

БОРИРОВАНИЕ ТИТАНА ОТ4 ИЗ ПОРОШКОВЫХ НАСЫЩАЮЩИХ СРЕД

© 2017 г. С.Г. Иванов, М.А. Гурьев, М.В. Логинова, В.Б. Деев, А.М. Гурьев

Алтайский государственный технический университет им. И.И. Ползунова (АлтГТУ), г. Барнаул

Национальный исследовательский технологический университет «МИСиС», г. Москва

Уханьский текстильный университет, Китай

Статья поступила в редакцию 22.05.16 г., доработана 31.08.16 г., подписана в печать 05.09.16 г.

Рассмотрена возможность применения боридующих сред на основе карбида бора, содержащих дополнительно хром, титан и кремний, для диффузионного упрочнения титановых сплавов. Для сравнения проведено борирование в аморфном боре. Исследованы микроструктура, элементный и фазовый составы диффузионных покрытий на титановом сплаве ОТ4, полученных насыщением в порошковых средах. Получены упрочняющие боридные слои на титановом сплаве из насыщающих сред на основе аморфного бора и многокомпонентных смесей на основе карбида бора. Во всех случаях фазовый состав покрытия соответствует фазам TiB , Ti_2B_5 и Fe_2Ti . Выявлено, что в условиях твердофазного насыщения титана из порошковых смесей за счет процесса диффузии формируются покрытия толщиной от 30 до 150 мкм. Изучены температурно-временные условия образования боридных слоев на титане ОТ4 из порошковых насыщающих сред и установлены оптимальные режимы для формирования работоспособных боридных покрытий. Определен оптимальный температурный интервал для процессов химико-термического борирования титана (900–1150 °С) и время насыщения (от 2,5 до 5 ч). Установлена максимальная толщина работоспособного боридного покрытия на титановом сплаве ОТ4: от 180 мкм в случае насыщения из $B_{аморф}$ и до 240 мкм — для смеси 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl при температуре 950 °С и времени насыщения 4 ч. При этом необходимо отметить, что наибольшей толщиной покрытия считалась та, которая сохраняется на поверхности упрочненного образца.

Ключевые слова: бор, титан, упрочнение, диффузия, химико-термическая обработка.

Иванов С.Г. — канд. техн. наук, инженер лаборатории СВС АлтГТУ (656038, г. Барнаул, пр-т Ленина, 46).
E-mail: serg225582@mail.ru.

Гурьев М.А. — канд. техн. наук, докторант той же лаборатории АлтГТУ. E-mail: gurievma@mail.ru

Логинова М.В. — канд. техн. наук, стар. науч. сотрудник той же лаборатории АлтГТУ. E-mail: logi_m@mail.ru.

Деев В.Б. — докт. техн. наук, проф. кафедры литейных технологий и художественной обработки материалов НИТУ «МИСиС» (119049, г. Москва, Ленинский пр-т, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Гурьев А.М. — докт. техн. наук, профессор кафедры начертательной геометрии и графики АлтГТУ, профессор Уханьского текстильного университета (г. Ухань, КНР). E-mail: gurievam@mail.ru.

Для цитирования: Иванов С.Г., Гурьев М.А., Логинова М.В., Деев В.Б., Гурьев А.М. Борирование титана ОТ4 из порошковых насыщающих сред // Изв. вузов. Цвет. металлургия. 2017. No. 2. С. 59–65.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-59-65.

Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M.

OT4 titanium boriding from powder saturating media

The paper considers the possibility of using boriding media based on boron carbide additionally containing chromium, titanium and silicon, for the diffusion hardening of titanium alloys. As a comparison, boriding is conducted in amorphous boron. The paper studies the microstructure, elemental and phase composition of OT4 titanium alloy diffusion coatings produced by saturation in powder media. Hardening boride layers based on titanium alloy are obtained from saturating media based on amorphous boron and multicomponent mixtures based on boron carbide. In all cases, coating phase composition corresponds to TiB , Ti_2B_5 and Fe_2Ti phases. It is found that 30 to 150 μm thick coatings are formed from powder mixtures by means of diffusion process in the conditions of solid-phase titanium saturation. The paper studies temperature-time conditions of OT4 titanium-based boride layer formation from powder saturating media, and determines optimum modes for functional boride coating formation. The optimum temperature range for the processes of thermochemical titanium borating (900–1150 °C) is determined along with saturation time (2,5 to 5 hours). The paper specifies the maximum thickness of a functional boride coating based on the OT4 titanium alloy: from 180 μm in case of saturation from B_{amorph} to 240 μm for a mixture of 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl at 950 °C and a saturation time of 4 hours. It should be noted that the maximum coating thickness is the one retained on the surface of the hardened sample.

