO_4 y para la detección de radiación infrarroja de Radiometría de Fotoportadores (0.8-1.75 μm) fue empleado un detector (*PDA400*) de *Thorlabs*[™] a base de In-GaAs.

3.3. RESULTADOS

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la experimentación correspondiente al tratamiento Optofísico. En la primera parte se realiza el análisis y discusión de la caracterización morfológica para posteriormente analizar los resultados de la parte química; posteriormente se evalúan los resultados de la modificación superficial del sustrato en función de los recubrimientos metálicos realizados sobre los mismos y de la adherencia de estos.

3.3.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA SUPERFICIE

Las propiedades de los polímeros son frecuentemente modificadas con el fin de hacerlos aptos para ciertos requerimientos particulares como la metalización. Tal es el caso del método Corona y la radiación UV, estos modifican químicamente la superficie del ABS por la formación de grupos polares lo que representa un factor de influencia en el correcto crecimiento de una película metálica, y de su adherencia al sustrato.

Para analizar los cambios químicos que sufre la superficie del sustrato después de aplicado el tratamiento Optofísico, se realizó la caracterización de los mismos a través de las siguientes técnicas: ángulo de contacto, espectroscopía infrarroja y espectroscopía de foto-electrones de rayos X.

Para que los resultados de la caracterización representen la influencia del tratamiento es importante que la caracterización química se realice inmediatamente después de realizado los tratamientos y que se conserven las muestras en recipientes cerrados en un ambiente seco. Esto debido a la alta reactividad de la superficie ya que la oxidación se ve afectada con respecto al tiempo. Así que el análisis puede presentar diferentes resultados en función del tiempo.

3.3.1.1. ÁNGULO DE CONTACTO

Se realizó la caracterización de la superficie del ABS con la técnica de ángulo de contacto después de aplicados los tratamientos propuestos en la experimentación. Esto con el fin de evaluar la influencia de los cambios químicos y estructurales

(presencia de grupos polares) en la mojabilidad de las superficies (factor crucial para la aplicación de la técnica DCP).

Las mediciones de ángulo de contacto se realizaron con una gota de agua desmineralizada en las superficies de las placas de ABS con diferentes características superficiales: sin tratamiento, tratamiento Optofísico y ataque con mezcla sulfo-crómica. Al emplear una gota de agua destilada se deduce el carácter hidrofóbico o hidrofílico de la superficie analizada, un ángulo grande representa una baja energía de superficie, mientras que un ángulo pequeño significa una elevada energía de superficie.

En la Tabla 3.2, se muestra la tabla de resultados de las mediciones de ángulo de contacto y las respectivas imágenes de las gotas al momento de la medición. En donde se puede observar que la superficie del ABS sin tratamiento muestra una superficie con una pobre mojabilidad al presentar un ángulo de contacto de 78.17° . Por su parte, el ángulo de contacto evaluado en sustratos de ABS con tratamiento sulfo-crómico, fue de 113° (10 min) y 119.8° (15 min).

Se esperaba que con la aplicación de los tratamientos Optofísico, Corona, UV y ataque químico la hidrofiliidad aumentara. Sin embargo, al realizar el tratamiento con radiación UV el valor del ángulo aumento (84.39°), contrario a lo esperado puesto que se esperaba que por la foto-oxidación del polímero y la correspondiente generación de especies polares hubiera una reducción en el valor del Ángulo. Por otro lado, dentro de este proceso foto-oxidativo también existen reacciones de reticulación a lo cual se atribuye este incremento en el ángulo de contacto, debido a que las moléculas de la fase elastomérica (polibutadieno) quedan rígidamente unidas entre sí, además de que los productos de foto-oxidación se recombinan sin dar radicales como productos, y aun cuando la temperatura de la lámpara no rebasó los 35°C (Fig. 3.16) este es un factor que puede acelerar el proceso de reticulación.

En el caso del tratamiento con el método Corona sucede lo contrario al efecto de la radiación UV en el ángulo de contacto, el valor disminuye en un 68.33% con respecto a la referencia (24.76°). La oxidación por método Corona se efectúa a una profundidad

de algunos nanometros y aunque puede presentar reacciones de reticulación son mínimas en comparación con las que se generan con el tratamiento UV, así que los grupos polares y radicales formados en superficie influyeron en el resultado obtenido.

En la Tabla 3.2, se puede observar que el ángulo de contacto para sustratos con tratamiento Optofísico (alternancias de Corona y UV), disminuye en función del número de veces que se haya aplicado el tratamiento (1, 2, 6 ó 12 veces) con tiempos globales de 12 ó 24 min para el Corona y 30 min de UV. El ángulo disminuye con el tratamiento Corona, pero al exponer la pieza a radiación UV el valor aumenta por lo explicado anteriormente, haciendo de esto un proceso repetitivo, pero entre mayor es el número de aplicaciones y por consiguiente menores los tiempos en cada aplicación, el ángulo de contacto es menor.

Tabla 3.2. Valores de ángulo de contacto promedio (θ) medidos en superficies de ABS con diferentes tratamientos.

	Superficie de ABS	θ	Imágenes
(a)	Sin tratamiento	78.17	
(b)	UV total (30')	84.39	
(c)	Corona total (12')	24.76	
(d)	Optofísico (12-30)*1 vez	73.08	
(e)	Optofísico (6'-15')*2 veces	76.56	
(f)	Optofísico (2'-5')*6 veces	44.34	
(g)	Optofísico (2'-2.5')*12 veces	36.80	
(h)	Etching (10')	113.00	
(i)	Etching (15')	119.80	

En la Figura 3.18, se muestra el seguimiento de los valores de ángulo de contacto medidos en cada aplicación del tratamiento Optofísico correspondiente al diseño experimental de (12-30) / 6 veces, con un valor promedio de 38.70°.

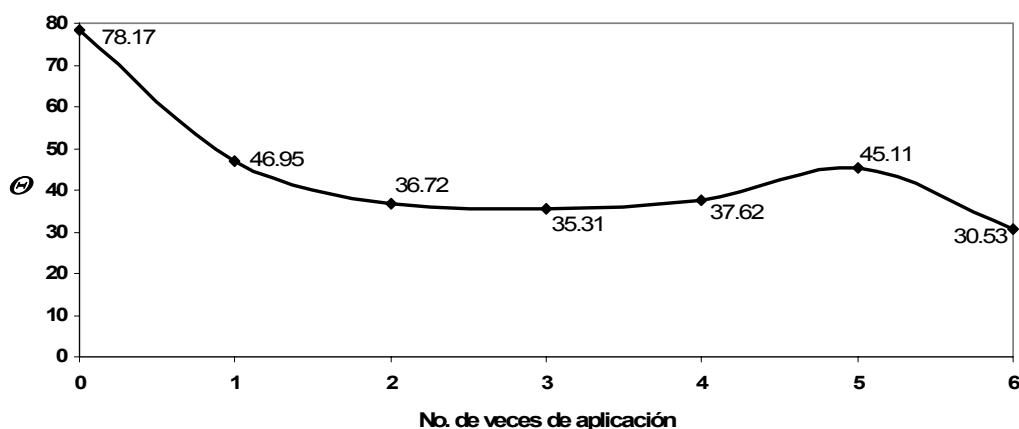


Fig. 3.18. Comportamiento del ángulo de contacto en un sustrato con tratamiento Optofísico (12-30) en un tratamiento de 6 veces de aplicación.

3.3.1.1.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE ÁNGULO DE CONTACTO

Los resultados de mojabilidad indican que el tratamiento UV por si solo aumenta el ángulo de contacto un 8% con respecto al ABS sin tratamiento y que con el tratamiento Corona solo, este ángulo disminuye un 68% con respecto a la referencia. De manera general, el tratamiento en alternancia (Optofísico) conduce a un ángulo de contacto medio de alrededor de 40°.

Con la técnica de ángulo de contacto solo se realizó la evaluación de la mojabilidad de los sustratos por lo que para identificar los grupos funcionales creados por los tratamientos UV, Corona y Optofísico, se realizó la caracterización de las superficies con la técnica de espectroscopía infrarroja (FT-IR) cuyos resultados se presentan en la siguiente sección.

3.3.1.2. ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

En la Figura 3.19, se muestran los espectros en infrarrojo de tres sustratos de ABS: sin tratamiento, con tratamiento UV (30 min) y método Corona (12 min). En los tres espectros que se presentan se pueden observar las bandas características del ABS correspondientes a las señales que presentan los monómeros que constituyen el polímero: en los 2240 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} y 1070 cm^{-1} se muestran las bandas correspondientes a la vibración de los grupos nitrilo ($\text{C}\equiv\text{N}$) presentes en el poliácronitrilo; en los 1600 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 760 cm^{-1} y 700 cm^{-1} se

presentan las bandas características de los modos vibracionales en el anillo de benceno monosustituido pertenecientes al poliestireno. Cada molécula de polibutadieno, contiene una cierta proporción de tres isómeros distintos denominados: cis, trans y vinilo; la formación de cada uno depende de las condiciones de reacción y sobre todo del tipo de catalizador empleado al momento de realizar la polimerización. Por esta razón se observa una banda en los 912 cm^{-1} correspondiente a la vibración de los grupos vinilos asociados a la estructura del polibutadieno 1-2, mientras que en los 970 cm^{-1} se observa la banda perteneciente a la deformación de los grupos *CH* en *trans* - $RHC = CHR'$ presentes en el polibutadieno 1-4. De los 2800 cm^{-1} a los 3000 cm^{-1} , corresponde a vibración de los enlaces C-H y CH_2 presentes en el polibutadieno en su forma cis y trans.

Sin embargo en el espectro del sustrato de ABS con tratamiento UV (Fig. 3.19 (b)) se presenta otras dos bandas importantes: en los 1725 cm^{-1} atribuida a la vibración de grupos carbonilo (C=O) el cual puede asociarse a la presencia de anhídrido benzoico y cetonas; en los 3448 cm^{-1} asociada a la vibración de los grupos carboxilo (COOH); aún cuando la banda presente en los 1600 cm^{-1} se atribuye a el estireno, esta también puede adjudicarse a la presencia de dibenzoilmetano producto de la foto-oxidación del poliestireno. La aparición de estas bandas se atribuye a la foto-oxidación de la superficie tal como se explico en la Sección 3.1.2. Por otra parte, el espectro obtenido del ABS con el método Corona (Fig. 3.19 (c)) presentan estas bandas pero con una señal muy débil. Debemos recordar que el efecto del tratamiento UV en la superficie del material se efectúa con algunas micras de profundidad, mientras que con el método Corona se realiza en algunos nanometros, es por eso que la señal resulta casi imperceptible ya que esta técnica tiene una profundidad de análisis en el rango de las micras.

Un comportamiento similar fue observado para los sustratos con tratamiento Optofísico con diferente número de veces de aplicación pero los mismos tiempos globales de tratamiento: 12 min de Corona y 30 min de UV (Fig. 3.20). Presentan las señales en el infrarrojo típicas del ABS y así mismo, las correspondientes a los productos de oxidación de los grupos carbonilo y carboxilo (1725 cm^{-1} y 3448 cm^{-1}) pero con señales menos intensas.

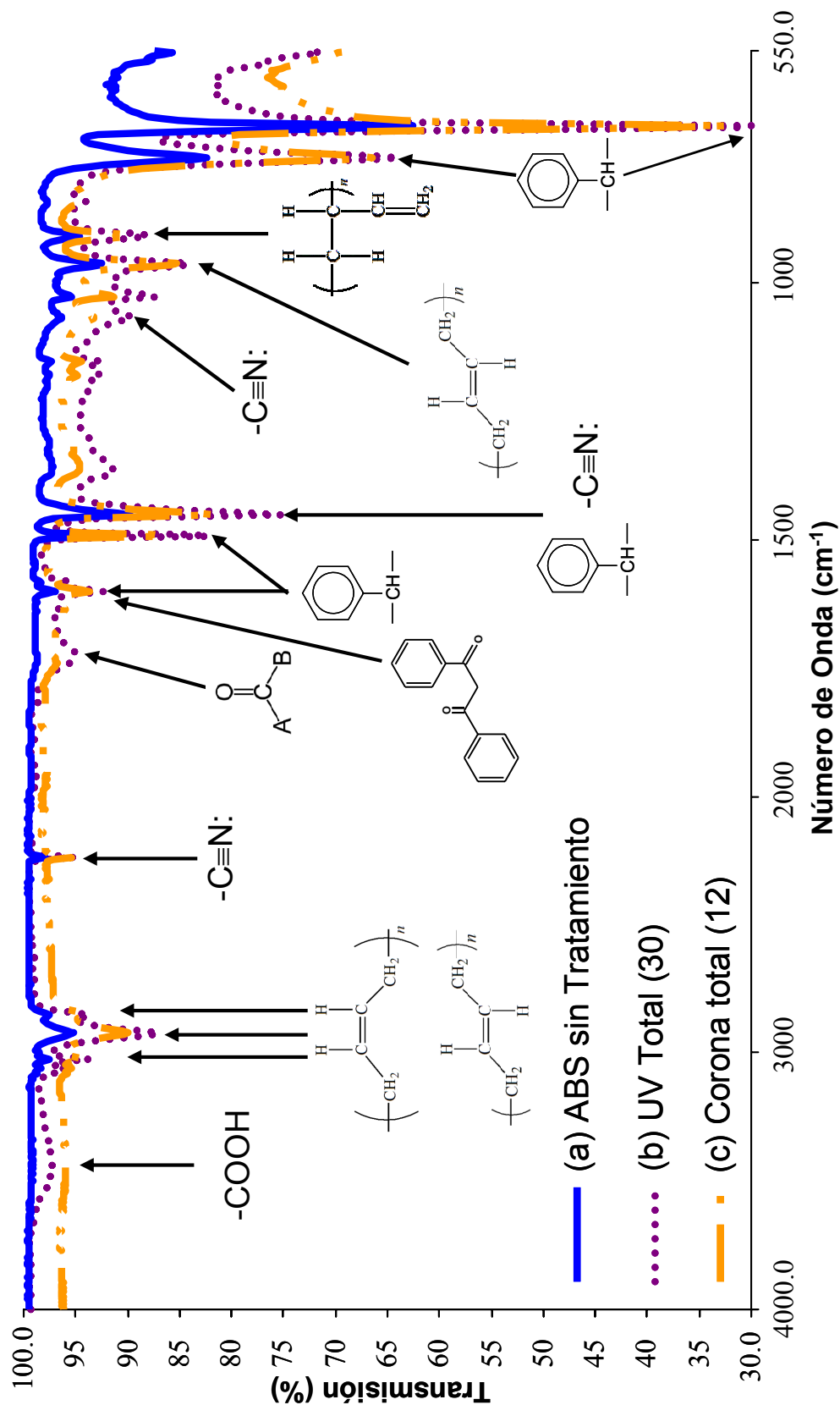


Fig. 3.19. Espectros en el infrarrojo de sustratos de ABS: (a) sin tratamiento; (b) radiación UV ($t=30$ min); (c) descarga Corona ($t=12$ min).

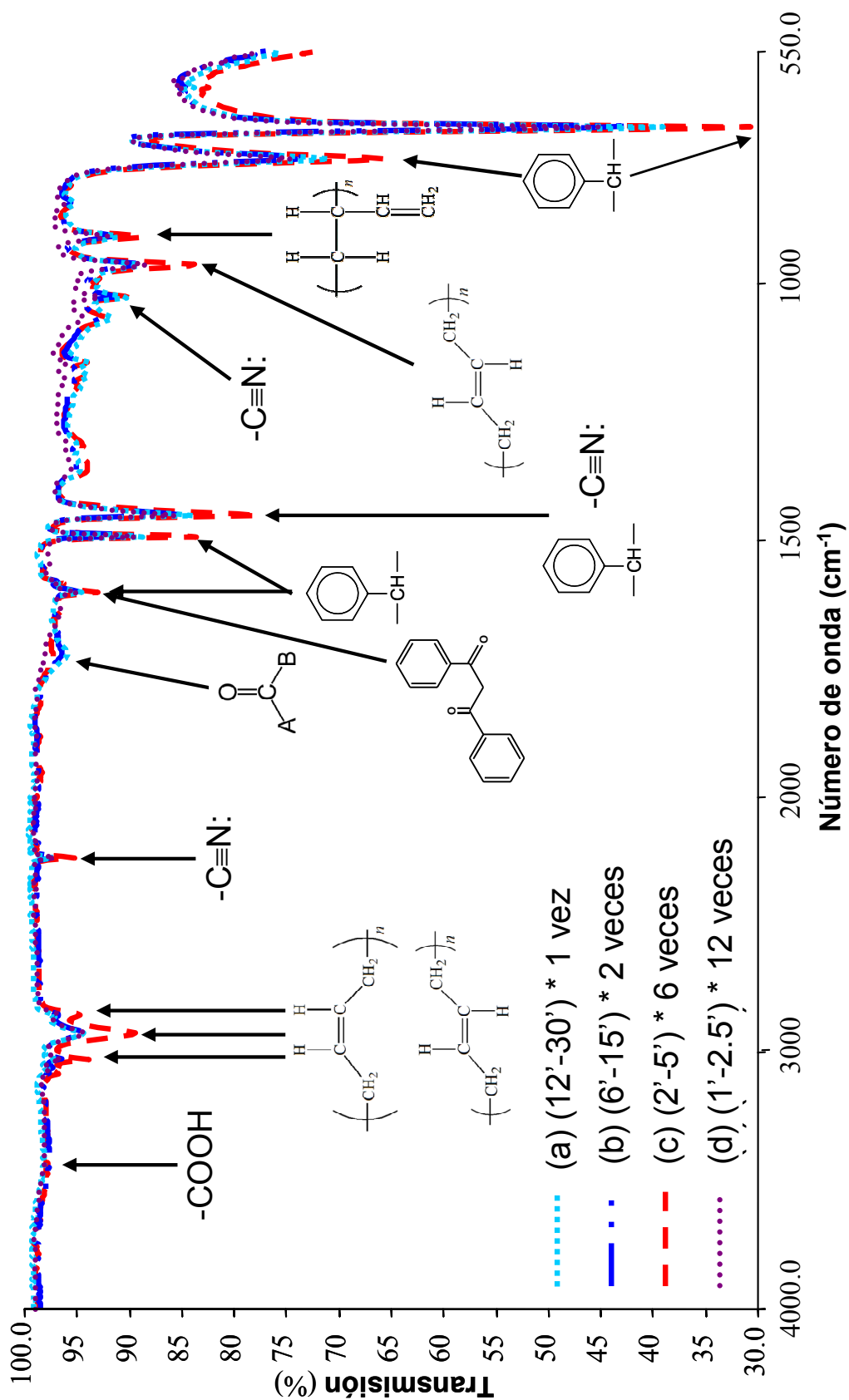


Fig. 3.20. Espectros en el infrarrojo de sustratos de ABS con tratamiento Optofísico: (a) (12'-30')*1 vez; (b) (6'-15')*2 veces; (c) (2'-5')*6 veces; (d) (1'-2.5')*12 veces.

3.3.1.2.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA INFRARROJA (FT-IR)

El efecto producido por la descarga Corona, radiación UV y la alternancia de ambos (tratamiento Optofísico) modifica las funciones químicas en superficie debido a la creación de grupos polares de tipo carbonilo y carboxilo. Sin embargo, resulta importante poder identificar a que tipo de compuestos están asociados estos grupos funcionales así como el porcentaje de oxígeno presente en la superficie, con el fin de determinar cuantitativamente la oxidación. Para esto se realizó la caracterización de las superficies con la técnica de espectroscopía de foto-electrones de rayos X (XPS) que a continuación se presenta.

3.3.1.3. ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

La técnica de FT-IR permitió la identificación de los principales grupos funcionales de los productos de la foto-oxidación (carbonilos y carboxilos). Para poder cuantificar el porcentaje de oxidación se realizó la caracterización con la técnica de XPS, de tal manera que se permita concluir que se tienen mecanismos de foto-oxidación como los propuestos en la literatura (Sección 3.1.2.) [24,27,29]. A través de esta técnica se realizó el análisis químico superficial de los sustratos de ABS: en el estado natural, con tratamiento Corona y UV: para esta técnica no se realizó la caracterización del sustrato con tratamiento Optofísico. Sin embargo, de acuerdo con los resultados de FT-IR (Sección 3.3.1.2) los productos de foto-oxidación para los diferentes tratamientos (UV, Corona y Optofísico) son los mismos, así que los resultados de XPS realizados pueden considerarse que serían los mismos para el tratamiento Optofísico.

De las tres diferentes muestras se obtienen espectros generales, de los cuales se concluye que los sustratos tienen oxígeno, nitrógeno y carbono. A manera de ejemplo se muestra en espectro general de muestra de ABS sin tratamiento en la Figura 3.21. Del área bajo la curva es que se obtienen las composiciones químicas del espécimen de acuerdo a la respectiva identificación de las energías de enlace asociándolas a grupos funcionales.

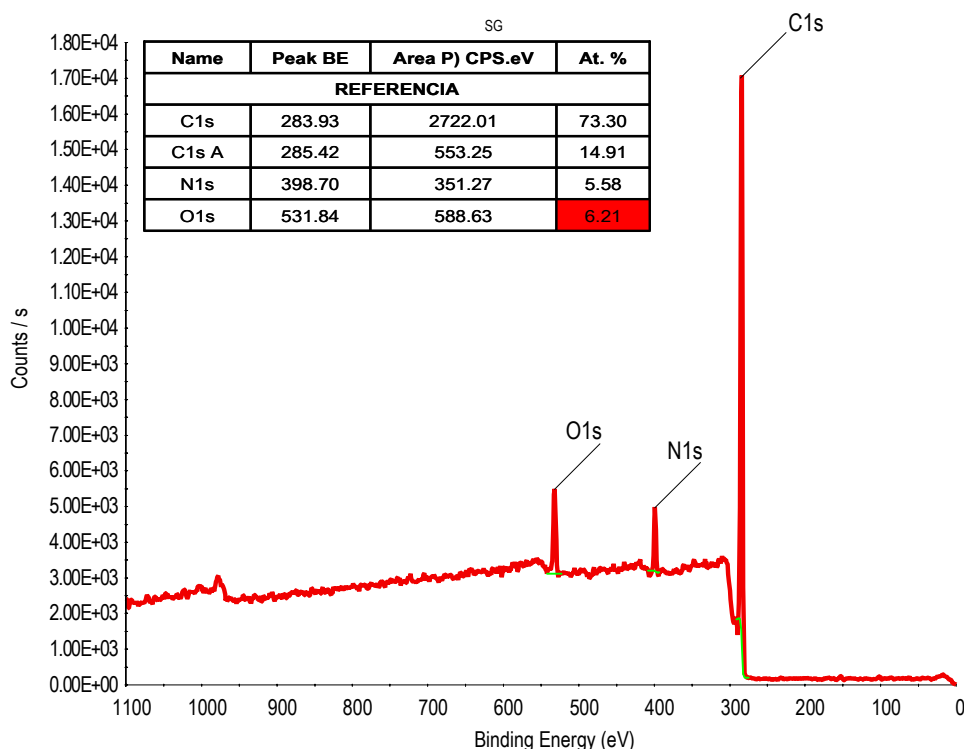


Fig. 3.21. Espectro general de XPS de la superficie de un sustrato de ABS sin tratamiento.

Una vez efectuado el barrido general e identificado los elementos presentes, se realizó un barrido en el rango correspondiente a cada uno de los picos. A través de una deconvolución se obtuvieron todas las señales relacionadas a oxígeno, nitrógeno y carbono haciendo la respectiva identificación de las energías de enlace. En la Figura 3.22 se realiza la comparación de los tres sustratos caracterizados en la región del carbono 1s: (a) espectro para una muestra de ABS sin tratamiento donde se pueden observar dos picos en las señales de 283.93 eV asociada a los enlaces C-H y en 285.42 eV correspondiente al poliácridonitrilo; (b) espectro de la superficie del ABS con tratamiento UV 30 min, donde se identifican dos señales en las energías de enlace de 284.28 eV atribuida al poliestireno y en 286.99 eV del poliácridonitrilo; (c) espectro del sustrato de ABS con tratamiento Corona 12 min en el cual se identifican tres picos, el primero con energía de enlace de 284.18 eV correspondiente al poliestireno, el segundo de 285.84 eV atribuido al poliácridonitrilo y por último en 287.79 eV asociado a una cetona. Para el caso de la región del carbono 1s, esta última señal es la de mayor importancia, puesto que está identificado que la cetona es uno de los productos de foto-oxidación cuando se realiza el tratamiento UV [29], lo que indica que cuando se

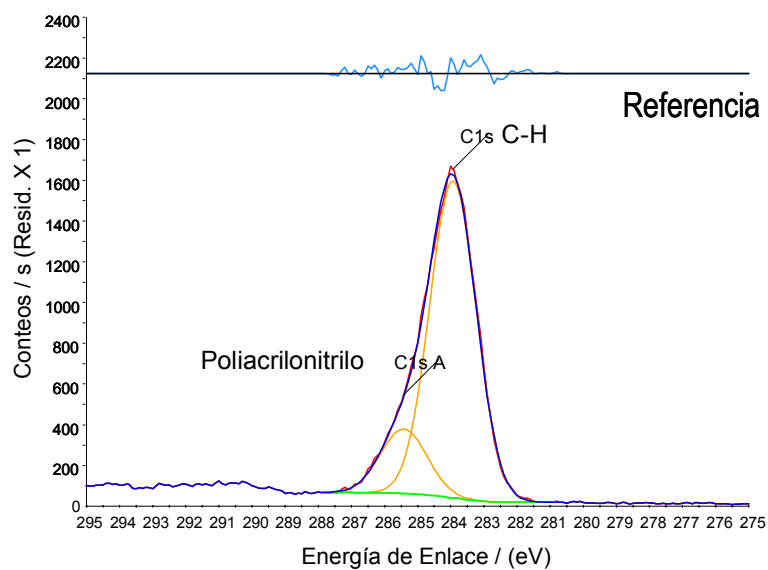
lleva a cabo el tratamiento con descargas Corona el mecanismo de oxidación puede ser similar al de foto-oxidación con UV. El hecho de no poder identificar la cetona en el sustrato con tratamiento UV radica en los tiempos existentes entre el tratamiento y el de medición; el sustrato con aplicación Corona fue metido a la cámara de alto vacío justo después de realizado el tratamiento, mientras que la de UV tuvo un tiempo de espera.

De la región correspondiente al nitrógeno 1s, se identificó el acetonitrilo con una energía de enlace de 398.70 eV el cual también corresponde a un producto de foto-oxidación identificado en una muestra de ABS sin tratamiento (Fig. 3.23 (a)), su presencia radica en el hecho de que el sustrato aun cuando no ha sido sometido a algún tipo de modificación, este puede tener una fina capa oxidada de manera natural en superficie por exposición al medio ambiente. La energía de enlace en 399.15 eV (Fig. 3.23 (c)) se asocia a la presencia del poliacrilonitrilo identificado en una muestra con tratamiento Corona. En el caso del espectro correspondiente al tratamiento UV (Fig. 3.23 (b)) las energías de enlace resultantes no pudieron ser identificadas.

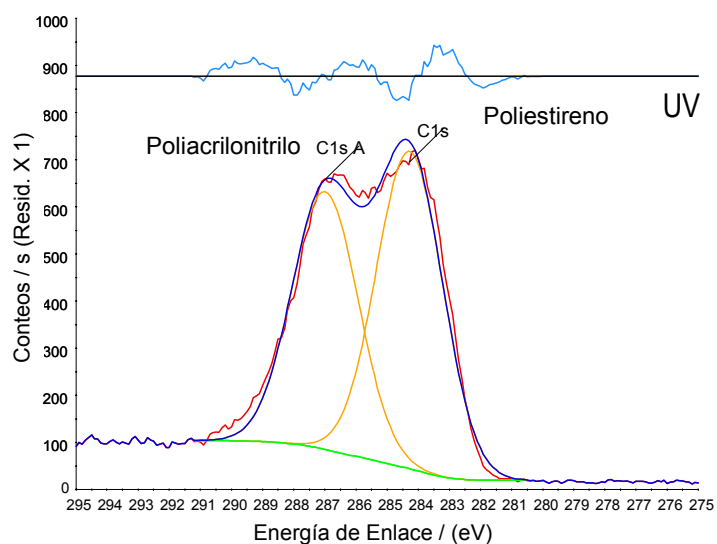
En la Figura 3.24 (a), (b) y (c) se muestran los espectros XPS en la región del oxígeno 1s en donde se identificaron las energías de enlace las cuales pueden ser atribuidas a la acetofenona, la cual no pudo observarse por FT-IR.

Aun cuando no todas las energías de enlace fueron identificadas, se puede apreciar la influencia de los tratamientos realizados en función de los porcentajes atómicos de los tres elementos presentes. En la Tabla 3.3, se muestra una tabla de los resultados obtenidos en donde se puede observar que un sustrato de referencia (sin tratamiento) tan solo tiene un 6.21% de oxígeno atómico, que como ya se había mencionado antes se presenta de manera natural por las interacciones del sustrato con el medio ambiente. Por otra parte, cuando se ha realizado el tratamiento Corona por 12 min el porcentaje de oxígeno atómico aumenta hasta un 26.06 %, 4 veces más que la referencia y dos veces más que lo generado con el tratamiento UV (13.19%).

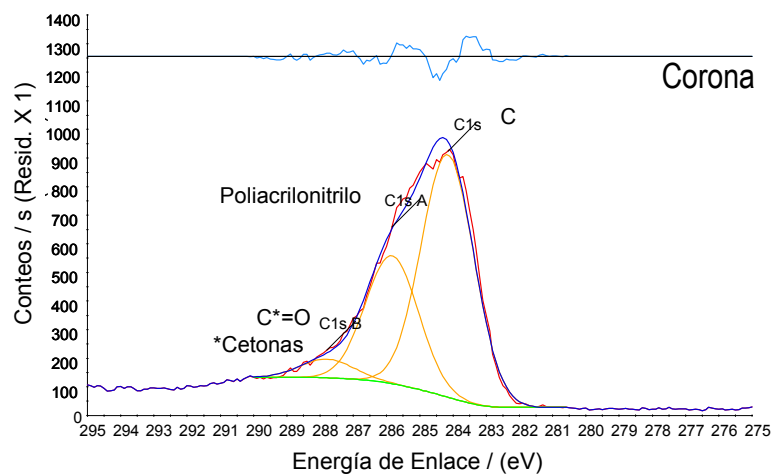
A través de los resultados obtenidos con la técnica de FT-IR y XPS, se puede concluir que los foto-productos identificados corresponden a los que se muestran en los mecanismos propuestos por la bibliografía (Sección 3.1.2.) [24,27,29].



(a)



(b)



(c)

Fig. 3.22. Espectros de XPS en la región del carbono 1s de superficies de ABS:
(a) sin tratamiento; (b) tratamiento UV 30 min; (c) tratamiento Corona 12 min.

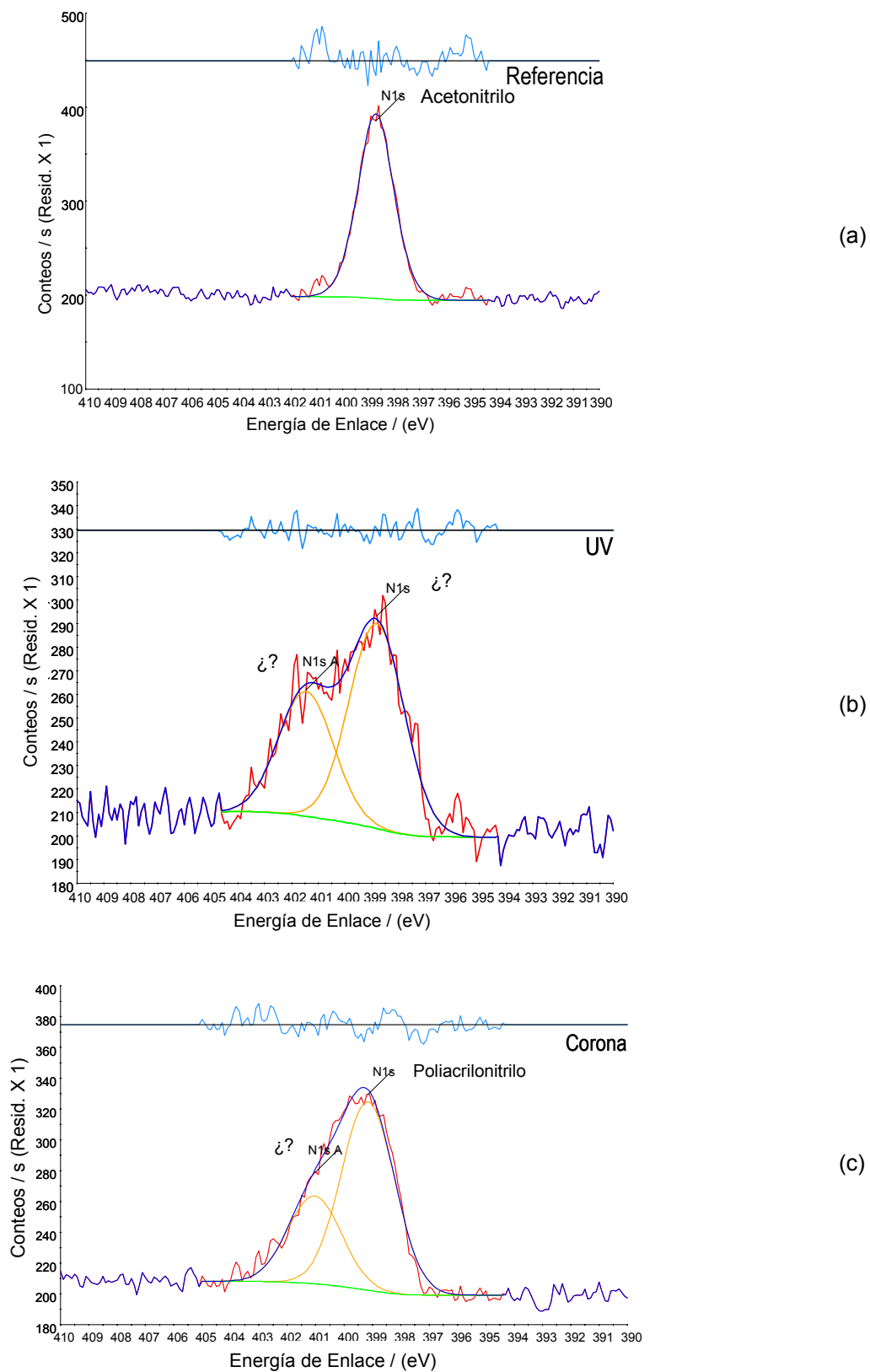


Fig. 3.23. Espectros de XPS en la región del nitrógeno 1s de superficies de ABS:
 (a) sin tratamiento; (b) tratamiento UV 30 min; (c) tratamiento Corona 12 min.

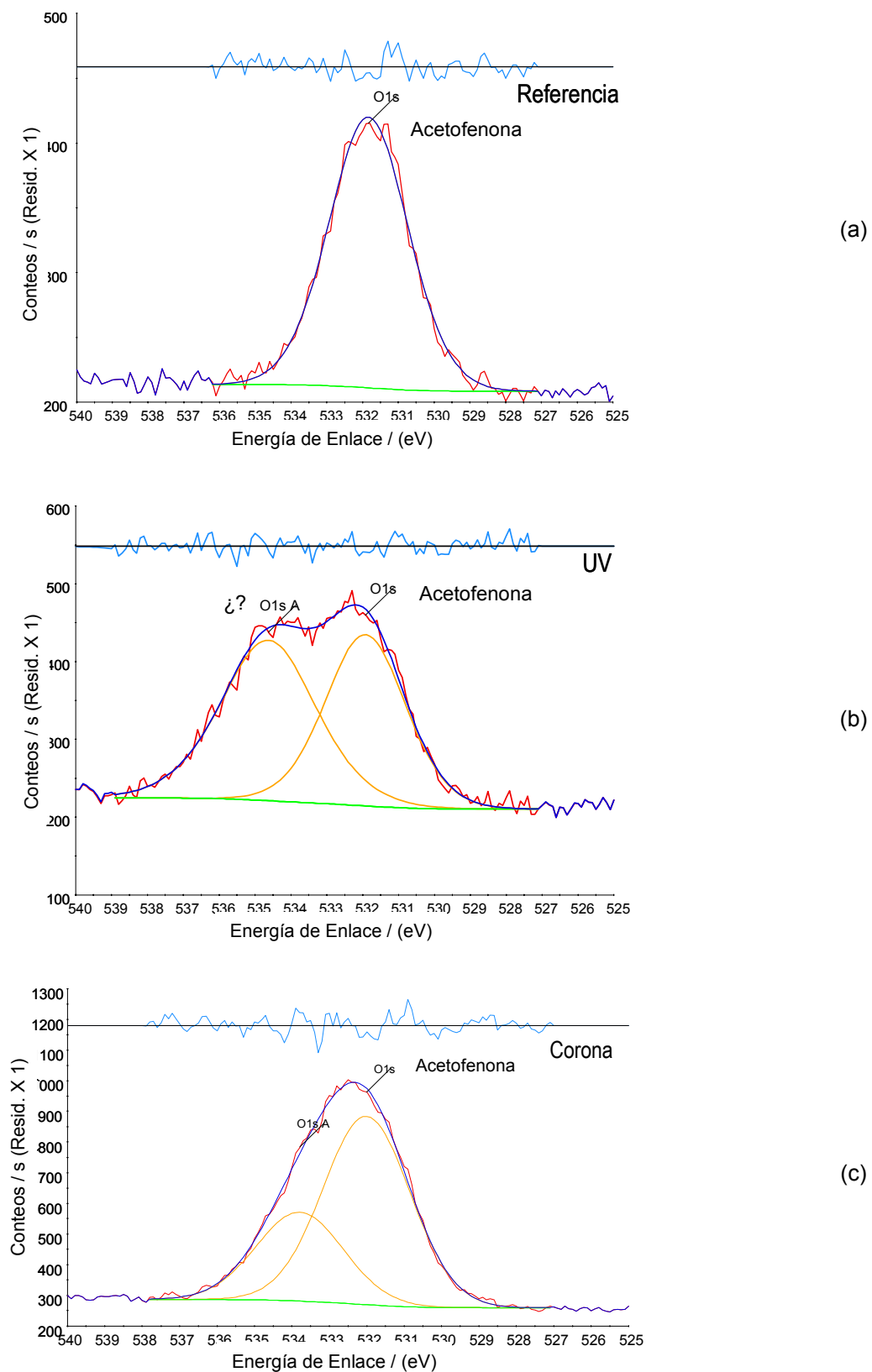


Fig. 3.24. Espectros de XPS en la región del oxígeno 1s de superficies de ABS:
(a) sin tratamiento; (b) tratamiento UV 30 min; (c) tratamiento Corona 12 min.

Tabla 3.3. Porcentaje atómico de los elementos presentes en las superficies de ABS con diferentes tratamientos en superficie obtenidos con la técnica de XPS.

	ABS de Referencia			ABS + Tratamiento Corona			ABS + Tratamiento UV			ABS + Tratamiento OptoFísico		
	Pico BE	Grupo Funcional	At.%	Pico BE	Grupo Funcional	At.%	Pico BE	Grupo Funcional	At.%	Pico BE	Grupo Funcional	At.%
C1s	283.93	C-H	73.30	284.16	284.18 Carbono Elemento 284.74 Polibutadieno	42.17	284.28	Poliestireno	44.96	299.67	¿?	57.12
C1sA	285.42	285.48 (-CH ₂ CH(CN)-) _n poly(acrylonitrile)	14.91	285.84	285.48 (-CH ₂ CH(CN)-) _n (poly(acrylonitrile))	22.27	286.99	286.73 (-CH ₂ CH(CN)-) _n (poly(acrylonitrile))	36.56	297.64	¿?	13.47
C1sB				287.79	(CH ₃) ₂ C*=O, C* d' Acetone.	3.27						
Total			88.21			67.71			81.52			70.59
N1s	398.70	N(CH ₂ COOH) ₃ (nitrioltriacetic acid)	5.58	399.15	399.20 (-CH ₂ CH(CN)-) _n (poly(acrylonitrile))	4.25	398.82	¿?	3.29	413.76	¿?	5.24
N1sA				401.04	¿?	1.98	401.46	¿?	2.00	410.87	¿?	0.98
Total			5.58			6.23			5.29			6.22
O1s	531.84	-OH, -COOH	6.21	532.00	(C ₆ H ₅)C(O)CH ₃ (Acetophenone) -OH, -COOH	17.70	531.92	(C ₆ H ₅)C(O)CH ₃ (Acetophenone) -OH, -COOH	6.19	547.19	¿?	20.13
O1sA				533.79	¿?	8.36	534.63	¿?	7.00	542.80	¿?	3.06
Total			6.21			26.06			13.19			23.19

3.3.1.3.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE ESPECTROSCOPIA DE FOTO-ELECTRONES DE RAYOS X (XPS)

La oxidación y foto-oxidación producida por la radiación UV y descarga “Corona”, crea grupos polares del tipo carbonilo y carboxilo (previamente identificadas con FT-IR). Estos se asocian a los productos de foto-oxidación propuestos por la bibliografía para el ABS. El tratamiento Corona conduce a un aumento de oxígeno en superficie del 320% con respecto al ABS de referencia, siendo mas importante que con la radiación UV con la cual se tiene un aumento del 112%.

Una vez analizada la superficie químicamente es importante realizar la caracterización morfológica de los sustratos con los diversos tratamientos superficiales propuestos. Para lo cual se emplearon las técnicas de microscopía electrónica de barrido y microscopía de fuerza atómica. A través de estas fue posible observar la morfología y topografía de las superficies. En la siguiente sección se presentan los resultados correspondientes.

3.3.2. CARACTERIZACIÓN MORFOLÓGICA

3.3.2.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Una vez realizada la caracterización estructural y analizados los resultados obtenidos desde el punto de vista químico de cómo se modifica la superficie con los diferentes tratamientos, se realizó la caracterización morfológica con el fin de evaluar ahora la afectación física que pudieron haber sufrido los sustratos. Para ello se comenzó empleando la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM). La cual nos permitió observar la superficie de las piezas y realizar la comparación con las muestras de referencia (sin tratamiento y ataque sulfo-crómico). Cabe mencionar que todas las micrografías se presentan a una magnitud de 5000X.

Retomando la micrografía mostrada en la Figura 2.6 (b) (Capítulo 2, Sección 2.3.1.5) se observa la superficie del ABS sin tratamiento, donde es evidente que no presenta

una superficie de alta rugosidad si no por el contrario, una muy lisa, salvo por las imperfecciones que son propias de las características del sustrato. Este mismo tipo de superficie se observa después de realizado el tratamiento UV (Fig. 3.25), esto se debe a que la radiación UV foto-oxida la superficie pero no la afecta físicamente, a menos de que se exponga a tiempos muy prolongados de exposición con el fin de evaluar el envejecimiento del material.

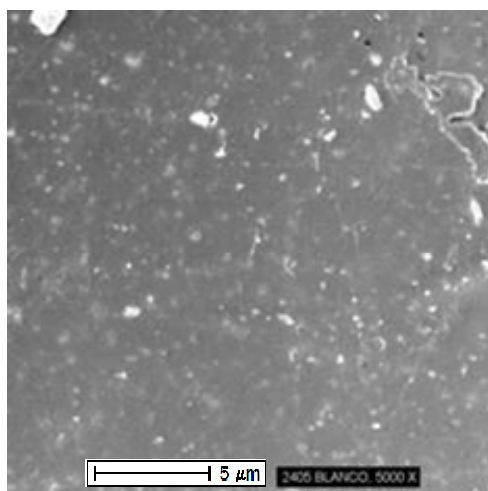


Fig. 2.6 (b). Micrografía a 5000X de ABS sin tratamiento mostrada por primera vez en el Capítulo 2, Sección 2.3.1.5.

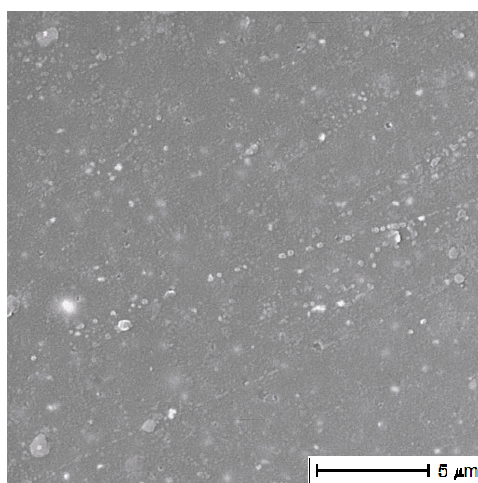


Fig. 3.25. Micrografía a 5000X de ABS con tratamiento UV por 30 min.

Contrario al efecto observado con el tratamiento con radiación UV, el sustrato con tratamiento Corona por 12 min (Fig. 3.26 (a)) presenta modificación morfológica y no solo modificación química superficial (XPS). Como ya se ha mencionado anteriormente, el tratamiento Corona tiene una profundidad de penetración de 5 nm.

Sin embargo, el efecto físico es de carácter microscópico mientras que el químico se mantiene en este orden. Se observa que es un ataque selectivo a las esferas de polibutadieno a un nivel netamente superficial. La distribución estadística de microhuecos (Fig. 3.27) refleja que el mayor número de microhuecos corresponde a un tamaño de $1\ \mu\text{m}$ (270 microhuecos), seguido por un tamaño de $0.5\ \mu\text{m}$ (180 microhuecos). Para un tamaño de $0.4\ \mu\text{m}$ se tiene un aproximado de 108 microhuecos, mientras que para $0.25\ \mu\text{m}$ se tienen 63 microhuecos. Para diámetros de $0.3\ \mu\text{m}$ y $0.8\ \mu\text{m}$ se tiene un número de repetición de hueco de 45. Y con una menor frecuencia encontramos que para las $0.6\ \mu\text{m}$ y $0.9\ \mu\text{m}$ solo se tienen 9 microhuecos en el área analizada. Sin embargo, no resulta evidente que los microhuecos observados en la superficie tengan la profundidad necesaria como para tener un excelente anclaje mecánico entre el metalizado y el sustrato, esto sin discriminar la contribución de la adherencia química que tiene lugar debido a la oxidación de la superficie.

Como se describió anteriormente con la radiación UV solo se tiene la contribución de la funcionalización de la superficie, mientras que con el método Corona se tiene tanto la modificación química como física. Ambos tratamientos por separado, no muestran las características necesarias para cumplir con los requerimientos buscados con el fin de tener sustratos que permitan ser metalizados con una buena apariencia y adherencia.

Sin embargo, al combinar ambos tratamientos el efecto de modificación superficial generado por el tratamiento Corona se ve magnificado por el efecto de la radiación UV. Esto se puede observar en la Figura 3.26 (b) en donde se aplicaron primeramente los 12 min de Corona y después los 30 min de UV una sola vez $((12'-30')*1)$, en donde se observa la formación de microhuecos, obteniéndose un efecto totalmente diferente a lo mostrado en las Figuras 3.25 y 3.26 (a). Realizando el análisis estadístico de la Figura 3.26 (b) se puede observar un mayor número de microhuecos (288) de un tamaño de $0.5\ \mu\text{m}$ (Fig. 3.28), más del doble que lo analizado en la Figura 3.27. Mientras que la densidad de microhuecos para un tamaño de $0.1\ \mu\text{m}$ se mantiene igual. Así mismo se encuentran tamaños de diámetro de hueco de $0.2\ \mu\text{m}$, $0.3\ \mu\text{m}$, $0.4\ \mu\text{m}$ y $0.75\ \mu\text{m}$, con un número 63 a 90 microhuecos por área analizada. En una menor proporción (9 microhuecos) se observan diámetros de $1\ \mu\text{m}$.

Realizando la comparación de ambas micrografías se constata que con el tratamiento Corona (Fig. 3.26 (a)) ya se tiene una distribución de densidad de microhuecos y por lo tanto, un ataque sobre la superficie del polímero. Mientras que en la Figura 3.26 (b) se tiene una mayor densidad de microhuecos de diversos tamaños en comparación con el tratamiento Corona. El aumento en el ataque del material está relacionado a la acción química que la foto-oxidación provoca, reforzando de esta manera la previa fragilización provocada por el tratamiento Corona.

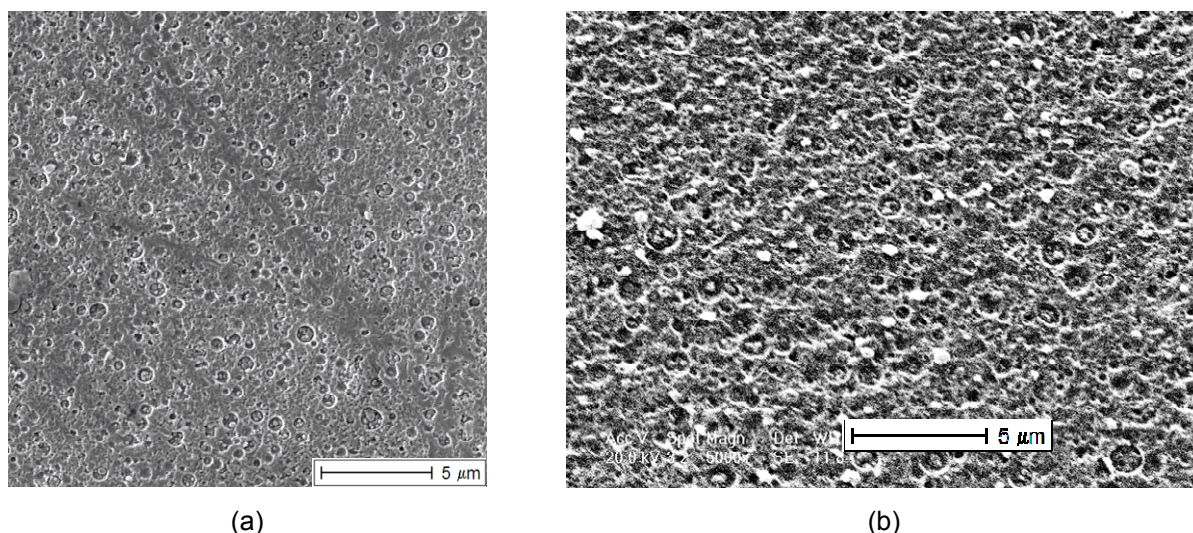


Fig. 3.26. Micrografías a 5000X de ABS con diferentes tratamientos: (a) Corona 12 min; (b) Optofísico (12'-30')*1 vez.

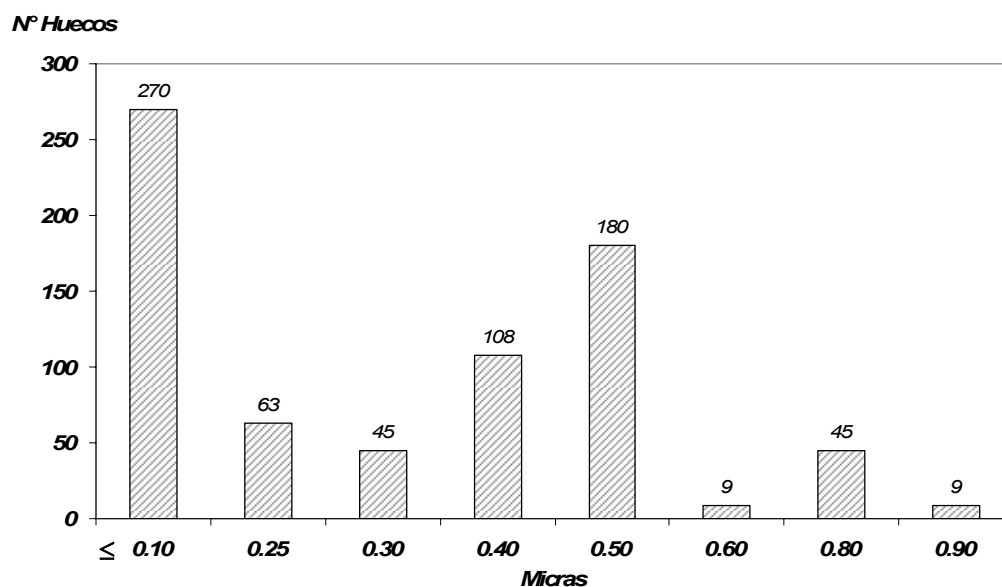


Fig. 3.27. Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $484 \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.38 (a) con tratamiento Corona 12 min.

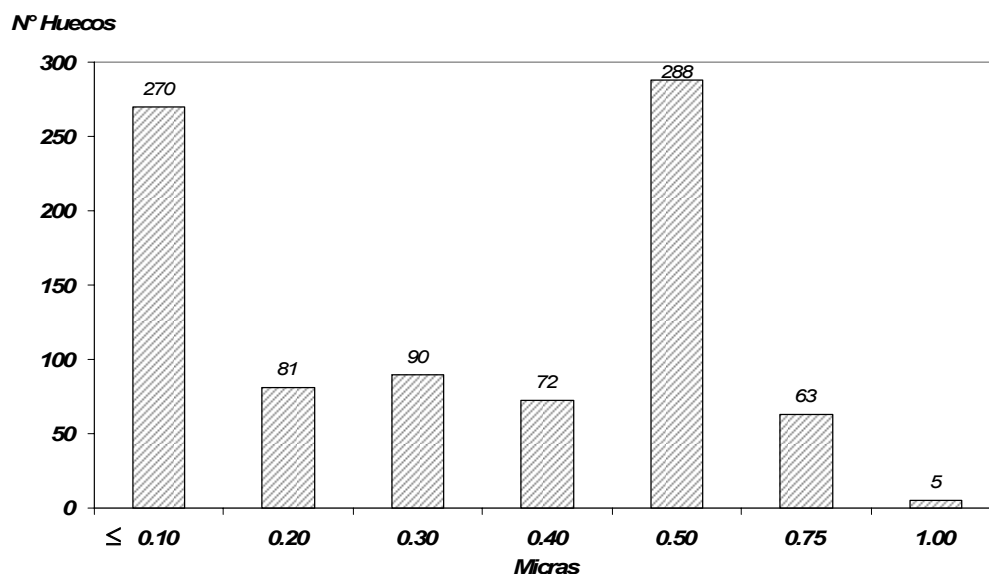


Fig. 3.28. Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414 \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.26 (b) con tratamiento Optofísico (12'-30')*1 vez.

En la Figura 3.29, se muestran las micrografías correspondientes al tratamiento Optofísico de 12 min de Corona y 30 de UV dividido en 2 aplicaciones ((6'-15')*2) a diferentes magnitudes donde se muestra que el tratamiento produce el efecto de manera preferencial sobre las esferas de polibutadieno. Esto se concluye en base a la morfología observada, por la presencia de microhuecos de forma esférica que corresponden a las esferas de polibutadieno que se encuentran a manera de injerto en la matriz de SAN (Capítulo 1, Sección 1.3.2.3) (Fig. 3.37, AFM). El seguimiento de estas imágenes de SEM hasta los 20000X permite ver claramente la presencia de estos microhuecos, que si bien no tienen la misma morfología altamente porosa que la que se obtiene con el acondicionamiento con mezcla sulfo-crómica estos pueden servir como sitios para el anclaje mecánico del depósito metálico.

En la Figura 3.30 se muestra en análisis estadístico de la Figura 3.29 a 5000X. Donde se puede observar que existe una densidad de microhuecos importante sobre todo para tamaños de hueco menores a $0.1 \mu\text{m}$. Mientras que se tiene un aproximado de 99 microhuecos de $1 \mu\text{m}$ de diámetro y 90 de un diámetro de $0.3 \mu\text{m}$. En el caso del resto de los tamaños analizados, se mantiene un número constante de microhuecos con respecto a los análisis estadísticos anteriores. El tamaño de los microhuecos corresponde con el mismo orden de magnitud a los identificados con el tratamiento sulfo-crómico (Fig. 2.9 (b), Capítulo 2, Sección 2.3.2.1).

