

УДК 542.97+542.87+53.082.17

НИКЕЛЕВЫЕ ПОКРЫТИЯ С УЛУЧШЕННЫМИ АДГЕЗИОННЫМИ СВОЙСТВАМИ, ОСАЖДЕННЫЕ НА ПОВЕРХНОСТИ МАГНИЕВОГО СПЛАВА МА2-1

В. С. ШЕНДЮКОВ¹⁾, С. С. ПЕРЕВОЗНИКОВ¹⁾, Л. С. ЦЫБУЛЬСКАЯ¹⁾

¹⁾Научно-исследовательский институт физико-химических проблем БГУ,
ул. Ленинградская, 14, 220006, г. Минск, Беларусь

Изучено влияние продолжительности травления подложки магниевого сплава МА2-1 на морфологию и адгезионные свойства осаждаемого химическим способом покрытия никель – фосфор. Показано, что травление в смеси хромового ангидрида и азотной кислоты приводит к формированию оксидной хроматной пленки на поверхности сплава, а дополнительная обработка в растворе фтористо-водородной кислоты – к образованию пленки, состоящей из фторида магния. Выявлено, что при увеличении времени травления в смеси хромового ангидрида и азотной кислоты формируется более развитая морфология поверхности, что способствует увеличению усилия, необходимого для отрыва покрытия от магниевой подложки.

Ключевые слова: химическое осаждение; покрытие никель – фосфор; магний; травление; активация; адгезионная прочность; морфология поверхности.

Благодарность. Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования Республики Беларусь (задание 2.1.06.01 государственной программы научных исследований Республики Беларусь «Химические процессы, реагенты и технологии, биорегуляторы и биооргхимия», № гос. регистрации 20210558).

THE NICKEL COATINGS WITH IMPROVED ADHESION PROPERTIES DEPOSITED ON THE SURFACE OF MAGNESIUM ALLOY MA2-1

V. S. SHENDYUKOV^a, S. S. PEREVOZNIKOV^a, L. S. TSYBULSKAYA^a

^aResearch Institute for Physical Chemical Problems, Belarusian State University,
14 Leningradskaja Street, Minsk 220006, Belarus

Corresponding author: V. S. Shendyukov (schendi@mail.ru)

The influence of the duration of etching of a magnesium substrate from the MA2-1 alloy on the morphology and adhesion properties of a chemically deposited nickel – phosphorus coating has been studied. It is shown that the etching of the substrate in a mixture of chromium anhydride and nitric acid leads to the formation of an oxide chromate film on the

Образец цитирования:

Шендюков ВС, Перевозников СС, Цыбульская ЛС. Никелевые покрытия с улучшенными адгезионными свойствами, осажденные на поверхности магниевого сплава МА2-1. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия.* 2023;2:42–51.
EDN: SEVZBT

For citation:

Shendyukov VS, Perevoznikov SS, Tsybulskaya LS. The nickel coatings with improved adhesion properties deposited on the surface of magnesium alloy MA2-1. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry.* 2023;2:42–51. Russian.
EDN: SEVZBT

Авторы:

Владислав Сергеевич Шендюков – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Сергей Сергеевич Перевозников – научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Людмила Сергеевна Цыбульская – кандидат химических наук, доцент; ведущий научный сотрудник лаборатории химии тонких пленок.

Authors:

Vladislav S. Shendyukov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.

schendi@mail.ru

<https://orcid.org/0000-0002-7952-467X>

Sergey S. Perevoznikov, researcher at the laboratory of thin film chemistry.

perevoznikovs@yandex.by

<https://orcid.org/0000-0002-1098-0116>

Ludmila S. Tsybulskaya, PhD (chemistry), docent; leading researcher at the laboratory of thin film chemistry.

tsybulskayals@mail.ru

surface of the alloy, additional treatment in a solution of hydrofluoric acid leads to the formation of a film consisting of magnesium fluoride. It was revealed that an increase in the etching time in a mixture of nitric acid with chromium anhydride leads to the formation of a more developed morphology of the surface, which contributes to an increase in the effort required to detach the coating from the magnesium substrate.

Keywords: electroless deposition; coating nickel – phosphorus; magnesium; etching; activation; adhesive strength; surface morphology.

Acknowledgements. The research was financially supported by the Ministry of Education of the Republic of Belarus (assignment 2.1.06.01 of the state programme of scientific research «Chemical processes, reagents and technologies, bioregulators and bioorganic chemistry», state registration No. 20210558).

