

Cromo (III) - Una vera alternativa al cromo (VI)?

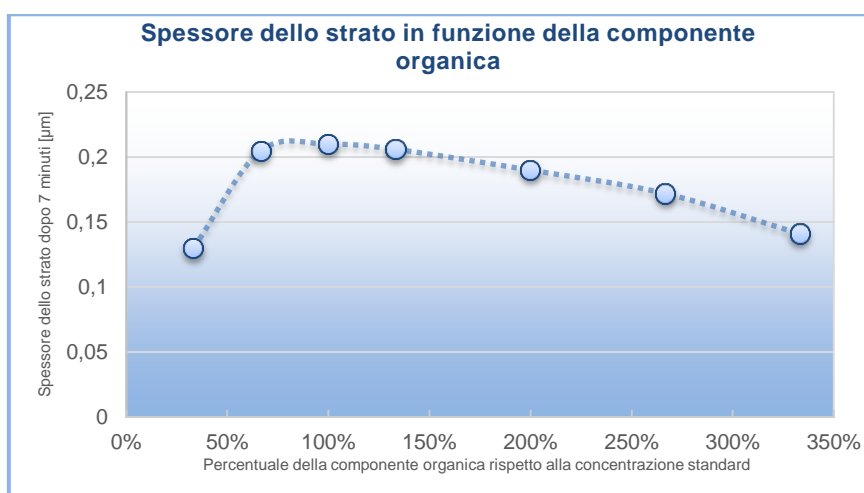
È certamente noto che i composti di cromo esavalente sono da anni sotto osservazione e che nell'aprile 2013 sono stati inclusi nell'allegato XIV dell'elenco delle sostanze soggette ad autorizzazione. Un procedimento d'esame circa l'ulteriore uso o un divieto del cromo esavalente dopo il 2017 è attualmente in corso, con esito incerto, presso l'Agenzia europea per le sostanze chimiche (ECHA).

Il risultato finora ottenuto è che negli ultimi anni ci si è di nuovo occupati intensamente dell'elettrodeposizione del cromo basata sul cromo trivalente. Per la cromatura trivalente vengono impiegati prevalentemente due sistemi a base di cloruro oppure di solfato, i quali però si differenziano notevolmente per i loro parametri operativi.

La possibilità di elettrodeposizione da composti del cromo trivalente è nota già da oltre 150 anni. I dettagli circa il funzionamento di tale processo di elettrodeposizione sono tuttavia oggetto di controversie. Un processo bifase, in base al quale il Cr(II) verrebbe dapprima ridotto in cromo bivalente e poi in cromo metallico, sembra essere la soluzione più probabile. In tal caso si devono superare diverse sfide prima di poter ottenere rivestimenti di cromo di alta qualità sui pezzo da lavorare.

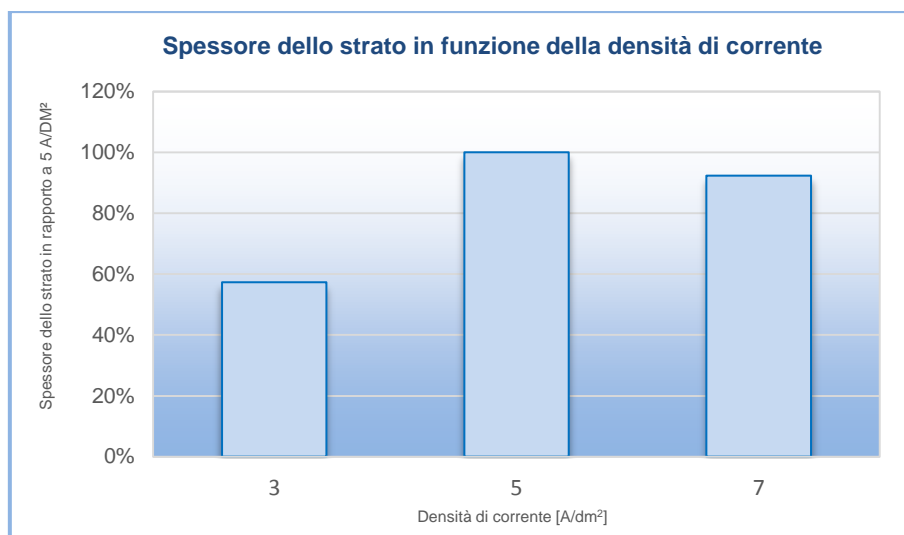
Dapprima è necessario stabilizzare con idonei additivi gli ioni di Cr(III) al fine di garantire l'ulteriore riduzione del cromo nonostante la loro brevissima durata. Inoltre, si deve garantire che l'aumento del pH, dovuto alla forte riduzione dell'idrogeno, venga tamponato nel modo più efficace possibile dal catodo al fine di impedire precipitazioni di Cr(OH)₃. Infine è necessario utilizzare idonei anodi per il bagno di Cr(III), in modo da prevenire un'ossidazione in cromo esavalente. Il Cr(VI) interferisce con il processo di deposizione e non dovrebbe essere presente nell'elettrolita già per motivi correlati al rispetto dell'ambiente e alla protezione della salute.

