

PACS numbers: 62.20.M-, 72.15.Eb, 81.40.Cd, 81.40.Gh, 81.40.Lm, 81.40.Np, 82.47.Cb

Физико-химические свойства жидкозакалённого аккумулятора сплава системы Pb–Ca–Sn

В. А. Дзензерский, В. Ф. Башев*, В. А. Полонский*, С. В. Тарасов**,
Ю. И. Казача, В. А. Иванов**, А. А. Костина*

*Международная научно-промышленная корпорация «ВЕСТА»,
ул. Писаржевского, 5,
49005 Днепропетровск, Украина*

**Днепропетровский национальный университет им. О. Гончара,
просп. Гагарина, 72,
49010 Днепропетровск, Украина*

***Институт транспортных систем и технологий НАН Украины,
ул. Писаржевского, 5,
49005 Днепропетровск, Украина*

Исследованиями физико-химических свойств образцов сплава положительного токоотвода свинцово-кислотного аккумулятора системы Pb–Ca–Sn, в том числе с микродобавками бария, показаны преимущества способа получения соответствующих лент методом закалки из жидкого состояния в сравнении с действующей промышленной технологией прокатки.

Дослідженнями фізико-хімічних властивостей зразків сплаву позитивного струмовідводу свинцево-кислотного акумулятора системи Pb–Ca–Sn, у тому числі з мікродобавками барію, показано переваги способу одержання відповідних стрічок методом гартування з рідкого стану в порівнянні з діючою промисловою технологією прокатки.

Investigation of physical and chemical properties of the Pb–Ca–Sn system alloy samples for positive grid of lead–acid battery, including microadditives of barium, shows the advantages of a method for fabrication of strips by quenching from the liquid state as compared to the operative industrial rolling technology.

Ключевые слова: микроструктура, физико-химические свойства, искусственное старение, закалка из жидкого состояния, свинцовый аккумуляторный сплав.

(Получено 2 октября 2013 г.)

1. ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время отрасль производства вторичных источников тока стремительно развивается и в ней по-прежнему особое место занимает свинцово-кислотная аккумуляторная технология, обладающая наиболее низкой себестоимостью продукции и позволяющая производить батареи с наибольшими разрядными токами, что является важнейшим требованием при их использовании в качестве стартерных аккумуляторов в автомобильном транспорте.

Среди главных эксплуатационных проблем свинцовых аккумуляторов, приводящих к преждевременному отказу батареи, следует выделить разрушение положительного токоотвода вследствие комплексного воздействия как коррозии со стороны сернокислого электролита, так и знакопеременных механических нагрузок, возникающих в ходе циклов заряда-разряда, в результате изменения удельного объема активной массы в ячейках решетки. В этой связи постоянно растут требования, предъявляемые к прочностным и антикоррозионным свойствам сплава для положительного токоотвода.

Среди материалов для положительного токоотвода наибольшее распространение получили сплавы тройной системы Pb–Ca–Sn, поскольку их применение обеспечивает возможность создания безуходных VRLA-батарей [1]. Технология производства токоотводов из сплава Pb–Ca–Sn основана на прокатке массивной заготовки в тонкую ленту со степенями деформации 92–95% и последующей штамповкой или экспандированием этой полосы в решетку токоотвода. Применение прокатки наряду со склонностью сплавов системы Pb–Ca–Sn к упрочнению в результате наклепа обеспечивает увеличение прочностных свойств материала до 2 раз [2], но приводит к одновременному снижению пластических характеристик и образованию текстуры в виде укрупнения размеров зерен и их ориентации в плоскости прокатки [3]. В работах [4–6] отмечалось, что условия эксплуатации автомобильных аккумуляторов отличаются сравнительно высокими рабочими температурами. Как показано в [4], выдержка сплавов Pb–0,08% Ca с различным содержанием олова при 60°C уже после первых 200–500 часов приводит к их разупрочнению, получившему в иностранной литературе название «overageing» — «перестаривание». Предложенный в [4–6] способ устранения негативного воздействия повышенных температур состоит в легировании сплава Pb–Ca–Sn барием в количестве 0,015–0,030% мас. [4].

В целях повышения дисперсности структуры и улучшения физико-химических свойств сплавов на практике [7] активно используются методы неравновесной кристаллизации, связанные с ускоренным охлаждением расплавов, в частности, с закалкой из жидкого состояния. Такие методы могут, в определенной степени, способ-

ствовать устранению перечисленных выше проблем сплава положительного токоотвода.

В этой связи представляется перспективным исследование влияния метода неравновесной кристаллизации, в частности закалки из жидкого состояния, на механические свойства и структуру получаемых лент для положительного токоотвода Pb–0,05% Ca–1,1% Sn, в том числе легированных барием, а также их сравнение со свойствами прокатанных лент, получаемых в промышленных условиях.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве образцов в работе использовались промышленная лента из сплава Pb–0,05Ca–1,1% Sn, прокатанная со степенью деформации 93% до толщины 0,85 мм, и три экспериментальные ленты этого же состава с содержанием бария (% мас.): 0%, 0,02%, 0,03%, полученные методом кристаллизации струи расплава (закалки из жидкого состояния — ЗЖС) с начальной температурой 425°C между вращающимися со скоростью 120 об/мин стальными валками с зазором 0,6 мм. Скорость охлаждения при кристаллизации ЗЖС-лент была оценена путем решения уравнения теплопроводности в соответствии с методикой [8] и составляла $\cong 3,8 \cdot 10^5$ К/с.