Введение

По сравнению с алюминиевыми сплавами магниевые сплавы обладают меньшим удельным весом, характеризуются высокой прочностью, что делает их перспективными конструкционными материалами для таких отраслей, как автомобиле-, авиа- и ракетостроение. Однако из-за более высокого отрицательного значения стандартного электродного потенциала магния ($E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36 \text{ В}$; $E_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}}^0 = -1,67 \text{ В}$) его коррозионная активность выше, чем коррозионная активность алюминия. Кроме того, в отличие от алюминиевых сплавов естественная оксидная пленка, образующаяся на поверхности магния, не способна защитить его от коррозионных разрушений. Магний активно растворяется в подавляющем большинстве кислот и солей. В некоторых растворах, содержащих ионы фторидов, хроматов и фосфатов, магний покрывается пассивной защитной пленкой, однако данная пленка не всегда является сплошной и однородной, в результате чего она не способна обеспечить надежную защиту магния от коррозионных разрушений [1]. По сравнению с пассивными защитными пленками металлические покрытия, нанесенные химическим или электрохимическим способом на магниевые сплавы, обладают существенным преимуществом. Металлические покрытия более устойчивы к механическим воздействиям, характеризуются повышенной твердостью и износостойкостью, а также являются электропроводящими [2–5]. Приводимые в литературе составы растворов осаждения покрытий, а также методики подготовки поверхности применяют для магниевых сплавов, отличающихся от исследуемого нами сплава магния МА2-1 процентным содержанием примесных элементов – алюминия, цинка, марганца и др. Алюминий в составе сплава используется в качестве легирующего компонента для увеличения коррозионной стойкости. Наличие его в сплаве также может привести к образованию интерметаллидов переменного состава (Mg_yAl_x), которые, концентрируясь преимущественно по границам зерен, могут являться причиной нестабильного поверхностного потенциала на отдельных участках сплава [6]. Наряду с высокой активностью магния и его способностью к образованию в атмосфере влажного воздуха оксидных и гидроксидных слоев, нестабильность поверхностного потенциала магния препятствует получению беспористых, адгезионно прочных металлических покрытий. Предлагаемые в литературе способы решения данной проблемы можно условно разделить на три группы. К первой группе относятся способы обработки магниевых сплавов в кислых растворах травления и активации, содержащих ионы фосфатов, нитратов, хроматов, фторидов и др., для создания промежуточной защитной пассивной пленки с последующим химическим или электрохимическим осаждением металлических покрытий [7–10]. Вторая группа включает способы предварительного осаждения контактного слоя более электроположительного металла в целях смещения поверхностного электродного потенциала в анодную область. Для этих целей чаще всего используют контактное осаждение цинка с последующим электрохимическим осаждением многослойных металлических покрытий [6; 11–17]. К третьей группе относится способ предварительного наложения анодного импульса тока для селективного вытравливания интерметаллидов и создания развитой морфологии поверхности с последующим электрохимическим осаждением покрытий [18–21].

Использование процессов с применением контактно осажденного слоя цинка не представляется возможным в тех областях, где предъявляются особые требования к летучести используемых материалов. Процессы с наложением анодного импульса тока, как правило, приводят к формированию поверхности с высоким коэффициентом шероховатости, что также значительно ограничивает области их применения. Наиболее перспективным представляется способ защиты поверхности магниевых сплавов от коррозионных разрушений, основанный на обработке в растворах травления и активации с последующим осаждением металлических покрытий.

Целью данной работы является исследование влияния условий предварительной подготовки поверхности магниевых сплавов МА2-1 в хроматном травителе и фторидсодержащем растворе активации на изменение электродного потенциала, морфологию поверхности, а также адгезионную прочность химически осажденного покрытия никель – фосфор.

Материалы и методы исследования

В качестве подложек использовали образцы магниевое сплава МА2-1 размером 30×15 мм, которые, согласно справочным данным, имеют следующий состав: 92,9–95,4 мас. % Mg; 3,8–5,0 мас. % Al; 0,6–1,5 мас. % Zn; 0,2–0,6 мас. % Mn.

Перед началом осаждения образцы подвергали механической зачистке при помощи шлифовальной бумаги зернистостью 400 и 600 ед., ультразвуковому химическому обезжириванию в растворе, содержащем 50 г/л NaOH, 10 г/л $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, в ванне Sonorex (35 кГц) (*Bandelin Electronic*, Германия) при температуре 65 °С в течение 10 мин, промывке дистиллированной водой. Травление подложек осуществляли в хроматном травителе, содержащем 120 г/л CrO_3 , 110 мл/л (63 %) HNO_3 , при комнатной температуре (18 ± 2) °С, механическом перемешивании раствора магнитной мешалкой С-MAG HS 7 (*IKA-Werke*, Германия) со скоростью вращения магнита 750 об/мин. Время травления варьировали от 10 до 60 с. Затем магниевые образцы промывали дистиллированной водой и проводили операцию активации в растворе, содержащем 55 мл/л (47 %) HF. Продолжительность обработки в данном растворе составляла 7 мин при температуре (18 ± 2) °С. Процесс вели при механическом перемешивании магнитной мешалкой со скоростью вращения магнита 750 об/мин. Далее следовала операция химического осаждения покрытия никель – фосфор. Ее проводили в растворе, содержащем 10 г/л $\text{NiCO}_3 \cdot 3\text{Ni}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 20 г/л $\text{NaN}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, 5,2 г/л $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 6 мл/л (47 %) HF, 10 г/л NH_4HF_2 , при pH 6,0–6,3. Кислотность раствора никелирования поддерживали при помощи 25 % NH_4OH . Осаждение покрытия никель – фосфор осуществляли в полипропиленовой емкости объемом 250 мл с использованием водяной бани при температуре (80 ± 2) °С и непрерывном перемешивании раствора со скоростью вращения магнита 750 об/мин. Время осаждения составляло 30 мин.

Химический состав магниевое сплава определяли рентгенофлуоресцентным методом с применением энергодисперсионного спектрометра Epsilon-1 (*PANalytical*, Нидерланды). Для расчета толщины покрытия никель – фосфор рентгенофлуоресцентным методом использовали специальное программное обеспечение *Stratos*. Исследование морфологии и распределение элементов на поверхности осуществляли с помощью электронного микроскопа LEO-1455VP (*Carl Zeiss*, Германия), снабженного детектором обратноотраженных электронов и рентгеноспектральным микроанализатором. Адгезионную прочность и характер разрушения химически осажденного покрытия никель – фосфор выявили с помощью механического адгезиметра «Константа АЦ» (ООО «К-М», Россия). Каждый образец измеряли не менее шести раз и определяли среднее арифметическое значение усилия отрыва (в МПа), также проводили анализ характера разрушения покрытия при отрыве.

Изменения потенциала разомкнутой цепи магниевое сплава МА2-1 во времени регистрировали при помощи потенциостата-гальваностата ПИ-50 Pro (ООО «Элинс», Россия), сопряженного с компьютером. Измерения проводили, используя двухэлектродную систему с ячейкой объемом 100 мл для изучения электрохимических процессов. В качестве электрода сравнения применяли насыщенный хлорсеребряный электрод, помещенный в капилляр Лугина. Рабочий электрод представлял собой образец прямоугольной формы площадью 1 см^2 , изолированный с обратной стороны защитным химически стойким лаком.

