



УДК 542.943-92:54-053:544.778.3

СРАВНИТЕЛЬНАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА ОКИСЛЕНИЯ ЦИНКА И ОЛОВА С УЧАСТИЕМ КИСЛОТ ПРИ КОМНАТНЫХ ТЕМПЕРАТУРАХ

С.Д.ПОЖИДАЕВА, Л.С.АГЕЕВА, А.М.ИВАНОВ

Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия

Анализ характеристик глубокого окисления цинка и олова соединениями меди (II) и молекулярным йодом в присутствии молекулярного кислорода и пероксида водорода как синхронно работающих с ними вторых окислителей в различных средах (водных, водно-органических и органических) с участием минеральных и карбоновых кислот, близких к комнатной температурах, показал следующее. Вклад реакционной способности металла в скорость его расходования, особенно среднюю, часто оказывается много меньше вклада, связанного с особенностями деблокирования рабочей поверхности, определяемыми скоростями накопления поверхностных отложений продуктов окисления металла, их прочностными и адгезионными характеристиками, с одной стороны, и эффективностью используемых путей их разрушения и отвода в объемную фазу – с другой.

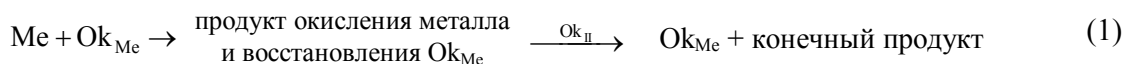
Ключевые слова: цинк; олово; окисление; характеристики процессов; сопоставление; реакционная способность; проявление; блокирование поверхности; продукты превращения; причины соизмеримых скоростей

Как цитировать эту статью: Пожидаева С.Д. Сравнительная характеристика окисления цинка и олова с участием кислот при комнатных температурах / С.Д.Пожидаева, Л.С.Агеева, А.М.Иванов // Записки Горного института. 2019. Т. 235. С. 38-46. DOI: 10.31897/PMI.2019.1.38

Введение. Цинк и олово являются одними из важнейших покровных металлов для защиты железа от коррозии [3, 5, 6, 9, 12, 13, 15-20, 23-28]. При этом цинк в электрохимическом плане более активный восстановитель (для цинка $E^0 = +0,7628$ В, а для олова $E^0 = -0,136$ В [10-12, 14]). В ряду напряжений цинк стоит левее олова. Цинк относится к металлам постоянной валентности, а олово, наоборот, к металлам переменной валентности. Цинк довольно легко окисляется во влажном воздухе с образованием оксидной пленки. В отношении воздуха и воды олово при обычной температуре более устойчиво, что не исключает образование оксидной пленки [7, 8]. Поэтому при использовании рассматриваемых металлов в качестве восстановителей следует учитывать наличие на их поверхностях оксидных пленок, что не может не влиять на характеристики проводимых окислительно-восстановительных процессов [7, 26, 28]. Можно было ожидать, что степень проявления обозначенных следствий будет зависеть от таких факторов, как природа контактирующих с металлом окислителей и сред, природа и содержание в последних кислот, наличие солевых добавок, концентрационных соотношений и других условий проведения процессов. Оценке влияния ряда этих факторов посвящена данная работа.

Для получения сравнительных характеристик в качестве модельных процессов выбраны: окисление металлов соединениями меди (II) в водно-солевых растворах и в практически неводных органических средах, а также окисление пероксидом водорода в обводненных органических средах с отсутствием и при наличии самостоятельной водной фазы, вводимой в исходную реакционную смесь на базе водонерастворимого (и практически не растворяющего воду) органического растворителя с водными растворами пероксида водорода и одноосновной минеральной кислоты.

Выбранные процессы относятся к категории быстрых и приводящих к глубокому, вплоть до количественного, разрушению металла. Они протекают с участием двух окислителей (Ok_{Me} – окислитель металла, Ok_{II} – второй окислитель для регенерации) по схеме



с участием кислот (минеральных и карбоновых) и других кислых реагентов в рамках макроциклической стадии с 10-30 циклами и большим числом циклов по ходу процесса [21]. При этом сила кислоты принципиального значения не имеет. Во многих случаях с участием слабых и даже очень слабых кислых реагентов обозначенные процессы идут и более быстро, и более глубоко в сравнении с аналогами при сильных и даже самых сильных минеральных кислот [22].

Результаты и их обсуждение. Процессы сравнительного эксперимента проводились в соответствии с пооперационной схемой (рис.1).

