Возможность гибридной плазменно-электролитной обработки технического титана

И. В. Тамбовский*, Т. Л. Мухачева, М. И. Тамбовская, А. А. Залетова, Д. А. Шавырин, В. А. Гапонов, И. А. Кусманова, А. О. Комаров, С. А. Кусманов**

Московский государственный технологический университет «СТАНКИН», г. Москва, 127994, Россия,
**e-mail: ivan.vt@itambovskiy.ru, **e-mail: sakusmanov@yandex.ru*

Поступила в редакцию 06.02.2026
После доработки 12.04.2026
Принята к публикации 14.04.2026

Показана возможность применения гибридного плазменно-электролитного воздействия на поверхность технического титана для повышения ее функциональности, заключающегося в последовательном проведении химико-термической обработки, полирования и микродугового оксидирования. После гибридной плазменно-электролитной обработки в составе покрытия выявлены фазы γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, TiC, TiN, Ti_2N, C_4, TiO, TiO_2, α-Ti_3O_5, β-Ti_3O_5, Fe_3O_4. В результате коррозионных испытаний в условиях потенциодинамических измерений в 3,5%-м растворе хлорида натрия синергетический эффект гибридного модифицирующего воздействия заключается в сдвиге потенциала коррозии от –0,283 до –0,035 В и повышении поляризационного сопротивления в 2,6 раза. При этом плотность тока коррозии на поверхности материала без обработки и после гибридного плазменно-электролитного воздействия в пределах погрешности совпадает и составляет 0,018 мкА/см^2.

Ключевые слова: плазменно-электролитная обработка, химико-термическая обработка, полирование, микродуговое оксидирование, микротвердость, коррозионная стойкость, титан

УДК 544.558+66.088
https://doi.org/10.52577/eom.2026.62.2.01

ВВЕДЕНИЕ

Титан и его сплавы широко используются в различных отраслях промышленности, например, в авиационно-космической, химической и нефтехимической, пищевой, судостроительной, приборостроительной, медицинской и энергетической. В зависимости от конкретных требований, предъявляемых к изделиям из титана, находят применение не только низколегированные и высоколегированные сплавы, но и технический титан – один из самых распространенных и базовых материалов, который в основном используют для изготовления деталей или элементов не силовых конструкций. Благодаря высокой коррозионной стойкости, технологичности, биосовместимости и невысокой стоимости по сравнению с легированными сплавами материал используется в производстве воздуховодов, гидросистем, деталей кондиционирования и охлаждения, гидроакустической аппаратуры, клапанов для перекачки агрессивных жидкостей и газов, теплообменников, лопаток паровых турбин, имплантатов для челюстно-лицевой хирургии, внешних протезов и ортезов и др.

Широкое внедрение технического титана в качестве конструкционного материала сдерживается недостаточной твердостью для определенных изделий и плохими антифрикционными свойствами. В настоящее время известно множество способов обработки поверхности материалов на основе титана с целью повышения их функциональности, в частности, методами пластической деформации [1–4], термической обработки [5–9], диффузионного насыщения поверхности легкими элементами [10–16], нанесения наноструктурированных покрытий [17–21]. При этом модифицирующее воздействие, в зависимости от условий среды эксплуатации, не всегда благоприятно влияет на коррозионную стойкость титановых материалов [22–24].

Особый интерес с экономической и технологической точек зрения представляют комбинированные технологии обработки, которые в результате сочетания различных методов модификации поверхности [25–29] позволяют получить уникальные эксплуатационные характеристики, не достижимые при использовании каждого из методов по отдельности. Одним из вариантов такой интеграции является модификация поверхности титана с помощью плазменно-электролитной обработки (ПЭО). В зависимости от режима проведения процесса, источника питания, состава и температуры электролита возможна реализация плазменно-электролитных

химико-термической обработки (ПЭХТО), полирования (ПЭП) и микродугового оксидирования (МДО).

Метод ПЭХТО позволяет в поверхностном слое титановых материалов создавать структурно-фазовые градиенты, обеспечивающие повышение твердости и износостойкости [30–33]. При этом в зависимости от состава электролита возможно проведение одновременного диффузионного насыщения различными элементами – азотом, углеродом, бором, кислородом при высокой скорости формирования модифицирующих структур в поверхностном слое (время обработки 5–10 мин) [11, 13]. В то же время изменение химического состава поверхности оказывает влияние на коррозионное поведение в условиях потенциодинамических измерений, смещая потенциал коррозии в область более положительных значений и повышая плотность тока коррозии [11]. Технология ПЭП обычно используется в контексте финишной обработки и позволяет существенно повысить качество поверхности за счет снижения шероховатости путем анодного растворения микродефектов, что в конечном итоге приводит к повышению износостойкости, коррозионной стойкости и улучшению биосовместимости титановых материалов [34–36]. МДО применяется для формирования на поверхности титановых материалов керамоподобных оксидных покрытий с заданным комплексом функциональных характеристик [37–46].

Комбинирование различных методов ПЭО обладает существенным потенциалом для развития материаловедения, что подтверждается положительными результатами последовательного применения ПЭХТО и ПЭП для модификации титановых материалов [47–50]. В то же время подтверждена возможность проведения и применимость процесса МДО (в силикатно-щелочном растворе электролита) для улучшения функциональности поверхности технического титана, предварительно модифицированного в условиях ПЭХТО и ПЭП [51].

Цель данной работы – изучение эффективности комбинирования процессов ПЭХТО, ПЭП и МДО (в алюминатно-щелочном растворе электролита) при обработке технического титана. На каждом из этапов модифицирующего воздействия изучалось влияние гибридной ПЭО на морфологию и шероховатость поверхности, структурно-фазовый состав образованных слоев, их твердость и коррозионную стойкость в условиях потенциодинамических измерений.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Гибридной ПЭО (ГПЭО), включающей ПЭХТО, ПЭП и МДО, подвергались цилиндрические образцы диаметром 11 мм и высотой 15 мм ($S_п$ = 7 см^2, $S_п$ – общая площадь обрабатываемой поверхности), изготовленные из прутка технического титана марки ВТ1-0 диаметром 12 мм. В образцах просверливалось отверстие на глубину 13 мм и нарезалась внутренняя резьба для их крепления на токоподводе в ячейке электролизера как при проведении ПЭХТО и ПЭП, так и при МДО. При этом в токоподводе было предусмотрено сквозное отверстие для установки на максимальной глубине в отверстие образца хромель-алюмелевой термопары, которая подключалась к мультиметру APPA109N и позволяла контролировать температуру объекта обработки (активного электрода) в процессе ПЭХТО и ПЭП. Активный электрод в процессе ПЭХТО и ПЭП являлся анодом, а МДО проводилось в биполярном режиме при равном соотношении анодного и катодного токов. Перед обработкой образцы очищались ацетоном в ультразвуковой ванне.

