

Recenzované výzkumné články

Vlastnosti nanostrukturovaných povlaků na slitině Ti6Al4V

Properties of nanostructured coatings on Ti6Al4V

doc. Dr. Ing. Monika Losertová; Ing. Veronika Jordanovová; Ing. Michal Štencek; Ing. Tereza Lukášová

VŠB – Technická Univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Pro výrobu implantátů používaných v ortopedii, traumatologii a stomatologii se používají titanové slitiny, jejichž povrchové vlastnosti je možné modifikovat pomocí kompaktního nebo nanostrukturovaného povlaku TiO_2 . Nejčastěji používaná slitina Ti6Al4V je považována za vhodný materiál pro biomedicínu díky řadě jedinečných vlastností, jako je například biokompatibilita, dobrá mechanická pevnost nebo dobrá korozní odolnost. Velký potenciál pro zlepšení osteointegrace trvalého nebo dlouhodobého implantátu představuje úprava povrchů titanových materiálů pomocí povlaků tvořených samoorganizovanými nanotrubičkami TiO_2 , které podporují adhezi, proliferaci a diferenciaci osteoblastů. V této práci byl studován vliv charakteru povrchu Ti6Al4V substrátu a parametrů anodické oxidace na strukturní a korozní vlastnosti povlaků tvořených nanotrubičkami TiO_2 , které byly připraveny současnou oxidací povrchu a zároveň řízeným rozpouštěním oxidického filmu díky přítomnosti fluorových iontů. Anodizace probíhala na broušených nebo leštěných vzorcích po dobu 1 hodiny při zvoleném anodizačním napětí 30 V a za pokojové teploty. Vybrané anodizované vzorky byly následně 2 hodiny žíhány při teplotě 500 °C v průtoku argonu. Korozní zkoušky ve fyziologickém roztoku prokázaly u vzorků s leštěným povrchem bez následné anodické oxidace nejnižší rychlost koroze, tedy 0,0043 mm za rok, zatímco u anodizovaných a anodizovaných-tepelně zpracovaných vzorků měla korozní rychlost rostoucí tendenci, tedy 0,0182 a 0,0998 mm za rok.

Klíčová slova: Ti6Al4V; mikrostruktura; oxidický povlak; anodizace; TiO_2 nanotrubičky; koroze; SEM

Titanium-based alloys are currently used as a biocompatible material for orthopedic, traumatology or dental implants and their properties can be modified by means of compact or nanostructured TiO_2 coating. Ti6Al4V alloy that is most commonly used is considered as convenient biomedical material due to its unique properties as a biocompatibility, good mechanical strength and corrosion resistance. The implant osseointegration can be improved by coating formed of self-organized TiO_2 nanotubes on titanium-based material surface that represents great potential in promoting osteoblast adhesion, proliferation and differentiation. This study was focused on the influence of surface features of the Ti6Al4V substrates and anodic oxidation parameters on the structure and corrosion properties of TiO_2 nanotube coatings that were formed by simultaneous surface oxidation and controlled dissolving of an oxide film due the fluorine ions. The anodization process was performed at 30 V for 1 hour and at room temperature on ground or polished experimental samples. Afterwards, selected samples were annealed at 500 °C for 2 hours under flowing argon. The test of corrosion resistance in physiological solution showed the lowest corrosion rate of 0.0043 mm per year for the samples in polished and not-anodized condition, while increasing tendency of the corrosion rate was stated for as-anodized and anodized-heat treated samples when the values of 0.0182 and 0.0998 mm per year were reached, respectively.

Key words: Ti6Al4V; microstructure; oxide coating; anodization; TiO_2 nanotubes; corrosion; SEM

1. Úvod

Nanomateriály dnes představují velký potenciál pro zlepšení vlastností u mnoha produktů používaných v běžném životě. Jedinečné vlastnosti, které nanomateriály poskytují v široké škále aplikací, podpořily rychlý vývoj nanotechnologií. Velká pozornost je věnována zejména TiO_2

nanotrubičkám (NT) [1-3], které mají obrovský potenciál pro použití nejen v lékařství, ale také v plynových senzorech nebo solárních článcích.

Implantáty z nerezové oceli AISI 316L nebo slitiny Ti6Al4V, které se v současnosti pro biomedicínské aplikace nejvíce používají, vykazují v prostředí lidského těla stále rostoucí počet nepříznivých reakcí. Nežádoucí

procesy v souvislosti s korozními účinky tělních tekutin na materiál ortopedických, traumatologických, chirurgických nebo zubních implantátů následně ovlivňují nejen jejich životnost, ale mohou způsobit vážné zdravotní komplikace, jako například alergické nebo zánětlivé reakce.

Slitina Ti6Al4V, která se používá v lékařství jako biokompatibilní materiál díky mnoha jedinečným vlastnostem, může během kontaktu s korozivním prostředím lidského těla korodovat, a to i přesto, že je povrch chráněn oxidickou vrstvou [4]. Na druhé straně může modifikace povrchové struktury díky vzniku vrstvy, tvořené samoorganizovanými TiO₂ NT, usnadnit osteointegraci implantátu [5]. V současné době zůstává také důležitým problémem zvýšení biokompatibility implantátu s kostní tkání v souvislosti s potlačením bakteriálních infekcí [6].

Optimalizace korozních vlastností implantátů může být dosaženo různými metodami ochrany povrchů, jako je například tepelné nebo elektrochemické zpracování, dále také nanášení povlaků chemickou (CVD) nebo fyzikální (PVD) depozicí z par. Nicméně proces anodizace (nebo elektrochemické oxidace) je velmi běžnou metodou povrchové úpravy, který je často využíván při zpracování titanu nebo hliníku a jejich slitin. Metoda anodické oxidace s relativně nově optimalizovanými parametry procesu umožňuje připravit rovnoměrné nanostrukturované povlaky tvořené vysoce uspořádanými TiO₂ NT. Tato metoda, která je navíc velmi jednoduchá, levná, flexibilní a všestranná, umožňuje omezit či potlačit výše zmíněné nežádoucí korozní nebo zánětlivé účinky.

