

# Chrome-like effects without chromium

## Effetto Cromo in assenza di Cromo



Frank J. Maile



A. C. Martins

Dr. Frank J. Maile, Schlenk Metallic Pigments GmbH - Germany André Cabral Martins, True Color Pigmentos e Corantes Ltda. - Brazil

### INTRODUCTION

Application fields for metallic pigments cover market segments such as automotive finishes, coil and can coatings, as well as powder coatings. Over the last few years, trends towards chrome-mirror effects have increased. Simulating the appearance of “pure metal” with coatings containing metallic pigments is still common, but is concentrated on the “chrome side”.

In order to achieve the desired effect, the most commonly used pigments today are VMPs (vacuum metallized pigments). They allow for outstanding optical effects, replacing environmentally harmful chromium-containing technologies.

### Chromium, what is it used for?

Chromium is a naturally occurring element found in rocks, animals, plants, soil, and in volcanic dust and gases. It was discovered in 1797 by Vaquelin (refer to table 1). Chromium is present in the environment in several different forms. The most common forms are chromium(0) (please refer to Figure 1), trivalent (or chromium(III)), and hexavalent (or chromium(VI)).

Chromium(III) occurs naturally in the environment and is an essential nutrient required by the human body to promote the action of insulin in body tissues so that sugar, protein, and fat can be used by the body. Chromium(VI) and chromium(0) are generally produced by industrial processes.

No known taste or odor is associated with chromium compounds. The metal chromium, which comes in the chromium(0) form, is a steel-gray solid with a high melting point. It is used mainly to make steel and other alloys. The naturally occurring mineral chromite in the chromium(III) form is used as brick lining for high-temperature industrial furnaces, for making metals and alloys (mixtures of metals), and chemical compounds.

Chromium compounds, mostly in chromium(III) or chromium(VI) forms, produced by the chemical industry are used for chrome plating, the manufacture of dyes and pigments, leather tanning, and wood preserving.

Smaller amounts are used in drilling mud, rust and corrosion inhibitors, textiles, and toner for copying machines<sup>[1]</sup>.

### INTRODUZIONE

*I pigmenti metallici possono essere utilizzati in svariati campi applicativi quali l'automotive, il coil e can coatings e le vernici in polvere. Nel corso degli ultimi anni si è affermato un trend per la ricerca di effetti chiamati “Specchio” o “Cromo”. Per simulare l'effetto del metallo puro con un prodotto verniciante contenente pigmenti metallici, si è tenuto come riferimento il Cromo. Per cercare di arrivare a questo tipo di effetto i pigmenti oggi più comunemente usati sono quelli a base di metallo ottenuto per evaporazione sotto vuoto (Vacuum Metallized Pigments). Questi prodotti permettono di ottenere eccezionali effetti ottici sostituendo processi produttivi nocivi per l'ambiente come quelli a base di Cromo.*

### Utilizzi del Cromo

*Il Cromo è un elemento naturale presente, in diverse forme, nelle rocce, negli animali, nelle piante, nel terreno e in gas e ceneri vulcaniche. È stato scoperto nel 1797 da Vaquelin (rif. Tab 1). Le forme più comuni sono il Cromo (0), il Cromo trivalente (III) e il Cromo esavalente (VI).*

*Il Cromo (III) esiste in natura ed è un elemento essenziale per il corpo umano perché promuove l'azione dell'insulina nel processo di metabolizzazione di zuccheri, proteine e grassi. Il Cromo (0) e il Cromo (VI) sono generalmente derivanti da processi industriali.*

*Nessun odore o sapore conosciuto è associato al Cromo. Il Cromo metallico (quello in forma 0) è un solido grigio scuro con alto punto di fusione. È comunemente utilizzato nella produzione degli acciai e delle leghe metalliche. Il minerale naturale, la Cromite, nel quale il Cromo è presente nella forma (III), è utilizzato per rivestire l'interno di fornaci industriali, per produrre leghe metalliche e prodotti chimici.*

*I composti del Cromo, nei quali l'elemento compare principalmente nelle forme (III) e (VI), sono prodotti dall'industria chimica e vengono utilizzati nell'industria galvanica, nella produzione di coloranti e pigmenti, nella concia del cuoio e come preservanti del legno. Piccoli quantitativi sono utilizzati nelle attività di perforazione, come antiruggine ed inibitori di corrosione, nell'industria tessile e nei toner per fotocopiatrici<sup>[1]</sup>.*

Tab. 1  
Chromium  
History after<sup>[2]</sup>  
Storia del  
cromo<sup>[2]</sup>

Metal Metallo	Year of discovery, Discoverer Anno di scoperta, scopritore	Beginning of industrial use Anno di utilizzo in ambito industriale	Main uses today Principali usi oggi
Chromium Cromo	1797, Vaquelin	1850s	Steel, alloys, electroplating, earlier pigments Acciaio, leghe, galvanica, pigmenti

### Il Cromo e la sua tossicità

Gli effetti sulla salute derivanti dall'esposizione al Cromo (III) e (VI) sono ben noti in letteratura. In generale, il Cromo (VI) è più tossico del Cromo (III).

