

Scheda n. 9

Elettrocolorazione



Scheda n. 9

Elettrocolorazione

Col termine “Elettrocolorazione” (o colorazione elettrolitica) viene comunemente indicato un procedimento di colorazione dell’alluminio anodizzato che ha avuto una enorme diffusione negli ultimi 25 anni in Italia ed in Europa. Il trattamento consiste nel sottoporre il materiale ad una opportuna corrente elettrica alternata in una vasca contenente una soluzione di sali metallici ed additivi chimici. Sotto l’effetto della corrente le particelle metalliche si vanno a depositare sul fondo del poro dell’ossido di alluminio. Si realizza una colorazione altamente resistente alle varie prove di collaudo e a tutte le condizioni di impiego sperimentate ormai da diversi lustratori. Il tipo di colore dipende dal metallo impiegato. La tonalità (chiaro, scuro, nero) dipende dalla durata del trattamento. Sono state sperimentate in laboratorio numerosissime formulazioni in grado di fornire una gamma molto ampia di colori, ma i colori più diffusi sono quelli della gamma dei bronzi (champagne, bronzo chiaro, medio, scuro, fino al nero). Questi colori vengono realizzati con soluzioni a base di sali di cobalto, nichel, stagno. I bagni di elettrocolorazione a base di nichel sono stati i primi ad apparire sul mercato, assieme a quelli a base di cobalto. Successivamente però sono stati soppiantati (soprattutto in Italia) dagli elettrocoloratori a base di sali di stagno.

La gamma dei colori rossi è ottenibile con soluzioni contenenti sali di rame. Colorazioni oro si ottengono operando in soluzioni acide di potassio permanganato.

Dagli inizi degli anni '90 sono disponibili sul mercato anche le cosiddette colorazioni per interferenza, ottenute con un passaggio elettrolitico intermedio fra l’anodizzazione propriamente detta e la successiva elettrocolorazione, preferibilmente a sali di stagno. Tali colorazioni: grigio, blu, verde giallo, arancio e viola, sono molto interessanti ma non hanno avuto dal mercato un adeguato apprezzamento. Per questa ragione limiteremo la nostra descrizione alla elettrocolorazione a sali di stagno.

Vediamone gli elementi essenziali:

Tipi di lega di alluminio

Le normali leghe per ossidazione anodica ad uso architettonico, quali le 6xxx, le 1xxx e le 5xxx danno tonalità di colore tra loro comparabili ed abbinabili che sono funzione solo della durata del trattamento, anche se è consigliabile predisporre, se possibile, cariche fra loro omogenee (es: solo fermavetro, lamiera, ecc...).

Spessore dell’ossido

Uno dei grandi vantaggi della elettrocolorazione è costituito dal fatto che la tonalità del colore è meno influenzata dallo spessore di ossido, come invece accade nelle colorazioni per adsorbimento. Ciò è spiegabile col fatto che l’elettrocolorazione parte dal fondo del poro dell’ossido e quindi non è influenzata dalla profondità dello stesso, purché sia sufficiente a contenere la quantità di metallo che si deve depositare. Anche i colori più scuri, compreso il nero, sono ottenibili con uno spessore minimo di ossido anodico intorno ai 10 micron (mentre per il nero organico occorrono almeno 20 micron di ossido). Eventuali differenze di spessore in diverse zone della “bagnata” non provocano diversità di colore se queste sono dell’ordine di qualche micron.

