

Hodnocení vlivu povlakování hydroxyapatitem na smáčivost a korozní vlastnosti oceli 1.4404

Evaluation of Influence of Hydroxyapatite Coating on Wettability and Corrosion Properties of 1.4404 steel

Ing. Hlinka Josef, Ph.D.; Ing. Mgr. Kateřina Dědková, Ph.D.

VŠB – Technická univerzity Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Regionální materiálově technologické výzkumné centrum, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Tento článek je zaměřen na hodnocení charakteru biologicky aktivních povlakových vrstev na bázi čistého, příp. bioaktivními prvky syčeného hydroxyapatitu, elektrolytickou syntézou vyloučeného na korozivzdorné oceli 1.4404 (AISI 316L) s austenitickou maticí. Touto metodou je možné dosáhnout adheze částic hydroxyapatitu na substrát a zároveň částečně řídit velikost a tvarový charakter částic. Dalším tepelným zpracováním může být adheze povlaku k substrátu dále ovlivněna. U biologicky aktivních povlaků hrají důležitou roli především povrchové vlastnosti těchto vrstev, které také mohou být ovlivněny tepelným zpracováním, kdy pro čistý hydroxyapatit dochází ke změně úhlu smáčení z ~40° pro nežíhaný na ~80° pro žíhaný vzorek. Dále byl hodnocen vliv povlakování a tepelného zpracování na korozní vlastnosti základového kovu, kdy bylo zjištěno, že povlakované vzorky vykazují nižší polarizační odpor a vyšší hodnoty korozní rychlosti. Naopak tepelné zpracování vede ke snížení korozní rychlosti a nárůstu polarizačního odporu materiálu.

Klíčová slova: Hydroxyapatit; kontaktní úhel; povrchové úpravy; korozní vlastnosti

The presented paper deals with preparation and characterization of a layer of fine electrochemically deposited particles of pure or modified hydroxyapatite on a metallic substrate. These types of coatings are well known as biocompatible, and they are commonly used in different medicinal fields, especially implantology. For this purpose, the austenitic steel 1.4404 (AISI 316L) with low interstitial elements content was used as a substrate for the deposition itself. The mixture of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ and $(\text{NH}_4)\text{HPO}_4$ in the aqueous solution was used for deposition of pure hydroxyapatite particles, or the original mixture was modified by the addition of chemicals containing Zn^{2+} or F^- ions to allow deposition of more biocompatible types of hydroxyapatite. There is an assumption that heat treatment of the final sample will increase the adhesion of the deposited layer on the substrate and can also change other surface properties. For this purpose, two batches of samples were tested - the first batch contained only samples with a deposited layer, the second batch contained deposited and heat treated (350°C/ 15 min/ 50 Pa/ air) samples. Post-implantation behaviour of the material may be partially predicted by wettability or by the contact angle of the surface of the implants. For this purpose, the contact angle of samples from each batch was measured by "sessile drop method". It was found that the surface with pure hydroxyapatite showed lower contact angle (~40°) before heat treatment than after it (~80°). Influence of particles deposition and heat treatment on resulting corrosion properties of samples was also studied using potentiodynamic polarization method in artificial physiological solution (0,9% NaCl/H₂O). It was found that non-heat treated samples with different hydroxyapatite particles deposited on their surfaces showed lower polarization resistance and higher corrosion rate in comparison to the reference sample (pure substrate without deposition). On the other hand heat treatment of assessed samples resulted in a reduction of corrosion speed and increase of polarization resistance.

Key words: Hydroxyapatite; contact angle; surface treatment; corrosion properties

Korozivzdorná ocel je používána pro výrobu implantátů a jiných tělních náhrad již déle než 70 let. Svě uplatnění si bezesporu v oblasti medicíny nachází i v dnešní době. Na rozdíl od titanových náhrad, u kterých v důsledku charakteru povrchových vrstev dochází k rychlému a především trvalému spojení mezi samotnou aplikací a okolní tkání, jsou korozivzdorné oceli používány především ke konstrukci kotvicích součástí (hřeby, vruty) a jiných dočasných aplikací, které mají být po jisté době z těla vyjmuty (dlahy, fixátory aj.) [1]. V případě korozivzdorných ocelí totiž dochází ke vzniku vazby mezi

implantátem a okolní tkání jen velmi pomalu a charakter vazby je spíše mechanický než chemický. Okolo samotné aplikace se tedy primárně tvoří měkká pojivová tkáň snadněji než tvrdá kostní hmota. V důsledku toho lze pak například vrut z korozivzdorné oceli z kosti vyjmout bez jejího sekundárního poškození. U aplikací tzv. střednědobých implantátů, které jsou však také určeny k extrakci, je vhodné upravit jejich povrch tak, aby došlo alespoň částečně k integraci jejich povrchu do struktur kostní hmoty. Za tímto účelem může být povrch oceli povlakován částicemi hydroxyapatitu, které svým chemickým i fázovým

