

Úprava povrchu slitiny Ti-6Al-4V s využitím mikroobloukové oxidace a fyzikální depozice par

Surface modification of Ti-6Al-4V alloy using micro-arc oxidation and physical vapour deposition

prof. Ing. Jana Seidlerová, CSc.^{1,2}; Ing. Roman Gabor, Ph.D.²; Mgr. Petr Běčák^{2,3}; Ing. Michaela Tokarčíková, Ph.D.²

¹ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Katedra chemie fyzikálně-chemických procesů, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

² VŠB – Technická univerzita Ostrava, Centrum nanotechnologií CEET, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

³ VŠB – Technická univerzita Ostrava, Fakulta materiálově-technologická, Katedra materiálového inženýrství a recyklace, 17. listopadu 2172/15, 708 00 Ostrava-Poruba, Česká republika

Titanium and its alloys are now widely used in many fields, from the automotive and aerospace industries to medicine. Among the most important alloys is Ti-6Al-4V, which is used in medicine to produce a wide range of implants and surgical instruments. Yet there is scope for improving their properties for a particular implant, especially in the manufacture of large joints. Improving the tribological and anti-corrosion properties of the surface can significantly aid osseointegration, ensure longer lifetime as well as contribute to improving the patient's quality of life. The way to achieve this is by surface treatment of the alloy, which can be carried out by various processes including micro-arc oxidation (MAO) and the physical vapour deposition (PVD) or a combination of these. MAO technology, by its nature, allows the character of the resulting ceramic layer to be altered by several adjustable parameters. The first step in practical application of the above-mentioned alloy surface treatment procedure is to study the chemical and phase composition and roughness of the resulting layer. Ceramic layers were prepared on samples of the above alloy under MAO conditions and by combinations of PVD and MAO in the liquid alkaline electrolyte environment with the addition of glycerine. The roughness evaluation showed that it depends on the working voltage and pulse cycle MAO process. After the initial surface treatment by PVD, a surface with higher roughness parameters was formed after MAO application compared to the surface formed by direct application of MAO technology to the alloy surface.

Key words: Ti-6Al-4V alloy; microarc oxidation; physical surface treatment; surface modification; surface roughness

Titan a jeho slitiny nacházejí v současnosti široké uplatnění v mnoha oborech od automobilového a leteckého průmyslu až po medicínu. Ze slitin patří mezi nejvýznamnější slitina Ti-6Al-4V, která se používá v lékařství na výrobu celé řady implantátů a chirurgických nástrojů. Přesto se otevírá prostor pro zlepšení jejich vlastností pro konkrétní implantát, zejména při výrobě velkých kloubů. Zlepšení tribologických a antikoročních vlastností povrchu může výrazně zlepšit osteointegraci, zajistit delší životnost i přispět ke zvýšení kvality života pacienta. Cestou k uvedenému cíli je povrchová úprava slitiny, kterou lze provádět různými postupy, mezi něž patří také mikrooblouková oxidace (MAO) a fyzikální depozice par (PVD) nebo jejich kombinace. Technologie MAO svou podstatou dovoluje několika nastavitelnými parametry měnit charakter vzniklé keramické vrstvy. Prvním krokem praktické aplikace uvedeného postupu úpravy povrchu slitiny je studium chemického a fázového složení a drsnosti vzniklé vrstvy. Na vzorcích uvedené slitiny byly v podmínkách MAO a kombinacemi PVD a MAO připraveny keramické vrstvy v prostředí kapalného alkalického elektrolytu s přísadkou glycerinu. Z hodnocení drsnosti vyplynulo, že závisí na pracovním napětí a cyklu pulzu MAO. Po prvotní úpravě povrchu fyzikální depozicí par byl po aplikaci MAO vytvořen povrch s vyššími parametry drsnosti ve srovnání s povrchem, který vznikl přímou aplikací technologie MAO povrch slitiny.

Klíčová slova: slitina Ti-6Al-4V; mikrooblouková oxidace; fyzikální depozice par; modifikace povrchu; drsnost povrchu

1. Úvod

Titan a jeho slitiny mají v moderních technologiích stále velké uplatnění. Podle typu krystalické mřížky se rozdělují na α , $\alpha+\beta$ a β . První skupinu tvoří komerčně čistý titan

(označovaný jako Grade 1,2,3 a 4) s odlišným obsahem kyslíku. Slitina $\alpha+\beta$ (Grade 5) titanu s hliníkem a vanadem (Ti-6Al-4V), která je svými vlastnostmi, jako vysoká pevnost a korozní odolnost, předurčená pro široké využití. Limitní hodnoty jejího složení uvádí tab. 1 [1].

Tab. 1 Minimální a maximální obsahy složek ve slitině Ti-6Al-4V
Tab. 1 The minimum and the maximum element contents in Ti-6Al-4V alloy

Složka	C	N	O	H	Fe	Ti	Al	V
[hm. %] min	-	-	-	-	-	Bilance	5,5	3,5
[hm. %] max	0,08	0,05	0,2	0,125	0,4	Bilance	6,75	4,5

Pro dosažení požadovaných mechanických vlastností ji lze tepelně zpracovat, což zvyšuje její univerzálnost. Využívá se v automobilovém a leteckém průmyslu pro konstrukci komponent, které vyžadují vysokou pevnost a nízkou hmotnost. Vyniká korozní odolností i vůči mořské vodě, a proto se využívá při konstrukci lodí. Lze ji najít také ve sportovním vybavení, např. u rámu kol nebo golfových holí. Z jejich vlastností nelze opomenout také biokompatibilitu, která ji předurčuje pro využití ve zdravotnictví, jak pro výrobu chirurgických nástrojů, tak především implantátů (zubních, kloubních náhrad, ortopedických destiček a šroubů a kardiovaskulárních stentů) [2]. Vedle již uvedených vlastností Ti-6Al-4V slitiny je její předností podpora osteointegrace, čili podpora růstu kostní tkáně, což zlepšuje integraci s kostí a urychluje hojení.

