

УДК 620.143,620.193.013

ЗАЩИТНЫЕ МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ ПОКРЫТИЯ ИЗ МОЛИБДЕНА НА СТАЛИ 12Х18Н10Т ДЛЯ ФТОРИДНЫХ РАСПЛАВОВ. ПОЛУЧЕНИЕ, АТТЕСТАЦИЯ, ЭФФЕКТИВНОСТЬ

© 2023 г. Е. В. Никитина^а, *, А. В. Кузнецова^а, К. Е. Селиверстов^а^аИнститут высокотемпературной электрохимии УрО РАН, Екатеринбург, Россия

*e-mail: neekeetina@mail.ru

Поступила в редакцию 27.05.2023 г.

После доработки 04.06.2023 г.

Принята к публикации 08.06.2023 г.

Успешное использование расплавленных фторидов щелочных металлов как электролита для высокотемпературных устройств требует создания таких реакторных материалов, которые обладают высокой коррозионной стойкостью в расплавах с характерными для жидко-солевых реакторов смешения (ЖСР-С) составами. Это является одной из важнейших нерешенных проблем. Один из эффективных способов снижения коррозионных потерь — создание на поверхности материала слоя, защищающего металл от коррозионного воздействия окружающей среды. В данной работе в качестве защитных слоев рассматриваются молибденовые изолирующие покрытия на стали 12Х18Н10Т, полученные в расплавленных солях различного состава и различными способами. Были проведены эксперименты по электроосаждению молибденовых покрытий на конструкционные материалы на основе железа (сталь 12Х18Н10Т). Полученные электрохимическим методом покрытия являются неоднородными и легко отслаивающимися. Толщина молибденовых покрытий, полученных из расплавленных солей, составляет 8.15 и 20.34 мкм на стали в расплаве FLiNaK и LiCl–KCl соответственно. Коррозионные испытания показали неэффективность молибденового покрытия, полученного как из хлоридных, так и из фторидных расплавов. Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплавах FLiNaK/FLiNaK + 5% CeF₃ при 650°C и временем выдержки 100 ч убывает в следующем ряду: 12Х18Н10Т + Мо (0.75/0.77 мм/год) > 12Х18Н10Т (0.45/0.50 мм/год).

Ключевые слова: коррозия, кандидатные материалы для ЖСР, расплавы галогенидов щелочных металлов, молибден

DOI: 10.31857/S0235010623050080, **EDN:** VJRINR

ВВЕДЕНИЕ

Электроосаждение молибдена из водных, водно-органических и органических растворов не нашло практического применения, поскольку качество осадков и сложность технологии не удовлетворяют требованиям производства. При электролизе водных растворов молибдатов происходит катодное восстановление Мо(VI) с образованием оксидов более низкой степени окисления. Применение ионных расплавов для получения молибденовых защитных слоев на кандидатных материалах для высокотемпературных пирохимических технологий чрезвычайно перспективно.

Значительное количество исследований по изучению электродных потенциалов, химических и электрохимических реакций в молибденосодержащих расплавах способствовало разработке условий (состав электролитов, температура, плотность тока, кон-

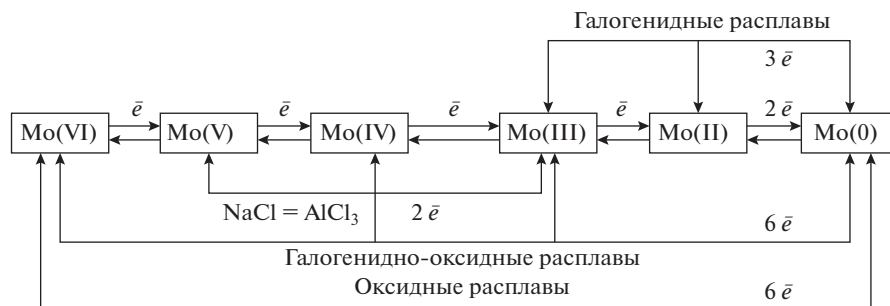


Рис. 1. Обобщенная упрощенная диаграмма электрохимических процессов в молибденосодержащих расплавах.

струкционные материалы, подложки) электроосаждения молибдена на катоде в виде осадка различных форм.

Преимущества хлоридных расплавов перед другими типами ванн заключаются в невысокой стоимости и низкой токсичности реагентов, легкости отмывки катодного осадка от электролита, малой агрессивности солей. Применение галогенидно-оксидных и оксидных расплавов расширяет выбор подложек для осаждения молибдена, распространяя его, помимо графита и благородных металлов, на медь, никель, железо.

Применение расплавов на основе молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов весьма перспективно с позиций осуществления прямого электролиза и их использования в качестве растворителей для получения других тугоплавких, тяжелых и цветных металлов и их соединений. Расплавы боратов, фосфатов, силикатов щелочных металлов также являются подходящими растворителями для молибдатов щелочных и щелочноземельных металлов, оксида и сульфида молибдена. Одной из задач настоящего проекта было получение молибденовых покрытий во фторидных и хлоридных солях, что может быть востребовано при выборе эффективных способов защиты от коррозии в расплавах для ИЖСР и переработки ОЯТ.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Эксперименты по нанесению покрытий были выполнены в расплавах FLiNaK и LiCl–KCl с добавкой не более 6 мас. % MoF_6 и MoCl_3 соответственно при температуре 650°C . Проведены высокотемпературные коррозионные испытания для определения коррозионной стойкости молибденовых покрытий, полученных методом гальванического нанесения в эвтектическом расплаве FLiNaK с содержанием 5 мас. % CeF_3 . Время выдержки – 100 ч.