Результаты и их обсуждение

Используемые в работе образцы магниевое сплава МА2-1, согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа, имеют следующий состав: 93,0 мас. % Mg; 5,5 мас. % Al; 1,2 мас. % Zn; 0,3 мас. % Mn. На рис. 1 представлены снимки поверхности образца магниевое сплава МА2-1, полученные с помощью сканирующей электронной микроскопии (СЭМ), а также спектры распределения элементов вдоль линии сканирования после обработки в щелочном растворе обезжиривания, содержащем фосфат натрия.

На поверхности отчетливо видны исходные борозды, полученные в результате механического шлифования (см. рис. 1).

Согласно данным гравиметрического анализа убыль массы не наблюдалась. Это говорит об отсутствии растворения магния в щелочном растворе фосфата натрия. На светлых участках зафиксировано повышенное содержание кислорода, алюминия и марганца. Марганец и алюминий входят в состав сплава в качестве легирующих элементов. Они могут образовывать интерметаллиды переменного состава Mn_xAl_y . Присутствие на поверхности включений в виде интерметаллидов может приводить к образованию микрогальванопар, которые, в свою очередь, способствуют ускорению коррозии магниевое сплава. Наличие кислорода свидетельствует об образовании оксидов или гидроксидов этих элементов, препятствующих качественному сцеплению осаждаемого в последующем покрытия с металлом подложки.

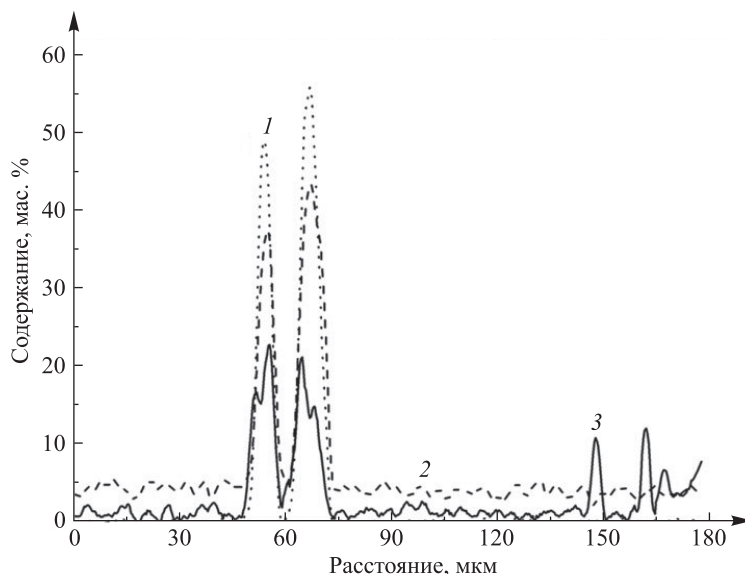
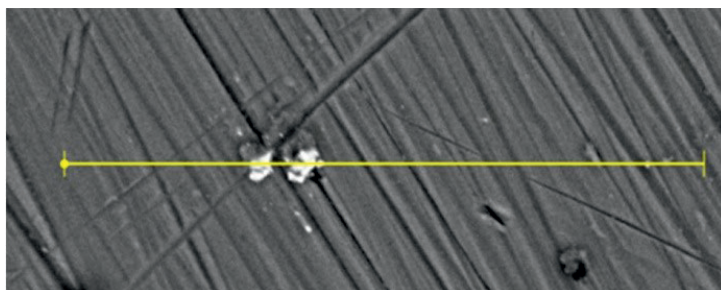


Рис. 1. Распределение содержания элементов на поверхности вдоль анализируемой линии:
1 – алюминий; 2 – кислород; 3 – марганец

Fig. 1. The distribution of elements on the surface along the analysing line:

1 – aluminum; 2 – oxygen; 3 – manganese

Обработка в хроматном травителе. Для удаления с поверхности магниевого сплава оксидных и гидроксидных пассивных пленок проводили операцию травления. Выбор хроматного раствора в качестве травителя обусловлен его высокой эффективностью очистки поверхности магния при малой скорости травления подложки. Было замечено, что в процессе обработки образцов в данном растворе происходит не только снятие оксидных пленок, но и незначительное растворение магния в кислой среде. Установлено, что в течение первых 60 с травления скорость уноса магния составляет $6 \text{ мг}/(\text{см}^2 \cdot \text{с})$, далее унос замедляется, и по истечении 100 с травления масса образца практически не изменяется.

На рис. 2 представлены СЭМ-снимки поверхности образцов магниевого сплава МА2-1, полученные после обработки в хроматном травителе в течение 10–60 с. Из рис. 2 видно, что при травлении на протяжении 10 с морфология поверхности практически не изменяется. Только на отдельных участках можно заметить незначительные растравы. При увеличении продолжительности обработки поверхность магния становится более развитой и травление равномерно протекает на всей поверхности (см. рис. 2, б, в). Дальнейшее увеличение времени травления до 40–60 с приводит к образованию областей на поверхности магниевого сплава с глубокими впадинами и рытвинами (см. рис. 2, г–е). Следует отметить, что лишь по истечении 50 с полностью исчезают следы предварительной механической обработки поверхности (см. рис. 2, д).

Согласно данным энергодисперсионного анализа на поверхности протравленного в течение 40 с образца магниевого сплава, помимо примесных элементов, были зафиксированы 2–4 ат. % Cr и 20–26 ат. % O₂.

На рис. 3 представлена многослойная карта распределения элементов по поверхности после обработки в растворе травления. Отчетливо видно, что сигнал от магния слабее в тех областях, где наблюдается

повышенное содержание хрома (обозначен желтым цветом) и кислорода (обозначен голубым цветом) на поверхности. Также эти области характеризуются наличием глубоких впадин и рытвин, на отдельных участках можно заметить присутствие вкраплений алюминия (обозначен красным цветом).