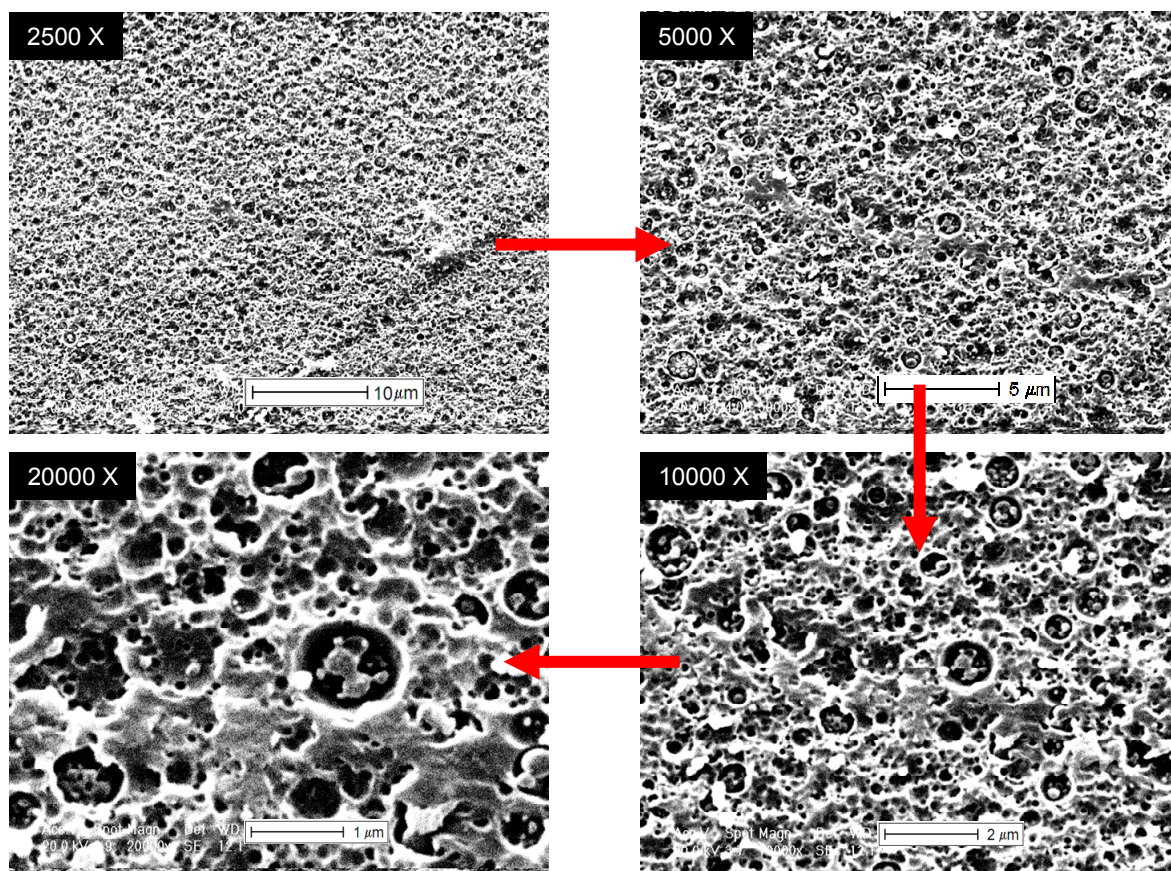


Fig. 3.29. Micrografías de ABS del tratamiento Optofísico (6'-15')*2 veces a diferentes magnitudes.

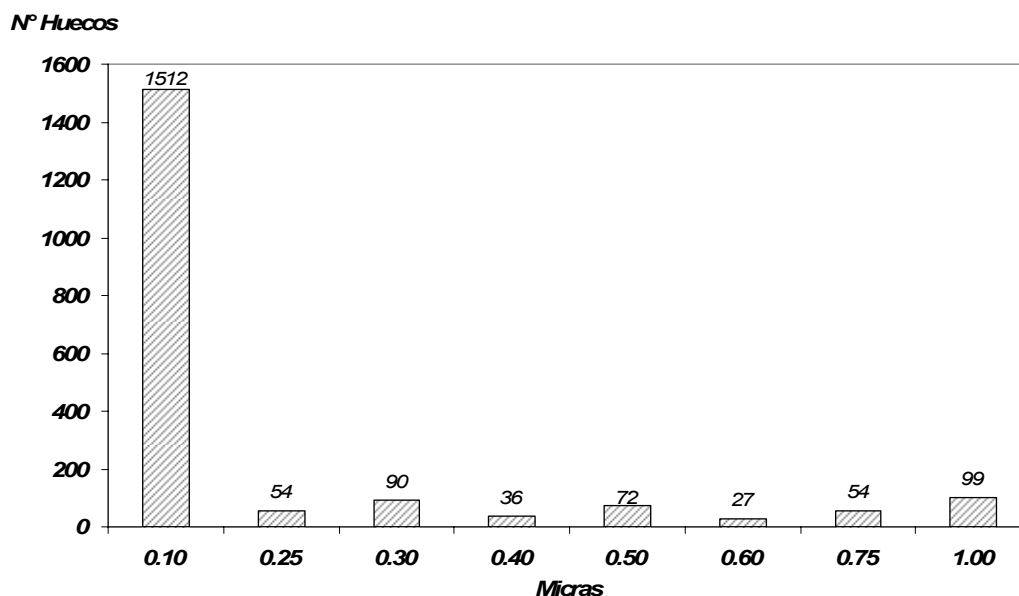


Fig. 3.30. Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414 \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.41 con tratamiento Optofísico (6'-15')*2 veces a 5000 X.

Las micrografías correspondientes al tratamiento Optofísico de tiempos de aplicación $(2'-5') \times 6$ y $(1'-2.5') \times 12$ se presentan en las Figuras 3.31 (a) y (b), respectivamente. En cuyo análisis estadístico (Fig. 3.32 y 3.33) se puede observar un importante número de microhuecos (1260 y 900) correspondientes a tamaños menores de $1 \mu\text{m}$. No obstante, la figura (a) tiene una mayor densidad de microhuecos en comparación con la (b).

A simple vista todas las micrografías correspondientes al tratamiento Optofísico presentan la misma morfología, aun con diferentes configuraciones en el número de veces de aplicación. Sin embargo, la diferencia entre los resultados de las micrografías analizadas radica en que sus valores de rugosidad no son los mismos, lo cual se discutirá en secciones posteriores.

Para ver micrografías correspondientes al tratamiento OptoFísico en diferentes tiempos de aplicación ver el Anexo 3.

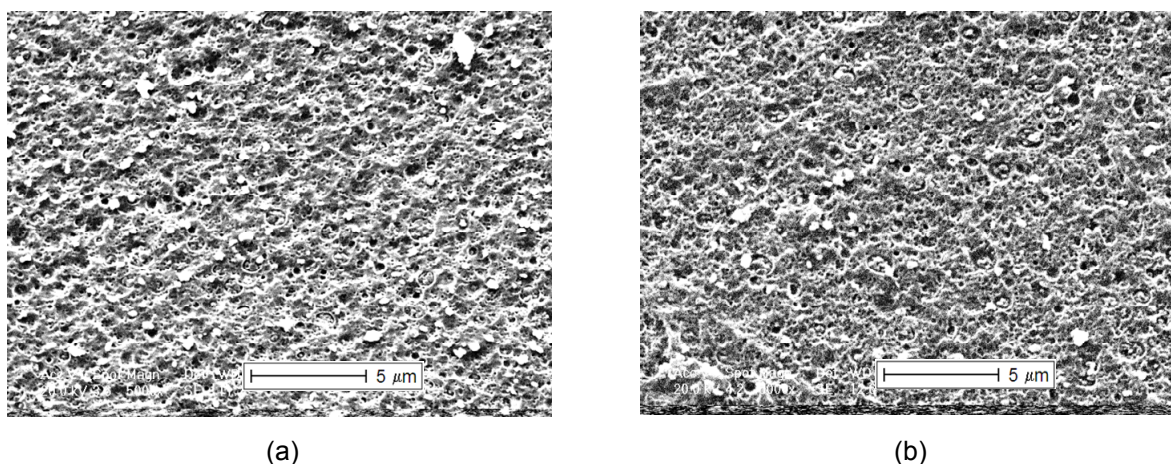


Fig. 3.31. Micrografías a 5000X de ABS con tratamientos Optofísico: (a) $(2'-5') \times 6$; (b) $(1'-2.5') \times 12$.

En la Tabla 3.4 se presenta un resumen del análisis estadístico correspondiente a los resultados del tratamiento Optofísico en sus diferentes configuraciones, así como del tratamiento Corona. Donde se puede observar que el tratamiento Optofísico de 2 y 6 veces genera más microhuecos con $\phi \leq 0.1 \mu\text{m}$.

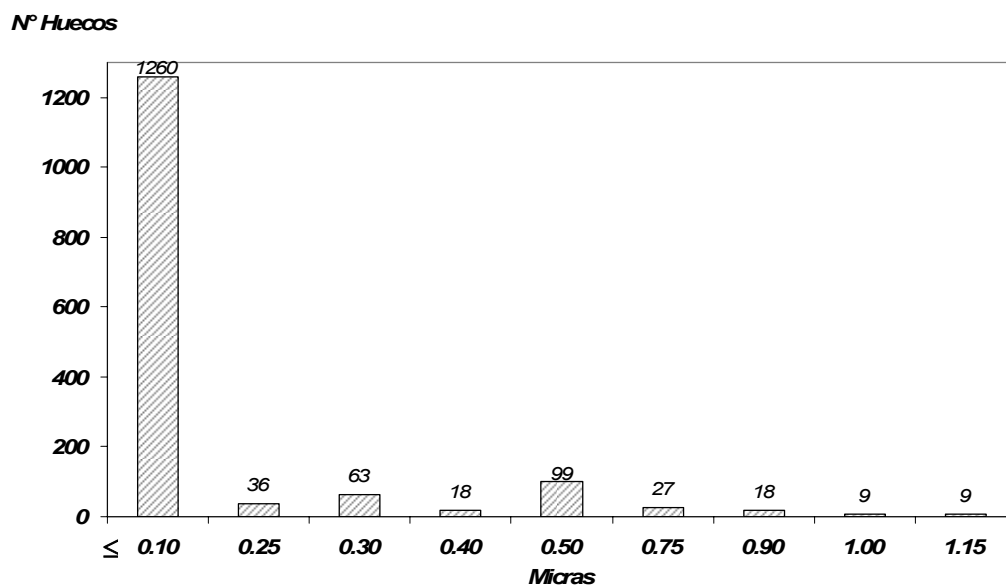


Fig. 3.32. Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414 \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.31 (a) tratamiento Optofísico (2'-5')*6; veces.

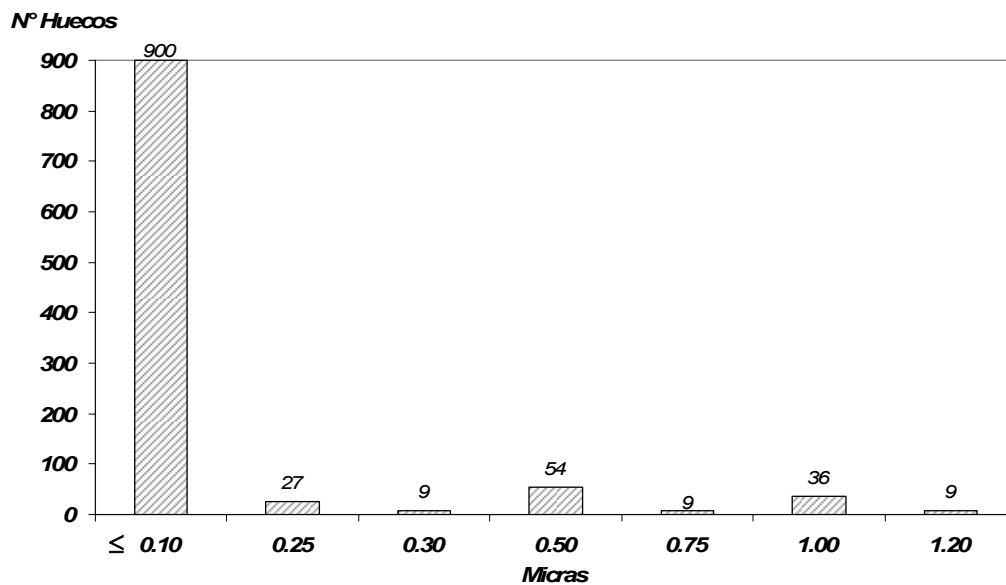
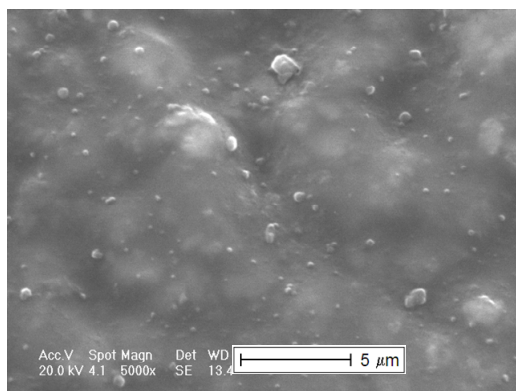


Fig. 3.33. Gráfico de distribución de tamaño de microhuecos en un área de $414 \mu\text{m}^2$ de la superficie de ABS correspondiente a la Fig. 3.31 (b) con tratamientos Optofísico (1'-2.5')*12 veces.

Tabla 3.4. Análisis estadístico de micrográficas de superficies de ABS con diferentes tratamientos.

Diámetro de hueco (μm)	Corona (12 min)	Optofísico			
		(12'-30')*1 vez	(6'-15')*2 veces	(2'-5')*6 veces	(1'-2.5')*12 veces
< 0.10	270	270	1512	1260	900
0.20	---	81	---	---	---
0.25	63	---	54	36	25
0.30	45	90	90	63	9
0.40	108	72	36	18	---
0.50	180	288	72	99	54
0.60	9	---	27	---	---
0.70	---	---	---	---	---
0.75	45	63	54	27	9
0.80	---	---	---	---	---
0.90	9	---	---	18	---
1.00	---	5	99	9	36
1.15	---	---	---	9	---
1.20	---	---	---	---	9
Densidad de Microhuecos	729	869	1944	1539	1042

Con el fin de observar el efecto que tiene el tratamiento Optofísico sobre un polímero diferente al ABS. Se realizaron pruebas en otro polímero, que presentara una alta sensibilidad a los rayos UV, siendo este el caso del Polioximetileno (POM) el cual es comúnmente conocido como Poliacetal [31], En la Figura 3.34, se muestra la micrografía correspondiente a la superficie del Poliacetal sin tratamiento alguno, donde se puede observar una superficie no del todo plana y con partículas de diversos tamaños los cuales son propios del material.

**Fig. 3.34.** Micrografía a 5000X de la superficie del Poliacetal sin tratamiento.

Después de aplicar descargas Corona por 4 min de manera consecutiva, se observa que el material se ha visto afectado dejando expuestas una mayor cantidad de partículas con un valor máximo de 3 μm , pero sin perder por completo el primer plano del polímero (Fig. 3.35). Mientras que al aplicar el tratamiento Optofísico en una configuración de (2'-2.5')*12 veces es evidente que la superficie se observa más atacada mostrándose zonas altas y bajas, y en donde el tamaño máximo de partícula expuesta oscila entre las 3.5 y 4 μm (Fig. 3.36).

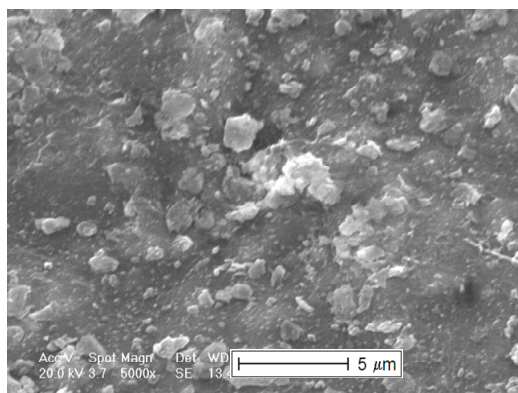


Fig. 3.35. Micrografía a 5000X de la superficie del Poliacetal con tratamiento Corona (t=4 min).

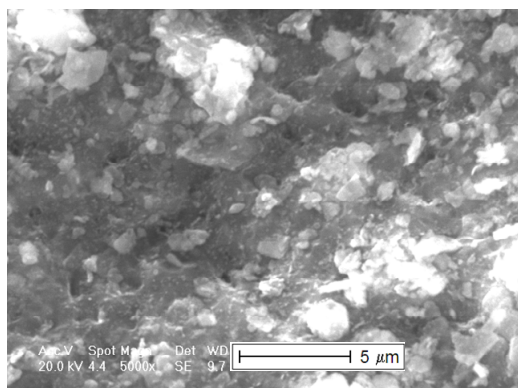


Fig. 3.36. Micrografía a 5000X de la superficie del Poliacetal con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces.

La modificación superficial del Poliacetal $(-CH_2 - O - CH_2 - O -)_n$ por la aplicación del método Corona o tratamiento Optofísico es importante, pero la morfología no es la parecida a la del ABS modificado. Esto se debe a que el Poliacetal no tiene esferas de polibutadieno u otra fase elastomérica predominante que pudiera oxidarse de manera selectiva. Sin embargo, este tipo de morfología podría resultar importante en el caso de requerir metalizar el Poliacetal ya que se vería favorecida la adherencia mecánica por el incremento del área superficial.

3.3.2.1.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

A nivel morfológico se mostró que el tratamiento con radiación UV por si solo no conduce a la modificación de la superficie del sustrato. Por otra parte, con el tratamiento Corona sí se modifica el polímero pero con una poca densidad de microhuecos (729) y en donde el diámetro de hueco máximo fue de $0.9\ \mu\text{m}$. Con el tratamiento Optofísico la densidad de microhuecos es más elevada (1944) y el diámetro máximo fue de $1.2\ \mu\text{m}$. Con el fin de analizar la naturaleza del material atacado se realizó la caracterización de las superficies con la técnica de microscopía acústica de fuerza atómica (AFAM).

3.3.2.2. MICROSCOPIA ACÚSTICA DE FUERZA ATÓMICA (AFAM)

En el Capítulo 2, Sección 2.3.1.6 a través de la Figura 2.7, se realizó la identificación de formas esféricas en el ABS atribuidas a injertos de polibutadieno en la matriz de SAN. Lo anterior puede corroborarse comparando esta figura con un segmento de $10\ \mu\text{m}$ de una micrografía a 2500X con tratamiento Optofísico (6'-15')*2 (Fig. 3.37), donde se observan perfectamente los microhuecos generados por este tratamiento, los cuales coinciden en tamaño y forma con las formas esféricas de polibutadieno identificadas con la técnica AFAM.

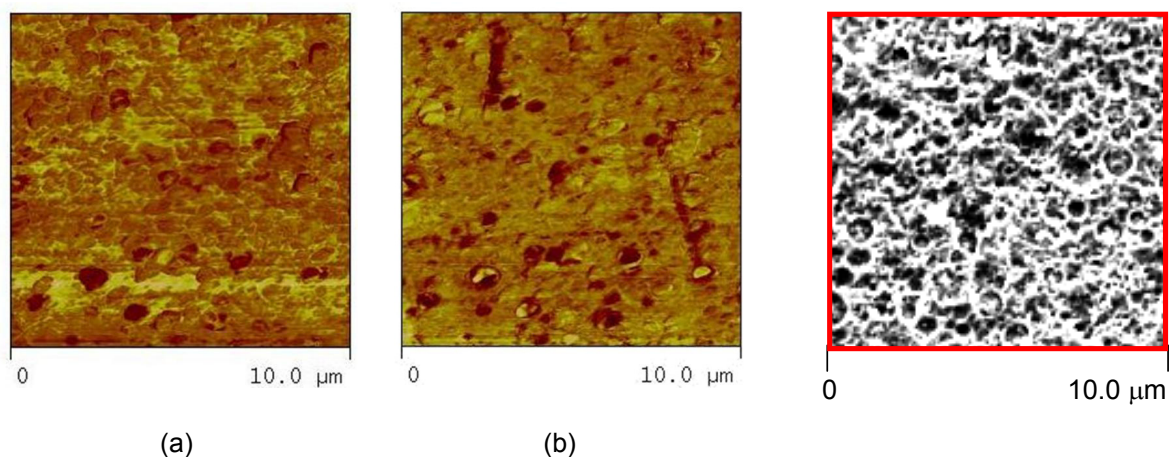


Fig. 2.7. Imagen AFAM de la superficie de ABS sin tratamiento: (a) señal en amplitud; (b) señal en fase.

Fig. 3.37. Segmento de Micrografía a 2500X (SEM), Optofísico (6'-15')*2.

Es importante recordar que las esferas de polibutadieno en la matriz de estireno-acrilonitrilo varían de tamaño, razón por la cual algunos de los microhuecos son más grandes que otros. La identificación del polibutadieno con la técnica de AFAM es únicamente a nivel superficial.

En la Figura 3.38, se muestran las señales obtenidas en amplitud y en fase del sustrato con tratamiento Optofísico con 24 min de Corona y 30 min de UV aplicado en un periodo de 6 veces. Se puede observar, que a diferencia de la Figura 2.7, no se identifican las esferas de polibutadieno. Lo que coincide con lo analizado por la técnica de SEM respecto a que el tratamiento Optofísico actúa de manera preferencial sobre la fase elastomérica, quedando expuesta únicamente la matriz de SAN. El mismo efecto fue observado en el sustrato con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 (Fig. 3.39).

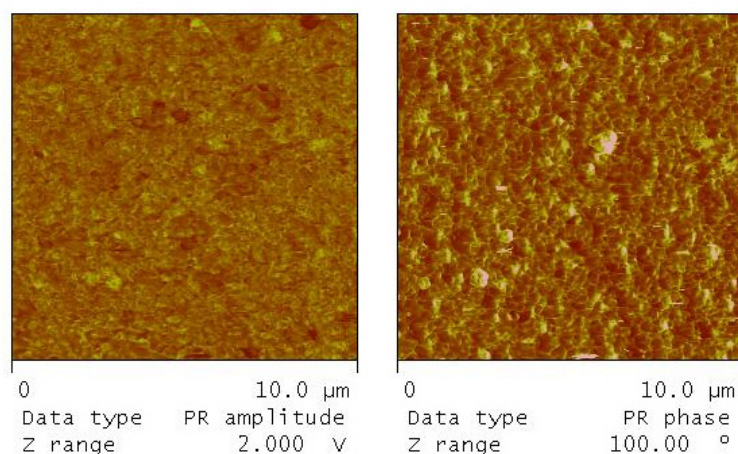


Fig. 3.38. Imagen AFAM de las señales en amplitud y fase, de la superficie del ABS con tratamiento Optofísico (4'-5')*6.

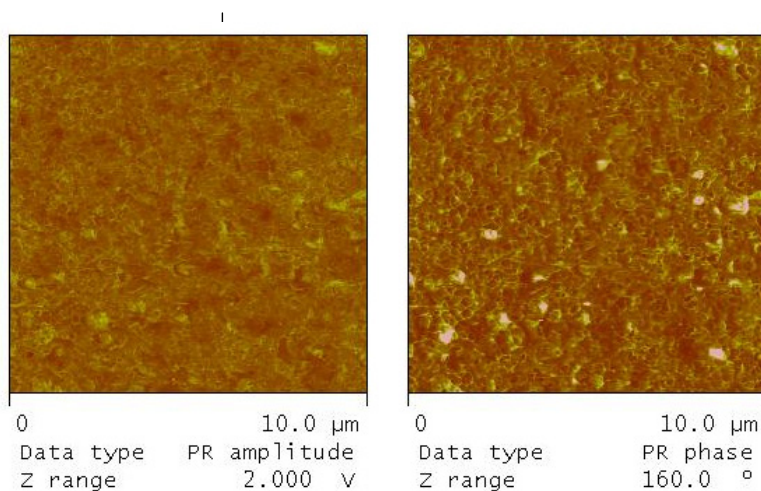


Fig. 3.39. Imagen AFAM de las señales en amplitud y fase, de la superficie del ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12.

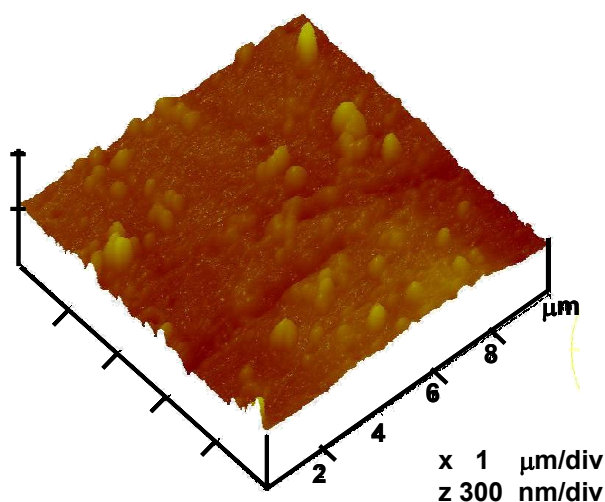
3.3.2.2.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ACÚSTICA DE FUERZA ATÓMICA (AFAM)

Las mediciones de AFAM permitieron identificar la naturaleza del material eliminado (polibutadieno) y la talla de las esferas expuestas en superficie ($0.5\ \mu\text{m}$ y $1\ \mu\text{m}$). Lo cual coincidió con los resultados de SEM.

Con el fin de observar las topografías de las áreas analizadas se realizaron las respectivas mediciones con la técnica de microscopía de fuerza atómica cuyos resultados se muestran en la siguiente sección.

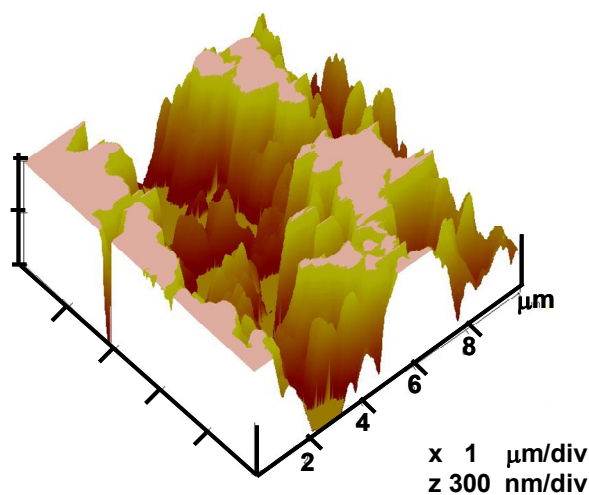
3.3.2.3. MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

A través de la técnica de AFM, se observaron las topografías de las superficies de ABS sin tratamiento, ataque químico con mezcla sulfo-crómica y con tratamiento Optofísico. En la Figura 2.8 , se observa la superficie del ABS sin tratamiento mostrando una superficie lisa con defectos que son propios del material. Esto resulta más evidente cuando se realiza el contraste con la imagen de la superficie con tratamiento sulfo-crómico (Fig. 2.14), cuya topografía es altamente rugosa lo que incluso impidió realizar la medida con alta precisión.



(a)

Fig. 2.8. Imagen de AFM de la superficie del ABS (sin tratamiento). Capítulo 2, Sección 2.3.1.7.



(b)

Fig. 2.14. Imagen de AFM de la superficie del ABS: (a) sin tratamiento; (b) ataque sulfo-crómico ($350\ \text{g/L CrO}_3$, $T_{\text{prom}}=75^\circ\text{C}$, $t_{\text{inm}}=15\ \text{min}$). Capítulo 2, Sección 2.3.2.3.

Cuando se realiza el tratamiento Optofísico la modificación de la superficie es evidente tal como se muestra en la Figura 3.40 en comparación con la imagen de referencia (Fig.2.8). Ambos tratamientos Optofísicos aplicados corresponden a los mismos tiempos de tratamiento: 24 min de Corona y 30 min de UV, pero divididos en 6 (a) y 12 (b) veces de aplicación. Sin embargo, a pesar de que se realizó el acondicionamiento de la superficie, este no presenta la misma morfología que con el ataque sulfo-crómico (Fig.2.14).

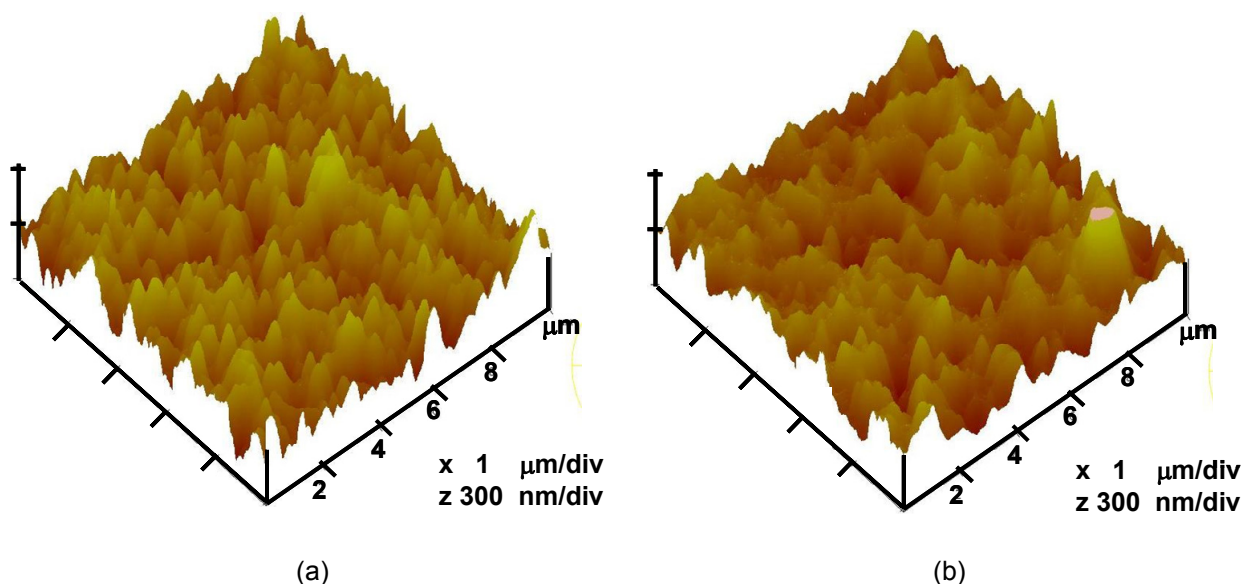


Fig. 3.40. Imagen de AFM de la superficie del ABS con diferentes aplicaciones del tratamiento Optofísico: (a) (4'-5')*6 veces; (b) (2'-2.5')*12 veces.

3.3.2.3.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se observaron las topografías de las superficies con ataque sulfo-crómico y tratamiento Optofísico, con lo cual se pudo evidenciar las diferencias en que ambos tipos de ataques superficiales actúan morfológicamente sobre la superficie del polímero. En donde el tratamiento Optofísico provoca un ataque más homogéneo en contraste con el ataque con mezcla sulfo-crómica.

3.3.3. CARACTERIZACIÓN PERFILOMÉTRICA

3.3.3.1. PERFILOMETRÍA MECÁNICA

Se realizó la caracterización de los sustratos con los tratamientos propuestos en la metodología experimental, con la técnica de perfilometría mecánica, cuyos valores se muestran en la Figura 3.41. Sin embargo, estos no muestran una lógica con respecto a los tiempos de tratamientos aplicados. La inconsistencia de los resultados se debe a las dimensiones de la punta del perfilómetro y la longitud de medición resultando por consiguiente, en una medición macroscópica que implica la medición de defectos que se encuentran en la superficie sujeta a análisis (i.e. ralladuras). En el caso del tratamiento sulfo-crómico, el valor obtenido fue de $0.63\ \mu\text{m}$ y aún con las imperfecciones de la superficie, este es superior a los vistos con el tratamiento Optofísico. En el Anexo 3, Sección A3.3, se presentan los resultados correspondientes a los parámetros R_q y R_t .

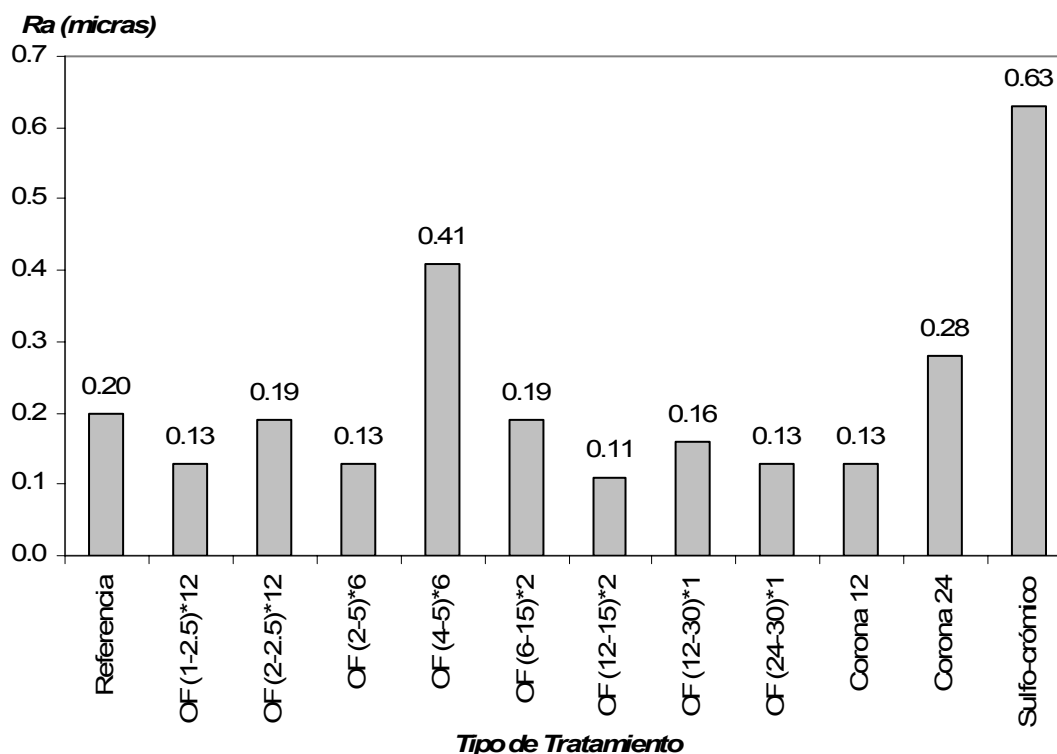


Fig. 3.41. Valores de rugosidades en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica.

3.3.3.1.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA MECÁNICA

La dificultad de precisión en las mediciones realizadas sobre los sustratos, impidió la correcta obtención de los valores de rugosidad correspondientes a la modificación realizada por el tratamiento Optofísico, a excepción del tratamiento con mezcla sulfo-crómica cuyo ataque es superior.

Con el fin de obtener valores de rugosidad que permitan entender la influencia de los tiempos y alternancias del tratamiento Optofísico, se realizó la respectiva caracterización con la técnica de perfilometría óptica por interferencia. A través de esta, se tiene la rugosidad promedio del área analizada con la posibilidad de evitar las imperfecciones macroscópicas de la superficie del ABS. Los resultados se presentan en la siguiente sección.

3.3.3.2. PERFILOMETRÍA ÓPTICA POR INTERFERENCIA

La rugosidad promedio (R_a) es el promedio calculado de todos los picos y valles del área medida. Esta medición se realiza bajo el estándar ANSI B46.1 de acuerdo con la Ecuación (3.1).

$$R_a = \frac{1}{n} \int_{i=1}^n |Z_i - \bar{Z}| \quad (3.1)$$

En la Figura 3.42, se muestran los resultados de los valores de rugosidad promedio del área evaluada, obtenidos con la técnica de perfilometría óptica por interferencia para la metodología experimental propuesta. En donde se observa que tanto el sustrato sin tratamiento (0,0) como aquella que tiene 30 min de UV presentan prácticamente el mismo valor de rugosidad (señalados en rojo), lo que concuerda con las imágenes de SEM correspondientes a estos tratamientos (Fig. 2.6 y 3.25). Por otra parte, los resultados del tratamiento Optofísico con tiempos globales de 12 min de Corona, 30 min de UV y habiéndose dividido entre diferente número de veces de aplicación, no

muestran una enorme variación entre ellos (señalados en azul), pero si un aumento significativo con respecto al valor de referencia (51.44 nm). Mientras que para la aplicación Corona de 12 min (señalado en rosa) se muestra un valor dentro del rango de los Optofísicos (62 a 83 nm).

En el caso del tratamiento Optofísico con una aplicación global de 24 min de Corona y 30 min de UV a diferentes números de veces de aplicación, se mantiene también un valor de rugosidad promedio dentro del mismo rango de valores para estos tiempos en específico (señalados en verde). Al igual que el caso de la aplicación Corona por 12 min, el de 24 min en una sola aplicación presentó un valor de 104.66 nm dentro del rango de valores del tratamiento Optofísico (24-30) que van desde los 100 a 123 nm.

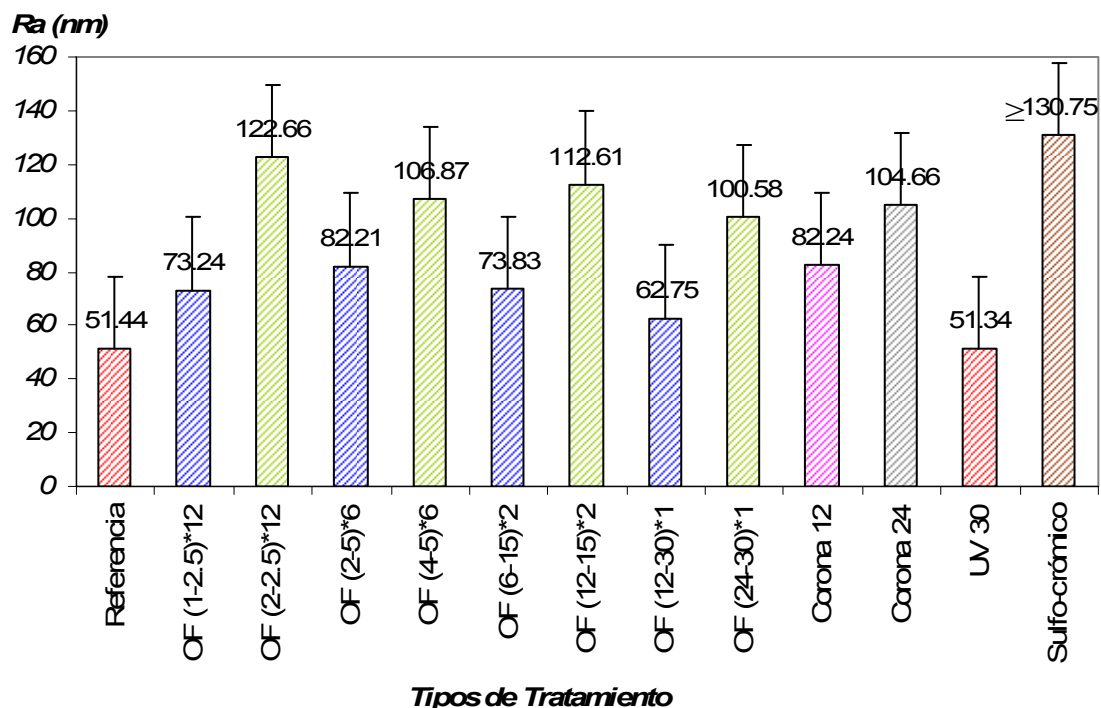


Fig. 3.42. Valores de rugosidades en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia. Error del +27%.

La diferencia entre los valores de rugosidad se ve influenciada por los tiempos globales del tratamiento Corona, ya que aplicando un tiempo de 24 min se obtiene una mayor rugosidad que cuando solo se aplican 12 min, independientemente del número de veces que se haya aplicado con sus respectivos tiempos parciales. Sin embargo, una

mayor rugosidad no necesariamente significa una mayor profundidad de los microhuecos creados en la superficie, lo cual se analizará en la sección de perfilometría por microscopía de fuerza atómica.

No obstante, esta técnica presentó ciertas limitaciones al momento de realizar las mediciones, ya que a pesar de haberlas llevado a cabo en el modo VSI que corresponde a superficies rugosas, la elevada rugosidad de los sustratos y su poca reflectancia dificultan el encontrar la mejor interferencia en la señal. Para el caso de la muestra de referencia (Fig. 3.43) la medida resultó sencilla puesto que su superficie es muy lisa tal como se ha demostrado con otras técnicas de caracterización.

También se ha mostrado el grado de afectación que sufre un sustrato de ABS con el tratamiento químico convencional, y siendo esta una superficie altamente rugosa y porosa, la medición se dificulta tal como se muestra en la Figura 3.44, donde toda el área de color negro representan todos aquellos sitios los cuales no fueron medidos pero que de igual manera tiene una rugosidad promedio ≥ 130.75 nm, alcanzando la saturación del equipo. El mismo efecto se observa para los diferentes sustratos caracterizados con esta técnica, que a manera de ejemplo se presenta el que mayor rugosidad promedio presentó (122.66 nm) siendo este el de tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 el cual puede observarse en la Figura 3.45. Donde se observa nuevamente que los sitios de color negro son aquellos que no pudieron ser medidos.

Un factor importante sobre estos resultados es que la falta de medición sobre ciertos puntos se adjudica a que la superficie es más rugosa tal como se muestra en las Figuras 3.44 y 3.45. Aun con las dificultades de medición antes mencionadas todas las medidas presentan el mismo rango de error, esto siempre y cuando se haya buscado el mejor grado de interferencia de las ondas de luz que permitieran medir la superficie óptica.

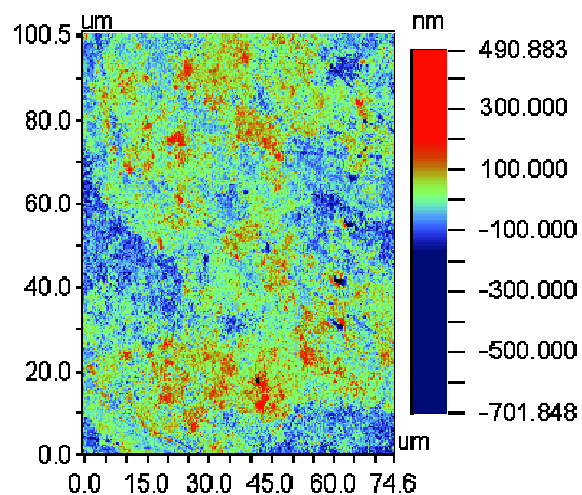


Fig. 3.43. Imagen de la superficie de ABS sin tratamiento, analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.

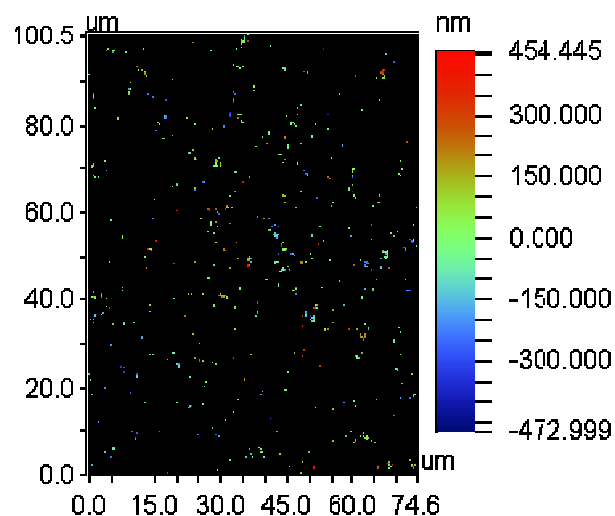


Fig. 3.44. Imagen de la superficie de ABS con tratamiento sulfo-crómico (90 g/L K_2CrO_7 , $T_{prom}=75^\circ C$, $t_{nm}=15$ min), analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.

La Figura 3.45 se muestra el resultado de AFM tomado de la Figura 3.40 (b) donde se observa la relación de las áreas analizadas con ambas técnicas, lo que permite comprender porque los valores de rugosidad son tan diferentes.

Fig. 3.45. Imagen de la superficie de ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12, analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.

Por otra parte se muestra en la Figura 3.46, el resultado de perfilometría para el sustrato de ABS con tratamiento Optofísico (1'-2.5')*12, cuyo valor de rugosidad es de 73.24 nm, lo cual coincide con lo analizado por otras técnicas en donde se ha mencionado que el grado de rugosidad aumenta con respecto al tiempo de tratamiento Corona. Para este caso también se muestra la relación de áreas analizadas en comparación con la técnica de SEM, en donde se puede observar coincidencia en la morfología y los puntos altos y bajos mostrados con perfilometría.

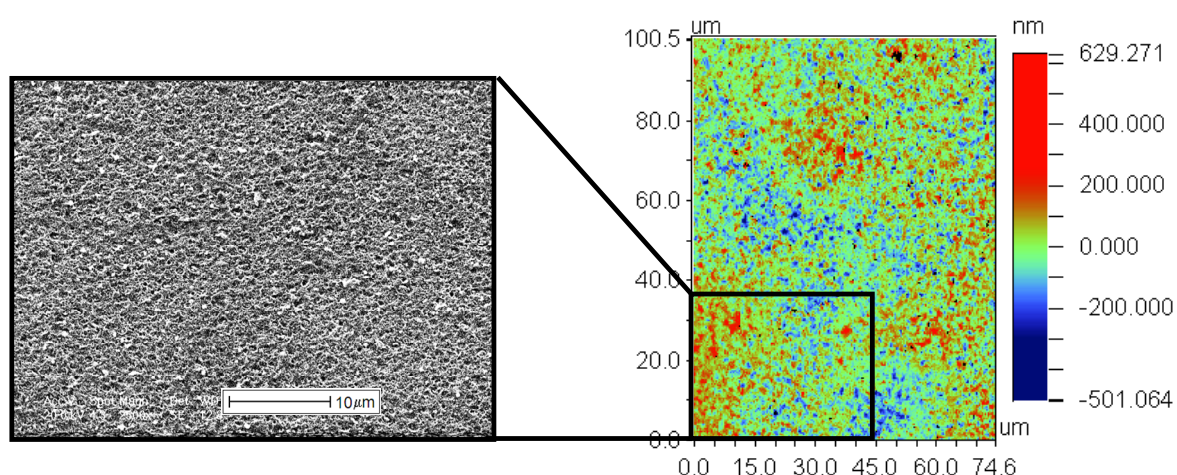


Fig. 3.46. Imagen de la superficie de ABS con tratamiento Optofísico (1'-2.5')*12, analizada con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en modo VSI.

En el Anexo 3, Sección A3.4, se presentan los resultados correspondientes a los parámetros R_q y R_t obtenidos a través de la técnica de perfilometría óptica por interferencia.

3.3.3.2.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA ÓPTICA POR INTERFERENCIA

Los valores de rugosidad son iguales tanto para el sustrato de referencia así como el tratado con radiación UV (51 nm). Las rugosidades obtenidas por el tratamiento Optofísico y descarga Corona, son mayores (aprox. 110 nm) cuando se emplean tiempos prolongados de Corona (24 min), mientras que a menores tiempos (12 min) la rugosidad promedio es de 74 nm, aproximadamente.

La técnica de perfilometría óptica por interferencia presenta limitaciones para superficies muy rugosas y el valor de rugosidad se obtiene del promedio de un área analizada. Para evaluar entonces la distancia entre dos puntos ($100\ \mu\text{m}$) y obtener un valor de mayor precisión se empleó la técnica de perfilometría láser. Esto con el fin de obtener la rugosidad para un sustrato con tratamiento sulfo-crómico y realizar la respectiva comparación con el tratamiento Optofísico.

3.3.3.3. PERFILOMETRÍA LÁSER

Se realizó el estudio comparativo de las superficies de dos muestras con la técnica de perfilometría láser, una de las cuales fue sometida al tratamiento químico con mezcla sulfo-crómica y la otra con tratamiento Optofísico $(6'-15') \times 2$. De ambas, se pueden observar una simulación fotográfica de los parámetros medidos en la superficie en un área de $100 \times 100\ \mu\text{m}$ en las Figuras 3.47 (a) y (b), respectivamente.

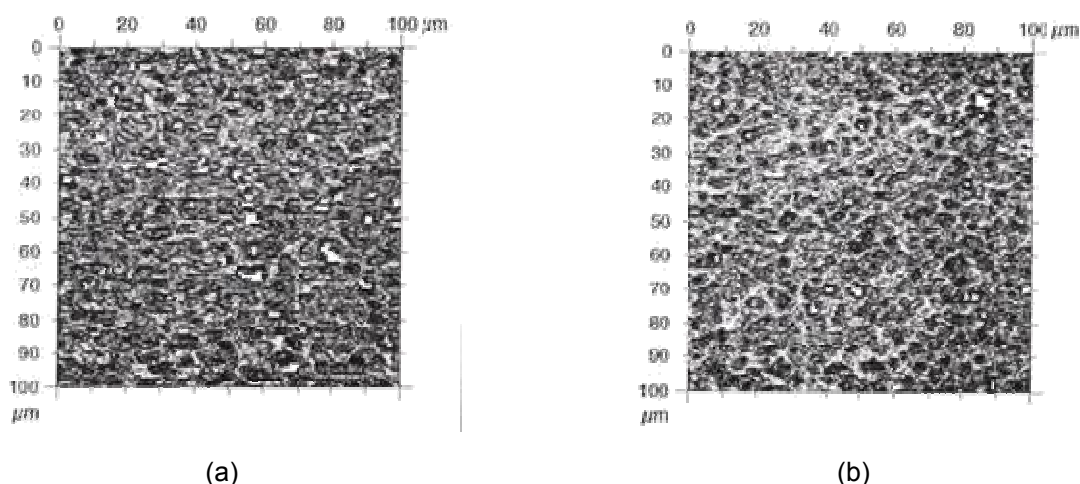


Fig. 3.47. Simulación fotográfica de las superficies analizadas con la técnica de perfilometría láser: (a) tratamiento sulfo-crómico; (b) tratamiento Optofísico $(6'-15') \times 2$.

En la Tabla 3.5, se observan los resultados de los parámetros obtenidos. Para el caso del tratamiento Optofísico la altura máxima de picos es prácticamente la mitad ($0.412\ \mu\text{m}$) de lo obtenido para el tratamiento químico ($0.862\ \mu\text{m}$). Mientras que la profundidad máxima de los valles fue de $0.325\ \mu\text{m}$ y $0.887\ \mu\text{m}$, respectivamente.

Tabla 3.5. Tabla de valores obtenidos de la superficie de cada sustrato.

	Sulfo-crómico	Optofísico (6'-15')*2
Altura máxima de picos en superficie (Sp)	0.862 μm	0.412 μm
Profundidad máxima de los valles en superficie (Sv)	0.887 μm	0.325 μm
Profundidad total de la superficie (St)	1.75 μm	0.737 μm

Las rugosidades obtenidas para estos sustratos se presentan en la Tabla 3.6, con las mediciones realizadas en el eje de las X y de las Y. De acuerdo con lo esperado, la mayor rugosidad se mostró para la superficie con tratamiento químico con un valor entre 0.163 μm y 0.161 μm , mientras que la rugosidad generada por el tratamiento Optofísico fue de 0.062 μm a 0.0591 μm .

Tabla 3.6. Tabla de valores de rugosidad para el tratamiento sulfo-crómico y Optofísico (1'-2.5')*12, evaluados en el eje de las X y Y.

	Eje	Ra (μm)	Ra máx. (μm)	Ra mín. (μm)
Sulfo-Crómico	X	0.163	0.178	0.142
	Y	0.161	0.183	0.149
Optofísico (6'-15')*2	X	0.062	0.069	0.0578
	Y	0.0591	0.0646	0.0535

3.3.3.3.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA LÁSER

Al igual que con las otras técnicas de caracterización se constata que la rugosidad del sustrato con ataque químico es mayor que el obtenido para la muestra con tratamiento Optofísico.

A continuación se presenta el análisis de resultados de perfilometría obtenidos a partir de la técnica de microscopía de fuerza atómica. Con los cuales se puede realizar una evaluación de las condiciones topográficas a nivel microscópico antes y después de realizados los tratamientos superficiales.

3.3.3.4. PERFILOMETRÍA A PARTIR DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Se realizó el análisis perfilométrico de las imágenes topográficas de AFM correspondientes a las siguientes muestras de ABS: sin tratamiento (Fig. 2.8), con ataque sulfo-crómico (Fig. 2.14) y con tratamiento Optofísico en configuración (4'-5')*6 veces (Fig. 3.40 (a)) y (2'-2.5')*12 veces (Fig. 3.40 (b)).

En la Figura 3.48 se presenta el gráfico de los resultados de la evaluación de la rugosidad de las cuatro áreas caracterizadas, en donde se muestra que la superficie sin ningún tipo de tratamiento presenta el menor valor de rugosidad (17.4 nm) coincidiendo con la apariencia mostrada en la imagen de AFM. Mientras que para el tratamiento con mezcla sulfo-crómica se tiene el valor más significativo (307 nm). En el caso del tratamiento Optofísico el valor de rugosidad no se asemeja al del tratamiento químico, pero si existe un incremento de rugosidad importante en comparación con el ABS sin tratamiento, siendo similar para los dos tipos de tratamiento Optofísico aplicado (un promedio de 57 nm). Aún cuando el acondicionamiento químico es el que mayor ataque propicia a la superficie del ABS, éste puede resultar exagerado para lo requerido y puede contribuir a una pérdida de material (sustrato) innecesaria, así como un mayor consumo de reactivos para realizar el depósito metálico.

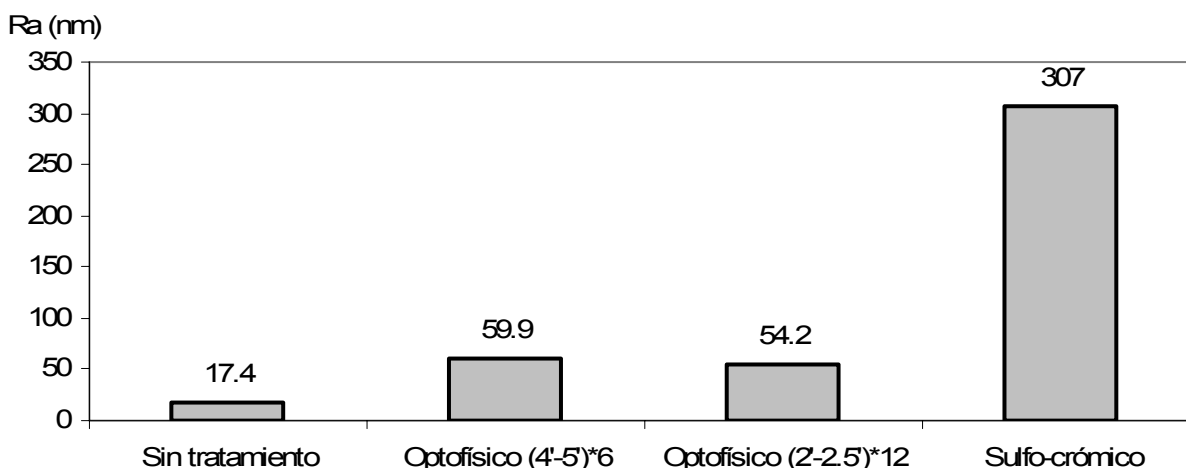


Fig. 3.48. Gráfico de los valores de rugosidad obtenidos con la técnica de AFM.

Por otra parte, en la Figura 3.49 se muestra la función de densidad de probabilidad de alturas en las superficies analizadas. La desviación estándar elevada (muestras con tratamiento Optofísico (4'-5')*6 y sulfo-crómico) representa que el tratamiento es menos uniforme ya que existe una mayor diversidad de alturas. Mientras que la desviación estándar es menor para la superficie con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12. Entre mas pequeña la desviación, el tratamiento es más uniforme y homogéneo que con el tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 y sulfo-crómico y esta tiende a asemejarse más al ABS nuevo (referencia).

En la Figura 3.50, se muestran los perfiles tomados en una sola línea del eje de las "Y" de cada una de las imágenes de AFM, en donde se puede observar una mayor frecuencia en el número de picos.

