

На правах рукописи



МУЛЛОЕВА НУКРА МАЗАБШОЕВНА

**ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВОВ СВИНЦА
С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

02.00.04-Физическая химия

АВТОРЕФЕРАТ

**диссертации на соискание ученой степени
кандидата химических наук**

Душанбе - 2016

Работа выполнена в лаборатории «Коррозионностойкие материалы» Института химии им. В. И. Никитина АН Республики Таджикистан.

Научный руководитель:	доктор химических наук, академик АН Республики Таджикистан, профессор Ганиев Изатулло Наврузович
Официальные оппоненты:	1. Сафаров Ахрор Мирзоевич - доктор технических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология машиностроения» Таджикского технического университета им. акад. М.С. Осими; 2. Олимов Насруддин Солихович - кандидат химических наук, доцент, заведующий кафедрой «Технология и машиноведение» Таджикского государственного университета им. С. Айни.
Ведущая организация:	Физико-технический институт им. С.У. Умарова АН Республики Таджикистан

Защита состоится «18» мая 2016 года в ___⁰⁰ часов на заседании диссертационного совета Д 047.003.02 при Институте химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан по адресу: 734063, г. Душанбе, ул. Айни, 299/2. E-mail: gulchera@list.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке и на сайте Института химии им. В.И. Никитина АН Республики Таджикистан www.chemistry.tj.

Автореферат разослан «___» марта 2016 года

**Ученый секретарь
диссертационного совета,
доктор химических наук, профессор**

Абулхаев В.Д.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В гидроэлектрометаллургии, гальванотехнике, аккумуляторном производстве и кабельной технике свинец и его сплавы широко используются в качестве материала анода и защитной оболочки. Несмотря на ряд разработанных новых анодных материалов и защитных покрытий, свинец, несомненно, останется основным материалом для крупномасштабных электрохимических производств и кабельной техники. В этой связи особо актуален вопрос правильного выбора легирующих элементов, которые не только способствовали бы повышению анодной стойкости свинца, но и удовлетворяли бы требования технологии в случае, если ионы этих элементов будут поступать с анода в раствор и оказывать воздействие как на катодный, так и на анодный процессы.

Объяснение положительного действия легирующих добавок вследствие процессов, ведущих к увеличению истинной поверхности анода или к уплотнению защитного фазового слоя оксидов малорастворимыми продуктами окисления, являются односторонним. Согласно другой точки зрения, стойкость свинца зависит от изменения или модифицирования его структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплава.

Модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие низкую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллов, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав.

Щелочноземельные металлы (ЩЗМ) являются активными модификаторами структуры свинца. В настоящее время однозначно установлено параллелизм между увеличением стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о модифицирующей роли лигатур в коррозии сплавов.

Изучение бинарных и многокомпонентных систем и построение диаграмм состав-анодные свойства в сопоставлении с фазовым состоянием сплавов позволило выявить новые анодные материалы и определить оптимальные пределы легирования свинца. Согласно классификации элементов по характеру их воздействия на анодное поведение свинца, которое определяется их металлохимическими и электрокаталитическими действиями, щелочноземельные металлы относятся к элементам модифицирующего и структурного - легирующего действия.

Таким образом, исследование физико-химических, теплофизических и термодинамических свойств сплавов свинца с щелочноземельными металлами является актуальной задачей, т.к. позволяет научно обосновать выбор состава двойных и многокомпонентных сплавов для различных отраслей техники, в том числе кабельной.

Вопрос экономии материалов, используемых при производстве кабелей, приобретает всё большее значение. Это относится не только к металлам, которые применяются при изготовлении токопроводящих жил и металлических оболочек, но также к изолирующим материалам и защитным покровам. Экономия защитных покрытий достигается за счёт применения новых материалов и повышения коррозионной стойкости свинцовых оболочек, за счёт их утонения.

Тема диссертационной работы входит в «Стратегию Республики Таджикистан в области науки и технологии на 2007-2015г.» и в Программу внедрения важнейших разработок в Республике Таджикистан на 2010-2015г.

Цель работы является установление физико-химических, термодинамических и анодных свойств сплавов систем свинец-кальций (стронций, бария) и разработка новых коррозионностойких сплавов на основе свинца для кабельной техники.

Задачи исследования: Изучение температурных зависимостей теплофизических свойств и термодинамических функций свинца и его сплавов с элементами подгруппы кальция.

Изучение кинетики окисления сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в жидком состоянии кислородом газовой фазы. Установление механизма окисления сплавов.

Изучение влияния щелочноземельных металлов на анодное поведение, коррозионную стойкость свинца и свинцовых сплавов в средах NaCl и HNO₃.

Оптимизация состава многокомпонентных свинцово – сурьмяных сплавов по комплексу критерию качества для использования их в кабельной технике в качестве защитной оболочки.

Научная новизна исследований: Установлена температурная зависимость теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамические функции (энтальпия, энтропии, энергия Гиббса) свинца и сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий). Показано, что с ростом температуры и количества легирующей добавки в свинце теплоёмкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия, энтропия сплавов растёт, а значения энергии Гиббса уменьшается. В пределах подгруппы при переходе от сплавов системы свинец-кальций к сплавам систем свинец-стронций и свинец-барий наблюдается уменьшение величин теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, энтальпии и энтропии, а энергия Гиббса растёт.

Показано, что окисление сплавов систем свинец-кальций (стронций барий) в жидком состоянии подчиняются гиперболическому закону. С ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в свинце скорость окисления увеличивается. Константы скорости окисления сплавов имеет порядок 10⁻³ кг/м²·с. Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов (до 0,5 мас.% ЩЗМ) при переходе от кальция к барию уменьшается, а в сплавах с содержанием более 0,5 мас. % ЩЗМ от кальция к стронцию уменьшается и к барию растёт.

Потенциостатическим методом со скоростью развёртки потенциала 2 мВ/с установлено, что добавки щелочноземельных металлов до 0,5 мас.% в 3 раза повышают анодную устойчивость свинца и его многокомпонентных сплавов для кабельной техники. При этом наблюдается смещение потенциалов коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов в область положительных значений. При переходе от сплавов систем свинец-кальций к сплавам систем свинец-стронций и свинец-барий скорость коррозии сплавов в среде NaCl растёт, что в целом согласуется с изменением свойств элементов подгруппы кальция.

Практическая значимость исследования: На основе проведённых исследований установлены оптимальные концентрации щелочноземельных металлов в свинце и его многокомпонентных сплавах для кабельной техники.

Выполненные научные исследования послужили основой для разработки состава новых свинцовых сплавов, которые защищены малым патентом Республики Таджикистан.

Методы исследования и использованная аппаратура

В качестве объекта исследования использовались металлический свинец, кальций, стронций и барий, а также сплавы свинца марок ССуМТ, легированные щелочноземельными металлами. Исследования проводились термогравиметрическим (аппарат TGA), металлографическим (микроскоп НЕОРНОТ-31), ИК-спектроскопическим (UR-20), потенциостатическим (потенциостат ПИ-50.1) методами и измерением теплоемкости в режиме «охлаждения». Математическую обработку экспериментальных результатов проводили с использованием стандартного пакета приложения программы Microsoft Excel.

На защиту выносятся:

-Результаты исследований температурных зависимостей теплоёмкости, коэффициента теплоотдачи и термодинамических функции сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий).

-Установленные кинетические параметры процесса окисления сплавов свинца с щелочноземельными металлами, механизм окисления сплавов.

-Концентрационные зависимости анодных характеристик сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в среде электролита NaCl.

-Составы разработанных свинцовых сплавов, содержащих щелочноземельные металлы, для использования в качестве защитной оболочки силовых и телефонных кабелей.

Вклад автора в работах, выполненных в соавторстве и включенные в диссертацию, состоял в разработке путей и методов решения поставленных задач, получении, обработке и анализе экспериментальных данных, формулировке основных выводов и положений диссертации.

Степень достоверности и апробация работы. Основные положения диссертации представлялись и докладывались на: IV-Респ. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин», г.Чкаловск, 2011г.; Республ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии», Душанбе, 2011г.; Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащения и металлургии», Абишевские чтения. Караганда, 2011г.; Республ. конф. «Методы повышения качества и целесообразности процессов производства», Душанбе, 2011г.; Республ. научно-практ. конф. «Перспективы и развития исследований в области химии координационных соединений», Душанбе, 2011г.; Республ. научно-практ. конференции «Вклад науки в инновационном развитии регионов Республики Таджикистан», Душанбе, 2012г.; Научной конф. «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности Таджикистана», Ходжент, 2012г.; Научной конф. «Важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания», Душанбе, 2012г.; VI Межд. научно-практ. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2012г.; Матер. конф. «Комплексообразование в растворе», Душанбе, 2012г.; Республ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений», Душанбе, 2012г.; Конф. «важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания». Душанбе, ДГПУ им. С. Айни; 2012г.; VII Межд. конф. «Перспективы развития науки и образования». Душанбе, ТТУ им. М. С. Осими 2012г.; Респ. конф. «Перспективы в развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений». Душанбе, ТНУ, 2012г.; Респ. научно-практ. конф. «Внедрение наукоемкой техники и технологии в производство». Душанбе, ТУТ, 2013г.; Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири», Томск. 2013г.; Межд. конф. по физике конденсированного состояния, посвящ. 85 летия акад. Адхамова А. А., Душанбе, 2013г.; Респ. научно-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», Душанбе, ТНУ, 2013г.; Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения», Душанбе, ТНУ, 2013г.; Респ. научно-практ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения», Душанбе. 2014г.; Респ. научно-практ. конф. «Проблемы горно-металлургический промышленности и энергетики Респ. Тадж.», г. Чкаловск, 2014г.; Респ. конф. «Роль Кулябского Госуниверситета им. А. Рудаки в подготовке специалистов». г. Куляб, 2015г.; Межд. Форум «Молодеж-движущая сила интеллектуального развития страны», Душанбе, 2015г.; Межд. научно-практ. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», г. Ашхабад, 2015г.; Всероссийской научно-практ. конф. студентов, аспирантов и молодых ученых «Новые технологии нефтегазовому региону». г.Тюмень, 2015г.; Научн. конф., посвящ. «70 – летию Победы в Великой Отечественной войне», НИТУ «МИСиС», г. Душанбе, 2015г; Научно-практ. конф. «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистан», г. Чкаловск, 2016г; Респ. научно-практ. конф.. «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения», г. Душанбе, НИТУ «МИСиС», 2016г.

