

МАТЕРИАЛТАНУ
МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЕ
MATERIALS SCIENCE

DOI 10.51885/1561-4212_2023_2_224

MPHTI 81.09.03

**Б.В. Сырнев¹, Ф.С. Туганбаев², А.Б. Садибеков³, Е.Н. Иващенко⁴, Н.А. Куленова⁵,
М.А. Саденова⁶, Н.В. Серая⁷**Восточно-Казахстанский технический университет имени Д. Серикбаева,
г. Усть-Каменогорск, Казахстан¹E-mail: izusan@mail.ru*²E-mail: admin@mail.ru³E-mail: ajdarsadibekov@gmail.com⁴E-mail: Elenaiva69@mail.ru⁵E-mail: 3007kulenova53@gmail.com⁶E-mail: sadenova@mail.ru⁷E-mail: NSeraya@mail.ru**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРИРОДЫ ПИТТИНГОВОЙ КОРРОЗИИ ЗОЛОТЫХ МОНЕТ****АЛТЫН МОНЕТАЛАРДЫҢ ПИТТИНГТІК КОРРОЗИЯСЫНЫҢ ТАБИҒАТЫН ЗЕРТТЕУ****INVESTIGATION OF THE NATURE OF GOLD COINS PITTING CORROSION**

Аннотация. В работе представлены результаты исследований причин появления дефектов – зон побезжалости – на золотых монетах казахстанского производства, увеличивающихся в процессе хранения. На основании анализа зарубежных работ показано, что это явление наблюдается и в производстве монетных дворов других стран. Как показали результаты исследований с использованием метода рентгеноспектрального микроанализа, генезис указанных дефектов обусловлен попаданием на поверхность золотых монет микрочастиц серебра, а также сернистых соединений и влаги из атмосферного воздуха. В результате взаимодействия образуются геммоксид Ag_2O и гемисульфид Ag_2S . Образующийся на поверхности монет серноокислый электролит способствует миграции ионов серебра и увеличению размера дефектов. В зависимости от времени, размер, толщина и состав очага питтинговой коррозии меняются, что обуславливает формирование «зон побезжалости».

Ключевые слова: золото; монеты; дефекты; питтинговая коррозия; серебро; сера; миграция.

Аңдатпа. Жұмыста қазақстандық өндірістің алтын монеталарында сақтау кезінде көбейетін «конустық аймақтар» ақауларының пайда болу себептерін зерттеу нәтижелері берілген. Шетелдік еңбектерді талдау негізінде бұл құбылыс басқа елдердегі Теңге сарайларының өндірісінде де байқалатыны көрсетілген. Рентгендік спектрлік микроталдау әдісін қолданатын зерттеулердің нәтижелері көрсеткендей, бұл ақаулардың генезисі күміс микробөлшектерінің, сондай-ақ күкірт қосылыстарының және атмосфералық ауадан ылғалдың алтын монеталардың бетіне түсуіне байланысты. Өзара әрекеттесу нәтижесінде геммоксид Ag_2O және гемисульфид Ag_2S түзіледі. Монеталардың бетінде пайда болған сульфат электролит күміс иондарының миграциясына және ақаулардың мөлшерінің ұлғаюына ықпал етеді. Уақытқа байланысты шұңқырлы коррозия орталығының мөлшері, қалыңдығы және құрамы өзгереді, бұл «температивтік аймақтардың» пайда болуына әкеледі.

Түйін сөздер: алтын; монеталар; ақаулар; шұңқырлы коррозия; күміс; күкірт; көші-қон.

Abstract. The paper presents the results of studies on the causes of defects on gold coins of Kazakhstani production – "zones of discoloration" which grow during storage. Based on the analysis of foreign research papers, it is shown that this phenomenon is also observed in products of Mints in other countries. As shown by the results of studies, using the method of X-ray spectral microanalysis, the genesis of said defects is determined by ingress of silver

microparticles, sulfur compounds and atmospheric air moisture on the surface of gold coins. As a result of chemical reaction, hemioxide Ag_2O and hemisulfide Ag_2S are formed. Sulfuric acid electrolyte, formed on the surface of coins, contributes to the migration of silver ions and growth of defects. Depending on the time, the size, thickness and composition of the pitting corrosion center do change, which causes formation of «discoloration zones».

Keywords: gold; coins; defects; pitting corrosion; silver; sulfur; migration.

Введение. Проблемы, связанные с дефектами поверхности изделий из драгоценных металлов, все больше беспокоят производителей этой уникальной и дорогостоящей продукции, так как они не только удорожают изделия, снижая рентабельность производства, но и понижают рейтинг предприятия-производителя, являющийся в условиях рыночных отношений важным коммерческим фактором [1-5].

Эти проблемы постоянно находятся в поле зрения специалистов, работы которых представляются на международных конференциях, организуемых международной Ассоциацией монетных дворов. Одна из разновидностей таких дефектов наблюдается в виде очагов питтинговой коррозии на поверхности золотых монет. В частности, в работе, представленной генеральным директором Монетного двора Шеньяна господином Г. Донг Джианг на парижской конференции в 2006 году [2], отмечались случаи «коррозии» золотых монет (рис. 1).