Процесс ПЭХТО и ПЭП проводили в осесимметричном цилиндрическом электролизере в условиях продольного обтекания активного электрода электролитом. В верхней части камеры-катода электролит переливался через край в поддон, откуда затем прокачивался через змеевик двухконтурного теплообменника со скоростью потока 2,5 л/мин при ПЭХТО и 1,0 л/мин при ПЭП. Температура электролита при ПЭХТО поддерживалась равной 23 ± 2°С, а при ПЭП на уровне 90 ± 2 °С. Для управления температурой электролита использовался цифровой терморегулятор с датчиком температуры, отвечающий за подачу холодной водопроводной воды во внешний контур теплообменника и нагрев фторопластового нагревательного элемента внутри электролитической ячейки. После подачи рабочего напряжения образцы с помощью специального привода погружались в раствор электролита на глубину, равную высоте образца. В конце обработки напряжение отключалось, что в случае ПЭХТО позволило совместить процесс диффузионного насыщения с закалкой в электролите без повторного нагрева образцов. В завершение цикла образцы промывали от остатков солей дистиллированной водой и ацетоном в ультразвуковой ванне. Изменение массы образцов после обработки определялось на электронных аналитических весах CitizenCY224C с точностью ±0,0001 г.

ПЭХТО проводили в водном растворе электролита, содержащем 15 мас.% хлорида

аммония (NH_4Cl) и 10 мас.% глицерина ($C_3H_8O_3$), при температуре 900 °С в течение 5 мин [33], по истечении которых образцы охлаждали в электролите от температуры насыщения (закалка).

ПЭП проводили в водном растворе электролита, содержащем 4 мас.% фторида аммония (NH_4F), в течение 1 мин при напряжении 250 В [49, 50]. В процессе ПЭП температура активного электрода не превышала 100 ± 10 °С.

МДО поверхности технического титана после ПЭХТО и ПЭП проводили в водном растворе электролита, содержащем 2 г/л гидроксида калия (КОН) и 22 г/л алюмината натрия ($NaAlO_2$) [52–55] при суммарной плотности анодно-катодного тока 20 А/дм^2 в течение 15, 30 и 45 мин. Для реализации биполярного режима обработки использовалась автоматизированная установка с импульсным источником тока. В отличие от ПЭХТО и ПЭП после закрепления на токоподводе активный электрод сначала погружался в раствор электролита, а затем устанавливались параметры обработки с последующим запуском процесса. Раствор электролита в рабочей осесимметричной ванне, выполняющей роль электролитической ячейки, перемешивался с помощью барботажа и охлаждался в результате контакта с охлажденной внутренней стенкой корпуса. Между внутренней и внешней стенками корпуса ванны предусмотрена полость, выполняющая роль теплообменника, в которую непрерывно подавалась холодная водопроводная вода. Температура раствора электролита в процессе МДО не превышала 20 °С.

Для определения фазового состава образцов после модифицирующей обработки использовался рентгеноструктурный анализ с помощью дифрактометра PANalytical Empyrean при излучении CoKα. Морфология поверхности и структура поверхностного слоя (после полирования и травления в растворе, содержащем 0,75 мл плавиковой кислоты, 1,5 мл азотной кислоты и 50 мл воды) изучались с использованием металлографического микроскопа Микромед МЕТ и сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) KYKY-EM8000 с применением энергодисперсионного детектора X-Act для элементного анализа. Распределение микротвердости в оксидном покрытии и поверхностном слое материала измерялось с помощью микротвердомера Falcon 503 при нагрузке 10 г.

Потенциал коррозии, плотность тока коррозии и поляризационное сопротивление измеряли в естественно аэрированном водном растворе, содержащем 3,5 мас.% хлорида натрия (NaCl), с помощью потенциостата-гальваностата Biologic SP-150 (Biologic Science Instruments, Франция) в трехэлектродной ячейке при скорости сканирования 1 мВ/с с графитовым противоэлектродом и хлорсеребряным электродом сравнения. Запись потенциодинамической кривой начиналась от потенциала на 500 мВ ниже, чем установившийся потенциал разомкнутой цепи при выдержке объекта исследования в агрессивной среде в течение 120 мин. Площадь экранируемой поверхности составляла 0,283 см^2.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анодная ПЭХТО технического титана марки ВТ1-0 приводит к образованию диффузионного слоя в поверхностных слоях титановой матрицы и неизбежному формированию оксидного слоя на поверхности материала толщиной до 40 мкм (рис. 1). Окисление поверхности является сопутствующим и конкурирующим с диффузией насыщающих компонентов процессом, интенсивность которого зависит от температуры ПЭХТО и состава рабочего раствора электролита. Окисление поверхности и образование оксидных слоев происходят в результате контакта разогретого материала с парами воды и кислородом в электролитной плазме (парогазовой оболочки вокруг активного электрода). Образующийся при ПЭХТО титана оксидный слой, по данным рентгенофазового анализа, в основном представлен фазой TiO_2 в виде смеси рутила и анатаза. В результате изучения морфологии поверхности по СЭМ-изображениям, полученным с помощью детекторов вторичных электронов (рис. 1а), на ней обнаружены частицы кубической и угловатой формы, которые, вероятнее всего, соответствуют укрупненным частицам упрочняющих фаз. Наличие этих частиц и малая устойчивость оксидного слоя к механическому воздействию негативно сказываются на функциональности модифицированной поверхности.

В модифицированном слое толщиной до 20 мкм (рис. 1б) в результате рентгенофазового анализа обнаружены фазы, образованные с основными насыщающими компонентами в составе электролита: TiC, Ti_8C_5, Ti_2N, Ti_3O. Обнаружение этих фаз стало возможным после проведения процесса ПЭП во фторидном электролите, позволившего с помощью анодного растворения равномерно удалить оксидный слой, образовавшийся на поверхности титана при ПЭХТО. Кратковременное воздействие в оптимальных условиях ПЭП на модифицированную поверхность практически не оказывает влияния на усовершенствованный подслой, не уменьшает

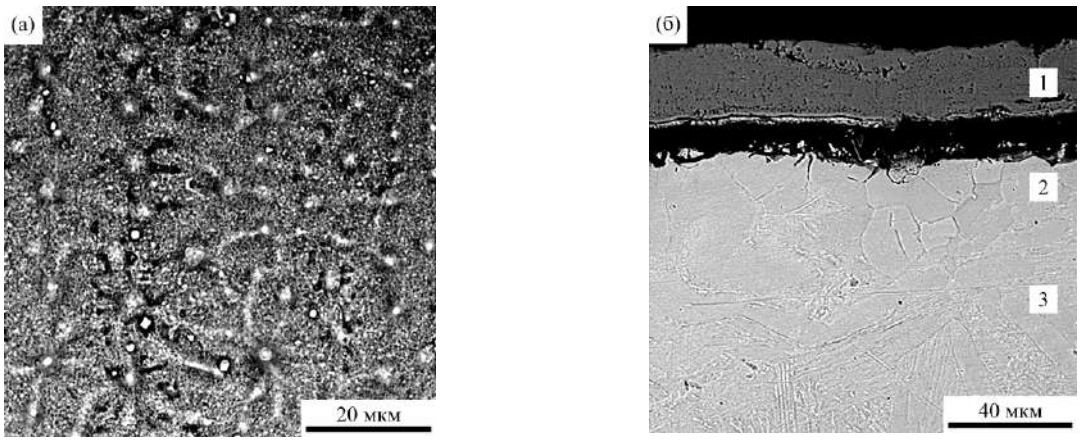


Рис. 1. СЭМ-изображение морфологии поверхности (а) и поперечного сечения (б) образца из технического титана после анодной ПЭХТО: *1* – оксидный слой; *2* – модифицированный слой; *3* – основной материал.

