Les alliages à base de plomb pour batteries acides : A) Etude thermodynamique des alliages PbCaSn ; B) Optimisation d'un nouveau procédé d'élaboration des grilles d'électrodes par métallurgie des poudres

Yohann Cartigny

▶ **To cite this version:**

Yohann Cartigny. Les alliages à base de plomb pour batteries acides : A) Etude thermodynamique des alliages PbCaSn ; B) Optimisation d'un nouveau procédé d'élaboration des grilles d'électrodes par métallurgie des poudres. Autre. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 2004. Français. NNT : 2004NAN10181 . tel-01747496

HAL Id: tel-01747496
https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747496

Submitted on 29 Mar 2018

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

D'autre part, toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

Contact : ddoc-theses-contact@univ-lorraine.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université **H**enri **P**oincaré Nancy 1

Faculté des Sciences

U.F.R. : S.T.M.P.

Ecole Doctorale : EMMA
Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Henri POINCARE, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Yohann CARTIGNY

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

LES ALLIAGES A BASE DE PLOMB POUR BATTERIES ACIDES :

A) Etude thermodynamique des alliages PbCaSn

B) Optimisation d'un nouveau procédé d'élaboration des grilles d'électrodes par métallurgie des poudres

Soutenue publiquement le 10 novembre 2004 devant la commission d'examen.

Membres du jury :

Président :	G. REUMONT	Professeur, Université de Lille 1
Rapporteurs :	S.GOMES FRIES	Professeur, R.W.T.H. Aix la Chapelle
	J.C. LABBE	Professeur, Université de Limoges
Examinateurs :	T. BELMONTE	Chargé de recherche CNRS, Ecole des Mines de Nancy
	M. VILASI	Professeur, Université de Nancy 1
	A. MAÎTRE	Maître de conférences, Université de Limoges
Invité :	J.M. FIORANI	Maître de conférences, Université de Nancy 1

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555
Groupe Thermodynamique et Corrosion
Faculté des Sciences- 54506 VANDOEUVRE LES NANCY

A mes parents,

A ma sœur,

A Aude.

... pour leur soutien et leur tendresse.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE..... 1

PARTIE 1 : Introduction bibliographique...5

CHAPITRE 1 : Matériaux d'électrodes pour batteries acides 7

1. Généralités sur le plomb 7

2. Généralités sur le fonctionnement d'une batterie acide 8

2.1. Régimes de fonctionnement de la batterie 10

3. Les matériaux d'électrodes à base de plomb 11

3.1. Nuances de compositions d'alliages 11

3.1.1. Les alliages plomb antimoine..... 11

3.1.2. Les alliages plomb calcium étain..... 12

3.1.2.1. Aspect métallurgique..... 12

3.1.2.2. Aspect électrochimique 17

3.1.3. Effet des éléments d'addition sur les alliages ternaires PbCaSn 18

3.2. Résistance au fluage des alliages PbCaSn 18

4. Limites de l'étude..... 19

CHAPITRE 2 : La métallurgie des poudres appliquée au plomb.....21

1. Généralités sur la métallurgie des poudres..... 21

1.1. La compaction à froid 21

1.2. Frittage d'un système solide monophasé..... 22

1.2.1. Frittage naturel en phase solide *23*

1.2.2. Cinétiques de densification *25*

1.2.2.1. Effets des paramètres expérimentaux *25*

1.2.2.2. Effets des hétérogénéités microstructurales *26*

1.3. Le frittage sous charge en phase solide **27**

1.3.1. Les différents types de procédés de frittage sous charge *27*

1.3.2. Les mécanismes contribuant à la densification du matériau *28*

1.3.3. Les cinétiques de densification *28*

2. Les matériaux à technologie ODS **29**

2.1. Mécanisme de durcissement par dispersion fine de céramique **30**

3. Alliages de plomb de type ODS **32**

3.1. Procédé par dispersion de céramique dans un bain liquide **32**

3.2. Procédé de synthèse par voie électrochimique (électrodépôt) **34**

Références bibliographiques de la PARTIE 1 ..... **35**

PARTIE 2 : Matières premières, méthodes et techniques expérimentales..... 41

CHAPITRE 1 : Elaboration des échantillons **43**

1. Synthèse des alliages par fusion et coulée gravitaire **43**

1.1. Fusion, coulée et trempe **43**

1.2. Traitement de revenu **43**

2. Synthèse par fusion inductive **44**

3. Synthèse des échantillons par frittage sous charge 44

4. Couples de diffusion 45

CHAPITRE 2 : Techniques de caractérisation 46

1. Observations morphologiques 46

1.1. Microscope optique 46

1.2. Analyse d'image 47

1.3. Microscopie Electronique à Balayage 47

1.4. Microscopie Electronique à Transmission 48

1.4.1. Préparation des échantillons 48

2. Analyse chimique par microsonde électronique de Castaing 49

3. Diffraction des rayons X 49

4. Analyses thermiques 50

4.1. Analyse thermique différentielle 50

4.2. Analyse dilatométrique 51

5. Essais mécaniques 52

5.1. Mesures de macrodureté 52

5.2. Mesures de la résistance au fluage 53

6. Tests de corrosion électrochimique : simulation des conditions de surcharge de la batterie 54

6.1. Appareillage 54

6.2. Préparation des échantillons 55

6.3. Tests de surcharge en milieu sulfurique concentré 55

Références bibliographiques de la PARTIE 2 56

PARTIE 3 : Résultats expérimentaux 57

CHAPITRE 1 : Etude thermodynamique du système Pb-Ca-Sn 59

1. La modélisation thermodynamique 59

1.1. Principe 59

1.2. L'outil informatique : le logiciel Thermocalc 60

1.3. Les informations expérimentales 61

1.3.1. Les différents types de données 61

1.3.2. Exploitation dans le logiciel Thermocalc 62

2. Formalismes thermodynamiques utilisés dans la description des phases 63

2.1. Les éléments purs 63

2.2. Les solutions désordonnées 64

2.2.1. Les solutions solides primaires 65

2.2.2. La phase liquide 66

2.2.2.1. Choix du formalisme des solutions fortement associées 66

2.2.2.2. Le modèle des associés 67

2.3. Les solutions ordonnées : modèle des sous-réseaux 71

2.3.1. Cas des composés binaires 71

2.3.2. Cas des « line compounds » $CaPb_3$ et $CaSn_3$ 71

3. Description des bordures binaires 72

3.1. Le système Pb-Sn 72

3.2. Le système Ca-Pb 73

3.2.1. Revue bibliographique 73

3.2.1.1. Données diagrammatiques 73

3.2.1.2. Données thermodynamiques 75

3.2.2. Optimisation et discussion 76

3.3. Le système Ca-Sn 80

3.3.1. Revue bibliographique 80

3.3.1.1. Données diagrammatiques 80

3.3.1.2. Données thermodynamiques 81

3.3.2. Optimisation et discussion 81

4. Description du système ternaire Pb-Ca-Sn 85

4.1. Revue Bibliographique 85

4.2. Données expérimentales obtenues dans le système Pb-Ca-Sn 87

4.2.1. Analyses par diffraction des rayons X 87

4.2.1.1. Etendue de la solution solide $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ 87

4.2.1.2. Coupe isoplèthe pour w(Ca)=0,112% 90

4.2.2. Analyses métallographiques 94

4.2.2.1. Alliages $Pb_xSn_yCa_z$ pour x(Ca)<25 at.% 94

4.2.2.2. Couples de diffusion 97

4.2.3. Mesures par analyses thermiques différentielles 100

4.2.4. Cohérence des données expérimentales collectées 101

4.3. Optimisation et discussion 102

CHAPITRE 2 : Elaboration par métallurgie des poudres de nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batterie acide 109

1. Détermination des conditions optimales de compaction à froid 109

1.1. Choix des matières premières 109

1.1.1. Poudre de plomb pur 110

1.1.2. Poudres céramiques 113

1.2. Choix des paramètres de mise en forme à froid et de frittage 115

1.2.1. Compression à froid 116

1.2.2. Choix des conditions de frittage 118

1.2.2.1. Test sur le plomb pur 119

1.2.2.2. Cas des composites plomb/céramique : exemple du système Pb/TiO_2 (0,5%vol.) 124

2. Elaboration par frittage sous charge de composites plomb/céramique 126

2.1. Cas du plomb pur 127

2.1.1. Effet d'un traitement thermique sur les compacts de poudre de plomb 127

2.1.2. Pression constante exercée au cours du traitement thermique : effet de la valeur de la charge et du temps d'application 128

2.1.3. Pression variable au cours du traitement thermique 129

2.2. Composites plomb/céramique 132

CHAPITRE 3 : Etude du comportement physico-chimique des alliages composites obtenus par métallurgie des poudres 137

1. Propriétés mécaniques 137

1.1. Généralités sur le fluage des alliages de plomb 137

1.1.1. Généralités sur le fluage 137

1.1.2. Mécanismes de déformation à chaud 139

1.1.3. Fluage du plomb pur et des alliages de plomb 140

1.1.3.1. Plomb pur 140

1.1.3.2. Alliages de plomb 141

1.1.3.3. Alliages PbCaSn 142

1.1.3.4. Alliages à renforts particulaires 142

1.2. Mesures de macrodureté 144

1.2.1. Effet de la température de vieillissement 144

1.2.2. Effet du type de céramique utilisé 146

1.2.3. Effet de la fraction volumique de céramique 147

1.3. Mesure de la résistance au fluage 148

1.3.1. Cas du plomb pur 148

1.3.2. Alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) 155

1.3.3. Alliages composites plomb/céramique 162

1.3.4. Bilan des données expérimentales 166

1.3.4.1. Plomb pur coulé 166

1.3.4.2. Effet de la composition d'alliage 167

1.3.4.3. Effet du mode de synthèse 170

2. Comportement électrochimique des matériaux composites en condition de surcharge 171

2.1. Effet du procédé d'élaboration 171

2.1.1. Cas du plomb pur et alliages PbCaSn coulés 171

2.1.2. Cas des échantillons frittés 172

2.2. Effet de l'ajout d'une céramique 174

2.2.1. Effet du taux de céramique incorporée 174

2.2.2. Effet du type de céramique 176

3. Conclusion partielle 178

Références bibliographiques de la PARTIE 3 179

PARTIE 4 : Conclusion générale..... 183

Annexe 1 : Nomenclature des fichiers « *.pop » 189

Annexe 2: Banque de données thermodynamiques du système Pb-Ca-Sn 191

Avant-propos

Le travail présenté dans les pages suivantes a été entièrement réalisé à l'Université Henri Poincaré Nancy 1, au sein du groupe « Thermodynamique et Corrosion » du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral dirigé par Monsieur le Professeur Pierre STEINMETZ.

Je tiens à exprimer mes plus vifs remerciements à Monsieur le Professeur Michel VILASI pour la direction de cette thèse. Son écoute, ses conseils, sa disponibilité et son regard honnête et humain, sont les principales qualités qui ont rendu possible la présentation de ce travail. Mes remerciements vont également à Monsieur Jean Marc FIORANI, Maître de conférences, pour sa patience, sa pédagogie et son attention qui se sont avérées nécessaires à l'élaboration de ce travail. Que Monsieur Alexandre MAÎTRE, Maître de conférences à l'Université de Limoges, soit assuré de tout mon respect et ma reconnaissance pour son suivi attentif tout au long de ce travail.

Ma gratitude s'adresse aussi à Monsieur Guy REUMONT, Professeur à l'Université de Lille, qui a accepté d'être le président de ce jury. Je tiens à le remercier pour sa sympathie et pour les discussions enrichissantes.

Je suis très reconnaissant envers Madame Suzanna GOMES FRIES, Professeur à l'Université d'Aix la Chapelle, et envers Monsieur Jean-claude LABBE, Professeur à l'Université de Limoges, de l'attention portée à ce travail en participant à ce jury en tant que rapporteur.

Je suis également très honoré de compter parmi les membres du jury Monsieur Thierry BELMONTE, Chargé de recherche au C.N.R.S. Je tiens à le remercier pour l'intérêt qu'il a porté à mon travail de thèse.

Je n'oublie pas toutes les personnes qui ont participé à ce travail. Par leur disponibilité et leurs conseils, ils ont permis l'aboutissement des travaux entrepris. Je remercie donc en particulier Johann RAVAUX, Lionel ARANDA, Jérôme DEMANGE, Jean Paul EMERAUX, Alain KOHLER, Jaafar GHANBAJA, Jacqueline CHANEL,

Angel PETERHANSSEL, Ghouti MEDJAHDI, Frédéric DIOT et Jacqueline JOFFRAIN.

Puisque l'aventure de la recherche est avant tout une aventure humaine, ces trois années n'auraient pas pu se dérouler sans la présence amicale de Johann RAVAUX, Nicolas DAVID, Lionel ARANDA, Sébastien CAHEN, Christophe LEFEVRE, Cécile DILIBERTO et Sylvain MICHON. Merci aussi à tous les membres du laboratoire et en particulier à Anne VERNIERE, Gwenaëlle TOUSSAINT et Christophe RAPIN, pour leur écoute, leur réconfort, leur bonne humeur constante et imperturbable. Merci aussi à tous les thésards et stagiaires qui ont partagé avec moi ces années de thèse.

Ces trois années m'ont aussi permis de réaliser mon parcours initiatique dans l'enseignement supérieur. Cette expérience a été rendue possible grâce à la présence d'une équipe pédagogique digne de ce nom. Aussi pour leur disponibilité, leur sympathie et pour la vocation qu'ils ont confortée en moi, je tiens à remercier vivement Clotilde BOULANGER, Jean-Marie LECUIRE, Nicolas STEIN, Eric MEUX, Nathalie LECLERC, Anne GOBRY, Sébastien DILIBERTO, Doriane DEL FARI et Stéphane MATHIEU.

L'aboutissement de travail a été rendu possible grâce au soutien sans faille tout au long de ces trois années de personnes pour qui l'amitié n'est pas un mot pris à la légère. Alors merci grandement à Céline, Thomas, Nicolas, Mathieu, Céline, Audrey, Muswagha, Antoine, Sophie, Christophe et Ugo, et tous les membres du Groupe Vocal de Lorraine : Jean-Baptiste, Geoffroy, Claire, Céline et Isabelle.

Que mes parents et ma sœur soient ici infiniment remerciés pour leurs efforts et leur soutien de tous les instants, et ce depuis des années. Je leur dédie tout particulièrement ce mémoire.

Enfin, merci à Aude pour son écoute, ses conseils et son regard posé sur moi sans jugement et avec infiniment de respect, de gentillesse et de tendresse. Merci, en particulier, pour ces trois années passées et merci d'avance pour les magnifiques années qui arrivent.

INTRODUCTION GENERALE

Les performances d'une batterie acide dépendent en partie du comportement de ses électrodes constituées d'une grille en alliage de plomb. Les contraintes liées à leur utilisation (résistances mécanique et électrochimique, encombrement…) ont conduit les industriels de la batterie à synthétiser les électrodes positives en alliage PbCa(0,08%)Sn(2,0%) par des procédés couplant des étapes de coulée gravitaire et de mise en forme par laminage. Le point faible de ces matériaux, directement lié à leur température de fusion, réside dans les transformations microstructurales qu'ils subissent dès la température ambiante. Celles-ci s'accompagnent de la précipitation de phases intermétalliques de formule $CaPb_{3-x}Sn_x$ ($0<x<3$). L'étape ultime de ces transformations microstructurales, appelée encore survieillissement, induit une chute des propriétés mécaniques et une diminution de la tenue à la corrosion en milieu sulfurique de ces alliages. De plus, ces alliages après déformation plastique par laminage sont caractérisés, lors de maintiens isothermes au dessus de la température ambiante, par des phénomènes de recristallisation-restauration et de survieillissement accélérés. Ces évolutions microstructurales dépendent fortement de la sursaturation initiale en calcium et en étain des alliages après l'étape de synthèse par coulée/trempe.

Dans le but de contribuer aux travaux de compréhension et d'amélioration du comportement physico-chimique de ces matériaux, il nous a paru nécessaire d'entreprendre une étude qui s'appuie sur les deux voies d'investigation suivantes :

- La première vise à approfondir la connaissance des alliages PbCaSn utilisés en tant qu'électrodes positives. Aussi, la description du diagramme de phases de ce système s'est révélée nécessaire afin de déterminer l'effet de l'étain sur le degré de sursaturation en calcium de la matrice de plomb (solution solide *(αPb)*) après trempe, et d'autre part, de définir les compositions des alliages à l'équilibre soit encore, au stade ultime de leurs transformations microstructurales (état survieilli). Pour ce faire, nous avons eu recours à la modélisation thermodynamique. Elle est un outil essentiel utilisant les données existantes sur le système et permettant d'obtenir des informations expérimentalement inaccessibles.
- La deuxième voie repose sur l'amélioration des propriétés mécaniques des électrodes de batteries acides. Actuellement, les propriétés physico-chimiques de ces matériaux sont stabilisées voire accrues en ayant recours à un traitement de revenu post-trempe. Toutefois, leurs performances mécaniques peuvent être encore

améliorées en développant un nouveau mode de synthèse s'appuyant sur la métallurgie des poudres et aboutissant à la fabrication de pièces massives en composite plomb/céramique (technologie ODS ou Oxyde Dispersion Strenghtenning). De plus, la mise en place de cette nouvelle voie de synthèse permettrait d'envisager une diminution du poids de la batterie embarquée pour un niveau de performance équivalent.

La première partie de ce manuscrit s'attache à faire un rappel des principales connaissances nécessaires à notre étude : des généralités concernant tant les matériaux d'électrodes pour batteries acides (alliages de plomb) qu'un descriptif de la métallurgie des poudres appliquée au plomb.

La deuxième partie dressera l'inventaire des diverses techniques expérimentales utilisées ainsi que des dispositifs originaux développés lors de cette étude.

La troisième partie présentera tout d'abord les résultats obtenus concernant la modélisation du système Pb-Ca-Sn et des sous systèmes associés (Ca-Sn et Ca-Pb). Ensuite, les différentes étapes de l'optimisation du procédé d'élaboration d'électrodes par métallurgie des poudres seront présentées. Enfin, les matériaux composites obtenus seront caractérisés tant au niveau mécanique (dureté, fluage en compression) qu'au niveau électrochimique afin de valider leur utilisation en tant qu'électrodes de batteries acides.

PARTIE 1 : Introduction bibliographique

Cette partie a pour objectif de faire le point sur l'état actuel des connaissances concernant d'une part, les propriétés métallurgiques et électrochimiques des alliages de plomb utilisés comme électrodes de batteries acides et, d'autre part, la nouvelle voie de synthèse envisagée pour ces matériaux faisant appel à la métallurgie des poudres.

CHAPITRE 1 :

Matériaux d'électrodes pour batteries acides

1. Généralités sur le plomb

Le plomb et ses alliages comptent parmi les matériaux métalliques les plus anciennement connus et utilisés. En effet, si le plomb ne se rencontre pas à l'état natif, il est extrait de minerais tels que la galène (PbS). Facile à mettre en forme notamment par fusion et coulée, il était déjà employé il y a plusieurs millénaires comme matériau de sarcophage ou encore pour la réalisation d'armatures métalliques pour vitraux de cathédrale[1].

Les principales propriétés physico-chimiques de cet élément sont résumées dans le Tableau I-1. Sa faible température de fusion lui confère une facilité de mise en forme qui permet d'envisager son utilisation comme canalisations (même si celles-ci sont amenées à disparaître pour des raisons de toxicité) ou caractères d'imprimerie, … Les alliages binaires avec de nombreux éléments (Tableau I-2) sont très souvent utilisés comme alliages de soudure à bas point de fusion, alliages pour les « fusibles » des circuits électriques (Pb, Bi, Sn). Enfin, la forte masse atomique et son nombre atomique élevé permettent d'utiliser le plomb pour ses propriétés d'absorption des rayons X dans le cadre de la protection contre les radiations.

L'application principale des alliages de plomb demeure la batterie acide destinée au stockage de l'énergie photovoltaïque, notamment dans les pays en voie de développement, au démarrage automobile et à la traction de véhicules électriques. L'accumulateur au plomb est employé dans des domaines très variés tels que la télécommunication, l'énergie ou encore la défense avec son utilisation dans les circuits de sécurité des sous-marins nucléaires.

Aspect	Gris bleuté
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin	a=0,4950 nm
Masse atomique	207,2 $g.mol^{-1}$
Nombre atomique	82
Température de fusion	T=327,42°C
Température d'ébullition	1740 °C
Coefficient de dilatation linéique (0→100°C)	$29,3x10^{-6}$ K^{-1}
Masse volumique	11,35 $g.cm^{-3}$

Tableau I-1:Principales propriétés physico-chimiques du plomb.

Elément d'addition	*Teneur de l'élément à la température eutectique (% masse)*	*Température de l'eutectique (°C)*
Ag	2,5	304
As	2,6	290
Bi	55,5	124
Cd	17,5	248
Cu	0,06	326
Mg	2,5	250
Sb	11,1	252
Sn	61,9	183
Te	0,025	327
Zn	0,577	317,8

Tableau I-2: Exemples d'alliages de plomb à fusion eutectique.

2. Généralités sur le fonctionnement d'une batterie acide

C'est Planté[2] qui invente le premier accumulateur au plomb en 1859. Le fonctionnement de ce premier exemplaire de batterie reposait sur l'utilisation de deux plaques conductrices en plomb recouvertes de matière active enroulées sur elles-mêmes et plongées dans un électrolyte à base d'acide sulfurique (Figure I-1).

a) *b)*

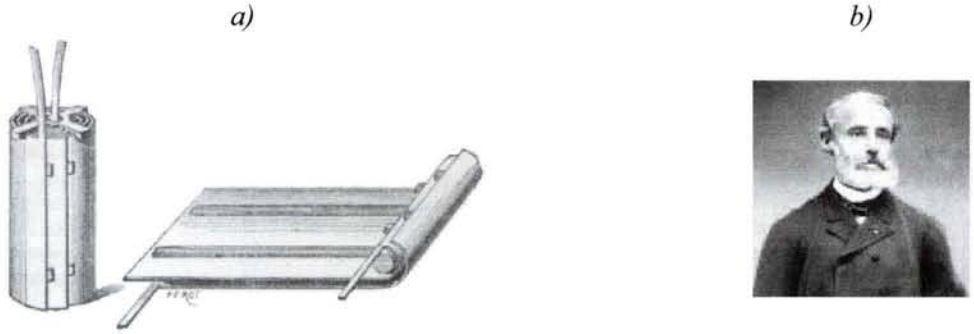


Figure I-1: Schéma de principe de la première batterie au plomb (a) inventée par Planté (b).

Dans cette configuration, le couplage des deux électrodes, une positive (caractérisée par le couple électrochimique $PbO_2/PbSO_4$) et l'autre négative (couple $PbSO_4$/ Pb) immergées dans une solution d'acide sulfurique induit des réactions d'échange d'électrons à leur surface. Ces réactions concernent principalement les matières actives positives ou négatives présentes en surface de l'électrode. La grille, en alliage de plomb, joue le double rôle de collecteur d'électrons et de support de la matière active.

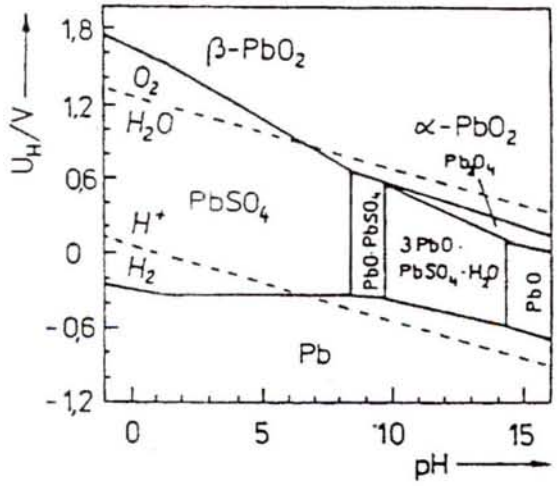


Figure I-2: Diagramme de Pourbaix E-pH du système Pb-H_2O-H_2SO_4 (aSO_4^{2-} + $aHSO_4^-$ =1)[3].

Les alliages de plomb plongés dans l'acide sulfurique adoptent un comportement particulier. Le diagramme potentiel-pH (Figure I-2) du système Pb/H_2O/H_2SO_4, indique qu'en milieu acide, on devrait être en présence des seules espèces Pb, $PbSO_4$ et PbO_2. La réalité en est tout autre. L'analyse des couches de corrosion en surface d'électrode de plomb en milieu sulfurique, et soumises à différents potentiels, indique la présence d'espèces instables en milieu acide : PbO et αPbO_2[4,5,6]. La présence de PbO a été interprétée à partir des travaux de Ruëtschi[7]. La couche de $PbSO_4$ initialement formée joue le rôle de membrane semi-perméable aux ions sulfates venant de l'électrolyte. La migration des ions H^+ vers l'électrode négative est entravée, il s'ensuit une augmentation de pH à l'interface Pb/$PbSO_4$ favorisant la formation de PbO selon la réaction :

$$Pb^{2+} + 2\,OH^- \rightarrow PbO + H_2O \qquad (1)$$

De la même manière, ces conditions locales de pH favorisent la formation de αPbO_2 sous la couche de sulfates. Cette espèce est instable en milieu acide lorsque le potentiel augmente.