Principem metody přípravy povlaku s TiO₂ NT na titanovém substrátu pomocí anodizace je současná oxidace povrchu a řízené rozpouštění vzniklé oxidické vrstvy vlivem iontů fluoru (F⁻) přítomných v roztoku. Příprava požadovaných morfologických a geometrických parametrů TiO₂ NT je důsledkem výzkumu různých metod anodizace substrátů Ti nebo Ti6Al4V ve vodných, bezvodých nebo organických elektrolytech [1,5]. Fyzikální vlastnosti a morfologii TiO₂ NT významně ovlivňují různé procesní parametry anodizace, jako je typ, složení, pH a teplota elektrolytu, a dále doba procesu a aplikované napětí. Dosud se poměrně málo publikací soustředilo na účinky pnutí vyvolané nevhodnou volbou anodizačního napětí. Podle autorů v [3] je při napětí vyšším než 80 V tvorba TiO₂ NT téměř nemožná. Nedávné výsledky výzkumu v oblasti anodizačního procesu [7-9] stanovily jako vhodné napětí v rozmezí od 10 do 75 V. K důležitým parametrům anodizace patří rovněž obsah iontů F⁻ v elektrolytu, neboť většinou případů vede absence těchto iontů k vytvoření kompaktní oxidické vrstvy TiO₂ [10].

Dalším důležitým parametrem, který může ovlivnit vlastnosti výsledné NT vrstvy, je charakter povrchu substrátu. V případě Ti6Al4V je charakter anodizovaných vrstev značně ovlivněn mikrostrukturou samotné slitiny, a tedy morfologií fáze α (hexagonální těsně uspořádaná struktura) a β (kubická prostorově centrovaná struktura) [11], které reagují odlišně [12] v chemických roztocích.

Povrchová úprava pomocí TiO₂ NT u skeletálních nebo zubních implantátů je zaměřena především na prevenci odmítnutí implantátu organismem, a tedy na prevenci reoperací, které by mohly být riskantní z hlediska pacientova života [6]. Z tohoto pohledu je dopad struktury a morfologie TiO₂ NT na jejich využití v povlacích implantátů velmi významný. Morfologie a složení TiO₂ NT ovlivňují biologickou kompatibilitu povrchu titanového implantátu prostřednictvím podpořené bioaktivity kostních buněk, jak bylo zjištěno při in vitro experimentech [8,13]. Pro podrobnější určení vlivu parametrů anodizace a mikrostruktury na vznik vnitřního pnutí v NT povlacích je nutné provést další experimentální studium.

V této práci byl studován vliv stavu povrchu substrátů na korozní vlastnosti vzorků bez anebo s povlakem TiO₂ NT vytvořeným pomocí anodizace. Morfologie a struktura anodizovaných povlaků před a po tepelném zpracování byla analyzována a diskutována v kontextu s mikrostrukturou substrátu.

2. Materiály a metody

2.1 Materiály

Vzorky kruhového průřezu o průměru 20 mm a tloušťce 5 mm byly připraveny z tyče biokompatibilní slitiny Ti6Al4V (Grade 5), dodané společností MEDIN, a.s., Česká republika. Použitý materiál je v souladu s ČSN EN ISO 5832-3, ASTM F620-11 a ASTM F1472-14.

Před anodizačním procesem byly povrchy vzorků upraveny mechanickým broušením na brusných papírech SiC (o zrnitosti Grit 600, 1000 a 2500) a leštěním v hliníkové suspenzi o zrnitosti 1 μ m, 0,3 μ m a 0,05 μ m na plátně DP-Mol (metalografický materiál od společnosti STRUERS, GmbH, Rostoky u Prahy, Česká republika).

2.2 Příprava nanostrukturovaných vrstev

Nanotrubičková vrstva TiO₂ byla připravena na povrchu vzorku titanové slitiny pomocí metody elektrochemické anodizace. Broušené nebo leštěné vzorky byly ponořeny do elektrolytického roztoku tvořeného ethylenglykolem (EG), destilovanou vodou a fluoridem amonným NH₄F v poměru 89:10:1 (chemikálie od společnosti MERCK, Darmstadt, Německo) a anodizovány po dobu 60 minut s napětím 30 V při 23 °C pomocí stejnosměrného zdroje MCS-3204 MANSION (MANSION, Hong Kong). Proces anodizace probíhal ve dvoelektrodovém zapojení, tvořeném vzorkem Ti6Al4V jako anodou a platinovou sítkou jako katodou, po dobu 60 minut při pokojové teplotě a zvoleném anodizačním napětí 30 V. Po anodizaci byly vzorky opláchnuty destilovanou vodou a usušeny.

Vybrané anodizované vzorky byly tepelně zpracovány (TZ) v peci LINN HT1800 (Eschenfelden, Německo) v průtoku argonu s následujícím režimem: rychlost ohřevu 16,7 °C·min⁻¹, výdrž 120 minut na teplotě 500 °C a následně pomalé ochlazování v peci.

2.3 Stanovení mikrostruktury a vlastností povrchu

Před anodizací byla mikrostruktura na povrchu vzorků ze slitiny Ti6Al4V studována pomocí optické mikroskopie (OM) a skenovací elektronové mikroskopie (SEM). Pro hodnocení mikrostruktury byly vzorky Ti6Al4V broušeny na brusných SiC papírech až do zrnitosti Grit 2000 a následně leštěny na plátně DP-Mol v hliníkové suspenzi o zrnitosti 1 μm a 0,3 μm . Pro rozlišení fází byly vzorky dále leptány v Krollově roztoku složeného z 6 ml HNO_3 , 2 ml HF a 92 ml destilované vody (chemikálie od společnosti MERCI, s.r.o., Brno, Česká republika). Pozorování mikrostruktury bylo provedeno pomocí mikroskopu Lab-robot Top-EyeTM LT (Schoondijke, Holandsko).

Fázové složení substrátů před anodizací a morfologie povrchu anodizovaných vzorků před a po žhání při 500 °C byly analyzovány pomocí skenovacího elektronového mikroskopu JEOL JSM-6490LV (SEM) vybaveného energiově disperzním spektrálním (EDS) analyzátozem Oxford INCA x-act (JEOL, Tokyo, Japan). Fotodokumentace stavu anodizovaných povrchů byla provedena v režimu sekundárních elektronů (SEI) s urychlovacím napětím 20 kV.