Искусственное старение образцов, моделирующее условия эксплуатации сплавов в автомобильном транспорте, проводилось при 80°C в лабораторных печах в интервале 0–3200 часов.

Механические испытания образцов на разрыв производились в соответствии с требованиями ГОСТ 11701-84 на разрывной машине Р-0.5. Измерение микротвердости (H_{μ}) осуществлялось на микротвердомере ПМТ-3 при нагрузке 20 г. Перед измерениями поверхность образцов подвергали химической полировке.

Подготовка и наблюдение микроструктуры образцов производилось с плоскости ленты, пробоподготовка осуществлялась путем химической полировки и травления в растворах ледяной уксусной кислоты и перекиси водорода различных пропорций. Фотоснимки микроструктуры были получены с использованием оптического микроскопа НЕОРНОТ-21 с установленным цифровым фотоаппаратом. Определение размеров зерна в структуре проводилось методом секущих в соответствии с ГОСТ 5639-82 минимум по пяти фотоснимкам.

Рентгеноструктурные исследования (РСА) осуществляли на дифрактометре ДРОН-2.0 в монохроматизированном CuK_{α} -излучении. Параметры тонкой структуры (размеры областей когерентного рассеяния (ОКР) и уровень микронапряжений (напряжений 2-го рода) $\Delta a/a$) определяли рентгенографическим методом путем анализа профиля рентгеновских дифракционных линий. Расчет численных значений параметров тонкой структуры проводился по из-

вестным методикам [9]: для определения размеров ОКР анализировали профиль линии (111), для микронапряжений — линии (511). Также определялась условная величина текстурированности образцов, принятая в работе равной отношению интенсивности дифракционной линии от плоскости (111) к интенсивности линии от плоскости (200). Период кристаллической решетки определялся по линии (511).

Коррозионные испытания проводились при помощи потенциостата П-5848. Исследуемые образцы в виде пластин $2 \times 1,5$ см выдерживали при потенциале 2,15 В в трехэлектродной ячейке в 4,8 М растворе серной кислоты при 40°C. Вспомогательный электрод — платиновый, электрод сравнения — водородный, соединённый с ячейкой через капилляр Лuggина. Все потенциалы приведены относительно этого электрода. Время анодной поляризации электродов составляло 10, 30, 60, 180 мин. Такие параметры коррозионных испытаний являются даже более жёсткими по сравнению с условиями эксплуатации электродов в реальных аккумуляторах.

Коррозионная устойчивость определялась по убыли массы образцов после их окисления в потенциостатических условиях и удаления с поверхности оксидной пленки в кипящем растворе натрия гидроксида и маннита.

Электрохимические свойства исследуемых сплавов изучены методом циклической вольт-амперометрии с использованием потенциостата ПИ-50-1 и программатора ПР-8, соединённых с компьютером. Используются те же электроды и растворы, что и для коррозионных испытаний, но площадь рабочего электрода уменьшена до 0,3 см². Регистрировались анодно-катодные поляризационные кривые (первый цикл) в области потенциалов от -0,33 В до +2,4 В со скоростью развертки 10 мВ/с.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты механических испытаний на разрыв образцов сплавов (рис. 1) показали существенно более высокий предел прочности свежепрокатанной промышленной ленты по сравнению с закаленными из расплава образцами, что может быть объяснено эффектом пластической деформации с соответствующим увеличением плотности дислокаций и упрочнением в результате наклепа. Кроме этого, прокатка промышленной ленты технологически производится при более высоких температурах, чем получение ЗЖС-лент, что способствует дополнительному старению в результате распада пересыщенного кальцием и оловом твердого раствора свинца в промышленном образце с соответствующим упрочнением в результате выделения фаз Pb_3Ca и Sn_3Ca [1].

Искусственное старение образцов при температуре 80°C, как уже

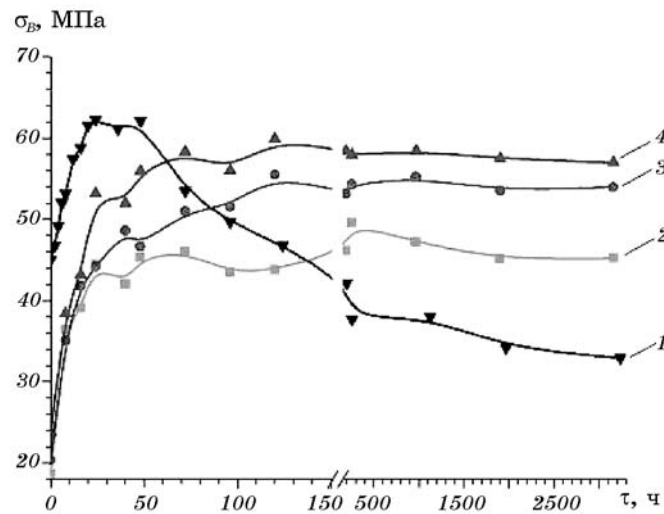


Рис. 1. Изменение предела прочности прокатанной и ЗЖС лент в ходе выдержки при 80°C: 1 — прокатанная лента, 2 — ЗЖС-лента 0% Ва, 3 — ЗЖС-лента 0,02% Ва, 4 — ЗЖС-лента 0,03% Ва.