Публикации. По материалам диссертации опубликовано 50 печатных работ, в том числе 1 монография, 8 статей в журналах входящих в перечень ведущих рецензируемых журналов, рекомендуемых ВАК РФ, 38 материалов и тезисов докладов на конференциях,

а также получены 3 малых патента Республики Таджикистан на составы разработанных свинцовых сплавов и способы улучшения их коррозионной стойкости.

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, четырёх глав, выводов, списка использованной литературы и приложения. Диссертация изложена на 170 страницах компьютерного набора, включая 86 рисунка, 48 таблицы, 120 наименований источников литературы.

Во введении изложены предпосылки и основные проблемы исследования, обоснована актуальность работы, раскрыта структура диссертации.

В первой главе описаны теплофизические свойства свинца и щелочноземельных металлов, особенности окисления и коррозионно-электрохимического поведения свинца и его сплавов в различных средах. Приведены сведения о диаграммах состояния свинца с щелочноземельными металлами, характере структурообразования двойных сплавов. На основе выполненного обзора можно отметить, что теплофизические свойства свинца, кальция, стронция и бария хорошо изучены. Имеются сведения о влиянии температуры и чистоты металлов на их тепловые и теплофизические свойства. Однако в литературе отсутствует информация о физических свойствах сплавов свинца с щелочноземельными металлами. Сведений об анодном поведении сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в основном относятся к среде серной кислоты, как электролита жидкостных аккумуляторов. Практически не изучено анодное поведение двойных сплавов в растворе электролита NaCl. Нет сведений также о кинетике высокотемпературного окисления сплавов свинца с ЩЗМ в жидком состоянии. Имеющиеся отрывочная информация в основном относится к составу отдельно взятых сплавов.

Таким образом, в связи с отсутствием систематических данных о физико-химических свойствах сплавов свинца с щелочноземельными металлами последние были взяты в качестве объекта исследования в данной диссертационной работе.

Во второй главе приведены результаты исследования температурной зависимости теплофизических свойств и термодинамических функций свинца и его сплавов с щелочноземельными металлами.

Третья глава посвящена экспериментальному исследованию кинетики окисления сплавов свинца с щелочноземельными металлами, в жидком состоянии.

В четвертой главе приведены результаты экспериментального исследования анодного поведения сплавов свинца с щелочноземельными металлами в нейтральной среде электролит NaCl.

Диссертационная работа завершается общими выводами, списком цитированной литературы и приложением.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ ИССЛЕДОВАНИЕ ТЕПЛОФИЗИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИХ ФУНКЦИЙ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

В литературе имеются сведения о теплофизических свойствах чистого свинца, в частности о его теплоемкости. Сообщается, что теплоемкость свинца имеет обычную для простых металлов зависимость. Пересекая классическое значение $3R$ в области θ_D , она далее лишь слабо возрастает с повышением температуры вследствие влияния ангармонического и электронного вкладов, а вблизи точки плавления достигает значения $1.213R$. Коэффициент электронной теплоемкости свинца $\gamma_e = 3,13$ мДж/моль·К². Данные о коэффициентах теплоотдачи и термодинамических функциях свинца и его сплавов с ЩЗМ нами в литературе не обнаружены.

Имеющиеся в литературе данные о теплофизических свойствах свинца получены в режиме «нагрева». По чисто физическим соображениям соблюдение достаточно монотонного изменения температуры объекта в режиме «нагрев» крайне сложно из-за наличия целой цепочки внешних факторов (напряжение в сети печи, теплопроводность

окружающей среды и пр.), то есть из-за многофакторности эксперимента. Наиболее удобным и простым, с этой точки зрения, являются режим «охлаждения».

В настоящей работе для измерения удельной теплоемкости металлов в широкой области температур использовался закон охлаждения Ньютона. Количество теплоты, теряемое предварительно нагретым телом при его охлаждении на dT градусов, будет $dQ = C_p m dT$. Количество теплоты, теряемое через поверхность тела за время $d\tau$: $dQ_s = -\alpha(T - T_0)S d\tau$. Если тело выделяет тепло так, что температура всех его точек изменяется одинаково, то будет справедливое равенство:

$$C_p m dT = -\alpha(T - T_0)S d\tau, \quad (1)$$

где C_p – удельная теплоемкость, α – коэффициент теплоотдачи, m – масса и S – площадь поверхности образца, T и T_0 – температуры образца и окружающей среды, соответственно. Экспериментально полученные зависимости температуры образцов сплавов от времени охлаждения представлены на рисунке 1 и описываются уравнением вида:

$$T = a \exp(-b\tau) + p \exp(-k\tau), \quad (2)$$

где a , b , p , k – постоянные для данного образца, τ – время охлаждения.

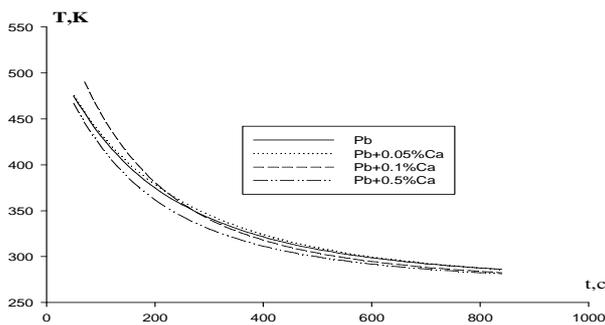


Рисунок 1. График зависимости температуры образца от времени охлаждения для сплавов системы Pb-Ca

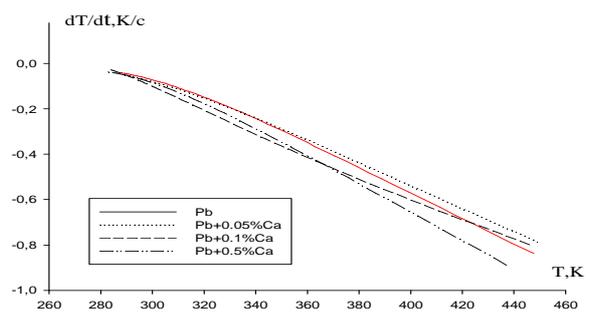


Рисунок 2. Температурная зависимость скорости охлаждения сплавов систем Pb-Ca.

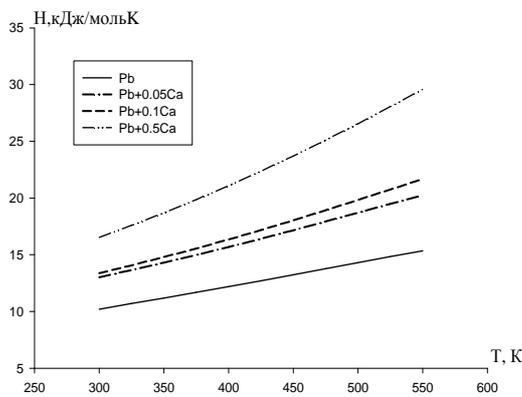


Рисунок 3. Температурная зависимость энтальпии сплавов системы Pb-Ca.

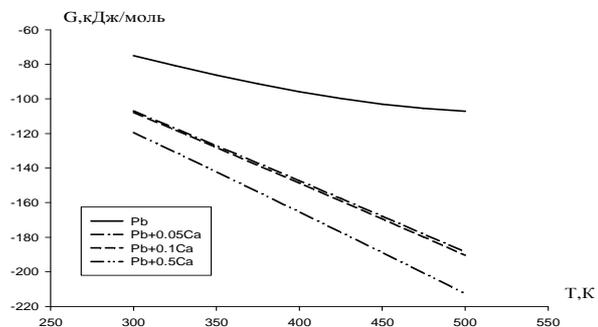


Рисунок 4. Температурная зависимость энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Ca.

Ошибка в измерение температуры 0,1 °С. Дифференцируя уравнение (2) получим выражение для скорости охлаждения:

$$\frac{dT}{d\tau} = -ab \exp(-b\tau) - pkk \exp(-k\tau). \quad (3)$$

По этому уравнению нами были вычислены скорости охлаждения образцов сплавов. Значения a, b, p, k, ab, pk в уравнение (3) для исследованных сплавов приведено в таблице 1. Вся обработка результатов производилась на MS Excel и графики строились с помощью программы Sigma Plot. Коэффициент регрессии составил не менее 0,998.

