

Электролитическое получение магниевых покрытий

© 2022

Гнусина Анастасия Михайловна^{*1}, магистр

кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

Грызунова Наталья Николаевна², доктор физико-математических наук, доцент,

профессор кафедры «Нанотехнологии, материаловедение и механика»

Тольяттинский государственный университет, Тольятти (Россия)

*E-mail: myripru@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8600-7566>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2802-9537>

Поступила в редакцию 08.07.2021

Принята к публикации 25.02.2022

Аннотация: Магний, его соединения и сплавы в последнее время вызывают повышенный интерес ученых во всем мире. Интерес к исследованиям магния обусловлен сочетанием в нем множества перспективных свойств, которые находят практическое применение в различных отраслях народного хозяйства. В промышленных масштабах основную долю магния производят путем электролиза из расплава. Однако существует проблема безопасности этого процесса для окружающей среды. Метод является экологически неблагоприятным, поскольку сопровождается выделением в окружающую среду опасных соединений хлора и хлорорганических соединений. В ряде случаев альтернативой может служить метод электроосаждения из растворов. Задача получения магния и магниесодержащих покрытий методом электроосаждения из растворов уже ставилась, но получить стабильный электролит, позволяющий создать качественные покрытия, до сих пор не удавалось. В работе предложен электролит, в котором в качестве растворителя использовался изопропиловый спирт. Магниесодержащие покрытия получали методом электроосаждения на токопроводящую основу. Электролит готовился на основе безводного сульфата магния. Для увеличения электропроводности электролита в раствор добавлялись хлориды натрия, калия и кальция в разных концентрациях. Проведены экспериментальные исследования влияния состава электролита и режимов электроосаждения на морфологию и элементный состав магниесодержащих покрытий. Электронно-микроскопические исследования и исследования элементного состава образцов энергодисперсионным рентгенофлуоресцентным спектрометром показали, что оптимальным режимом электроосаждения для получения магниевых покрытий с мелкокристаллической структурой, низкой пористостью и высоким содержанием магния является нестационарный (двухступенчатый) режим электроосаждения.

Ключевые слова: электроосаждение; магний; морфология поверхности; состав электролита.

Благодарности: Статья подготовлена по материалам докладов участников X Международной школы «Физическое материаловедение» (ШФМ-2021), Тольятти, 13–17 сентября 2021 года.

Для цитирования: Гнусина А.М., Грызунова Н.Н. Электролитическое получение магниевых покрытий // Frontier Materials and Technologies. 2022. № 1. С. 24–30. DOI: 10.18323/2782-4039-2022-1-24-30.

ВВЕДЕНИЕ

Среди огромного многообразия металлов и их сплавов особенно актуальным сегодня является магний, благодаря сочетанию в нем множества перспективных свойств. Магний применяют во многих отраслях народного хозяйства, однако как конструкционный материал чистый металлический магний практически не используют – применяют сплавы или покрытия на его основе.

Было показано, что магниевый деформируемый сплав ВМД16 может быть использован в авиастроении для силовых деталей в системах управления и внешней подвески вертолета, для силовой детали в конструкции пассажирских кресел [1]. При добавлении небольшого количества лантана и церия сплав магния становится пригодным для использования при высоких температурах, например в деталях авиационных двигателей [2]. Широкого применения в изготовлении различных конструкций достигли сплавы на основе системы Al–Mg–Sc в силу того, что по сравнению со стандартными магниевыми сплавами они демонстрируют высокие механические свойства, особенно предел текучести [3].

Применение некоторых магниевых сплавов ограничено из-за их низкой пластичности и плохой обрабатываемости при пониженных температурах. Для устранения этих недостатков сплавы подвергают мегапластическим деформациям, после чего в ряде случаев они показывают улучшение пластических свойств [4]. Сплав системы Al–6 % Mg–0,3 % Sc с ультрамелкозернистой структурой показал улучшение технологической пластичности при прокатке [5].

Оксид магния MgO с добавлением хлорида магния MgCl₂ (20 %) является основным компонентом магнезиального цемента – прочного огнеупорного материала¹. Химические источники тока на основе магния используются в качестве стратегических энергоносителей. Разрабатываются магниевые-серные аккумуляторы, которые в будущем могут заменить современные литий-ионные батареи [6]. Существует устойчивая тенденция к расширению сферы применения материалов

¹ Каримов И.Н., Аззамов Ф.А., Мязитов Р.С. Магнезиальный тампонажный материал и способ его получения: патент РФ № RU 2542028, заявка 2014105540/03 от 14.02.2014, опубликовано 20.02.2015 бюллетень № 5. 2 с.

на магниевой основе в медицине и автомобильной промышленности [7; 8].