Per un elettrolita a base di solfato, come ad esempio il nostro processo SAPHIR 2000, è necessaria una componente organica per supportare il processo di riduzione a due stadi. Il seguente diagramma dell'influsso della componente organica sulla formazione dello strato mostra in modo ben evidente che il massimo spessore dello strato viene ottenuto con un valore del 100%, ossia corrispondente alla concentrazione standard della parte organica.



...

- 2 -



Il sistema SAPHIR 2000 richiede l'impiego dei cosiddetti anodi MMO (**Mix-Metall-Oxid**). Tali anodi sono sostanzialmente elettrodi composti in modo tale da presentare un determinato potenziale di ossidazione necessario per prevenire l'ossidazione anodica del cromo(III) in cromo(VI). La matrice degli elettrodi è costituita usualmente da metalli di titanio espanso che presentano differenti coefficienti superficiali e che possono essere prodotti individualmente per ogni impianto e applicazione. Un importante parametro è costituito dalle sollecitazioni causate dalla corrente applicata e dall'alimentazione dell'elettrodo, poiché una densità di corrente anodica eccessivamente elevata riduce la durata degli elettrodi. L'alimentazione di corrente deve inoltre essere dimensionata in modo tale che il richiesto calo di tensione non sia troppo elevato, poiché la conduttività degli elettroliti di cromo trivalente contenenti solfato è significativamente inferiore a quella dei sistemi esavalenti.

Il tenore di cromo(III) può variare da procedura a procedura. Tenori eccessivi di cromo(III) pregiudicano notevolmente l'elettrodeposizione. SAPHIR 2000 lavora con un tenore di cromo relativamente basso ed è privo di agenti complessanti e pertanto non comporta problemi di trattamento delle acque reflue.

La densità di corrente catodica del processo è di 5 A/dm ed è ideale per l'elettrolita. Questa densità di corrente relativamente bassa garantisce da un lato un rivestimento completo ed omogeneo anche di componenti di forma e dall'altro la massima crescita dello strato grazie all'elettrolita alimentato con 5 A/dm², come illustrato nel diagramma seguente.

La contaminazione dell'elettrolita di cromo(III) attraverso metalli estranei può pregiudicare il processo di elettrodeposizione. Per questo motivo, le resine a scambio ionico da noi impiegate per l'eliminazione dei metalli estranei costituiscono uno scambiatore cationico debolmente acido e macroporoso. Queste resine a scambio cationico sono presenti in forma di sodio e devono essere convertite nella forma H⁺ mediante un trattamento in acido solforico diluito. Le resine lavorano in funzione del valore di pH e l'assorbimento di cationi bivalenti viene notevolmente ridotto in caso di un pH troppo basso. Tali parametri devono pertanto essere monitorati durante l'impiego dell'elettrolita di cromo trivalente. L'adsorbimento dei metalli da parte delle resine è soggetto a determinate regole e l'affinità di assorbimento decresce nel seguente ordine: rame (II) > piombo (II) > nichel > zinco > ferro (II).

...



In futuro la cromatura trivalente andrà affermandosi sempre di più nel settore del trattamento delle superfici anche qualora la procedura di autorizzazione del cromo esavalente dovesse terminare con esito positivo per gli utilizzatori. Il suo impiego per l'industria automobilistica e l'industria sanitaria, che considerano gli strati di cromo come rivestimenti tecnici, viene attualmente giudicato con scetticismo. In questi campi sono necessari ulteriori test, prove interlaboratorio e molto altro ancora per poter continuare a definire e migliorare, ove necessario, i vari requisiti richiesti per gli strati di cromo. I processi a base di cromo trivalente continueranno a crescere in importanza e saranno infine considerati come indispensabili.

Contact:
KIESOW DR. BRINKMANN GmbH & Co. KG, Detmold/Germany,
Gerd Schöngen
Phone +49 5231 7604-0,
gerd.schoengen@kiesow.org
www.kiesow.org