Il Cromo nella sua forma metallica (0) è meno comune e raro in natura. Non si sa molto su come questa forma possa agire sulla salute ma si ritiene che non ponga seri rischi al riguardo. Alcuni esempi di processi industriali che prevedono l'utilizzo del Cromo sono l'elettrodeposizione o cromatura galvanica, dove di solito si usa il Cromo (VI) e la produzione di pigmenti utilizzati nei prodotti vernicianti che contengono Cromo nelle forme (III) e (VI) [1].

La classica cromatura galvanica, se applicata su parti in materiale plastico, necessita dell'utilizzo di elettroliti a base di Cromo (VI) in un processo che consta di due passaggi. Prima del vero e proprio processo di cromatura, la plastica deve subire un pre-trattamento ossidativo a base di Cromo (VI). La precipitazione dei 0,5 micron di strato finale di Cromo è effettuata utilizzando degli elettroliti a base di acido cromico. Per questo passaggio esistono anche delle alternative a base di Cromo (III) mentre non esistono possibili alternative industriali al Cromo (VI) per il pre-trattamento ossidativo della superficie di partenza. Va in questa sede menzionato che, nel frattempo, anche il Cromo (III) ha fatto la sua comparsa nell'allegato XIV del REACH [3].

### Pigmenti metallici e Cromo

I pigmenti ad effetto speciale a base di metalli vengono prodotti da battitura di granuli metallici. Mulini a sfere, in macinazione a secco o in fase umida, sono generalmente usati per produrre flakes metalliche. Durante questi processi di macinazione, lubrificanti sono aggiunti per prevenire possibili fusioni e per ottenere gli effetti leafing o no leafing desiderati. I pigmenti a base di alluminio sono prodotti comunemente in forma lamellare (Cornflake) o lenticolare (Silver dollar) a seconda della qualità e della morfologia dei materiali di partenza e dei processi di macinazione [4].

Nell'ambiente alcalino delle vernici a base acqua, questo tipo di pigmenti tendono ad ossidare producendo idrogeno. Questa reazione porta ad una diminuzione dell'effetto riflettente e ad un corrispondente ingrigimento delle finiture. Per questa ragione, processi di cromatura vengono utilizzati per proteggere pigmenti metallici a base alluminio. Sfortunatamente, come risultato di questa tecnologia, i pigmenti a base alluminio alla fine risultano contenere Cromo. Sebbene questo processo porti a concentrazioni non misurabili di Cromo (VI), la presenza di questo metallo pesante non è un vantaggio dal punto di vista ambientale. Questo ha spinto le aziende produttrici di pigmenti metallici a sviluppare la tecnologia di passivazione a base  $\text{SiO}_2$  [5].

Per l'ottenimento di effetti Cromo in normali cicli di verniciatura, allumini "silverdollar" a spessore ridotto possono dare risultati interessanti. Tuttavia, lo scattering (diffusione) della luce derivante dalla morfologia di questo tipo di pigmenti, ne limita l'utilizzo. Speciali Pigmenti metallici, chiamati PVD (Physical Vapor Deposition) o VMP (Vacuum Metallized Pigments), sono preferiti per l'ottenimento di superfici simili all'effetto della cromatura.

Questi pigmenti sono prodotti tramite un processo di evaporazione sotto vuoto dell'alluminio su un "nastro" polimerico. A seguito del rilascio dal "nastro" del film metallico ottenuto per evaporazione, sottilissime flakes di alluminio sono così ottenute. Foto al microscopio elettronico delle particelle ottenute sono visibili in Figura 2 [5].

Quando queste particelle sono inglobate in un sistema verniciante a base acqua



Fig. 1 - Chromium(0)

Source: B. Wylezich / Fotolia.com

### Chromium and toxicity

The health effects resulting from exposure to chromium(III) and chromium(VI) are fairly well described in the literature. In general, chromium(VI) is more toxic than chromium(III). The metal, chromium(0), is less common and does not occur naturally. We do not know much about how it affects health, but it is not currently believed to pose a serious health risk.

Examples of the use of chromium in creating optical effects are so-called polished chromium plating (chromium(VI)) and the manufacture of chromium-based pigments (chromium(III) and chromium(VI)) for subsequent use in paints [1]. In contrast to classic electroplating, plastic-electroplating makes use of chromium(VI)-based electrolytes in two process steps. Before the chrome-plating step, the plastic needs to undergo an oxidative etching process using chromium(VI). The precipitation of the 0.5 micrometer thick, final chrome layer is carried out using a chromic-acid based electrolyte. For the final chrome-layer, alternatives based on chromium(III)-derivatives exist for several applications, but for etching no industrial relevant alternative is available so far. It shall be mentioned in this context that chromium(III) in the meantime is listed in annex XIV of the European Chemicals Regulation (REACH) [3].