отмечалось ранее [4–6], на начальных этапах приводит в обоих случаях к упрочнению сплавов. При этом изменение механических свойств экспериментальных ЗЖС-образцов происходит более интенсивно: за первые 8 часов старения предел прочности лент с 0%, 0,02% и 0,03% бария увеличился на 17,8 МПа, 14,7 МПа и 14,6 МПа соответственно, что на 60–95% превышает исходный предел прочности. Для прокатанной ленты упрочнение в течение первых 8 часов составляет 8,2 МПа (18% исходного предела прочности). Резкий рост предела прочности ЗЖС-лент на начальной стадии можно объяснить влиянием неравновесных условий кристаллизации лент, сопровождающихся достижением большей однородности измельченной структуры и большим пересыщением твердого раствора на основе свинца, что в дальнейшем и приводит к более интенсивному упрочнению в ходе старения.

После выдержки образцов в течение ≈ 50 часов начинается постепенное снижение предела прочности прокатанной ленты. В результате старения в течение ≈ 3200 часов при 80°C предел прочности промышленной ленты снижается на 27% по сравнению со свежепрокатанной лентой. Для ЗЖС-лент выраженного эффекта разупрочнения в течение этого времени не зафиксировано: различие в пределах прочности экспериментальных образцов отдельно взятого состава не превышает ≈ 3 МПа на этапе старения 120–3200 часов. Установлено, что величина предела прочности для ЗЖС-лент при каждом отдельно взятом времени старения изменяется прямо

пропорционально увеличению содержания бария в сплаве (рис. 1).

Результаты измерения микротвердости (рис. 2) показали схожие с пределом прочности тенденции в изменении прочностных свойств. Наличие пика увеличения и последующего падения значений H_{μ} в интервале 8–40 часов старения может объясняться выделением на первой стадии из матрицы промежуточной твердой фазы Pb_3Ca с последующим ее превращением в менее твердую фазу Sn_3Ca согласно реакции $(Pb, Sn)_3Ca \rightarrow Sn_3Ca$ [1].

Для экспериментальных ЗЖС-лент характер скачка микротвердости не столь сильно выражен, как для прокатанных образцов. Это можно объяснить большей дисперсностью упрочняющих фаз и соответствующим ускоренным прохождением процессов их возникновения и распада. Величина пика микротвердости для ЗЖС-лент зависит от содержания бария в сплавах. Его появление, вероятно, обусловлено протеканием реакций с выделением твердых барийсодержащих фаз, при этом их присутствие рентгенофазовым анализом обнаружено не было.

Дальнейшее старение сплавов до 700–750 часов сопровождается монотонным снижением значений H_{μ} исследуемых образцов. При этом микротвердость промышленной ленты снижается быстрее, чем у ЗЖС-образцов. В интервале выдержки 750–2800 часов H_{μ} экспериментальных ЗЖС-лент практически не изменяется, в то время как этот показатель для промышленного образца продолжает снижаться. В результате выдержки после 900 часов микротвердость промышленной ленты примерно становится равной микротвердо-

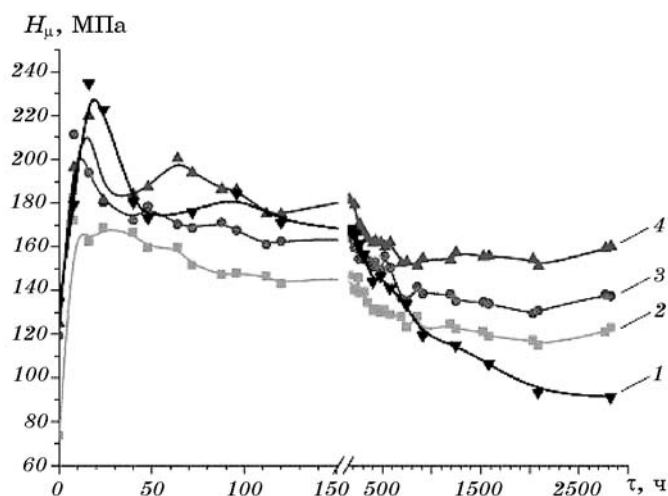


Рис. 2. Изменение микротвердости прокатанной и ЗЖС-лент в ходе выдержки при 80°C: 1 — прокатанная лента, 2 — ЗЖС-лента 0% Ва, 3 — ЗЖС-лента 0,02% Ва, 4 — ЗЖС-лента 0,03% Ва.

сти ЗЖС-ленты без бария, а в интервале 900–2800 часов разупрочняется до значений, на 45 МПа (34%) меньших, чем в исходном состоянии, без старения.

Для объяснения полученных результатов по изменению предела прочности и микротвердости параллельно с рентгеноструктурным анализом были приготовлены шлифы поверхности образцов для металлографических исследований. Микрофотографии полученных структур представлены на рис. 3, результаты определения параметров тонкой структуры — в таблице. Результаты микроскопических исследований показали дисперсную, близкую к глобулярной, форму зерен в ЗЖС-лентах. Микрофотографии, приведенные на рис. 3, свидетельствуют также о том, что искусственное старение ЗЖС-образцов не приводит к заметным изменениям в размерах зерен для образцов одного химического состава. Оценка же размеров зерна для различных составов свежезакаленных лент показала тенденцию к их измельчению по мере увеличения содержания бария.

