Pretratamiento de superficies / Plasma atmosférico

Plástico y metal en un enlace sólido

Tratamientos con plasma en polímeros para una adhesión duradera de componentes híbridos en el moldeo por inyección

Autor: Edgar Düvel

Autor:, Global Market Segment Manager, Plasma-SealTight® Technology
Plasmatreat GmbH (Alemania)
edgar.duevel@plasmatreat.de

© **Plasmatreat.** Con el método químico-físico Plasma-SealTight® puede depositar en milisegundos selectivamente nano capas funcionales y, en consecuencia, crear enlaces covalentes entre diferentes materiales.

Resumen

En los compuestos híbridos metal-polímero moldeados por inyección existe peligro de corrosión debido a la penetración de humedad y oxígeno en la interfase y, por lo tanto, se puede producir el fallo prematuro en la adhesión del componente híbrido. Esto se puede contrarrestar con un método innovador de sellado por plasma atmosférico en combinación con el empleo de compuestos termoplásticos específicos.

La práctica muestra que incluso una pieza moldeada por inyección originalmente impermeable se puede volver penetrable después de un cierto periodo tiempo y, por consiguiente, el material híbrido perdería parte de sus propiedades. Sin un sellado especial, la interfase metal/plástico representa una superficie de penetración constante de agua, aire u otros compuestos, y supone una zona crítica en el fallo del material

Desde hace mucho tiempo, diversas empresas e instituciones de investigación se encargan de minimizar este riesgo o eliminarlo por completo. El método de sellado Plasma-SealTight® (PST), desarrollado por las empresas alemanas Plasmatreat y Akro-Plastic, ofrece una fórmula totalmente nueva para el desarrollo de compuestos híbridos con propiedades adhesivas y estancas a los medios particularmente mejoradas. Este proceso consiste en la creación de una capa de plasma polímero a presión atmosférica, en la que la fórmula del compuesto plástico y los parámetros de proceso se ajustan de tal manera, que el moldeado por inyección se convierte en un compuesto sólido a largo plazo e impermeable a los medios.

Palabras clave: Plasma atmosférico, recubrimiento por plasma, componentes híbridos, anticorrosión

Abstract

The migration of moisture in combination with oxygen at the interface of an injection molded plastic-to-metal joint can lead to corrosion and premature adhesive failure of the hybrid component. An innovative atmospheric plasma sealing technology combined with application-specific thermoplastic compounds promises to combat this issue.

Practical experience shows that even an injection-molded bond that was originally tight can become untight over time, lose cohesion and often lead to the functional failure of the components. If not properly sealed, the plastic-metal interface provides a permanent pathway for the ingress of water, air or other media.

Various companies and research institutes have long been exploring how to minimize this risk or eliminate it altogether. The plasma sealing technology Plasma-SealTight® (PST), developed by the German companies Plasmatreat and Akro-Plastic, offers a new approach to ensuring a very strong, media-resistant hybrid bond. The composition of a plasma-polymerized layer generated under atmospheric pressure, the recipe for the plastic compound and the process parameters are precisely matched to create a long-time stable, media-tight bond of the injection-molded part.