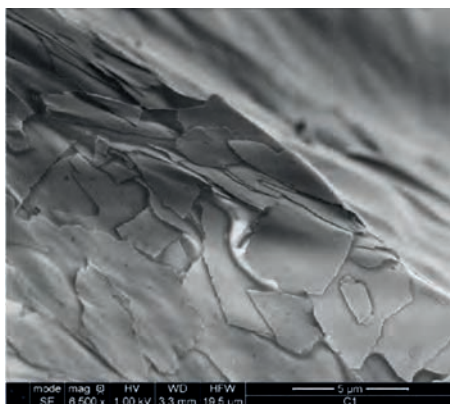
### Metal effect pigments and Chromium

Metal effect pigments are produced by treating metal granules with stamping machines. Ball mills using dry milling or wet milling are generally used to produce metal flakes. During the ball milling process, a lubricant is added to prevent cold fusion and to achieve the desired leafing or non-leafing properties. Standard aluminum pigments are produced as "cornflake" and "silverdollar" types depending on the quality and shape of the starting granules and on the milling conditions [4].

In the alkaline environment of water-based paints, these widely used aluminum effect pigments tend to oxidize and produce hydrogen. This reaction leads to a loss of the mirror-like finish and to graying. For this reason, corrosion-protected aluminum effect pigments were produced using the chromating process. Unfortunately, as a result, the pigments contain chromium compounds. Although they contain no measurable levels of the toxic chromium(VI), the presence of a heavy metal is not advantageous from an ecological standpoint. This has led to the subsequent development of  $\text{SiO}_2$ -coated aluminum effect pigments [5].

For the realization of chromium effects via paint applications, thin "silverdollar" types play a certain role. But, due to scattering occurring from particle edges of these grades, special types of metal effect pigments called PVD (physical vapor deposition) or VMP (vacuum metallized) pigments are being used preferably in order to achieve a better chromium-like effect. These types are produced by a vacuum process whereby the aluminum is deposited on a web. After releasing the deposited aluminum from the web, very thin flakes are obtained. Electron micrographs of the VMP aluminum pigments are shown in Figure 2 [5]. When incorporated in either solvent- or waterborne coating systems, they exhibit improved mirror-like effects (please refer to chapter Paint films with vacuum-metallized pigments, below).





**Fig. 2**  
Electron-microscopic image (SEM) of a vacuum-metalized pigment, VMP (Decomet®), magnified by 6500 and the typical application of this pigment in the "plastic coatings" segment.)  
*Immagine al microscopio a scansione elettronica (SEM) di un vacuum-metalized pigment, VMP (Decomet®), ingrandita 6500 volte e una tipica applicazione del prodotto in una tipica applicazione in "plastic coatings" segment*  
Source: Schlenk Metallic Pigments GmbH

## THE USE OF CHROMIUM FOR THE CREATION/MANUFACTURE OF HIGH-GLOSS SURFACES

### High-gloss chromium plating

Decorative high-gloss chromium plating involves the deposition of a layer of chromium of approximately 0.2 to 0.5  $\mu\text{m}$  thickness. The thinness of such films means that the gloss of the chrome-plated object is the result not only of the layer of chromium itself, but also of the substrate, which is most frequently nickel. If the nickel substrate is matt, then the object will remain matt, even if it has received a thin layer of chrome-plating. In some cases, such matt surfaces are desirable and are considered to be of a high quality (satin finish). A high-gloss chromium film needs to be manufactured within a particular temperature and current-density window, otherwise the resulting film will be matt and gray rather than glossy [6].

In the past, a typical example of high-gloss chrome-plating in the automotive industry was its use on bumpers and tuning parts. Until the end of the 1920s, they were extras that had to be ordered separately. Early bumpers were made of a simple piece of round steel that was mostly painted in the body color or nickel-plated. The ends of the bumper were often capped with a nickel-plated cover. Later, these "actual" bumpers became ever flatter pieces of steel ("blades") that were increasingly nickel- or chrome-plated. The first mass-produced car with chromium instead of nickel embellishments was the Buick from 1926. The use of chromium reached its peak in the 1970s (see Figure 3) [7].



**Fig. 3**  
Examples of chromium bumpers on cars from the 1970s  
*Esempi di paraurti cromati montati su auto degli anni '70*  
Source: Heather M Hood / Shutterstock.com

o solvente, denotano un interessante effetto speculare ad alta riflettanza (per favore, fare riferimento al paragrafo "Film vernicianti a base di pigmenti ottenuti per evaporazione sottovuoto" presentato in seguito).

## L'UTILIZZO DEL CROMO PER LA CREAZIONE/PRODUZIONE DI SUPERFICI AD ALTO GLOSS

### Elettrodeposizione o cromatura galvanica

La cromatura galvanica implica la deposizione di uno spessore di circa 0.2 - 0.5  $\mu\text{m}$  di Cromo. La sottigliezza del film metallico così applicato sul substrato genera un effetto di gloss risultante dalla combinazione dello spessore del cromo stesso e dallo strato di preparazione del substrato, che di solito viene da un processo di nichelatura. Se la nichelatura genera un effetto opaco, l'oggetto finale rimarrà opaco anche dopo cromatura. In alcuni casi questo effetto satinato è considerato comunque di pregio. Per ottenere una superficie cromata estremamente riflettente, il processo elettrochimico di produzione deve essere condotto in particolari condizioni di temperatura e densità di corrente [6].