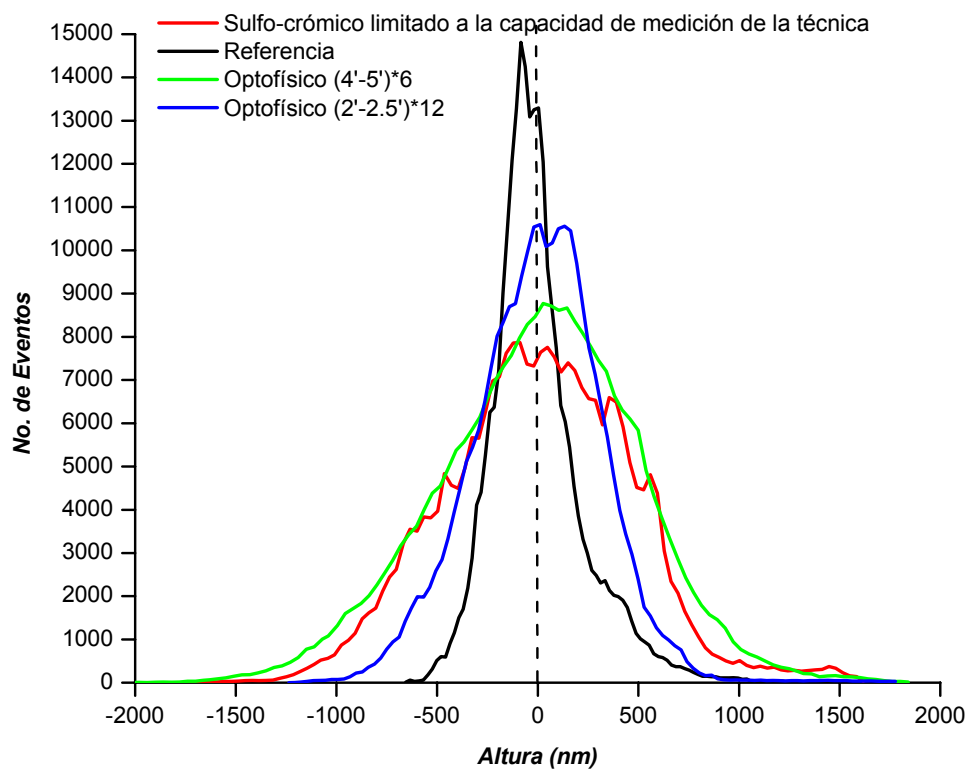


Fig. 3.49. Función de densidad de probabilidad de microhuecos en superficie generadas por diversos tratamientos.

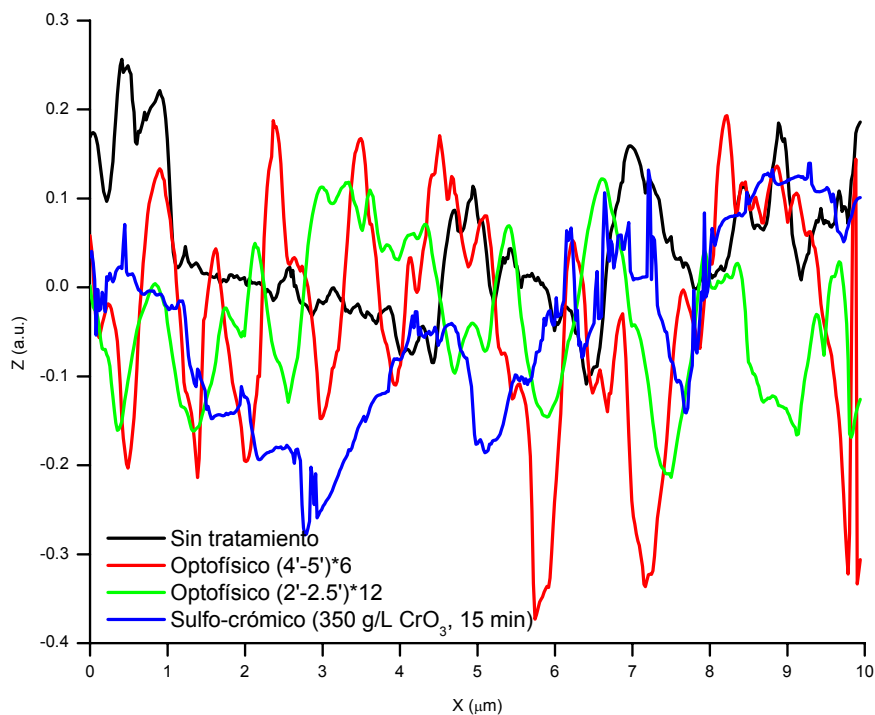


Fig. 3.50. Gráfico de los perfiles topográficos evaluados en una sola línea de las imágenes de AFM en el eje de las "Y" para los 4 sustratos caracterizados.

Como se muestra en la Figura 3.51, se muestran las distancias de pico a pico para cada sustrato de ABS. Donde se observa, que nuevamente el ABS sin tratamiento es el que presenta una menor distancia entre picos (7.0 nm) lo cual puede adjudicarse al hecho de que la superficie es prácticamente lisa y por ellos los puntos de medida están prácticamente juntos. Caso contrario sucede para el tratamiento sulfo-crómico, ya que la creación de microhuecos en superficie propicia que la distancia entre picos sea mayor (34.9 nm). Sin embargo, cabe recalcar que la alta rugosidad superficial del sustrato con tratamiento sulfo-crómico impidió realizar la medición de la manera adecuada, por lo que los resultados se deben tomar únicamente como un valor de referencia. En el caso del tratamiento Optofísico (4'-5')*6 la distancia de pico a pico fue de tan solo 8.1 nm, mientras que para el Optofísico de 12 veces de aplicación la distancia fue de 33.7 nm, esto a pesar de haber presentado una rugosidad ligeramente menor, lo que indica que a mayor número de alternancias (menor tiempo de Corona y UV en cada aplicación) la superficie tiende a presentar el mismo comportamiento que el obtenido con el ataque sulfo-crómico. El realizar el tratamiento de 12 veces significa un incremento de la distancia entre los picos y una mayor presencia de los mismos en la superficie (Fig. 3.52).

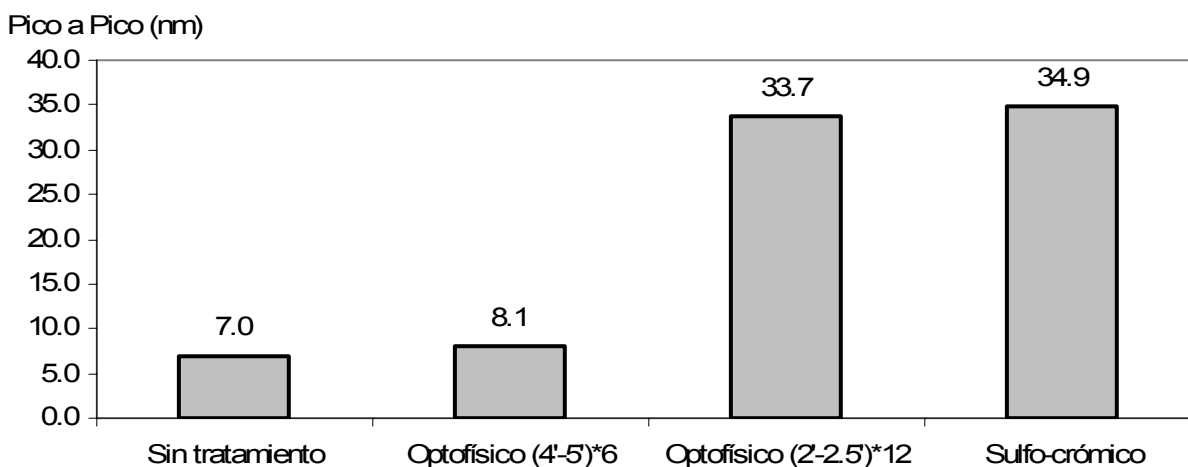


Fig. 3.51. Gráfico de las distancias de pico a pico determinadas para cada uno de los 4 sustratos caracterizados.

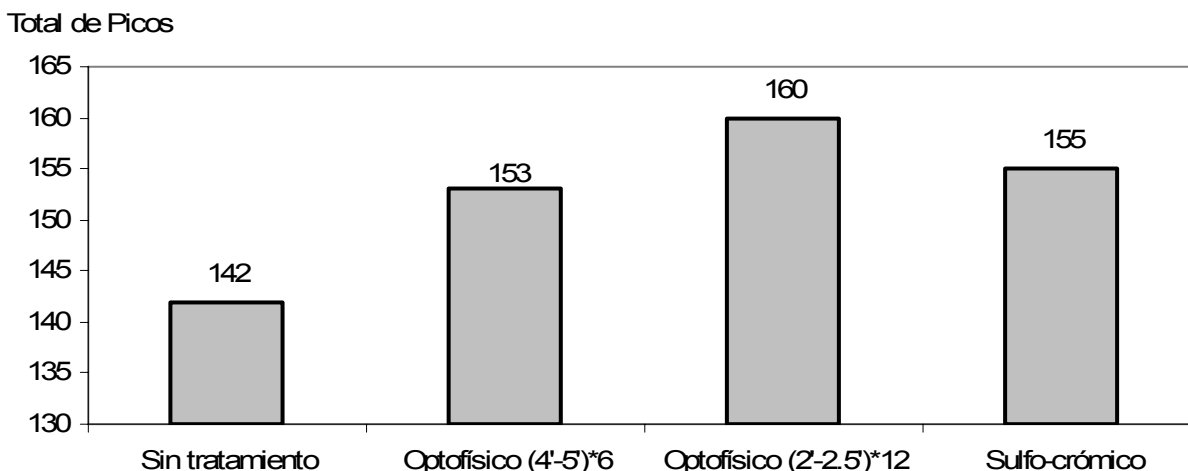


Fig. 3.52. Gráfico del número de total de picos presentes en el área analizada para cada uno de los 4 sustratos caracterizados.

Las profundidades más repetidas se muestran en la Figura 3.53, y aun cuando el tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces presenta una menor rugosidad similar al de (4'-5')*6 veces, la profundidad de los microhuecos generados es mayor, lo que para fines prácticos representaría una morfología propia para la obtención de la adherencia mecánica necesaria de un recubrimiento metálico. El resultado de 1540 nm para la superficie de ABS con tratamiento sulfo-crómico, representaría el valor mínimo de profundidad, esto debido a que el AFM no funciona para rugosidades o profundidades muy elevadas.

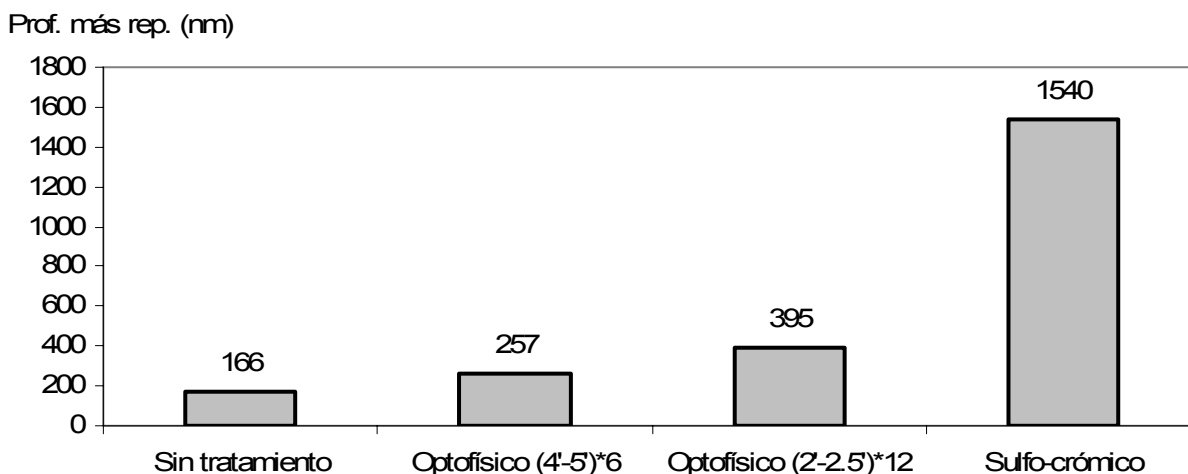


Fig. 3.53. Gráfico de las distancias valle-pico más repetidas en las superficies de cada uno de los 4 sustratos caracterizados.

3.3.3.4.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA A PARTIR DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La evaluación perfilométrica realizada a nivel estadístico con la técnica de microscopía de fuerza atómica, indica que la rugosidad promedio creada con el tratamiento Optofísico (50-60 nm) es mayor al ABS nuevo (17 nm). Sin embargo, la mayor rugosidad se obtiene a través de la modificación superficial con el ataque de la mezcla sulfo-crómica (307 nm). Con el tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 se aumento la profundidad de ataque pasando de 166 nm del ABS de referencia a 395 nm. El análisis de función de densidad de probabilidad de microhuecos en superficie es similar en el caso del tratamiento Optofísico (4'-5')*6 y el ataque sulfo-crómico.

En la sección siguiente se presenta un resumen de los resultados de los análisis perfilometría realizados anteriormente, esto con el fin de mostrar el conjunto de los mismos.

3.3.3.5. RESUMEN DE RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN PERFILOMÉTRICA

Los valores de rugosidad pueden ser diferentes dependiendo del método o la técnica utilizada para la medición de rugosidad, y esto se debe principalmente a la diferencia de las dimensiones o áreas analizadas. Es por ello que los resultados de Ra pueden parecer discrepantes. A continuación se presenta la comparación de los resultados de rugosidad obtenidos con las técnicas perfilométricas empleadas en la caracterización (Tabla 3.7).

Una vez realizada la caracterización química, morfológica y perfilométrica, se realizó el premetalizado y depósito electrolítico de los sustratos para posteriormente evaluar la caracterización de los recubrimientos metálicos. Esto último, con el fin de determinar la adherencia en función de la modificación superficial creada a través del tratamiento Optofísico.

Tabla 3.7. Tabla comparativa de los valores de rugosidad obtenidos con diversas técnicas de caracterización.

	Perfilometría Mecánica	Perfilometría Óptica	Perfilometría Láser	AFM
	Dimensiones de análisis			
	6mm	0.1005 mm x 0.0746 mm	1 mm	0.01 mm x 0.01 mm
	Rugosidad (μm)			
ABS sin tratamiento	0.1967	0.0514	---	0.01739
Optofísico (4'-5')*6	0.4130	0.1068	---	0.05985
Optofísico (2'-2.5')*12	0.1929	0.1226	---	0.05424
Optofísico (6'-15')*2	0.1866	0.07383	0.062	---
Sulfo-Crómico	0.6335	0.13075	0.163	0.30696

3.3.4. CARACTERIZACIÓN DE ADHERENCIA DE LOS RECUBRIMIENTOS

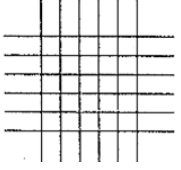
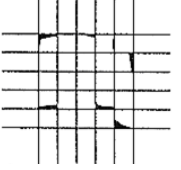
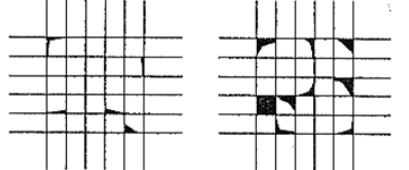
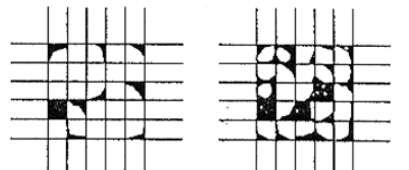
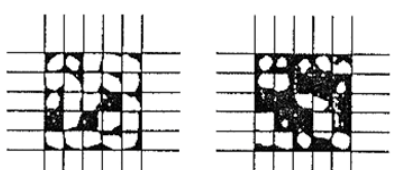
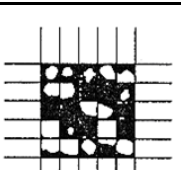
3.3.4.1. PRUEBA DE ADHERENCIA DE CINTA DE CORTE CRUZADO (CROSS CUT TAPE TEST)

De acuerdo con los resultados de los análisis topográficos, a mayores tiempos de Corona y alternancias del tratamiento Optofísico, la modificación superficial del ABS se incrementa. Esto resulta importante cuando se requiere realizar sobre sustratos con estas características, un recubrimiento con la técnica de depósito Electroless. Esto se debe a que para el correcto crecimiento del depósito metálico se requieren sitios en los cuales se implantan los iones de paladio. Por consiguiente, la superficie catalítica conlleva al crecimiento del recubrimiento del interior de estos sitios hacia el exterior, proporcionándole un adecuado anclaje mecánico, y como se analizó en la Sección 2.1.3, también adherencia química. Por lo tanto, a mayor modificación la probabilidad de tener un recubrimiento de buenas características aumenta, pero con un mayor costo, ya que implica mayor uso de paladio y níquel.

Habiendo evaluado entonces los resultados de la caracterización estructural y morfológica, se procedió al metalizado de los sustratos para verificar la adherencia existente entre el metalizado y el sustrato de aquellas piezas las cuales fueron pretratadas con el proceso químico convencional con mezcla sulfo-crómica y con el nuevo método de modificación superficial propuesto “tratamiento Optofísico”. Esto se realizó con el fin de evaluar la efectividad de este tratamiento, ya que el propósito de este trabajo ha sido el de desarrollar un sistema de modificación superficial alternativo al empleado de forma tradicional con mezcla sulfo-crómica en el metalizado de superficies no conductoras.

Los resultados de las pruebas de adherencia permiten evaluar la calidad del tratamiento Optofísico como sistema de acondicionamiento en la superficie de ABS, en combinación con el metalizado Electroless y el proceso de metalizado DCP. Para el particular caso de las pruebas de cinta de corte cruzado (Cross Cut Tape Test) la clasificación de adherencia se realiza de acuerdo con la norma ASTM del método D-3359, cuya clasificación se muestra en la Figura 3.54.

La Figura 2.16 tomada de la Sección 2.3.3, corresponde al sustrato de ABS metalizado de manera convencional, y la cual es empleada como de referencia. Teniendo como fin reproducir este último resultado se empleó el tratamiento de alternancias de Corona y UV denominado “Optofísico” en sustitución de la mezcla sulfo-crómica. De acuerdo con los resultados de la prueba de cinta de corte cruzado (cross cut tape test) la clasificación de adherencia para este sustrato fue de 5B. Por otra parte, la Figura 2.17 (Sección 2.3.3) muestra la fotografía de un sustrato con tratamiento sulfo-crómico y depósito metálico de NiB (DCP) y el depósito electrolítico de Cu-Ni-Cr, cuya clasificación de adherencia fue de 4B-5B.

Clasificación de los Resultados de las Pruebas de Adherencia		
Clasificación	Por ciento de área removida	Superficie del área de corte cruzado, donde ha ocurrido el desprendimiento en seis cortes paralelos y su rango de adhesión en por ciento
5B	0% Nada	
4B	Menos del 5%	
3B	5-15%	
2B	15-35%	
1B	36-65%	
0B	Mayor al 65%	

© 2000 Precision Gage and Tool Co.

Fig. 3.54. Clasificación de pruebas de adhesión de acuerdo con la norma ASTM D-3359.



Fig. 2.16. Sustrato de ABS con tratamiento sulfo-crómico + Ni Electroless + Cu/Ni/Cr electrolítico. (Capítulo 2.3.3).



Fig. 2.17. Sustrato de ABS con tratamiento sulfo-crómico + DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico. (Capítulo 2.3.3).

Cuando se realizó el metalizado de Ni Electroless sobre el sustrato con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12, este presentó una adherencia de clasificación 5B (Fig. 3.55 (a)). Sin embargo, al realizar posteriormente el recubrimiento electrolítico con Cu/Ni/Cr el metalizado se desprendió del sustrato (Fig. 3.55 (b)); esto resultó contrario a lo esperado, puesto que los resultados de rugosidad indican que este tratamiento presenta los mayores valores dentro del esquema experimental del tratamiento Optofísico, como para obtener una buena adherencia.

Un factor importante por el cual la superficie se ve afectada de esta manera, radica en el hecho de que el recubrimiento con Ni Electroless se realizó unos meses después de modificada la superficie con el nuevo sistema de tratamiento, por lo que los grupos funcionales creados en la superficie, producto de la foto-oxidación del material, con el tiempo se perdieron. De tal manera, que la superficie no podía contar con la contribución de la adherencia por formación de enlaces químicos, además, de volverse hidrofóbica tal como se observó en el análisis de los resultados de ángulo de contacto, siendo un factor crucial en el proceso de metalizado Electroless y DCP.



(a)



(b)

Fig. 3.55. Sustrato de ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces: (a) con Ni Electroless; (b) con Ni Electroless + Cu/Ni/Cr electrolítico.

En el caso del sustrato con el mismo tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 pero con recubrimiento de NiB aplicado con la técnica DCP (Fig. 3.56 (a)), la adherencia se clasificó en 5B (Fig. 3.56 (b)), valor muy diferente a lo obtenido cuando el predepósito es realizado con níquel Electroless (Fig. 3.55 (b)). Sin embargo, a diferencia del depósito Electroless, el DCP se realizó justo después del tratamiento superficial del material, de tal manera que la modificación química influye en el resultado, además de generar una superficie hidrofílica.

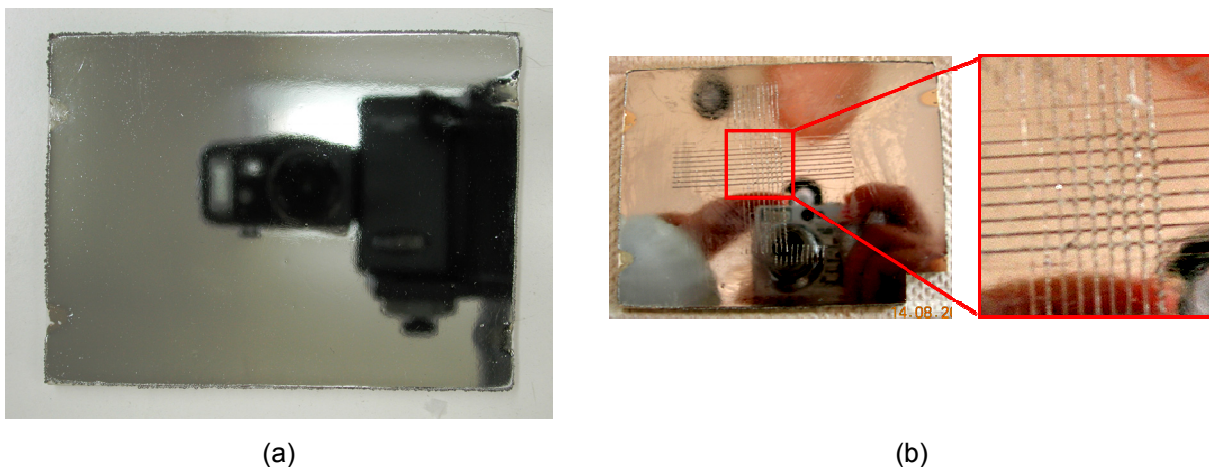


Fig. 3.56. Sustrato de ABS con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces: (a) con NiB 200 Jets técnica DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico; (b) La respectiva prueba de adherencia de cinta de corte cruzado.

El mismo efecto fue observado en sustratos con tratamiento Optofísico (2'-5')*6 los cuales tenían ambos tipos de recubrimientos. Donde el metalizado DCP (Fig. 3.57 (a)) presenta una mejor adherencia que con Electroless (Fig. 3.57 (b)), lo cual ratifica lo antes planteado.

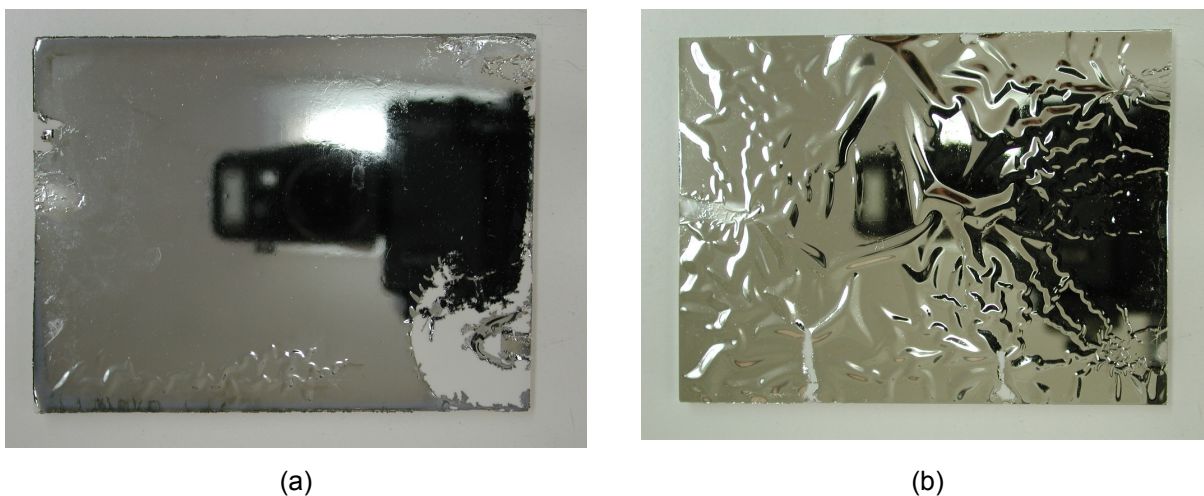


Fig. 3.57. Sustratos de ABS con tratamiento Optofísico (2'-5')*6 veces y diferentes recubrimientos metálicos: (a) NiB 200 Jets técnica DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico; (b) Ni Electroless + Cu/Ni/Cr electrolítico.

Para eliminar el factor tiempo entre el tratamiento superficial y el depósito Electroless, se realizó el proceso de manera continua. Una vez que el sustrato con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 era recubierto con Cu Electroless (justo después de la modificación), se realizó el depósito de Cu electrolítico con un espesor aproximado de 30 micras, para finalmente realizar la prueba de adherencia un día después de haber realizado el recubrimiento final. En la ampliación del área de corte cruzado que se muestra en la Figura 3.58, se observan algunos pequeños desprendimientos que lo ubican por consiguiente con una clasificación de adherencia 4B, esto de acuerdo con la norma ASTM. Sin embargo, algunos de estos desprendimientos se pueden atribuir a problemas presentados al momento de realizar el corte y problemas al momento de realizar los depósitos Electroless y electrolítico.

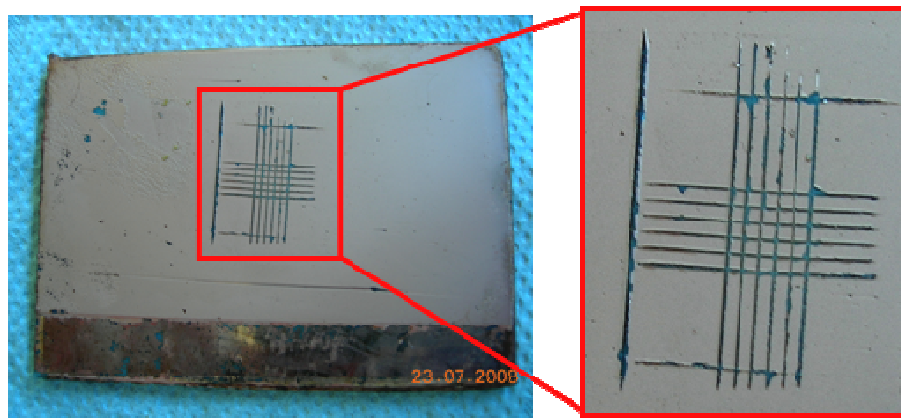


Fig. 3.58. Sustratos de ABS Atotech con tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces + Cu Electroless + Cu electrolítico.

Por otra parte, la importancia de las alternancias y de los tiempos de tratamiento queda evidenciada cuando se muestra que sin las alternancias y aun a tiempos prolongados de UV (60 min), el resultado del metalizado no es el deseado (Fig. 3.59), esto debido a la pobre modificación morfológica realizada. De tal manera que resulta importante, manejar tiempos globales de Corona largos y un número de alternancias significativas (6 ó 12).



Fig. 3.59. Sustratos de ABS con tratamiento Optofísico (4-60)/1 vez + NiB 200 Jets técnica DCP + Cu/Ni/Cr electrolítico.

En la Tabla 3.8 se muestran los resultados de la clasificación de adherencia de la prueba de cinta de corte cruzado de sustratos de ABS con diferentes tratamientos superficiales. En donde se puede observar una adherencia 4B para la muestra de ABS sin tratamiento (a), lo cual resulta un tanto contradictorio, puesto que se esperaría que al no tener modificación superficial su clasificación de adherencia debería ser menor.

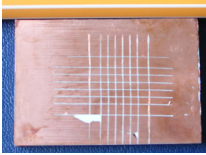
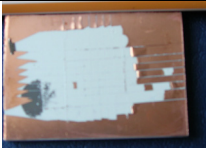
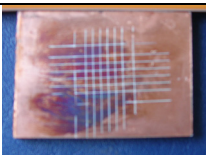
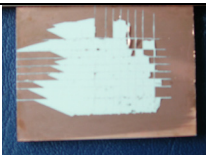
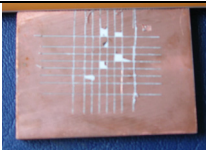
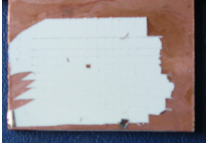
La muestra con tratamiento UV por 30 min (b) tiene una adherencia 0B lo cual coincide con lo esperado, porque de acuerdo con los resultados de SEM la superficie no se modifica físicamente y la modificación química de la que es resultante incrementa el valor de ángulo de contacto. Este último factor es decisivo para el correcto metalizado con la técnica de DCP ya que una condición es que la superficie presente una alta mojabilidad, por consiguiente al tener una superficie más hidrofóbica disminuyen las buenas características del metalizado.

Por el contrario, cuando se realiza el tratamiento sobre las superficies únicamente con el método Corona ya sea por 12 min (c) ó 24 min (d), la clasificación de adherencia es 5B. Esto también coincide con los resultados de SEM ya que las superficies se modifican tanto física como químicamente y los valores de ángulos de contacto son muy bajos.

En el caso de los tratamientos Optofísicos (e), (f) e (i), la adherencia es 0B. Al aplicar estos tiempos de tratamiento una o dos veces se esperaría que los resultados de adherencia fueran similares a los antes mencionados (c) y (d). Sin embargo, al terminar el tratamiento con la radiación UV se incrementa el ángulo de contacto, haciendo más hidrofóbica la superficie lo que impide metalizar correctamente con la técnica DCP. Mientras que si se realiza un tratamiento Optofísico de 12 veces de aplicación (h) el factor principal para obtener una baja adherencia (0B) es la alta rugosidad de la superficie y no el último tiempo de aplicación de UV. Esta relación de elevada rugosidad y poca adherencia se explica a través de las Figuras 3.61 y 3.56 dependiendo del tipo de pre-metalizado empleado.

La mejor clasificación de adherencia para un tratamiento Optofísico fue de 3B para una configuración de (2'-5')*6 veces, esto considerando que la rugosidad para este tipo de aplicación es menor que el Optofísico de 12 veces, y la última aplicación de UV en el sustrato fue de 5 min en comparación con los 30 ó 15 min de los otros tipos de aplicación (e), (f) e (i).

Tabla 3.8. Clasificación de adherencia para pruebas realizadas en sustratos con diferentes tratamientos superficiales, recubrimiento de NiB 200 Jets de DCP y recubrimiento electrolítico de Cu de 30 μm .

	Tratamiento	Clasificación de Adherencia	Fotografía
(a)	Sin tratamiento	4B	
(b)	30 min UV	0B	
(c)	12 min Corona	5B	
(d)	24 min Corona	5B	
(e)	Optofísico (12'-30') * 1 vez	0B	
(f)	Optofísico (6'-15') * 2 veces	0B	
(g)	Optofísico (2'-5') * 6 veces	3B	
(h)	Optofísico (1'-2.5') * 12 veces	0B	
(i)	Optofísico (24'-30') * 1 vez	0B	

3.3.4.1.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LA PRUEBA DE ADHERENCIA DE CINTA DE CORTE CRUZADO (CROSS CUT TAPE TEST)

Las mejores clasificaciones de adherencia, se obtuvieron para sustratos tratados únicamente con tratamiento Corona por 12 min y 24 min. Sin embargo, se debe recordar que con la técnica de Cinta de Corte Cruzado, se tiene una idea rápida de la adherencia, pero ésta no deja de ser una técnica cualitativa. Para obtener entonces datos cuantitativos se realizó la caracterización de adherencia con la prueba de Pelado (Peel Test).

3.3.4.2. PRUEBA DE ADHERENCIA DE PELADO (PEEL OFF)

De acuerdo a la norma ASTM la fuerza de adherencia mínima requerida para depósitos decorativos evaluados con la técnica de Peel Off es de 0.3 N/mm, mientras que la norma para la industria de circuitos eléctricos y electrónicos exige una fuerza de adherencia mínima de 0.7 N/mm .

En la Tabla 3.9 se muestran los resultados de adherencia realizados en los sustratos de ABS con diferentes pretratamientos superficiales y depósitos metálicos, en donde se puede observar que el tratamiento sulfo-crómico empleado por la compañía JetMetal® muestra una adherencia por encima de lo que establece la norma (0.81-0.85 N/mm); sin embargo, el tratamiento sulfo-crómico de la compañía Atotech presenta un valor de adherencia por debajo de lo requerido (0.2 N/mm), más adelante se explica el porque de la diferencia tan abrupta para estos valores de adherencia.

Una vez corroborado que el tratamiento Optofísico era una buena alternativa para sustituir la mezcla sulfo-crómica del proceso Electroless, se realizaron pruebas para hacer más eficiente los tiempos de tratamientos, de tal manera que estos fueran una alternativa real en cuestión de tiempo para una posible aplicación industrial. De esta manera, se realizaron dos tratamientos Optofísicos: el primero con 12 min de Corona y 12 min de UV divididos entre 12 veces de aplicación (12-12)/12, es decir que en cada alternancia se aplicaba un minuto de cada uno de ellos; y el segundo, que al igual que

el anterior requiere de aplicar un minuto en cada alternancia pero solo por 6 ocasiones (6-6)/6 representando la mitad del tiempo y número de veces de aplicación. Los resultados de adherencia muestran que a mayor número de alternancias y por consiguiente mayor tiempo, la adherencia es mayor (0.81 N/mm) el cual incluso se encuentra dentro del rango de valores obtenidos para el tratamiento sulfo-crómico de JetMetal®. Mientras que el Optofísico (6-6)/6 veces, el valor es ligeramente menor (0.73 N/mm) pero por encima de lo requerido por la norma de recubrimientos decorativos.

En la metodología experimental se explicó que durante la aplicación del tratamiento Optofísico siempre se comenzaba con la descarga del Corona y posteriormente la radiación UV. Sin embargo, de acuerdo con lo observado en los resultados de SEM, la secuencia lógica de tratamiento debería comenzar por la irradiación UV seguido por el tratamiento por descargas Corona. Por lo tanto, para el tratamiento Optofísico donde tanto el Corona como la radiación UV se aplican una sola vez el efecto de modificación sería mínimo. Pero aún realizando el tratamiento en la secuencia lógica de UV (30 min) y después Corona (12 min) en una sola aplicación, el valor de adherencia fue de 0.18 N/mm muy por debajo de lo requerido por la norma. Lo que demuestra nuevamente la importancia de las alternancias, ya que los tiempos globales no brindan los mismos resultados que aplicados de forma parcial. Con casi la mitad de tiempo, el tratamiento Optofísico (12-12)/12 veces incrementa la adherencia en un 77% en comparación del de 30 min de UV y 12 de Corona aplicados solo una vez.

Tabla 3.9. Valores de adherencia obtenidos con la técnica de Peel Test de superficies con diferentes tratamientos superficiales con recubrimiento de NiB DCP y Cu electrolítico de 30 μm . Para recubrimientos decorativos la norma requiere 0.3 N/mm.

Tratamiento	Peel Test (N/mm)
Optofísico (30'UV-12'C)*1 vez	0.18
Optofísico (1'-1')*6 veces	0.73
Optofísico (1'-1')*12 veces	0.81
Sulfo-crómico Atotech + DCP	Menor a 0.2
Sulfo-crómico JetMetal® + DCP	0.81-0.85

En la Figura 3.60 se muestra el gráfico correspondiente a los resultados de los tres tratamientos Optofísicos mostrados en la Tabla 3.9, donde se puede observar la tendencia que hay a aumentar la adherencia en función del número de veces que se aplica el tratamiento Optofísico y de los tiempos de tratamiento empleados durante su aplicación. Sin embargo, no existe mucha diferencia de los valores de adherencia entre una aplicación de Optofísico de 6 o 12 veces, que para fines prácticos el de menor tiempo (6-6)/6 veces sería el más conveniente ya que cumple con los requisitos de adherencia puesto que el mínimo establecido por la norma es de 0.3 N/mm.

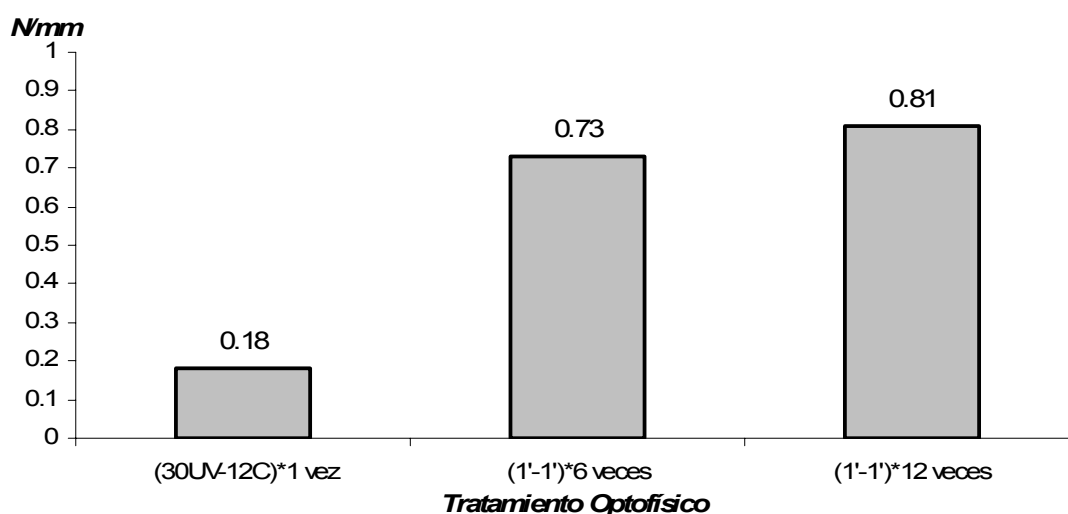


Fig. 3.60. Gráfico de tendencia de los valores de adherencia obtenidos con la técnica de Peel Off.

La diferencia principal para la obtención de valores de adherencia tan opuestos con los tratamientos sulfo-crómicos, radica en el grado de modificación superficial que puede lograrse con el uso de ellos. La compañía JetMetal[®] empleó para la preparación de la mezcla sulfo-crómica KCrO_7 en una concentración de 90 g/L, lo cual realiza la afectación de la superficie en forma menos agresiva que de la manera convencional con CrO_3 a altas concentraciones como lo establece la compañía Atotech [3332]. En base a esto, se esperaría que la superficie más afectada fuera la que mostrara mayor adhesión que la que tiene un menor ataque superficial. Sin embargo, existen algunos factores que pueden afectar la adherencia dependiendo de la topografía de la superficie del sustrato a metalizar y la técnica de depósito empleada, que para este trabajo es el metalizado Electroless y el realizado por la técnica DCP.

En el caso del metalizado vía proceso Electroless, este se ve favorecido cuando se tiene una superficie muy atacada puesto que esta cuenta con un mayor número de sitios que proporcionan anclaje mecánico entre el metalizado y el sustrato (aparte de proporcionar adherencia química). Esto se debe principalmente a que el crecimiento de la película metálica se inicia en el interior de los microhuecos, creando un tipo de metalizado entretejido en la superficie del sustrato que guarda la morfología de la superficie modificada (Fig. 2.13 y Fig. 3.61 (a)). Por otra parte, cuando la superficie solo se encuentra ligeramente modificada, el metalizado que se realiza en la superficie del polímero no cuenta con la profundidad necesaria como para presentar un excelente anclaje mecánico, lo cual puede implicar desprendimientos del recubrimiento al momento de realizar las pruebas de adherencia (Fig. 3.61 (b)).

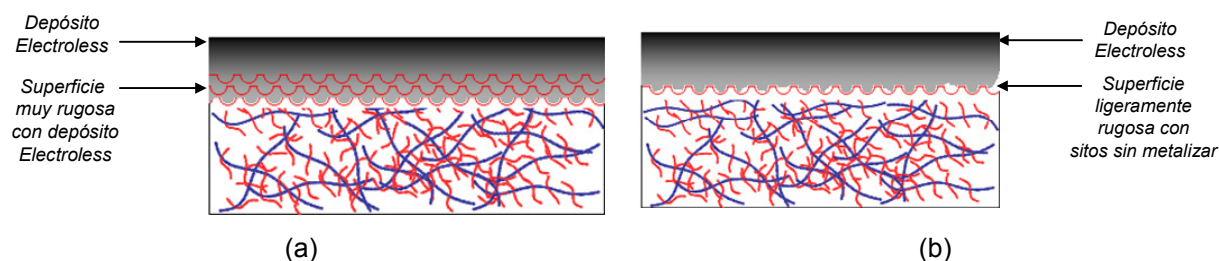


Fig. 3.61. Representación esquemática del crecimiento metálico Electroless, en sustratos de ABS con diferentes grados de modificación superficial vistos en forma transversal:

(a) superficie muy atacada; (b) superficie levemente atacada.

En el caso de la técnica de Depósito Químico Dinámico (DCP), al ser proyectadas las especies electroactivas en forma de película líquida sobre la superficie del polímero, se inicia la transformación de ésta película en un depósito debido a una reacción de oxido-reducción. De tal manera, que justo al entrar en contacto las soluciones proyectadas sobre la superficie del sustrato, se crea la película metálica de manera netamente superficial, que para el caso de una superficie muy porosa o rugosa, las soluciones no cuentan con el suficiente tiempo para que puedan penetrar a través de los microhuecos generados por el ataque y los sitios que permanecen vacíos entre la película metálica y el sustrato son un factor que afectan la adherencia (Fig. 3.62 (a)). Por otra parte, cuando se tiene una modificación ligera de la superficie del polímero, el metalizado DCP que se realiza ocupa toda la superficie modificada sin dejar espacios

vacíos entre el metalizado y el sustrato (Fig. 3.62 (b)). Lo que favorece la adherencia para este tipo de técnica de metalizado en particular.

De acuerdo con el análisis anterior, se entiende que dependiendo del tipo de premetalizado a emplear (Electroless o DCP) son los tiempos de tratamiento Optofísico que se deben aplicar esto con el fin de obtener un excelente anclaje mecánico y adherencia química. Si se realizan tiempos de tratamiento Optofísico cortos (12-12)/12 veces es decir 1 min en cada alternancia la modificación es mínima comparada con el sulfo-crómico, pero la necesaria para que exista una buena adherencia del metalizado obtenido con la técnica DCP. Por el contrario, si aplicamos tiempos mas prolongados del tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces se obtiene una modificación mas importante lo que favorece la adherencia del metalizado Electroless (Fig. 3.58).

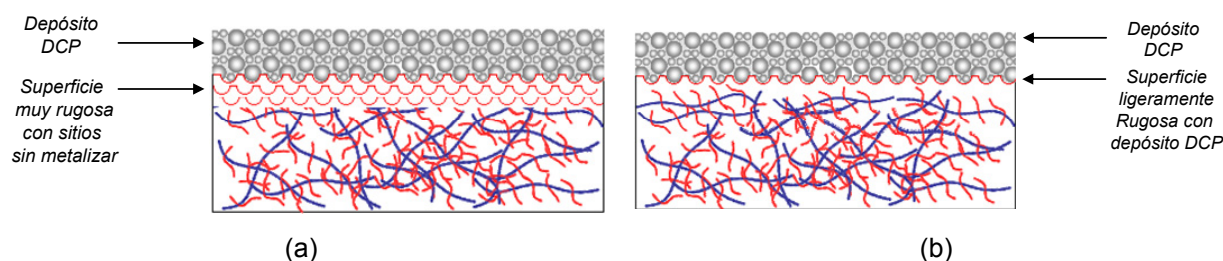


Fig. 3.62. Representación esquemática del crecimiento metálico DCP, en sustratos de ABS con diferentes grados de modificación superficial vistos en forma transversal:

(a) superficie muy atacada; (b) superficie levemente atacada.

3.3.4.2.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PRUEBA DE ADHERENCIA DE PELADO (PEEL OFF)

Según el modo de elaboración del recubrimiento metálico, por Electroless o DCP, los parámetros de exposición UV y Corona no serán los mismos. Si la profundidad del tratamiento del ABS por aplicación del tratamiento Optofísico ($0.4 \mu\text{m}$) es importante (tiempo de exposición y de secuencia UV-Corona elevado), la película metálica elaborada por DCP no penetra lo suficiente al interior de la zona de ABS modificada. Por lo tanto, la zona no metalizada cede entonces a la acción de las fuerzas de anclaje de acuerdo con lo analizado en los resultados. Por el contrario, el recubrimiento metálico elaborado por Electroless penetra en toda la zona modificada y conduce a una

película compuesto ABS-metal que refuerza la adherencia. Con el método DCP, el tiempo de tratamiento Optofísico debe ser mas corto, para permitir así la formación de una película compuesto ABS-metal asegurando una excelente adherencia (0.8 N/mm).

Otra técnica empleada para evaluar la adherencia fue la prueba de jalado (Pull Off), esto con el fin de determinar la fuerza de adherencia por mm^2 . Los resultados de esta caracterización se muestran en la siguiente sección.

3.3.4.3. PRUEBA DE ADHERENCIA DE JALADO (PULL OFF)

Las pruebas de Jalado (Pull Off), se realizaron por duplicado en tres sustratos con tratamiento Optofísico a diferentes tiempos, las cuales fueron premetalizadas con NiB obtenido por la técnica DCP y recubrimiento electrolítico de cobre ($30\text{ }\mu\text{m}$, aproximadamente). Para los tres casos, la adherencia entre el metalizado y el sustrato resultó mayor a la adherencia entre el adhesivo y el depósito metálico, de tal manera que en las dos mediciones realizadas no se presentó ningún tipo de desprendimiento de la película metálica del sustrato (Fig. 3.63).

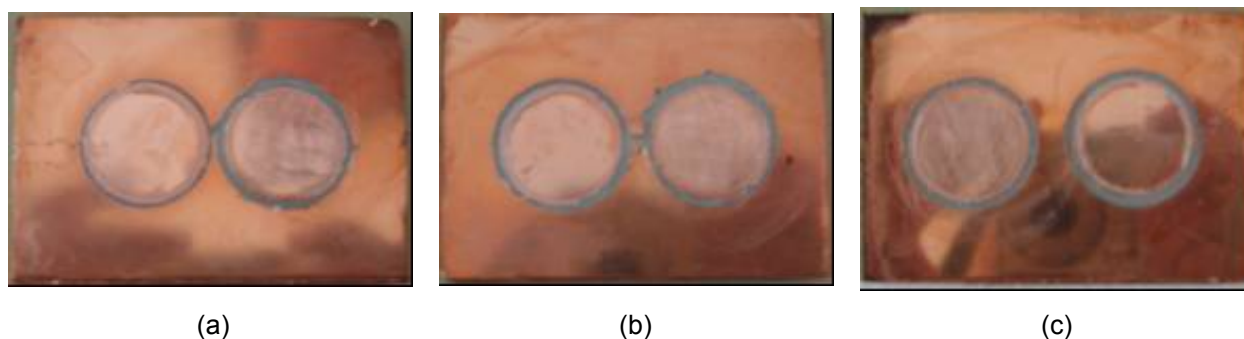


Fig. 3.63. Fotografías de los sustratos de ABS con diferentes tiempos de tratamiento Optofísico, premetalizado de NiB 200 Jets y recubrimiento electrolítico de Cu, a los cuales se les realizaron las pruebas de adherencia Pull Off: (a) Optofísico (2'-2.5')*12 veces; (b) Optofísico (1'-2.5')*12 veces; (c) Optofísico (1'-1')*12.

En la Tabla 3.10, se muestran los resultados de los valores de adherencia obtenidos con la técnica de Pull Off para los sustratos antes mencionados. La fuerza con la cual se desprendió la resina epóxica del recubrimiento metálico tuvo un valor promedio de 2

N/mm² para los 3 casos, lo que indica que la adherencia entre el metalizado y el sustrato debe ser mayor a este valor, ya que de lo contrario el depósito se hubiera desprendido.

Tabla 3.10. Valores de adherencia obtenidos con la técnica de Pull Off.

Sustrato	1era N/mm²	2da N/mm²
OptoFísico (2'-2.5')*12 + NiB 200 Jets + Cu Electrolítico (27 µm)	> 5	> 2
OptoFísico (1'-2.5')*12 + NiB 200 Jets + Cu Electrolítico (28 µm)	> 3	> 2
OptoFísico (1'-1')*12 + NiB 200 Jets + Cu Electrolítico (26 µm)	> 2	> 2

3.3.4.3.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE LA PRUEBA DE ADHERENCIA DE JALADO (PULL OFF)

Los resultados de la evaluación de adherencia con la técnica de pull off mostraron que para tiempos cortos o prolongados en el tratamiento Optofísico la adherencia entre el sustrato y el metalizado es superior al que hay entre la resina epóxica y el depósito metálico. La fuerza de adherencia para los sustratos evaluados fue superior a los 2 N/mm².

Una vez hecho el análisis de adherencia de los recubrimientos metálicos, observado las imágenes de SEM y topografías con AFM, se realizó la caracterización de los sustratos metalizados en corte transversal con tratamiento Optofísico. Esto se llevó a cabo a través de la observación en corte transversal de los sustratos con la técnica de SEM para posteriormente, realizar la respectiva comparación con los resultados obtenidos en un sustrato con tratamiento sulfo-crómico.

3.3.4.4. CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS METALIZADOS EN CORTE TRANSVERSAL

En la Figura 2.11 tomada de la Sección 2.3.2.1, se muestra la micrografía de SEM de un sustrato de ABS en corte transversal, metalizada de manera convencional en un proceso industrial. A la cual se le modificó superficialmente con tratamiento sulfo-

crómico (350 g/L de CrO_3), se le metalizó con Ni Electroless y finalmente con capas de Cu/Ni/Cr electrolítico. Se pueden observar los microhuecos generados por el ataque químico superficial del ABS, los cuales se encuentran ocupados completamente por el níquel metálico.

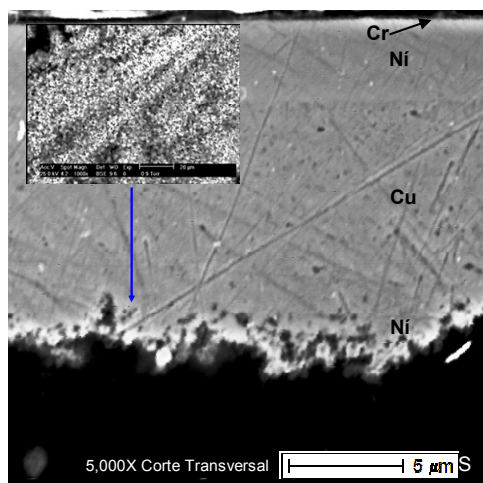


Fig. 2.11. Micrografía a 5000X de corte transversal de ABS + Ni Electroless + (Cu + Ni + Cr) electrolítico.

Capítulo 2, Sección 2.3.2.1.

En la Figura 3.64 (a), se muestra la micrografía de un sustrato de ABS en corte transversal, en cuya superficie fue aplicado el tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces con premetalizado de NiB (DCP) y un recubrimiento electrolítico de Cu. En la interfase del depósito y el sustrato se observa que la profundidad del tratamiento es considerablemente menor ($0.4\ \mu\text{m}$) a la del tratamiento con mezcla sulfo-crómica ($3.7\ \mu\text{m}$). Aún con valores significativos en los resultados de rugosidad la profundidad del ataque no es de la misma magnitud que con lo obtenido con el ataque sulfo-crómico. No obstante que el tratamiento Optofísico es menos agresivo a la superficie del ABS, el tener valores de adherencia acordes a las normas (resultados de Peel Test) representa que éste es efectivo para modificar la superficie además de evitar la excesiva pérdida de material en el sustrato.

Por otra parte, en la Figura 3.64 (b), se muestra la micrografía de SEM en corte transversal de un sustrato de ABS con pretratamiento Optofísico, con metalizado de Cu Electroless (partiendo de la etapa de activación) y recubrimiento electrolítico de Cu. En

donde se observa el recubrimiento de Cu Electroless con un espesor de 5 μm , mientras que el recubrimiento de Cu electrolítico tiene un espesor de 30 μm .

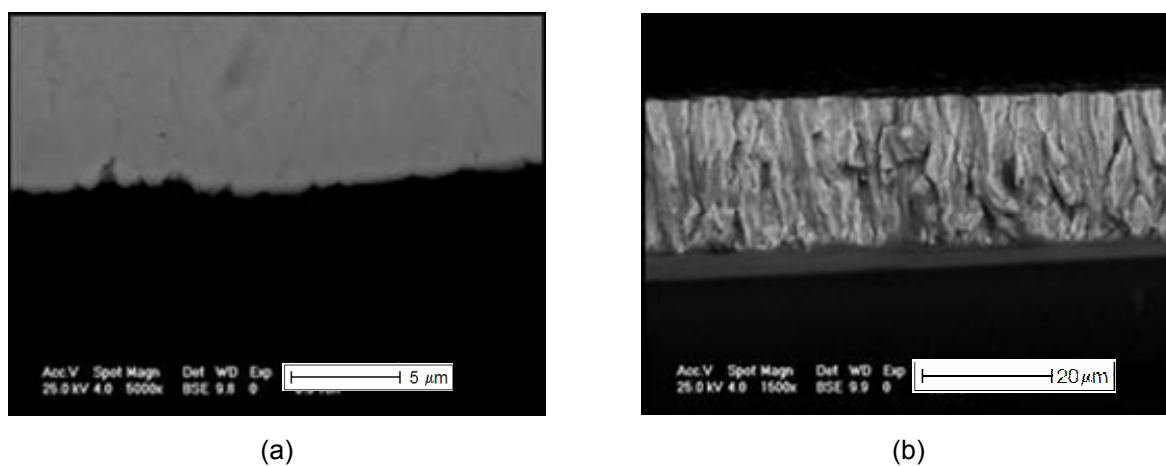


Fig. 3.64. Micrografías en corte transversal de sustratos de ABS con diferentes características: (a) 5000X, tratamiento Optofísico (2'-2.5')*12 veces + NiB 200 Jets DCP + Cu electrolítico; (b) 1500X, Optofísico (2'-2.5')*12 veces + Cu Electroless + Cu electrolítico.

3.3.4.4.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS METALIZADOS EN CORTE TRANSVERSAL

La profundidad de ataque al ABS del tratamiento Optofísico es inferior a 0.5 μm , mientras que con el ataque por mezcla sulfo-crómica es de 3.5 μm . Aún con una profundidad inferior los recubrimientos metálicos tienen buena adherencia al sustrato y se evita la pérdida innecesaria de ABS.

Una vez evaluado todo lo concerniente a la modificación superficial del ABS, causada por el tratamiento Optofísico (alternancia de descargas Corona y radiación UV) y su posterior aplicación en el área de recubrimientos metálicos para artículos decorativos, es importante mostrar el efecto provocado por la inyección de las cargas aplicadas con el método Corona sobre la superficie del polímero y la influencia que la radiación UV tiene sobre las mismas.

3.3.5. MEDICIÓN DE CARGAS EN SUPERFICIE

3.3.5.1. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE (Anexo IV)

Los sustratos caracterizados con la técnica de medición de potencial en superficie fueron preparados mediante la aplicación de radiación UV, descargas Corona y tratamiento Optofísico. Y estas fueron evaluadas un día después de realizada la modificación superficial. Esto resulta importante ya que la difusión de cargas sobre la superficie del polímero se encuentra en función del tiempo. Al momento de modificar el potencial en superficie, las cargas se concentran en el centro de la pieza, mientras que en los bordes es mínimo. Transcurrido el tiempo, las cargas comienzan a dispersarse de la zona central hacia el exterior, para finalmente distribuirse por completo en la superficie predominando el efecto borde, es decir, una mayor concentración de cargas en los bordes del sustrato (Fig. 3.65). En una hora se pueden perder hasta $\frac{3}{4}$ partes de la carga superficial.