Povrchové vlastnosti titanových slitin lze měnit technologiemi povrchových úprav, které zlepšují jejich vlastnosti pro konkrétní aplikace [3]. V oblasti technologie povrchových úprav se úspěšně používá a neustále vyvíjí technologie mikroobloukové oxidace (MAO), známá také pod názvem plazmová elektrolytická oxidace (PEO) [4]. Tato technologie poskytuje výjimečné ochranné vlastnosti produktům a také jim propůjčuje jedinečný vzhled. MAO významně zvyšuje odolnost materiálů proti korozi, tvrdost a odolnost proti opotřebení vytvořením keramického povlaku na kovových površích. Úspěšně se aplikuje také na výrobky určené pro medicínské aplikace [5-8]. Srovnání předností a nedostatků technologie MAO s anodickou oxidací úpravy povrchu slitiny je shrnuto v tab. 2 [8].

Tab. 2 Porovnání technologie MAO s anodickou oxidací úpravy povrchu
Tab. 2 Comparison of MAO technology with anodic oxidation surface treatment

Technologie	Přednosti	Nedostatky
Anodická oxidace	<ul style="list-style-type: none"> Zvyšuje tvrdost a tloušťku filmu Mění barvu povrchu Zvyšuje přilnavost a odolnost proti oteru povrchu Levné 	<ul style="list-style-type: none"> Nepříznivé pro životní prostředí Dlouhá doba nanášení Přísné požadavky na předúpravu
MAO	<ul style="list-style-type: none"> Film má vynikající odolnost proti korozi, vysokou pevnost, dobrou přilnavost a rovnoměrnou distribuci Vhodné pro složité povrchy Snadné pro provedení a kontrolu Dobrý poměr cena výkon 	<ul style="list-style-type: none"> Vykazuje drobné vady - mikrotrhliny, mikropóry a výtokové kanály Rychlý nárůst teploty elektrolytu může ztížit stabilní nanášení Vysoké teploty elektrolytu mohou vést k nadměrnému vybíjení, vedoucí k nerovnoměrné povrchové topografii filmu

Podstata technologie MAO spočívá v tvorbě velmi tenké porézní oxidické vrstvy s proměnlivou hustotou v důsledku vytváření obloukových výbojů v kapalném elektrolytu. Vzniklá oxidická vrstva je robustní a její vlastnosti (např. tloušťka, porozita i korozní odolnost aj.) lze přizpůsobit specifickým požadavkům použití, díky nastavitelným parametrům technologie. Tato vrstva pak výrazně zlepšuje základní vlastnosti titanové slitiny tím, že snižuje riziko potenciálního uvolňování škodlivých iontů z objemového materiálu [9] a zvýšením odolnosti materiálu proti korozi [10]. Tyto vlastnosti ovlivňují interakci mezi kovovým implantátem a okolními buňkami [11]. Kromě toho je metoda MAO relativně levná a není škodlivá pro životní prostředí a lidský organismus [12].

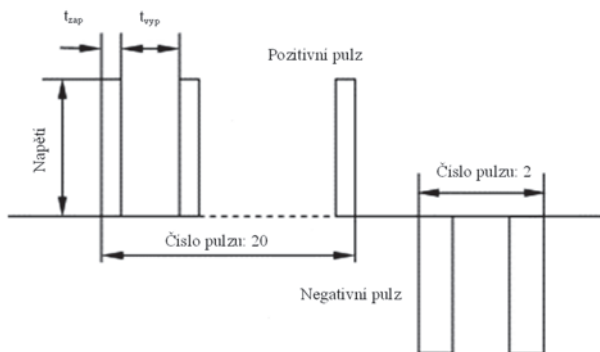
Předložená publikace je zaměřena na porovnání vlastností povrchu slitiny Ti-6Al-4V po její úpravě technologií MAO a její kombinace s předúpravou povrchu technologií

fyzikální depozice par (PVD). Hodnocena byla morfologie povrchu, chemické a fázové složení s ohledem na postup přípravy povrchové vrstvy.

2. Experimentální část

2.1 Použité zařízení

Výroba keramických povlaků na povrchu slitiny byla provedena metodou MAO na poloprovozní jednotce se zdrojem (DEHOR-elspec. Litvínov s.r.o., Česká republika) se střídavým proudem o výkonu 65 kW. Uvedené zařízení dovoluje nastavovat na sobě nezávisle parametry pulzů pomocí příslušných elektronických zesilovačů, což poskytuje velkou flexibilitu pro přípravu konkrétní mikrostruktury povlaku. Celý proces probíhá v prostředí kapalného elektrolytu, jehož složení rovněž ovlivňuje chemické složení a vlastnosti výsledného povrchu.



Obr. 1 Pracovní schéma pulzního výstupu jednotky mikroobloukové oxidace

Fig. 1 The diagram of the pulse output of the micro-arc oxidation unit

Z volitelných parametrů technologie (napětí, proud, frekvence a pracovní cyklus) je pracovní cyklus pulzů dominantním faktorem pro regulaci charakteristik povrchového výboje. Na obr. 1 je znázorněno schéma pulzního výstupu mikroobloukové oxidační napájecí jednotky. Pracovní cyklus pulzu (D_t v %) je definován vztahem (1):

$$D_t = \frac{t_{zap}}{t_{zap} + t_{vyp}} \cdot 100 \quad (1)$$

kde: t_{zap} je doba zapnutí pulzu [ms]

t_{vyp} je doba vypnutí pulzu [ms].

Celý proces úpravy povrchu zahrnuje několik kroků:

- Č. 1 Proces odmaštění (1M NaOH; 45 °C)
- Č. 2,3 Oplach (destilovaná voda, vodivost < 10 μ S/cm);

Tab. 3 Složení elektrolytů v jednotlivých experimentech
Tab. 3 Electrolytes composition

Označení elektrolytu	Složení elektrolytu	Použití v experimentu č.
A	8 g/L NaOH, 15 g/L Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O, 150 g/l glycerolu	E1-E6
B	15 g/L Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O; 8 g/L NaOH; 80 g/L glycerol	E7 a E8
C	14 g/L Na ₂ SiO ₃ ·9H ₂ O; 8 g/L NaOH; 100 g/L glycerol	E9

Tab. 4 Pracovní podmínky jednotky MAO při jednotlivých experimentech

Tab. 4 Working conditions of the MAO unit during each of the experiments

Experiment	Napětí	t_{zap}	t_{vyp}	Frekvence	D_t
	[V]	[ms]			
E1	450	0,25	5	190	5
E2	400	0,25	5	190	5
E3	350	0,25	5	190	5
E4	450	0,7	7	130	9
E5	400	0,7	7	130	9
E6	350	0,7	7	130	9
E7 a E8	500	0,7	10	93	7
E9	500	0,5	10	95	5

- Č. 4 Moření (HNO₃ + HF);
- Č. 5,6 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 μ S/cm);
- Č. 7 Proces MAO (volitelný elektrolyt; pH dle složení elektrolytu, zpravidla ≥ 12);
- Č. 8,9 Oplach (destilovaná voda; vodivost < 10 μ S/cm).