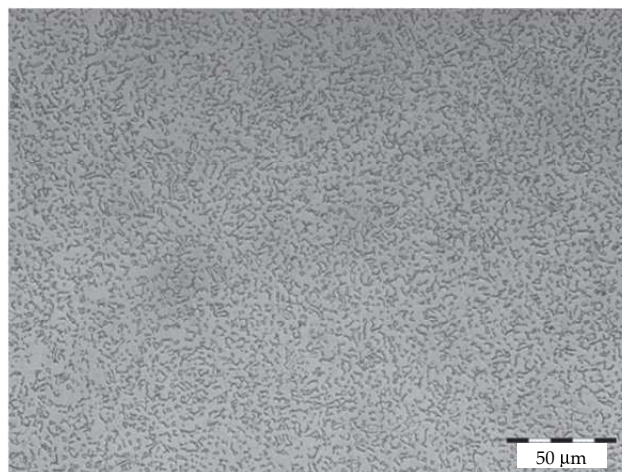
2.4 Korozní zkoušky

Vzorky pro korozní zkoušky byly vybrány tak, aby bylo možné porovnat vliv jednotlivých kroků přípravy na rychlost koroze. Analyzovány byly tedy vzorky broušené nebo leštěné ve stavu před anodizací, dále anodizované a anodizované-tepelně zpracované. Během zkoušení byl vzorek zapojen v tříelektrodovém zapojení jako pracovní elektroda, platinová mřížka tvořila pomocnou elektrodu a jako referenční elektroda byla použita AgCl/3M KCl elektroda (METROHM, USA). Elektrolytem byl infuzní roztok o složení 0,9% chlorid sodný (B. BRAUN, Melsungen AG, Německo), jehož teplota byla po celou dobu testování udržována na 37 °C. Měření korozního chování bylo prováděno v rozmezí potenciálů -550 až 1300 mV na zařízení Autolab PGSTAT128N (METROHM, USA) vybaveném programem Nova 1.10 Autolab. Korozní chování vzorků Ti6Al4V bylo vyhodnoceno pomocí Voltampérových charakteristik a Tafelovy analýzy.

3. Výsledky a diskuze

3.1 Mikrostruktura před a po anodizaci

Mikrostruktura substrátu Ti6Al4V byla vyhodnocena s cílem určit její vliv na morfologii anodizovaných a anodizovaných-tepelně zpracovaných TiO_2 NT povlaků. Bimodální morfologie slitiny Ti6Al4V, která je znázorněna na obr. 1, je tvořena rovnoosými α -zrny a transformovanou β -fází, jak bylo analyzováno v [14,15]. Zrna α -fáze jsou na snímku zobrazena jako světlé oblasti na rozdíl od transformované β -fáze složené z ($\alpha+\beta$) lamel, která se jeví jako tmavé oblasti. Vzhledem k tomu, že fáze α a β reagují s chemickými leptadly odlišně, je možné předpokládat, že obě fáze také odlišně reagují v anodizačním elektrolytu EG obsahujícím fluoridové ionty (NH_4F).



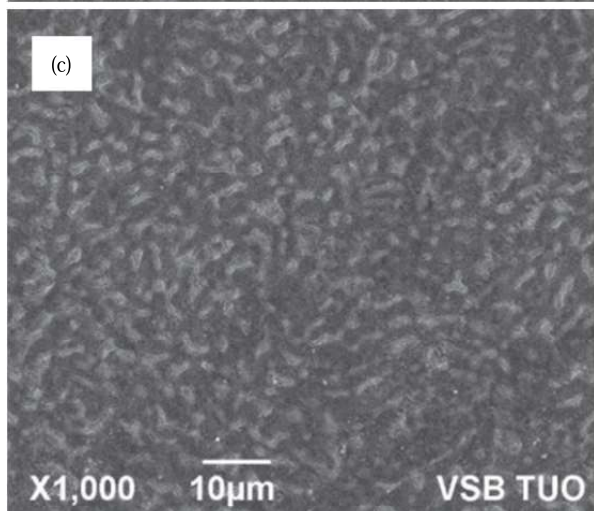
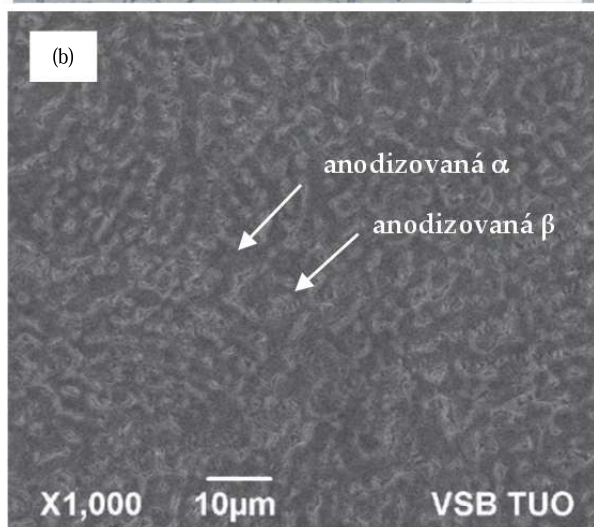
Obr. 1 Mikrostruktura povrchu Ti6Al4V substrátu (optický mikroskop, leptáno)

Fig.1 Microstructure of Ti6Al4V substrate surface (optical microscopy, etched)

Morfologie anodizovaných a anodizovaných-tepelně zpracovaných vzorků byla pozorována pouze pomocí SEM v režimu SEI. Jak je patrné z obr. 2(a) a (b) je zbarvení α - a β -fáze na snímcích SEM SEI obrácené oproti optické mikroskopii (OM): α -fáze je pozorována jako tmavá oblast a transformovaná β -fáze jako světlá oblast. Ze srovnání morfologie povrchu anodizovaných a anodizovaných-tepelně zpracovaných vzorků pomocí SEM analýzy na obr. 2 (b) a (c) je patrná závislost růstu TiO_2 NT na počáteční $\alpha+\beta$ mikrostrukturu substrátu. Po tepelném zpracování připravených vzorků s NT povlakem nebyly pozorovány výrazné změny charakteru povrchu.

Snímek na obr. 3 znázorňuje charakter oblastí NT povlaku nad transformovanou β -fází, který se výrazně liší od oblastí nad α -fází. Nestejnorodý vzhled vrstvy NT je způsoben různými elektrochemickými reakcemi obou fází, vyplývajícími z jejich odlišného chemického složení a krystalické struktury. Rozdíly v obsahu Ti v α - a β -fázi [15] hrají důležitou roli v růstu oxidické vrstvy v elektrolytu EG při vyšších aplikovaných potenciálech [7-9].