Материалы на основе магния обладают рядом преимуществ перед биоинертными сплавами металлов, полимерами и биокерамикой. Магний имеет хорошую биосовместимость, биodeградируемость, абсорбируемость, высокий предел прочности в сравнении с полимерами и более высокую эластичность в сравнении с керамикой, что предполагает его применение в качестве костных имплантатов [9–11]. В последние годы повышенный интерес к магнию обусловлен еще и тем, что магний может выступать в качестве сорбента водорода в водородной энергетике.

Существует два основных способа получения магния на производстве: электролитический (около 70 % всего металлического магния создается именно этим путем) и термический (порядка 30 % промышленности).

Метод получения металлического магния путем электролиза из расплава является экологически неблагоприятным, поскольку процесс сопровождается выделением в окружающую среду опасных соединений хлора и хлорорганических соединений². Термические способы подразделяются на углетермический, карбидно-термический и силикотермический. Для первых двух требуется сложная дорогая аппаратура, а углетермический еще и взрывоопасен: образующаяся мелкая пыль магния склонна к самовозгоранию. Поэтому в современной практике эти способы применяются реже. Силикотермический способ требует меньших температур и более простого оборудования, однако этот способ сложен и дорог из-за большого расхода реторт [12]. В связи с этим разработка альтернативных методов получения магния и магнийсодержащих покрытий весьма актуальна.

В лабораторных условиях для получения порошков и наночастиц магния и его оксида чаще всего применяется химическое осаждение. В работе [13] авторы предложили синтезировать наночастицы металлического магния с помощью соноэлектрохимии. Однако эти методы нецелесообразно использовать в промышленных масштабах.

Одним из распространенных способов нанесения покрытий, повышения качества поверхности изделий, изменения их морфологии и свойств, является электролитическое осаждение металлов. Задача получения магниевых структур и покрытий из них методом электроосаждения из водных электролитов уже ставилась [14], но получить стабильный электролит, позволяющий создать стабильно качественное покрытие необходимой толщины, не удалось. Было установлено, что большое количество кислорода, присутствующего в водных электролитах, не позволяет образовываться на поверхности катода чистому магнию, а вместо него осаждается оксид магния MgO [14].

В патенте «Электролит для гальванического осаждения алюминий-магниевых сплавов» авторы в качестве растворителя применяют ароматический растворитель, представляющий собой бензол, толуол, ксилол

или их смесь [15]. В качестве основы для электролита перспективно также применение бензола C₆H₆ или же тетрагидрофурана C₄H₈O [16–18]. В связи с тем, что электропроводность таких растворителей крайне низкая, необходимо прибегать к сложным по составу электролитам [19–21].

Цель исследования – отработка состава электролита и методики нанесения магнийсодержащих покрытий электролитическим методом из спиртового раствора электролита.

МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве растворителя использовался 96%-й изопропиловый спирт. Для проведения экспериментов был выбран следующий состав электролита: 395 г смеси солей (10 % – MgSO₄·7H₂O, 15 % – NaCl, 65 % – KCl, 1 % – CaCl₂) на 1 л изопропилового спирта. Безводный сульфат магния получали из кристаллогидрата MgSO₄·7H₂O путем сушки. Семиводный сульфат магния предварительно выпаривался при температуре 200 °С.

Добавление в состав электролита хлористых солей натрия, калия, кальция позволило существенно изменить удельную электропроводность всего электролита.

Для приготовления электролита была использована магнитная мешалка с подогревом US-1500D, позволяющая осуществлять тщательное перемешивание компонентов электролита. В качестве катода использовалась пластина металлургической меди, которая предварительно была очищена от окислов в 30%-м растворе серной кислоты, промыта в дистиллированной воде и высушена в сушильном шкафу. В качестве анода использовалась пластина технического чистого магния. Эксперименты проводились из одного и того же электролита в течение месяца. Хранение электролита между экспериментами, в силу быстрой испаряемости изопропилового спирта, осуществлялось в герметически закрытых сосудах.

Электроосаждение производилось на потенциостате фирмы Elins “Electrochemical Instruments” модели P-150J в гальваностатическом режиме при различных условиях электроосаждения. Варьировалось время электролиза, плотность тока, режимы (от стационарного до ступенчатого). В таблице 1 представлена информация о наиболее удачных режимах электроосаждения, которые позволили получить магнийсодержащие покрытия.

Для оценки морфологии поверхности полученных магниевых покрытий были использованы сканирующие электронные микроскопы JEOL JCM-6000 и Carl Zeiss Sigma и метод контроля внешнего вида покрытия согласно ГОСТ 9.302-88. Воспроизводимость покрытий оценивалась по внешним признакам: наличию визуальных дефектов покрытия, отсутствию отслоения покрытия от основы, цвету и блеску.

