

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ЭЛЕКТРОКРИСТАЛЛИЗАЦИИ ТВЕРДЫХ СПЛАВОВ Ni-Co И Ni-Co-P ДЛЯ УПРОЧНЕНИЯ ДЕТАЛЕЙ АВАРИЙНО-СПАСАТЕЛЬНОГО ОБОРУДОВАНИЯ

Рева О.В., Врублевский А.В.

Цель. Изучить закономерности и определить оптимальные условия гидromеталлургического синтеза защитных и упрочняющих покрытий из сплавов Ni-Co и Ni-Co-P для модификации поверхности деталей аварийно-спасательного оборудования.

Методы. Гравиметрия, вольтамперометрия, рентгеноспектральный анализ.

Результаты. Определено, что в диапазоне плотностей тока (1–6 А/дм²) и интервале температур (20–40 °С) осаждение сплавов Ni-Co протекает без ограничений по толщине, что свидетельствует об отсутствии катодной пассивации. Для Ni-Co-P оптимальным для получения плотных бездефектных защитных пленок является осаждение сплава при комнатной температуре в диапазоне плотности тока 3–7 А/дм² со скоростью 30–60 мкм/ч. Содержание никеля в покрытиях можно варьировать в пределах ~35–75 ат. %; преобладающее влияние на содержание никеля в сплаве оказывает плотность катодного тока. Формирование сплава Ni-Co происходит с некоторой деполяризацией кобальта, в отсутствие предельных токов диффузии и пассивации катода. Для сплава Ni-Co-P наблюдается существенная деполяризация как кобальта, так и никеля, за счет дополнительного восстановления их гипофосфитом, что существенно увеличивает скорость формирования покрытия по сравнению с Ni-Co.

Область применения исследований. Защита от износа и коррозии, повышение устойчивости к ударным и термическим нагрузкам, трению, деформации деталей из низкоуглеродистых сталей.

Ключевые слова: композиционные упрочняющие покрытия, электрохимическое осаждение защитных пленок, преодоление катодной пассивации, условия сплавообразования, управляемое регулирование содержания компонентов.

(Поступила в редакцию 29 января 2026 г.)

Введение

Аварийно-спасательное оборудование эксплуатируется в достаточно жестких условиях (высокие температуры и резкие их перепады, удары, вибрация, воздействие агрессивных жидкостей и газов), вследствие чего подвержено активному механическому износу и коррозии. Наиболее уязвимы лопатки, рабочие колеса, подшипники, валы и кулачковые передачи вакуумных затворов пожарных насосов; резьбовые соединения водопенных коммуникаций и стволов; механизм спускового крючка, редуцирующие клапаны и пневмораспределитель выстрела ствола в ранцевых установках пожаротушения; зубчатые передачи барабанов лебедок и др. Изготовление большого количества деталей из химически стойких твердых материалов (высоколегированных нержавеющей сталей, бериллиевой бронзы, никеля, хрома, титана, их сплавов) экономически нецелесообразно, поэтому проблема повышения устойчивости к ударным и термическим нагрузкам, трению, деформации деталей лебедок, подъемников, насосов, распылителей, узлов трения может быть решена нанесением защитных покрытий из жаропрочных твердых сплавов, которые при относительно небольших толщинах (30–70 мкм) в несколько раз увеличивают срок службы ответственных механизмов.

В настоящий момент известно много способов нанесения защитных металлических покрытий: погружение в расплав олова, алюминия, свинца, цинка; вакуумное, газофазное и электродуговое напыление или наплавка; горячее прессование фольги и металлических порошков; химическое или гальваническое осаждение из водных растворов [1–3]. Каждый из этих методов имеет свои ограничения (например, по толщине покрытий или форме обрабатываемых деталей), достоинства и недостатки.

Так, высокотемпературные методы ограничены по химическому и фазовому составу получаемых материалов; при вакуумном напылении металлов не обеспечивается изотропия физико-механических свойств и стойкость покрытий к ударным нагрузкам. Методы порошковой металлургии характеризуются возможностью создания уникальных композиций

(псевдосплавов), тугоплавких и высокотвердых, отличаются высокой точностью размеров деталей, которые не требуют механической доводки. Главные недостатки этого метода: высокая стоимость порошков и оборудования, необходимость использования инертной атмосферы при спекании, ограничения по размеру деталей и возможность остаточной пористости, снижающей надежность ответственных деталей.

Недостатки гидрометаллургических (химического и электрохимического) способов нанесения покрытий заключаются в возможности водородного охрупчивания за счет параллельного восстановления водорода и включения его в покрытие, зависимости качества получаемого слоя от условий подготовки поверхности и постепенного подкисления или подщелачивания электролита в процессе работы, отслоении или растрескивании покрытия из-за накопления внутренних напряжений, возможности включения в покрытие неметаллических компонентов (в основном продуктов неполного восстановления металлов) [3–12]. Однако данные недостатки путем целенаправленного регулирования скорости и полноты процессов, протекающих на поверхности кристаллизующегося из раствора металла (адсорбции, разрушения сольватной оболочки, восстановления различных комплексных форм, гидролиза, ступенчатого восстановления многозарядных ионов и др.), превращаются в возможность варьирования в широких пределах химического и фазового состава осаждаемых покрытий и дозированного включения в них упрочняющих наночастиц неметаллической природы, что обеспечивает возможность сочетания обычно плохо совместимых физико-механических свойств металлических материалов (твердости с ударопрочностью и способностью к пайке и сварке) и обеспечения высоких физико-механических характеристик [3–12].

Гидрометаллургический синтез металлов и сплавов не требует применения сложного оборудования, вакуумирования, высоких температур; обеспечивает равномерность толщины покрытий на деталях сложной формы; а также предоставляет возможность низкоэнергетического синтеза композиционных материалов необычного фазового состава, не совпадающего с металлургическими аналогами, с изотропными свойствами, и включением нано- или микро-размерной неметаллической составляющей [7–12].

Однако в области совместного осаждения металлов из растворов с формированием двойных и тройных сплавов с регулируемым химическим и фазовым составом все еще имеется много нерешенных проблем. К наиболее трудным и актуальным из них относится воспроизводимость синтеза покрытий с регулируемыми характеристиками, для чего необходимо обеспечить не только совместное восстановление на катоде нескольких катионов, но и упорядоченное формирование кристаллической решетки, где скорости зародышеобразования и роста зародышей примерно равны. Это может быть достигнуто регулированием концентрации комплексных катионов в электролите и величин перенапряжения их разряда на катоде [3–17]. В тех случаях, когда соосаждающиеся металлы способны образовывать твердый раствор или химическое соединение в результате сплавообразования, может происходить самопроизвольное сближение потенциалов их восстановления [4; 6; 12; 16].

Электродные потенциалы кобальта и никеля достаточно близки:

$$E(\text{Co}/\text{Co}^{2+}) = -0,28 \text{ В}; \quad E(\text{Ni}/\text{Ni}^{2+}) = -0,23 \text{ В},$$

что обеспечивает их эффективное соосаждение в сплав и не требует создания электролитов сложного комплексного состава. Так как эти металлы имеют близкую кристаллическую структуру (гранцентрированную кубическую решетку) и взаимно растворяются друг в друге, фазовый состав сплавов никель-кобальт (Ni-Co) в основном включает твердые растворы никеля и кобальта или эвтектические смеси, где оболочкой бикристаллитов выступает никель; но в присутствии легирующих добавок совместно с металлами могут кристаллизоваться и другие фазы, такие как карбиды, фосфиды или интерметаллиды, что существенно повышает твердость и износостойкость покрытий [4; 8; 11; 12; 18].

Наиболее часто в литературных источниках для электрохимического осаждения сплавов никеля и кобальта встречаются сульфатные электролиты, хотя предлагаются также хлоридные, сульфаматные, фторборатные, цитратные, тартратные, малонатные и другие [3; 6; 8; 12; 13; 19; 20]. Многие из них содержат выравнивающие органические добавки (тиомочевина и ее производные, сероуглерод, тиосемикарбазид, роданиды и др.) для получения зеркальных и полублестящих покрытий. В основном авторами уделяется внимание влиянию состава электролита и условий электролиза на магнитные свойства сплава, определяемые соотношением никеля и кобальта; и только в незначительном количестве работ изучены химическая стойкость, твердость и жаропрочность получаемых материалов, которые имеют приоритетное значение для деталей пожарного аварийно-спасательного оборудования.