Après « empâtage »[8] et « mûrissage »[9,10] de la matière active, l'étape de « formation »[9] peut avoir lieu. Le dioxyde de plomb et le plomb sont alors formés électrochimiquement respectivement à l'électrode positive et négative. Au cours de la décharge de l'accumulateur, les deux réactions électrochimiques réversibles mises en jeu sont les suivantes :

à l'électrode positive : $PbO_2 + HSO_4^- + 3\,H^+ + 2\,e^- \leftrightarrows PbSO_4 + 2\,H_2O$ (2)

$E^0_{PbO2/PbSO4}$=1,685V

à l'électrode négative : $Pb + HSO_4^- \leftrightarrows PbSO_4 + 2\,e^- + H^+$ (3)

$E^0_{Pb/PbSO4}$=-0,356V

La réaction globale qui définit le fonctionnement de la batterie est appelée « réaction de double sulfatation » :

$$PbO_2 + Pb + 2\,HSO_4^- + 2\,H^+ \leftrightarrows 2\,PbSO_4 + 2\,H_2O \qquad (4)$$

Les échanges électroniques en surface des électrodes entraînent la création d'une force électromotrice délivrée par la batterie, elle est de l'ordre de 2V par couple d'électrodes dans de l'acide sulfurique 5M. Montées en série, (Figure I-3) ces couples permettent à

l'accumulateur de délivrer des tensions nécessaires aux applications qui lui sont destinées (de 12 à 36V)[11].

Il est à noter qu'aux électrodes positives et négatives les réactions *(2)* et *(3)* sont réversibles et, par conséquent, peuvent entraîner la formation de PbO_2 et du plomb spongieux respectivement à l'électrode positive et négative, lors d'une opération de charge.

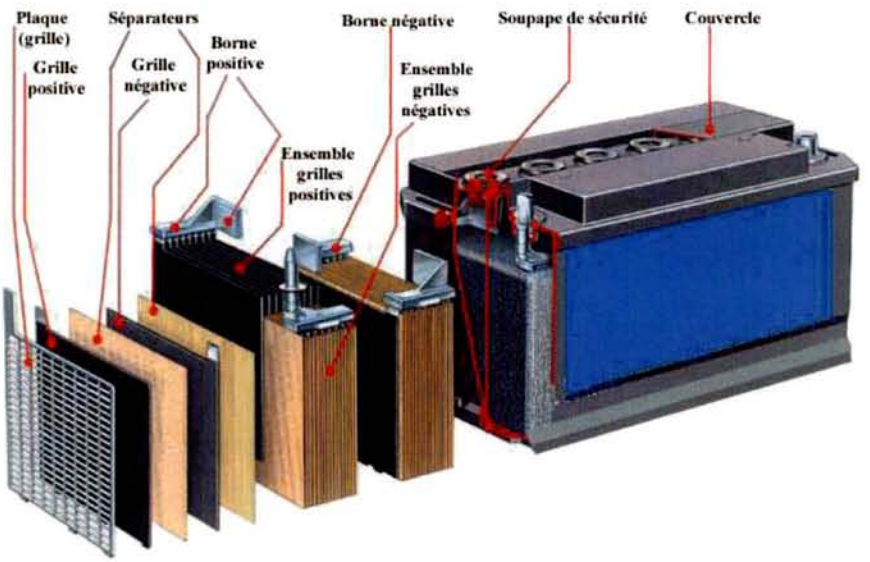


Figure I-3 : Vue en coupe d'une batterie acide au plomb.

2.1. Régimes de fonctionnement de la batterie

Le fonctionnement normal d'une batterie passe par des étapes de charges et de décharges successives. Cependant, certains domaines extrêmes peuvent être atteints entraînant une altération du fonctionnement optimal de l'accumulateur.

Si le courant de charge est trop élevé, ou si la charge se poursuit après reformation des électrodes, le régime dit de « **surcharge** » de la batterie peut être atteint. Dans cette situation, les électrodes peuvent être le siège des réactions *(5)* et *(6)* relatives à l'électrolyse de l'eau :

à l'électrode positive : $H_2O \rightarrow \frac{1}{2} O_2 + 2 H^+ + 2 e^-$ *(5)*

à l'électrode négative : $2 H^+ + 2 e^- \rightarrow H_2$ *(6)*

Le solvant se décompose et la grille se corrode.

Lorsque la batterie est laissée au repos, le phénomène d'**autodécharge** se produit. En effet, comme l'indique le diagramme potentiel-pH du plomb dans l'acide sulfurique (Figure I-2), le plomb et le dioxyde de plomb ne sont pas stables en milieu acide. Chaque électrode est

le siège de réactions d'oxydoréduction mettant en jeu les réactions de décharge de l'accumulateur et de l'électrolyse de l'eau *(7)* et *(8)*.

à l'électrode positive : $PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + \frac{1}{2} O_2 + H_2O$ *(7)*

à l'électrode négative : $Pb + H_2SO_4 \rightarrow H_2 + PbSO_4$ *(8)*

L'inconvénient de ces réactions parasites est une consommation de l'électrolyte. Celle-ci est cependant de faible intensité dans la mesure où les réactions sont lentes compte tenu de la forte surtension de l'électrolyse de l'eau sur ce matériau.

La batterie peut être soumise à l'état de **décharge profonde**. Dans ces conditions, la matière active est totalement sulfatée et dans certains cas, une couche de monoxyde de plomb apparaît à l'électrode positive. Sa formation est expliquée par Ruëtschi[7], comme nous l'avons fait remarquer auparavant, et conduit à la passivation partielle de l'électrode. Ce phénomène diminue la capacité de l'électrode à se recharger.

3. Les matériaux d'électrodes à base de plomb

Les grilles constitutives des électrodes des batteries au plomb ayant le double rôle de collecteur d'électrons et de support de matière active doivent présenter un certain nombre de propriétés mécaniques et électrochimiques dont[12] :

- une bonne résistance mécanique au fluage et à la rupture ;
- une bonne tenue à la corrosion dans le milieu electrolytique (H_2SO_4) ;
- une bonne conductivité électrique ;
- une bonne compatibilité chimique avec la matière active ;
- une importante surtension par rapport à l'hydrogène et à l'oxygène ;
- et dans un objectif d'industrialisation, un faible coût.

3.1. Nuances de compositions d'alliages

3.1.1. Les alliages plomb antimoine

Même si la présence d'antimoine dans une matrice de plomb permet de diminuer la température de fusion de l'alliage (Tableau I-2) et d'améliorer les propriétés mécaniques par précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains[13], cet élément d'addition a

été peu à peu abandonné. En effet, la présence d'antimoine dans une matrice de plomb diminue la surtension du dégagement gazeux de l'électrolyte, entraînant une corrosion accrue des électrodes et une consommation de l'électrolyte. De plus, le choix de cette option est renforcé par la volonté de réduire la toxicité des alliages employés pour la fabrication des grilles de batteries.

3.1.2. Les alliages plomb calcium étain

L'utilisation de nouveaux alliages à base de plomb calcium a donc été envisagée. Ces alliages présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes résultant d'un processus de durcissement structural.

3.1.2.1. Aspect métallurgique

Le durcissement du plomb par le calcium est connu depuis 1930[14]. Les études de ce système se sont succédées, et plus spécialement depuis les années 70, lors de son utilisation comme plaques négatives dans les batteries au plomb[15,16].

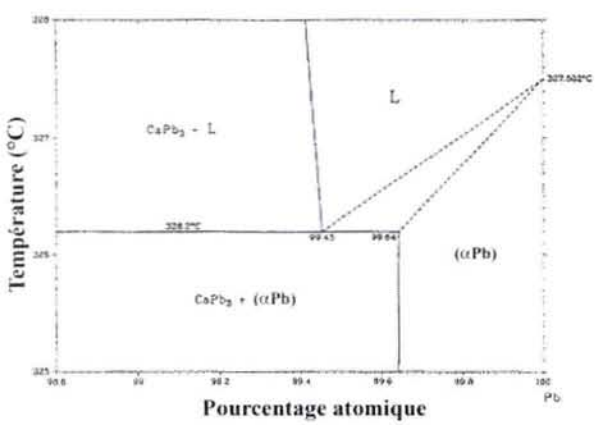


Figure I-4 : Diagramme de phase Ca-Pb du coté riche en plomb d'après Itkin et Alcock[17].

L'observation du diagramme de phases (Figure I-4) montre qu'il est possible de renforcer l'alliage par durcissement structural. La solubilité du calcium diminue en effet de manière significative entre 326,2 °C (0,36 at. %) et la température ambiante (0,01 at. %)[17]. La phase à l'origine du durcissement est le composé défini Pb_3Ca (groupe d'espace : $Pm\bar{3}m$; a = 0,4916 nm). Dans les premiers stades de transformation après trempe, les interfaces matrice/précipités sont souvent cohérentes, mais au cours de l'évolution du matériau (croissance des précipités), les liens de cohérence se modifient et influencent le durcissement. Généralement, celui-ci progresse pendant la précipitation de phases cohérentes avec la matrice, atteint un maximum puis décroît (Figure I-5).

Ces deux étapes sont respectivement appelées **vieillissement** et **survieillissement** de l'alliage. Dans le cas des alliages PbCa, la différence des paramètres de maille entre la matrice de plomb (a_{Pb} = 0,4952 nm) et les précipités entraîne la formation locale d'un champ de déformation qui a pour conséquence de freiner la propagation des dislocations au voisinage des précipités (loi d'Orowan). Ainsi, plus la dispersion des précipités est fine, plus les contraintes sont importantes.

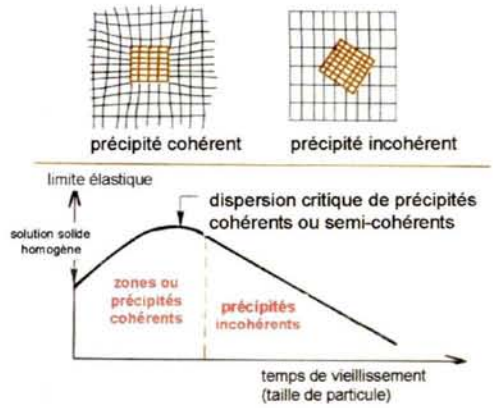


Figure I-5: Evolution des propriétés mécaniques pendant le durcissement structural.

La détermination des mécanismes de durcissement dans les alliages PbCa a fait l'objet de nombreuses études[18,19,20], mais la rapidité des transformations microstructurales rend les résultats parfois contradictoires. A l'aide d'une technique originale de préparation d'échantillons, Boulahrouf[21] a clarifié le mécanisme de durcissement des alliages PbCa. Il a mis en évidence que ce durcissement structural s'opérait grâce à une succession de trois transformations discontinues. De manière générale, une réaction discontinue, est caractérisée par le déplacement d'un front de transformation, impliquant une division du grain en deux parties : une transformée, l'autre sursaturée, d'où l'utilisation du terme «discontinue » pour évoquer cette transformation, par opposition à la précipitation continue qui s'opère de manière identique dans tout le grain. Cette transformation s'initie à partir des joints de grains ou des sous-joints dendritiques.

En réalité, dans les cas des alliages PbCa, les transformations discontinues caractérisant l'évolution de l'état microstructural après trempe se déclinent en trois réactions successives[21] :

- la première, très rapide, dure par exemple moins d'une heure pour un alliage PbCa(0,058% poids) à la température ambiante. Les sites d'initiation peuvent être inter- comme intracristallins et la transformation est caractérisée par un déplacement régulier des fronts de transformations dans tout le volume du grain. Cette transformation permet de doubler la dureté de l'alliage ;
- la deuxième transformation discontinue démarre sur les mêmes sites que la précédente. Elle est souvent incomplète et est caractérisée par un déplacement très

irrégulier des fronts de transformation, d'où l'expression de « puzzling » qui lui est associée. Cette étape n'induit qu'un léger durcissement de l'alliage ;

- la dernière transformation discontinue est également incomplète et apparaît après un mois de vieillissement à la température ambiante pour un alliage PbCa(0,058 % poids). Elle est, dans ce cas, marquée par la précipitation intergranulaire de lamelles de Pb_3Ca.

Il convient de noter qu'après les deux premières transformations, la formation de précipités Pb_3Ca n'a pas été mise en évidence. Selon Boulahrouf[21], ces transformations seraient plutôt de type pré-précipitation car elles semblent conduire à la formation de zones à fluctuation de composition en calcium annonçant la formation future de la phase intermétallique.

L'ajout d'étain dans les alliages plomb-calcium entraîne une modification des transformations métallurgiques. Tout comme les alliages mères, les alliages PbCaSn sont sujets au durcissement structural par précipitation d'une phase de structure $L1_2$ et de composition $Pb_xSn_yCa_z$.

La détermination des phases responsables du durcissement a fait l'objet de plusieurs travaux. Les premières études du diagramme de phases Pb-Ca-Sn montrent l'existence d'un domaine triphasé composé de la solution solide *(αPb)*, d'un composé intermétallique ternaire noté $(Pb,Sn)_3Ca$[22] et d'étain ou de la phase liquide selon le domaine de température étudié[23]. Borchers et Assmann[24] attribuent à $(Pb,Sn)_3Ca$ le durcissement d'un alliage PbCa(0,06% poids)Sn(1,5% poids). Plus récemment, l'établissement du diagramme de phases pour x(Ca)< 0,25 par Hertz et al.[25] a clairement mis en évidence l'existence d'un domaine de solution solide

(αPb) peu étendu et d'un domaine biphasé *(αPb)* + $L1_2$ (Figure I-6). Cette étude révèle que lorsque la teneur en étain augmente, les conodes associées au mélange binaire *(αPb)* + $L1_2$ s'orientent rapidement de Pb_3Ca vers Sn_3Ca. De plus, il est apparu qu'à température constante, l'ajout d'étain semble diminuer considérablement la solubilité du calcium dans le plomb. Par exemple, une insertion de 1% en masse d'étain dans une matrice d'alliage PbCa(0,08%poids) diminue la solubilité du calcium par deux à 325°C et par 200 à la température ambiante. Enfin, le travail de Hertz et al. [25] a également permis de démontrer l'existence d'une solution solide continue de formule $Pb_{3-x}Sn_xCa$ de structure $L1_2$ (groupe d'espace $Pm\bar{3}m$) dont le paramètre de maille varie linéairement entre ceux de Pb_3Ca (0,4916 nm) et Sn_3Ca (0,4745 nm), isotype de Pb_3Ca (Figure I-7).

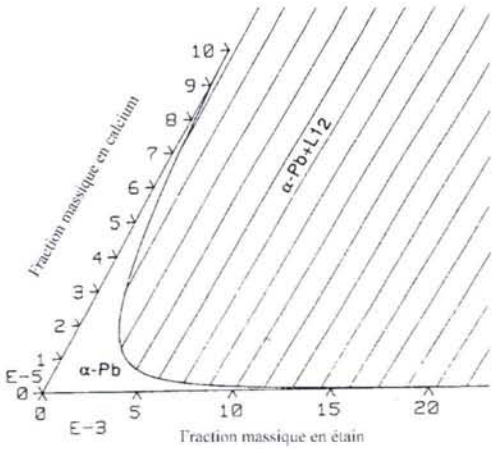


Figure I-6 : Coupe à 127°C du diagramme de phases Pb-Ca-Sn dans le domaine riche en plomb résultant d'une modélisation thermodynamique[25].

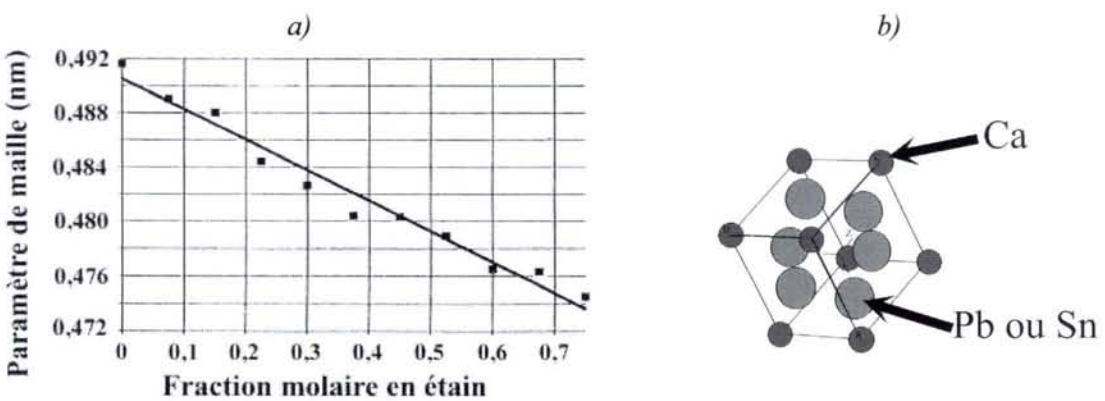


Figure I-7 : a) Variation du paramètre de maille de la phase $Pb_{3-x}Sn_xCa$ en fonction de la teneur en étain, b) représentation de la structure $L1_2$.

Ce résultat fut confirmé par d'autres équipes[26,27] qui ont mené des études microstructurales par microscopie électronique à transmission.

L'étude des mécanismes de durcissement des alliages PbCaSn a fait l'objet d'un certain nombre d'études dont les résultats ne sont pas toujours cohérents entre eux. Néanmoins, la plupart des travaux soulignent que le mécanisme de précipitation peut être discontinu ou continu selon la teneur en étain[22,28] ou le rapport Sn/Ca[29]. En utilisant un mode opératoire

semblable à celui mis au point par Boulahrouf, Bouirden[30,31,32] a élucidé le mécanisme de durcissement structural pour cette famille d'alliages. Il montre que la séquence des transformations observées lors du vieillissement varie selon le rapport massique Sn/Ca (r) :

- pour $r < 3$: le mécanisme est identique à celui rencontré pour les alliages PbCa avec la succession de trois transformations discontinues ;
- pour $3 < r < 9$: ces alliages présentent deux transformations discontinues suivies d'une micro- précipitation continue de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$, selon la réaction *(9)* suivante et dont la représentation schématique est présentée en Figure I-8 :

$$\alpha'_{\text{sursaturée}} \rightarrow \alpha_{\text{éq}} + L1_2 \qquad (9)$$

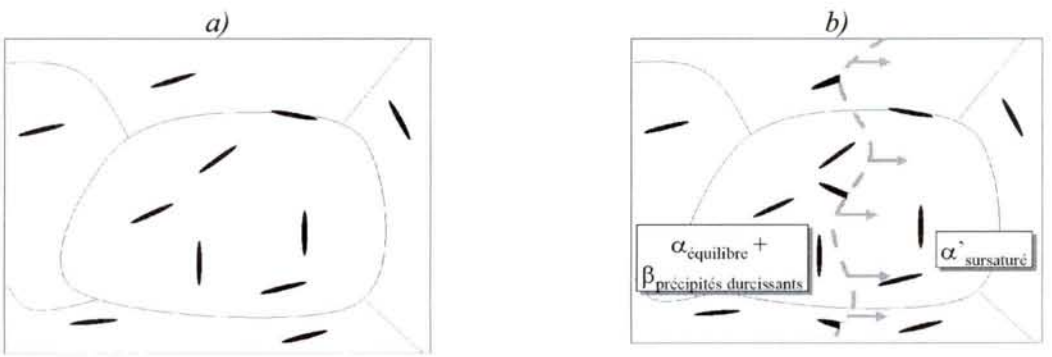


Figure I-8 : Schématisation d'une microstructure après précipitation continue (a) et pendant la précipitation discontinue(b).

- pour $r > 9$: les alliages ne sont le siège que d'une transformation continue (précipitation de la phase $L1_2$) après une période d'incubation.

De plus, les retours à l'équilibre des alliages PbCaSn, quel que soit le rapport massique Sn/Ca, s'achève par l'apparition du survieillissement. Cette étape est associée dans un premier temps, à la reprécipitation discontinue grossière de la phase $L1_2$, puis, dans un deuxième temps, à la coalescence de la phase précipitée. Le survieillissement se traduit par la chute des propriétés mécaniques de l'alliage (adoucissement). La force motrice de cette transformation ultime réside dans la diminution de l'énergie interfaciale des précipités selon la réaction *(10)* suivante :

$$\alpha_{éq} + L1_{2\ finement\ dispersé} \rightarrow \alpha_{éq} + L1_{2\ précipités\ lamellaires\ grossiers} \qquad (10)$$

Cette séquence a été notamment caractérisée par certains auteurs sur la base d'observations en microscope électronique à transmission et d'essais calorimétriques[33].

Au niveau des propriétés mécaniques, l'étain favorise une augmentation de la dureté des alliages et une stabilisation des propriétés mécaniques. Ces effets sont généralement

attribués à l'augmentation de la densité de précipités dans la matrice, conséquence de la diminution de la solubilité du calcium dans le plomb lorsque la teneur en étain augmente[25]. Par ailleurs, certains auteurs justifient la stabilité des alliages à l'état vieilli chargés en étain[34,26] par la ségrégation de l'étain aux sous-joints de grains. En effet, la mobilité des fronts de transformations discontinues relatifs au survieillissement est freinée par la ségrégation de l'étain, limitant ainsi l'apparition du survieillissement.

3.1.2.2. Aspect électrochimique

L'utilisation d'alliages PbCa pour la fabrication d'électrodes positives a entraîné une nette amélioration de leurs propriétés mécaniques.

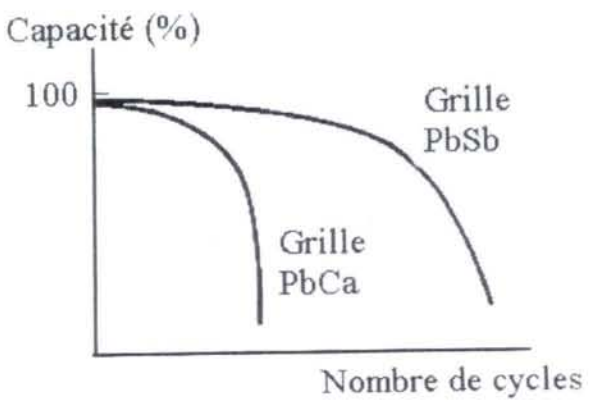


Figure I-9: Caractérisation du phénomène de perte prématurée de capacité. Comparaison des alliages PbCa et PbSb faiblement chargés en antimoine[35,36].

Cependant, très vite le comportement électrochimique de ces alliages a rendu leur utilisation impossible. En effet, les problèmes d'adhérence de la matière active constatés sur ces matériaux ont entraîné des pertes des performances au niveau de la rechargeabilité des batteries diminuant ainsi leur durée de vie. Cette perte d'adhérence est la conséquence des contraintes mécaniques liées aux cycles de charge-décharge subies par les produits de corrosion de masse volumique différente. La Figure I-9 permet de comparer les durées de vie des batteries utilisant des grilles en alliages PbCa et PbSb, respectivement.

L'introduction d'étain a permis d'apporter une solution aux problèmes liés aux propriétés mécaniques et à la passivation de l'électrode positive responsable de la perte prématurée de capacité des batteries[37,38]. Il a été démontré que l'étain diminue les surtensions des dégagements gazeux de H_2 et de O_2 (électrolyse de l'électrolyte) mais surtout évite la formation de la couche passivante (PbO) remplacée par un oxyde mixte conducteur électronique[39,40,41]. De plus, l'ajout d'étain améliore également la réversibilité de la réaction liant $PbSO_4$ et PbO_2[42] entraînant une meilleure capacité de recharge de l'électrode[43].

3.1.3. Effet des éléments d'addition sur les alliages ternaires PbCaSn

Parmi les principaux éléments d'addition, l'argent a des effets qui prêtent souvent à controverses[44]. En effet, lors de tests de cyclages sévères, l'argent améliore le comportement en corrosion des alliages PbCaSn : diminution de la perte de masse et création d'une couche compacte de PbO_2[45]. Toutefois, le coût du développement d'un nouveau procédé de recyclage pour les alliages à base d'argent rapporté aux faibles effets bénéfiques enregistrés rend leur développement industriel impossible[46].

D'autres éléments d'addition ont été préconisés compte tenu de leur efficacité en corrosion (Te[47,48,49], Ce[50,51], La[52], Bi[53,54]) ou au niveau des propriétés mécaniques (Sr[55], Ba[56,57]). L'addition de baryum a notamment fait l'objet d'études récentes suscitées par le souci de réduire l'encombrement des batteries automobiles. En effet, l'ajout de cet élément dans une base PbCaSn avec un rapport Sn/Ca optimisé a permis d'obtenir[58] un niveau de propriétés mécaniques et électrochimiques supérieur[58] à celui des alliages utilisés à l'heure actuelle. L'ajout de baryum semble inhiber l'apparition du survieillissement des alliages PbCaSn[59,58].

3.2. Résistance au fluage des alliages PbCaSn

La résistance au fluage du plomb pur et des alliages de plomb est assez médiocre compte tenu de la faible température de fusion de ces matériaux. En effet, les processus de déformation à chaud dans un matériau sont nécessairement liés à la diffusion de matière et de défauts qui est effective à partir d'une température supérieure à $0,4xT_{fusion}$ (température en Kelvin). En conséquence, concernant les alliages de plomb, les déformations peuvent avoir lieu dès la température ambiante ($=0,5xT_{fusion}$) et a fortiori aux températures de fonctionnement de la batterie (T>40°C). Par ailleurs, la croissance des produits de corrosion au fur et à mesure des cycles de charge-décharge subis par la batterie induit des variations de volume et par conséquent, l'apparition de contraintes mécaniques entre les grilles en alliages de plomb. Ces contraintes mécaniques produisent un fluage des grilles, renforcé par le poids élevé des électrodes.