Keywords: boron, titanium, hardening, diffusion, thermochemical processing.

Ivanov S.G. — Cand. Sci. (Eng.), Senior engineer PSRL «SHS» Altai State Technical University named I.I. Polzunov (AltSTU) (656038, Russia, Barnaul, Lenin Ave., 46). E-mail: serg225582@mail.ru.

Guriev M.A. — Cand. Sci. (Eng.), Doctoral student PSRL «SHS» of AltSTU. E-mail: gurievma@mail.ru.

Loginova M.V. — Cand. Sci. (Eng.), Senior researche PSRL «SHS» of AltSTU. E-mail: logi_m@mail.ru.

Deev V.B. — Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department «Foundry technology and art materials processing» of National Research Technological University «MISiS» (119049, Russia, Moscow, Leninsky prospect, 4). E-mail: deev.vb@mail.ru.

Guriev A.M. — Dr. Sci. (Eng.), Prof. of the Department «Descriptive geometry and graphics» of AltSTU, Prof. of Wuhan Textile University (Wuhan, China). E-mail: gurievam@mail.ru.

Citation: *Ivanov S.G., Guriev M.A., Loginova M.V., Deev V.B., Guriev A.M.* Borirovanie titana OT4 iz poroshkovykh nasyschayushchikh sred. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgiya*. 2017. No. 2. P. 59–65.
DOI: dx.doi.org/10.17073/0021-3438-2017-2-59-65.

Введение

Титановые сплавы находят широкое применение в химическом машиностроении благодаря пониженной массе, высоким прочности и коррозионной стойкости в агрессивных средах по сравнению со сталями. Однако в некоторых случаях помимо коррозионной стойкости необходимо наличие специальных свойств, например высоких тепло- и электропроводности, по которым титан уступает сталям. Наиболее перспективными материалами, имеющими высокие показатели твердости, коррозионной и износостойкости, тепло- и электропроводности, являются бориды титана. Так, электропроводность диборида титана более чем в 5 раз выше, чем чистого титана, а теплопроводность TiB_2 при $t > 600$ °C выше в 3–3,5 раза.

Традиционно применяемые способы получения боридов титана в отечественной промышленности и науке — плазменный синтез (ПС) [1–5] и химико-термическая обработка (ХТО) в расплавах с использованием электрического тока либо без него [6–16]. Каждый из них имеет недостатки: при ПС получение монолитного покрытия на титановых деталях невозможно, а при ХТО в расплавах возникают трудности с обработкой деталей сложной формы и последующей их отмычкой от остатков расплава. Кроме того, высокая активность титана требует применения защитных

сред для изоляции титановых заготовок от атмосферы в процессе получения покрытия. Наиболее перспективным способом является ХТО из порошковых сред [17–20], однако это направление исследований в отношении титана в России мало представлено, отечественных публикаций на эту тему обнаружить не удалось.

Целью работы являлись изучение возможности получения упрочняющих диффузионных покрытий на титановых сплавах из порошковых насыщающих сред, содержащих бор в качестве основного насыщающего элемента, а также проведение сравнительных исследований микроструктуры, элементного и фазового составов диффузионных боридных покрытий на титане марки OT4.

Материалы и методы исследований

Элементный состав титана OT4, приведенный в табл. 1, определяли при помощи оптико-эмиссионного анализатора G.N.R. Solaris CCD Plus (Италия).

Упрочнение образцов из титана марки OT4 размерами 10×20×5 мм вели в камерной печи типа СНОЛ, оснащенной ПИД-контроллером Термодат-16ЕЗ. В качестве насыщающей среды использовали самозащитные порошковые смеси на осно-

Таблица 1
Элементный состав титана OT4

Категория	Содержание, мас. %									
	Fe	C	Si	Mn	N	Ti	Al	Zr	O	H
Экспериментальные данные	0,17	0,04	0,12	1,63	0,02	93,60	4,28	0,09	0,04	—
Состав по ГОСТ 19807-91	до 0,3	до 0,1	до 0,15	0,8–2,0	до 0,05	91,60–95,70	3,5–5,0	до 0,3	до 0,15	до 0,012

ве карбида бора с добавлением диборида хрома и карбида кремния: $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ [14, 15], а также аморфный бор марки А ($B_{аморф}$). Контейнер, в котором происходило насыщение титана из аморфного бора, изолировали от атмосферы при помощи самозащитной порошковой засыпки на основе карбида бора: $40\%B_4C + 40\%Na_2B_4O_7 + 16\%графит + 4\%NaF$.

