



É L'ORA DI SOSTITUIRE IL CROMO CHIMICO (2)

IL EST TEMPS DE REMPLACER LE CHROME CHIMIQUE (2)

ANVER

La cromatura galvanica è un'ottima finitura protettiva e d'eccellente aspetto, ma l'operazione produttiva è, purtroppo, molto tossica. Alcuni dei sali metallici utilizzati sono infatti cancerogeni, come è ormai noto: bisogna dunque pensare a tecnologie sostitutive, anche perché sono disponibili alternative. Ma una cosa è dirlo; un'altra cosa è farlo, per le comprensibili resistenze conservatrici di chi opera in questo settore, e perché le alternative sono molto distanti, dal punto di vista concettuale, ai processi tradizionali. Possiamo, convenzionalmente, trovare un punto d'inizio dell'evoluzione delle tecnologie alternative (almeno sotto il profilo dell'industrializzazione dei processi estetici) nel 2001, quando Anver, l'associazione italiana della verniciatura affrontò decisamente il problema delle alternative alla cromatura galvanica (di natura chimica): indagando lo stato dell'arte della cromatura fisica – evoluzione dei sistemi di metallizzazione sottovuoto a base d'alluminio o tungsteno, con

Le chromage galvanique est une excellente finition protectrice présentant un très bon aspect mais l'opération productive est malheureusement très toxique. Certains des sels métalliques utilisés sont en effet cancérigènes, comme cela est désormais bien connu : il importe donc de penser à des technologies de substitution, également car des alternatives sont disponibles. Mais si c'est une chose de le dire, c'est une autre chose de le faire. D'une part en raison des résistances conservatrices bien compréhensibles de quiconque opère dans ce secteur, et d'autre parce que les alternatives sont très éloignées, du point de vue conceptuel, des processus traditionnels. D'une manière conventionnelle, pour trouver le point de départ de l'évolution des technologies alternatives (au moins dans le contexte de l'industrialisation des processus esthétiques), remontons en 2001, alors que l'Anver, l'association italienne de peinture, affrontait de manière déterminée le problème des alternatives à

altri metalli e in ambiente di plasma- e dello sviluppo di rivestimenti vernicianti liquidi e in polvere ad effetto cromo.

In quegli anni, i risultati di mercato sono stati francamente scarsi: è mancato un consenso generalizzato. Poiché si avvicina la data capestro del primo gennaio 2017, quando in molti paesi europei la legge obbligherà ad eliminare tutti i derivati del cromo esavalente, è venuto il momento in cui le aziende che effettuano trattamenti di cromatura chimica, gli specificatori e i progettisti di pezzi cromati, comincino a prepararsi, anche con l'ausilio di chi ha esperienze nel campo dei trattamenti alternativi, per esempio di chi vernicia. I processi di cromatura fisica a mezzo sputtering, sviluppati e industrializzati dalla Kolzer, sono, in campo decorativo, una validissima alternativa ai processi di cromatura chimica.

Si prenda in visione, per esempio, il reportage che abbiamo effettuato (e pubblicato nel numero 562/2015) sui processi di cromatura fisica industrializzati presso la Imper (Garbagnate Milanese, Milano, Italia).

Di seguito, torniamo a focalizzare l'attenzione sulla tecnologia.

CROMATURA FISICA : UN'ALTERNATIVA ALLA GALVANICA SONO I RIVESTIMENTI UV + PVD

Antonio D'Esposito
Kolzer

CROMATURA GALVANICA

Semplificando, i processi di cromatura galvanica utilizzati industrialmente sono di due tipi:

- a spessore
- decorativa.

Nel primo caso è necessario depositare spessori maggiori di 25 μm , chimicamente, su substrati metallici. Le applicazioni sono eseguite, ad esempio, su cilindri idraulici, fasce elastiche, utensili e componenti meccanici speciali.

CROMATURA FISICA

Per la cromatura decorativa, invece, i substrati sono molto diversi tra di loro: metalli ferrosi e non ferrosi, polimeri termoindurenti o termoplastici, vetro, legno. Il film metallico depositato ha uno spessore variante da 0,25 a 1 μm .

Le applicazioni includono componentistica auto, elettrodomestici, *packaging* per cosmetica, componenti per calzature e accessori moda, giocattoli e molte altre applicazioni, con finalità estetiche.

CICLO DI TRATTAMENTO E DI FINITURA TRADIZIONALE

Possiamo semplificare un processo tipo di cromatura chimica secondo quanto riportiamo di seguito.

