

УДК 541.48 – 14: 541.1 : 546.65

DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-51-57

Получение сплавов-покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3

© 2016 г. **А.В. Ковалевский**, **Д.А. Кондратьев**

Вятский государственный университет, г. Киров

Статья поступила в редакцию 23.03.15 г., доработана 07.05.15 г., подписана в печать 06.06.15 г.

С использованием гравиметрического метода изучено влияние температуры (T) и продолжительности процесса (τ) на удельное изменение массы (P) никелевых и кобальтовых образцов при бестоковом диффузионном насыщении их диспрозием в расплавленной эвтектической смеси хлоридов лития и калия с добавлением 5 мас.% хлорида диспрозия. По результатам опытов были рассчитаны математические зависимости $P(\tau)$ для никелевых образцов в интервале $T = 773\div 973$ К при $\tau = 1\div 8$ ч, для кобальтовых – при $T = 873\div 973$ К и $\tau = 1\div 7$ ч. Их анализ показал, что лимитирующей стадией процесса бестокового переноса диспрозия на Ni- и Co-образцы является диффузия в твердой фазе. Состав сплавов-покрытий изучен с использованием рентгенофлуоресцентного спектрометра, рентгеноспектрального микроанализатора и сканирующего микроскопа. Установлено, что в условиях эксперимента формирующееся на поверхности никелевой подложки покрытие состоит из одной структурной зоны, а когда подложкой является кобальт, покрытие имеет две структурные зоны, что согласуется с имеющимися в литературе сведениями о сплавообразовании аналогичных биметаллических систем.

Ключевые слова: диспрозий, никель, кобальт, диффузионное насыщение, бестоковый перенос, сплав-покрытие.

Кондратьев Д.А. – канд. хим. наук, доцент кафедры технологии электрохимических производств ВятГУ (610000, г. Киров, ул. Московская, 36). E-mail: denis512a@mail.ru.

Ковалевский А.В. – докт. техн. наук, профессор той же кафедры ВятГУ.

Для цитирования: Ковалевский А.В., Кондратьев Д.А. Получение сплавов-покрытий на никеле и кобальте методом диффузионного насыщения диспрозием в расплаве LiCl-KCl-DyCl_3 // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2016. No. 3. С. 51–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-51-57.

Kovalevskiy A.V., Kondratyev D.A.

Obtaining of nickel and cobalt coating alloys by diffusion saturation with dysprosium in LiCl-KCl-DyCl_3 melt

A gravimetric method was used to study the influence of process temperature (T) and duration (τ) on the specific mass variation of nickel and cobalt specimens during their currentless diffusion saturation with dysprosium in a liquated eutectic mixture of lithium and potassium chlorides with dysprosium chloride added (5 wt.%). The experimental results allowed to calculate the mathematical dependences $P(\tau)$ for nickel specimens in the temperature range of $T = 773\div 973$ K at $\tau = 1\div 8$ h, and for cobalt specimens in the temperature range of $T = 873\div 973$ K at $\tau = 1\div 7$ h. Their analysis showed that the solid-state diffusion is the rate-controlling step of currentless dysprosium transfer to Ni and Co specimens. The composition of coating alloys was studied using the X-ray fluorescence spectrometer, X-ray microanalyzer, and scanning microscope. It was found that under experimental conditions, the coating forming on the nickel substrate surface consists of one structural zone, but when substrate material is cobalt, the coating consists of two structural zones. This is consistent with available literature data on the alloying of similar bimetallic systems.

Keywords: dysprosium, nickel, cobalt, diffusion saturation, currentless transfer, coating alloy.

Kondratyev D.A. – PhD, Associate Prof., Department of electrochemical production technology, Vyatka State University (VyatSU) (610000, Russia, Kirov, Moskovskaya str., 36). E-mail: denis512a@mail.ru.

Kovalevskiy A.V. – Dr. Sci. (Tech.), Prof., Department of electrochemical production technology VyatSU.

Citation: Kovalevskiy A.V., Kondratyev D.A. Poluchenie spлавov-pokrytii na nikel'e i koba'l'te metodom diffuzionnogo насыshcheniya disproziem v rasplave LiCl-KCl-DyCl_3 . *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2016. No. 3. С. 51–57. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2016-3-51-57.