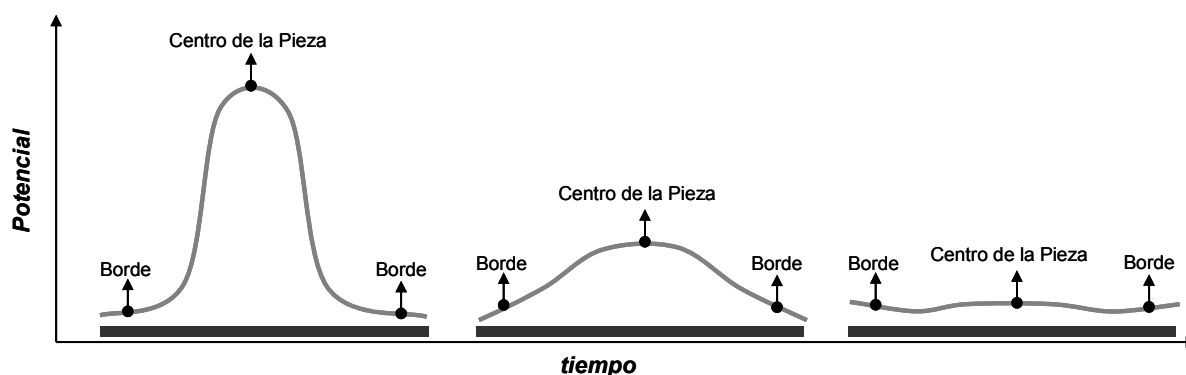


Fig. 3.65. Comportamiento de la distribución de potencial en la superficie del sustrato con respecto al tiempo.

También es importante recordar, que en el tratamiento Optofísico, se aplican en primera instancia las descargas Corona para posteriormente hacerlo con la radiación UV. Esta observación es destacable ya que esto tiene consecuencias en los resultados de potencial en superficie obtenidos.

En la Figura 3.66, presenta el resultado obtenido para la muestra de ABS de referencia (sin tratamiento), en donde el valor de potencial en superficie es de 0 a 200 V, con regiones que pueden alcanzar hasta los 1200 V, atribuibles a cargas estáticas. En el caso del sustrato con tratamiento UV por 30 min, el voltaje medido alcanza la

saturación, teniendo por consiguiente un valor de potencial superior a los 2000 V. Cabe resaltar que la saturación es homogénea en el área analizada, tal como se puede observar en la Figura 3.67.

En lo concerniente al tratamiento Corona solo (Fig. 3.68), se determinó que el potencial en superficie es de -600 a -400 V, siendo un valor inferior al valor del ABS de referencia. Lo que indica una descarga del material a causa del tratamiento Corona aplicado. En el mapeo se observa que la respuesta de potencial es homogénea en la superficie. En el caso de la Figura 3.69, correspondiente al tratamiento Optofísico (24'-30')*1 vez, el valor de potencial de superficie es determinado por la aplicación del tratamiento UV durante 30 min, que se aplica al final del tratamiento. Por su parte, las descargas Corona, no son un factor de influencia en el potencial medido. El cual alcanza prácticamente los valores de saturación.

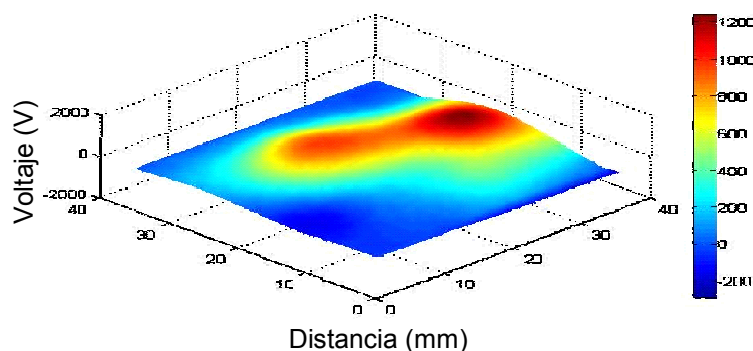


Fig. 3.66. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS sin tratamiento.

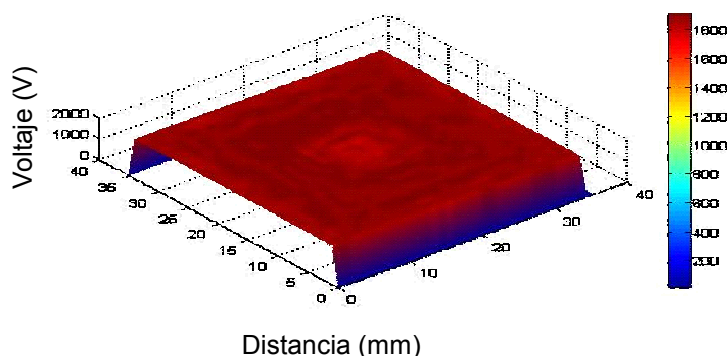


Fig. 3.67. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento UV de 30 min.

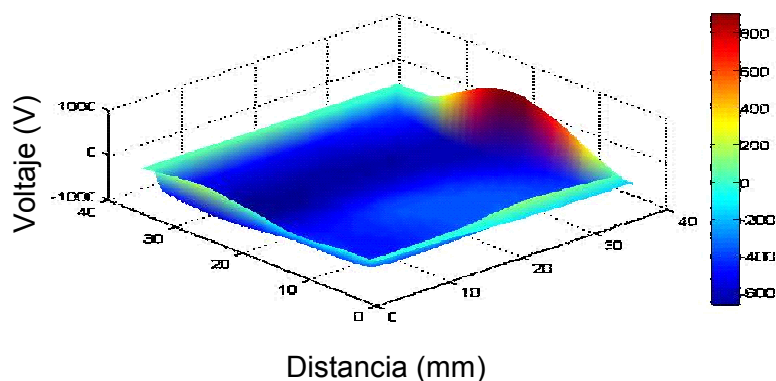


Fig. 3.68. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Corona a 24 min.

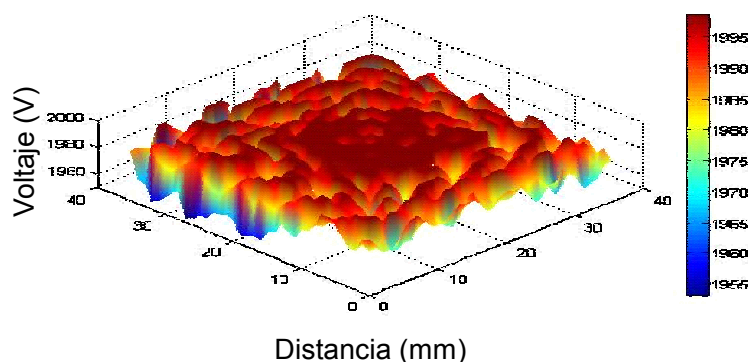


Fig. 3.69. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico (24'-30')*1 vez.

En el caso de una alternancia de 6 min de Corona y 15 min de UV aplicado dos veces ((6'-15')*2 veces) (Fig. 3.70 (a)), el potencial final de superficie está comprendida de manera homogénea entre los -300 y 200 V. Con relación al caso anterior, el tiempo de exposición de la muestra a la radiación UV es 2 veces más débil, ya que se encuentra dividido en dos periodos de tiempo.

Para la muestra en la que se presentan dos alternancias de 12 min de Corona y 15 min de UV ((12'-15')*2 veces) (Fig. 3.70 (b)), se remarca que el potencial final de superficie es homogéneo y saturado (> 2000 V). El efecto de haber aumentado la frecuencia de los tiempos de Corona al doble, en parte está vinculado a la primera exposición a la radiación UV que conduce a un evidente aumento de la rugosidad, y un cambio en la morfología. Durante la última exposición del sustrato a la radiación UV, la nueva

superficie de ABS, libre de irradiación, representa una mayor área de ABS sin tratamiento a diferencia de lo observado en la muestra donde se aplican 6 min solamente de tratamiento Corona (Fig. 3.70 (a)), el ataque de la superficie de la muestra no es total. El ABS que si ha sido tratado, provoca un efecto de “sombra” sobre la nueva superficie de ABS adyacente que ha sido expuesta a causa del tratamiento.

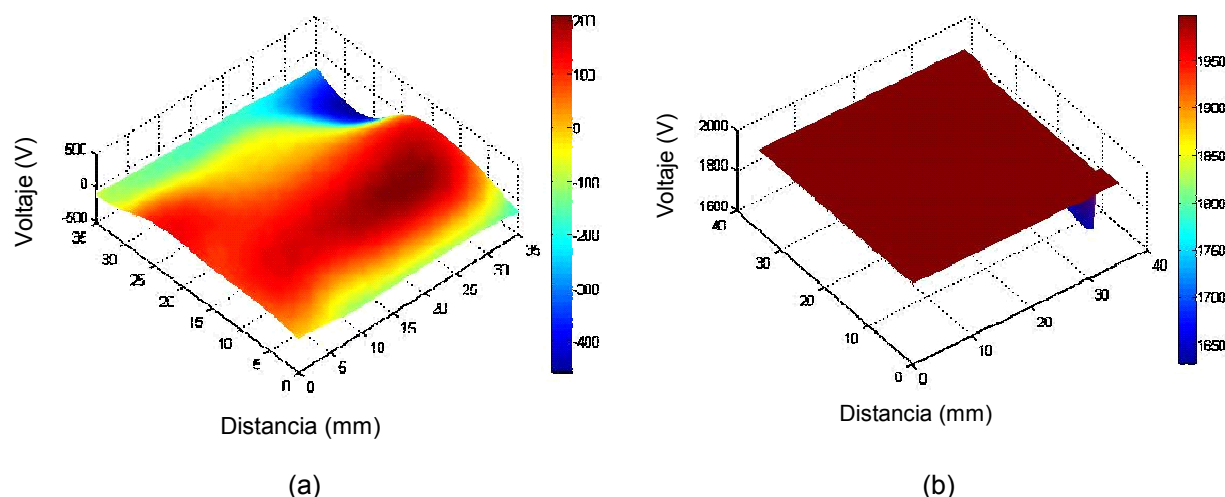


Fig. 3.70. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en dos aplicaciones: (a) $(6'-15') \times 2$ veces; (b) $(12'-15') \times 2$ veces.

En el caso de la aplicación de 6 alternancias de tratamiento Corona-UV, se observa el mismo fenómeno pero seguramente, con interferencias a nivel de potencial entre los tratamientos Corona y UV sucesivamente. Para la configuración, $(2'-5') \times 6$ veces el valor de potencial se encuentra en el intervalo de -400 a 0 V (Fig. 3.71 (a)), mientras que para el tratamiento de $(4'-5') \times 6$ veces la saturación es evidente (>2000 V) (Fig. 3.71 (b)). Con tiempos cortos de exposición con UV (5 min) y tiempos cortos de tratamiento Corona (2 min) la muestra presenta una distribución de potencial un poco singular a saber un débil valor que va desde - 400 V a 0 V, sobre los bordes. Como se puede constatar por estas mediciones, el tratamiento UV “*carga positivamente*” el material y el tratamiento Corona lo “*carga negativamente*”.

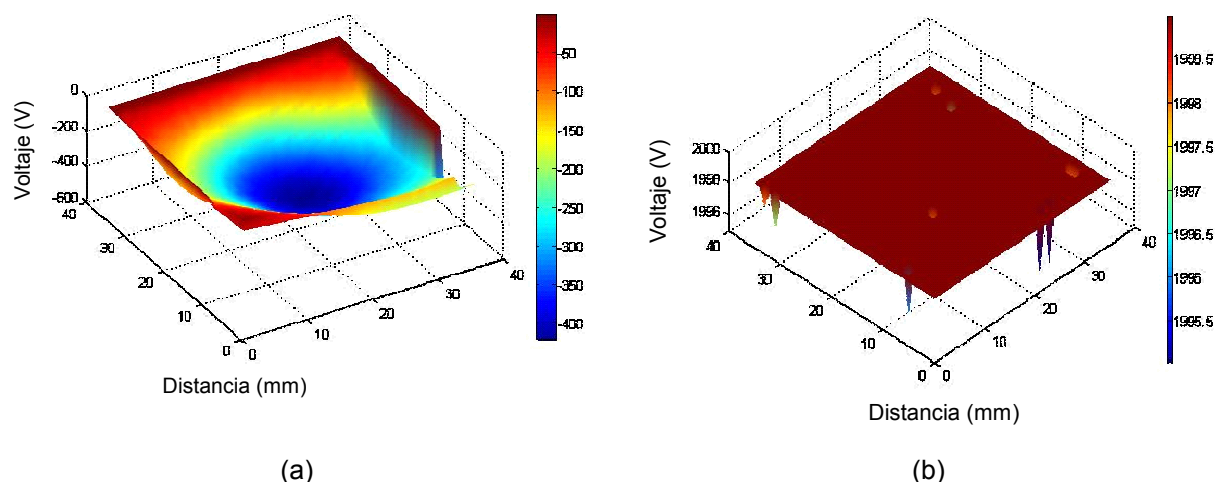


Fig. 3.71. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en seis aplicaciones: (a) (2'-5')*6 veces; (b) (4'-5')*6 veces.

Se debe comprender que la sucesión de alternancias Corona-UV tiende progresivamente a reestructurar la superficie del ABS (como se ha podido observar en el estudio morfológico, perfilométrico y medición de potencial). En la Figura 3.72, se presenta de manera esquemática el proceso de erosión del polímero por las alternancias UV y Corona. La Figura 3.72 (a) corresponde a tiempos cortos de exposición al Corona, donde el polibutadieno reticulado no es suficientemente modificado. Una nueva exposición a la radiación UV no “recarga” el material y el potencial permanece bajo. Por el contrario, con un tiempo de Corona mas prolongado (Fig. 3.72 (b)), el polibutadieno reticulado puede ser modificado, y una nueva capa de ABS será expuesta a la radiación UV de la siguiente secuencia.

En el caso de 12 alternancias, la última aplicación del Corona (la doceava secuencia) termina por dislocar las capas superficiales de ABS que se atacaron por las secuencias precedentes y la última secuencia del tratamiento UV es expuesta sobre una nueva superficie de ABS que ha sido así mismo previamente cargada. Entonces el potencial en superficie alcanza los 300 V (Fig. 3.73 (a)).

En el caso del tratamiento Optofísico en el que solo se aplican 1 min de Corona y 2.5 min de UV en 12 alternancias (Fig. 3.73 (b)), el efecto es contrario, ya que la superficie no ha sido del todo modificada, por lo que no es expuesta una nueva superficie de

ABS, provocando la sombra a las descargas del Corona y permitiendo que la radiación UV cargue la superficie del sustrato. En este caso el valor de potencial en superficie se encuentra en un intervalo de 1880 a 1940 V.

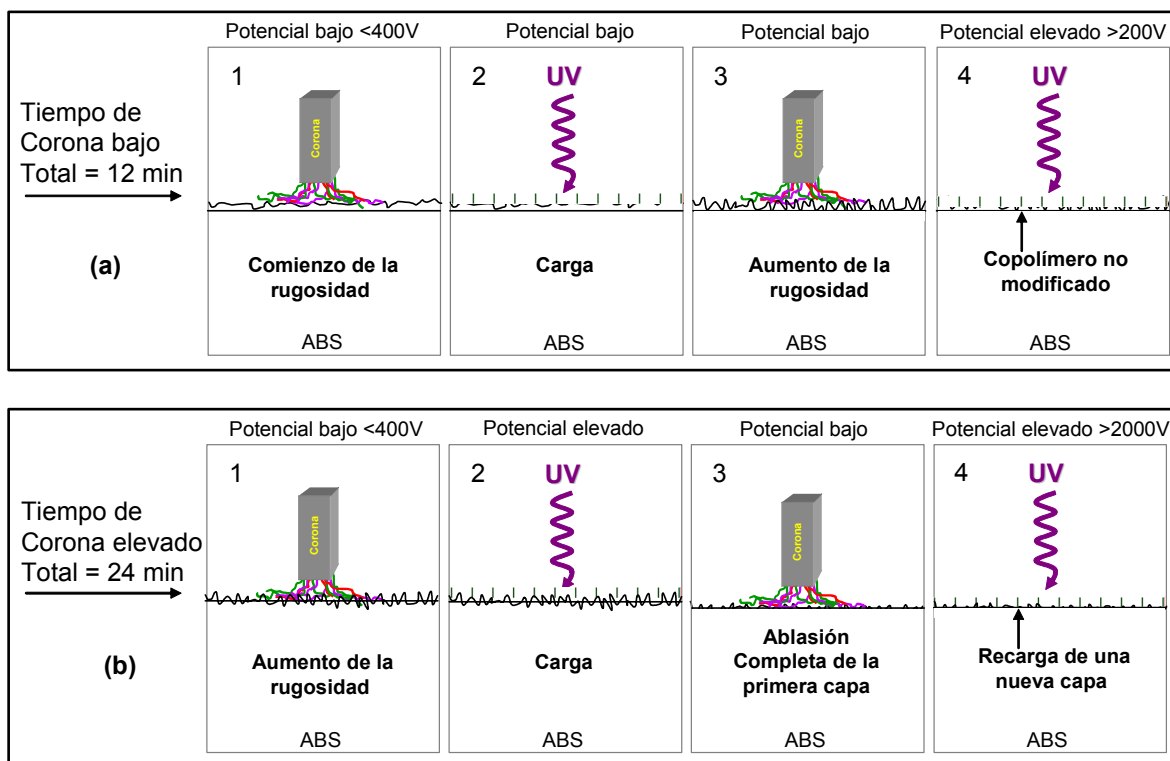


Fig. 3.72 Representación esquemática del proceso de degradación del ABS a causa de la alternancia de descargas Corona y radiación UV, en función de los tiempos de Corona: (a) 12 min; (b) 24 min.

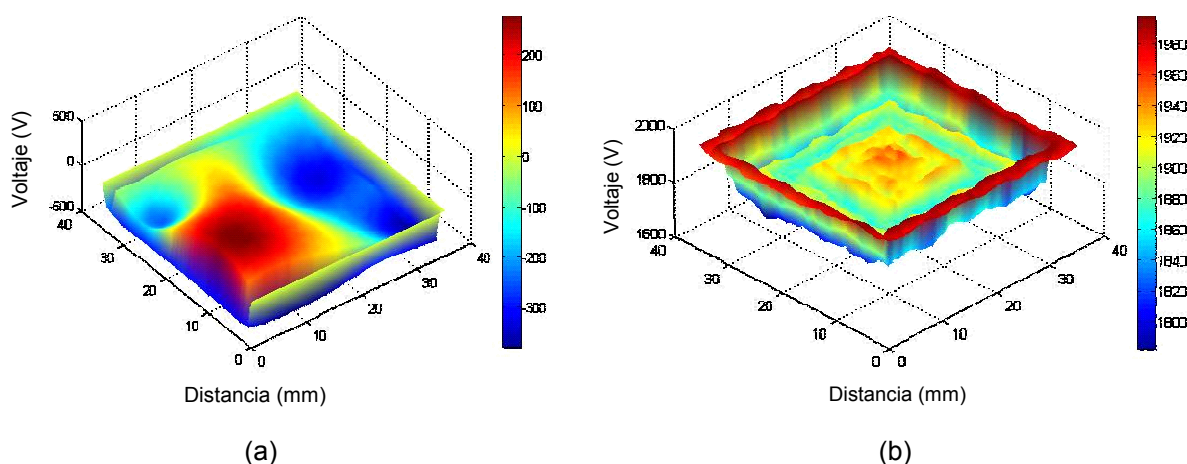


Fig. 3.73. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en doce aplicaciones: (a) (1'-2.5')*12 veces; (b) (2'-2.5')*12 veces.

En la Tabla 3.11, se puede observar el resumen de los resultados de la medición de potencial en superficie, correspondientes a los diferentes tipos de tratamientos evaluados en la superficie del ABS.

Tabla 3.11. Resumen de resultados de medición de potencial en superficie.

Muestra de ABS + Tratamiento		Intervalo de Potencial (V)	Observaciones
Referencia			
0'	---	0 a 200	---
Radiación UV			
30'	X 1	> 2000	Saturado
Descargas Corona			
12'	X 1	- 400 a - 100	---
24'	X 1	- 600 a - 400	Homogéneo
Optofísico (Alternancia de Descargas Corona y Radiación UV, respectivamente)			
12'	X 1	1860 a 1960	Homogéneo, No Saturado
30'			
24'	X 1	1990 a 2000	Homogéneo, Casi Saturado
30'			
6'	X 2	- 300 a 200	Homogéneo
15'			
12'	X 2	> 2000	Saturado
15'			
2'	X 6	- 400 a 0	---
5'			
4'	X 6	> 2000	Saturado
5'			
1'	x 12	1880 a 1940	Homogéneo
2.5'			
2'	x 12	- 300 a 300	---
2.5'			

3.3.5.1.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE

Después de efectuado el tratamiento UV solo, se muestra que el potencial es uniforme y elevado (> 2000 V). Mientras que con el tratamiento Corona solo, el potencial es en promedio menor que el potencial del ABS sin tratamiento (~ -400 V). De los resultados se puede concluir, que el tratamiento por radiación UV “carga” la superficie del ABS, mientras que el tratamiento por Corona la “descarga”.

Los tiempos de aplicación de las alternancias Corona-UV, disminuyen en función del aumento en el número de secuencias, y donde la exposición UV siempre es aplicada al final del tratamiento. Esta aplicación en alternancias conduce a una erosión del material, donde los valores de potencial traducen el estado final de la superficie del ABS. Ya sea una superficie nueva y cargada bajo la acción de la última exposición a la radiación UV, o bien ya sea una superficie nueva pero aún enmascarada por una capa de ABS suficientemente reestructurada por las alternancias precedentes.

De acuerdo con todos los estudios morfológicos, perfilométricos, de adherencia y químicos, se puede decir que el aumento en el número de secuencias Corona-UV aumenta la cinética de erosión y ablación de la superficie del ABS.

Por otra parte, se realizó el estudio de comportamiento de cargas en la superficie del ABS a través de la técnica de radiometría de fotoportadores. Los resultados se presentan en la siguiente sección.

3.3.5.2. RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES (PCR) (Anexo IV)

Los resultados de la técnica de radiometría de fotoportadores, muestran la evolución con respecto al tiempo del material modificado, particularmente en lo concerniente a la configuración electrónica y el rol de las cargas en el dieléctrico. El mapeo realizado al ABS sin tratamiento (referencia) muestra que no hay foto-generación (Fig. 3.74), lo que se traduce como la falta de creación de pares e^-/h^+ por la excitación de la superficie con la radiación modulada. Caso contrario sucede con los resultados del ABS con

tratamiento UV, ya que la zona mayormente expuesta a la radiación UV presentó una señal de 6×10^{-5} V que indica la presencia de fotoportadores de carga (Fig. 3.75). Se debe recalcar, que las mediciones fueron realizadas tres meses después de aplicados los diversos tratamientos superficiales, la configuración electrónica del ABS con tratamiento UV aún habiendo evolucionado, tiene la presencia de portadores de carga (Fig. 3.75). Por otra parte, casi todos los sustratos con tratamiento Optofísico presentan señales superiores a la muestra de referencia (Fig. 3.76). La aplicación del tratamiento Optofísico, UV o Corona, cambia la estructura electrónica del ABS, existiendo portadores de carga que pueden permanecer en el material aún con el paso del tiempo.

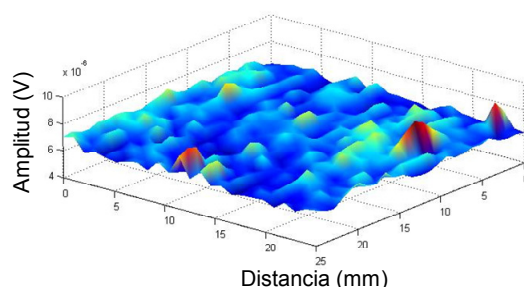


Fig. 3.74. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS sin tratamiento.

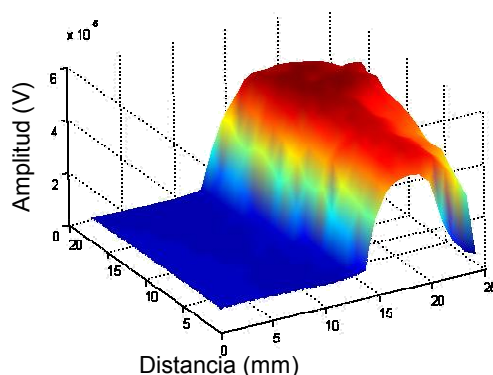


Fig. 3.75. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento UV de 30 min.

En la Figura 3.76, se muestra en resumen los resultados para los tratamientos superficiales empleados en la modificación del ABS. Donde se pueden observar las señales detectadas a las escalas correspondientes. Las Figuras correspondientes a estos resultados se presentan en el Anexo III.

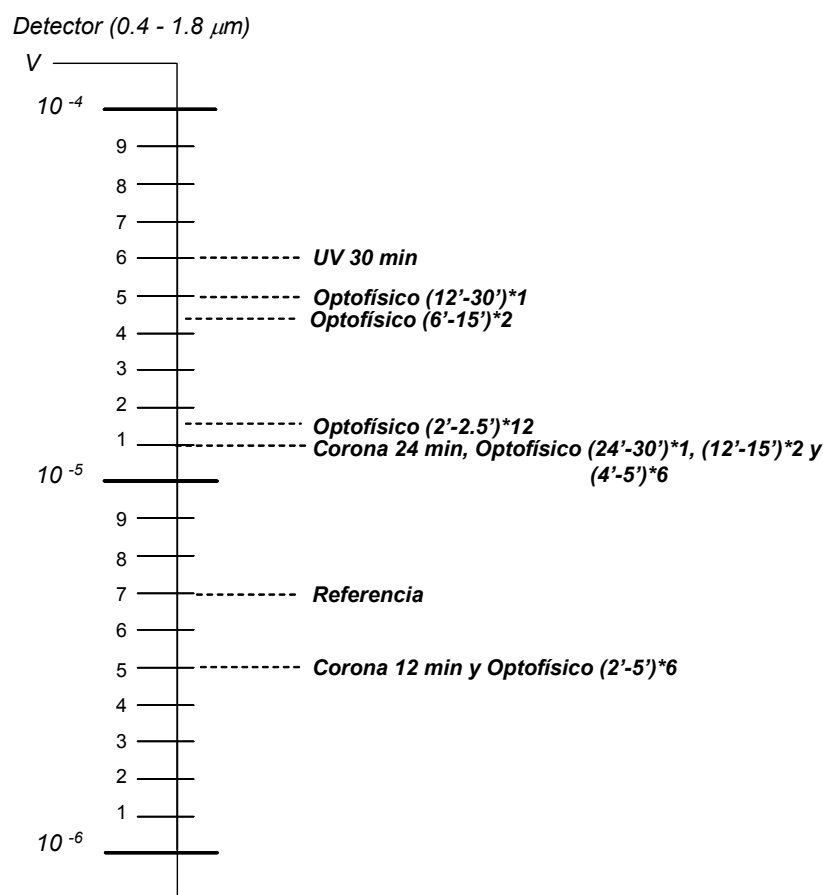


Fig. 3.76. Señales detectadas con la técnica de radiometría de fotoportadores, en la escala correspondiente.

3.3.5.2.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES

Se mostró que bajo la acción del foto-excitador (Láser 532 nm), las muestras tratadas por Corona-UV (Optofísico) tienen una respuesta en el infrarrojo. Aún después de tres meses de tratamiento se detecta la emisión del fotón (detector 0.8 a 1.8 μm). La respuesta es débil, pero suficiente, para observar en un intervalo de amplitud, comprendida entre 5×10^{-5} y 6×10^{-6} mV, la emisión del fotón en el infrarrojo en un intervalo de energía comprendida teóricamente entre 1.4 y 0.6 eV (correspondiente al detector). Solo la medición hecha a la muestra de ABS expuesta durante 30 min al tratamiento UV, presenta un resultado destacable, esto a pesar de que la situación electrónica del material evolucionó (3 meses), lo que indica que este tratamiento permite alcanzar una estabilidad electrónica en el tiempo.

3.4. DISCUSIÓN DE RESULTADOS DEL TRATAMIENTO OPTOFÍSICO

En las secciones anteriores se presentaron los resultados y análisis de las caracterizaciones químicas de superficie (ángulo de contacto, FT-IR y XPS), de la morfología (SEM, AFM y AFAM), de rugosidad y porosidad del ABS (perfilometría mecánica, óptica por interferencia, láser y AFM), así como la medición de cargas en superficie (potencial en superficie y radiometría de fotoportadores).

En relación a las mediciones de FT-IR y XPS, la acción del tratamiento Optofísico conduce a la modificación de las funciones en superficie por la creación de enlaces polares de tipo carbonilo y carboxilo. El tratamiento Corona provoca un aumento del oxígeno en superficie más importante que con el tratamiento UV. Los resultados de mojabilidad por su parte indican que con el tratamiento UV por si solo aumenta el ángulo de contacto un 8% con respecto al ABS sin tratamiento y que con el tratamiento Corona solo, este ángulo disminuye un 68% con respecto a la referencia. De manera general, el tratamiento en alternancia (Optofísico) conduce a un decremento en el ángulo de contacto promedio de alrededor del 53%.

A nivel morfológico se mostró que el tratamiento con radiación UV por si solo, no conduce a la modificación de la superficie del sustrato. Mientras que con el tratamiento Corona sí se modifica el polímero pero con poca densidad de microhuecos en superficie ($1.5 \text{ microhuecos}/\mu\text{m}^2$) y en donde el diámetro de hueco máximo fue de $0.9 \mu\text{m}$. Con el tratamiento Optofísico la densidad de microhuecos es más elevada ($4.7 \text{ microhuecos}/\mu\text{m}^2$) y el diámetro máximo fue de $1.2 \mu\text{m}$. Las mediciones de AFAM permitieron identificar la naturaleza del material eliminado (polibutadieno) y el tamaño de las esferas expuestas en superficie ($0.5 \mu\text{m}$ y $1 \mu\text{m}$), en general los diámetros varían de $0.1 \mu\text{m}$ a $1.20 \mu\text{m}$. Lo cual coincidió con los resultados de SEM. Con la técnica de AFM se observó que el ataque producido por el tratamiento Optofísico, es más homogéneo que el que se obtiene con el ataque por mezcla sulfo-crómica.

A nivel de resultados de perfilometría y rugosidad en superficie, el conjunto de los mismos indican, que con el tratamiento UV solo, el perfil de rugosidad es idéntico al que corresponde al sustrato de ABS de referencia ($R_a=51$ nm). Las rugosidades en el caso del tratamiento Optofísico y descarga Corona, son mayores (aprox. 110 nm) cuando se emplean tiempos prolongados de Corona (24 min), mientras que a menores tiempos (12 min) la rugosidad promedio es de 74 nm, aproximadamente. Con el tratamiento Optofísico, el perfil de rugosidad varía en función del número de alternancias Corona-UV y del tiempo de Corona, entre mayor sea este tiempo, la rugosidad será más importante.

A nivel de resultados de adherencia, se debe recordar que si la película metálica depositada sobre el ABS no sobrepasa 1 μm de espesor, el tratamiento Corona por si solo es suficiente para proporcionar la adherencia necesaria. Por otra parte, en un recubrimiento metálico mayor a 1 μm y hasta 30 μm de espesor, las tensiones interfaciales son elevadas, por lo que el tratamiento Optofísico resulta necesario. Según el modo de elaboración del recubrimiento metálico, por Electroless o DCP, los parámetros de exposición UV y Corona no serán los mismos. Si la profundidad del tratamiento del ABS causado por el tratamiento Optofísico (0.4 μm) es importante (tiempo de exposición y de secuencia UV-Corona elevado), la película metálica elaborada por DCP no puede penetrar lo suficiente al interior de la zona de ABS modificada. Por lo tanto, la zona no metalizada cede entonces a la acción de las fuerzas de anclaje de acuerdo con lo analizado en los resultados. Por el contrario, el recubrimiento metálico elaborado por Electroless, puede penetrar en toda la zona modificada que conduce a la obtención de una película compuesto (ABS-metal) que refuerza la adherencia. Con el método DCP, el tiempo de tratamiento Optofísico debe ser mas corto, para permitir la formación de una película compuesto (ABS-metal) asegurando una excelente adherencia (0.8 N/mm).

En lo referente a las mediciones de potencial en superficie, se mostró que después de efectuado el tratamiento UV solo, el potencial es uniforme y elevado (> 2000 V). Después de realizado el tratamiento Corona solo, el potencial es en promedio menor que el potencial del ABS sin tratamiento (~ -400 V). De los resultados se puede

concluir que el tratamiento por radiación UV “carga positivamente” la superficie del ABS, mientras que el tratamiento por Corona la “carga negativamente”. Los tiempos de aplicación de las alternancias Corona-UV, disminuyen en función del aumento en el número de secuencias, y donde la exposición UV siempre es aplicada al final del tratamiento. Esta aplicación en alternancias conduce a una erosión del material, donde los valores de potencial traducen el estado final de la superficie del ABS. Ya sea una superficie nueva y cargada bajo la acción de la última exposición a la radiación UV, o bien ya sea una superficie nueva pero aún enmascarada por una capa de ABS suficientemente reestructurada por las alternancias precedentes. De acuerdo con todos los estudios morfológicos, perfilométricos, de adherencia y químicos, se puede decir que el aumento en el número de secuencias Corona-UV aumenta la cinética de erosión y ablación de la superficie del ABS.

A propósito de los resultados de radiometría de fotoportadores, se mostró que bajo la acción del foto-excitador (Láser 532 nm), las muestras tratadas por Corona-UV (Optofísico) tienen una respuesta en el infrarrojo por presencia de fotoportadores de carga. Aún después de tres meses de haber realizado el tratamiento se detectó la emisión del fotón (detector 0.8 a 1.8 μm). La medición correspondiente a la muestra de ABS expuesta durante 30 min al tratamiento UV, permite observar que el sustrato aun tiene una señal superior a la de referencia, a pesar de que la situación electrónica del material evolucionó (3 meses), lo que indica que éste tratamiento permite alcanzar una estabilidad electrónica en el tiempo.

En vista de cómo se aplican las descargas corona sobre el material, y en vista igualmente de las mediciones de potencial en superficie, la irradiación electrónica y fotónica UV en el ABS, da lugar esencialmente a dos tipos de efectos: el efecto de captura-liberación de cargas y la modificación química del sustrato. Estos dos fenómenos coexisten a menudo y pueden interactuar entre sí. Esto es especialmente cierto en el caso de una alternancia de la irradiación electrónica (Corona) y fotónica (UV).

En primer lugar, se analizará el efecto que produce la irradiación UV y, a continuación, sólo el efecto de la descarga Corona con respecto únicamente a la captura de las cargas. Bajo la acción de los rayos UV, la literatura indica [33] que hay una acumulación de cargas en la superficie de un material polimérico. Esto también lo hemos constatado, experimentalmente, por la medición de potencial en superficie después de 30 minutos de irradiación UV (Fig. 3.67). Nosotros hemos visto que la irradiación UV no tiene consecuencias sobre la morfología y la topografía de la superficie. El tratamiento UV tiene dos efectos: por una parte tenemos, una modificación en particular de los sitios de captura a causa de la modificación de zonas de butadieno debido a la reticulación (fotón a 300 nm). En efecto, los fotones modifican el ambiente electrónico de defectos en el polímero. Esto tiene por efecto la creación de más sitios para atrapar las cargas inducidas por la foto-inyección. Debemos recordar que un polímero posee una banda de conducción BC y una banda de valencia BV (Fig. 3.77) separada por un ancho de banda prohibida (alrededor de 4eV) en las que se tienen diferentes estados energéticos posibles. Justo debajo de los estados continuos de la BC, que tiene una buena movilidad de las cargas (conducción no es idéntico a movilidad), encontraremos los estados energéticos de captura y de impureza por los electrones. Mientras más se va a la BV, las trampas son más profundas y energéticas. Cuando el desorden aumenta (caso del ABS) la energía de captura de cargas aumenta (de 0.1 eV a 0.4 eV). En la Figura 3.78, se ilustra la localización y captura de cargas.

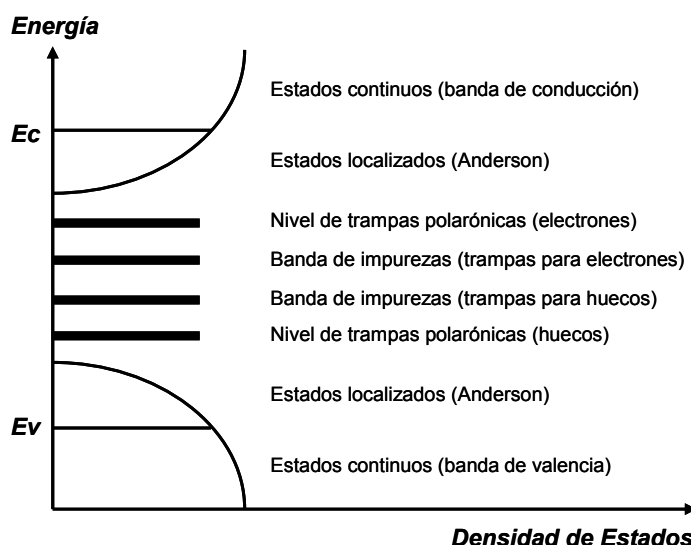


Fig. 3.77. Esquema de bandas de energía en un material aislante. La posición y la amplitud relativas de niveles son dadas a título indicativo [34].

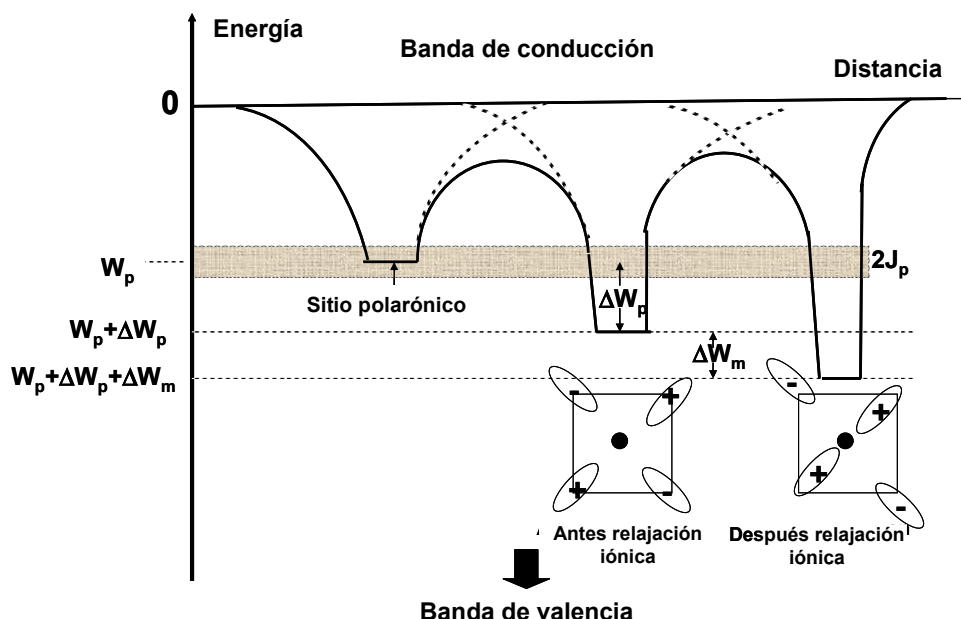


Fig. 3.78. Ilustración de la localización y captura del portador antes y después de la relajación de los iones en torno a la carga [34].

Además, la existencia de niveles localizados es evidente, y siguiendo el orden interno de los materiales, hay una presencia de trampas a nivel molecular (en este caso la modificación de los sitios de butadieno). Estas trampas son susceptibles a capturar las cargas, que producen una gran polarización a nivel microscópico. En el libro "Matériau diélectrique pour le génie électrique" en el capítulo 6 "Les charges d'espace" [35] se toma el ejemplo de una carga mayor o menor en una macromolécula de 10 nm de polietileno reticulado. Esto da en tres dimensiones una densidad de 10^{24} electrones/m³, dando una densidad de cargas $\rho = 1,6 \times 10^5$ C/m³, valor que corresponde, integrado sobre 0.1 μ m, a un campo de 1000 KV/mm. Este tipo de captura puede ser el origen de la ruptura dieléctrica y de los daños del material. Pero hay una causa externa que provoca la liberación de las cargas (lo que hará el tratamiento Corona). Sin una causa externa, las cargas permanecerán capturadas a energías muy profundas (i. e. 0.5 eV) para ser eliminadas o que estarán cerca de la BC y, por tanto, móviles. El efecto de campo de potencial no perdura.

Bajo la acción del tratamiento Corona (solo), además, del efecto químico, las cargas inyectadas se situarán mayoritariamente en los orbitales deslocalizados (aromático y nitrilo) donde están en un estado más estable. La formación de enlaces polares de superficie contribuye eficazmente a aumentar la energía de superficie y, por lo tanto, a reducir el ángulo de contacto. La captura de cargas inyectadas por la descarga corona, a la inversa de la radiación UV radica más en las trampas de energía próxima a la BC (probablemente en los estados localizados de Anderson). Por lo tanto, la movilidad de estas cargas es mayor, lo que explica que la cartografía de la medición del potencial de superficie se asemeje a la superficie del ABS sin tratamiento (Figura 3.68). La ligera rugosidad de la superficie que se observa con el tratamiento Corona viene del hecho de que las cargas se encuentran atrapadas en pozos de energía situadas debajo de la zona de Anderson. Estos defectos están ligados a la modificación del polibutadieno en superficie (apertura de $C=C$) a causa de la ozonólisis (se describe posteriormente). En la literatura se dice que los defectos químicos que contienen grupos carbonilo o enlaces dobles conjugados forman trampas electrónicas en el más profundo nivel energético (0.51 a 0.49 eV) [36]. Como veremos, la liberación de cargas va a crear esta rugosidad en la superficie.

Centrándose ahora en el tratamiento Optofísico (alternancia UV-Corona), se explica que la reticulación causada por el tratamiento UV, no es sólo a nivel superficial, ya que éste resulta más profundo en el ABS. El campo eléctrico debido a la carga de espacio (residual) puede aumentar localmente la tensión eléctrica, mediante la aplicación de aislamiento. Sin embargo, en el copolímero ABS, zonas ocupadas por el butadieno aumentan su permisividad eléctrica bajo la acción de los rayos UV que reticula el polímero. Cabe recordar que al aplicar un campo eléctrico a un aislante, y este es el caso del Corona, una discontinuidad microscópica en el material da lugar a una polarización interfacial clásica (Maxwell-Wagner), con una variación localizada de la permisividad (el caso del ABS que es un material heterogéneo y la reticulación de polibutadieno). El Corona por una parte va a reforzar la captura, pero sobre todo disminuye la barrera de potencial cruzado por las cargas atrapadas. En efecto, las cargas atrapadas pueden ser liberadas si una energía suficiente es aportada al sistema, por ejemplo, bajo un campo eléctrico que reduce la energía de las trampas

(efecto Frankel-Poole). La reducción de la barrera es aún más fuerte si la permisividad es baja y si la energía de activación de la trampa es menor a la reducción de la barrera, la carga puede ser inmediatamente liberada. A continuación, se obtiene una repentina relajación de la energía de polarización. Esta energía almacenada (energía mecánica para la captura de cargas, que se deforma en la red) se relaja provocando una liberación de energía que, dependiendo de la capacidad del material a ser evacuado, será transformada en agitación térmica pudiendo inducir la ablación del polibutadieno, o incluso la formación de ondas de shock que son el origen del fenómeno de ruptura dieléctrica, ruptura mecánica, desgaste. Así que cuando se lleva a cabo la liberación masiva de cargas, la energía de relajación es considerable (los cálculos nos muestran que una pieza cargada corresponde a una energía mecánica interna de mas de 5 eV) y puede dañar a nivel local (agujero en el material en zonas del butadieno) o se puede destruir completamente la capa de material. Por lo tanto, la alternancia, UV-Corona va a degradar por capas el material y según la secuencia (6 veces, 12 veces) se va a modificar la morfología, la porosidad y la estructura superficial del ABS.

En segundo lugar y simultáneamente al efecto de modificación química del ABS resulta de dos factores: de una parte, la foto-oxidación del ABS debido a la irradiación fotónica de UV alrededor de 300 nm que conduce a una reticulación de polibutadieno; el segundo factor de una oxidación química por el intermediación de un agente oxidante fuerte, el ozono. En efecto, la energía de plasma frío inducido por la descarga corona, permite la creación de ozono y en menor medida, la radiación UV a 243 nm. Este proceso de creación de ozono solo es posible si la energía suministrada es suficiente para romper los dobles enlaces del oxígeno. Por aplicación del tratamiento corona (en una configuración plano-plano y no punta-plano), la concentración de ozono puede alcanzar de 10 a 20 ppm en la superficie del material. Los enlaces insaturados de polibutadieno son abiertos con la formación de carbonilo y carboxilo, lo que conduce a un debilitamiento o incluso la ruptura del material.

3.5. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 3

Se realizó la modificación del ABS por aplicación en alternancias de descargas Corona y de radiación UV, eliminando selectivamente las esferas de polibutadieno presentes en la superficie del polímero. La combinación de la irradiación electrónica y fotónica UV en el ABS, dio lugar esencialmente a dos tipos de efectos que permitieron la modificación superficial del polímero: el efecto de captura-liberación de cargas y la modificación química del sustrato. Los cambios morfológicos y químicos propiciados con el tratamiento Optofísico permitieron la obtención de recubrimientos metálicos con excelentes resultados de adherencia.

Se reemplazó la etapa de modificación superficial del ABS del proceso Electroless, tradicionalmente realizada con mezcla sulfo-crómica, mediante la aplicación en alternancias del método Corona y radiación UV.

3.6 REFERENCIAS

1. "Procédé de Traitement Optophysique de Surface de Substrats Polymère et Dispositif pour la mise en Œuvre du Procédé". Samuel Stremsdoerfer, Guy Stremsdoerfer, Yunny Meas Vong, Lorena Magallón Cacho. Exp. AR/STREM 0003 FR.
2. Fabienne Montfort-Windels. La Métallization des Plastiques. Centre Technique des Industries Mécaniques (CETIM), 1999.
3. Frida Ghanem. Elaboration et Caractérisation de Films de Cuivre par la Méthode de Dépôt Chimique Dynamique. Thèse Doctoral. Spécialité : Chimie. Ecole Centrale de Lyon (2003). N° 2003-35.
4. M. Charbonnier, M. Romand. International Journal of Adhesion and Adhesives 23 (2003) 277-285.
5. Jochen Gassan, Voytek S. Gutowski. Composites Science and Technology 60 (2000) 2857-2863.
6. M. D. Migahed, A. M. Shaban, A. EL-Khodary, H. R. Hafiz. Polymer Bulletin 23 (1990) 61-70.
7. María D. Romero-Sánchez, M. Mercedes Pastor-Blas, José Miguel Martín-Martínez. Internacional Journal of Adhesión and Adhesives 23 (2003) 49-57.
8. T. A. Yovcheva, I. A. Avramova, G. A. Mekishev, T. S. Marinova. Journal of Electrostatics 65 (2007) 667-671.
9. María D. Romero-Sánchez, M. Mercedes Pastor-Blas, José Miguel Martín-Martínez. Internacional Journal of Adhesión and Adhesives 25 (2005) 19-29.
10. N. Dumitrascu, T. Balau, M. Tasca, G. Popa. Materials Chemistry and Physics 65 (2000) 339-344.
11. Juliana Ramsay, Bouchra Rhazi, Alain Garnier, Slawomir Sapieha, Claude Chavarie, Bruce Ramsay. Journal of Fermentation and Bioengineering 83 (1997) 173-178.
12. I. Mathieson, R. H. Bradley. Int. J. Adhesion and Adhesives 16 (1996) 29-31.
13. Beak-Su Lee, Tatsu Motoyama, Kenji Ichikawa, Yasuyuki Tabata, Duck-Chool Lee. Polymer Degradation and Stability 66 (1999) 271-278.

14. María Dolores Landete-Ruiz, José Miguel Martín-Martínez. Int. J. Adhesion and Adhesives 25 (2005) 139-145.
15. Boris A. Ratchev, Gary S. Was, John H. Booske. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 106 (1995) 68-73.
16. H. Frerichs, J. Stricker, D. A. Wesner, E. W. Kreutz. Applied Surface Science 86 (1995) 405-410.
17. www.tantec.com. Fecha de consulta: 16 de Julio de 2008.
18. Diane Dubois. Réalisation et caractérisation d'un réacteur plasma de laboratoire pour des études sur la dépollution des gaz d'échappement. Thèse Doctoral. Physique et Ingénierie des Plasmas de Décharge. Université Toulouse III – Paul Sabatier (2006).
19. www.plasmatreat.es. Fecha de consulta: 14 de Julio de 2009.
20. Photo-oxidation of polymers. Fecha de consulta: 21 de Abril de 2009.
http://en.wikipedia.org/wiki/Photo-oxidation_of_polymers
21. Ozonolysis. Fecha de Consulta: 15 de Agosto de 2009.
<http://en.wikipedia.org/wiki/Ozonolysis>
22. Arash Peyda. Étude numérique et expérimentale pour déterminer le champ électrique d'apparition des décharges couronnes à l'aide de la configuration d'électrodes tige-plan. Maitrise en ingénierie. Université du Québec à Chicoutimi (2006).
23. P. Davis, B. E. Tiganis, L. S. Burn. Polymer Degradation and Stability 84 (2004) 233-242.
24. Magali Piton, Agnès Rivaton. Polymer Degradation and Stability 53 (1996) 343-359.
25. J. Friedrich, L. Wigant, W. Unger, A. Lippitz, H. Wittrich. Surface and Coatings Technology 98 (1998) 879-885
26. Jan F. Rabek. Polymer Photodegradation: Mechanisms and Experimental Methods. First Edition. Chapman and Hall. London, UK. (1995) Chapter 2.
27. Jean-Luc Gardette, Bénédicte Mailhot, Jacques Lemaire. Polymer Degradation and Stability 48 (1995) 457-470.
28. Polibutadieno. Fecha de consulta: 26 de Abril de 2009.
<http://es.wikipedia.org/wiki/Polibutadieno>

29. Magali Piton, Agnès Rivaton. *Polymer Degradation and Stability* 55 (1997) 147-157.
30. www.msscientific.de/hpk125wlamp.htm. Fecha de consulta: 15 de Agosto de 2009.
31. Artículo: ¿Qué es el polioximetileno-POM?. Fecha de consulta: 26 de Abril de 2009. www.quiminet.com.mx
32. Hamid Omidvar. Films composites de nickel et de cuivre à base de graphite et PTFE, élaborés par la technique de dépôt chimique dynamique. Thèse Doctoral. Génie de Matériaux. Ecole Centrale de Lyon (2006). N° 2006-24.
33. Anca Petre, Didier Marty-Dessus, Laurent Berquez, Jean-Luc Franceschi in Juan Martínez-Vega (Ed.), "Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1". (Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris) (2007) Chapitre 12.
34. Guy Blaise, Daniel Treheux in Juan Martínez-Vega (Ed.), "Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1". (Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris) (2007) Chapitre 2.
35. Alain Toureille, Petru Nothinger, Jérôme Castellon, Serge Agnel in Juan Martínez-Vega (Ed.), "Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1". (Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris) (2007) Chapitre 6.
36. Fulbert Baudoin, Christian Laurent, Sèverine Le Roy, Gilbert Teyssedre in Juan Martínez-Vega (Ed.), "Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1". (Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris) (2007) Chapitre 3.

CAPÍTULO 4

Tratamiento Fotocatalítico

CHAPITRE 4

Traitement Photocatalytique

Resumen Capítulo 4

En el Capítulo 4 se presentan los resultados del tratamiento de modificación superficial del copolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS), mencionado como “Tratamiento Fotocatalítico” y el cual es un método de bajo impacto ambiental, y que se basa en la iniciación de una reacción fotocatalítica en la superficie del sustrato de ABS con una suspensión de nanopartículas de TiO_2 (30 nm), irradiadas con UV. Después de haber realizado el tratamiento superficial, los sustratos fueron metalizados a través de la técnica de Depósito Químico Dinámico (DCP) y el método electrolítico convencional. Las superficies en estudio fueron caracterizadas con las técnicas de SEM, AFM, AFAM, Perfilometría Mecánica, Perfilometría Óptica por Interferencia y Medición de Potencial en Superficie.

La modificación observada en las diferentes micrografías y en las imágenes de AFAM muestran una parcial eliminación de las esferas de polibutadieno expuestas en la superficie del sustrato. En los resultados de perfilometría mecánica se observó que la aplicación de las descargas corona, previo al tratamiento fotocatalítico, provoca un aumento en el valor de rugosidad. La rugosidad promedio (R_a) de los sustratos es similar con y sin tratamiento fotocatalítico (50 nm, aproximadamente), independientemente de la concentración de TiO_2 en la suspensión. La rugosidad promedio evaluada con la técnica de perfilometría a partir de los resultados de AFM, muestran que con el tratamiento fotocatalítico la R_a es de 19 nm, mientras que para el sustrato de ABS de referencia es de 12 nm. La profundidad de modificación es de 0.4 μm , 0.15 μm más que la referencia. Los mejores resultados de adherencia se observaron para las concentraciones de 0.5 y 1 g/L, obteniendo una clasificación de 5B. La aplicación de las descargas corona, antes del tratamiento fotocatalítico, favorecen la adherencia para cualquiera de las concentraciones empleadas. El valor de potencial en la superficie del ABS después del tratamiento fotocatalítico es homogéneo y superior a los 2000 V, alcanzando la saturación. Lo que se atribuye al valor de potencial provocado por la radiación UV y no al efecto fotocatalítico.

Se modificó la superficie de los sustratos de ABS a través del ataque con radicales OH generados por el proceso fotocatalítico, el cual fue iniciado en la proximidad del polímero a través de una suspensión con nanopartículas de TiO_2 expuestas a radiación UV. Los sustratos con tratamiento fotocatalítico que presentaron los mejores resultados de adherencia, de acuerdo a la prueba de cinta de corte cruzado, fueron aquellos que fueron tratados con bajas concentraciones de TiO_2 en suspensión los se metalizaron mediante el método DCP y recubiertos con un depósito electrolítico de aproximadamente 30 μm de espesor.

Résumé Chapitre 4

Le Chapitre 4 présente les résultats du traitement pour la modification superficielle du copolymère d'Acrylonitrile-Butadiène-styrène (ABS), nommé « Traitement Photo-catalytique », lequel consiste en une méthode de bas impact environnemental, et qui se base sur l'initiation d'une réaction photo-catalytique sur la surface du substrat d'ABS avec une suspension de nanoparticules TiO_2 (30 nm), irradiées sous UV. Après avoir effectué le traitement superficiel, les substrats ont été métallisés avec la technique de Dépôt Chimique Dynamique (DCP) et la méthode électrolytique conventionnelle. Les surfaces élaborées ont été caractérisées avec les techniques SEM, AFM, AFAM, profilométrie mécanique, profilométrie optique par interférence et mesure de potentiel de surface.