Формирование тройного гальваносплава Ni-Co-P (в присутствии гипофосфитов натрия или калия) изучено в значительно меньшей степени [21–24], несмотря на то что включение соединений фосфора обычно заметно увеличивает твердость и жаропрочность металлов [18]. В ряде работ для систем Ni-Co и Ni-Co-P отмечается аномальное увеличение скорости восстановления более электроотрицательного кобальта и одновременное уменьшение скорости восстановления более электроположительного никеля [24], а также повышенный выход по току, снижение наводороживания покрытия сверх ожидаемого и уменьшение внутренних напряжений, что пока не находит четких объяснений и нуждается в проведении дополнительных исследований.

С учетом вышеизложенного цель работы состояла в изучении закономерностей и определении оптимальных условий гидрометаллургического синтеза защитных и упрочняющих покрытий из сплавов Ni-Co и Ni-Co-P для модификации поверхности деталей аварийно-спасательного оборудования. Для чего требовалось выявить граничные условия кристаллизации данных сплавов без ограничений по толщине с минимизацией побочных процессов и в отсутствие катодной пассивации из наиболее простого по комплексному составу электролита с высокой буферной емкостью.

Основная часть

Методы исследования. В качестве подложки использовали пластины из низкоуглеродистой стали Ст 3, широко применяющейся в машиностроении. Перед нанесением покрытия пластины обезжиривали в растворе состава: Na_3PO_4 – 0,18 моль/дм³, Na_2CO_3 – 0,28 моль/дм³, синтанол – 2 г/дм³ при 40–50 °С в течение 3–5 мин при температуре 30 °С последующей промывкой теплой проточной водой; после чего подложки протравливали при комнатной температуре в смеси $\text{H}_2\text{SO}_4:\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$ 1:1:3 по объему; в течение 2–5 мин с последующей проточной промывкой.

Электрохимическое осаждение сплавов проводили из сульфатного электролита следующего состава: $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,7 моль/дм³, $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 0,1 моль/дм³, NaCl – 0,25 моль/дм³, H_3BO_3 – 0,4 моль/дм³ при температурах 20–40 °С. Электролит готовили растворением солей никеля и кобальта отдельно в буферном растворе комплексообразователей с последующим осторожным сливанием. Гипофосфит натрия $\text{NaH}_2\text{PO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ в количествах 0,095–0,28 моль/дм³ добавляли последним в виде раствора. По мере работы электролиты корректировали по кобальту и гипофосфиту. Уровень pH электролита составлял ~3,5–4,5. В процессе нанесения покрытия электролит в гальванованне перемешивался с помощью магнитной мешалки с частотой 4–5 Гц.

Толщину покрытий оценивали весовым методом по приросту массы после окончания осаждения покрытий, принимая плотность покрытий равной 8,9 г/см³ (Co, Ni), поскольку включения неметаллической фазы весьма незначительны. Взвешивание производили на аналитических весах СЕ224-С с погрешностью ±0,02 мг. Толщину осажденных покрытий $l_{\text{п}}$ (мкм) рассчитывали по формуле:

$$l_{\text{п}} = \frac{\Delta m \cdot 10^4}{\rho \cdot S}, \quad (1)$$

где Δm – масса осажденного металла, г;
 ρ – плотность сплава Ni-Co, г/см³;
 S – площадь поверхности образца, см²;
 10^4 – коэффициент перевода см в мкм.

Скорость осаждения покрытий V (мкм/ч) определяли по формуле:

$$V = l_{\text{п}} / t, \quad (2)$$

где t – время осаждения металла, ч.

Электрохимические измерения проводили в трехэлектродной ячейке, включающей платиновый вспомогательный электрод и хлорсеребряный электрод сравнения (ХСЭ): $E^0 = +0,202$ В относительно стандартного водородного электрода. Циклические поляризационные кривые записывали в потенциодинамическом режиме с использованием потенциостата ПИ 50-1 с программатором ПР-8. Скорость развертки составляла 20 мВ/с, что обычно рекомендуется в литературе для подобных исследований. Регистрацию потенциодинамических кривых осуществляли с помощью лабораторного двухкоординатного самописца ЛКД 4-003.

При записи циклических поляризационных кривых в электролитах (индивидуального осаждения компонентов и совместного осаждения сплавов Ni-Co и Ni-Co-P) рабочая поверхность всех электродов составляла $0,5 \text{ см}^2$; нерабочие участки изолировали химически стойким лаком. Все измерения проводили при температуре $19 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ при перемешивании раствора магнитной мешалкой. Для каждого опыта брали новую порцию раствора в количестве 50 мл. Опыты повторяли по 3–5 раз, каждый раз используя новый электрод. Все потенциалы приведены относительно стандартного хлорсеребряного электрода.

Элементный состав покрытий определяли методом электронно-зондового рентгено-спектрального анализа на рентгеновском микроанализаторе (EDX) типа RONTEC, являющемся приставкой к электронному микроскопу LEO-1420, глубина индентирования – 3 мкм.

Результаты и обсуждение. При изучении зависимости скорости осаждения покрытий Ni-Co от различных факторов было установлено, что с ростом плотности тока происходит устойчивое увеличение скорости осаждения и толщины покрытий во всем изученном диапазоне температур ($T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_3 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$). Замедление осаждения пленок сплава начинается при $3\text{--}6 \text{ А/дм}^2$ – точки перегиба на кривых (рис. 1), что соответствует классическим закономерностям синтеза гальванопокрытий и связано с интенсификацией выделения водорода и продуктов неполного восстановления никеля и кобальта. Экспериментально были определены оптимальные диапазоны плотностей тока при различных температурах электролита: при $T_1 = 20 \text{ }^\circ\text{C}$ допустимая плотность катодного тока составила $j_1 = 0,5\text{--}2,5 \text{ А/дм}^2$, при $T_2 = 30 \text{ }^\circ\text{C}$ допустимый диапазон расширяется $j_2 = 1\text{--}4,5 \text{ А/дм}^2$, соответственно, при $T_3 = 40 \text{ }^\circ\text{C}$ оптимальный диапазон смещается в сторону больших плотностей тока $j_2 = 2,0\text{--}6,0 \text{ А/дм}^2$.

Скорость роста покрытий достигает $30\text{--}60 \text{ мкм/ч}$ в зависимости от температуры электролита, но при достижении порогового значения плотностей тока покрытие не только осаждается существенно медленнее, но и становится визуально более рыхлым, включает темные вкрапления оксо- и гидроксосоединений кобальта или никеля, наблюдается питтинг и охрупчивание покрытия. По всей вероятности, это вызвано тем, что при плотности тока выше оптимальной скорость диффузии гидратированных ионов металлов преобладает над скоростью их десольватации и восстановления, и соответственно, происходит рост количества продуктов неполного восстановления металлов на поверхности катода, формирование которых тормозит осаждение сплава (рис. 1).

Таким образом, для исследованного сульфатного электролита осаждения сплава Ni-Co оптимальным представляется диапазон плотностей тока $1\text{--}6 \text{ А/дм}^2$.

Исследование зависимости скорости осаждения покрытий от времени синтеза при фиксированной плотности тока показало, что по мере утолщения покрытия не наблюдается замедления его осаждения, что часто характерно для гальваносплавов. В оптимальных областях плотностей тока при каждой температуре по мере роста покрытия толщина его увеличивается линейно при практически неизменной скорости (рис. 2). Таким образом, толщина защитных покрытий не лимитирована и может достигать 100 мкм и более, в зависимости только от длительности синтеза.