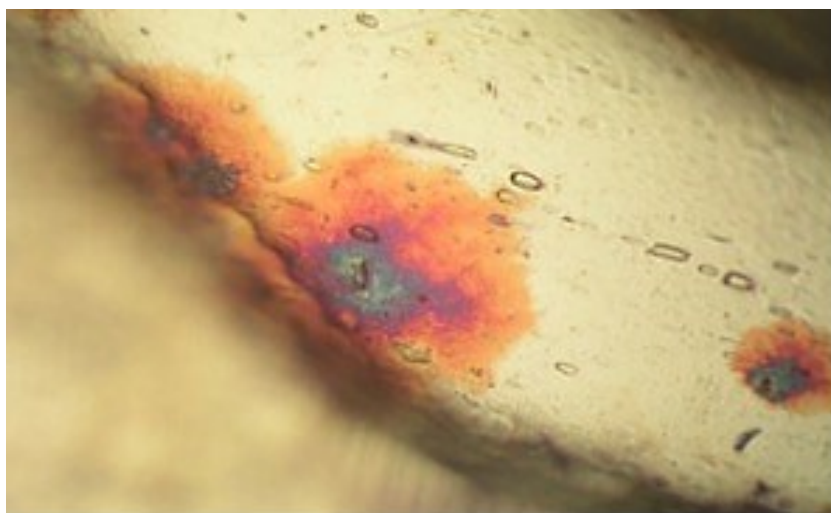


Рисунок 1. Пятна побежалости на образце из золота [2]

На золотых монетах, выпускаемых в Казахстане, указанные дефекты также обнаруживались [6-12]. Эти дефекты возникали спустя несколько месяцев после выпуска монет и длительного хранения в Национальном банке или в коллекциях нумизматов.

Цель работы состояла в изучении природы возникновения очагов питтинговой коррозии на поверхности золотых монет и разработке рекомендаций по их предотвращению.

Материалы и методы исследования. Для исследований были предоставлены золотые монеты ($Au99.99$) из партий выпуска 2009 и 2010 годов. Монеты находились в течение 3...4-х лет как в хранилище Национального банка РК, так и «на руках» коллекционеров. Условия хранения в НБ РК – в плексиглазовых пеналах, условия хранения у коллекционеров неизвестны. На монете 2009 г. видимые следы коррозии – пятна побежалости – достигали в диаметре 7 мм, на монетах 2010 г. – 2 мм (рис. 2).

Задачи исследований состояли в проведении микрорентгеноспектрального анализа очага коррозии, определении генезиса пятен побежалости и разработке технических

предложений по устранению проблемы.

Исследования проводились на технической базе лаборатории «Иргетас» Восточно-Казахстанского государственного технического университета. Использовался растровый электронный микроскоп фирмы «JEOL» JSM-6390LV с приставкой для микрорентгено-спектрального анализа – микрозондом.

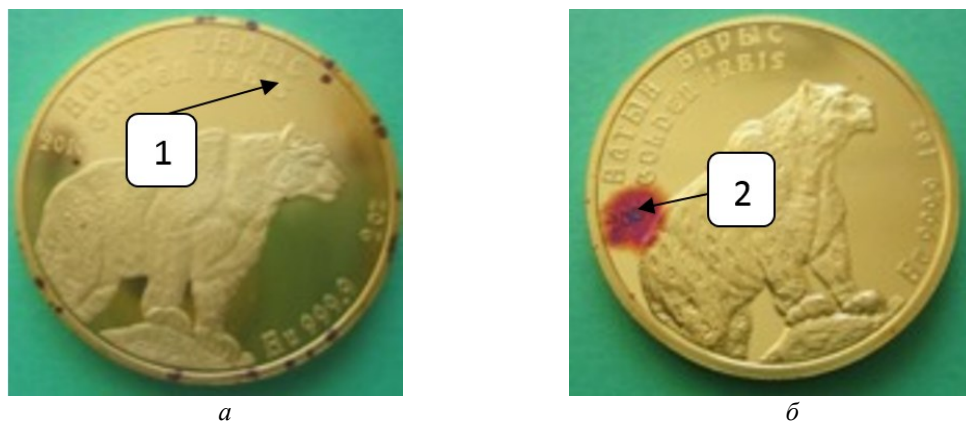


Рисунок 2. Внешний вид золотых монет со следами коррозии:
1 и 2 очаги коррозии, подвергнутые исследованию

Результаты и их обсуждение.

1. На монете 2010 г. (рис. 2, а) очаг коррозии размером около 300 мкм располагался на зеркальном поле монеты (рис. 3). На первом этапе был проведен качественный анализ распределения основных элементов в очаге коррозии (рис. 4).

Анализ карт качественного распределения элементов по поверхности очага коррозии и прилегающих зон показывает, что золото окружает очаг коррозии, а также находится в виде двух островков в середине включения, состоящего преимущественно из серебра. Распределение серы совпадает с распределением золота: сера расположена в зонах, окружающих серебряное включение, и на островках золота в середине включения, но практически отсутствует во включении.

На втором этапе выполнен количественный анализ элементного состава как в очаге коррозии, так и на его периферии (рис. 5 и 6).

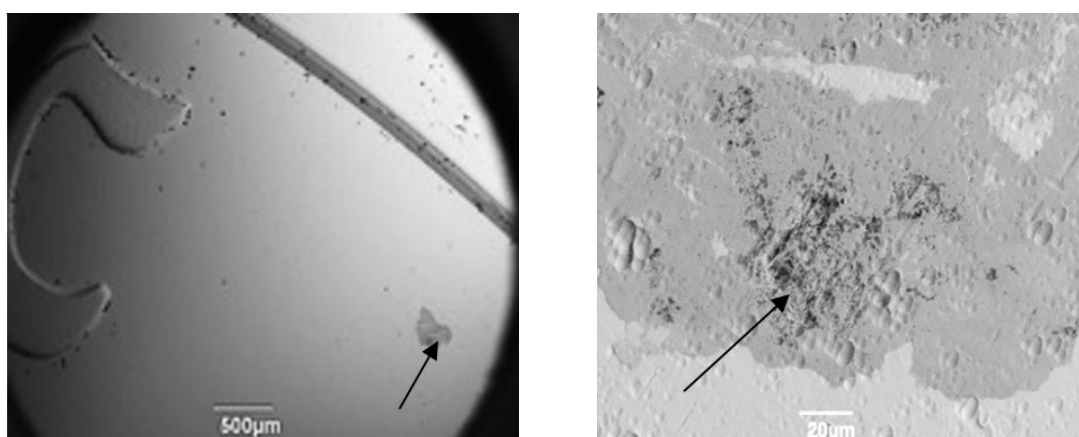


Рисунок 3. Микрофотография очага коррозии на РЭМ при различных увеличениях

(стрелками указан очаг питтинговой коррозии)