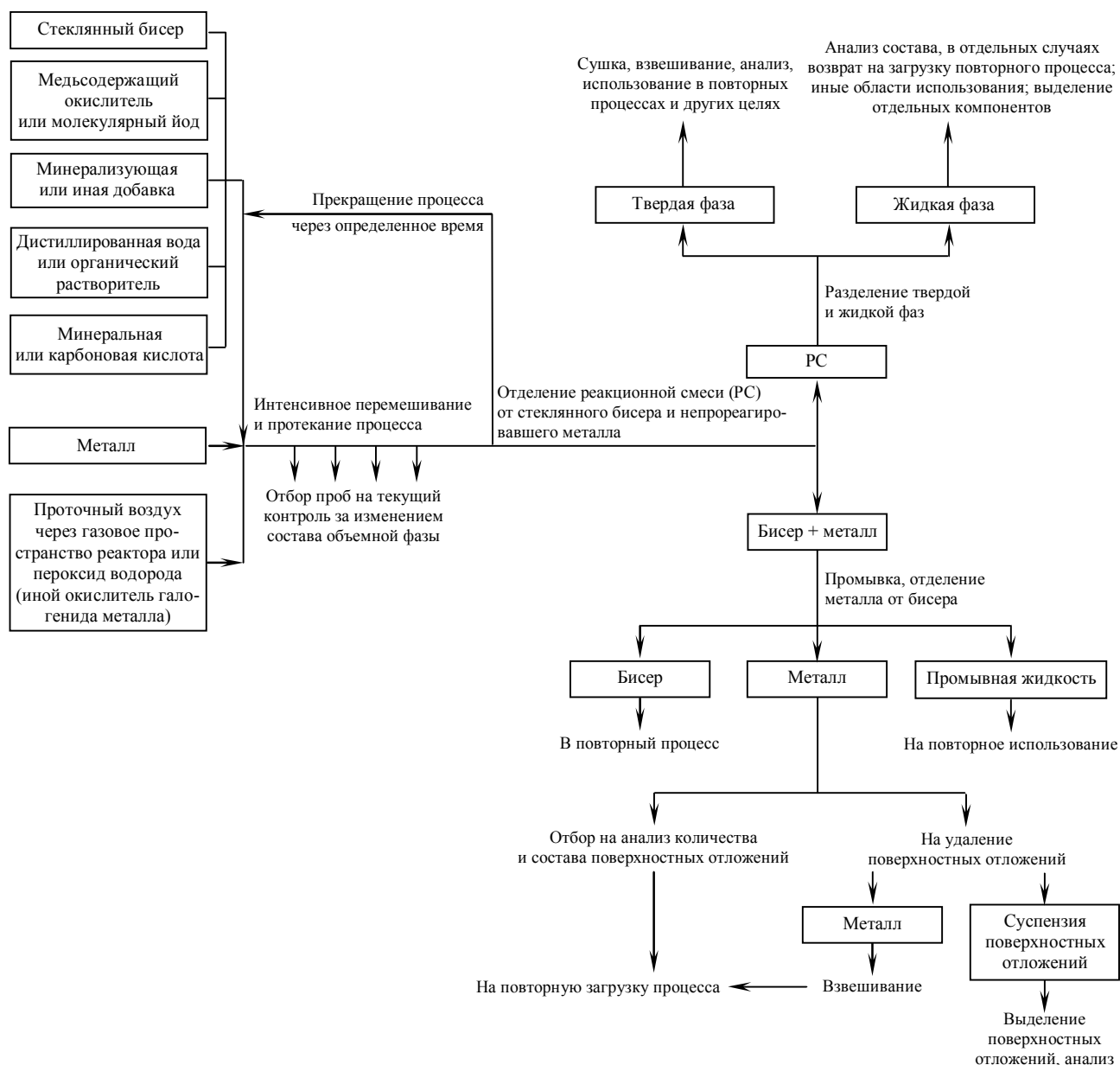


Рис.1. Обобщенная пооперационная схема проведения процессов окисления металлов в различных средах

В качестве базового реактора использовали бисерную мельницу вертикального типа со стекланным или пластмассовым корпусом с входным отверстием 45-60 мм и соотношением высоты к диаметру 2:2,5 на загрузку перетирающего агента и реакционной смеси в массовом соотношении 1:1 (100-150 г без учета массы металла). По ходу процесса предусмотрен отбор проб реакционной смеси без прекращения интенсивного механического перемешивания в этот момент и их анализ на содержание реагента, продукта и окислителя в реакционной смеси. Перемешивание осуществлялось механической мешалкой лопастного типа (1440-3000 об/мин). Ширина лопасти на 2-4 мм меньше входного отверстия реактора, а нижняя кромка не доходила до днища корпуса на 0,3-0,8 мм.

В качестве реактора использовали емкость с плоским дном диаметром до 100 мм и более, соотношение высоты к диаметру 0,3:0,5. Перемешивание в нем осуществлялось на платформе механического встряхивателя, а газовое пространство подключено на измерительную систему волномерметрической установки. По характеристикам проводимого в нем процесса он чаще всего несколько (иногда заметно) уступал бисерной мельнице, но позволял отслеживать накопление газообразного продукта по ходу, а также в перерывы, которые варьировались не только часами, но и сутками, неделями и более. При этом в таком реакторе можно использовать и перетирающий агент, что очень существенно для обозначенных процессов.