Скорость осаждения покрытий Ni-Co из сульфатного электролита достаточно высока и при температуре $20 \text{ }^\circ\text{C}$ достигает 30 мкм/ч при плотности тока 3 А/дм^2 ; при $40 \text{ }^\circ\text{C}$ – 60 мкм/ч при плотности тока $6\text{--}7 \text{ А/дм}^2$. Также из кривых, представленных на рисунке 2, следует, что для простого сульфатного электролита в изученном диапазоне температур при фиксированной плотности тока различия в скорости осаждения и толщине осаждаемых покрытий достаточно незначительные. Таким образом, состав, и как следствие – микроструктура

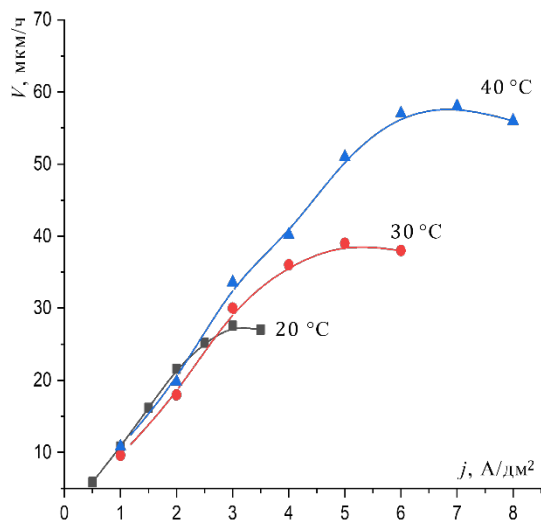


Рисунок 1. – Зависимость скорости осаждения Ni-Co покрытий от плотности катодного тока при разных температурах электролита

и физико-механические свойства полученного защитного покрытия Ni-Co в большей степени должны определяться плотностью катодного тока, что отмечается во множестве работ по электрохимическому синтезу сплавов [3; 4; 6–12].

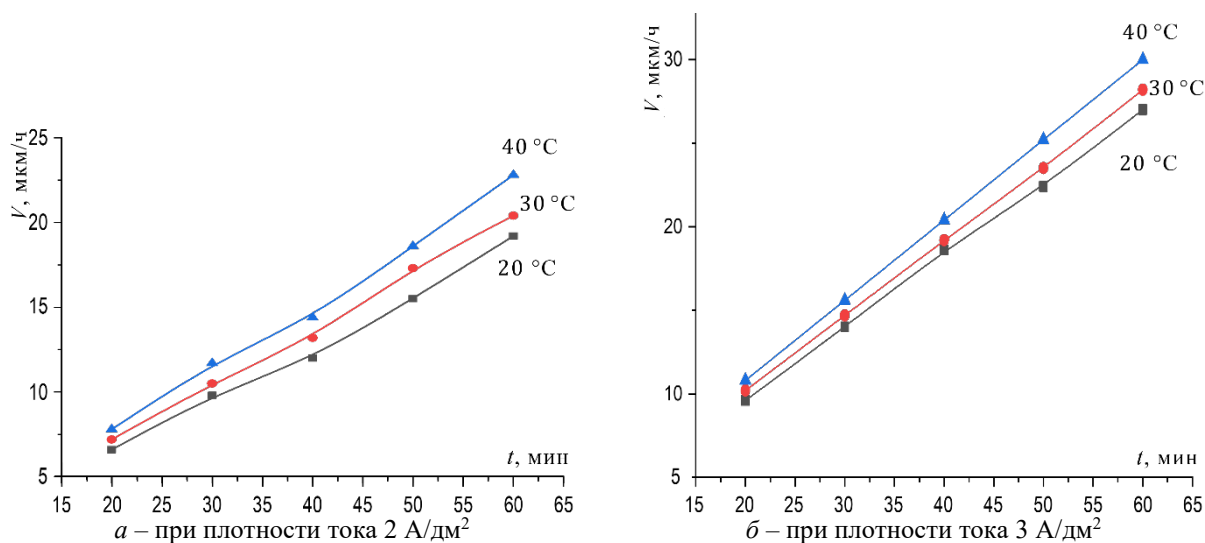


Рисунок 2. – Зависимость скорости осаждения покрытий Ni-Co от времени осаждения

В результате исследования количественного соотношения кобальта и никеля в покрытиях, синтезированных из сульфатного электролита, было установлено следующее. Вне зависимости от температуры электролита, во всех изученных случаях содержание в сплаве менее электроотрицательного компонента (никеля) растет с увеличением плотности катодного тока (табл. 1); в бездефектных плотных покрытиях Ni-Co содержание никеля можно варьировать в пределах 35–75 ат. %.

Таблица 1. Содержание никеля в покрытиях Ni-Co, полученных из сульфатного электролита, ат. %

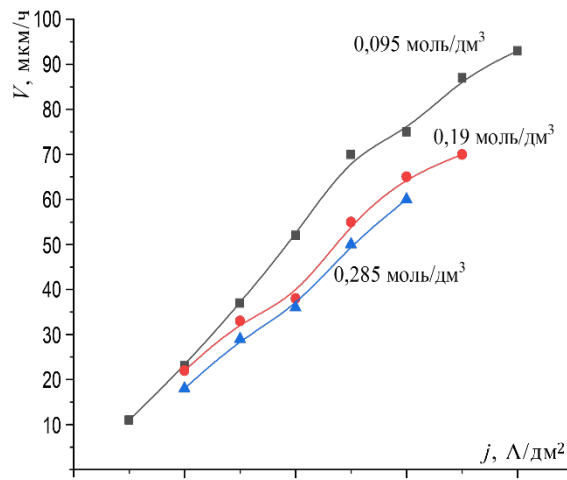
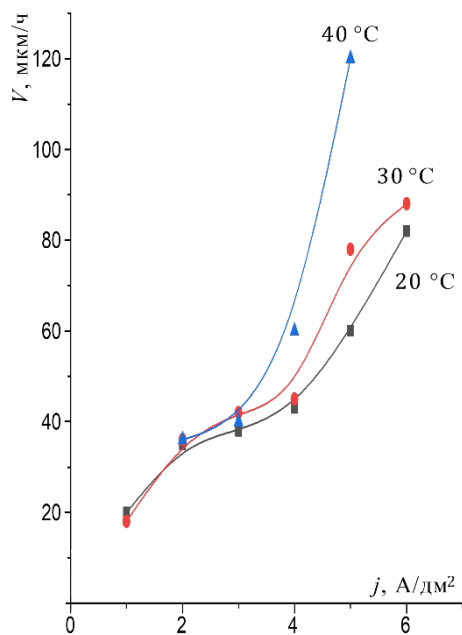
$j, \text{A/дм}^2$	20 °C	30 °C	40 °C
1	35,45	55,01	36,88
2	54,88	62,15	36,85
3	65,56	63,13	54,29
4		64,31	61,83
5		67,67	73,94
7			74,35

С ростом температуры электролита при фиксированной плотности тока концентрация никеля в покрытии сперва возрастает, но по достижении 40 °C несколько снижается, что коррелирует с результатами гравиметрических исследований. По всей вероятности, лимитирующей стадией кристаллизации является скорость роста определенных граней кристаллической решетки, а не скорость диффузии ионов никеля и кобальта, которые очень близки по размерам и массе.

Таким образом, регулируя температуру электролита и в особенности плотность тока, из сульфатного раствора можно получать сплавы с заданным количеством легирующего компонента (никеля) в достаточно широком диапазоне: от 35 до 75 ат. %. Выход сплава по току составляет в среднем $\sim 92 \pm 2$ %, что с учетом процесса восстановления водорода для сплавов металлов подгруппы железа является достаточно высоким показателем.

При изучении зависимости скорости осаждения покрытий Ni-Co-P от различных факторов (плотность тока, температура электролита, концентрация гипофосфита натрия) было установлено, что так же как и для системы Ni-Co, с ростом плотности тока происходит устойчивое увеличение скорости осаждения и толщины покрытий в изученном диапазоне температур. Скорость осаждения защитных покрытий Ni-Co-P достаточно высока и достигает 110–120 мкм/ч при 40 °C и плотности катодного тока 4–5 А/дм² (рис. 3а). При варьировании концентрации гипофосфита натрия в электролите (источника фосфора в покрытиях) установлено, что повышение его концентрации в электролите в 2 раза при фиксированной

температуре приводит практически к такому же снижению скорости осаждения, как и понижение температуры электролита на 10 °С (рис. 3б), что явно связано с интенсификацией выделения водорода при разложении NaH_2PO_2 .