Для определения элементного состава образцов применялся энергодисперсионный рентгенофлуоресцентный спектрометр EDX-8000.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

В результате проведения исследований было обнаружено, что при электроосаждении в предложенном составе электролита и с применением режимов

² ИТС 21-2016 Производство оксида магния, гидроксида магния, хлорида магния // Электронный фонд правовых и нормативно-технических документов.
URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200143293>.

Таблица 1. Режимы электроосаждения
Table 1. Electrodeposition modes

№ образца	Условия электроосаждения	Плотность тока, мА/см ²	Полное время осаждения, с
M1	Стационарный режим, T=25 °C	100	900
M2	Ступенчатый режим, высота ступени – 20 мА, ширина ступени – 60 с (всего 10 ступеней), T=25 °C	min 30 max 210	660
M3	Стационарный режим, T=25 °C	250	600

электроосаждения, представленных в таблице 1, на медной подложке формируются магнийсодержащие покрытия. На рис. 1–3 приведены электронно-микроскопические снимки магнийсодержащего покрытия на поверхности медной подложки.

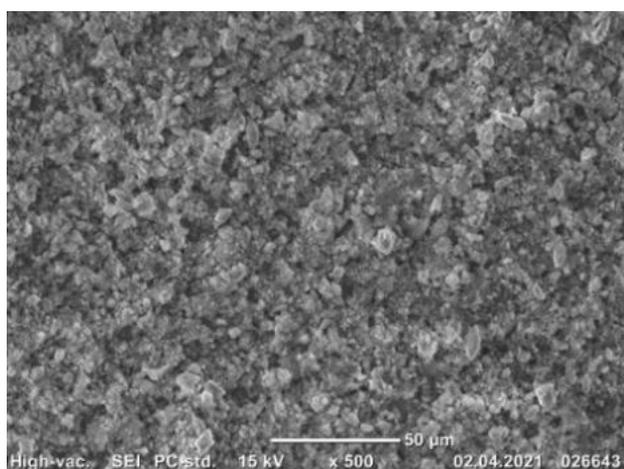
Однако метод контроля внешнего вида покрытия и микроскопические исследования образца M1, представленные на рис. 1, показали, что покрытие получается рыхлое и крупнокристаллическое. Наблюдается большой разброс кристаллов по размерам (от 0,5 до 5 мкм). Средний размер кристаллов в покрытии составляет около 3,5 мкм. Два другие режима электроосаждения позволили получить более однородные покрытия (рис. 2, рис. 3). Так, средний размер кристаллов в покрытии образца M3 составляет около 2,0 мкм (рис. 3). При этом во всех случаях визуально магниевое покрытие не отслаивалось от подложки.

При каждом режиме электроосаждения было получено по 10 образцов, которые показали высокую воспроизводимость покрытий по внешним признакам и элементному составу.

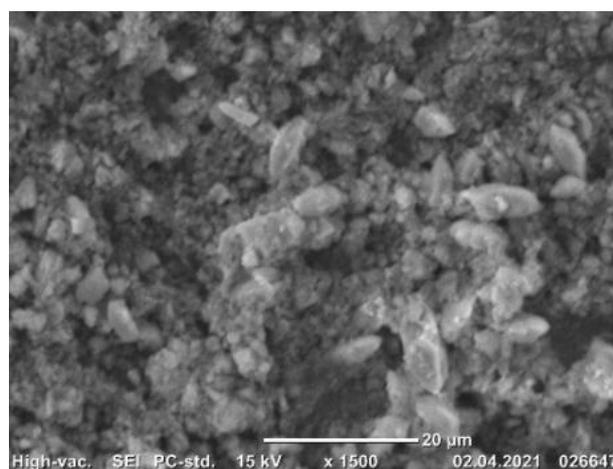
С целью определения концентрации магния в покрытии все полученные образцы были исследованы на элементный состав полуколичественным методом с применением энергодисперсионного рентгенофлуоресцентного спектрометра. Результаты исследования образцов представлены в таблице 2.

Согласно данным таблицы 2, при электроосаждении в стационарном режиме при плотности тока 100 мА/см² в покрытии кроме магния присутствуют и другие элементы электролита. Высокий процент меди обусловлен тем, что исследования элементного состава покрытий проводились на медной подложке.