Keywords: atmospheric plasma, plasma coating, hybrid components, anti-corrosion

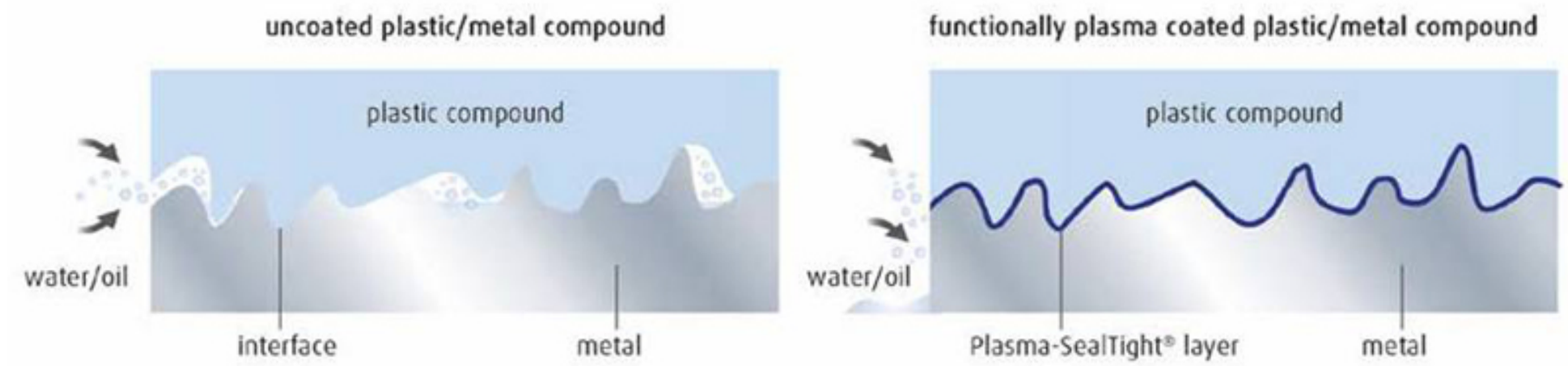


Figura 1. © Plasmatreat. Si agua u otros medios penetran en la interfase del compuesto de metal/plástico, esto puede causar corrosión, fallo en el funcionamiento del componente o incluso la delaminación (izq). La capa de polimerización-plasma (dcha) llena todas las cavidades y no da ninguna posibilidad al agua de penetrar en la interfase. Por lo tanto, el enlace covalente actúa como protección contra la corrosión.

Recubrimiento por plasma a presión normal

El nuevo proceso de sellado por plasma está basado en la tecnología atmosférica PlasmaPlus®, desarrollada y patentada hace más de diez años conjuntamente por Plasmatreat y el instituto Fraunhofer de Tecnología de Fabricación e Investigación Aplicada de Materiales (IFAM) de Bremen. Con esta invención se hizo posible, por primera vez, la aplicación de capas finas funcionales a presión normal en lugar de realizarlo a presión baja como habitualmente se hacía, es decir, en una cámara de vacío separada y costosa. De este modo, es posible realizar la aplicación de recubrimientos por plasma polimerización atmosférica en el proceso continuo de producción.

Plasma-SealTight® es un proceso seco y ecológico. Este método robusto y reproducible sustituye a los métodos químicos húmedos de limpieza y de imprimación utilizados a menudo como pretratamiento en el moldeo por inyección híbrida. Así, no son necesarios los procesos de secado y almacenamiento temporal porque los componentes pueden pasar a procesos posteriores inmediatamente después de su recubrimiento.

Multifuncional y preciso al milímetro

Generalmente, la creación de una capa interfacial entre dos materiales diferentes supone un gran desafío, sobre todo a la hora de diseñar las propiedades químicas de la interfase que se requiere para unir dos sustancias distintas. La tarea se vuelve aún más complicada cuando los materiales pertenecen a diferentes grupos, como en este caso – metal y plástico. Defectos y nuna falta de unión entre ambos materiales permite que el agua u otros compuestos penetren en la interfase más fácilmente y se expandan en la superficie del material. El sellado PST evita este efecto al llenar las cavidades microscópicas como una niebla fina y se une a la superficie metálica como una capa protectora contra la corrosión **(Figura 1)**.

Plasma-SealTight® es un método químico-físico que proporciona el enlace covalente entre los distintos materiales por deposición de una capa polimerizada por plasma atmosférico. La capa, que se une a nivel molecular con el metal, asegura en el moldeado una adhesión con los compuestos de plástico y una estanqueidad tan altas que, al mismo tiempo, asume la función de una capa anticorrosiva.

Con el proposito de crear una capa, se agrega al plasma un precursor en la forma de un compuesto de organosilicio. El plasma, altamente excitado, causa la fragmentación del compuesto y este se dispersa sobre la superficie formando una capa vidriosa. Con el fin de lograr los mejores resultados de funcionalización en los diferentes materiales, la composición química puede variar según la aplicación. Otra ventaja del proceso es su alta flexibilidad. En particular, el espesor de la capa y la velocidad de proceso se pueden ajustar a la aplicación respectiva. En comparación con otras tecnologías para la aplicación de recubrimientos, una ventaja muy importante de este método es que la deposición de la capa sea localmente selectiva gracias a la tecnología de toberas, es decir, con una precisión al milímetro en una ubicación preseleccionada, y también a una alta velocidad de proceso. Mientras que en este caso se puede aplicar en milisegundos una capa delgada de 100 nm, con el plasma a baja presión (cámara de vacío), el proceso dura de uno a dos minutos y no es posible la aplicación selectiva. Gracias al desarrollo de nuevos precursores y al amplio ajuste de los parámetros de plasma, Plasmatreat logró con el método PST la integración intencionada de varias funciones en una capa al mismo tiempo. Estas funciones incluyen el enlace sólido a la superficie de metal, una mayor resistencia a la corrosión, el efecto de barrera contra los medios y la oxidación, así como la propiedad adhesiva para plásticos por grupos químicos funcionales. El silicio contenido en la capa asegura la adhesión al metal