Dopo lucidatura e spazzolatura delle superfici metalliche e la loro pulizia, i pezzi vengono immersi in acidi.

l'électrolyse (de nature chimique) : en étudiant l'état de la technique de l'électrolyse physique – évolution des systèmes de métallisation à base d'aluminium ou de tungstène, avec d'autres métaux et sous atmosphère plasma – et du développement des revêtements liquides et en poudre à effet chromé.

À cette époque, les résultats de marché étaient franchement rares : il manquait un consensus généralisé. Étant donné que janvier 2017 approche à grands pas, date à laquelle la loi obligera de nombreux pays européens à éliminer tous les dérivés de chrome hexavalent, le moment est venu pour les entreprises effectuant des traitements par électrolyse, les prescripteurs et les concepteurs de pièces chromées, de commencer à se préparer, également avec l'aide de personnes expérimentées dans le domaine des traitements alternatifs, par exemple des entreprises qui peignent.

Les processus d'électrolyse physique par sputtering, conçus et industrialisés par Kolzer, sont, dans le domaine décoratif, une alternative extrêmement intéressante au processus d'électrolyse chimique.

Considérons par exemple le reportage que nous avons effectué (et publié dans le numéro 562/2015) sur les processus de chromage physique, industrialisés auprès de l'entreprise Imper (Garbagnate Milanese, Milan, Italie). Ci-dessous, notre attention se portera à nouveau sur cette technologie.

CHROMAGE PHYSIQUE : UNE ALTERNATIVE À LA GALVANIQUE SONT LES REVÊTEMENTS UV + PVD

Antonio D'Esposito
Kolzer

CHROMAGE GALVANIQUE

Pour faire simple, les processus de chromage galvanique utilisés dans l'industrie sont de deux types :

- à épaisseur
- décoratif.

Dans le premier cas, il est nécessaire de déposer des épaisseurs supérieures à 25 μm , chimiquement, sur des supports métalliques. Les applications s'effectuent par exemple sur des cylindres hydrauliques, des segments de piston, des outils et des composants mécaniques spéciaux.

CHROMAGE PHYSIQUE

En ce qui concerne le chromage décoratif, en revanche, les supports sont très variés : métaux ferreux et non ferreux, polymères thermodurcissables ou thermoplastiques, verre, bois.

Le film métallique déposé présente une épaisseur qui varie de 0,25 à 1 μm .

Les applications comprennent composants automobiles, électroménagers, emballages cosmétiques, composants pour chaussures et accessoires de mode, jouets et bien d'autres applications, à finalité esthétique.

Successivamente il ciclo inizia con:

- deposizione di rame
- ripetizione dei passaggi precedenti
- deposizione di nichel
- risciacquo
- ripetizione dei passaggi precedenti
- deposizione di cromo
- risciacquo.

Il totale tempo ciclo di tutte queste operazioni è di 2 ore.

Oltre ai tempi significativi per completare il ciclo di cromatura chimica, l'operazione presenta grandi rischi per l'ambiente, è estremamente pericolosa per la salute dei lavoratori (non solo per il cromo; anche i sali di nichel sono fonti di rischio), e presenta vari aspetti problematici, tipici della tecnologia:

- è fortemente regolamentata (cioè è costosa)
- richiede uno stretto e continuo controllo dei parametri di processo, per ottenere costanza qualitativa
- riduce le proprietà meccaniche di certi materiali
- comporta una certa rigidità di progettazione dei pezzi da cromare.

NUOVE APPLICAZIONI E SVILUPPO DEI POLIMERI NELLA CROMATURA FISICA

Esistono nuovi processi, capaci di sostituire le finiture metalliche precedentemente ottenute, utilizzando sempre metalli, incluso il cromo metallo, oppure un'estesissima gamma di altri metalli e leghe (acciaio inox, per esempio). Sono processi molto flessibili, possono cioè essere utilizzati su supporti metallici e plastici di nuovo impiego o formulazione.

Per inciso, le prestazioni dei polimeri sono in costante miglioramento, e ciò permette un aumento dei campi applicativi dei materiali plastici, che possono essere rivestiti con cromo o altri metalli, senza particolari vincoli relativamente alla loro natura chimica e alla forma dei pezzi da cromare.

Le innovative finiture metalliche che Kolzer ha sviluppato sono ottenute, per via fisica e non più chimica, con i processi denominati PVD (acronimo di *physical vapor deposition*), depositando direttamente il metallo sul supporto: non è necessario utilizzare metalli intermedi problematici come il nichel, per esempio, e, soprattutto non si usano i metalli nei loro derivati chimici, come il cromo esavalente.