Les études relatives au mécanisme de fluage des alliages PbCaSn sont peu nombreuses. On peut toutefois signaler les travaux de Prengamann[60] qui mettent en avant les principales propriétés mécaniques des électrodes. En particulier, cet auteur souligne l'importance du ratio *r* (rapport massique Sn/Ca) sur le comportement en fluage de ces

alliages. Le meilleur compromis entre propriétés électrochimiques et mécaniques est obtenu pour une composition en calcium proche de celle de l'équilibre invariant dans le domaine riche en plomb, soit 0,08% en poids. La quantité d'étain ajoutée doit être suffisante pour avoir un ratio *r* supérieur à 9. En effet, une valeur faible de *r* (<9) correspond à une microstructure plus fine et, par conséquent, à une résistance au fluage diminuée. De plus, il s'avère que les valeurs de *r*>9 doivent également être associées au meilleur comportement électrochimique de ces alliages (recharge facilitée, épaisseur de couche passivante faible,...). Par ailleurs, l'application d'un traitement mécanique par laminage à des alliages dont la ratio *r* est supérieur à 9 stabilise l'état métallurgique dit « vieilli » garant des meilleures propriétés mécaniques[61].

Une autre étude menée par El Ghacham[62] fait état de l'influence positive de l'augmentation de la teneur en étain (jusqu'à 0,6% poids). L'observation des faciès de rupture après fluage indique que la rupture des éprouvettes résulte d'un mécanisme principalement intergranulaire.

Même si aucune étude portant sur la modélisation du comportement en fluage des alliages PbCaSn n'a été réalisée, il apparaît que le mécanisme de déformation à chaud de ces composés implique principalement les joints de grains.

4. Limites de l'étude

Traditionnellement, les améliorations des propriétés électrochimiques des alliages PbCaSn passent par l'introduction de divers éléments d'addition (Sb, Se, As,...). Ces additions ont pour principal intérêt d'affiner la microstructure et ainsi, de réduire la profondeur de l'attaque intergranulaire par corrosion. Cependant, la diminution de l'intensité de cette attaque se fait souvent au dépend de l'adhérence de la matière active. En effet, l'augmentation du nombre de joints de grains entraîne une diminution de la résistance au fluage de la grille. Par ailleurs, certains auteurs[63,64,65] préconisent l'emploi d'un traitement thermique et mécanique adapté afin de stabiliser une microstructure contenant des grains plus fins que la structure de coulée, mais fortement désorientés. Cette microstructure permettent d'obtenir une augmentation de la résistance à la corrosion et au fluage.

Pour dépasser ces limites, nous avons pensé qu'il serait judicieux de s'inspirer des procédés employés pour le renforcement mécanique des superalliages base nickel destinés, comme les alliages de plomb, à des applications haute température ($T>0,5T_{fusion}$). Les

principaux types de renforcements mécaniques envisagés pour cette famille d'alliages regroupent le durcissement par solution solide, par dispersion d'oxydes réfractaires ou par précipitation d'une seconde phase (intermétalliques, oxydes, carbures,...) orientée ou non.

Par ailleurs, le procédé de renforcement par dispersion d'oxyde, très utilisé pour les superalliages, fait appel à la métallurgie des poudres. Ce procédé permet d'obtenir d'une part, des alliages à partir de métaux très réfractaires[66] (Nb, Mo, W , Ta,...) et, d'autre part, d'élaborer des alliages à phase dispersée à l'intérieur et aux joints de grains de la matrice métallique (ThO_2, Y_2O_3, Al_2O_3...). Les matériaux ainsi obtenus présentent une résistance au fluage améliorée liée à la présence limitée de joints de grains et à celle d'obstacles intrinsèquement durs, entravant le mouvement des dislocations.

Nous avons tenté de transposer ces techniques d'élaboration, plus particulièrement le procédé de renforcement par dispersion de particules d'oxydes, à la synthèse d'alliages composites de plomb et de céramique.

CHAPITRE 2 :

La métallurgie des poudres appliquée au plomb

1. Généralités sur la métallurgie des poudres

La métallurgie des poudres, qui rassemble les procédés thermomécaniques d'élaboration et de mises en forme des matériaux métalliques à partir de poudres, semble être une voie d'élaboration possible pour les composites à matrice de plomb. On peut distinguer en réalité deux filières principales :

- une filière traditionnelle couplant le pressage uniaxial à froid et le frittage (le traitement thermique assurant la cohésion du matériau) ;
- une filière plus originale s'appuyant sur la densification à chaud des pièces par déformation plastique des poudres ou des compacts obtenus par pressage à froid.

Au cours de ce travail, chacune de ces deux filières a été explorée. Aussi, quelques notions essentielles concernant la compression à froid et le frittage seront présentées ci-après.

1.1. La compaction à froid

La phase de compression qui suit la fabrication de la poudre et la préparation du mélange vise essentiellement deux objectifs : la densification par le rapprochement des grains associée à la création de liaisons intergranulaires et l'obtention d'une forme pré-requise ayant des dimensions précises.

Lors de la compression, une poudre se densifie sous l'action de deux phénomènes : les réarrangements des grains, qui se traduisent par des déplacements solides accompagnés d'éventuelles fracturations ou fragmentations, et leurs déformations plastiques. Ce deuxième mécanisme n'est pas toujours présent suivant le procédé et la dureté des grains de poudre considérée.

- *Réarrangement des grains*: il intervient principalement dans les premiers instants de la compression sous faible contrainte uniaxiale (inférieure à quelques dizaines de mégapascal). Cette phase de densification, présente pour toutes les poudres est plus ou moins importante suivant la morphologie des grains (sphériques,

spongieux, anguleux…), la distribution granulométrique, et la nature et la quantité de lubrifiant.

- *Déformation des grains* : lorsque les contraintes deviennent suffisamment importantes, les grains, dont les déplacements solides sont progressivement bloqués, subissent des déformations élastiques et plastiques. Les déformations élastiques contribuent peu à la densification car elles sont pour la plupart restituées au cours de l'éjection des comprimés. A l'inverse, l'aptitude des grains à se déformer plastiquement va permettre leur indentation entraînant une diminution de la porosité intergranulaire et intragranulaire. Ce mécanisme est le principal facteur de densification des poudres tendres. Lors de la densification, la déformation des grains permet leur rapprochement, qui entraîne une augmentation du nombre de contacts et de leurs surfaces.

Les mécanismes de densification que l'on tente de décrire sont activés dans tous les procédés de compression de poudres (isostatique, en matrice, dynamique). Le mécanisme de déformation plastique n'intervient cependant que sous de fortes contraintes appliquées aux poudres dont les grains sont plastiquement déformables.

1.2. Frittage d'un système solide monophasé

Le frittage permet de passer d'une poudre mise en forme à froid à un matériau consolidé. Il résulte d'un traitement thermique à une température où le produit est majoritairement solide, de sorte que la forme de la pièce à cru est peu modifiée. La consolidation du matériau découle de la formation de joints de grains et de l'élimination de la porosité et des phases volatiles introduites lors de la mise en forme. Dans la plupart des cas, le frittage s'accompagne d'un retrait (réduction des dimensions de la pièce) et donc d'une densification (réduction du volume de la pièce). Le retrait est d'autant plus important que la porosité et/ou la quantité des phases volatiles dans la pièce à cru est importante. La compréhension des processus physico-chimiques qui régissent le frittage doit permettre de maîtriser à la fois les réactions dimensionnelles et l'évolution de la microstructure, donc les propriétés du matériau final.

Nous nous intéresserons, dans la partie suivante, au frittage en phase solide (naturel ou sous charge), c'est à dire sans apparition d'une phase fusible lors de l'étape de consolidation.

En effet, ce cas est plus particulièrement approprié au frittage des alliages composites à base de plomb étudiés.

1.2.1. Frittage naturel en phase solide

La force motrice globale du frittage est la réduction de l'énergie interfaciale. D'autres forces motrices peuvent agir en parallèle, comme les forces motrices chimiques. Ces dernières ne contribuent toutefois pas directement au frittage, c'est à dire à la densification et/ou à la consolidation du matériau, même si la modification de microstructures qu'elles entraînent a un effet sur le frittage.

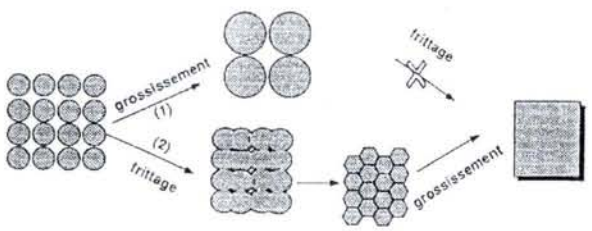


Figure I-10 : Les différentes évolutions morphologiques correspondant à une diminution de l'énergie superficielle[67].

En début de frittage (Figure I-10), l'énergie interfaciale diminue par la formation de joints de grains entre particules, c'est à dire par le remplacement d'interfaces solide-gaz par des interfaces solide-solide qui sont dans la plupart des cas, moins énergétiques. La croissance des joints de grains au détriment des interfaces solide-gaz s'accompagne généralement d'une réduction de la porosité donc d'un retrait (densification) à l'échelle macroscopique. Parallèlement, la croissance des grains tend également à réduire l'énergie interfaciale en diminuant l'aire globale des interfaces.

Schématiquement, on distingue trois stades pour l'évolution microstructurale :

- *1er stade : formation et croissance de ponts entre particules.*

L'établissement de ponts entre les grains de la poudre conduit à une diminution de l'énergie interne de la poudre, nettement supérieure à l'énergie du cristal parfait. Elle est due à l'importance de la surface spécifique du matériau. Cependant, la réduction de surface d'un milieu granulaire ne conduit pas forcément à une densification, elle peut donner lieu à une croissance granulaire qui n'apporte pas une densification au matériau (chemin 1 sur la Figure I-10).

Le frittage des grains de la poudre est possible en raison de nombreux gradients de potentiels chimiques correspondant à des gradients de contraintes dus aux rayons de

courbures[67]. Si l'on considère le frittage de deux sphères métalliques reliées par un pont, plusieurs chemins de diffusion sont possibles.

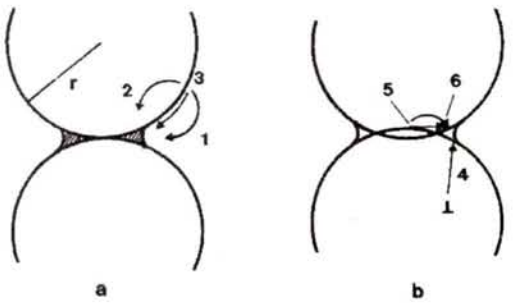


Figure I-11 : Chemins de diffusion entre la surface des grains et le pont de raccordement au cours du frittage de deux sphères.

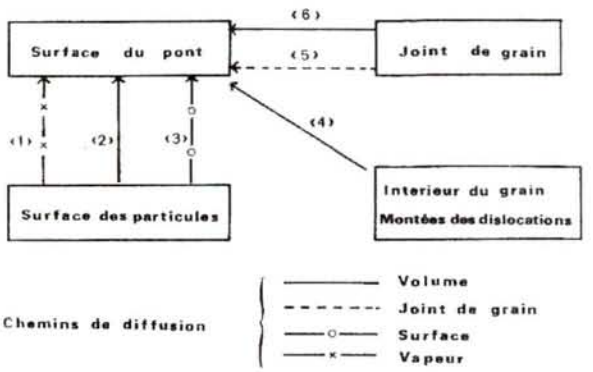


Figure I-12 : Les différentes sources de matières et chemins de diffusion possibles au cours du frittage de deux sphères.

A partir de la surface des grains, la matière peut diffuser par voie gazeuse selon un mécanisme d'évaporation-condensation (Figure I-11 et Figure I-12). Elle peut également diffuser à la périphérie du matériau, selon un processus de diffusion superficielle. Enfin, la matière peut passer par le grain par diffusion en volume. La matière peut également provenir du joint de grains lui-même et diffuser soit par le joint de grains (diffusion de type Coble), soit par le grain (diffusion en volume de type Nabarro-Herring). Cette étape conduit à un matériau sous forme de squelette solide traversé par des pores ouverts sur l'extérieur.

- *2ème stade : élimination de la porosité ouverte.*

Les pores du matériau, ouverts sur l'extérieur, diminuent de volume pour finir par se scinder en pores fermés. La modélisation de l'élimination de la porosité ouverte repose sur un modèle géométrique d'empilement de grains et de pores (cuboctaèdre de Kelvin[68]). Lors de l'élimination de cette porosité, la matière provient du joint de grains ou du volume d'un des grains entourant le pore ouvert.

- *3ème stade : élimination de la porosité fermée.*

La dernière étape correspondant à la disparition de la porosité fermée conduit à un matériau de densité proche de la valeur théorique. Cette élimination de la porosité a uniquement été modélisée par Coble suivant un chemin de diffusion en volume[69] . Cependant, deux difficultés apparaissent en fin de frittage, la principale étant la présence éventuelle de gaz occlus qui doivent s'éliminer par diffusion dans le solide. Si la diffusion est impossible (solubilité nulle du gaz sans le solide), il apparaît une contre pression qui agit comme une

force opposée au frittage et peut conduire à son arrêt. La deuxième difficulté est l'apparition possible d'un grossissement de grains qui peut inhiber fortement le frittage.

1.2.2. Cinétiques de densification

Lors du frittage d'un matériau, les différents mécanismes de déplacement de matière précédemment cités se produisent simultanément. Cependant, suivant les conditions expérimentales retenues, la nature de poudre utilisée ou l'état d'avancement du frittage, un mécanisme peut être plus rapide que les autres et donc réguler l'ensemble de l'évolution.

1.2.2.1. Effets des paramètres expérimentaux

- *Influence de la granulométrie*

Si y est l'avancement de la réaction de frittage, r_1 et r_2 les rayons moyens des grains de poudres 1 et 2 et t_1 et t_2 les temps de frittage respectifs des poudres de rayons r_1 et r_2, les durées permettant d'atteindre l'état d'avancement y pour les granulométries r_1 et r_2 sont données par le rapport *(11)* suivant :

$$t_1 / t_2 = (r_1 / r_2)^m \qquad (11)$$

où m est une valeur entière dépendant du mécanisme qui gouverne le frittage. Les valeurs de m sont comprises entre 1 et 4 (Tableau I-3).

Mécanisme	***m***
Diffusion en surface	4
Evaporation-condensation	2
Diffusion en volume	2
Diffusion aux joints de grains	4
Ecoulement visqueux	1

Tableau I-3 : Valeurs de m en fonction du mécanisme de frittage.

Cette loi, dite de Herring[70], illustre très clairement le fait qu'un état d'avancement donné du frittage est atteint d'autant plus rapidement que la granulométrie de la poudre est faible.

- *Influence de la température*

La loi de Herring précédemment citée montre également que l'état d'avancement recherché est rapidement atteint lorsque le coefficient m est élevé. Par conséquent, les températures doivent être suffisamment élevées pour permettre l'initiation des mécanismes de

diffusion aux joints de grains et en volume, ces mécanismes étant ceux qui assurent la densification du matériau.

- *Influence du temps de frittage*

Le degré d'avancement de la réaction est directement lié au temps de frittage. L'étape initiale du frittage correspond à la diffusion superficielle qui élabore des ponts entre les grains de poudres. Les mécanismes de diffusion aux joints de grains et en volume interviennent ensuite et permettent la consolidation et la densification.

- *Influence de l'atmosphère*

Comme nous l'avons vu, l'étape ultime de frittage est la fermeture de la porosité. La disparition des pores est facilitée s'ils ne contiennent pas de gaz pouvant induire une surpression lors de leur rétrécissement. Afin d'obtenir une densification optimale, un frittage sous vide est donc préférable à un frittage sous atmosphère inerte.

1.2.2.2. Effets des hétérogénéités microstructurales

- *Agrégats particulaires*

Si la poudre initiale n'est pas homogène, quelques agrégats peuvent subsister dans une poudre désagglomérée. Ces agrégats ayant des caractéristiques différentes de la poudre environnante (densité relative, cohésion,...), ils ne frittent pas à la même vitesse que la matrice, ce qui donne des contraintes de tension ou de compression à l'interface matrice-agglomérat. L'apparition de ces contraintes perturbe localement la cinétique de densification de la matrice.

- *Croissance normale et anormale des grains*

La croissance des grains correspond à la migration des joints de grains vers leur centre de courbure. De nombreux facteurs sont susceptibles d'intervenir pour modifier cette migration comme par exemple, la pureté du matériau, la porosité, la présence d'une seconde phase.

Dans le cas d'un solide poreux, ce qui est souvent le cas lors de la dernière étape de frittage, une croissance est dite « normale » lorsque la distribution granulaire reste

autosimilaire : le grossissement des grains provoque un simple changement d'échelle de la microstructure. Cela signifie qu'au cours du temps, toute distribution granulaire doit pouvoir se ramener à celle trouvée initialement par simple changement d'échelle. C'est le cas où les déplacements des joints de grains et des pores sont simultanés.

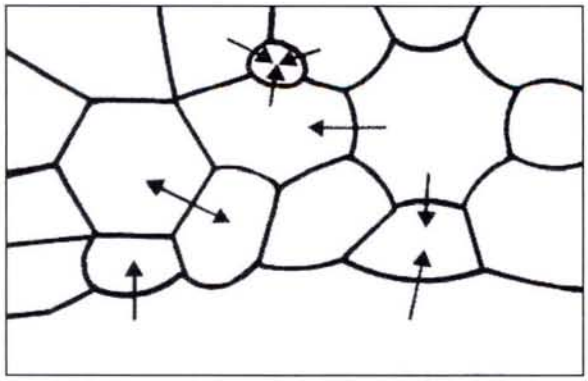


Figure I-13 : Microstructure d'un échantillon présentant une croissance « anormale » de grains. Les flèches indiquent le mouvement des joints des grains[71].

Dans le cas d'une croissance dite « anormale » (Figure I-13), on observe une croissance privilégiée des gros grains au dépend des plus petits, on parle alors de grossissement granulaire exagéré. Ce processus correspond au cas où la vitesse de déplacement des joints de grains est bien supérieure celle des pores, conduisant à la leur séparation.

1.3. Le frittage sous charge en phase solide

Le frittage sous charge peut être considéré comme un cas particulier de la réaction solide-solide. L'application d'une pression P sur un échantillon provoque une mise en compression de la matière. Cette pression peut être appliquée de manière différente sur l'échantillon.

1.3.1. Les différents types de procédés de frittage sous charge

La méthode la plus simple est d'appliquer une pression au compact de poudre tout en imposant une température suffisante au frittage. On parle alors de frittage uniaxial unidirectionnel (Hot Pressing). Le procédé le plus élaboré correspond à l'application d'une pression extérieure dans toutes les directions pour un matériau préalablement compacté. Le frittage sous charge isostatique (CIC ou HIP en anglais) présente à l'heure actuelle le plus grand nombre d'applications d'un point de vue industriel (superalliages).

1.3.2. Les mécanismes contribuant à la densification du matériau

Les mécanismes de frittage sous charge diffèrent peu de ceux qui se produisent lors du frittage naturel. Les principaux mécanismes responsables du frittage sous charge trouvent leur explication dans trois théories qui décrivent la densification du matériau :

- *Frittage sous charge par écoulement visqueux (modèle de Frenkel[72]):* la disparition des pores est associée à une coalescence des particules par fluage du matériau. Il y a création d'un pont au niveau des points de contact entre particules. Sous l'action de la tension superficielle, augmentée par l'application d'une contrainte, le matériau s'écoule comme s'il s'agissait d'un liquide visqueux, conduisant à la disparition de la porosité et à la coalescence des grains.
- *Frittage sous charge par écoulement plastique (modèle de Mc Kenzie et Shuffleworth[73]):* l'écoulement plastique est caractéristique des solides cristallins. Il met en jeu le glissement et la montée des dislocations au sein du cristal. La force motrice du frittage est la tension superficielle du solide, et la résistance au frittage est caractérisée par la contrainte de cisaillement.
- *Frittage sous charge par microfluage (modèle de Nabarro-Herring[70]) :* à haute température, le fluage se produit par diffusion croisée de lacune et de matière lors de l'application d'une contrainte. Les joints de grains se comportent alors comme des sources ou des puits de lacunes. Sous l'application d'une pression lors du frittage, il y a un gradient de potentiel chimique au sein d'un grain conduisant à une diffusion de lacunes de la surface en tension vers la surface en compression (des faces convexes vers les faces concaves).

1.3.3. Les cinétiques de densification

Dans le cas du frittage sous charge, il a été montré que la vitesse de densification est constante et proportionnelle à la pression appliquée et à la granulométrie. Cette vitesse est donnée par la relation :

$$d\rho / dt = kP^{p} / r^{m} \qquad (12)$$

Mécanismes	*p*	*m*
Diffusion en volume	1	2
Diffusion aux joints de grains	1	3
Réactions d'interface	2	1
Glissement aux joints de grains	2	1
Déformations plastiques		
Montée des dislocations	>3	0
Glissement des dislocations	>4,5	0

Tableau I-4: Valeurs des exposants p et m, pour différents régimes cinétiques.

où P est la pression appliquée, r la granulométrie des poudres, ρ le taux de densification et t le temps. Les paramètres p et m sont fonction du régime cinétique qui contrôle le frittage. Les valeurs des couples (p,m) sont regroupées dans le Tableau I-4.

La confrontation de l'équation *(12)* aux données expérimentales (ρ,r) obtenues en fonction de la pression exercée sur les compacts doivent permettre d'identifier les mécanismes qui régissent le frittage de la poudre considérée.

2. Les matériaux à technologie ODS

Le développement important des alliages synthétisés par métallurgie des poudres est lié à l'utilisation de la technologie Oxyde Dispersion Strenghtenning (ODS) (ou renforcement par dispersion d'oxydes). Celle-ci a été initialement développée pour les alliages à base de tungstène[74,75], d'aluminium[76] ou de nickel[77]. Cette technologie consiste à disperser des particules céramiques de taille nanométrique au sein d'une matrice d'alliages métalliques, en vue d'améliorer leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion. D'un point de vue mécanique, ces particules finement dispersées sont destinées à accentuer l'effet durcissant amené par la précipitation initiale de phases intermétalliques (cas de la phase Ni_3Al dans les superalliages à base nickel[77]). Du point de vue microscopique, ces particules dispersées remplissent un double rôle :

- elles permettent d'ancrer le joint de grains ;
- elles limitent les phénomènes discontinus (survieillissement, recristallisation, restauration) ;
- elles font obstacle au mouvement des dislocations lors des sollicitations mécaniques.

De plus, les éléments d'additions contenus dans la matrice métallique, comme le chrome ou l'aluminium, forment généralement à haute température des couches d'oxydes très stables et réfractaires qui protègent les matériaux de l'oxydation et de la corrosion.

Le Tableau I-5 donne quelques exemples d'alliages ODS fabriqués industriellement.

Nomination de l'alliage	***Composition chimique (% massique)***	
	Atome métalliques	***Particules ODS***
TD Nickel	Ni (98)	ThO_2 (2)
TD Ni Cr	Cr (20), Ni (78)	ThO_2 (2)
Inconel MA 758	Cr (30), C (0,05) Ti (0,5), Al (0,3), Fe(1) Ni (67,55)	Y_2O_3 (0,6)
Inconel MA 956	Cr (20), Al (5), Fe (74,5)	Y_2O_3 (0,5)

Tableau I-5: Exemples de compositions d'alliages ODS synthétisés industriellement[78].

Cette technique d'obtention de matériaux pour application à « haute température » ayant fait ses preuves, elle a tout logiquement été transférée aux alliages moins réfractaires tels que les alliages de magnésium, d'aluminium et d'argent. Ces alliages sont renforcés généralement par une fine dispersion de céramiques de type SiC[79,80] (magnésium et aluminium), Y_2O_3[81,82](magnésium), Al_2O_3, TiC [83] (aluminium) ou Cr_2O_3[84] (argent). Les effets bénéfiques apportés par l'ajout de céramiques sont similaires à ceux rencontrés pour les superalliages : ductilité diminuée à faible température, résistance au fluage améliorée par ancrage des dislocations.

2.1. Mécanisme de durcissement par dispersion fine de céramique

Les particules d'oxydes céramiques dispersées dans une matrice métallique constituent des éléments durcissants qui viennent en général s'ajouter au durcissement structural. Ces particules dispersées sont de nature chimique différente de la matrice et n'ont en général aucune relation de cohérence cristallographique avec celle-ci. Elles constituent donc des obstacles au mouvement des dislocations lors des sollicitations mécaniques de l'alliage. Les modèles de franchissement de ces obstacles par les dislocations sont présentés ci-après.

- *Franchissement par contournement de particules incohérentes (mécanisme d'Orowan).*

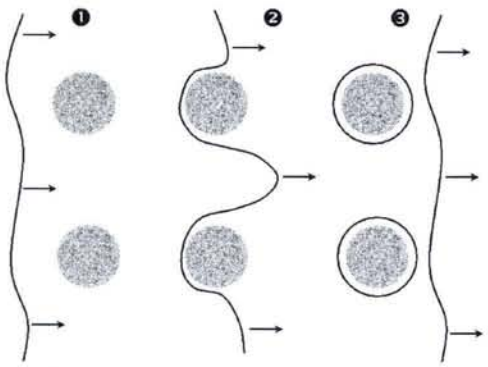


Figure I-14 : Schéma des différentes étapes du mécanisme d'Orowan.