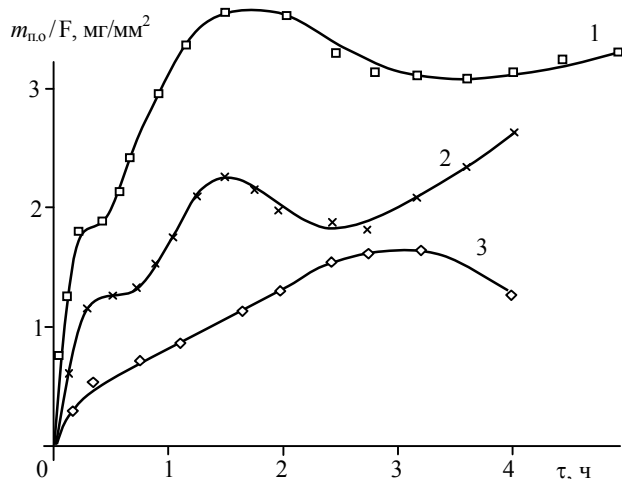


Рис.2. Динамика накопления отложений продуктов на цинке (1,2) и олове (3) с участием муравьиной кислоты без малахита (1) и с малахитом в качестве окислителя в количестве 10^{-1} моль/кг (2, 3) при комнатной температуре

Экспериментально подтверждено, что ни цинк, ни олово под воздействием использованных перетирающих агентов не измельчались, как не разрушались и не расходовались и сами перетирающие агенты. Следовательно, их основная роль сводилась к механическим воздействиям на поверхность твердых реагентов в виде ударов, соскабливания, истирания, царапания и т.д.

Отделение перетирающего агента и непрореагировавшего металла из реакционной смеси происходило на сетке с ячейками $0,3 \times 0,3$ мм, которая служила фильтровальной перегородкой. Твердая фаза продукта на такой перегородке не задерживалась, что существенно облегчало отделение металла. Твердую фазу суспендированного продукта в дальнейшем отделяли фильтрованием, осадок промывали на фильтре и сушили на воздухе.

Фильтрат и промывной растворитель анализировали на содержание окислителей, кислоты, продуктов, накапливали и использовали в загрузках повторных процессов, в том числе и специального назначения.

В водных и существенно обводненных органических средах расходование металла должно проходить как без окислителя, так и с его участием. Первым является непосредственное взаимодействие металла с кислотой с образованием в качестве продукта водорода. Проследив за выделением последнего, можно судить о том, как протекает обозначенное взаимодействие. В подавляющем большинстве случаев оно опережает развитие расходования металла с участием окислителя и на начальном этапе протекает с более высокими скоростями, но не слишком долго, поскольку режим такого протекания — это быстро прогрессирующее самоторможение, завершающееся либо самопрекращением данного процесса на определенное (иногда весьма длительное) время с последующим возобновлением и протеканием с очень малыми скоростями, либо выходом на такие скорости сразу, минуя стадию самопрекращения.

Экспериментально подтверждено, что указанные явления связаны с блокированием поверхности металла отложениями продуктов (рис.2).

Действительно, если в период самопрекращения металл с поверхностными отложениями изъять из реакционной смеси, очистить от поверхностных отложений, затем вернуть в ту же реакционную смесь и продолжить процесс, кинетика накопления водорода повторится не только качественно, но и практически количественно. При этом степень превращения металла до самопрекращения даже в случае цинка никогда не превышала 5 %.

Волюмометрические измерения позволили оценить характеристики обозначенного взаимодействия как параллельного с окислением металла в кислотах. Интересно, что в таком сочетании он часто протекал даже более быстро. Это связано с тем, что блокирование металлов поверхностными отложениями продуктов их взаимодействия с окислителем оказывается более слабым, что и обеспечивает более свободный доступ кислоты к поверхности металла.

С окислителем плотность поверхностных отложений на цинке меньше, чем без него, что обусловлено в какой-то степени и изменением их природы. Без окислителя первым продуктом являлась средняя соль, которая подвергалась гидролизу, равновесие которого все время сдвигалось за счет расходования образующейся кислоты с металлом, т.е. без выхода последней из приповерхностного слоя в объемную фазу с последующей адсорбцией на свободную поверхность. С участием окислителя сразу же доминировала основная соль, что и предопределяло существенные различия в составе поверхностных отложений, а следовательно, и в их свойствах.

При аналогичном окислении олова его молекулярная масса почти в 2 раза больше молекулярной массы цинка. Следовательно, при соизмеримых массовых количествах отложений на единице поверхности в случае олова при пересчете в моли их фактически будет значительно



меньше. Скорее всего именно с этим связан тот факт, что окисление олова протекает не только с соизмеримыми средними скоростями, но часто и значительно большими, причем с более простой кинетикой. Во всяком случае процесс сопровождается меньшим числом самопрекращений и практически полным их отсутствием при степенях превращения металла до 50-60 % от достигнутого в конкретных условиях проведения окислительного процесса.

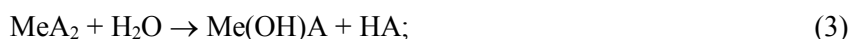
В сильно заторможенном варианте данные взаимодействия протекают и в периоды вынужденных и преднамеренных перерывов, даже если они длятся неделями или месяцами, причем без какого-либо перемешивания вообще. Количество прореагировавшего металла в такие периоды может достигать десятки процентов (по обоим процессам, без и с окислителем). В целом можно констатировать, что вклад прямого взаимодействия цинка с кислотой в количественное расходование металла по реагенту в недостатке составляет 15 %, а олова – 3-5 %. Приведенные данные хорошо коррелируют с отмеченной выше более высокой реакционной способностью цинка как восстановителя.