La vasca

E' di ferro rivestita interamente in materiale antiacido (PVC). Sulle pareti laterali vengono posti gli elettrodi che possono essere di vari materiali: grafite, metallo uguale a quello in soluzione, acciaio inox. Anche la forma può essere diversa: a tondi, a strisce lisce o sagomate. Per quanto riguarda la superficie degli elettrodi, è sufficiente che questa raggiunga il 75% di quella delle pareti laterali della vasca. Per aumentare la produttività del trattamento si è diffusa l'adozione di un contro-elettrodo centrale alla vasca, che permette di caricare una quantità maggiore di materiale. In questo modo è possibile caricare il profili anche su 4 file (due per ogni serie di pendini, sulle due parti dell'H porta pezzi.) La carica è così ripartita nelle due semi-celle in cui è divisa la vasca di elettrocolore

Apparecchiatura elettrica

Viene solitamente impiegato un trasformatore di corrente da 20 volt e amperaggio di circa il 60% di quello della vasca di anodizzazione. La elettrocolorazione si effettua con una tensione di 16-18 volt e una densità di corrente, a regime, di 0,3-0,5 Ampere/dm².

L'andamento della corrente assume un valore crescente e massimo entro il primo minuto di trattamento, per poi scendere e stabilizzarsi al valore di regime.

I trasformatori tradizionali per elettrocolore hanno una salita programmata della tensione e vari temporizzatori per prefissare la durata del trattamento. Apparecchiature elettriche apparse recentemente sul mercato adottano programmi tensione - corrente più sofisticati (variazione dell'ampiezza dell'onda, uso di corrente continua + alternata).

Tali macchine, pur nella maggiore complessità dell'impostazione di programmi di lavoro, permettono di colorare una maggiore quantità di materiale, anche affacciato, senza problemi di schermature e con buoni risultati come uniformità di colore. Con le macchine moderne, il programma di colorazione si compone di due fasi distinte, eseguite in sequenze, costituite da una fase in corrente continua (di circa 1-2 minuti inclusa la rampa con una tensione di 14÷18 volt) ed una di corrente alternata (o variamente modulata in frequenza con una porzione positiva ed una negativa. La parte negativa di questa fase è quella responsabile della deposizione dello stagno all'interno dei pori dell'ossido e, quindi della conseguente colorazione.

Agganciatura

Il materiale va saldamente ancorato ai sostegni porta-pezzi. Se dopo l'ossidazione il contatto si sposta su un punto ossidato (non conduttore), nella fase di elettrocolorazione quel pezzo rischia di rimanere di colore più chiaro o addirittura di non colorarsi affatto. Nella elettrocolorazione non possono venire utilizzati sostegni o ganci in titanio. Questo metallo infatti, non ossidandosi, fa da ladro di corrente durante la colorazione provocando aloni più chiari in prossimità dei punti di contatto con l'alluminio.

Composizione chimica del bagno

Il bagno di elettrocolorazione allo stagno è generalmente costituito da una soluzione di solfato stannoso (SnSO₄) in acido solforico e altri additivi.

La concentrazione in solfato di stagno va dai 14 ai 18 g/l. La concentrazione in acido solforico può variare dai 15 ai 25 g/l.

Gli additivi hanno diverse funzioni:

- stabilizzare il bagno mantenendo lo stagno bivalente e regolarne la deposizione all'interno

dell'ossido

- complessare l'alluminio disciolto presente in soluzione, rendere inerti gli altri metalli (Fe, Ca, Mg) provenienti dall'acqua impiegata per l'allestimento del bagno e per i reintegri della soluzione.
- Nelle formulazioni più moderne sono previsti anche agenti bagnanti e coadiuvanti della flocculazione per facilitare la filtrazione di possibili torbidità causate dalla precipitazione di idrossidi complessi di stagno e di altri ioni

I prodotti chimici impiegati per i suddetti scopi sono numerosi e di varia natura anche se attualmente si preferiscono prodotti esenti da fenoli o aril-derivati che solitamente sono tossici ed inquinanti. Ogni produttore ha una sua formulazione proprietaria, ma gli additivi presenti sul mercato hanno funzioni e costi simili. Il nostro consiglio è di scegliere tra quelli che evitano l'intorbidimento dal bagno (solitamente perché includono coadiuvanti per la flocculazione della torbidità facilitandone la filtrazione). Una soluzione ben mantenuta non richiede ricambio.

