Korozní odolnost kovových povlaků na plastových dílech automobilů

Kateřina Kreislová, Zdeněk Barták, Libor Turek, Markéta Paráková

SVÚOM s.r.o., www.svuom.cz

1. Úvod

Automobily jsou konstruovány tak, aby byly odolné vůči nepříznivým vlivům prostředí – povětrnostním, mechanickým a chemickým, které jej mohou poškodit během provozu. Největším poškozením vlivem těchto faktorů je korozní napadení kovových materiálů a povlaků. Ochrana proti korozi je zajišťována různými metodami od použití základních konstrukčních materiálů s vysokou korozní odolností po aplikaci povrchových úprav. Povrchové úpravy se používají pro dosažení určitých vlastností, které základní kovový materiál nemá, a jsou používány především z důvodů dekorativních, pro zlepšení mechanických vlastností (tvrdost, odolnost k oděru, atd.) a z důvodů protikorozní ochrany. Povrchové úpravy umožňují kombinovat dobré mechanické vlastnosti korozně málo odolných materiálů s vynikající odolností relativně tenkých ochranných povlaků.

Pokovováním plastů se kombinují výhody plastů s výhodami kovů (elektrická vodivost, lesk, tvrdost), dochází tak ke změně jak dekorativních tak funkčních vlastností. Rozhodující pro pokovení je schopnost plastu vytvořit základ pro kovovou vrstvu. Vhodnými plasty pro adhezivní uchycení kovu jsou např. ABS, PP nebo PVC. Největším odběratelem pokovených plastových dílů je automobilový průmysl. Pokovení plastů je technologie, kterou využívají konstruktéři a návrháři již řadu let pro mnoho dekorativních prvků automobilů jak pro interiér, tak i pro exteriér automobilů (Obrázek 1) [1].

Obrázek 1 – Příklady použití pokovených plastů

Vlastní pokovování může probíhat cestou chemického, galvanického nebo fyzikálního (PVD-technologie) nanášení. Pro elektrolyticky vyloučené povlaky platí specifikace uvedená v normě ČSN ISO 4525 *Kovové povlaky - Elektrolyticky vyloučené povlaky nikl-chrom na plastech*. Ke stanovení požadované ochrany v souvislosti se stupněm přísnosti podmínek, kterým má být výrobek vystaven, je nutné určit stupeň provozních podmínek podle ČSN EN ISO 27830 *Kovové a jiné anorganické povlaky - Směrnice pro specifikaci kovových a anorganických povlaků* – Tabulka 1. Pro použití na automobilech je nutné počítat minimálně se stupněm provozních podmínek 4, ale na vnějších dílech karoserie až se stupněm 5. V prostředí silničního provozu jsou významným stimulátorem korozního poškození materiálů

a povlaků chloridy z posypových solí. Množství použitých posypových solí závisí na klimatických podmínkách daného období. Např. podle údajů ŘSD bylo v zimním období 2014/2015 spotřebováno cca 20 tun posypové soli na 1 km dálnice (20 kg/1 m dálnice).

Tabulka 1 – Specifikace provozních podmínek pro elektrolytické povlaky

stupeň provozních podmínek	popis náročnosti provozních podmínek
1	*mírné* – provoz v budovách v běžně teplé suché atmosféře s minimálním oděrem.
2	*střední* – provoz v budovách na místech s možným výskytem kondenzace vlhkosti, např. v kuchyních a koupelnách.
3	*náročné* – provoz na venkovní atmosféře, při němž může dojít k náhodnému nebo častému působení deště, rosy, silných čisticích prostředků a roztoků solí.
4	*velmi náročné* – provoz na venkovní atmosféře, pravděpodobně zahrnující promáčknutí, poškrábání a oděr spolu s působením korozně agresivních prostředí; např. na lodích a v průmyslu.
5	*mimořádně náročné* – provozní podmínky pravděpodobně zahrnující promáčknutí, poškrábání a oděr spolu s působením korozně agresivních prostředí, přičemž se vyžaduje *dlouhodobá* ochrana podkladu; např. podmínky provozu některých vnějších částí automobilů.