Расходование металла с участием окислителя происходит согласно стехиометрическим уравнениям:

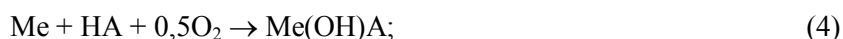
1) при стехиометрическом количестве и избытке кислоты на прореагировавший металл



с последующим гидролизом средней соли и частичным возвратом израсходованной кислоты



2) при умеренном недостатке введенной вначале кислоты на прореагировавший реально металл

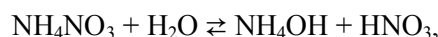


3) при очень большом (в 5-30 раз и более) недостатке кислоты в исходной загрузке



При окислении цинка соединениями меди (II) реализованы все три варианта. Причем характерным признаком третьего варианта является переход рН в зоне протекания процесса в щелочную область (см. таблицу).

Из таблицы видно, что такой переход отмечается при использовании довольно большого ассортимента окислителей с разными кислотами, их недостатками на прореагировавший металл, при разных загрузках металла в отношении остальной массы реакционной смеси и степенях расходования металла. Однако необходимо обязательное присутствие нитрата аммония как солевой добавки, которая в выбранных условиях разрушалась:



поставляя для основного процесса некоторое количество кислоты как реагента и переводя рН объемной фазы в щелочную область с четко выраженным запахом аммиака [1]. Другие соли аммония в выбранных условиях такой способностью не обладали. Но с другими металлами она проявлялась четко [4].

Вблизи перехода объемной фазы в щелочную область наблюдались близкие к максимальной скорости расходования металла, что свидетельствовало о наиболее благоприятных условиях протекания рассматриваемого процесса в этот период. Тип кинетической кривой $\Delta m_{\text{zn}}/m_0 = f(\tau)$ до этого момента был разный: от монотонно возрастающей до волнообразной со ступенями и с четко выраженным индукционным периодом.

При окислении олова в аналогичных условиях рН реакционной смеси растет медленнее и в рассматриваемых условиях никогда не появляется в щелочной области. Поэтому основным направлением при недостатке кислоты является взаимодействие (4) с образованием в качестве продукта основной соли. Гидроксид олова и оксид, скорее всего, являются продуктами гидролиза основной соли в $\text{SnO} \cdot x\text{H}_2\text{O}$ и потерей воды последним в присутствии основной соли [2].

Меднение цинка в определенных условиях проведения окисления связано с более высокой реакционной способностью металла, что для олова не свойственно. Функционирование окислителя в общепринятом режиме соответствует схеме (HA – кислота)





Варианты движения конечной реакционной смеси в щелочную область при окислении цинка (33 % от остальной загрузки) в водном растворе 0,04 моль/кг кислоты и 0,145 моль/кг нитрата аммония соединениями меди (II) ($2 \cdot 10^{-2}$ моль/кг) при комнатной температуре

Окисление металлов соединениями меди	Кислота НА	Степень превращения цинка, %	$\Delta n_{Zn} / n_{0_{Cu^{2+}}}$, моль/моль	$\Delta n_{Zn} / n_{0_{HA}}$, моль/моль	pH конечной реакционной смеси	$m_{п.о}$ (г/кг) на оставшемся металле	
CuCO ₃ ·Cu(OH) ₂	HF	45,2	10,6	5,3	10,13	63,3	
	HCOOH	48,3	11,4	5,6	9,93	45,7	
	CH ₃ COOH	33,1	7,8	3,9	9,41	32,3	
	NH ₂ CH ₂ COOH	37,8	8,9	4,4	9,65	40,1	
CuF ₂	HCOOH	27,3	6,4	3,2	9,33	28,7	
Cu(OCOCH ₃) ₂		44,7	10,5	5,2	9,78	19,3	
Cu(OCOCH ₂ NH ₂) ₂		39,3	9,2	4,6	10,03	17,7	
Cu(OH)Br	HF	55,4	13,0	6,5	10,25	59,3	
	HCOOH	61,2	14,4	7,2	10,16	64,7	
K ₂ CuBr ₄	HF	60,3	14,2	7,1	10,44	72,8	
	HCOOH	69,4	16,3	8,2	10,53	79,6	
Cu(OH)NO ₃	HCOOH	27,3	6,4	3,2	9,12	8,8	
CuCl ₂ ·3Cu(OH) ₂		37,4	8,8	4,4	9,05	33,7	
Cu(OH) ₂		31,5	7,4	3,7	9,14	16,7	
CuO		28,4	6,7	3,3	8,59	10,2	
Cu ₂ O		32,3	7,3	3,6	8,71	14,2	
CuCl		34,7	8,2	4,1	9,81	48,6	
Cu(NO ₃) ₂		31,8	7,5	3,7	8,84	34,5	
CuSO ₄		26,3	6,2	3,1	8,53	23,7	
Продукты окисления меди с участием кислоты:	HCOOH						
		соляной	29,8	7,0	3,5	8,9	19,7
		бензойной	44,6	10,5	5,2	9,6	38,9
		салициловой	39,9	9,4	4,7	9,7	61,2
		<i>n</i> -аминобензойной	47,7	11,2	5,6	9,4	54,5
		коричной	43,5	10,2	5,6	9,9	47,3
гидрокоричной	32,8	7,7	3,8	8,5	23,8		