In passato, un tipico esempio di cromatura galvanica ad alta riflessione è riscontrabile nella produzione dei paraurti dell'industria automobilistica. Fino alla fine del 1920, i paraurti erano prodotti e ordinabili separatamente. I primi esemplari erano costruiti con lastre di acciaio, arrotondate e, verniciati del colore dell'auto o nichelati. Più tardi, queste lastre metalliche arrotondate, furono sottoposte ad un processo di nichelatura e seguente cromatura galvanica. La prima produzione industriale di paraurti cromati, in alternativa a quelli solamente abbelliti con la nichelatura, risale al 1926, quando questa proposta fu adottata dalla Buick. Il picco dell'utilizzo della cromatura nella decorazione dei paraurti si ebbe negli anni '70 (Figura 3) [7].

I bagni galvanici utilizzati nella cromatura galvanica vengono associati a problemi di natura ambientale. L'alta cancerogenicità del Cromo (VI) determina la necessità di adottare processi di lavorazione che evitino la formazione di aerosol contenenti Cromo. La ricerca di elettroliti a base di Cromo (III) non tossico è in corso. Ad oggi, queste sostanze non sono ritenute utilizzabili per i comuni cicli produttivi e/o vengono limitate per processi speciali. Sono costituite da soluzioni di sali d'ammonio contenenti forti agenti complessanti. Anodi insolubili a base di grafite sono usati in questi cicli. Processi di questo tipo sono stati introdotti recentemente in Gran Bretagna. Necessità di impianti ad energia elettrica ridotta e minore aggressività degli elettroliti a base di Cromo (III) sono i vantaggi applicativi. Il colore finale del film depositato, dovuto alla presenza di varie impurità metalliche nei prodotti di partenza, è però differente da quello ottenibile con il Cr (VI).

Recenti sviluppi nel car design hanno cominciato a rimandare l'effetto delle cromature metalliche nei paraurti. Questo è dovuto in parte all'integrazione dei

paraurti nel design complessivo dell'auto e al trend di avere tutta la carrozzeria decorata di un unico effetto.

## ALTERNATIVE AL CROMO

### Argentatura Galvanica

Una delle alternative alla cromatura galvanica è l'argentatura.

Con questo termine si intendono tutti i processi industriali di deposizione di Argento su un oggetto solido. Il processo di argentatura del vetro è conosciuto come "silvering" [9].

L'argentatura è un processo significativo principalmente per materiali non elastici, altrimenti lo spessore di argento ottenuto ha tendenza a rompersi con conseguente delaminazione dell'intero film di ricopertura. Leghe a base di Ni/Cu/Zn (conosciute anche come "New Silver" o "Nichel Silver") o l'ottone, metalli come il rame, lo zinco, il piombo, il ferro, l'acciaio e il nichel si prestano di buon grado al trattamento di argentatura. Anche materiali non metallici, come il vetro e la plastica possono essere argentati. L'Argento denota ottime proprietà riflettenti ed è il motivo per cui è utilizzato nella produzione degli specchi di materiali riflettenti. L'applicazione finale del manufatto determina lo spessore dell'Argento da depositare.

The galvanizing baths used in the high-gloss chrome-plating process are associated with environmental problems. The highly carcinogenic nature of chromium(VI) means that the chromium must be syphoned off the baths in order to suppress the formation of chromium aerosols. This can be done with a foam carpet consisting of tensides. Research is underway to create chromium electrolytes using non-toxic chromium(III). To date however, these chromium electrolytes are not deemed suitable for production under normal conditions or are limited to special processes. They consist mainly of ammonium salt solutions and contain strong complexing agents. Insoluble anodes (mostly graphite) are also used here. Recently, commercial electro-plating, employing chromium(III) electrolytes has been introduced, particularly in Great Britain. The main area of application is in the sanitary fittings industry, because the chromium(III) electrolyte has less of a tendency to damage the material out of which the object is made and produces a more even coating. Good throwing power means that metal deposition occurs even in areas where the electric current is lower. The color of the film deposited using a chromium(III) electrolyte differs from that obtained using a chromium(VI) electrolyte and is influenced to a large degree by impurities in the form of other metals.

Developments in car design in recent years have displaced the typical chrome-plated bumper. This is due, in part, to its integration into the car body and to the trend towards painting car parts in the body color.



**Fig. 4**  
Examples of the use of integrated add-ons in modern car design as illustrated here in different chromium effects on automobiles  
*Esempio di utilizzo di parti cromate integrate nella carrozzeria*  
Source: True Color Pigmentos e Corantes Ltda., Schlenk Metallic Pigments GmbH

Parti per l'industria elettronica necessitano di pochi microns, Posate per uso alimentare necessitano di circa 120 microns di spessore. Ci sono tre processi industriali principali che implicano la possibilità di depositare Argento e sono: la deposizione sotto vuoto, l'argentatura galvanica e l'argentatura in assenza di passaggio di corrente. In quest'ultimo caso, chiamato "Liquid process", vengono usati bagni caldi contenenti composti di cianuro e argento nitrato o soluzioni di Argento nitrato, idrazina solfato, ammoniaca e sodio idrossido. Per argentare manufatti in materiale non metallico, come specchi o decorazioni natalizie, un pretrattamento con rame della superficie iniziale deve essere previsto. Le plastiche, invece, hanno bisogno di un iniziale rivestimento in rame.

## ALTERNATIVES TO CHROMIUM

### Silver plating

One of the alternatives to chrome-plating is silver-plating. This covers all the technical processes that deposit a layer of silver on a solid object. The silver-plating of glass is referred to as "silvering" [9].

