

Т. Ю. Ялымова, Н. Д. Соловьева

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ЦИНК-ХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

Ключевые слова: электроосаждение, сплав, цинк-хром, сталь 45, электролит, плотность тока, свойства.

В данной статье описано влияние компонентного состава электролита и катодной плотности тока на состав и свойства цинк-хромовых покрытий. Актуальность исследований таких процессов электроосаждения связана с тем, что они обладают рядом преимуществ перед существующими методами: такими как улучшение защитных свойств, так как легирование цинка хромом повышает устойчивость к атмосферной коррозии, отсутствие необходимости в дополнительной обработке (покрытия не требуют последующего пассивирования, снижая производственные затраты и экологические риски), расширение функциональных возможностей (возможность создавать покрытия с особыми физико-химическими характеристиками). Целью исследования является обобщение и систематизация полученных экспериментальных данных по процессу совместного электроосаждения цинка и хрома из электролитов изучаемых составов. Полученные покрытия исследовали с помощью микроскопа AXIO Imager A2. М. Состав электроосажденного сплава анализировали рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра Niton 3t (XRF Analyzer). В образцах присутствует хром от 0.09 до 0.42 %. У электроосажденных покрытий измерялась их адгезия к стальной поверхности в соответствии с ГОСТ 9.302-88; сравнительные коррозионные исследования проводили гравиметрическим методом после выдержки стальных образцов с электроосажденным покрытием в 3%-м NaCl. Установлено, что все полученные образцы обладают защитной способностью выше, чем у хроматированного цинкового покрытия ($6.8 \cdot 10^{-6}$ г/см²·ч) с адгезией соответствующей ГОСТ 9.302-88. Полученные в настоящей работе данные могут быть использованы в гальванотехнике при разработке процессов и технологий электроосаждения легированных цинковых покрытий хромом с целью исключения операции хроматирования.

Т. Yu. Yalymova, N. D. Solovieva

ELECTRODEPOSITION OF ZINC-CHROME ALLOY

Keywords: electrodeposition, alloy, zinc-chromium, steel 45, electrolyte, current density, properties.

This article describes the influence of electrolyte composition and cathode current density on the composition and properties of zinc-chromium coatings. The relevance of research into such electrodeposition processes is due to the fact that they have a number of advantages over existing methods: such as improved protective properties, since alloying zinc with chromium increases resistance to atmospheric corrosion, no need for additional processing (coatings do not require subsequent passivation, reducing production costs and environmental risks), expanded functionality (the ability to create coatings with special physicochemical characteristics). The objective of this study is to generalize and systematize the obtained experimental data on the process of combined electrodeposition of zinc and chromium from electrolytes of the studied compositions. The resulting coatings were examined using an AXIO Imager A2. M microscope. The composition of the electrodeposited alloy was analyzed by X-ray fluorescence using a Niton 3t (XRF Analyzer). The samples contain chromium from 0.14 to 0.42%. The adhesion of the electrodeposited coatings to the steel surface was measured in accordance with GOST 9.302-88; Comparative corrosion studies were conducted gravimetrically after soaking steel samples with an electrodeposited coating in 3% NaCl. It was found that all the obtained samples possessed a protective capacity higher than that of a chromated zinc coating (6.8×10^{-6} g/cm² · h) with adhesion corresponding to GOST 9.302-88. The data obtained in this work can be used in electroplating for the development of processes and technologies for the electrodeposition of alloyed zinc coatings with chromium in order to eliminate the chromating operation.

Промышленность предъявляет высокие требования к качеству металлических покрытий, особенно в условиях агрессивных сред и сложных эксплуатационных условий. Современные изделия нуждаются в повышенных характеристиках износостойкости, прочности и устойчивости к воздействию внешних факторов. Одним из самых распространенных методов защиты от атмосферной коррозии стальных и чугунных изделий является цинкование [1-16]. Анализ периодической и патентной литературы [1-16] показал достаточно высокий интерес к цинкованию (в том числе гальваническому). Однако, традиционные методы нанесения цинковых покрытий уже не удовлетворяют потребностям рынка, поскольку требуются покрытия с уникальными функциональными свойствами.