Řada automobilových výrobců má své specifikace pro protikorozní povrchové úpravy jednotlivých částí vozidel podle jejich vystavení koroznímu působení během provozu a pro zkoušení korozní odolnosti jednotlivých dílů s definovanou povrchovou úpravou. Části, které jsou umístěna vně vozidla a karoserie patří vždy k těm nejvíce korozně namáhaným. Nejvíce korozně namáhanou částí vozidel je podvozek. Místy, která jsou nejčastějším místem vzniku korozního poškození vozidel, jsou rám podvozku a lemy blatníků, spodní části dveří, prahy, okraje spojů jednotlivých dílů, především blatníků a kufru, které jsou při provozu vozidel nejvíce mechanicky a korozně namáhány. Např. koncernová norma VW TL 528 uvádí požadavky na chromované plastové díly podle charakteristiky jejich použití na vozidle – Tabulka 2.

Tabulka 2 – Charakterizace použití pokovených plastových dílů podle TL 528

typ	charakterizace použití	podkladový plast a další
A	interiérové díly, střední korozní namáhání	ABS podle TL 527 ABS+PC podle TL 52231 PC+ABS podle 52231 PA6 podle TL 52288
B	exteriérové díly, vysoké korozní namáhání	ABS podle TL 527 ABS+PC podle TL 52231 PC+ABS podle 52231 PA6 podle TL 52288
C	díly motoru, vysoké korozní namáhání	PC+ABS podle 52231 PA6 podle TL 52288

2. Povrchová úprava plastových dílů

Nejrozšířenější materiál pro galvanické pokovení je ABS (akrylonitril-butadien-styren) a ABS/PC (s podílem 45 - 85 % PC polykarbonátu). Důvodem pro používání těchto materiálů je schopnost vytvořit při naleptání kaverny, do kterých se zabudují koloidní kovové částice do povrchu plastu. Na těchto částicích se pak může vytvořit první kovová vrstvička ve formě chemického niklu (která se v dalším kroku opatří tenkou vrstvičkou imerzní mědi) nebo chemické mědi. Tím se vytvoří jednolitý kovový povlak, na který se další vrstvy kovů nanáší již klasickou elektrolytickou cestou. Obvyklé složení vrstev je kyselé mědění, pololesklé niklování, lesklé niklování, případně některý z typů saténového niklování, vrstvička mikroporézního niklu a finální vrstvička dekorativního chromu. Chrom vyniká vysokou korozní odolností ve všech atmosférických prostředích a odolností k oděru. U ozdobně ochranných povlaků Cu-Ni-Cr je tloušťka chromu vždy velmi nízká (pod 1 µm). Při těchto tloušťkách leží těžiště ochranné funkce na podkladových vrstvách. Chrom zajišťuje převážně dekorativní vlastnosti svým trvalým leskem, odolností proti tmavnutí a dalším povrchovým změnám.

Obrázek 2 – Typické složení povrchové úpravy plastů [2]

Podle ČSN ISO 4525 jsou pro jednotlivé stupně provozních podmínek doporučovány složení a tloušťky povrchové úpravy plastových dílů – Tabulka 3.

Tabulka 3 – Specifikace vhodných povlaků na plastech

stupeň provozních podmínek	specifikace povlaků
5	PL/Cu15a Ni30d Cr mp (nebo mc)
4	PL/Cu15a Ni30d Cr r PL/Cu15a Ni25d Cr mp (nebo mc)
3	PL/Cu15a Ni25d Cr r PL/Cu5a Ni20d Cr mp (nebo mc)
2	PL/Cu15a Ni15b Cr r PL/Cu15a Ni10b Cr mp (nebo mc)
1	PL/Cu15a Ni7b Cr r

Typ a tloušťka chromu se označí těmito symboly umístěnými za chemickou značkou Cr:

- ***r*** - obyčejný chrom o minimální místní tloušťce 0,3 µm;

- ***mc*** - mikrotrhlinkový chrom, který obsahuje ve všech směrech na centimetr více než 250 trhlin tvořících uzavřenou síť na celém funkčním povrchu a má tloušťku 0,3 µm. U některých postupů může být k dosažení nezbytné soustavy trhlinek potřebná podstatně větší tloušťka chromu (přibližně 0,8 µm). V tomto případě se minimální místní tloušťka musí zahrnout do označení povlaku: Cr mc (0,8);

- ***mp*** - mikroporézní chrom, který obsahuje nejméně 10 000 pórů na cm^2 a má minimální místní tloušťku 0,3 µm. Póry nesmí být viditelné prostým okem nebo s korekcí zrakových vad.