Při růstu vrstvy NT hraje úlohu také difuze Ti k povrchu. Z tohoto hlediska je nutné uvažovat, že difuzní koeficient atomů Ti je pro obě zmiňované fáze odlišný. Díky rychlejší difuzivitě Ti ve struktuře kubické prostorově centrované mřížky než v hexagonální těsně uspořádané by měla být během anodizace vyšší rychlost růstu oxidické vrstvy pro β -fázi. Difuzní koeficient Ti ve α -fázi je například při teplotě 500 °C přibližně o řád nižší než ve fázi β [16], takže je možné předpokládat rozdíly v hodnotách koeficientů i při pokojové teplotě. Při anodizaci však během růstu NT probíhá kontroverzně proces rozpouštění TiO_2 přednostně přes β -oblasti, což je možné dát do souvislosti s vyšším obsahem vanadu v této fázi jako β -stabilizátoru [15,16] a lokálně rychlejší reakcí jeho oxidu s roztokem. To tedy znamená, že bimodální $\alpha+\beta$ mikrostruktura na povrchu substrátu Ti6Al4V vede ke tvorbě dvou odlišných morfologií TiO_2 NT, což významně ovlivňuje pravidelnost a homogenitu vznikajícího povlaku.

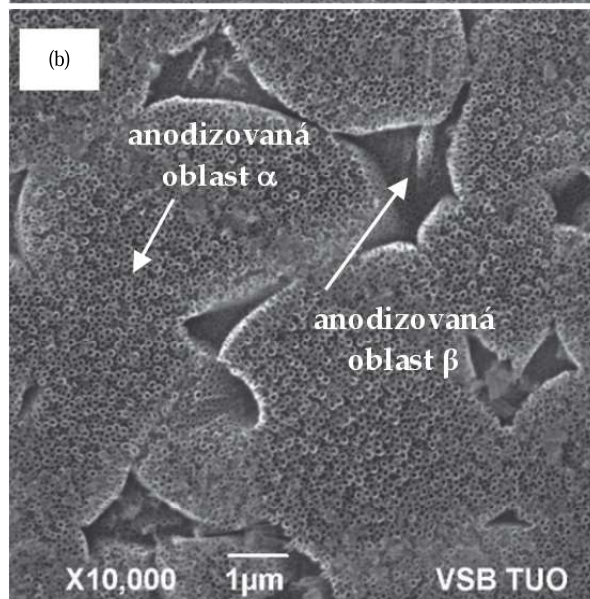
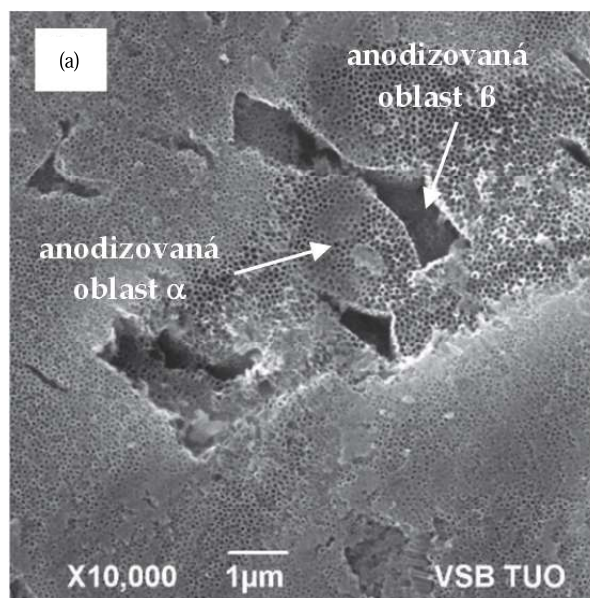


Obr. 2 Srovnání struktury povrchů vzorků: (a) před anodizací (OM, leptáno), (b) po anodizaci (SEM SEI) a (c) po anodizaci a tepelném zpracování (SEM SEI)

Fig. 2 Comparison of the morphology of sample surfaces: (a) before anodization (OM, etched), (b) after anodization (SEM SEI), and (c) after anodization and annealing (SEM SEI)

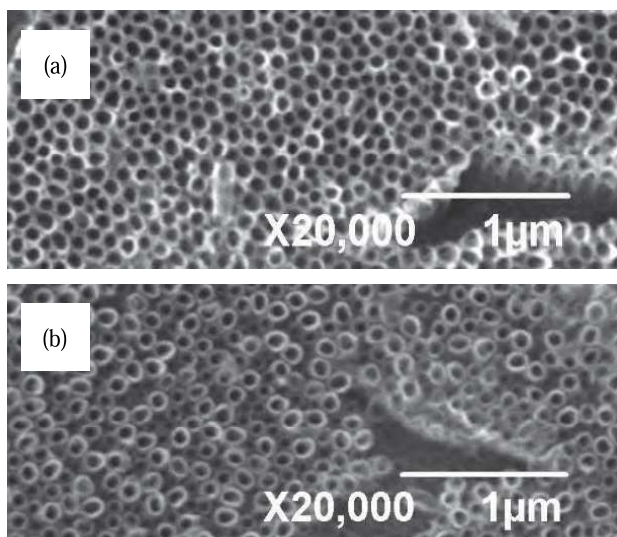
Morfologii a vlastnosti anodizované NT vrstvy ovlivňuje významně také stav povrchu substrátu. Ze srovnání charakteru NT vrstev na obr. 3(a) a 3(b), připravených na

broušeném a leštěném povrchu (bez následného tepelného zpracování), je zřejmý vliv předcházejícího zpracování povrchu na pravidelnost a homogenitu rostoucích NT. Úprava povrchu leštěním zajišťuje vznik primární rovnoměrné kompaktní vrstvy TiO_2 s více homogenní krystalografickou orientací, na které se pak tvoří vlivem F^- iontů póry a rostou nanotrubičky. Nepravidelnosti broušeného povrchu naopak zvyšují množství důlků, případně trhlin na oxidovaném povrchu, což vede ke snadnější tvorbě nukleačních center NT. Rostoucí NT na broušeném povrchu jsou však nepravidelnější a vznikající vrstva se může jevit jako hustší, protože dochází k intenzivnějšímu kontaktu mezi stěnami sousedících NT. Naopak na leštěném povrchu vzniká vrstva NT s řidším rozložením a nepravidelnější výškou. Některé části broušeného substrátu jsou pokryty dokonce kompaktní oxidickou vrstvou.