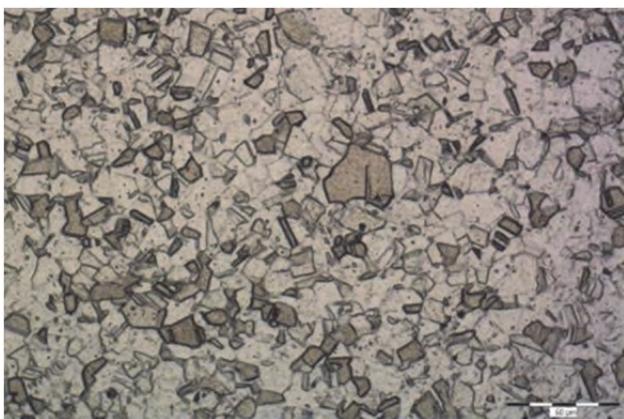
složením velmi blízce připomínají anorganickou kostní složku. Při samotné extrakci implantované součásti pak dojde k žádanému narušení vazby mezi povrchem oceli a povlakovou vrstvou a opět nedojde k sekundárnímu mechanickému narušení kostních struktur [2]. Samotný proces povlakování však může ovlivnit korozní vlastnosti nosného substrátu. Proto je ověření výsledných korozních vlastností takto upravených povrchů prvořadou úlohou. Dle normy ASTM F 2129 je vhodné ověřit hodnotu korozní rychlosti a potenciálů průrazu, které charakterizují elektrochemickou stabilitu povrchové pasivní vrstvy implantátu [3]. O samotné reakci mezi implantátem a živým organismem také částečně rozhoduje hodnota úhlu smáčení jeho povrchu. Za tímto účelem je vhodné pro jeho ověření volit metodu „ležící kapky“ na volném povrchu [4].

1. Použitý materiál a experimentální metody

Jako substrát pro nanášení povlaků z bioaktivních částic byla použita ocel 1.4404 po normalizačním žhání, jejíž chemické složení odpovídá normě ASTM F55, která je patrná z tab. 1.

Tab. 1 Chemické složení oceli 1.4404 dle ASTM F 55 (hm. %)
Tab. 1 Chemical composition of 1.4404 steel according to ASTM F 55 (wt. %)

| | | | | | |
|--------------|----------|-----------|----------|-------------|----------|
| 1.4404 steel | C | Mn | Si | Ni | S |
| | 0,03 max | 2,0 max | 0,75 max | 12,0 – 14,0 | 0,03 max |
| P | Mo | N | Cr | Cu | Fe |
| | 0,03 max | 2,0 – 4,0 | 0,10 max | 17,0 – 19,0 | 0,5 max |



Obr. 1 Mikrostruktura oceli 1.4404 použité pro povlakování
Fig. 1 Microstructure of steel grade 1.4404 used for further treatment

Z této oceli bylo vyrobeno 7 vzorků ve tvaru hranolů o rozměrech 50 × 200 × 4 mm. Šest z nich bylo určeno k povlakování a poslední vzorek sloužil jako referenční k ověření původních vlastností. Ke zhodnocení mikrostruktury byl z této oceli vyroben metalografický vzorek, jehož mikrostrukturu ukazuje obr. 1, který zachycuje podélný řez strukturou blízko povlakovaného povrchu. V austenitické matici jsou patrná jemná rovnosá zrna s častým výskytem dvojčat. Kromě toho se zde také vyskytují malé množství delta feritu a malé množství

sekundárních částic. Na povrchu zmíněných 6 vzorků byla metodou sol-gel vytvořena anorganická vrstva na bázi základního stavebního prvku kostní hmoty – hydroxyapatitu. Vzorky byly nejdříve broušeny na metalografické brusce od drsnosti 60 až po drsnost 800. Následovně na těchto vzorcích bylo při napětí 10V po dobu expozice 5 minut provedeno elektrochemické zdrsňení povrchu v roztoku 94 % E-glykolu, 5,5 % H₂O a 0,5 % NH₄F. Vzorky byly jednotlivě zapojeny do roztoku jako anoda na kladný pól stejnosměrného elektrického zdroje oproti titanové katodě [5]. Po elektrochemickém zdrsňení následovalo opláchnutí všech vzorků destilovanou vodou, lihem a vysušení. Následně byly za použití níže uvedených chemických sloučenin (prekurzorů) připraveny tři roztoky pro tvorbu elektrochemických povlaků [6]:

- čistý hydroxyapatit (HA)
 - 0,02M Ca(NO₃)₂
 - 0,025M (NH₄)HPO₄
 - v poměru Ca : P = 1,67 : 1
- fluorhydroxyapatit (FHA)
 - 0,042M Ca(NO₃)₂
 - 0,025M (NH₄)HPO₄
 - 0,001M NaF
 - v poměru Ca : P : F = 1,67 : 1 : 0,04
- zinkem dopovaný fluorhydroxyapatit (ZnFHA)
 - 0,042M Ca(NO₃)₂
 - 0,025M (NH₄)HPO₄
 - 0,001M NaF
 - 0,002M ZnNO₃·6H₂O
 - v poměru Ca : P : F : Zn = 1,67 : 1 : 0,04 : 0,08

V těchto roztocích byly vzorky za použití stejnosměrného napětí, tj. -5 V po dobu 300 s povlakovány charakteristickými částicemi, které na jejich povrchu vznikaly v důsledku probíhající interakcí. Po ukončení povlakování, oplachu demineralizovanou vodou a osušení horkým vzduchem byla sada obsahující vzorky 4, 5 a 6 podrobena tepelnému zpracování (350°C/15 min/ 50 Pa/vzduch) za účelem zvýšení adheze povlaku. Způsob úpravy vzorků je patrný v tab. 2.

Tab. 2 Parametry dalšího zpracování vzorků
Tab. 2 Parameters of further treatment of samples

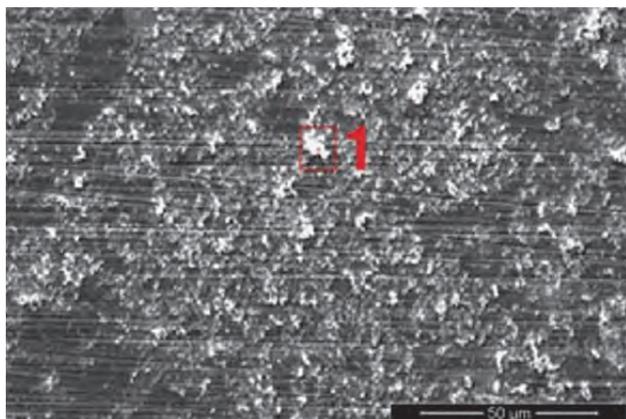
| | Bez tepelného zpracování | | | S tepelným zpracováním | | |
|--------|--------------------------|-----|-------|------------------------|-----|-------|
| Vzorek | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
| Roztok | HA | FHA | ZnFHA | HA | FHA | ZnFHA |

Následně byly vzorky podrobeny obrazové analýze, kdy byl za pomoci skenovacího elektronového mikroskopu SEM JEOL JSM-6490 LV hodnocen především charakter a distribuce částic povlaku na povrchu. Posléze pak bylo EDX semikvantitativní analýzou vyhodnoceno chemické složení pozorovaných částic. Korozní vlastnosti byly hodnoceny metodou potenciodynamické voltametrie za

použití potenciostatu Voltalab PGZ 100 vybaveného softwarem Voltmaster 10 pro vyhodnocení základních vlastností zkoušených vzorků. K hodnocení smáčivosti, resp. kontaktního úhlu byl použit přístroj SEE od firmy Advex, využívající metodu volně ležící kapky destilované vody na studovaném povrchu dle ASTM D7334.

2. Výsledky experimentu

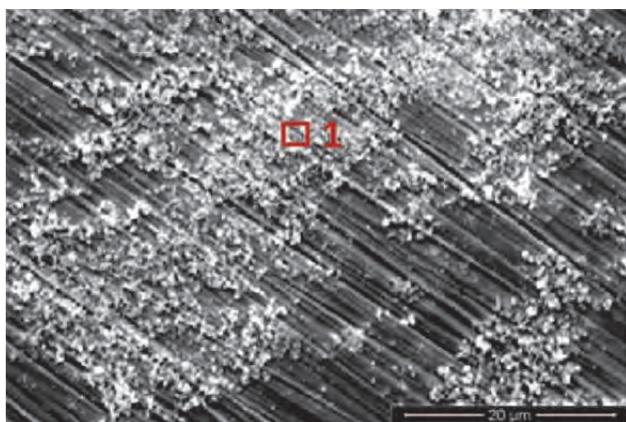
Obr. 2 – 4 zachycují charakter a rozložení částic na povrchu povlakovaných vzorků, resp. místa analýzy. Tab. 3 – 5 ilustrují průměrné zastoupení charakteristických biogenních prvků (Ca, P, F, Zn) v testovaných částicích hodnocených semikvantitativní EDX analýzou.