Таблица 1
Значения коэффициентов a, b, p, k, ab, pk в уравнение (3) для сплавов системы Pb-Sa

Содерж. Са в Pb, мас.%	a, К	b, 10 ⁻³ с ⁻¹	p, К	k, 10 ⁻⁵ с ⁻¹	ab, Кс ⁻¹	pk, Кс ⁻¹
0,0	220,81	5,83	309,06	9,85	1,29	0,030
0,05	216,20	5,34	311,30	11,03	1,15	0,034
0,1	284,65	6,49	327,22	11,68	1,84	0,038
0,5	220,50	6,60	310,01	10,00	1,45	0,031

Для вычисления удельной теплоемкости сплавов свинца с кальцием были использованы $\alpha(T)$ для чистого свинца марки С2 по уравнению:

$$\alpha(T) = 10,9327 - 0,1504T + 0,0005T^2 - 4,7710 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (4)$$

С помощью программы Sigma Plot обрабатывая имеющиеся литературные и экспериментальные данные по теплоемкости свинца и кальция получили следующие уравнения температурной зависимости удельной теплоемкости для свинца (5) и кальция (6) (в скобках указаны соответствующие коэффициенты регрессии):

$$C_p^{Pb} = 313,1808 - 1,6085T + 0,0042224T^2 - 3,3896 \cdot 10^{-6}T^3; \quad (R=0.9997) \quad (5)$$

$$C_p^{Ca} = 555,1810 + 0,3228T - 0,0002T^2 + 3,9537 \cdot 10^{-7}T^3 \quad (R=0.9997) \quad (6)$$

Используя значения коэффициента теплоотдачи свинца была рассчитана величина удельной теплоемкости сплавов свинца с кальцием. Из уравнение (1) для коэффициента теплоотдачи получим следующее уравнение:

$$\alpha(T) = \frac{C_p(T)m \left(\frac{dT}{d\tau}\right)}{(T - T_0)s} \quad (7)$$

Далее по вычисленным данным теплоемкости и экспериментально полученным величинам скорости охлаждения образцов сплавов Pb-Sa вычислили температурную зависимость коэффициента теплоотдачи α (Вт/К·м²).

Используя значений скорости охлаждения и $\alpha(T)$ была вычислена удельная теплоемкость сплавов Pb-Sa по уравнению (1) для свинца (5) и его сплавов с кальцием, мас. %:

$$\begin{aligned} \text{Pb}+0.05 \text{ Ca } C_p &= 430,5034 - 2,6471T + 7,2496 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,1469 \cdot 10^{-6}T^3 \\ \text{Pb}+0.1 \text{ Ca } C_p &= 433,0536 - 2,6471T + 7,34 \cdot 10^{-3}T^2 - 6,1469 \cdot 10^{-6}T^3; \\ \text{Pb}+0.5 \text{ Ca } C_p &= 470,06391 - 2,5671T - 7,37 \cdot 10^{-3}T^2 - 5,9469 \cdot 10^{-6}T^3 \end{aligned} \quad (8)$$

Зависимость теплоемкости сплавов системы Pb-Sa от температуры представлены в таблице 2.

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг*К) сплавов системы Pb-Sa

T, К	Содержание кальция в свинце, мас. %:			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	119,12	122,87	133,55	202,66
325	120,05	124,92	137,02	210,06
350	122,12	128,54	142,17	219,43
375	125,01	133,16	148,42	230,20
400	128,43	138,19	155,21	241,82
425	132,03	143,07	161,95	253,73
450	135,51	147,21	168,07	265,38
475	138,55	150,04	172,99	276,20
500	140,83	150,99	176,14	285,65

Для расчета температурной зависимости энтальпии, энтропии и энергии Гиббса использовали интегралы от молярной теплоёмкости:

$$H(T) = H(0) + \int_0^T C_p(T) dT ; S = \int_0^T C_p(T) d \ln T ; G(T) = H(T) - TS(T) \quad (9)$$

Значение $H(T)$ может быть определено с точностью до значения при температуре 0 К $H(0)$, т.е. может быть определена разность энтальпий вещества в данном состоянии и при 0 К.

Температурная зависимость энтальпии (Дж/моль) для сплавов системы Pb-Sa описываются следующими уравнениями:

для свинца:

$$H(T) = H(0) + 64,828T - 0,1743T^2 + 2,9134 \cdot 10^{-4}T^3 - 1,7541 \cdot 10^{-7}T^4 \quad (10)$$

и его сплавов с кальцием, мас. %:

$$\begin{aligned} \text{Pb} + 0,05 \text{ Ca} \quad H(T) &= H(0) + 89,1142T + 0,2739T^2 - 5 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,181 \cdot 10^{-7}T^4 ; \\ \text{Pb} + 0,1 \text{ Ca} \quad H(T) &= H(0) + 89,642T - 0,2736T^2 + 5,063 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,181 \cdot 10^{-7}T^4 ; \\ \text{Pb} + 0,5 \text{ Ca} \quad H(T) &= H(0) + 97,3032T - 0,2656T^2 + 5,083 \cdot 10^{-4}T^3 - 3,0775 \cdot 10^{-7}T^4 . \end{aligned} \quad (11)$$

Рассчитанные значения энтальпии сплавов системы Pb-Sa представлены на рисунке 3.

Получены следующие уравнения для температурных зависимостей энтропии сплавов системы Pb-Sa.

Для свинца:

$$S(T) = 64,828 \ln T + 0,3487T + 4,3701 \cdot 10^{-4}T^2 - 2,3388 \cdot 10^{-7}T^3 . \quad (12)$$

и его сплавов с кальцием, мас. %:

$$\begin{aligned} \text{Pb} + 0,05 \text{ Ca} \quad S(T) &= 89,1142 - 0,5479T + 7,5 \cdot 10^{-4}T^2 - 4,2413 \cdot 10^{-7}T^3 ; \\ \text{Pb} + 0,1 \text{ Ca} \quad S(T) &= 89,642 - 0,5479T + 7,595 \cdot 10^{-6}T^2 - 4,2413 \cdot 10^{-7}T^3 ; \\ \text{Pb} + 0,5 \text{ Ca} \quad S(T) &= 97,3032 - 0,5313T + 7,625 \cdot 10^{-4}T^2 + 4,1033 \cdot 10^{-7}T^3 . \end{aligned} \quad (13)$$

Температурная зависимость энтропии от температуры для сплавов системы Pb-Sa приведены в таблице 3.

Рассчитанные значения энергии Гиббса для сплавов системы Pb-Sa от температуры представлены на рисунке 4. Видно, что с увеличением доли кальция в сплавах системы Pb-Sa энергия Гиббса уменьшается.

Таблица 3

Расчитанные значения энтропии (Дж/моль·К) для сплавов системы Рb-Са

Т, К	Содержание кальция в свинце, мас. %			
	0,0	0,05	0,1	0,5
300	298,17	399,96	403,83	453,15
325	299,75	402,01	406,06	456,57
350	301,21	403,95	408,20	459,86
375	302,58	405,81	410,27	463,06
400	303,88	407,62	412,30	466,21
425	305,12	409,37	414,29	469,32
450	306,31	411,09	416,24	472,38
475	307,45	412,75	418,14	475,41
500	308,54	414,34	419,99	478,39

Зависимость энергии Гиббса от температуры для сплавов системы Рb-Са описываются следующими уравнениями:

для свинца:

$$G(T) = -64,828T(\ln T - 1) + 0,1743T^2 - 1,4567 \cdot 10^{-4}T^3 + 5,847 \cdot 10^{-8}T^4 \quad (14)$$

и его сплавов с кальцием, мас. %:

$$\begin{aligned} \text{Рb}+0,05\text{Са} \quad G(T) &= -89,1142T + 0,2739T^2 + 2,5 \cdot 10^{-4}T^3 + 1,0603 \cdot 10^{-7}T^4; \\ \text{Рb}+0,1\text{Са} \quad G(T) &= -89,642T + 0,2736T^2 + 2,532 \cdot 10^{-4}T^3 + 1,0603 \cdot 10^{-7}T^4; \\ \text{Рb} + 0,5\text{Са} \quad G(T) &= -97,3032T + 0,2656T^2 + 2,542 \cdot 10^{-4}T^3 + 1,0258 \cdot 10^{-7}T^4 \end{aligned} \quad (15)$$

Таким образом, исследована температурная зависимость удельной теплоемкости и коэффициенты теплоотдачи, а также термодинамические функции сплавов системы Рb-Са. Показано, что с ростом содержания кальция в свинце и температуры удельная теплоемкость, коэффициент теплоотдачи, энтальпия и энтропия увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается.

Аналогичным образом были исследованы теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов свинца со стронцием и барием. Как следует из табл.4 у щелочноземельных металлов с ростом температуры теплоемкость увеличивается. Однако при переходе от кальция к стронцию и барию, росту число электронных оболочек, и соответственно количество электронов в атоме, величина теплоемкости уменьшается. Для металлического свинца и его сплавов с ЩЗМ указанная закономерность также сохраняется, т.е. с ростом температуры теплоёмкость увеличивается (таблица 4).