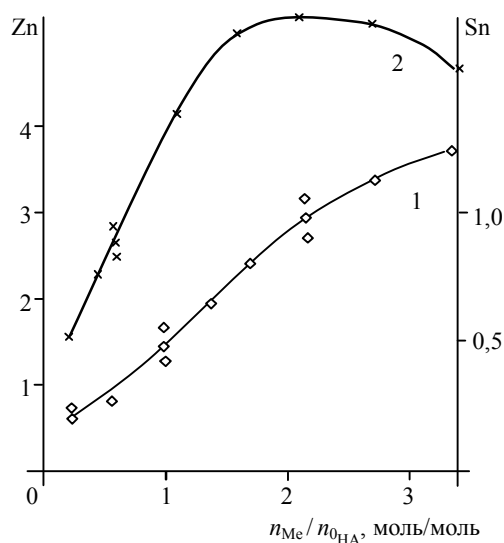


Рис.3. Зависимость отношения $n_{Me} / n_{0_{HA}}$ прореагировавшего цинка (1) и олова (2) от мольного соотношения металла и муравьиной кислоты в исходной загрузке при окислении металлов соединениями меди (II) (0,01 моль/кг в водно-солевой объемной фазе ($X_{0_{NH_4NO_3}} = 0,17$ моль/кг)

1 – нитрат меди (II); $\tau = 180$ мин; 2 – малахит; $\tau = 150$ мин

В случае цинка как окислителя восстановление Cu^{2+} в Cu^{1+} могло проходить более глубоко, т.е. до металла, что приводило к фактической потере части окислителя на некотором этапе развития процесса. Однако процесс не является необратимым. Медь способна окисляться Cu^{2+} в соединения Cu^{1+} и далее по приведенной выше схеме возвращать соединения Cu^{2+} как наиболее эффективных окислителей [21].

Таким образом, при окислении выбранных металлов в водной фазе при комнатной температуре в бисерной мельнице вертикального типа с высокооборотной (1560 об/мин) лопастной мешалкой (стеклянный бисер как перетирающий агент) соединениями меди (II) при значимом недостатке кислоты состав продуктов для цинка и олова будет разным: для цинка доминирует $\text{Zn}(\text{OH})_2$, для олова – $\text{Sn}(\text{OH})\text{A}$. Следовательно, окисление цинка допускает больший недостаток кислоты в исходной загрузке в отличие от олова. При превышении максимума недостатка кислоты олово окисляется до определенного предела. Для цинка (за фиксированное время на моль загруженной кислоты) количество прореагировавшего металла на загруженную вначале кислоту будет расти (рис.3). Затрачиваемое на это время также будет увеличиваться, но гораздо в меньшей степени, чем при расходовании олова к целесообразно допустимому недостатку кислоты.

Рассматриваемый процесс протекает с определенным недостатком $\text{O}_{\text{кМс}}$ по стехиометрии в 10-25 раз меньше предполагаемого расходования металла, приближая дозировку этого компонента к каталитическим количествам. Это непосредственно вытекает из регенерации данного окислителя по схеме (1). В случае соединений меди (II) последний процесс в той или иной степени сопровождается заменой аниона исходного варианта на анион присутствующей в реакционной смеси кислоты. Однако это может сопровождаться существенным увеличением эффективности такого окислителя (при исходных CuO ; $\text{Cu}(\text{OH})_2$; $\text{CuCO}_3 \cdot \text{Cu}(\text{OH})_2$ и т.д. происходит всегда). При этом потерь такой эффективности по ходу дальнейшего процесса уже не происходит. Это подтверждается тем, что выделяемые из реакционных смесей медьсодержащие продукты являются сильными окислителями металла и могут использоваться как при проведении аналогичного процесса, так и при окислении продуктов его в соединения олова (IV) (рис.4, взяты продукты окисления металла малахитом как первичным окислителем металла), причем в заметно меньших количествах, чем при первичном использовании индивидуальных соединений меди (II).

При окислении металлов в водных средах с участием кислот и окислителей, связанных с положением металлов в ряду напряжений, преимуществ обнаружить не удалось. Наоборот, процессы с цинком и по средней скорости, и по длительности довольно часто уступали аналогичным процессам с оловом. Это в немалой степени связано с тем, что блокирование поверхности цинка