Известно, что хромовый ангидрид при растворении в воде образует сильную дихромовую кислоту. В результате взаимодействия магния с дихромовой кислотой происходят восстановление шестивалентного хрома и образование оксида хрома(III), входящего в состав пассивной пленки. Образовавшаяся таким образом пленка может способствовать замедлению скорости растворения магния, а также защищать его от последующего окисления.

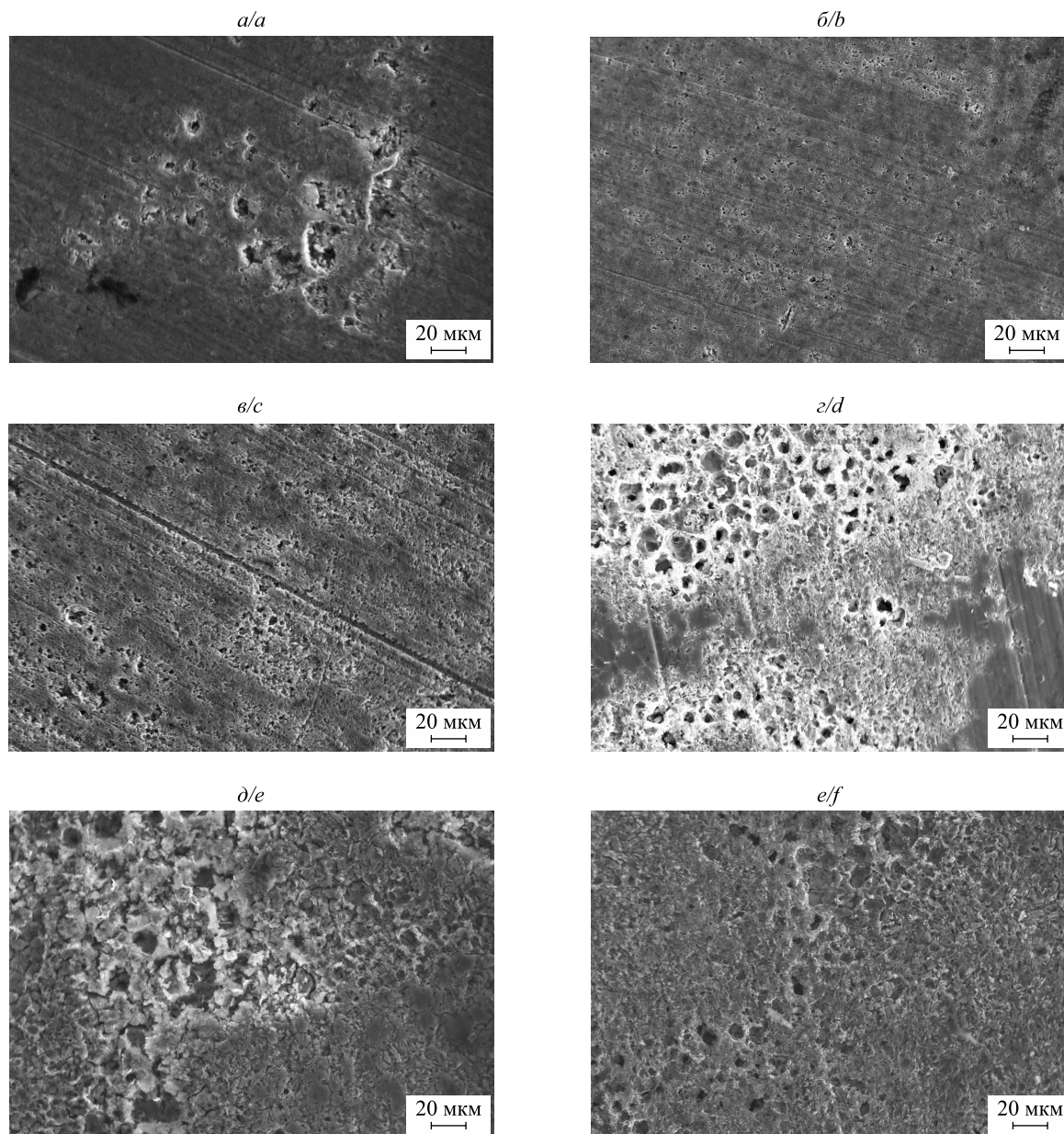


Рис. 2. СЭМ-изображения образцов магниевого сплава МА2-1 после обработки в растворе, содержащем 120 г/л CrO₃ и 110 мл/л (63 %) HNO₃.
Время травления составляло 10 с (а), 20 с (б), 30 с (в), 40 с (г), 50 с (д), 60 с (е)

Fig. 2. SEM images of samples of magnesium alloy MA2-1 after treatment in a solution containing 120 g/L CrO₃ and 110 mL/L (63 %) HNO₃.
The etching time was 10 s (a), 20 s (b), 30 s (c), 40 s (d), 50 s (e), 60 s (f)

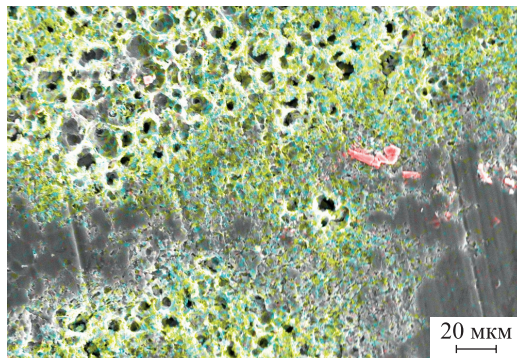


Рис. 3. Многослойная карта распределения элементов на поверхности образца магниевого сплава МА2-1 после обработки в 120 г/л CrO_3 , 110 мл/л (63 %) HNO_3 в течение 40 с

Fig. 3. Multilayer map of the distribution of elements on the surface of the MA2-1 magnesium alloy sample after treatment in 120 g/L CrO_3 , 110 mL/L (63 %) HNO_3 for 40 s

Активация поверхности магниевого сплава. Активацию поверхности сплава МА2-1 проводили в растворе фтористо-водородной кислоты. Цель данной операции заключалась в снижении активности магниевого сплава и подавлении процесса контактного вытеснения никеля в растворе химического никелирования путем формирования на поверхности пассивной пленки фторида магния. Эффективность образования пассивной пленки оценивали по изменению потенциала разомкнутой цепи при выдерживании в растворе активации. Из рис. 4, а, видно, что активация поверхности магниевого сплава не изменяет ее морфологию: отчетливо видны неровности, оставшиеся после предварительной механической обработки образца. Рисунок 4, б, показывает, что после погружения магниевого образца в раствор активации его потенциал резко смещается в область электроположительных значений в первые 30 с, после чего скорость роста потенциала замедляется, и по истечении 200 с кривая выходит на плато ($E = -580$ мВ).