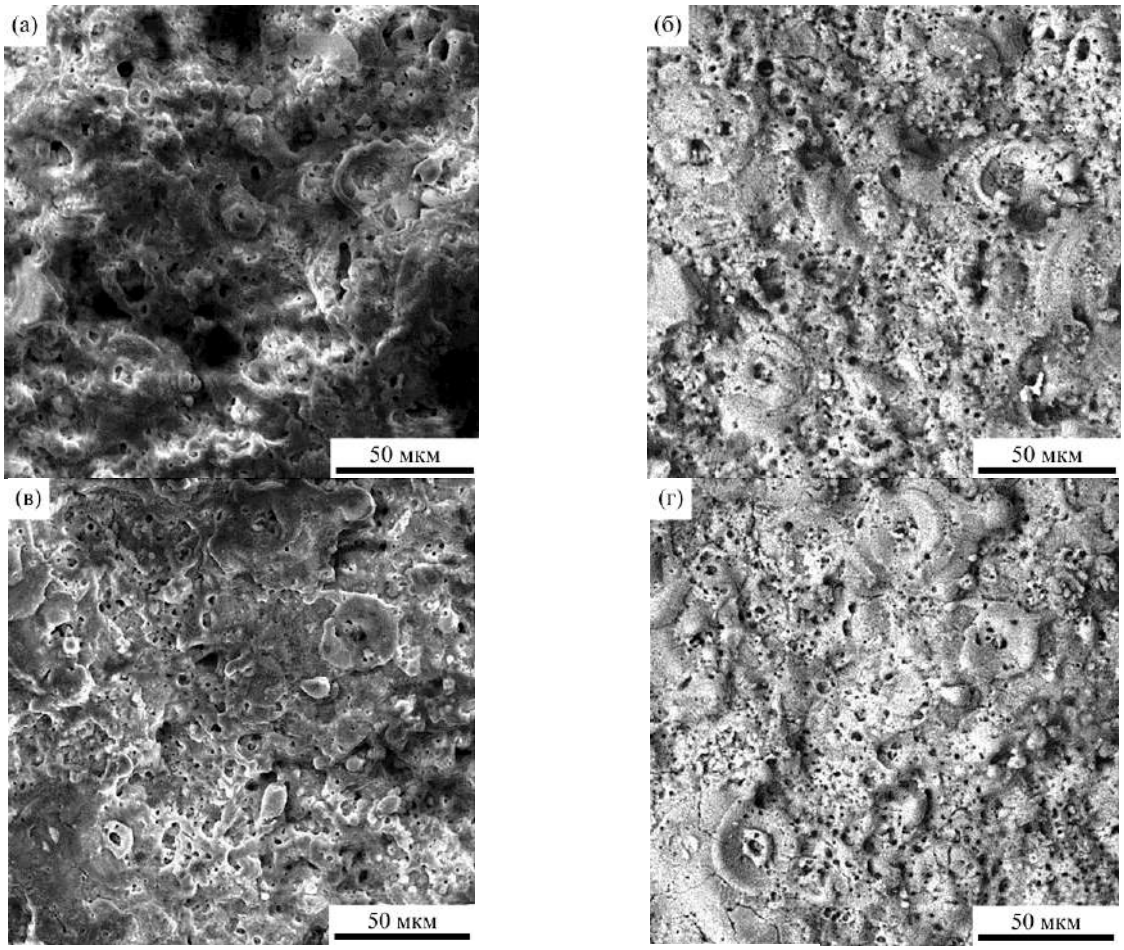


Рис. 2. СЭМ-изображения морфологии поверхности образцов из технического титана, полученные с помощью детекторов вторичных (а, в) и обратно-рассеянных (б, г) электронов, после МДО в течение 30 мин материала в исходном состоянии (а, б) и гибридной ПЭО (в, г).

толщину и максимальную микротвердость (900 HV) карбонитридного слоя.

Процесс МДО в водном электролите на основе алюмината натрия и гидроксида калия приводит к формированию пористых оксидных покрытий с развитым рельефом как на поверхности технического титана в исходном состоянии (рис. 2а,б), так и после гибридной ПЭО (рис. 2в,г). С увеличением времени синтеза МДО-покрытия от 15 до 30 мин на титановой подложке с измененным химическим составом поверхностного слоя шероховатость поверхности по параметру *Ra* возрастает от 1,13 ± 0,36 до 2,01 ± 0,30 мкм. При дальнейшем увеличении продолжительности процесса МДО до 45 мин *Ra* шероховатость не изменяется. Аналогичная зависимость наблюдается при формировании МДО-покрытия на поверхности технического титана в исходном состоянии. Шероховатость поверхности по параметру *Rz* у образцов после гибридной ПЭО с увеличением времени МДО повышается от 4,19 ± 0,68 до 11,27 ± 4,18 мкм и в

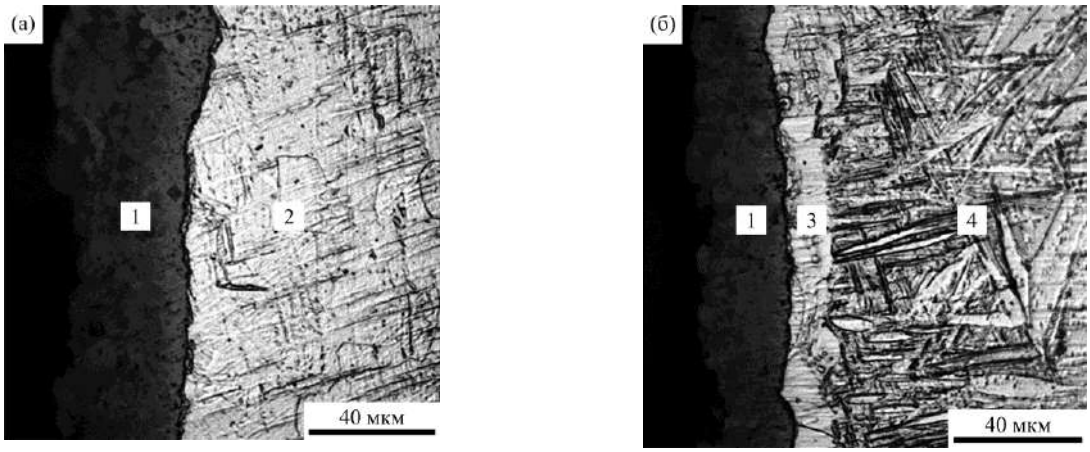


Рис. 3. Поперечное сечение образцов из технического титана после МДО поверхности в исходном состоянии (а) и гибридной ПЭО (б): *1* – оксидное покрытие; *2* – структура материала в исходном состоянии; *3* – карбонитридный слой; *4* – твердый раствор углерода и кислорода.