Для нанесения гальванических покрытий были выбраны следующие технологические параметры электролиза:

Хлоридный расплав для нанесения молибденовых покрытий: LiCl–KCl + 6 мас. % MoCl_3 ; сила тока – 0.25 А, время электролиза – 1 ч, температура – 650°C .

Фторидный расплав для нанесения молибденовых покрытий: FLiNaK + 6 мас. % MoF_6 , – 0.3 А, время электролиза – 1 ч, температура – 650°C .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2 представлен внешний вид молибденовых покрытий, электроосажденных из фторидных и хлоридных расплавов на стали 12X18H10T.

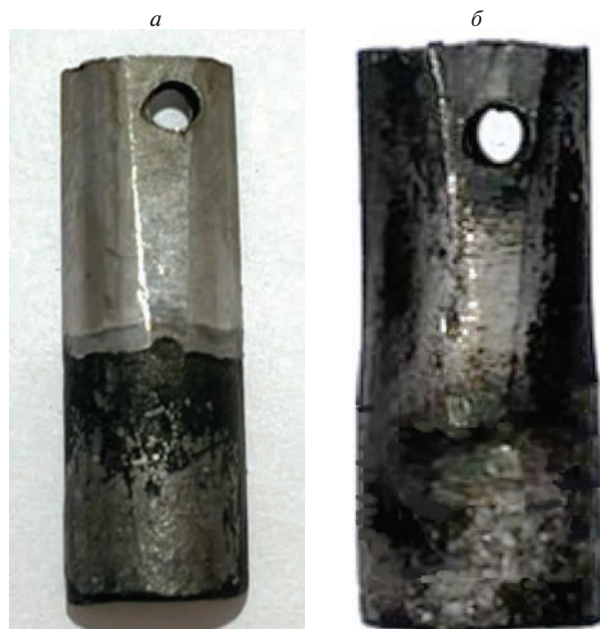


Рис. 2. Внешний вид молибденовых покрытий на образцах стали 12X18H10Т из хлоридных (а) и фторидных (б) расплавов.

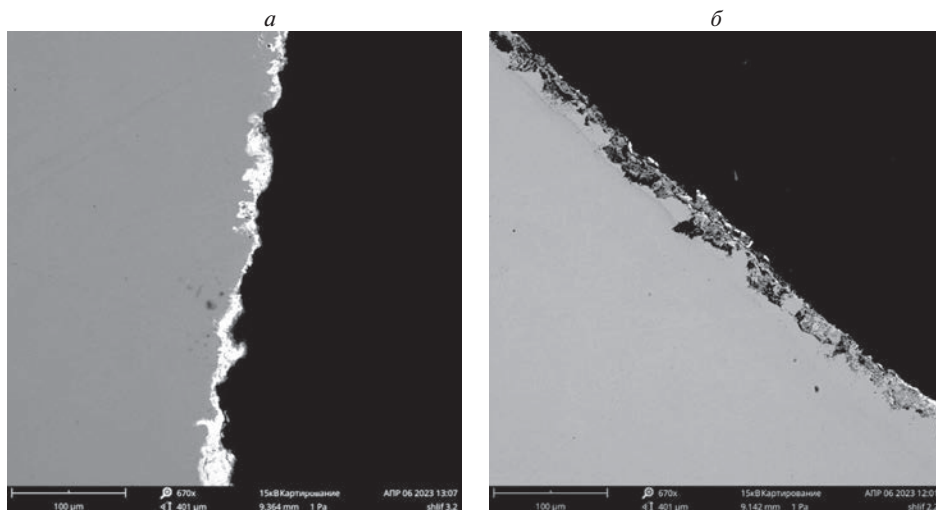


Рис. 3. Морфология образца стали 12X18H10Т с молибденовым покрытием, полученным из расплава: а – FLiNaK + 6% MoF₆; б – LiCl–NaCl + 6 мас. % MoCl₃.

На рис. 3 представлена морфология образцов стали 12X18H10Т с молибденовым покрытием. Толщина молибденового покрытия из расплава FLiNaK + 6% MoF₆ в среднем составляет 8 мкм. Слой молибдена неравномерно распределен по поверхности стали, что обусловлено одновременным протеканием взаимно противоположных процессов – коррозионного разрушения металлического материала под действием