La scelta degli additivi può influenzare la tonalità del colore. Migliora, però, la sua penetrazione anche in parti geometricamente complesse e la durata del bagno intesa come costanza di risultati tra una correzione e l'altra in seguito ai controlli chimici. L'analisi del bagno consiste nel determinare il contenuto in stagno solfato ed acido solforico libero. Per la determinazione degli additivi occorrono apparecchiature sofisticate disponibili solamente presso laboratori d'analisi specializzati. Un problema che presentano tutti i bagni di elettrocolorazione a base di sali di stagno è la tendenza ad intorbidirsi per la formazione di idrossidi complessi che in modo più o meno rapido porta alla formazione di sali di Sn (IV) insolubili. A tale scopo è assolutamente controindicato sottoporre il bagno ad agitazione con aria, che favorirebbe l'ossidazione dello stagno (II) e la precipitazione di composti di Sn (IV).

E' consigliabile mantenere una costante filtrazione del bagno con una idonea pompa filtro antiacida onde eliminarne i composti insolubili in sospensione o giacenti allo stato fangoso sul fondo della vasca. Una eccessiva torbidità del bagno può influenzare sulla uniformità e sulla penetrazione del colore.

Stabilità della soluzione

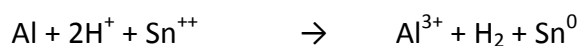
Se la soluzione è mantenuta limpida per filtrazione, può essere usata per anni senza particolari problemi.

Occorre fare molta attenzione agli inquinamenti soprattutto se l'impianto è situato in zone di mare. I cloruri sono tra i peggiori inquinanti della soluzione di elettrocolore in quanto "catalizzano" la precipitazione dello stagno ed il sodio che ostacola la colorazione. L'inquinamento da cloruri è irreversibile e porta alla eliminazione della soluzione.

Se si è in vicinanza del mare occorre che la soluzione di elettrocolore sia preparata con acqua demineralizzata e che anche il lavaggio precedente sia fatto ed alimentato con acqua demineralizzata.

Esiste un modo semplice ed intuitivo per vedere se la vasca è inquinata da cloruri.

Mettere una porzione di bagno in un bicchiere ed immergervi un pezzo di alluminio grezzo sgrassato con alcool. In presenza di cloruri, nell'arco di qualche ora, il pezzo si ricoprirà di stagno metallico per la seguente reazione evidenziata anche dallo sviluppo di idrogeno gas.



Con valori di cloruri superiori a 150 ppm la stabilità e funzionalità della vasca sono compromesse. In zone marine, legata alla presenza dei cloruri, c'è anche quella dello ione sodio. Lo ione Na^+ è piccolo e

mobile per cui sotto corrente durante la fase negativa diventa antagonista allo ione Sn^{++} ostacolando l'entrata e la precipitazione nel fondo dei pori. La conseguenza è una colorazione difficoltosa e con scarsa penetrazione in zone mascherate.

Altri inquinanti pericolosi per la stabilità sono i nitrati, che oltre i 100 ppm alterano la colorazione probabilmente perché attaccano le superfici. Tale inquinamento può essere solo conseguente a errore umano.

Tempi di colorazione

La tonalità del colore (chiaro, medio, scuro, nero) dipende essenzialmente dalla durata del trattamento. Diamo dei tempi orientativi:

champagne:	45	sec
bronzo chiaro:	1	min
bronzo medio:	3	min
bronzo scuro:	4-6	min
nero:	8-12	min

Nota: Gli alimentatori in grado di fornire forme di corrente complesse in cui può prevalere la porzione di corrente negativa, sono in grado di regolare opportunamente la velocità di colorazione.

I tempi di colorazione dipendono entro certi limiti dalla quantità di materiale immerso nella vasca, a parità di tutte le altre condizioni. Per fare un esempio estremo, se noi mettiamo a colorare una sola barra di alluminio otterremo il colore nero in 5 minuti.