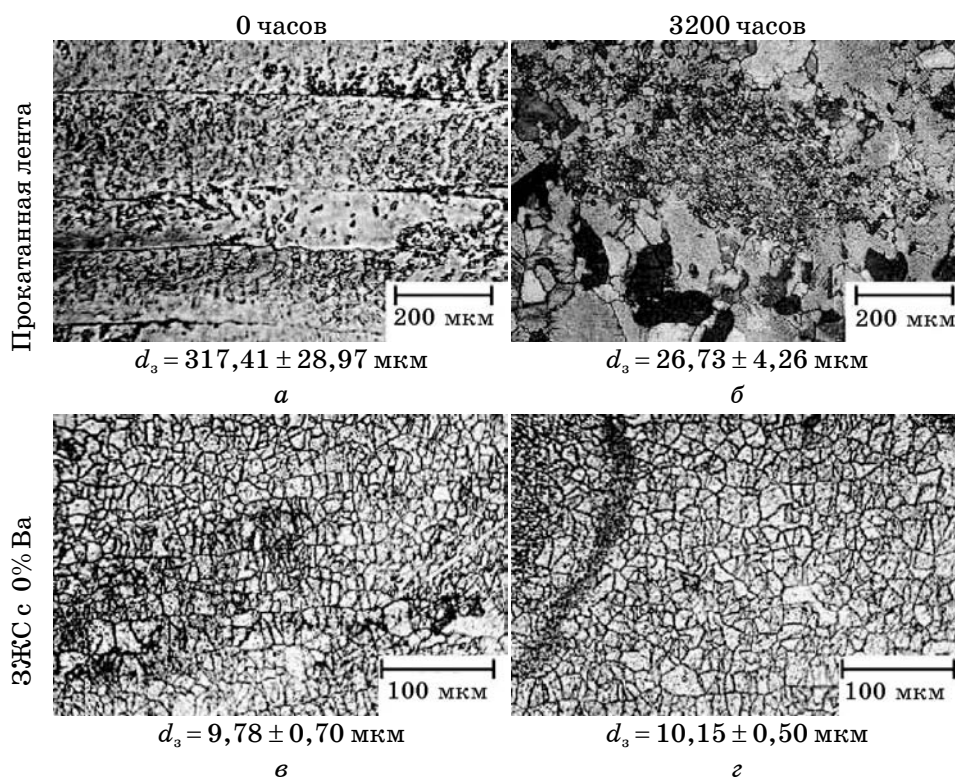
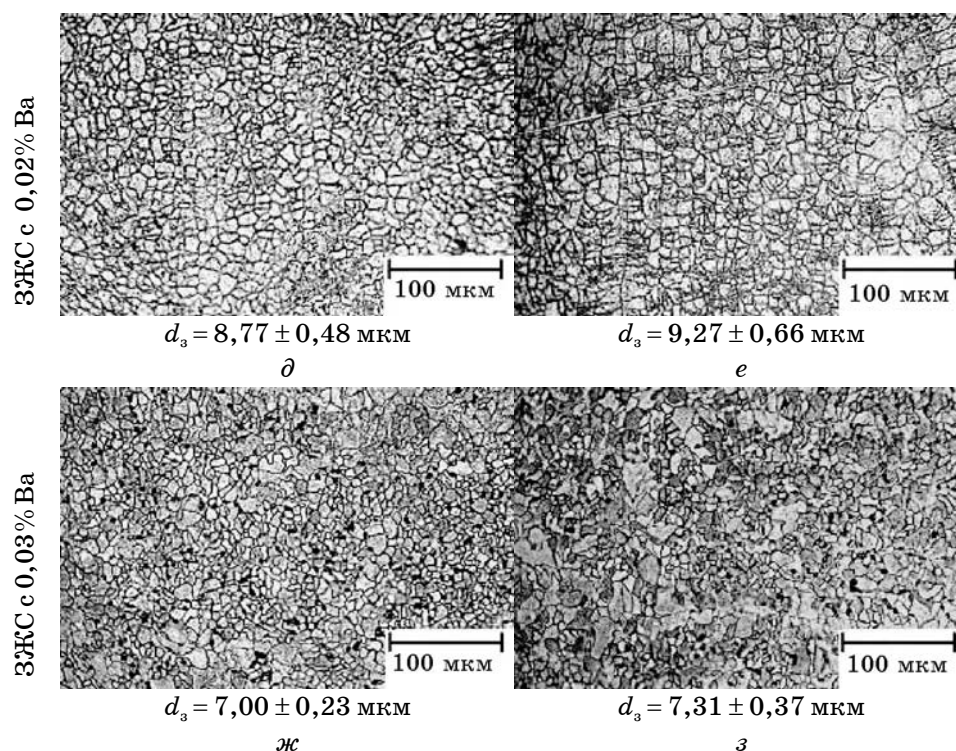


Рис. 3. Структуры исследованных образцов; d_3 — размер зерна.