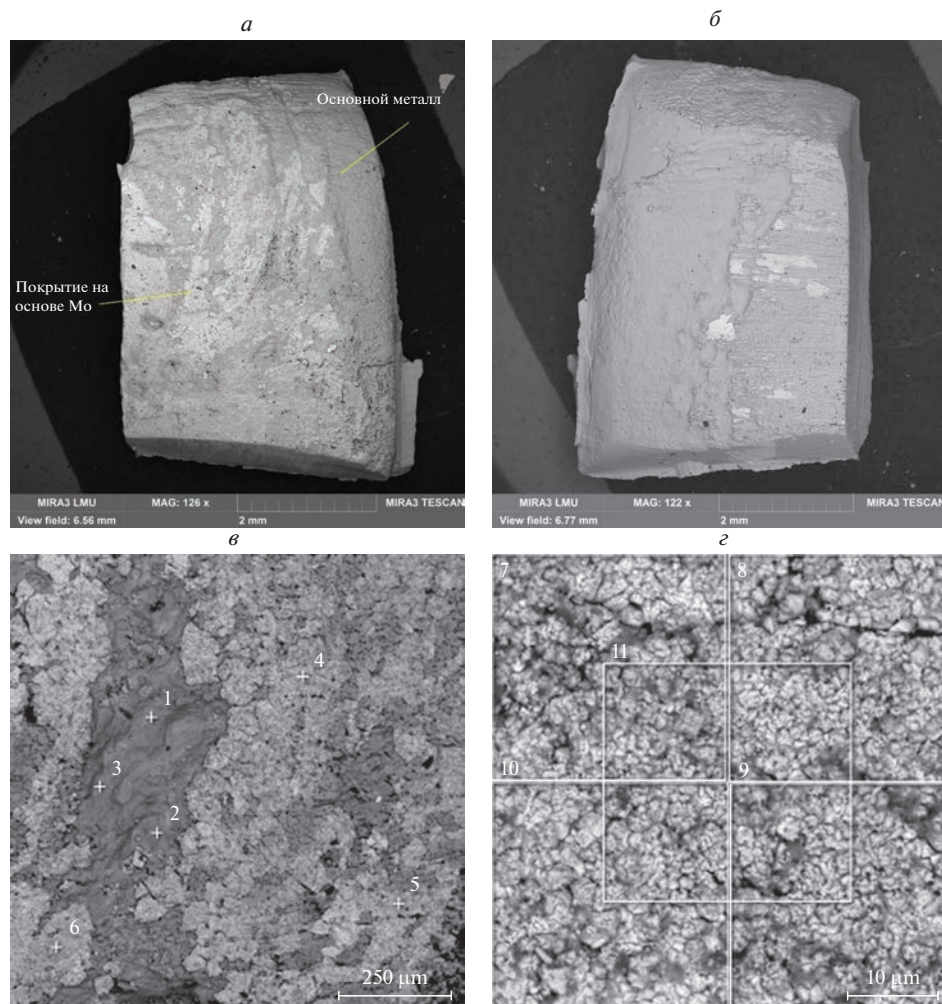


Рис. 4. Морфология поверхности образцов стали: *а* — внешний вид покрытия, полученного из хлоридного расплава; *б* — внешний вид покрытия, полученного из фторидного расплава; *в* — вид поверхности образца с защитным покрытием, полученным из хлоридного расплава; *г* — вид поверхности образца с защитным покрытием, полученным из фторидного расплава.

фторидных расплавов и образования катодного молибденового осадка. Толщина молибденового покрытия из расплава $\text{LiCl}-\text{NaCl} + 6 \text{ мас. \% MoCl}_3$ в среднем составляет 20 мкм, покрытие обладает неплохими адгезивными характеристиками.

МИКРОРЕНТГЕНСПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

На рис. 4 приведены изображения поверхности образцов, а и в табл. 1 и 2 — результаты рентгеновского анализа стали 12Х18Н10Т с молибденовым покрытием, полученным в хлоридных и фторидных расплавах, до проведения коррозионных испытаний.

Защитное покрытие на основе Мо на поверхностях образцов 12Х18Н10Т + Мо является несплошным (рис. 4*а*, 4*б*). На одном из исследуемых образцов защитного по-

Таблица 1. Результаты анализа поверхности отдельных участков образца (распределение элементов приведено в мас. %)

Название спектра	O	Al	Si	Cr	Fe	Ni	Mo	Примечание
Спектр 1	0.24	0.17	0.37	18.49	68.83	9.69	2.20	Основной металл
Спектр 2	1.85	0.19	1.66	16.10	58.24	14.60	7.37	
Спектр 3	2.43	0.22	1.71	15.89	58.18	14.25	7.32	
Спектр 4	0.69	0.21		0.79	2.19	1.34	94.78	Покрытие
Спектр 5	1.45	0.29		0.83	3.14	1.81	92.47	
Спектр 6	1.39	0.29		0.77	1.71	1.44	94.40	

Таблица 2. Результаты анализа поверхности отдельных участков образца (распределение элементов приведено в мас. %)

Название спектра	O	Al	Cr	Fe	Ni	Mo
Спектр 7	2.20	0.31	0.59	2.41	2.29	92.20
Спектр 8	1.96	0.24	0.89	2.47	2.08	92.36
Спектр 9	2.59	0.30	0.64	2.53	2.37	91.57
Спектр 10	1.98	0.35	0.77	2.17	1.99	92.75
Спектр 11	1.76	0.29	0.74	2.18	1.76	93.27

крытия практически не наблюдается (рис. 4б). Также покрытия нет и на торцевых поверхностях образца. Защитное покрытие, полученное из фторидного расплава, состоит из мелких скоплений частиц округлой формы, составляющие защитное покрытие (рис. 4г). Трещины в покрытии могут свидетельствовать о хрупкости нанесенного слоя и его неоднородности.

Результаты проведенного анализа представлены в табл. 1 и 2. Показано, что защитное покрытие состоит из Мо.

В результате проведенных СЭМ исследований установлено: для образцов с защитным покрытием из Мо наблюдается его отслоение и несплошность, обусловленное структурой покрытия (неоднородное, состоит из частиц в виде сфер). Наблюдается слабая адгезия покрытия к металлу, так как видны фасетки аустенитной структуры.

КОРРОЗИОННЫЕ ИСПЫТАНИЯ КАНДИДАТНЫХ МАТЕРИАЛОВ С ЗАЩИТНЫМИ ПОКРЫТИЯМИ

Коррозионные испытания проведены при температуре 650°C для определения коррозионной стойкости молибденовых покрытий, полученных методом гальванического нанесения в эвтектическом расплаве с содержанием 5 мас. % CeF_3 . Время выдержки — 100 ч.

В табл. 3 и 4 представлены скорости коррозии стали 12X18H10T, полученные с использованием гравиметрического анализа, в расплавах FLiNaK и $\text{FLiNaK} + 5 \text{ мас. \% CeF}_3$.