2.2 Popis postupů experimentů

K experimentálním pracím byly použity vzorky slitiny Ti-6Al-4V (hm. %) (5,5 Al; 4,5 V; 0,3 Fe; 0,15 Si; 0,1 C; 0,05 N; 0,015 H; 0,15 O; Ti dočet) o průměru 15 mm a tloušťce 2,6 mm. Všechny vzorky byly před vlastním experimentem vždy vyleštěny v odstředivém vibrátoru HV20 pomocí plastových mlecích koulí KF 10 a takto upravené vzorky byly považovány na východiskové (substrát-E01). S cílem porovnání charakteru upraveného povrchu slitiny v závislosti na postupu její přípravy, byla metoda MAO aplikována dvěma postupy způsobem:

- a) přímo na vzorky substrátu, přičemž MAO byla aplikována za různých podmínek procesu (experimenty E1-E6),
- b) povrch substrátu slitiny byl nejprve upraven PDV technikou napařením Ti (experiment E7), TiZr (experiment E8) a ZrN (experiment E9) a teprve poté byla použita úprava povrchu procesem MAO.

V jednotlivých experimentech byl po optimalizaci procesu použit elektrolyt o složení uvedeném v tab. 3 za použití volitelných parametrů MAO uvedených v tab. 4.

2.3 Metody charakterizace povrchové vrstvy slitiny

Připravené vrstvy na vzorcích slitiny byly studovány skenovací elektronovým mikroskopem s energiově disperzním spektrometrem (SEM/EDX) JEOL JSM-7610F Plus (JEOL, Japonsko). Snímky povrchu byly zobrazeny v režimu sekundárních elektronů (SE) a zpětně odražených elektronů (BSE). Stanovení prvkového složení povlaku bylo provedeno k SEM připojenému energiově disperzního rtg. spektrometru EDX (EDX, ULTIM MAX 65 mm², Oxford Instruments, Anglie).

Detailní morfologie povrchu byla zobrazena pomocí mikroskopie atomárních sil (AFM) LiteScope™ (Nenovision s.r.o., Česká republika) metodou 3D CPEM. Plocha vzorku byla zobrazena optickým 3D senzorem IF-SensorR25 (Bruker Alicona, Rakousko). Drsnost

povrchu byla hodnocena jako aritmetický průměr absolutních hodnot profilu výšek (R_a) a největší výška profilu (R_z) a byla změřena v kontaktním režimu kontaktním profilometrem Talysurf 50 (Taylor Hobson, Anglie) a mikroskopem atomárních sil (AFM, Solver NEXT, NT-MDT).

Fázová struktura povlaků byla provedena práškovou rentgenovou difraktometrií (XRPD) pomocí přístroje Rigaku Ultima IV (Rigaku Innovative Technologies Europe s.r.o.) při ozáření $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,542 \text{ \AA}$, při 40 kV a 40 mA), vybaveného difraktometrem se scintilačním detektorem. Měření byla prováděna v reflexním režimu, vzorky byly lisovány v rotačním držáku – goniometru s Braggovou-Brentanovou geometrií v rozsahu 2θ od 10 do 100° , krok $0,02^\circ$, rychlost snímání $1^\circ \cdot \text{min}^{-1}$. Fázové složení bylo vyhodnoceno pomocí databáze PDF 2 Release 2014 (International Centre for Diffraction).

3. Výsledky a diskuse

3.1 Chemické a fázové složení povrchů

Výsledky chemické analýzy povrchů provedené EDX analyzátozem shrnuje tab. 5.

Tab. 5 Chemické složení povrchových vrstev po aplikaci metody MAO (E1-E6) a PVD s MAO (E7-E9)

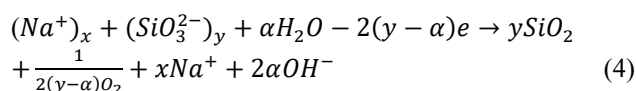
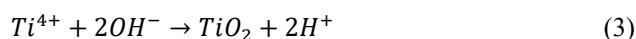
Tab. 5 The chemical composition of MAO (E1-E6) and PVD with MAO (E7-E9) coatings samples.

Experiment	Obsah prvku [hm. %]					
	O	Al	Si	Ti	V	Zr
E1	75,0	1,5	7,6	15,2	0,6	-
E2	74,2	1,8	5,0	18,3	0,7	-
E3	63,9	1,9	2,5	19,2	0,8	-
E4	75,5	1,4	9,1	13,4	0,5	-
E5	75,1	1,8	6,2	16,3	0,6	-
E6	73,8	2,2	3,1	20,1	0,7	-
E7	76,7	-	13,9	9,4	-	-
E8	76,0	-	3,2	2,5	-	18,3
E9	59,4	0,5	13,7	17,3	0,4	8,7

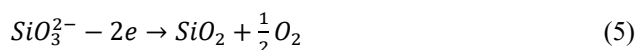
Z výsledků experimentů E1-E6 vyplývá, že složení vrstvy ovlivňuje použité napětí a pracovní cyklus. Nejvýrazněji byl ovlivněn obsah Si, který s klesajícím napětím a stejné frekvenci rovněž klesal, naopak obsah Al, Ti a V vzrůstal. Změny ve složení jsou důsledkem celkové dodané energie, intenzity a doby výskytu dielektrických mikrovýbojů, ve kterých se tavilo různé množství $(\text{SiO}_3)^{2-}$ [13,14]. Pokud byl povrch slitiny nejprve upraven PVD technikou a následně byla aplikována technologie MAO, zvýšil se

v povrchové vrstvě výrazně obsah Si na úkor Ti i přes to, že na povrchu byla vrstva napařeného Ti (E7) technologií PVD. Pokud byl substrát pokrytý Ti a Zr (E8), převažoval v povrchové vrstvě Zr a kyslík. Obsah kyslíku v povrchové vrstvě klesl, a naopak vzrostl obsah Ti u aplikace technologie MAO na předem upravený povrch ZrN (E9). Obsah Si se pohyboval ve srovnatelné hodnotě.