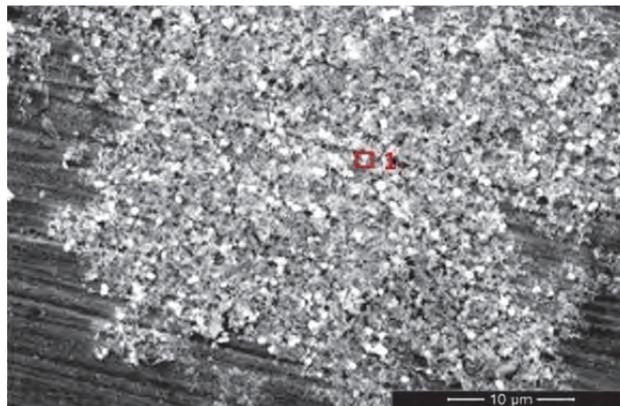
Obr. 2 Rozložení částic čistého hydroxyapatitu (HA) a místo analýzy
Fig. 2 Distribution of hydroxyapatite (HA) particles and place of EDX analysis

Tab. 3 Poměrové zastoupení prvků v částicích hydroxyapatitu (HA)
Tab. 3 Elements content ratio of hydroxyapatite (HA) particles

| | Poměrové zastoupení prvků | | | |
|-----------|---------------------------|---|------|----|
| | Ca | P | F | Zn |
| Poloha 1 | 1,52 | 1 | 0,65 | 0 |
| Roztok HA | 1,67 | 1 | 0 | 0 |



Obr. 3 Rozložení částic fluorhydroxyapatitu (FHA) a místo analýzy
Fig. 3 Distribution of fluorhydroxyapatite (FHA) particles and place of EDX analysis



Obr. 4 Rozložení částic zinkofluorhydroxyapatitu (ZnFHA) a místo analýzy
Fig. 4 Distribution of zincfluorhydroxyapatite (ZnFHA) particles and place of EDX analysis

Tab. 4 Poměrové zastoupení prvků v částicích fluorhydroxyapatitu (FHA)
Tab. 4 Elements content ratio of fluorhydroxyapatite (FHA) particles

| | Poměrové zastoupení prvků | | | |
|------------|---------------------------|---|------|----|
| | Ca | P | F | Zn |
| Poloha 1 | 1,51 | 1 | 1,33 | 0 |
| Roztok FHA | 1,67 | 1 | 0,04 | 0 |

Tab. 5 Poměrové zastoupení prvků v částicích zinkofluorhydroxyapatitu (ZnFHA)
Tab. 5 Elements content ratio of zincfluorhydroxyapatite (ZnFHA) particles

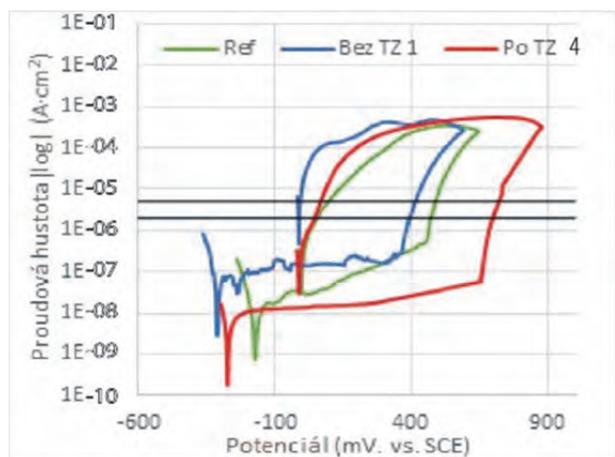
| | Poměrové zastoupení prvků | | | |
|--------------|---------------------------|---|------|------|
| | Ca | P | F | Zn |
| Poloha 1 | 1,24 | 1 | 1,69 | 0,38 |
| Roztok ZnFHA | 1,67 | 1 | 0,04 | 0,08 |

Vliv povlakování na korozní odolnost substrátu byl zkoušen v 0,9 % roztoku NaCl v demineralizované vodě. Tento postup je totožný s postupem uvedeným v normě ASTM F 2129. Vzorky byly umístěny do korozních cel a ponechány hodinu při teplotě 37 °C za účelem ustavení rovnovážného korozního potenciálu. Byly zapojeny v tříelektrodovém systému jako pracovní elektroda. Referenční elektrodou byla nasycená kalomelová elektroda a pomocnou elektrodou byla uhlíková tyč. Následně byl proveden test potenciodynamické polarizace, jehož výstupem byl graf závislosti proudu na přiváděném napětí, tzv. polarizační křivka. Tímto testem byly pomocí Tafelovy a Sternovy metody zjištěny korozní potenciály, polarizační odpor a korozní rychlost. Hodnoty jednotlivých veličin jsou uvedeny v tab. 6.