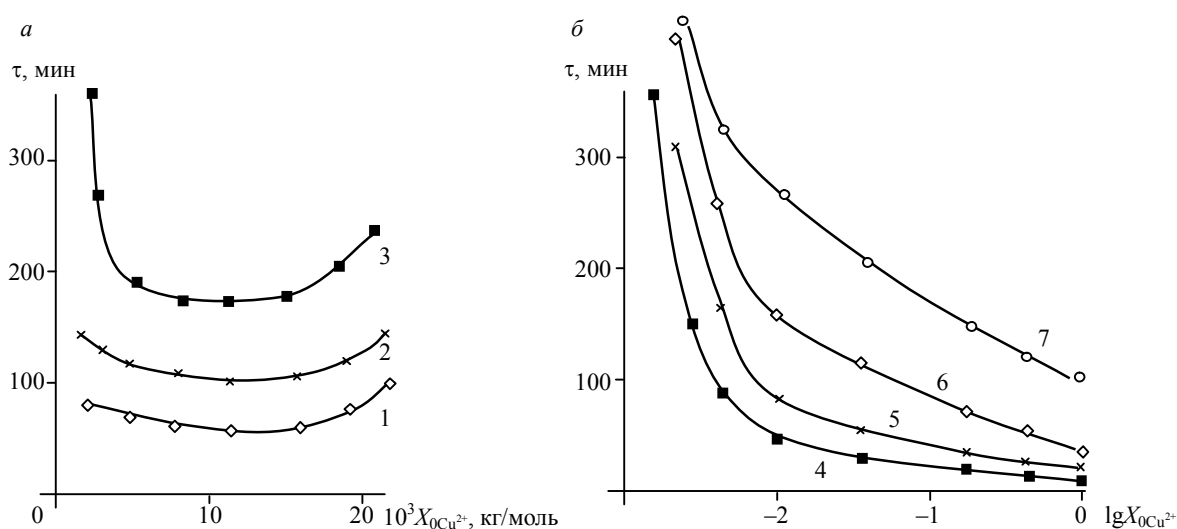


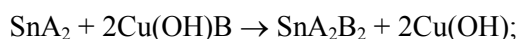
Рис.4. Время достижения 0,25(1); 0,50(2) и 0,90(3) степени превращения олова в водно-солевом ($X_{0\text{NH}_4\text{NO}_3} = 0,2$ моль/кг) растворе муравьиной кислоты (а) и 0,25(4); 0,50(5), 0,75(6) и 0,98(7) степени превращения гидроксида олова (II) в уайт-спирите (б) при их окислении соединениями меди (II) в зависимости от содержания соединений меди (II) в исходной загрузке процесса



оказалась намного сильнее, чаще было полным, выход был более длительным, а по ходу процесса эти явления начинались на ранних стадиях и повторялись с высокой частотой. Несмотря на то, что локальные скорости окисления цинка нередко были более высокими (иногда значительно), они нивелировались большей длительностью и количеством промежуточных самоторможений. Иными словами, блокирование поверхности олова отложениями продуктов оказалась ощутимо благоприятнее, чем в случае цинка.

Блокирование поверхности хорошо коррелирует с тем, что прерванный процесс окисления олова путем прекращения перемешивания и механических воздействий на поверхность металла продолжает протекать, хотя и с меньшей (в 50-200 раз) скоростью, чем до прекращения перемешивания, но в разы, а иногда и в десятки раз большей, чем скорость расходования цинка в аналогичных ситуациях. Более того, при отсутствии перемешивания самопрекратившийся процесс может возобновиться и протекать с достижением расходования металла в количествах не только соизмеримых, но и превышающих достигнутые до момента прерывания процесса. С цинком подобные явления на данный момент времени выявить не удалось.

При исключении воды из реакционной смеси окисление металлов соединениями меди (II) протекало практически полностью по реакции (2). Это требовало увеличения начальной загрузки кислоты до стехиометрических количеств. Иными словами, селективность окислительно-восстановительного процесса повышалась. При этом нужно учитывать и то, что в случае олова SnA_2 являлся не конечным, а промежуточным продуктом, т.е. может окисляться в соль олова (IV):



где A^- и B^- – анионы кислот HA и HB . В этом случае содержание солей олова (II) и (IV) в конечной реакционной смеси будет существенно зависеть от природы кислоты и растворителя жидкой фазы.

Использование в качестве Ox_{Me} молекулярного йода позволило значительно расширить ассортимент Ox_{II} (это оксиды металлов с более высокой валентностью, пероксиды металлов, органические пероксиды и т.д., все окислители, которые способны быстро, количественно и в четком соответствии со стехиометрическими уравнениями реагировать с MeJ_2 , а для олова и с SnJ_4). В этом ассортименте особый интерес представляет пероксид водорода, присутствие которого предопределяет и ввод в систему некоторого количества воды, которое может быть увеличено и использованием фтороводородной, бромоводородной или азотной кислоты в виде концентрированных растворов. Вводимая вода может быть в виде раствора (например, в этилцеллозольве), или же образовывать самостоятельную водную фазу. В последнем случае важно, чтобы она не находилась в мертвой или застойной зоне реактора, что приводит к значительному снижению скорости процесса (в водной фазе будет находиться основная масса кислоты и окислителя, в ней очень слабое перемешивание и перемещение растворенных компонентов в органическую фазу).