пределах доверительного интервала соотносится со значениями, характерными для МДО-покрытий на титановой подложке без предварительных ПЭХТО и ПЭП. В то же время СЭМ-изображения, полученные с помощью детекторов вторичных электронов (рис. 2а,в), характеризуются видимыми различиями в морфологии МДО-покрытий, образованных на разных типах подложки. Оказалось, что оксидное покрытие, синтезированное на поверхности материала в исходном состоянии, обладает глубокими впадинами (рис. 2а), чего не наблюдается в случае гибридной ПЭО (рис. 2в). СЭМ-изображения, полученные с помощью детекторов обратно-рассеянных электронов (рис. 2б,г), соответствуют аналогичным локальным участкам поверхности (рис. 2а,в) и дополнительно визуализируют различия в рельефе соответствующих МДО-покрытий.

По мере роста покрытия на модифицированной подложке с увеличением времени процесса МДО от 15 до 45 мин масса образцов возрастает на 9,1 ± 1,5 мг через 15 мин, на 27,2 ± 1,0 мг через 30 мин и на 40,7 ± 2,5 мг через 45 мин. Таким образом, средняя скорость роста оксидного покрытия с увеличением времени обработки повышается от 0,6 до 0,9 мг/мин. Указанное увеличение скорости формирования покрытия обусловлено возрастающей интенсивностью микродуговых разрядов, которая, в свою очередь, связана с ростом общего электрического сопротивления системы по мере накопления диэлектрических оксидных фаз на поверхности активного электрода. Аналогичным образом с увеличением продолжительности процесса возрастает средняя скорость роста МДО-покрытия на титановой подложке, но в интервале от 0,8 до 1,2 мг/мин (масса образцов возрастает на 12,7 ± 0,7 мг через 15 мин, на 36,7 ± 1,0 мг через 30 мин и на 52,9 ± 1,3 мг через 45 мин).

На рис. 3 показаны изображения поперечного сечения образцов из технического титана после МДО поверхности в исходном состоянии и гибридной ПЭО, полученные с помощью металлографического микроскопа. В каждом из случаев процесс МДО проводился в течение 30 мин. Травление в водном растворе плавиковой и азотной кислоты позволило проявить микроструктуру титана и изучить градиенты структурно-фазового состояния. Оказалось, что процесс МДО не оказывает существенного влияния на поверхностные слои материала в исходном состоянии – структурно-фазовые изменения в них не обнаружены. Последнее утверждение подтверждается однородной зернистой структурой от поверхности в глубину образца (рис. 3а). Минимальное влияние процесса МДО оказывает и на поверхностные слои технического титана с измененным при ПЭХТО химическим составом (рис. 3б). В этом случае в поперечном сечении наблюдаются границы модифицированных слоев и градиенты структурно-фазового состояния материала основы. Толщина МДО-покрытия, образованного на поверхности технического титана в исходном состоянии, составляет 40 ± 5 мкм (рис. 3а), а толщина МДО-покрытия, сформированного в условиях гибридной ПЭО, – 30 ± 5 мкм (рис. 3б).

В результате рентгенофазового анализа установлено, что МДО-покрытия, сформированные в течение 15–45 мин на поверхности технического титана с измененным химическим составом, обладают сложным фазовым составом (рис. 4). В составе покрытий идентифицированы кубический карбид титана (TiC), кубическая (TiN) и гексагональная (Ti_2N) кристаллические формы нитрида титана. Распад метастабильной фазы Ti_8C_5 и частичный распад фазы карбида TiC приводит к выделению графита с гексагональной решеткой. Помимо этого, в составе

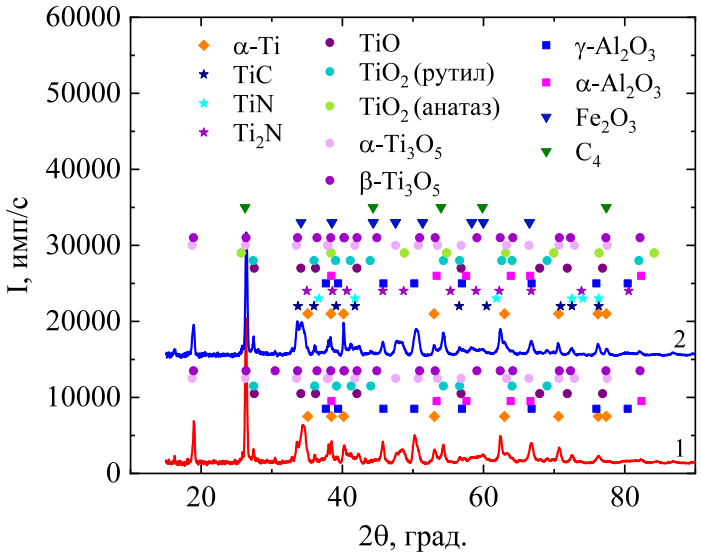


Рис. 4. Дифрактограмма поверхности технического титана после МДО в течение 30 мин образца в исходном состоянии (*1*) и предварительно модифицированного в условиях ПЭХТО + ПЭП (*2*).

МДО-покрытия после его синтеза в течение 30–45 мин зафиксирована фаза α-Al_2O_3 (корунд) с гексагональной сингонией и γ-модификация оксида алюминия (γ-Al_2O_3) с кубической кристаллической решеткой. Кроме перечисленных фаз, идентифицированы оксидные фазы титана и железа: гексагональный TiO; полиморфные модификации тетрагонального TiO_2 (рутил и анатаз); моноклинный β-Ti_3O_5 и орторомбический α-Ti_3O_5; орторомбический Fe_3O_4. Обнаружение комплекса высокотемпературных оксидных фаз, включающего орторомбический α-Ti_3O_5, TiO_2 (рутил) и α-Al_2O_3, служит убедительным структурно-фазовым доказательством достижения экстремально высоких температур в каналах микродуговых разрядов. Высокая плотность энергии в каналах пробоя и интенсивное тепловыделение инициируют формирование локальных зон микрорасплава, в которых протекают активные процессы структурообразования. В момент затухания микродугового разряда и схлопывания парогазовой оболочки возобновляющийся контакт с холодным раствором электролита обеспечивает сверхвысокие скорости охлаждения, что приводит к закалке микрорасплава и фиксации высокотемпературных фаз в составе покрытия.

МДО-покрытие, синтезированное на поверхности технического титана в исходном состоянии, характеризуется менее сложным фазовым составом. Рентгенофазовый анализ позволил идентифицировать присутствие оксида алюминия в метастабильной (γ-Al_2O_3) и стабильной (α-Al_2O_3) модификациях, а также оксиды титана: монооксид (TiO), диоксид в форме рутила (TiO_2) и орторомбический α-Ti_3O_5. При этом в составе покрытия отсутствует фаза оксида железа.