Koncernová norma VW TL 528 uvádí požadavky na chromované plastové díly typu B – PL/Cu25/Ni15b (nebo d nebo s)/Crmp (nebo mc) a PL/Ni40d/Crmp (nebo mc), přičemž tloušťka povlaku chromu je 0,3 až 0,5 µm pro Crmp s > 10 000 trhlinami/cm^2 a 0,8 µm pro Crmc s 250 – 800 trhlinami/cm^2.

Požadavky jiných automobilových koncernů jsou mírně odlišné. V Tabulce 4 je uvedeno porovnání požadavků na povrchovou úpravu plastových dílů pro některé automobilové výrobce.

Tabulka 4 – Porovnání požadavků na povrchovou úpravu plastů ABS

povrchová úprava	ČSN ISO 4525	VW TL 528	Benz
vrstva mědi	15 µm	25 µm	10 µm
vrstva niklu	30 µm	15 µm	25 µm
vrstva chromu r/mp	0,3 µm	0,3 – 0,5 µm	
mc	0,8 µm	0,8 µm	0,8 µm

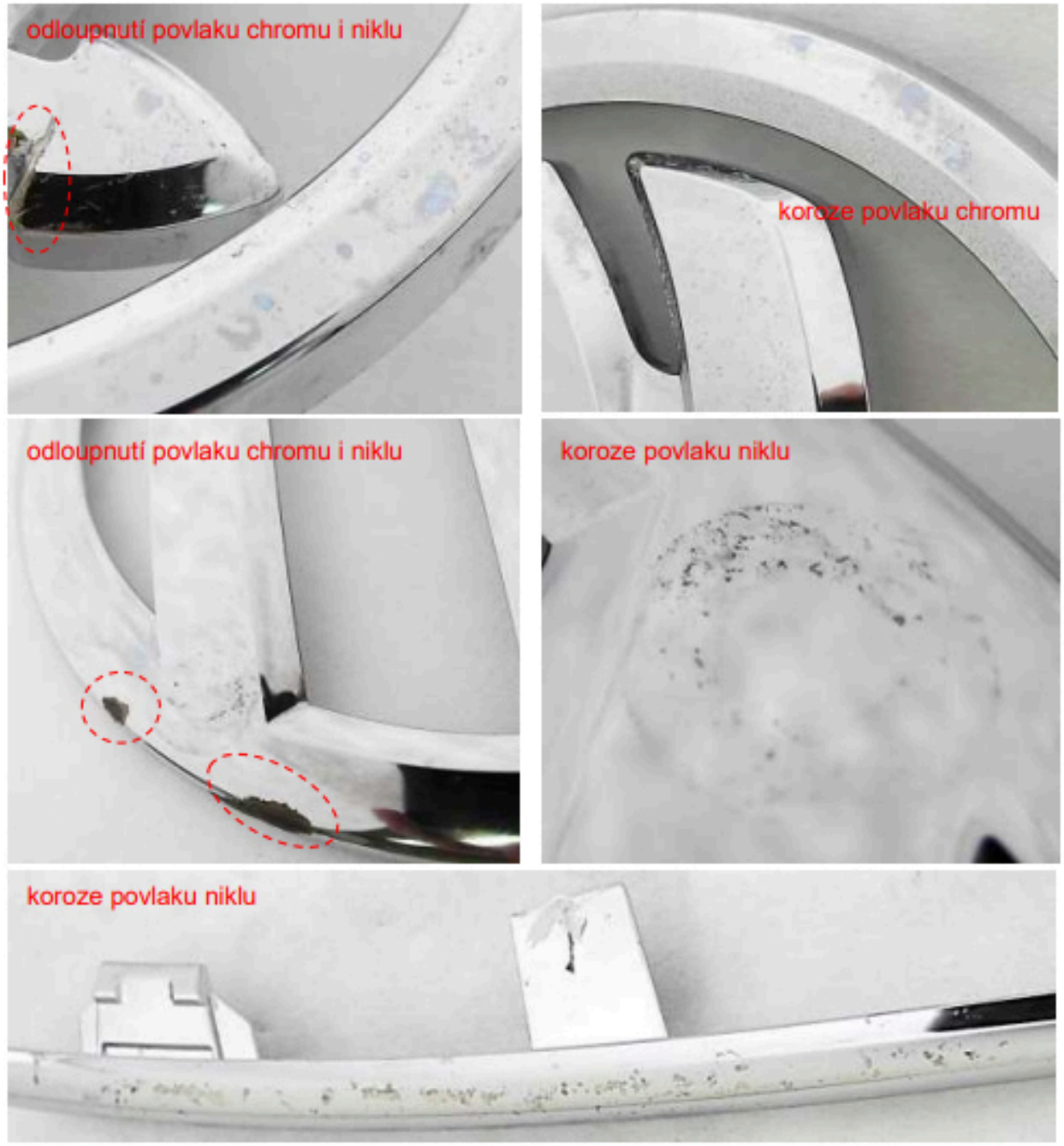
3. Požadavky na korozní odolnost povrchové úpravy plastových dílů