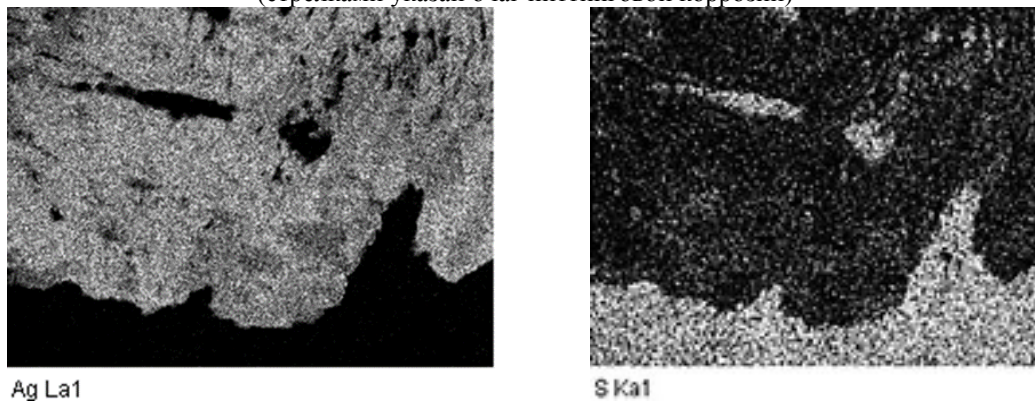
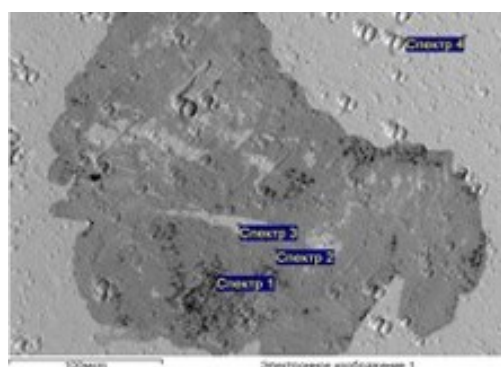


Рисунок 4. Распределение золота (Au), серебра (Ag) и серы (S) в очаге коррозии



Спектр	В % масс				итог
	O	S	Ag	Au	
1	0,0	4,9	95,1	0,0	100
2	0,0	0,6	91,41	7,99	100
3	1,09	1,74	6,73	90,44	100
4	1,03	2,03	5,68	91,26	100

Рисунок 5. Элементный состав в очаге коррозии (спектры 1, 2) и за его пределами (спектры 3,4)

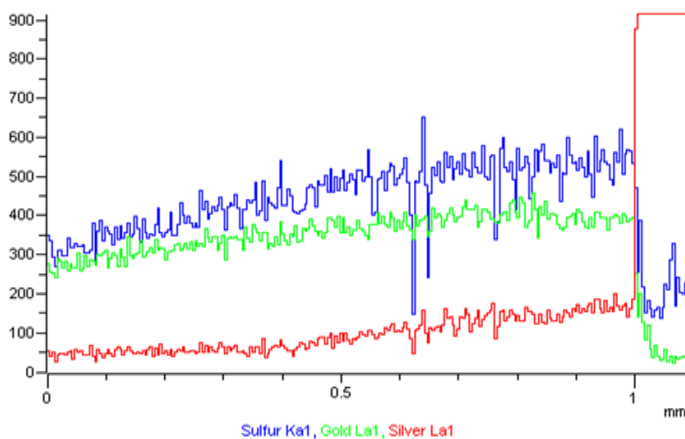


Рисунок 6. Результаты сканирования значений элементов при переходе от периферии к центру очага коррозии

Анализ количественных данных по монете «2010 г.» показывает, что в очаге коррозии находится включение серебра, содержание которого составляет 91...95 % масс, а содержание серы меняется от 0,6 до 4,9 % масс. В окружающей серебряное включение поверхности

золота (периферия очага) также присутствует серебро (6...7 % масс), сера (около 2 % масс) и кислород (около 1 % масс). Видимо, образующиеся гемиоксид Ag_2O и гемисульфид Ag_2S растворяются в конденсированной атмосферной влаге с образованием гидроксида $AgOH$ и сульфата Ag_2SO_4 . В результате происходит «растекание» продуктов взаимодействия по поверхности и образование «зон побежалости». Высокое содержание серебра во включении резко падает до 7 % масс. на границе «серебро-золото», далее снижается до 1 % масс. через 0,5 мм и исчезает на расстоянии 1 мм (рис. 6). Сера и кислород присутствуют в количестве 1...2,5 % масс. на расстоянии до 1 мм от серебряного включения.

2) На монете 2009 г. (рис. 2, б) очаг коррозии размером около 300 мкм располагался на втором нуле цифры 2009 (рис. 7).