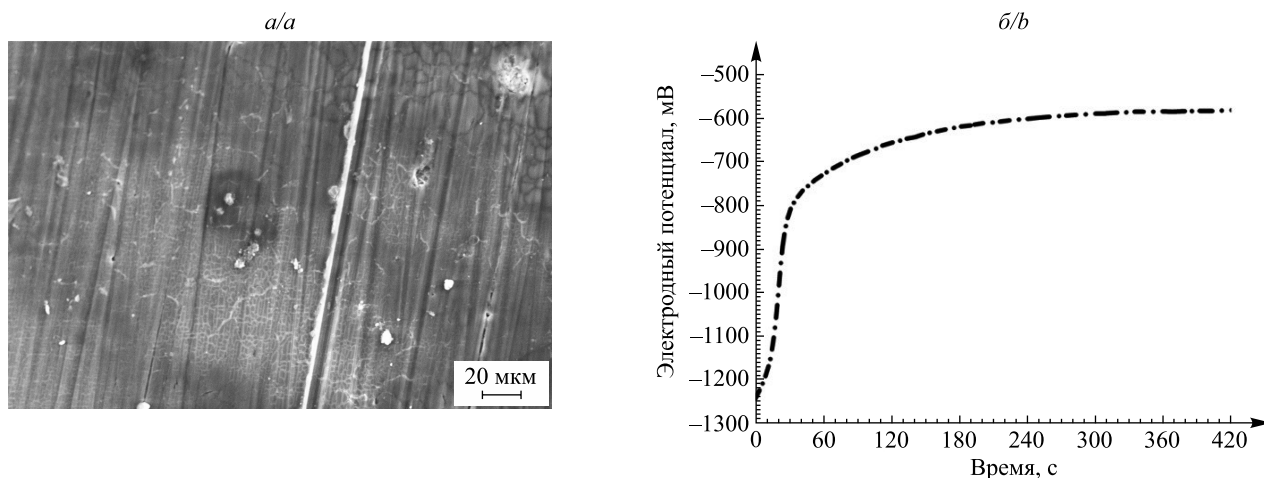


Рис. 4. СЭМ-изображение образца магниевого сплава МА2-1 после обработки в растворе 55 мл/л (47 %) HF (а); кривая зависимости потенциала разомкнутой цепи от времени обработки в растворе 55 мл/л (47 %) HF (б)

Fig. 4. SEM image of a sample of magnesium alloy MA2-1 after treatment in solution 55 mL/L (47 %) HF (a); curve of dependence of open circuit potential on treatment time in solution 55 mL/L (47 %) HF (b)

Также после активации поверхности был зафиксирован незначительный привес массы образца. Средняя скорость увеличения массы составила $5,8 \cdot 10^{-4}$ мг/(см² · с), а на поверхности было зафиксировано наличие фтора в количестве 12,5 ат. %. Это может свидетельствовать о формировании тонкой пленки труднорастворимого фторида магния, которая может выступать в качестве барьера и препятствовать тем самым активному растворению магниевого сплава.

Как видно из рис. 5, при последовательном проведении операций травления и активации морфология поверхности магниевого сплава остается неоднородной, однако участки поверхности с меньшей степенью шероховатости, остававшиеся ранее не протравленными (см. рис. 3), несколько разрыхляются. Также из рис. 5 видно, что после операции активации наряду с фторидной пленкой магния на поверхности остается и сформированная ранее хроматная пленка. Об этом свидетельствует наличие хрома

(обозначен желтым цветом), фтора (обозначен салатovým цветом) и кислорода (обозначен голубым цветом) на отдельных участках поверхности (см. рис. 5). Причем фторидная пленка преимущественно формируется на тех же участках поверхности, где ранее происходило образование пленки труднорастворимых соединений хрома.

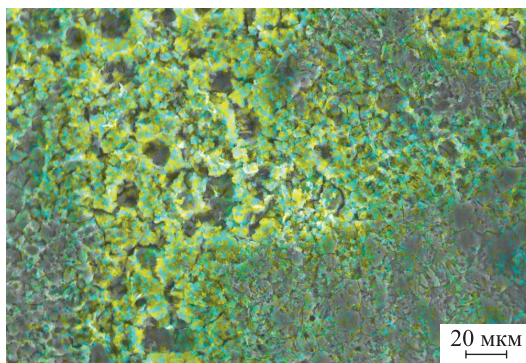


Рис. 5. Многослойная карта распределения элементов на поверхности образца магниевого сплава МА2-1 после последовательной обработки в растворах, содержащих 120 г/л CrO_3 и 110 мл/л (63 %) HNO_3 , и в растворе 55 мл/л (47 %) HF

Fig. 5. Multilayer map of the distribution of elements on the surface of the MA2-1 magnesium alloy sample after sequential treatment in solutions containing 120 g/L CrO_3 and 110 mL/L (63 %) HNO_3 and in solution 55 mL/L (47 %) HF