В настоящее время известны и широко применяются следующие способы повышения защитной способности цинка: пассивирование готовых оцинкованных изделий (хроматирование, хромитирование, фосфатирование, бесхроматные композиции для финишной обработки, дополнительное покрытия тонкими полимерными органическими пленками), электроосаждение композиционных покрытий и сплавов, легирование, катодное внедрение хрома в цинковое покрытие [1-16]. Следует отметить, что электроосаждение сплавов – один из перспективных способов изменения физико-химических и механических свойств металлических изделий, так как они позволяют не только изменить коррозионную стойкость и декоративность, но и придать ценные для современной техники функциональные свойства: магнитные, полупроводниковые, сверхпроводящие и

другие. Согласно существующим представлениям [1-3] необходимым условием для совместного разряда нескольких видов ионов является равенство или близость их потенциалов восстановления. На практике более эффективным способом является не только сближение потенциалов разряда ионов металлов, но и регулирование состава сплава путем комплексообразования [3]. Данный вопрос достаточно хорошо освещен в литературе. В некоторых случаях сближения потенциалов восстановления металлов на катоде и изменение состояния его на поверхности можно достигнуть введением поверхностно-активных веществ [3].

Быстро развивающимся и достаточно перспективным направлением современной гальванотехники является электроосаждение легированных хромом, никелем, кобальтом, железом цинковых покрытий, в некоторой степени превосходящих по своим свойствам цинковые покрытия (защитная способность, механическая прочность, способность к свариванию и окрашиванию лакокрасочными материалами и др.). Данные по совместному осаждению Zn и Cr в периодической литературе малочисленны, известны запатентованные методы осаждения покрытий, с ограниченными сведениями [1-3, 6-10]; предлагаются к применению кислые электролиты с pH 2... 5, на основе Cr (III) или Cr (VI) с электропроводящими, блескообразующими и буферными добавками. Содержание хрома варьируется от 0,01 до 5,5 процентов [1-3, 6-10]. Электролиты на основе Cr (VI) высокотоксичны, относятся к первому классу опасности, а также затрудняют очистку сточных вод гальванических производств. Альтернативные электролиты с трёхвалентным хромом характеризуются крайне низкой скоростью обмена лигандами [12, 13], следовательно скорость комплексообразования снижается [12, 13].

Разработки технологии электроосаждения коррозионностойких цинк-хромовых покрытий имеет важное значение в современном промышленном секторе, так как позволяет не только улучшить защитные свойства покрытий, но снизить негативное воздействие процесса на окружающую среду, так как способствует исключению традиционной операции пассивирования, применяемой для повышения коррозионной стойкости, связанной с использованием токсичных веществ, что создает дополнительные проблемы экологической безопасности. Направление исследования в рамках рассматриваемой проблемы позволяет исключить операции пассивирования, делая процесс экологически чистым и безопасным.

Целью данной работы является изучение процесса совместного осаждения Zn и Cr.

Задачами настоящего исследования являются:

- выбор оптимального состава электролита для эффективного осаждения цинк-хромового покрытия.
- определение условий процесса электроосаждения (температура, плотность тока).
- оценка влияния различных добавок на качество покрытия.

- исследование долговечности и устойчивости полученных покрытий в условиях эксплуатации.

Совместное осаждение Zn и Cr толщиной 10, 15 мкм проводилось на стальную основу (сталь 45) из электролитов, составы которых представлены в таблице 1 с помощью потенциостата Р-30J в гальваниостатическом режиме (ГС).