Figura 23. © Plasmatreat. Innovador y rentable: Después de la aplicación del recubrimiento por plasma atmosférico, el componente de metal (izq) se puede sobreinyectar inmediatamente con el compuesto termoplástico (dcha) y crear así un enlace covalente.

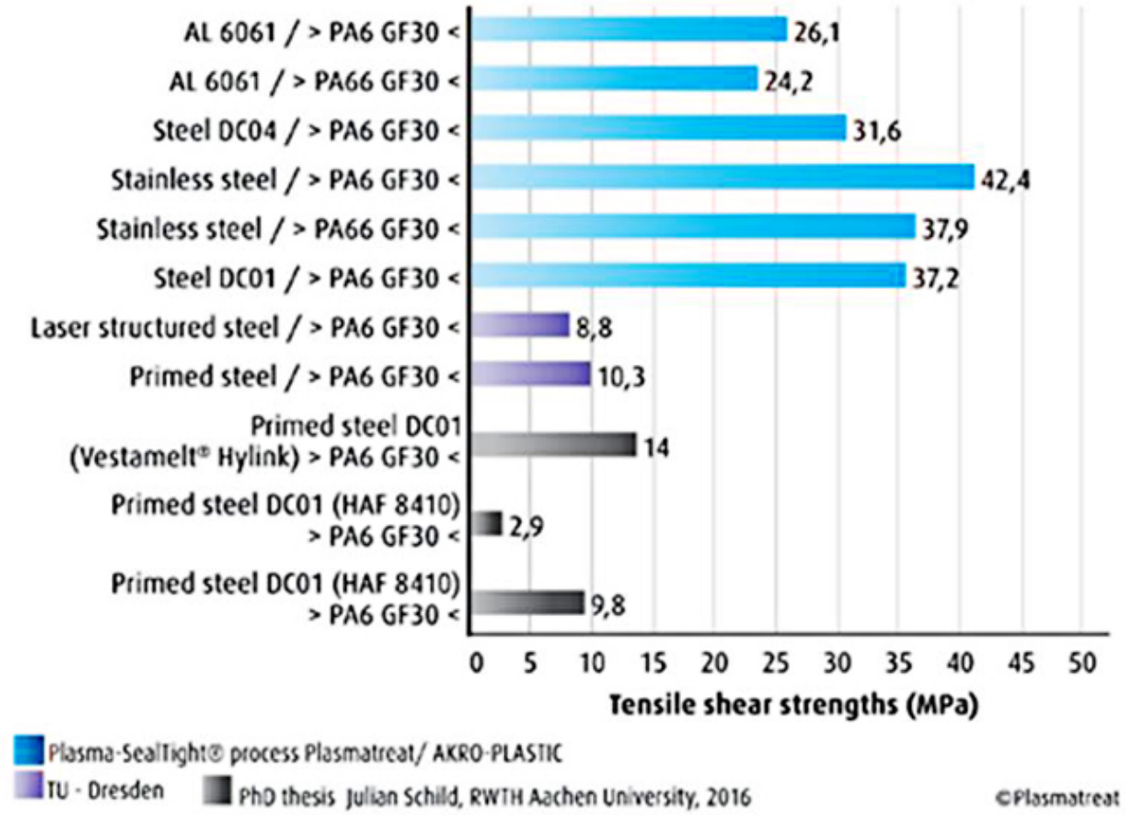


Figura 3. © Plasmatreat. En comparación, la máxima resistencia a la tracción y al cizallamiento lograda en los compuestos tratados con Plasma-SealTight® está muy por encima del valor máximo de las muestras tratadas con un agente adhesivo o estructuradas por láser.

o al óxido metálico y el óxido de silicio es responsable del efecto de barrera y de la estanqueidad a los medios. Por su parte, los componentes orgánicos en la capa (grupos funcionales) facilitan la adhesión al polímero.