Dans ce cas, les inclusions ne sont ni cisaillées, ni déformées plastiquement. Le concept d'Orowan est présenté en Figure I-14. Dans ce mécanisme, une dislocation se déplace sous l'action d'une contrainte extérieure et rencontre une paire de particules contenues dans son plan de glissement (phase ❶ de la Figure I-14). Si la contrainte appliquée est suffisante, la dislocation atteint un rayon de courbure minimum égal à environ la moitié de la distance séparant les deux particules (phase ❷ de la Figure I-14), et finalement dépasse les particules en laissant une boucle autour de chacune d'entre elles (phase ❸ de Figure I-14). Les boucles résiduelles vont repousser les dislocations arrivant ensuite et le contournement ultérieur nécessite une contrainte croissante. Ces particules freinent ainsi le mouvement des dislocations lors des sollicitations mécaniques.

- *Franchissement par glissement dévié de particules incohérentes.*

Dans certains cas où la température est très élevée, soit lorsque la déformation plastique est importante, le glissement dévié ou la montée des dislocations est rendue possible par l'activation énergétique du mouvement des défauts structuraux (Figure I-15). Ce contournement par glissement dévié ne laisse plus des boucles concentriques autour des particules mais des boucles prismatiques qui exercent des contraintes sur les particules. Dans certains cas, ces contraintes peuvent être relaxées par émission d'autres dislocations ; les particules incluses jouent un rôle de multiplicateur de dislocations.

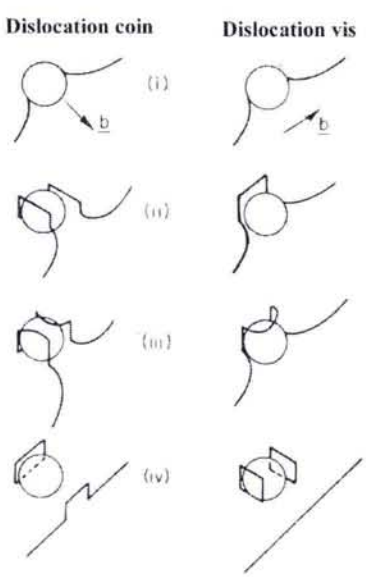


Figure I-15 : Schéma d'un glissement dévié d'une dislocation coin et vis autour d'une particule d'une seconde phase[85].

Lorsque les précipités sont cohérents avec la matrice métallique (cas d'une seconde phase précipitée), les dislocations sont en mesure de cisailler le précipité sous l'action d'une contrainte car il y a continuité du plan de glissement. Lorsque le rayon de ces précipités augmente (phase de coalescence), le passage des dislocations est rendue plus difficile. Comme le montre la Figure I-16, il existe une taille critique de précipité ($R_{optimal}$) en-deçà de laquelle le mécanisme de franchissement de la particule est le cisaillement et au-delà, le contournement. On peut trouver ici une explication à l'adoucissement subi par un alliage à durcissement structural lors de l'étape de survieillissement ; phénomène observé en particulier dans le cas des alliages plomb-calcium-étain : la contrainte de contournement est d'autant plus faible que les particules coalescent.

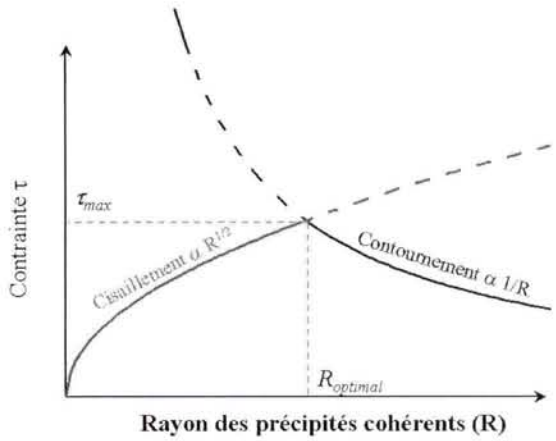


Figure I-16 : Evolution du mécanisme de diffusion des dislocations via un précipité cohérent de rayon R.

3. Alliages de plomb de type ODS

3.1. Procédé par dispersion de céramique dans un bain liquide

Peu d'exemples de transposition de la métallurgie des poudres aux alliages de plomb figurent dans la littérature.

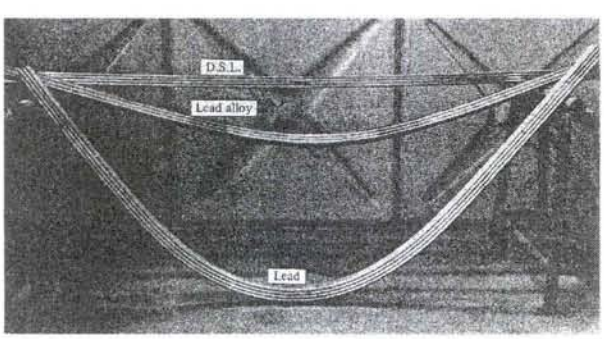


Figure I-17: Tests de fluage comparatifs entre une barre réalisée en DSL, en alliage de plomb cuivre et en plomb pur[86].

Toutefois, des essais de synthèse d'alliages de plomb renforcés par des particules de PbO peuvent être cités[87]. Ces alliages dénommés DSL (Dispersion Strenghtened Lead) présentent des propriétés mécaniques excellentes notamment en terme de résistance au fluage[88] (voir Figure I-17), mais aussi en fatigue et en corrosion[87]. Cette voie de synthèse consiste à atomiser de la poudre de plomb dans une atmosphère oxydante et à fabriquer ainsi des grains fins de plomb (diamètre : 9µm) recouverts d'une fine couche de PbO. La poudre obtenue est compactée puis

déformée par extrusion afin de rompre la couche d'oxyde superficielle et de créer ainsi une dispersion fine d'oxydes dans la matrice de plomb. Cette nuance d'alliages de type ODS a fait l'objet d'essais industriels[89] : matériaux de canalisations, gaine de câbles ou bien encore matériau d'électrodes pour batteries acides[90].

Par ailleurs, des études ont porté sur la synthèse d'alliages Pb-Sn de type ODS destinés à être utilisés comme soudure dans des circuits électroniques. Les alliages de soudure doivent présenter en règle générale une excellente résistance au fluage. L'ajout de particules de cuivre nanométriques a été envisagé[91,92] compte tenu de la faible solubilité de cet élément dans l'étain et dans le plomb[93]. Il conduit à la précipitation d'une phase intermétallique Cu_5Sn_6 qui a permis de durcir l'alliage de façon sensible. Des ajouts de poudres de TiO_2[94] ou Al_2O_3[94] ont de plus été réalisés et ont conduit à une stabilisation temporelle des propriétés mécaniques de ces alliages. En effet, ils ont permis d'inhiber la coalescence des phases Cu_5Sn_6 initialement précipitées. Le protocole de synthèse de ces composites alliages plomb/étain-céramique repose sur le mélange (sans agitation) d'oxydes nanométriques (TiO_2 et Al_2O_3) et de Pb-Sn liquide suivi d'une solidification rapide. Leur vitesse de fluage secondaire est divisée par trois par rapport à celle des alliages PbSn non renforcés[95]. Il apparaît que le taux de céramique incorporé est un paramètre primordial à ajuster. En effet, une quantité trop importante de céramique (>0,5% en poids) induit une porosité intergranulaire qui constitue des lieux privilégiés d'initiation de fissures lors des sollicitations mécaniques.

Des résultats analogues ont été obtenus pour des alliages PbSn renforcés par des fibres de carbone, recouverts de nickel ou de cuivre[96, 97] afin d'améliorer la mouillabilité des fibres par le métal liquide.

Cette voie de synthèse a été utilisée en particulier pour la fabrication de grilles de batteries acides. En particulier, des alliages Pb-Sb renforcés par des particules de SiC[98,99], quartz[100] et ZrO_2[101]ont été élaborés. Quelle que soit la céramique utilisée, les conclusions de ces travaux indiquent que les propriétés mécaniques sont amplifiées et la ductilité amoindrie.

Par ailleurs, peu de travaux sont disponibles concernant la synthèse de composites utilisant une nuance d'alliage à durcissement structural. Toutefois, on peut citer les travaux de Mukherjee et al.[102] qui reposent sur l'insertion de particules céramiques (Al_2O_3, TiO_2, SiC), de verre, ou de fer dans un bain d'alliage Pb-Ca liquide avant leur solidification. Les résultats de ces études indiquent une amélioration notable du comportement des alliages Pb-Ca aux

niveaux mécanique (amélioration de la dureté), électrochimique (perte de masse diminuée en milieu électrolytique NaCl) et au niveau de leur tenue à l'oxydation.

3.2. Procédé de synthèse par voie électrochimique (électrodépôt)

Ce procédé d'élaboration de matériaux composites a donné lieu au dépôt d'un brevet par Warlimont et al.[103]. Le principe de cette étude repose sur le co-dépôt de plomb pur et de particules durcissantes (TiO_2, Y_2O_3, SiC, ZrO_2) sur un substrat conducteur de cuivre[103,104]. Cette technique permet de générer une pièce de géométrie voulue (type grille de batterie) en alliage composite à base de plomb. Dans les conditions de surcharge simulées, les propriétés électrochimiques de ces matériaux sont apparemment similaires à celles enregistrées sur des alliages coulés classiquement[104]. Quant aux propriétés mécaniques, elles sont nettement améliorées lors d'un co-dépôt de Pb et de TiO_2[105], comme le montrent les résultats des tests de fluage : la vitesse de fluage secondaire est divisée par 100 et l'allongement des pièces enregistré lors du fluage primaire est lui diminué par 10. Cette nouvelle voie d'élaboration laissait présager d'une diminution du poids des électrodes embarquées (augmentation de l'énergie spécifique (énergie délivrée rapportée au poids de la grille) de 10%[104]). Cependant, des problèmes de reproductibilité et de coût ont empêché cette nouvelle voie d'élaboration d'avoir un essor industriel.

Cette revue critique des procédés utiles à l'élaboration des alliages de plomb de type ODS par métallurgie des poudres montre clairement l'absence d'étude complète sur ce sujet. Cependant, ces procédés empruntés au domaine des alliages réfractaires laissent entrevoir des possibilités d'amélioration du comportement mécanique des matériaux, notamment ceux utilisés pour la fabrication des électrodes des batteries acides.

Références bibliographiques de la PARTIE 1

[1] H. Demange, A. Maître, M. Vilasi, *Caractérisation de plomb et d'alliages de plomb anciens pour vitraux*, Rapport interne du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (2004).

[2] G. Planté, *«Recherches sur l'électricité»*, ed. Gautier-Villars Editeurs, Paris (1883) 30.

[3] P. Ruëtschi et R.T. Angstadt, *J. Electrochem. Soc.*, 111 (1964) 1323.

[4] J. Burbank, *J. Electrochem. Soc.*, 106 (1964) 369.

[5] Y. Guo, *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991) 1222.

[6] D. Pavlov, C.N. Poulieff, E. Klaja, N. Iordanov, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 316.

[7] P. Ruëtschi, *J. Electrochm. Soc.*, 120 (1973) 331.

[8] B. Culpin, *J. Power Sources*, 25 (1989) 305.

[9] A.J. Salkind, J.J. Kelley, A.G. Cannone, *« Handbook of batteries»,* Ed D. Linden, 2nd Edition, New York, (1995) § 24.

[10] D. Pavlov, N. Kapkov, *J. Power Sources*, 25 (1990) 21.

[11] R.D. Prengaman, *J. Power Sources* 116 (2003) 14-22.

[12] N.E. Bagshaw, *Power Sources 12*, 16th Internationnal Power Sources Symposium Commettes, Leatherhead, U.K., (1988) 113.

[13] T.B.Massalski, *Binary alloy phase diagrams*, 2nd edition, ASM international, 3 (1990) 3009-3010.

[14] E.E. Schumacher, G.M. Bouton, *Metals & Alloys*, 1 (1930) 405.

[15] W. Scharfenberger, S. Henkel, *Z. Metallk.*, 64 (1973) 478.

[16] H. Borchers, W. Scharfenberger, S. Henkel, *Z. Metallk.*, 66 (1975) 111.

[17] V.P. Itkin, C.B. Alcock, *Journal of Phase Equilibria*, 13 (1992) 162.

[18] W. Scharfenberger, *Z. Metallk.*, 64 (1973) 478.

[19] J.C. Colmenero, K. Akune, *Materials Characterisation*, 30 (1993) 45.

[20] J.C. Colmenero, K. Akune, *Materials Characterisation*, 33 (1994) 113.

[21] A. Boulahrouf, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I (1989).

[22] R.D. Prengaman, *Fall meeting electrochemical society*, Las Vegas, NV (1976).

[23] P. Adeva, G. Caruana, M. Aballe, M. Torrabla, *Mater. Sci. Eng. A*, 54 (1982) 229.

[24] H. Borchers, H. Assmann, *Z. Metallk.*, 69 (1978) 43.

[25] J. Hertz, C. Fornasieri, J.P. Hilger, M. Notin, *J. Power Sources*, 46 (1996) 1675.

[26] H.Tsubakino, M. Tojami, S. Ioku, A. Yamamoto, *Metallurgical and Materials Transactions*, 27A (1996) 1675.

[27] Z.W. Chen, J.B. See, W.F. Gillian, D.M Rice, *J. Power Sources,* 42 (1993) 35.

[28] D.E. Kelly, Ph. D. Thesis, Canada (1985).

[29] K.N. Tu, D. Turnbull, *Acta Mater.*, 15 (1967) 1317.

[30] L. Bouirden, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy I (1990).

[31] J.P. Hilger, J. Hertz, Cours de formation intensive de courte durée COMETT, Nancy (1993).

[32] L. Bouirden, J.P. Hilger, J. Hertz, *J. Power Sources*, 33 (1991) 27.

[33] A. Maître, G. Bourguignon, J.M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja and P. Lailler, *Materials Science and Engineering A*, 340, n° 1-2, 103-113.

[34] P. Steyer, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (1996)

[35] A.F. Hollenkamp, K.K. Constanti, M.J.Koop, L. Aputeanu, M.Calabeck, K. Micka, *J. Power Sources*, 48 (1994) 195.

[36] D.Pavlov, *J.Power Sources*, 48 (1994) 179.

[37] B. Culpin, A.F. Hollenkamp, D.A.J. Rand, *J. Power Sources,* 38 (1992) 63.

[38] R.F. Nelson, D.M. Wisdom, *J. Power Sources,* 33 (1991) 165.

[39] P. Mattesco, N. Bui, P. Simon, *J. Electrochem. Soc.*, 144, n°2 (1997) 443.

[40] D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, *Rev. Roum. Chim.*, 34, n°2 (1989) 551.

[41] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, *J. Power Sources*, 50 (1994) 141.

[42] D. Slovkov, B.S. Haran, B.N. Popov, F. Fleming, *J. Power Sources,* 112 (2002) 199.

[43] R.F. Nelson, D.M. Widsom, *J. Power Sources,* 33 (1991) 165.

[44] P.C. Frost, *J. Power Sources*, 78 (1999) 256.

[45] N.E. Bagshaw, *J. Power Sources*, 53 (1995) 25.

[45] S. Zhong, H.K. Liu, S.X. Dou, M. Skyllas-Kazacos, *J. Power Sources*, 59 (1996) 123.

[46] M.W. Stevenson, J.E. Manders, S. Eckfeld, R.D. Prengaman, *J. Power Sources*, 107 (2002) 146.

[47] Brevet G.B. 505. 438. (1939).

[48] Brevet français 828 665 (1938).

[49] B.K. Mohato, W.H. Tiedemann, *J. Electrochem. Soc.*, 130, n° 11 (1983) 2139.

[50] Brevet Japonais, H. Shibata, O. Osumi, Jap. 79, 157, 727, CA 92 : 167858x.

[51] H.T. Liu, J.Yang, H.H. Liang, J.H. Zhuang, W.F. Zhou, *J. Power Sources,* 93 (2001) 230-233.

[52] Brevet français 8012 602 (1980).

[53] D.M. Rice, *J. Power Sources*, 28 (1989) 69.

[54] M.J. Koop, D.F.A. Koch, D.A.J. Rand, *J. Power Sources,* 34 (1991) 369.

[55] M. Abdel Reihim, *Metall.*, 39 (1985) 715.

[56] K.R. Bullock, W.H. Tiedmann, *J. Electrochem. Soc.*, 127 (1980) 2112.

[57] N.E. Bagshaw, *J. Power Sources*, 2 (1977/1978) 337.

[58] L. Albert, A. Goguelin, E. Julian, *J. Power Sources,* 78 (1999) 23.

[59] J. Furukawa, Y. Nehyo, S. Shiga, *J. Power Sources*, (2004), in press.

[60] R.D. Prengaman, *J Power Sources*, 53 (1995) 207-214.

[61] J.P. Hilger, *J. Power Sources*, 72 (1998) 184-188.

[62] A. El Ghacham Amrani, Thèse de l'université Henri Poincaré, Nancy 1 (1995).

[63] E.M. Lehockey, D.Limoges, G.Palumbo, J.Sklarchuk, K.Tomantschger, A.Vincze, *J. Power Sources,* 78 (1999) 79-83.

[64] E.M. Lehockey, G.Palumbo, P.Lin, A.Brennenstuhl, *Metallurgic and materials transactions A,* 29 (1998) 387-396.

[65] D.S.Lee, H.S. Ryoo, S.K. Hwang, *Materials Science and Engineering A,* 354 (2003) 106-111.

[66] S. Diliberto, Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1 (2000).

[67] D. Bernache-Assolant, *L'industrie céramique et verrière,* 4/97, 257-273.

[68] B.L.Coble, *Journal of Applied Physics,* 32 (1961) 787-792.

[69] B.L.Coble, *Journal of Applied Physics* 32 (1961) 793-799.

[70] C. Herring, *Jounal of Applied Physics* 21 (1950) 301-303.

[71] D. Bernache-Assolant, *Chimie-Physique du frittage*, Ed. Hermes, Paris (1993) 232.

[72] J.Fremkel, *Journal of Physic,* 9 (1945) 385-391.

[73] J.K. Mc Kenzie, R. Shuttleworth, Prec. *Phys. Soc.*, 62B (1949) 833-852.

[74] Z. Jeffries, *Trans. AIME*, 60 (1919) 588.

[75] O. Kessler, Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1 (1997).

[76] R. Irmann, *Techn. Rundschau.*, 41(1949) 19.

[77] W.S. Cremens, N.J. Grant, *Proc. AST*M, 58 (1958) 714.

[78] P.Berthod, *support de cours de DESS Energétique et mécanique industrielle* (2000) V-8.

[79] A.Luo, *Canadian Metallurgical Quaterly*, 35 (1996) 375-383.

[80] A. Martin, M.A..Martinez, J. Llorca, *Wear,* 193 (1996) 169-179.

[81] A. Martin, J. Llorca, *Material science and engineering A*, 201 (1995) 77-87.

[82] B.Q. Han, D.C. Dunand, *Material science and engineering A*, 277 (2000) 297-304.

[83] A. Martin, J.Rogriguez, J. Llorca, *Wear,* 225-229 (1999) 615-620.

[84] U.Grundmann, M.Gerner, M.Heilmaier, U.Martin, L.Schultz, H.Oettel, *Material science and engineering A*,234-236 (1997) 505-508.

[85] C.T. Sims, W.C.Hagel, *The superalloys*, ed John Wiley and sons, New York (1971) 204.

[86] A. Lloyd, E.R. Newson, *Proceeding ternary International conference of lead* (1968) 255.

[87] D. H. Roberts, N.A. Ratcliff, J.E. Hughes, *Powder metallurgy*, 10 (1962) 132-157.

[88] K.U. Snowden, *Journal of materials science*, 2 (1967) 324-331.

[89] M.Torralba, J.L. Ruiz, *Rev. Metal.*, 7 (1971) 41-58.

[90] D.H. Roberts, N.A. Ratcliff, *Metallurgia* (November 1964), 223-227.

[91] D. Lin, G.X. Wang, T.S. Srivatsan, M. Al-Hajri, M. Petraroli, *Materials letters* 53 (2002) 333-338.

[92] D. Lin, S. Liu, T.M. Guo, G.X. Wang, T.S. Srivatsan, M. Petraroli,*Material Science Engeneering A* 360 (2003) 285-292.

[93] N.David, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I, 2001.

[94] D. Lin, G.X. Wang, T.S. Srivatsan, M. Al-Hajri, M. Petraroli, *Materials letters* 57 (2003) 3193-319.

[95] H. Mavoori, S. Jin, *Applied physics letters*, (1998) vol. 73, n°16, 2290-2292.

[96] C.T.Ho, *Journal of material science* 31 (1996) 5781-5786.

[97] C.T.Ho, *Journal of material science* 16 (1997) 1767-1770.

[98] K.H.W. Seah, S.C. Sharma, J. Venkatesh, B.M. Girish, *Corrosion science*, vol 39 (1997) 1443-1449.

[99] K.H.W. Seah, *Materials and design*, vol 16 (1995) n°6, 367-371.

[100] S.C. Sharma, K.H.W. Seah, B.M. Girish,R. Kamath, B.M. Satish, *Materials and design*, 18 (1997) 149-153.

[101] K.H.W. Seah, S.C. Sharma, J. Venkatesh, B.M. Girish, *Materials and design*, 17 (1996) 27-32.

[102] D. Mukherjee, R. Thirunavukarasu,*Tool and alloy steel* (Novembre 1993) 365-369.

[103] Brevet américain, H. Warlimont, M. Opler, A. Uebershaer, K. Drefahl, 5,672,181 (1997).

[104] G. Barkleit, A. Grahl, M. Maccagni, M. Opler, P. Scharf, R. Wagner, H. Warlimont, *J. Power Sources* 78 (1999) 73-78.

[105] H.J. Wiesner, W.P. Frey, R.R. Vandervoort, E.L. Raymond, *Plating,* (1970) 358-368.

PARTIE 2 : Matières premières, méthodes et techniques expérimentales

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Dans cette deuxième partie, nous présenterons les équipements scientifiques utilisés, les méthodes de synthèse et de caractérisation de nos alliages.

CHAPITRE 1 :

Elaboration des échantillons

1. Synthèse des alliages par fusion et coulée gravitaire

1.1. Fusion, coulée et trempe

Plusieurs séries d'alliages PbCaSn ont été élaborées à partir de bases fournies par la société CEAC (Compagnie Européenne d'Accumulateurs), de plomb pur (99,95%, GoodFellow) et d'étain pur (99,91%, Merck). Les pourcentages des éléments d'alliages sont reportés en masse dans ce rapport, sauf indications contraires.

Deux types d'échantillons ont été synthétisés :

- d'une part, plusieurs alliages PbCa(0,112%)Sn(x%) à teneurs en étain variables ont été préparés à partir de la base PbCa(0,112%)Sn(0,245%) en vue d'étudier le diagramme de phase Pb-Ca-Sn ;
- d'autre part, des alliages de composition PbCa(0,08%)Sn(2%) ont été élaborés à partir de l'alliage mère PbCa(0,08%)Sn(1,21%) pour confectionner des éprouvettes de fluage.

La synthèse de ces différents alliages a été menée dans un creuset en alumine par fusion des matières premières à 650°C pendant 45 minutes sous un balayage d'argon Alfagaz1 (H_2O : 3 ppm, O_2 : 2 ppm, C_nH_m : 0,5 ppm). La plupart des caractérisations physico-chimiques a été réalisée à partir de plaques de 40x40x3 mm^3 obtenues par coulée et trempe dans un moule en aluminium glacé. Concernant les tests de fluage, des cylindres de 2 cm ou 1,31 cm de diamètre et de hauteur 3 cm environ ont été coulés dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées pour les plaques. Ces échantillons cylindriques ont été ensuite rectifiés pour obtenir une hauteur finale de 2 cm.

1.2. Traitement de revenu

Afin de stabiliser l'état vieilli des alliages PbCa(0,08%)Sn(2%), le traitement thermique de revenu, déterminé à partir des courbes TTT établies par Maître et al.[1], a été appliqué. Ce

traitement consiste à maintenir les échantillons pendant deux heures dans un bain d'huile siliconée (*Silikonoel A* fournie par *Bioblok scientific)* portée à 90°C.

2. Synthèse par fusion inductive

Afin de caractériser expérimentalement l'étendue de la solution solide entre les phases intermétalliques Pb_3Ca et Sn_3Ca, et d'observer les phases en équilibre dans la zone riche en plomb et en étain du diagramme de phases Pb-Ca-Sn, deux types d'alliages ont été synthétisés par fusion inductive sous argon :

- treize compositions particulières de la solution solide $Pb_{3-x}Sn_xCa$ avec $0<x<3$,
- sept alliages $Pb_xSn_yCa_z$ avec $x(Ca)<0,25$.

Tenant compte de la forte réactivité du calcium vis à vis de l'oxygène, les mélanges ont été élaborés sous atmosphère inerte (argon) en sac à gants et avec l'introduction d'un excès de quelques pourcents de calcium afin de pallier les pertes lors de la fusion. Ce mode de préparation permet de synthétiser en moyenne 2g de produit.

Les traitements de recuit de 5 jours à 300°C pour les phases intermétalliques et de deux semaines à 165°C pour les alliages $Pb_xSn_yCa_z$ assurent leur homogénéisation. Leur composition est ensuite vérifiée par analyse à la microsonde électronique de Castaing.

3. Synthèse des échantillons par frittage sous charge

Le frittage des poudres de plomb pur ou des mélanges composites plomb/céramique a été réalisé à partir de poudres micrométriques de plomb pur (Aldrich, 99,9%) et de céramique. A ce sujet, les principales propriétés physico-chimiques des poudres céramiques employées sont présentées dans le tableau III-18. Les mélanges de poudres, réalisés au Turbula avec des fractions volumiques de céramique comprises entre 0,5 et 5% en volume, sont ensuite introduits dans une matrice métallique permettant de réaliser des pastilles de deux centimètres de diamètre. L'ensemble constitué par la matrice et le mélange pulvérulent est placé dans une enceinte étanche dans laquelle un vide secondaire ($P=10^{-5}$bar) est réalisé.