Микроструктуру упрочненных изделий исследовали на поперечных шлифах при помощи инвертированного микроскопа Axio Observer Z1m («Carl Zeiss», Германия). Шлифовку и полировку осуществляли на автоматическом шлифовально-полировальном станке DIGIPREP, травление проводили реактивом Льюиса (смесь водных растворов плавиковой (4 %) и азотной (10 %) кислот в соотношении 50 : 50). Для измерения толщины диффузионного покрытия использовали программный комплекс Thixomet Pro[®]. Элементный состав полученных покрытий изучали при помощи рентгенофлуоресцентного анализатора X-MET 7500, а фазовый состав исследовали на рентгеновском дифрактометре ДРОН-6 в фильтрованном излучении CuK_α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в интервале углов $2\theta = 20^\circ\text{--}90^\circ$.

Результаты и их обсуждение

В ходе диффузионного насыщения были получены покрытия на титане ОТ4, микроструктура которых представлена на рис. 1, а элементный состав — в табл. 2.

Как видно на фотографиях микроструктур (рис. 1), толщина диффузионного покрытия, полученного насыщением в среде $B_{аморф}$, в 1,3 раза больше, чем полученного в насыщающей среде на основе B_4C . Однако в последнем случае концен-

трация диффундирующих элементов в покрытии выше по сравнению со слоем, полученным из аморфного бора (см. табл. 2).

Как видно из рис. 1, при изменении химического состава насыщающей среды структуры диффузионного покрытия и переходной зоны изменяются. В случае применения аморфного бора боридный слой имеет ярко выраженное двухфазное строение: по результатам рентгенофазового анализа (РФА) верхняя фаза представлена боридом Ti_2B_5 , тогда как нижняя — TiB . Идентификация фаз производилась на дифрактометре ДРОН 6.0 методом последовательной сошлифовки: после каждого анализа часть поверхности сошлифовывалась на глубину 10 мкм. При насыщении титана смесью $50\%B_{аморф} + 50\% (50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl)$ межфазная граница между высокобористой (Ti_2B_5) и низкобористой (TiB) фазами выражена не так сильно, а при насыщении смесью $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ она опять видима явно, но стала фрагментарной.

Микротвердость определяли согласно ГОСТ Р 6507-1-2007 (при нагрузке 1 Н ($H_{\mu}^{0,1}$) на поперечных шлифах (см. рис. 1 по нормали к поверхности). Ее распределение по толщине диффузионных покрытий представлено на рис. 2.

Как видно из рис. 2, на поверхности титанового сплава ОТ4 во всех случаях формируется фаза с микротвердостью $H_{\mu}^{0,1} = 3300\text{--}3400 \text{ НВ}$, которая согласно РФА определена как Ti_2B_5 . При этом в случае насыщения титана из аморфного бора толщина данной фазы достигает 20 мкм, тогда как при использовании среды на основе карбида бора она снижается до 10 мкм, а ее микротвердость растет. В целом распределение $H_{\mu}^{0,1}$ по сечению диффузионного покрытия, получаемого при насыщении из сложных многокомпонентных смесей, более рав-

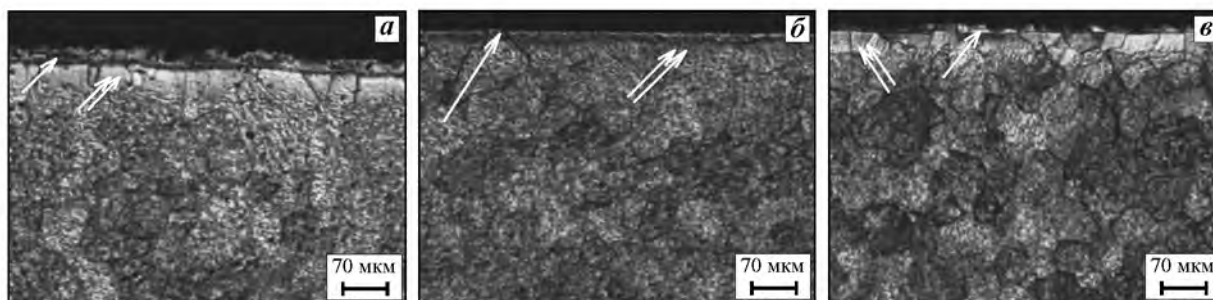


Рис. 1. Общий вид микроструктуры диффузионного слоя на титане ОТ4, полученного насыщением из разных сред ($\times 100$)