Продолжение рис. 3.

Микроструктура свежепрокатанных лент характеризуется наличием крупных вытянутых в направлении прокатки зерен с большим количеством дефектов на поверхности (рис. 3, а). Выдержка прокатанной ленты при 80°C в течении $\cong 3200$ часов вызывает переход к крупнокристаллической структуре без видимой ориентации в присутствии сравнительно мелких зерен (размеры зерен в таких областях по результатам исследований с использованием растрового электронного микроскопа достигают $d_3 = 2,78 \pm 0,61$ мкм), что свидетельствует о протекании процессов рекристаллизации в сплаве и подтверждается механическими испытаниями, показавшими разупрочнение состаренных лент (рис. 1, 2).

Следует отметить, что характерные структуры исследуемых образцов свежизготовленных прокатанной и ЗЖС-лент, исследованных на оптическом микроскопе в результате старения в течение 72 часов при 80°C, не изменяются, что главным образом проявляется в отсутствии заметных отличий в среднем размере зерна. При этом наблюдается изменение параметров тонкой структуры (таблица).

ТАБЛИЦА. Результаты определения параметров тонкой структуры: $\Delta a/a$ — величина микронапряжений в ГЦК-решетке, h_{111}/h_{200} — условная величина текстурированности образцов (h_{111} , h_{200} — интенсивности дифракционных линий от соответствующих плоскостей отражения), L — размеры областей ОКР, определяемые из уравнения Селякова–Шерера [9].

Образец	$\Delta a/a, 10^{-3}$			h_{111}/h_{200}			$L \pm 2, \text{ нм}$		
	0 ч	72 ч	3500 ч	0 ч	72 ч	3500 ч	0 ч	72 ч	3500 ч
Прокатанная лента	1,70	1,8	1,33	0,45	0,48	0,30	55	44	45
ЗЖС-лента	0,84	1,6	1,48	10,1	8,3	2,5	62	56	53
ЗЖС + 0,02% Ва	1,15	1,6	1,6	5,1	1,93	2,33	58	54	52
ЗЖС + 0,03% Ва	1,15	1,6	1,6	3,4	5	1,9	49	57	62

Результаты исследований особенностей тонкой структуры свежеполученных образцов свидетельствуют о значительно большем (в 2 раза) уровне микронапряжений в промышленной ленте по сравнению с ЗЖС-лентой того же химического состава (без бария). Старение образцов в течение 72 часов при 80°C вызывает увеличение внутренних напряжений, что вероятно объясняется выделением упрочняющих фаз на основе олова и свинца. Последующая выдержка образцов до 3500 часов вызывает заметное снижение уровня напряжений в прокатанной ленте, что обусловлено протеканием рекристаллизационных процессов. В то же время $\Delta a/a$ ЗЖС лент с барием после 3500 часов остается неизменным, в ЗЖС-ленте с 0% Ва наблюдается лишь незначительное снижение внутренних напряжений, что свидетельствует о возможности прохождения определенных релаксационных процессов, в свою очередь не вызывающих заметных изменений в прочностных свойствах материала.

Следует отметить, что наблюдаемое постепенное снижение микротвердости на этапе $\cong 200\text{--}700$ часов старения ЗЖС-лент (рис. 2) может проходить под влиянием определенных механизмов, связанных, как показывают рентгеноструктурные исследования, с изменениями степени текстурированности и увеличением размеров ОКР, но практически не приводящих к изменениям предела прочности (рис. 1).

Следует отметить, что условная величина текстурированности (УВТ) полученного в равновесных условиях нетекстурированного чистого свинца составляет $h_{111}/h_{200} \cong 2$, при этом для образцов прокатанной ленты УВТ меньше 0,5, а для свежезакаленных из расплава образцов без бария даже превышает 10, что однозначно свидетельствует о наличии направленного теплоотода при кристаллизации в процессе ЗЖС.

Коррозионные испытания производились для образцов, прошедших 72, 3200 часов искусственного старения при 80°C (рис. 4,

5). По данным [4] период в 72 часа искусственного старения приближенно соответствует времени производственного цикла изготовления электрода аккумуляторной батареи и начала его формирования и эксплуатации — непрерывного коррозионного воздействия на токоотводы со стороны сернокислого электролита.

Результаты коррозионных испытаний прокатанной ленты после 72 часов старения показали ее несколько более высокую стойкость к окислению по сравнению с ЗЖС-образцами (рис. 4). Также наблюдается тенденция снижения убыли массы по мере увеличения содержания бария в ЗЖС-лентах.

Несмотря на прохождение рекристаллизационных процессов в прокатанных лентах их коррозионная стойкость после старения в течение 3200 часов (рис. 5) практически не изменяется. Объяснение полученным результатам может быть следующим: ранее отмечалось [11], что для некоторых сплавов пластическая деформация при превышении некоторой критической степени снижает чувствительность материала к коррозии. В определенной степени такой факт может объяснять полученные результаты коррозионных испытаний для промышленной ленты после 72 часов старения. В свою очередь в результате искусственного старения: снятия внутренних напряжений и рекристаллизации, прокатанная лента возвращается к исходному равновесному состоянию с более высоким уровнем стойкости к коррозии.