Silver-plating only makes sense for more or less inelastic materials, otherwise the silver bond will partially break up and the coating will tend to delaminate entirely over time. Alloys such as new silver, or nickel silver as it is sometimes known (a Ni/Cu/Zn alloy that looks like silver), and brass and metals like copper, zinc, lead, iron, steel and nickel are suitable for silver-plating, as are non-metallic materials such as glass or plastic. Silver has very good reflective properties, which is why it is used in mirrors and reflectors.

The application area of silver coating determines its required thickness.



Electronic parts often require only a few microns, whereas cutlery can have a coating of up to 120 µm in places.

There are three distinct methods for silver-plating: vapor deposition, galvanic deposition and current-free silver-plating. The latter uses hot, cyanide-containing baths with silver nitrate (the so-called "Liquid Process") or aqueous solutions of silver nitrate, ammonia, hydrazine sulfate and sodium hydroxide. In order to silver-plate non-metallic objects such as mirrors and Christmas baubles, the surface has to undergo a special pretreatment. Plastics need an initial coat of copper.

### Vapor deposition of Aluminum using the PVD process

Aluminum is an attractive metal to use as a vacuum material, because of its ease of fabrication, light-weight, and high thermal conductivity. However, the natural oxide that forms on aluminum and thickens with time is rather porous and can lead to appreciable outgassing. Mill-rolled aluminum has an outgassing rate of approx. 100 times that of mill-rolled stainless steel. Aluminum is not normally used for vacuum-processing systems because it is soft and corrodes easily. Given proper fabrication and handling, aluminum has proven to be a good, high-quality and ultra-high vacuum material when cleaned with care. A dense, thin oxide layer with good outgassing properties can be formed on aluminum surfaces<sup>[9]</sup>.

A current example of an innovative alternative to high-gloss chrome-plating is the chromium-optics process. Here, a primer is initially applied to the surface. Subsequently, the primer is coated with an aluminum layer in a PVD process: this is sealed afterwards with a UV clearcoat<sup>[10]</sup>.

### Paint films with vacuum-metallized pigments (VMPs)

In contrast to the processes mentioned above, paint-application methods offer substantial benefits in terms of flexibility and environmental performance. On the other hand, it is a major challenge to achieve an optically uniform

### Evaporazione dell'Alluminio con il processo PVD

Per la sua facilità di produzione, il basso peso specifico e l'alta conducibilità termica, l'alluminio è un metallo affascinante per essere utilizzato come materiale da evaporare. La naturale formazione di ossidi e il loro aumento di spessore nel tempo, generano uno strato poroso che porta ad un apprezzabile formazione di gas. Allumini ottenuti per processi di macinazione hanno un valore di formazione di gas 100 volte superiori a quelli dell'acciaio inox. Il normale alluminio non è però utilizzato nei processi di evaporazione sottovuoto perché è un materiale soft e si corrode facilmente. L'alluminio di estrema qualità, pulito e sgrassato con cura e manipolato adeguatamente, diventa un ottimo materiale da evaporazione<sup>[9]</sup>.

Un esempio di processo alternativo alla cromatura galvanica è quello chiamato "chromium optics process" dove un primer viene applicato sulle superfici da decorare, uno strato di alluminio viene depositato per evaporazione sottovuoto e il tutto viene poi protetto con un trasparente protettivo<sup>[10]</sup>.

### Film di prodotti vernicianti contenenti pigmenti ottenuti per evaporazione sottovuoto (VMPs)

Rispetto ai metodi sopra citati, l'applicazione di prodotti vernicianti offre benefici sostanziali in termini di produttività e di performances ambientali. D'altro canto, ottenere una superficie uniforme avente l'aspetto della cromatura, utilizzando dei prodotti vernicianti, è una sfida ambiziosa. Fattore determinante è l'applicazione del basecoat contenente il pigmento VMP. Poiché lo spessore delle particelle di VMP corrisponde a qualche decina di nanometri, è necessario assicurarsi, per prima cosa, della perfetta distribuzione del basecoat sul primer, normalmente. Non meno importante, per avere la miglior verosimiglianza con l'effetto delle cromature, è l'orientamento delle particelle di pigmento sull'intera superficie trattata. Questo è il motivo per il quale, per ottenere questi effetti nell'industria automobilistica, sono stati messi a punto cicli speciali di anche otto strati consecutivi<sup>[11]</sup>.