а — $B_{аморф}$, **б** — $50\%B_{аморф} + 50\% (50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl)$ [14, 15], **в** — $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$
Одной стрелкой показана фаза Ti_2B_5 , двумя — TiB

Таблица 2

Элементный состав диффузионных боридных покрытий на титане марки ОТ4, полученных насыщением из различных сред

Среда	Содержание, мас. %					
	Ti	Fe	Cr	Al	Mn	Si
Ваморф	90,321	0,180	0,043	0,284	0,018	—
50%B ₄ C + 20%SiC + 25%CrB ₂ + 5%NaCl	89,947	0,723	0,205	0,586	0,076	0,362
50%B _{аморф} + 50% (50%B ₄ C + 20%SiC + 25%CrB ₂ + 5%NaCl)	89,445	0,367	0,163	0,314	0,044	0,218

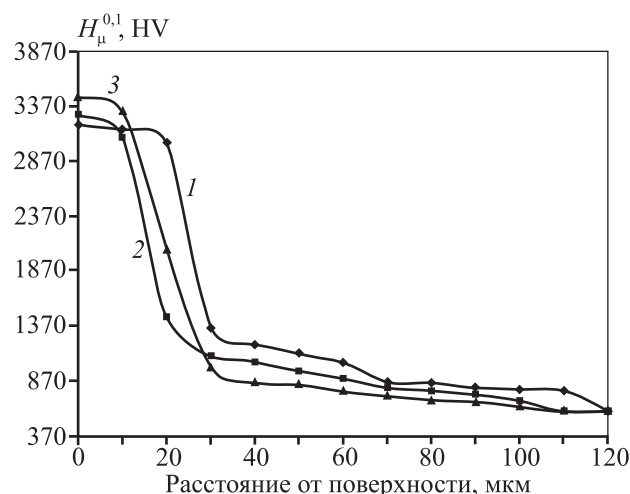


Рис. 2. Распределение микротвердости по сечению диффузионного боридного покрытия на титане ОТ4

Насыщающая среда: 1 – B_{аморф},
2 – 50% B_{аморф} + 50% (50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl),
3 – 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl

номерно по сравнению с покрытиями, полученными из аморфного бора.

Общая толщина покрытия, определенная дюретрическим способом, не превышает 70 мкм, что вполне коррелирует со значениями протяженности слоев, полученными микроструктурным методом.

Результаты РФА исследуемых покрытий представлены на рис. 3. Положение рефлексов на дифрактограммах свидетельствует о наличии в них фаз, соответствующих TiB, Ti₂B₅ и Fe₂Ti. По мере изменения элементного состава насыщающей смеси происходит перераспределение интенсивностей дифракционных отражений основных идентифицируемых фаз.

На следующем этапе исследований рассмотрены условия получения максимально возможной толщины диффузионного покрытия на титановом сплаве ОТ4 и определены предельные параметры режима диффузионного насыщения, при которых возможно протекание процесса. Для эксперимен-