Выявленные различия в фазовом составе покрытий, сформированных на исходной и предварительно модифицированной титановых подложках, оказывают непосредственное влияние на распределение микротвердости (рис. 5). Максимальное значение микротвердости 1600 ± 15 HV зафиксировано в поверхностном слое МДО-покрытия, полученного после 30 мин обработки образцов ПЭХТО + ПЭП (гибридная ПЭО). Данный результат коррелирует с наличием в покрытии упрочняющих фаз карбида и нитридов титана, идентифицированных методом рентгенофазового анализа (рис. 4). При этом в поверхностном слое основного материала сохраняется высокая микротвердость 900 ± 20 HV, обусловленная наличием карбонитридного слоя, сформированного на стадии ПЭХТО (рис. 3б). МДО-покрытие, сформированное в течение 30 мин на поверхности технического титана в исходном состоянии, демонстрирует максимальное значение микротвердости 1360 ± 60 HV, что подтверждает синергетический эффект технологии гибридной ПЭО.

В результате коррозионных испытаний удалось выяснить, что ПЭХТО технического титана приводит к сдвигу потенциала коррозии в область более положительных значений (рис. 6). Образованный при ПЭХТО в поверхностных слоях материала карбонитридный слой и твердый раствор углерода и кислорода в титане, а также слой оксидов титана на поверхности, с одной стороны, благоприятно влияют на потенциал коррозии, но в то же время наблюдается увеличение в 27 раз плотности тока коррозии и уменьшение в 11 раз поляризационного сопротивления по сравнению с необработанным материалом (см. таблицу). ПЭП во фторидном

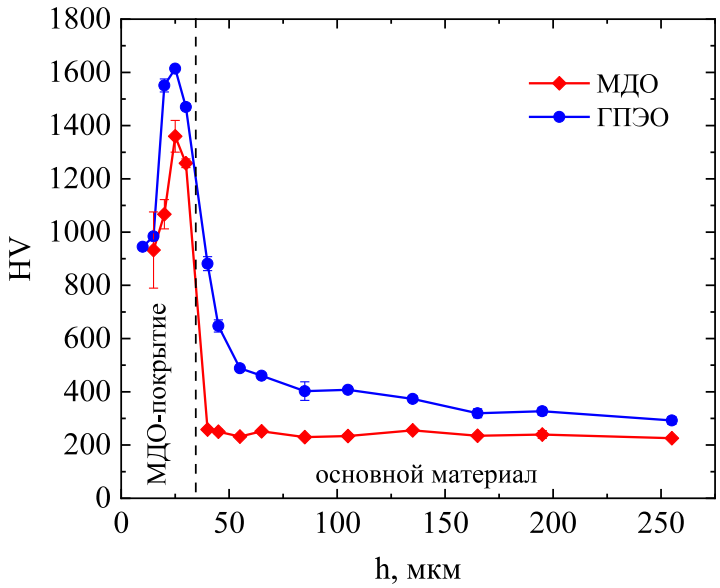


Рис. 5. Распределение микротвердости в МДО-покрытии и поверхностном слое образцов из технического титана в исходном состоянии и после гибридной ПЭО (процесс МДО в алюминатной системе проводился в течение 30 мин).

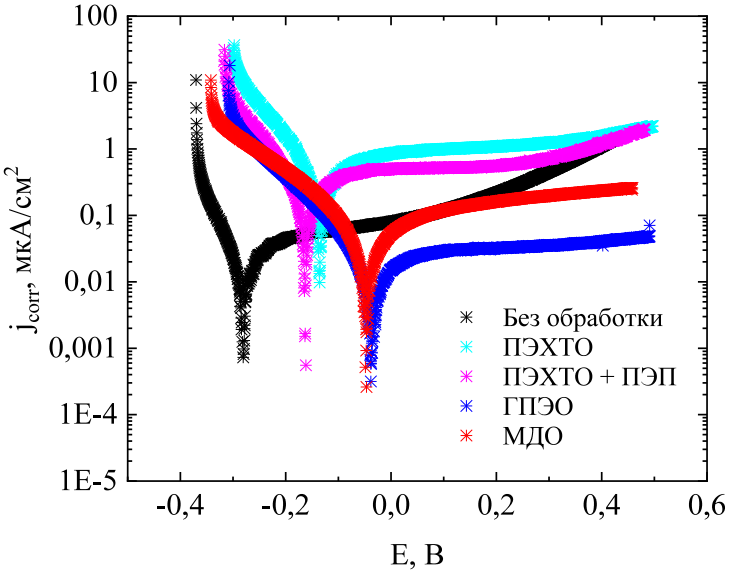


Рис. 6. Потенциодинамические поляризационные кривые на поверхности технического титана до обработки, после ПЭХТО, ПЭП, МДО и гибридной ПЭО (процесс МДО в алюминатной системе проводился в течение 30 мин).

электролите в течение 1 мин снижает плотность тока коррозии более чем в 2 раза и повышает поляризационное сопротивление, но при этом потенциал коррозии несколько сдвигается в область более отрицательных значений (рис. 6).

МДО-покрытия, образованные на титановой подложке с измененным химическим составом поверхностного слоя, приводят к наибольшему смещению потенциала коррозии в область более положительных значений (рис. 6). Наибольшая коррозионная стойкость наблюдается у МДО-покрытия, образованного в течение 30 мин (см. таблицу), для которого свойственна минимальная плотность тока коррозии 0,018 мкА/см², сопоставимая с плотностью тока необработанного технического титана, обладающего природной высокой устойчивостью к коррозионному разрушению. В то же время поляризационное сопротивление после гибридной ПЭО в 2,6 раза выше относительно необработанного материала, что указывает на существенную пассивацию поверхности в агрессивной среде. Оптимальное сочетание характеристик обусловлено развитой структурой поверхностных слоев и наиболее сбалансированным фазовым составом покрытия (рис. 4).

Технический титан, модифицированный в результате ПЭХТО+ПЭП с последующим МДО в течение 15 и 45 мин, характеризуется более отрицательными значениями потенциала коррозии, повышенной плотностью тока коррозии и более низким поляризационным сопротивлением. В первом случае это объясняется недостаточной толщиной покрытия и неоптимальным фазовым составом,

Таблица. Результаты коррозионных испытаний технического титана

Вид обработки	t, мин	j_{corr}, мкА/см^2	E_{corr}, В	R_p, МОм
Без обработки	–	0,018	–0,281	3,21
ПЭХТО	5	0,484	–0,136	0,30
ПЭП	1	0,223	–0,162	0,39
Гибридная ПЭО				
МДО	15	0,028	–0,076	3,42
	30	0,018	–0,035	8,31
	45	0,085	–0,074	1,55
Титановая подложка в исходном состоянии				
МДО	30	0,042	–0,048	2,72
	45	0,081	–0,114	1,44

Обозначения: t – продолжительность плазменно-электролитной обработки; j_{corr} – плотность тока коррозии; E_{corr} – потенциал коррозии; R_p – сопротивление коррозии.

во втором – наличием остаточного рыхлого технологического слоя после его механического удаления и структурными изменениями из-за повышенной температуры микродуговых разрядов.