Záznam identifikovaných fází v povrchové vrstvě vzorků E1-E7 včetně substrátu je znázorněn na obr. 2. Uvedené sloučeniny jsou výsledkem reakcí mezi složkami elektrolytu a substrátem – slitinou Ti-6Al-4V, která byla v systému zapojena jako anoda:

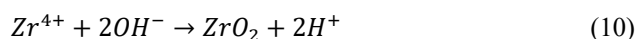
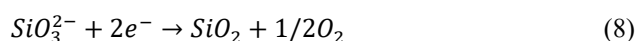
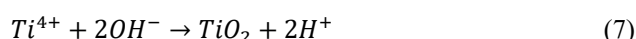


Je-li $\alpha = 0$, pak se uplatňuje reakce:

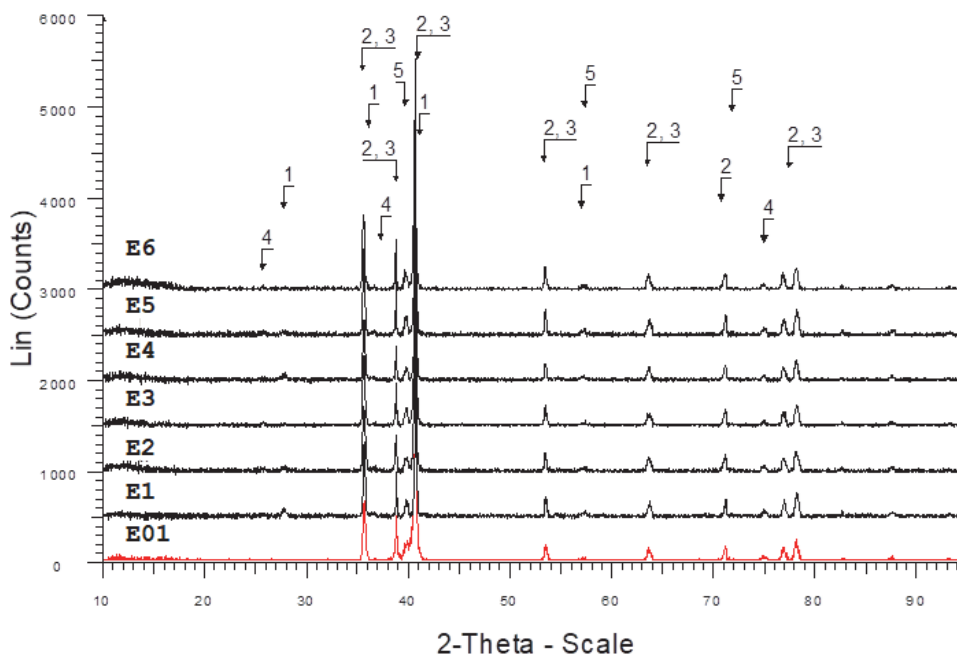


Křemík přítomný v elektrolytu je v povlaku zabudován ve formě oxidu zjištěného pomocí XRPD (viz obr. 2), k čemuž může dojít v důsledku vysokých lokálních teplot přesahujících teplotu tání TiO_2 [15,16]. Kromě zjištěných krystalických fází může být křemík v povlaku přítomen také v amorfni formě, kterou nelze rentgenovou difrakcí detekovat [17].

V případě, že povrch slitiny je předem pokryt Zr, je pravděpodobné, že vznikají v obou případech (E8 a E9) sloučeniny na bázi křemíku a titanu (ZrSiO_4 a ZrTiO_4) podle chemických rovnic (6) až (12):

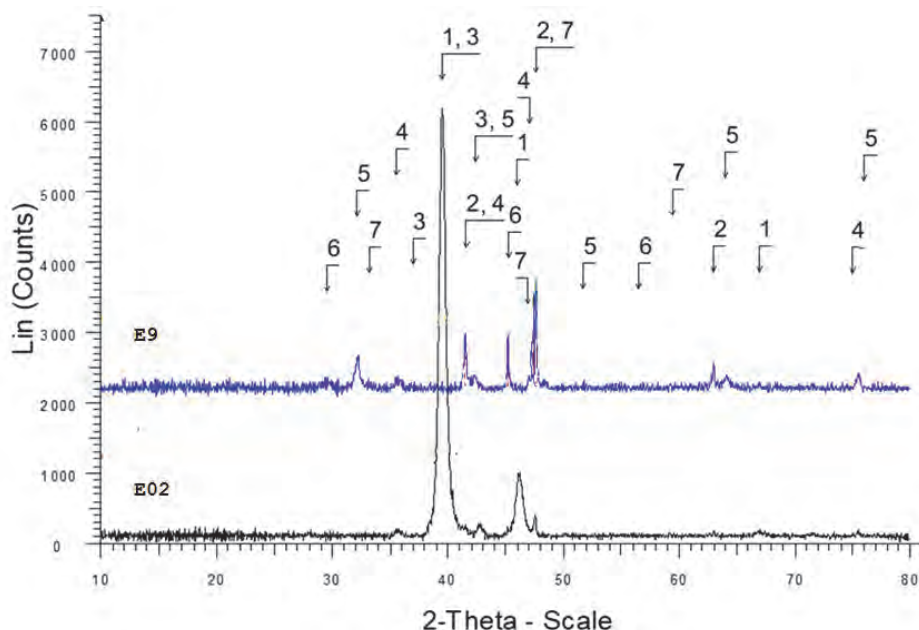


Přítomnost uvedených sloučenin byla u vzorku E9 potvrzena XRPD (viz obr. 3) ve shodě s publikovanými pracemi [18, 19].