CYCLE TRADITIONNEL DE TRAITEMENT ET DE FINITION

Il est possible de simplifier un processus type d'électrolyse comme reporté ci-dessous.

Après le ponçage et le brossage des surfaces métalliques et leur nettoyage, les pièces sont immergées dans de l'acide. Ensuite, le cycle commence par :

- dépôt de cuivre
- répétition des passages précédents
- dépôt de nickel
- rinçage
- répétition des passages précédents
- dépôt de chrome
- rinçage.

Le cycle total pour toutes ces opérations dure 2 heures.

Outre les durées considérables pour achever le cycle de chromage chimique, l'opération présente de grands risques pour l'environnement, elle est extrêmement dangereuse pour la santé des opérateurs (non seulement en raison du chrome, mais aussi des sels de nickel sources de risques), et elle présente différents aspects problématiques typiques de la technologie :

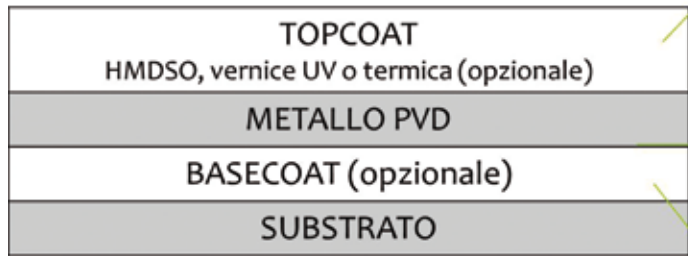
- elle est fortement réglementée (donc coûteuse)
- elle requiert un contrôle strict et continu des paramètres de processus afin d'obtenir une qualité constante
- elle réduit les propriétés mécaniques de certains matériaux
- elle comporte une certaine rigidité de conception des pièces devant être chromées.

NOUVELLES APPLICATIONS ET DÉVELOPPEMENT DES POLYMÈRES DANS LE CHROMAGE PHYSIQUE

De nouveaux processus existent, capables de remplacer les finitions métalliques précédemment obtenues, en continuant à utiliser des métaux, y compris le chrome métallique, ou bien une gamme très variée d'autres métaux et alliages (l'acier inox par exemple). Il s'agit de processus très flexibles, ils peuvent donc être utilisés sur des supports métalliques et plastiques de nouvel usage ou formulation.

Incidentement, les prestations des polymères sont en constante amélioration, ce qui permet donc une augmentation des champs d'application des matériaux plastiques qui peuvent être revêtus avec du chrome ou d'autres métaux, sans restrictions particulières relatives à leur nature chimique et à la forme des pièces à chromer.

Les innovantes finitions métalliques développées par Kolzer sont obtenues de manière physique et non plus chimique, avec les processus appelés PVD (acronyme de *physical vapor deposition*), par dépôt direct du métal sur le support : il n'est plus nécessaire d'utiliser des métaux intermédiaires problématiques comme nickel, par exemple et, surtout, les métaux ne sont plus utilisés dans leurs dérivés chimiques, comme le chrome hexavalent.



Fornisce protezione allo strato di metallo e ne accresce le prestazioni
Protège la couche de métal et accroît ses performances

Qualsiasi metallo o lega:
Acciaio Inox, Cromo, Titanio, Rame, Ottone, Argento...
Tout métal ou alliage: acier inox, chrome, titane, cuivre, laiton, argent...

Sigilla il substrato, livella, migliora l'adesione e fornisce brillantezza
Scelle le support, nivelle améliore l'adhérence et fournit la brillance finale

1 – Schema del processo PVD decorativo.

Le schéma de processus PVD décoratif.

IL PROCESSO PVD DECORATIVO

Il processo di PVD consiste di tre fasi principali, successivamente applicate al supporto (fig. 1):

- pulizia delle superfici (quando necessario)
- applicazione di un fondo (opzionale), che sigilla il substrato, livella, migliora l'adesione e fornisce la brillantezza finale
- deposito del metallo a bassa pressione atmosferica (in ambiente di vuoto, ottenuto con impianti orizzontali, verticali o progettati su misura, figg. 2 e 3), sublimato mediante plasma (generato elettricamente, effettua, sul target di metallo, un bombardamento elettronico che ne provoca la sublimazione a bassa temperatura). Questo fenomeno, noto anche con il termine inglese *sputtering* - la sublimazione degli atomi di metallo del target metallico eccitato dal plasma - si verifica indipendentemente dalla natura del metallo: come già accennato, sulle superfici dei pezzi può essere depositato qualsiasi metallo o lega: acciaio inox, titanio, rame, ottone, argento e così via
- applicazione (quando necessario) di un trasparente di finitura: la vernice fornisce protezione allo strato di metallo depositato e ne accresce le prestazioni.