Tab. 6 Hodnoty charakteristických korozních veličin
Tab. 6 Values of characteristic corrosion values

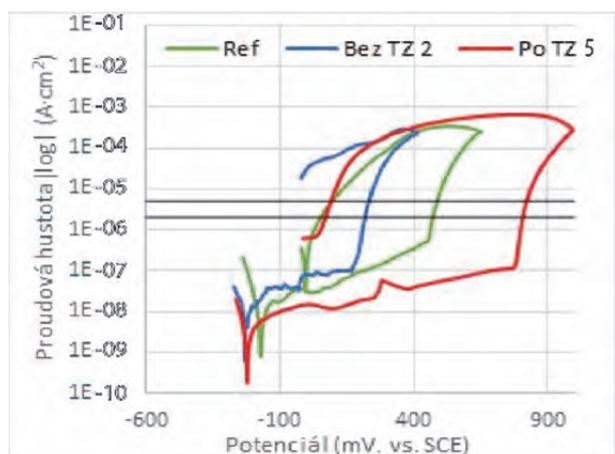
| Vzorek | Korozní potenciál Taffel (mV) | Polarizační odpor Taffel (kohm-cm ²) | Korozní rychlost Taffel (μm-rok) | Korozní potenciál Stern (mV) | Polarizační odpor Stern (kohm-cm ²) |
|----------------------------------|-------------------------------|--|----------------------------------|------------------------------|---|
| Před tepelným zpracováním | | | | | |
| 1 | - 330,8 | 6,23 | 3,897 | - 303,8 | 6,24 |
| 2 | - 230,1 | 17,28 | 7,086 | - 225,0 | 21,44 |
| 3 | - 69,3 | 138,10 | 0,771 | - 72,2 | 117,99 |
| Ref. | - 167,1 | 209,81 | 0,369 | - 166,8 | 202,18 |
| Po tepelném zpracování | | | | | |
| 4 | - 265,6 | 420,79 | 0,319 | - 276,0 | 271,49 |
| 5 | - 222,3 | 857,86 | 0,079 | - 222,8 | 557,80 |
| 6 | - 240,1 | 70,12 | 1,41 | - 240,1 | 67,43 |

Polarizační křivky jsou pro jednotlivé sady vzorků znázorněny na obr. 5 – 7, které ukazují závislost hustoty korozního proudu na potenciálu přiváděném na vzorek.



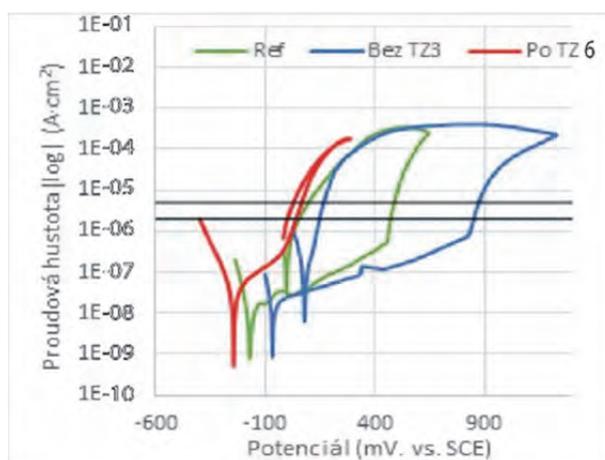
Obr. 5 Polarizační křivky pro povlak tvořený čistým hydroxyapatitem (HA)

Fig. 5 Polarization curves of samples covered by hydroxyapatite (HA)



Obr. 6 Polarizační křivky pro povlak tvořený fluorhydroxyapatitem (FHA)

Fig. 6 Polarization curves of samples covered by fluorhydroxyapatite (FHA)