La modification observée dans les différentes micrographies et dans les images d'AFAM montrent une élimination partielle des sphères de polybutadiène exposées en surface du substrat. Dans les résultats de profilométrie mécanique on a observé que l'application des décharges Corona, préalable au traitement photocatalytique, provoque une augmentation dans la valeur de rugosité. La rugosité moyenne (R_a) des substrats est semblable avec et sans traitement photocatalytique (50 nm, approximativement), indépendamment de la concentration de TiO_2 dans la suspension. La rugosité moyenne évaluée par la technique de profilométrie à partir des résultats d'AFM, montrent qu'avec le traitement photocatalytique la R_a est de 19 nm, tandis que pour le substrat d'ABS de référence elle est de 12 nm. La profondeur de modification est de 0.4 μm , 0.15 μm plus que la référence. Les meilleurs résultats d'adhérence ont été observés pour les concentrations de 0.5 et 1 g/L, de TiO_2 en obtenant une classification de 5B. L'application des décharges Corona, avant le traitement photo-catalytique, favorisent l'adhérence pour chacune des concentrations employées. La valeur de potentiel dans la surface de l'ABS après le traitement photo-catalytique est homogène et supérieure aux 2000 V, atteignant la saturation. Ce qui est attribué à la valeur de potentiel provoqué par la radiation UV et non pas à l'effet photo-catalytique.

On a modifié la surface des substrats d'ABS à travers une attaque avec des radicaux OH^* produits par le processus photocatalytique, lequel a été initié en proximité du polymère avec une suspension de nanoparticules de TiO_2 exposées à la radiation UV. Les substrats avec traitement photocatalytique qui ont présenté les meilleurs résultats d'adhérence, furent ceux qui ont été traités avec de basses concentrations de TiO_2 en suspension et qui ont été métallisés ensuite par la méthode DCP et un dépôt électrolytique d'approximativement 30 μm d'épaisseur.

CAPÍTULO 4

Tratamiento Fotocatalítico

INTRODUCCIÓN

Los materiales plásticos usados en la industria permiten la fabricación de productos con diferentes características y miles de aplicaciones distintas tales como: partes de automóvil (metalizadas y no metalizadas), manijas y coladeras de baño. Para este sector industrial, la apariencia metálica de estos sustratos con pre-metalizado de níquel o cobre es muy importante debido a que representa grandes ventajas prácticas y económicas en lugar del uso de sustratos metálicos caros y pesados. Sin embargo, los materiales no conductores necesitan del proceso “Electroless” para crear una fina película metálica de manera autocatalítica que permita el subsecuente electrodeposición electrolítico (Capítulo 1, Sección 1.3). La principal ventaja de este proceso es la formación de un depósito metálico sobre un sustrato no conductor [1].

Para obtener de manera exitosa un depósito metálico, se requieren cumplir algunas condiciones específicas, tales como: rugosidad en la superficie del sustrato, que permite la obtención de una buena adherencia y crecimiento metálico; así como la funcionalización química de la superficie. Con el fin de propiciar estas condiciones el terpolímero de Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) es el de mayor uso ya que se puede tener un ataque selectivo superficial en la etapa de ataque químico del proceso “Electroless”, lo que le confiere las características físicas y químicas requeridas.

En el ABS, la fase de polibutadieno se encuentra como esferas inmersas en la matriz de Acrilonitrilo-Estireno (SAN). Cuando el ABS es tratado con mezcla sulfo-crómica, con un alto contenido de Cromo (VI) y moderadas temperaturas (alrededor de 70°C), estas esferas son oxidadas selectivamente [2], creando micro-huecos interconectados, que permiten la obtención de un excelente anclaje mecánico entre la película metálica y el sustrato (Fig. 1.13) [2-4].

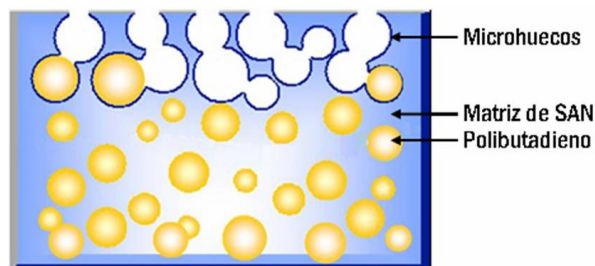


Fig. 1.11. Representación esquemática en corte transversal de la distribución de polibutadieno en la matriz de SAN y la formación de microhuecos debido al ataque selectivo con mezcla sulfo-crómica.

(Capítulo 1, Sección 1.3.2.3)

Sin embargo, el proceso de tratamiento superficial con mezcla sulfo-crómica implica severos riesgos ambientales, esto a pesar de tener excelentes resultados de la metalización de sustratos no conductores, con una buena adherencia mecánica y apariencia y con un costo económico accesible. El Cromo (VI) es cancerígeno y extremadamente peligroso para el medio ambiente y los seres vivos [5-7].

Desafortunadamente, la falta de un método alternativo ecológico de tratamiento oxidativo altamente efectivo para la superficie de ABS obliga al sector industrial a continuar con el proceso sulfo-crómico convencional. Por lo tanto, el estudio de diferentes alternativas para crear una capa conductora en la superficie del ABS resulta esencial, buscando un proceso ambientalmente aceptable, que pueda sustituir de manera parcial la etapa de acondicionamiento superficial del método actual.

Otra forma de metalizar materiales no conductores es el proceso de Depósito Químico Dinámico (DCP) (Capítulo 1, Sección 1.4), el cual consiste en la proyección de dos soluciones acuosas que contienen las especies electroactivas formando una película líquida [8]. Cuando esta película interactúa con la superficie del sustrato es transformada en el depósito metálico. El DCP tiene ventajas sobre el proceso "Electroless", sobre todo porque es más rápido y económico ya que no requiere de la etapa de activación con paladio a diferencia del proceso autocatalítico [9]. Sin embargo, este proceso también requiere del acondicionamiento superficial con el fin de obtener una buena adherencia entre el metalizado y el sustrato.

Ante las circunstancias que presenta el uso del proceso “Electroless” o DCP, resulta primordial remplazar el ataque superficial con mezcla sulfo-crómica por un método altamente oxidante con el fin de obtener una modificación superficial que sea suficiente como para permitir el pre-metalizado con níquel o cobre, a través de cualquiera de estos dos métodos de metalizado. Con este fin fue usado como agente oxidante, el radical hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) generado a través del proceso de Fotocatálisis Heterogénea (FCH) con dióxido de titanio (TiO_2).

4.1. PROCESOS DE OXIDACION AVANZADA (POA)

Los procesos de oxidación avanzada son alternativas tecnológicamente viables y novedosas para el tratamiento de efluentes líquidos, los cuales fueron producto de la creciente demanda de la sociedad por la descontaminación de aguas de diversos orígenes, incluyendo los impactos causados en los recursos hídricos por las industrias, desarrollando estas nuevas tecnologías de purificación [10-12].

Los POA implican la formación de radicales hidroxilo ($\text{OH}^\bullet$) altamente reactivos que presentan un elevado valor de potencial ($E^\circ=2.8$ eV, Tabla 4.1). Con esta especie es posible la mineralización de casi todos los compuestos orgánicos y puede reaccionar 10^6 - 10^{12} veces más rápido que oxidantes alternativos como el O_3 [11,12].

Tabla 4.1. Potenciales redox de agentes oxidantes referidos al electrodo normal de hidrógeno [11].

Especie	E° (eV, 25°C) ¹
Flúor	3.03
Radical Hidroxilo	2.80
Oxígeno Atómico	2.42
Ozono	2.07
Peróxido de Hidrógeno	1.78
Radical Perhidroxilo	1.70
Permanganato	1.68
Dióxido de Cloro	1.57
Ácido Hipocloroso	1.49
Cloro	1.36
Bromo	1.09
Yodo	0.54

En la Tabla 4.2 se muestran los POA clasificados en procesos no fotoquímicos y procesos fotoquímicos. Los no fotoquímicos originan especies reactivas potentes, principalmente el radical $\text{OH}^\bullet$, a través de la transformación de especies químicas o mediante el uso de distintas formas de energía haciendo excepción de la irradiación luminosa. Los fotoquímicos consisten en la misma generación de estos radicales $\text{OH}^\bullet$ pero en presencia de irradiación luminosa.

Tabla 4.2. Clasificación de los procesos de oxidación avanzada [11].

Procesos de oxidación avanzada	
Procesos no fotoquímicos	Procesos fotoquímicos
Ozonización en medio alcalino (O_3/OH^-)	Oxidación en agua sub y supercrítica
Ozonización con peróxido de hidrogeno ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)	Procesos fotoquímicos
Procesos Fenton ($\text{Fe}^{2+}/\text{H}_2\text{O}_2$) y relacionados	Fotólisis del agua en el ultravioleta de vacío (UVV)
Oxidación electroquímica	UV/peróxido de hidrógeno
Radiólisis γ y tratamiento con haces de electrones	UV/ O_3
Plasma no térmico	Foto-Fenton y relacionadas
Descarga electrohidráulica-Ultrasonido	Fotocatálisis heterogénea

Dentro de todos los POA el más empleado para el tratamiento de residuos líquidos es la fotocatalisis heterogénea. La oxidación fotocatalítica consiste en la destrucción de los contaminantes mediante el empleo de radiación ultravioleta y catalizadores con el objetivo de formar radicales hidroxilo, los cuales posteriormente tendrán un efecto oxidante sobre los contaminantes. En este proceso la foto-oxidación tiene lugar directamente en la superficie de las partículas de TiO_2 que se utiliza como catalizador.

4.2. FOTOCATÁLISIS HETEROGÉNEA (FCH)

La fotocatalisis heterogénea es un proceso que se basa en la absorción directa o indirecta de energía radiante (visible o UV) por un sólido semiconductor (fotocatalizador heterogéneo de banda ancha). En la región interfacial entre el sólido semiconductor excitado y la solución tienen lugar las reacciones de destrucción de compuestos contaminantes, sin que el catalizador sufra cambios químicos. Existen muchos materiales que tienen las propiedades ideales para comportarse como un catalizador y llevar a cabo reacciones fotosensibilizadas, como por ejemplo, Al_2O_3 , ZnO , CdS , ZnO , óxidos de hierro (Fe_2O_3), ZnS , WO_3 , TiO_2 , etc.

Los fotocatalizadores mas investigados son los óxidos metálicos semiconductores de banda ancha, en especial el TiO_2 , ya que presenta una mayor actividad fotocatalítica, no es tóxico, no es costoso, presenta una elevada estabilidad química que le permite trabajar en un amplio rango de pH y, de forma simultanea, es capaz de producir transiciones electrónicas por absorción de luz en el ultravioleta cercano.

Cuando un semiconductor se encuentra en contacto con un electrolito conteniendo un par redox, la transferencia de cargas ocurre a través de la interfase sólido/líquido (heterogénea), debido a la diferencia de potencial existente entre las dos fases. Se forma entonces un campo eléctrico en la superficie del semiconductor y las bandas se curvan con la forma del campo eléctrico desde el interior del semiconductor hasta la superficie.

Durante la foto-excitación, cuando un fotón de energía suficiente es absorbido, las bandas curvadas adquieren las condiciones necesarias para la separación de cargas par electrón-hueco (e^-/h^+).

La vida media de los pares e^-/h^+ (Reacción 4.1) esta en el orden de los nanosegundos, y durante este tiempo debe migrar a la superficie y reaccionar con las especies adsorbidas.

Los pares e^-/h^+ que no alcanzan a separarse y a reaccionar con especies en la superficie se recombinan y la energía se disipa. Esta recombinación puede tener lugar tanto en la superficie como en el seno de la partícula (Fig. 4.1).



En el caso del TiO_2 , en forma de anatasa, cuando se somete a radiación con una longitud de onda inferior a los 400nm (Fig. 4.2), se genera un exceso de electrones en la banda de conducción y huecos positivos h^+ en la banda de valencia (Reacción 4.2) [10-15].

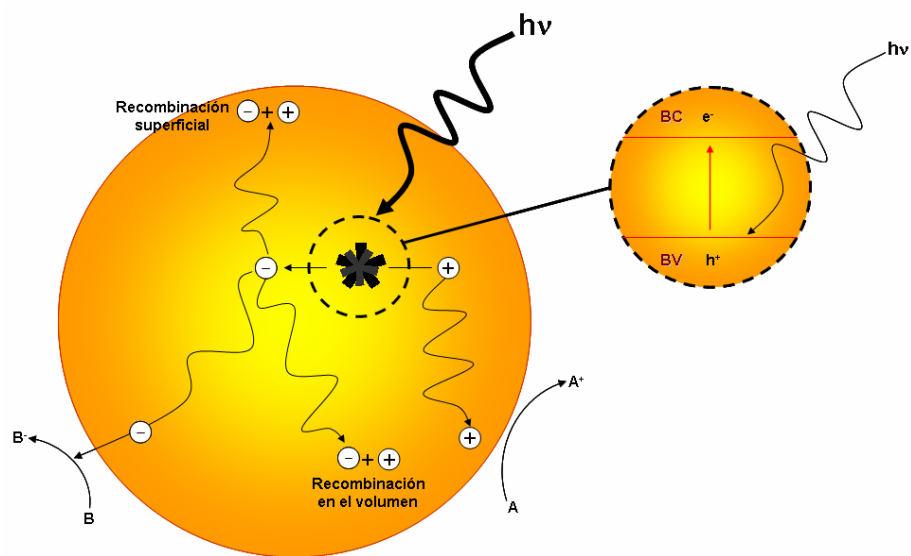


Fig. 4.1. Procesos que ocurren en la interfaz semiconductor-electrolítico bajo iluminación [11].

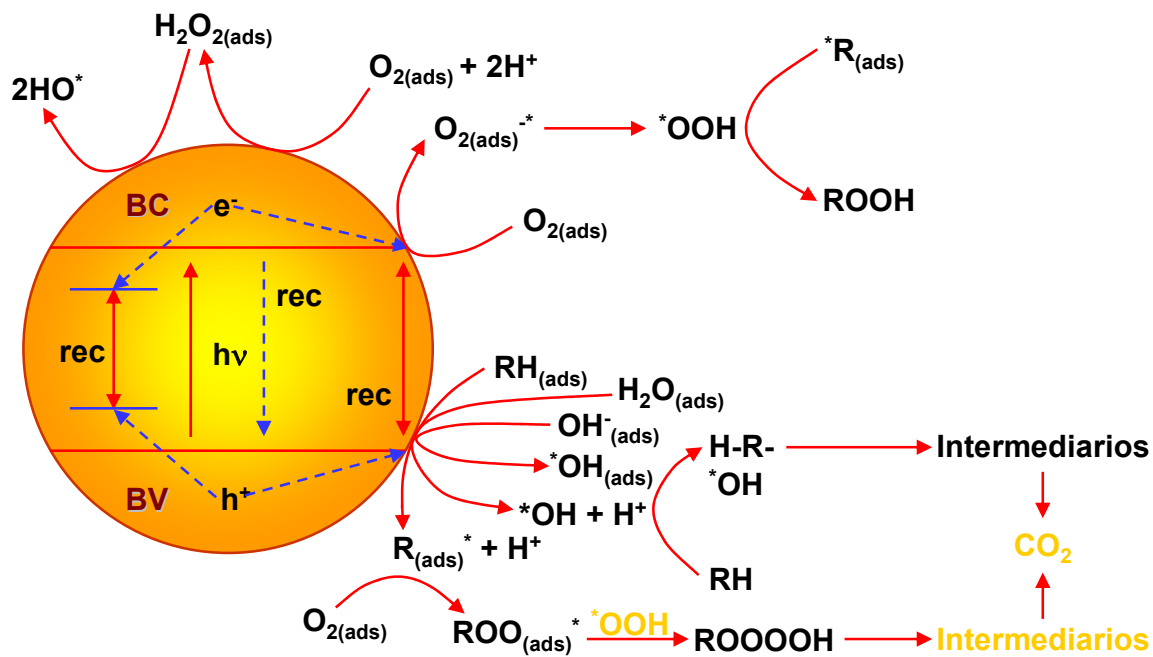
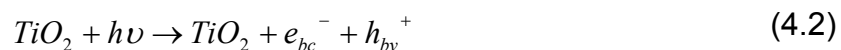


Fig. 4.2. Procesos de fotocatalisis que ocurre en una partícula de semiconductor cuando ésta es excitada con luz suficientemente energética [11]. rec: recombinación.



En la superficie del TiO_2 , los huecos reaccionan tanto con H_2O adsorbida (Reacción 4.3) como con los grupos OH^- (Reacción 4.4) para formar radicales hidroxilo ($HO^\bullet$).



Los electrones en la banda de conducción reaccionan con el oxígeno molecular para formar radicales superóxido (Reacción 4.5) y peróxido de hidrógeno (Reacción 4.6).



4.2.1. PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN EL PROCESO DE FOTOCATÁLISIS

4.2.1.1. LONGITUD DE ONDA E INTENSIDAD DE LA LUZ

El dióxido de titanio adsorbe longitudes de onda inferiores a los 400 nm y cualquier radiación que se encuentre por debajo de esta longitud de onda tendrá la capacidad de generar pares electrón-hueco en el semiconductor.

La distancia de penetración que tienen los fotones dentro de la partícula de TiO_2 es más corta cuanto menor es la longitud de onda, ya que los fotones son adsorbidos por las moléculas del semiconductor con más fuerza. Por lo tanto el empleo de longitudes de onda más cortas permite la generación de electrones-hueco más cerca de la superficie, y de esta manera el tiempo de migración de los pares hacia la superficie de la partícula es menor, de tal forma que existen menos posibilidades para que ocurra la recombinación de los mismos antes de que se produzca en la superficie de la partícula las reacciones con las especies químicas presentes en el agua.

4.2.1.2. CARACTERÍSTICAS DEL CATALIZADOR

El uso de fotocátalisis heterogénea empleando dióxido de titanio (TiO_2) como catalizador, recibe mucha atención por las bondades que este sistema presenta. El TiO_2 tiene una alta estabilidad química y un bajo costo, y existe la posibilidad de usar la luz del sol como fuente de irradiación.

Algunas características generales que debe presentar un catalizador son: área superficial alta, distribución de tamaño de partícula uniforme, forma esférica de las partículas y ausencia de porosidad interna. La anatasa es la forma cristalina que mejores propiedades fotocatalíticas presenta y cuya energía de banda prohibida es mayor (3.2 eV) [10,13,15] y esto se debe, entre otras razones, a la mayor capacidad de fotoadsorción de la anatasa por oxígeno molecular y sus formas ionizadas y a su baja rapidez relativa de recombinación de pares electrón-hueco. La banda prohibida en el caso de la forma cristalina de rutilo es de 3.03 eV [16].

También resulta muy importante el tamaño de cristal del TiO_2 ya que a mayor tamaño, la recombinación de los huecos y los electrones generados por la radiación UV ocurre fácilmente [14]. Por lo tanto, para favorecer el efecto fotocatalítico y evitar la recombinación, el uso de cristales de menor tamaño es muy importante.

El dióxido de titanio producido por Degussa con nombre comercial P25 es el catalizador no soportado más empleado ya que hasta ahora ha mostrado una mayor efectividad. Sin embargo, posee un área superficial específica baja ($50 \text{ m}^2/\text{g}$), las dimensiones de la partícula no son uniformes y cerca del 30% de su estructura cristalina es rutilo (Fig. 4.3).

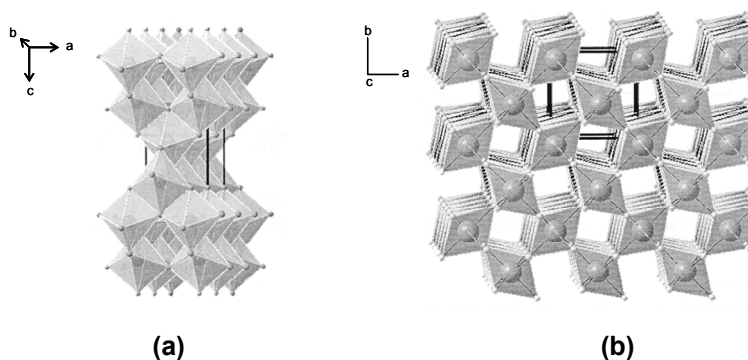
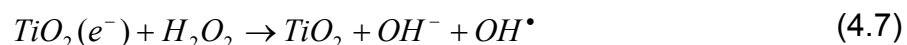


Fig. 4.3. Estructura cristalina (a) anatasa; (b) rutilo [16].

4.2.1.3. EFECTO DEL OXÍGENO

Los agentes oxidantes son imprescindibles para la degradación de la materia orgánica ya que participan en la reacción de oxidación: son los responsables de una de las dos semirreacciones (captura de huecos); cuanto más eficaz sea la captura de huecos la capacidad oxidante aumenta. Los huecos que se generan durante el proceso fotocatalítico producen radicales hidroxilo en la interfase del semiconductor con el agua. Los electrones que son generados requieren una especie aceptora de electrones, evitando que estos se recombinen con los huecos. Así, el oxígeno molecular actúa como aceptor de electrones generándose el radical superóxido, siendo este un promotor de más radicales hidroxilo. El oxígeno es el oxidante más empleado, ya que es el más barato y no compite con el sustrato en el proceso de adsorción (Fig. 4.2, Reacciones 4.5 y 4.6) además de que un aumento de O_2 favorece el proceso de fotocátalisis.

Cuando desaparece el oxígeno disuelto en el agua y no existe ninguna otra especie oxidante, el proceso fotocatalítico se detiene totalmente. Después del oxígeno, el peróxido de hidrógeno es el agente oxidante más extensamente estudiado ya que éste incrementa la concentración de radicales $OH^\bullet$ e inhibe la recombinación electrón-hueco, de acuerdo con la Reacción 4.7.



4.2.1.4. TEMPERATURA

La velocidad de las reacciones fotocatalíticas no se modifica de manera considerable con la variación de la temperatura del sistema [17].

4.2.1.5. POTENCIAL DE HIDRÓGENO (pH)

El proceso de fotocátalisis es más eficiente en medio ácido ($3 \leq pH \leq 5$). El pH de una solución afecta de manera significativa la actividad del TiO_2 , incluyendo la carga de la partícula, el tamaño de los agregados que éste forma y la posición de las bandas de conducción y de valencia, así como la forma química del compuesto a degradar. Es importante trabajar a un pH diferente al punto isoelectrónico del TiO_2 y éste se encuentra

en función del método de síntesis. Para el P25 Degussa el valor del punto isoeléctrico se encuentra alrededor de un pH 6.8 [13,17]. La superficie del TiO_2 se carga positivamente cuando se encuentra en un medio ácido ($\text{pH} < 6.8$), en condiciones alcalinas se carga negativamente ($\text{pH} > 6.8$) [13].

4.2.2. MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DEL ABS CON FOTOCATALISIS HETEROGÉNEA

El uso de fotocátalisis heterogénea no solo puede aplicarse al tratamiento de efluentes tal como se mencionó anteriormente. Se ha demostrado que el principio básico a través del cual se generan radicales $\text{OH}^\bullet$, sirve también para modificar la superficie del copolímero termoplástico Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno [18-20].

Kim y colaboradores [20], determinaron que el sistema más eficaz para modificar la superficie del ABS y obtener una buena adherencia con el recubrimiento es con el empleo de una suspensión de TiO_2 a 0.01 g/L y 5 minutos de radiación UV en un arreglo experimental empleando una celda de cuarzo. De acuerdo con su investigación, la oxidación del polímero es selectiva al polibutadieno, porque al ser el polímero de ABS bifásico, la velocidad de oxidación de las dos fases presentes es diferente. Por lo tanto, la matriz de SAN oxida más lentamente que el polibutadieno

Los radicales $\text{OH}^\bullet$ generados por el proceso fotocatalítico actúan como agentes altamente oxidantes que fácilmente pueden oxidar y destruir la mayoría de los compuestos orgánicos. Esto sugiere que los principales anillos de carbono comiencen a ser destruidos y reaccionen rápidamente con oxígeno como una consecuencia de la reacción fotocatalítica de la solución dispersa de TiO_2 . Las especies oxigenadas activadas tales como $\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $-\text{OH}$ y $-\text{COOH}$, pueden inducir la mojabilidad de la funcionalidad polar, que permite un mayor contacto íntimo entre el sustrato y la capa del depósito metálico. Así la reacción fotocatalítica puede contribuir a la mejora en la fuerza de adherencia de la película del depósito Electroless en la superficie del polímero [19,20].

4.3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Como ya se mencionó anteriormente la fotocátalisis heterogénea es el POA más utilizado en la degradación de compuestos orgánicos, esto debido al poder oxidante que tiene por la generación de radicales $\text{OH}^\bullet$. Por esta razón, se eligió para realizar estudios de modificación superficial en el ABS. En las siguientes secciones, se presenta la metodología y arreglo experimental, así como las técnicas de caracterización empleadas.

4.3.1. METODOLOGÍA Y ARREGLO EXPERIMENTAL

Los experimentos de FcH se realizaron en suspensión sobre la superficie de manijas ovales de ABS marca Nacobre (sin colorante) y en placas de ABS SENOSAN AA50 Blanco 1000 (con colorante). Se empleó TiO_2 de la marca Degussa P-25 con una composición de 80% anatasa y 20% rutilo. Para irradiar las piezas se empleó una lámpara de vapor de mercurio de alta presión tipo *HPK 125* de la marca *Philips*, de una potencia de 125 W. La cual Proporciona una máxima energía a 365 nm, con una sustancial radiación a 435 nm, 313 nm, 253 nm y 404 nm. En la Sección 3.2.2.2 del Capítulo 3 se proporciona información adicional sobre las características de la lámpara. Previo al tratamiento fotocatalítico se realizó el desengrase de las muestras de ABS con jabón líquido neutro, y después se les aplicó un enjuague con alguno de estos alcoholes: isopropanol, metanol o etanol, los cuales se eligieron en función de su disponibilidad.

Dependiendo del diseño del experimento antes del tratamiento de FcH se aplicó el método corona sobre los sustratos de ABS durante 1 min. Para ello se empleó un equipo *Corona JET* de la Compañía *DMG Systèmes de Traitement Corona*, con una corriente de aplicación de 1.6 A. La distancia entre el electro corona y el sustrato fue de 0.5 cm.

Las pruebas de FcH se realizaron a 3 diferentes concentraciones: 0.5, 1 y 15 gr/L de TiO_2 en suspensión, aplicando las suspensiones sobre la superficie de ambos tipos de ABS. Debido a que este es un material cuya densidad es menor a la de la solución preparada, se requiere sujetar las piezas de tal manera que estas queden inmovilizadas, asegurándose de que la solución siempre se encuentre en la superficie de la pieza.

La suspensión de TiO_2 se vertió en las superficies de los sustratos con las diferentes concentraciones antes mencionadas, hasta dejar una fina película de líquido sobre la superficie del ABS. Finalmente se irradiaron las piezas con luz UV en un sistema cerrado durante 30 minutos. La distancia entre la superficie de la pieza y la lámpara fue de 5 cm. Las condiciones mencionadas son específicas para la lámpara empleada. En las Figuras 4.4 y 4.5 se pueden observar los arreglos experimentales correspondientes a los dos tipos de ABS empleados.

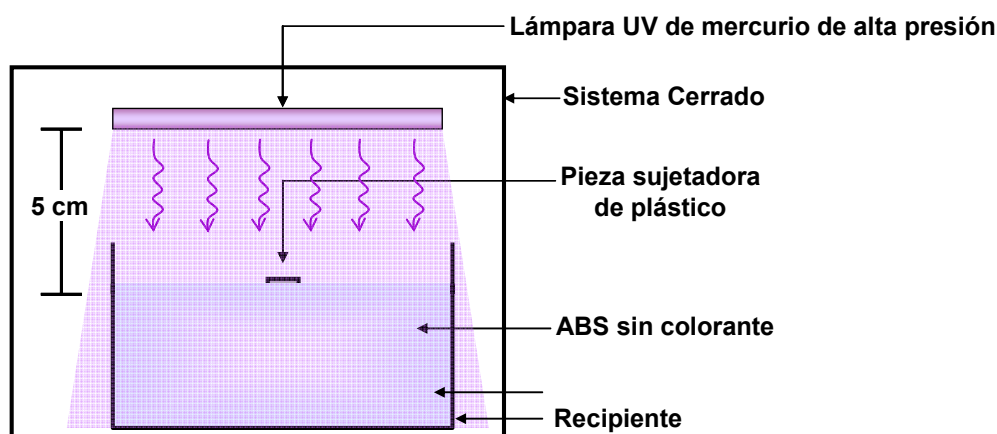


Fig. 4.4. Diseño experimental del tratamiento fotocatalítico en suspensión aplicado a una pieza ABS sin colorante.

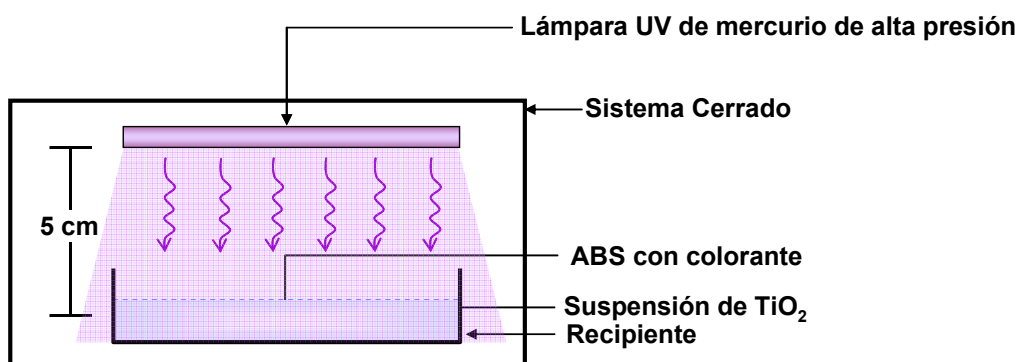


Fig. 4.5. Diseño experimental del tratamiento fotocatalítico en suspensión aplicado a una pieza rectangular plana de ABS con colorante.

4.3.2. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE

La caracterización de los sustratos con los diferentes métodos de tratamiento se realizó utilizando las siguientes técnicas: Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un microscopio marca *JEOL* modelo *JSM-5400LV* y un equipo *Philips XL 20* equipado de una sonda de rayos X de tipo EDAX, para ambos casos se aplicaron 20 KV y las imágenes se obtuvieron a 5000X; Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Acústica de Fuerza Atómica (AFAM), en un equipo *Digital Instruments Dimension TM 3100* con un microscopio *NANOSCOPE IV* con una configuración interna para el caso de AFAM; Perfilometría Mecánica con un perfilómetro marca *Veeco*, modelo *Dektak® 6M*; Perfilometría Óptica por interferencia con un interferómetro marca *Wyko*.

4.3.3. METALIZADO DE LAS PIEZAS

Para el premetalizado de las piezas con tratamiento superficial de ataque fotocatalítico se empleó la siguiente técnica de metalizado: Depósito Químico Dinámico (DCP), aplicando 200 Jets de NiB. Para el proceso de depósito electrolítico se realizaron recubrimientos de Cu aplicando una densidad de corriente de 0.5 A/cm^2 , empleando un Potenciostato/Galvanostato/ ZRA, marca *Gamry*, modelo *Referente 600*.

4.3.4. CARACTERIZACIÓN DE ADHERENCIA EN LOS RECUBRIMIENTOS

La caracterización de adherencia de los recubrimientos se realizó con la prueba de Cinta de Corte Cruzado (Cross Cut Tape Test) de acuerdo con la norma ASTM del método D-3359, con un equipo fabricado por *Precision Gage & Tool Co*.

4.3.5. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE

La Medición de Potencial en Superficie, se realizó con un equipo fabricado en el laboratorio LAPLACE de la Universidad Paul Sabatier de Toulouse bajo la dirección del Dr. Juan Martínez Vega.

4.4. RESULTADOS

4.4.1. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Para evaluar morfológicamente la superficie, se realizó la caracterización de los sustratos con la técnica de SEM. Las imágenes tomadas corresponden a sustratos de ABS sin y con colorante modificados superficialmente con el tratamiento fotocatalítico. Tal como se mencionó en el Capítulo 2 Sección 2.3.1.2, el ABS marca SENOSAN[®] tiene como colorante TiO₂ en un 100% de fase rutilo. Aunque esta fase presenta una menor actividad fotocatalítica que la anatasa se decidió observar el efecto que pudiera tener al encontrarse presentes en el sustrato.

En la Figura 4.6 se muestra la micrografía correspondiente al sustrato de ABS sin colorante marca Nacobre. Donde solo es posible observar los defectos que son propios de la superficie del material, mostrándose una superficie lisa. La misma morfología se presenta en la superficie del sustrato con colorante la cual se presenta en la Figura 2.6 (b) (Capítulo 2, Sección 2.3.1.5).

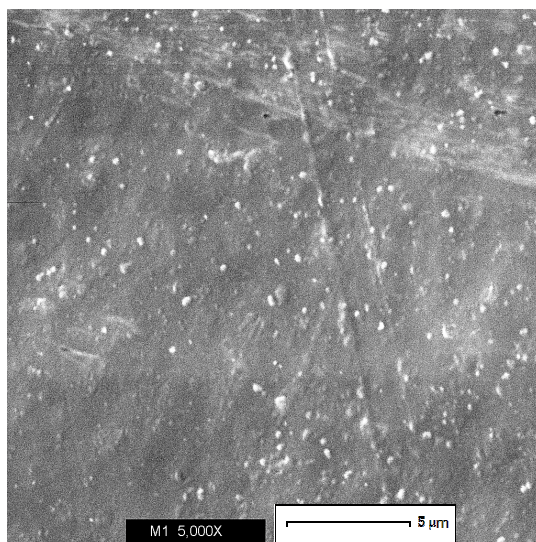


Fig. 4.6. Micrografía a 5000X de ABS sin colorante y sin tratamiento.

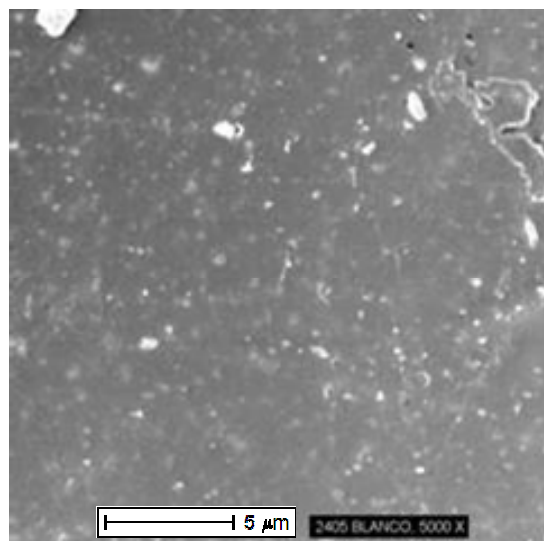


Fig. 2.6 (b). Micrografía a 5000X de ABS con colorante y sin tratamiento. Capítulo 2, Sección 2.3.1.5.

Una vez realizado el tratamiento fotocatalítico a una concentración de 15 g/L e irradiado los sustratos, se observa que el sustrato de ABS sin colorante presenta prácticamente la misma morfología a un tiempo de 30 ó 60 min de irradiación UV (Fig. 4.7 (a) y (b)). El mismo caso resulta para el ABS con colorante (Fig. 4.8 (a) y (b)), la modificación es similar para los dos tiempos de tratamiento y presenta la misma morfología que el ABS sin colorante. Por lo que se puede descartar algún efecto por la presencia de TiO_2 en fase rutilo. Sin embargo, para ambos tipos de sustratos el efecto no es selectivo al polibutadieno como sucede con el ataque sulfo-crómico o en los resultados observados del tratamiento Optofísico (Capítulo 3) ya que las micrografías muestran que la modificación es generalizada. Así mismo, es importante recordar que la radiación UV no causa ningún tipo modificación morfológica en la superficie del polímero (Fig. 3.25, Capítulo 3, Sección 3.3.2.1).

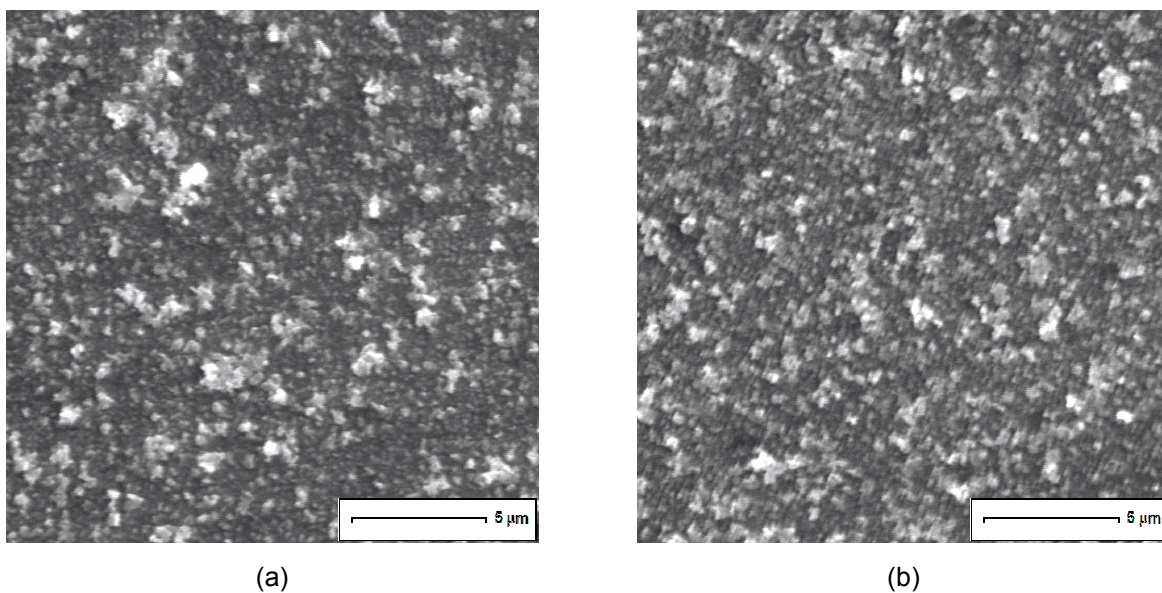


Fig. 4.7. Micrografías a 5000X de superficies de ABS (sin colorante) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L: (a) $t_{UV}=30$ min; (b) $t_{UV}=60$ min.

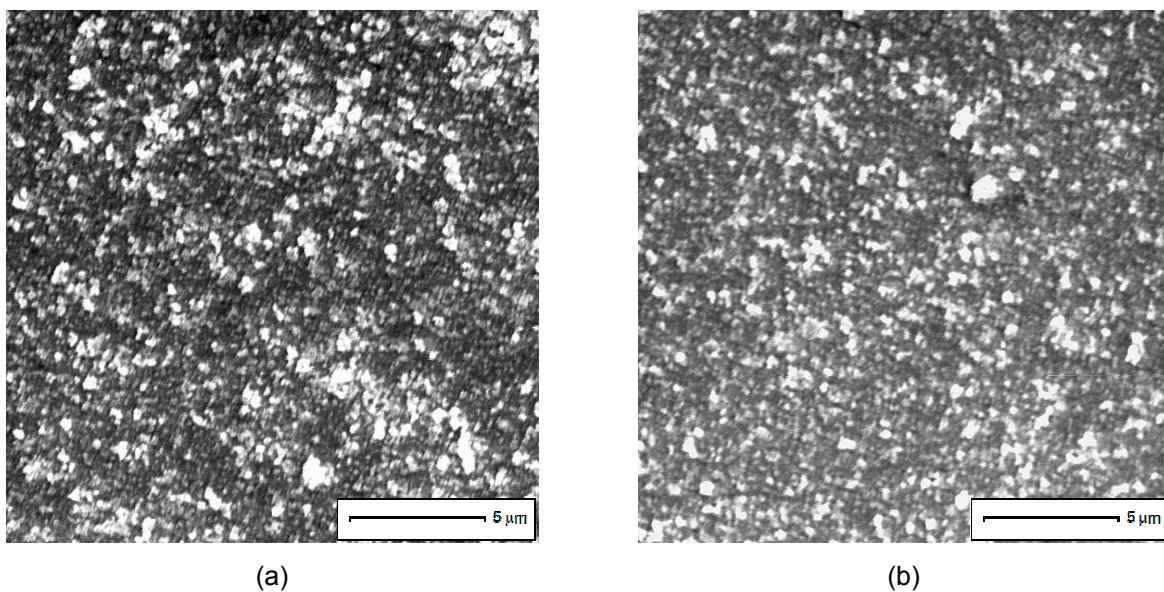


Fig. 4.8. Micrografías a 5000X de superficies de ABS (con colorante) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L: (a) $t_{UV}=30$ min; (b) $t_{UV}=60$ min.

La modificación realizada con el tratamiento aplicado por 60 min, resultó menos agresiva que la correspondiente a 30 min, esto sucede debido a que el proceso fotocatalítico se detiene por la pérdida de humedad en el medio. La luz UV transmite energía que la pieza absorbe incrementando la temperatura, lo cual propicia pérdida humedad, y el calor emitido por la misma lámpara provoca pérdida de líquido por evaporación. Por ello es recomendable que la película siempre se mantenga con el mismo nivel de concentración y evitar la formación de aglomerados de TiO_2 por el calentamiento del medio, propiciando que las partículas estén dispersas y lo más próximas a la superficie del polímero.

4.4.1.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

La modificación observada en las diferentes micrografías, puede considerarse más que un ataque a la superficie una limpieza de la misma, donde se observan gránulos del propio material (ABS), caso contrario a lo observado con el tratamiento Optofísico (Capítulo 3) y tratamiento sulfo-crómico (Capítulo 2) donde se crean micro-huecos en la superficie.

Una vez observadas las superficies de ABS con tratamiento fotocatalítico se emplearon las técnicas de AFAM y AFM con el fin de evaluar la topografía después de realizada la modificación. Haciendo a través de AFAM, la identificación de las diferentes fases presentes en el polímero en función de sus elasticidades.

4.4.2. MICROSCOPIA ACÚSTICA DE FUERZA ATÓMICA (AFAM) Y MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En la Figura 4.9 se muestran los resultados de AFAM en las señales de amplitud y fase para la muestra de referencia (ABS sin tratamiento). Se puede observar que la región más elastomérica, corresponde a la zona mas oscura la cual es atribuida a los injertos de esferas de polibutadieno en la matriz de SAN (Capítulo 2, Sección 2.3.1.6). Algunas de las esferas no resultan evidentes por coloración, más si por la forma, y esto se debe a que se pueden encontrar cubiertas por una fina capa de SAN. Las esferas observadas tienen un diámetro aproximado de $1\mu\text{m}$.

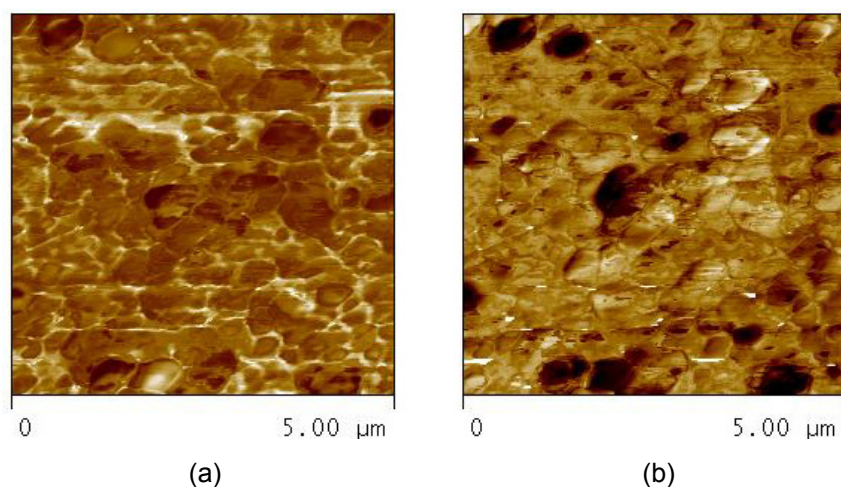


Fig. 4.9. Imagen de AFAM de la superficie de ABS (con colorante): (a) señal en amplitud; (b) señal en fase.

Realizado el tratamiento fotocatalítico (Fig. 4.10 (a) y (b)) estas características antes mencionadas (coloración oscura y formas esféricas) se pierden prácticamente por completo, y solo restan presentes algunas zonas donde se observan coloraciones más oscuras, las cuales son atribuidas a los restos de polibutadieno que quedan en la superficie después de la modificación superficial del ABS.

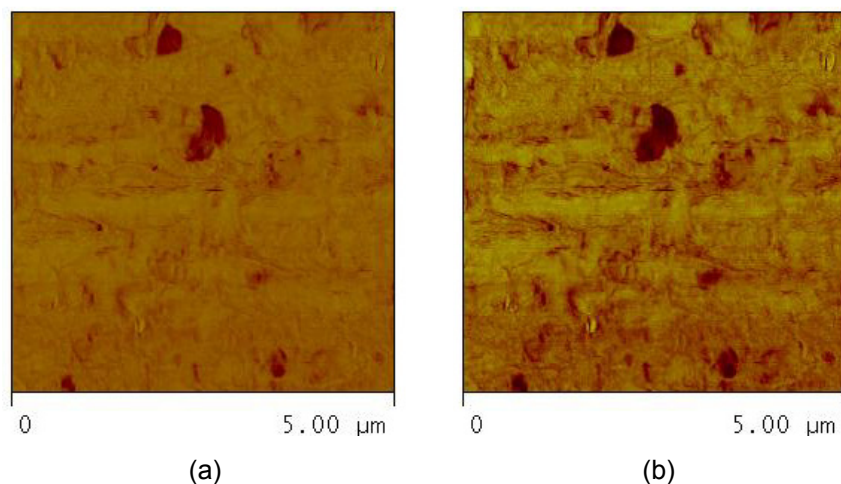


Fig. 4.10. Imagen de AFAM de la superficie de ABS (con colorante) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L, t_{UV} =30 min.

Aún con la modificación realizada en el sustrato, la topografía de la superficie (Fig. 4.11 (b)) no presenta grandes cambios en comparación con la muestra sin tratamiento que se muestra en la Figura 4.11 (a).

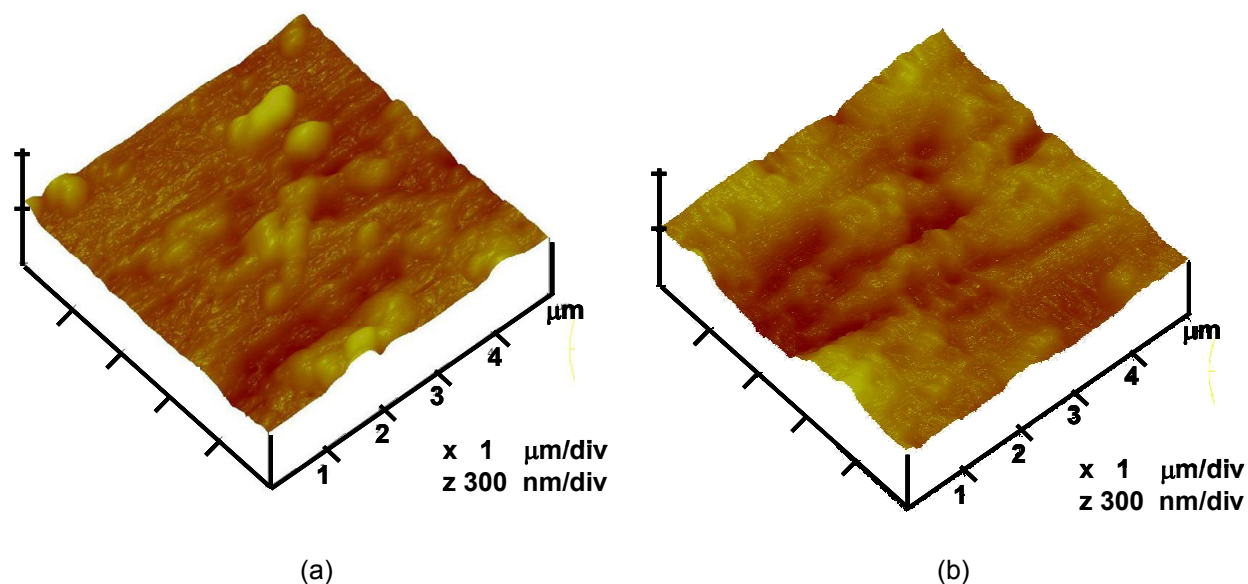


Fig. 4.11. Imagen de AFM de la superficie del ABS: (a) sin tratamiento; (b) con tratamiento fotocatalítico a 15 g/L, t_{UV} =30 min.

4.4.2.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MICROSCOPIA ACÚSTICA DE FUERZA ATÓMICA (AFAM) Y MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

Las imágenes de AFAM muestran una parcial eliminación de las esferas de polibutadieno expuestas en la superficie del sustrato y de aquellas cubiertas por la matriz polimérica de SAN. Mientras que con AFM se observó que la topografía no presenta cambios importantes con respecto al ABS de referencia.

Ya que la presencia de TiO_2 en fase rutilo como colorante en el ABS no tiene influencia en la modificación superficial con fotocátalisis heterogénea, se procedió a la caracterización perfilométrica. Esto con el fin de evaluar los cambios en los valores de rugosidad una vez realizado el tratamiento fotocatalítico. Con este fin, se comenzó por la perfilometría mecánica, únicamente en sustratos de ABS con colorante.

4.4.3. PERFILOMETRÍA MECÁNICA

Las tres técnicas de caracterización perfilométrica que se presentan a continuación, se realizan a diferentes escalas de magnitud. Por lo tanto, los resultados obtenidos representan el análisis desde una macro hasta micro-rugosidad. Es por ello, que de las tres técnicas se obtiene información particular para la comprensión del grado de modificación superficial. La representación gráfica de las rugosidades medidas, se muestran gráficamente a través de la Figura 4.12.

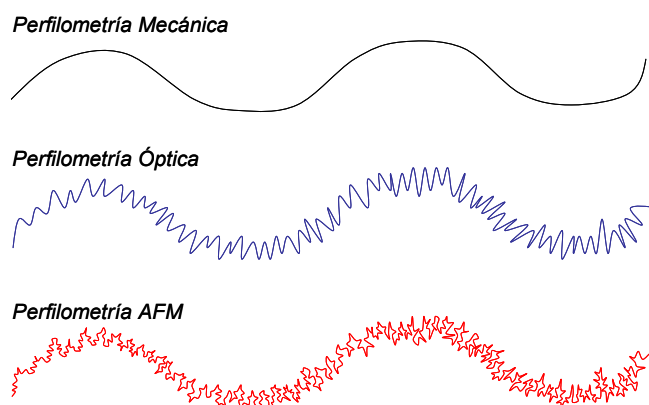


Fig. 4.12. Representación esquemática de las diferentes escalas de rugosidad analizadas con las técnicas perfilométricas.

En la metodología experimental se mencionó la aplicación de las descargas corona antes del tratamiento fotocatalítico, esto se realizó con el fin de aumentar la energía superficial del polímero, haciendo la superficie mas hidrofílica permitiendo de esta manera que la película de suspensión de TiO_2 mojara con mayor facilidad la superficie del ABS. El efecto oxidativo se ve favorecido cuando las partículas de catalizador se encuentran más próximas al ABS. Esto puede verse reflejado en los resultados de la caracterización perfilométrica que se muestran en la Tabla 4.3. Donde se puede observar que la rugosidad promedio se incrementa cuando se ha aplicado el método corona, esto previo al tratamiento fotocatalítico. Esta observación es la misma independientemente de la concentración de la suspensión empleada.

Los valores de rugosidad promedio (R_a) son similares para las tres diferentes concentraciones empleadas (0.5, 1 y 15 g/L) lo que significa que con una suspensión de tan solo 0.5 g/L es suficiente para modificar la superficie del polímero. Esto hace que este método de modificación superficial (tratamiento fotocatalítico) sea viable, ya que requiere de pocas cantidades de catalizador, además de no tener un límite en el tiempo de vida útil.

Tabla 4.3. Resultados de rugosidad promedios evaluados por perfilometría mecánica.

Concentración	Corona (min)	Rugosidad Promedio (R_a) en μm
0.5 g/L	0	0.11
0.5 g/L	1	0.13
1 g/L	0	0.08
1 g/L	1	0.12
15 g/L	0	0.10
15 g/L	1	0.12

La rugosidad promedio para una muestra de referencia (ABS sin tratamiento) es de $0.20 \mu\text{m}$. A simple vista, este es un valor superior a los obtenidos con el tratamiento fotocatalítico, dando la apariencia de que en lugar de incrementar su rugosidad superficial esta decrementa. Al ser la perfilometría mecánica una caracterización macroscópica, esta incluye dentro de la medición las posibles presencias de imperfecciones que pueden aumentar el valor de rugosidad de manera considerable. Después de realizado el tratamiento fotocatalítico, este factor se reduce por la modificación de la que es sujeta la superficie.

4.4.3.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA MECÁNICA

La aplicación de las descargas corona, previo al tratamiento fotocatalítico, aumenta el valor de rugosidad. Mientras que el valor de R_a es menor cuando el tratamiento se realiza sin la aplicación del método corona. Por otra parte, la R_a de las muestras con tratamiento fotocatalítico es menor ($0.12 \mu\text{m}$, aproximadamente) con respecto a la muestra de referencia ($0.20 \mu\text{m}$). Ya que la perfilometría mecánica es un análisis macroscópico, se empleó la técnica de perfilometría óptica por interferencia, con el fin de realizar una medición en la cual se pueda evitar la medición de las imperfecciones del material.

4.4.4. PERFILOMETRÍA ÓPTICA POR INTERFERENCIA

Los resultados de rugosidad promedio obtenidos con la técnica de perfilometría óptica por interferencia se muestran en la Tabla 4.4. Se observa que los resultados son prácticamente los mismos independientemente de la concentración empleada, y son similares al valor de referencia de una muestra sin tratamiento (51.44 nm).

Tabla 4.4. Resultados de rugosidad promedios evaluados por perfilometría óptica por interferencia.

Concentración	Corona (min)	Rugosidad Promedio (Ra) en nm
0.5 g/L	0	52.02
0.5 g/L	1	51.69
1 g/L	0	50.50
1 g/L	1	48.01
15 g/L	0	46.05
15 g/L	1	52.68

En la Figura 4.13, se muestra la imagen correspondiente a la medición perfilométrica del sustrato de ABS con tratamiento fotocatalítico (0.5 g/L) con aplicación previa de corona con un valor de Ra de 51.69 nm. Al hacer la respectiva comparación con la Figura 3.43, correspondiente a la referencia (Ra=51.44 nm), se puede observar la similitud entre ambas imágenes, lo que coincide con los valores de rugosidad promedio para las áreas evaluadas.

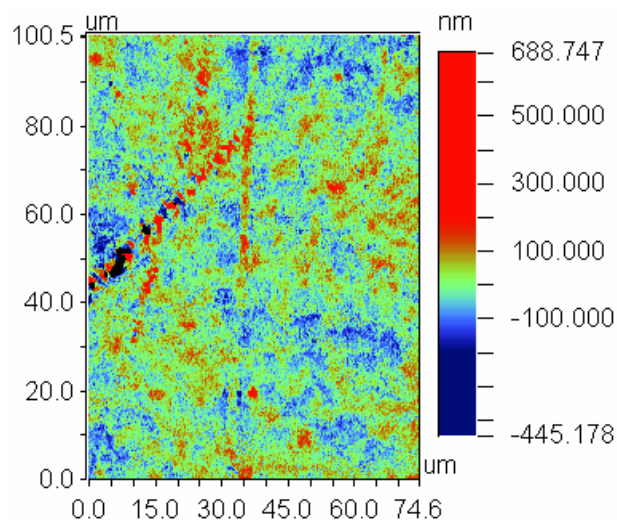


Fig. 4.13. Imagen de la superficie de ABS (con colorante) con 1 min de aplicación corona y tratamiento fotocatalítico (0.5 g/L y t_{UV} =30 min).

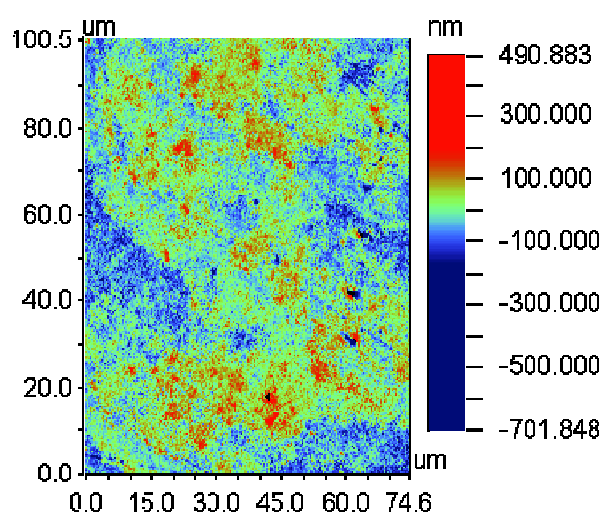


Fig. 3.43. Imagen de la superficie de ABS sin tratamiento (Capítulo 3, Sección 3.3.3.2).