а – при различных температурах с концентрацией NaH_2PO_2 0,19 моль/дм³

б – при комнатной температуре и различных концентрациях гипофосфита натрия

Рисунок 3. – Зависимость скорости осаждения покрытий Ni-Co-P от плотности тока

Следует отметить, что достижение точек перегиба на кривых $V(j)$, соответствующих замедлению электрокристаллизации металлов вследствие преимущественного формирования оксо-гидроксосоединений никеля и кобальта, не произошло ни при одной из изученных концентраций гипофосфита натрия: $C_1 = 0,095$ моль/дм³, $C_2 = 0,19$ моль/дм³, $C_3 = 0,28$ моль/дм³ во всем исследованном диапазоне температур (рис. 3) и плотностей катодного тока $j_0 = 0,5-8$ А/дм². Однако это не означает возможности высокоскоростного синтеза защитных покрытий: в определенный момент плотные полублестящие пленки резко охрупчиваются и осыпаются с поверхности катода в виде мелких чешуек вследствие активного наводороживания и роста внутренних напряжений.

Таким образом, для системы Ni-Co-P повышение как температуры электролита, так и концентрации в нем гипофосфита натрия приводит к снижению допустимой плотности тока. С учетом необходимости получения плотных бездефектных покрытий с незначительными внутренними напряжениями при $T_1 = 20$ °С допустимая плотность катодного тока находится в диапазоне $j_1 = 0,5-6$ А/дм², при $T_2 = 30$ °С – $j_2 = 1-6$ А/дм², соответственно, при $T_3 = 40$ °С допустимый диапазон еще меньше $j_3 = 1-5$ А/дм². Оптимальным для получения плотных бездефектных защитных пленок является осаждение сплава при комнатной температуре в диапазоне плотности тока 3–7 А/дм².

В диапазоне оптимальных плотностей тока повышение концентрации NaH_2PO_2 в растворе приводит к увеличению скорости кристаллизации сплава Ni-Co-P (рис. 4), что, очевидно, вызвано дополнительным восстановлением ионов металлов гипофосфитом натрия.

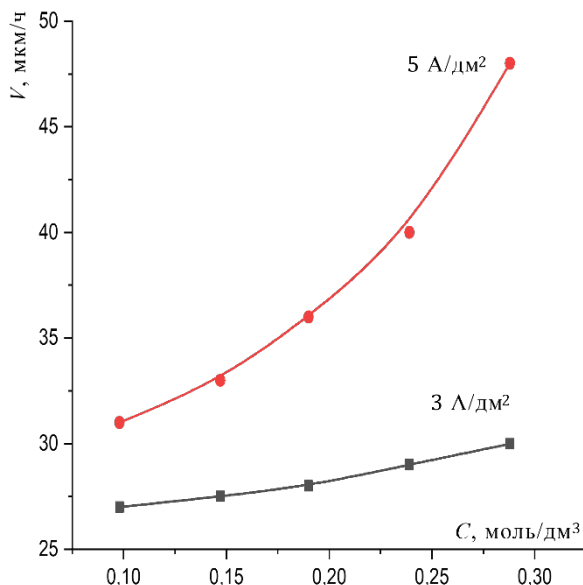


Рисунок 4. – Зависимость скорости осаждения покрытий Ni-Co-P от концентрации гипофосфита натрия в растворе

Так же как и для сплава Ni-Co, для системы Ni-Co-P при фиксированной плотности тока в оптимальном диапазоне по мере утолщения покрытия не наблюдается замедления его осаждения во всем изученном диапазоне температур, что свидетельствует об отсутствии катодной пассивации (рис. 5).

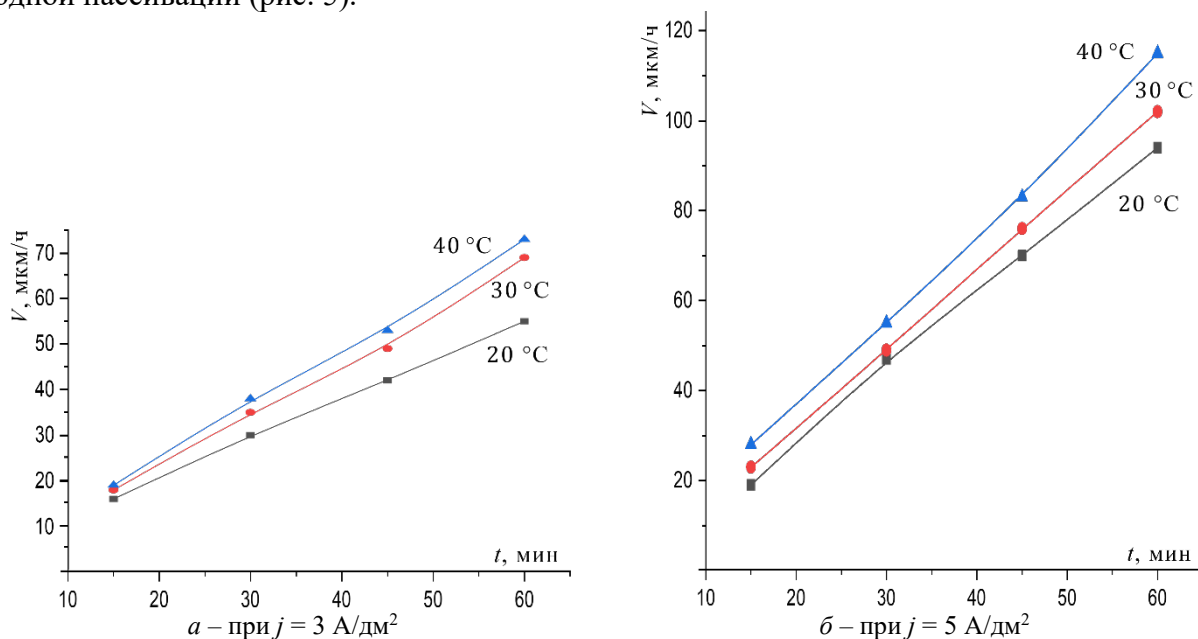


Рисунок 5. – Зависимость скорости осаждения покрытий Ni-Co-P от времени осаждения

Таким образом, толщина защитных покрытий Ni-Co-P не лимитирована и может достигать 100 мкм и более в зависимости только от длительности синтеза. Этот факт чрезвычайно важен при нанесении покрытий на подверженные активному механическому износу детали аварийно-спасательного оборудования, где могут потребоваться достаточно большие толщины защитных пленок.

Температура электролита при фиксированной плотности тока, как свидетельствуют наши данные, незначительно влияет на скорость кристаллизации сплава Ni-Co-P (рис. 6), но достаточно сложным нелинейным образом. Прохождение кривой $V(t)$ через пологий минимум при 30 °C было выявлено для всех трех исследованных концентраций гипофосфита натрия (рис. 6a). Также обнаружено, что при небольших плотностях тока (1–2 A/dm^2) наблюдается прохождение кривой $V(t)$ через пологий минимум при 30 °C; тогда как при повышении плотности тока до 3 A/dm^2 при этой же температуре появляется слабовыраженный максимум (рис. 6б).

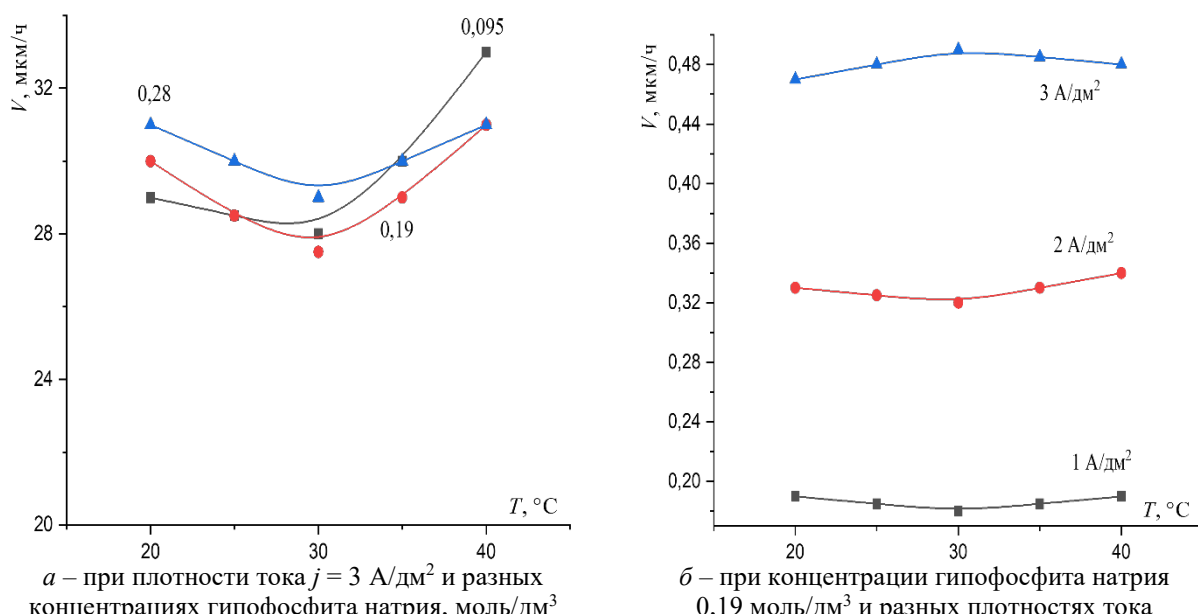


Рисунок 6. – Зависимость скорости осаждения покрытий Ni-Co-P от температуры электролита