La frittage des compacts est réalisé à l'aide d'un dispositif spécialement développé pour cette étude (Figure II-1). Celui-ci est constitué d'un four vertical, d'une enceinte étanche et de la matrice. La charge, appliquée par l'intermédiaire d'une presse surmontant l'enceinte,

peut atteindre 375 MPa. Le traitement thermique est assuré par un four tubulaire (voir Figure II-1) équipé d'un thermocouple de type K relié à un programmateur Eurotherm. Le contrôle de la température de l'enceinte est réalisé grâce à un thermocouple de type K situé sous l'ensemble enceinte/four.

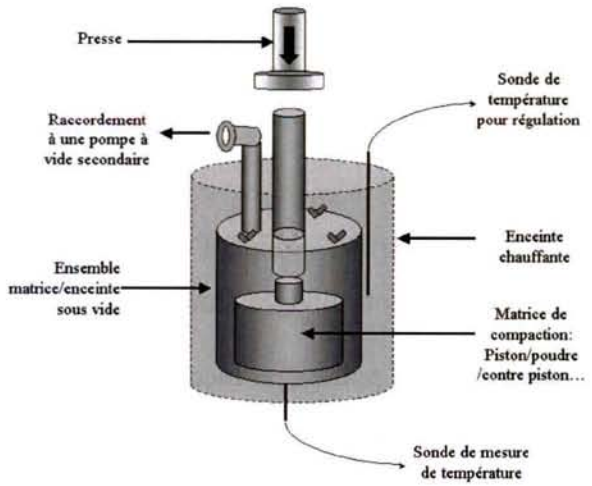


Figure II-1: Schéma du dispositif de frittage développé pour cette étude.

Après refroidissement et retour à la pression atmosphérique, les compacts sont extraits de la matrice pour subir un ensemble de caractérisations microstructurale, mécanique (dureté, test de fluage) et électrochimique (test en condition de surcharge).

4. Couples de diffusion

Les couples de diffusion ont été réalisés à partir d'échantillons de compositions $CaPb_3$ et $CaSn_3$ synthétisés par fusion inductive et recuits pendant 5 jours à 300°C. Ils ont été ensuite polis miroir afin d'obtenir une interface initiale la plus plane possible entre composé intermétallique et métal pur (voir protocole de synthèse en Figure II-2). Les ampoules en pyrex utilisées pour la synthèse de ces couples sont scellées sous vide secondaire. Le chauffage local des métaux purs entraînent leur fusion et permet l'imprégnation des composés intermétalliques par coulée gravitaire.

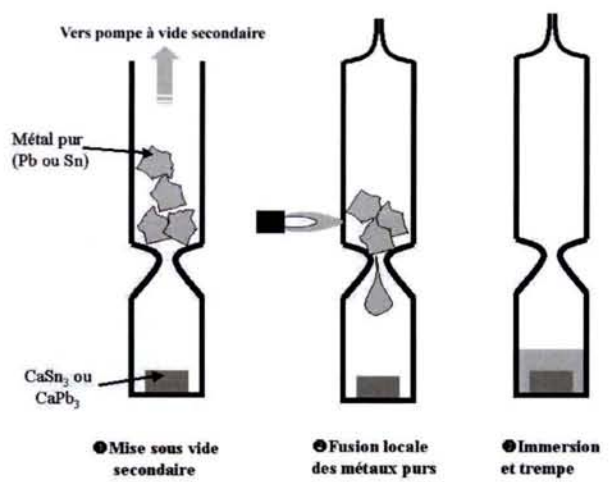


Figure II-2 : Protocole de synthèse des couples de diffusion pour éléments à bas points de fusion.

CHAPITRE 2 :

Techniques de caractérisation

1. Observations morphologiques

1.1. Microscope optique

Un microscope optique *OLYMPUS* de type *VANOX AHMT* équipé d'une caméra CCD a été utilisé pour l'observation des microstructures des différents alliages étudiés.

Les pastilles frittées (∅ = 2cm) subissent une série de polissages mécaniques sous eau sur du papier SiC de granulométrie décroissante 240, 400, 800, puis un polissage de finition avec une suspension de silice colloïdale (OPS Struers). Les échantillons sont polis jusqu'à l'obtention d'un état de surface que l'on qualifiera de « quasi » poli miroir. (Tableau II-1). Il faut remarquer que le polissage sur un papier 1200 ne peut être mené sur ces échantillons frittés car il provoque des arrachements de grains importants.

Type de papier abrasif	***240***	***400***	***800***	*Silice OPS*
Granulométrie de l'abrasif (µm)	45	25	10	0,04
Nature de l'étape	Prépolissage (manuel)	Prépolissage (manuel)	Prépolissage (manuel)	Finition (automatique)
Temps de passage	Non défini	Quelques secondes	Quelques secondes	30min
Etat de surface				

Tableau II-1 :Protocole de polissage d'échantillons de plomb pur et de composites plomb/céramique synthétisés avec la dispositif de la Figure II-1.

La microstructure des alliages (coulés et frittés) utilisés pour les essais de fluage est révélée à la suite d'une attaque chimique effectuée après un polissage sur du papier SiC suivi

d'une finition à la silice colloïdale. L'attaque chimique est réalisée selon les conditions suivantes[2] :

- cinq cycles constitués chacun d'une immersion de 30 secondes dans un bain d'acide acétique glacial et d'eau oxygénée à 30% (80/20) et de 30 secondes dans un bain d'acide acétique ;
- une attaque de 10 secondes dans un bain d'acide citrique et de molybdate d'ammonium dont les proportions sont respectivement 250 et 100 g par litre d'eau. En fonction du niveau de révélation de la microstructure, une deuxième attaque peut être réalisée.

1.2. Analyse d'image

L'analyse d'image est utilisée pour déterminer la répartition granulométrique dans une nuance d'alliage étudiée. Cette analyse est réalisée à l'aide du logiciel SCION image[3] et repose sur les étapes suivantes :

- tracé du squelette de la microstructure à partir d'images collectées en microscopie optique ou électronique à balayage;
- calibration des images ;
- détection du contour des particules après seuillage ;
- calcul de l'aire de chaque grain en appliquant le modèle géométrique de disque équivalent ;
- détermination de la distribution granulométrique.

Cette répartition granulométrique est obtenue sur la base d'une dizaine de micrographies, soit à partir d'environ trois cents grains.

1.3. Microscopie Electronique à Balayage

Les appareils utilisés (*Philips XL 30* et *Hitachi S-2500)* sont équipés d'un système d'analyse élémentaire par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (*Kevex*). Les observations sont réalisées avec une tension de travail de 15 à 20 kV. Les échantillons

d'alliages de plomb frittés ou coulés sont préparés suivant le protocole décrit dans le paragraphe 1.1.

1.4. Microscopie Electronique à Transmission

La microscopie électronique à transmission a été utilisée pour caractériser la dispersion des particules céramiques dans les alliages composites ainsi que l'interface dispersoïde/grain de plomb.

1.4.1. Préparation des échantillons

La préparation des lames minces pour l'observation au microscope électronique à transmission est une étape déterminante : en effet, la faible dureté des alliages frittés ainsi que leur réactivité vis à vis de l'air rend la manipulation délicate.

Le protocole de préparation des lames minces décrit ci-après découle de celui développé lors de précédents travaux menés au laboratoire[4]. Cette démarche, adaptée au cas des alliages frittés, comprend plusieurs étapes :

- la découpe d'un bloc parallélépipédique ($12x3x4mm^3$) dans le fritté ;
- la préparation de coupes semi-fines (épaisseur ≤ 5µm) réalisées par microtomie (Figure II-3) ;
- leur amincissement par bombardement d'ions argon sous une tension accélératrice de 2 keV dans un appareil muni d'un système à double canons (*Gatan Model 901*). La perforation de la lame est obtenue sous un angle de +/- 6° et l'amincissement final en bordure du trou est obtenu sous un angle de +3° puis de +2°.

Figure II-3 : Vues à différents grossissements de l'ultramicrotome utilisé pour la préparation des lames minces.

Avant observation, les lames sont conservées dans une enceinte sous vide pour éviter toute oxydation préalable.

Le microscope utilisé est un appareil de type *Philips CM 20* travaillant à une tension de 200 kV. Cet appareil est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDXS), permettant l'analyse chimique des céramiques ou de la matrice.

2. Analyse chimique par microsonde électronique de Castaing

Les compositions chimiques des alliages $Pb_xSn_yCa_z$, des phases intermétalliques et des couples de diffusion ont été déterminées par analyse à la microsonde électronique de Castaing. Les appareils utilisés sont les microsondes *CAMECA SX 50* et *SX 100* équipées respectivement de quatre et cinq spectromètres. Le principe repose sur le comptage des photons X émis par les éléments de l'échantillon après bombardement par un faisceau d'électrons incidents. Les dimensions du faisceau incident limitent l'analyse à quelques μm^3. Une concentration de première approximation est obtenue après comparaison avec un standard. Elle est ensuite corrigée des phénomènes de numéro atomique, d'absorption et de fluorescence, à l'aide du programme PAP[5]. Les standards utilisés ainsi que la limite de détection des éléments dosés sont donnés dans le Tableau II-2. L'ensemble des analyses a été réalisé sous une tension d'accélération de 20kV et un courant de sonde de 10nA.

Elément dosé	***Pb***	***Ca***	***Sn***
Standard	Pb massif	Wollastonite	Sn massif
Seuil de détection (%poids)	0,53	0,02	0,26

Tableau II-2 : Standards utilisés pour l'analyse à la microsonde électronique.

3. Diffraction des rayons X

Le suivi du paramètre de maille de la solution solide *(αPb)* pour des alliages PbCa(0,112)Sn(x) entre 25°C et 300°C a été réalisé à partir d'un montage de diffraction des rayons X en réflexion fonctionnant en température et/ou sous vide. Le cycle de température utilisé est schématisé en Figure II-4. L'appareil utilisé est un diffractomètre *PHILLIPS X'PERT PRO* (θ–2θ) équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda_{K\alpha 1}$ (Cu) = 1,54056Å), d'un four *HTK 450* pouvant fonctionner sous vide (10^{-5}bar) et d'un détecteur *X'cellerator*. Le domaine

angulaire d'étude est compris entre 25 et 140° (en 2θ) avec un pas de 0,016° et un temps de pose de 18s pour chaque position.

Avant caractérisation, les lingots de phases intermétalliques de composition $Pb_{3-x}Sn_xCa$ sont broyés en sac à gants puis introduits dans un capillaire de Lindemann (∅=0,5µm). L'appareillage utilisé est identique à celui précédemment cité ; le capillaire est placé sur un porte échantillon rotatif. Le domaine angulaire exploré varie de 20 à 100° (en 2θ) avec un pas de 0,016° et un temps de pose de 250 s.

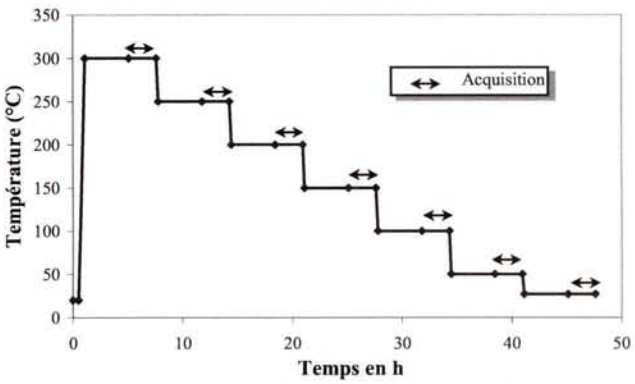


Figure II-4 :Protocole de température appliqué pour les clichés de rayons X sur les alliages PbCa(0,112)Sn(x).

Les différents diffractogrammes obtenus sont indexés au moyen du module EVA du logiciel Diffrac AT plus[6]. L'affinement des paramètres de maille est réalisé grâce à la présence d'étalon interne aux échantillons (silicium) et à l'aide du logiciel U-FIT[7] sur la base des valeurs des angles de diffraction de Bragg.

4. Analyses thermiques

4.1. Analyse thermique différentielle

L'appareillage utilisé pour caractériser les différentes compositions d'alliages $Pb_xCa_ySn_z$ est de type ATD-TG SETARAM 92. Cet appareil fonctionne sur le principe de l'analyse thermique différentielle (voir montage Figure II-5 et Figure II-6) et de la thermogravimétrie. Il permet donc d'enregistrer simultanément les effets thermiques et les variations de masse pour un échantillon lors d'un cycle thermique imposé. Pour l'analyse thermique différentielle, les thermocouples sont situés sous deux creusets en alumine (volume 100µl) : l'un vide servant de référence, l'autre contenant l'échantillon à tester.

L'acquisition automatique des données est réalisée par l'intermédiaire d'un logiciel SETARAM spécifique. L'atmosphère de mesure est de l'argon Alfagaz1 (l'Air Liquide).

Figure II-5: Vue d'ensemble de l'appareillage utilisé pour l'analyse thermique différentielle.

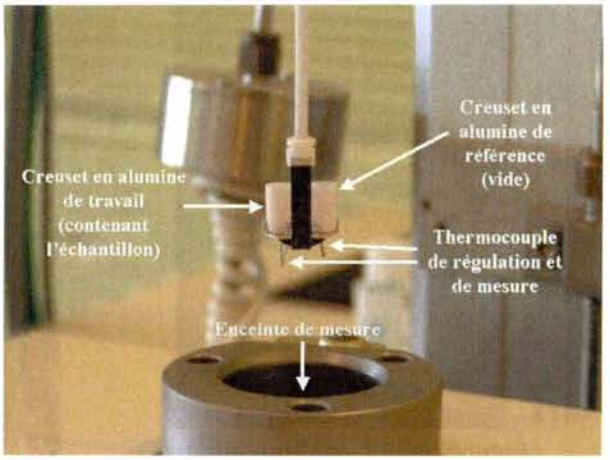


Figure II-6: Vue de la tige support des creusets référence et échantillon.

Le cycle thermique utilisé est constitué d'une montée en température à raison de 5°C/min jusqu'à 750°C, suivi d'une descente à la même vitesse jusqu'à la température ambiante.

4.2. Analyse dilatométrique

Les températures de retrait ou de recristallisation des alliages à base de plomb ont été déterminées par dilatométrie. Ces essais ont été réalisés à l'aide d'un appareillage du type *TMA 92* commercialsé par la société *SETARAM* (Figure II-7 et Figure II-8). Le principe de la mesure repose sur la détermination des variations de l'épaisseur d'un échantillon parallélépipédique ($4x2x2\mu m^3$) en fonction de la température. Cet essai est réalisé sous atmosphère d'argon avec une vitesse de chauffage de 5°C/min. L'étalonnage des plaquettes support (Al_2O_3) est réalisé préalablement dans les mêmes conditions d'expériences.

Figure II-7 : Vue d'ensemble de l'appareillage utilisé pour l'analyse dilatométrique.

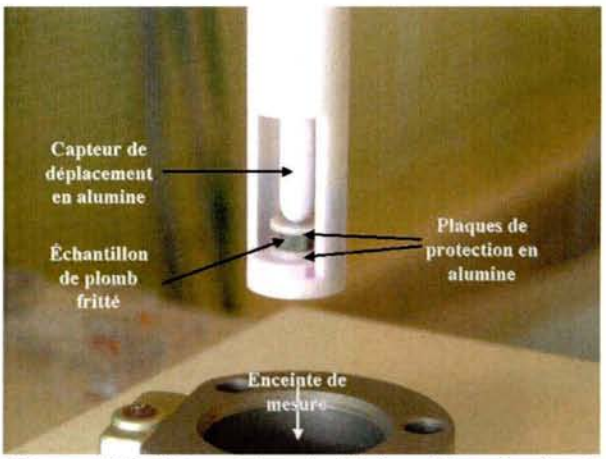


Figure II-8 :Disposition de l'échantillon de plomb fritté entre deux plaques d'alumine pour les tests dilatométriques.

5. Essais mécaniques

5.1. Mesures de macrodureté

La mesure de macrodureté Vickers traduit le comportement mécanique (à un temps et à une température de vieillissement donnés) de l'alliage, caractérisant de façon indirecte l'état microstructural du composé testé. En particulier, l'apparition de recristallisation ou du survieillissement pour des alliages de plomb préalablement coulés se caractérise par un adoucissement de l'alliage[8].

L'essai consiste à enfoncer dans un échantillon plan une pointe en diamant de forme pyramidale droite à base carrée d'angle au sommet 136° sous une charge P (kgf). Les mesures des diagonales de l'empreinte laissée sur la surface de l'échantillon après le retrait de la charge permettent de déterminer la valeur de la dureté (Figure II-9).

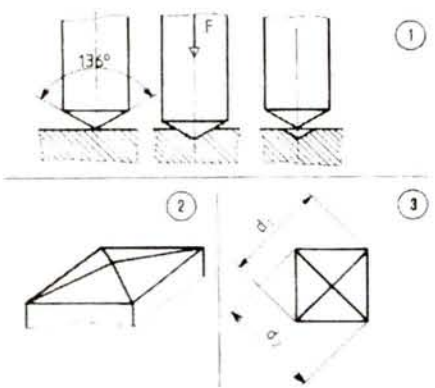


Figure II-9: Réalisation d'une mesure de dureté.

La dureté[9] s'exprime comme suit :

$$Hv = \frac{1{,}854 \times P_{(kgf)}}{d^2_{(mm)}} \qquad (13)$$

où $d_{(mm)} = (d_1 + d_2) \div 2$ *et P = 1 ou 2 kgf.*

Le suivi de la dureté en fonction du temps pour des échantillons frittés a été mené à la température ambiante et à 120°C, sous une charge de 2 kgf, à l'aide d'un appareillage de

marque *TESTWELL*. Chaque valeur de dureté présentée ici est une moyenne de 5 mesures. L'erreur relative commise sur cette moyenne est évaluée à 5%.

5.2. Mesures de la résistance au fluage

La caractérisation du comportement en fluage des échantillons à base de plomb coulés et frittés a nécessité la conception d'un dispositif adapté. En effet, du fait de la ductilité des alliages de plomb, il nous a paru nécessaire de pratiquer des tests en compression pour caractériser leur comportement mécanique à basse température. Le dispositif développé est schématisé en Figure II-10 et Figure II-11. Les échantillons testés sont des cylindres d'alliages PbCa(0,08%)Sn(2%), de plomb pur coulés ou d'alliages frittés (plomb pur ou composites) (∅=2 ou 1,13 cm, h= 2 cm ou 1,7cm pour les frittés). La mesure de la déformation est assurée par un capteur de déplacement (ou transducteur) solidaire du plateau supérieur (voir Figure II-11).

Les tests de fluage ont lieu dans deux enceintes distinctes. L'une est destinée à l'étude du comportement des échantillons à 50°C ou à 80°C. L'autre (enceinte réfrigérée et ventilée) est destinée à l'étude aux plus basses températures (6°C). Les charges appliquées lors de ces tests sont assurées par des masses calibrées de plomb disposées sur le plateau inférieur de la partie mobile (Figure II-11). Les contraintes appliquées varient de 0,48MPa à 5MPa.

Figure II-10 :Vue d'ensemble du dispositif de fluage développé pour cette étude.

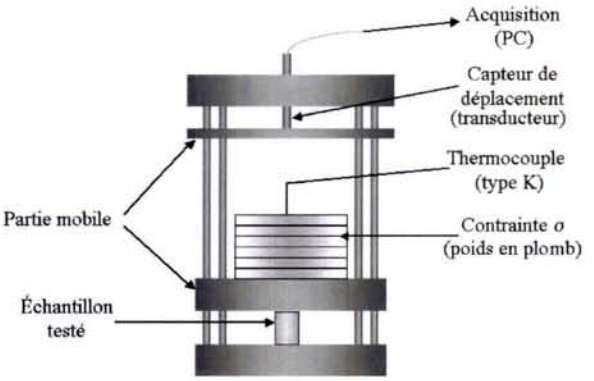


Figure II-11 : Schéma de fonctionnement du dispositif de la Figure II-10..

Remarque : La détermination des paramètres utiles à la modélisation de la loi de comportement d'un échantillon soumis à un test de fluage, passe par exemple par le calcul du coefficient directeur de la régression linéaire entre le logarithme du taux de déformation en

fonction du logarithme de la contrainte. Dans le cadre de notre étude, les valeurs calculées de ces paramètres doivent être considérées avec précaution car l'erreur sur la mesure du déplacement n'est pas négligeable. En effet, l'estimation de cette erreur est fortement dépendante de la sensibilité du capteur utilisé. Sous faibles contraintes et en particulier à faible température, la sensibilité du capteur est de l'ordre, dans le pire des cas, de 30% de la déformation de l'échantillon lors du fluage secondaire (0,06µm correspondant à 0,03% de déformation). Par opposition, à haute température et sous fortes contraintes, l'erreur est acceptable (<5%) puisque la déformation de l'échantillon est importante. Ainsi, les paramètres calculés doivent plutôt être considérés comme un ordre de grandeur de la valeur réelle.

6. Tests de corrosion électrochimique : simulation des conditions de surcharge de la batterie

6.1. Appareillage

Les tests sont réalisés à l'aide d'un montage classique à trois électrodes, connectées à un potentiostat de type Radiometer ou EG&G Princeton piloté par ordinateur. La cellule utilisée pour ces tests est représentée en Figure II-12. Cette cellule en téflon est destinée à l'étude de la corrosion des alliages en milieu sulfurique concentré (5M).

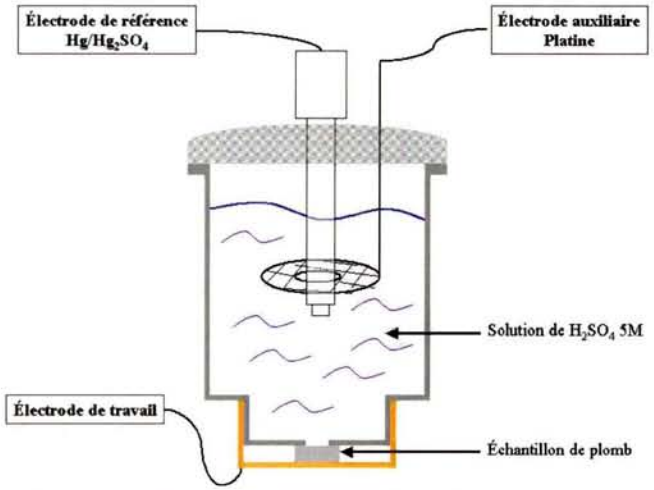


Figure II-12: Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les tests de surcharge.

Dans cette configuration, l'électrode de travail possède une surface de 0,5cm² et est disposée horizontalement vis à vis de l'électrode auxiliaire en platine. Le contact électrique est assuré par un socle en laiton vissé au corps de la cellule.

L'électrode de référence utilisée est une électrode de sulfate mercureux (Hg/Hg_2SO_4) saturée en K_2SO_4 dont le potentiel est de 0,648 V/ENH. Dans cette étude, tous les potentiels seront donnés par rapport à cette électrode.

6.2. Préparation des échantillons

Avant chaque test électrochimique, la reproductibilité de l'état de surface de l'électrode de travail est assurée par une étape de réduction à un courant de $-0,1 mA.cm^{-2}$ jusqu'à ce que le potentiel de –1100mV soit atteint. Ce potentiel correspond à la fin de la réduction de tous les oxydes présents à la surface de l'électrode.

6.3. Tests de surcharge en milieu sulfurique concentré

Au cours de son utilisation, la batterie au plomb peut être polarisée à différents potentiels caractéristiques de différents états de charge : la décharge profonde (0,05V), la surcharge (1,5V) et les états intermédiaires. Des tests électrochimiques peuvent être adaptés pour simuler chacun de ces états. Dans les conditions de surcharge, la batterie est soumise à un fort échauffement tandis que l'acide est à sa concentration maximale. Classiquement, pour recréer ces conditions, une polarisation de 1,5V est imposée à l'échantillon pendant une durée de cinq jours. L'acide utilisé est concentré à 5M et la température du test est de 50°C. Dans notre étude, pour des raisons de commodité, la température ambiante sera notre température d'essai.

Après les tests de polarisation, les valeurs des pertes de masse sont mesurées après suppression de la couche d'oxyde. Le réactif communément utilisé pour dissoudre les oxydes de plomb est un mélange d'acide acétique glacial, d'hydrazine et d'eau dans les proportions volumiques 1/3 1/3 $1/3^2$. Enfin, les observations métallographiques en surface et en coupe sont menées par microscopie optique et électronique à balayage.

Références bibliographiques de la PARTIE 2

[1] A. Maître, G. Bourguignon, G. Medjahdi, E. McRae et M. H. Mathon, *Scripta Materialia,* 50 (2004) 685-689.

[2] J.P.Hilger, *Cours de formation intensive de courte durée COMETT*, Université Nancy I, N°ISSBN : 29505658-2-0, (1993).

[3] Scion corporation, *http://www.scioncorp.com*

[4] G. Bourguignon, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy I (2003).

[5] P. Pouchou, F. Pichoir, *La Recherche Aérospatiale*, 3 (1984) 167.

[6] P. Caussin, J. Nusinovici, D.W. Beard, *Programme version 3.2, Advances in X-Ray Analyses*, 31 (1988) 423.

[7] W.R. Busing,K. O. Martin, M.A. Levy, *Programme DISBUS, ORFLS*, Oak Ridge Nat. Lab. Rept. ORNLTM 305 (1962).