Таблица 1 – Составы электролитов и режимы соосаждения Zn и Cr

Table 1 – Electrolyte compositions and co-precipitation modes of Zn and Cr

Компоненты	Концентрация, г/л	
	Состав №1	Состав №2
ZnSO ₄ * 7H ₂ O	310	34
Cr ₂ (SO ₄) ₃ * 6H ₂ O	100	60
Na ₂ SO ₄ * 10H ₂ O	75	71
Al ₂ (SO ₄) ₃ * 18H ₂ O	30	-
Gly	-	53
t°C	20 ± 2° C.	20 ± 2° C.
Катодная плотность тока (i _k), mA/cm ²	10, 15, 20	10, 15, 20, 25, 30, 35, 40

Рабочая поверхность электрода составляла 1 см², нерабочая изолировалась кислотостойким лаком (Solins). Предварительная подготовка рабочей поверхности электрода состояла в механической зачистке, обезжиривании органическим растворителем (C₂H₅OH), травлении в 0,1 М растворе HCl. Потенциал рабочего электрода измерялся относительно хлоридсеребряного электрода сравнения. В качестве анода использовалась цинковая пластина марки ЦО. Изучение морфологии поверхности Zn и Zn-Cr покрытий осуществлялось с помощью микроскопа AXIO Imager A2. M. Состав электроосажденного сплава анализировался рентгенофлуоресцентным методом с помощью спектрометра Niton 3t (XRF Analyzer). У электроосажденных покрытий измерялись адгезия покрытия к стальной поверхности в соответствии с ГОСТ 9.302-88; гравиметрически оценивалась скорость коррозионного разрушения Zn покрытия, после выдержки образцов с исследуемым покрытием в 3%-м NaCl в течение 24 часов. Массовый показатель коррозии рассчитывался по уравнению:

$$K_{\text{масс}} = \frac{\Delta m}{s \cdot t}, \text{ кг}/\text{m}^2 \cdot \text{час}$$

где Δm – изменение в весе образца до и после коррозии, кг; s – площадь обрабатываемой поверхности электрода, м²; t – время обработки, час.

Экспериментальная часть

Для используемых составов электролитов измерялись физико-химические свойства: плотность, кинематическая вязкость, электропроводность, pH при температуре 20±2° C (таблица 1). Наличие в электролите состава 2 глицерина, обладающего комплексообразующими свойствами, приводит к увеличению динамической вязкости раствора и несколько снижает проводимость электролита.

Таблица 2 – Физико-химические свойства растворов электролитов

Table 2 – Physicochemical properties of electrolyte solutions

Состав электролита, г/л	Плотность ρ , кг/м ³	Кинематическая вязкость V , мм ² /с	Динамическая вязкость η , Па с	χ , См/м	pH
состав 1	1332	0,00035	0,4662	56	2,5-3
состав 2	1133	0,00085	0,9631	55	2

Согласно ГС-кривым совместного осаждения Zn и Cr из электролитов исследуемых составов на стальную подложку при $i_k = 15 \text{ A/cm}^2$ при температуре $20 \pm 2^\circ \text{ C}$ (рисунок 1) катодный процесс в электролите состава 1 протекает с меньшей поляризацией по сравнению с процессом в электролите состава 2. Установливающиеся стационарные потенциалы на рабочем электроде, позволяют предположить совместное электровосстановление Zn и Cr. Стандартные электродные потенциалы для Zn = -0,76 В, Cr (III) = -0,74 В. Из электролита 1, не содержащего комплексообразующую добавку образуются крупнокристаллические, неравномерно-распределенные по поверхности металлические зерна осаждаемых металлов.

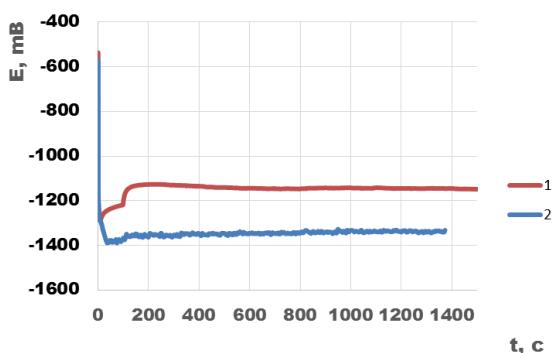


Рис. 1 - E-t - кривые электроосаждения Zn-Cr из электролитов составов 1 и 2

Fig. 1 - E-t curves of Zn-Cr electrodeposition from electrolytes of compositions 1,2