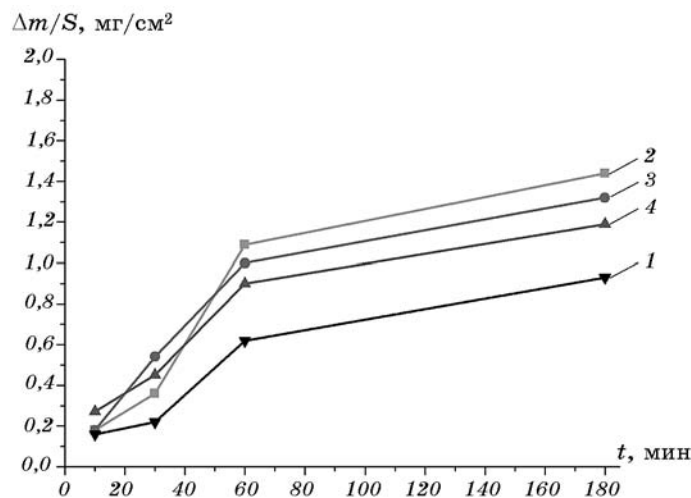


Рис. 4. Зависимость убыли массы прокатанной и ЗЖС-лент после 72 часов старения при 80°C от времени коррозии: 1 — прокатанная лента, 2 — ЗЖС-лента с 0% Ва, 3 — ЗЖС-лента с 0,02% Ва, 4 — ЗЖС-лента с 0,03% Ва.

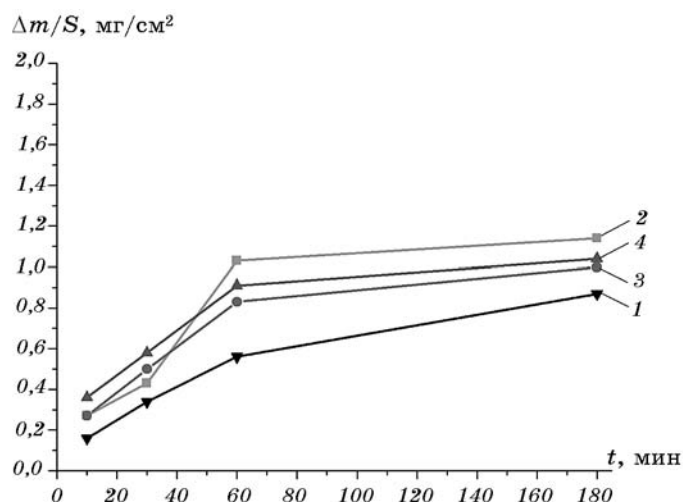


Рис. 5. Зависимость убыли массы прокатанной и ЗЖС-лент после 3200 часов старения при 80°C от времени коррозии: 1 — прокатанная лента, 2 — ЗЖС-лента с 0% Ва, 3 — ЗЖС-лента с 0,02% Ва, 4 — ЗЖС-лента с 0,03% Ва.

Необходимо отметить, что перед проведением дифракционных и электрохимических исследований, а также коррозионных испытаний прокатанной ленты ее поверхность подвергалась химической полировке в соответствии с методикой пробоподготовки для микроскопических исследований и измерений микротвердости.

Микроскопическими исследованиями также было установлено присутствие на поверхности прокатанной ленты следов «течения» металла (рис. 6). Исследования показали более низкую микротвер-

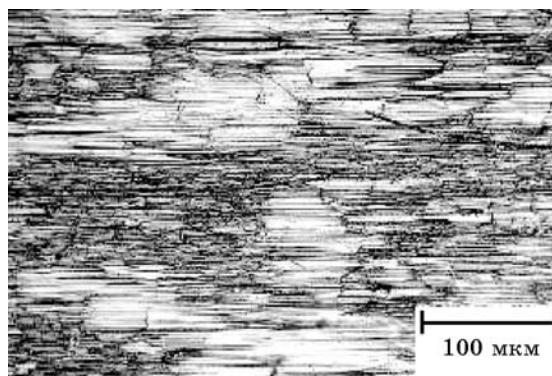


Рис. 6. Поверхность прокатанной ленты без химической полировки (без старения).

дость и коррозионную стойкость неподготовленной поверхности прокатанной ленты через сутки после получения ($H_{\mu} = 130$ МПа, $\Delta m/S = 1,46$ мг/см² за 60 мин окисления) по сравнению с поверхностью после химической полировки ($H_{\mu} = 149$ МПа, $\Delta m/S = 0,55$ мг/см² за 60 мин окисления).

В ходе электрохимических исследований на вольтамперограммах фиксируется несколько характерных областей. Для всех изученных сплавов их расположение подобно (рис. 7, 8). На начальном участке развертки потенциала имеется пик, характеризующий процесс окисления свинца с образованием $PbSO_4$. Высота этого пика практически не зависит от времени старения и содержания легирующих компонентов в сплаве. Далее находится широкая область пассивного состояния. При потенциале 2 В наблюдается появление анодного тока, который резко возрастает в области 2,1–2,3 В, т.е. идут реакции окисления сульфата свинца до диоксида свинца и образования молекулярного кислорода. При переходе к сплавам с большим временем старения скорость этих реакций значительно снижается, например, для прокатанной ленты — на порядок (рис. 8). После переключения направления развертки потенциала в области около 1,7 В наблюдается пик обратного перехода PbO_2 в $PbSO_4$. В области $-(0,1-0,4)$ В наблюдается катодный пик, связанный с восстановлением сульфата свинца. Дальнейшее возрастание катодного тока связано с процессом выделения водорода.