Pokovené výrobky se podle ČSN ISO 4525 musí podrobit korozní zkoušce CASS specifikované v ČSN EN ISO 9227 s dobou trvání uvedenou v Tabulce 5 jako vhodnou pro konkrétní stupeň provozních podmínek.

Tabulka 5 – Doby trvání korozní zkoušky vhodné pro jednotlivé stupně provozních podmínek

Stupeň provozních podmínek	Doba trvání zkoušky CASS h
5	48
4	32
3	16
2	8
1	-

Většina automobilových výrobců také požaduje takto ověřenou korozní odolnost. Na Obrázku 3 jsou příklady vzhledu různých dílů po této korozní zkoušce – prakticky na všech zkoušených dílech se vyskytují duhově zbarvené skvrny korozních produktů chromu. Na cca 5 % zkoušené plochy se vyskytují drobné body a puchýřky korozního poškození povlaku chromu a cca na 1 % plochy došlo k odloupnutí vrstev chromu a niklu až k podkladové mědi.



Obrázek 3 – Příklady vzhledu dílů po korozní zkoušce CASS, 48 h, s korozním poškozením

Koncernová norma VW TL 528 uvádí požadavky na chromované plastové díly typu B – korozní odolnost se ověřuje urychlenými korozními zkouškami několika postupy:

- postup 1
    - 96 h expozice v korozní zkoušce PV 1200 – bez vizuálních změn a snížení přilnavosti,
    - 48 h CASS zkouška podle ČSN EN ISO 9227,
- postup 2 - 60 cyklů expozice v cyklické korozní zkoušce PV 1210.

Korozní zkoušky podle VW TL 528 jsou náročnější než podle ČSN ISO 4525.

Výjimečně byly požadovány korozní zkoušky podle ČSN ISO 4541 *Kovové a jiné anorganické povlaky. Korozní zkouška Corrodkote*. Doba zkoušky je 2 cykly (2x 16 h) a vzhled povrchové úpravy je na Obrázku 4. Po zkoušce byly patrné pouze barevné skvrny oxidických produktů chromu.

Obrázek 4 – Vzhled povrchové úpravy po zkoušce 2 cykly Corrodkote

Rozdíl v korozním mechanismu zkušebních metod je:

- CASS test – vznik oxidického a galvanického článku – simulace středního a vysokého korozního namáhání na automobilu bez kumulace znečištění,

- Corrodkote test – chemické napadení, galvanický článek - simulace vysokého korozního namáhání na automobilu s kumulací znečištění.

4. Případové studie

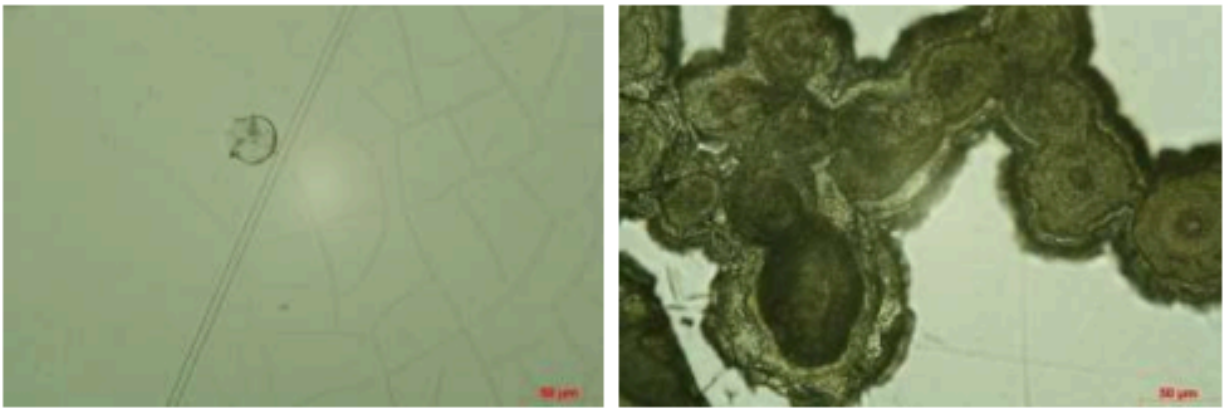
4.1 Poškození kovových povlaků na plastových dílech vozidla 1