Obr. 2 Záznam spekter rentgenové difrakce povrchu slitiny před (E01) a po aplikaci MAO (E1-E6); 1 – TiO₂ (rutil); 2 – titan(α+β); 3 – AlTi₃; 4 – Al₄Ti₂O₁₂; 5 – Ti_{0,75}V_{0,25}

Fig. 2 XRPD patterns surface before (E01) and after MAO treatment (E1-E6); 1 – TiO₂ (rutile); 2 – titan(α+β); 3 – AlTi₃; 4 – Al₄Ti₂O₁₂; 5 – Ti_{0,75}V_{0,25}



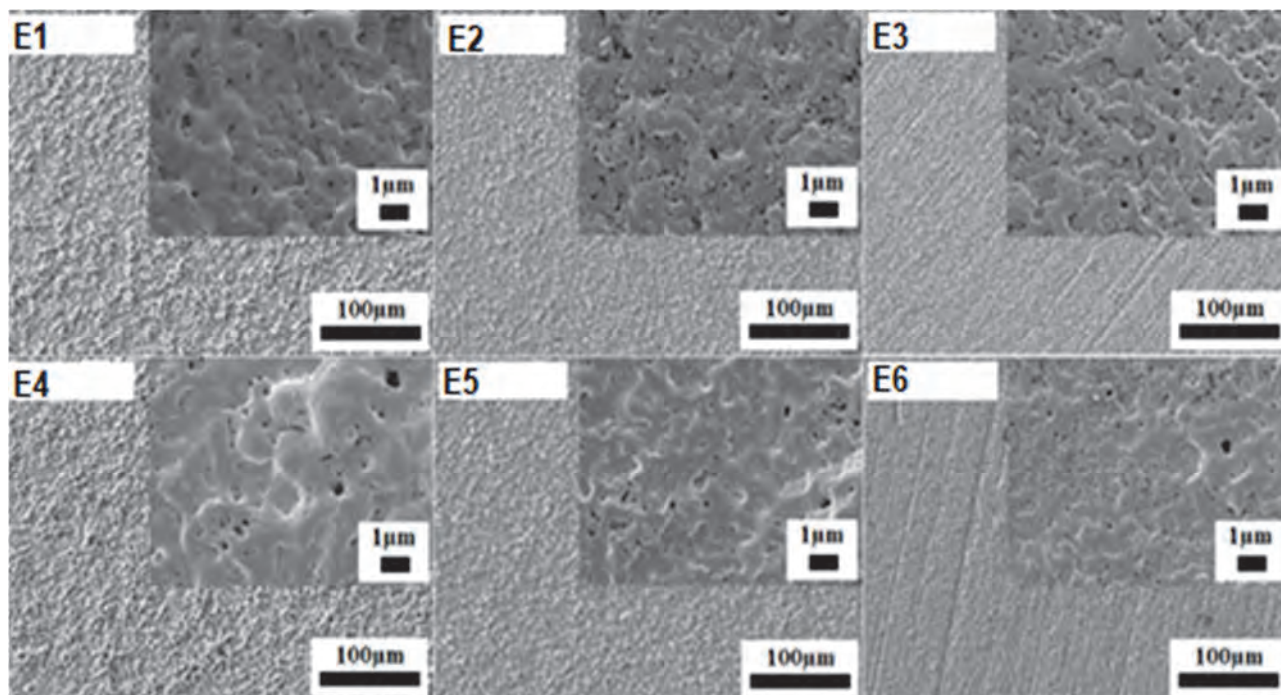
Obr. 3 Záznam spekter rentgenové difrakce povrchu slitiny po nanesení ZrN metodou PVD (E02) a po následném procesu MAO (E9); 1 – ZrN, 2 – ZrSiO₄; 3 – Zr_nO_m; 4 – ZrTiO₄; 5 – TiO₂ (rutil); 6 – TiO₂ (anatase); 7 – AlSi₃Ti₂

Fig. 3 XRPD patterns surface coating by ZrN (E02) and after MAO treatment (E9); 1 – ZrN, 2 – ZrSiO₄; 3 – Zr_nO_m; 4 – ZrTiO₄; 5 – TiO₂ (rutile); 6 – TiO₂ (anatase); 7 – AlSi₃Ti₂