Таблица 3. Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T с Мо покрытием в расплаве FLiNaK при 650°C в течение 100 ч

Образец	$m_{\text{до}}$	$m_{\text{после}}$	$S, \text{ м}^2$	$K_m^-, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$\Pi, \text{ мм/год}$
12X18H10T + Мо	0.1763	0.1735	$6.65 \cdot 10^{-5}$	0.877	0.75
12X18H10T	0.263	0.2611	$9.75 \cdot 10^{-5}$	0.406	0.45

Таблица 4. Скорость коррозии образцов стали 12X18H10T с Mo покрытием в расплаве FLiNaK + 5 мас. % CeF₃ при 650°C в течение 100 ч

Название	$m_{\text{до}}$	$m_{\text{после}}$	$S, \text{ м}^2$	$K_m^-, \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$	$\Pi, \text{ мм/год}$
12X18H10T + Mo	0.2209	0.2176	$7.61 \cdot 10^{-5}$	0.904	0.77
12X18H10T	0.2114	0.2099	$6.91 \cdot 10^{-5}$	0.452	0.50

Таблица 5. Элементный состав образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK при температуре 650°C в течение 100 часов

		Элемент, мас. %										
		O	F	C	Fe	Ni	Mo	Na	K	Cr	Si	Ti
Поверхность	1	18.04	20.84	3.72	16.19	16.89	17.21	3.45	1.9	1.27	0.49	—
	2	6.19	11.16	2.65	49.61	17.24	2.70	—	0.53	9.59	0.34	—
Шлиф	1	20.24	27.32	3.57	11.40	7.09	0.62	—	6.23	8.40	14.77	0.38
	2	—	17.35	4.64	53.79	8.36	1.65	—	—	13.63	0.59	—

Скорости коррозии стали с молибденовым покрытием приблизительно в 2 раза выше по отношению к образцам стали без покрытия, выдержанных в расплавах FLiNaK и FLiNaK + 5% CeF₃, что, вероятно, вызвано отслаиванием молибдена с поверхности стали и несплошностью полученного покрытия.

Скорость коррозии стали 12X18H10T в расплавах FLiNaK/FLiNaK + 5% CeF₃ при 650°C и временем выдержки 100 ч убывает в следующем ряду: 12X18H10T + Mo (0.75/0.77 мм/год) > 12X18H10T (0.45/0.50 мм/год).

На рис. 5 и 6 и в табл. 5 и 6 представлены результаты МРСА анализа морфологии полученных покрытий.

По данным МРСА образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием на поверхности тонкий неоднородный слой молибдена содержит также основные компоненты стали.

При введении фторида церия в расплав FLiNaK, концентрация молибдена на поверхности значительно уменьшается. Это подтверждается сильным истончением покрытия, что видно на шлифе поперечного сечения.

Таблица 6. Элементный состав образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK + 5% CeF₃ при температуре 650°C в течение 100 ч

		Элемент, мас. %									
		Fe	F	O	Cr	Ni	C	Si	Mo	K	Na
Поверхность	1	55.78	13.47	6.06	13.04	9.13	0.49	0.59	1.44	—	—
	2	37.25	18.61	21.31	5.60	5.21	—	7.08	2.28	2.26	0.40
Шлиф	1	54.18	17.20	4.38	13.08	6.70	2.46	0.47	1.53	—	—
	2	60.27	—	8.76	14.42	9.03	4.02	0.62	2.49	—	—