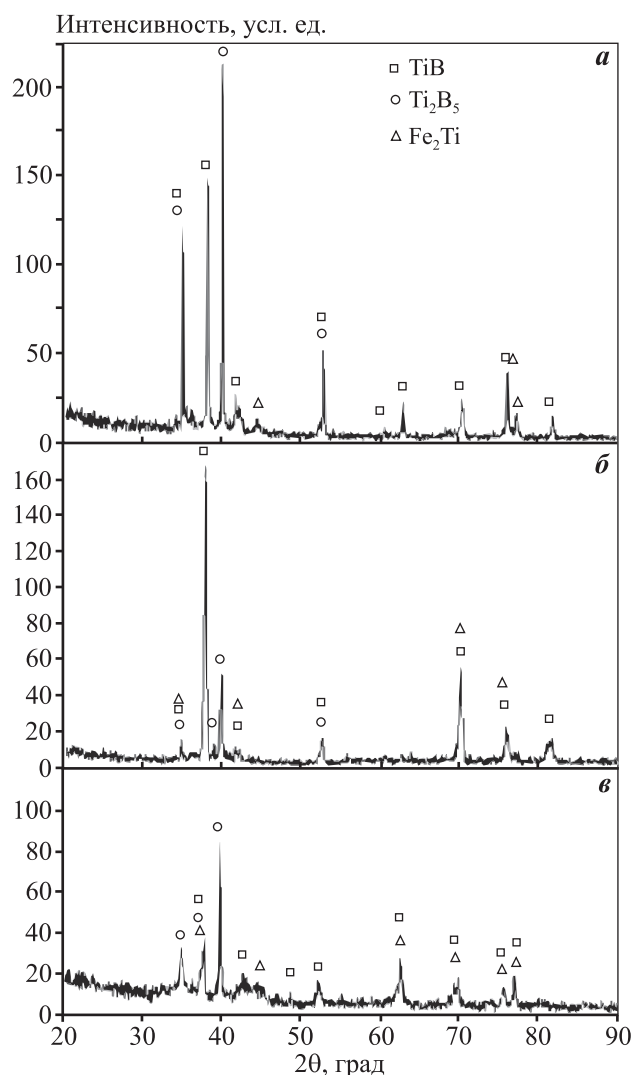


Рис. 3. Фрагменты дифрактограмм диффузионного боридного покрытия на титане ОТ4

Насыщающая среда: а – B_{аморф},
б – 50%B_{аморф} + 50% (50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl) [14, 15], в – 50%B₄C + 20%SiC + 25%CrB₂ + 5%NaCl

тов выбран температурный интервал 850–1250 °С (с шагом 50 °С), время насыщения — от 0,5 до 8 ч (шаг — 0,5 ч). Таким образом, на каждый температурный интервал приходилось по 32 образца, так

как на каждую точку временного диапазона применяли по 2 образца. Общее их число составляло 288, количество «оригинальных» образцов, соответственно, — 144.

Наибольшая толщина диффузионного покрытия, полученная на титановом сплаве ОТ4, составила: 180 ± 15 мкм в случае насыщения из $B_{аморф}$, 205 ± 12 мкм — для смеси $50\%B_{аморф} + 50\%$ ($50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$) и 240 ± 7 мкм — для смеси $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$. За средний показатель взята температура $950^\circ C$, разброс толщин, соответственно, представляет значения при минимальной ($850^\circ C$) и максимальной ($1250^\circ C$) температурах. При этом необходимо отметить, что наибольшей толщиной покрытия считалась та, которая сохраняется на поверхности упрочненного образца.

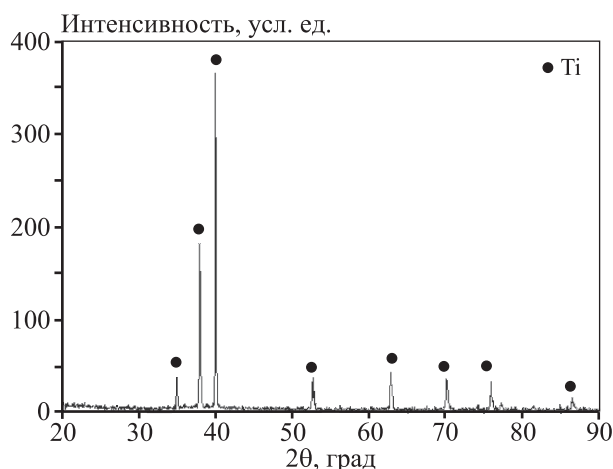


Рис 4. Дифрактограмма поверхности упрочненного образца титана ОТ4 после самопроизвольного скола покрытия

При превышении толщины покрытия более 190 мкм для случая насыщения из аморфного бора и, соответственно, 215 мкм для его смеси с 50% ($50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$) и 255 мкм — для смеси $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ происходит самопроизвольное скалывание диффузионного слоя. Он скалывается полностью, что демонстрирует рентгенограмма поверхности упрочненного образца со сколотым покрытием (рис. 4), и имеет достаточно гладкую границу контакта с основным материалом: по данным оптической микроскопии рельеф не превышает 5 мкм (рис. 5).

Как видно на изображениях микроструктур, поверхность скола имеет «островковый» рельеф, свидетельствующий о том, что в титане, так же как и в сталях, преобладающим механизмом диффузии является зернограничный, однако внутризеренный механизм также играет важную роль в образовании диффузионного слоя на титане.