Se mettiamo a colorare una carica di 30 barre otterremo il colore nero in 15 minuti.

E' quindi consigliabile predisporre delle "bagnate" di superficie (e amperaggio) equivalenti per non dovere intervenire sui tempi di colorazione. Nel caso che il colore ottenuto risulti troppo chiaro si può inscurire con un ulteriore periodo di colorazione. Se il colore è leggermente troppo scuro si può schiarire lasciando il materiale qualche tempo (da 30 secondi a 1 minuto) nel bagno, senza sottoporlo a corrente elettrica.

Temperatura

Il bagno di elettrocolorazione funziona bene per temperature dai 15 ai 25 °C. E' tuttavia consigliabile lavorare nell'intorno dei 20°C perché grosse escursioni termiche provocano variazioni nella conducibilità della soluzione e quindi nei tempi di colorazione.

Essendo la corrente utilizzata estremamente bassa, l'effetto termico è generalmente irrilevante e la temperatura non varia apprezzabilmente nel corso della lavorazione.

Se nel periodo invernale la temperatura del bagno scende al di sotto dei 12-15 °C è necessario provvedere a portarla a valori ottimali con un opportuno riscaldamento. Una volta raggiunta la temperatura di esercizio, la soluzione, lavorando, mantiene questa temperatura pressoché costante nel tempo.

Controllo del colore

Con gli alimentatori di corrente moderni gestiti da PLC, la colorazione e la riproducibilità del colore è molto semplice se vengono tenuti sotto controllo i parametri chimici (concentrazioni) e fisici

(temperatura e tensione) e se si cerca di preparare cariche omogenee per tipo di profilo e dimensione o si predispongono 2 o 3 programmi diversi per la stessa tonalità in funzione della dimensione della carica stessa. Il metodo migliore per identificare un colore è quello di definirlo mediante una forcella di massimo e minimo entro la quale il colore deve stare.

Si consiglia di cambiare spesso il pezzo di profilo / lamiera con cui si controlla il colore perché con l'uso la tonalità può alterarsi. Esistono sul mercato strumenti anche di semplice uso ed affidabilità, soprattutto se il parametro da controllare è la intensità del colore intesa come chiaro - scuro e non la tonalità. Molto più complessa è la determinazione della tonalità come nel caso dei colori per interferenza. I limiti della diffusione di tali strumenti sono il costo e la loro delicatezza se usati massivamente a bordo vasca.

Controlli chimici

Determinazione dello stagno solfato

Reagenti

- Acido cloridrico (HCl) concentrato (37%) puro per analisi
- Soluzione di iodio 0,1 N
- Salda d'amido come indicatore

Procedimento

Mettere circa 100 ml di acqua distillata in un bicchiere da 400 ml. Aggiungere con una pipetta tarata 10 ml di soluzione del bagno, 5 ml di HCl concentrato e 2 ml di salda d'amido. Titolare con la soluzione di iodio 0,1N finché la soluzione non diventa di colore blu-nero. Indicare con A i ml usati.

Calcoli

$$A \times 1,0739 = g / l \text{ di stagno solfato (oso)}$$

Il valore consigliato va da 14 a 18 g/l, mantenuto in un intervallo ristretto con aggiunte giornaliere una volta definito il valore ottimale per il tipo di impianto e produzione..

Determinazione dell'acido solforico

Versare 50 ml di acqua distillata in un beker da 400 ml. Aggiungere, con una pipetta tarata, 50 ml di soluzione del bagno. Immergere nella soluzione l'elettrodo del pH-metro precedentemente tarato con una soluzione tampone a pH=3 o pH=4.

Titolare, sotto agitazione, con sodio idrato (NaOH 1N) finché il pH raggiunge il valore uguale a 2,1. Indicare con A i ml di NaOH usati.