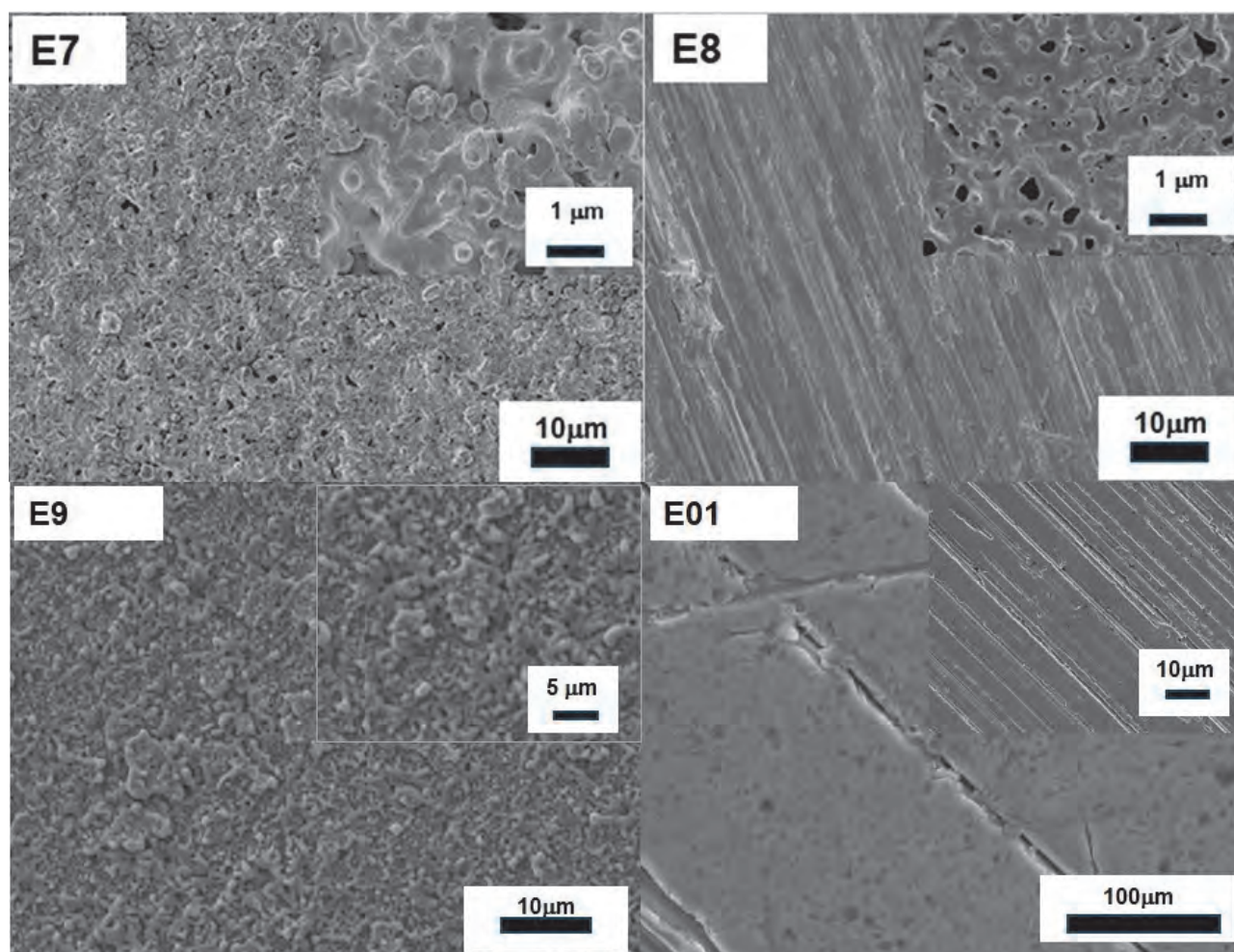
3.2. Hodnocení povrchu vytvořených vrstev

Povrch jednotlivých vzorků po aplikaci technologie MAO a kombinaci PVD a MAO skenovací elektronovou mikroskopií v různých zvětšeních jsou znázorněny na obr. 4 a 5. Z porovnání snímků povrchu upraveným technikou MAO (obr. 4) je patrná jejich podobnost při použití stejného pracovního napětí (E1 a E4; E2 a E5; E3 a E6). Zcela odlišná struktura vznikla po použití MAO na povrch

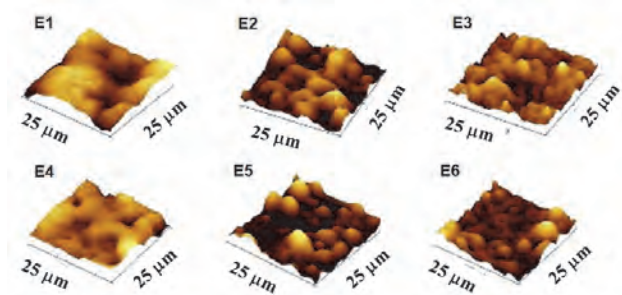
pokrytý Ti, TiZr nebo ZrN (E7-E9) pokud ji pozorujeme pod 400násobným zvětšením. Z detailního zobrazení povrchu (zvětšení 5000×, vložené obrázky v pravém horním rohu snímků SEM na obr. 4 a 5) je zřejmé, že jednotlivé struktury vykazují podobné rysy, lišící se velikostí a množstvím pórů. Tato skutečnost je patrná i ve srovnání se snímkem povrchu substrátu uvedeným na obr. 5, pod označení E01.



Obr. 4 Snímky SEM povrchu upravené Ti-6Al-4V slitiny procesem MAO za různých podmínek v experimentech E1-E6
Fig. 4 SEM images of Ti-6Al-4V alloys after MAO coatin, experiments E1-E6 and substrate surface (E01)



Obr. 5 Snímky SEM povrchu upravené Ti-6Al-4V slitiny po aplikaci PVD a MAO v experimentech E7-E9 a povrch substrátu (E01)
Fig. 5 SEM images of Ti-6Al-4V alloys after coating PDV and MAO, experiments E7-E9 and substrate surface (E01)

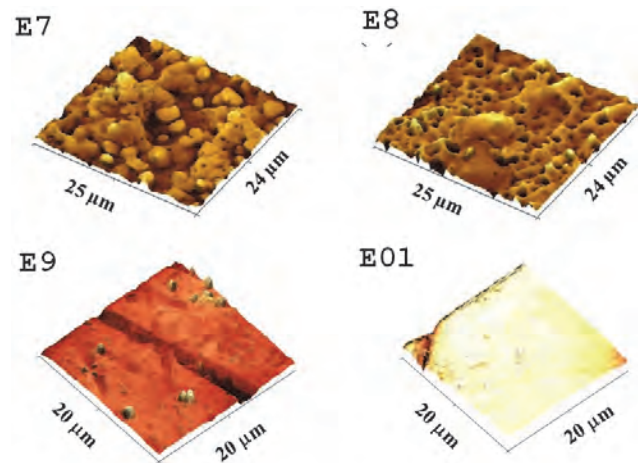


Obr. 6 Morfologie povrchu vzorků Ti-6Al-4V slitiny upravená MAO za různých podmínek získané AFM, vzorky z experimentu E1-E6

Fig. 6 Morphology of MAO coating of Ti-6Al-4V alloys - AFM images, experiments E1-E6