По всей вероятности, для данной системы лимитирующей стадией в формировании катодного покрытия является не скорость диффузии ионов металлов к поверхности катода (которая растет с увеличением температуры электролита), а скорость их десольватации и восстановления, являющаяся функцией поляризации катода. Кроме того, по мере увеличения толщины пленки возможно изменение морфологии растущей поверхности и относительных скоростей роста тех или иных граней кристаллической решетки, также больше определяемых плотностью тока и концентрацией гипофосфита, чем температурой электролита. Таким образом, состав, микроструктура и физико-механические свойства полученных защитных покрытий Ni-Co и Ni-Co-P в наибольшей степени будут определяться плотностью катодного тока и в меньшей – прочими факторами [3; 4; 6–12]. В связи с этим было проведено детальное изучение процессов, протекающих на поверхности электродов методом циклической вольтамперометрии.

Данные вольтамперометрического исследования свидетельствуют, что восстановление никеля из слабокислого сульфатного электролита в отсутствие выравнивающих добавок начинается при потенциалах φ ниже -800 мВ, кобальта – ниже -700 мВ; однако токи кристаллизации кобальта почти в 2 раза ниже токов кристаллизации никеля при тех же потенциалах (рис. 7). Восстановление никеля из данного электролита продолжается без каких-либо затруднений до -1200 мВ, после чего наблюдается параллельное восстановлению никеля выделение водорода. Следует отметить обширную область нулевых токов при потенциалах φ от -100 до -800 мВ для никеля и от -300 до -700 мВ для кобальта, в которой не происходит внешне заметного формирования продуктов неполного восстановления никеля и кобальта, что, возможно, связано с кислой средой электролита. Во всем исследованном диапазоне не наблюдается формирования на катоде оксо- и гидроксосоединений – поверхность электрода представляет собой плотную светлую полублестящую пленку осадка. Парциальные вольтамперные кривые восстановления обоих металлов характеризуются отсутствием как пиков пассивации, так и плато предельного тока диффузии (рис. 7).

Анодные области парциальных кривых растворения никеля и кобальта также характеризуются отсутствием каких-либо пиков пассивации и формирования нерастворимых продуктов на поверхности электрода, что свидетельствует об отсутствии лимитирования кристаллизации сплава за счет анодной составляющей (рис. 7).

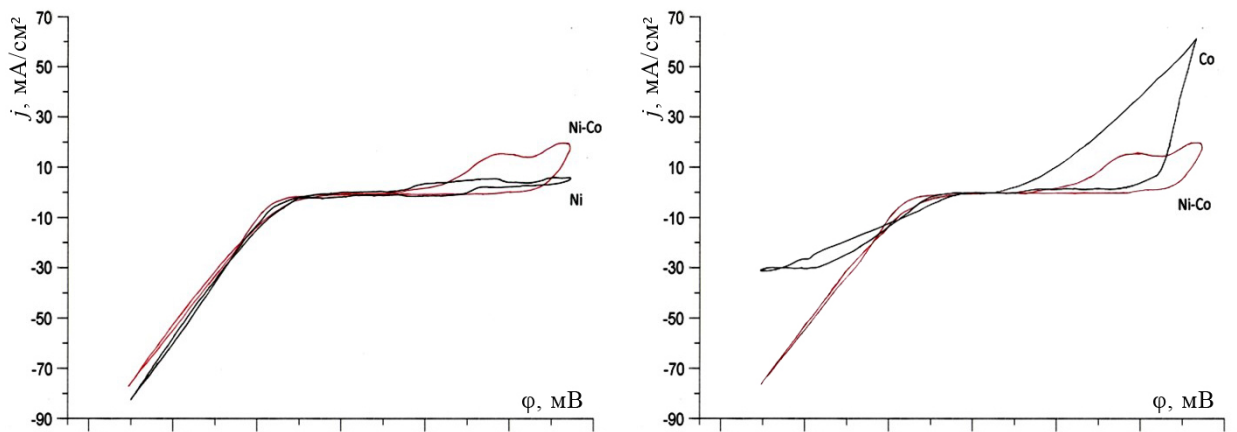


Рисунок 7. – Вольтамперные кривые парциального и совместного восстановления кобальта и никеля из сульфатного электролита

Совместная вольтамперная кривая восстановления кобальта и никеля находится практически в тех же областях потенциалов, что и парциальная кривая восстановления никеля, и свидетельствует о том, что восстановление никеля и кобальта в сплав из сульфатных или аквакомплексов происходит без сверхполяризации для никеля и с некоторой депольяризацией для кобальта (рис. 7). По мере повышения плотности тока катодный потенциал при осаждении никеля в большей степени, чем при осаждении кобальта, смещается в сторону электроотрицательных значений, но т.к. поляризация никеля все же сравнительно мало превышает поляризацию кобальта, при более высоких плотностях тока легко достигаются более отрицательные значения потенциалов, при которых разряжаются большие количества ионов никеля. Следовательно, с увеличением плотности катодного тока содержание никеля в сплаве должно повышаться.

Таким образом, в концентрированном сульфатном электролите без выравнивающих добавок формирование сплава Ni-Co с использованием только никелевых анодов происходит без сверхполяризации обоих металлов и с некоторой деполяризацией кобальта, без образования продуктов неполного восстановления металлов, пассивирующих катод. Эти результаты согласуются с данными гравиметрических исследований об отсутствии замедления осаждения покрытий по мере увеличения их толщины, что для гальванических сплавов встречается достаточно редко.

При введении в сульфатный электролит NaH_2PO_2 при тех же потенциалах погружения наблюдается резкое уменьшение области нулевых токов на парциальной кривой восстановления как никеля, так и кобальта (рис. 8). Кроме того, происходит существенное возрастание плотности катодных токов для кобальта при тех же потенциалах по сравнению с исходным электролитом (рис. 7, 8), возникновение на обеих парциальных кривых плато предельных токов диффузии в области потенциалов от -1200 до -1500 мВ и смещение анодных пиков в область более отрицательных потенциалов.