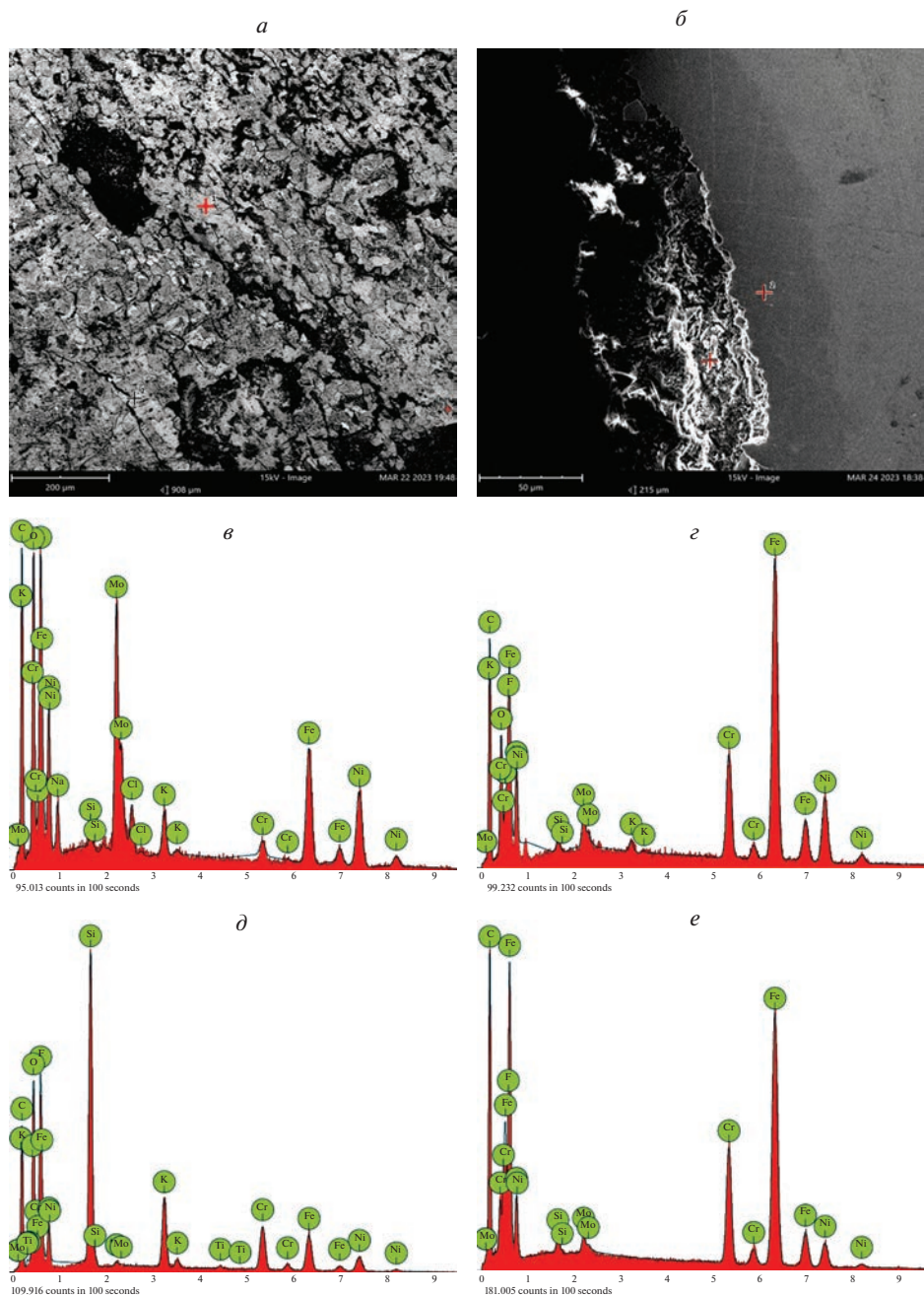


Рис. 5. Морфология образцов стали 12X18N10Т с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK при температуре 650°C в течение 100 ч: *a* – поверхность образца; *b* – шлиф поперечного сечения; *v*, *z* – элементный состав в точках на поверхности; *d*, *e* – элементный состав в точках на шлифе поперечного сечения.

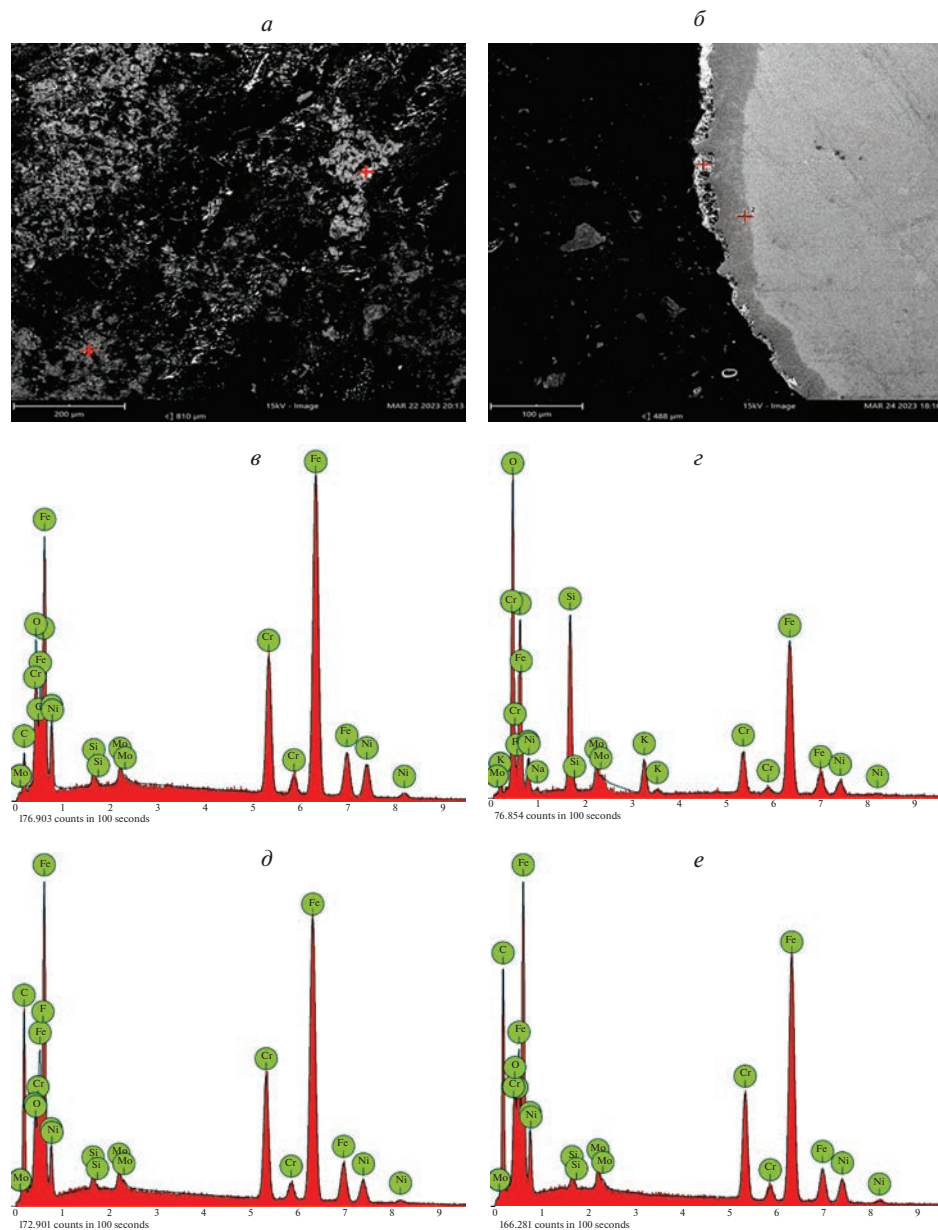


Рис. 6. Морфология образцов стали 12X18H10T с молибденовым покрытием, выдержанных в расплаве FLiNaK + 5% CeF₃ при температуре 650°C в течение 100 ч: *a* – поверхность образца; *б* – шлиф поперечного сечения; *в*, *з* – элементный состав в точках на поверхности; *д*, *е* – элементный состав в точках на шлифе поперечного сечения.