Receta de plástico a medida

En la composición de sus plásticos, los fabricantes tienen que considerar muchas propiedades del producto futuro definidas por el cliente, tales como propiedades mecánicas, eléctricas, térmicas y químicas, el comportamiento al fuego del plástico y sus propiedades generales, tales como la densidad y la absorción de humedad.

La modificación respectiva de la matriz plástica se realiza mediante la adición de aditivos, rellenos y refuerzos. Precisamente estas sustancias convierten el plástico base en un compuesto específico para una aplicación.

Garantizar la calidad constante del producto y, por lo tanto, la función de los componentes posteriores requiere del fabricante una alta precisión y reproducibilidad del proceso de composición. Akro-Plastic es especialista en el ajuste complejo y personalizado de las propiedades del plástico. Gracias a una tecnología de composición desarrollada internamente, el fabricante es capaz de cumplir las condiciones antes mencionadas a nivel internacional, en términos de integridad funcional y calidad, independientemente de la sede de producción. En este proyecto, la empresa había asumido la tarea de crear un compuesto con propiedades específicas. En el nuevo método, la fórmula química tenía que considerar, ante todo, dos aspectos – los diferentes coeficientes de expansión lineal del plástico y del metal, por un lado, y la adhesión químico-física a la capa de plasma por el otro lado. Después de la evaluación y ajuste de todos los criterios, el componente de metal recubierto en el plasma atmosférico se puede sobreinyectar inmediatamente, sin el uso de agentes o medidas adicionales, y así crear un enlace sólido **(Figura 2)**.

Adhesión del doble de fuerza

En la fase actual de validación con tareas específicas del cliente en cuanto al compuesto básico, los socios se concentran en plásticos reforzados con fibra de vidrio que se modifican según el curso del proyecto. Las muestras de prueba están hechas principalmente de aluminio, acero y acero inoxidable, respectivamente moldeados con los termoplásticos PA6 GF30 y PA66 GF30. Las pruebas de adhesión sobre muestras de acero después del tratamiento con Plasma-SealTight® logran resistencia a cizalla por tracción en promedio dos veces más alta que las muestras para las que se espera lograr una unión metal/plástico estable a largo plazo por métodos alternativos, por ejemplo, a través por una estructuración por láser o por aplicación de imprimación adhesiva **(Figura 3)**.

El recubrimiento de plasma se optimiza constantemente, tanto en términos de su adhesión como de su protección anticorrosiva. El objetivo de los ensayos posteriores de resistencia a la corrosión fue descubrir en qué medida la

resistencia del enlace obtenido disminuye durante las pruebas en el exterior. Después de un año de exposición a la intemperie (según DIN 55665) de las muestras híbridas de aluminio y acero inoxidable combinadas con el termoplástico PA6 GF30, se determinó que la resistencia a cizalla por tracción habían disminuido en solo un 20% **(Figura 4)**. Esto corresponde más o menos a la disminución en la tensión de rotura del polímero sin unir al metal. Todos los experimentos en curso muestran la rotura cohesiva deseada en el plástico para los metales aluminio y acero inoxidable **(Figura 5)**.