Obr. 3 SEM SEI snímek morfologie NT po anodizaci povrchu (a) broušeného a (b) leštěného

Fig. 3 SEM SEI image of the NT morphology after anodization of the surface (a) ground and (b) polished



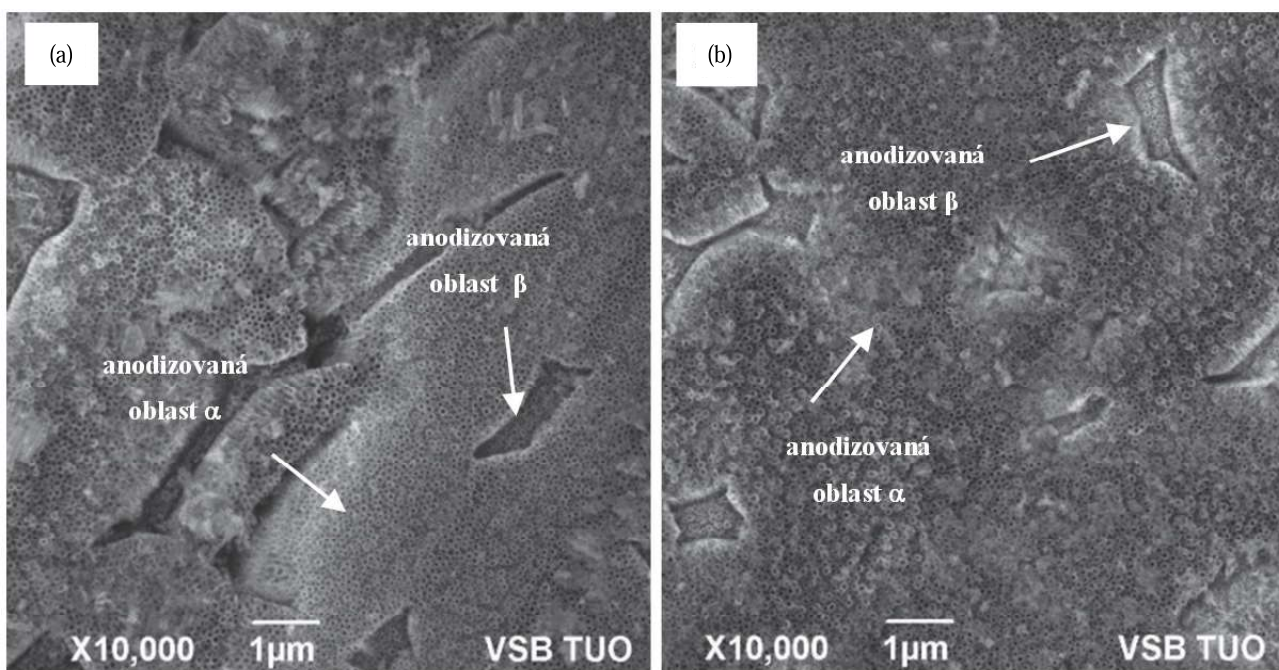
Obr. 4 SEM SEI snímky detailů anodizovaného povrchu pro vzorek (a) broušený a (b) leštěný
Fig. 4 Details of SEM SEI images of the anodized surfaces of sample (a) ground and (b) polished

Jak je detailně znázorněno na obr. 4 a v tab. 1, leštěný povrch vedl k růstu NT s větším vnějším průměrem a tloušťkou stěny než v případě pouze broušených vzorků. Tato tendence zůstala zachována u obou typů povrchů i ve stavu po tepelném zpracování. Morfologie výsledného NT povlaku byla tedy závislá na stavu povrchu před anodizací, tedy na povrchové úpravě (obr. 5).

Tab. 1 Rozměry NT před a po žíhání anodizovaných vzorků Ti6Al4V.
Tab. 1 Dimensions of NT before and after annealing of the anodized Ti6Al4V samples.

Vzorek \ NT rozměry	Vnější průměr	Vnitřní průměr	Tloušťka stěny
	[nm]		
Broušený AN ¹	122	82	40
Leštěný AN	131	84	48
Broušený TZ ²	98	62	36
Leštěný TZ	106	56	50

Poznámka: ¹anodizovaný; ²anodizovaný-tepelně zpracovaný



Obr. 5 SEM SEI snímky povrchu anodizovaného-tepelně zpracovaného pro vzorek (a) broušený a (b) leštěný
Fig. 5 SEM SEI images of the surfaces anodized-heat treated of the sample (a) ground and (b) polished