ВЫВОДЫ

Молибденовые покрытия получены на конструкционных материалах на основе железа. Молибденовые покрытия, полученные электрохимическим методом, являются неоднородными, легко отлаивающимися. Толщина молибденовых покрытий, полученных из расплавленных солей, составляет от 6 до 20 мкм на стали 12Х18Н10Т.

Коррозионные испытания показали неэффективность молибденового покрытия, полученного как из хлоридных, так и из фторидных расплавов.

При увеличении концентрации фторида церия в расплаве до 5 мас. % скорость коррозии возрастает.

Скорость коррозии стали 12Х18Н10Т в расплавах FLiNaK/FLiNaK + 5% CeF₃ при 650°C и временем выдержки 100 ч убывает в следующем ряду: 12Х18Н10Т + Мо (0.75/0.77 мм/год) > 12Х18Н10Т (0.45/0.50 мм/год).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Васько А.Т., Ковач С.К. Электрохимия тугоплавких металлов. Киев: Техника, 1983.
2. Спицын В.И., Дробышева Т.И. Козанский Л.П. Химические взаимодействия в вольфраматных системах. Химия соединений Мо(VI) и W(VI). Новосибирск: Наука, 1989. С. 3.
3. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. V. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. P. 556.
4. Brenic J.V., Cotton F.A. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // Inorg. Chem. 1970. **9**. P. 351–358.
5. Inman D., Williams D.E. Electrochemistry – the past thirty years and the next thirty years. New York: Plenum Press, 1975.
6. Selis S.M. Kinetics of electrode processes in molten salts // J. Phys. Chem. 1989. **72**. P. 1442.
7. Городынский А.В., Омецинский Б.В., Панов Э.В. Электровосстановление молибденсодержащих комплексов в галогенидных расплавах // В сб. Труды I Украинской респуб. конф. по электрохимии. 1973. **II**. С. 11.
8. Popov B., Slavkov B., Laitinen A.O. Electrochemical reduction of molybdenum in molten lithium chloride-potassium chloride eutectic // In Abstr. 33 Run. Soc. Int. Electrochem. Lyon, 1982. **I**. P. 442.
9. Inman D., Spencer R. Electrochemical reduction of molybdenum in molten salts // In book: Advanced extracting metal refining, Proceedings International Symposium, 1973. P. 413.
10. Inman D., White S.H. The production of refractory metals by the electrolysis of molten salts; design factors and limitations // J. Appl. Electrochem. 1978. **8**. P. 375–390.
11. Gunawardena G., Hills G.J., Montenegro I., Scharifker B. Molybdenum electrodeposition from molten salts // J. Electroanal. Chem. 1982. **138**. P. 225.
12. Phillips J., Osteryoung R.A. Electrodeposition mechanism of molybdenum from melts // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 1456.
13. Inman D., Sethi R.S., Spencer R. Advances in extractive metallurgy and refining. IMM London, 1972.
14. Inman D., Lovering D.G. Comprehensive treatise of electrochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1983. **7**. № 9.
15. Bouteillon J., Gabriel J.C., P. C., Poignet J.C., Roman J.M. Electrochem. Technology of molten salts. Molten salt forum. Switzerlandland. Trans Tech Publications, 1993/94. **1–2**. P. 147.
16. Bouteillon J., Gabriel J.C., Poignet J.C., Roman J.M. Production of refractory metal layers and compounds from fused salts. In Proceedings of IS on Molten Salts Chemistry and Technology. Trans Tech Publications. Honolulu, 1993. **93**. P. 458.
17. Таланова М.И., Есина Н.О., Валеев З.И., Исаев В.А. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // В сб. Тезисы ХП Российской конф. по физ. химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов. Нальчик, 2001. **I**. С. 287.
18. McCawley F.X., Cattoir F., Sullivan T. Electrodeposition of molybdenum from fused salts // Chem. Abstract. 1967. **66**. P. 131–138.
19. Senderoff. The metal molybdenum. Cleveland: Amer. Soc. Metals, 1968.
20. Gurminder R.E., Cattoir F., Sullivan T. Molybdenum electrodeposition from fused chlorides // U.S. Bur. Mines. Report. Invest. № 6580.
21. Филимонова Г.В., Морхов М.И. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // Тр. Всесоюзного ин-та хим. машиностроения. 1966. **51**. С. 142.

22. Барабошкин А.Н., Салтыкова Н.А., Таланова М.И. Структура сплошных осадков молибдена, полученных электролизом расплава KCl , $K-MoCl$ // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1972. **18**. С. 87.
23. Mukherjee T.K., Gupta C.K. Molybdenum extraction from molybdenum sulfide // Met. Trans. 1974. № 5. P. 707–713.
24. Stidhar R., Gupta C.K., Sundaram S.V. Nonaqueous media and molten salts. India, Hyderabad, 1978.
25. Pini G., Ponzano R. La deposition de molibdene par electrolyse de sels fondus // Oberflachesuisse. 1977. **18**. P. 97.
26. Валеев З.И., Барабошкин А.Н. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // Высокочистые вещества. 1995. № 1. С. 66.
27. Валеев З.И., Есина Н.О., Исаев В.А. Электроосаждение молибдена из хлоридных расплавов // В сб. Тезисы докл. XII Россий. конф. по физ. химии и электрохимии расплавов и твердых электролитов. Нальчик, 2001. I. С. 223.
28. Валеев З.И., Барабошкин А.Н., Мартемьянова З.С. Влияние очистки расплава от кислородных примесей на структуру и пластические свойства электроосажденного молибдена // Электрохимия. 1986. **22**. С. 9.
29. Барабошкин А.Н., Есина Н.О., Таланова М.И. Влияние кислородсодержащих примесей на скорость роста и растворение граней монокристаллов молибдена // Высокочистые вещества. 1988. № 5. С. 206.
30. Topor D.C., Selman J.R. Electrodeposition of molybdenum from fluoride melts // J. Electrochem. Soc. 1988. **135**. P. 384.
31. Stern K.H. Potentiometric studies of some oxyanions in molten fluorides // J. Electrochem. Soc. 1989. **136**. P. 439.
32. Барабошкин А.Н., Салтыкова Н.А., Семенов Б.Г. Электроосаждение вольфрама и его сплавов из фторидных расплавов // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. **24**. С. 28.
33. Салтыкова Н.А., Барабошкин А.Н., Семенов Б.Г. О причинах нестабильности электроосаждения молибдена из фторидных расплавов // Тр. ин-та электрохимии УНЦ АН СССР. 1976. № 24. С. 32.
34. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. VI. Mechanism for the deposition of molybdenum from a fluoride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. P. 586.
35. Малышев В.В. Теоретические основы и практическая реализация электроосаждения молибдена в ионных расплавах // Киев: Теоретические основы химической технологии. 2007. **41**. № 3. С. 302–318.