Величина электродного потенциала рабочего электрода с электроосажденным покрытием смещается в сторону отрицательных значений по сравнению с потенциалом погружения (Еэлектрода из 1 электролита = $-993 \pm 5 \text{ mV}$, Еэлектрода из 2 электролита = $-1000 \pm 5 \text{ mV}$), что свидетельствует о формировании осадка на поверхности рабочих стальных электродов в процессе поляризации относительно потенциалов погружения (Рис. 1). Из электролитов обоих составов согласно данным рентгенофлуоресцентного анализа

покрытия осаждается от 0,09 до 0,29% хрома. Наибольшее % соотношение включений хрома в состав покрытий наблюдается при их толщине порядка 10 мкм, при дальнейшем наращивании толщины до 15 мкм содержание хрома снижается, что связано с доминирующим процессом электровосстановления цинка. Кислотность электролита 2 выше, чем электролита 1. С этим связано меньшее количество хрома, в состав покрытия из электролита без глицина, так как сульфат ионы тормозят процесс восстановления хрома.

Таким образом, на основании проведенного предварительного эксперимента электроосаждения Zn - Cr покрытий для дальнейших исследований был выбран электролит состава: $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 34 г/л, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 60 г/л, $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ – 71 г/л, Gly – 53 г/л. С целью интенсификации процесса принято решение увеличить плотность поляризующего тока до $30,35,40 \text{ mA/cm}^2$. Результаты эксперимента представлены на рисунках 2-4 и в таблице 3.

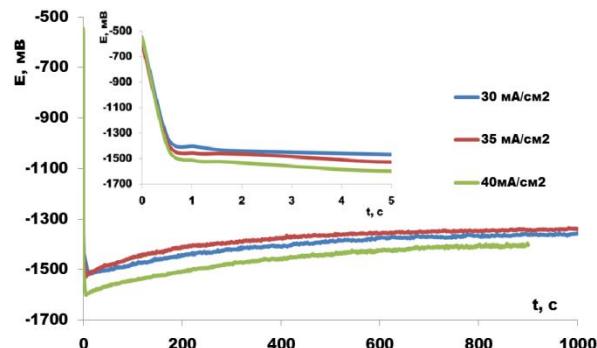


Рис. 2 – E-t - кривые электроосаждения Zn-Cr из электролита состава 2

Fig. 2 – E-t curves of Zn-Cr electrodeposition from electrolyte of composition 2

На рисунке 3 приведены экспериментальные данные рентгенофлуоресцентного анализа стальных образцов с электроосажденными покрытиями из электролита состава 2. В образцах присутствует хром от 0,14 до 0,42 %. Наличие в образцах железа – материал подложки (сталь 45), что согласуется с литературными данными [1]. Однако имеются интересные сведения в литературе [14], о присутствии на дифрактограмме гальванического цинкового покрытия линий фаз твердого раствора железа в цинке переменного состава $\text{Zn}(\text{Fe})$ и η -фазы состава FeZn_7 [15], и ZnO на поверхности. Кроме того, в проведенных ранее исследованиях [16] спектральным анализом определен элементный состав, установлено содержание Fe в образцах с нанесенным композиционным покрытием цинк – коллоидный графит, что позволяет предположить о возможном формировании трехкомпонентного сплава Fe-Zn-Cr.

Результаты морфологического анализа поверхности стальных образцов с нанесенным Zn-Cr покрытием (рис. 4) свидетельствуют об образовании мелкокристаллического покрытия. Распределение

металла покрытия по поверхности электрода равномерное, что согласуется с гравиметрическими исследованиями.