Выводы

1. Показана возможность получения упрочняющих боридных слоев на титановом сплаве из насыщающих сред на основе аморфного бора и многокомпонентной смеси $50\%B_4C + 20\%SiC + 25\%CrB_2 + 5\%NaCl$ на основе карбида бора.

2. Установлены температурно-временные условия формирования боридных слоев на титане ОТ4 из порошковых насыщающих сред.

3. Показано, что в условиях твердофазного насыщения титана из порошковых смесей процессы

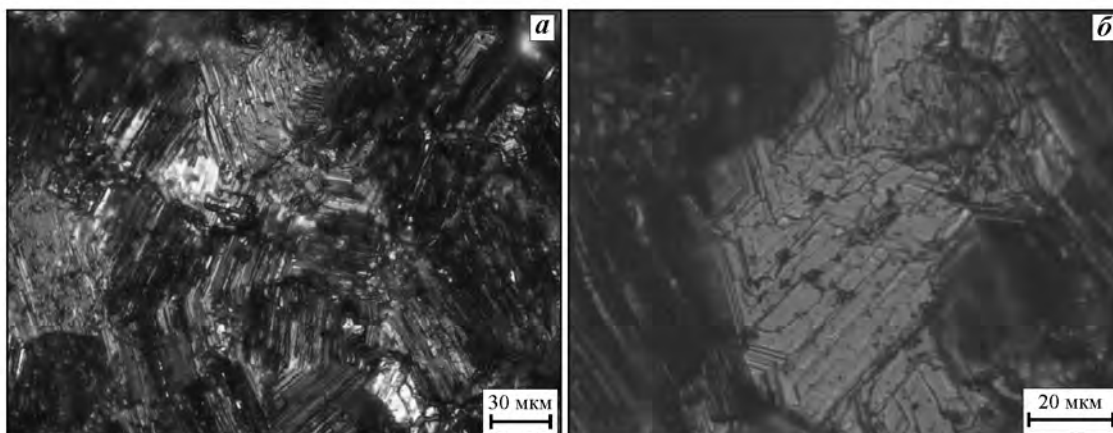


Рис 5. Изображение микроструктуры поверхности образца из титана ОТ4 после самопроизвольного скола боридного покрытия
а — увеличение $200\times$, б — $400\times$

диффузии идут достаточно интенсивно и формируются покрытия толщиной от 30 до 150 мкм в зависимости от температурно-временного режима насыщения.

Работа выполнена в рамках государственной работы «Организация проведения научных исследований» государственного задания Минобрнауки России в сфере научной деятельности на 2017–2019 гг. (задание № 11.5684.2017/ВУ).