4.4.4.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA ÓPTICA POR INTERFERENCIA

Los resultados con la evaluación de perfilometría óptica por interferencia, indican que la rugosidad promedio es similar con y sin tratamiento fotocatalítico (50 nm, aproximadamente), esto independientemente de la concentración de TiO_2 empleada de la suspensión.

Para evaluar la rugosidad en un área menor (escala de micras), se empleó la imagen topográfica de AFM a través de la cual se realizó el análisis estadístico de perfilometría. En la siguiente sección, se presentan los resultados correspondientes.

4.4.5. PERFILOMETRÍA A PARTIR DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

En la Tabla 4.5 se presentan los valores de rugosidad correspondientes al sustrato de referencia y sustrato con tratamiento fotocatalítico. Donde se puede observar que existe un incremento en el valor de rugosidad promedio (R_a) para la superficie tratada vía fotocatálisis (19.5 nm), mientras que la referencia tiene un valor de 12.5 nm. La distancia pico a pico es de 0.5 nm para el sustrato sin tratamiento, éste es bajo, porque al ser una superficie prácticamente plana, los sitios considerados como picos se encuentran muy próximos uno del otro. Sin embargo, con el tratamiento fotocatalítico la distancia pico-pico se incrementa hasta 3.9 nm. Con respecto a la distancia pico-valle más repetida (profundidad) ambas se encuentran en valores entre 83 y 88 nm. No obstante, la que presentó la máxima altura (R_{max}) fue la del tratamiento fotocatalítico con un valor de 174.9 nm contra los 137.9 nm de la muestra sin tratamiento. El número de picos presentes resultó contrario a la tendencia hasta ahora observada y la muestra sin tratamiento evaluó la presencia de 211 picos mientras que el sustrato con tratamiento solo presentó 152.

Tabla 4.5. Resultados del análisis topográfico.

	Sin tratamiento	Fotocatálisis
Rugosidad (Ra) (nm)	12.5	19.5
Pico a Pico (nm)	0.5	3.9
Profundidad más repetida (nm)	83.0	87.6
Máxima altura (Rmax) (nm)	137.9	174.9
Total de picos	211	152

En la Figura 4.14 se muestra el perfil topográfico de una sola línea evaluada en el eje de las “Y” de la imagen típica de AFM. Donde se puede observar que con el efecto de oxidación fotocatalítica, se alcanza una mayor profundidad, lo cual es acorde con los valores de distancia de la profundidad más repetida (Tabla 4.1) e igualmente una mayor distancia entre picos. En el perfil del tratamiento fotocatalítico, se pueden observar tamaños de hueco entre 0.5 y 1 μm , que corresponden al tamaño de las esferas de polibutadieno identificadas en la Figura 4.9. Por otra parte, se estima que la profundidad de ataque es de 0.4 μm . Lo que corresponde a lo observado en el perfil topográfico del tratamiento fotocatalítico (Fig. 4.14). Mientras que la profundidad de la muestra de referencia es de 0.25 μm , aproximadamente. La presencia de zonas altas (por encima de la línea de referencia, $Z = 0 \mu\text{m}$) desaparecen después de la aplicación del tratamiento fotocatalítico.

En la Figura 4.15 se muestra la función de densidad de probabilidad de alturas del análisis estadístico, realizado a la muestra de ABS de referencia (sin tratamiento) y con tratamiento fotocatalítico. Al tener la muestra con tratamiento, una mayor desviación estándar con respecto a la referencia, significa que existe una menor uniformidad de la superficie analizada, lo que se explica por la modificación superficial creada a partir del tratamiento. Por lo tanto, existe una mayor diversidad en las alturas identificadas.

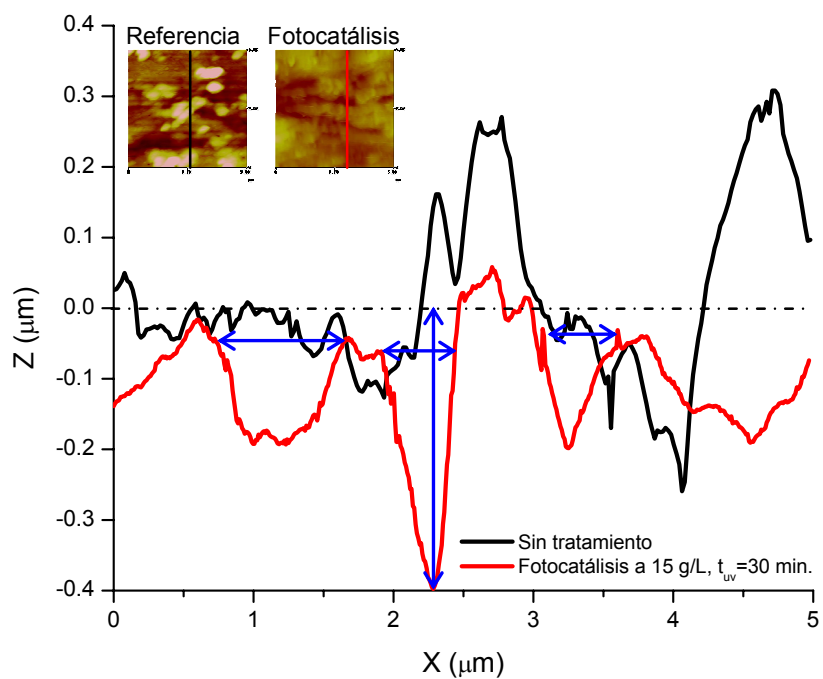


Fig. 4.14. Gráfico de los perfiles topográficos evaluados en una sola línea de las imágenes de AFM en el eje de las "Y".

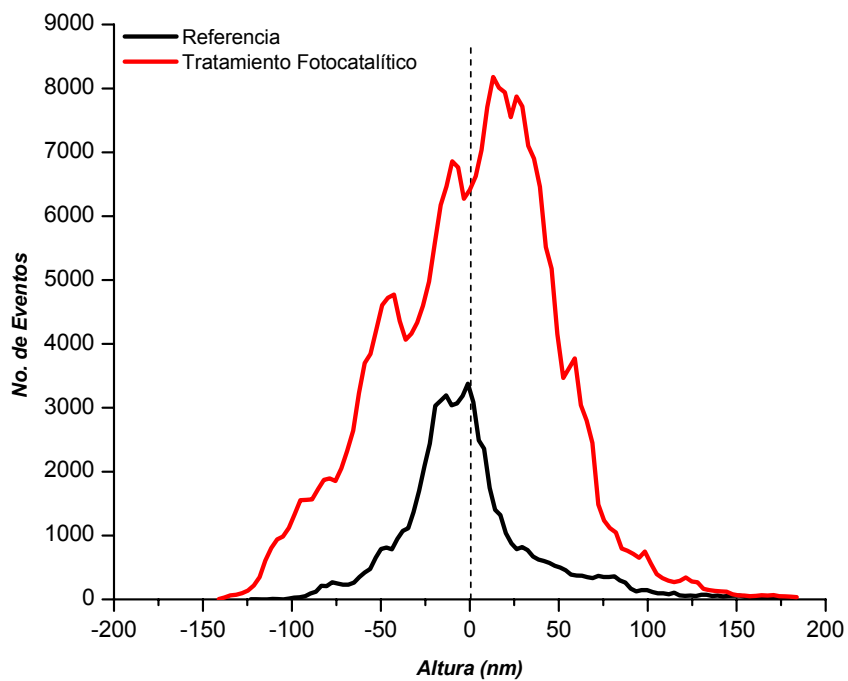


Fig. 4.15. Función de densidad de probabilidad de alturas para una muestra de referencia y una con tratamiento fotocatalítico.

4.4.5.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE PERFILOMETRÍA A PARTIR DE LA TÉCNICA DE MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (AFM)

La rugosidad promedio para la muestra con tratamiento fotocatalítico fue de 19 nm, mientras que para el sustrato de ABS de referencia fue de 12 nm. La profundidad alcanzada por la modificación fue de 0.4 μm , 0.15 μm más que la referencia. Además de eliminarse los puntos altos sobre la línea de $Z=0$. En cuanto a la distribución de probabilidad de alturas, el sustrato con modificación superficial presentó una mayor desviación estándar, lo que indica que es una superficie menos homogénea. Por otra parte, estos resultados indican que la rugosidad creada a partir de este método de modificación es de la escala de análisis del AFM, ya que a través de las otras técnicas perfilométricas, no se obtuvieron resultados que mostraran mayores diferencias entre los valores de rugosidad.

Con el propósito de evaluar la factibilidad de aplicación del tratamiento fotocatalítico, dentro del área de recubrimientos, es necesario mostrar los resultados de adherencia de los depósitos metálicos, para lo cual se empleó la prueba de adherencia de cinta de corte cruzado. Los resultados correspondientes se muestran en la siguiente sección.

4.4.6. PRUEBAS DE ADHERENCIA DE CINTA DE CORTE CRUZADO (CROSS CUT TAPE TEST)

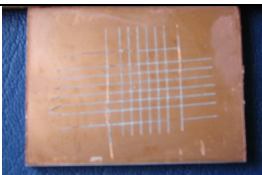
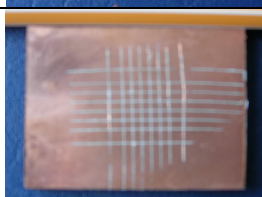
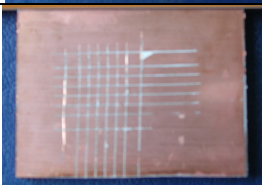
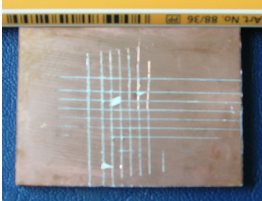
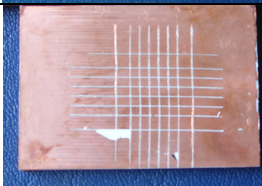
De acuerdo con el análisis realizado en el Capítulo 3 Sección 3.3.7.2 a través de las Figuras 3.77 y 3.78, una leve modificación de la superficie es propicia para obtener una excelente adherencia (entre el metalizado y el sustrato) cuando el depósito metálico se realiza con la técnica de Depósito Químico Dinámico (DCP). Por lo tanto, los sustratos con tratamiento fotocatalítico se metalizaron a través de esta técnica y posteriormente se les realizó el recubrimiento electrolítico de Cu con aproximadamente 30 μm de espesor.

En la Tabla 4.6 se muestran los resultados de adherencia de la prueba de cinta de corte cruzado (cross cut tape test). En donde se observa que tanto para las superficies modificadas con el tratamiento fotocatalítico a una concentración de 0.5 y 1 g/L de TiO_2 (con o sin aplicación de corona previo al tratamiento) la clasificación de adherencia es 5B, mientras que para la muestra de referencia es de 4B.

Para la mayor concentración de TiO_2 empleada (15 g/L) la adherencia fue de 0B y 4B sin y con aplicación corona, respectivamente. La falta de adherencia se puede atribuir a que las partículas en la suspensión pudieron haberse aglomerado (debido a la alta concentración) disminuyendo la capacidad oxidativa de los radicales $\text{OH}^\bullet$ generados. Sin embargo, cuando se aplica el método corona antes del tratamiento fotocatalítico la adherencia aumenta, esto se atribuye a que las partículas de TiO_2 con capacidad oxidativa se encontraban más próximas a la superficie del sustrato.

El tratamiento fotocatalítico permite modificar la superficie del ABS y por lo tanto, la obtención de depósitos metálicos de buenas características con la técnica de DCP. Sin embargo, también se ha demostrado que este tratamiento permite el correcto metalizado de los sustratos de ABS con el proceso Electroless, obteniéndose depósitos de buena calidad y apariencia [21].

Tabla 4.6. Clasificación de adherencia para pruebas realizadas en sustratos con tratamiento fotocatalítico a diferentes concentraciones, recubrimiento de NiB 200 Jets de DCP y recubrimiento electrolítico de Cu de 30 μm .

	Corona (min)	Tratamiento Fotocatalítico Concentración (g/L)	Clasificación de Adherencia	Fotografía
(a)	0	0.5	5B	
(b)	1	0.5	5B	
(c)	0	1	5B	
(d)	1	1	5B	
(e)	0	15	0B	
(f)	1	15	4B	
(g)	Sin tratamiento		4B	

4.4.6.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DE ADHERENCIA DE CINTA DE CORTE CRUZADO (CROSS CUT TAPE TEST)

Se realizaron depósitos con la técnica DCP y recubrimientos electrolíticos de Cu (30 μm de espesor, aproximadamente) sobre sustratos de ABS con tratamiento fotocatalítico a diferentes concentraciones (0.5, 1 y 15 g/L). Los mejores resultados de adherencia se mostraron para las concentraciones de 0.5 y 1 g/L con una clasificación de 5B. La aplicación de las descargas corona, antes del tratamiento fotocatalítico, favorecen la adherencia para cualquiera de las concentraciones empleadas.

Como parte final de las caracterizaciones, se empleó la técnica de medición de potencial en superficie, cuya finalidad fue la de analizar las cargas superficiales presentes en el sustrato por el tratamiento fotocatalítico aplicado. Los resultados correspondientes, se presentan en la siguiente sección.

4.4.7. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE

La caracterización se llevó a cabo un día después de realizado el tratamiento fotocatalítico, esto resulta importante ya que como se había mencionado en Capítulo 3, Sección 3.3.5.1, existe evolución de las cargas en función del tiempo, por lo que los estudios tienen que realizarse con el menor tiempo existente entre el tratamiento y el análisis. En el Anexo IV, se encuentra información concerniente a la técnica de medición de potencial en superficie.

El valor de potencial en superficie para la muestra de referencia es de 0 a 200 V, y regiones que pueden tener hasta 1200 V, lo que se considera corresponde a la presencia de cargas estáticas propias del polímero (Fig. 3.66). El resultado correspondiente al sustrato con tratamiento fotocatalítico a 0.5 g/L, (pretratamiento previo de descarga corona por 1 min) muestra valores de potencial superiores a los 2000 V mostrando saturación y homogeneidad de las cargas en la superficie, lo que puede observarse a través de la Figura 4.16. Esto coincide con lo analizado para un sustrato con radiación UV por 30 min (Fig. 3.67) cuyos valores de potencial superan los 2000 V.

Como ya se había explicado en el capítulo precedente (Sección 3.3.5.1) el UV por si solo carga la superficie del material, mientras que el método corona la descarga. De tal manera, que la influencia en la presencia de cargas por el tratamiento fotocatalítico se atribuye únicamente a la presencia de la radiación UV, ya que el tiempo de aplicación de las descargas corona (1 min) es mínima como para tener una posible ingerencia en el resultado de potencial en superficie.

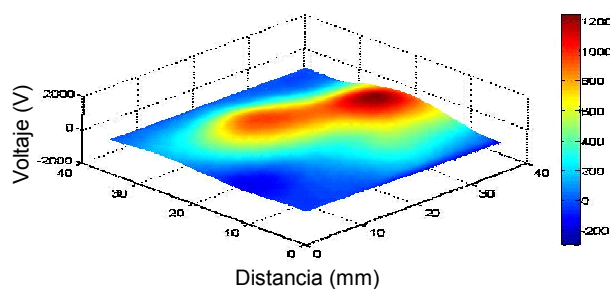


Fig. 3.66. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS sin tratamiento (Capítulo 3, Sección 3.3.5.1).

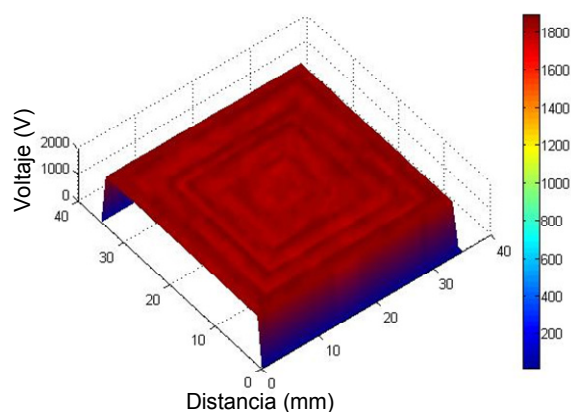


Fig. 4.16. Medición de potencial en superficie de un sustrato de ABS con 1 min de corona y tratamiento fotocatalítico (TiO_2 a 0.5 g/L y $t_{\text{UV}} = 30$ min).

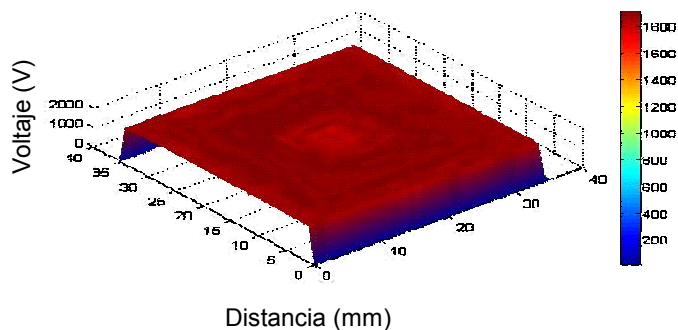


Fig. 3.67. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento UV de 30 min. (Capítulo 3, Sección 3.3.5.1).

4.4.7.1. CONCLUSIÓN PARTICULAR DE LOS RESULTADOS DE MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE

Posterior al tratamiento fotocatalítico, el valor de potencial en superficie es homogéneo y superior a los 2000 V, alcanzando la saturación. El mismo caso ocurre con la irradiación directa de la luz UV sobre el sustrato por 30 min. Por lo tanto, el alto valor de potencial se atribuye a la presencia de radiación UV y no por el efecto fotocatalítico. La aplicación del método corona antes del tratamiento fotocatalítico, no afecta la presencia de cargas superficiales ya que el tiempo de aplicación es muy corto (1 min) como para que este sea un factor de influencia en el valor de potencial.

4.5. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

En las secciones anteriores se presentaron los resultados concernientes a la caracterización morfológica, perfilométrica, de adherencia y de medición de potencial en superficie.

Con respecto a la caracterización morfológica se observó a través de SEM que la modificación de la superficie no crea microhuecos pero si una especie de gránulos, esto a causa del efecto fotocatalítico y no por la presencia de la radiación UV. Mientras que con AFAM se observó la eliminación parcial de las esferas de polibutadieno. Sin embargo, con la técnica de AFM no se observó un cambio en la topografía con respecto a la referencia.

De los resultados perfilométricos, se mostró que la rugosidad aumenta con el tratamiento fotocatalítico ($R_a = 19.5 \text{ nm}$) mientras que la referencia tiene una rugosidad promedio de 12.5 nm . Se estimó que la profundidad de ataque es de $0.4 \text{ }\mu\text{m}$, con respecto a la referencia (ABS sin tratamiento) que tiene una profundidad normal de $0.25 \text{ }\mu\text{m}$. Así mismo, se observó que a través del efecto fotocatalítico se realiza la eliminación de puntos altos de ABS (por encima de $Z=0$) que pueden alcanzar hasta una altura de $0.3 \text{ }\mu\text{m}$.

En las pruebas de adherencia se observó que la máxima clasificación de adherencia (5B), se obtuvo con la aplicación del tratamiento, a través de una suspensión de partículas de TiO_2 a 0.5 y 1 g/L. Por su parte, la aplicación de las descargas corona, previo a la fotocatalisis, aumenta la adherencia independientemente de las concentraciones de suspensión empleadas.

En relación a las mediciones de potencial en superficie, se obtuvo que después de la modificación el valor de potencial fue superior a los 2000 V, alcanzando la saturación. Esto se debe a que la radiación UV (empleada para irradiar las partículas de TiO_2), aún sin la precedencia del semiconductor, provoca la carga del polímero (Capítulo 3, Sección 3.3.5.1).

A través de las micrografías de SEM se pudo observar que la modificación corresponde a un tipo de limpieza superficial, lo que se confirmó con el análisis perfilométrico de AFM, donde se observó la eliminación de los puntos altos de la superficie del ABS. Debido a esto, se determina que con el tratamiento con TiO_2 se obtiene una adherencia química más que mecánica (Anexo 2). Caso contrario a lo que sucede con el ataque tradicional con mezcla sulfo-crómica o con el tratamiento Optofísico (Capítulo 3), donde existe la creación de micro-huecos, que no solo permiten la adherencia química si no que también un excelente anclaje mecánico. Sin embargo, la limpieza generada a través del tratamiento fotocatalítico, es suficiente para obtener las clasificaciones de adherencia deseadas.

4.6. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 4

La modificación de los sustratos de ABS se realizó mediante la generación de radicales OH generados en la proximidad de la superficie del polímero, a través de la irradiación UV de una suspensión de nanopartículas de TiO_2 . La modificación superficial provocada mediante el tratamiento fotocatalítico permitió la obtención de buenos resultados de adherencia de los depósitos metálicos realizados con la técnica DCP y un recubrimiento electrolítico de cobre convencional de aproximadamente 30 μm de espesor.

4.7. REFERENCIAS

1. F. Delaunois, J.P. Petitjean, P. Lienard, M. Jacob-Duliere. Surface a Coatings Technology 124 (2000) 201-209.
2. John J. Kuzmik. Plating on Plastics, in Glenn O. Mallory, Juan B. Hajdu (Ed.), "Electroless Plating: Fundamentals And Applications". American Electroplaters and Surface Finishers Society. Orlando, Florida. (1990) Capítulo 14.
3. American Society of Electroplated Plastics. Standard and Guidelines for Electroplated Plastics. Fourt Edition. (1972) Capítulo 1.
4. J. B. Hajdu, Gerald Krulik. Plastics, in Lawrence J. Durney (Ed.), "Electroplating Engineering Handbook". Fourth Edition. (Van Nostrand Reinhold, New York). (1984) 202-205.
5. World Health Organization. Regional Office for Europe. Air Quality Guidelines. Second Edition. Copenhagen, Denmark. (2000). Chapter 6.4, Chromium. Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009.
www.euro.who.int/document/aqi/6_4chromium.pdf
6. World Health Organization. Chromium in Drinking-Water. Geneva, Switzerland. (2004). Fecha de consulta: 20 de Abril de 2009.
www.who.int/water_sanitation_health/dwq/chemicals/chromium.pdf
7. Marshall Sitting. Handbook of Toxic and Hazardous Chemicals and Carcinogens. Third Edition. 1. Noyes Publications, William Andrew Publishing, LLC. Norwich, New York, U.S.A. (1991) 440-444.
8. "Procédé direct de revêtement métallique par projection de solutions aqueuses sur tout type de substrats". G.Stremsdoerfer, A.Fares-Karam. Brevet N° 97 06834, N° de publication 2 763 962.
9. Fares Karam, G. Stremsdoerfer, in K. L. Mittal (Ed.), "Metallized Plastics 5 & 6: Fundamental and Applied Aspects". 137-144.
10. Juan Manuel Peralta Hernández. Construcción de un reactor fotoelectroquímico para la destrucción de contaminantes orgánicos en efluentes acuosos. Tesis de Maestría. Junio de 2003. CIDETEQ, S.C.
11. Xavier Domènech, Wilson F. Jardim y Marta I. Litter. Procesos Avanzados de Oxidación para la Eliminación de Contaminantes. Fecha de consulta: 01 de Mayo de 2009. www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED

12. Hector D. Mansilla. Tecnologías avanzadas para el tratamiento de residuos líquidos. I Workshop en Contaminación Química Ambiental. Universidad de Tarapacá-Arica. 20 Diciembre 2002.
13. Amrit Pal Toor, Anoop Verma, C.K. Jotshi, P.K. Bajpai, Vasundhara Singh. Dyes and Pigments 68 (2006) 53-60.
14. Toshihiro Ishikawa. Internacional Journal of Applied Ceramic Technology. 1 (2004) 49-55.
15. E. Pelizzetti, C. Minero. Electrochimica Acta. 38-1 (1993) 47-55
16. Roberto J. Candal, Sara A. Bilmes, Miguel A. Blesa. Semiconductores con actividad fotocatalítica. Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Fecha de Consulta: 10 de Mayo de 2009. www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED
17. Julián Blanco Gálvez, Sixto Malato Rodríguez, Claudio A. Estrada Gasca, Erick R. Bandala, Silvia Gelover, Teresa Leal. Purificación de aguas por fotocatálisis heterogénea: estado del arte. . Ciencia y Tecnología para el Desarrollo (CYTED). Fecha de Consulta: 10 de Mayo de 2009. www.cnea.gov.ar/xxi/ambiental/CYTED
18. "Proceso de tratamiento de piezas de ABS para generarles una superficie rugosa" Yunny Meas Vong, Lorena Magallón Cacho, Raúl Ortega Borges, José de Jesús Pérez Bueno, Guy Stremsdoerfer. Exp. PA/a/2005/008856. 19/08/2005. México.
19. Gyung Guk Kim, Joung Ah Kang, Ji Hui Kim, Sun Jae Kim, Nam Hee Lee, Seon Jin Kim. Surface and Coatings Technology 201 (2006) 3761-3766.
20. Gyung Guk Kim, Joung Ah Kang, Ji Hui Kim, Kwon-yeong Lee, Seon Jin Kim, Sun-Jae Kim. Scripta Materialia 56 (2007) 349-351.
21. Lorena Magallón Cacho. Sustitución de la Etapa de Ataque Químico del Proceso Electroless en el Metalizado de Superficies no Conductoras. Tesis de Maestría. Enero 2006. CIDETEQ, S.C.

CAPÍTULO 5

Tratamiento Optotérmico

CHAPITRE 5

Traitement Optothermique

En este capítulo, se presenta el efecto de la radiación láser a baja potencia sobre la modificación selectiva de la superficie del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) sobre la cual nanopartículas metálicas han sido depositadas previamente. La escala nanométrica de las partículas es usada para amplificar la respuesta térmica al rayo láser, combinando el efecto de una mayor relación superficie-concentración, al igual que conductividad térmica-absorción.

En este estudio dos tipos de nanopartículas fueron usadas en las superficies del ABS: plata y paladio. Las nanopartículas de plata se depositaron con la técnica DCP y la adsorción de las nanopartículas de paladio se realizó a partir de una suspensión coloidal. Usando partículas metálicas nanométricas, la potencia necesaria del láser para realizar el grabado sobre el polímero fue reducida por más de un orden de magnitud en comparación al empleado sobre un polímero no sensibilizado. Las dos longitudes de onda (488 y 532 nm) fueron usadas con un rango de variación de potencia de 35 a 150 mW y de 20.7 a 500 mW, respectivamente.

La caracterización fue realizada usando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Espectroscopía de Absorción y Radiometría de Fotoportadores.

Los sustratos de ABS sensibilizados con partículas de Ag y nanopartículas de Pd presentaron el efecto Optotérmico (ablación térmica láser) a partir de una potencia de 40 mW ($0.0815 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) empleando el láser de la línea 488 nm, mientras que haciendo uso del láser de la línea 532 nm la potencia de grabado inicial para el sustrato sensibilizado con Ag fue de 50 mW ($0.0398 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) y en el caso del Pd de 60 mW ($0.0477 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$). En contraste la referencia (sin Ag o Pd) requiere de 500 mW ($1.0186 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) para presentar un efecto de carbonizado de manera instantánea. El aumento de temperatura de las partículas de Ag y nanopartículas de Pd (alcanzando como temperatura máxima su punto de ebullición) provoca que polímero sea fundido.

Dans ce chapitre, nous présentons l'effet de la radiation laser à basse puissance sur la modification sélective de la surface de l'Acrylonitrile-Butadiène-Styrène (ABS) sur laquelle des nanoparticules métalliques ont été préalablement déposées. L'échelle nanométrique des particules est utilisée pour amplifier la réponse thermique du rayon laser, en combinant l'effet de la grande relation surface-concentration et celle de la conductivité thermique-absorption.

Dans cette étude, deux types de nanoparticules ont été déposés sur les surfaces d'ABS: argent et palladium. Les nanoparticules d'argent ont été déposées avec la technique DCP et l'adsorption des nanoparticules de palladium a été effectuée à partir d'une suspension colloïdale. En utilisant des particules métalliques nanométriques, la puissance nécessaire du laser pour réaliser une gravure sur le polymère a été réduite par plus d'un ordre de magnitude par rapport à celle utilisé sur un polymère non sensibilisé. Les deux longueurs d'onde (488 et 532 nm) ont été utilisées avec un rang de variation de puissance de 35 à 150 mW et de 20.7 à 500 mW, respectivement.

La caractérisation a été effectuée en utilisant la technique de Micrographie Électronique à Balayage (SEM), de Spectroscopie d'Énergie Dispersive de Rayons X (EDS), Spectroscopie d'Absorption et Radiométrie de Photo-porteurs.

Les substrats d'ABS sensibilisés avec des particules d'Argent et nanoparticules de Palladium ont présenté l'effet Optothermique (ablation thermique laser) à partir d'une puissance de 40 mW ($0.0815 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) en employant le laser de longueur d'onde 488 nm, tandis qu'en faisant usage du laser de longueur d'onde 532 nm, la puissance de gravure initiale pour le substrat sensibilisé avec l'argents a été de 50 mW ($0.0398 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) et dans le cas du Palladium, de 60 mW ($0.0477 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$). En contraste, la référence (sans Argent ou Palladium) requiert 500 mW ($1.0186 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$) pour présenter un effet de carbonisation de manière instantanée. L'augmentation de température des particules d'Argents et nanoparticules de Palladium (en atteignant comme température maximale son point d'ébullition) provoque que le polymère soit fondu.

CAPÍTULO 5

Tratamiento Optotérmico

INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presenta el efecto de la radiación láser a baja potencia en nanopartículas metálicas, para la modificación selectiva de la superficie del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS). La escala nanométrica de las partículas, es usada para amplificar la respuesta térmica al estímulo óptico, que combina una mayor proporción de la relación superficie-concentración, al igual que conductividad térmica-absorción.

En este estudio dos tipos de nanopartículas fueron usadas en las superficies del ABS: plata y paladio. Las nanopartículas de plata se depositaron con la técnica DCP y la adsorción de las nanopartículas de paladio se realizó a partir de una suspensión coloidal. Usando partículas metálicas nanométricas, la potencia de grabado en el polímero no sensibilizado fue reducida por más de un orden de magnitud. Ambas longitudes de onda (488 y 532 nm) fueron usadas con un rango de variación de potencia de 35 a 150 mW y de 20.7 a 500 mW, respectivamente.

La caracterización fue realizada usando la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Espectroscopía de Absorción y Radiometría de Fotoportadores.

5.1. ANTECEDENTES

5.1.1 MODIFICACIÓN SUPERFICIAL DE POLÍMEROS

La mayoría de las superficies poliméricas son inertes, de naturaleza hidrofóbica, y usualmente tiene una baja energía superficial. Por lo tanto, no poseen propiedades de superficie específicas necesarias en ciertas aplicaciones, como el metalizado de polímeros para el área electrónica o decorativa. El propósito del tratamiento de superficies es el de modificar la capa superficial del polímero insertando algunos grupos funcionales en la superficie con el fin de mejorar la mojabilidad o su adhesión con otros polímeros o metales, manteniendo al mismo tiempo las deseables propiedades del polímero [1].

Aunque las superficies de las películas poliméricas han sido modificadas por medios químicos durante muchos años, estos suelen provocar indeseables cambios superficiales, tales como: una superficie severamente rugosa, con un excesivo daño y contaminación superficial. Estos métodos requieren rigurosos procesos de control de los baños y efluentes, y puede causar severos problemas ambientales debido a los agentes químicos empleados. Para superar estas dificultades, nuevos métodos de tratamiento de superficies basado en principios físicos han sido desarrollados para introducir grupos funcionales conteniendo oxígeno en la superficie del polímero, principalmente para mejorar la adhesión y mojabilidad. Algunos de estos métodos tales como flama y descarga Corona, son integrados con aplicaciones industriales pero la desaparición de la funcionalización impartida a través del tiempo es el principal inconveniente [1].

El pretratamiento de superficies es un factor importante para obtener una superficie limpia y activa con buena capacidad de adhesión para el subsecuente metalizado. La limpieza y acondicionamiento de la superficie del material a tratar se realiza frecuentemente bajo un procedimiento químico, con el cual se crea una superficie rugosa a través de la cual se mejora la adherencia entre la película metálica depositada y la superficie del sustrato. Sin embargo, el tratamiento por vía química no

es la única forma de preparar la superficie para la obtención de una buena adhesión previo al proceso de metalizado. Esta también puede ser mejorada por otros procedimientos tales como la ablación con arena, tratamiento Optofísico (Capítulo 3), tratamiento fotocatalítico (Capítulo 4) o ablación láser.

5.1.2 MODIFICACIÓN LÁSER DE POLÍMEROS

Por su parte la modificación de la superficie a través de la radiación láser ofrece ventajas sobre los métodos físicos o químicos permitiendo realizar modificaciones precisas superficiales con un ligero daño superficial [1]. Las modificaciones químicas y morfológicas de superficie de polímeros inducido por la ablación láser puede llevar a la mejora de la adhesión de diferentes recubrimientos [2]. Esta resulta una técnica sencilla de fácil control, ambientalmente aceptable y segura. Las propiedades que ofrece este tipo de tratamiento y el potencial en las aplicaciones industriales han despertado el interés del área científica. De tal manera, que la modificación superficial por láser es ampliamente usada en áreas como electrónica, opto-electrónica, aeroespacio, procesamiento de materiales, industria automotriz donde se requiere un alto grado de precisión, lo cual compensa el alto costo de los tratamientos superficiales a través de este medio [1].

La ablación láser de polímeros orgánicos se reportó por primera vez en 1982 cuando se empleó la radiación de un láser UV pulsado en la superficie de un polímero orgánico el cual pudo ser grabado espontáneamente desde 0.1 μm de profundidad [3-5]. Este es un método prometedor para procesar materiales poliméricos en una gran variedad de campos, como la fabricación de micro-estructuras, maquinaria de ultra-precisión, síntesis y tratamiento de superficies [62,6]. En particular, en el procedimiento de fabricación de materiales para el campo de la microelectrónica [6].

Bajo condiciones bien controladas, un láser UV pulsado puede instantáneamente cortar, perforar o atacar algunos materiales poliméricos, dejando contornos limpios y bordes filosos. Sin embargo, es un procedimiento que no se encuentra exento de problemas de desechos sólidos que permanecen en las superficies después de

realizado el tratamiento [6]. Independientemente, de la modificación morfológica que sufre el polímero por la ablación, también se le pueden impartir especies funcionales a la superficie [1].

5.1.3. CARACTERÍSTICAS DE LOS LÁSERES

Para entender mayormente el efecto que el tratamiento láser puede tener sobre los polímeros es importante entender las características del mismo. Su término es un acrónimo que en sus siglas en inglés significa “Light Amplification by the Stimulated Emission of Radiation” cuyo significado en español es: Amplificación de la Luz por Emisión Estimulada de Radiación. La luz láser es significativamente diferente de la luz convencional y tiene aplicaciones importantes en el área de la electrónica, mecánica, médica, informática, entre otras.

A continuación se presentan las características propias de la luz láser:

- Es coherente. Esto significa que es altamente organizada y, por lo tanto, la luz láser permanece junta (en fase) por sobre grandes distancias y largos periodos de tiempo.
- Es intenso. Esto significa que el láser es concentrado.
- Es direccional o altamente colimado. Esto significa que puede viajar por encima de grandes distancias mientras mantiene su concentración de energía. Por lo tanto, la fuente láser puede ser eficientemente directa en casi cualquier lugar, incluso desde largas distancias sin que se pierda ningún tipo de energía.
- Es monocromática. Esto significa que tiene un único color. Por lo tanto, puede ser usado para interaccionar selectivamente con varios materiales incluyendo metales, plásticos, papel, vidrio, etc.

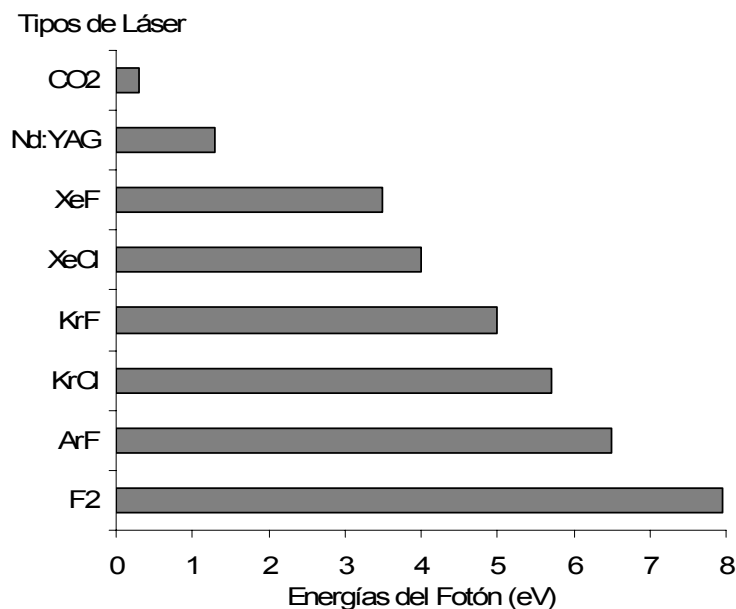
- Es altamente enfocable. Esto significa que la luz láser se puede enfocar en un spot pequeño, que proporciona mayores flujos de fotones en pequeños volúmenes, dependiendo de la potencia disponible.
- Puede tener un modo de operación de onda continua o de pulsos. Esto significa que la energía de la luz láser puede ser generada en forma continua o discontinua permitiendo a un amplio rango de materiales ser tratados exitosamente.
- No está sujeto a desgaste. Esto significa que se evita la contaminación del material con el cual se está trabajando.
- Es de fácil manipulado, eficiente y controlado, proporcionando características de procesamiento constante, gran confianza y precisión en cualquier aplicación.

La modificación de superficies usando láseres puede llevarse a cabo por diferentes caminos, dependiendo del propósito de la modificación superficial, de las condiciones ambientales, el material o materiales a ser tratados. Por lo tanto, un gran número de láseres que son capaces de operar a diferentes longitudes de onda y modos operacionales (onda continua o pulsada) están disponibles para la modificación superficial de varios materiales, dependiendo de las propiedades requeridas para el producto final. Los láseres comúnmente usados en la industria, para el procesamiento y modificación de superficies de los materiales, se presentan en la Tabla 5.1.

Varios criterios son los que deben considerarse durante la elección de un posible láser para la modificación superficial de materiales tales como la longitud de onda, potencia disponible y modo de operación, así como gastos corrientes y de inversión, tiempo de vida del gas, disponibilidad y eficiencia del equipo. Las características ópticas y térmicas del material a ser tratado deben ser conocidas antes del procesamiento láser, porque tales propiedades sustancialmente afectan la condición de la superficie del material durante y después del tratamiento. En la Figura 5.1 se muestran las energías de fotones emitidos por diferentes láseres. Los cuales dependen principalmente de la intensidad y longitud de onda del láser.

Tabla 5.1. Ejemplos de láseres comerciales disponibles para el procesamiento de materiales y modificación de superficies [1].

Longitud de Onda (μm)	Tipo de LÁSER	Modo de Operación	Potencia Promedio
0.193	ArF Excímero	Pulsado	hasta varios watts
0.248	KrF Excímero	Pulsado	hasta decenas de watts
0.266	Nd:YAG cuadruplicado	Pulsado	< 1 watt
0.3-1.0	Dye	Pulsado	hasta decenas de watts
0.308	XeCl Excímero	Pulsado	hasta decenas de watts
0.325-0.442	He-Cd	Onda Continua	hasta decenas de miliwatts
0.351	XeF Excímero	Pulsado	hasta decenas de watts
0.337	Nitrógeno	Pulsado	< 1 watt
0.351-0.515	Argon	Onda Continua	< 20 watts
0.351-0.800	Criptón	Onda Continua	< 8 watts
0.355	Nd:YAG Triplicado	Pulsado	hasta unos pocos watts
0.4-0.9	Dye	Onda Continua	hasta unos pocos watts
0.533	Nd:YAG Duplicado	Pulsado o de Onda Continua	hasta varios watts
0.633-3.39	He-Ne	Onda Continua	< 100 miliwatts
0.694	Rubí	Pulsado	hasta unos pocos watts
0.700-0.800	Alexandrita	Pulsado	hasta varios watts
1.054	Nd:Vidrio	Pulsado	hasta cientos de watts
1.064	Nd:YAG	Onda Continua o Pulsado	hasta cientos de watts
5-7.	Monóxido de Carbono	Onda Continua o Pulsado	hasta decenas de watts
9-11.	Dióxido de Carbono	Onda Continua o Pulsado	hasta decenas de kilowatts

**Fig. 5.1.** Energías de fotones emitidos por diferentes láseres [1].

5.1.4. ABLACIÓN LÁSER: TÉRMICA Y FOTOQUÍMICA

Dependiendo de la intensidad del láser y propiedades de los materiales, tres diferentes fenómenos de interacción pueden presentarse: cambios fotoquímicos bajo el flujo del umbral radiativo por la ablación F_T , así como ablación fotoquímica y/o térmica para los flujos radiativos por encima del umbral F_D [7].

Cuando el proceso es controlado térmicamente, la radiación es absorbida fuertemente por el sustrato, de modo que la temperatura inducida incrementa lo suficiente para que el grabado pueda realizarse. En otras palabras, el efecto térmico de calentamiento del láser es responsable por iniciar las reacciones superficiales que lleva a la modificación de la superficie. Al absorberse la energía por el material este incide a los átomos del mismo, para moverse dentro de la red y chocar unos con otros. La energía absorbida incrementa la densidad de electrones libres y les proporciona una cantidad sustancial de energía cinética. El fenómeno ocurre en un corto periodo de tiempo iniciando un rápido calentamiento del material tratado. En algunos casos se requiere el efecto de calentamiento térmico para derretir la superficie del sustrato y vaporizar las especies en superficie permitiendo la modificación del sustrato [1]. Al aplicar largas dosis de irradiación o un elevado número de pulsos muchos polímeros muestran una degradación térmica. En este caso, la morfología de las superficies del polímero modificado por el láser se torna de áspero a suave en el inicio de la degradación térmica debido a la acumulación de calor y fusión transitoria, como es el caso de la poliamida [7].

Por otra parte, si el proceso es fotoquímico, entonces el fenómeno está basado en el rompimiento de los enlaces químicos con fotones de alta energía para desencadenar o activar muchas reacciones químicas, tales como reticulación, cadenas de escisión y formación de radicales en el material. La absorción de un fotón por la molécula del polímero resulta en el aumento de su energía de un estado inferior a un estado excitado. La energía de excitación obtenida por la molécula provoca el rompimiento de muchos enlaces particularmente los enlaces C-H (3.5 eV) los cuales son cruciales para todos los polímeros y de esta manera crear sitios activos los cuales reaccionan con

especies moleculares presentes en el gas del medio atmosférico o, si un injerto de monómeros se presenta en el medio, el monómero se puede unir a estos sitios activos. En la Figura 5.2 se muestra una comparación de las energías de enlace para los enlaces moleculares más comunes.

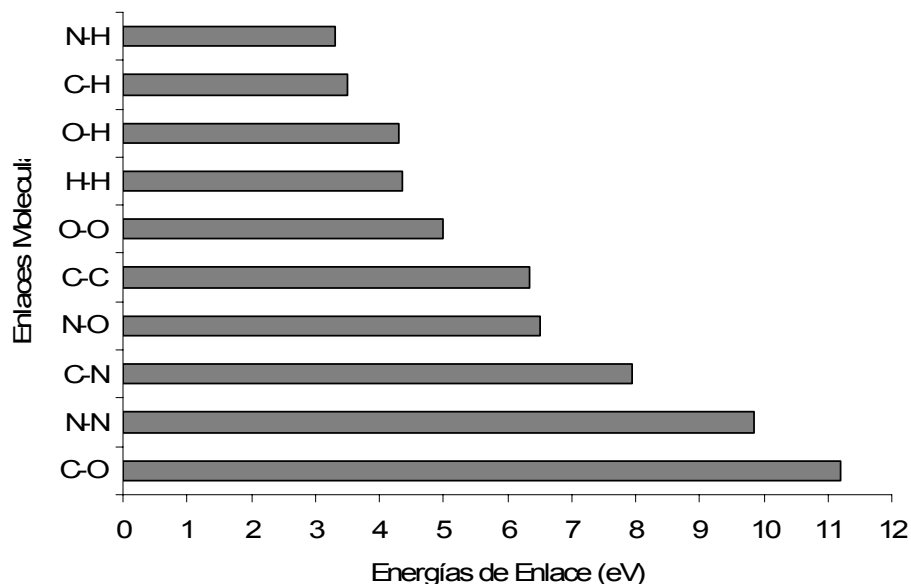


Fig. 5.2. Energías de los enlaces moleculares [1].

Sin embargo, los polímeros que demuestran un comportamiento fotoquímico de ablación a la longitud de onda de la irradiación son preferibles para su estructuración, ya que el daño al material circundante por procesos térmicos se reduce al mínimo en el área irradiada. La irradiación con la longitud de onda apropiada no solo puede conducir a la descomposición fotoquímica o rompimiento de los enlaces, si no también a la liberación de energía en el polímero [4]. El proceso de ablación es frecuentemente descrito por la Ecuación (1).

$$d(F) = \frac{1}{\alpha_{eff}} \ln \left(\frac{F}{F_{Th}} \right) \quad (1)$$

Donde:

- $d(F)$ representa la velocidad de ablación por pulso
- α_{eff} el coeficiente de absorción efectiva
- F el flujo radiativo de irradiación
- F_{Th} es la ablación del umbral del flujo radiativo, que es definido como el flujo radiativo mínimo donde se puede observar el comienzo de la ablación

El enfoque más prometedor para el estudio de la ablación láser de polímeros es la incorporación de cromóforos activos fotoquímicamente dentro de la cadena principal del polímero. De esta manera, el polímero absorbe fuertemente a la longitud de onda de la irradiación (308 nm) y es posible descomponer exotermicamente posiciones bien definidas de la cadena del polímero en productos gaseosos. Los gases actúan como productos de conducción de gas de la ablación, llevándose de esta manera los fragmentos más grandes que de otra manera, podrían contaminar la superficie [5].

5.1.5. EFECTOS Y APLICACIONES DEL TRATAMIENTO LÁSER EN DIFERENTES POLÍMEROS

Frerichs y colaboradores [7] realizaron la ablación del ABS, PS y SAN (entre otros polímeros) con radiación de un láser de excímeros de la línea 248 nm en atmósfera de aire. El propósito de dicho estudio era el de investigar diferentes regímenes de proceso de modificación superficial y ablación para incrementar la rugosidad superficial, enfocándose en la influencia que tiene las propiedades del material y las variables del proceso del láser tales como: flujo radiativo (F), razón de repetición (ν) y número de pulso (N), mientras que la profundidad de penetración, coeficiente de absorción y umbral de ablación se calcularon. Ellos determinaron que la influencia de la estructura química en las propiedades ópticas se hacen evidentes con el efecto mostrado por polímeros que contienen estireno tales como: poliestireno (PS), ABS y Acrilonitrilo-Estireno (SAN), ya que estos polímeros contienen en sus grupos moleculares cromóforos los cuales absorben radiación UV. Los polímeros que contienen estireno o benceno tienen una pequeña profundidad de penetración óptica lo cual se debe a la fuerte absorción en los 248 nm. Por lo tanto, la profundidad de penetración óptica del ABS y SAN es la misma ya que ambas contienen un grupo estirénico por monómero por lo que la densidad de cromóforos en el polímero afecta de igual manera el comportamiento de la ablación.

Durante la interacción de la radiación UV del láser con los polímeros la absorción de los fotones UV lleva a la excitación electrónica y/o vibracional de los grupos cromóforos. La energía óptica al ser absorbida es confinada a una pequeña región

superficial, la cual es determinada por la profundidad de penetración óptica. El transporte de la energía óptica absorbida es determinado por la electrónica de acoplamiento, el tiempo de vida y densidad de estados excitados originados por los cromóforos en el material polimérico. Bajo el umbral del flujo radiativo la proporción de la ablación es insignificante y las superficies de los polímeros sufren cambios fotoquímicos en la composición química, estructura molecular, energía superficial, reactividad y potencial eléctrico de la superficie. Esto implica superficies modificadas morfológicamente y micro-estructuradas.

La ablación comienza al superar el umbral de flujo radiativo, donde la profundidad de ablación por pulso varía logaritmicamente con la incidencia del láser del flujo radiativo (Ec. (1)). Esta ecuación es similar a la ley de Lambert-Beer, la cual describe la atenuación exponencial de la intensidad del láser asumiendo que un límite del flujo radiativo es requerido para excitar un número crítico de cromóforos por la subsecuente ablación.

Por otra parte, Zhang y colaboradores [2] centraron su investigación en el estudio de composites poliméricos con nanopartículas de plata en matrices de ABS (entre otros polímeros) estudiando el fenómeno que se presentaba por la interacción interfacial entre las nanopartículas de plata y el polímero, y el efecto de la nanopartícula de plata con las propiedades de la ablación láser de las matrices poliméricas. Los polímeros basados en nanocomposites reciben mayor atención debido al potencial de aplicación en el campo eléctrico, magnético y óptico. Las matrices poliméricas son capaces de prevenir la coalescencia y oxidación de las nanopartículas y proporcionar un largo tiempo de estabilidad. Como resultado, las nanopartículas pueden mostrar plenamente su desempeño óptico y eléctrico, mientras tanto los composites presentan propiedades típicas de polímeros orgánicos, tales como elasticidad, transparencia, o propiedades ópticas, eléctricas y dieléctricas específicas.

Para su estudio, emplearon nanopartículas de plata de entre 13.9 nm a 4.3 nm y para la ablación emplearon un láser de N₂ con un pulso de 3 ns y una radiación de 337 nm la cual se realizó en vacío. Para mejorar las señales de la interfase, de las películas de

nanocomposito Ag/polímero con alto contenido de plata fueron preparadas por Spin Coating. La absorción óptica de las películas de polímero es afectada por la incorporación de nanopartículas de Ag y la interacción interfacial de la matriz. Los resultados obtenidos por este grupo de trabajo sugieren que existe interacción de transferencia de carga entre las nanopartículas de Ag y segmentos del acrilonitrilo si bien no hay una interacción obvia entre las nanopartículas metálicas y segmentos de estireno. Las nanopartículas de Ag cambian ampliamente el mecanismo de ablación láser y la composición de los productos de las películas de composito. No solo los clusters con Ag pero también series de iones negativos de clusters de carbono son generados en el curso de la ablación láser. La carbonización inducida por las nanopartículas domina la ablación láser de las matrices poliméricas, contrario a la descomposición ocasionada por el láser, al aplicarse de manera directa (sin nanopartículas) sobre el polímero.

5.2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

5.2.1. INTRODUCCIÓN

En la siguiente sección se presenta el desarrollo experimental correspondiente al capítulo de Modificación Selectiva de ABS por Ablación Térmica. La caracterización del sustrato de ABS se presenta ampliamente en el Capítulo 3 (Tratamiento Optofísico) a través de diversas técnicas de caracterización. Se realizó la sensibilización de la superficie de los sustratos con nanopartículas metálicas. La ablación térmica se realizó con diferentes variaciones de potencia del láser. Posteriormente los sustratos con modificación selectiva se caracterizaron por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopía de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Espectroscopía de Absorción y Radiometría de Fotoportadores de Carga.

5.2.2. SENSIBILIZACIÓN DE LOS SUSTRATOS

Se emplearon muestras de ABS de la marca Senosan AA50 Blanco 1000 y la sensibilización de la superficie se realizó a través de dos diferentes medios: por adsorción de nanopartículas de paladio de 5 nm obtenida por inmersión durante 30 min en una suspensión de la marca *Futuron* compañía *Atotech*; y a través de un depósito disperso de partículas de plata aplicado con la técnica DCP (Capítulo 1, Sección 1.4).

5.2.3. ABLACIÓN TÉRMICA LÁSER

Para realizar las pruebas de ablación térmica se emplearon dos diferentes láseres:

Láser de Argón *Marca Lexel LASER Inc.* Modelo *95 Ion LASER* sintonizado para trabajar en la línea de 488 nm, con un diámetro de spot de 25 μm y una potencia nominal de 10 W, se manejaron potencias puntuales de 20.7, 26.7, 40 y 60 mW, y pruebas donde la potencia de salida fue de 100, 200, 300, 400 y 500 mW, realizando la incidencia en un solo punto durante 1 min.

Láser semiconductor *COHERENTTM* modelo *COM-PASS 415* de la línea 532 nm con una frecuencia de 10 KHz, un diámetro de spot de 40 μm y una potencia nominal de 300 mW, se emplearon potencias puntuales de 50, 74.5, 130 y 150 mW, en las pruebas de grabado la velocidad de paso del láser fue de 310 $\mu\text{m/s}$ (aproximado) y pasos de 1 mm, las pruebas en un solo punto se realizaron con tiempos de exposición de 1 min.

5.2.4. CARACTERIZACIÓN DE LA SUPERFICIE

La caracterización morfológica del sustrato posterior a la modificación selectiva por ablación láser se realizó con la técnica de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) con un equipo marca *JEOL* modelo *JSM-5400LV*. La caracterización química se realizó a través de las siguientes técnicas: Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS); Espectroscopía de Absorción con un Espectrómetro UV-Vis de fibra óptica marca *Ocean Optics, Inc.* modelo *SD2000* el cual trabaja con una fuente de luz marca *Analytical Instrument Systems, Inc.* modelo *UV-2D*.

5.3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Una mayor absorción de radiación de la superficie del ABS significaría una mayor probabilidad de modificar el sustrato por efecto de la incidencia óptica realizada a través del láser. Es por ello que para aumentar la absorción del material se empleó la sensibilización con nanopartículas metálicas, ya fuera por inmersión de los sustratos en una suspensión de Pd-Sn coloidal o por un depósito metálico de Ag. Al emplear partículas de tamaño nanométrico se tiene un mayor área superficial expuesta lo que representa una mayor capacidad de absorción de la luz al mismo tiempo de que se incrementa la conductividad térmica.

En la Figura 5.3 se muestra un espectro de absorbancia correspondiente a la muestra de ABS sin tratamiento, así como tres sustratos sensibilizados con Pd-Sn, depósito de Ag continuo y disperso. Se puede observar que los metales empleados para la sensibilización tienen una mayor absorción que el ABS sin tratamiento. En caso particular del depósito de Ag continuo se observa que la absorbancia es mayor a diferencia de los otros tres casos y esto se debe precisamente a que el depósito de Ag es homogéneo y con una mayor cantidad de Ag en superficie.

Realizando la diferencia entre la absorbancia del ABS de referencia (sin tratamiento) y el resto de los espectros obtenidos, se obtiene la absorción específica para los sensibilizadores empleados sobre el sustrato (Pd-Sn y Ag) discriminando la presencia del polímero (Fig. 5.4). Se puede observar que la absorción de la plata es mayor a la que se tiene con el Pd-Sn adsorbido en la superficie como resultado de la inmersión del sustrato en la suspensión coloidal.

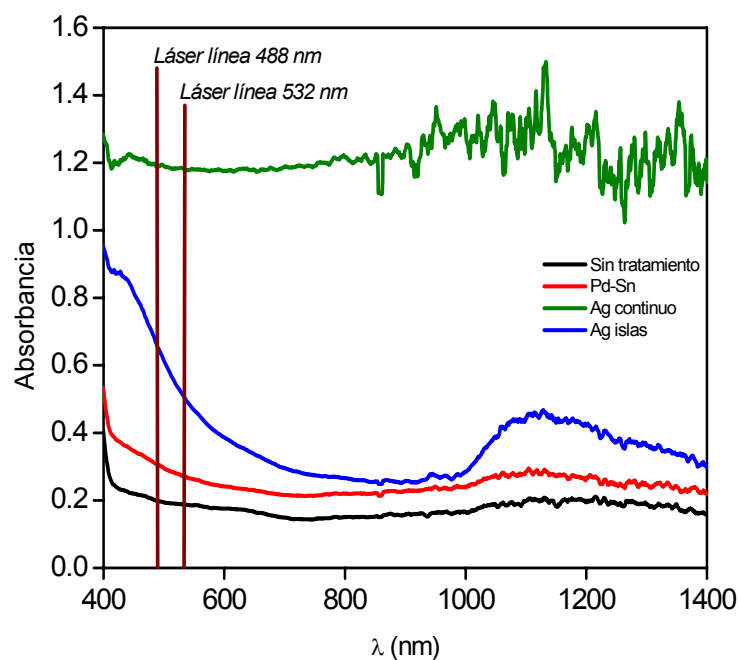


Fig. 5.3. Espectro de absorbancia de sustratos de ABS con diferentes características: Referencia, Paladio-Estaño, Plata islas, Plata continuo.