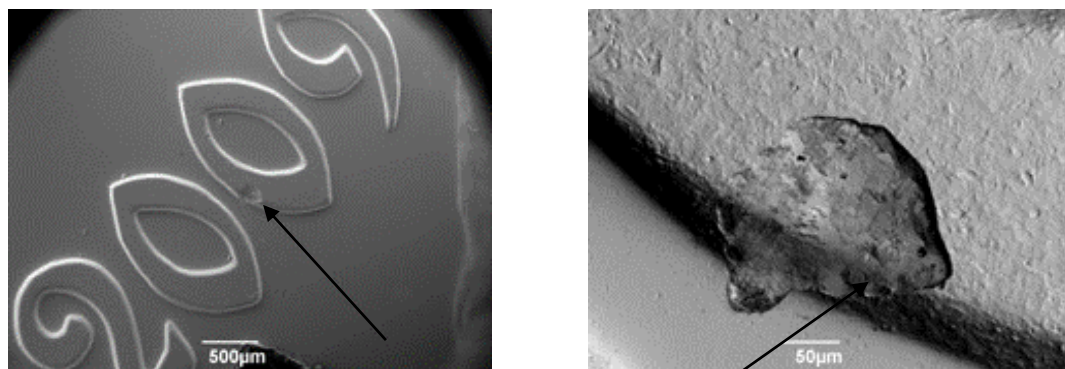
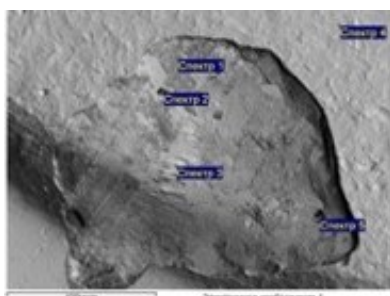
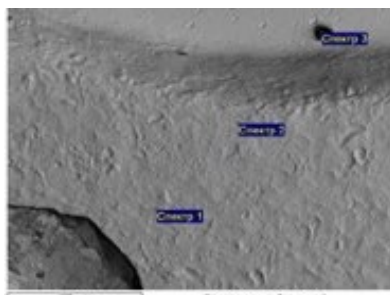


Рисунок 7. Микрофотография очага коррозии на РЭМ

Морфология очага коррозии (острые границы выемки, равноосность в плане, малая глубина) позволяет предположить, что инородное включение, инициирующее коррозию, внесено не на стадии плавки, а позднее, т.е. в процессе вырубки, прокатки, голтовки, чеканки и т.д. Был изучен элементный состав как в очаге коррозии, так на расстоянии 50 мкм и 300 мкм от края очага (рис. 8).



Спектр	В % масс				
	O	Cl	Ca	Ag	Au
1				9.30	90.70
2	10.25				89.75
3				4.85	95.15
4				3.20	96.80
5	6.17	1.88	0.96	17.47	73.52
Макс	10.25	1.88	0.96	17.47	96.80
Мин.	6.17	1.88	0.96	3.20	73.52



Спектр	В % масс							
	O	Si	S	Ca	Ti	Zn	Ag	Au
1							2.65	97.35
2							4.43	95.57
3	53.04	0.7	2.7	28.02	0.63	3.98	1.51	9.43
Макс	53.04	0.7	2.7	28.02	0.63	3.98	4.43	97.35
Мин.	53.04	0.7	2.7	28.02	0.63	3.98	1.51	9.43

Рисунок 8. Элементный состав в очаге коррозии и за его пределами

Анализ результатов показывает, что в очаге коррозии остаточное содержание серебра составляет 4...10 % масс. (по сравнению с 90...95 % в монете 2010 г.), что может указывать на то, что на монете 2009 г. процесс коррозии находится на завершающей стадии. Кроме того, обращает на себя внимание факт отсутствия серы как в очаге коррозии, так и в прилегающей периферийной зоне.

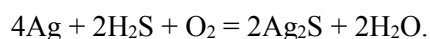
Полученные результаты изучения элементного состава очагов дефектов и динамики изменения состава в зонах распространения (миграции) продуктов коррозии позволяют сформулировать основные условия деградации качества монет из золота:

- 1) присутствие на поверхности золотого изделия частиц серебра;
- 2) контакт монеты со средами (в том числе с газовой атмосферой), содержащими влагу, серу, хлор, кислород;
- 3) присутствие катализаторов коррозии;
- 4) наличие условий, обеспечивающих миграцию продуктов коррозии по поверхности монеты.

Условие 1: присутствие на поверхности золотого изделия частиц серебра. Морфология очага коррозии (острые границы выемки, равноосность в плане, малая глубина) позволяют предположить, что инородное включение, инициирующее коррозию, внесено не на стадии плавки, а позднее, т.е. в процессе вырубki, прокатки, голтовки, чеканки и т.д. Кроме того, возможно попадание серебра на поверхность золотых изделий в результате контакта с атмосферой производственного помещения, содержащей пылевидные частицы серебра.

Условие 2: контакт монеты со средами (в том числе с газовой атмосферой), содержащими влагу, серу, хлор, кислород. В воздушной атмосфере присутствуют такие вещества, как озон, аммиак, хлористый водород, сероводород, сернистый газ и свободная сера. В зависимости от концентрации этих веществ и влажности воздуха коррозия серебра может усиливаться или ослабляться. Свободная сера – активный компонент атмосферы при сульфидировании серебра и может образовываться при окислении сероводорода сернистым газом, хлором и другими окислителями [13]. При реакции озона с сероводородом образуется элементарная сера, но в то же время озон способен на дальнейшее окисление серы до ее диоксида, который сам по себе не действует на серебро, но его присутствие ускоряет коррозию серебра. Озон, взаимодействуя с другими соединениями, может значительно способствовать коррозии серебра. Однако в промышленной атмосфере свободная сера редко находится в количествах, достаточных для интенсивной коррозии серебра, и основным источником коррозии является сероводород. Другие загрязнители, содержащиеся в промышленной атмосфере, оказывают умеренное воздействие на коррозию серебра, их влияние зависит от термодинамических условий протекания химических реакций. Хлористый водород и хлор способствуют коррозии серебра, особенно активен ион хлора Cl⁻. Аммиак, легко образующий с серебром комплексные соединения, также ускоряет коррозию.