LE PROCESSUS PVD DÉCORATIF

Le processus de PVD consiste en trois phases principales, appliquées successivement sur le support (fig. 1) :

- nettoyage des surfaces (si nécessaire)
- application d'un primaire (optionnel) qui scelle le support, nivelle, améliore l'adhérence et fournit la brillance finale
- dépôt du métal à basse pression atmosphérique (sous vide, obtenu avec des installations horizontales, verticales ou conçues sur mesure, fig. 2 et 3), sublimé par plasma (généré électriquement, il effectue sur la cible de métal un bombardement électronique qui provoque sa sublimation à basse température). Ce phénomène, également connu sous le terme anglais *sputtering* - la sublimation des atomes de métal de la cible métallique excitée par plasma - se vérifie indépendamment de la nature du métal : comme mentionné, sur les surfaces des pièces, il est possible de déposer tout type de métal ou alliage : acier inox, titane, cuivre, laiton, argent et ainsi de suite
- application (si nécessaire) d'un transparent de finition : la peinture protège la couche de métal déposée et accroît ses performances.



2 e 3 - Macchine per processi di sputtering prodotte da Kolzer.
 Installations pour le sputtering produit par Kolzer.

LE OPERAZIONI

In dettaglio, le operazioni di un ciclo tipico già largamente industrializzato sono le seguenti:

- applicazione della base UV (fig. 4), a mezzo di robot o reciprocatori (fig. 5)
- flash off a temperatura ambiente o a mezzo di riscaldamento
- polimerizzazione UV
- applicazione del metallo per sputtering (a mezzo di plasma in camera sottovuoto, fig. 6)
- applicazione di una finitura trasparente protettiva (opzionale)
- flash off a temperatura ambiente o a mezzo di riscaldamento
- polimerizzazione UV o in aria calda, a seconda della natura del trasparente.

LES OPÉRATIONS

En détail, les opérations d'un cycle typique déjà largement industrialisé sont les suivantes :

- application de la base UV (fig. 4), au moyen de robots ou de réciprocaturs (fig. 5)
- flash off à température ambiante ou par réchauffement
- polymérisation UV
- application du métal par sputtering (par plasma en chambre sous vide, fig. 6)
- application d'une finition transparente protectrice (en option)
- flash off à température ambiante ou par réchauffement
- polymérisation UV ou en air chaud, en fonction de la nature du transparent.



4 - Applicazione base UV.

Application de la base UV.

5 - L'applicazione della base si effettua preferibilmente con sistemi automatici o robotizzati.

Application de la base avec des robots ou de systèmes automatisés.

6 - Una macchina per sputtering. Lavora sottovuoto.

Une installation pour le sputtering. Elle travaille sous-vide.



APPLICAZIONI PVD

I settori interessati alle applicazioni di PVD sono diversi (fig. 7), per esempio:

- automobilistico (componentistica per interni e carrozzeria)
- elettrodomestico
- accessori
- arredamento
- moda
- decorazione.

APPLICATIONS PVD

Les secteurs intéressés par les applications de PVD sont variés (fig. 7), par exemple :

- automobile (composants intérieurs et carrosserie)
- électroménager
- accessoires
- ameublement
- mode
- décoratif.



7 - Esempi d'applicazione dei sistemi sputtering.

Exemples d'application de la technique sputtering.

VANTAGGI DEL PVD

I vantaggi dei depositi di cromo con queste tecniche di natura fisica - deposito metallico in fase di vapore, PVD o sputtering- rispetto alla cromatura galvanica (chimica) possono così essere sintetizzati:

- basso impatto ambientale
- deposizione uniforme del metallo a bassi spessori
- bassa temperatura del processo, applicabile anche a supporti termosensibili
- ripetibilità del processo, non ci sono bagni chimici (e relative variazioni)
- spessori facilmente regolabili in funzione dei tempi di processo (semitrasparente o copertura totale)
- si applica cromo metallico "zerovalente"