Введение

Редкоземельные металлы (РЗМ) широко используются в интенсивно развивающихся отраслях промышленности. Особого внимания заслу-

живает их применение в металлургии в качестве легирующих добавок. В наше время объемное легирование металлов и сплавов становится не эко-

номичным из-за большого расхода дорогостоящих материалов, и к тому же этим путем не всегда удается достичь оптимального сочетания свойств.

Решением данной задачи может стать поверхностное легирование, т.е. формирование на поверхности металлического изделия сплава-покрытия, что позволит придать ей требуемый комплекс свойств при минимальном расходе легирующих элементов. Так, например, сплавы-покрытия, полученные при насыщении поверхности изделий из меди, никеля и кобальта такими РЗМ, как лантан, диспрозий, неодим, эрбий и гадолиний, существенно повышают их жаростойкость, сохраняя при этом исходные прочностные характеристики металла-основы. Это особо важно, поскольку данные металлические системы широко применяются в качестве конструкционных материалов для структурных частей двигателей внутреннего сгорания и газовых турбин, работающих в условиях высокотемпературной газовой коррозии [1, 2].

По своей структуре сплав-покрытие представляет собой интерметаллическое соединение. Существуют различные способы синтеза интерметаллидов в галогенидных расплавах [3–6], и одним из перспективных является метод бестокового диффузионного насыщения. Процессы, протекающие в хлоридных расплавах при бестоковом переносе РЗМ на более электроположительные металлы (Ni и Co), рассмотрены авторами [7].

В настоящей работе приведены результаты исследования влияния условий процесса (температуры и продолжительности) на кинетические характеристики сплавообразования при бестоковом диффузионном насыщении никеля и кобальта диспрозием в расплаве LiCl–KCl–DyCl₃.

Объекты и методика эксперимента

В опытах использованы хлориды лития, калия и диспрозия квалификации ХЧ, диспрозий марки ДиМ-1, никель НП-2 и кобальт К-1. Предварительно обезвоженные хлориды лития, калия и эвтектическую смесь LiCl–KCl переплавляли в стеклографитовом тигле, закрепленном в кварцевой ячейке. Расплав барботировали осушенным HCl и выдерживали под вакуумом в расплавленном состоянии в течение 2–3 ч. Остывшую смесь хранили в эксикаторе, заполненном очищенным аргоном. Безводный хлорид диспрозия готовили из его кристаллогидрата путем медленного нагре-

вания под вакуумом с избытком NH₄Cl по методике, описанной в работе [8].

Диффузионное насыщение диспрозием никелевых и кобальтовых образцов площадью $1 \pm 0,4 \text{ см}^2$ осуществляли в расплаве 60 мол.% LiCl–40 мол.% KCl с добавлением 5 мас.% DyCl₃ в присутствии металлического диспрозия в виде пластины площадью $5 \pm 0,4 \text{ см}^2$, согласно методике, описанной в работе [9].

Опыты проводили в ячейке закрытого типа в среде очищенного аргона. Навеску приготовленной солевой смеси массой $30 \pm 2 \text{ г}$ помещали в тигель из оксида бериллия, который закрепляли на подвеске из молибдена в ячейке из нержавеющей стали, обогреваемой печью типа СШОЛ с автоматическим регулированием температуры. Ячейку вакуумировали до достижения в расплаве заданной температуры. После этого ее заполняли очищенным аргоном, в расплав опускали диспрозиевую и никелевую (кобальтовую) пластины на молибденовых подвесах, фиксируя их таким образом, чтобы исключить контакт помещенных в расплав металлов со стенками тигля и между собой. После выдержки никелевых (кобальтовых) образцов, диффузионно-насыщаемых диспрозием в исследуемом расплаве в течение заданного времени, их извлекали и охлаждали в инертной среде.

В качестве количественной характеристики сплавообразования использовали удельное изменение массы образцов в течение заданного времени. Температурный интервал исследований выбирали с учетом анализа диаграмм состояния систем Ni–Dy и Co–Dy, а также данных предварительных опытов.