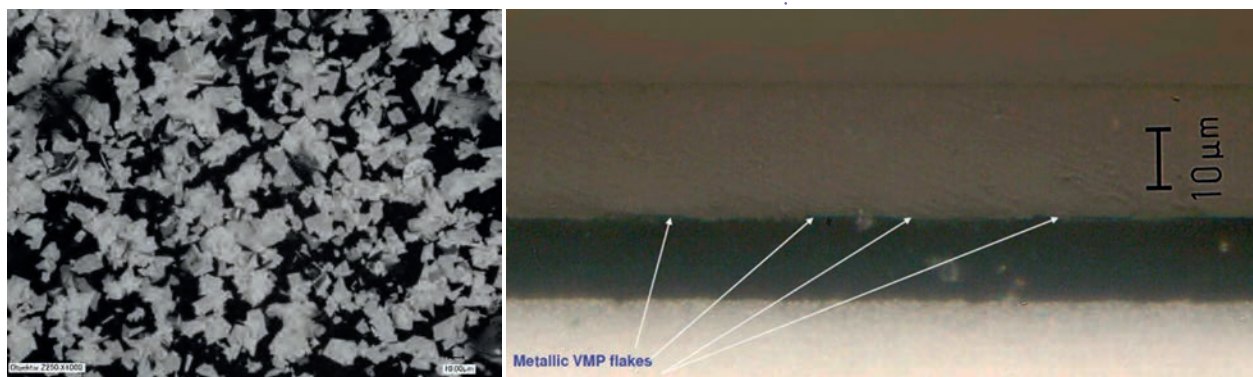


Fig. 5  
Optical microscope shows VMP pigments (middle) and a cross-section of the plastic part (right)  
Foto al microscopio elettronico di un pigmento VMP (centro) e sezione del prodotto verniciato  
Source: Schlenk Metallic Pigments GmbH

surface in the chrome look with paint application methods. The principal factor to be considered is the application of a basecoat containing VMP pigments. Due to the low VMP-particle thickness of just a few tens of nanometers, it is necessary, firstly, to ensure an ideal distribution of the basecoat on the usually dark primer and, secondly, to achieve the correct particle orientation to produce the desired chrome effect with a uniform appearance over the whole surface. This is why paints for the automotive industry, for example, have been developed using a complex process of up to eight consecutive layers<sup>[11]</sup>. Figure 5 shows a typical painted plastic add-on part in a dark chrome effect. The macroscopic image (left) clearly shows the gloss effect, the optical microscope

Nella figura 5, viene mostrato un particolare in materiale plastico verniciato con effetto cromo scuro. A sinistra, al microscopio elettronico, si può notare sullo sfondo il materiale plastico di partenza (nero) e la morfologia caratteristica del Pigmento VMP.

A destra, una foto in sezione dell'intero sistema verniciante applicato. Oltre ai benefici ambientali derivanti dall'utilizzo delle vernici, il vantaggio sostanziale nell'utilizzo di questa tecnologia è la possibilità di creare vari effetti cromo. La possibilità di formulare dei basecoat con l'aggiunta di pigmenti è legata al know how dei vari produttori ed è da riconoscersi, come tale, sotto protezione.

*I pigmenti VMP di più recente introduzione, prodotti sottovuoto molto spinti ed in condizioni di produzione particolari (vedere paragrafo sopra sui PVD), hanno delle proprietà fisiche e ottiche particolari. Per esempio, grazie alla scelta di un substrato appropriato, l'applicazione di un film sottile di un pigmento VMP*

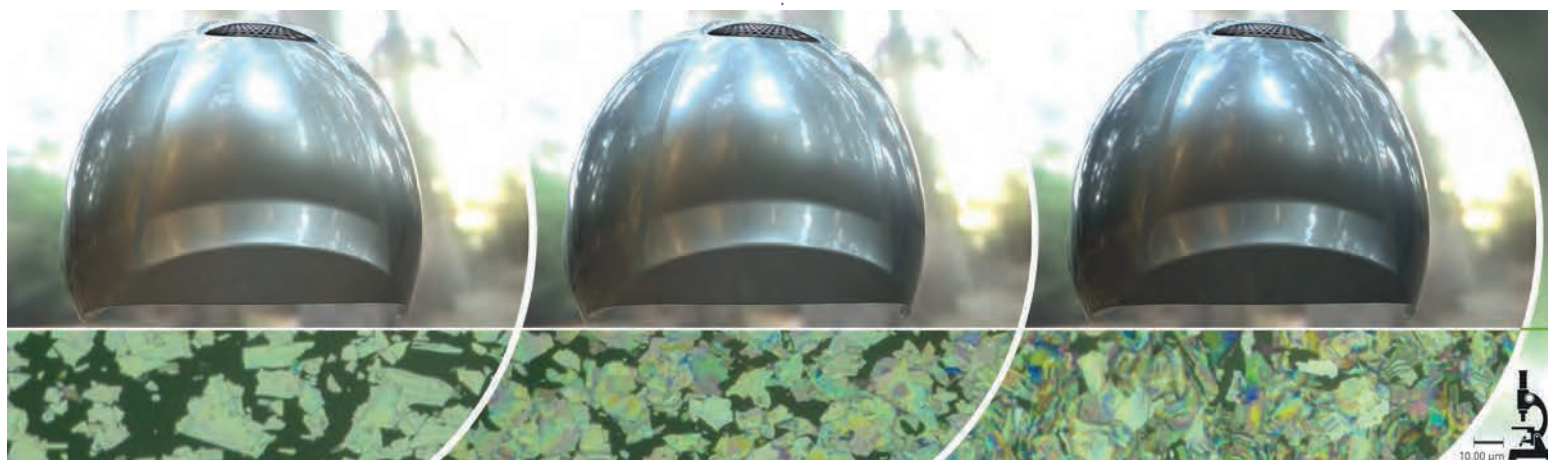
Thickness	thin	standard	thick
Appearance	dark metallic	standard	white