МДО-покрытия, сформированные в течение 30 и 45 мин на поверхности технического титана в исходном состоянии, показывают ухудшение коррозионных характеристик по сравнению с необработанным материалом (см. таблицу, рис. 6). Обнаруженные закономерности в очередной раз доказывают синергетический эффект комбинированной ПЭО и ее эффективность. При этом наглядно определяется ключевая роль модифицированной структуры, формируемой при ПЭХТО, в виде карбонитридных фаз и твердого раствора углерода и кислорода в титане.

ВЫВОДЫ

1. Показана возможность гибридного воздействия на поверхность технического титана, включающего последовательное применение таких способов реализации плазменно-электролитной обработки, как химико-термическая обработка, полирование и микродуговое оксидирование, что обеспечивает изменение структурно-фазового состава в поверхностном слое материала, формирование оксидного керамоподобного покрытия на его поверхности, увеличение микротвердости и коррозионной стойкости.

2. Микродуговое оксидирование в алюминатно-щелочном растворе электролита технического титана с измененным химическим составом поверхностного слоя в отличие от поверхности в исходном состоянии приводит к образованию керамоподобного оксидного покрытия, имеющего в составе упрочняющие фазы карбида и нитридов титана, которые обеспечивают максимальную микротвердость МДО-покрытия 1600 ± 15 HV, что в среднем на 200 HV превышает микротвердость покрытия, синтезированного на поверхности титана в исходном состоянии. Кроме того, после гибридной ПЭО в поверхностном слое основного материала сохраняется высокая микротвердость 900 ± 20 HV, обусловленная наличием карбонитридного слоя, сформированного на стадии ПЭХТО.

3. Плазменно-электролитная химико-термическая обработка, последующие полирование и микродуговое оксидирование в условиях потенциодинамических измерений сдвигают потенциал коррозии в область более положительных значений, но только в случае гибридного воздействия достигаются наименьшая плотность тока коррозии и наибольшее поляризационное сопротивление. Минимальной плотностью тока коррозии 0,018 мкА/см^2 и максимальным поляризационным сопротивлением, в 2,6 раза превышающим поляризационное сопротивление технического титана без обработки, характеризуется МДО-покрытие, сформированное на модифицированной подложке в течение 30 мин.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Исследование выполнено за счет средств Российского научного фонда (проект № 24-79-10166) с использованием оборудования Центра коллективного пользования МГТУ «СТАНКИН».

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Zherebtsov, S., Salishchev, G., Galeyev R., and Maekawa, K., Mechanical properties of Ti–6Al–4V titanium alloy with submicrocrystalline structure produced by severe plastic deformation, *Mater. Trans.*, 2005, vol. 46, no. 9, p. 2020.
https://doi.org/10.2320/matertrans.46.2020
2. Hajizadeh, K., and Beitallah, E., Effect of two-step severe plastic deformation on the microstructure and

mechanical properties of commercial purity titanium, *Met. Mater. Int.*, 2014, vol. 20, no. 2, p. 343. https://doi.org/10.1007/s12540-014-2014-9

3. Husaain, Z., Awais, A., Irfan, O.M., and Al-Mufadi, F., Severe plastic deformation and its application on processing titanium: a review, *Int. J. Eng. Technol.*, 2017, vol. 9, no. 6, p. 426. https://doi.org/10.7763/IJET.2017.V9.1011

4. Mwita, W.M., and Akinlabi, E.T., Numerical prediction of tensile yield strength and micro hardness of Ti_6Al_4V alloy processed by constrained bending and straightening severe plastic deformation, *Mater. Res. Express*, 2019, vol. 6, no. 10, art. ID 106560. https://doi.org/10.1115/IMECE2019-11163

5. Rocha, S.S., Adabo, G.L., Henriques, G.E. and Nóbilo, M.A, Vickers hardness of cast commercially pure titanium and Ti-6Al-4V alloy submitted to heat treatments, *Braz. Dent. J.*, 2006, vol. 17, no. 2, p. 126. https://doi.org/10.1590/S0103-64402006000200008

6. Abdalla, A.O., Amrin, A., Muhammad, S., and Azmah Hanim, M.A., Effect of heat treatment parameters on the microstructure and microhardness of Ti-6Al-4V alloy, *AIP Conf. Proc.*, 2017, vol. 1865, no. 1, art. ID 030001. https://doi.org/10.1063/1.4993335

7. Zhao, Z.Y., Li, L., Bai, P.K., Jim, Y., et al., The heat treatment influence on the microstructure and hardness of TC4 titanium alloy manufactured via selective laser melting, *Materials*, 2018, vol. 11, art. ID 1318. https://doi.org/10.3390/ma11081318

8. Yadav, P., and Saxena, K.K., Effect of heat-treatment on microstructure and mechanical properties of Ti alloys: An overview, *Mater. Today: Proc.*, 2020, vol. 26, p. 2546. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.02.541

9. Sarma, J., Kumar, R., Sahoo, A.K., and Panda, A., Enhancement of material properties of titanium alloys through heat treatment process: A brief review, *Mater. Today: Proc.*, 2020, vol. 23, no. 3, p. 561. https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.05.409

10. Deepak, J.R., A review on surface egineering of Ti_6Al_4V titanium alloy using gas and laser nitriding techniques, *App. Mech. Mater.*, 2015, vol. 766–767, p. 618. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMM.766-767.618

11. Tambovskiy, I.V., Kusmanov, S.A., Korableva, S.S., Silkin, S.A., et al., Anodic plasma electrolytic nitrocarburising of VT22 titanium alloy in carbamide and ammonium chloride electrolyte, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 407. https://doi.org/10.3103/S1068375517050131

12. Aniołek, K., The influence of thermal oxidation parameters on the growth of oxide layers on titanium, *Vacuum*, 2017, vol. 144, p. 94. https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2017.07.023

13. Kusmanov, S.A., Tambovskiy, I.V., Silkin, S.A., Kusmanova, I.A., et al., Anode plasma electrolytic borocarburising of alpha + beta-titanium alloy, *Surf. Interfaces*, 2020, vol. 21, art. ID 100717. https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100717

14. Konkhunthot, N., Buranapima, P., Boonnitee, P., Masae, M., et al., Enhanced surface hardness of commercially pure titanium by pack carburization with rubberwood charcoal and rubberwood ash, *Wal. J. Sci. Tech.*, 2021, vol. 18, no. 13, art. ID 20632. https://doi.org/10.48048/wjst.2021.20632

15. Pohrelyuk, I.M., Lavrys S.M., Trush V.S., and Luk'yanenko, A.G., Effectiveness of gas nitriding of two-phase titanium alloys, *Physicochem. Mech. Mater.*, 2023, vol. 59, no. 1, p. 5. https://doi.org/10.15407/pcmm2023.01.005

16. Piatkowski, P., Ali, A., Alawadhi, H., and Alnaser, A.S., Simultaneous carburization, oxidation, and nitridation of titanium surface using ablation by femtosecond laser in n-Heptane, *Adv. Eng. Mater.*, 2022, vol. 25, no. 6, art. ID 2201361. https://doi.org/10.1002/adem.202201361

17. Bemporad, E., Sebastiani, M., Staia, M.H., and Puchi Cabrera, E., Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti_6Al_4V substrate, *Surf. Coat. Technol.*, 2008, vol. 203, no. 5–7, p. 566. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2008.06.055

18. Martini, C., and Ceschini, L., A comparative study of the tribological behaviour of PVD coatings on the Ti-6Al-4V alloy, *Tribol. Int.*, 2011, vol. 44, no. 3, p. 297. https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.031.