Таблица 4

Температурная зависимость удельной теплоёмкости (Дж/кг·К) и коэффициента теплоотдачи (Вт/К·м²) сплавов систем Рb-Са (Ва, Sr)

Т, К	Рb	Рb +0,5 Са	Рb +0,5 Sr	Рb +0,5 Ва	ЩЗМ		
	Теплоемкость				Са	Sr	Ва
300	119,12	202,66	131,25	128,90	647.4	305.7	206.1
400	128,43	241,82	140,37	138,02	670.4	313.6	258.7
500	140,83	285,65	152,53	150,18	710.8	327.1	284.5
Коэффициент теплоотдачи							
300	0.92	1.48	1.15	1.08			
400	5.56	7.28	5.48	5.47			
500	9.38	9.38	8.64	9.08			

Что касается сплавов систем Рb-Са (Sr, Ва) здесь с ростом содержания щелочноземельного металла наблюдается увеличение величины теплоемкости. В таблице

4 в качестве примера приведены данные для свинца и его сплавов с 0,5 мас.% ЦЗМ, где видно, что легирование свинца щелочноземельными металлами повышает его теплоемкость, однако у сплавов при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение теплоемкости, что коррелируется с данными для чистых ЦЗМ. Величина теплоемкости для сплавов в целом превышает теплоемкость чистого свинца. Данные о коэффициенте теплоотдачи чистых ЦЗМ в специальной литературе нами не обнаружены. Выполненные нами исследования показали увеличение коэффициента теплоотдачи у свинца и его сплавов с ЦЗМ от температуры.

В таблице 5 обобщены значения термодинамических функций для сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) в зависимости от температуры и состава. Видно, что с ростом температуры величины энтальпии и энтропии увеличиваются, а энергия Гиббса уменьшается, что объясняется ростом состояния гетерогенности при легировании свинца ЦЗМ.

Таблица 5

Температурная зависимость энтальпии (кДж/моль·К), энтропии (Дж/моль·К) и энергии Гиббса (Дж/моль·К) для сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba)

Т, К	Pb	Pb +0,5 Ca	Pb +0,5 Sr	Pb +0,5 Ba
	Энтальпия			
300	10,20	16,51	11,70	11,5533
400	12,19	21,07	14,52	14,32
500	14,29	26,55	17,61	17,36
Энтропия				
300	298,17	453,15	319,05	316,27
400	303,88	466,21	329,23	326,31
500	308,54	478,39	339,58	336,56
Энергия Гиббса				
300	-74,99	-119,436	-84,50	-83,8124
400	-95,90	-165,421	-118,69	-117,714
500	-107,11	-212,663	-155,86	-154,591

При переходе от кальция к стронцию и барию величины энтальпии и энтропии уменьшаются. Однако, величины указанных функции только для сплавов с 0,5 мас.% барием близки к таковым для чистого свинца.

КИНЕТИКА ОКИСЛЕНИЯ СПЛАВОВ СВИНЦА С ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ЖИДКОМ СОСТОЯНИИ

Кинетика окисления сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии. Защита жидких металлов и сплавов от окисления в современных условиях производства приобретает важное значение, поскольку ею определяется угар, степень загрязнения оксидными включениями, качество поверхности и т.д. Изучение процессов окисления жидких сплавов необходимо, также и для рационального использования раскислителей и комплексных лигатур.

В литературе имеются отрывочные данные о том, что щелочные и щелочноземельные металлы повышают окисляемость свинца. Однако количественные данные по константам скорости окисления, энергии активации процесса, определению законов окисления и их лимитирующих этапов в литературе отсутствует. Нет данные о структурах образующихся при окислении жидких сплавов свинца оксидных плёнок. Учитывая это нами была поставлена задача исследовать кинетику окисления жидких сплавов системы Pb-Ca, в интервале концентрации кальция до 1,0 мас. %. Выбор количества легирующего компонента-кальция обосновывается его положительным

влиянием на коррозионную устойчивость свинца в среде серной кислоты и электролита NaCl.

Исследования кинетики окисления сплавов в жидком состоянии проводили термогравиметрическим методом. Результаты экспериментальных исследований окисления сплавов системы Pb–Ca в жидком состоянии представлены на рисунке 5 и в таблице 6. Окисление чистого свинца и его сплавов в интервале температур 623 – 723К не зависимо от содержания кальция подчиняется гиперболическому закону окисления, что подтверждается не линейной зависимостью $(g/s)^2-t$. Во всех случаях наблюдаются повышение скорости окисления с температурой.

Таблица 6

Кинетические параметры процесса окисления сплавов системы Pb–Ca в жидком состоянии

Содержание Ca в свинце, мас.%	Температура окисления, К	Истинная скорость окисления $K \cdot 10^{-3}, \text{кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$	Кажущаяся энергия активации, кДж/моль
0,0	623	0,62	251,7
	673	1,04	
	723	1,45	
0,01	623	1,12	210,5
	673	1,52	
	723	2,05	
0,05	623	1,33	173,9
	673	1,74	
	723	2,29	
0,3	623	1,42	165,2
	673	1,78	
	723	2,57	
0,5	623	1,70	153,0
	673	2,08	
	723	2,71	
0,8	623	2,03	145,3
	673	2,78	
	723	3,51	
1,0	623	1,09	221,2
	673	1,31	
	723	2,13	

Кинетические кривые окисления сплавов системы Pb–Ca показывают, что максимальная скорость процесса отмечена в начальный период. Со временем она замедляется и становится близкой к нулю. Константы скорости окисления (истинная скорость окисления), вычисленные по касательным, проведенным через большинства экспериментальных точек, увеличиваются от $0,62 \cdot 10^{-3}$ до $2,71 \cdot 10^{-3} \text{ кг} \cdot \text{м}^{-2} \cdot \text{сек}^{-1}$ при повышении концентрации кальция в сплаве от 0,01 до 0,8 мас.%. Кривые окисления подчиняются уравнению $y=Kt^n$ в котором, n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого расплава (таблица 6).

Кажущаяся энергия активации окисления, вычисленная по углу наклона прямых $\lg K-1/T$ изменяется от 251,7 кДж/моль для чистого свинца до 145,3 кДж/моль для сплава, содержащего 0,8 мас.% кальция и отмечается тенденция к ее увеличению с повышением концентрации кальция в сплаве. Так, сплав, содержащий 1,0 мас.% кальция характеризуется энергией активации 221,2 кДж/моль, что приближается к энергии активации чистого свинца (таблица 6). Кривые окисления чистого свинца характеризуются меньшим уровнем прироста массы образцов (11,0-13,0 кг/м²), чем

сплавы ($17,0-21,0 \text{ кг/м}^2$) в интервале температур $623-723\text{К}$. Рост энергии активации и соответственно, снижение окисляемости жидких сплавов при увеличении содержания кальция объясняется, на наш взгляд, ростом соотношения интерметаллида Pb_3Ca в структуре сплавов, которое способствует росту температуры ликвидуса сплавов и повышению их устойчивости к окислению. Естественно немаловажная роль при этом отводится структуре формирующихся на поверхности расплава оксидных плёнок.

На рисунке 5 приведена зависимость $\lg K-1/T$ для сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии, который указывает на рост скорости окисления от температуры. Зависимость скорости окисления сплавов от состава в виде изохрон окисления при 673К представлена на рисунке 6, которая при $0,8 \text{ мас.}\%$ кальция достигает максимума, далее с ростом содержания кальция скорость окисления уменьшается, а энергия активации растёт.

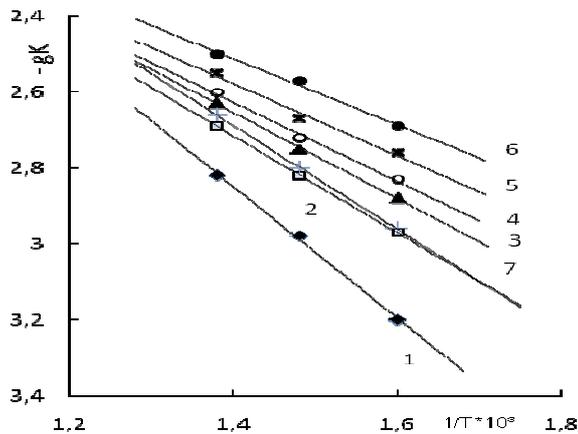


Рисунок 5. Зависимость $\lg K-1/T$ для сплавов системы Pb-Ca , в жидком состоянии, содержащие кальций, мас. %: $0,0(1); 0,01(2); 0,05(5); 0,03(4); 0,05(5); 0,8(6); 1,01(7)$.

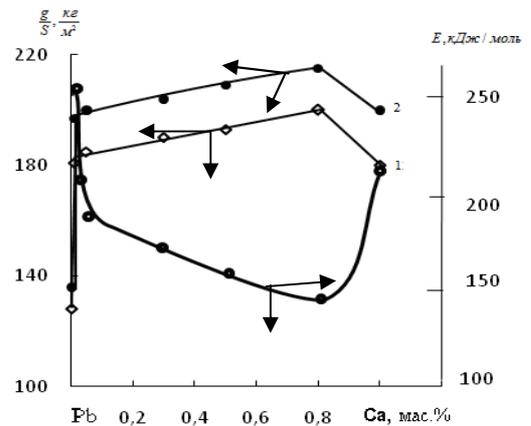


Рисунок 6. Изохроны окисления сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии при 673К : 1-10мин, 2-25мин.

Окисление свинца при температурах выше температуры плавления, протекает своеобразно из-за разной устойчивости оксидов свинца; красная модификация оксида свинца PbO с тетрагональной решеткой превращается при 486°C в ромбическую желтую; оксид Pb_3O_4 диссоциирует на воздухе при 540°C с образованием PbO , а диоксид PbO_2 разлагается на воздухе в равновесии с Pb_3O_4 при температуре около 400°C . При температурах $450-640^\circ\text{C}$ в начальном этапе окисления тонкий поверхностный слой главным образом состоит из Pb_3O_4 .