Химическое осаждение покрытия никель – фосфор. Используемый раствор химического осаждения покрытия никель – фосфор содержит ионы фторидов, которые необходимы для поддержания устойчивости фторидной пассивной пленки, сформированной при проведении активации. Процесс осаждения покрытия никель – фосфор на поверхность магниевого сплава сопровождается индукционным периодом (60–120 с), который, по-видимому, обусловлен диффузией ионов никеля через пассивную пленку. На рис. 6 представлены снимки поверхности магниевого сплава МА2-1 после химического осаждения покрытия никель – фосфор толщиной около 10 мкм при разной продолжительности предварительного травления в хроматном растворе (10–60 с) и при постоянном времени активации (7 мин). Микрорельеф осажденного покрытия никель – фосфор практически не меняется при увеличении продолжительности травления от 10 до 30 с. Происходит формирование равномерного, мелкокристаллического покрытия с размером глобул приблизительно 1,5–3,0 мкм (см. рис. 6, а – в). Отчетливо прослеживается направление роста кристаллов. При более длительном хроматном травлении (40–60 с) толщины покрытия никель – фосфор 10 мкм недостаточно для выравнивания морфологии поверхности подложки и покрытие на поверхности выглядит неоднородным.

В таблице приведены значения усилия отрыва химически осажденного покрытия никель – фосфор, а также процент площади поверхности покрытия, которая отслоилась при наложении усилия на отрыв в зависимости от продолжительности травления магниевого сплава в хроматном травителе. Из данных таблицы видно, что время травления в хроматном растворе оказывает существенное влияние на адгезионную прочность покрытия. При малом времени травления (10–30 с) усилие отрыва химически осажденного покрытия от магниевой подложки небольшое и составляет 2,3–3,2 МПа, наблюдается также большой процент площади отслоения покрытия от подложки (44–69 %). С увеличением продолжительности травления отмечаются экспоненциальный рост адгезионной прочности покрытия до 4,6–8,8 МПа и существенное снижение площади отслоения покрытия от подложки (до 8 %) (см. таблицу).

Зависимость усилия отрыва химически осажденного покрытия никель – фосфор и площади отслоения покрытия от продолжительности травления подложки магниевого сплава в хроматном растворе

Dependence of the peel force of a chemically deposited nickel – phosphorus coating and the area of delamination of the coating on the etching time of the magnesium alloy in a chromate solution

t, c	$F, \text{МПа}$	Среднее значение площади отслоения покрытия никель – фосфор от подложки магниевого сплава, %
10	2,3	63
20	3,1	55
30	3,2	44

Окончание таблицы
Ending table

t, c	F, MPa	Среднее значение площади отслоения покрытия никель – фосфор от подложки магниевого сплава, %
40	4,6	33
50	5,5	20
60	8,8	8

Примечание. F – усилие отрыва покрытия от подложки; t – продолжительность травления подложки.