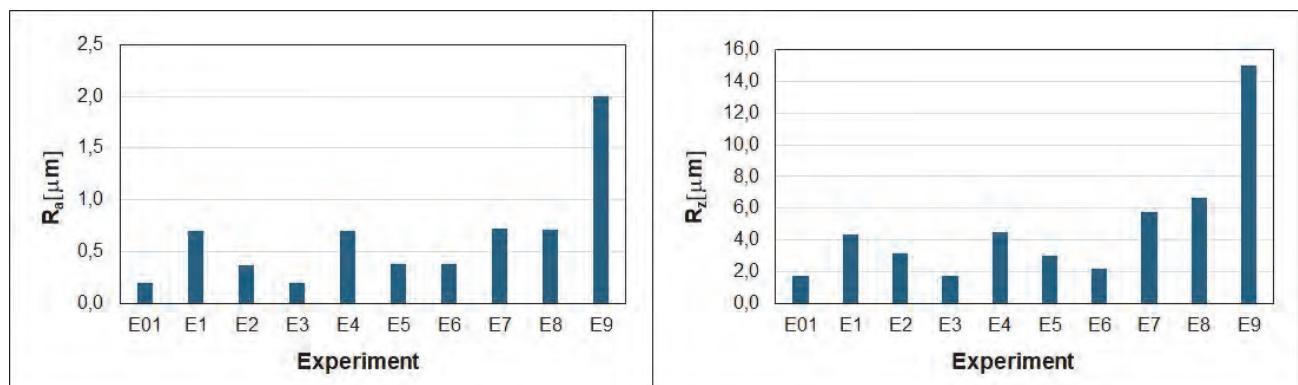
Detailně byla morfologie povrchu sledována mikroskopem atomárních sil (viz obr. 6 a 7). V souladu se snímkem SEM je patrné, že povrch připravený technikou PVD napařením ZrN a po té upravený technikou MAO je nejméně pórovitý, ale na rozdíl od ostatních vzorků povrchů je sporadicky pokrytý nerovnostmi. Z pohledu drsnosti právě povrch tohoto vzorku vykazuje nejvýraznější parametry R_a a R_z , které jsou shrnuty na obr. 8 ve srovnání s ostatními vzorky a povrchem substrátu – vyleštěné povrchu slitiny Ti-6Al-4V (E01). Z porovnání parametrů drsnosti dále

vyplývá, že větší drsnost povrchu vznikla u vzorků, které byly nejprve upraveny technikou PVD a následně byla aplikována mikrooblouková oxidace. Při použití stejné hodnoty pracovního cyklu se drsnost povrchu s rostoucím pracovním napětím zvětšuje (E1-E6).



Obr. 7 Morfologie povrchu vzorků Ti-6Al-4V slitiny upravená procesem PDF a MAO získané AFM, vzorky z experimentu E7-E9, E01 povrch substrátu

Fig. 7 Morphology of PDF and MAO coating of Ti-6Al-4V alloys - AFM images, experiments E7-E9, E01 AFM image of substrate



Obr. 8 Parametry drsnosti R_a (vlevo) a R_z (vpravo) připravených povrchů slitiny Ti-6Al-4V v jednotlivých experimentech v porovnání se substrátem (E01)

Fig. 8 The roughness parameters R_a (left) and R_z (right) of the prepared Ti-6Al-4V alloy surfaces in individual experiments compared to the substrate (E01)

4. Závěr

Použití slitiny titanu Ti-6Al-4V, která se využívá v řadě oborů, lze rozšířit její povrchovou úpravou s cílem zlepšení tribologických a antikoročních vlastností povrchu. Cestou k uvedenému cíli je povrchová úprava slitiny postupy, mezi něž patří také mikrooblouková oxidace a fyzikální depozice par nebo jejich kombinace. Technologie MAO svou podstatou dovoluje několika nastavitelnými parametry měnit charakter vzniklé keramické vrstvy. Vlastnosti nových povrchů se pak hodnotí z pohledu chemického a fázového složení, morfologie, tribologických vlastností, příp. smáčivosti nebo bakteriální odolnosti. Na vyleštěných površích vzorků slitiny Ti-6Al-4V byly v podmín-

kách MAO a kombinacemi PVD a MAO připraveny keramické vrstvy v prostředí kapalného alkalického elektrolytu s přídavkem glycerinu. Vzniklé povrchy byly hodnoceny rentgenovou difrakcí, skenovací elektronovou mikroskopií, mikroskopií atomárních sil a byly určeny parametry drsnosti R_a a R_z . Z provedených experimentů vyplývá, že drsnost povrchu lze výrazně ovlivnit použitým napětím techniky MAO a hodnotou pracovního cyklu pulzu. Aplikace metody MAO na povrch slitiny předem upravený PVD zvyšuje hodnoty drsnosti, ale na výsledném povrchu snižuje množství pórů. Vzniklé vrstvy obsahují oxidy titanu (rutil i anatas), oxid křemíku a sloučeniny Ti, Al a V je-li MAO aplikována přímo na slitinu Ti-6Al-4V. Po úpravě povrchu metodou PVD napařením Zr, ZrTi nebo

ZrN mohou vznikat také sloučeniny Zr, Ti a O nebo Zr, Si a O. Předmětem dalšího výzkumu bude studium tribologických a antikoročních vlastností připravených vrstev na základě kterých bude možné určit jejich případné praktické využití.

Poděkování

Tento příspěvek vznikl v rámci projektu *Materiály a technologie pro udržitelný rozvoj v rámci Operačního programu Jana Amose Komenského financovaného Evropskou unií a ze státního rozpočtu České republiky (č. CZ.02.01.01/00/22_008/0004631)* a přispěním projektu *Aplikace nízkoteplotního plazmatu za účelem redukce plynných emisí TAČR (č. FW10010383)*.