В литературе отмечается, что Pb_3O_4 образуется после PbO и замедляет рост окислы. Встречаются противоречивые данные о том, что за медленным ростом окислы следует его быстрый рост. Таким образом, при окислении сплавов системы Pb-Ca в жидком состоянии в интервале температуры $350-450^\circ\text{C}$ плёнка может состоять из Pb_3O_4 , CaO и продуктов их взаимодействий.

Таким образом, методом термогравиметрии исследована кинетика окисления жидких сплавов системы Pb-Ca в атмосфере кислорода воздуха. Установлено, что скорость окисления сплавов изменяется от $0,62 \cdot 10^{-3}$ до $3,51 \cdot 10^{-3} \text{ кг.м}^{-2} \text{ сек}^{-1}$ в зависимости от содержания кальция. Добавки кальция в пределах $0,01-0,8 \text{ мас.}\%$ к свинцу снижают величину кажущуюся энергии активации процесса окисления сплавов в жидком состоянии от $251,7$ до $145,3 \text{ кДж/моль}$.

Кинетика окисления сплавов систем Pb-Sr и Pb-Ba в жидком состоянии. Сплавы системы Pb-Sr по свойствам близки к сплавам системы Pb-Ba . В системе Pb-Sr имеет

место образование интерметаллидов Pb_3Sr и $PbSr_2$, которые плавятся конгруэнтно, соединение $PbSr$ плавится с разложением. В свинце при $315^{\circ}C$ растворяется 0,3 ат.% Sr, а в стронции 4,12 ат.% Pb. С учетом этого, сплавы для исследования содержали стронция до 1,0 мас.% (таблица 7).

На рисунке 7 помещены кинетические кривые окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии. Характерной особенностью окисления данных сплавов является большой растянутый этап окисления. В целом, с ростом содержания стронция в свинце и температуры скорость окисления увеличивается. Константы скорости окисления, характеризующие данное изменение находятся в пределах $0,62 \cdot 10^{-3}$ - $1,52 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с.

Окисление жидких сплавов подчиняется гиперболическому закону, что видно из кривых зависимости $(g/s)^2$ -т, которые не укладываются на прямые линии, а также из аналитических зависимостей $Y=K\tau^n$ (таблица 7).

Таблица 7

Результаты обработки квадратичных кривых окисления сплавов системы Pb-Sr в жидком состоянии

Содержание Sr в свинце, мас.%	Температура окисления, К	Уравнения	Коэффициент регрессии
0.3	623	$y = 2E-05x^3 - 0,002x^2 + 0,089x + 2,585$	$R^2 = 0,998$
	673	$y = -0,001x^2 + 0,053x + 2,553$	$R^2 = 0,989$
	723	$y = 0,013x + 2,589$	$R^2 = 0,972$
0.8	623	$y = 4E-05x^3 - 0,004x^2 + 0,130x + 4,381$	$R^2 = 0,989$
	673	$y = -0,001x^2 + 0,067x + 4,421$	$R^2 = 0,977$
	723	$y = 0,032x + 4,423$	$R^2 = 0,986$

В координатах $LgK-1/T$, кривые окисления представляются прямыми линиями, по углу наклона которых рассчитаны кажущееся энергии активации процесса окисления сплавов. Максимальной скоростью окисления обладает сплав свинца с 1,0 мас.% стронция, что соответствует энергии активации 60,2 кДж/моль, в то время как значение последнего для чистого свинца равно 251,7 кДж/моль. В табл. 8 помещены изменения величины энергии активации процесса окисления. Константа скорости окисления свинца значительно ниже, чем у его сплавов со стронцием. Так, если для свинца при 723К $K=1,45 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с, то для сплава свинца с 1 мас.% стронцием эта величина составляет $K=1,52 \cdot 10^{-3}$ кг/м²·с.

Повышение скорости окисления сплавов по сравнению с чистым свинцом может быть объяснено образованием рыхлой оксидной плёнки, состоящей из PbO , Pb_3O_4 и PbO_2 со смесью с оксидом стронция – SrO . С ростом содержания стронция в сплавах в структуре оксидной плёнки увеличивается доля фазы SrO , которое значительно снижает плотность защитной оксидной плёнки и делает его проницаемым для кислорода воздуха.

Известно, что по условию плотности образования защитных плёнок по Пиллингу и Бедворсу, которое гласит: молекулярный объём оксида $V_{ок}$ должен быть больше объёма металла V_{Me} , пошедшего на образование молекулы оксида, чтобы закрыть сплошным слоем весь металл, должно выполняться следующее требование: $V_{ок} / V_{Me} \geq 1$, а если $V_{ок} / V_{Me} \leq 1$, то плёнка получается рыхлой, пористой.

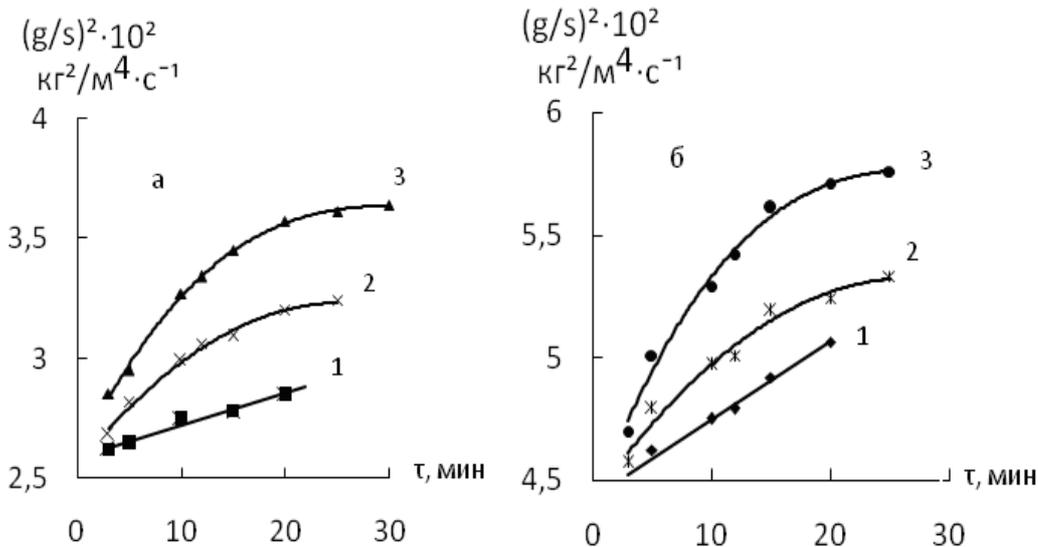


Рисунок 7. Кривые окисления жидких сплавов системы Pb-Sr, содержащие стронций, мас. %: а -0.3; б-0.8, соответственно при 1-623, 2-673, 3-723 К.

Для исследования кинетики окисления сплавов системы Pb-Ba термогравиметрическим методом были получены сплавы, с содержанием бария до 1 мас.%, т.е. было охвачено в основном доэвтектическая область на диаграмме состояния системы Pb-Ba. Окисление сплавов проводили в жидком состоянии в интервале температур 623-723К. Кривые окисления подчиняются уравнению $Y=K\tau^n$, в котором n меняется от 2 до 4 в зависимости от состава окисляемого расплава. Из кривых окисления, следует, что в начале процесса имеет место линейная скорость окисления и лишь после 20-30 мин. Наблюдается отклонение в сторону уменьшения скорости окисления. Это происходит вследствие заметного уменьшения содержания бария в свинце. Резкое повышение прибыли массы в течение 5-10 мин сменяется практически полным прекращением процесса, по-видимому, вследствие образования плотной защитной плёнки.

Из изохрон окисления исследованных сплавов при 723К вытекает, что имеет место тенденция к повышению скорости окисления сплавов с увеличением в них содержания бария до 0,3 мас. %, даже с ростом концентрации легирующего компонента до 1,0 мас.% прибыль массы сплавов уменьшается. Вычисленная из тангенса угла наклона прямых, построенных в координатах $LgK-1/T$, кажущаяся энергия активации показывают, что сплав свинца с 1,0 мас. % барием характеризуется энергией активацией равным 142,9 кДж/моль, что значительно уступает чистому свинцу с энергией активацией 251,7 кДж/моль. Минимальное значение энергии активации -83,6 кДж/моль соответствует сплаву свинца с 0,3 мас.% барием. Судя по нелинейной зависимости $(g/s)^2-\tau$ следует заключить, что характер окисления сплавов подчиняется гиперболической зависимости.

С ростом температуры отмечается увеличение скорости окисления, а процесс лимитируется диффузионными затруднениями в оксидной плёнке. Из анализа кинетических кривых следует, что сплавы в целом, имеют относительно высокие скорости окисления, чем чистый свинец. Сравнительно малые энергии активации свидетельствуют о том, что оксидные плёнки, формирующиеся на жидких сплавах системы Pb-Ba, не обладают достаточно защитными свойствами.

Как известно для элементов 2-группы периодической таблицы с увеличением порядкового номера растут атомный и ионный радиусы; соответственно уменьшаются ионизационные потенциалы, теплоты испарения и образования оксидов. Можно ожидать, что скорость окисления будет увеличиваться от магния к барию. Однако, отсутствует прямая связь между кинетическими кривыми окисления в рассматриваемых системах

Pb-Ca(Sr, Ba), диаграммами состояния этих систем и последовательностью изменения их физико-химических свойств. Этого и следует ожидать, так как суммарная скорость окисления складывается из целого ряда этапов, различных по своей природе. Тем не менее можно проследить некоторые закономерности, характерные для окисления сплавов данных систем в жидком состоянии (таблица 8).