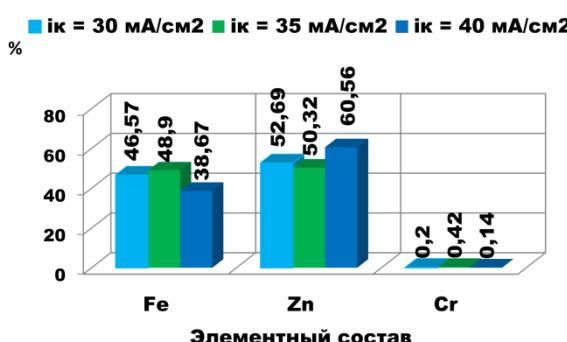


Рис. 3 – Элементный состав стальных образцов (сталь 45), с нанесенным Zn-Cr покрытием, толщиной 10 мкм, полученного при $i_k = 30, 35, 40 \text{ mA/cm}^2$

Fig. 3 – Elemental composition of steel samples (steel 45) with a Zn-Cr coating applied, 10 μm thick, obtained at $i_k = 30, 35, 40 \text{ mA/cm}^2$

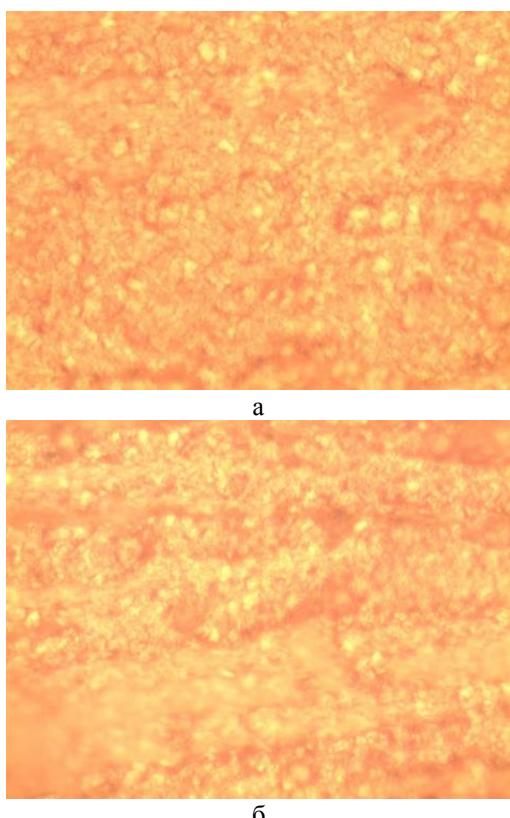


Рис. 4 – Микрофотографии поверхности стальных образцов (сталь 45) с Zn-Cr покрытием, полученным при $i_k = 30 \text{ mA/cm}^2$ из электролита состава 2 (увеличение x1000). а) Толщина покрытия - 10 мкм. б) Толщина покрытия - 15 мкм

Fig. 4 - Surface of a steel sample (45 steel) with a Zn-Cr coating obtained at $i_k = 30 \text{ mA/cm}^2$ from an electrolyte of composition 2 (magnification x1000). a) Coating thickness - 10 μm b) Coating thickness - 15 μm

Таблица 3 - Массовый показатель коррозии K_{mas} , $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ч}$

Table 3 - Mass index of corrosion K_{mas} , $\text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{h}$

Состав электролита, г/л	$\delta_{\text{МКМ}}$	$i_k, \text{mA}/\text{cm}^2$	$K_{\text{mas}}, \text{g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ч}$
Состав 2	10	30	$4,4 \cdot 10^{-7}$
		35	$4,9 \cdot 10^{-7}$
		40	$2,7 \cdot 10^{-7}$
	15	30	$2,3 \cdot 10^{-7}$
		35	$3,5 \cdot 10^{-7}$
		40	$2,9 \cdot 10^{-7}$
Хроматированное цинковое покрытие [5-6]			$6,8 \cdot 10^{-6}$

Согласно данным таблицы 3 гальванопокрытия Zn-Cr, полученные из исследуемого электролита на стальную поверхность в ГС режиме характеризуются массовым показателем коррозии от $2,3 \cdot 10^{-7}$ до $4,9 \cdot 10^{-7} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ч}$, при электроосаждении 10 мкм толщины осадка защитная способность увеличивается с повышением плотности поляризующего тока. При увеличении толщины покрытия до 15 мкм массовый показатель коррозии снижается, соответственно покрытие обладает повышенной защитной способностью по отношению к покрытиям меньшей толщины (10 мкм). Установлено, что все полученные образцы обладают защитной способностью выше, чем у хроматированного цинкового покрытия ($6,8 \cdot 10^{-6} \text{ g}/\text{cm}^2 \cdot \text{ч}$).