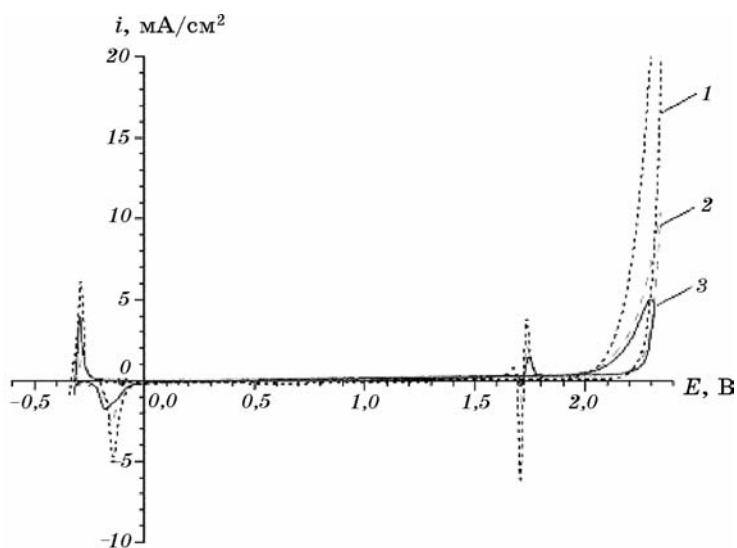


Рис. 7. Циклическая вольтамперограмма образцов прокатанной и ЗЖС-лент после 72 часов старения при 80°C: 1 — прокатанная лента, 2 — ЗЖС-лента с 0% Ва, 3 — ЗЖС-лента с 0,03% Ва.

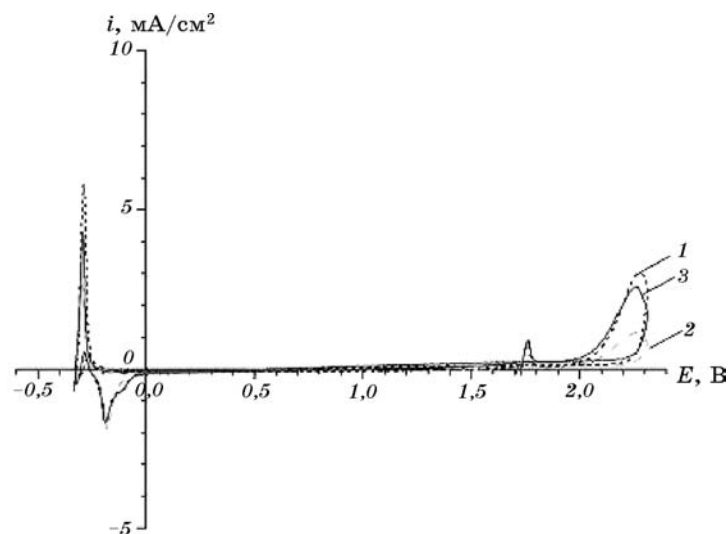


Рис. 8. Циклическая вольтамперограмма образцов прокатанной и ЗЖС-лент после 3200 часов старения при 80°C: 1 — прокатанная лента, 2 — ЗЖС-лента с 0% Ва, 3 — ЗЖС-лента с 0,03% Ва.

Для образцов, состаренных в течение 72 часов (рис. 7), характерна более высокая электрохимическая активность промышленной ленты в анодной области потенциалов, начиная с 2,1 В. Такой резкий рост плотности тока свидетельствует о начале интенсивного выделения кислорода на поверхности электрода, что является негативным явлением, связанным с разложением воды и необходимостью ее восполнения в процессе эксплуатации батареи, т.е. дополнительного обслуживания. Для электродов из ЗЖС-лент этот процесс, как видно из рис. 7, существенно заторможен.

После старения исследуемых образцов в течение 3200 часов их общая электрохимическая активность заметно снижается (рис. 8). При этом полученные результаты исследований свидетельствуют о большем перенапряжении выделения кислорода в ЗЖС-ленте без бария по сравнению с образцами прокатанной ленты и ЗЖС-ленты 0,03% Ва.

Следует отметить, что результаты по электрохимической активности, полученные для ЗЖС-лент 0,02% Ва, аналогичны приведенным выше для сплава с 0,03% Ва.

Обобщая результаты коррозионных испытаний и электрохимических исследований, необходимо отметить следующее: поверхность ЗЖС-образцов характеризуется большей чувствительности к окислению (образованию PbO_2) по сравнению с прокатанной лентой, что проявляется в большей убыли массы при коррозионных испытаниях. В то же время на прокатанной ленте более активно по

сравнению с ЗЖС-образцами идет процесс окисления воды. А в реальных условиях эксплуатации токоотводов в аккумуляторной батарее их поверхность должна в определенной степени подвергаться коррозии [1] для эффективного удержания (адгезии) активной массы на поверхности и образования плотного токопроводящего переходного слоя, что обеспечивает максимальный электрический контакт.