Несмотря на комплексное влияние различных ингредиентов на механизм и кинетику питтинговой коррозии серебра, известно, что, в основном, это результат образования на их поверхности сульфида серебра – Ag₂S. Это происходит под влиянием содержащегося в воздухе сероводорода, а также при соприкосновении серебра с веществами, содержащими соединения серы:



При взаимодействии серебра с серой и серосодержащими соединениями образуется

пленка сульфида Ag_2S . Пленка Ag_2S возникает даже в атмосфере с минимальным содержанием H_2S . Толщина слоя сульфида серебра Ag_2S растет линейно с увеличением времени воздействия при $20\text{ }^\circ\text{C}$. На образцах из серебряной фольги при $20\text{ }^\circ\text{C}$ пленка Ag_2S образуется со скоростью $0,05\text{ нм/ч}$, а при $50\text{ }^\circ\text{C}$ – $1,33\text{ нм/ч}$. Эта пленка, скорость роста которой меняется от $0,05$ (в начальный период) до $0,016\text{ нм/ч}$ (по достижению толщины $0,2\text{ нм}$), имеет сначала бледно-желтый, а затем серый, красноватый, голубоватый, зеленоватый и, наконец, почти черный цвет. При увеличении концентрации сероводорода более $6\text{...}10\%$ скорость роста толщины сульфидного слоя практически не зависит от содержания сероводорода и остается постоянной. Скорость взаимодействия с сероводородом зависит от температуры. Если температура повысится с $20\text{ }^\circ\text{C}$ до $40\text{ }^\circ\text{C}$, скорость коррозии увеличится в 25 раз. При температурах выше $130\text{...}350\text{ }^\circ\text{C}$ скорость коррозии зависит от реакции на границе «окисная пленка-среда» и прямо пропорциональна парциальному давлению серы, находящейся в равновесии с сероводородом.

Для взаимодействия с серными соединениями необходимо наличие влаги [13]. Совершенно осушенная от водяных паров смесь воздуха и H_2S не вызывает коррозии серебра. Реакция потускнения чувствительна к очень незначительным изменениям влажности. При относительной влажности ниже 70% может возникнуть небольшая коррозия, но когда влажность превышает 85% , скорость потускнения быстро увеличивается.

Было доказано, что сернистый ангидрид SO_2 ускоряет процесс коррозии. В присутствии сернистого ангидрида и водяных парах, пленка представляет собой смесь сульфида серебра и сульфата серебра [14]. При постоянной концентрации сернистого газа в атмосфере скорость коррозии серебра возрастает с повышением относительной влажности атмосферы.

Со свободными галогенами серебро взаимодействует уже при $20\text{ }^\circ\text{C}$. На потемнение поверхности серебра существенное влияние оказывает хлор. Он содержится в воздухе, в водопроводной воде, в некоторых полимерных альбомах для монет, а также в человеческом поте. Хлор является сильным катодным деполяризатором при относительных высоких влажностях [13]. В хлорсодержащей атмосфере возникает пленка AgCl . Слой продуктов реакции утолщается во времени по параболическому закону.

Образующаяся пленка из продуктов реакций имеет «цвета побежалости», зависящие от ее состава и толщины [15, 16]. Наличие в серебре примесей и легирующих компонентов дополнительно усложняет динамику реакций и состав продуктов коррозии.

Таким образом, значительное влияние на атмосферную коррозию серебра оказывают повышенная относительная влажность атмосферы, повышенная температура, наличие загрязняющих веществ в атмосфере воздуха, а также суммарная длительность пребывания пленки влаги, образовавшейся на поверхности металла, и ее химический состав (рис. 9).

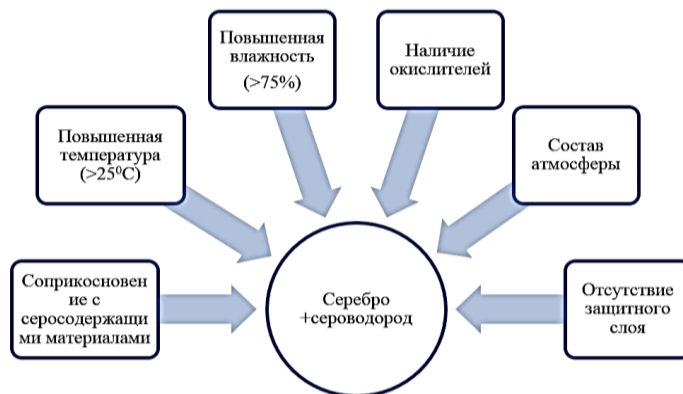


Рисунок 9. Факторы, влияющие на взаимодействие сероводорода с серебром

Главный источник выброса сероводорода в воздух – промышленные предприятия, а также практически весь транспорт. Кроме того, значительная часть сероводорода, попадающего в воздушную атмосферу, образуется в результате разложения органических, в частности белковых, веществ. Данные по содержанию сероводорода по городам Казахстана в доступной литературе ограничены, поэтому интересно привести результаты анализов в городах других стран, т.к. изучаемое явление – коррозия изделий из золота и серебра – характерно для всех стран (табл. 1).