Результаты и их обсуждение

Результаты экспериментов по определению зависимости удельного привеса (P) никелевых и кобальтовых образцов от продолжительности насыщения (τ) диспрозием при различных температурах приведены на рис. 1. Зависимость $P(\tau)$ для каждой из исследованных температур аппроксимировали уравнениями вида

$$P = k_m \tau^n, \quad (1)$$

где k_m — константа скорости процесса, кг/(м²·ч ^{n}).

Рассеивание эмпирических значений P относительно кривой (1) оценивали величиной относительной ошибки $\Delta P/P_{\text{расч}}$, %.

Таблица 1. Значения коэффициентов уравнения (1) для исследуемых систем покрытий

| Покрытия Dy–Ni | | | | Покрытия Dy–Co | | | |
|----------------|-------|------|-------------------------|----------------|-------|------|-------------------------|
| T, K | k_m | n | $\Delta P/P_{расч}, \%$ | T, K | k_m | n | $\Delta P/P_{расч}, \%$ |
| 773 | 0,34 | 0,52 | 5,3 | 873 | 0,13 | 0,46 | 5,2 |
| 823 | 0,54 | 0,45 | 5,5 | 923 | 0,22 | 0,46 | 5,5 |
| 873 | 0,69 | 0,49 | 5,7 | 973 | 0,31 | 0,44 | 5,2 |
| 923 | 0,84 | 0,49 | 5,4 | | | | |
| 973 | 0,97 | 0,50 | 5,5 | | | | |

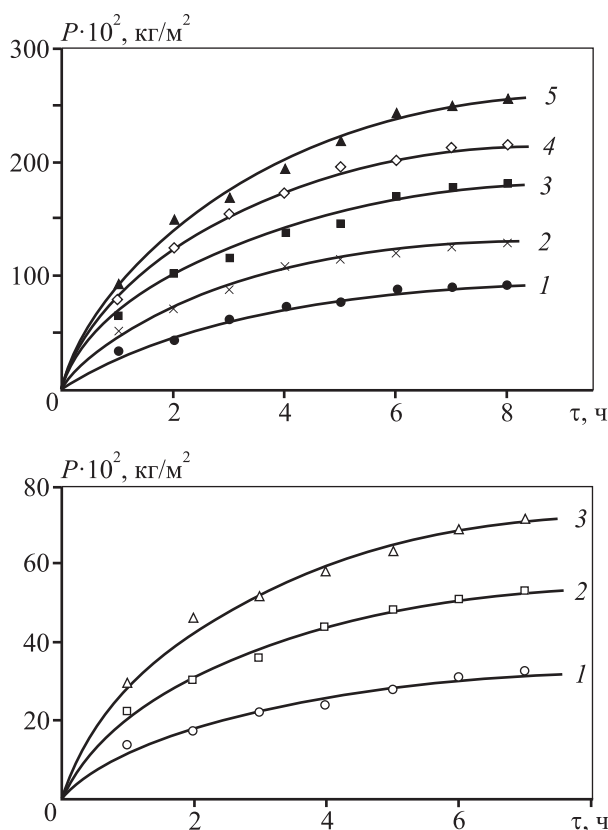


Рис. 1. Зависимость удельного привеса никелевых (а) и кобальтовых (б) образцов от продолжительности насыщения диспрозием при различных температурах

а: 1 – 773 К, 2 – 823 К, 3 – 873 К, 4 – 923 К, 5 – 973 К

б: 1 – 873 К, 2 – 923 К, 3 – 973 К

В табл. 1 приведены коэффициенты уравнения (1), вычисленные из экспериментальных данных о величине P , а также максимальные значения $\Delta P/P_{расч}$ при исследованных температурах. Видно, что показатель степени n во всех случаях близок к 0,5.

Параболическая зависимость изменения удельной массы никелевых и кобальтовых образцов от продолжительности диффузионного насыщения их диспрозием в хлоридных расплавах свидетель-

ствует о том, что лимитирующей стадией процесса является диффузия в твердой фазе. Следовательно, в исследованных режимах бестоковый перенос РЗМ осуществляется со скоростью, обеспечивающей соблюдение условия [10]

$$\beta \gg D, \quad (2)$$

где β — коэффициент массопереноса в солевой среде; D — коэффициент диффузии в твердой фазе.