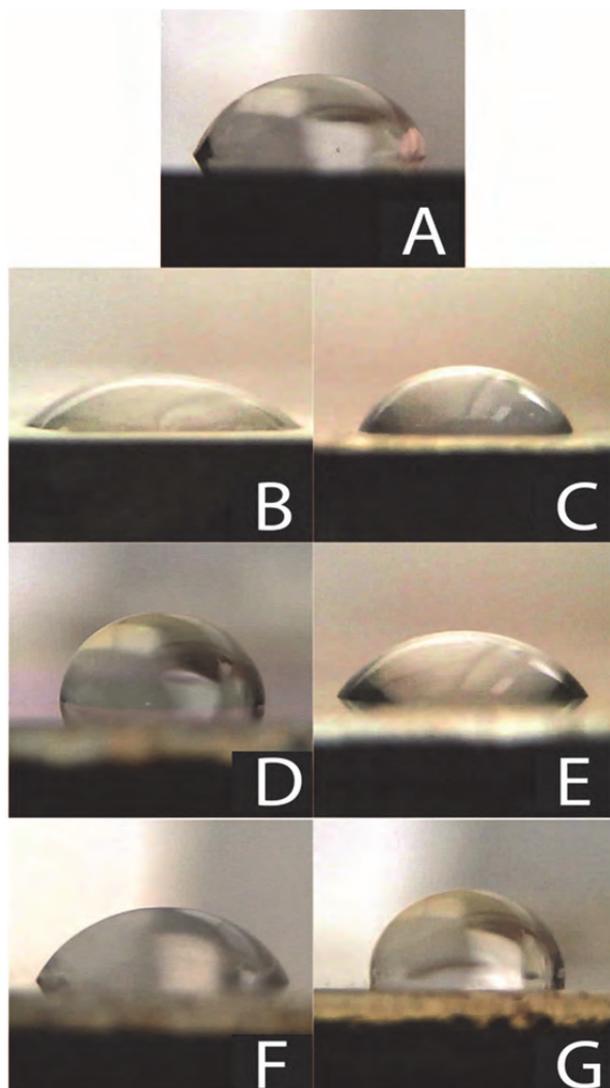
Obr. 7 Polarizační křivky pro povlak tvořený zinkofluorhydroxyapatitem (ZnFHA)

Fig. 7 Polarization curves of samples covered by zincfluorhydroxyapatite (ZnFHA)

Pro hodnocení úhlu smáčení bylo vždy na každý vzorek naneseno 10 kapek destilované vody o objemu 2 μl. Hodnoty naměřených úhlů smáčení byly zprůměrovány a pro každý typ vzorků jsou tyto hodnoty patrné z tab. 7. Vybrané kapky z jednotlivých měření jsou zobrazeny na obr. 8.

Tab. 7 Úhel smáčení jednotlivých vzorků
Tab. 7 Contact angle for samples with different treatment

| Vzorek | Průměrný úhel smáčení (°) | Směrodatná odchylka (°) |
|----------------------------------|---------------------------|-------------------------|
| Před tepelným zpracováním | | |
| 1 | 40 | 4 |
| 2 | 69 | 2 |
| 3 | 56 | 2 |
| Ref. | 71 | 5 |
| Po tepelném zpracování | | |
| 4 | 84 | 6 |
| 5 | 70 | 3 |
| 6 | 87 | 5 |



Obr. 8 Vybrané kapky na površích zkoumaných vzorků: (A) referenční, (B) 1 – čistý HA bez TZ, (C) 2 – FHA bez TZ, (D) 3 – ZnFHA bez TZ, (E) 4 – čistý HA s TZ, (F) 5 – FHA s TZ, (G) 6 – ZnFHA s TZ

Fig. 8 Selected droplets on surfaces of tested samples (A) reference, (B) 1 – HA without heat-treatment, (C) 2 – FHA without heat-treatment, (D) 3 – ZnFHA without heat-treatment, (E) 4 – HA with heat-treatment, (F) 5 – FHA with heat-treatment, (G) 6 – ZnFHA with heat-treatment

3. Diskuse a závěry

Dle obr. 2 – 4 lze usuzovat na rovnoměrné rozprostření částic na povrchu vzorků. Tyto částice vykazují rovnoosé tvary s ostrými hranami. Velikost částic je pro všechny druhy hydroxyapatitového povlaku velmi podobná a většina pozorovaných částic má alespoň jeden charakteristický rozměr v intervalu a to okolo 1 – 5 μm [7]. Částice tohoto charakteru jsou typické pro elektrochemické způsoby výroby keramických dílů – implantátů s biologickou aktivitou. Na základě výsledků EDX analýzy sledovaných částic bylo zjištěno, že biogenní prvky (F a Zn) se do struktury hydroxyapatitu dobře integrují, a vytvářejí tak