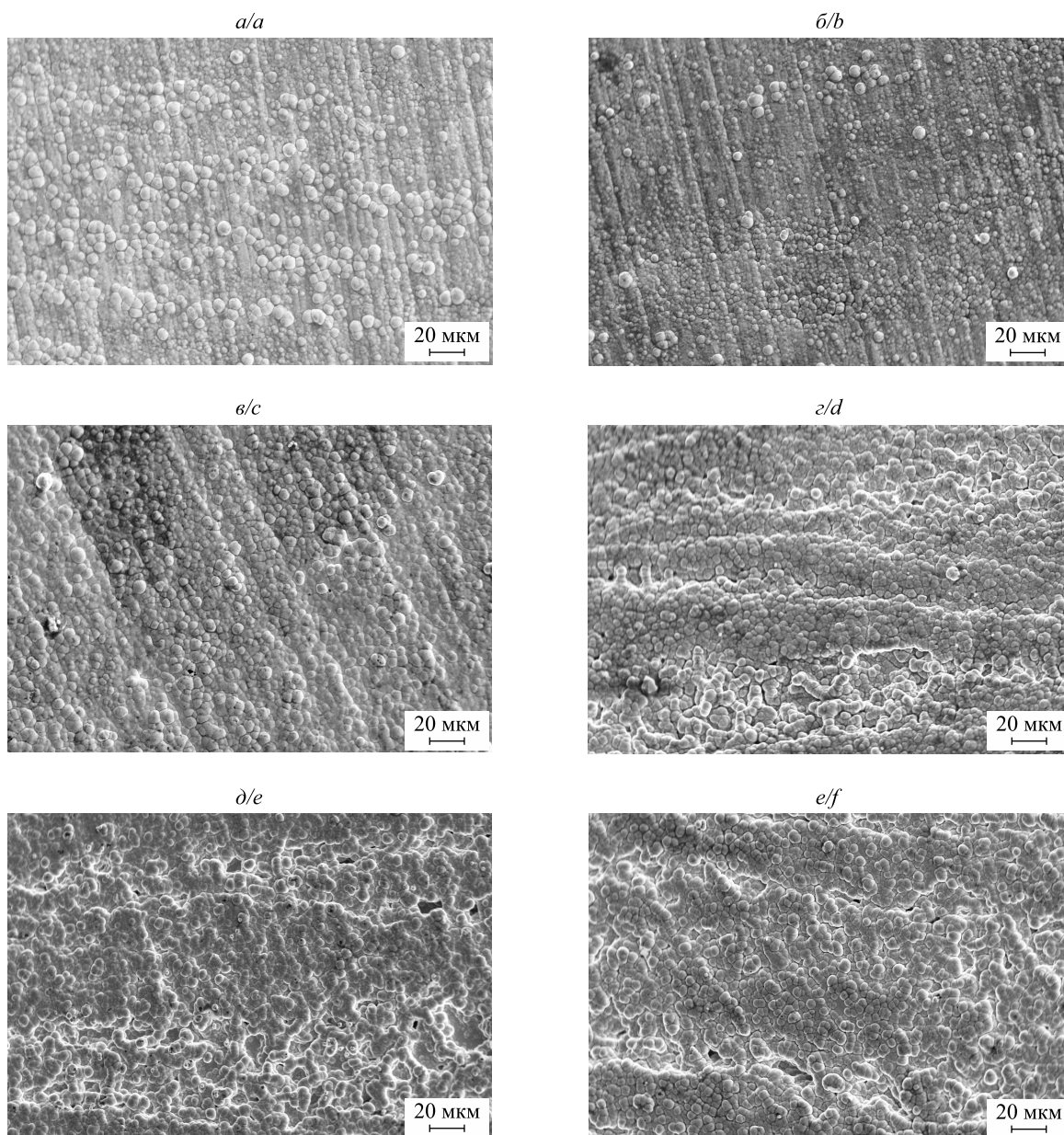


Рис. 6. СЭМ-изображения образцов магниевого сплава MA2-1 после осаждения покрытия никель – фосфор с предварительным травлением в растворе, содержащем 120 г/л CrO_3 , 110 мл/л (63 %) HNO_3 , продолжительностью 10 с (а), 20 с (б), 30 с (в), 40 с (г), 50 с (д), 60 с (е)

Fig. 6. SEM images of samples of magnesium alloy MA2-1 after deposition of a nickel – phosphorus coating with preliminary etching in a solution containing 120 g/L CrO_3 , 110 mL/L (63 %) HNO_3 duration 10 s (a), 20 s (b), 30 s (c), 40 s (d), 50 s (e), 60 s (f)

Заклучение

Предложена предварительная подготовка поверхности магниевого сплава МА2-1, обеспечивающая химическое осаждение адгезионно прочного покрытия никель – фосфор. Она включает механическое шлифование, ультразвуковое щелочное обезжиривание, хроматное травление и фторидную активацию. Показано, что хроматное травление приводит к формированию развитого микрорельефа поверхности магниевого сплава и образованию на ней пассивной пленки Cr_2O_3 , а фторидная активация – к образованию защитной пленки, включающей MgF_2 . Увеличение продолжительности хроматного травления с 10 до 60 с приводит к росту адгезионной прочности химически осажденного покрытия никель – фосфор в 3,8 раза и существенному снижению площади отслоения покрытия от магниевой подложки (до 5–10 % от общей площади).

Библиографические ссылки

1. Романов ВВ. *Коррозия магния*. Издательство Академии наук СССР; 1961. 61 с.
2. Цыбульская ЛС, Перевозников СС, Шендюков ВС. Состав, структура и свойства химически осажденных покрытий никель – фосфор – медь. *Журнал Белорусского государственного университета. Химия*. 2019;2:62–68. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-62-68.
3. Xiping Lei, Gang Yu, Xiaolian Gao, Liyuan Ye, Jun Zhang, Bonian Hu. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni – P plating on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:4058–4063. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.051.
4. Cui Tian Guo, Shi Gang Xin, Qing Huang. Electroless nickel plating on ME20M magnesium alloys with an environmentally-friendly pretreatment. *Advanced Materials Research*. 2013;750–752:2063–2069. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2063.
5. Gray JE, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;336(1–2):88–113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0.
6. Shan Zhang, Fahe Cao, Linrong Chang, JunJun Zheng, Zhao Zhang, Jianqing Zhang, et al. Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni – P coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2011;257(21):9213–9220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.006.
7. Junghoon Lee, Wonsub Chung, Uoochang Jung, Yonghwan Kim. Direct nickel electrodeposition on magnesium alloy in pyrophosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(16):4018–4023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.029.
8. Ping Zhu, Xin Jiong Zhang, Jin Hua Wu, Yun Feng Xu, Ming Zhou. Electroplating of Zn coating on AZ31 magnesium alloy in ZnF_2 solution. *Advanced Materials Research*. 2010;146–147:1390–1397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1390.
9. Yang HY, Xiao-Bo Chen, Xingwu Guo, Guohua Wu, Ding WJ, Birbilis N. Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2012;258(14):5472–5481. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.044.
10. Zhi-Hui Xie, Fang Chen, Shu-Rong Xiang, Jun-Li Zhou, Zheng-Wei Song, Gang Yu. Studies of several pickling and activation processes for electroless Ni – P plating on AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(3):D115–D123. DOI: 10.1149/2.0601503jes.
11. Abdel Aal A. Protective coating for magnesium alloy. *Journal of Materials Science*. 2008;43:2947–2954. DOI: 10.1007/s10853-007-1796-2.
12. Ziping Zhang, Gang Yu, Yuejun Ouyang, Xiaomei He, Bonian Hu, Jun Zhang, et al. Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2009;255:7773–7779. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.169.
13. Zhao MJ, Cai C, Wang L, Zhang Z, Zhang JQ. Effect of zinc immersion pretreatment on the electro-deposition of Ni onto AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205:2160–2166. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.129.
14. Tang J, Azumi K. Influence of zincate pretreatment on adhesion strength of a copper electroplating layer on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(8–9):3050–3057. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.11.021.
15. Tang J, Azumi K. Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent copper electrodeposition of AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(9):535–540. DOI: 10.1149/1.3607426.
16. Tingting Yin, Ruizhi Wu, Zhe Leng, Guanjun Du, Xuying Guo, Milin Zhang, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg – Li alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2013;225:119–125. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.024.
17. Chang LM, Zhou Y, Liu W, Duan XY. Pulse plated Zn transition layer in electroplating Sn – Ni alloy coatings on magnesium alloys. *Materials and Corrosion*. 2015;66(5):434–441. DOI: 10.1002/maco.201407598.
18. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy (AZ31). *Corrosion Science*. 2008;50(5):1385–1390. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.12.004.
19. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath. *Electrochimica Acta*. 2008;53(24):7235–7241. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.074.
20. Ching An Huang, Che Kuan Lin, Yu Hu Yeh. Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology*. 2010;205(1):139–145. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.012.
21. Ching An Huang, Yu Hu Yeh, Che Kuan Lin, Chen Yun Hsieh. Copper electrodeposition on a magnesium alloy (AZ80) with a U-shaped surface. *Materials*. 2014;7(11):7366–7378. DOI: 10.3390/ma7117366.