Строение и фазовый состав полученных покрытий диспрозий—никель и диспрозий—кобальт изучали с использованием энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра EDX-720, растрового сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-6510 LV с энергодисперсионным спектрометром INCA Energy X-Max и модулем рентгеновской дифрактометрии Shimadzu XRD-7000S.

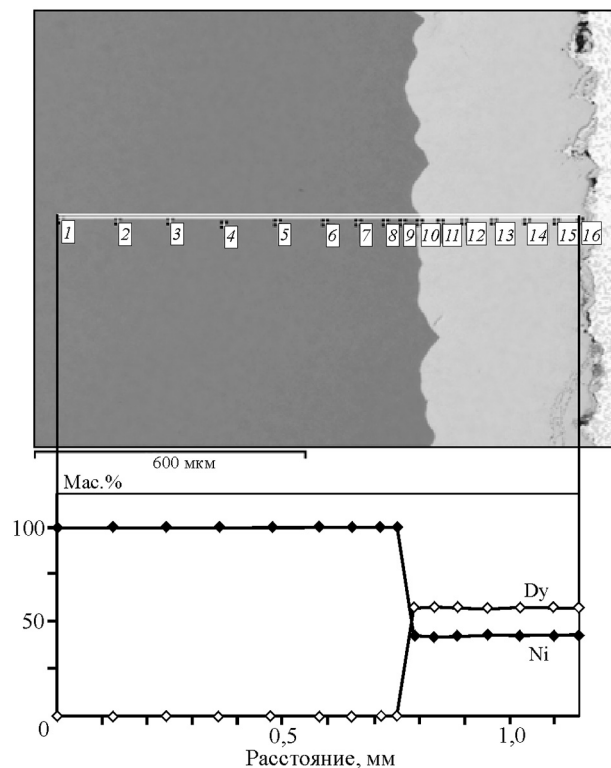
Примеры дифрактограмм сплавов-покрытий на основе никеля и кобальта представлены на рис. 2 и 3, а результаты проведенного комплексного анализа — в табл. 2. Сведения, полученные в ходе исследования, позволяют сделать вывод о том, что в условиях эксперимента на никелевых образцах формируется диффузионный слой, состоящий из одной структурной зоны, представляющий собой фазу Лавеса ($DyNi_2$), имеющую узкую область гомогенности. Такой же состав фаз сплавов-покрытий был получен авторами [11] при диффузионном насыщении в хлоридных расплавах никеля иттербием, самарием и гадолинием.

Существование интерметаллического соединения установленного состава в соответствующих бинарных металлических системах показано в работах [10, 12, 13]. В сообщении [14] отмечается, что в диффузионном слое, как правило, имеются все фазы, присутствующие на диаграммах состояния, однако некоторые из них не обнаруживаются из-за малой толщины. Там же подчеркивается, что во многих случаях при образовании интерметалли-

дов в диффузионном слое отсутствует ряд фаз из имеющихся на диаграмме состояния.

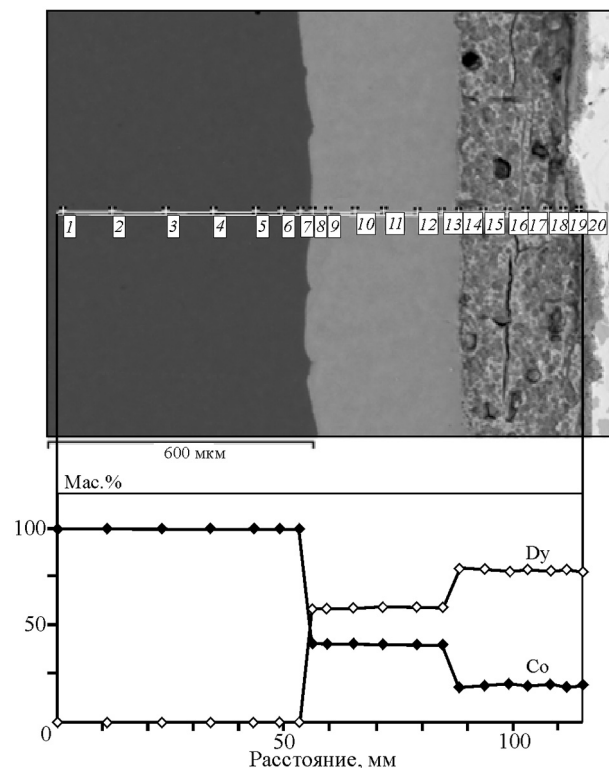
Как показано в работе [15], образование на никелевой подложке фазы, состоящей из одной структурной зоны, возможно и при электрохими-