Таблица 8

Зависимость кажущейся энергии активации окисления сплавов систем Pb-Ca (Sr Ba)

Содержание ШЗМ, мас.%	0,0	0,01	0,05	0,1	0,3	0,5	0,8	1,0
Система								
Pb-Ca	251,7	210	173,9	--	165,2	153,0	145,3	221,2
Pb- Sr	251,7	--	--	--	133,8	117,0	76,4	60,2
Pb- Ba	251,7	--	--	114,5	83,6	102,4	127,4	142,9

Так, для всех исследованных систем имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в расплаве щелочноземельного компонента; величины привеса оксидной плёнки сплавов свинца с щелочноземельных металлов близка между собой и составляют 12-27кг/м², кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием ШЗМ до 0,5 мас.% при переходе от кальция к барию уменьшается. У сплавов, легированных 0,8-1,0 мас.% ШЗМ энергия активации от кальция к стронцию уменьшается, к барию- растёт (таблица 8). Окисление жидких сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) подчиняется гиперболическому закону.

ПОВЫШЕНИЕ АНОДНОЙ УСТОЙЧИВОСТИ СВИНЦА, ЛЕГИРОВАНИЕМ ЩЕЛОЧНОЗЕМЕЛЬНЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Сильное влияние на коррозионное поведение свинца, как в условиях анодной поляризации, так и в её отсутствии оказывают *s*- и *p*- элементы, которые имеют близкие к свинцу параметры решётки, а также образуют в сплавах с ним твёрдые растворы и промежуточные фазы. Элементы с очень ограниченной растворимостью в свинце, как легирующие компоненты, не эффективны. В отсутствие внешней поляризации коррозия сплавов определяется химическими и электрохимическими свойствами компонентов, их продуктами взаимодействия с раствором и структурой сплавов. По отношению к свинцу щелочноземельные металлы являются анодной составляющей.

В системах Pb-Ca (Sr, Ba) со стороны свинца кристаллизуется эвтектика состоящая из твердого раствора щелочноземельных металлов в свинце и интерметаллидов состава Pb₃R (где R– Ca, Sr, Ba). Растворимость щелочноземельных металлов в свинце при температуре эвтектики не превышает 0,8 – 1,0 ат. % (0,2 – 0,4 мас.%).

Химический состав сплавов для исследования нами был выбран с учётом имеющихся в литературе данных, а также исходя из диаграмм состояний систем Pb-Ca(Sr, Ba). Сплавы, содержали щелочноземельных металлов в пределах 0,005–0,5 мас.%, и по структуре соответствовали области твёрдого раствора щелочноземельных металлов в свинце. Сплавы, для исследования получали из свинца марки СО и его лигатур с 5 мас.% щелочноземельных металлов в шахтных лабораторных печах типа СШОЛ. Из полученных сплавов отливались в графитовые изложницы цилиндрические стержни диаметром 8мм и длиной 120мм, торцевая часть которых служил рабочим электродом.

Исследования выполнены в среде электролита NaCl с помощью потенциостата ПИ-50-1.1 в потенциодинамическом режиме при комнатной температуре. Электродом сравнения служил хлорсеребряный, вспомогательным – платиновый. Скорость развёртки потенциала составлял 2 мВ/с.

Результаты исследования представлены в таблицах 9, 10. Стационарный потенциал, сплавов систем Pb-Ca (Sr, Ba) с ростом концентрации щелочноземельного металла смещается в положительную область. С ростом концентрации хлорид-ионов стационарный потенциал чистого свинца смещается в отрицательную область от -0,524 В в среде 0,03 % NaCl до -0,562 В в среде 3%-ного NaCl (таблица 9).

Таблица 9

Потенциалы (х.с.э.) свободной коррозии ($-E_{\text{св.кorr.}}$, В) и питтингообразования ($-E_{\text{п.о.}}$, В) сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) в среде электролита NaCl

Среда	Содержание ЦЗМ в свинце, мас. %	Сплавы с Ca		Сплавы со Sr		Сплавы с Ba	
		$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$	$-E_{\text{св.кorr.}}$	$-E_{\text{п.о.}}$
0,03 % NaCl	-	0.524	0.380	0.524	0.380	0.524	0.380
	0.005	0.520	0.369	0.510	0.330	0.512	0.340
	0.01	0.518	0.354	0.500	0.320	0.484	0.330
	0.05	0.506	0.340	0.480	0.300	0.464	0.310
	0.1	0.475	0.325	0.450	0.280	0.442	0.300
	0.5	0.422	0.320	0.430	0.250	0.428	0.280
0.3 % NaCl	-	0.543	0.420	0.543	0.420	0.543	0.420
	0.005	0.488	0.340	0.520	0.350	0.536	0.380
	0.01	0.470	0.340	0.510	0.350	0.522	0.360
	0.05	0.420	0.310	0.503	0.310	0.516	0.340
	0.1	0.400	0.306	0.408	0.305	0.510	0.340
	0.5	0.384	0.300	0.440	0.300	0.500	0.320
3 % NaCl	-	0.562	0.450	0.562	0.450	0.562	0.450
	0.005	0.460	0.320	0.540	0.370	0.560	0.400
	0.01	0.450	0.310	0.536	0.380	0.550	0.380
	0.05	0.408	0.300	0.532	0.340	0.546	0.360
	0.1	0.380	0.260	0.523	0.350	0.530	0.340
	0.5	0.368	0.250	0.522	0.325	0.524	0.340

Данная зависимость имеет место, также, для сплавов свинца с ЦЗМ, т. е. при переходе от слабого электролита к более сильному электролиту, также, наблюдается уменьшение величины потенциала свободной коррозии сплавов независимо от содержания легирующего компонента (таблица 9).

Величины потенциалов питтингообразования и репассивации чистого свинца и его сплавов с ЦЗМ по мере роста концентрации хлорид-ионов в электролите смещаются в более отрицательную область. Увеличение концентрации легирующего компонента способствует росту величины потенциалов питтингообразования и репассивации во всех средах не зависимо от концентрации хлорид-ионов (таблица 9). Например, величина потенциала репассивации ($E_{\text{р.п.}}$) для сплавов систем Pb-ЦЗМ изменяется от (-0.548В) для чистого свинца до (-0.400В) для сплавов с 0.5 мас.% ЦЗМ в среде 3% NaCl и от (-0.450В) до (-0.320В), соответственно в среде 0.03% NaCl. Установленные зависимости характерны для сплавов свинца со всеми щелочноземельными металлами. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и к барием потенциал свободной коррозии уменьшается, т.е. смещается в более отрицательную область, потенциал питтингообразования, также, уменьшается (таблица 9).

Плотность тока коррозии и соответственно, скорость коррозии сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) с ростом концентрации хлорид-ионов увеличивается. Данная зависимость характерна для всех сплавов не зависимо от их состава и особенностей физико-химических свойств легирующего компонента. При переходе от сплавов свинца с кальцием к сплавам со стронцием и к барием наблюдается рост скорости коррозии, что

коррелируется со свойствами самых щелочноземельных металлов. Для чистого свинца также характерна рост скорости коррозии с увеличением концентрации хлорид-ионов в электролите (таблица 10).

Таблица 10

Зависимость скорости коррозии сплавов систем Pb-Ca(Sr, Ba) от содержание ЦЗМ в среде электролита NaCl

Среда	Содержание ЦЗМ в свинце, мас.%	Скорость коррозии					
		сплавов с Ca		сплавов со Sr		сплавов с Ba	
		$i_{\text{корр}} \cdot 10^{-2}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр}_2} \cdot 10^{-}$	$K \cdot 10^{-3}$	$i_{\text{корр}_2} \cdot 10^{-}$	$K \cdot 10^{-3}$
		А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час	А/м ²	г/м ² ·час
0.03% NaCl	-	0.80	15.44	0.80	15.44	0.80	15.44
	0.005	0.77	14.86	0.69	13.31	0.71	13.70
	0.01	0.60	11.58	0.54	10.42	0.57	11.00
	0.05	0.53	10.23	0.48	9.26	0.54	10.42
	0.1	0.42	8.11	0.40	7.72	0.45	8.68
	0.5	0.36	6.95	0.36	6.85	0.40	7.72
0.3% NaCl	-	0.85	16.40	0.85	16.40	0.85	16.40
	0.005	0.68	13.12	0.72	13.89	0.74	14.28
	0.01	0.55	10.61	0.57	11.00	0.60	11.58
	0.05	0.49	9.46	0.50	9.65	0.56	10.80
	0.1	0.38	7.33	0.42	8.10	0.48	9.26
	0.5	0.33	6.37	0.38	7.33	0.43	8.30
3% NaCl	-	0.98	18.91	0.98	18.91	0.98	18.91
	0.005	0.62	11.97	0.83	16.01	0.86	16.50
	0.01	0.53	10.23	0.63	12.15	0.65	12.55
	0.05	0.42	8.11	0.55	10.61	0.60	11.58
	0.1	0.32	6.18	0.48	9.26	0.52	10.04
	0.5	0.28	5.40	0.42	8.10	0.47	9.07

Положительное действие щелочноземельных металлов на анодные свойства свинца не может объясняться только увеличением истинной поверхности анода или уплотнением защитного фазового слоя окислов малорастворимыми продуктами окисления. Стойкость свинца зависит, также, от изменения и модифицирования его структуры при легировании, т.е. от величины кристаллов сплавов.