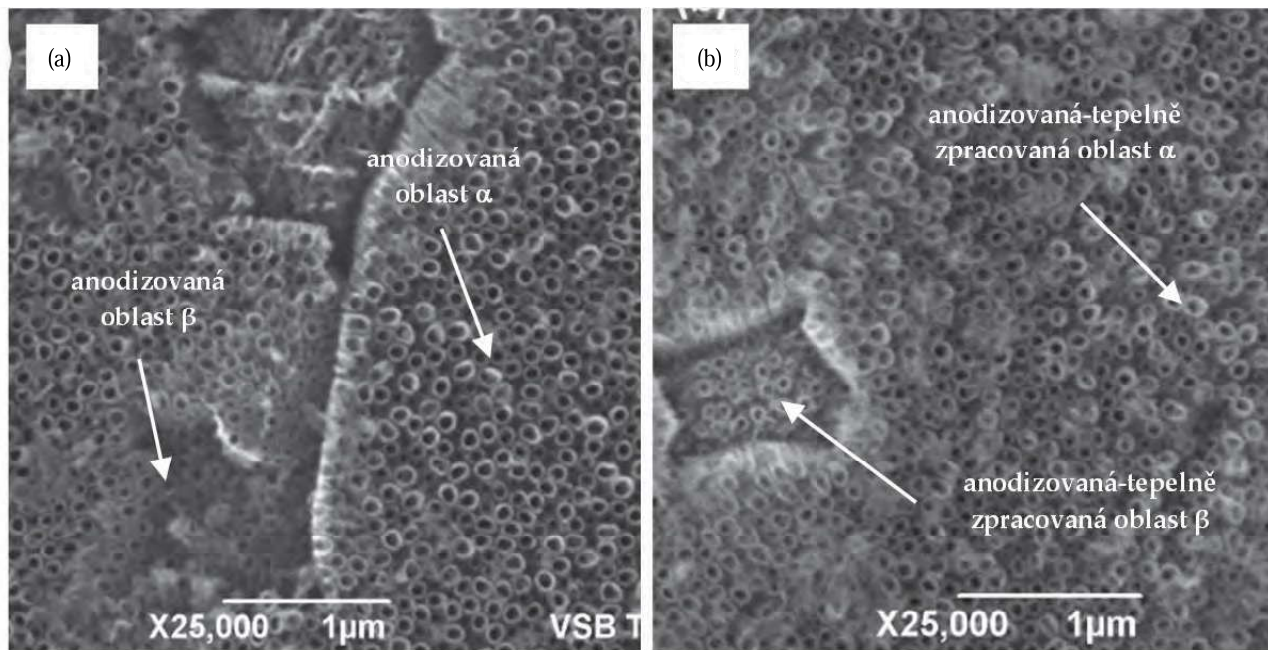
Na základě strukturních analýz v [1, 3, 5, 17-19] bylo potvrzeno, že anodizované TiO₂ NT jsou v amorfním stavu. Jsou-li však tepelně zpracovány žíháním při vyšších teplotách, krystalizují NT na anatasovou fázi nebo směs anatasu a rutilu. Slinovací procesy, které jsou aktivovány teplotou, se urychlují vlivem velkého specifického povrchu a amorfního charakteru NT. Rychlejší průběh procesu slinování může podpořit také přítomnost zbytkového množství fluoridových iontů z anodizačního roztoku [5]. Fluoridové ionty obsažené ve vnějších vrstvách amorfních NT mohou mít nižší bod tání amorfní fáze, a tím zlepšit podmínky pro slinování NT.

V důsledku takového přednostního slinování mohou vznikat NT s menším vnitřním průměrem, jak je patrné také z výsledků po tepelném zpracování uvedených v tab. 1, a to pro oba stavy povrchů, tedy pro broušený i leštěný.

Z tabulky 1 je možné potvrdit zmenšení průměru v důsledku tepelného zpracování pro oba typy povrchů. Snížení velikosti průměru mohlo být způsobeno fázovou transformací amorfního NT TiO₂ povlaku do krystalického stavu, což bylo potvrzeno výsledky XRD a Ramanova spektroskopie v [19]. Během tepelného zpracování

se mění hustota NT v souvislosti s procesem slinování a transformací z amorfni TiO_2 na anatasovou fázi. V souladu se zvyšující se hustotou NT se jejich objem a průměr zmenšuje, tak aby se zachovala jejich integrita. Nicméně pro potvrzení těchto předpokladů bude nutno provést další

experimenty. Zvýšené teploty, které v tomto případě představovaly $500\text{ }^\circ\text{C}$, vyvolávají tepelně indukovanou oxidaci, která vede k dalším změnám morfologie povlaku, jak je možné pozorovat zejména nad oblastmi α -fáze na obr. 6.

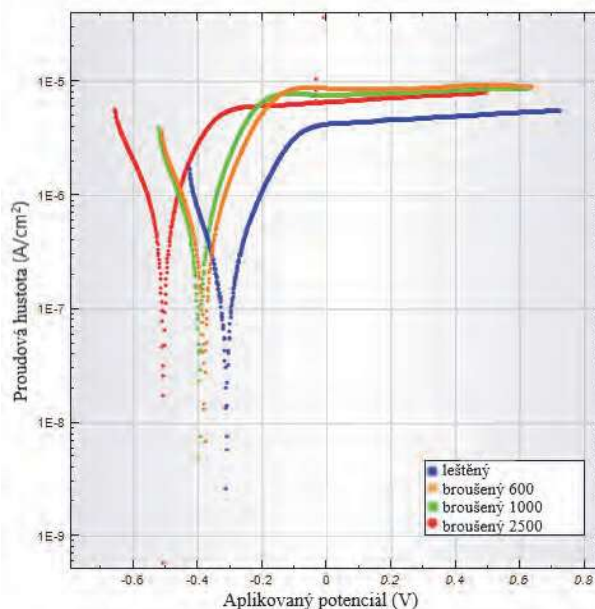


Obr. 6 SEM SEI snímky leštěného vzorku ve stavu (a) anodizovaném a (b) anodizovaném-tepelně zpracovaném
Fig. 6 SEM SEI images of the polished sample in (a) as-anodized and (b) anodized-heat treated condition

3.2 Korozní chování

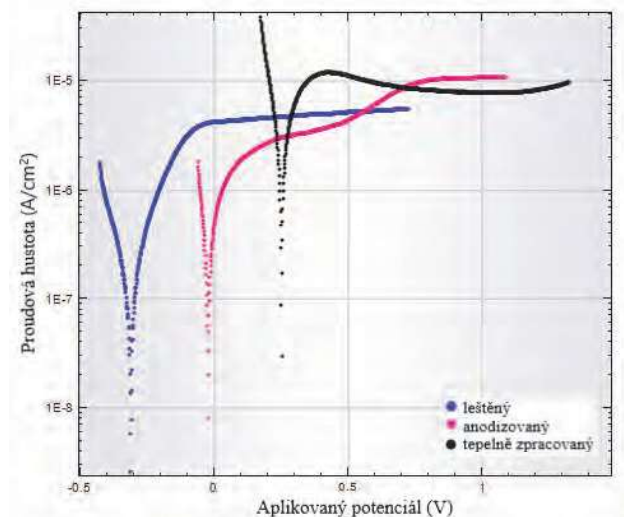
Výsledky korozních zkoušek, které byly provedeny stejným způsobem pro všechny připravené povrchy substrátu, jsou shrnuty v tab. 2. V první skupině vzorků, jejichž povrch byl upraven broušením na brusných papírech o zrnitosti 600, 1000 a 2500, je možné pozorovat nárůst korozní rychlosti v souladu se zvyšující se zrnitostí brusného papíru. Zvyšující se rychlost koroze odpovídá poklesu korozního potenciálu k zápornějším hodnotám a rostoucí hustotě korozního proudu. Při použití vyšší zrnitosti brusných papírů se vytvořil větší aktivní povrch substrátu. Naopak, leštěný vzorek s hladším a sníženým aktivním povrchem vykazuje až 5 krát sníženou rychlost koroze oproti broušenému povrchu na brusném papíru se zrnitostí 2500.