ческом методе получения сплавов Dy—Ni в расплаве LiCl—KCl—DyCl₃ (0,5 мол.%). Отмечено, что в потенциостатическом режиме при $T = 700$ К на никелевом электроде формируется пленка состава DyNi₂.



| Спектр | Ni, мас.% | Dy, мас.% | Итого |
|--------|-----------|-----------|--------|
| 1 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 2 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 3 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 4 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 5 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 6 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 7 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 8 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 9 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 10 | 42,57 | 57,43 | 100,00 |
| 11 | 41,89 | 58,11 | 100,00 |
| 12 | 42,94 | 57,06 | 100,00 |
| 13 | 43,07 | 56,93 | 100,00 |
| 14 | 42,55 | 57,45 | 100,00 |
| 15 | 42,54 | 57,46 | 100,00 |
| 16 | 42,86 | 57,14 | 100,00 |

Рис. 2. Результаты рентгеноспектрального анализа сплава-покрытия Dy—Ni
 $\tau = 2$ ч, $T = 873$ К, $P = 1,02$ кг/м²



| Спектр | Co, мас.% | Dy, мас.% | Итого |
|--------|-----------|-----------|--------|
| 1 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 2 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 3 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 4 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 5 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 6 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 7 | 100,00 | 0,00 | 100,00 |
| 8 | 41,62 | 58,38 | 100,00 |
| 9 | 41,08 | 58,92 | 100,00 |
| 10 | 41,09 | 58,91 | 100,00 |
| 11 | 40,37 | 59,63 | 100,00 |
| 12 | 40,84 | 59,16 | 100,00 |
| 13 | 40,84 | 59,16 | 100,00 |
| 14 | 20,66 | 79,34 | 100,00 |
| 15 | 21,25 | 78,75 | 100,00 |
| 16 | 21,50 | 78,50 | 100,00 |
| 17 | 21,18 | 78,82 | 100,00 |
| 18 | 21,01 | 78,99 | 100,00 |
| 19 | 20,78 | 79,22 | 100,00 |
| 20 | 21,33 | 78,67 | 100,00 |

Рис. 3. Результаты рентгеноспектрального анализа сплава-покрытия Dy—Co
 $\tau = 6$ ч, $T = 973$ К, $P = 0,69$ кг/м²

Таблица 2. Строение и фазовый состав диффузионных слоев сплавов-покрытий

| Система | Условия диффузионного насыщения | | P , кг/м ² | Толщина покрытия, мкм | Содержание Dy*, мас. % | Фазовый состав зоны |
|---------|---------------------------------|------------|----------------------------|--------------------------|---------------------------|---------------------------------|
| | T , К | τ , ч | | | | |
| Dy–Ni | 773 | 2 | 0,44 | 143 | 55,5 | DyNi ₂ |
| | 823 | 2 | 0,71 | 235 | 53,4 | DyNi ₂ |
| | 873 | 2 | 1,02 | 331 | 52,5 | DyNi ₂ |
| Dy–Co | 973 | 6 | 0,69 | 25(I) | 79,7 | Dy ₄ Co ₃ |
| | | | | 37(II) | 59,3 | DyCo ₂ |

* По данным рентгенофлуоресцентного анализа.