Как известно, модификаторами структуры сплава могут служить металлы, имеющие малую межатомную связь и, следовательно, низкую температуру плавления, малую прочность и твёрдость. Адсорбируясь на зарождающихся кристаллах, они тормозят их рост, уменьшают поверхностную энергию вновь зарождающегося кристалла, в результате чего образуется высокодисперсный сплав. По величине обобщённого момента, характеризующего абсорбционную способность элементов в зависимости от заряда и эффективного радиуса иона, элементы подгруппы кальция можно расположить в ряд: $\text{Ca}^{2+}_{9,04} - \text{Sr}^{2+}_{7,49} - \text{Pb}^{2+}_{7,1} - \text{Ba}^{2+}_{6,63}$. Металлы расположенные левее свинца, являются инактивными модификаторами, а правее – активными, хотя на практике, как видно из табл. 10, это не подтверждается, т.е. кальций и стронций являются более эффективными модификаторами структуры свинца, чем барий. Кроме близких величин обобщённого момента необходимо учитывать растворимость и свойства солей, образуемых катионами, например, кальцием, стронцием, барием. Диффузия в металлах происходит быстрее вдоль границ зерен, чем в самих зернах. Наличие границ зерен в поликристаллах влияет на такие свойства, как внутреннее трение, скольжение и т.д. В случае диспергирования структуры продукты коррозии полностью перекрывают незначительную по величине

межкристаллитную прослойку и этим усиливают пассивность металла. Таким действием чаще всего обладают *s*- и *p*-элементы, к которым относятся и щелочноземельные металлы. Таким образом, существует параллелизм между увеличением коррозионной стойкости и изменением зернистости сплава, что подтверждает существующие представления о модифицирующей роли модификаторов в коррозии сплавов. Как выше отмечалось, растворимость щелочноземельных металлов в свинце составляет 0,2-0,4 мас.% при температуре эвтектики. Ближайший к свинцу интерметаллид состава Pb_3R образует с ним эвтектику $Pb + Pb_3R$. Как известно, при переходе границы растворимости на кривой зависимости «состав – свойства» наблюдается перелом, что соответствует точке предельной растворимости второго компонента в металле – основе (свинца). Нами системы $Pb-Ca$ (Sr , Ba) исследованы до 0,5 мас.% и в изученном диапазоне концентрации кривой зависимости плотность тока коррозии от состава, имеет прямолинейный характер, т.е. отсутствует точка перегиба характерная для перехода границы области твёрдого раствора ЦЗМ в свинце.

Это наводит на мысль о некотором не совпадении имеющихся в литературе данных о растворимости ЦЗМ в свинце с реально существующей. Таким образом, ЦЗМ до 0,5 мас.% растворяясь в свинце модифицируют кристаллогеометрическую структуру свинцового твёрдого раствора, не изменяя его фазовый состав, повышают анодную его устойчивость.

ВЫВОДЫ

1. В режиме «охлаждения» исследованы температурные зависимости теплофизических свойств и термодинамические функции свинца и его сплавов с щелочноземельными металлами. Установлено, что с ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в свинце теплоёмкость и коэффициент теплоотдачи сплавов увеличиваются. У сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) при переходе от кальция к барию наблюдается уменьшение теплоёмкости и коэффициента теплоотдачи, что в целом коррелируется с данными для чистых щелочноземельных металлов. Величины теплоёмкости для сплавов в целом превышают теплоёмкость чистого свинца.

2. Показано, что с ростом температуры и содержания щелочноземельного металла в свинце энтальпия и энтропия сплавов увеличиваются, а величина энергии Гиббса уменьшается. При переходе от кальция к барию энтальпии и энтропии у сплавов уменьшаются, а энергия Гиббса увеличивается. Легирование свинца щелочноземельными металлами, в целом, увеличивает его термодинамические функции.

3. Методом термогравиметрии исследована кинетика окисления сплавов систем свинец-кальций (стронций, барий) в жидком состоянии. Установлено, что имеет место общая тенденция к увеличению скорости окисления с повышением температуры и концентрации в расплаве щелочноземельного компонента. Величины привеса оксидной плёнки сплавов свинца с щелочноземельными металлами близка между собой и составляют 12-27 кг/м². Кажущаяся энергия активации процесса окисления сплавов с содержанием ЦЗМ до 0,5 мас.% при переходе от кальция к барию уменьшается, а у сплавов, легированных 0,8-1,0 мас.% ЦЗМ энергия активации от кальция к стронцию уменьшается, к барию – растёт. Механизм окисления сплавов подчиняется гиперболическому закону.

4. Установлено, что легирование свинца щелочноземельными металлами до 0,5 мас.% повышает его анодную устойчивость в два раза в среде электролита $NaCl$. При этом, с ростом концентрации легирующего компонента отмечается смещение в положительную область потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации. Повышение концентрации хлорид-ионов способствует уменьшению потенциалов свободной коррозии, питтингообразования и репассивации сплавов и росту, скорости коррозии.

5. На основе выполненных исследований разработан способ повышения коррозионной стойкости свинцовых сплавов и составы новых многокомпонентных

сплавов на основе свинца с добавками щелочноземельных металлов, предназначенных в качестве защитной оболочки силовых и телефонных кабелей. Сплавы и способ защищены малыми патентами Республики Таджикистан № TJ 536 от 11.05.2012г, № TJ 602 от 05.11.2012г. и № TJ 557 от 11.05.2012г.

Основное содержание диссертации изложено в следующих публикациях:

1. Муллоева, Н.М. Сплавы свинца с щелочноземельными металлами: монография / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев.- Душанбе: ООО «Андалеб Р», 2015.- 168 с.

Статьи опубликованные в научных журналах, определенных ВАК Министерства образования и науки Российской Федерации

2. **Муллоева, Н.М.**, Кинетика окисления сплавов Pb-Ca в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии, 2013, т.87, № 11, с.1894 -1897.
3. **Муллоева, Н.М.**, Кинетика окисления сплавов Pb-Sr (Ba) в жидком состоянии / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Журнал физической химии, 2015, №10, т.89, с. 1-5.
4. Ganiev, I.N. Kinetics of the oxidation of Pb-Sr(Ba) alloys in the liquid state / I.N. Ganiev, **N.M. Mulloeva**, B.B. Eshov, Kh.A. Makhmadulloev // Russ. Journ. of Physical Chemistry A, 2015, vol.89, iss.10, 1767-1771.
5. **Муллоева, Н.М.** Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функций сплавов системы Pb-Ca / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов, Н.Ф. Ибрахимов // Теплофизика высоких температур, 2014, № 1, с. 147-150.
6. Ganiev, I.N. Temperature dependence of the specific heat and thermodynamic functions of alloys of the Pb-Ca system / I.N. Ganiev, **N.M. Mulloeva**, Z. T., F.U. Obidov, N. F. Ibragimov // High Temperature, 2014, vol.52, iss. 1, p.138-140.
7. **Муллоева, Н.М.** Повышение анодной устойчивости свинца, легированием барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук, 2013, т.15, №4, с.55-58.
8. **Муллоева, Н.М.** Потенциодинамическое исследование сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов // Коррозия: материалы и защита, 2013, № 3, с. 19-23.
9. **Муллоева, Н.М.** Теплофизические свойства и термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов // Известия Самарского научного центра Российской Академии наук, 2014, т.6, №6, с.38-42.
10. **Муллоева, Н.М.** Влияние хлорид-ионов на анодное поведение сплавов свинца с барием / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев, Ф.К. Ходжаев // Докл. АН Респ. Тадж., 2012, т.55, №6, с.478-482.
11. **Муллоева, Н.М.** Влияние кальция на анодную устойчивость свинца в среде электролита NaCl / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Вестник Таджикского технического университета, 2012, №4 (20), с.26-29.

Статьи опубликованные в материалах Международных и Республиканских конференциях:

12. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления жидких сплавов системы свинец-кальций. /**Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. науч. конф. «Проблемы современной координационной химии», посвященной 60-летию д.х.н., профессора Аманджанова А. А.-ТНУ. Душанбе, 2011, с. 54.

13. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления расплава свинца и коррозии его сплавов со стронцием./ **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Б. Б. Эшов // Материалы 4 Респ. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин», г. Чкаловск, Горно-металлургический институт Таджикистана.- 2011, с.73-74.
14. Муллоева, Н.М. Окисление и анодное поведение свинца и алюминия, легированного кальцием и стронцием./ **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Матер. 4 Респ. научно-практ. конф. «Из недр земли до горных вершин», г. Чкаловск, Горно-металлургический институт Таджикистана. Чкаловск, 2011, с.72-73.
15. Муллоева, Н.М. Электрохимическое поведение свинца, легированного стронцием, в среде NaCl / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, М. Норова, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов, Махмадуллоев Х.А. // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Современные проблемы химии, химической технологии и металлургии». Душанбе, ТТУ им. М.С. Осими.-2011, с. 156-158.
16. Муллоева, Н.М. Влияние добавок кальция на потенциал коррозии свинца / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Б.Б. Эшов // Матер. Межд. научно-практ. конф. «Гетерогенные процессы в обогащении и металлургии», Абишевские чтения.- г. Караганда, 2011, с. 176-178.
17. Муллоева, Н.М. Анодное поведение сплавов системы Pb-Sr в нейтральной среде 3% NaCl. / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. научно-техн. конф. «Методы повышения качеств и целесообразности процессов производства». Душанбе, ТТУ им. М. Осими, 2011, с. 74-75.
18. Муллоева, Н.М. Об анодном поведении сплавов системы Pb-Sr в среде 0,03% NaCl./ **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, М.Т. Норова, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии координационных соединений». Душанбе, ТНУ, 2011, с. 141-143.
19. Муллоева, Н.М. Гравиметрическое исследование влияния ЩЗМ на коррозионную стойкость свинца и его сплавов./ **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Матер. Респуб. Научно-практ. конф. «Вклад науки в инновационном развитии регионов Респ. Тадж.», Душанбе, ТУТ, 2012, с. 15-19.
20. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на окисление жидкого свинца. /**Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Х.А. Махмадуллоев, Ф.К. Ходжаев // Мат. научной конф. «Вклад биологии и химии в обеспечение продовольственной безопасности Таджикистана». Ходжент, ХГУ им. акад. Б. Г. Гафурова, 2012, с.64-66.
21. Муллоева, Н.М. Термодинамические свойства свинца и их температурная зависимость./ **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, З. Низомов // Матер. конф. «Важнейшие проблемы материаловедения в машиностроении и методы его преподавания», Душанбе, ДГПУ им. С. Айни, 2012, с.18-22.
22. Муллоева, Н.М. Влияние кальция на кинетику окисления свинца в жидком состоянии / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Материалы 6 Межд. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2012, с. 16-17.
23. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции свинца в зависимости от температуры. / **Н. М. Муллоева**, И. Н. Ганиев, Х. А. Махмадуллоев, З. Низомов. // Мат.6 Межд. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2012, с. 22-23
24. Муллоева, Н.М. Анодная стойкость свинца, легированного кальцием, в нейтральной среде / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф. К. Ходжаев, Х. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Матер. 6 Межд. конф. «Перспективы развития науки и образования», Душанбе, 2012, с. 15-17.
25. Муллоева, Н.М. Теплофизические свойства сплавов свинца со стронцием / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ибрахимов Н.Ф., Исмоилов Р.А. // Материалы конф. «Комплексообразование в растворах», Душанбе ТНУ, 2012, с. 23-24.

26. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов системы Pb-Sr / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, З. Низомов, А.А. Маркаев // Материалы конф. «Комплексообразование в растворах», Душанбе, ТНУ, 2012, с.24-26.
27. Муллоева, Н.М. Окисление жидких сплавов системы Pb-Sr кислородом из газовой фазы / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, Х.А. Махмадуллоев // Матер. Респ. конф. «Перспективы развития исследований в области химии и технологии гетеросоединений», Душанбе, ТНУ, 2012, с. 101-103.
28. Муллоева, Н.М. Влияние щелочноземельных металлов на кинетику окисления жидкого свинца / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Матер. Респ. научно-прак. конф. «Внедрение наукоемкой техники и технологии в производство», Душанбе, ТУТ, 2013, с. 17-19.
29. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов свинца с барием / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, Ф.У. Обидов // Матер. Межд. научно-техн. конф. «Нефть и газ Западной Сибири». Томск, 2013, с.99-107.
30. Муллоева, Н.М. Влияния щелочноземельных металлов на теплофизические и термодинамические свойства свинца / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов, А.А. Маркаев // Матер. Межд. конф. по физике конденсированного состояния, посвящ. 85 летия акад. А.А. Адхамова, Душанбе, 2013, с. 124-127.
31. Муллоева, Н. М. Температурная зависимость коэффициента теплоотдачи свинца с кальцием. / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.С. Аминбекова // Матер. респ. научно-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», Душанбе, ТНУ, 2013, с. 29-30.
32. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости сплавов свинца с кальцием / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Проблемы аналитического контроля объектов окружающей среды и технических материалов», Душанбе, ТНУ, 2013, с. 32-33
33. Муллоева, Н.М. Влияние щелочноземельных металлов на кинетику окисления свинца в жидком состоянии / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х. Махмадуллоев, Р.А. Исмоилов // Сборник матер. Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе, ТНУ, 2013, с. 36-37.
34. Муллоева, Н.М. Электрохимическая коррозия свинца, легированного щелочноземельными металлами в среде электролита NaCl / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев // Сборник Межд. конф. «Комплексные соединения и аспекты их применения». Душанбе, 2013, с. 38-39.
35. Муллоева, Н.М. Коррозия многокомпонентных сплавов свинца, легированных щелочноземельными металлами / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов, Ф.К. Ходжаев. // Матер. научно-прак. конф. «Проблемы горно-металлургической промышленности и энергетики Респ. Тадж.», 2014, Чкаловск, с.73-74.
36. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплоемкости и термодинамических функции свинца. / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, З. Низомов, Ф.У. Обидов // Материалы Республ. научно-практ. конф. «Достижения инновационной технологии композиционных материалов и их сплавов для машиностроения». Душанбе, 2014, с. 15-18.
37. Муллоева, Н.М. Кинетика окисления свинца, легированного барием в жидком состоянии / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, М.С. Аминбекова, Б.Б. Эшов // Матер. 6 межд. научно- прак. конф. «Перспективы развития науки и образования». Душанбе, 2014. с. 153-156.
38. Муллоева, Н.М. Термодинамические функции сплавов свинца с щелочноземельными металлами // **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев, М.С. Аминбекова // Матер. Респ. конф. «Роль Кулябского Госуниверситета им. А. Рудаки в подготовке специалистов», Куляб, 2015, с. 132-134.

39. Муллоева, Н.М. Коррозия сплавов свинца с барием в среде 2,2 %-ного раствора HNO_3 / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Ф.К. Ходжаев, М.С. Аминбекова // Матер. Межд. Форума «Молодеж-движущаяся сила интеллектуального развития страны», Душанбе, 2015, с.
40. Муллоева, Н.М. Исследование влияния добавок кальция на кинетику окисления и электрохимическое поведения свинца / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Сборник тезисов докл. науч. конф. «Актуальные проблемы современной науки» посвящ. «70-летию Победы в Великой Отечественной войне», г. Душанбе, НИТУ «МИСиС», 2015, с. 10-11.
41. Муллоева, Н.М. Коррозия сплавов свинца с щелочноземельными металлами / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Матер. Межд. науч. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», Ашхабад, 2015, с. 23-25.
42. Муллоева, Н.М. Температурная зависимость теплофизических свойств и термодинамические функции сплавов свинца со стронцием / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, З. Низомов // Матер. Межд. науч. конф. «Наука, техника и инновационные технологии в эпоху могущества и счастья», Ашхабад, 2015, с.234-236.
43. Муллоева, Н.М. Особенности окисления сплавов свинца с щелочноземельными металлами, в жидком состоянии/ **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Сборн. материалов XII Нумановские чтения «Состояние и перспективы развития органической химии», Душанбе, 2015, с.91 – 94.
44. Муллоева, Н.М. Физико-химические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов, О.Х. Ниёзов // Матер. научно-практ. конф. «Технология комплексной переработки полезных ископаемых Таджикистан», Чкаловск, 2016, с. 35-37.
45. Муллоева, Н. М. Исследование влияния добавок кальция на кинетику окисления и электрохимическое поведение свинца / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Б.Б. Эшов // Матер. Респ. научно-практ. конф. «Проблемы металлургии Таджикистана и пути их решения», Душанбе, НИТУ «МИСиС», 2016, с. 141-142.

Другие издания

46. **Муллоева, Н.М.** Повышение анодной устойчивости свинца, легированием щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Ф.У. Обидов.- Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2012.- 84 с.
47. **Муллоева, Н.М.** Физикохимия сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / Н.М. Муллоева, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев.- Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 152 с.
48. **Муллоева, Н.М.** Теплофизические и термодинамические свойства сплавов свинца с щелочноземельными металлами: монография / **Н.М. Муллоева**, И.Н. Ганиев, Х.А. Махмадуллоев.- Издательский дом: LAP LAMBERT Academic Publishing, 2013.- 62 с.

Изобретения по теме диссертации

49. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 536, МПК С22С 11/00. Сплав на основе свинца / **Н.М. Муллоева**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, М.Т.Норова, З.Р. Обидов, А.А.Маркаев, Р.А.Исмоилов и др. / №1200728; заявл.11.05.12; опубл. 11.05.12, Бюл.80, 2012.– 2 с.
50. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 557, МПК С22С 11/00. Способ улучшения коррозионной устойчивости свинца и его сплавов /**Н.М. Муллоева**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, Н.М. Муллоева, М.Р. Восиев и др. / №1200762; заявл.11.05.12; опубл. 11.05.12, Бюл.84, 2013.– 2 с.
51. Малый патент Республики Таджикистан № ТЈ 602, МПК С22С 11/00. Способ повышения коррозионной стойкости свинца и его сплавов / **Н.М. Муллоева**; заявитель и патентообладатель: И.Н. Ганиев, М.А. Умаров, Н.М. Муллоева и др. / №1200750; заявл.11.05.12; опубл. 05.11.12, Бюл. 93, 2014.– 2 с.

Разрешено в печать 03.03.2016г. Подписано в печать
07.03.2016г. Формат 60x84 1/16. Бумага офсетная.
Гарнитура литературная. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 2,0. Тираж 150 экз. Заказ № ____

Отпечатано в типографии ООО «Андалеб-Р».
734036, г. Душанбе, ул. Р. Набиева 218.
E-mail: andaleb.r@mail.ru