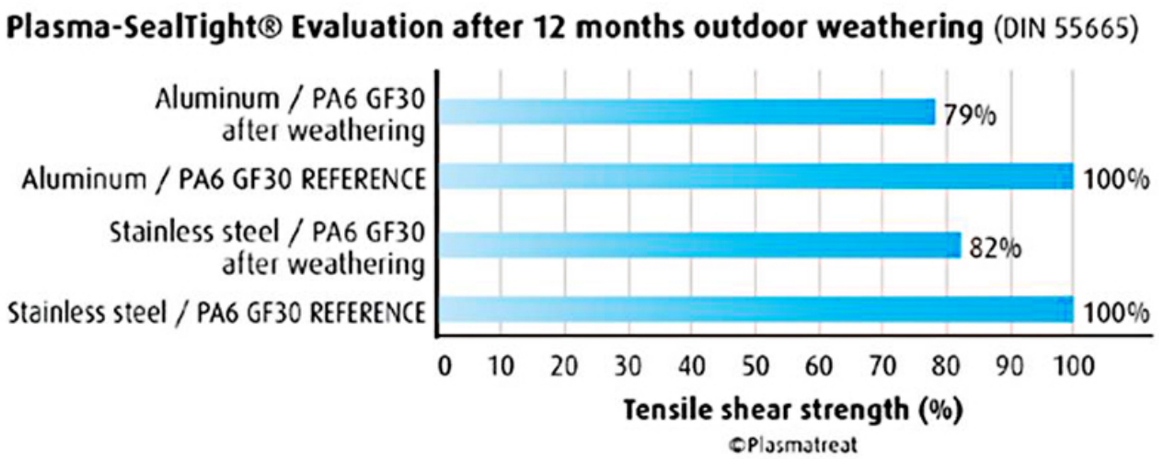
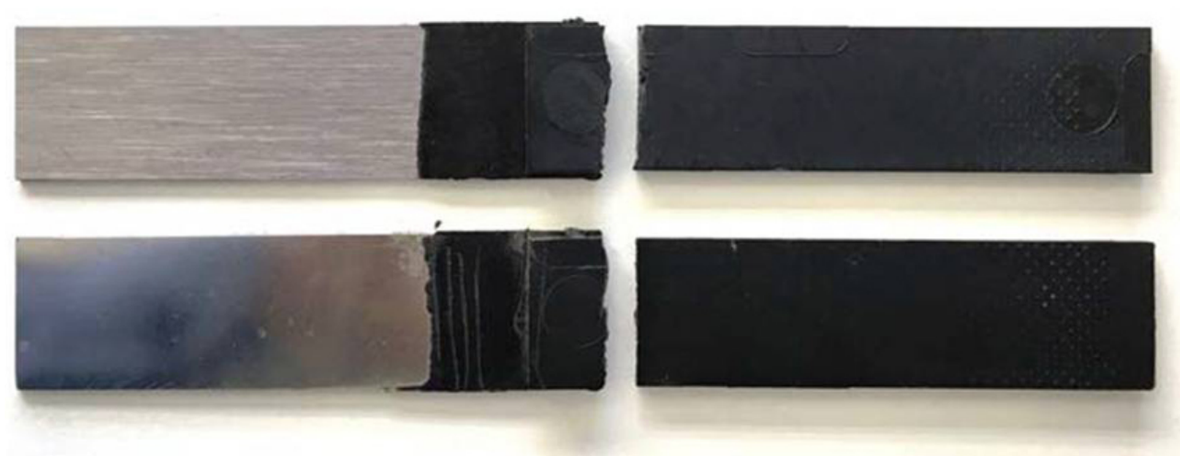


Figura 4. © Plasmatreat. Resultado de la prueba: después de un año de ensayo en el exterior, la resistencia a la tracción y al cizallamiento de las muestras híbridas y selladas con plasma ha disminuido solo alrededor de un 20%.

Figura 5. Akro-Plastic. Tras 12 meses de exposición a la intemperie, en las muestras de prueba de aluminio y acero inoxidable recubiertas con el método PST sometidas a ensayos de tracción se produce la ruptura cohesiva deseada en el plástico.



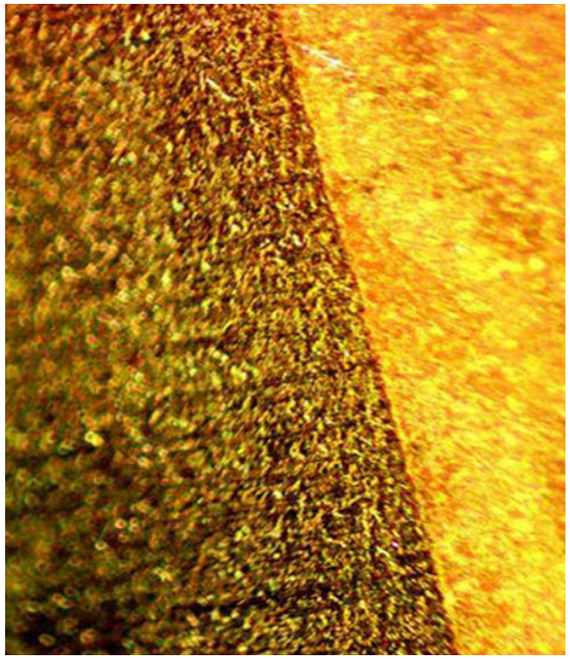


Figura 6. © Plasmatreat. La fotomicrografía muestra una clara línea de división entre la superficie de metal recubierta de plasma y libre de corrosión (izq) y el área no recubierta y corroída (dcha).