Таблица 1. Загрязненность сероводородом некоторых городов мира

Города	Концентрация H_2S ($\times 10^{-3}$ ppm)	
	мин	макс
Нью-Джерси (нефтехимзавод)	194	1600
Детройт	110	610
Лондон	5	33
Роторуа (Нов. Зеландия)	4	5500
Нью-Йорк	9	28

Анализ результатов показывает, что в промышленных зонах, где загрязненность сероводородом выше, коррозия серебра протекает интенсивнее и рост пленки сульфида серебра происходит более активно [16]. Однако разброс значений толщины пленки (рис. 10) при испытаниях в одинаковых по содержанию сероводорода условиях подтверждает роль других (ранее рассмотренных) факторов.

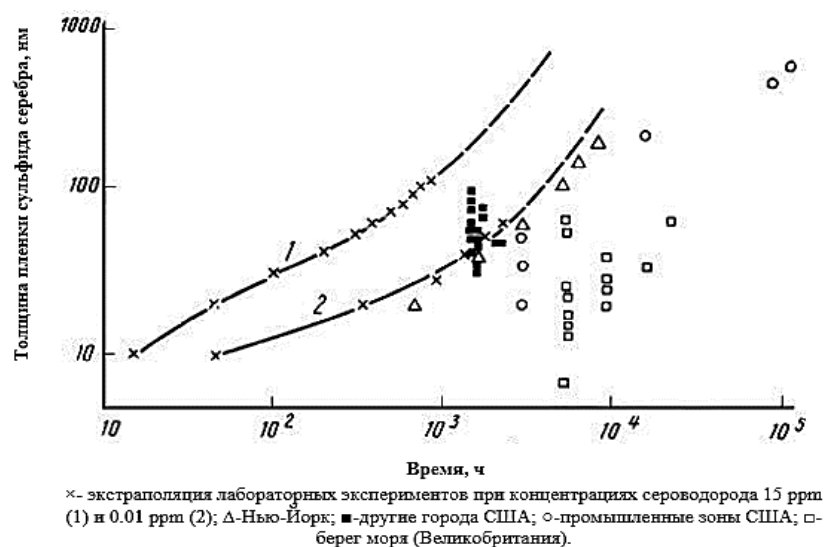


Рисунок 10. «Увеличение толщины пленки сульфида серебра на поверхности серебряных образцов при 75 % относительной влажности в зависимости от времени выдержки» [16]

Немаловажное значение имеют такие факторы, как контакт серебра с материалами органического происхождения, содержащими серу (резина, пластмассы, компаунды и т.д.), и бытовой фактор (потовыделение человека), которые следует учитывать при анализе причин коррозии серебра. В процессе метаболизма клеток сера, поступающая в организм с пищей и лекарствами, может восстанавливаться до сероводорода и с потом выделяться на поверхность кожи.

Пот представляет собой гипотонический раствор, на 99 % состоящий из воды. Также в составе пота присутствуют: хлорид натрия, мочевины и аммиак, в меньшем количестве молочная, лимонная и аскорбиновая кислоты и в мизерных количествах магний, фосфор, калий, кальций, сера, мочевины кислоты и белок. Химический состав пота человека включает: натрия хлорид – 0,66...0,78 %, мочевины – 0,051 %, аммиак – 0,011...0,012 %.

С медицинской точки зрения ускоренное почернение серебряной продукции может быть вызвано серьезными проблемами со здоровьем ее обладателя (производственного персонала). К таким болезням, которые «активируют» коррозию серебра, относятся: нарушения функций печени и почек, гормонального баланса, проблемы с щитовидной железой или эндокринной системой. Быстрее чернеют серебряные украшения у беременных женщин или кормящих мам, что также связано с изменениями гормонального фона организма. Бывают случаи, когда потемнение серебра происходит после приема каких-либо лекарственных препаратов. Это связано с тем, что некоторые лекарства могут способствовать изменению состава выделяемого человеком пота, вследствие чего в нем увеличивается содержание серы. Сероводород, находящийся в человеческом поте, кроме химического взаимодействия с серебром может выступать в роли катализатора в реакции окисления серебра.

Следует отметить, что образовавшийся сульфид серебра плохо растворяется в воде, аммиаке и тиосульфатах щелочных металлов, но растворяется в азотной кислоте. сульфид серебра восстанавливается до металлического серебра только при нагревании выше 260 °С в атмосфере водорода или выше 350 °С в вакууме, а также при сплавлении с едким калием или свинцом. Удалять сульфидную пленку можно либо обработкой химическим реактивом, либо полировкой. При очистке поверхности серебра в промышленности

часто используют разбавленные растворы цианистого натрия или калия, которые легко растворяют большинство соединений серебра, но являются сильнодействующими ядами [15]. Цианистый раствор можно заменить азотной кислотой.

Условие 3: присутствие катализаторов коррозии. В работах [17, 15] отмечается, что присутствие золота ускоряет коррозию серебра, т.е. золото может быть катализатором. Было обнаружено, что дисперсное золото, нанесенное на оксиды различных металлов, обладает уникальными каталитическими свойствами в реакции низкотемпературного окисления CO, окислении и гидрировании углеводородов, восстановлении NO и ряде других промышленно важных процессах. В дальнейшем интерес к золотому катализу увеличивался и, начиная с 1997 г., появляется множество публикаций, посвященных этой проблеме. Так, было отмечено, что наибольшую активность имеют золотые катализаторы, когда металл хорошо диспергирован на оксиды переходных металлов (MOx), например: TiO₂, Fe₂O₃, CuO, NiO, Co₃O₄ и другие, которые способны превращать CO уже при комнатной температуре [18, 15]. Таким образом, в литературе есть данные о каталитической роли нанодисперсного золота в окислительных процессах. Что касается влияния золота на процесс коррозии серебра, находящегося на поверхности золотых монет, то этот вопрос до настоящего времени остается дискуссионным.