Иные результаты были получены при анализе сплавов-покрытий на основе кобальта. Установлено, что диффузионные слои состоят из двух структурных зон, отвечающих фазам Dy₄Co₃ (I) на поверхности и DyCo₂ (II) (см. табл. 2) в глубине покрытия. Это означает, что в данном случае доставка РЗМ из объема расплава осуществляется с более высокой скоростью, чем его диффузия в поверхностном слое. Подтверждают этот факт и материалы работы [16], где отмечено, что порядок образования фаз в бинарных системах не определяется диаграммой состояния. Как правило, сначала образуется одна фаза, а после достижения ею определенной толщины могут возникнуть и другие интерметаллиды.

Полученные нами результаты согласуются с материалами работы [17], посвященной исследованию условий получения в хлоридных расплавах интерметаллидов системы Pr–Co, где показано, что при температурах 725 и 775 К образуются покрытия, состоящие из двух фаз: Pr₂Co_{1,7} и PrCo₂.

Заключение

Выполнена серия экспериментов по синтезу сплава-покрытия методом бестокового диффузионного насыщения на поверхности никелевых образцов в интервале $T = 773\div 973$ К и $\tau = 1\div 8$ ч и кобальтовых образцов при $T = 873\div 973$ К и $\tau = 1\div 7$ ч в расплавленной смеси эвтектики LiCl–KCl с хлоридом диспрозия.

Показано, что математические зависимости удельного изменения массы образцов обоих составов от продолжительности процесса насыщения при каждой из температур в изученных интервалах удовлетворительно описываются уравнениями вида $P = k_m \tau^n$. На основании их анализа установлено, что лимитирующей стадией бестокового

переноса диспрозия на никелевую и кобальтовую подложки является диффузия в твердой фазе.

По результатам комплексного исследования сплавов-покрытий Dy–Ni выявлено, что в условиях эксперимента образующееся покрытие состоит из одной структурной зоны — интерметаллического соединения DyNi₂. При насыщении диспрозием кобальта формируются сплавы-покрытия, состоящие из двух однородных по структуре зон: Dy₄Co₃ на поверхности и DyCo₂ в глубине покрытия.

Литература

1. Кузнецов С.А. Электрохимия редкоземельных, редких металлов в солевых расплавах и синтез новых соединений и материалов функционального назначения на их основе // Матер. XIV Всерос. конф. по физической химии и электрохимии ионных расплавов и твердых электролитов (г. Екатеринбург, 10–14 сент. 2007 г.). Екатеринбург: ИВТЭ УрО РАН. 2007. Т. 1. С. 110.
2. Ажасжа В.М., Борц Б.В., Ванжа А.В., Рыбальченко Н.Д., Шевякова Э.П. Возможности применения редкоземельных элементов при создании конструкционных материалов для атомной промышленности Украины // Вопр. атом. науки и техники. 2008. No. 1. С. 195–201.
3. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимические и термодинамические свойства лантаноидов (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) в расплавленных хлоридах щелочных металлов // Радиохимия. 2013. No. 3. С. 193–204; Novoselova A.V., Smolenskii V.V. Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts // Radiochemistry. 2013. Vol. 55. No. 3. P. 243–256.
4. Новоселова А.В., Смоленский В.В. Электрохимическое исследование восстановления ионов Tm(III) в расплаве эвтектики NaCl–2CsCl // Русс. журн.