References

1. Romanov VV. *Korroziya magniya* [Corrosion of magnesium]. Izdatel'stvo Akademii nauk SSSR; 1961. 61 p. Russian.
2. Tsybul'skaya LS, Perevoznikov SS, Shend'yukov VS. Composition, structure and properties of electroless deposited nickel – phosphorus – copper coatings. *Journal of the Belarusian State University. Chemistry*. 2019;2:62–68. DOI: 10.33581/2520-257X-2019-2-62-68. Russian.

3. Xiping Lei, Gang Yu, Xiaolian Gao, Liyuan Ye, Jun Zhang, Bonian Hu. A study of chromium-free pickling process before electroless Ni – P plating on magnesium alloys. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205:4058–4063. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.051.
4. Cui Tian Guo, Shi Gang Xin, Qing Huang. Electroless nickel plating on ME20M magnesium alloys with an environmentally-friendly pretreatment. *Advanced Materials Research*. 2013;750–752:2063–2069. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.750-752.2063.
5. Gray JE, Luan B. Protective coatings on magnesium and its alloys – a critical review. *Journal of Alloys and Compounds*. 2002;336(1–2):88–113. DOI: 10.1016/S0925-8388(01)01899-0.
6. Shan Zhang, Fahe Cao, Linrong Chang, JunJun Zheng, Zhao Zhang, Jianqing Zhang, et al. Electrodeposition of high corrosion resistance Cu/Ni – P coating on AZ91D magnesium alloy. *Applied Surface Science*. 2011;257(21):9213–9220. DOI: 10.1016/j.apsusc.2011.06.006.
7. Junghoon Lee, Wonsub Chung, Uoochang Jung, Yonghwan Kim. Direct nickel electrodeposition on magnesium alloy in pyrophosphate electrolyte. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(16):4018–4023. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.02.029.
8. Ping Zhu, Xin Jiong Zhang, Jin Hua Wu, Yun Feng Xu, Ming Zhou. Electroplating of Zn coating on AZ31 magnesium alloy in ZnF₂ solution. *Advanced Materials Research*. 2010;146–147:1390–1397. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.146-147.1390.
9. Yang HY, Xiao-Bo Chen, Xingwu Guo, Guohua Wu, Ding WJ, Birbilis N. Coating pretreatment for Mg alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2012;258(14):5472–5481. DOI: 10.1016/j.apsusc.2012.02.044.
10. Zhi-Hui Xie, Fang Chen, Shu-Rong Xiang, Jun-Li Zhou, Zheng-Wei Song, Gang Yu. Studies of several pickling and activation processes for electroless Ni – P plating on AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2015;162(3):D115–D123. DOI: 10.1149/2.0601503jes.
11. Abdel Aal A. Protective coating for magnesium alloy. *Journal of Materials Science*. 2008;43:2947–2954. DOI: 10.1007/s10853-007-1796-2.
12. Ziping Zhang, Gang Yu, Yuejun Ouyang, Xiaomei He, Bonian Hu, Jun Zhang, et al. Studies on influence of zinc immersion and fluoride on nickel electroplating on magnesium alloy AZ91D. *Applied Surface Science*. 2009;255:7773–7779. DOI: 10.1016/j.apsusc.2009.04.169.
13. Zhao MJ, Cai C, Wang L, Zhang Z, Zhang JQ. Effect of zinc immersion pretreatment on the electro-deposition of Ni onto AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2010;205:2160–2166. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.08.129.
14. Tang J, Azumi K. Influence of zincate pretreatment on adhesion strength of a copper electroplating layer on AZ91D magnesium alloy. *Surface and Coatings Technology*. 2011;205(8–9):3050–3057. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.11.021.
15. Tang J, Azumi K. Effect of copper pretreatment on the zincate process and subsequent copper electrodeposition of AZ31 magnesium alloy. *Journal of the Electrochemical Society*. 2011;158(9):535–540. DOI: 10.1149/1.3607426.
16. Tingting Yin, Ruizhi Wu, Zhe Leng, Guanjun Du, Xuying Guo, Milin Zhang, et al. The process of electroplating with Cu on the surface of Mg – Li alloy. *Surface & Coatings Technology*. 2013;225:119–125. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2013.03.024.
17. Chang LM, Zhou Y, Liu W, Duan XY. Pulse plated Zn transition layer in electroplating Sn – Ni alloy coatings on magnesium alloys. *Materials and Corrosion*. 2015;66(5):434–441. DOI: 10.1002/maco.201407598.
18. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. Electrodeposition of a protective copper/nickel deposit on the magnesium alloy (AZ31). *Corrosion Science*. 2008;50(5):1385–1390. DOI: 10.1016/j.corsci.2007.12.004.
19. Huang CA, Wang TH, Weirich T, Neubert V. A pretreatment with galvanostatic etching for copper electrodeposition on pure magnesium and magnesium alloys in an alkaline copper-sulfate bath. *Electrochimica Acta*. 2008;53(24):7235–7241. DOI: 10.1016/j.electacta.2008.04.074.
20. Ching An Huang, Che Kuan Lin, Yu Hu Yeh. Increasing the wear and corrosion resistance of magnesium alloy (AZ91D) with electrodeposition from eco-friendly copper- and trivalent chromium-plating baths. *Surface & Coatings Technology*. 2010;205(1):139–145. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2010.06.012.
21. Ching An Huang, Yu Hu Yeh, Che Kuan Lin, Chen Yun Hsieh. Copper electrodeposition on a magnesium alloy (AZ80) with a U-shaped surface. *Materials*. 2014;7(11):7366–7378. DOI: 10.3390/ma7117366.

Получена 01.06.2023 / исправлена 07.07.2023 / принята 25.07.2023.
Received 01.06.2023 / revised 07.07.2023 / accepted 25.07.2023.