[8] J.P. Hilger, *Journal de Physique IV*, 5 (1995) 39-48.

[9] J. Barralis, G. Maeder, *Précis de métallurgie : « Elaboration, structure et normalisation »*, 4ème édition, Nathan (1988).

PARTIE 3 : Résultats expérimentaux

CHAPITRE 1 :

Etude thermodynamique du système Pb-Ca-Sn

1. La modélisation thermodynamique

1.1. Principe

La modélisation thermodynamique par la méthode CALPHAD (CALculation of PHAse Diagram) est une approche qui permet de répondre au mieux aux besoins actuels de caractériser des systèmes multiconstitués en minimisant la quantité de données expérimentales nécessaires. Elle a été rendue possible grâce aux développements de l'informatique et de logiciels de calculs thermodynamiques comme Thermocalc.

La modélisation thermodynamique d'un système consiste à établir une description de l'enthalpie libre (ou énergie de Gibbs notée G) de chaque phase en fonction des variables température, pression et composition. Les équilibres entre phases sont obtenus par minimisation de l'enthalpie libre du système (Figure III-1). Selon la méthode CALPHAD, cette description se fait à partir de formalismes thermodynamiques à coefficients ajustables. L'optimisation d'un système consiste en la détermination de ces paramètres de sorte à obtenir la meilleure restitution possible par le calcul de l'ensemble des informations expérimentales prises en compte.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

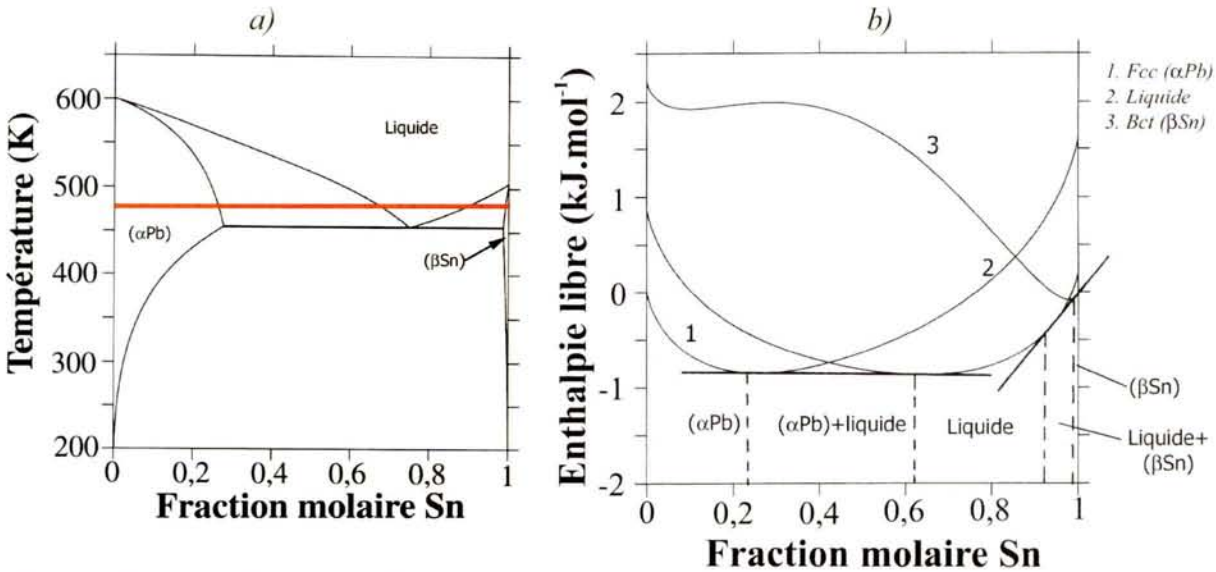


Figure III-1: Equilibres entre phases (a) et minimisation de l'enthalpie libre (b) à la température de 475 K dans le système (Pb,Sn).

1.2. L'outil informatique : le logiciel Thermocalc

Thermocalc est un logiciel de modélisation thermodynamique pour les systèmes multiconstitués (jusqu'à 20 constituants). Ce logiciel peut utiliser de nombreux modèles thermodynamiques[1].

L'utilisation du programme s'articule autour de trois modules principaux comme l'indique la Figure III-2:

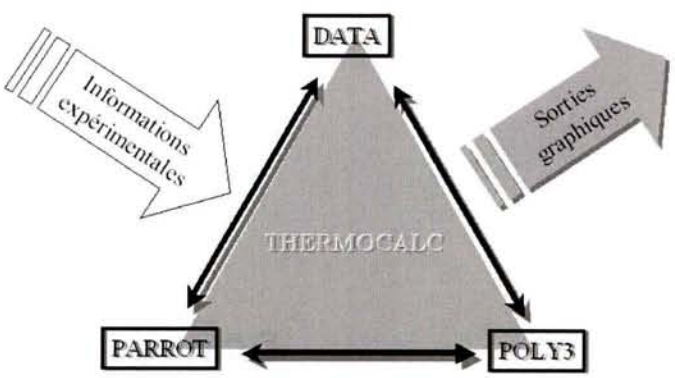


Figure III-2: Schéma d'utilisation du logiciel Thermocalc.

Le module « DATA », permet de gérer les différentes bases de données présentes initialement dans le logiciel. Ces bases de données, comme la banque SSOL, compilent les données du S.G.T.E. (Scientific Group Thermodata Europ)[2] pour les éléments purs. Il est à noter qu'une banque optimisée par un utilisateur donné peut être chargée dans ce module.

Le module « PARROT » est utilisé pour optimiser, sur la base de données expérimentales (enthalpie de mélange, activité,…), les paramètres ajustables des modèles choisis pour la description de l'enthalpie libre des différentes phases du système. L'ajustement de ces paramètres est réalisé par minimisation des moindres carrés.

Enfin, le module « POLY3 » permet le calcul d'équilibres ; il permet de calculer les principales grandeurs thermodynamiques et donne accès aux représentations adéquates comme les diagrammes de phases par exemple. Les sorties graphiques de ces calculs sont obtenues à partir d'un sous module appelé « POST ».

La procédure mise en œuvre pour modéliser un système polyconstitué est résumée sur la Figure III-3.

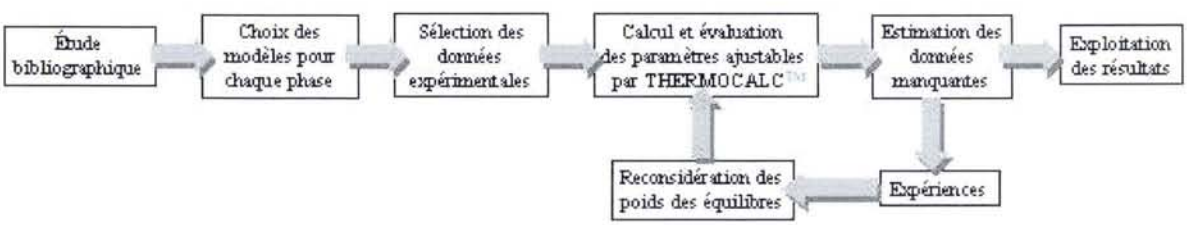


Figure III-3: Procédure de modélisation d'un système multiconstitué.

1.3. Les informations expérimentales

1.3.1. Les différents types de données

Même si la détermination des grandeurs thermodynamiques par des calculs ab-initio a tendance à se développer, les informations expérimentales restent nécessaires à la modélisation des équilibres entre phases. Ces données peuvent être classées en deux catégories selon leur nature et leur origine : d'une part les informations concernant les grandeurs thermodynamiques et d'autre part, les données diagrammatiques.

Les grandeurs thermodynamiques, qu'elles soient partielles ou intégrales, sont directement liées à l'enthalpie libre ou à sa composante enthalpique. Ces données peuvent être obtenues par des techniques d'équilibres en phase gazeuse (cellule d'effusion de Knudsen), soit par des techniques potentiométriques (mesure de forces électromotrices). De plus, la calorimétrie permet d'obtenir des informations d'enthalpie de formation ou de réaction ainsi que des chaleurs spécifiques. Toutes ces informations sont les plus pertinentes, puisque ce sont celles relatives aux fonctions thermodynamiques directement modélisées.

Les données diagrammatiques proviennent des diagrammes de phases et traduisent des situations d'équilibre entre plusieurs phases. Elles sont généralement plus abondantes que les précédentes car elles sont plus faciles à mesurer, mais surtout plus utilisées. Les techniques mises en œuvre pour les déterminer sont nombreuses et nous pouvons en citer quelques unes :

- des mesures d'analyses thermiques (analyse thermique simple, analyse thermique différentielle) ;
- des mesures de résistivité ;
- des mesures de dilatométrie ;
- des analyses métallographiques (microscopies optique, électronique à balayage ou à transmission) ;
- des analyses chimiques à la microsonde électronique ;
- des analyses structurales (rayons X, ...).

Les valeurs des paramètres ajustables de l'énergie de Gibbs sont optimales lorsque le calcul des différents équilibres d'un système restitue au mieux les données diagrammatiques.

1.3.2. Exploitation dans le logiciel Thermocalc

L'optimisation consiste à assurer la plus grande cohérence dans la restitution des différentes données expérimentales à partir des paramètres ajustables des phases en équilibre. Les données expérimentales sont intégrées dans le logiciel par l'intermédiaire de fichiers « *.POP » qui sont ensuite compilés dans le module « PARROT » où les différentes informations sont confrontées à leur valeur calculée. Chaque information est exprimée sous la forme d'un équilibre du système dont on fixe les conditions de pression, de température et de composition. L'annexe 1 décrit un exemple de fichier « *.POP » et explique sa syntaxe spécifique.

2. Formalismes thermodynamiques utilisés dans la description des phases

Le choix des formalismes à utiliser pour la description d'une phase dépend essentiellement de considérations d'ordre structural. Nous présentons dans cette partie, avec les notations adoptées par Thermocalc, les modèles retenus pour la caractérisation des différentes phases du système Pb-Ca-Sn.

2.1. Les éléments purs

Contrairement à l'entropie, il n'existe pas d'échelle absolue pour les enthalpies. Il convient donc de définir un état de référence dans la description de l'enthalpie libre. Pour un constituant *i*, l'état de référence noté SER (Standard Element Reference) est celui de son état standard, c'est à dire le corps pur i^* dans la structure de sa phase stable sous la pression $P^0=10^5\ Pa$ et à la température de $T=298,15\ K$, à laquelle on convient d'attribuer l'enthalpie 0 (${}^0H_i^{SER}(298,15) = 0$). Pour un constituant *i*, l'état de référence peut être calculé à la même température que celle d'un équilibre donné avec l'enthalpie notée *GHSERi* qui prend en compte l'effet de la température :

$$GHSERi = {}^0G_i^{SER}(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15)$$

$$= a + bT + cTln(T) + dT^2 + eT^3 + fT^{-1} + gT^7 + hT^{-9} \qquad (14)$$

Cette expression provient du formalisme développé par le S.G.T.E (Scientific Group Thermodata Europ) qui recense et compile les descriptions thermodynamiques des corps purs dans une base de données, telle que celle de Dinsdale[2], qui est intégrée dans le logiciel Thermocalc.

Il est à noter que les différents coefficients *(a,...,h)* sont obtenus à partir de mesures de chaleurs spécifiques.

La fonction *GHSERi* est également utilisée pour exprimer l'enthalpie libre d'une phase φ du corps pur *i* différente de son état SER. Le changement d'état de référence s'écrit sous la forme :

$${}^0G_i^{\varphi}(T) - {}^0H_i^{SER}(298,15) = {}^0G_i^{\varphi}(T) - {}^0G_i^{SER}(T) + GHSERi \qquad (15)$$

Notons que la fonction ${}^{0}G_i^{\varphi}(T) - {}^{0}G_i^{SER}(T)$, qui est appelée « stabilité de réseaux », n'est disponible que pour les phases les plus courantes. Dans les autres cas, elle est considérée avec des variables à optimiser.

Dans le cas de certaines phases, contrairement à celles rencontrées dans notre étude, il peut être nécessaire de prendre en compte des contributions complémentaires à l'enthalpie libre décrite par l'équation *(14)* comme celles dues à la pression (contribution négligée dans le cas des phases condensées) ou aux propriétés magnétiques.

2.2. Les solutions désordonnées

Quel que soit le type de solution ϕ, son enthalpie libre se décompose en trois termes :

$$G^{\phi} = {}^{ref}G^{\phi} + {}^{id}G^{\phi} + {}^{ex}G^{\phi} \qquad (16)$$

Dans cette expression :

- ${}^{ref}G^{\phi}$ est l'enthalpie libre de référence de la phase ϕ. Elle représente la somme des enthalpies libres des différents constituants *i* purs, c'est-à-dire considérés avant le mélange.
- ${}^{id}G^{\phi}$ représente l'enthalpie libre de mélange idéal, c'est à dire sans interaction énergétique entre les constituants *i*. La seule contribution est l'entropie de configuration correspondant au désordre maximal.
- ${}^{ex}G^{\phi}$ est l'enthalpie libre de mélange d'excès. Elle représente l'écart de l'enthalpie libre de mélange par rapport au mélange idéal. Elle prend donc en compte les interactions énergétiques répulsives (enthalpie de mélange $H^{mél}>0$) ou attractives (enthalpie de mélange $H^{mél}<0$) entre les constituants. Elle considère évidemment aussi les contributions entropiques différentes de l'entropie de configuration idéale.

Le terme d'idéalité étant parfaitement défini, c'est sur les fonctions de « stabilité de réseaux » liées au terme de référence et sur le terme d'excès que porte la modélisation. Nous présentons ci-dessous les modèles utilisés pour la description de ces trois termes dans le cas des solutions solides primaires et de la phase liquide rencontrées au cours de cette étude.

2.2.1. Les solutions solides primaires

Les solutions solides primaires de plomb (FCC_A1), calcium (FCC_A1 et BCC_A2) et étain (BCT_A2) sont décrites suivant le modèle d'une solution désordonnée de substitution. Dans cette description, les enthalpies libres molaires de référence et d'idéalité s'expriment par :

$$^{ref}G^{\phi} = \sum_i x_i \left[{}^{0}G_i^{\phi} - {}^{0}H_i^{SER}(298{,}15) \right] \qquad (17)$$

et

$$^{id}G^{\phi} = RT \sum_i x_i \ln x_i \qquad (18)$$

où x_i est la fraction atomique du constituant i et ${}^{0}G_i^{\phi}$ l'enthalpie libre de l'état isomorphe de la solution ϕ.

Dans le cas d'une solution solide binaire (i,j), le terme d'excès est décrit par un développement polynomial de Redlich-Kister[3] selon l'équation :

$$^{ex}G^{\phi} = x_i x_j \sum_{\nu=0} {}^{\nu}L_{i,j}^{\phi} (x_i - x_j)^{\nu} \qquad (19)$$

où ${}^{\nu}L_{i,j}^{\phi}$ est le paramètre d'interaction binaire dépendant du degré du développement ν du polynôme en fonction de la température suivant la relation :

$$^{\nu}L_{i,j}^{\phi} = {}^{\nu}a_{i,j}^{\phi} + {}^{\nu}b_{i,j}^{\phi} T \qquad (20)$$

Les termes a et b représentent donc respectivement les parts enthalpiques et entropiques du coefficient ${}^{\nu}L_{i,j}^{\phi}$.

Dans le cas d'une phase ternaire *(i, j, k)*, le terme d'excès est obtenu par un modèle de Redlich-Kister-Muggianu[4] auquel on adjoint un terme purement ternaire:

$$^{ex}G^{\phi} = \sum_i \sum_{j>i} x_i x_j \sum_{\nu=0} {}^{\nu}L_{i,j}^{\phi} (x_i - x_j)^{\nu} + {}^{0}L_{i,j,k}^{\phi} x_i x_j x_k \qquad (21)$$

Dans cette étude, seules les contributions binaires ont été nécessaires à une bonne description des différentes solutions de ce type.

2.2.2. La phase liquide

2.2.2.1. Choix du formalisme des solutions fortement associées

Lorsque l'ordre à courte distance est présent dans une solution désordonnée à grande distance, en particulier dans un liquide métallique, on peut imaginer la formation de complexes stœchiométriques dans la solution. Ces complexes, ou espèces associées, peuvent être un simple instrument mathématique de modélisation ou bien représenter de réelles entités chimiquement stables. Ce modèle a été développé par Sommer[5] et est basé sur des observations faites sur le système Al, Li[6] (Figure III-4).

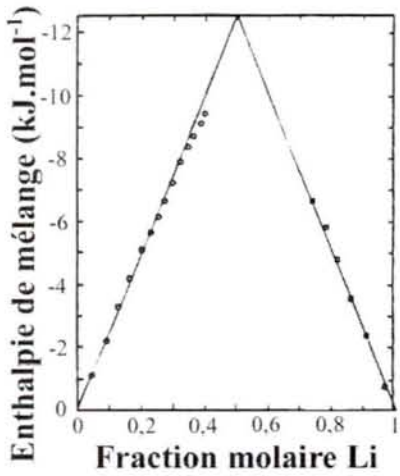


Figure III-4: Enthalpies de mélange à 973K des liquides binaires (Al,Li) selon Moser et al.[6]. Les mesures peuvent être lissées par deux droites se coupant à la composition du complexe Al_1Li_1.

Tous les modèles d'association s'appuient sur l'hypothèse de la formation de complexes stœchiométriques dans la solution constituée des éléments A et B, selon la réaction :

$$iA + jB \leftrightarrow A_iB_j \qquad (22)$$

où i et j sont des entiers positifs et A_iB_j correspond au complexe C (ou espèce associée).

Le modèle des associations fortes peut s'appliquer à tous les systèmes présentant des rebroussements enthalpiques. Ceux-ci sont généralement enregistrés pour des stœchiométries bien déterminées, comme pour la composition Al_1Li_1 dans le système Al-Li étudié par Moser et al.[6] (voir Figure III-4).

Dans le cas de la présente étude, les mesures d'enthalpies de mélange réalisées dans la phase liquide des systèmes Ca-Pb et Ca-Sn par Bouirden et al.[7,8] traduisent un début de variation linéaire (Figure III-5) caractéristique d'un ordre à courte distance pour une composition particulière du liquide.

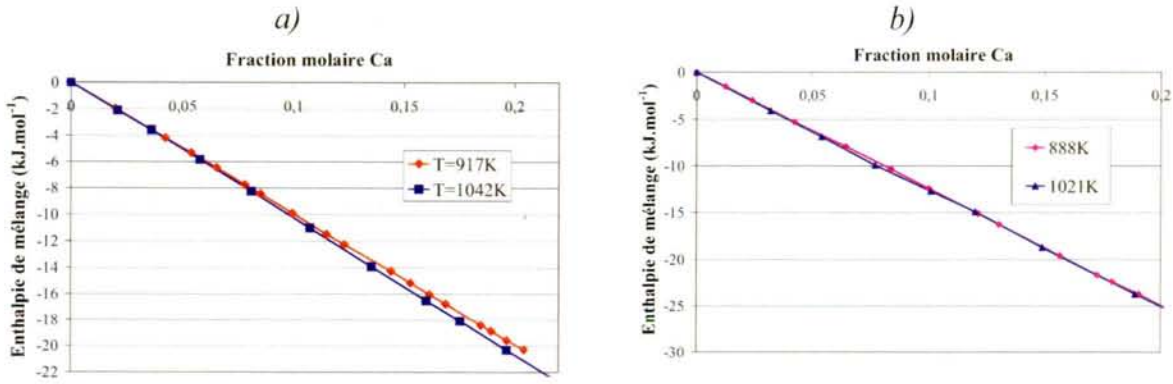


Figure III-5 : Variation linéaire de l'enthalpie de mélange mesurée en fonction de la composition pour le liquide Ca-Pb(a) et Ca-Sn(b)[7,8].

Cependant, l'étendue de ces données expérimentales ne nous permet pas de déterminer la composition du liquide pour lequel un rebroussement pourrait être visible. En conséquence, nous avons choisi de prendre comme espèce associée la composition du liquide qui génère le composé intermétallique le plus stable en température. Cette composition particulière est identifiée comme celle correspondant aux composés « Ca_2Pb » et « Ca_2Sn » pour les systèmes calcium-plomb et calcium-étain, respectivement (Figure III-6 et Figure III-7).

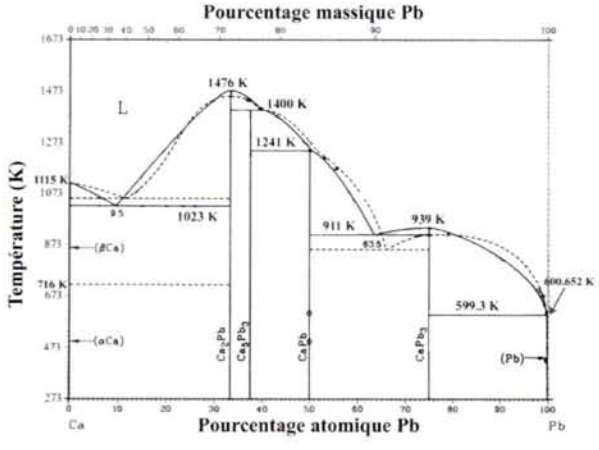


Figure III-6: Diagramme de phases Ca-Pb publié par Itkin[9].

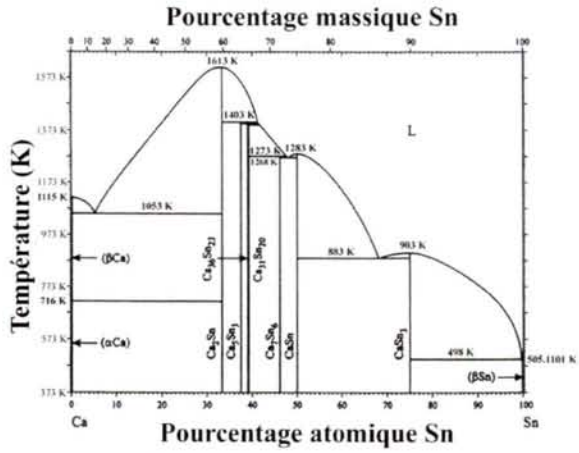


Figure III-7 : Diagramme de phases Ca-Sn publié par Okamoto[10].

2.2.2.2. Le modèle des associés

Pour un liquide binaire formé initialement de n_A et n_B moles d'espèces A et B respectivement, la formation de N_C moles d'un complexe C suivant la réaction :

$$iA + jB \leftrightarrows A_iB_j = C \qquad (23)$$

entraîne une évolution des nombres de moles d'espèces monomères qui deviennent N_A et N_B telles que :

$$N_A = n_A - i\,N_C \qquad (24)$$

$$N_B = n_B - j\,N_C \qquad (25)$$

Le nombre total de moles d'espèces en solution diminue donc puisque :

$$N = N_A + N_B + N_C < n = n_A + n_B = N_A + N_B + (i + j)\,N_C \qquad (26)$$

N et n étant le nombre total de moles respectivement avant et après la réaction d'association.

On définit alors les fractions molaires des espèces initialement contenues dans le liquide par : $x_A + x_B = 1$ (27)

et nouvellement formées par : $y_A + y_B + y_C = 1$ (28)

A partir des équations *(24)*, *(25)*, *(27)* et *(28)*, il est aisé d'établir la relation entre les compositions du bain considéré avant et après l'association, et qui traduit la conservation du bilan matière : $x_A\,(y_B + j\,y_C) = x_B\,(y_A + i\,y_C)$ (29)

L'équilibre interne dans la solution *(A, B, C)* est traduit par la loi d'action de masse relative à l'équilibre chimique *(23)* par :

$$\frac{\gamma_C\,y_C}{(\gamma_A\,y_A)^{\,i}\,(\gamma_B\,y_B)^{\,j}} = K(T) = \exp\left(-\frac{{}^0\Delta G^C}{RT}\right) \qquad (30)$$

où γ_A, γ_B et γ_C sont les coefficients d'activités de A, B et C dépendant du modèle de solution adopté et ${}^0\Delta G^C$ l'enthalpie libre standard de la réaction *(23)* avec :

$${}^0\Delta G^C = {}^0\Delta H^C - T\,{}^0\Delta S^C \qquad (31)$$

Les composantes enthalpique (${}^0\Delta H^C$) et entropique (${}^0\Delta S^C$) sont deux variables à déterminer lors de l'optimisation. Les fractions molaires y_A, y_B et y_C sont quant à elles calculées à partir des équations *(28)*, *(29)* et *(30)*.

Considérons à titre d'exemple le cas de la description idéale de la solution *(A, B, C)* qui implique que $\gamma_A = \gamma_B = \gamma_C = 1$ et où le complexe C est formé par la réaction :

$$A + B \leftrightarrows AB = C \qquad (32)$$

Il est alors possible d'exprimer simplement la fraction molaire d'espèces associées en fonction de la composition initiale du bain et de la constante d'équilibre K :

$$y_C^2 x_A x_B - y_C\left(x_A^2 + x_B^2 + \frac{1}{K}\right) + x_A x_B = 0 \qquad (33)$$

La Figure III-8 permet d'illustrer l'évolution de la fraction y_C avec une associtation de plus en plus importante exprimée par des valeurs de K croissantes.