Литература

1. Тюрнина З.Г., Тюрнина Н.Г. Формирование износостойких и коррозионно-стойких покрытий на титане // Физика и химия стекла. 2012. Т. 38. No. 6. С. 905–909.
2. Li C., Li M.S., Zhou Y.C. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti_3SiC_2 by boronizing treatment // Surface Coat. Technol. 2007. No. 201. P. 6005–6011. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.11.008.
3. Lizhi Liu. Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation under kinetic control: Diss. of PhD. Cleveland: Case Western Reserve University, 2005.
4. Жабров В.А., Свиридов С.И., Лапис Н.Д., Сулейманова Н.А., Лопатина Н.П. Расплав для борирования изделий из титана и его сплавов: Пат. 2031972 (РФ). 1995.
5. Елишина Л.А., Елишин А.Н., Зюзин А.Н., Кудяков В.Я. Электрохимический способ получения нанопорошков диборида титана: Пат. 2465096 (РФ). 2011.
6. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion: Diss. of PhD. Utah: University of Utah, 2011.
7. Huang Y.-G., Chen J.-R., Zhang M.-L., Zhong X.-X., Wang H.-Q. & Li Q.-Yu. Electrolytic boronizing of titanium in $Na_2B_4O_7$ –20% K_2CO_3 // Mater. Manufact. Proces. A. 2013. Vol. 28. Iss. 12. P. 1310–1313.
8. Fenghua Li, Xiaohong Yi, Jinglei Zhang, Zhanguo Fan, Dianting Gong, Zhengping Xi. Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of Ti_6Al_4V // Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.) A. 2010. Vol. 23. No. 4. P. 293–300.
9. Heck S.C., Fernandes F.A.P., Schneider S.G., Gallego J., Casateletti L.C. Wear behaviour of borided titanium and Ti–13Nb–13Zr alloy // Proc. of 19-th Congr. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais (21–25 November 2010). Brasil, Campos do Jordão, SP. P. 6055–6062.
10. Hüseyin Ç., Kemal Ö.M., Hasan A., Mehmet L.A. Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods // Thin Solid Films. 2007. No. 515. P. 5348–5352. DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.020.
11. Matsushita M. Boronization and carburization of superplastic stainless steel and titanium-based alloys // Materials. 2011. Vol. 4. P. 1309–1320. DOI:10.3390/ma4071309.
12. Şeşen F.E., Özgen Ö.S. A study on electrothermochemical boronizing of an if steel // Sigma. 2014. No. 32. P. 334–347.
13. Aich S., Chandran K.S. Ravi. TiB Whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: synthesis, microstructure, and mechanical properties // Metall. Mater. Trans. 2002. Vol. 33A. P. 3489–3498.
14. Sanders A.P., Tikekar N., Lee C., Chandran K.S.R. Surface hardening of titanium articles with titanium boride layers and its effect on substrate shape and surface texture // J. Manuf. Sci. Eng. 2010. Vol. 131. P. 031001–1–8.
15. Погрелюк И.Н., Федирко В.Н., Самборский А.В. Исследование износостойкости термодиффузионных боридонитридных покрытий на титане // Трение и износ. 2012. Т. 33. No. 5. С. 528–536.
16. Белкин П.Н., Борисов А.М., Кусманов С.А. Электролитно-плазменное насыщение титана и его сплавов легкими элементами // Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. 2016. No. 5. С. 54–74.
17. Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating // Russ. Phys. J. 2014. Vol. 57. No. 2. P. 266–269.
18. Гурьев А.М., Козлов Э.В., Крымских А.И., Игнатенко Л.Н., Попова Н.А. Изменение фазового состава и механизм формирования структуры переходной зоны при термоциклическом карбоборировании ферритно-перлитной стали // Изв. вузов. Физика. 2000. Т. 43. No. 11. С. 60–67.
19. Иванов С.Г., Гурьев М.А., Иванова С.А., Гармаева И.А., Гурьев А.М. Борирование титана ВТ 1-0 из насыщающих обмазок // Grand Altai Research & Education. 2016. No. 1. С. 17–19.
20. Будаева О.А., Смирнягина Н.Н., Полуконова А.Е. Строевание и фазовый состав модифицированных слоев на титановом сплаве ВТ-1 после электроннолучевого борирования // Плазменная эмиссионная электроника: Тр. V Междунар. Крейнделевского семинара. 2015. С. 231–234.

References

1. Tjurnina Z.G., Tjurnina N.G. Formirovanie iznosostojkikh i korrozionnostojkikh pokritij na titane [The formation of wear-resistant and corrosion-resistant coatings on titanium]. *Fizika i khimija stekla*. 2012. Vol. 38. No. 6. P. 905–909.