vrstvu s ještě vyšší biologickou aktivitou [8]. Zvýšený obsah fluoru v místech analýzy je pravděpodobně zapříčiněn kontaminací povrchu v průběhu elektrochemického leptání, kdy mohlo dojít k zachycení fluorem bohatých korozních produktů vznikajících při leptání v povrchových vrstvách vzorku. Analyzovaná vrstva částic pak byla natolik tenká, že mohlo dojít k průniku elektronového svazku do struktury substrátu a ovlivnění výsledků EDX analýzy. Nejvíce záporných hodnot při těchto testech dosáhl vzorek 1, což svědčí o jeho vysoké náchylnosti ke vzniku galvanického článku při spojení s více ušlechtilým kovem. Naopak vzorek 3 vykazuje nejvyšší kladné hodnoty korozních potenciálů [9]. Nejvyšší korozní odpor vykazoval vzorek referenční. Naopak elektrochemické úpravy povrchu vedly k snížení této hodnoty, což pravděpodobně souvisí s odstraněním oxidů, které se na povrchu vytvořily v průběhu termomechanického zpracování substrátu, resp. při další manipulaci. Nejnižší korozní rychlost vykazoval vzorek s vrstvou bohatou zinkem, který se pravděpodobně přednostně rozpouštěl, a docházelo tak ke katodické ochraně podkladního substrátu. Naopak nejvyšší korozní rychlost byla pozorována u vzorku 2 bez tepelného zpracování, který byl dopován výrazným množstvím fluoru [10]. Jeho nedostatečná vazba na hydroxyapatit měla pravděpodobně za následek jeho uvolňování, kdy zároveň docházelo k napadení povrchu substrátu. Metodou ležící kapky byl zjištěn výsledný úhel smáčení mezi kapalinou a zkoušeným vzorkem. Podle tohoto úhlu lze hodnotit interakci mezi anorganickým povrchem a prostředím lidského těla. Lze takto posoudit, zda bude povrch podporovat růst tvrdé tkáně, nebo bude naopak determinovat růst vazivové tkáně. Pokud je povrch hydrofilní a tím i jeho smáčivost na povrchu velká, vzniká povlak, který podporuje růst tvrdé kostní tkáně. Jestliže se úhel mezi povrchem a zkoušenou kapalinou bude blížit hodnotě 70° , bude povrch podporovat růst fibrózní měkké tkáně [11]. Referenční nepovlakovaný materiál vykazoval smáčivost 71° , což při implantaci do lidského těla vede k podpoře růstu měkké vazivové tkáně. Podobných hodnot, jako u referenčního vzorku, vykazoval vzorek modifikovaný fluorhydroxyapatitem, a to jak před, tak i po tepelném zpracování. Hydroxyapatit bez tepelného zpracování vykazoval úhel smáčivosti 40° , což ukazuje na povrch, který by při implantaci do kosti podporoval růst tvrdých tkání a tímto mechanismem by urychloval léčbu po implantaci. Jeho tepelným zpracováním se však hodnota smáčivosti změnila na 84° , čím vlastnost povrchu pro adaptaci v lidském těle zhoršuje. Tento typ povrchu by podporoval růst měkkých vazivových tkání. Anorganický povlak fluorhydroxyapatitu dopovaný zinkem měl bez tepelného zpracování úhel smáčivosti 56° , který je na pomezí podpory měkkých nebo tvrdých tkání. Jeho tepelným zpracováním však dosáhl nejmenší smáčivosti ze všech testovaných povrchů s úhlem 87° . Proto by v lidském těle podporoval růst měkkých tkání, ale ne natolik dobře jako FHA, ať už tepelně zpracovaný či bez tepelného zpracování [12].

Poděkování

Tento článek byl vytvořen za finanční podpory projektu LO1203 Regionální materiálově technologické centrum – projekt udržitelnosti.