Проведенные исследования подтверждают представления о том, что режимы электролиза и составы электролитов оказывают влияние на структуру и свойства осадка, а также скорость электроосаждения. Наибольшее влияние оказывает добавка глицина в электролите состав 2, проявляющая комплексообразующие свойства.

Таким образом, определен состав электролита для эффективного осаждения цинк-хромовых покрытий на стальную основу (электролит №2);

- определены условия процесса электроосаждения ($i_k = 30-40 \text{ mA}/\text{cm}^2$ при температуре $20 \pm 2^\circ \text{C}$);

- установлено положительное влияние глицина на качество покрытия;

- проведено исследование долговечности и устойчивости полученных образцов, они обладают защитной способностью выше, чем у хроматированного цинкового покрытия.

Литература

1. Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич, Л.Е. Калугин, В.А. Сысоев. Вестник технологического университета, 27, 9, 12-16 (2024). DOI 10.55421/1998-7072_2024_27_9_12.
2. Н.Б. Березин, Ж.В. Межевич. Вестник технологического университета, 23, 9, 24-27. (2020).
3. Н.Б. Березин [и др.] Электроосаждение металлов и сплавов из водных растворов комплексных соединений: монография. – Казань: Изд-во Казан. гос. технол. ун-та,

2006. 276 с.
4. И.С. Панкратов, С.Ю. Почкина, Н.Д. Соловьева, Т.Ю. Ялымова. *Известия высших учебных заведений. Химия и химическая технология*, 65, 6, 44-50 (2022). DOI <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6590>.
5. Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьева. *Гальваниотехника и обработка поверхности*, 28, 1, 28-33 (2020). DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_1_28.
6. I.S. Pankratov, N.D. Solovyeva. *Inorganic Materials: Applied Research*, 15, 1516-1521 (2024). 10.1134/S207511332470120X.
7. И.С. Панкратов, Н.Д. Соловьева. *Перспективные материалы*, 4, 77 – 84 (2024). DOI: 10.30791/1028-978X-2024-4-77-84.
8. Пат. ПНР 117959, (1983).
9. Пат. 4470897 США (1983).
10. Пат. RU 2151827 C1, (2000).
11. Т.Ю. Ялымова, Н.Д. Соловьёва. *Коррозия: материалы, защита*, 9, 30-33 (2020). DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-9-30-33.
12. А.Г. Демаков, Н.С. Сосенков, М.Р. Павлов, С.С. Виноградов, В.Н. Кудрявцев. *Успехи в химии и химической технологии*, 10 (90) (2008). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/elektroosazhdenie-hroma-v-prisutstvii-neorganicheskoy-bufernoy-dobavki> (дата обращения: 15.11.2025).
13. К.К. Фазлутдинов. НПП Электрохимия. *Завод гальванических покрытий: раздел статьи*. - URL: <https://zctc.ru/sections/chromium> (дата обращения: 15.11.2025).
14. И.А. Чижов, Е.А. Меркушкин, П.А. Пачколина, В.В. Березовская. *Наука и образование (электронный научно-технический журнал)*, 4, 343–366 (2013). <http://technomag.bmstu.ru/doc/559838.html> DOI: 10.7463/0413.0559838.
15. Л.И. Миркин Рентгеноструктурный анализ. Индицирование рентгенограмм: справочное руководство. М.: Наука, 1981. 496 с.
16. Т.Ю. Шевченко, Н.Д. Соловьева, Г.Г. Нечаев, Е.Л. Сурменко. *Перспективные материалы*, 2, 71-76 (2014).
- Sysoev. *Herald of Technological University*, 27, 9, 12-16 (2024). DOI 10.5542/1998-7072_2024_27_9_12