2. Li C., Li M.S., Zhou Y.C. Improving the surface hardness and wear resistance of Ti_3SiC_2 by boronizing treatment. *Surface Coat. Technol.* 2007. No. 201. P. 6005—6011. DOI:10.1016/j.surfcoat.2006.11.008.
3. Lizhi Liu. Surface hardening of titanium alloys by gas phase nitridation under kinetic control: Diss. of PhD. Cleveland: Case Western Reserve University, 2005.
4. Zhabrev V.A., Sviridov S.I. Lapis N.D., Sulejmanova N.A., Lopatina N.P. Rasplav dl'a borirovani'a izdelij iz titana i ego splavov [A melt for boriding products of titanium and its alloys]: Pat. 2031972 (RF). 1995.
5. Elshina L.A., Elshin A.N., Zjuzin A.N., Kudjakov V.J. Elektrohimičeskij sposob poluchenija nanoporoshkov diborida titana [Electrochemical method for obtaining titanium diboride nanopowders]: Pat. 2465096 (RF). 2011.
6. Biplab Sarma. Accelerated kinetics and mechanism of growth of boride layers on titanium under isothermal and cyclic diffusion: Diss. of PhD. Utah: University of Utah, 2011.
7. Huang Y.-G., Chen J.-R., Zhang M.-L., Zhong X.-X., Wang H.-Q. & Li Q.-Yu. Electrolytic boronizing of titanium in $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ —20% K_2CO_3 . *Mater. Manufact. Proces. A.* 2013. Vol. 28. Iss. 12. P. 1310—1313.
8. Fenghua Li, Xiaohong Yi, Jinglei Zhang, Zhanguo Fan, Dianting Gong, Zhengping Xi. Growth kinetics of titanium boride layers on the surface of $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$. *Acta Metall. Sin. (Eng. Lett.) A.* 2010. Vol. 23. No. 4. P. 293—300.
9. Heck S.C., Fernandes F.A.P., Schneider S.G., Gallego J., Casteletti L.C. Wear behaviour of borided titanium and Ti—13Nb—13Zr alloy. In: *Proc. of 19-th Congr. Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais* (21—25 Novembr 2010). Brasil, Campos do Jordão, SP. P. 6055—6062.
10. Hüseyin Ç., Kemal Ö.M., Hasan A., Mehmet L.A. Boriding titanium alloys at lower temperatures using electrochemical methods. *Thin Solid Films.* 2007. No. 515. P. 5348—5352. DOI:10.1016/j.tsf.2007.01.020.
11. Matsushita M. Boronization and carburization of superplastic stainless steel and titanium-based alloys. *Materials.* 2011. Vol. 4. P. 1309—1320. DOI:10.3390/ma4071309.
12. Şeşen F.E., Özgen Ö.S. A study on electrothermochemical boronizing of an if steel. *Sigma.* 2014. No. 32. P. 334—347.
13. Aich S., Chandran K.S. Ravi. TiB Whisker coating on titanium surfaces by solid-state diffusion: synthesis, microstructure, and mechanical properties. *Metall. Mater. Trans.* 2002. Vol. 33A. P. 3489—3498.
14. Sanders A.P., Tikekar N., Lee C., Chandran K.S.R. Surface hardening of titanium articles with titanium boride layers and its effect on substrate shape and surface texture. *J. Manuf. Sci. Eng.* 2010. Vol. 131. P. 031001—1-8.
15. Pogreljuk I.N., Fedirko V.N., Samborskij A.V. Issledovanie iznosostojkosti termodiffuzionnyh boridonitridnyh pokrytij na titane [Research of wear resistance thermal diffusion the boride of coverings on the titan]. *Trenie i iznos.* 2012. Vol. 33. No. 5. P. 528—536.
16. Belkin P.N., Borisov A.M., Kusmanov S.A. Elektrolitno-plazmennoe nasyshhenie titana i ego splavov legkimi elementami. In: *Poverhnost'. Rentgenovskie, sinhrotronnye i nejtronnye issledovanija* [Electrolytic and plasma saturation of the titan and his alloys easy elements In: *Surface. X-ray, synchrotron and neutron researches*]. 2016. No. 5. P. 54—74.
17. Ivanov S.G., Guriev A.M., Starostenkov M.D., Ivanova T.G., Levchenko A.A. Special features of preparation of saturating mixtures for diffusion chromoborating. *Russ. Phys. J.* 2014. Vol. 57. No. 2. P. 266—269.
18. Guriev A.M., Kozlov E.V., Krimsikh A.I., Ignatenko L.N., Popova N.A. Izmenenie fazovogo sostava i mechanism formirovani'a strukturi perehodnoj zoni pri termociklicheskom karboborirovanii ferrito-perlitnoj stali [The change of phase composition and mechanism of formation the structure of a transition zone in conditions thermal cycling karbo-boriding ferrite-pearlite steel]. *Izv. vuzov. Fizika.* 2000. Vol. 43. No. 11. P. 60—67.
19. Ivanov S.G., Guriev M.A., Ivanova S.A., Garmaeva I.A., Guriev A.M. Borirovanie titana VT 1-0 iz nasyshhajushhih obmazok [Борирование титана ВТ 1-0 из насыщающих обмазок]. *Grand Altai Research & Education.* 2016. No.1. P. 17—19.
20. Budaeva O.A., Smirnjagina N.N., Polukonova A.E. Stroenie i fazovyj sostav modificirovannyh sloev na titanovom splave VT-1 posle jelektronnolucheвого borirovanija. In: *Plazmennaja jemissionnaja jelektronika: Trudy V Mezhdunarodnogo Krejndelevskogo seminara* [The structure and phase composition of modified layers on titanium alloy VT-1 after electron beam boriding. In: *Plasma emission electronics: Proceedings of V International seminar Krejndelevskii*]. 2015. P. 231—234.