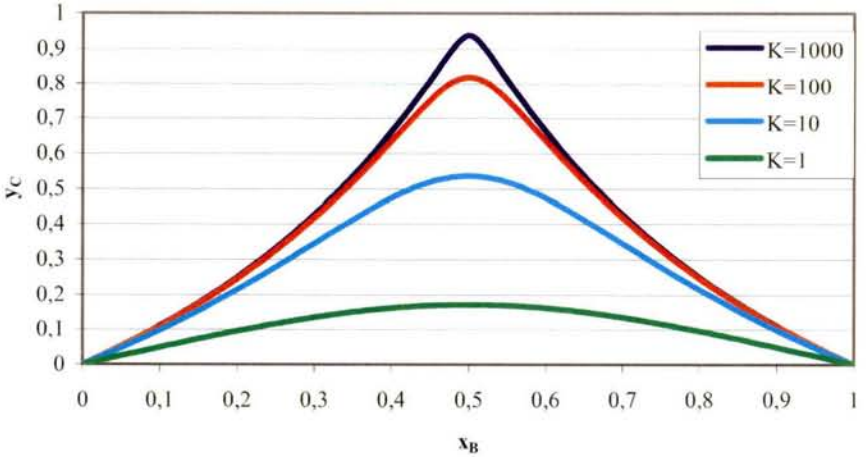


Figure III-8 : Variation de la fraction d'espèces complexes formées pour différentes valeurs de la constante d'équilibre K.

Dans le modèle des espèces associées, l'énergie de Gibbs de la phase liquide est exprimée comme la somme des contributions de référence, de formation, d'idéalité et d'excès :

$$G^{liq} = {}^{ref}G + {}^{form}G + {}^{id}G + {}^{ex}G \qquad (34)$$

- *Cas des liquides binaires*

Dans le cas de la solution $(A,B,C=A_iB_j)$, l'énergie de Gibbs par mole d'espèces formées est obtenue à partir des termes suivants :

$${}^{ref}G = \left\{ x_A \left[{}^0G_A^{liq} - H_A^{SER}(298{,}15) \right] + x_B \left[{}^0G_B^{Liq} - H_B^{SER}(298{,}15) \right] \right\} \left(y_A + (i+j) y_C + y_B\right) \qquad (35)$$

$${}^{form}G = y_C \; {}^0\Delta G^C \qquad (36)$$

$${}^{id}G = RT \sum_{i=A}^{C} y_i \ln y_i \qquad (37)$$

$${}^{ex}G = \sum_{i=A}^{C} \sum_{j>i} y_i y_j \sum_{\nu=0} {}^{\nu}L_{i,j} (y_i - y_j)^{\nu} \qquad (38)$$

où ${}^0\Delta G^C$ est l'enthalpie libre de formation du composé C (éq. *(30)*) en référence aux constituants purs liquides.

Notons que le terme d'excès est décrit par un modèle de Redlich-Kister-Muggianu où les ${}^{v}L_{i,j}$ décrivent les interactions entre deux espèces de la solution et sont données en fonction de la température par une relation du type de l'équation *(20)*.

- *Cas du liquide ternaire*

Dans le cas de cette étude du système (Pb,Ca,Sn), les liquides binaires (Pb,Ca) et (Ca,Sn) ont été décrits par le modèle d'association en considérant les associés binaires « Ca_2Pb » et « Ca_2Sn » respectivement. Aucune espèce associée de type ternaire n'ayant été considérée, le liquide ternaire sera décrit à partir des cinq espèces Pb, Sn, Ca, Ca_2Pb et Ca_2Sn.

Dans le cas d'une solution de type ($A,B,C=A_iB_j$, D, $E=B_kD_l$), les fractions molaires de chaque espèce sont déterminées à l'aide de l'équation *(30)* et des conditions suivantes :

$$y_A + y_B + y_C + y_D + y_E = 1 \qquad (39)$$

$$x_D\,(y_A + i\,y_C) = x_A\,(y_D + l\,y_E) \qquad (40)$$

$$x_A\,(y_B + j\,y_C + k\,y_E) = x_B\,(y_A + i\,y_C) \qquad (41)$$

$$\frac{\gamma_E y_E}{(\gamma_B y_B)^k (\gamma_D y_D)^l} = \exp\left(-\frac{{}^{0}\Delta G^E}{RT}\right) \qquad (42)$$

Les différentes composantes de l'énergie de Gibbs (éq. *(34)*) deviennent:

$${}^{ref}G = \left\{ x_A \left[{}^{0}G_A^{liq} - H_A^{SER}(298{,}15) \right] + x_B \left[{}^{0}G_B^{Liq} - H_B^{SER}(298{,}15) \right] + x_D \left[{}^{0}G_D^{Liq} - H_D^{SER}(298{,}15) \right] \right\}$$

$$(y_A + (i+j)y_C + y_B + (k+l)y_E + y_D) \qquad (43)$$

$${}^{form}G = y_C\ {}^{0}\Delta G^C + y_E\ {}^{0}\Delta G^E \qquad (44)$$

$${}^{id}G = RT \sum_{i=A}^{E} y_i \ln y_i \qquad (45)$$

$${}^{ex}G = \sum_{i=A}^{E} \sum_{j>i} y_i\, y_j \sum_{v=0} {}^{v}L_{i,j} (y_i - y_j)^v \qquad (46)$$

Parmi les 10 interactions binaires engendrées, le tableau III-1 dénombre celles qui ont été considérées lors de cette étude.

	Pb	Ca	Sn	Ca_2Pb	Ca_2Sn
Pb					
Ca					
Sn					
Ca_2Pb					
Ca_2Sn					

Tableau III-1 : Interactions binaires prises en compte dans la modélisation du liquide ternaire (cases barrées).

2.3. Les solutions ordonnées : modèle des sous-réseaux

2.3.1. Cas des composés binaires

Tous les composés intermétalliques binaires ont été considérés comme stoechiométriques avec la formulation A_pB_q. L'enthalpie libre molaire d'un composé de ce type a été décrite par :

$$G^{A_pB_q} = \frac{p}{p+q}\left[{}^0G_A^{SER} - H_A^{SER}(298{,}15)\right] + \frac{q}{p+q}\left[{}^0G_B^{SER} - H_B^{SER}(298{,}15)\right] + \Delta G^{A_pB_q} \qquad (47)$$

où $\Delta G^{A_pB_q}$ est l'enthalpie de formation du composé référencée aux constituants purs à l'état SER. Celle-ci est donnée en fonction de la température par une relation du type de l'équation *(20)*.

2.3.2. Cas des « line compounds » $CaPb_3$ et $CaSn_3$

Aucune phase ternaire n'a été mise en évidence dans le système (Pb,Ca,Sn). De plus, seules les phases intermétalliques $CaPb_3$ et $CaSn_3$ présentent une extension dans le ternaire. Afin d'en rendre compte, nous avons utilisé le modèle des sous-réseaux développé par Hillert et Steffanson[11] sur la base du modèle des solutions ioniques de Temkin[12] puis amélioré par Sundman et Ågren[13].

Pour ces deux composés, la teneur en calcium étant constante, la substitution entre le plomb et l'étain est obtenue à partir d'un modèle à deux sous-réseaux définis comme suit :

$$\phi = (Pb_{y_{Pb}} Sn_{y_{Sn}})_3 Ca \qquad (48)$$

où y_{Pb} et y_{Sn} représentent les fractions molaires du plomb et de l'étain sur le premier sous-réseau.

L'enthalpie libre molaire d'une telle phase étant décomposée comme à la relation *(16)*, les trois contributions s'écrivent :

$$^{ref}G^{\phi} = y_{Pb}\, G^{Pb_3Ca} + y_{Sn}\, G^{Sn_3Ca} \qquad (49)$$

$$^{id}G^{\phi} = 3\,R\,T\,(y_{Pb}\ln y_{Pb} + y_{Sn}\ln y_{Sn}) \qquad (50)$$

$$^{ex}G^{\phi} = y_{Pb}\, y_{Sn} \sum_{\nu=0} {}^{\nu}L^{\phi}_{Pb,Sn}\,(y_{Pb} - y_{Sn})^{\nu} \qquad (51)$$

où G^{Pb_3Ca} et G^{Sn_3Ca} sont les enthalpies libres de formation des composés Pb_3Ca et Sn_3Ca. Notons que ces deux grandeurs sont différentes suivant la phase ϕ considérée puisque, comme cette étude a contribué à le montrer, il n'existe pas de solution solide étendue entre les deux phases isotypes Pb_3Ca et Sn_3Ca.

3. Description des bordures binaires

La modélisation du système ternaire Pb-Ca-Sn nécessite préalablement celle des bordures binaires. Dans un premier temps, nous exposerons la très bonne description du binaire Pb-Sn établie par Ohtani[14] et qui a directement été intégrée à notre banque. Nous présenterons ensuite les modélisations réalisées au cours de ce travail pour les systèmes Ca-Pb et Ca-Sn.

3.1. Le système Pb-Sn

Les alliages PbSn, du fait de leur faible température de fusion, sont très utilisés comme matériaux de soudure. En effet, ce système (Figure III-9) présente un équilibre eutectique à 455,15 K (182°C) :

$$Liq \leftrightarrows \alpha Pb + \beta Sn \qquad (52)$$

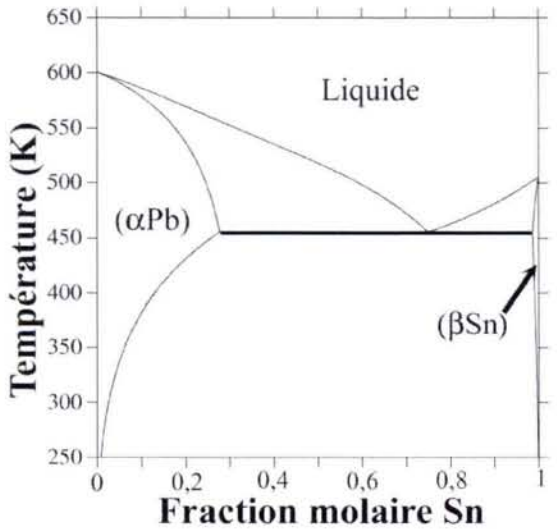


Figure III-9 : Diagramme de phases PbSn calculé d'après les paramètres obtenus par Ohtani[14].

Parmi les nombreuses études réalisées à ce sujet, on pourra citer à titre d'exemple les revues bibliographiques établies par Ngai[15], Karakaya[16], Fecht[17].

Sa modélisation thermodynamique a donné lieu, elle aussi, à de nombreux travaux. Pour notre étude, nous avons emprunté la description publiée par Ohtani[14] qui prend en compte un grand nombre de données expérimentales. La Figure III-9 présente le diagramme de phases Pb-Sn calculé à partir des données fournies par Ohtani. Les deux solutions solides terminales et la phase liquide ont été modélisées par un modèle de solution désordonnée (voir paragraphe 2.2 de ce chapitre). Les températures et les compositions des phases aux équilibres invariants sont répertoriées dans le Tableau III-2.

Réaction	***Compositions respectives des phases % atomique***			***Température (K)***	***Type de réaction***
Liq → (αPb)		0		600,1	Fusion
Liq → (αPb)+(βSn)	29,23	76,27	98,09	455,15	Eutectique
Liq → (βSn)		100		505,1	Fusion

Tableau III-2 : Caractéristiques des équilibres invariants du système PbSn modélisé d'après Ohtani[14].

3.2. Le système Ca-Pb

3.2.1. Revue bibliographique

3.2.1.1. Données diagrammatiques

Récemment, Itkin et Alcock[9] ont présenté une revue bibliographique assez exhaustive[7,8,18,19,20,21,22,23,24,25,26,27,28,29,30,31,32,33,34] sur ce système (Figure III-10).

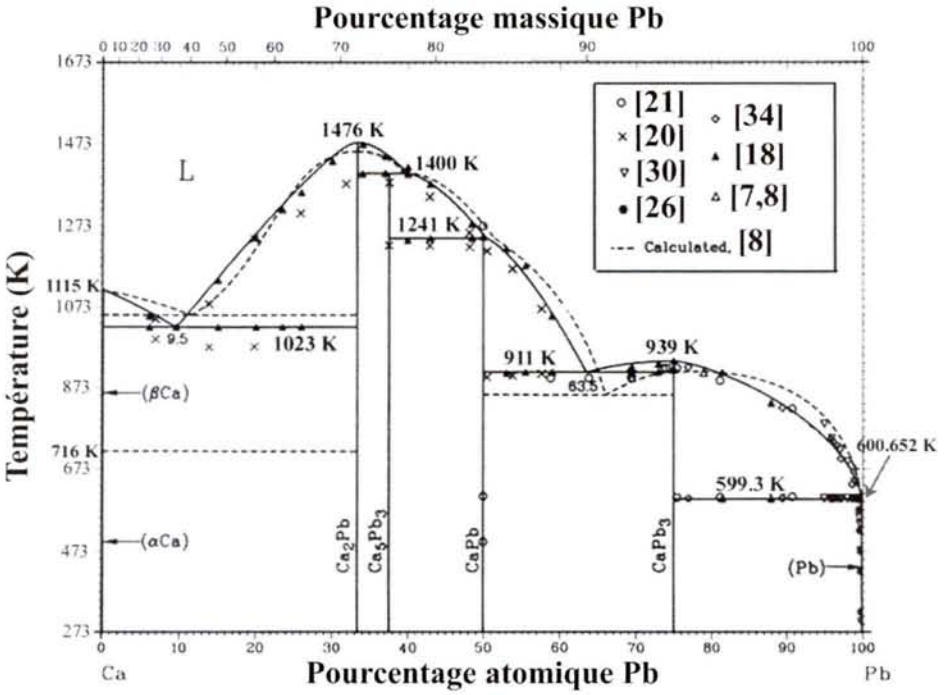


Figure III-10 : Diagramme de phases Ca-Pb publié par Itkin et Alcock[9] avec report des données de la littérature.

Le diagramme de phases correspondant est essentiellement basé sur les résultats d'analyses thermiques fournies par Bruzzonne et Merlo[18]. Ce système comporte :

- quatre composés intermétalliques (Tableau III-3) Ca_2Pb[18-20] et $CaPb_3$[18,21,22] présentant une fusion congruente , CaPb[18,19,22] et Ca_5Pb_3 [18,24] formés par une réaction péritectique ;
- les solutions solides primaires (αPb) et les deux variétés allotropiques du calcium (αCa) et (βCa) sont caractérisées par une très faible solubilité en plomb (Tableau III-3).

La solubilité du calcium dans la solution solide primaire de plomb n'est pas clairement définie. La nature de l'équilibre invariant entre le liquide, $CaPb_3$ et (αPb) (eutectique ou péritectique) a été discutée par plusieurs auteurs. Vigdorovitch et al.[26] suggèrent l'existence d'une réaction eutectique grâce à des mesures de dureté et des analyses thermiques. Le type de l'équilibre a été déterminé par ces auteurs à partir d'extrapolations de résultats obtenus aux températures inférieures à celle de l'invariant. Par ailleurs, Schumacher et al.[25], sur la base de mesures de résistivité avancent l'hypothèse d'un équilibre péritectique. Cette hypothèse a été confirmée récemment par Notin et al.[8] par comparaison des températures de fusion du plomb pur et du plomb faiblement allié au calcium déterminées par des études d'analyse thermique

différentielle. Il est ainsi apparu que la réaction invariante, caractérisée au chauffage, était supérieure d'un degré à la température de fusion du plomb pur. Ce résultat semble confirmer la présence d'un équilibre péritectique.

Par ailleurs, il faut noter que Bouirden et al.[7] ont réalisé des mesures d'enthalpie de mélange par calorimétrie de chute et ont ainsi déterminé des températures de liquidus pour des compositions proches de $CaPb_3$. Ces auteurs ont également réalisé une modélisation thermodynamique de ce système développant leur propre code de calcul (programme nommé « NANCYUN »[8]).

Phase	***Composition, at.%Pb***	***Notation de Pearson***	***Groupe d'espace***	***Désignation Strukturbericht***	***Prototype***	***Référence***
(βCa)	0	*cI2*	$Im\bar{3}m$	*A2*	W	35
(αCa)	0	*cF4*	$Fm\bar{3}m$	*A1*	Cu	36
Ca_2Pb	33,3	*oP*12	*Pnma*	*C*23	Co_2Si	20
Ca_5Pb_3	37,5	*hP*48	$P6_3mc$	....	Ca_5Pb_3	24
CaPb	50	*tP*4	*P4/mmm*	$L1_0$	AuCu	18
$CaPb_3$	75	*cP*4	$Pm\bar{3}m$	$L1_2$	$AuCu_3$	23
(αPb)	100	*cF4*	$Fm\bar{3}m$	*A1*	Cu	36

Tableau III-3 :Caractéristiques cristallographiques des phases solides présentes dans le système Ca-Pb.

3.2.1.2. Données thermodynamiques

De nombreuses informations sont disponibles dans la littérature concernant le système Ca-Pb[7,8,27,27,28,29,30,31,32,33]. Notin[8] et Bouirden[7] ont mesuré par calorimétrie de chute à 910 K et 1042 K l'enthalpie intégrale de mélange pour différentes teneurs en calcium ($0<x(Ca)<0,5$). Ces résultats, reportés sur la Figure III-5, suggèrent la présence d'une espèce associée dans le liquide. Ces mêmes auteurs ont déterminé l'enthalpie de formation des composés intermétalliques $CaPb_3$ et CaPb par calorimétrie de dissolution dans un bain de plomb liquide.

D'autres auteurs ont mesuré par potentiométrie l'activité du calcium pour différents domaines de composition dans le système Ca-Pb. Delcet et al.[30] ont réalisé ces mesures (electrolyte CaF_2) pour des alliages liquides à 1073K contenant plus de 60 at.% de plomb. Nouri et al.[32] ont mesuré l'activité du calcium en fonction de la température entre $703K<T<883$ K pour des alliages à l'état biphasé liquide-$CaPb_3$. Enfin, Fray et Kumar[31] ont

reporté les valeurs d'activité à 1173 K (électrolyte calcium magnétoplumbite) pour des teneurs en calcium variant entre 0 et 70 at.%.

3.2.2. Optimisation et discussion

La phase liquide a été optimisée en considérant le modèle des associés. Comme explicité plus haut, « Ca_2Pb » a été choisie comme espèce associée. Les composés intermétalliques ont été décrits comme stoechiométriques et les solutions solides terminales comme une solution désordonnée de substitution possédant une structure de type FCC pour (αPb) et (αCa) et de type BCC pour la solution (βCa).

Dans cette optimisation, les données thermodynamiques obtenues par Nouri[32] et Fray[31] n'ont pas été utilisées. En effet, elles se sont révélées incompatibles entre elles, mais également avec celles de Delcet[30], Notin[8] et Bouirden[7] qui, en revanche, présentent une bonne cohérence mutuelle. Les Figure III-11 et III-12 indiquent la bonne restitution par le calcul des valeurs expérimentales retenues pour les enthalpies de mélange et les activités du calcium.

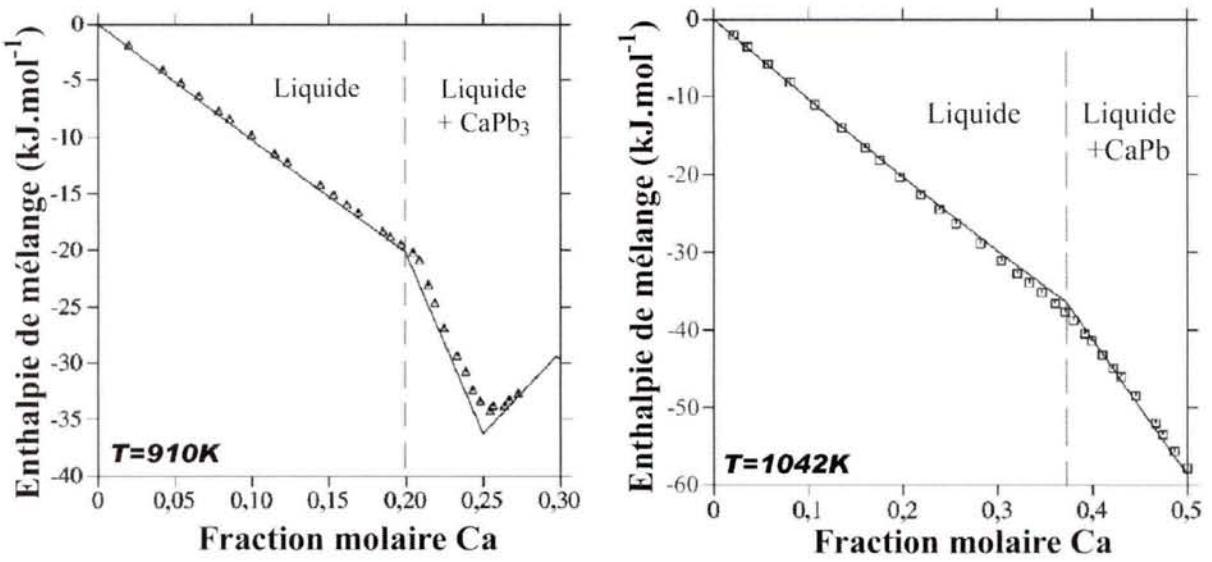


Figure III-11 : Enthalpies de mélange expérimentales[7] et calculées (traits pleins) en référence au calcium liquide et au plomb solide.

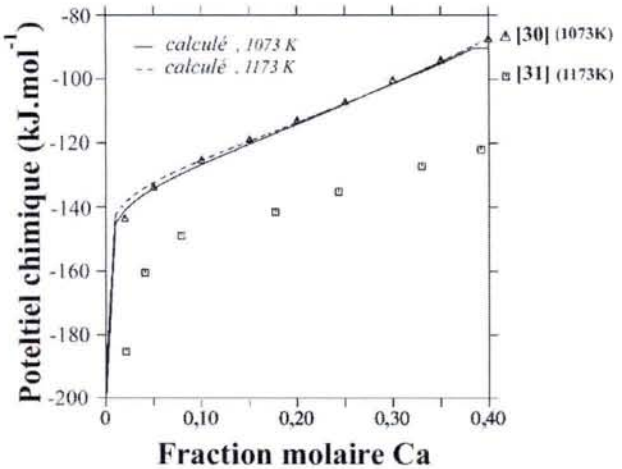


Figure III-12 : Activités du calcium expérimentales et calculées dans la phase liquide à la température de 1073 K, référencées au calcium liquide.

Dans le Tableau III-4, on peut observer que la présente modélisation rend bien compte des valeurs des enthalpies de formation des composés intermétalliques les plus riches en plomb ($CaPb_3$ et CaPb) mesurées par Bouirden[5]. Dans le cas de Ca_5Pb_3 et Ca_2Pb, on relève une différence significative entre les résultats du calcul et les données expérimentales (voir Tableau III-4). Cela est dû au faible poids attribué à ces informations expérimentales qui sont peu fiables en raison de la forte oxydabilité du calcium signalée par les auteurs eux-mêmes.

Composé intermétallique	***Etat de référence***	***Valeur expérimentale[7] (kJ.mol^{-1})***	***T/K***	***Valeur calculée (kJ.mol^{-1})***	***Ecart relatif (%)***
$CaPb_3$	Ca(β); Pb(l)	-35,0 ± 0,3	900	-36,251	3,6
CaPb	Ca(β); Pb(l)	-57 ± 2	1040	-58,664	2,9
Ca_5Pb_3	Ca(α); Pb(α)	-56 ± 1	300	-69,354	23,8
Ca_2Pb	Ca(α); Pb(α)	-59,0 ± 1,5	300	-69,577	17,9

Tableau III-4 : Comparaison entre les valeurs expérimentales[7] et calculées pour les enthalpies de formation des différents composés intermétalliques du système Ca-Pb.

La description de la ligne de solvus dans le domaine riche en plomb a été basée sur les données de Schumacher[25] et Vigdorovitch[26] . En ce qui concerne le type de l'équilibre invariant (eutectique ou péritectique) qui était sujet à discussion dans la littérature, nous avons décidé de retenir les données concordantes de Schumacher[25] et Notin[8] qui concluent à un

équilibre de nature péritectique. Par conséquent, la température de l'équilibre invariant considéré dans notre optimisation (T_{inv}= 601,9K) est supérieure de 1,7 K à celle de la fusion du plomb pur (T_{fus}=600,2 K). La Figure III-14 montre que cet équilibre péritectique est correctement restitué par notre calcul (Tableau III-5).

Le diagramme de phase calculé et les différentes données diagrammatiques sont comparés aux Figure III-13 à III-15, ainsi que dans le Tableau III-5 en ce qui concerne les différentes réactions invariantes. La bonne concordance que l'on peut y observer, caractéristique également de la bonne cohérence des données thermodynamiques (Figure III-11 et III-12), a été rendue possible par l'utilisation du modèle des solutions associées dans la description de la phase liquide.