При определении элементного состава покрытия у образцов M2 и M3, полученных при других режимах электроосаждения, было обнаружено уменьшение концентрации загрязняющих покрытие элементов (побочных продуктов электролиза в покрытии, концентрация меди не учитывалась). При этом при двухступенчатом режиме электроосаждения магниевое покрытие (образец M2) оказалось наиболее чистым. Концентрация побочных продуктов уменьшилась с 25 до 15 %.



a



b

Рис. 1. Электронно-микроскопические снимки магнийсодержащего покрытия на поверхности медной подложки (образец M1 при увеличении: а – ×500; б – ×1500)
Fig. 1. Electron micrographs of a magnesium-containing coating on the copper substrate surface (specimen M1 when magnified: a – ×500; b – ×1500)

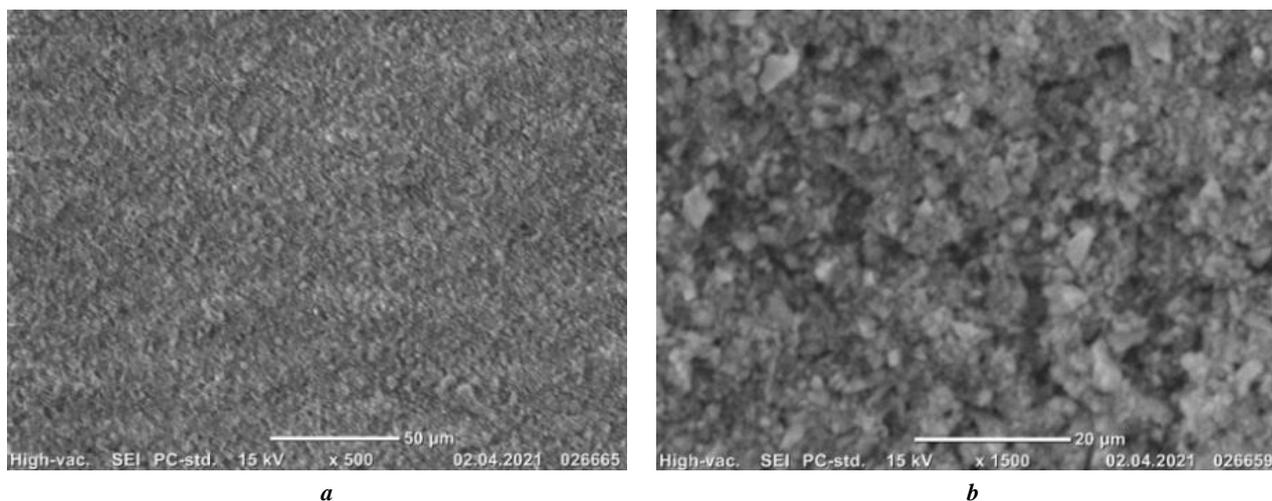


Рис. 2. Электронно-микроскопические снимки магнийсодержащего покрытия на поверхности медной подложки (образец M2 при увеличении: **a** – $\times 500$; **b** – $\times 1500$)
Fig. 2. Electron micrographs of a magnesium-containing coating on the copper substrate surface (specimen M2 when magnified: **a** – $\times 500$; **b** – $\times 1500$)