**Fig. 6**  
**A system which illustrates the thickness of the VMP pigment and the optical appearance of a basecoat formulated with the pigment involved**  
*Si può notare la corrispondenza fra lo spessore delle particelle dei pigmenti VMP e il corrispettivo aspetto ottico di un sistema formulato con il corrispettivo pigmento*

Source: Schlenk Metallic Pigments GmbH

shows a dyed black (colored) plastic layer as well as light VMP pigments in a distinctive morphology (middle). The cross-section (right) shows the total paint system. Aside from the environmental benefits of paint, flexibility in the creation of a variety of chrome effects is a substantial, additional advantage. On one side, the basecoats can be formulated using a range of pigments, demonstrating the high degree of know-how of the paint manufacturer – an expertise, which should be considered as know-how and be under copy protection. Furthermore, modern VMP pigments, produced under a high vacuum and manufactured under very specific conditions (see the paragraph above on PVD) give the final pigments very definite optical and physical properties. For example, through the choice of a suitable substrate, the deposition of very thin, more transparent pigments can achieve a very dark chrome effects thanks to these pigmented basecoats.

By changing the pigmentation to “thicker” VMP pigments whose reflectivity becomes “lighter” as the aluminum film thickness increases, it is possible to produce “chrome look” layers which resemble high gloss chrome-plating (see Figure 7).



**Fig. 7**  
**Black plastic helmets painted with a basecoat containing VMP pigments with a chrome-like appearance. The helmets show basecoats containing “thick” to “thin” VMP pigments and their corresponding light microscopy**

*Caschi in materiale plastico nero, verniciati con basecoat contenenti pigmenti ottenuti per evaporazione sotto vuoto(VMP), aventi effetto “cromo”. I VMP usati hanno, da sinistra verso destra, spessori in diminuzione. Riportate sotto, le rispettive foto scattate al microscopio*

Source: Schlenk Metallic Pigments GmbH / Shutterstock.com

*molto trasparente, può portare al raggiungimento di un effetto cromo molto scuro. Cambiando il tipo di pigmento VMP, utilizzandone uno a spessore più alto, l'effetto ottenuto sarà più chiaro. È possibile ottenere “effetti cromo” che somigliano molto alla cromatura galvanica (vedere Figura 7).*

**Applicazione di Film plastici [12]**

*Per completare la rassegna di possibilità esistenti sul mercato, si deve menzionare anche l'utilizzo di film speciali. Oggi esistono, e possono essere considerati a tutti gli effetti dei sostituti della cromatura galvanica, dei film sui quali è stato depositato dell'alluminio che, una volta applicati, conferiscono effetto “cromo o specchio”.*

*Nel settore auto questa applicazione è chiamata “car wrapping”. Film elastici, auto adesivi, vengono applicati sull'intera superficie delle auto. A seconda del produttore, questi film vengono dichiarati stabili per almeno 7 anni. Film ottenuti per processi di stampa sono meno stabili di film nei quali il metallo è inglobato. I film vengono applicati a secco, sulla superficie pulita e sgrassata. Vengono quindi*

**Application of plastic films [12]**

For completeness sake, film applications should also be mentioned. Today, they are also used to achieve mirror or chrome effects and they can, in the broadest sense, can be considered as a chromium substitute as layers of Aluminum are being used to produce the metallic appearance. An example from the automotive sector is so-called “car wrapping”. This entails the large-scale application of self-adhesive, highly elastic plastic films over the entire exterior of the car. Depending on the supplier, the durability of these films is claimed to be around seven years or more. Printed materials have a shorter service life than those in which the material itself is dyed, as the inks used react strongly to UV light and fade. For this reason, large-size prints are laminated either with a suitable liquid laminate or using a film laminate. In car wrapping, film lamination is preferable as the films are more elastic, resilient and offer a greater protection against mechanical damage. The films are applied dry on a thoroughly cleaned surface. The films are warmed with hot air to fit raised or curved areas such as beading and rivets. If a film is incorrectly applied to such areas, it can become detached



**Fig. 8**  
**Chrome effects achieved with car wrapping**  
*Effetto Cromo ottenuto in car wrapping*  
 Source: Dutourdumonde Photography / Shutterstock.com



and tear at a later stage. The length of time needed to apply a film to an entire car depends on the experience of the person applying it, the size of the vehicle and its shape, as well as the complexity of the print. In general, the process takes two days. Compared to painting a vehicle, the application of a film is less expensive and the vehicle can quickly be returned to its original state by simply removing the film. It protects the original paint from UV radiation, small scratches and stone chips. The disadvantage is that only the exterior, but neither the interior nor the inner edges (for example on doors or hoods) can be covered.

### CONCLUSIONS

The processes described above and the methods used to achieve chrome-type effects in a wide range of applications and technologies confirm the high level of market interest in these optical effects in recent years. The currently highly popular “dark chrome effect” can be achieved both in the PVD coating of add-ons and in a paint process with basecoats containing VMPs. However, the use of the former is limited by the size of the substrate to be coated (due to the vaporization chamber). The painting process therefore emerges as the more flexible approach, although the pretreatment of the add-ons poses a challenge when it comes to achieving an ideal paint job and final appearance.