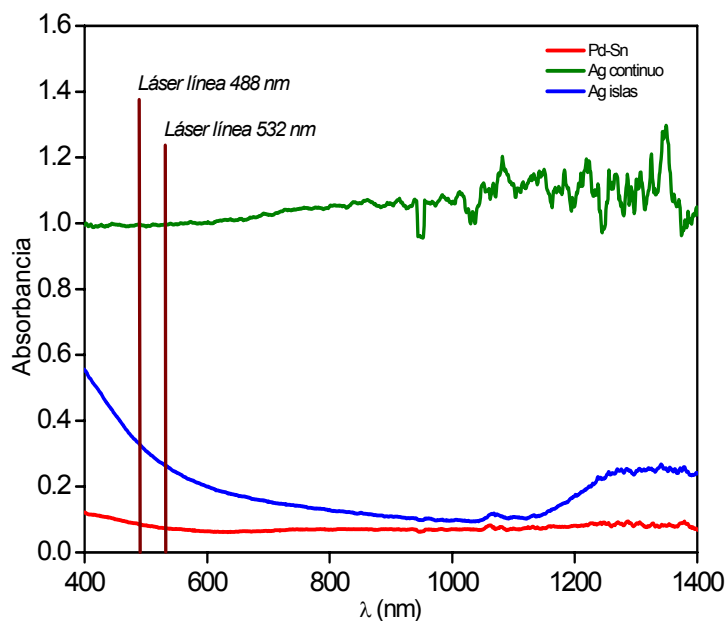


Fig. 5.4. Espectro de absorción diferencial: Paladio-Estaño, Plata islas, Plata continuo.

Una vez sensibilizadas las piezas se realizaron las pruebas de ablación láser. Estas pruebas mostraron un efecto sobre los sustratos de ABS dependiendo de la potencia empleada. Para el caso de la línea 488 nm el láser comenzó a tener un efecto a partir de los 40 mW (P_{spot}) para sustratos tanto con Ag como con Pd lo que corresponde, a una densidad de potencia en superficie de $0.0815 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$ (Tabla 5.2). Mientras que con la línea 532 nm el efecto comenzó a partir de los 50 mW para la Ag y en 74.5 mW para el Pd, con una densidad de potencia en superficie de 0.0398 y $0.0593 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, respectivamente (Tabla 5.3). Por lo tanto, el grabado láser es más rápido y a una menor potencia cuando el ABS está sensibilizado con partículas de Ag.

Tabla 5.2. Cálculo de densidad de potencia en superficie para el láser línea 488 nm.

LASER Línea 488 nm, $\phi=25\mu$		
P_{salida}, mW	P_{spot}, mW	I, mW/μ^2
24	20.7	0.0422
30	26.7	0.0544
47	40	0.0815
70	60	0.1222

Tabla 5.3. Cálculo de densidad de potencia en superficie para el láser línea 532 nm.

LASER Línea 532 nm, $\phi=40\mu$	
P_{spot}, mW	I, mW/μ^2
50	0.0398
74.5	0.0593
130	0.1035
150	0.1194

En la Figura 5.5 se muestra el gráfico de la densidad de potencia en superficie correspondiente a los datos mostrados en la tabla anterior, donde se puede observar que con la línea de 488 nm se requiere de una menor potencia para que la densidad de potencia en superficie corresponda a la misma que se tendría con la línea 532 nm. Por ello es que la ablación se realiza a menores potencias cuando se emplea el láser de la línea 488 nm.

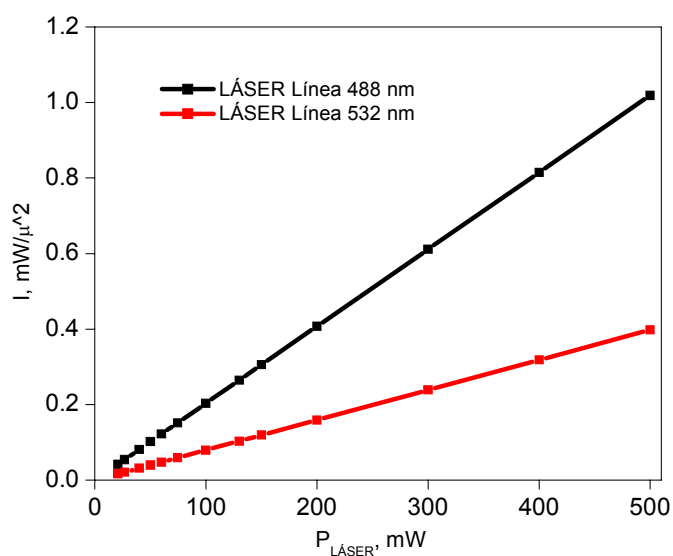


Fig. 5.5. Gráfico de potencia vs. densidad de potencia en superficie del láser línea 488 nm y 532 nm.

El efecto de grabado se muestra muy diferente cuando se realiza la ablación en ausencia de un sensibilizador. A diferencia de los resultados anteriores en el caso del ABS de referencia (Tabla 5.4) se requiere como mínimo de una potencia de 200 mW de salida con la línea de 488 nm y 5 min de incidencia del láser para poder realizar un efecto en la superficie del polímero. Sin embargo, para que la ablación se efectúe al mismo tiempo que el haz entra en contacto con el material se requiere de una potencia de salida de 500 mW. La presencia de las nanopartículas metálicas permiten la disminución de potencia necesaria para realizar el la ablación del polímero.

Tabla 5.4. Tiempo de respuesta para la modificación selectiva en un sustrato de referencia con un láser de la línea 488 nm.

LASER Línea 488 nm, $\phi=25\mu$		
$P_{\text{salida}}, \text{mW}$	$I, \text{mW}/\mu^2$	Tiempo de Respuesta
100	0.0796	Sin modificación
200	0.1592	5 min
300	0.2387	2 min
400	0.3183	10 seg
500	0.3979	Inmediato

En la Tabla 5.5 se muestran valores de los láser empleados en donde se puede observar que la energía del fotón para la línea 488 nm es mayor a la de 532 nm, es también debido a esto que los efectos de modificación selectiva superficial se realizan a una menor potencia y con mayor facilidad con éste tipo de láser.

Tabla 5.5. Valores de láser: diámetro del spot, área del spot y energía del fotón.

	LASER Línea 532 nm	LASER Línea 488 nm
Diámetro del spot (μm)	40	25
Área del spot (μm^2)	1257	491
Energía del fotón (eV)	2.3305	2.5406

En la Figura 5.6 se muestran las micrografías de SEM correspondientes a un sustrato de ABS con modificación selectiva por ablación térmica láser favorecida por la previa sensibilización del sustrato con paladio. Donde se pueden observar las cavidades formadas por la ablación térmica. El diámetro interior es de $84 \mu\text{m}$ mientras que el mayor diámetro alcanzado en el exterior de la cavidad es de $121 \mu\text{m}$, siendo el doble y el triple del diámetro correspondiente al tamaño del spot ($40 \mu\text{m}$), respectivamente.



Fig. 5.6. Micrografías a 350 X de dos diferentes puntos después del grabado selectivo con el láser de la línea de 532 nm en la superficie del ABS con sensibilización de nanopartículas de paladio.

El resultado del microanálisis de composición química (Fig. 5.7) realizado en el centro de la cavidad mostrada en la micrografía anterior, muestra la señal de titanio (Ti) correspondiente al TiO_2 en fase rutilo usado como colorante en la matriz del polímero (Capítulo 2, Sección 2.3.1.2). Así mismo se identifica la señal de carbono (C) atribuido

a la composición propia del material. Sin embargo, el resultado del análisis realizado al exterior de la cavidad (Fig. 5.8) presenta una mayor presencia de carbono (C) lo que se atribuye a la carbonización del polímero, mientras que la señal del Ti permanece constante. Así mismo en la parte externa de la cavidad se detecta una débil señal de paladio (Pd) y estaño (Sn), los cuales fueron empleados para sensibilizar la superficie del sustrato.

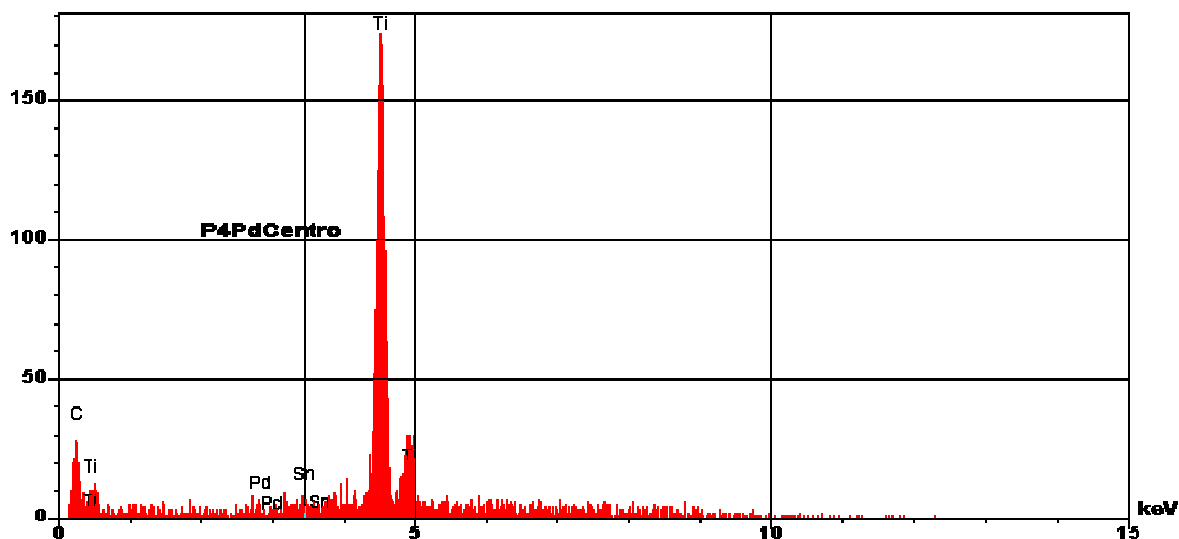


Fig. 5.7. Microanálisis del centro de la cavidad formada por la ablación térmica láser. Sustrato de ABS sensibilizado con nanopartículas de paladio.

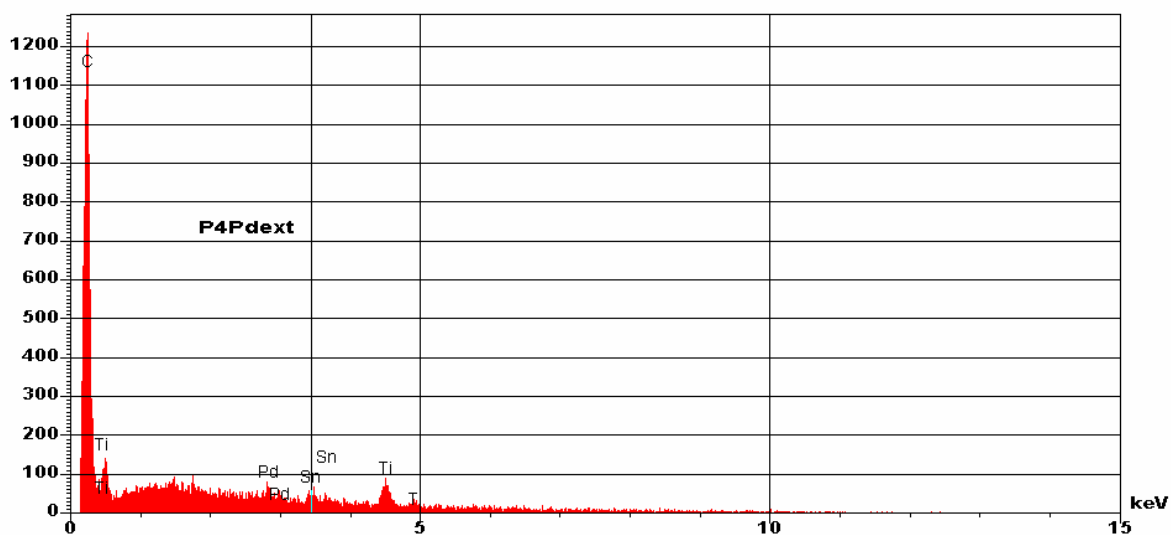


Fig. 5.8. Microanálisis del exterior de la cavidad formada por la ablación láser. Sustrato de ABS sensibilizado con nanopartículas de paladio.

En la Figura 5.9, se muestra la fotografía de la superficie de un sustrato de ABS con sensibilización de partículas de Ag y su posterior ablación láser (532 nm). Se pueden observar 4 cuadros a rayas que corresponden al grabado a diferentes potencias: 50, 74.5, 130 y 150 mW. De la imagen que corresponde a la potencia de 130 mW se observan líneas bien definidas. En la Figura 5.10 se presenta la fotografía del sustrato de ABS con sensibilización de Pd. En este caso se observan 3 cuadros a rayas hechas a través de la ablación láser a potencias de 74.5, 130 y 150 mW. En la imagen correspondiente a los 130 mW se observan muy marcados los puntos creados por el paso del láser durante el recorrido del haz sobre la superficie del sustrato. Por otra parte, a diferencia del sustrato con Ag, la superficie con Pd no fue grabada a una potencia de 50 mW (Tabla 5.2).

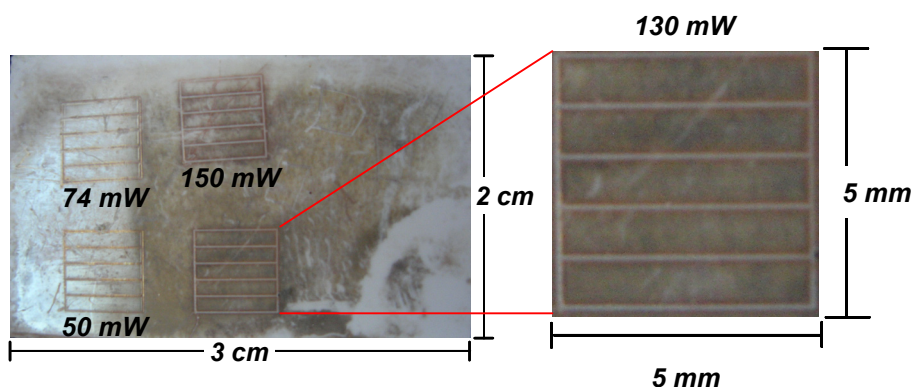


Fig. 5.9. Fotografías de la superficie del sustrato de ABS con partículas de Ag en superficie y ablación térmica con el láser de la línea de 532 nm.

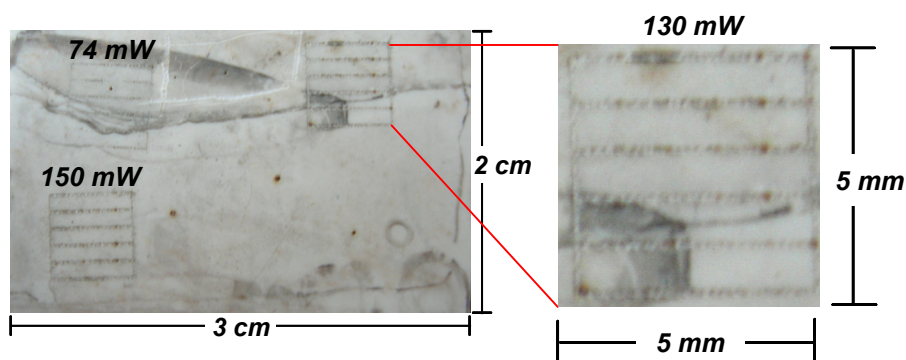


Fig. 5.10. Fotografías de la superficie del sustrato de ABS con nanopartículas de Pd en superficie y ablación térmica con el láser de la línea de 532 nm.

Se observó que la velocidad de respuesta de la Ag al estímulo óptico del láser es mayor a la del Pd. Esto se debe principalmente a que la conductividad térmica de Ag es mayor a la del Pd (Tabla 5.6).

Tabla 5.6. Valores de conductividad eléctrica y térmica para la Ag y Pd.

	Plata (Ag)	Paladio (Pd)
Conductividad eléctrica ($\text{m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$)	63×10^6	9.5×10^6
Conductividad térmica ($\text{W}/(\text{m} \cdot \text{K})$)	429	71.8

Cuando se tiene un depósito metálico continuo la energía del láser puede disiparse fácilmente puesto que la conductividad térmica para ambos metales es buena. Por el contrario, cuando las nanopartículas metálicas se encuentran aisladas unas de otras, la energía no puede disiparse ya que la conductividad térmica del ABS es muy baja ($0.17 \text{ W}/(\text{m} \cdot \text{K})$) [8] de tal manera que las nanopartículas metálicas se calientan fundiendo o carbonizando el propio polímero.

En la Tabla 5.7 se muestran cálculos referentes a la partícula de plata y nanopartícula de paladio empleadas en la sensibilización de la superficie del ABS, considerando que son de forma esférica. Se muestra que en el área de incidencia del láser de la línea 532 nm ($1256.64 \mu\text{m}^2$) se tendría un estimado de 16 millones de partículas de Ag y 64 millones de nanopartículas de Pd. Mientras que en el caso del láser de la línea 488 nm ($490.87 \mu\text{m}^2$) se estiman 6 millones de partículas de Ag y 25 millones de nanopartículas de Pd.

A pesar de que hay un menor número de partículas efectivas en el área de incidencia del láser de la línea 488 nm con respecto a la línea 532 nm, la velocidad en el efecto de ablación observado en los resultados es mayor y esto se adjudica a que se tiene una mayor energía del fotón (2.5406 eV, Tabla 5.4). Si en lugar de tener partículas de Ag y nanopartículas de Pd dispersas en la superficie (del área incidida por el láser), se tuviera una sola partícula con el mismo volumen que ocupan en conjunto, entonces el diámetro de partícula para el caso de la plata en lugar de 100 nm sería de $4 \mu\text{m}$, mientras que en el caso del paladio en vez de tener un diámetro de 5 nm éste sería de aproximadamente $2 \mu\text{m}$.

Tabla 5.7. Cálculos para las nanopartículas de Ag y Pd.

	Ag	Pd
Tamaño de Partícula (nm)	100	5
Volumen (μL)	5.236E-13	6.545E-17
no. Partículas 532 nm	160000	64000000
no. Partículas 488 nm	62500	25000000
Peso de la partícula (ng)	5.4931E-06	7.8671E-10
Masa total de las partículas (532 nm) (ng)	8.7889E-01	5.0349E-02
Masa total de las partículas (488 nm) (ng)	3.4332E-01	1.9668E-02
Diámetro para una sola partícula con la masa total (532 nm, 40 μm) (μm)	4.34	2.00
Diámetro para una sola partícula con la masa total (488 nm, 25 μm) (μm)	3.96	1.46

El factor de atenuación espectral o espectro de absorción de una muestra viene definido por el cociente entre las intensidades espectrales de la luz antes y después de atravesar la muestra. Los resultados de los valores de coeficiente de absorción, coeficiente de absorción lineal y distancia que la luz viaja a través del material se muestran en la Tabla 5.8.

Tabla 5.8. Valores de coeficiente de absorción (α), distancia que la luz viaja a través del material (l) y el coeficiente de absorción lineal (α_{lineal}).

	Láser línea 532 nm	Láser línea 488 nm
	α (nm^{-1})	α (nm^{-1})
Ag	0.0768	0.0742
Pd	0.0909	0.0914

	l_{espesor} (nm)	l_{espesor} (nm)
Ag (Islas)	4.1945	6.1892
Ag (Continuo)	12.9481	13.3492
Pd	2.1245	1.1814

	α_{lineal} (nm^{-1})	α_{lineal} (nm^{-1})
Ag (Islas)	0.1766	0.1706
Ag (Continuo)	0.1766	0.1706
Pd	0.0909	0.2103

La temperatura máxima que puede alcanzar la partícula de Ag al ser incidida por los láseres correspondería a los 2435 K referentes al punto de ebullición, mientras que la nanopartícula de Pd podría alcanzar una temperatura máxima de 3236 K (Tabla 5.9). Se puede deducir entonces, que el efecto de grabado observado sobre las muestras corresponde a una ablación térmica láser realizada sobre sustratos de ABS previamente sensibilizados con Ag o Pd. El polímero es fundido ante el aumento de temperatura de las partículas de Ag y nanopartículas de Pd las cuales pueden fundirse o bien evaporarse. La temperatura de fusión del ABS oscila entre 373.15 K y 423.15 K por lo que el polímero es fácilmente grabado ante un aumento de temperatura de Ag y Pd.

Tabla 5.9. Temperaturas de fusión y ebullición de Ag y Pd.

	<i>Ag</i>	<i>Pd</i>
Punto de Fusión (K)	1234.93	1828.05
Punto de Ebullición (K)	2435.00	3236.00

5.3.1. FUTURAS APLICACIONES

A través del proceso Electroless (Fig. 1.10) se obtienen depósitos metálicos en la superficie de sustratos no conductores. El proceso consta de tres etapas principales: el acondicionamiento del sustrato, la activación con un baño de paladio y finalmente el metalizado Electroless el cual se realiza generalmente con níquel o cobre. Este es un procedimiento que se realiza mediante la inmersión de los sustratos en tinas conteniendo las soluciones de cada etapa del proceso. Sin embargo, aun cuando este método es altamente efectivo (siempre y cuando se realice a las condiciones adecuadas) presenta la desventaja de no poder realizar depósitos en áreas seleccionadas sobre un mismo sustrato. Sin embargo, esto podría suceder a través del uso de la ablación térmica láser por sensibilización de sustratos (principalmente ABS) con partículas de Ag y nanopartículas de Pd.

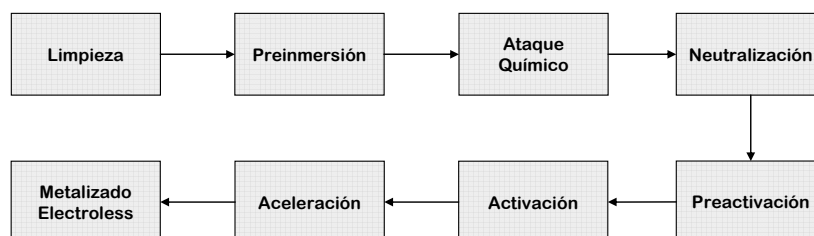


Fig. 1.10. Diagrama del proceso de metalizado Electroless para el ABS. (Capítulo 1, Sección 1.3.2).

En la Figura 5.11, se muestra el diagrama modificado del proceso Electroless a través del cual se establecen las etapas necesarias para realizar un metalizado selectivo. En sustitución de la mezcla sulfo-crómica (etapa de ataque químico) se puede emplear una de las dos técnicas ecológicas de modificación superficial (Optofísico y fotocatalítico los cuales se encuentran descritos en los Capítulos 3 y 4, respectivamente). La neutralización puede ser suprimida, ya que al no emplear la mezcla sulfo-crómica se prescinde de esta etapa, pasando de manera directa a la activación del sustrato por inmersión en el baño de paladio. Es en esta etapa donde se realiza el sensibilizado del sustrato con nanopartículas de Pd (sin requerir condiciones especiales).

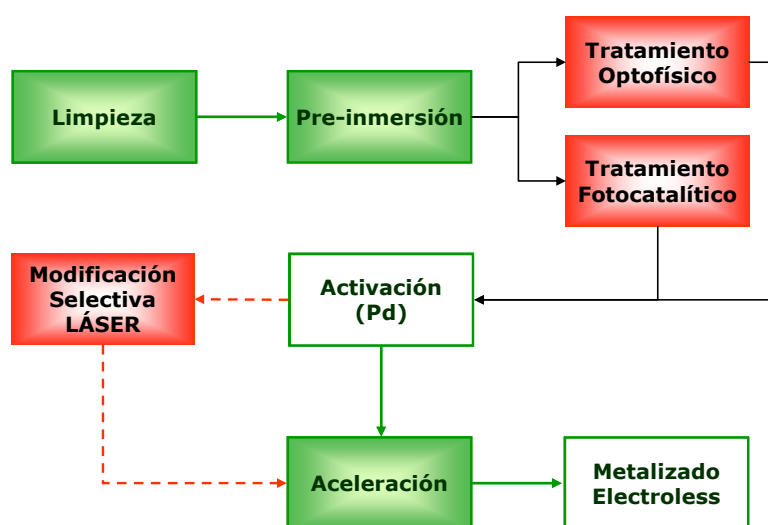


Fig. 5.11. Modificación del proceso Electroless para realizar un metalizado selectivo.

Una vez efectuada la sensibilización (Pd) es posible proceder con la ablación láser a bajas potencias (alrededor de 40 mW) permitiendo que tenga lugar el fenómeno fototérmico. De acuerdo con los resultados mostrados de análisis de composición química, al interior de las áreas grabadas no se identifica el paladio-estaño empleado durante la activación. El propósito de los activadores es el de proporcionar sitios catalíticos en la superficie del plástico que de no estar presentes el depósito metálico no tiene lugar. Por lo tanto, después de pasar por la etapa de aceleración y llegar al metalizado Electroless únicamente las zonas que se encuentran activadas serán las metalizadas, obteniendo de recubrimientos metálicos sobre las zonas a las cuales no se les realizó el grabado láser. En las regiones del sustrato donde hay grabado no hay partículas de Pd y por lo tanto, no podrá realizarse el depósito metálico.

5.4. CONCLUSIONES DEL CAPÍTULO 5

El uso de nanopartículas metálicas de Ag y Pd-Sn permite el grabado selectivo del ABS, porque la respuesta térmica al estímulo óptico por el láser se amplifica. La energía es concentrada en tan solo unas cuantas nanopartículas, las cuales no pueden disiparla debido a la baja conductividad térmica del ABS, por lo tanto, el polímero se funde. La menor densidad de potencia de superficie que presentó modificación superficial fue de $0.0815 \text{ mW}/\mu\text{m}^2$, obtenida con la línea 488 nm. Un sustrato de referencia sin sensibilización por nanopartículas metálicas, bajo condiciones similares requiere de 500 mW con el fin de observar la carbonización inmediata del polímero.

Desde el punto de vista tecnológico, el uso de partículas y nanopartículas metálicas para llevar a cabo la sensibilización superficial del ABS tiene una aplicación potencial dentro del proceso Electroless, ya que la ablación térmica láser realizada posteriormente a la etapa de activación con Pd permite llevar a cabo el mismo tipo de grabado selectivo que el realizado en las muestras de ABS presentado en este trabajo. Por lo tanto, el crecimiento metálico se llevaría a cabo solo en los sitios con activador es decir, en donde no pasa el láser.

5.5. REFERENCIAS

1. Murat Ozdemir, Hasan Sadikoglu. Trends in Food Science and Technology. 9 (1998) 159-167.
2. Rong Zeng, Min Zhi Rong, Ming Qiu Zhang, Hai Chun Liang, Han Min Zeng. Applied Surface Science 187 (2002) 239-247.
3. R. Srinivasan, and Bodil Braren. Chem. Rev. 89 (6) (1989) 1303-1316.
4. L. Urech, T. Lippert, C. R. Phipps, A. Wokaun. Applied Surface Science 253 (2007) 6409-6415.
5. J. Wei, N. Hoogen, T. Lippert, O. Nuyken, A. Wokaun. J. Phys. Chem. 105 (B) (2001) 1267-1275.
6. L. S. Bennett, T. Lippert, H. Fukumura, H. Masuhara. Appl. Phys. 63 (A) (1996) 327-332.
7. H. Frerichs, J. Stricker, D.A. Wesner, E.W. Kreutz. Applied Surface Science 86 (1995) 405-410.
8. J.-P. Trotignon, J. Verdu, A. Dobracginsky, M. Piperaud. Matières Plastiques. First Edition. NATHAN Publications, Paris (1996) 70.

Conclusiones Finales



Conclusions Finales

Conclusiones Finales

El proceso tradicional de depósito metálico sobre sustratos poliméricos es conocido bajo el nombre de “Electroless”. Las etapas de este proceso de metalización corresponden a la limpieza, ataque químico por ácido sulfo-crómico o permanganato, enjuague, neutralización, activación con sales de Paladio, aceleración y un depósito autocatalítico de metal (Níquel o Cobre). Este proceso utiliza una mezcla sulfo-crómica en la etapa de tratamiento preliminar de la superficie con una alta concentración de Cr (VI), es un contaminante tóxico que debe ser sustituido.

Los principales objetivos en este trabajo de tesis corresponden por una parte al reemplazo de la etapa de preparación de la superficie del polímero en favor de la adherencia por tecnologías económicas y no contaminantes; por otra parte, la de disminuir las numerosas etapas de metalización reemplazando entre otras, la etapa de activación y de formación de una película delgada “Electroless” (etapa costosa debido a los precios del Paladio en el mercado) por un proceso de metalización directa llamada “Depósito Químico Dinámico” (DCP).

Los métodos de tratamiento de la superficie polimérica desarrollados han sido denominados: “Tratamiento Optofísico”, “Tratamiento Fotocatalítico” y “Tratamiento Optotérmico”.

El desarrollo y estudio del “Tratamiento Fotocatalítico” fue tema de la tesis de Maestría en CIDETEQ y los resultados obtenidos permitieron la obtención de recubrimientos metálicos, en sustratos pretratados con este procedimiento, teniendo valores de adherencia similares a aquellos obtenidos por el tratamiento “sulfo-crómico”. Por otra parte, el grupo de la Ecole Centrale de Lyon, a estudiado ampliamente los efectos del pretratamiento de la superficie polimérica por la técnica “Corona” y la formación de la película delgada por “DCP”. Sin embargo, las películas de espesor superior a 1 μm presentaron problemas de adherencia. Las experiencias adquiridas por los 2 grupos de investigación (México y Francia) han conducido a la propuesta de desarrollo de tres nuevos tratamientos superficiales para el polímero ABS, con el propósito de su metalización por “Electroless” o por “DCP”.

En el Capítulo 1, se presentaron los resultados bibliográficos sobre los polímeros de ABS. El principio y el proceso “Electroless” fueron también descritos, así como el proceso “DCP” con sus ventajas. La información sobre el proceso “Electroless” tradicionalmente muestra que la principal limitante es uso de Cr (VI) para el tratamiento preliminar de la superficie de ABS. Se constató que el proceso “Electroless” es actualmente el de mayor uso y que no es sustentable. Al final de este capítulo, la justificación, hipótesis y objetivos de este trabajo de tesis son presentados.

En el Capítulo 2, denominado “Resultados de Referencia”, se presentaron los resultados de la caracterización de la superficie del ABS antes y después el tratamiento tradicional por mezcla sulfo-crómica, así como aquellos del depósito obtenido por la técnica Electroless. Estos resultados fueron utilizados en los capítulos siguientes para ser comparados con aquellos obtenidos en relación a las superficies tratadas por las nuevas técnicas que hemos propuesto.

Los resultados del Capítulo 3 “Tratamiento Optofísico” muestran que la modificación superficial generada por la aplicación de alternancias Corona y UV es de carácter físico-químico. Como consecuencia del tratamiento, las funciones químicas en superficie son modificadas por la creación de grupos polares de tipo carbonilo y carboxilo, la morfología cambia por efecto de la eliminación selectiva de las esferas de polibutadieno y la rugosidad permite que la permeabilidad aumente. La comprensión de mecanismos producidos por la radiación electrónica (Corona) y la radiación fotónica (UV) explica los efectos producidos por estos tratamientos. La aplicación del “Tratamiento Optofísico” con tiempos de exposición mayores a Corona, permite obtener una superficie con mejores características para la adherencia de depósitos metálicos realizados por “Electroless”, de tal manera que una ligera modificación superficial, obtenida con tiempos de exposición Corona más cortos, conduce a mejores resultados de adherencia con recubrimientos elaborados por la técnica “DCP”.

La comprensión del mecanismo del “Tratamiento Optofísico” así como los resultados obtenidos permiten definir que, el tiempo mínimo necesario para obtener excelentes resultados de adherencia para los depósitos realizados por “DCP” corresponde a un tiempo total de tratamiento de 12 minutos con periodos en alternancias de 1 minuto para cada técnica.

En el Capítulo 4 correspondiente al “Tratamiento Fotocatalítico”, la modificación morfológica se aprecia como un ataque generalizado. La aplicación del método Corona antes del “Tratamiento Fotocatalítico” provoca un aumento en el valor de rugosidad y en la profundidad de ataque, además de una mejora en la adherencia con concentraciones de 0.5 y 1 g/L de TiO_2 . La superficie de ABS se modifica por el ataque de radicales OH° generados por el proceso de foto-oxidación iniciado en la proximidad del polímero por la suspensión de nanopartículas de TiO_2 expuestas a la radiación UV.

En el Capítulo 5 relativo al “Tratamiento Optotérmico”, el ataque superficial ha sido realizado sobre zonas seleccionadas del sustrato de ABS, como consecuencia del fenómeno de ablación térmica láser provocada sobre la superficie previamente sensibilizada con partículas de Ag o de nanopartículas de Pd. La energía del láser es concentrada sobre las partículas, y estas no pueden disiparla debido a la baja conductividad térmica del ABS provocando que el polímero se funda. La principal ventaja observada es que los láseres de baja potencia (40 mW) presentan un efecto de ablación. Como perspectiva se pretende que las superficies de sustratos de ABS sobre las que se realiza el grabado láser, puedan ser metalizados con el método “Electroless”, excepto en las zonas irradiadas. Este proceso de grabado láser, combinado con el proceso “Electroless”, sería por lo tanto un proceso de metalización selectiva.

De los tres métodos propuestos en este trabajo, se concluye que el método de modificación superficial generalizado que proporciona los mejores resultados y las mejores posibilidades de implementación industrial corresponden al “Tratamiento Optofísico”. Este no requiere del uso de agentes químicos para la preparación de la superficie del polímero. Además, se ha demostrado que funciona perfectamente en combinación con la técnica de metalización DCP, obteniendo recubrimientos con adherencias superiores a las establecidas por las normas. Este tratamiento es por lo tanto económico y ecológico y ha sido objeto de una solicitud de patente.

Para realizar un ataque selectivo en la superficie del polímero se propone el “Tratamiento Optotérmico” teniendo como principal ventaja el poder realizar el grabado con un láser a baja potencia.

La etapa siguiente de este proyecto consiste en la optimización de los tiempos empleados durante la aplicación del “Tratamiento Optofísico”, para posteriormente realizar el desarrollo de sistemas y subsistemas, así como la construcción de prototipos con la finalidad de llevar a cabo su implementación industrial.

Conclusions Finales

Le procédé traditionnel de dépôt métallique sur des substrats polymériques est connu sous le nom de «Electroless». Les étapes de ce process de métallisation correspondent au nettoyage, attaque chimique par acide sulfochromique ou permanganate, rinçage, neutralisation, activation aux sels de Palladium, accélération, et dépôt autocatalytique du métal (Nickel ou Cuivre). Ce procédé utilise un mélange sulfochromique dans l'étape de traitement préliminaire de surface avec une haute concentration de Cr (VI), qui est un polluant toxique qui doit être substitué.

Les objectifs principaux développés dans ce travail de thèse correspondent d'une part au remplacement de l'étape de préparation de surface du polymère en vue de l'adhérence par des techniques économiques et non polluantes et d'autre part de diminuer les nombreuses étapes de métallisation en remplaçant entre autres, l'étape d'activation et de formation du film mince «Electroless» (étape coûteuse compte tenu du marché du Palladium) par un procédé de métallisation directe appelé «Dépôt Chimique Dynamique» (DCP).

Les méthodes de traitement de la surface polymérique développées ont été dénommées : « Traitement Optophysique », « Traitement Photocatalytique » et « Traitement Optothermique ».

Le développement et l'étude du «Traitement Photocatalytique » a été sujet de la thèse de Master au CIDETEQ et les résultats obtenus ont permis d'obtenir des recouvrements, sur des substrats prétraités par ce procédé, ayant des valeurs d'adhérence similaires à celles obtenues par le traitement « sulfochromique ». D'un autre côté, le groupe de l'Ecole Centrale de Lyon, a largement étudié les effets du prétraitement de la surface polymérique para la technique «Corona» et la formation de la couche mince par «DCP». Cependant, des couches d'épaisseur supérieure à 1 μm avaient présenté des problèmes d'adhérence. Les expériences acquises par les 2 groupes de recherche (Mexico et France) ont conduit à la proposition de développements des trois nouveaux traitements de surface du polymère ABS, en vue de sa métallisation para «Electroless » ou par « DCP ».

Dans le Chapitre 1, nous avons présenté les résultats bibliographiques sur les polymères d'ABS. Le principe et le procédé « Electroless » y sont décrits, ainsi que le procédé «DCP»

avec ses avantages. L'information sur le procédé «Electroless» traditionnelle montre que la principale limitant est l'utilisation de Cr(VI) pour le traitement préliminaire de la surface de l'ABS. Nous avons constaté que le procédé «Electroless» est actuellement le plus utilisé et qu'il n'est pas soutenable. A la fin de ce chapitre, la justification, hypothèse et les objectifs de ce travail de thèse y sont présentés.

Dans le chapitre 2 dénommée « Résultats de Référence », nous avons présenté les résultats de caractérisation d'une surface d'ABS avant et après le traitement traditionnel par mélange sulfo-chromique, ainsi que ceux d'un dépôt obtenu par la technique d'Electroless. Ces résultats ont été utilisés dans les chapitres suivants pour être comparés avec ceux obtenus sur des surfaces traitées par les nouvelles techniques que nous avons proposées.

Les résultats du Chapitre 3 « Traitement Optophysique » ont montré que la modification superficielle générée par l'application des alternances Corona et UV est de caractère physico-chimique. En conséquence du traitement, les fonctions chimiques en surface sont modifiées par la création de groupes polaires du type carbonyle et carboxylique, la morphologie change par l'effet de l'élimination sélective des sphères de polybutadiène et la rugosité ainsi que la perméabilité augmentent. La compréhension des mécanismes produits par la radiation électronique (Corona) et la radiation photonique (UV) explique les effets produits par ces traitements. L'application du « Traitement Optophysique » avec un temps d'exposition plus long au Corona, permet d'obtenir une surface avec de meilleures caractéristiques pour l'adhérence des dépôts métalliques réalisés par «Electroless», alors qu'une moindre modification superficielle, obtenue avec un temps d'exposition plus court au Corona, conduit à de meilleurs résultats d'adhérence avec des recouvrements élaborés par la technique «DCP».

La compréhension du mécanisme du « Traitement Optophysique » ainsi que les résultats obtenus permettent de définir que, le temps le plus court nécessaire pour obtenir d'excellents résultats d'adhérence pour les dépôts réalisés par «DCP» correspondent à un temps total de traitement de 12 minutes avec des périodes d'alternances de 1 minute pour chaque technique.

Dans le Chapitre 4 correspondant au «Traitement Photocatalytique», la modification morphologique s'apprécie comme une attaque généralisée. L'application de la méthode

Corona avant le «Traitement Photocatalytique» provoque une augmentation de la valeur de rugosité et de la profondeur de l'attaque, en plus d'une amélioration de l'adhérence avec l'emploi de concentrations de 0.5 y 1 g/L de TiO_2 . La surface de l'ABS se modifie par l'attaque des radicaux OH^* générés par le processus de photo oxydation initié à proximité du polymère par la suspension de nanoparticules de TiO_2 exposées à la radiation UV.

Dans le Chapitre 5 relatif au «Traitement Optothermique», l'attaque superficielle a été réalisée sur des zones sélectionnées du substrat ABS, comme conséquence du phénomène d'ablation thermique laser provoqué sur la surface auparavant sensibilisée avec des particules de Ag ou des nanoparticules de Pd. L'énergie du laser est concentrée sur les particules, et celles-ci ne peuvent pas la dissiper due à la faible conductivité thermique de l'ABS provoquant que le polymère fonde. Le principal avantage observé est que les lasers de basse puissance (40 mW) présentent un effet d'ablation. Comme perspective nous prétendons que les surfaces des substrats d'ABS sur lesquelles sont réalisées une gravure laser, puissent être métallisées avec la méthode «Electroless», sauf dans les zones irradiées. Ce procédé de gravure laser, combiné avec le procédé «Electroless», devient donc un procédé de métallisation sélectif.

Des trois méthodes proposées dans ce travail, nous pouvons conclure que la méthode de modification superficielle généralisée qui donne les meilleurs résultats et les meilleures possibilités d'implémentation industrielle correspond à celle du «Traitement Optophysique». Celle-ci ne requiert pas de l'utilisation d'agents chimiques pour la préparation de la surface du polymère. En plus, nous avons démontré qu'elle fonctionne parfaitement en combinaison avec la technique de métallisation DCP, obtenant des recouvrements avec des adhérences supérieures à celle établie par les normes. Ce traitement est donc économique et écologique et a fait l'objet d'une prise de brevet.

Pour la réalisation d'une attaque sélective en surface du polymère nous proposons le «Traitement Optothermique» ayant comme principal avantage la réalisation de la gravure avec un laser à basse puissance.

L'étape suivante de ce projet consiste en l'optimisation des temps employés pendant l'application du «Traitement Optophysique», pour postérieurement réaliser le développement des systèmes et sous-systèmes, ainsi que la construction de prototypes en vue de son application au niveau industriel.

Anexo 1



Annexe 1

ANEXO I

Principio Básico de Diferentes Técnicas de Depósito Metálico por Vía Húmeda

Referencia: Frida Ghanem. Elaboration et Caractérisation de Films de Cuivre par la Méthode de Dépôt Chimique Dynamique. Tesis de Doctorado. Noviembre, 2003. Ecole Centrale de Lyon.

Un depósito obtenido a partir de sales, como iones, consiste en proporcionar la especie catiónica M^{n+} y n electrones para alcanzar la neutralidad eléctrica Ec. (A1.1). El par redox esta representado por M_1^{n+}/M_1 , donde M_1 es la forma reducida y M_1^{n+} es la forma oxidada.



Los electrones que permiten la reducción de cationes no existen en el estado libre en solución, estos electrones provienen o de una fuente de corriente exterior (depósito electroquímico o electrolítico), o de una especie química presente en solución (se trata de un depósito autocatalítico o de reducción química, Capítulo 1. Sección 1.3.1) o bien del sustrato (depósito por desplazamiento).

A1.1. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO

Este es el método de depósito por vía líquida mas conocido en el mundo. Consiste en la reducción de los iones metálicos presentes en solución por los electrones provenientes de una fuente de corriente exterior. Su principio es el de reducir el potencial del material conductor para metalizar por debajo del potencial redox del par metálico a fin de hacer posible la reducción de los cationes. El intercambio de

electrones se produce entre el electrodo (sustrato) y las especies en solución (Fig. A1.1). Esta técnica permite depositar una gran cantidad de metales y aleaciones con un fácil control de la cinética del depósito. El depósito electroquímico puede hacerse igualmente en un medio orgánico con el fin de depositar metales no estables en un medio acuoso.

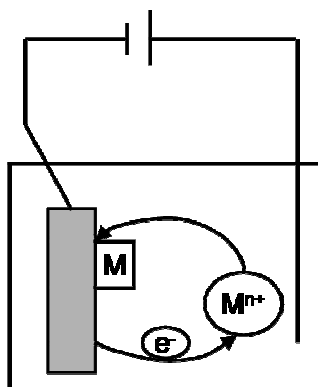


Fig. A1.1. Representación esquemática del intercambio de electrones en una celda electroquímica.

La principal limitación de este método de metalizado es que no es mas que aplicable a sustratos conductores y semiconductores. Además, las piezas con una geometría demasiado compleja conduce a una metalización con un espesor no homogéneo por causa de las líneas de campo preferencial. Industrialmente, el método de depósito electroquímico es ampliamente utilizado en el sector automotriz, aeronáutico y química. Es igualmente utilizado en los procesos de metalización de plásticos para el crecimiento de películas metálicas previamente depositados por vía autocatalítica.

A1.2. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO POR DESPLAZAMIENTO

Este depósito es obtenido por una reacción de oxido-reducción en una solución que contiene el metal a revestir (M_2) y los cationes del metal a depositar (M_1). El intercambio de electrones se efectúa entre dos pares redox (Fig. A1.2); el primero esta representado por el par M_1^{z+}/M_1 y el otro par redox es Ox/Red con el metal M_2 que representa la forma reducida ya que tiende a oxidar más fácilmente que M_1 .

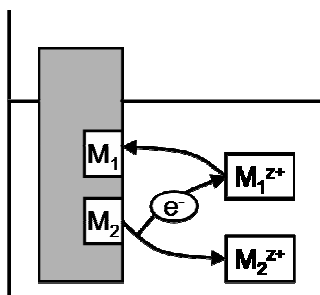
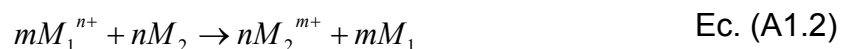


Fig. A1.2. Representación esquemática del intercambio de electrones en el depósito por desplazamiento.

La reacción entre los dos pares oxido-reductores se muestra en la ecuación siguiente:



Si M_1 es mas noble que M_2 , M_2 pasa en solución en forma de iones M_2^{m+} y los iones M_1^{n+} son reducidos al estado M_1 . Para este tipo de depósito, la reacción se detiene cuando M_1 a recubierto totalmente M_2 . El espesor del depósito obtenido permanece, generalmente, inferior a 1micron. Esta técnica es utilizada en ciertas áreas del tratamiento de superficies (niquelado antes del esmaltado del acero, galvanizado del aluminio antes del depósito electrolítico).

A1.3. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO POR CONTACTO

En este tipo de depósito, la forma reducida es un metal M_3 acoplado con M_2 a depositar y que son sumergidas en una solución de sal M_1^{n+} (Fig. A1.3). Este método permite reducir los iones M_1^{n+} sobre el metal M_2 mas noble que M_1 , es decir que $E^0(M_1^{n+}/M_1) < E^0(M_3^{n+}/M_2)$. Si M_2 entra en contacto con un segundo metal M_3 de modo que $E^0(M_3^{n+}/M_3) > E^0(M_1^{n+}/M_1)$. Este metal M_3 tiene tendencia a oxidarse rápidamente. Los espesores obtenidos por esta técnica de depósito por contacto son relativamente importantes, pero aun limitadas y el baño se carga principalmente en M_3^{n+} . Este método es igualmente utilizado por la iniciación de un depósito autocatalítico.

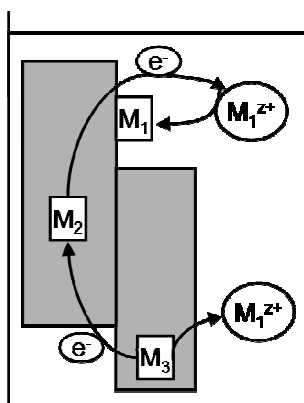


Fig. A1.3. Representación esquemática del depósito por desplazamiento.

A1.4. PRINCIPIO DEL DEPÓSITO POR REDUCCIÓN QUÍMICA

En este caso, la especie reductora es una especie iónica soluble “Red” (par redox) apto a ser oxidado; entonces se trata de un depósito químico, en un sentido estricto los depósitos por desplazamiento y por contacto son también depósitos químicos. La reacción correspondiente puede observarse en la Ec. (A1.3).



La reducción de cationes M_1^{n+} es espontánea en presencia de la solución reductora. El baño es entonces inestable. El depósito no es selectivo y es frecuentemente polvo. Es por tanto, un depósito químico no catalítico.

Este método presenta otros inconvenientes tales como los espesores bajos alcanzados, la corta vida de duración de los baños. Esta técnica fue utilizada durante mucho tiempo en la fabricación de espejos y el plateado de superficies no conductoras con el fin de realizar el crecimiento de depósitos electroquímicos.

Anexo 2



Annexe 2

ANEXO II

Teoría de la Adhesión en Polímeros

A2.1. TEORÍA DE LA ADHESIÓN EN POLÍMEROS

El recubrimiento metálico de sustratos no se obtiene de manera exitosa si no hay adherencia entre el depósito metálico y el sustrato. La falta de una correcta preparación de la superficie del sustrato a metalizar propicia la pobre adherencia. Por estas razones, resulta importante la comprensión sobre la teoría de la adhesión para poder entender los efectos de los procedimientos de preparación de superficies existentes.

La adhesión puede ser definida como todos los fenómenos físicos y/o químicos que surgen cuando dos superficies de sustancias iguales o diferentes entran en contacto y se mantienen juntas. Se encuentra relacionada con la *adhesividad* que es la aptitud de crear fuerzas de interacción entre dos sustancias, con el *estado de la superficie* de dos constituyentes (superficie específica, porosidad, sitios activos, contaminación) y con la *mojabilidad* que es la aptitud a crear un contacto entre dos superficies [1,2].

En la Tabla A2.1, se muestra la energía de enlace y distancia de interacción que se presentan para las fuerzas de adhesión ya sea por enlaces interatómicos (enlaces químicos fuertes) o intermoleculares (enlaces físicos débiles).

Tabla A2.1. Energía de enlace y distancia de interacción para diferentes fuerzas de interacción [1].

Tipos de Enlace		Energía de Enlace (Kcal/mol)	Distancia de Interacción (Å)
Interatómicos	Iónico	80 – 250	1,5 – 2,4
	Covalente	50 – 220	1,5 – 2,4
	Metálico	25 – 85	2,6 – 3,0
Intermoleculares	Hidrógeno	2 – 10	2,6 – 3,0
	London	1 – 10	3 – 5
	Debye	1 – 5	3 – 5
	Keesom	~ 0,5	3 – 5

Existen diferentes modelos que explican el porque dos materiales distintos o iguales pueden mantenerse unidos a través de fuerzas atractivas. Los cuales pueden ser: adhesión por anclaje mecánico, como consecuencia de enlaces químicos y de van der Waals, debida a fuerzas electrostáticas, debido a la mojabilidad o debido a la difusión.

A2.2. ADHESIÓN POR ANCLAJE MECÁNICO

El modelo del anclaje mecánico se basa en la consideración de que la fase metálica se entrelaza mecánicamente dentro del polímero y cuanto mayor sea la superficie del substrato mas sitios de anclaje tendrán lugar. Sin embargo, una condición para validar este modelo radica en el hecho de que la fase metálica debe penetrar de manera completa dentro de las cavidades del polímero. Si esto no sucediera, las cavidades no penetradas no solo disminuirían el área de contacto, si no que dejaría espacios vacíos que podrían provocar el estrés del metalizado [3].

La teoría del anclaje mecánico ha adquirido considerable reconocimiento después de su éxito en el tratamiento del Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS). Esta teoría propone que las soluciones acondicionadoras aplicadas a la superficie del polímero antes de ser procesadas sirven para crear una extensa matriz de pequeñas cavidades en la superficie del polímero (particularmente, la mezcla cromo-sulfúrica que oxida de manera preferencial las esferas de polibutadieno que se encuentran en la matriz estirénica) [4]. Por lo tanto, las cavidades generadas a través de la preparación de la superficie permiten al metal anclarse en estos sitios (Fig. A2.1). La calidad de la adherencia dependerá del número de cavidades y de su geometría, especialmente de la profundidad, radio y el ángulo que forme con la interfase. Sin embargo, la resistencia también dependerá del espesor del depósito.



Fig. A2.1. Principio mecánico de adhesión entre el metalizado y el polímero de ABS.

La adherencia esta relacionada de manera directa con la morfología de la superficie. Generalmente, cuando se tiene una superficie muy lisa el metalizado no tiene anclaje mecánico y por lo tanto, presenta menor resistencia al desprendimiento. Por el contrario, cuando se tiene una superficie con una rugosidad media el metal suele presentar una mayor resistencia al desprendimiento lo que representa una mayor adherencia. Sin embargo, al tener una oxidación excesiva el metalizado muy posiblemente no penetre en todos los sitios dejando espacios vacíos causando estrés en el depósito metálico y por lo tanto se desprenderá con mayor facilidad (Fig. A2.2).

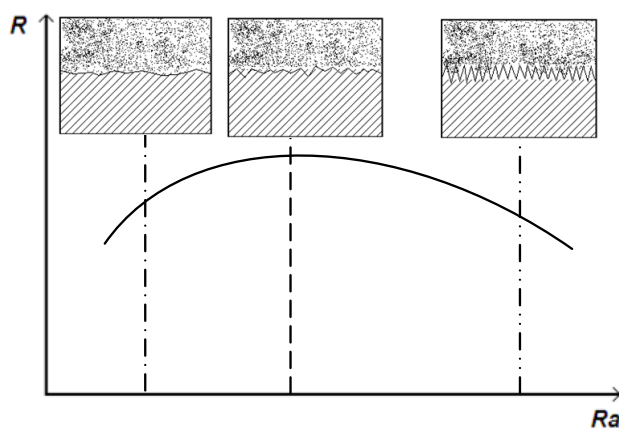


Fig. A2.2. Representación de la influencia de la rugosidad en la resistencia de desprendimiento [1].

No se puede considerar que el anclaje mecánico sea el único factor que proporcione una buena adherencia. Por ejemplo, al realizar el ataque sulfo-crómico al ABS a parte de oxidar el polibutadieno de manera selectiva creando microhuecos se crean grupos químicos en la superficie que contribuyen a tener adherencia química.

A2.3. ADHERENCIA COMO CONSECUENCIA DE LOS ENLACES QUÍMICOS Y DE VAN DER WAALS [3]

Las fuerzas de cohesión en sólidos varían de acuerdo con la estructura del material sin importar si son iónicos, atómicos o moleculares. En general se supone que los efectos de las fuerzas de cohesión en un sólido homogéneo también son responsables de la adhesión en la frontera de dos fases sólidas. Los tipos de enlace posibles se muestran en la Tabla A2.2.

Tabla A2.2. Tipos de enlaces [3].

Tipos Principales de Enlace de Valencia
▪ Homopolar (covalente) ▪ Heteropolar (iónico) ▪ Metálico
Tipos Secundarios de Enlace de Valencia
▪ Enlaces de Hidrógeno ▪ Interacción Dipolo-Dipolo ▪ Interacción Dipolo-Dipolo Inducido ▪ Fuerzas de Dispersión

Los enlaces heteropolares y metálicos no existen entre los polímeros y los metales. Sin embargo, los enlaces covalentes y no químicos son significativos para las interfases entre materiales de bajo peso molecular y sustratos poliméricos.

Generalmente, las superficies de los materiales no se encuentran perfectamente limpias; las superficies metálicas pueden estar cubiertas de una fina capa de óxido o por una fina capa de hidratos. En la tecnología de la adhesión se usan estas capas para adherir metales a plásticos. Frecuentemente, se emplean agentes de acople, regularmente silanos con grupos funcionales orgánicos, actuando como anclas entre los grupos hidroxilo de la superficie metálica y los grupos funcionales que se encuentran en la superficie del polímero.

A2.4. INTERACCIÓN DEBIDO A FUERZAS ELECTROSTÁTICAS

La aplicación de la teoría electrostática tiene una difícil aplicación con polímeros aislantes. Ya que ésta se origina en la propuesta de que dos metales al entrar en contacto, transfieren los electrones de uno a otro formando una doble capa eléctrica, lo que tiene como consecuencia las fuerzas de atracción [5].

Diferentes materiales que están en contacto con otros en la misma o diferente fase puede resultar en un proceso de transporte hasta que el equilibrio termodinámico es

establecido. Esto puede ocurrir también por difusión de portadores de carga móviles o por transporte de carga desde un electrón donador (compuestos con la menor afinidad electrónica) a un electrón aceptor (compuesto con la mayor afinidad electrónica). La doble capa eléctrica se forma en la frontera (Fig. A2.3), cuando en equilibrio termodinámico obedece las mismas leyes como la doble capa eléctrica de la frontera metal/electrolito [3].