При окислении олова присутствие воды в растворе или в виде самостоятельной водной фазы принципиального значения не имеет. Кинетическая кривая накопления Sn^{2+} имеет типичный S-образный характер. Единственным продуктом являются соединения Sn^{2+} . Происходит окисление их в Sn^{4+} . Но в таких условиях соединения Sn^{4+} легко и быстро окисляют металл в соединения Sn^{2+} :



предопределяя то, что Sn^{4+} является промежуточным продуктом, а соединения Sn^{2+} фактически конечным продуктом. Осложнения в виде самоторможений и самопрекращений наблюдаются только на глубоких стадиях и могут преодолеваются при прекращении процесса и длительным стоянием реакционной смеси.

С цинком картина иная (рис.5). Процесс начинается с максимальной скоростью, но вначале протекает с быстро прогрессирующим торможением вплоть до прекращения на длительное, часто превышающее, затраченное до этого время. Так может повторяться несколько раз, что в конечном счете и предопределяет меньшую среднюю скорость расходования металла, чем в аналогичном варианте с оловом.

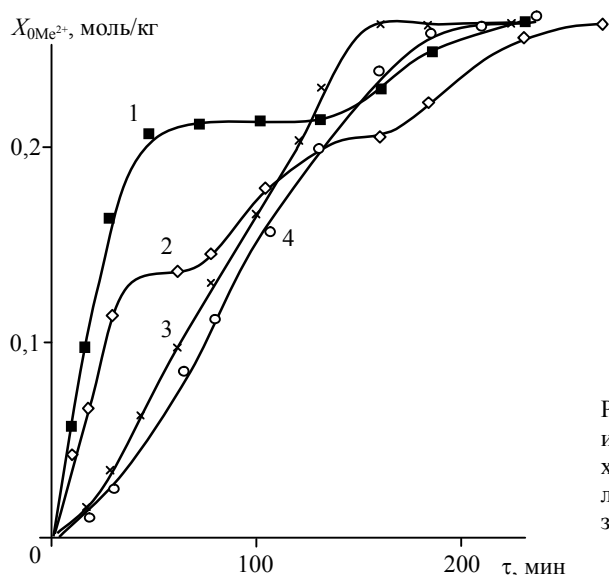


Рис.5. Кинетические кривые накопления соединений цинка (1, 2) и олова (II) (3, 4) при окислении металлов (12,5 % от остальной исходной загрузки) пероксидом водорода при 0,05 моль/кг молекулярного йода и стехиометрическом количестве азотной (1, 3) и бензойной (2, 4) кислоты в объемной фазе на основе уайт-спирита при комнатной температуре

Заключение. На практике обнаружить проявление более высокой реакционной способности цинка удастся лишь в отдельных локальных вариантах. В большинстве же случаев она в той или иной степени нивелируется спецификой образования, расходования и свойств поверхностных отложений продуктов на металле, предопределяющей высокие, разные по величине и притом переменные во времени степени блокирования рабочей поверхности. Как следствие – совсем нередки случаи, когда средние скорости расходования металла и длительности процессов окисления олова меньше, чем в аналогичных характеристиках для цинка.

ЛИТЕРАТУРА

1. Быстрое и глубокое разрушение цинка в присутствии соединений меди / С.Д.Пожидаева, Т.В.Макеева, А.Ю.Елисеева, А.М.Иванов // Химическая технология. 2015. № 9. С. 517-527.
2. Быстрое и глубокое разрушение белого олова под воздействием суспендированного малахита в подкисленном водном растворе нитрата аммония / С.Д.Пожидаева, Д.А.Григорьев, Л.С.Агеева, А.М.Иванов // Технология металлов. 2017. № 7. С. 12-18.
3. *Голдобина Л.А.* Анализ причин коррозионных разрушений подземных трубопроводов и новые решения повышения стойкости стали к коррозии / Л.А.Голдобина, П.С.Орлов // Записки Горного института. 2016. Т. 219. С. 459-464 DOI: 10.18454/PMI.2016.3.459.
4. *Иванов А.М.* Глубокое окисление меди оксидом меди (II) в подкисленных водно-солевых растворах. Часть II. Влияние начального содержания хлорида аммония / А.М.Иванов, Е.Г.Кликин, С.Д.Пожидаева // Известия Юго-Западного государственного университета. 2015. № 1 (58). С. 26-35
5. Изучение коррозионной стойкости некоторых материалов в расплавах, содержащих низшие хлориды титана / И.И.Иванов, О.А.Дубовиков, Л.В.Григорьева, А.А.Кузаева, П.В.Згонник // Записки Горного института. 2013. Т. 202. С. 220-223.
6. *Ильин В.А.* Цинкование, кадмирование, оловянирование и свинцевание. Л.: Машиностроение, 1983. 87 с.
7. Механизмы окисления тонких металлических пленок олова / С.В.Рябцев, О.А.Чуваева, А.Е.Попов, Ф.М.Чернышов // Конденсированные среды и межфазные границы. 2012. Т. 14. № 3. С. 328-333.
8. *Пономаренко Т.В.* Оценка перспектив создания оловянной отрасли в Республике Казахстан / Т.В.Пономаренко, Ф.Д.Ларичкин, Д.В.Сидоров // Записки Горного института. 2016. Т. 221. С. 742-744. DOI: 10.18454/PMI.2016.5.742
9. *Сивенков А.В.* Химико-термическая обработка сталей в среде легкоплавких растворов // Записки Горного института. 2014. Т. 209. С. 244-248.
10. *Семенова И.В.* Коррозия и защита от коррозии / И.В.Семенова, Г.М.Флорианович, А.В.Хорошилов. М.: ФИЗМАТ-ЛИТ, 2002. 336 с.
11. *Тодт Ф.* Коррозия и защита от коррозии: коррозия металлов в промышленности: Пер. с нем. Л.: Химия, 1966. 847 с.
12. *Улиг Г.Г.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику / Г.Г.Улиг, Р.У.Ревин. Л.: Химия, 1989. 456 с.
13. Acetic Acid Vapor Corrosion of Lead-Tin Alloys Containing 3.4 and 15 % Tin / C.M.Oertel, S.P.Baker, A.Niklasson, L.-G.Johansson, J.-E.Svensson // Journal of The Electrochemical Society. 2009. № 156 (12). P. 414-421.
14. *Bardal Einar.* Corrosion and protection (Engineering materials and processes) // Springer-Verlag. London Limited. 2004. URL: http://www.studmed.ru/bardal-e-corrosion-and-protection_7ddd395a670.html (дата обращения 30.05.2018).
15. *Craig B.D.* Corrosion Prevention and Control: A Program Management Guide for Selecting Materials / B.D.Craig, R.A.Lane, D.H.Rose. Advanced Materials, Manufacturing and Testing Information Analysis Center (AMMTIAC). Alion Science & Technology, 2009. 293 p.