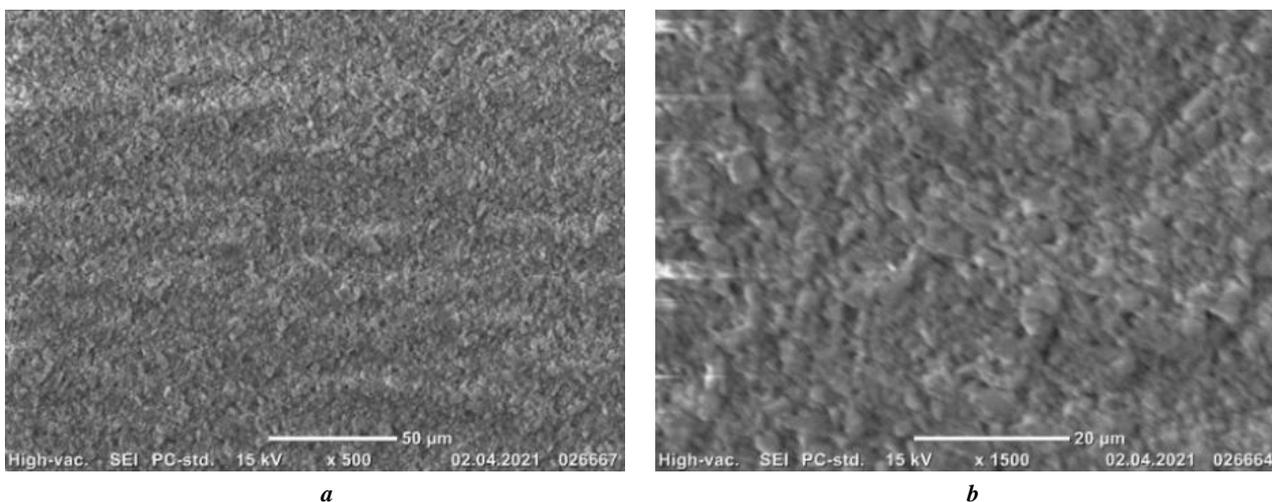


Рис. 3. Электронно-микроскопические снимки магнийсодержащего покрытия на поверхности медной подложки (образец M3 при увеличении: **a** – $\times 500$; **b** – $\times 1500$)
Fig. 3. Electron micrographs of a magnesium-containing coating on the copper substrate surface (specimen M3 when magnified: **a** – $\times 500$; **b** – $\times 1500$)

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Проведенные эксперименты показали, что для получения на поверхности медной подложки магниевых покрытий из раствора электролита в качестве жидкой основы (растворителя) можно использовать изопропиловый спирт.

Анализ результатов исследований позволяет предположить, что добиться более качественного магнийсодержащего покрытия можно путем введения в исходный электролит на основе безводного сульфата магния и изопропилового спирта различного рода добавок в виде хлоридов в разной концентрации.

Отрабатывая режимы электролиза, представленные в работе, мы обнаружили, что для получения на

поверхности медной подложки магниевых покрытий с мелкокристаллической структурой и низкой пористостью при использовании стационарного режима электроосаждения необходимо проводить электролиз при высокой плотности тока (образец M3). Однако по содержанию в образце магния он уступает образцам, полученным при ступенчатом режиме электролиза.

Сложность применения такого электролита в промышленных масштабах связана с высокой летучестью изопропилового спирта. Поэтому в перспективе необходимо разработать методику и технологическую схему электроосаждения магнийсодержащих покрытий и фольг из предлагаемых электролитов.

Таблица 2. Элементный состав образцов
Table 2. Elemental compositions of specimens

Количественный результат элементного состава			
Элементы	Содержание в образце М1, %	Содержание в образце М2, %	Содержание в образце М3, %
Cu	54,0	53,9	54,2
Mg	20,9	27,3	22,2
S	17,5	14,1	16,4
Cl	3,8	2,2	3,6
Na	1,6	1,1	1,6
K	1,3	1,0	1,3
Ca	0,9	0,4	0,7

ВЫВОДЫ

1. Для получения покрытия с более высоким содержанием магния, увеличения чистоты покрытия и уменьшения его пористости целесообразно использовать двухступенчатый режим электроосаждения (образец М2).