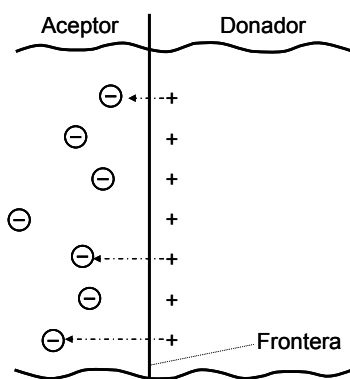


Fig. A2.3. Esquema de transporte de carga y formación de la doble capa eléctrica en la frontera electrón donador/electrón aceptor [3].

Aún una pequeña concentración de carga puede contribuir de manera decisiva en la adhesión del metal/polímero debido al amplio intervalo sobre el cual las fuerzas electrostáticas, comparadas con otras fuerzas intermoleculares, actúan. En el proceso de metalización autocatalítica de los polímeros (Electroless), las fuerzas electrostáticas juegan un papel muy significativo [3].

A través de la teoría se permite la descripción de la interrelación del dieléctrico y los parámetros de energía superficial de la frontera. La condición es, sin embargo, tener el conocimiento de la distribución de cargas en la superficie, lo que experimentalmente no resulta tan fácil de obtener. Sin embargo, se ha comprobado la existencia de una doble capa entre el polímero y el metal. El potencial de distribución en la doble capa no es susceptible de medición de manera directa, los materiales formando la doble capa – metal y polímero – son físicamente separadas y las cargas eléctricas remanentes en las respectivas superficies son analizadas. Sin embargo, realizar este experimento no es fácil y los resultados no son fácilmente reproducibles [3].

La transferencia de electrones procede desde el metal hacia el polímero. Esto lleva hacia el gráfico de potencial eléctrico que se muestra en la Figura A2.4. Sin embargo, el electrón del metal, con el fin de superar el potencial de barrera en la frontera, necesitaría un excedente de energía de 2 a 3 eV. Adicionalmente, la transferencia electrónica del metal al polímero tiene que ser un proceso rápido lo que contradice el lento crecimiento observado en la fuerza de adhesión. A menos de que la transferencia electrónica puede proceder en dirección contraria. Solo en este sentido puede ser posible explicar el lento crecimiento de la carga eléctrica y por tanto, de las fuerzas adhesivas [3].

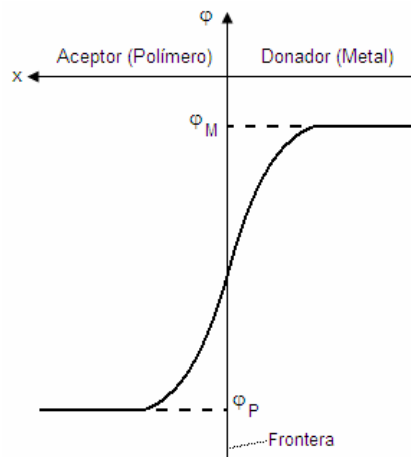


Fig. A2.4. Potencial eléctrico ϕ como función de la distancia desde la interfase (Metal, Polímero) [3].

El transporte de las cargas eléctricas es gobernado por la estructura electrónica del polímero y del metal. Si el polímero que recibe el electrón del metal es visto como un aislante ideal, sus niveles de energía son mayores que el potencial químico del metal. Los electrones pueden moverse en este caso del metal al polímero debido al ancho de banda prohibida característica de los polímeros. Por el contrario, si uno supone que la estructura electrónica del polímero es cualitativamente similar a la de los semiconductores amorfos, la inyección de electrones del polímero en el metal es también posible, siempre que el potencial químico de los electrones en el metal sea inferior a la de los electrones en el polímero [3].

A2.5. TEORÍA QUÍMICA DE ADHERENCIA EN EL METALIZADO DEL ABS

La adherencia mecánica resulta un factor muy importante en el metalizado del ABS, sin embargo, no debemos dejar de lado la teoría química que se desprende del tratamiento superficial que se le realiza al sustrato en la etapa de acondicionamiento del proceso Electroless.

Esta teoría propone que las propiedades oxidativas de la mezcla sulfo-crómica provoca un cambio químico en la superficie del ABS. Por ejemplo, la oxidación de los enlaces del polibutadieno permite la formación de enlaces químicos entre el plástico y el metal favoreciendo la adherencia química [4]. Por otra parte, la mezcla sulfo-crómica juega también un papel muy importante en el fenómeno de adherencia mecánica creando micro-rugosidades en la superficie. Es por estas razones que la mezcla sulfo-crómica es tan importante en la adherencia de los metales con el polímero.

A2.6. ADHESIÓN DEBIDO A LA MOJABILIDAD [3]

El ángulo de contacto, θ , es una medición cuantitativa de la mojabilidad que tiene un sólido para ser mojado por un líquido. Este se define geométricamente como el ángulo formado por el líquido en las tres fases frontera donde el líquido, vapor y sólido se intersectan (Fig. A2.5). La adhesión es causada por absorción del recubrimiento metálico en el sustrato. La fuerza de la adherencia depende de la energía superficial de los materiales para los cuales se realiza la medición directa de la tensión interfacial.

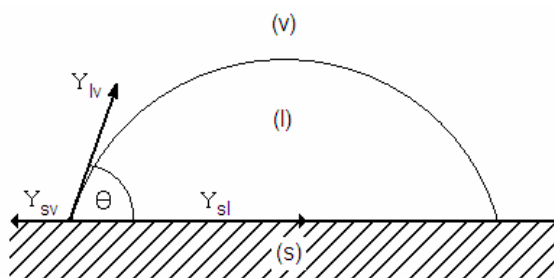


Fig. A2.5. Ángulo de contacto en un sistema trifásico: sólido (s)/líquido (l)/gaseoso (g).

El conocimiento de la tensión superficial y la tensión interfacial de ambas fases permiten que se determine la adherencia y su energía. El ángulo de contacto puede ser determinado por métodos como: el método de la gota, el método del plato inclinado, el método de la columna capilar y el método del plato de Wilhelmy; todos ellos miden el ángulo entre el sólido y el líquido. Con técnicas tales como: el método del anillo y el método de la gota suspendida es posible determinar la tensión superficial de líquidos o polímeros fundidos.

De los métodos antes mencionados el más sencillo y de mayor uso es el método de la gota. Este consiste en depositar una gota de volumen definido en un sólido (Fig. A2.5), para determinar el área superficial y el ángulo de contacto en un sistema de tres fases, sólido (s), líquido (l) y vapor (v). Las fuerzas en el punto de contacto de las tres fases se describen por la ecuación de Young:

$$Y_{LV} \cos \theta = Y_{SV} - Y_{SL} \quad (\text{A2.1})$$

Donde:

θ = ángulo de contacto

Y_{SL} = tensión interfacial entre el líquido y la superficie

Y_{SV} = tensión interfacial entre la superficie y el vapor

Y_{LV} = tensión interfacial entre el líquido y el vapor

Cuando el ángulo, θ , es menor a 90° se dice que el sólido está mojado, si es mayor a 90° se dice que no se encuentra mojado. Por otra parte un ángulo de contacto cero representa que el fluido tiene igual afinidad por la superficie.

A2.6.1. FACTORES DE INFLUENCIA DEL POLÍMERO EN EL ÁNGULO DE CONTACTO

La constitución, morfología, método de manufactura y pretratamiento de todos los polímeros ejercen una considerable influencia en el ángulo de contacto. Adicionalmente, el ángulo de contacto depende del método usado, temperatura y

geometría de la superficie del material evaluado. Mientras que la tensión superficial crítica de copolímeros y mezclas de polímeros varían con la composición.

Por otra parte, las propiedades superficiales de los polímeros son frecuentemente modificadas con el fin de hacerlos propicios para requerimientos de algún proceso en específico, como por ejemplo la metalización y por consecuencia la adhesión. Con respecto al efecto de las modificaciones en adherencia es necesario conocer el cambio de la tensión superficial y especialmente de las contribuciones de las fuerzas polares y de dispersión. Sin embargo, la influencia en el ángulo de contacto de los efectos producidos por métodos de pretratamiento como ataque químico o plasma aún no han sido bien definidos como para que su análisis pueda ser generalizado.

A2.6.2. EFECTO DE LAS HETEROGENEIDADES DE LA SUPERFICIE EN EL ÁNGULO DE CONTACTO

El ángulo de contacto en equilibrio en una superficie idealmente plana y homogénea está dada por el ángulo dado por la ley de Young (Ec. A2.1). En una superficie rugosa y heterogénea este ángulo corresponde al ángulo de contacto local microscópico θ_0 (Fig. A2.6). Macroscópicamente un ángulo de contacto aparente es diferente debido a las irregularidades de la superficie.

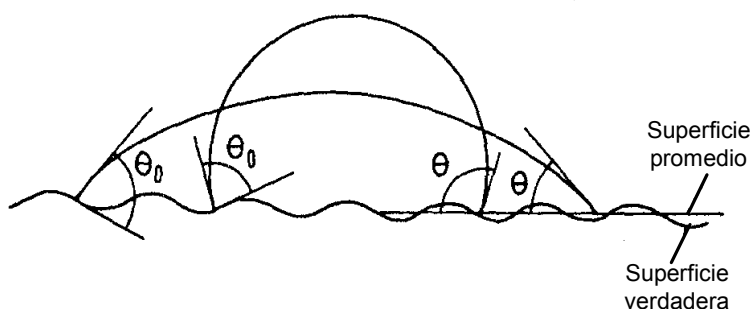


Fig. A2.6. Ángulo de contacto real (θ_0) y aparente (θ) en una superficie rugosa [3].

Realizando la respectiva consideración se debe introducir en la ecuación de la ley de Young un factor de rugosidad. Este es cociente de la superficie real y la superficie geométrica (Ec. A2.2.), donde θ_w es el ángulo de contacto en equilibrio en una superficie rugosa. De tal manera que la ecuación de la ley de Young queda como se muestra en la Ecuación A2.3.

$$r = \frac{A}{A} = \frac{\cos \theta_w}{\cos \theta_0} \quad (\text{A2.2})$$

$$r = (\gamma_s - \gamma_{sl}) = \gamma_l \cos \theta_w \quad (\text{A2.3})$$

Generalmente, una superficie rugosa debe llevar a una mejor adherencia si el ángulo de contacto aparente es menor a los 90° . La adhesión puede ocurrir solo después del mojado y contacto molecular en la interfaz. Un mojado incompleto da lugar a fallas y, por tanto, un débil enlace. Mejorando la mojabilidad se incrementa la resistencia a la fractura.

A2.7. ADHESIÓN DEBIDO A DIFUSIÓN [3]

La adhesión entre dos polímeros puede ser causada por la interdifusión, si segmentos de la cadena son suficientemente móviles y mutuamente solubles. Para el enlace metal-polímero, la adhesión debido a la difusión solo es de importancia si una capa de polímero intermedia es empleada como adhesivos. La adhesión entonces depende de dos interfases: aquella entre el metal y el polímero intermedio (que se emplea como adhesivo) y aquella entre el polímero intermedio y el sustrato de polímero. Para la evaluación de esta última interfaz, el parámetro de solubilidad (δ) debe ser tomado en cuenta. En muchos casos ha sido observado que el enlace óptimo se logra cuando δ es casi idéntica entre el sustrato y la capa del polímero adhesivo.

A2.8. PRUEBAS EXPERIMENTALES PARA DETERMINAR LA ADHERENCIA [3]

Los métodos cualitativos son usualmente simples y rápidos. En la mayoría de los casos es solo un paso suficiente para las aplicaciones industriales. La desventaja que presentan estos métodos de análisis es la influencia del error humano y la dificultad de hacer comparaciones válidas. Por otra parte, las pruebas cuantitativas son reproducibles. Las pruebas tanto cualitativas como cuantitativas se mencionan en la Tabla A2.3.

Tabla A2.3. Pruebas cualitativas y cuantitativas para determinar la adherencia [3].

Pruebas Cualitativas	Pruebas Cuantitativas
- Cross cut test - Buchholz indentation test - Falling ball test - Chip test of coatings (Peters) - Cupping test (Erichsen) - Pull-off test - Bend test on coatings using cylindrical mandrel (draft)	- Traction adhesive strength test - T-peel test - Tensile adhesion test of overlapping layer - Tensile test - Tensile test perpendicular to the faces - Determination of peel strength - Blow test - Inertia test - Acoustic emission analysis

A2.9. REFERENCIAS

1. Alain Lamure. Adhesion et Adherence des Materiaux. Mecanismes d'Adhesion.
2. Adhesión. Fecha de consulta: 29 de Junio de 2009.
<http://es.wikipedia.org/wiki/Adherencia>.
3. Richard Suchentrunk. Metallizing of Plastics – A Handbook of Theory and Practice. Finishing Publications Ltd. (1993) Chapter 2, Adhesion Between Plastics and Metals – Basics.
4. Frederick A. Lowenheim. Modern Electroplating. Sponsored by the Electrochemical Society, Inc. Third Edition. (Wiley-Interscience Publication). (1995) Capítulo 28.
5. John Comyn. Adhesión Science. The Royal Society of Chemistry. Chapter 1.

Anexo 3



Annexe 3

ANEXO III

Resultados Adicionales

A continuación se presentan resultados obtenidos de la caracterización correspondiente al Capítulo 3 (Tratamiento Optofísico) algunos de los cuales no fueron mostrados en el análisis de resultados.

A3.1. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE

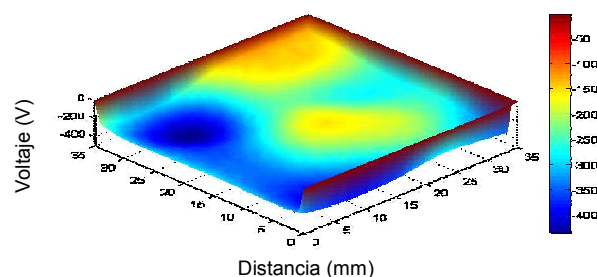


Fig. A3.1. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento corona por 12 min.

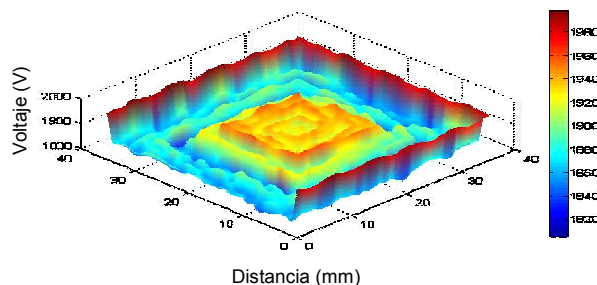


Fig. A3.2. Imagen de medición de potencial en superficie de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en una sola aplicación: (12-30)/1 vez.

A3.2. RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES

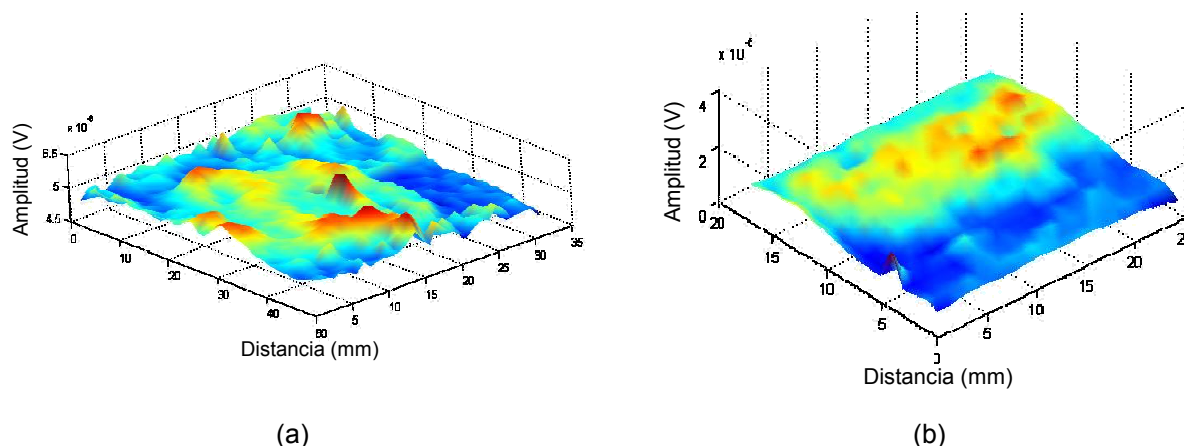


Fig. A3.3. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento corona a dos diferentes tiempos: (a) 12 min, Amplitud (V) $\times 10^{-6}$.; (b) 24 min, Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.

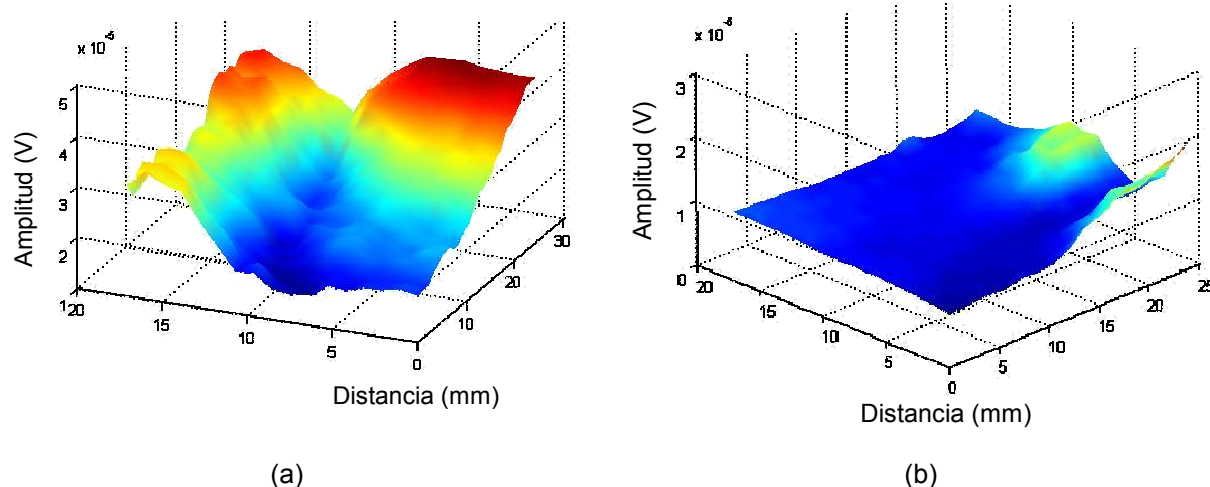


Fig. A3.4. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en una sola aplicación: (a) (12'-30')*1 vez; (b) (24'-30')*1 vez. Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.

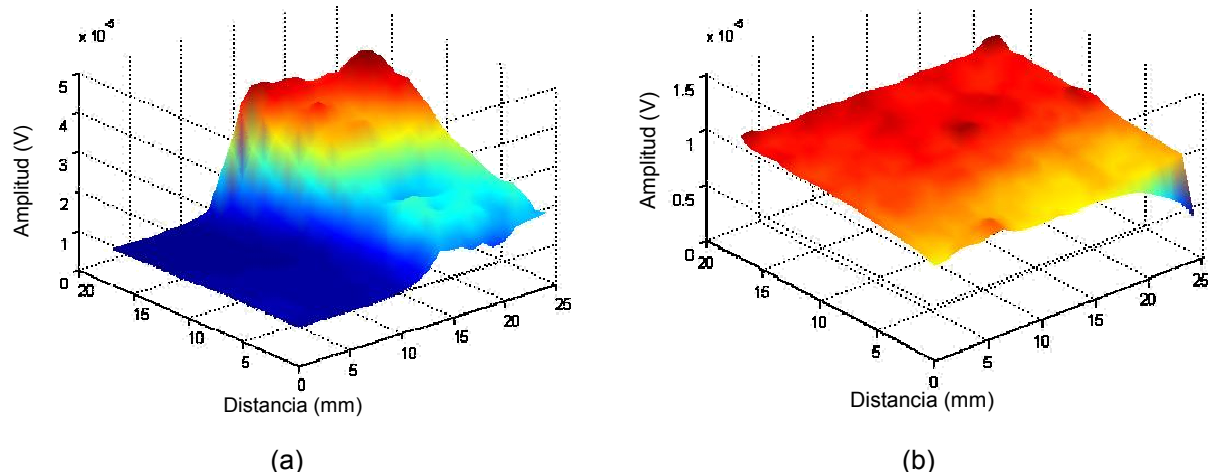


Fig. A3.5. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en dos aplicaciones: (a) (6'-15')*2 veces; (b) (12'-15')*2 veces. Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.

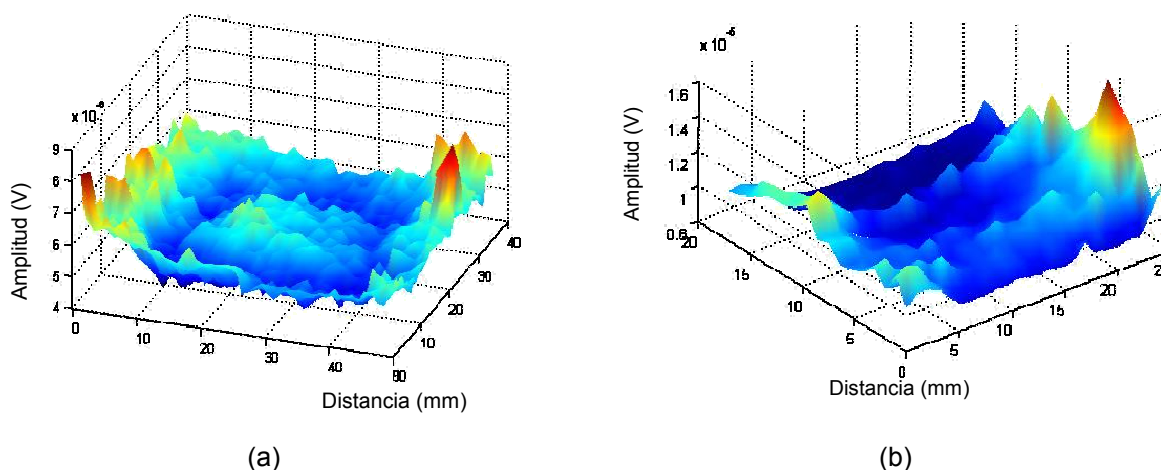


Fig. A3.6. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en seis aplicaciones: (a) (2'-5')*6 veces, Amplitud (V) $\times 10^{-6}$; (b) (4'-5')*6 veces, Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.

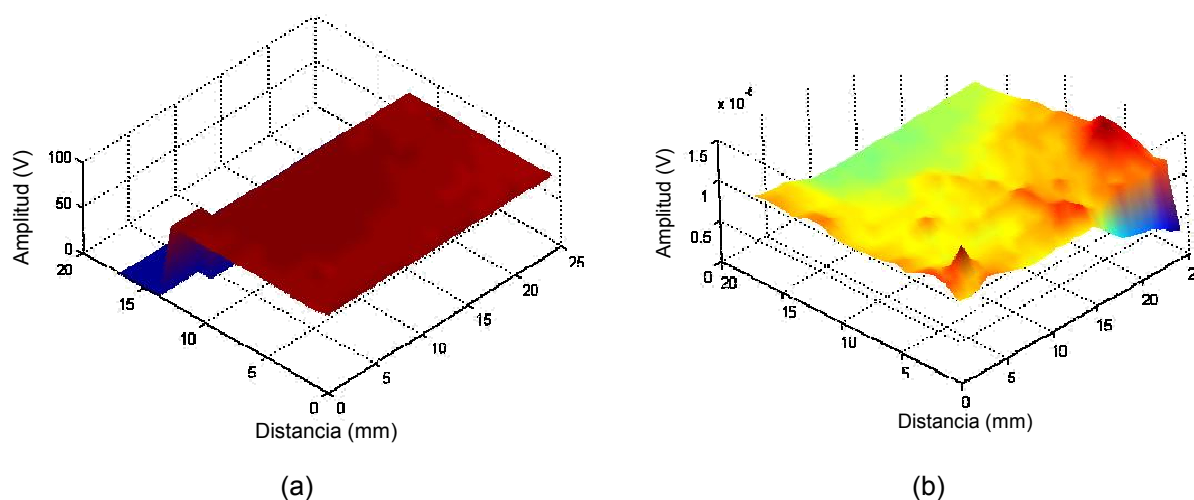


Fig. A3.7. Imagen de radiometría de fotoportadores de la señal en amplitud de una muestra de ABS con tratamiento Optofísico en doce aplicaciones: (a) (1'-2.5')*12 veces; (b) (2'-2.5')*12 veces, Amplitud (V) $\times 10^{-5}$.

A3.3. PERFILOMETRÍA MECÁNICA

Tabla A3.1. Valores de Ra en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica en el esquema de la metodología experimental.

UV (min)	30		1 Vez →				0.16	0.13
	15		2 Veces →				0.19	0.11
	5			0.14	0.41	← 6 Veces		
	2.5		0.13	0.19	← 12 Veces			
	0	0.20					0.13	0.28
		0	1	2	4	6	12	24
Corona (min)								

Ra (sulfo-crómico) = $0.63 \mu\text{m}$

Tabla A3.2. Valores de R_q en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica en el esquema de la metodología experimental.

UV (min)	30		1 Vez →				0.21	0.20
	15		2 Veces →				0.23	0.14
	5			0.17	0.56	← 6 Veces		
	2.5		0.16	0.23	← 12 Veces			
	0	0.24					0.17	0.32
		0	1	2	4	6	12	24
		Corona (min)						

Tabla A3.3. Valores de R_t en μm obtenidas con la técnica de perfilometría mecánica en el esquema de la metodología experimental.

UV (min)	30		1 Vez →				1.82	2.90
	15		2 Veces →				1.23	1.20
	5			0.96	3.08	← 6 Veces		
	2.5		1.10	1.29	← 12 Veces			
	0	1.10					1.26	1.57
		0	1	2	4	6	12	24
		Corona (min)						

A3.4. PERFILOMETRÍA ÓPTICA POR INTERFERENCIA

Caracterización realizada con la técnica de Perfilometría Óptica por Interferencia en modo VSI.

Tabla A3.4. Valores de R_a en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en el esquema de la metodología experimental.

UV (min)	30	51.34	1 Vez →				62.75	100.58
	15		2 Veces →				73.83	112.61
	5			82.21	106.87	← 6 Veces		
	2.5		73.24	122.66	← 12 Veces			
	0	51.44					82.24	104.66
		0	1	2	4	6	12	24
Corona (min)								

R_a (sulfo-crómico) = 130.75 nm

Tabla A3.5. Valores de Rq en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en el esquema de la metodología experimental.

UV (min)	30	65.54	1 Vez →				83.49	128.31
	15		2 Veces →				93.42	142.80
	5			105.47	135.44	← 6 Veces		
	2.5		93.15	153.23	← 12 Veces			
	0	65.48					105.96	132.59
		0	1	2	4	6	12	24
		Corona (min)						

Rq (sulfo-crómico) = 161.60 nm

Tabla A3.6. Valores de Rt en nm obtenidas con la técnica de perfilometría óptica por interferencia en el esquema de la metodología experimental.

UV (min)	30	1280	1 Vez →				2220	1400
	15		2 Veces →				1240	1390
	5			1490	1280	← 6 Veces		
	2.5		1130	1240	← 12 Veces			
	0	1190					1140	1350
		0	1	2	4	6	12	24
		Corona (min)						

Rt (sulfo-crómico) = 930 nm

Anexo 4



Annexe 4

ANEXO IV

Técnicas de Caracterización de Cargas en Superficie

A4.1. MEDICIÓN DE POTENCIAL EN SUPERFICIE

Cuando se trabaja en el área de polímeros, es importante observar la respuesta de un aislante cuando éste es sometido a diferentes configuraciones de carga y campo eléctrico de baja frecuencia. Esta respuesta dependerá de una superposición de mecanismos internos. El material comprende un orden teórico a escala atómica (mayor o menor deducible de su fórmula química), una organización a escala nanométrica que hace intervenir las interacciones entre moléculas vecinas (caso de los polímeros), de defectos e impurezas y una estructura a escala micrométrica (esferulitas para el polietileno, granos para los policristalinos), finalmente de fenómenos de superficie, superficies libres, vacuolas, y eventualmente interfaces para los materiales compuestos. Cada una de estas escalas intervendrá, al menos en ciertas condiciones de campo, de presión o de temperatura, sobre el comportamiento de conjunto del aislante [1].

Aún cuando el estudio de estos fenómenos no puede ser predecible, lo cual dependerá del tipo de aislante en estudio, hay sistemas de mediciones electrostáticas propuestos que permiten describir los fenómenos producidos por las interacciones entre el aislante y las cargas [1].

En la Figura A4.1, se presentan dos tipos de situaciones clásicas para realizar mediciones de tipo electrostático. En el caso (a), donde el medio ambiente interviene fijando un potencial constante, y donde es la respuesta del aislante que determina la carga a sus terminales, es el caso de los condensadores y de la mayor parte de circuitos donde el aislante sirve para separar los conductores. En este caso, se mide la corriente que pasa en el circuito y depende de las cargas acumuladas [1].

En el caso (b), el medio ambiente interviene en fijar la cantidad de carga (o de corriente) depositada sobre la superficie, y donde es el potencial el que es determinado por las propiedades del aislante, es el caso mas común cuando el aislante no se encuentra en un circuito eléctrico. En este caso se mide un potencial en superficie imponiendo un campo nulo en la superficie del aislante.

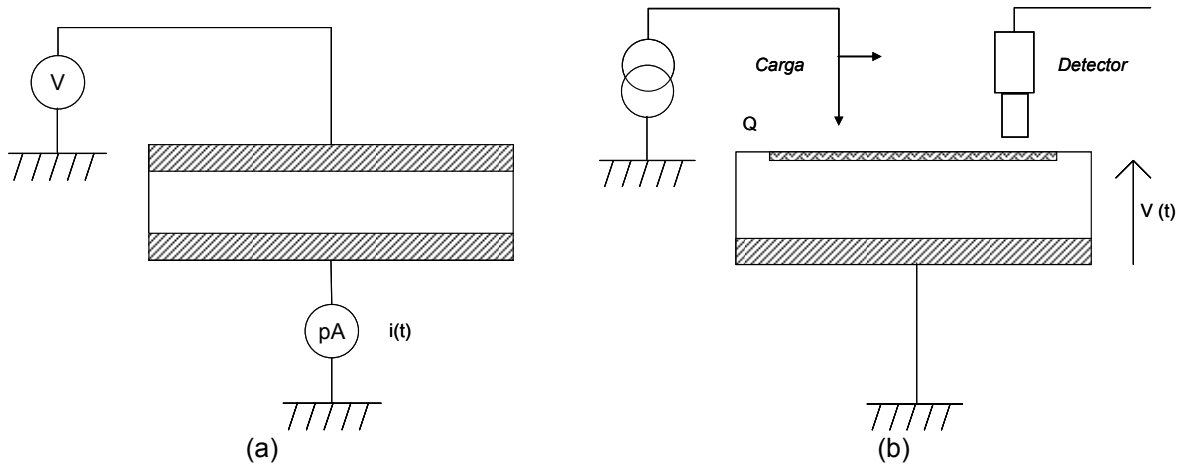


Fig. A4.1. Medidas electrostáticas: (a) medición de $i(t)$ a potencial fijo; (b) medición de $V(t)$ a carga fija[1].

El caso (a) es generalmente llamado “*circuito cerrado*”, y el caso (b) “*circuito abierto*”, pero esta definición es imprecisa, como lo muestra el ejemplo de la carga (por Corona, o haz de electrones) de *circuito abierto* (designado en (b)), que comienza generalmente a corriente constante (caso b), después continua a potencial constante (caso a) hasta que la superficie sea cargada a un potencial de equilibrio, y finalmente, el paro de esta carga regresará al montaje del caso (b).

Así mismo, se considera que el caso (a) es generalmente susceptible de un régimen permanente, mientras que el caso (b) corresponde a un régimen transitorio. Esto es cierto en la utilización de corrientes, pero se puede medir un potencial en régimen permanente, durante la aplicación de una corriente, y la medición de corriente sobre un aislante corto circuitado es por definición transitorio.

A4.2. RADIOMETRÍA DE FOTOPORTADORES (PCR)

La Radiometría de Fotoportadores puede ser empleada como una técnica para obtener imágenes del comportamiento de las ondas de difusión de portadores CW (Carrier Wave, por sus siglas en ingles) en materiales (principalmente semiconductores) con daños electrónicos o contaminados con impurezas iónicas, para proporcionar información acerca de defectos electrónicos. Esta técnica sólo considera la emisión de fotones IR que provienen directamente de los procesos de recombinación que se encuentra en el ancho de banda espectral del detector, que por tal razón excluye la emisión de la radiación de Planck (emisión térmica infrarroja) [2-4]. En un material electrónico con defectos sub-superficiales que afectan la densidad de onda de portadores libres, o con regiones contaminadas con impurezas iónicas que pueden afectar la recombinación de los portadores, la imagen física de la emisión infrarroja en la región afectada puede describirse en términos de dos mecanismos de generación de la señal: mediante la emisión de la radiación de Planck y la emisión directa de fotones IR.

Si la emisión IR de la región excitada de la muestra es filtrada y enfocada en un detector IR de estrecho ancho de banda, tal como InGaAs con un ancho de banda espectral de 0.8-1.8 μm , la señal PCR libre de cualquier contribución térmica puede ser obtenida. La radiación IR colectada se debe principalmente a la desexcitación óptica de los portadores foto-excitados y la señal puede expresarse a través de la Ecuación A4.1.

$$S(\omega) \approx F(\lambda_1, \lambda_2) \int_0^L \Delta N(z, \omega) dz \quad (\text{A4.1})$$

Donde $F(\lambda_1, \lambda_2)$ es el coeficiente relativo al ancho de banda del detector $[\lambda_1, \lambda_2]$, $\Delta N(z, \omega)$ es el perfil de penetración de la onda de portadores, z es la penetración a partir de la superficie frontal de la muestra, ω es la frecuencia angular de la fuente de excitación modulada. La señal PCR es directamente proporcional a la integral de penetración de la densidad de portadores en la muestra, por lo tanto sensible a los

daños de la red inducidos por los procesos tales como implantación de iones e impurezas [5].

Las técnicas de radiometría fototérmica infrarroja (RFI) y de fotoportadores son de no-contacto, no-invasivas y no destructivas, y permiten realizar un análisis cuantitativo de cuatro propiedades de transporte: tiempo de vida (τ), coeficiente de difusión (D) de portadores minoritarios, velocidades de recombinación superficial frontal (S_1) y trasera (S_2) en semiconductores. Si un material (i.e. semiconductor) con una banda de energía prohibida E_G , es foto-excitado con un haz proveniente de una fuente óptica externa que contiene una energía mayor que E_G , tal que, $h\nu > E_G$ es absorbida y puede generar portadores libres. En la Figura A4.2, se muestran los posibles efectos que puede presentar un material al ser foto-excitado.

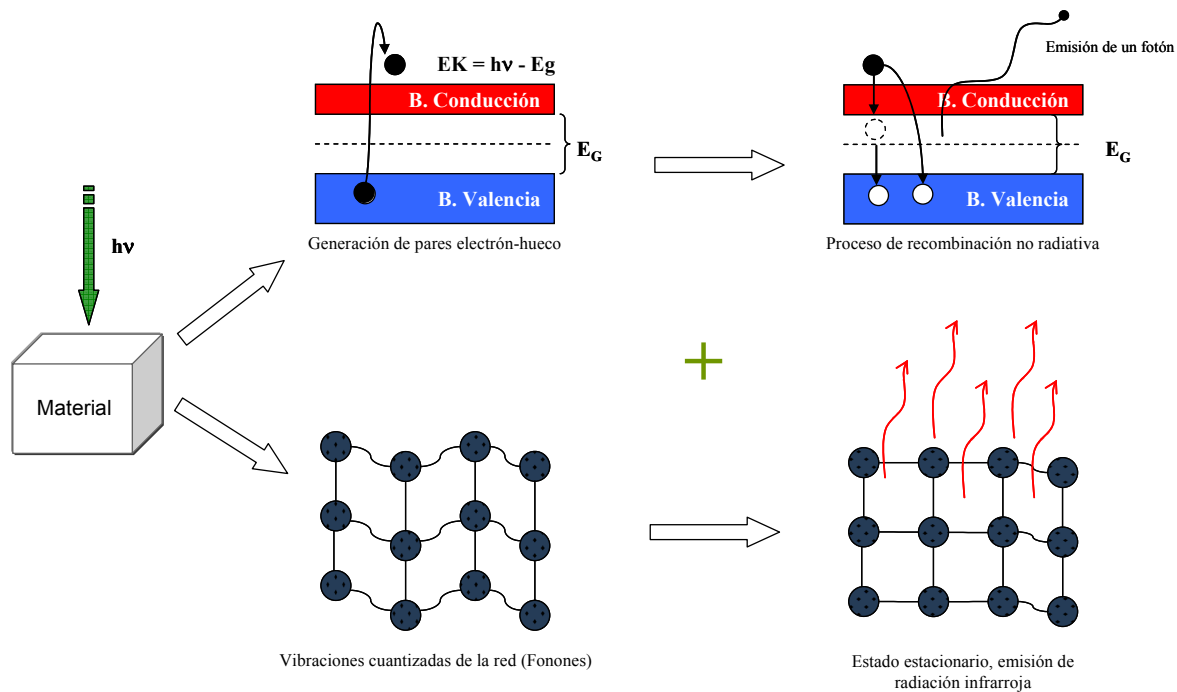


Fig. A4.2. Representación esquemática de los efectos producidos en un material al ser foto-excitado [3].

Relajamientos ultrarrápidos desde la banda de conducción a la banda de valencia, a través de transiciones no-radiativas y emisión de fonones, aumentan la temperatura local del material. Los portadores libres pueden difundirse dentro del material en un tiempo estadístico conocido como *tiempo de vida*, τ , y pueden recombinarse con

portadores de carga opuesta a través de la banda prohibida del material o dentro de ella con impurezas y/o estados intermedios de energía, generados por los defectos dentro de la banda prohibida. Los mecanismos de recombinación entre par-electrón-hueco (peh) pueden ser procesos asistidos o no asistidos por fonones. Los procesos de recombinación no-radiativos se facilitan por la liberación de fonones o dispersión de impurezas. Los procesos de recombinación radiativos, pueden ser acompañados por la liberación de fonones. Con la presencia de estados de impurezas o defectos dentro de la banda prohibida, los portadores libres caen a uno o a muchos de estos estados logrando también transiciones radiativas o no-radiativas. Nuevamente, estas transiciones no-radiativas pueden aumentar la temperatura del cristal semiconductor a través de la generación de fonones acoplados a la red, mientras que las transiciones radiativas producen fotones de energía $E_G - E_D \cong \hbar\omega_{IR}$ [5].

Si una fuente de excitación óptica tiene una energía mayor a E_G del semiconductor, y es modulada a una frecuencia $f = \omega/2\pi$, entonces la densidad de portadores libres foto-excitados constituye una onda de densidad de portadores espacialmente amortiguada o también conocida como *onda de difusión de portadores* (CW) la cual oscila de manera difusiva desde la fuente de generación bajo su gradiente de concentración, y se recombina con un desfase que depende de un retardo en el tiempo igual a su tiempo de vida estadístico τ [5].

Cuando una fuente de energía externa, tal como sucede cuando el haz de un láser, altera el equilibrio de la distribución de onda de portadores, como es el caso con la radiometría de fotoportadores; claramente se ve, que un flujo de fotones con energía mayor a E_G aumenta la cantidad de portadores libres por arriba de la densidad en equilibrio del material, al igual que se incrementa la velocidad de recombinación, y en consecuencia se genera mayor potencia de radiación espectral, menor a E_G (sub- E_G) [5]. En la Figura A4.3, se muestra un diagrama de los fenómenos ocurridos durante la interacción radiación-materia producidos por excitación con una radiación modulada.

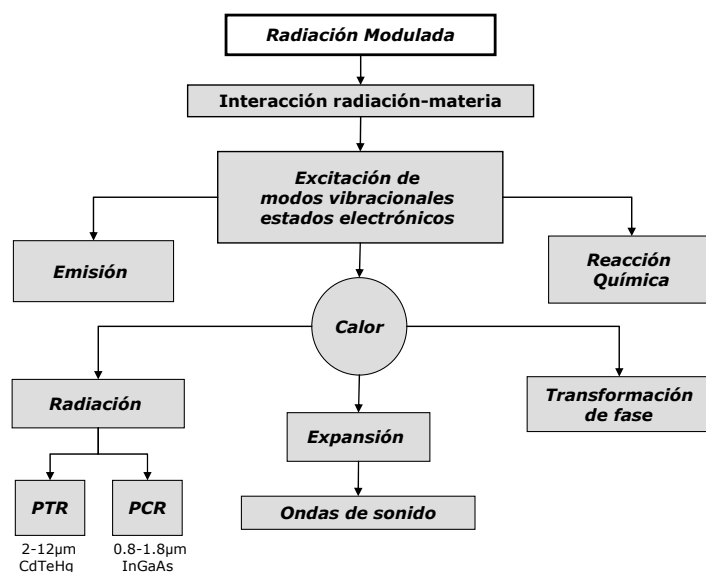


Fig. A4.3. Diagrama de los fenómenos ocurridos durante la interacción radiación-materia producto de la excitación con una radiación modulada.

El equipo empleado cuenta con dos tipos de detectores para la detección de radiación infrarroja, uno para Radiometría Fototérmica Infrarroja (2-12µm) y otro para Radiometría de Fotoportadores (0.8-1.75µm). El primero está fabricado con material semiconductor CdTeHg. Su montaje cuenta con una ventana de Ge para filtrar el haz de infrarrojo, evitando así el paso de la luz visible. Este detector de infrarrojo es un elemento fotoconductor el cual sufre un cambio proporcional de resistencia con la intensidad de radiación infrarroja incidente. Dado que la eficiencia del detector aumenta con la disminución de la temperatura, este es operado a una temperatura criogénica (enfriado con nitrógeno líquido) a 77K [3]. El segundo detector está hecho a base de In-GaAs. Tiene un voltaje de salida de 0 a 5V/50Ω; con un rango de temperatura de operación que va desde -40 a 85 °C. En la Figura A4.4, se muestra el diagrama esquemático del sistema de radiometría infrarroja y de fotoportadores utilizado en CFATA-UNAM [3].

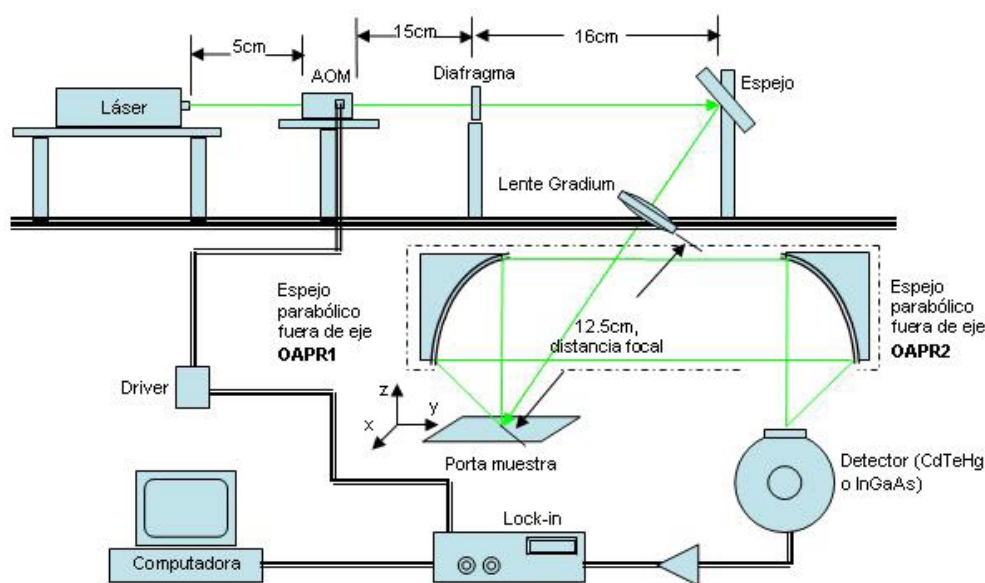


Fig. A4.4. Montaje experimental de equipo de Radiometría Fototérmica Infrarroja y de Fotoportadores [3].

A4.3. REFERENCIAS

1. Philippe Molinié in Juan Martínez-Vega (Ed.), "Matériaux diélectriques pour le génie électrique 1". (Hermes Science Publications, Lavoisier, Paris) (2007) Chapitre 10.
2. A. Mandelis, J. Batista, and D. Shaughnessy, Phys. Rev. B 67, 205208 (2003).
3. Rubén Velázquez Hernández. Obtención de imágenes térmica
4. s y termoelectrónicas de materiales semiconductores por medio de radiometría fototérmica IR y de radiometría de fotoportadores. Tesis de Maestría. IIM-UNAM (2007).
5. Delia María Hurtado Castañeda. Caracterización de Obleas de Silicio Utilizando Radiometría Fototérmica. Tesis de Maestría. Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica (2009).
6. R. Velázquez-Hernández, J. García-Rivera, S. Jiménez-Sandoval, J. G. Mendoza-Álvarez, J. A. Garcia, M. E. Rodríguez-García. Journal of Applied Physics 101, 023105 (2007).

**Premios, Patentes y
Participación en Congresos**

Premios, Patentes y Participación en Congresos

PREMIO ALEJANDRINA A LA INVESTIGACIÓN Y A LA CREACIÓN ARTÍSTICA 2006

Primer Lugar en el área de Ciencias Exactas y Tecnología

15 de Noviembre de 2006.

“Sustitución de la etapa de ataque químico del proceso Electroless en el metalizado de superficies no conductoras”

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.

Querétaro, Qro., Méx.

PREMIO A LAS MUJERES MEXICANAS INVENTORAS E INNOVADORAS: EMISIÓN JULIETA FIERRO 2007

Finalista en el área de Innovación, Ámbito académico y/o de investigación

31 de Mayo de 2007.

“Sustitución de la Etapa de Ataque Químico del Proceso Electroless en el Metalizado de Superficies no Conductoras”

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.

México, D.F., Méx.

TERCERA CONVENCIONAL NACIONAL Y PRIMER CONCURSO CENTRO Y SUR AMERICANO DE INVESTIGACIÓN APLICADA Y DESARROLLO TECNOLÓGICO 2007

Primer Lugar Categoría Área de los Materiales Nivel Posgrado

Segundo Lugar Nivel Posgrado General

Premio Especial. Medalla otorgada por el IMPI al proyecto más innovador

28 y 29 de Noviembre de 2007.

“Sustitución de la etapa de ataque químico del proceso Electroless en el metalizado de superficies no conductoras”

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.

Puebla, Puebla, Méx.

PATENTE CONCEDIDA CON TÍTULO EN TRÁMITE

Proceso de tratamiento de piezas de ABS para generarles una superficie rugosa.

Yunny Meas Vong, Lorena Magallón Cacho, Raúl Ortega Borges, José de Jesús Pérez Bueno, Guy Stremsdoerfer.

PA/a/2005/008856

19/08/2005

México, D.F., Méx.

SOLICITUD DE PATENTE

Procede de Traitement Optophysique de Surface de Substrats Polymere et Dispositif pour la Mise en Oeuvre du Procede

Samuel Stremsdoerfer, Guy Stremsdoerfer, Yunny Meas Vong, Lorena Magallón Cacho

AR/STREM 0003 FR

12/08/2008

France

XIV INTERNATIONAL MATERIALS RESEARCH CONGRESS

Agosto 2005

"Surface Treatment for Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS) by a Solution of TiO_2 in View of the Adhesion Decorative Dynamic Metallic Deposit"

L. Magallón, J. J. Pérez, Y. Meas, G. Stremsdoerfer, H. Omidvar.

Cancún, Qro., Méx.

XXV CONGRESO NACIONAL SUPERFICIES Y VACÍO.

2005

"Surface Treatment for Acrylonitrile-Butadiene-Styrene Copolymer (ABS) by a Photocatalysis"

L. Magallón, J. J. Pérez, Y. Meas.

Zacatecas, Zac., Méx.

TERCERA ESCUELA DE CIENCIA DE MATERIALES Y NANOTECNOLOGÍA MORELIA 2007

05-06 Octubre, 2007.

Instituto de Investigaciones en Materiales de la UNAM

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo

Gobierno del Estado de Michoacán

Morelia, Mich., Méx.

MATERIA 2007

07-12 Octubre, 2007.

"Modificación Superficial del Copolímero Acrilonitrilo-Butadieno-Estireno (ABS) por Medio de Fotocatálisis Heterogénea (TiO_2) para Fines de Metalizado Autocatalítico Vía Electroless y un Depósito Metálico Dinámico Decorativo"

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.

Morelia, Mich., Méx.

INTERNACIONAL CONFERENCE ON SURFACES, MATERIALS AND VACUUM 2008.

29 de Septiembre al 03 de Octubre

"Modificación superficial del acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) por medio de fotocatalisis heterogénea (TiO_2) para fines de metalizado autocatalítico vía Electroless y JetMetalth"

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.

Veracruz, Ver., Méx.

CLEANMECA 2008. CONGRES EUROPEANS DES TECHNOLOGIES PROPES.

14 y 15 Octubre, 2008.

“Dynamic Chemical Plating (DCP)”

Samuel Stremsdoerfer, Guy Stremsdoerfer, Yunny Meas Vong, Lorena Magallón Cacho.
Senlis, France.

3ER. COLOQUIO DE INVESTIGACIÓN EN INGENIERÍA. FACULTAD DE INGENIERÍA DE LA UAQ.

19-21 Noviembre, 2008.

“Modificación de Superficies de ABS para Metalizado”

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.
Querétaro, Qro., Méx.

FIFTH INTERNACIONAL TOPICAL MEETING ON NANOSTRUCTURED MATERIALS AND NANOTECHNOLOGY

24-25 Noviembre, 2008.

“Sensibilization with Metallic Nanoparticles and Low Power Laser Treatment for Selective modification of ABS Surfaces for Plating”

Lorena Magallón Cacho, José de Jesús Pérez Bueno, Yunny Meas Vong, Guy Stremsdoerfer.
México, D.F., Méx.

37EME CONGRES DU TRAITEMENT THERMIQUE ET DE L'INGENIERIE DES SURFACES

24, 25 y 26 Junio, 2009.

“JETMETAL: Procédé chimique dynamique, une alternative nouvelle pour les traitements de surface”

Guy Stremsdoerfer, A. Fares-Karam, F. Ghanem, H. Omidvar, L. Magallón, S. Stremsdoerfer, Y. Meas
Marseille, France

JOURNE D'INNOVATION DU CENTRE FRANÇAIS DE PLASTURGIE (CFP)

6 Octubre, 2009.

“Métallisation et Fonctionnalisation des Polymères par le Procédé JETMETAL – Modification de la surface par les traitements photocatalytique et Optophysique”

Guy Stremsdoerfer, S. Stremsdoerfer, Y. Meas, L. Magallón
Oyonnax, France.

Autorisation de Soutenance



AUTORISATION DE SOUTENANCE

Vu les dispositions de l'arrêté du 7 août 2006,

Vu la demande des Directeurs de Thèse

Monsieur G. STREMSDOERFER et M. Y. MEAS VONG

et les rapports de

Monsieur J. MARTINEZ VEGA

Professeur - Vice-Président délégué aux Relations Internationales - Université Paul Sabatier
Service Relations Internationales - Bâtiment du Forum 1er étage - 118 route de Narbonne
31062 TOULOUSE cedex

et de

Monsieur E. CHAINET

Directeur de Recherche CNRS - Laboratoire d'Electrochimie et Physicochimie des Matériaux et des Interfaces (LEPMI) - UMR 5631 - PHELMA - Campus Domaine Universitaire - BP 75
38402 SAINT-MARTIN-D'HERES cedex

Mademoiselle MAGALLON CACHO Lorena

est autorisé à soutenir une thèse pour l'obtention du grade de **DOCTEUR**

Ecole doctorale MATERIAUX

Fait à Ecully, le 3 décembre 2009

P/Le Directeur de l'E.C.L.
La Directrice des Etudes



Titre: Développement de procédés “verts” pour modifier la surface d’ABS avant sa métallisation

Mots Clés: ABS; Electroless; Chrome (VI); Corona; UV; Photocatalysis; Traitement Laser; Surface Modification.

Título: *Desarrollo de procesos verdes para modificar la superficie del ABS previo a su metalización*

Palabras Clave: *ABS; Electroless; Cromo (VI); Corona; UV; Fotocatálisis, Tratamiento Láser; Modificación Superficial.*

Title: *Development of green processes to modify the ABS Surface before its metallization*

Keywords: *ABS; Electroless; Chromium (VI); Corona; UV; Photocatalysis; Laser Treatment; Surface Modification.*

Résumé:

L'ABS est un copolymère de Acrylonitrile-Butadiène-Styrène utilisé industriellement et dont la surface peut être recouverte par un dépôt métallique. Le processus traditionnel pour déposer des films métalliques de manière auto catalytique est connu comme « Electroless ». Cependant, ce processus utilise un mélange sulfo-chromique dans l'étape de traitement préliminaire de la surface, contenant du Cr (VI), qui est dans la liste des contaminants toxiques qui doivent être substitués. Il est donc primordial de développer de nouveaux procédés de modification de surface de faible impact sur l'environnement.

Dans ce travail de thèse, nous avons développé trois nouvelles techniques de modifications de la surface d'ABS. Les deux premières permettent une modification générale de la surface et la troisième une modification spécifique. La première méthode, par voie sèche basée sur l'application en alternance de décharges Corona et radiations ultra-violet, est appelée « Traitement Optophysique ». La deuxième méthode appelée « Traitement Photocatalytique » correspond à l'application des propriétés photocatalytiques de nanoparticules de TiO₂ (30nm) en suspension sur la surface du polymère et soumis à une radiation ultra-violet. La troisième méthode appelée « Traitement Optothermique » permettant une modification sélective, est réalisée par ablation thermique laser à partir d'une sensibilisation de la surface avec des nanoparticules de Palladium et des particules d'Argent.

Postérieur à l'étape de traitement « Traitement Optophysique » et « Traitement Photocatalytique », les substrats ont été pré-métallisés soit par le procédé « Electroless », soit par le procédé de « Dépôt Chimique Dynamique » (DCP). A différence du procédé « Electroless », le procédé « DCP » ne nécessite pas d'une étape antérieure d'activation de sites superficielles avec des ions palladium. Le dépôt métallique final est réalisé par voie électrolytique conventionnelle.

Les surfaces prétraitées ont été analysées par des Mesures d'Angle de Contact et les techniques de spectroscopie FT-IR et XPS. La présence de charges superficielles a été évaluée par la Mesure de Potentielle de Surface et de Radiométrie des Photoporteurs. La morphologie des surfaces a été observée et mesurée par les techniques de SEM, AFM et AFAM. Les analyses de rugosité ont été faites par Senseur Mécanique, par Optique Interférentielle et par AFM. L'adhérence des dépôts métalliques a été mesurée par la méthode de la Bande Adhésive sur Coupe Croisée (ASTM D-3359), les essais Pull Off (ASTM D4541-02) et Peel Off (ASTM B533 A).

Les dépôts les plus adhérents ont été obtenus avec un prétraitement « Optophysique » et une pré-métallisation par « DCP ». Les valeurs d'adhérence obtenues sont supérieures à celle des dépôts obtenus par le procédé traditionnelle « Electroless ». Le « Traitement Optothermique » a permis une gravure sélective de la surface de l'ABS en utilisant des lasers de faible puissance.

Direction de Recherche:

Monsieur Guy STREMSDOERFER, Professeur des Universités

Monsieur Yunny MEAS VONG, Professeur CIDETEQ

guy.stremsdoerfer@ec-lyon.fr

Laboratoire de Tribologie et Dynamique des Systèmes (UMR 5513)

<https://ltds.ec-lyon.fr/>

Ecole Centrale de Lyon

36 avenue Guy de Collongue

69134 Ecully CEDEX (France)