- прикл. химии. 2012. No. 2. С. 229—235; *Novoselova A.V., Smolenskii V.V.* Electrochemical study of the reduction of Tm(III) ions in a molten NaCl—2CsCl eutectic // *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. No. 2. P. 218—224.
5. *Fukasawa K., Ueharab A., Nagaic T., Fujii T., Yamana H.* Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures // *J. Alloys and Compounds*. 2011. No. 509. P. 5112—5118.
 6. *Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H.* Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chlorides // *J. Nuclear Mater.* 2011. No. 414. P. 336—339.
 7. *Илющенко Н.Г., Анфиногенов А.И., Шуров Н.И.* Взаимодействие металлов в ионных расплавах. М.: Наука, 1991.
 8. *Крестов Г.А., Кобенин В.А., Семеновский С.В.* Новый метод получения безводных хлоридов РЗЭ // *Изв. вузов. Химия и хим. технол.* 1971. No. 3. С. 462—464.
 9. *Илющенко Н.Г., Клевцов Л.П., Ковалевский А.В., Сорока В.В.* Сплавообразование при диффузионном насыщении никеля иттрием в хлоридных расплавах // *Изв. вузов. Цвет. металлургия*. 1986. No. 3. С. 121—123.
 10. *Барaboшкин А.Н.* Об условиях получения гладких диффузионных покрытий бестоковым переносом и электроосаждением // *Высокотемпературная электрохимия. Кинетика*: Сб. ст. Свердловск: УНЦ АН СССР, 1986. С. 36—41.
 11. *Елькин О.В., Чебыкин В.В., Ковалевский А.В.* Кинетика сплавообразования при бестоковом переносе итербия, самария и гадолиния на никель в хлоридных расплавах // *Расплавы*. 2009. No. 4. С. 20—26.
 12. *Диаграммы состояния двойных металлических систем*: Справочник / Под ред. Н.П. Лякишева. Т. 2. М.: Машиностроение, 2001.
 13. *Konishi H., Nishikiori T., Nohira T.* Thermodynamic properties of Dy—Ni intermetallic compounds // *Electrochim. Acta*. 2003. No. 48. P. 1403—1408.
 14. *Ворошинин Л.Г., Хусид Б.М., Хина Б.Х.* Теоретические аспекты образования и роста фаз в защитных покрытиях // *Исследование и разработка теоретических проблем в области порошковой металлургии и защитных покрытий*: Сб. ст. Минск: БелНИИНТИ, 1984. Ч. 3. С. 44—51.
 15. *Konishi H., Nohira T., Ito Y.* Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation // *Electrochim. Acta*. 2003. No. 48. P. 563—568.
 16. *Ворошинин Л.Г., Хусид Б.М., Левченко Г.М.* Особенности формирования зоны интерметаллидов при диффузионном алитировании железа и стали // *Защитные покрытия на металлах*: Сб. ст. Киев: Наук. думка, 1984. No. 18. С. 54—57.
 17. *Ковалевский А.В., Сорока В.В.* Диффузионное насыщение кобальта редкоземельными металлами в хлоридных расплавах // *Совершенствование технологии гальванических покрытий*: Матер. науч.-практ. конф. (г. Киров, 6—10 окт. 1984 г.). Киров: Изд-во КПИ, 1986. С. 39—40.

References

1. *Kuznetsov S.A.* Elektrokhimija redkozemel'nyh, redkih metallov v solevykh rasplavah i sintez novykh soedinenij i materialov funkcional'nogo naznacheniya na ih osnove. In: *Mater. XIV Vserossiiskoi konf. po fizicheskoi khimii i elektrokhimii ionnykh rasplavov i tverdykh elektrolitov* [Electrochemistry of rare the earth metals, rare metals in salt melts and the synthesis of new compounds and materials function tional destination on their basis. In: *Mater. XIV National Conf. on physical chemistry and electrochemistry of ionic melts and solid electrolytes*]. Ekaterinburg: IHTe, 2007. Pt. 1. P. 110.
2. *Azhazha V.M., Bortz B.V., Vanzha A.V., Rybal'chenko N.D., Shevyakova E.P.* Vozmozhnosti primeneniya redkozemel'nyh jelementov pri sozdanii konstrukcionnykh materialov dlja atomnoj promyshlennosti Ukrainy [Possible applications of rare earth elements in the creation of structural materials for nuclear industry of the Ukraine]. *Voprosy atomnoj nauki i tehniki*. 2008. No. 1. P. 195—201.
3. *Novoselova A.V., Smolenskii V.V.* Electrochemical and thermodynamic properties of lanthanides (Nd, Sm, Eu, Tm, Yb) in alkali metal chloride melts. *Radiochemistry*. 2013. Vol. 55. No. 3. P. 243—256.
4. *Novoselova A.V., Smolenskii V.V.* Electrochemical study of the reduction of Tm(III) ions in a molten NaCl—2CsCl eutectic. *Russ. J. Appl. Chem.* 2012. Vol. 85. No. 2. P. 218—224.
5. *Fukasawa K., Ueharab A., Nagaic T., Fujii T., Yamana H.* Electrochemical and spectrophotometric study on neodymium ions in molten alkali chloride mixtures. *J. Alloys and Compounds*. 2011. No. 509. P. 5112—5118.
6. *Uehara A., Fukasawa K., Nagai T., Fujii T., Yamana H.* Separation of Nd metal by using disproportionation reaction of Nd(II) in molten chlorides. *J. Nuclear Mater.* 2011. No. 414. P. 336—339.
7. *Ilyushchenko N.G., Anfinogenov A.I., Shurov N.I.* Vzaimodejstvie metallov v ionnykh rasplavah [Interaction of metals in ionic melts]. Moscow: Nauka, 1991.
8. *Krestov G.A., Kobenin V.A., Semyonovskiy S.V.* Novyj metod poluchenija bezvodnykh hloridov RZJE [A new method of