2. Для увеличения электропроводности и увеличения выхода по току необходимо внести корректировку по процентному содержанию солей в электролите.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А. О современных тенденциях развития магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 94–105.
2. Yang W., Tekumalla S., Gupta M. Cumulative Effect of Strength Enhancer-Lanthanum and Ductility Enhancer-Cerium on Mechanical Response of Magnesium // Metals. 2017. Vol. 7. № 7. Article number 241. DOI: [10.3390/met7070241](https://doi.org/10.3390/met7070241).
3. Filatov Y.A., Yelagin V.I., Zacharov V.V. New Al-Mg-Sc alloys // Materials Science and Engineering A-Structural materials properties microstructure and processing. 2000. Vol. 280. № 1. P. 97–101. DOI: [10.1016/S0921-5093\(99\)00673-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00673-5).
4. Комкова Д.А., Волков А.Ю. Структура и текстура магния после низкотемпературной мегапластической деформации // Вектор науки Тольяттинского государственного университета. 2017. № 3. С. 70–75. DOI: [10.18323/2073-5073-2017-3-70-75](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2017-3-70-75).
5. Nugmanov D.R., Islamgaliev R.K. Structure and mechanical properties of magnesium alloy AM60V after equal channel angular pressing and rolling // Metal Science and Heat Treatment. 2011. Vol. 53. № 1-2. P. 8–13. DOI: [10.1007/s11041-011-9333-y](https://doi.org/10.1007/s11041-011-9333-y).
6. Wang P., Buchmeiser M.R. Rechargeable magnesium-sulfur battery technology: state of the art and key challenges // Advanced Functional Materials. 2019. Vol. 29. № 49. Article number 1905248. DOI: [10.1002/adfm.201905248](https://doi.org/10.1002/adfm.201905248).
7. Волкова Е.Ф., Дуюнова В.А. О современных тенденциях развития магниевых сплавов // Технология легких сплавов. 2016. № 3. С. 94–105.
8. Тихоновский М.А., Шепелев А.Г., Кутний К.В., Немашкало О.В. Биоматериалы: анализ современных тенденций развития на основе данных об информационных потоках // Вопросы атомной науки и техники. 2008. № 1. С. 166–172.
9. Волков Д.А., Леонов А.А., Мухина И.Ю., Уридия З.П. Потенциал применения биоразлагаемых магниевых сплавов (обзор) // Труды ВИАМ. 2019. № 3. С. 35–43. DOI: [10.18577/2307-6046-2019-0-3-35-43](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-3-35-43).
10. Киселевский М.В., Анисимова Н.Ю., Полоцкий Б.Е., Мартыненко Н.С., Лукьянова Е.А., Ситдикова С.М., Добаткин С.В., Estrin Yu.Z. Биоразлагаемые магниевые сплавы – перспективные материалы медицинского назначения (Обзор) // Современные технологии в медицине. 2019. Т. 11. № 3. С. 146–157. DOI: [10.17691/stm2019.11.3.18](https://doi.org/10.17691/stm2019.11.3.18).
11. Хлусов И.А., Митриченко Д.В., Просолов А.Б., Николаева О.О., Слепченко Г.Б., Шаркеев Ю.П. Краткий обзор биомедицинских свойств и применения магниевых сплавов для биоинженерии костной // Бюллетень Сибирской медицины. 2019. Т. 18. № 2. С. 274–286. DOI: [10.20538/1682-0363-2019-2-274-286](https://doi.org/10.20538/1682-0363-2019-2-274-286).
12. Катышев С.Ф., Молодых А.С., Никоненко Е.А., Байкова Л.А. Интеграция научной и образовательной деятельности вуза: на материале опыта сравнительного анализа термического разложения Mg(NO₃)₂ • 6H₂O в атмосфере воздуха и перегретых водяных парах // Образование и наука. 2016. № 3. P. 57–69. DOI: [10.17853/1994-5639-2016-3-56-69](https://doi.org/10.17853/1994-5639-2016-3-56-69).
13. Haas I., Gedanken A. Synthesis of metallic magnesium nanoparticles by sonoelectrochemistry // Chemical Communications. 2008. Vol. 15. P. 1795–1797. DOI: [10.1039/b717670h](https://doi.org/10.1039/b717670h).
14. Першина Е.Д., Коханенко В.В., Маслюк Л.Н., Каздобин К.А. Трансформация энергии в воде и электроне