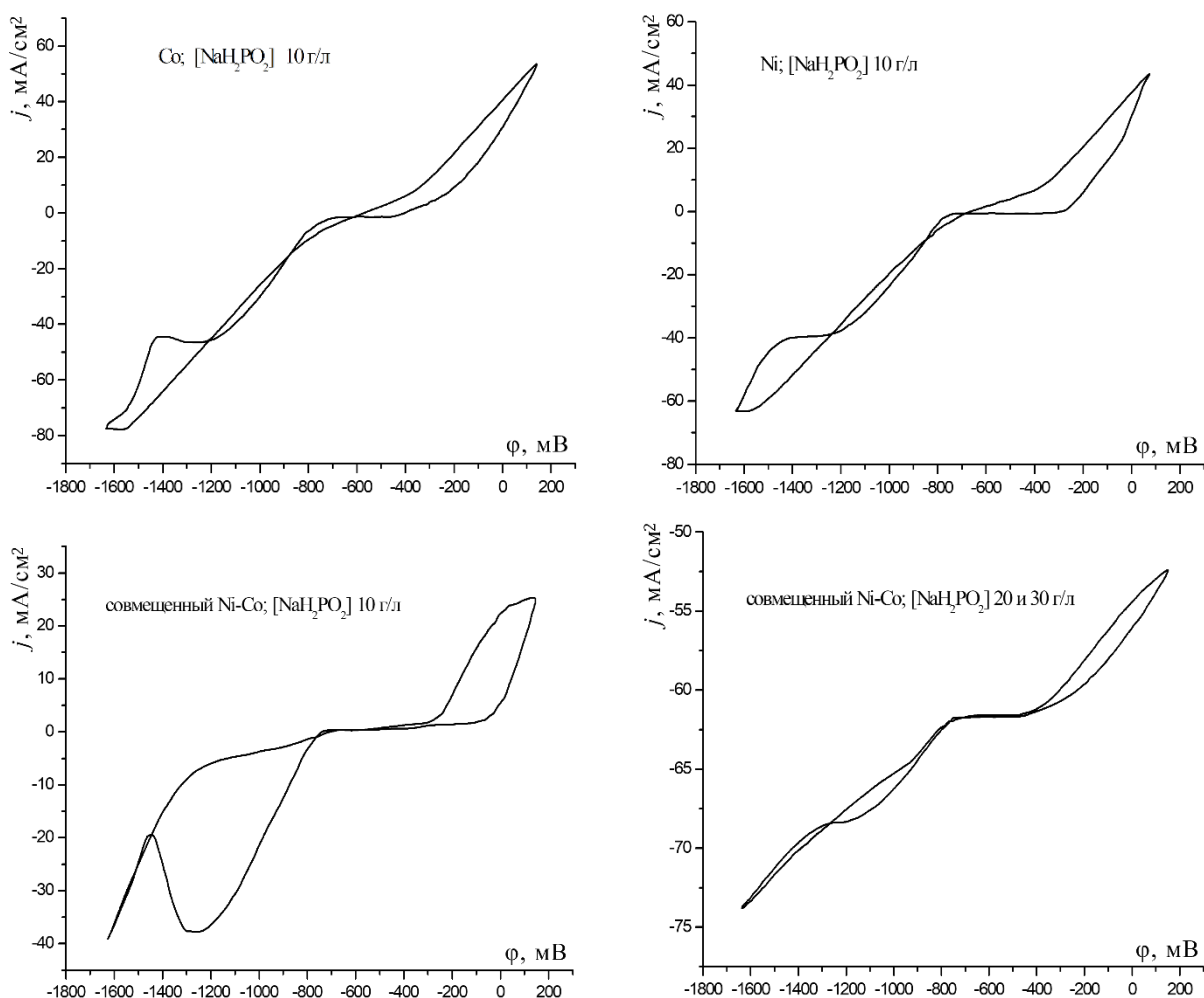


Рисунок 8. – Вольтамперные кривые парциального и совместного восстановления кобальта и никеля из сульфатного электролита при различных концентрациях гипофосфита натрия

Деполяризация парциального восстановления кобальта в присутствии NaH_2PO_2 может быть связана с параллельным протеканием реакции химического восстановления кобальта гипофосфитом. Интересно отметить, что деполяризации парциального восстановления никеля в присутствии NaH_2PO_2 не наблюдается (рис. 8), хотя для никеля химическое восстановление в присутствии гипофосфита обычно более ярко выражено, чем для кобальта [25]. Вероятно, наблюдаемый эффект связан с критической концентрацией гипофосфита натрия в электролите.

Небольшие плато предельных токов диффузии могут быть связаны с образованием на поверхности катода соединений фосфора, поскольку формирования оксо-, гидроксо соединений никеля и кобальта не отмечается. Анодные области парциальных кривых растворения

как никеля, так и кобальта характеризуются отсутствием каких-либо пиков пассивации и формирования нерастворимых продуктов на поверхности электрода, что свидетельствует об отсутствии лимитирования кристаллизации сплава за счет анодной составляющей. Для совместной кривой восстановления никеля и кобальта при малых концентрациях гипофосфита натрия характерно снижение катодных токов по сравнению с кривой в отсутствие NaH_2PO_2 (рис. 8); и только при снижении потенциала более -1300 мВ катодный ток резко возрастает за счет интенсификации выделения водорода.

При повышении концентрации гипофосфита натрия до $0,19\text{--}0,28$ моль/дм³ на совместной кривой восстановления никеля и кобальта наблюдается резкое увеличение катодных токов: так, потенциалу -800 мВ соответствует катодный ток плотностью до 65 мА/см²; таким образом, наблюдается существенная деполяризация восстановления как кобальта, так и никеля, вероятно, за счет дополнительного восстановления их ионов NaH_2PO_2 , что согласуется с результатами гравиметрических исследований.

Заключение

Гравиметрическими исследованиями установлено, что из сульфатного концентрированного электролита без выравнивающих добавок в диапазоне плотностей тока $1\text{--}6$ А/дм² и интервале температур $20\text{--}40$ °С осаждение сплавов Ni-Co и Ni-Co-P протекает без ограничений по толщине, что свидетельствует об отсутствии катодной пассивации, обычно характерной для синтеза гальваносплавов. Скорость роста покрытий достигает $30\text{--}60$ мкм/ч, но при достижении порогового значения плотностей тока (более $6\text{--}7$ А/дм²) замедляется кристаллизация сплава, покрытие становится темным, рыхлым, хрупким, с множеством точек питтинга. Наблюдаемые эффекты являются следствием преобладания скорости диффузии гидратированных ионов металлов над скоростью их десольватации и восстановления, что вызывает формирование значительного количества продуктов неполного восстановления металлов (оксидов и гидроксидов), блокирующих поверхность катода неэлектропроводной пленкой, а также резким ускорением побочного процесса выделения водорода.

Содержание никеля в покрытиях можно варьировать в пределах $\sim 35\text{--}75$ ат. %; причем превалирующее влияние на содержание никеля в сплаве оказывает плотность катодного тока по сравнению с температурой электролита. Это означает, что лимитирующей стадией кристаллизации сплава является скорость роста определенных граней кристаллической решетки (определяется потенциалом совместного восстановления ионов металлов), а не скорость диффузии ионов никеля и кобальта (определяется температурой электролита и концентрацией ионов металлов).

Методом циклической вольтамперометрии доказано, что во всех исследованных электролитах (как отдельного, так и совместного осаждения компонентов) в оптимальном диапазоне плотностей тока не наблюдается образования на поверхности электрода продуктов неполного восстановления никеля и кобальта. Формирование сплава Ni-Co происходит без сверхполяризации обоих металлов с некоторой деполяризацией кобальта, в отсутствие предельных токов диффузии и пассивации катода. Для сплава Ni-Co-P наблюдается существенная деполяризация как кобальта, так и никеля, вероятно, за счет дополнительного восстановления их ионов NaH_2PO_2 , что существенно увеличивает скорость формирования покрытия по сравнению с Ni-Co; а небольшие плато предельных токов диффузии могут быть косвенным свидетельством формирования на поверхности катода соединений фосфора, возможно фосфидов никеля и кобальта.

Изученная система обеспечивает гальванический синтез пленок Ni-Co и Ni-Co-P с достаточно высокой скоростью без ограничений по толщине и с учетом литературных данных о химической стойкости и физико-механических свойствах этих сплавов является весьма перспективной для получения защитных и упрочняющих покрытий для деталей аварийно-спасательной техники. Особенно высокими характеристиками (химической стойкостью, микротвердостью, износостойкостью, термической стабильностью) должны обладать сплавы Ni-Co-P за счет формирования ультрамелкодисперсных соединений фосфора, включающихся в покрытие, что требует проведения дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лобанов, М.Л. Защитные покрытия: учеб. пособие / М.Л. Лобанов, Н.И. Кардошина, Н.Г. Россина, А.С. Юровских. – Екатеринбург: Изд-во Урал. ун-та, 2014. – 200 с. – ISBN 978-5-7996-1101-9.