K poškození kovových povlaků na plastových dílech vozidla 1 došlo po cca 6 měsících provozu (05/2014-01/2015), kdy mělo najeto 14 528 km, tj. cca 65 km denně. Na vozidle došlo k poškození povrchové úpravy na ozdobných lištách dveří a dalších obdobných prvcích umístěných vně na karoserii (Obrázek 5).

Obrázek 5 – Příklady poškození povrchové úpravy plastových dílů

Na nepoškozených plochách je patrná trhlinková struktura povlaku chromu. Na Obrázku 6 jsou detaily poškození povrchu hodnocených dílů – na povrchu se vyskytují mapy a skvrny, které jsou způsobené korozním poškozením povlaku chromu a částečně i niklu. Na dílech vznikly puchýře v povlaku chromu – zvednutá vrstva povlaku v důsledku koroze pod

povlakem. Ojediněle se vyskytují oranžovohnědé skvrny v místech odloupnutí povlak chromu a niklu a odkrytí vrstvy podkladové mědi. Na některých plochách se poškození vyskytuje ve formě shluku, jinde se jedná o ojedinělé body. Celkový stav a charakter poškození je na všech dílech stejný.

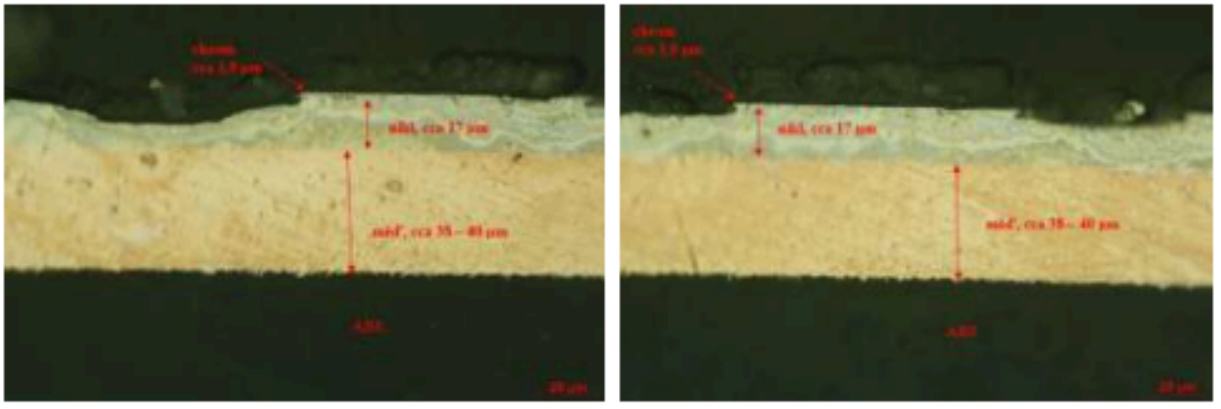


Obrázek 6 – Detaily poškození povrchové úpravy (500x zvětšeno)

V místech nejintenzivnějšího poškození povrchové úpravy byl EDS analýzou identifikován chlor, resp. chloridy – vzhledem k tomu, že bylo vozidlo omyto, je množství chloridů nízké, cca 1 hmot. %.

Měření tloušťky vrstev povlaku podle ČSN EN ISO 1463 *Kovové a oxidové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Mikroskopická metoda* bylo provedeno na dodaném písmenu A z typového označení vozidla. Z dodaného vzorku byly připraveny metalografické výbrusy (Obrázek 7), ze kterých byly zjištěny průměrné tloušťky jednotlivých vrstev:

- vrchní vrstva – povlak chromu s tloušťkou cca 1 µm,
- mezivrstva – povlak niklu s tloušťkou cca 15 – 17 µm,
- spodní vrstva – povlak mědi s tloušťkou cca 38 – 40 µm.