PROTECTIVE METAL COATINGS MADE OF MOLYBDENUM ON STEEL 12Cr18Ni10Ti FOR FLUORIDE MELTS. OBTAINING, CERTIFICATION, EFFICIENCY

E. V. Nikitina¹, A. V. Kuznetsova¹, K. E. Seliverstov¹

¹*Institute of High-Temperature Electrochemistry, Ural Branch of the RAS, Yekaterinburg, Russia*

The successful use of molten alkali metal fluorides as an electrolyte for high-temperature devices requires the development of such reactor materials that have high corrosion resistance in melts with compositions characteristic of liquid-salt mixing reactors. This is one of the most important unresolved problems. One of the effective ways to reduce corrosion losses is to create a layer on the surface of the material that protects the metal from the corrosive effects of the environment. In this paper, molybdenum insulating coatings on steel 12Kh18Ni10Ti obtained in molten salts of various compositions and by various methods are considered as protective layers. Experiments were carried out on the electrodeposition of molybdenum coatings on structural materials based on iron (steel 12Cr18Ni10Ti). The coatings obtained by the electrochemical method are inhomogeneous and easily exfoliating. The thickness of molybdenum coatings obtained from molten salts is 8.15 and 20.34 μm on steel in $FLiNaK$ and $LiCl-KCl$ melt, respectively. Corrosion tests have shown the inefficiency of the molybdenum coating obtained from both chloride and fluoride melts. The corrosion rate of 12Cr18Ni10Ti steel in $FLiNaK/FLiNaK + 5\% CeF_3$ melts at 650°C and a holding time of 100 hours decreases in the following row: 12Cr18Ni10Ti + Mo (0.75/0.77 mm/year) > 12Cr18Ni10Ti (0.45/0.50 mm/year).

Keywords: corrosion, candidate materials for LSR, melts of alkali metal halide, molybdenum