Условие 4: наличие факторов, обеспечивающих миграцию продуктов коррозии по поверхности монеты. В результате наблюдений было установлено, что размер очагов коррозии, декорированных цветами побежалости, увеличивается с течением времени. Это указывает на то, что продукты коррозии серебряных включений (сульфид, сульфат, оксид серебра) быстро мигрируют по поверхности золотой монеты, образуя макродефект «пятна побежалости», размеры которых в десятки раз могут превышать размер частицы очагового серебра (рис. 11).

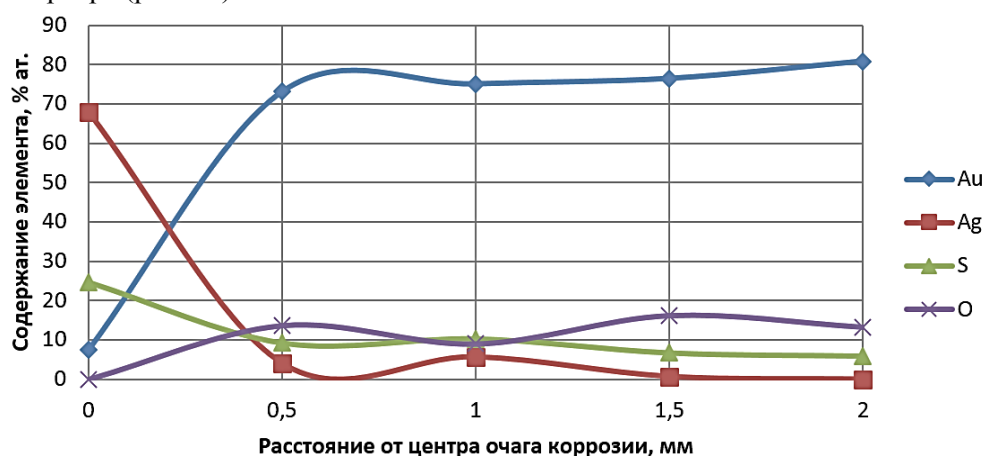


Рисунок 11. Распределение элементов в очаге коррозии

В литературе имеются описания различных видов миграции металлического серебра [18]. Термин «миграция» чаще всего используется в области электрохимии. Миграция относится к неравновесным явлениям в растворах электролитов. Миграция представляет собой передвижение ионов (или других заряженных частиц) под действием градиента электрического поля, возникающего в электролите при прохождении тока через электрохимическую систему. В электростатическом поле происходит миграция как разряжающихся на электроде ионов, так и не разряжающихся [14].

Миграция серебра наблюдается во многих производствах, устройствах, процессах: в

микроэлектронике, комплектующих узлах печатных плат и мембранных переключателей и т.д. Серебро является очень активным металлом, вследствие чего сильно подвержено миграции по механизму роста дендритов (рис. 12).



Рисунок 12. Миграция серебра по механизму роста дендритов

Причины миграции серебра до конца хорошо не изучены. Считается, что необходимыми условиями являются: наличие электролита (например, влаги) и возникновение электрического потенциала между соседними участками электролита.

Заключение

1. Основной причиной дефектов «зоны побежалости» на казахстанских золотых монетах является наличие поверхностных включений (натир) из серебра. В очаге коррозии изученных монет находятся остатки серебряного включения размером до 300 мкм с содержанием серебра от 5 до 95 % масс, а вокруг – зоны побежалости размером до 7 мм, состоящие, как правило, из гемииоксида Ag_2O и гемисульфида Ag_2S . Попадание серебра на золотые монеты, видимо, связано с использованием в «золотой» технологической цепочке оснастки со следами серебра: прокатные валки, вырубные штампы и т.д.

2. Вторым ингредиентом, участвующим во взаимодействии с серебром и приводящем к образованию макродефектов, является сера и, по-видимому, хлор, которые могут попадать из атмосферы, с потных рук и пылевых частичек. Катализатором может служить присутствие золота в зоне реакции.

3. Увеличение размеров дефектов при хранении связано с миграцией ионов серебра в электролитах, возникающих при попадании влаги на монету.

Список литературы

1. Vijay Kumar, Presentation of survey results, by The Perth Mint, Session 2, 24 TH MINT DIRECTORS CONFERENCE, Paris, may, 2006.
2. Dong Jiang, Tarnish of Gold and Silver Coin, Shenyang Mint (CBPM), Session 10, 24 TH MINT DIRECTORS CONFERENCE, Paris, may, 2006.
3. Dr.G. Wagner. Striking of type Ag 999 Cu alloys Ag 999-xCux. P 1 // 30th ICMT, Warsaw, Sept. 2003.
4. Dr.G. Wagner. Striking of type Ag 999 Cu alloys Ag999-xCux. P 2 // 31th ICMT, Vienna Sept. 2005.
5. Фачченда В. Является ли «чистое» золото действительно чистым? // Материалы четвертого международного симпозиума ювелиров. – С.-Пб, 2005.
6. Сырнев Б.В., Туганбаев Ф.С. Исследование природы металлургических дефектов в сплавах на основе