Debido al gran interés de la industria de procesamiento de plásticos en el método, en 2017 los socios acordaron establecer un centro tecnológico para el método Plasma-SealTight® en la sede principal de Akro-Plastic en Niederzissen, estado federado Renania-Palatinado.

En esta sede se encuentra una célula para pretratamientos y aplicación de recubrimientos por plasma, especialmente desarrollada por Plasmatreat para dicho método. La serie de pruebas llevada a cabo aquí en nombre del cliente incluye una cantidad considerable de otras combinaciones de materiales. Estas incluyen varios metales, poliamidas con diferente contenido de fibra de vidrio u otros polímeros tales como el polibutilen tereftalato (PBT) y poliftalamida (PPA).

Sellado estanco a los medios

En los metales recubiertos con plasma se pudo demostrar que la capa forma una barrera contra el agua, las soluciones salinas y los gases, y previene la penetración de estos medios. La unión del polímero se realiza mediante una reacción química, es decir, por la incorporación de grupos reactivos.

Un ejemplo: la mitad de una muestra de prueba de acero inoxidable fue recubierta por plasma. Posteriormente, la muestra completa fue sobremoldeada con PA6 GF30 y, a continuación, sumergida durante varias semanas en un medio corrosivo. Después de extraer la muestra, el plástico se eliminó de manera mecánica y el metal se analizó microscópicamente. Se pudo observar una separación clara entre el área no recubierta, ahora muy corroída y la superficie de metal, recubierta con plasma y libre de corrosión **(Figura 6)**.

Se realizaron otra serie de ensayos en cooperación con el proveedor automotriz e industrial Schaeffler Technologies y se estudió El método PST en comparación con otras tecnologías disponibles en el mercado. Las así llamadas pruebas de burbujas y los ensayos cíclicos climáticos tenían que demostrar la estanqueidad de una muestra híbrida – un enchufe – sumergido en agua. En concreto, la combinación de materiales metal/plástico estudiada consistía en