19. Yumusak, G., Leyland, A., and Matthews, A., A microabrasion wear study of nitrided α-Ti and β-TiNb PVD metallic thin films, pre-deposited onto titanium alloy substrates, *Surf. Coat. Technol.*, 2022, vol. 442, no. 3, art. ID 128423. https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128423

20. Khan, S.A., Ferreira, F., Oliveira, J.C., Emami, N., et al., A Comparative study in the tribological behaviour of different DLC coatings sliding against titanium alloys, *Wear*, 2024, vol. 554–555, art. ID 205468. https://doi.org/10.1016/j.wear.2024.205468

21. Metel, A., Sotova E.S., Fyodorov S., Zhylinski. V., et al., Improving the wear and corrosion resistance of titanium alloy parts via the deposition of DLC coatings, *C-J. Carbon Res.*, 2024, vol. 10, no. 4, art. ID 106. https://doi.org/10.3390/c10040106

22. Jiang, M., Li, and Y., Zhang, H., Corrosion resistance and plasma surface treatment on titanium and titanium alloys: A Review, *Coatings*, 2025, vol. 15, art. ID 1180. https://doi.org/ 10.3390/coatings15101180

23. Muñoz, J.M.J., Tiburcio, C.G., Ramirez, C.T.M., Ramirez, M.G.C., et al., Corrosion of anodized

titanium alloys, *Coatings*, 2024, vol. 14, no. 7, art. ID 809.

https://doi.org/10.3390/coatings14070809

24. Li, Y., Zhou, Z., and He, Y., Tribocorrosion and surface protection technology of titanium alloys: A Review, *Materials*, 2023, vol. 17, no. 1, art. ID 65.

https://doi.org/10.3390/ma17010065

25. Cassar, G., Matthews, A., and Leyland, A., Triode plasma diffusion treatment of titanium alloys, *Surf. Coat. Technol.*, 2012, vol. 212, p. 20.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.09.006

26. Guo-Hua Zhao, G.H., Ragnhild, E., and Aune Nuria Espallargas, A.N., Tribocorrosion studies of metallic biomaterials: The effect of plasma nitriding and DLC surface modifications, *J. Mech. Behav. of Biomed. Mater.*, 2016, vol. 63, p. 100.

https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2016.06.014

27. Yumusak G., Leyland A., and Matthews A., The effect of pre-deposited titanium-based PVD metallic thin films on the nitrogen diffusion efficiency and wear behaviour of nitrided Ti alloys, *Surf. Coat. Technol*., 2020, T. 394. art. ID 125545.

https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125545

28. Vella, K.A., Buhagiar, J., Cassar, G., Pizzuto, M.M., et al., The effect of a duplex surface treatment on the corrosion and tribocorrosion characteristics of additively manufactured Ti-6Al-4V, *Materials*, 2023, vol. 16, no. 5, art. ID 2098.

https://doi.org/10.3390/ma16052098

29. Yu, A., Pan, Y., Liu, Y., Zheng, T., et al., Harnessing oxygen-driven phase engineering for a strong and ductile duplex titanium alloy, *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, 2025, vol. 8, art. ID 425.

https://doi.org/10.1007/s42114-025-01531-7

30. Smirnov, A.A., Kusmanov, S.A., Kusmanova, I.A., and Belkin, P.N., Effect of electrolyte depletion on the characteristics of the anodic plasma electrolytic nitriding of a VT22 titanium alloy, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2017, vol. 53, no. 5, p. 413.

https://doi.org/10.3103/S106837551705012X

31. Belkin, P.N., Tambovskiy, I.V., Korableva, S.S., Silkin, S.A., et al., Anodic plasma electrolytic nitrocarburizing of VT22 titanium alloy in carbamide electrolyte, *J. Surface Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Technol.*, 2018, vol. 12, no. 3, p. 507.

https://doi.org/10.1134/S1027451018030060

32. Tambovskiy, I., Mukhacheva, T., Gorokhov, I., Suminov, I., et al., Features of cathodic plasma electrolytic nitrocarburizing of low-carbon steel in an aqueous electrolyte of ammonium nitrate and glycerin, *Metals*, 2022, vol. 12, art. ID 1773.

https://doi.org/10.3390/met12101773

33. Tambovskiy, I.V., Kusmanov, S.A., Mukhacheva, T.L., Krit, B.L., et al., Increasing the hardness and wear resistance of commercial-purity titanium by anodic plasma electrolytic carburizing, *Russ. Metall. (Met.)*, 2023, no. 5, p. 572.

https://doi.org/10.1134/S0036029523050117

34. Yang, D., Sun, H., Ji, G., Xiang, Y., et al., Effect of electrolytic plasma polishing on surface properties of titanium alloy, *Coatings*, 2024, vol. 14, no. 5, art. ID 615.

https://doi.org/10.3390/coatings14050615

35. Mikhlik, S.A., Konushkin, S.V., Volchikhina, M.A., Kaplan, M., et al., Effect of electrolytic plasma polishing on surface morphology and structure of plates made of promising biomedical titanium alloys, *Inorg. Mater. Appl. Res.*, 2025, vol. 16, no. 4, p. 1116.

https://doi.org/10.1134/S2075113325701102

36. Grigoriev, S.N., Tambovskiy, I.V., Mukhacheva, T.L., Palenov, I.R., et al., Using plasma electrolytic polishing for post-processing of additively manufactured Ti_6Al_4V alloy products, *Technologies*, 2025, vol. 13, art ID 553.

https://doi.org/10.3390/technologies13120553

37. Apelfeld, A., Grigoriev, S., Krit, B., Ludin, V., et al., Improving the stability of the coating properties for group plasma electrolytic oxidation, *Manufact. Let.*, 2022, vol. 33, p. 54.

https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2022.08.005

38. Grigoriev, S.N., Kondratsky, I.O., Krit, B.L., Ludin, et al., Protective and thermophysical characteristics of plasma-electrolytic coatings on the ultralight magnesium alloy, *J. Eng. Mater. Technol.*, 2022, vol. 144, no. 2, art. ID 021006.

https://doi.org/10.1115/1.4052718

39. Grigoriev, S., Peretyagin, N., Apelfeld, A., Smirnov, A., et al., Investigation of the characteristics of MAO coatings formed on Ti_6Al_4V titanium alloy in electrolytes with graphene oxide additives. *J. Compos. Sci.*, 2023, vol. 7, art. ID 142.

https://doi.org/10.3390/jcs7040142

40. Yang, G., Meng, Y., Qian, C., Chen, X., et al., Review of microarc oxidation of titanium implant, *J. Vac. Sci. Technol. B: Nanotechnol. Microelectron*, 2023, vol. 46, no. 6, art. ID 060801.