16. Corrosion Control in Engineering Design / National Physical Laboratory. URL: http://www.npl.co.uk/upload/pdf/corrosion_control_in_engineering_design.pdf (дата обращения 30.05.2018)
17. Guides to Good Practice in Corrosion. Control Surface Preparation for Coating. National Physical Laboratory. Crown / Copyright, 2000. Reproduced by permission of the Controller of HMSO. URL: http://resource.npl.co.uk/docs/science_technology/materials/life_management_of_materials/publications/online_guides/pdf/surface_coating.pdf (дата обращения 30.05.2018)
18. Heidersbach R. Metallurgy and Corrosion Control in Oil and Gas Production. New York: Wiley, 2011. 281 p.
19. Hienonen R. Corrosion Inspection and Monitoring Royal / R.Hienonen, R.Lahtinen / VTT Publications 626. 2007. URL: <https://www.vtt.fi/inf/pdf/publications/2007/P626.pdf> (дата обращения 31.05.2018).
20. Lopez' D. Corrosion-erosion behavior of TiN-coated stainless steels in aqueous slurries / D.Lopez', C.Sanchez', A.Toroa // Wear E-Journal.2005. URL: <http://www.vimaru.vn/edata/E-Journal/2005/Wear/Vol258is1-4/bai%2078.pdf> (дата обращения 31.05.2018).
21. Interaction of Copper(II) oxide with monobasic mineral acids under model condition and in the presence of metallic copper / S.D.Pozhidaeva, A.M.Ivanov, D.A.Sotnikova, A.Yu.Eliseeva // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2013. Vol. 58. № 12. P. 1428-1433.
22. Pozhidaeva S.D. Anomalously Deep and Fast Failure of Copper and Bronze under the Action of the Corrosion Products Existing on Them / S.D.Pozhidaeva, A.Yu.Eliseeva, A.M.Ivanov // Russian Metallurgy (Metally). 2015. Vol.12. № 13. P. 1117-1123.
23. Revie R.W. Corrosion and corrosion control. An Introduction to Corrosion Science and Engineering / R.W.Revie, H.H.Uhlig. Hoboken New Jersey: Published by John Wiley& Sons. 2008. 518 p.
24. Roberge Pierre R. Handbook of Corrosion Engineering. New York: McGraw-Hill. 2000. 1140 p.
25. Roberge P.R. Corrosion Basics: An Introduction. Houston, Texas: NACE Press Book. 2006. 364 p.
26. Sherbini E.E.Foad El. Corrosion behaviour of Tin in citric acid solutions and effect of some inorganic and organic compounds / E.E.Foad El. Sherbini, E.Hamed // Materials Science (MSAIJ): An Indian Journal. 2009. № 5 (4). P. 347-355.
27. The Corrosion Technology Laboratory. Corrosion Control and Treatment Manual TM-584C (Revision C). URL: <https://corrosion.ksc.nasa.gov/pubs/tm584c.txt>. (дата обращения 30.05.2018)
28. Young Woo Park. Effect of temperature on the fretting corrosion of tin plated copper alloy contact / Young Woo Park, T.S.N. Sankara Narayanan, Kang Yong Lee // Wear. 2008. URL: <http://www.journals.elsevier.com/wear> (дата обращения 31.05.2018).

Авторы: С.Д.Пождаева, канд. хим. наук, доцент, pozhidaeva_kursk@mail.ru (Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия), Л.С.Агеева, аспирант, millfi@yandex.ru (Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия), А.М.Иванов, д-р хим. наук, профессор, pozhidaeva_kursk@mail.ru (Юго-Западный государственный университет, Курск, Россия).

Статья поступила в редакцию 04.06.2018.

Статья принята к публикации 05.07.2018.