- серебра // Тр. конференции Международной Ассоциации монетных дворов. – Берлин, 2011.
7. Сырнев Б.В., Туганбаев Ф.С., Масленников О.О. Исследование дефектов на изделиях из серебра // Тр. Международного симпозиума ювелиров. – Санкт-Петербург, 2008.
 8. Сырнев Б.В., Туганбаев Ф.С., Масленников О.О. Исследование природы инородных включений памятных коллекционных монет из сплава СрМ 925 // Тр. Международной конференции монетных дворов. – Санкт-Петербург, 2008.
 9. Масленников О.О., Сырнев Б.В. Диагностика металлургического качества слитков и полуфабрикатов благородных металлов при изготовлении монет // Вестник КазНТУ. – Алматы. – 2014. – № 2. – С.217-224.
 10. Syrnev B.V., Tuganbayev F.S. Study of impact of crystallization parameters on optical characteristics of the ag 92,5 alloy and formation of “optical heterogeneity zones” defects on silver products // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. Международной Казахстанско-Российско-Японской научной конференции. – Усть-Каменогорск, 2015.
 11. Syrnev B.V., Tuganbayev F.S. Study of the reasons of foreign inclusions occurrence in the ag 92,5 alloy ingots // Перспективные технологии, оборудование и аналитические системы для материаловедения и наноматериалов: тр. Международной Казахстанско-Российско-Японской научной конференции. – Усть-Каменогорск, 2015.
 12. Туганбаев Ф.С., Сырнев Б.В., Масленников О.О., Влияние параметров кристаллизации слитков сплава СрМ 92,5 на качество монетных заготовок // Тр. технического форума World Money Fair. – Берлин. 2015.
 13. Рачев Х., Стефанова С. Справочник по коррозии. – М.: Мир, 1982.
 14. Герасимов Я.И. Курс физической химии: т. 2, изд. 2 испр. – М.: Химия, 1973.
 15. Розендальф И.Л., Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. – М.: Химия, 1985, 625 с.
 16. Пятницкий И.В. Аналитическая химия серебра: учеб. для. хим. вузов. – М.: Высшая школа, 1977. – С. 23
 17. Геологический словарь / Под ред. К. Н. Паффенгольца: в 2-х томах. – М.: Недра, 1978.
 18. Антропов Л.И. Теоретическая электрохимия: учеб. для хим.-технолог. спец. вузов. – М.: Высшая школа, 1984. – С. 102.

References

1. Vijay Kumar, Presentation of survey results, by The Perth Mint, Session 2, 24 TH MINT DIRECTORS CONFERENCE, Paris, may, 2006.
2. Dong Jiang, Tarnish of Gold and Silver Coin, Shenyang Mint (CBPM), Session 10, 24 TH MINT DIRECTORS CONFERENCE, Paris, may, 2006.
3. Dr. G. Wagner. Striking of type Ag 999 Cu alloys Ag 999-xCux. P 1. // 30th ICMT, Warsaw, Sept. 2003.
4. Dr. G. Wagner. Striking of type Ag 999 Cu alloys Ag999-xCux. P 2. // 31th ICMT, Vienna Sept. 2005.
5. Fachchenda V. YAvlyaetsya li «chistoe» zoloto dejstvitel'no chistym? // Materialy chetvertogo mezhdunarodnogo simpoziuma yuvelirov. S-Pb, 2005.
6. Syrnev B.V., Tuganbaev F.S. Issledovanie prirody metallurgicheskikh defektov v splavah na osnove serebra // Тр. konferencii Mezhdunarodnoj Assotiacii monetnyh dvorov. –Berlin, 2011.
7. Syrnev B.V., Tuganbaev F.S., Maslennikov O.O. Issledovanie defektov na izdeliyah iz serebra // Тр. Mezhdunarodnogo simpoziuma yuvelirov. – Sankt-Peterburg, 2008.
8. Syrnev B.V., Tuganbaev F.S., Maslennikov O.O. Issledovanie prirody inorodnyh vklyuchenij pamyatnyh kollekcionnyh monet iz splava SrM 925 // Тр. Mezhdunarodnoj konferencii monetnyh dvorov. – Sankt-Peterburg, 2008.
9. Maslennikov O.O., Syrnev B.V. Diagnostika metallurgicheskogo kachestva slitkov i polufabrikatov blagorodnyh metallov pri izgotovlenii monet // Vestnik KazNTU. – Almaty, 2014. – № 2. – S.217-224.
10. Syrnev B.V., Tuganbayev F.S. Study of impact of crystallization parameters on optical characteristics of the ag 92,5 alloy and formation of “optical heterogeneity zones” defects on silver products // Perspektivnyye tekhnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov: тр. Mezhdunarodnoj Kazahstansko-Rossijsko-YAponskoj nauchnoj konferencii. – Ust'-Kamenogorsk, 2015.
11. Syrnev B.V., Tuganbayev F.S. Study of the reasons of foreign inclusions occurrence in the ag 92,5

- alloy ingots // Perspektivnye tekhnologii, oborudovanie i analiticheskie sistemy dlya materialovedeniya i nanomaterialov: tr. Mezhdunarodnoj Kazahstansko-Rossijsko-Yaponskoj nauchnoj konferencii. – Ust'-Kamenogorsk, 2015.
12. Tuganbaev F.S., Syrnev B.V., Maslennikov O.O., Vliyanie parametrov kristallizacii slitkov splava SrM 92,5 na kachestvo monetnyh zagotovok // Tr. tekhnicheskogo foruma World Money Fair. – Berlin, 2015.
 13. Rachev H., Stefanova S. Spravochnik po korrozii. – M.: Mir, 1982.
 14. Gerasimov YA.I. Kurs fizicheskoj himii, t. 2, izdanie 2 ispr. – M.: Himiya, 1973.
 15. Rozendal'f I.L., Persianceva V.P. Ingibitory atmosfernoj korrozii. – M.: HIMIYA, 1985., 625s.
 16. Pyatnickij I.V. Analiticheskaya himiya serebra: ucheb. dlya. him. vuzov. – M: Vysshaya shkola, 1977. – S. 23
 17. Geologicheskij slovar': v 2-h tomah. – M.: Nedra. Pod redakciej K. N. Paffengol'ca. 1978.
 18. Antropov L.I. Teoreticheskaya elektrohimiya: ucheb. dlya him.-tekhnolog. spec. vuzov. – M.: Vysshaya shkola, 1984. – S. 102.
-
-