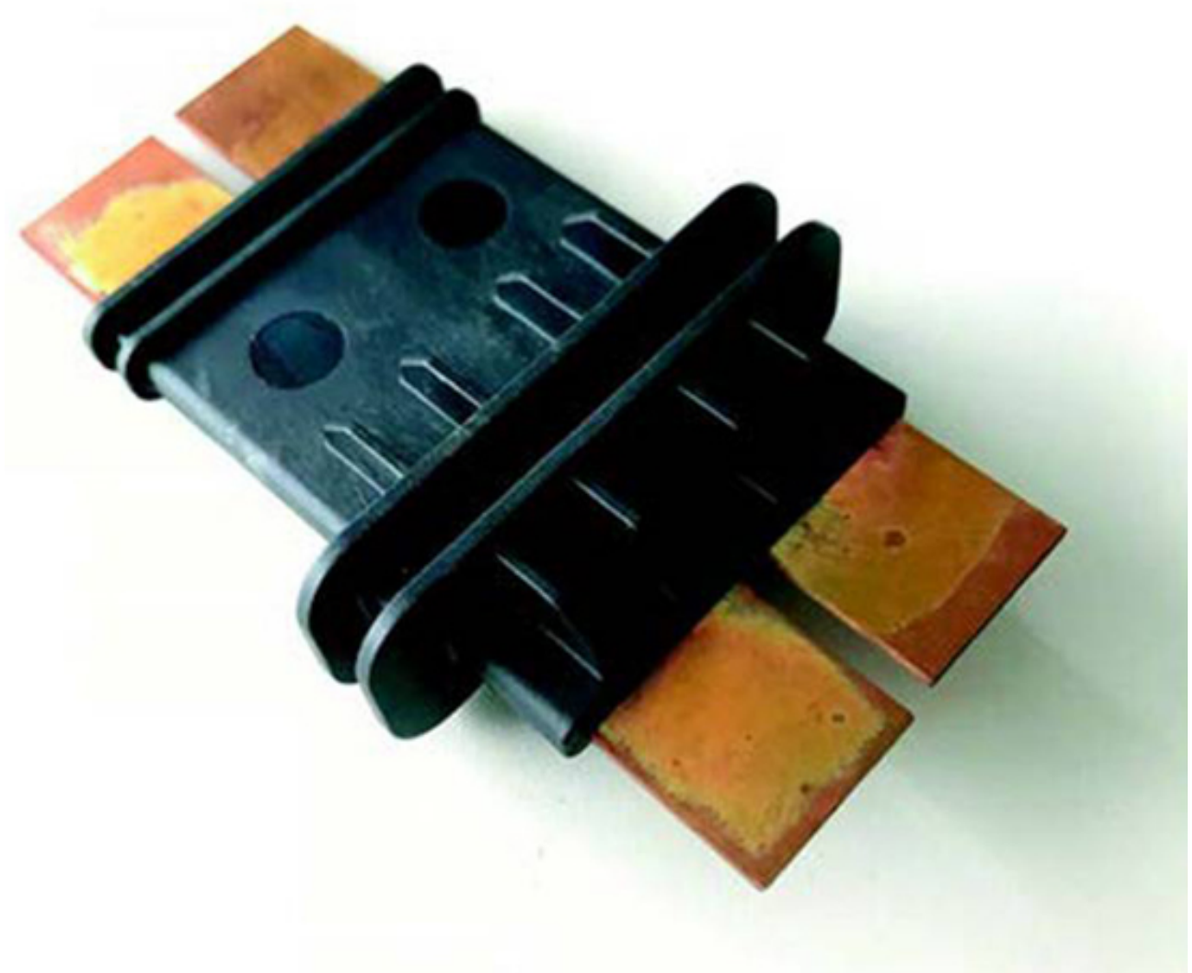


Figura 7. © Schaeffler Technologies. El ensayo de estanqueidad durante la prueba de burbujas se hizo con una muestra fabricada en cobre (brillante desnudo) y un plástico PPA-I GF30 inyectado.

cobre (brillante desnudo) y un compuesto de plástico inyectado PPA-I GF30 (poliftalamida modificada por impacto con un 30% de contenido de fibra de vidrio) **(Figura 7)**. Para la comparación de tecnologías con Plasma-SealTight®, el equipo de desarrollo eligió un contacto de enchufe de cobre estándar sin ningún pretratamiento como referencia, así como los tres métodos de sellado (estructura de laberinto, tubo termorretráctil y estructuración por láser).

Para la prueba de burbujas, la muestra se montó en un adaptador de conexión que en un extremo se llenó con aire a una presión de prueba predefinida, mientras que el otro extremo se sumergió a sobrepresión en el medio de prueba líquido. En este ensayo, las burbujas ascendentes indican una posible fuga en la unión híbrida, es decir, una insuficiente estanqueidad a los medios. Todas las muestras se sometieron a la prueba por primera

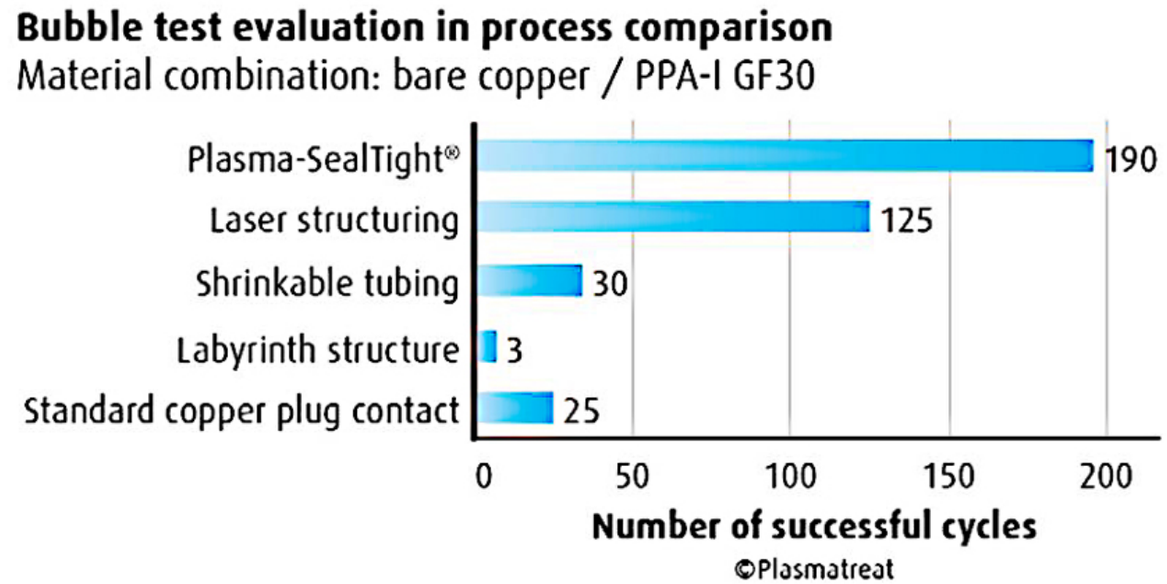


Figura 8. © Plasmatreat. En la comparación de métodos, la tecnología Plasma-SealTight® alcanzó el mayor nivel de estanqueidad.