- тролитах, содержащих кислород // Электронная обработка материалов. 2012. Т. 48. № 1. С. 106–113.
- Мелер К.-Д., Лисовски Р. Электролит для гальванического осаждения алюминий-магниевых сплавов: патент РФ № RU 2347857, 2009. 2 с.
 - Saez V., Mason T.J. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles // *Molecules*. 2009. Vol. 14. № 10. P. 4284–4299. DOI: [10.3390/molecules14104284](https://doi.org/10.3390/molecules14104284).
 - Viestfrid Yu., Levi M.D., Gofer Y., Aurbach D. Microelectrode studies of reversible Mg deposition in THF solutions containing complexes of alkylaluminum chlorides and dialkylmagnesium // *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 2005. Vol. 576. № 2. P. 183–195. DOI: [10.1016/j.jelechem.2004.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.034).
 - Park B., Ford H.O., Merrill L.C., Liu J., Murphy L.P., Schaefer J.L. Dual cation exchanged poly(ionic liquid)s as magnesium conducting electrolytes // *ACS Applied Polymer Materials*. 2019. Vol. 1. № 11. P. 2907–2913. DOI: [10.1021/acsapm.9b00614](https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00614).
 - Qu X.H., Zhang Y., Rajput N.N., Jain A., Maginn E., Persson K.A. Computational Design of New Magnesium Electrolytes with Improved Properties // *Journal of Physical Chemistry*. 2017. Vol. 121. № 30. P. 16126–16136. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b04516](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04516).
 - Doe R.E., Han R., Hwang J., Gmitter A.J., Shterenberg I., Yoo H.D., Pour N., Aurbach D. Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries // *Chemical Communications*. 2014. Vol. 50. № 2. P. 243–245. DOI: [10.1039/C3CC47896C](https://doi.org/10.1039/C3CC47896C).
 - Haas I., Gedanken A. Synthesis of metallic magnesium nanoparticles by sonoelectrochemistry // *Chemical Communications*. 2008. № 15. P. 1795–1797. DOI: [10.1039/b717670h](https://doi.org/10.1039/b717670h).
- ## REFERENCES
- Volkova E.F., Duyunova V.A. On current tendencies in magnesium alloy development. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2016, no. 3, pp. 94–105.
 - Yang W., Tekumalla S., Gupta M. Cumulative Effect of Strength Enhancer-Lanthanum and Ductility Enhancer-Cerium on Mechanical Response of Magnesium. *Metals*, 2017, vol. 7, no. 7, article number 241. DOI: [10.3390/met7070241](https://doi.org/10.3390/met7070241).
 - Filatov Y.A., Yelagin V.I., Zacharov V.V. New Al-Mg-Sc alloys. *Materials Science and Engineering A-Structural materials properties microstructure and processing*, 2000, vol. 280, no. 1, pp. 97–101. DOI: [10.1016/S0921-5093\(99\)00673-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00673-5).
 - Komkova D.A., Volkov A.Yu. Magnesium structure and texture after the low-temperature megaplastic deformation. *Vektor nauki Tolyattinskogo gosudarstvennogo universiteta*, 2017, no. 3, pp. 70–75. DOI: [10.18323/2073-5073-2017-3-70-75](https://doi.org/10.18323/2073-5073-2017-3-70-75).
 - Nugmanov D.R., Islamgaliev R.K. Structure and mechanical properties of magnesium alloy AM60V after equal channel angular pressing and rolling. *Metal Science and Heat Treatment*, 2011, vol. 53, no. 1-2, pp. 8–13. DOI: [10.1007/s11041-011-9333-y](https://doi.org/10.1007/s11041-011-9333-y).
 - Wang P., Buchmeiser M.R. Rechargeable magnesium-sulfur battery technology: state of the art and key challenges. *Advanced Functional Materials*, 2019, vol. 29, no. 49, article number 1905248. DOI: [10.1002/adfm.201905248](https://doi.org/10.1002/adfm.201905248).
 - Volkova E.F., Duyunova V.A. On current tendencies in magnesium alloy development. *Tekhnologiya legkikh splavov*, 2016, no. 3, pp. 94–105.
 - Tikhonovskiy M.A., Shepelev A.G., Kutniy K.V., Nemashkalo O.V. Biomaterials: analysis of current trends of development on the basis of information flow data. *Voprosy atomnoy nauki i tekhniki*, 2008, no. 1, pp. 166–172.
 - Volkov D.A., Leonov A.A., Mukhina I.Yu., Uridiya Z.P. Potential applications of biodegradable magnesium alloys (review). *Trudy VIAM*, 2019, no. 3, pp. 35–43. DOI: [10.18577/2307-6046-2019-0-3-35-43](https://doi.org/10.18577/2307-6046-2019-0-3-35-43).
 - Kiselevskiy M.V., Anisimova N.Yu., Polotskiy B.E., Martynenko N.S., Lukyanova E.A., Sitdikova S.M., Dobatkin S.V., Estrin Yu.Z. Biodegradable Magnesium Alloys as Promising Materials for Medical Applications (Review). *Sovremennye tekhnologii v meditsine*, 2019, vol. 11, no. 3, pp. 146–157. DOI: [10.17691/stm2019.11.3.18](https://doi.org/10.17691/stm2019.11.3.18).
 - Khlusov I.A., Mitrichenko D.V., Prosolov A.B., Nikolaeva O.O., Slepchenko G.B., Sharkeev Yu.P. Short review of the biomedical properties and application of magnesium alloys for bone tissue bioengineering. *Byulleten Sibirskoy meditsiny*, 2019, vol. 18, no. 2, pp. 274–286. DOI: [10.20538/1682-0363-2019-2-274-286](https://doi.org/10.20538/1682-0363-2019-2-274-286).
 - Katyshev S.F., Molodykh A.S., Nikonenko E.A., Baykova L.A. Integration of Scientific and Educational University Work: Experience Of Comparative Analysis of the Thermal Decomposition of Mg(NO₃)₂ • 6H₂O in Air and Superheated Water Vapor. *Obrazovanie i nauka*, 2016, no. 3, pp. 57–69. DOI: [10.17853/1994-5639-2016-3-56-69](https://doi.org/10.17853/1994-5639-2016-3-56-69).
 - Haas I., Gedanken A. Synthesis of metallic magnesium nanoparticles by sonoelectrochemistry. *Chemical Communications*, 2008, vol. 15, pp. 1795–1797. DOI: [10.1039/b717670h](https://doi.org/10.1039/b717670h).
 - Pershina E.D., Kokhanenko V.V., Masliuk L.N., Kazdobin K.A. Energy transformation in water and oxygen-containing electrolytes. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2012, vol. 48, no. 1, pp. 90–96.
 - Meler K.-D., Lisovski R. *Elektrolit dlya galvanicheskogo osazhdeniya alyuminiy-magnievyykh splavov* [The electrolyte for electroplating of aluminum-magnesium alloys], patent RF no. RU 2347857, 2009. 2 p.
 - Saez V., Mason T.J. Sonoelectrochemical Synthesis of Nanoparticles. *Molecules*, 2009, vol. 14, no. 10, pp. 4284–4299. DOI: [10.3390/molecules14104284](https://doi.org/10.3390/molecules14104284).
 - Viestfrid Yu., Levi M.D., Gofer Y., Aurbach D. Microelectrode studies of reversible Mg deposition in THF solutions containing complexes of alkylaluminum chlorides and dialkylmagnesium. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2005, vol. 576, no. 2, pp. 183–195. DOI: [10.1016/j.jelechem.2004.09.034](https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2004.09.034).
 - Park B., Ford H.O., Merrill L.C., Liu J., Murphy L.P., Schaefer J.L. Dual cation exchanged poly(ionic liquid)s as magnesium conducting electrolytes. *ACS Applied Polymer Materials*, 2019, vol. 1, no. 11, pp. 2907–2913. DOI: [10.1021/acsapm.9b00614](https://doi.org/10.1021/acsapm.9b00614).