- obtaining anhydrous chlorides REE]. *Izv. vuzov. Khimija i khim. tehnol.* 1971. No. 3. P. 462—464.
9. Ilyushchenko N.G., Klevtsov L.P., Kovalevskiy A.V., Soroka V.V. Splavooobrazovanie pri diffuzionnom nasyshtenii nikelja ittriem v hloridnyh rasplavah [Alloying with nickel diffusion saturation in yttrium chloride melts]. *Izv. vuzov. Tsvet. metallurgija.* 1986. No 3. P. 121—123.
10. Baraboshkin A.N. Ob usloviyah poluchenija gladkih diffuzionnyh pokrytij bestokovym perenosom i jelektoosazhdeniem [On conditions for a smooth diffusion coatings are dead and electrodeposition transfer]. In: *Vysokotemperaturnaja jelektrhimiya. Kinetika.* Sverdlovsk: UNTAN USSR. 1986. P. 36—41.
11. Elkin O.V., Chebykin V.V., Kovalevskiy A.V. Kinetika splavooobrazovaniya pri bestokovom perenose itterbija, samarija i gadolinija na nikel' v hloridnyh rasplavah [The kinetics of the alloying-tion when currentless transfer of ytterbium, samarium and gadolinium nickel in chloride melts]. *Rasplavy.* 2009. No. 4. P. 20—26.
12. Diagrammy sostojaniya dvojnyh metallicheskih sistem: Spravochnik [Diagrams of binary metallic systems: Directory]. Ed. N.P. Lyakishev. Moscow: Mashinostroenie, 2001. Vol. 2.
13. Konishi H., Nishikiori T., Nohira T. Thermodynamic properties of Dy—Ni intermetallic compounds. *Electrochim. Acta.* 2003. No. 48. P. 1403—1408.
14. Voroshnin L.G., Khusid B.M., Hina B.H. Teoreticheskie aspekty obrazovaniya i rosta faz v zashchitnykh pokrytiyakh. In: *Issledovanie i razrabotka teoreticheskikh problem v oblasti poroshkovoje metallurgii i zashhitnyh pokrytij* [The theoretical aspect of the image-formation and growth phases in protective coatings. In: *Research and development of theoretical problems in the field of powder metallurgy and coatings*]. Minsk: BelNIINTI. 1984. Pt. 3. P. 44—51.
15. Konishi H., Nohira T., Ito Y. Kinetics of DyNi₂ film growth by electrochemical implantation. *Electrochim. Acta.* 2003. No. 48. P. 563—568.
16. Voroshnin L.G., Khusid B.M., Levchenko G.M. Osobennosti formirovaniya zony intermetallidov pri diffuzionnom alitirovanii zheleza i stali [Features of formation of intermetallic compounds at the diffusion zone aluminizing of iron and steel]. In: *Zashhitnye pokrytija na metallah.* Kiev: Naukova Dumka, 1984. No. 18. P. 54—57.
17. Kovalevskiy A.V., Soroka V.V. Diffuzionnoe nasyshtenie kobal'ta redkozemel'nymi metallami v hloridnyh rasplavah. In: *Sovershenstvovanie tehnologii gal'vanicheskikh pokrytij:* Mater. Nauch.-prakt. konf. [Diffusion saturation cobalt rare earth metal chloride melts. In: *Improving technology electroplating:* Mater. Scientific and practical conference]. Kirov: KPI, 1986. P. 39—40.