REFERENCES

1. Vas'ko A.T., Kovach S.K. Elektrokimiya tugoplavkikh metallov [Electrochemistry of refractory metals]. Kiev: Tekhnika, 1983. [In Russian].
2. Spitsyn V.I., Drobysheva T.I., Kozanskiy L.P. Khimicheskiye vzaimodeystviya v vol'framatnykh sistemakh. Khimiya soyedineniy Mo(VI) i W(VI) [Chemical interactions in tungstate systems. Chemistry of Mo(VI) and W(VI) compounds]. Novosibirsk: Nauka, 1989. P. 3. [In Russian].
3. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of coherent deposits of refractory metals. V. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. **114**. P. 556.
4. Brenic J.V., Cotton F.A. Mechanism for the deposition of molybdenum from a chloride melt // Inorg. Chem. 1970. **9**. P. 351–358.
5. Inman D., Williams D.E. Electrochemistry – the past thirty years and the next thirty years. New York: Plenum Press, 1975.
6. Selis S.M. Kinetics of electrode processes in molten salts // J. Phys. Chem. 1989. **72**. P. 1442.
7. Gorodyskiy A.V., Ometsinskiy B.V., Panov E.V. Elektrovsostanovle-niye molibdensoderzhashchikh kompleksov v galogenidnykh rasplavakh [Electroreduction of molybdenum-containing complexes in halide melts] // Proceedings of the I Ukrainian Republic. conf. in electrochemistry. 1973. II. P. 11. [In Russian].
8. Popov B., Slavkov B., Laitinen A.O. Electrochemical reduction of molybdenum in molten lithium chloride–potassium chloride eutectic // In Abstr. 33 Run. Soc. Int. Electrochem. Lyon, 1982. I. P. 442.
9. Inman D., Spencer R. Electrochemical reduction of molybdenum in molten salts // In book: Advanced extracting metal refining, Proceedings International Symposium, 1973. P. 413.
10. Inman D., White S.H. The production of refractory metals by the electrolysis of molten salts; design factors and limitations // J. Appl. Electrochem. 1978. **8**. P. 375–390.
11. Gunawardena G., Hills G.J., Montenegro I., Scharifker B. Molybdenum electrodeposition from molten salts // J. Electroanal. Chem. 1982. **138**. P. 225.
12. Phillips J., Osteryoung R.A. Electrodeposition mechanism of molybdenum from melts // J. Electrochem. Soc. 1977. **124**. P. 1456.
13. Inman D., Sethi R.S., Spencer R. Advances in extractive metallurgy and refining. IMM London, 1972.
14. Inman D., Lovering D.G. Comprehensive treatise of electrochemistry. N.Y.: Plenum Press, 1983. 7. № 9.
15. Bouteillon J., Gabriel J.C., P. C., Poignet J.C., Roman J.M. Electrochem. Technology of molten salts. Molten salt forum. Switzerlandland. Trans Tech Publications, 1993/94. 1–2. P. 147.
16. Bouteillon J., Gabriel J.C., Poignet J.C., Roman J.M. Production of refractory metal layers and compounds from fused salts. In Proceedings of IS on Molten Salts Chemistry and Technology. Trans Tech Publications. Honolulu, 1993. **93**. P. 458.
17. Talanova M.I., Yesina N.O., Valeyev Z.I., Isayev V.A. Elektroosazhdeniye molibdena iz khlordnykh rasplavov [Electroreduction of molybdenum-containing complexes in halide melts] // Abstracts of the Russian Conf. in physical chemistry and electrochemistry of melts and solid electrolytes. Nal'chik, 2001. **1**. P. 287. [In Russian].
18. McCawley F.X., Cattoir F., Sullivan T. Electrodeposition of molybdenum from fused salts // Chem. Abstract. 1967. **66**. P. 131–138.
19. Senderoff. The metal molybdenum. Cleveland: Amer. Soc. Metals, 1968.
20. Gurminder R.E., Cattoir F., Sullivan T. Molybdenum electrodeposition from fused chlorides // U.S. Bur. Mines. Report. Invest. № 6580.
21. Filimonova G.V., Morkhov M.I. Elektroosazhdeniye molibdena iz khlordnykh rasplavov [Electrodeposition of molybdenum from chloride melts] // Proceedings of the All-Union Institute of Chem. engineering. 1966. **51**. P. 142. [In Russian].
22. Baraboshkin A.N., Saltykova N.A., Talanova M.I. Struktura sploshnykh osadkov molibdena, poluchennykh elektrolizom rasplava KCl, K–MoCl [Structure of continuous deposits of molybdenum obtained by electrolysis of a melt of KCl, K–MoCl] // Proceedings of the Institute of Electrochemistry of the Ural Center of the Academy of Sciences of the USSR. 1972. **18**. P. 87. [In Russian].
23. Mukherjee T.K., Gupta C.K. Molybdenum extraction from molybdenum sulfide // Met. Trans. 1974. № 5. P. 707–713.
24. Stidhar R., Gupta C.K., Sundaram S.V. Nonaqueous media and molten salts. India, Hyderabad, 1978.
25. Pini G., Ponzano R. La deposition de molibdene par electrolyse de sels fondus // Oberflachesuisse. 1977. **18**. P. 97.
26. Valeyev Z.I., Baraboshkin A.N. Elektroosazhdeniye molibdena iz khlordnykh rasplavov [Electrodeposition of molybdenum from chloride melts] // Vysokochistyye veshchestva. 1995. № 1. P. 66. [In Russian].

27. Valeyev Z.I., Yesina N.O., Isayev V.A. Elektroosazhdeniye molibdena iz khloridnykh rasplavov [Electrodeposition of molybdenum from chloride melts] // Abstracts XII Russian Conference on physical chemistry and electrochemistry of melts and solid electrolytes. Nal'chik, 2001. I. P. 223. [In Russian].
28. Valeyev Z.I., Baraboshkin A.N., Martem'yanova Z.S. Vliyaniye ochistki rasplava ot kislorodnykh primesey na strukturu i plasticheskiye svoystva elektroosazhdennogo molibdena [Influence of melt purification from oxygen impurities on the structure and plastic properties of electrodeposited molybdenum] // Elektrokhiimiya. 1986. 22. P. 9. [In Russian].
29. Baraboshkin A.N., Yesina N.O., Talanova M.I. Vliyaniye kislorodsoderzhashchikh primesey na skorost' rosta i rastvoreniye graney monokristallov molibdena [Influence of oxygen-containing impurities on the growth rate and dissolution of faces of molybdenum single crystals] // Vysokochistyye veshchestva. 1988. № 5. P. 206. [In Russian].
30. Topor D.C., Selman J.R. Electrodeposition of molybdenum from fluoride melts // J. Electrochem. Soc. 1988. 135. P. 384.
31. Stern K.H. Potentiometric studies of same oxyanions in molten fluorides // J. Electrochem. Soc. 1989. 136. P. 439.
32. Baraboshkin A.N., Saltykova N.A., Semenov B.G. Elektroosazhdeniye vol'frama i yego splavov iz ftoridnykh rasplavov [Electrodeposition of tungsten and its alloys from fluoride melts] // Proceedings of the Institute of Electrochemistry of the Ural Center of the Academy of Sciences of the USSR. 1976. 24. P. 28. [In Russian].
33. Saltykova N.A., Baraboshkin A.N., Semenov B.G. O prichinakh nestabil'nosti elektroosazhdeniya molibdena iz ftoridnykh rasplavov [On the reasons for the instability of molybdenum electrodeposition from fluoride melts] // Proceedings of the Institute of Electrochemistry of the Ural Center of the Academy of Sciences of the USSR. 1976. № 24. P. 32. [In Russian].
34. Senderoff S., Mellors G.W. Electrodeposition of Coherent Deposits of Refractory Metals. VI. Mechanism for the deposition of molybdenum from a fluoride melt // J. Electrochem. Soc. 1967. 114. P. 586.
35. Malyshev V.V. Teoreticheskiye osnovy i prakticheskaya realizatsiya elektroosazhdeniya molibdena v ionnykh rasplavakh [heoretical foundations and practical implementation of molybdenum electrodeposition in ionic melts] // Kiyev: Teoreticheskiye osnovy khimicheskoy tekhnologii. 2007. 41. № 3. P. 302–318. [In Russian].