https://doi.org/10.1116/6.0002941

41. Kozlov, I.A., Krit, B.L., Morozova, N.V., Gerasimov M.V., et al., Plasma-electrolytic coatings obtained on VT1-0 titanium with a short processing time, *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, 2023, vol. 59, no. 4, p. 433.

https://doi.org/10.3103/S1068375523040051

42. Grigoriev, S., Peretyagin, N., Apelfeld, A., Smirnov, A., et al., Investigation of tribological characteristics of PEO coatings formed on Ti_6Al_4V titanium alloy in electrolytes with graphene oxide additives, *Materials*, 2023, vol. 16, art. ID 3928.

https://doi.org/10.3390/ma16113928

43. Zhao, M., Kaihang Lu, K., Zhao, Q., and Wang, Y., Microstructure and Biological Properties of Magnesium-Doped Titanium Dioxide Coatings Formed on Titanium Implants via Microarc Oxidation, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2025, vol. 35, p. 8415.

https://doi.org/10.1007/s11665-025-12222-1

44. Grigoriev, S.N., Ludin, V.B., Apelfeld, A.V., Krit, B.L., et al., Dynamics of microdischarges evolution during plasma electrolytic oxidation in alkaline and silicate-alkaline electrolytes, *Int. J. Lightweight Mater. Manuf.*, 2025, vol. 8, no. 5, p. 648.
https://doi.org/10.1016/j.ijlmm.2024.08.002

45. Luo, Q., Yang, Z., Wang, P., Zhu, M., et al., Effect of YbCl3 Concentrations on Characteristics of Micro-Arc Oxidation Coatings Formed on Ti-3Al-2.5V Alloys, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2025, vol. 34, p. 26430.
https://doi.org/10.1007/s11665-025-11220-7

46. Xi, Z., Lu, K., Wang, B., Jiao, Y., et al. Characterization and cytocompatibility of porous TiO_2 coatings containing manganese via microarc oxidation, *J. Mater. Eng. Perform.*, 2026.
https://doi.org/10.1007/s11665-025-12952-2

47. Apelfeld, A., Borisov, A., Dyakov, I., Grigoriev, S., et al., Enhancement of medium-carbon steel corrosion and wear resistance by plasma electrolytic nitriding and polishing, *Metals*, 2021, vol. 11, art. ID 1599.
https://doi.org/10.3390/met11101599

48. Tambovskiy I.V., Vdovichenko R.A., Belov R.D. Dyakonova A.D., et al., Cathodic nitriding and anodic polishing of Ti_6Al_4V alloy by plasma electrolysis, *J. Phys.: Conf. Series.*, 2021, vol. 2144, art. ID 012033.
https://doi.org/10.1088/1742-6596/2144/1/012033

49. Kusmanov S., Tambovskiy I., Silkin S., Nikiforov R., et al., Increasing the hardness and corrosion Resistance of the surface of CP-Ti by plasma electrolytic nitrocarburising and polishing, *Materials*, 2023, vol. 16, art. ID 1102.
https://doi.org/10.3390/ma16031102

50. Volosova M.A., Kusmanov S.A., Tambovskiy I.V., Mukhacheva T.L., et al., Increasing the wear and corrosion resistance of a CP-Ti surface by plasma electrolytic borocarburizing and polishing, *Surfaces*, 2024, vol. 7, p. 824.
https://doi.org/10.3390/surfaces7040054

51. Tambovskiy, I.V., Kusmanova, I.A., Kusmanov, S.A., Mukhacheva, T.L., et al., Surface modification of commercially pure titanium by combining plasma-electrolytic carburizing, polishing, and microarc oxidation, *J. Surf. Invest.: X-ray, Synchr. Neutr. Technol.*, 2025, vol. 19, no. 4, p. 942.
https://doi.org/10.1134/S1027451025701368

52. Xue, W., Deng, Z., Ma, H., Chen, R., et al., Microstructure and Phase Composition of Microarc Oxidation Coatings Formed on Ti–6Al–4V Alloy in Aluminate Solution, *Surf. Eng.*, 2001, vol. 17, no. 4, p. 323.
https://doi.org/10.1179/026708401101517953

53. Zhong, Y., He, X.D., Yu, J., and Shi, L.P., Characteristic of microarc oxidized coatings on titanium alloy formed in electrolytes containing aluminate and ZrO_2 particles, *Adv. Mat. Res.*, 2010, vol. 105–106, p. 502.
https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.105-106.502

54. Rakoch, A.G., Strekalina, D.M., and Gladkova A.A., Wear-resistant coatings on titanium alloy VT6 (BT6), obtained by plasma-electrolytic oxidation method, *Tsvet. Met.*, 2016, no. 2, p. 80.
https://doi.org/10.17580/tsm.2016.02.13

55. Morgenstern, R., Mehner, T., and Lampke, T., Two-step plasma electrolytic oxidation of advanced high-strength steel in aluminate and silicate solutions, *Coatings*, 2025, vol. 15, no. 7, art. ID 850.
https://doi.org/10.3390/coatings15070850

Summary

A possibility of using hybrid plasma electrolytic treatment on the surface of commercially pure titanium to improve its functionality is demonstrated, consisting of sequential chemical-thermal treatment, polishing, and micro-arc oxidation. Chemical-thermal treatment was performed in an electrolyte based on ammonium chloride and glycerol at a temperature of 900 °C. Subsequent polishing for 1 min in an ammonium fluoride solution at a temperature of 90°C ensured the removal of the oxide layer formed on the surface during diffusion saturation and did not have a significant effect on the modified substrate, in which the phases TiC, Ti_8C_5, Ti_2N, and Ti_3O were identified. Microarc oxidation of commercially pure titanium in the initial state in the aluminate system for 30 min in the initial state allowed to synthesize an oxide ceramic-like coating on the surface, represented by the phases γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, TiO, TiO_2, and α-Ti_3O_5 and characterized by a maximum microhardness of 1360 ± 60 HV. After hybrid plasma electrolytic treatment (microarc oxidation was carried out under similar conditions), the following phases were detected in the coating composition: γ-Al_2O_3, α-Al_2O_3, TiC, TiN, Ti_2N, C_4, TiO, TiO_2, β-Ti_3O_5, α-Ti_3O_5, and Fe_3O_4. The presence of strengthening phases of titanium carbide and nitride increased the maximum microhardness of the coating to 1600 ± 15 HV. At the same time, a carbonitride layer was preserved in the surface layer of the base material, with a maximum microhardness of 900 ± 20 HV. Corrosion tests under potentiodynamic measurements in a 3.5% sodium chloride solution showed the synergistic effect of the hybrid modifying treatment to shift the corrosion potential from –0.283 to –0.035 V and an increase of the polarization resistance by 2.6 times. Moreover, the corrosion current density on the material surface without treatment and after hybrid plasma electrolytic treatment was the same, within the error limits, and amounted to 0.018 μA/cm^2.

Keywords: plasma electrolytic processing, chemical-thermal treatment, polishing, microarc oxidation, microhardness, corrosion resistance, titanium