vez inmediatamente después de su fabricación en el moldeo por inyección. A continuación, el ensayo cíclico climático se llevó a cabo en un rango de temperatura de -40 °C a 180 °C en un total de 200 ciclos. Después de cada 50 ciclos, los componentes se retiraron de la cámara de calor y se volvieron a examinar debajo del agua. El resultado mostró que los componentes unidos en el proceso de sellado por plasma lograron significativamente mejores valores de estanqueidad en comparación con el resto de los métodos estudiados **(Figura 8)**.

Implementación en máquina

La implementación en máquina de la tecnología Plasma-SealTight® se realizó con el desarrollo de la célula de plasma PTU1212, construida “llave en mano” y completamente automatizada **(Figura 9)**. La célula se puede ajustar a cualquier máquina de moldeo por inyección disponible comercialmente. Proporciona no sólo un proceso rápido, sino también un proceso continuo en la producción en serie de componentes de metal/plástico. La célula incluye un generador y un robot, tecnología de control, una unidad de control del plasma (PCU/Plasma Control Unit), toberas de plasma, cables y materiales consumibles, todo lo que se requiere para el pretratamiento. El sistema de plasma dispone de dos toberas de plasma separadas. Un robot o, en dos variantes más pequeñas, un sistema de ejes XY que coloca el inserto metálico primero bajo una tobera Openair-Plasma®, donde la superficie se limpia de todas las contaminaciones a nivel molecular y de esta manera se restablece su capacidad original para una buena humectabilidad. A continuación, la segunda tobera aplica el recubrimiento funcional.

Conclusión

Con el nuevo proceso de sellado mostrado en este artículo se ha logrado una solución prospectiva para la mejora de compuestos de metal/plástico en la industria de moldeo por inyección. La cooperación de los dos especialistas ofrece a los usuarios un grado particularmente alto de seguridad para cumplir con los requisitos individuales del cliente. Según los fa-

Figura 9. © Plasmatreat. Célula de plasma construida “llave en mano” y completamente automatizada, PTU1212 incluye todo lo que el proceso de plasma requiere y se puede conectar a cualquier máquina de moldeo por inyección disponible comercialmente.

bricantes, el nuevo método también puede asegurar una mayor calidad del producto, pero también un proceso de producción seguro, reproducible y económicamente eficiente, y esto siendo respetuosos con el medio ambiente.

Para más información:

Plasmatreat GmbH, Ibérica
08130 STA. PERPETUA DE MOGODA (Barcelona)
Contacto: Miguel Ángel Cristóbal
Teléfono: +34 93 849 67 93
ma.cristobal@plasmatreat.es
www.plasmatreat.es

AKRO-PLASTIC GmbH
56651 Niederzissen, Alemania
Teléfono: +49 2636 9742-0
www.akro-plastic.com
info@akro-plastic.com

El método Plasma-SealTight® de un vistazo

Innovación y Reducción de Costos

- Solución industrial aplicable globalmente
- Integración directa en la línea de producción de moldeo por inyección (sin rutas externas de transporte)
- Método fiable y reproducible
- Alto potencial de desarrollo (nuevas combinaciones de materiales)
- Pretratamiento localmente selectivo a velocidades muy altas

Mejor Calidad del Componente

- Mejora significativa en la adherencia de la unión
- Protección contra la corrosión del inserto metálico
- Estanqueidad a los medios en la interfase
- Calidad constante del producto a través de alta precisión y reproducibilidad del proceso de composición

Medio Ambiente / Sostenibilidad

- Eliminación completa de disolventes, imprimaciones y ácidos
- Sin emisiones de COV
- Uso mínimo de químicos (precursor)
- Alta eficiencia energética debido al bajo consumo de energía de la instalación de plasma
- Alta eficiencia energética debido a la eliminación de rutas de transporte de los componentes semiacabados
- Alta eficiencia energética debido a la eliminación de procesos de secado de los componentes semiacabados