Obrázek 7 – Metalografické hodnocení povrchové úpravy (1000x zvětšeno)

4.2 Poškození kovových povlaků na plastových dílech vozidla 2

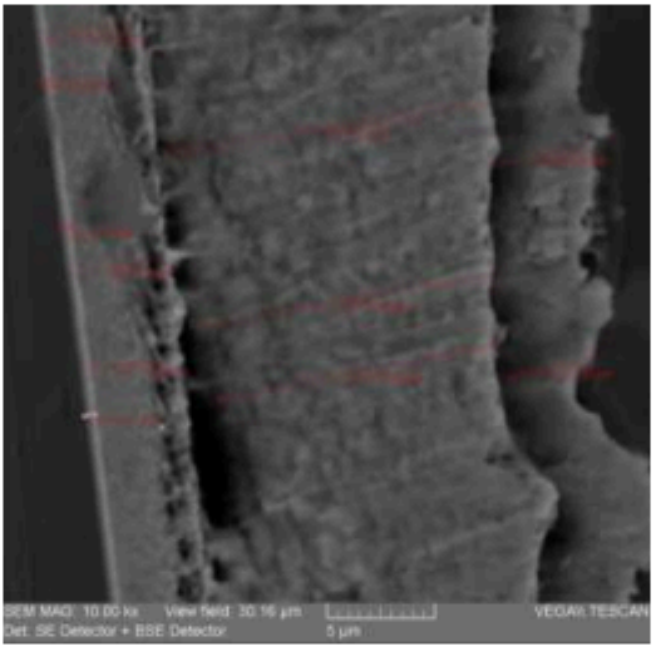
Vozidlo bylo zakoupeno v r. 2004 (rok výroby 2004) a v 11/2010 bylo předáno k prodeji. Smlouva byla ukončena 06/2011. V předávajícím protokolu jsou uvedeny údaje o stavu vozidla - koroze: poškození laku, hrany LP, PP, poškození kamínky; zvýšená koroze rámu

podvozku; koroze chromovaných zadních a předních blikačů a koncových světel; korozní poškození chromové vrstvy na kolech. Vnější kovové prvky vozidla byly pokryté vrstvou zelených korozních produktů.

Korozní poškození se také vyskytovalo na plastových krytech větracích otvorů (Obrázek 8). Kovový povlak byl poškozen korozními důlky, odlupoval se od podkladu a pod vrstvou povlaku byla patrná červenohnědá vrstva podkladové mědi. Na této vrstvě byly patrné zbytky zeleně zbarvených korozních produktů.

Průměrné hodnoty jednotlivých vrstev byly změřeny podle ČSN EN ISO 9220 *Kovové povlaky – Měření tloušťky povlaku – Metoda rastrovacím elektronovým mikroskopem* s využitím obrazové analýzy. V případě hůře patrného rozhraní bylo rozložení jednotlivých vrstev povlaku ověřeno EDS analýzou povrchu řezu v místech měření a určeny průměrné hodnoty tlouštěk jednotlivých vrstev (Obrázek 9):

- vrchní vrstva - povlak chromu s tloušťkou cca 0,52 µm,
- podkladová vrstva - povlak niklu s tloušťkou cca 3,1 µm,
- spodní vrstva - povlak mědi s tloušťkou cca 14,1 µm,
- základní vrstva - povlak niklu s tloušťkou cca 4,0 µm.