19. Qu X.H., Zhang Y., Rajput N.N., Jain A., Maginn E., Persson K.A. Computational Design of New Magnesium Electrolytes with Improved Properties. *Journal of Physical Chemistry*, 2017, vol. 121, no. 30, pp. 16126–16136. DOI: [10.1021/acs.jpcc.7b04516](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b04516).
20. Doe R.E., Han R., Hwang J., Gmitter A.J., Shterenberg I., Yoo H.D., Pour N., Aurbach D. Novel, electrolyte solutions comprising fully inorganic salts with high anodic stability for rechargeable magnesium batteries. *Chemical Communications*, 2014, vol. 50, no. 2, pp. 243–245. DOI: [10.1039/C3CC47896C](https://doi.org/10.1039/C3CC47896C).
21. Haas I., Gedanken A. Synthesis of metallic magnesium nanoparticles by sonoelectrochemistry. *Chemical Communications*, 2008, no. 15, pp. 1795–1797. DOI: [10.1039/b717670h](https://doi.org/10.1039/b717670h).

Electrolytic production of magnesium coatings

© 2022

*Anastasiya M. Gnusina**¹, master of Chair “Nanotechnologies, Materials Science, and Mechanics”
*Natalya N. Gryzunova*², Doctor of Sciences (Physics and Mathematics), Associate Professor,
 Professor of Chair “Nanotechnologies, Materials Science, and Mechanics”

Togliatti State University, Togliatti (Russia)

*E-mail: myripru@gmail.com

¹ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-8600-7566>

²ORCID: <https://orcid.org/0000-0003-2802-9537>

Received 08.07.2021

Accepted 25.02.2022

Abstract: Magnesium, its compounds, and alloys arise recently the heightened interest among scientists all over the world. The interest in magnesium research is caused by its combination of many promising properties that find practical application in various sectors of the national economy. On an industrial scale, the bulk of magnesium is produced by the electrolysis from the melt. However, there is a problem with the environmental security of this process. This method is environmentally unfriendly since it is accompanied by the release of hazardous chlorine and organochlorine compounds into the environment. In some cases, the electrodeposition from solutions may serve as an alternative. The task to produce magnesium and magnesium-containing coatings using electrodeposition from solutions was already raised, but it is not yet possible to obtain a stable electrolyte that allows obtaining high-quality coatings. The authors propose an electrolyte in which isopropyl alcohol is used as a solvent. Magnesium-containing coatings were produced by electrodeposition on a conductive base. The authors prepared an electrolyte based on anhydrous magnesium sulfate. To increase the conductivity of the electrolyte, sodium, potassium, and calcium chlorides in different concentrations were added to the solution. The authors carried out the experimental studies of the effect of the electrolyte composition and electrodeposition modes on the morphology and elemental composition of magnesium-containing coatings. Electron microscopic studies and the studies of the elemental composition of samples by the energy-dispersive X-ray fluorescence spectrometer show that the non-stationary (two-step) electrodeposition mode is the optimal one for producing magnesium coatings with a fine crystalline structure, low porosity, and high magnesium content.

Keywords: electrodeposition; magnesium; surface morphology; electrolyte composition.

Acknowledgments: The paper was written on the reports of the participants of the X International School of Physical Materials Science (SPM-2021), Togliatti, September 13–17, 2021.

For citation: Gnusina A.M., Gryzunova N.N. Electrolytic production of magnesium coatings. *Frontier Materials and Technologies*, 2022, no. 1, pp. 24–30. DOI: [10.18323/2782-4039-2022-1-24-30](https://doi.org/10.18323/2782-4039-2022-1-24-30).