2. N. B. Berezin, Zh. V. Mezhevich. *Herald of Technological University*, 23, 9, 24-27. (2020).
3. N. B. Berezina et al. Electrodeposition of metals and alloys from aqueous solutions of complex compounds: monograph. – Kazan: Publishing house of Kazan. state technological University, 2006. 276 p.
4. I. S. Pankratov, S. Yu. Pochkina, N. D. Solovyeva, T.Yu. Yalymova. *News of Higher Educational Institutions. Chemistry and Chemical Technology*, 65, 6, 44-50 (2022). DOI <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20226506.6590>
5. T.Yu. Yalymova, N.D. Solovyeva. *Electroplating and Surface Treatment*, 28, 1, 28-33 (2020). DOI: 10.47188/0869-5326_2020_28_1_28
6. I.S. Pankratov, N.D. Solovieva. *Inorganic Materials: Applied Research*, 15, 1516-1521 (2024). 10.1134/S207511332470120X
7. I.S. Pankratov, N.D. Solovieva. *Advanced Materials*, 4, 77–84 (2024). DOI: 10.30791/1028-978X-2024-4-77-84
8. Patent. PNR 117959, (1983).
9. Patent. US 4470897 (1983)
10. Patent. RU 2151827 C1, (2000).
11. T.Yu. Yalymova, N.D. Solovieva. *Corrosion: Materials, Protection*, 9, 30–33 (2020). DOI: 10.31044/1813-7016-2020-0-9-30-33
12. A.G. Demakov, N.S. Sosenkov, M.R. Pavlov, S.S. Vinogradov, V.N. Kudryavtsev. *Advances in chemistry and chemical technology*, 10 (90) (2008). URL: <https://cyberleninka.ru/article/n/elektroosazhdenie-hroma-v-prisutstvii-neorganicheskoy-bufernoy-dobavki> (access date: 11/15/2025).
13. K.K. Fazlutdinov. *NPP Electrochemistry. Electroplating plant: section of the article*. - URL: <https://zctc.ru/sections/chromium> (access date: 11/15/2025)
14. I.A. Chizhov, E.A. Merkushkin, P.A. Pachkolina, V.V. Berezovskaya. *Science and Education (electronic journal of science and technology)*, 4, 343–366 (2013). <http://technomag.bmstu.ru/doc/559838.html> DOI: 10.7463/0413.0559838
15. L.I. Mirkin X-ray structural analysis. Indexing radiographs: a reference guide. M.: Nauka, 1981. 496 p.
16. T.Yu. Shevchenko, N.D. Solovyova, G.G. Nечаев, E.L. Surmenko. *Advanced Materials*, 2, 71-76 (2014).

References

1. N. B. Berezin, Zh. V. Mezhevich, L. E. Kalugin, V. A.

© Т. Ю. Ялымова – кандидат технических наук, доцент кафедры «Технология и оборудование химических, нефтегазовых, пищевых производств» (ТОХНПП), Энгельский технологический институт (ЭТИ) филиал Саратовского государственного технического университета имени Ю.А. Гагарина (СГТУ им. Ю.А. Гагарина), Энгельс, Саратовская область, Россия, Shevchenko.tatyana@list.ru; Н. Д. Соловьева – доктор технических наук, профессор, профессор кафедры ТОХНПП, ЭТИ филиал СГТУ им. Ю.А. Гагарина, tepeti@mail.ru.

© Т. Yu. Yalymova – PhD (Technical Sci.), Associate Professor of the Department of Technology and Equipment for Chemical, Oil and Gas, and Food Production (TECOGFP), Engels Technological Institute (ETI), branch of Saratov State Technical University named after Yu.A. Gagarin (SSTU named after Yu.A. Gagarin), Engels, Saratov Region, Russia, Shevchenko.tatyana@list.ru; N. D. Solovyova – Doctor of Sciences (Technical Sci.), Professor, Professor of the TECOGFP Department, ETI, a branch of SSTU named after Yu.A. Gagarin, tepeti@mail.ru.

Дата поступления рукописи в редакцию – 03.12.25.
Дата принятия рукописи в печать – 25.12.25.