AVANTAGES DU PVD

Les avantages des dépôts de chrome avec ces techniques de nature physique - dépôt métallique en phase de vapeur, PVD ou sputtering - par rapport au chromage galvanique (chimique) peuvent être résumés comme suit :

- faible impact environnemental
- dépôt uniforme du métal à faibles épaisseurs
- basse température du processus, application également possible sur des supports termosensibles
- répétitivité processus, absence de bains chimiques (et corollaires)
- épaisseurs facilement réglables en fonction des durées de processus (semi transparent ou couverture totale)
- application de chrome métallique « zérovalent »

- non si produce alcun sottoprodotto tossico
- si riducono i passaggi e i tempi-ciclo
- si riducono gli spazi produttivi occupati a parità di produzione
- minima necessità di *outsourcing* (smaltimenti, prodotti chimici pericolosi, controlli agli scarichi, e così via).

VANTAGGI DELLA VERNICIATURA UV+PVD

L'uso, per i processi di applicazione del fondo (miglioramento dell'adesione anche su supporti "difficili") e finitura (migliora le resistenze all'esterno), della tecnologia UV genera ulteriori vantaggi:

- sono ad alto residuo solido
- i tempi-ciclo sono molto rapidi, è sufficiente un impianto di piccole dimensioni per ottenere buone capacità produttive
- consumi energetici ridotti
- alte prestazioni meccaniche, chimiche, anticorrosive, estetiche.

In definitiva, i processi di primerizzazione UV e successivo deposito di cromo (o di altri metalli) offre molti vantaggi:

- buon controllo della qualità, maggiore flessibilità di progettazione dei pezzi e possibilità di gestire interessanti capacità funzionali aggiuntive (trasparenza agli RF, schermatura EMI)
- ampia gamma di finiture colorate dei substrati
- aumento della sicurezza (no schegge, no bordi taglienti)
- economicamente, sono inferiori sia gli investimenti richiesti per impianti e attrezzature, sia i costi di processo
- ottime prestazioni in fatto di resistenza alla corrosione, agli attacchi meccanici e chimici.

CONCLUSIONI

Come si può facilmente constatare, la combinazione UV+PVD è più sicura e rispettosa dell'ambiente, rispetto ai processi galvanici.

Ed inoltre:

- UV+PVD richiedono meno passaggi nel ciclo di finitura
- UV+PVD sono in grado di soddisfare i più duri requisiti delle OEM nell'industria automotive
- UV+PVD consentono agli industrial designer di avere maggiore flessibilità di progettazione dei pezzi
- richiedono investimenti più contenuti e costano meno della cromatura galvanica.

- aucune production de sous-produits toxiques
- réduction des passages et des durées des cycles
- réduction des espaces productifs occupés par rapport à la production
- nécessité réduite d'*outsourcing* (rejets, produits chimiques dangereux, contrôle des rejets, et ainsi de suite).

AVANTAGES DE LA PEINTURE UV+ PVD

L'utilisation, pour les processus d'application du primaire (amélioration de l'adhérence sur les supports « difficiles ») et de la finition (amélioration des résistances aux conditions extérieures), de la technologie UV génère d'autres avantages :

- résidu solide élevé
- les cycles sont très rapides, une installation de petite taille suffit pour obtenir de bonnes capacités de production
- consommations énergétiques réduites
- hautes prestations mécaniques, chimiques, anticorrosives, esthétiques

En définitive, les processus de primairisation UV et le dépôt successif de chrome (ou d'autres métaux) offre de nombreux avantages :

- un bon contrôle de la qualité, une plus grande flexibilité de conception des pièces et la possibilité de gérer d'intéressantes capacités fonctionnelles additionnelles (transparence aux RF, masquage EMI)
- une large gamme de finition colorée des supports
- augmentation de la sécurité (pas d'éclats, pas d'arêtes coupantes)
- d'un point de vue économique, les investissements demandés par installation et les équipements et les coûts de processus sont inférieurs
- excellente performance en termes de résistance à la corrosion, aux attaques mécaniques et chimiques.

CONCLUSIONS

Comme on peut facilement le constater, la combinaison UV+PVD est plus sûre et respectueuse de l'environnement que les processus galvaniques.

De plus :

- UV+PVD nécessitent moins de passages dans le cycle de finition
- UV+PVD sont en mesure de satisfaire les exigences les plus strictes des OEM dans l'industrie automobile
- UV+PVD permettent aux dessinateurs industriels une plus grande flexibilité de conception des pièces
- les investissements requis sont limités et coûtent moins que le chromage galvanique.