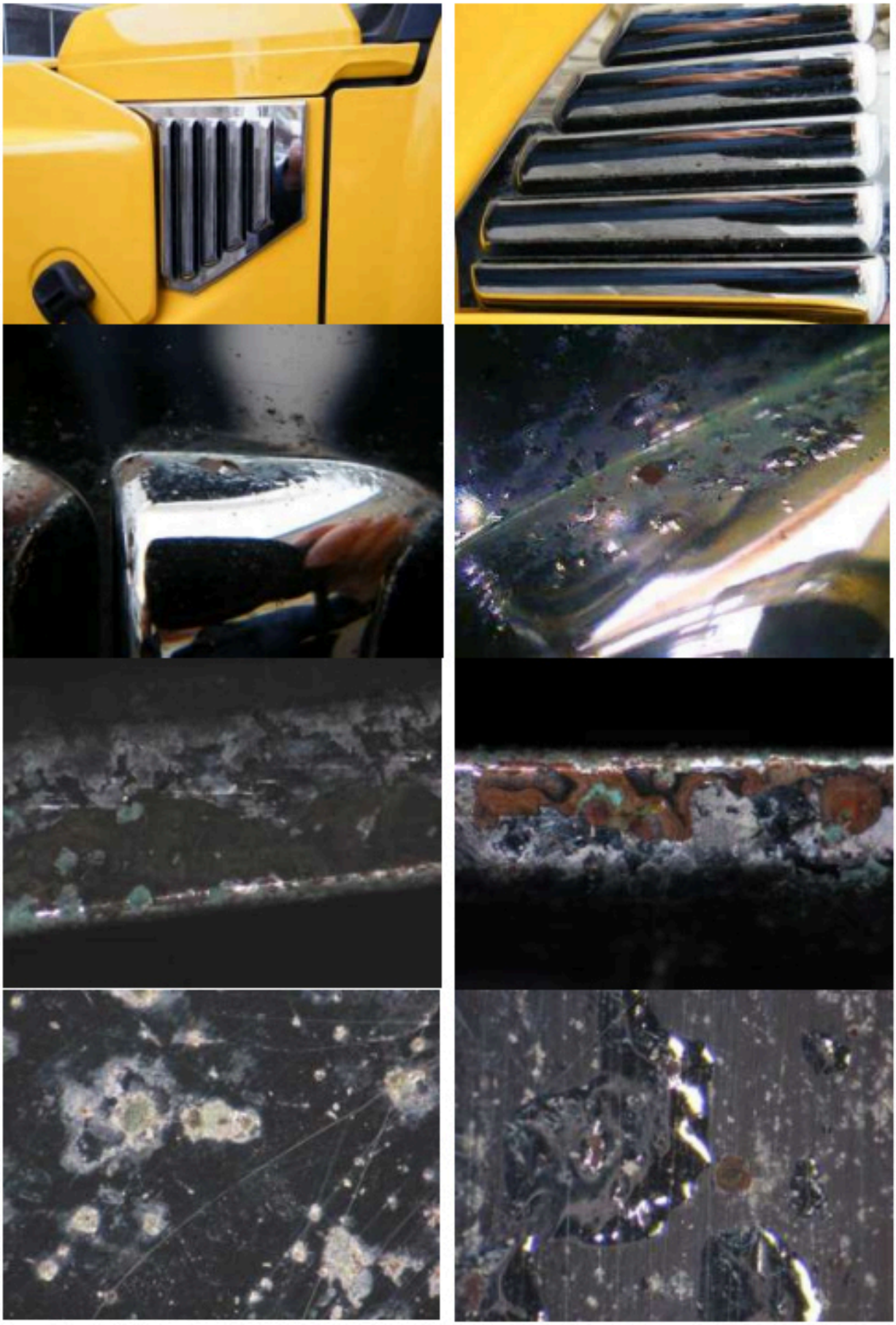


Obrázek 9 – SEM snímek řezu povlakem s hodnotami naměřenými obrazovou analýzou

Závěr

Specifikace povrchových úprav plastových dílů se u jednotlivých automobilových výrobců liší a liší se i od specifikace normy ČSN ISO 4525. Problém je, pokud je zvyšována tloušťka povlaku mědi na úkor tloušťky povlaku niklu. V případě korozního napadení vznikají korozní produkty mědi s intenzivním zeleným zbarvením a velkým objemem nebo dochází k odlupování povlaku niklu od spodní vrstvy mědi. Vždy vzniká esteticky nepřijatelné poškození povrchové úpravy plastových dílů.

Korozní odolnost povrchových úprav je ověřována urychlenými korozními zkouškami, přičemž část dílů těmto zkouškám nevyhoví – cca 5 % zkoušených dílů. Jednotliví výrobci automobilů mají i rozdílné požadavky na ověřování korozní odolnosti.



Obrázek 8 – Příklady poškození povrchové úpravy plastového dílu

V provozních podmínkách automobilů na komunikacích ČR může ke koroznímu poškození povrchových úprav plastových dílů dojít v relativně krátké době v závislosti na klimatických podmínkách. Dominantním faktorem poškození je působení posypových solí.

Literatura

1. Materials World, Vol. 4 No. 5 pp. 265-67 May 1996

2. L. Šubert, Plasty a galvanická povrchová úprava, sborník přednášek 47. Celostátního aktivu galvanizérů, Jihlava, 4. – 5.2.2014, ISBN 978-80-905648-0-0, pp. 63 - 67