2. Козлов, И.А. Холодное газодинамическое напыление покрытий (обзор) / И.А. Козлов, К.А. Лещев, А.А. Никифоров, С.А. Демин // Труды ВИАМ. – 2020. – № 8 (90). – С. 77–93. – DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93. – EDN: WVBSVT.
3. Беленький, М.А. Электроосаждение металлических покрытий: справочник / М.А. Беленький, А.Ф. Иванов. – М.: Металлургия, 1985. – 288 с.
4. Поветкин, В.В. Структура и свойства электролитических сплавов / В.В. Поветкин, Н.М. Ковенский, Ю.Н. Устиновщиков – М.: Наука, 1992. – 254 с.
5. Лошкарёв, Ю.М. Электроосаждение меди в присутствии блескообразующих и выравнивающих добавок. Обзор / Ю.М. Лошкарёв, Е.М. Говорова // Защита металлов. – 1998. – Т. 34, № 5. – С. 451–468.
6. Гальванотехника: справочник / под ред. А.А. Гинберга, А.Ф. Иванова, Л.А. Кравченко. – М.: Металлургия, 1987. – 735 с.
7. Кудрявцев, Н.Т. Электролитические покрытия металлами / Н.Т. Кудрявцев. – М.: Химия, 1979. – 352 с.
8. Мельников, П.С. Справочник по гальванопокрытиям в машиностроении / П.С. Мельников. – М.: Машиностроение, 1991. – 380 с.
9. Антропов, Л.И. Теоретическая электрохимия: учеб. для вузов / Л.И. Антропов. – Изд. 4-е, перераб. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
10. Грихилес, С.Я. Электролитические и химические покрытия / С.Я. Грихилес, К.И. Тихонов. – Ленинград: Химия. – 1990. – 288 с.
11. Антропов, Л.И. Композиционные электрохимические покрытия и материалы / Л.И. Антропов, Ю.Н. Лебединский. – Киев: Техника. – 1986. – 200 с.
12. Гамбург, Ю.Д. Электрохимическая кристаллизация металлов и сплавов / Ю.Д. Гамбург; Российская академия наук, Институт физической химии. – М.: Янус-К, 1997. – 384 с.
13. Гамбург, Ю.Д. Гальванические покрытия. Справочник по применению / Ю.Д. Гамбург. – М.: Техносфера, 2006. – 216 с.
14. Burghardt, W. Electrodeposition of functional metal coatings / W. Burghardt // Galvanotechnic. – 1993. – Vol. 84, № 8. – P. 2585–2590.
15. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии: учебник / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. – Долгопрудный: Интеллект, 2008. – 423 с.
16. Богеншютц, А.Ф. Электролитические покрытия сплавами: Методы анализа / А.Ф. Богеншютц, У. Георге; пер. с нем. – М.: Металлургия, 1980. – 188 с.
17. Иванова, Н.Д. Электрохимические бифункциональные системы / Н.Д. Иванова, С.В. Иванов // Успехи химии. – 1993. – Т. 62, № 10. – С. 963–974. – DOI: 10.1070/RC1993v062n10ABEH000053.
18. Каблов, Е.Н. Жаропрочность никелевых сплавов / Е.Н. Каблов, Е.Р. Голубовский. – М.: Машиностроение. – 1998. – 464 с.
19. Шеханов, Р.Ф. Электроосаждение сплавов никель-кобальт / Р.Ф. Шеханов, П.С. Яблоков, С.Н. Гридчин // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2007. – Т. 50, № 2. – С. 47–49. – EDN: IAPMIV.
20. Шеханов, Р.Ф. Электроосаждение сплавов кобальт-никель и цинк-никель из сульфатно-хлоридных электролитов / Р.Ф. Шеханов, С.Н. Гридчин, А.В. Балмасов, К.Е. Румянцева // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2014. – Т. 57, № 8. – С. 47–51. – EDN: TJWEDR.
21. Богомазова, Н.В. Электроосаждение никелевых и кобальтовых сплавов в присутствии органических лигандов / Н.В. Богомазова, Е.И. Филь, И.М. Жарский // Труды БГТУ. № 3. Химия и технология неорганических веществ. – 2013. – № 3. – С. 12–15. – EDN: TFSJKD.
22. Гридчин, С.Н. Электроосаждение покрытий никель-кобальт из растворов диглицина / С.Н. Гридчин, Р.Ф. Шеханов, А.В. Балмасов // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. – 2025. – Т. 68, № 11. – С. 121–126. – DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7286. – EDN: SSCDGY.
23. Панасюк, М.И. Электрохимическое получение сферических отложений при осаждении сплава Co-Ni-P / М.И. Панасюк, Т.И. Зубарь, Т.И. Усович [и др.] // Инновационные материалы и технологии: материалы Междунар. науч.-техн. конф. молодых ученых, г. Минск, 23–24 марта 2022 г. – Мн.: БГТУ, 2022. – С. 30–33. – URI: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/49861>.
24. Авторское свидетельство SU 1726567A1. Электролит для осаждения покрытий на основе никеля, кобальта и фосфора: заявлено 14.02.1992; опубл. 15.04.1992 / Небосенко Ю.А., Иващенко Н.И., Олесов Ю.Г., Плошенко И.Г., Кулик О.П., Балев А.В., Школа О.И., Анисимов А.П., Полушкина Л.А.
25. Свиридов, В.В. Химическое осаждение металлов из водных растворов / В.В. Свиридов, Т.Н. Воробьева, Т.В. Гаевская, Л.И. Степанова. – Мн.: Университетское, 1987. – 270 с.

**Закономерности электрокристаллизации твердых сплавов Ni-Co и Ni-Co-P
для упрочнения деталей аварийно-спасательного оборудования**

**Electrocrystallization regularities of hard Ni-Co and Ni-Co-P alloys
for strengthening of parts of emergency rescue equipment**

Рева Ольга Владимировна

кандидат химических наук, доцент
Государственное учреждение образования
«Университет гражданской защиты
Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республики Беларусь», кафедра
химической, биологической, радиационной
и ядерной защиты, профессор

Адрес: ул. Машиностроителей, 25,
220118, г. Минск, Беларусь

Email: volha107@rambler.ru

SPIN-код: 9028-4876

Olga V. Reva

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor
State Educational Establishment «University
of Civil Protection of the Ministry for Emergency
Situations of the Republic of Belarus»,
Chair of Chemical, Biological, Radiation
and Nuclear Protection, Professor

Address: Mashinostroiteley str., 25,
220118, Minsk, Belarus

Email: volha107@rambler.ru

ORCID: 0000-0003-4006-8678

Врублевский Александр Васильевич

кандидат химических наук, доцент
Государственное учреждение образования
«Университет гражданской защиты
Министерства по чрезвычайным ситуациям
Республики Беларусь», кафедра
химической, биологической, радиационной
и ядерной защиты, профессор

Адрес: ул. Машиностроителей, 25,
220118, г. Минск, Беларусь

Email: 63063@mail.ru

SPIN-код: 4899-0018

Alexander V. Vrublevskiy

PhD in Chemical Sciences, Associate Professor
State Educational Establishment «University
of Civil Protection of the Ministry for Emergency
Situations of the Republic of Belarus»,
Chair of Chemical, Biological, Radiation
and Nuclear Protection, Professor

Address: Mashinostroiteley str., 25,
220118, Minsk, Belarus

Email: 63063@mail.ru

ORCID: 0000-0002-4179-5407

Работа выполнена в рамках задания 3.1.02 «Разработать технологию низкоэнергетического формирования защитных износ- и коррозионностойких покрытий для упрочнения деталей, в том числе аварийно-спасательной техники на основе композитов никеля» подпрограммы «Обеспечение безопасности человека, общества и государства» государственной программы научных исследований «Интеллектуальные информационные и космические технологии, безопасность человека, общества и государства».

ELECTROCRYSTALLIZATION REGULARITIES OF HARD Ni-Co AND Ni-Co-P ALLOYS FOR STRENGTHENING OF PARTS OF EMERGENCY RESCUE EQUIPMENT

Reva O.V., Vrublevskiy A.V.

Purpose. To study the patterns and determine the optimal conditions for hydrometallurgical synthesis of protective and strengthening coatings from Ni-Co and Ni-Co-P alloys for modification surface of emergency rescue equipment parts.

Methods. Gravimetry, voltammetry, X-ray spectral analysis.

Findings. It was determined that within the permissible range of current densities (1–6 A/dm²) and a fairly wide temperature range (up to 40 °C), the deposition of Ni-Co alloys proceeds without thickness limitations, indicating the absence of cathodic passivation. For Ni-Co-P, the optimal method for obtaining dense, defect-free protective films is alloy deposition at room temperature in the current density range of 3–7 A/dm² at a rate of 30–60 μm/h. The nickel content in coatings can vary between 35 and 75 at. %; the cathode current density has the predominant influence on the nickel content in the alloy. The formation of the Ni-Co alloy occurs without some depolarization of cobalt, in the absence of limiting diffusion currents and cathode passivation. For the Ni-Co-P alloy, significant depolarization of both cobalt and nickel is observed due to their additional reduction by hypophosphite, which significantly increases the rate of coating formation compared to Ni-Co.