Literatura

- [1] GARCÍA, A. J. Surface Modification of Biomaterials. In *Principles of Regenerative Medicine*, 1st edition (2011) 663–673. ISBN 9780123814227.
- [2] KIM, K. H., NARAYANAN, R., RAUTRAY, T. R. *Surface modification of titanium for biomaterial applications* [online], (2013) 352 s. ISBN 9781608765393 (ISBN).
- [3] ASTM ASTM F2129 - 15 Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurements to Determine the Corrosion Susceptibility of Small Implant Devices. (2015) May, p. 2129.
- [4] DAYAN, J., MIRELES, L., MASSICOTTE, R., DAGHER, F., YAHIA, L. H. Effect of Disinfectants on Wettability and Surface Tension of Metallic and Polymeric Surfaces Found in Hospitals. *Clin. Med. Investment*, 1 (2016) 48-53. DOI: 10.15761/CMI.1000110
- [5] HLINKA, J., LASEK, S., SIOSTRZONEK, R., FAISAL, N. Characterization of Hydroxyapatite layer on AISI 316L Stainless Steel. In: *METAL 2017 - 26th International Conference on Metallurgy and Materials, Conference Proceedings*, Brno, 2017, pp. 1292–1297
- [6] LIU, D. M., TROCZYNSKI, T., TSENG, W. J. Water-based Solgel Synthesis of Hydroxyapatite: Process Development. *Biomaterials*, 22 (2001) 13, 1721–1730
- [7] JAVIDI, M., JAVADPOUR, S., BAHROLOLOOM, M. E., MA, J. Electrophoretic Deposition of Natural Hydroxyapatite on Medical Grade 316L Stainless Steel. *Materials Science and Engineering C* [online], 29 (2008) 8, 1509-1515. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.msec.2008.04.003>>.
- [8] MONTAZERI, N., JAHANDIDEH, R., BIAZAR, E. Synthesis of Fluorapatite-hydroxyapatite Nanoparticles and Toxicity Investigations. In: *International journal of nanomedicine*, 6 (2011) 197–201.
- [9] MENDES FILHO, A. A., ROVERE, C. A., KURI, S. E., SORDI, V. L., FERRANTE, M. A. General Study of Commercially Pure Ti Subjected to Severe Plastic Deformation: Microstructure, Strength and Corrosion Resistance. *Revista Materia*, 15 (2010) 2, 286–292 s.
- [10] LI, L., BREEDVELD, V., HESS, D. W. Creation of Superhydrophobic Stainless Steel Surfaces by Acid treatments and Hydrophobic Film Deposition. In: *ACS Applied Materials and Interfaces*, 4 (2012) 9, 4549-4556.
- [11] WEI, J., IGARASHI, T., OKUMORI, N., IGARASHI, T., MAETANI, T. et al. Influence of Surface Wettability on Competitive Protein Adsorption and Initial Attachment of Osteoblasts. In *Biomedical Materials*, 4 (2009) 4, 120–127.
- [12] GNEDENKOV, S. V., SINEBRYUKHOV, S. L., EGORKIN, V. S., VYALIY, I. E.: Wettability and Electrochemical Properties of the Highly Hydrophobic Coatings on PEO-pretreated Aluminum Alloy. In *Surface and Coatings Technology* [online], 307 (2016) 1241-1248. Dostupné z: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.surfcoat.2016.07.074>>.

Nové meze technologie kontilití: Vertikální kontilití č.6 v Dillingeru

A New Dimension of Continuous Casting: Dillinger's Vertical Caster No.6 I&S Technology, October 2018, p. 112-118

Technické parametry nového kontilití jsou následující: Je dvouproude vertikálního typu s metalurgickou délkou 17,5 m. Každý proud má 6 segmentů s technologií „soft reduction“. Tloušťka bramy je 300 až 600 mm, šířka bramy dosahuje 2 200 mm, licí rychlost je 0,1–0,6 m/min. Nominální hmotnost v mezipánvi je 50 t. Sekundární chlazení uplatňuje technologii „spray water“, nedochází k žádným operacím ohyb-rovnání. Celková výška vertikálního kontilití č.6 je asi 55 m.

Dillinger Hüttenwerke AG v německé spolkové zemi Sársko uvedl tento plně vertikální licí stroj do provozu 3. září 2015. Od té doby výroba postupně roste a nedošlo k žádným incidentům, které by způsobily významnější přerušení provozu.

Pouze 2 měsíce po uvedení do provozu bylo dosaženo nového světového rekordu, když byla odlita brama s maximální tloušťkou 500 mm. Tento rekord byl překonán 25.7.2017, když byla odlita brama nominální tloušťky 600 mm. 25.10.2017 překonal Dillinger hodnotu 1 mil. t oceli odlité na vertikálním kontilití č.6.

Vertikální kontilití č.6 vylepšuje již tak vysoké jakostní standardy dosahované na všech kontilitích v Dillingeru. Protože kontilití eliminuje potřebu ohybu a rovnání licího proudu, je na něm možné odlévat značky se sofistikovanějším chemickým složením a vyrábět bramy větších tlouštěk. Tyto bramy mohou být nyní vyráběny s nízkým rizikem tvorby trhlin, a tudíž bez potřeby post-processingu před válcováním.