Calcoli

$$A \times 0,98 = g / l \text{ di acido solforico}$$

Il valore consigliato è di 15-25 g/litro, mantenuto in un intervallo ristretto con aggiunte giornaliere una volta definito il valore ottimale per il tipo di impianto e produzione.

Determinazione dell'additivo.

Sebbene ogni fornitore abbia una propria formulazione, è possibile indicare un metodo d'analisi che permetta di apprezzare la quantità di additivo presente.

Metodo 1

Il presente metodo consente la determinazione di additivi a base di composti chimici che contengano, variamente sostituiti, anelli benzenici, ma non può essere applicato per determinare composti inorganici (acido solfamminico) o acidi organici (ad es. acido tartarico, acido citrico, ecc..).

Ovviamente per un corretto calcolo della concentrazione conviene effettuare una titolazione "in bianco" dell'additivo utilizzato al fine di ottenere il fattore di moltiplicazione più preciso per il prodotto usato.

Reagenti

- acido cloridrico concentrato (37%)
- iodio, soluzione 0,1N
- potassio bromuro
- potassio bromato, soluzione 0,1N
- potassio ioduro
- sodio tiosolfato, soluzione 0.1N
- salda d'amido, come indicatore

Procedimento

In un bicchiere da 300 ml mettere circa 100 ml di acqua distillata, 20 ml di acido cloridrico al 37%, 10 ml della soluzione da analizzare, 2 spatolate (3 g) di potassio bromuro e 40 ml di soluzione di potassio bromato. La soluzione acquista una colorazione gialla (se così non fosse, aumentare la quantità di potassio bromato). Lasciare al buio per circa 10 min.

Aggiungere una spatolata (1,5 g) di potassio ioduro e 1 ml di salda d'amido. Titolare con la soluzione di sodio tiosolfato 0,1N (di cui deve essere stato fatto di recente il fattore, perché poco stabile) fino a scomparsa della colorazione bluastra.

Ricordando, dalla titolazione precedente, che A corrispondeva ai ml di soluzione di iodio 0,1N usati nella determinazione dello stagno solfato, indichiamo con B i ml di soluzione di tiosolfato usati.

Calcoli

$$(40 - B - A) \times FM = \text{g/l di additivo}$$

Dove il fattore moltiplicativo FM è ricavato analizzando una soluzione a concentrazione nota in stagno acido ed additivo col metodo sopra indicato. Il calcolo è il seguente:

$$FM = (\text{g/l di additivo pesati}) / (40 - B' - A')$$

dove:

A' = ml di soluzione di iodio 0,1N usati nella determinazione dello stagno solfato, e

B' = ml di soluzione di tiosolfato usati nella titolazione dell'additivo nella soluzione a titolo noto

Metodo 2

Prelevare 1 ml di soluzione del bagno in esame e portarlo a 100 ml con acqua distillata in pallone tarato. Facendo uso di uno spettrofotometro UV, effettuare una scansione da 320 a 210 nm in modo da determinare eventuali massimi di assorbimento, prendendo nota della corretta lunghezza d'onda degli stessi.

Preparare una soluzione madre con le quantità di acido solforico e stagno solfato solitamente presenti nella soluzione di elettrocolore e, variando opportunamente l'additivo (ad es. 5-10-15-20-30-40 g/l), preparare le soluzioni standard mediante le quali sarà fatta la curva di taratura per l'additivo in esame effettuando le letture dell'assorbanza ad una lunghezza d'onda nell'intorno dei massimi di assorbimento sopra evidenziato. Qualora la scansione precedente avesse messo in evidenza più massimi, conviene effettuare le letture anche nelle vicinanze degli altri massimi.

Ponendo in grafico, per ogni singola lunghezza d'onda e alla stessa diluizione, sulla soluzione del bagno di elettrocolore e portando il valore di assorbanza letto sulla curva di taratura prima ottenuta, si ottiene la concentrazione dell'additivo in esame, indicare con B la concentrazione in g/l così determinata.

Frequenza dei controlli

Tutti i giorni lavorativi.