Anodizací za vzniku NT se rychlost koroze zvýšila, a to na úroveň broušených vzorků, i když korozní potenciál se posunul do kladnějších hodnot, což znamená pasivní charakter vrstvy. Nicméně nejvyšší korozní rychlost byla detekována pro anodizovaný-tepelně zpracovaný vzorek, u kterého byl také stanoven nejnižší polarizační odpor a nejvíce kladný korozní potenciál.



Obr. 7 Polarizační křivky Ti6Al4V vzorků s povrchem leštěným nebo broušeným

Fig. 7 Polarization curves for the Ti6Al4V surfaces polished or ground



Obr. 8 Polarizační křivky leštěného, anodizovaného a anodizovaného-tepelně zpracovaného vzorku Ti6Al4V

Fig. 8 Polarization curves of a polished, as-anodized, and anodized-heat treated Ti6Al4V samples

Srovnání polarizačních křivek testovaných vzorků je uvedeno na obr. 7 a 8. Polarizační křivky na obr. 7 ukazují

potenciálu pro vzorky broušené ve srovnání se vzorkem zřetelný posun k negativnějším hodnotám korozního leštění. Polarizační křivky pro leštěný, anodizovaný a anodizovaný-tepelně zpracovaný substrát na obr. 8 znázorňují obdobný trend pro katodickou část křivky u všech tří vzorků. V anodické části vykazuje stabilní pasivní chování pouze leštěný vzorek, zatímco u anodizovaného vzorku odpovídá anodická větev složitějšímu průběhu reakce NT vrstvy na 0,9% roztok NaCl, při které dochází k sekundární pasivaci v důsledku pórovité povahy NT povlaku. Anodizovaný povrch vykazuje přibližně 3,7 krát nižší polarizační odpor než pouze leštěný a jeho rychlost koroze je srovnatelná se substrátem broušeným na brusném papíru o zrnitosti 2500. U anodizovaného-tepelně zpracovaného vzorku je naopak pozorován výraznější pík aktivního rozpouštění v oblasti potenciálů 350 až 500 mV, po němž následuje oblast pasivace. Přibližně při potenciálu 1100 mV začíná proudová hustota narůstat, což může souviset s transpassivním rozpouštěním; sekundární pasivační účinek však v rozsahu měřených potenciálů nebyl pozorován. Průběh anodické větve odpovídá nejvyšší rychlosti koroze a nejnižšímu polarizačnímu odporu ze všech sledovaných povrchů, jak uvádí tab. 2.

Tab. 2 Výsledky korozních testů v roztoku 0,9% NaCl při 37 °C pro broušený, leštěný, anodizovaný a anodizovaný-tepelně zpracovaný substrát
Tab. 2 Results of corrosion tests at 37°C in 0.9% NaCl solution for ground, polished, as-anodized, and anodized-heat treated substrates

Vzorek Ti6Al4V	Korozní rychlost	Korozní potenciál	Korozní proudová hustota	Polarizační odpor
	[mm·rok ⁻¹]	[mV]	[nA·cm ⁻²]	[kΩ]
Broušený 600	0,0116	-379	337	72,6
Broušený 1000	0,0122	-395	352	63,6
Broušený 2500	0,0219	-507	635	48,5
Leštěný	0,0043	-311	123	158,3
Anodizovaný	0,0182	-24	527	42,9
Anodizovaný-tepelně zpracovaný	0,0998	251	2894	6,4

4. Závěr

V této práci byl sledován vliv charakteru povrchu na elektrochemické vlastnosti broušených, leštěných, anodizovaných a anodizovaných-tepelně zpracovaných substrátů Ti6Al4V. Studované vzorky byly povrchově upraveny pomocí anodické oxidace v EG elektrolytu obsahujícím fluoridové ionty. V závislosti na mikrostrukturu slitiny bylo potvrzeno, že růst a morfologie TiO₂ NT povlaků odpovídá morfologii bimodální α+β mikrostruktury na povrchu substrátů Ti6Al4V. Charakter NT vrstev je výrazně ovlivněn počáteční kvalitou povrchu a následným tepelným zpracováním.

Z výsledků korozních testů byl vyhodnocen vliv kvality povrchu na výslednou rychlost koroze, kdy se vzrůstající zrnitostí brusných papírů se rychlost koroze povrchů u broušených vzorků zvyšovala díky rostoucímu aktivnímu povrchu. Leštěné vzorky vykazovaly naopak nejvyšší odolnost proti korozi. Anodizovaný povlak

s TiO₂ NT vykazoval horší korozní vlastnosti, přičemž nejvyšší rychlost koroze byl prokázán pro anodizovaný substrát po tepelném zpracování.

Poděkování

Tato práce byla realizována v rámci projektu RRC/10/2018 „Podpora vědy a výzkumu v Moravskoslezském kraji 2018“ a CZ.1.05/2.1.00/19.0387 „Rozvoj výzkumně vývojové základny RMTVC“.

Autoři děkují paní Ing. K. Konečné, Ph.D. za zhotovení SEM fotodokumentace povlaků anodizovaných substrátů.

Literatura

- [1] NASIRPOURI, F. I., YOUSEFI, I., MOSLEHIFARD, E., KRALLIL-ALLAFI, J. Tuning surface morphology and crystallinity of anodic TiO₂ nanotubes and their response to biomimetic bone growth for implant applications. *Surf. Coat. Technol.* (2017), 315, 163–171.