Literatura

- [1] Přehled vlastností titanových slitin | Cetima.cz. dostupný z www.cetima.cz/o-titanu/view/prehled-vlastnosti-titanovych-slitin/
- [2] NAJAFIZADEH, M., YAZDI, M. BOZORG, S., GHASEMPOUR-MOUZIRAJI, M., HOSSEINZADEH, M., ZARRABIAN, M. and CAVALIERE, P. Classification and applications of titanium and its alloys: A review. *Journal of Alloys and Compounds Communications*. (2024), **3**, 100019. ISSN 2950-2845. DOI 10.1016/j.jacomc.2024.100019.
- [3] GAO, K., ZHANG, Y., YI, J., DONG, F. and CHEN, P. Overview of Surface Modification Techniques for Titanium Alloys in Modern Material Science: A Comprehensive Analysis. *Coatings*. (2024), **14**(1). ISSN 2079-6412. DOI 10.3390/coatings14010148.
- [4] GABOR, R., MALANÍK, K., MARVAN, J., DOUBKOVÁ, M., PAŘÍZEK, M., BAČÁKOVÁ, L. and DROBÍKOVÁ, K. Research and Development of Technological Application of Microarc Oxidation of Titanium Alloy Ti6Al4V. *Metallurgical Journal*. (2016), **4**(0018–8069), 4–12. ISSN 0018-8069.
- [5] TIAN, M., GUAN, Y., ZHAO, F., XIONG, Y., BAI, J., ZHAO, W., JIA, X., GUO, H. and SAN, H. Review of the Processing Parameters of the Plasma Electrolytic Oxidation on Titanium Alloys for Biological Application. *Paradigm Academic Press*. (2025), **4**(1), 1–20. ISSN 2788-7030. DOI 10.56397/IST.2025.01.01.
- [6] MING, X., WU, Y., ZHANG, Z. and LI, Y. Micro-Arc Oxidation in Titanium and Its Alloys: Development and Potential of Implants. *Coatings*. (2023), **13**(12). DOI 10.3390/coatings13122064. ISSN 2079-6412.
- [7] DESHMUKH, S., CHAD, A. and GHORPADE, R. Bio-mechanical analysis of porous Ti-6Al-4V scaffold: a comprehensive review on unit cell structure in orthopaedic application. *Biomedical Physics & Engineering Express*. 10 (2024), **6**. DOI 10.1088/2057-1976/ad8202.
- [8] WEN, X., LIU, Y., XI, F., ZHANG, X. and KANG, Y. Micro-arc oxidation (MAO) and its potential for improving the performance of titanium implants in biomedical applications. *Frontiers in Bioengineering and Biotechnology*. (2023), **11**. ISSN 2296-4185. DOI 10.3389/fbioe.2023.1282590.
- [9] HANAWA, T. Metal ion release from metal implants. *Mater. Sci. Eng. C*, **24**, 745–752. DOI org/10.1016/j.msec.2004.08.018 (2004).
- [10] SANTOS-COQUILLAT, A. et al. Bioactive multi-elemental PEO-coatings on titanium for dental implant applications. *Mater. Sci. Eng. C*, **97**, 738–752. DOI org/10.1016/j.msec.2018.12.097 (2019).
- [11] LIU, X., CHU, P. and DING, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **47**, 49–121. DOI org/10.1016/j.mser.2004.11.001 (2004).
- [12] WANG, Y. M., JIA, D. C., GUO, L. X., LEI, T. Q. and JIANG, B. L. Effect of discharge pulsating on microarc oxidation coatings formed on Ti6Al4V alloy. *Materials Chemistry and Physics*. (2005), **90**(1), 128–133. DOI 10.1016/j.matchemphys.2004.10.025. ISSN 0254-0584.
- [13] KALUĐEROVIĆ, M. R., SCHRECKENBACH, J. P. and GRAF, H. L. Titanium dental implant surfaces obtained by anodic spark deposition – From the past to the future. *Materials Science and Engineering C*. (2016), **69**, 1429-1441. ISSN 09284931. DOI 10.1016/j.msec.2016.07.068.
- [14] SERRUYS, Y., SAKOUT T. and GORSE, D. Anodic oxidation of titanium in 1M H₂SO₄ studied by Rutherford backscattering. *Surface Science* 1993, **282**, 279-287.
- [15] AN, L., MA, Y., LIU, Y., SUN, L., WANG, S. and WANG, Z. Effects of additives, voltage and their interactions on PEO coatings formed on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. (2018), **354**, 226–235. DOI 10.1016/j.surfcoat.2018.09.026. ISSN 0257-8972.
- [16] WEI-CHAO, G., GUO-HUA, L., HUAN, C., GUANG-LIANG, C., WEN-RAN, F., GU-LING, Z. and SI-ZE Y. Investigation of morphology and composition of plasma electrolytic oxidation coatings in systems of Na₂SiO₃-NaOH and (NaPO₃)₆-NaOH. *Journal of Materials Processing Technology*. (2007), **182**(1–3), 28–33. ISSN 0924-0136. DOI 10.1016/j.jmatprotec.2006.07.002.
- [17] KHANMOHAMMADI, H., ALLAHKARAM, S. R. and TOWHIDI, N. Microstructural, corrosion and mechanical behavior of two-step plasma electrolyte oxidation ceramic coatings. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*. (2017), **27**(10), 2225–2233. ISSN 2210-3384. DOI 10.1016/S1003-6326(17)60248-6.
- [18] SONG, K., FAN, J., LI, W., JIANG, J., XU, Z. and ZHANG, C. Effect of ZrO₂ types on ZrSiO₄ formation. *Ceramics International*. (2019), **45**(17), 23444–23450. DOI 10.1016/j.ceramint.2019.08.048. ISSN 0272-8842.
- [19] FAWRIN, H., MARLINA, L. A., HUTAMA, A. S. and TRISUNARYANTI, W. Investigations of the influence of non-metal dopants on the electronic and photocatalytic properties of ZrTiO₄ by density functional theory calculations. *Computational Condensed Matter*. 2021, **29**. DOI 10.1016/j.cocom.2021.e00607. ISSN 2352-2143.

Evropský ocelářský průmysl přislíbil další podpurná opatření

Stefan Sejourne, kandidát Evropské komise na výkonného viceprezidenta pro prosperitu a průmyslovou strategii, slíbil další opatření na ochranu ocelářského sektoru, aby se uvolnily investice do dekarbonizace. Vyslechly ho čtyři výbory Evropského parlamentu a v odpovědi na otázky poslanců řekl, že ocelářský průmysl by mohl získat další podporu od Evropské investiční banky.

Sejourne ve svém projevu oznámil nadcházející Pakt čistého průmyslu, který má položit základy průmyslové politiky, která je relevantní pro současnost. Zdůraznil, že EU by měla současně usilovat o dekarbonizaci a reindustrializaci. Kandidát vyzval k zaměření na strategická odvětví s největším potenciálem a socioekonomickým dopadem, na pomoc při snižování cen energií a na rozvoj předních trhů pro produkty, jako jsou elektromobily a tepelná čerpadla.

Zdroj GMK