4. ВЫВОДЫ

Результаты проведенных исследований структуры и физико-химических свойств сплава $PbCa_{0,05}Sn_{1,1}$ для положительного токоотвода свинцово-кислотного аккумулятора позволяют сделать следующие выводы:

- по сравнению с действующей технологией прокатки при получении лент-заготовок для аккумуляторного токоотвода применение способа закалки из жидкого состояния позволяет добиться более высоких прочностных свойств сплава, а также структурной стабильности в условиях высоких (до 80°C) эксплуатационных температур,
- на поверхности прокатанной ленты обнаружено присутствие слоя «течения» металла ухудшающего прочностные и коррозионные свойства ленты,
- образцы прокатанной ленты с удаленным наклепанным слоем показали сравнительно более высокую коррозионную стойкость по сравнению с ЗЖС-лентами, но учитывая то, что в аккумуляторной батарее для получения более плотного токопроводящего слоя между активной массой и токоотводом его поверхность должна подвергаться определенной степени коррозии [1], а также более высокое перенапряжение выделения кислорода на поверхности ЗЖС-лент их применение в безуходных VRLA-батареях выглядит перспективным,
- микролегирование ЗЖС-лент сплава $PbCa_{0,05}Sn_{1,1}$ барием способствует дополнительному упрочнению материала, при этом коррозионная стойкость получаемых лент практически не изменяется.

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, and J. Garche, *Valve-Regulated Lead-Acid Batteries* (Elsevier Science & Technology: 2004), p. 575.
2. В. Ф. Башев, Н. Е. Житник, В. А. Иванов, Д. А. Рыбалка, Ю. А. Ткаченко, *Металлы*, № 1: 100 (2011).
3. R. D. Prengaman, *Proc. Fall Meeting Electrochem Soc. (1976, Las Vegas, NV, USA)*, p. 207.
4. L. Albert, A. Goguelin, and E. Jullian, *J. Power Sources*, **78**, Iss. 1–2: 23

- (1999).
5. J. Furukawa, Y. Nehyo, and S. Shiga, *J. Power Sources*, **133**, Iss. 1: 25 (2004).
 6. E. Jullian, L. Albert, and J. L. Callerie, *J. Power Sources*, **116**, Iss. 1: 185 (2003).
 7. О. Х. Фаткуллин, Г. Б. Строганов, А. А. Ильин, А. В. Шульга, В. Н. Мартынов, *Металловедение и технология быстроохлажденных сплавов* (Москва: МАИ: 2007).
 8. И. С. Мирошниченко, *Закалка из жидкого состояния* (Москва: Metallurgia: 1982).
 9. С. С. Горелик, Ю. А. Скаков, Л. Н. Расторгуев, *Рентгенографический и электронно-оптический анализ* (Москва: МИСиС: 2002).
 10. V. F. Bashev, V. A. Ivanov, B. N. Litvin, G. A. Sergeev, A. V. Burdimova, and V. N. Gudzenko, *XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (May 16–21, 2011, Ivano-Frankivsk)* (Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University: 2011), p. 197.
 11. Ф. Тодт, *Коррозия и защита от коррозии* (Ленинград: Химия: 1967), с. 24.

REFERENCES

1. D. A. J. Rand, P. T. Moseley, and J. Garche, *Valve-Regulated Lead–Acid Batteries* (Elsevier Science & Technology: 2004), p. 575.
2. V. F. Bashev, N. E. Zhitnik, V. A. Ivanov, D. A. Rybalka, and Yu. A. Tkachenko, *Metally*, No. 1: 100 (2011) (in Russian).
3. R. D. Prengaman, *Proc. Fall Meeting Electrochem Soc. (1976, Las Vegas, NV, USA)*, p. 207.
4. L. Albert, A. Goguelin, and E. Jullian, *J. Power Sources*, **78**, Iss. 1–2: 23 (1999).
5. J. Furukawa, Y. Nehyo, and S. Shiga, *J. Power Sources*, **133**, Iss. 1: 25 (2004).
6. E. Jullian, L. Albert, and J. L. Callerie, *J. Power Sources*, **116**, Iss. 1: 185 (2003).
7. О. Х. Фаткуллин, Г. Б. Строганов, А. А. Ильин, А. В. Шульга, and В. Н. Мартынов, *Металловедение и технология быстроохлажденных сплавов* (Москва: МАИ: 2007) (in Russian).
8. I. S. Miroshnichenko, *Zakalka iz Zhidkogo Sostoyaniya* (Moscow: Metallurgiya: 1982) (in Russian).
9. S. S. Gorelik, Yu. A. Skakov, and L. N. Rastorguev, *Rentgenograficheskiy i Elektronno-Opticheskiy Analiz* (Moscow: MISiS: 2002) (in Russian).
10. V. F. Bashev, V. A. Ivanov, B. N. Litvin, G. A. Sergeev, A. V. Burdimova, and V. N. Gudzenko, *XIII International Conference on Physics and Technology of Thin Films and Nanosystems (May 16–21, 2011, Ivano-Frankivsk)* (Ivano-Frankivsk: Vasyl Stefanyk PreCarpathian National University: 2011), p. 197.
11. F. Todt, *Korroziya i Zashchita ot Korrozii* (Leningrad: Khimiya: 1967), p. 24 (in Russian).