- [2] HUANG, Y., XU, Z., ZHANG, X., CHANG, X., ZHANG, X., LI, Y. CH., YE, T., HAN, R., HAN, S., GAO, Y., DU, X., YANG, H. Nanotube-formed Ti substrates coated with silicate/silver co-doped hydroxyapatite as prospective materials for bone implant. *J. Alloys Compd.* (2017), 697, 182–199.
- [3] GRIMES, C. A., MOR, G. K. *TiO₂ nanotubes arrays: synthesis, properties, and applications*. Springer: New York, USA, (2009); 358 p.
- [4] BOOTHROYD, P., PHAM, X. N. *Socioeconomic renovation in Viet Nam: the origin, evolution, and impact of doi moi*. Singapore: Institute of Southeast Asian Studies, (2000); 174 p.
- [5] REGONINI, D., BOWEN, C. R., JAROENWORALUCK, A., STEVENS, R. A review of growth mechanism, structure and crystallinity of anodized TiO₂ NT. *Mater. Sci. Eng. R* (2013), 74, 377–406.
- [6] GUNPUTH, U. F., HUIRONG, L., HANDY, R. D., TREDWIN, CH. Anodised TiO₂ NT as a scaffold for antibacterial silver nanoparticles on titanium implant. *Mater. Sci. Eng.* (2018), 91, 638–644.
- [7] KHUDHAIR, D., BHATTI, A., LI, H. Y. HAMEDANI, A., GARMESTANI, H., HODGSON, P., NAHAVANDI S. Anodization parameters influencing the morphology and electrical properties of TiO₂ nanotubes for living cell interfacing and investigations. *Mater. Sci. Eng. C* (2016), 59, 1125–1142.
- [8] HILAEIO, F., ROCHE, V., NOGUEIRA, R. P., JORGE JUNIOR, A. M. Influence of morphology and crystalline structure of TiO₂ nanotubes on their electrochemical properties and apatite-forming ability. *Electrochim. Acta.* (2017), 245, 337–349.
- [9] MANSOORIANFAR, M., TAVOOSI, M., MOZAFARINIA, R., GHASEMI, A., DOOSTMOHAMMADI, A. Preparation and characterization of TiO₂ nanotube arrays on Ti6Al4V surface for enhancement of cell treatment. *Surf. Coat. Technol.* (2017), 321, 409–415.
- [10] LEE, B. G., CHOI, J. W., LEE, S. E., JEONG, Y. S., OH, H. J., CHI, Ch. S. Formation behavior of anodic TiO₂ nanotubes in fluoride containing electrolytes. *Trans. Nonfer. Metals Soc. China*, 19 (2009) 4, 842–845.
- [11] WU, G., WANG, Y., LIU, J., YAO, J. Influence of the Ti alloy substrate on the anodic oxidation in an environmentally-friendly electrolyte. *Surf. Coat. Technol.* (2018), 344, 680–688.
- [12] PETRÁŠOVÁ, I., LOSERTO VÁ, M. Electrochemical behavior of biocompatible alloys. *Mater. Technol.* (2015), 49, 207–211.
- [13] BRAMMER, K. S., FRANDSEN, CH. J., JIN, S. TiO₂ nanotubes for bone regeneration. *Trends Biotechnol.* (2012), 30, 315–322.
- [14] LOSERTO VÁ, M., ŠTAMBORSKÁ, M., LAPIN, J., MAREŠ, V. Comparison of deformation behavior of 316L Stainless Steel and Ti6Al4V alloy applied in traumatology. *Metalurgija* (2016), 55, 667–670.
- [15] ELMER, J. W., PALMER, T. A., BABU, S. S., SPECHT, E. D. In situ observations of lattice expansion and transformation rates of α and β phases in Ti-6Al-4V. *Mater. Sci. Eng. A* (2005), 391, 104–113.
- [16] BREME, J., EISENBARTH, E., BIEHL, V. *Titanium and its Alloys for Medical Applications. Titanium and Titanium Alloys* [online]. Weinheim, FRG: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co., 2003, p. 423 [cit. 2017-03-04]. ISBN 9783527602117. Dostupné z doi: 10.1002/3527602119.ch16.
- [17] ATAPOUR, M., PILCHAK, A., FRANKEL, G. S., WILLIAMS, J. C., FATHI, M. H., SHAMANIAN, M. Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V with Different Thermomechanical Treatments and Microstructures. *Corrosion* (2010), 66, 065004-9.
- [18] LOSERTO VÁ, M., ŠTEFEK, O., GALAJDA, M., KONEČNÁ, K., SIMHA MARTYNKOVÁ, G., ČECH BARABASZOVÁ, K. Microstructure and Electrochemical Behavior of TiO₂ Nanotubes Coated on Titanium-based Substrate Before and After Thermal Treatment. *J. Nanosci. Nanotechnol.* (2019), 19, 2989–2996.
- [19] JORDANOVÁ, V., LOSERTO VÁ, M., ŠTENČEK, M., LUKÁŠOVÁ, T., SIMHA MARTYNKOVÁ, G., PEIKERTOVÁ, P. Microstructure and Properties of Nanostructured Coating on Ti6Al4V. *Materials*, 13 (2020), 708; doi:10.3390/ma13030708.

MORAVIA STEEL PŘIBÍRÁ DO SKUPINY DALŠÍ KOVÁRNU

Strojírenskou firmu MSV Metal Studénka, a.s. spolu s její polskou dceřinou společností Kuźnia Ostrów Wielkopolski Sp. z o.o. koupila v listopadu 2019 akciová společnost Moravia Steel. Moravia Steel přebrala 100% balík akcií od investiční společnosti Jet Investment a.s.

MSV Metal Studénka (pokračovatel Vagonky Studénka) i její polská dceřiná společnost se zabývají výrobou zápusťkových výkovek z oceli tvářením za tepla s možností tepelného zpracování, obrábění, svařování i montáží dílů a sestav.

„Akvizicí pokračujeme v naplňování naší dlouhodobé strategie prodlužování výrobních řetězců. Spojení s naším významným odběratelem bude přínosem pro obě společnosti,“ podotýká předseda představenstva Moravia Steel Petr Popelář. Firmy ve skupině Třinecké železárny - Moravia Steel dlouhodobě dodávají ocelové polotovary do Studénky v sortimentu tyčové oceli, bezešvých trub i ploché oceli.

Celková roční výrobní kapacita MSV Metal Studénka přesahuje 16 000 tun výkovek. 81 % produkce směřuje na export, zejména na evropské trhy. Výrobky nachází uplatnění především v železničním, dále pak ve stavebním, automobilovém, zemědělském a těžebním průmyslu. Zaměstnává přes 400 lidí ve Studénce a dalších více než 200 nedaleko polské Vratislavi. Konsolidovaný objem tržeb za rok 2018 přesáhl jednu miliardu korun.

MSV Metal Studénka je již druhou kovárenskou firmou ve vlastnictví Moravia Steel. Vhodně doplňuje a rozšiřuje stávající technologie a sortiment Kovárny VIVA ve Zlíně.

– red –