### REFERENCES

- [1] Toxicological profile for chromium, U.S. Department of Health and Human Services, Public Health Service Agency for Toxic Substances and Disease Registry, 2000
- [2] Giant Metallic Deposits - Civilization based on metals, P. Laznika, Springer 2010
- [3] <http://www.k-zeitung.de/kunststoffgalvaniken-sind-offen-fuer-alternativtechnologien/150/1199/77580/>
- [4] F.J. Maile et al., Progress Org. Coat. 54(2005)150–163
- [5] I. Wheeler, Metallic Pigments in Polymers, Rapra, 1999
- [6] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=116905352>
- [7] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=119210202>
- [8] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=116942790>
- [9] D.M. Mattox, Handbook of Physical Vapor Deposition (PVD) Processing, Noyes Publications, 2010
- [10] <http://www.hannoversat1regional.de/meistgeklickt/article/umweltschonender-chromersatz-aus-lueneburg-93060.html>
- [11] F.J. Maile, M. Bartelt, It's time to talk about VMPs, again, The Future of Pigments & Color Summit, Berlin, 2011
- [12] <http://de.wikipedia.org/w/index.php?oldid=117429006>

Special thanks to our colleague Roberto Casagrande for the Italian translation of the article.

*scaldati con aria calda e fatti aderire alle superfici curve e ai particolari in rilievo della carrozzeria. Il processo è delicato e la scorretta esecuzione dello stesso genera imprecisione e danneggiamenti. Il tempo richiesto per l'applicazione del film sull'intera superficie dell'auto dipende dalla specializzazione dell'applicatore e dalla superficie del mezzo e mediamente dura 2 giorni. Rispetto alla verniciatura, il processo è meno costoso e il mezzo può tornare alle condizioni originali per rimozione del film, che nel frattempo ha protetto la verniciatura originale dall'UV, dai graffi e dai danneggiamenti.*

*Lo svantaggio è che il film è di difficile applicazione negli interni e nei bordi.*

### CONCLUSIONI

*I processi descritti nel presente articolo e i metodi per ottenere effetti cromo nella più svariate applicazioni e tecnologie confermano la richiesta proveniente dal mercato sviluppata nei confronti di questo effetto ottico negli ultimi anni. L'attuale popolarità di effetti “dark chrome” può essere soddisfatta con processi che prevedono l'evaporazione diretta o l'applicazione di pigmenti VMP in verniciatura. Le possibilità di utilizzo di tecniche di evaporazione sono legate alle dimensioni delle parti da trattare rispetto alle camere di evaporazione. I processi di verniciatura si presentano come alternativa possibile, tenendo in considerazione la necessità di pretrattare le superfici adeguatamente in modo da poter ottenere l'effetto finale ideale.*

### CURRICULUM VITAE

**Dr. Frank J. Maile** is director BU Coatings & Plastics at Schlenk Metallic Pigments GmbH in Roth, Germany and responsible for the global coatings & plastics business. After graduating in chemistry from the university of Stuttgart, Germany he worked at the research center for pigments and paints in Stuttgart (FPL e.V.) for his doctorate. Afterwards he joined the pigments division of Merck KGaA where he held several positions and joined Schlenk Metallic Pigments GmbH in 2011. Dr. Maile is Assistant Professor for Product Development & Design at Pforzheim University, Germany since 2010 and has published more than 30 papers. He frequently presents at international coatings and color science conferences.

**Il Dr. Frank J. Maile** il Direttore della BU Coatings & Plastics della Schlenk Metallic Pigments GmbH di Roth, Germania e responsabile global per i business coatings & plastics. Dopo essersi laureato in chimica presso l'Università di Stoccarda, Germania, per il suo dottorato ha lavorato presso il Centro di Ricerca per i Pigmenti e le Vernici di Stoccarda (FPL e.V.). È poi passato alla divisione pigmenti della Merck KGaA dove ha occupato varie posizioni per poi raggiungere nel 2011 la Schlenk Metallic Pigments GmbH. Il Dr. Maile, dal 2010, è professore assistente per il corso di Product Development & Design alla Pforzheim University, Germania e può annoverare più di 30 pubblicazioni. Partecipa e presenza a varie conferenze internazionali del settore coatings and color science.

**André Cabral Martins** is General Manager of True Color Pigmentos e Corantes Ltda. in Brasil, a distributor of organic and metallic pigments. Mr. Martins graduated as a technician in chemistry from Benjamin Constant Technical Chemical School with a specialisation in colors in 1992, as well as in Accounting Sciences from the University of São Paulo in 2002. He worked in several positions for among others AkzoNobel and PPG. Mr. Martins is teaching Colorimetry at Benjamin Constant Technical Chemical School and participated as a speaker at several technical congresses in South America.

**André Cabral Martins** è General Manager di True Color Pigmentos e Corantes Ltda. in Brasile, distributore di pigmenti metallici e organici/inorganici. Mr. Martins si è diplomato in chimica presso il Benjamin Constant Technical Chemical School con specializzazione in colors nel 1992 e in Accounting Sciences all'Università di San Paolo nel 2002. Ha lavorato presso AkzoNobel e PPG, occupando varie posizioni. Mr. Martins insegna Colorimetria al Benjamin Constant Technical Chemical School e partecipa come speaker a vari congressi in Sud America.