Application field of research. Protection against wear and corrosion, increased resistance to impact and thermal loads, friction, and deformation of parts made of low-carbon steels.

Keywords: composite strengthening coatings, electrochemical deposition of protective films, overcoming cathodic passivation, alloy formation conditions, controlled regulation of component content.

(The date of submitting: January 29, 2026)

REFERENCES

1. Lobanov M.L., Kardonina N.I., Rossina N.G., Yurovskikh A.S. *Zashchitnyye pokrytiya* [Protective coatings]: tutorial. Ekaterinburg: Ural University, 2014. 200 p. (rus). ISBN 978-5-7996-1101-9.
2. Kozlov I.A., Leshchev K.A., Nikiforov A. A., Demin S.A. Kholodnoye gazodinamicheskoye napyleniye pokrytiy (obzor) [Cold spray coatings (review)]. *Proceedings of VIAM*, 2020. No. 8 (90). Pp. 77–93. (rus). DOI: 10.18577/2307-6046-2020-0-8-77-93. EDN: WVBSVT.
3. Belenkiy M.A., Ivanov A.F. *Elektroosazhdeniye metallicheskih pokrytiy* [Electrodeposition of metallic coatings]: handbook. Moscow: Metallurgiya, 1985. 288 p. (rus)
4. Povetkin V.V., Kovenskiy N.M., Ustinovshchikov Yu.N. *Struktura i svoystva elektroliticheskikh splavov* [Structure and properties of electrolytic alloys]. Moscow: Nauka, 1992. 254 p. (rus)
5. Loshkarev Yu.M., Govorova E.M. The electrodeposition of copper in the presence of brightening and smoothing agents. *Protection of Metals*, 1998. Vol. 34, No. 5. Pp. 399–415. EDN: XKZCDV.
6. *Gal'vanotekhnika* [Electroplating]: handbook. Ed. by A.M. Ginberg, A.F. Ivanova, L.A. Kravchenko. Moscow: Metallurgiya, 1987. 735 p. (rus)
7. Kudryavtsev N.T. *Elektroliticheskie pokrytiya metallami* [Electrolytic coating by metals]. Moscow: Khimiya, 1979. 352 p. (rus)
8. Melnik P.S. *Spravochnik po gal'vanopokrytiyam v mashinostroyenii*. [Handbook of electroplated coatings in mechanical engineering]. Moscow: Mashinostroyeniye, 1991. 380 p. (rus)
9. Antropov L.I. *Teoreticheskaya elektrokimiya* [Theoretical electrochemistry]: textbook for universities. 4th edition, revised. Moscow: Vysshaya Shkola, 1984. 519 p. (rus)
10. Grikhiles S.Ya., Tikhonov K.I. *Elektroliticheskiye i khimicheskiye pokrytiya* [Electrolytic and chemical coatings]. Leningrad: Khimiya. 1990. 288 p. (rus)
11. Antropov L.I., Lebedinskiy Yu.N. *Kompozitsionnyye elektrokhimicheskiye pokrytiya i materialy* [Composite electrochemical coatings and materials]. Kiev: Tekhnika, 1986. 200 p. (rus)
12. Gamburg Yu.D. *Elektrokhimicheskaya kristallizatsiya metallov i splavov* [Electrochemical crystallization of metals and alloys]. Moscow: Yanus-K, 1997. 384 p. (rus)
13. Gamburg Yu.D. *Gal'vanicheskiye pokrytiya. Spravochnik po primeneniyu* [Galvanic coatings. Application guide]. Moscow: Tekhnosfera, 2008. 216 p. (rus)
14. Burhardt W. Electrodeposition of functional metal coatings. *Galvanotechnic*, 1993. Vol. 84, № 8. P. 2585–2590.
15. Lukomskiy Yu.Ya., Gamburg Yu.D. *Fiziko-khimicheskiye osnovy elektrokhimii*. [Physicochemical foundations of electrochemistry]: textbook. Dolgoprudny: Intellekt, 2008. 423 p. (rus)

16. Bogenshütz A.F., George U. *Elektroliticheskiye pokrytiya splavami: Metody analiza* [Electrolytic coatings with alloys: Methods of analysis]: transl. from German. Moscow: Metallurgiya, 1980. 188 p. (rus)
17. Ivanova N.D., Ivanov S.V. Bifunctional electrochemical systems. *Russian Chemical Reviews*, 1993. Vol. 62, No. 10. Pp. 907–918. DOI: 10.1070/RC1993v062n10ABEH000053.
18. Kablov E.N., Golubovskiy E.R. *Zharoprochnost' nikelovykh splavov* [Heat resistance of nickel alloys]. Moscow: Mashinostroenie, 1998. 464 p. (rus)
19. Shekhanov R.F., Yablokov P.S., Gridchin S.N. Elektroosazhdeniye splavov nikel'-kobal't [Electrodeposition of nickel-cobalt alloys]. *ChemChemTech (Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya)*, 2007. Vol. 50, No. 2. Pp. 47–49. (rus). EDN: IAPMIV.
20. Shekhanov R.F., Gridchin S.N., Balmasov A.V., Rumyantseva K.E. Elektroosazhdeniye splavov kobal't-nikel' i tsink-nikel' iz sul'famatno-khloridnykh elektrolitov [Electrodeposition of cobalt-nickel and zinc-nickel alloys from sulfamate-chloride electrolytes]. *ChemChemTech (Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya)*, 2014. Vol. 57, No. 8. Pp. 47–51. (rus). EDN: TJWEDR.
21. Bogomozova N.V., Fil' E.I., Zharskiy I.M. Elektroosazhdeniye nikelovykh i kobal'tovykh splavov v prisutstvii organicheskikh ligandov [Electrodeposition of nickel and cobalt alloys in the presence of organic ligands]. *Proceedings of BSTU. № 3. Chemistry and Technology of Inorganic Substances*, 2013. No. 3. Pp. 12–15. (rus). EDN: TFSJKD.
22. Gridchin, S.N., Shekhanov, R.F., Balmasov A.V. Elektroosazhdeniye pokrytiy nikel'-kobal't iz rastvorov diglitsina [Electrodeposition of nickel-cobalt coatings from solutions of diglycine]. *ChemChemTech (Izvestiya vysshikh uchebnykh zavedeniy Khimiya i khimicheskaya tekhnologiya)*, 2025. Vol. 68, No. 11. Pp. 121–126. (rus). DOI: 10.6060/ivkkt.20256811.7286. EDN: SSCDGY.
23. Panasyuk M.I., Zubar' T.I., Usovich T.I., Kotel'nikova A.N., Fed'kin V. A., Kanaf'ev O.D., Trukhanov A.V. Elektrokhimicheskoe poluchenie sfericheskikh otlozheniy pri osazhdenii splava Co-Ni-P [Electrochemical production of spherical deposits during deposition of Co-Ni-P alloy]. Proc. of Intern. scientific and technical. conf. of young scientists «Innovatsionnye materialy i tekhnologii», Minsk, March 23–24, 2022. Minsk: Belarusian State Technological University, 2022. Pp. 30–33. (rus). URI: <https://elib.belstu.by/handle/123456789/49861>.
24. Nebosenko Yu.A., Ivashchenko N.I., Olesov Yu.G., Ploshenko I.G., Kulik O.P., Balev A.V., Shkola O.I., Anisimov A.P., Polushkina L.A. *Elektrolit dlya osazhdeniya pokrytiy na osnove nikelya, kobal'ta i fosfora* [Electrolyte for precipitation of coatings on the basis nickel, cobalt and phosphorus]: copyright certificate SU 1726567A1. Published April 15, 1992. (rus)
25. Sviridov V.V., Vorob'eva T.N., Gaevskaya T.V., Stepanova L.I. *Khimicheskoye osazhdeniye metallov iz vodnykh rastvorov* [Chemical precipitation of metals from aqueous solutions]. Minsk: Universitetskoe, 1987. 270 p. (rus)

Copyright © 2026 Reva O.V., Vrublevskiy A.V.

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial 4.0 International License.