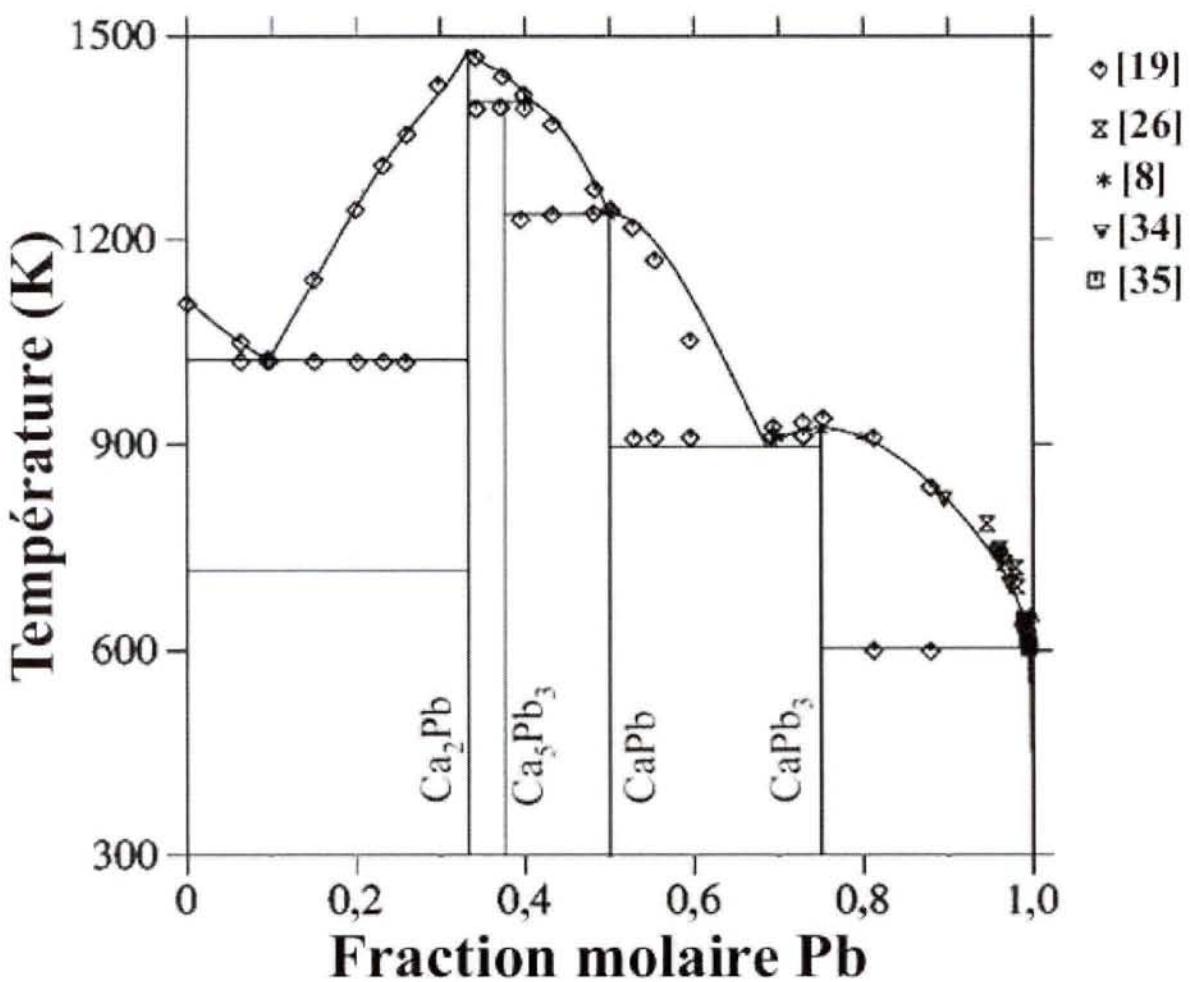


Figure III-13 : Diagramme de phases Ca-Pb calculé (traits pleins) et données expérimentales utilisées

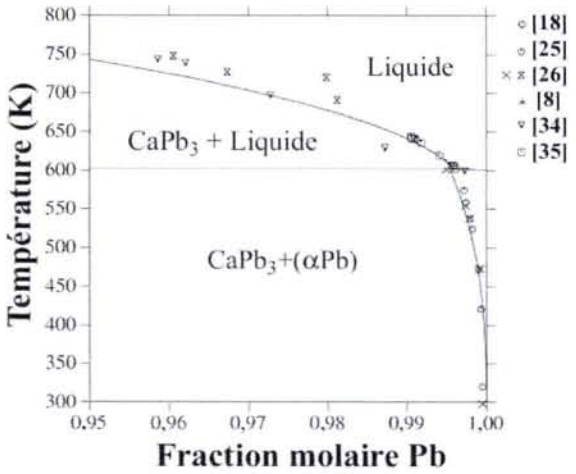


Figure III-14 : Diagramme de phase du côté riche en plomb.

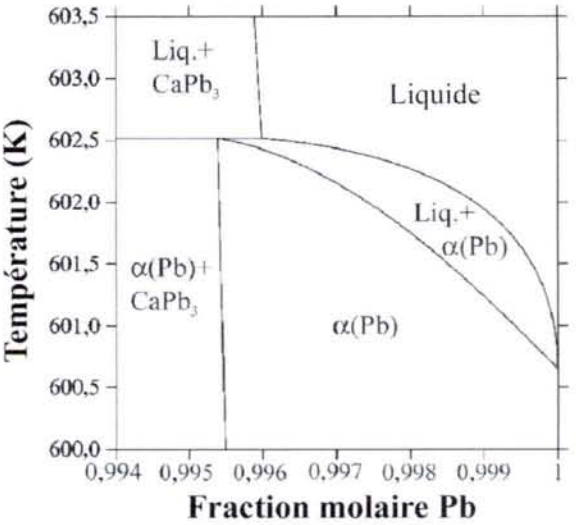


Figure III-15 : Détail de l'équilibre invariant péritectique dans le domaine riche en plomb.

Réaction	***Compositions respectives des phases %at.Pb (police régulière : cette étude, italique: littérature)***			***Température (K)***	***Type de réaction***	***Ref.***
L ↔ βCa		0		1115	Fusion	
βCa↔ αCa		0 *0*		716,03 *716,15*	Allotropique	37
L ↔ βCa +Ca_2Pb	9,736 *9,5*	0 *0*	33,3 *33,3*	1023,13 *1023,15*	Eutectique	18
L ↔ Ca_2Pb		33,3 *33,3*		1476,52 *1476,15*	Congruent	18
L + Ca_2Pb ↔ Ca_5Pb_3	40,7753 *~40*	33,3 *33,3*	37,5 *37,5*	1403,23 *1400,15*	Péritectique	18
L + Ca_5Pb_3 ↔ CaPb	50,0196 *~50,5*	37,5 *37,5*	50 *50*	1238,04 *1241,15*	Péritectique	18
L ↔ CaPb + $CaPb_3$	68,5227 *~63,5*	50 *50*	75 *75*	896,79 *911,15*	Eutectique	18
L ↔ $CaPb_3$		75 *75*		924,21 *939,15*	Fusion	18
L ↔ $CaPb_3$ + (Pb)	99,5985 *~99,64*	75 *75*	99,5385 *~99,49*	602,52 *601,90*	Péritectique *Péritectique*	25,26
L ↔ (Pb)		100		600,65	Fusion	

Tableau III-5 : Comparaison, pour les différentes réactions invariantes, de la température et des compositions de phases obtenues par notre modélisation et celles retenues de la littérature.

Les valeurs numériques des différents coefficients optimisés lors de cette étude sont reportés dans la banque figurant en annexe 3.

3.3. Le système Ca-Sn

3.3.1. Revue bibliographique

3.3.1.1. Données diagrammatiques

Récemment, Okamoto[38] a publié une version actualisée du diagramme de phases Ca-Sn qui prend en compte de nombreux travaux[39,40,41] (Figure III-16). Cette description s'appuie essentiellement sur les données obtenues par Palenzona[41] au moyen de mesures de diffraction des rayons X et d'analyses thermiques différentielles. Cet auteur a ainsi mis en évidence la présence de nouvelles phases intermétalliques: Ca_7Sn_6, $Ca_{31}Sn_{20}$, $Ca_{36}Sn_{23}$.

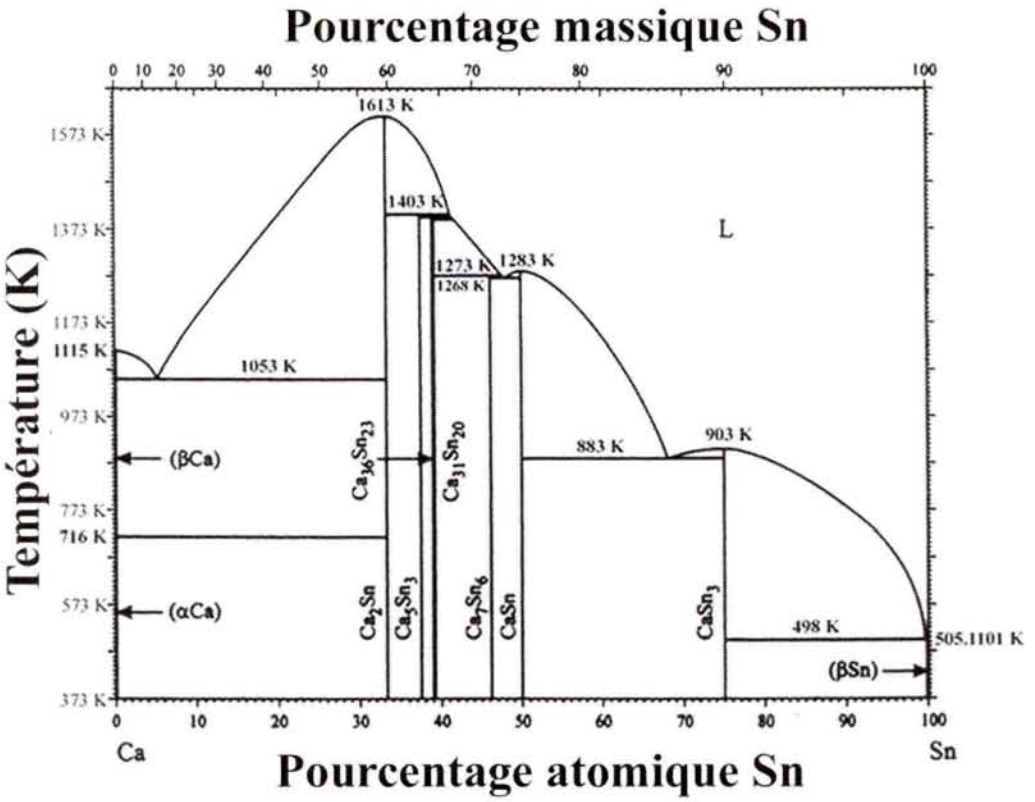


Figure III-16 : Diagramme Ca-Sn publié par Okamoto[38] et essentiellement basé sur les résultats expérimentaux de Palenzona[41].

Le système est décrit comme suit (Tableau III-6) :

- trois composés intermétalliques, Ca_2Sn[41,42,43,44], CaSn[8,38,39,40,41] et $CaSn_3$[38,39,40,42,45] qui fondent de manière congruente ;

- $Ca_{31}Sn_{20}$[39,41], $Ca_{36}Sn_{23}$, Ca_5Sn_3 et Ca_7Sn_6[41] qui génèrent des équilibres invariants de type péritectique ;
- il n'y a pas de solubilité mutuelle entre le calcium et l'étain [41,46,] .

Phase	***Composition, % at.Sn***	***Groupe d'espace***	***Prototype***
(αCa)	0	$Fm\bar{3}m$	Cu
(βCa)	0	$Im\bar{3}m$	W
Ca_2Sn	33,3	*Pnma*	Co_2Si
Ca_5Sn_3	37,5	*I4/mcm*	Cr_5B_3
$Ca_{36}Sn_{23}$	39,0	*P4/mbm*	$Yb_{36}Sn_{23}$
$Ca_{31}Sn_{20}$	39,2	*I4/mcm*	$Pu_{31}Rh_{20}$
Ca_7Sn_6	46,2	*Pnma*	Ca_7Sn_6
CaSn	50	*Cmcm*	CrB
$CaSn_3$	75	$Pm\bar{3}m$	$AuCu_3$
(βSn)	100	$I4_1/amd$	(βSn)

Tableau III-6 : Caractéristiques cristallographiques des phases solides présentes dans le système calcium-étain.

3.3.1.2. Données thermodynamiques

Bouirden et al.[7] ont mesuré des enthalpies de mélange intégrales par calorimétrie de chute à plusieurs températures (T=888 K, 917 K, 1021 K et 1204 K) et pour des teneurs en étain supérieures à 50 at.%. Par ailleurs, Delcet et al.[30] ont mesuré l'activité du calcium à 1073 K par la méthode des piles électrochimiques en utilisant CaF_2 comme électrolyte solide. Ces mesures ont été réalisées pour une teneur en étain supérieure à 60 at.%.

Les enthalpies de formation des composés intermétalliques $CaSn_3$ et CaSn ont été déterminées par Bouirden [7] par calorimétrie de dissolution dans un bain d'étain pur.

3.3.2. Optimisation et discussion

La variation linéaire de l'enthalpie de mélange avec la teneur en étain révélée par Bouirden et al.[7] suggère la présence d'une espèce associée dans la phase liquide. Par analogie au cas du système Ca-Pb, la composition « Ca_2Sn » a été attribuée à celle-ci.

Les valeurs expérimentales d'enthalpies de mélange et de potentiels chimiques sont correctement restituées par notre modélisation (Figure III-17 et III-18). Le Tableau III-7 nous permet de comparer les valeurs d'enthalpies de formation calculées et mesurées.

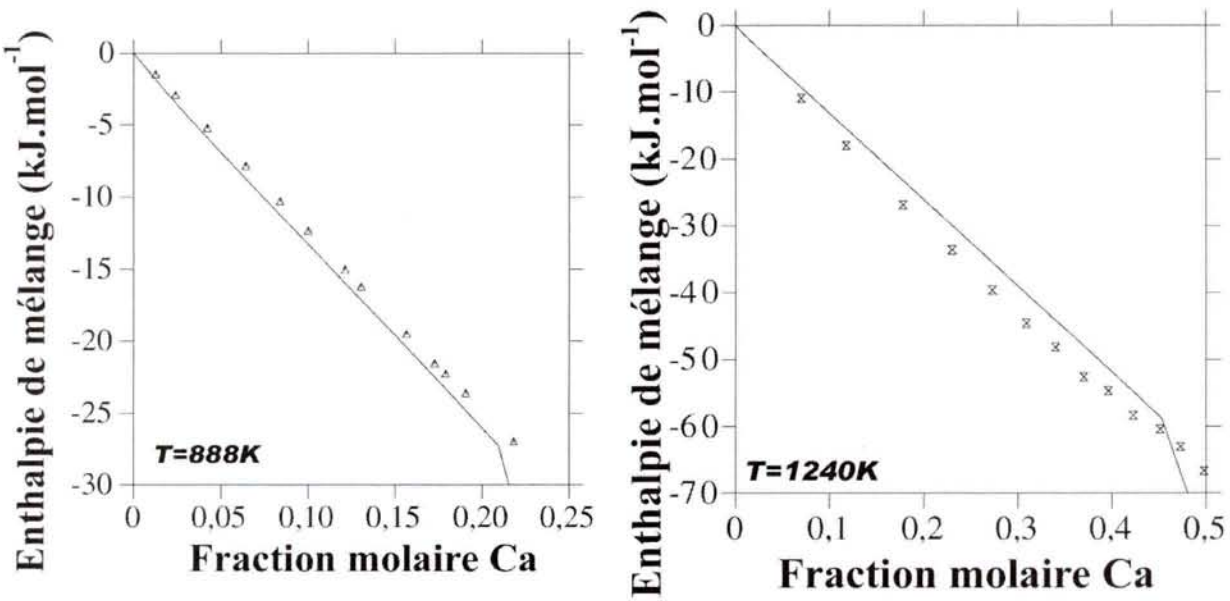


Figure III-17 : Enthalpie de mélange dans la phase liquide calculée (traits pleins) et comparée aux données expérimentales obtenues par Bouirden et al[7]. en référence au calcium liquide et à l'étain solide.

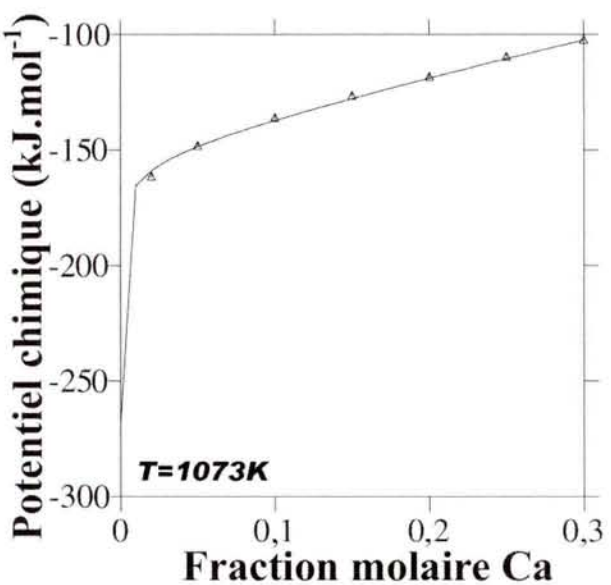


Figure III-18 : Potentiels chimiques du calcium expérimental[30] et calculé dans la phase liquide à la température de 1073 K en référence au calcium liquide.

Composé intermétallique	*Etat de référence*	*Valeur expérimentale [8] (kJ.mol^{-1})*	*T(K)*	*Valeur calculées (kJ.mol^{-1})*	*Ecart relatif (%)*
$CaSn_3$	Ca(β); Sn(l)	-38,6 ± 0,2	890	-35,1	9
CaSn	Ca(β); Sn(l)	-66 ± 1	1200	-76,6	15

Tableau III-7 : Comparaison entre les valeurs expérimentales et celles calculées pour les enthalpies de formation des composés $CaSn_3$ et CaSn.

Les Figure III- 19 et Figure III-20 ainsi que le Tableau III-8 permettent de constater le bon accord des données diagrammatiques issues du calcul ou de la littérature.

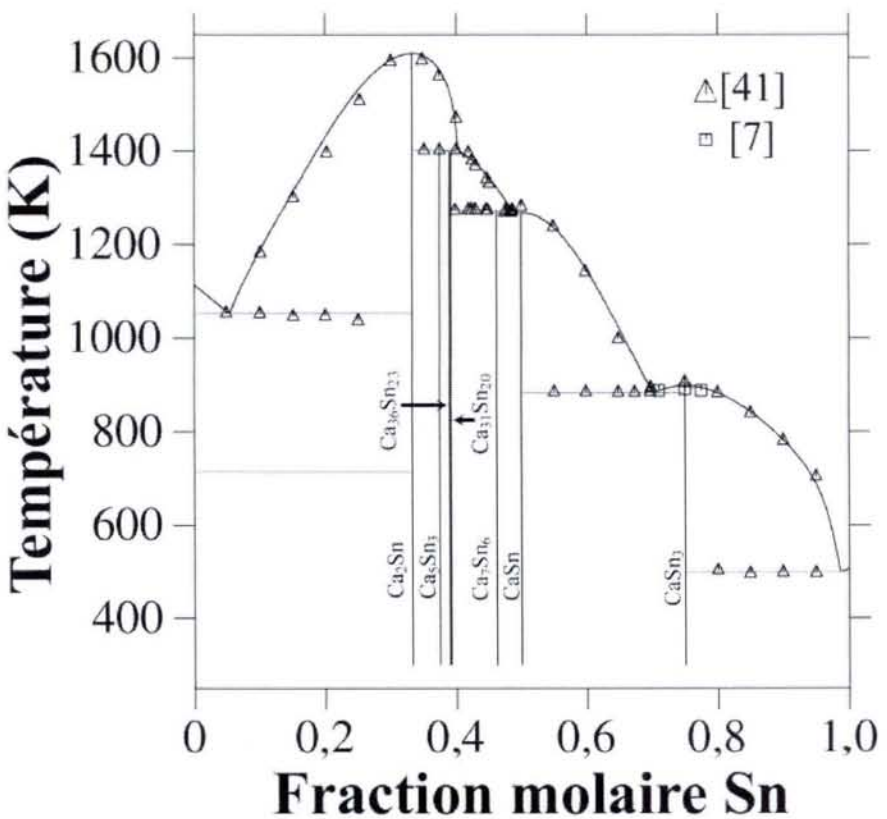


Figure III- 19 : Données expérimentales issues de la littérature et résultat de notre modélisation (trait plein) pour le diagramme Ca-Sn.

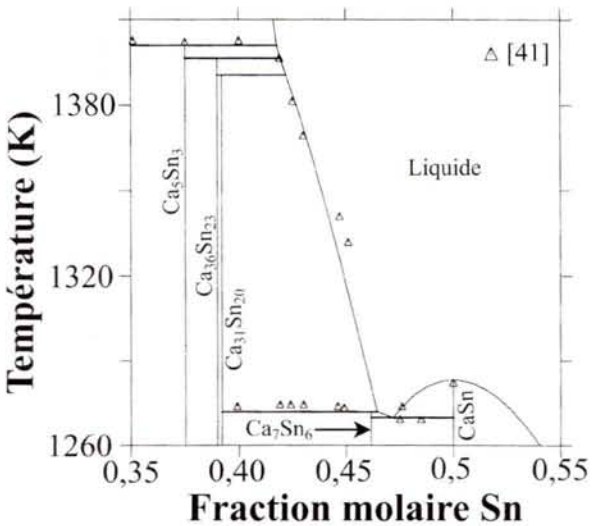


Figure III-20 : Détail du diagramme de phases Ca-Sn.

Réaction	***Compositions respectives des phases %at. Sn (police régulière : cette étude, italique: littérature)***			***Température (K)***	***Type de réaction***	***Réf.***
L ↔ βCa		0		1115	Fusion	
βCa↔ αCa		0 *0*		716,03	Allotropique	37
L ↔ βCa +Ca_2Sn	4,55527 *~5,2*	0	33,3	1057,48 *1053,15*	Eutectique	41
L ↔ Ca_2Sn		33,3 *33,3*		1611,91 *1613,15*	Fusion	41
L + Ca_2Sn ↔ Ca_5Sn_3	41,7819 *~41,1*	33,3 *33,3*	37,5 *37,5*	1400,98 *1403,15*	Peritectique	41
L + Ca_5Sn_3 ↔ $Ca_{36}Sn_{23}$	41,9306 *~41,3*	37,5 *37,5*	39 *39*	1396,52 -	Peritectique	41
L + $Ca_{36}Sn_{20}$ ↔ $Ca_{31}Sn_{20}$	42,2024 *~41,7*	39 *39*	39,2 *39,2*	1390,65 -	Peritectique	41
L + $Ca_{31}Sn_{20}$ ↔ Ca_7Sn_6	46,4441 *~47,7*	39,2 *39,2*	46,154 *46,154*	1271,82 *1273,15*	Peritectique	41
L ↔ Ca_7Sn_6 + CaSn	47,1966 *~48,1*	46,154 *46,154*	50 *50*	1269,88 1268,15	Eutectique	41
L ↔ CaSn		50 *50*		1283,22 *1283,15*	Fusion	41
L ↔ CaSn + $CaSn_3$	71,811 *~68,0*	50 *50*	75 *75*	882,55 *883,15*	Eutectique	41
Liq ↔ $CaSn_3$		75 *75*		890,63 *903,15*	Fusion	41
L ↔ (Sn) + $CaSn_3$	97,5071 *~99,4*	100 *100*	75 *75*	498,03 *498,15*	Eutectique	41
L ↔ (Sn)		100		505,06	Fusion	

Tableau III-8 : Caractéristiques des équilibres invariants calculées et issues de la littérature.

De la même manière que pour le système Ca-Pb, la prise en compte d'une association au sein du liquide s'est révélée nécessaire à une bonne modélisation de ce système. Tous les paramètres optimisés sont reportés dans la banque donnée en annexe 2.

4. Description du système ternaire Pb-Ca-Sn

4.1. Revue Bibliographique

Tant d'un point de vue de la modélisation que de celui de la détermination d'informations expérimentales, peu d'études ont été menées sur le système ternaire Pb-Ca-Sn. Cependant, deux auteurs ont fourni des résultats de référence.

D'une part, Adeva et al.[47] ont réalisé des études par diffraction de rayons X et par analyse thermique différentielle relatives à des alliages riches en plomb. Plus précisément, ils ont étudié l'évolution du paramètre de maille de la solution solide de plomb en fonction de la composition en étain pour des alliages ayant une teneur faible et constante en calcium. Les résultats obtenus démontrent l'existence de domaines triphasés pour ces compositions. Cependant, la nature des phases présentes n'a pas pu être clairement déterminée par ces auteurs. Ces résultats sont cohérents avec ceux de Prengaman[48] et Tsubakino[49] qui concluent à la présence de plusieurs compositions de phases durcissantes (de structure $L1_2$ et de compositions mixtes entre $CaPb_3$ et $CaSn_3$) dans les alliages constitutifs des électrodes de batteries acides lorsque leur composition en étain augmente.

D'autre part, Hertz et al.[50] ont contredit les travaux d'Adeva[47] en concluant à l'absence des équilibres précédents. En effet, ces auteurs ont montré la présence d'une solution solide continue entre les phases $CaPb_3$ et $CaSn_3$ (de structure isotype $L1_2$) (voir Figure III-21 et Tableau III-9) en étudiant également par diffraction des rayons X l'évolution du paramètre de maille en fonction de la composition en étain des composés (Figure III-24).

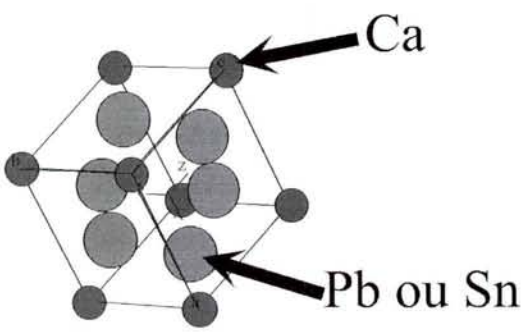


Figure III-21 : Représentation de la maille élémentaire des composés $CaPb_3$ et $CaSn_3$.

	$CaPb_3$	$CaSn_3$
Groupe d'espace	$Pm\ \bar{3}m$	
Désignation Strukturbericht	$L1_2$	
Isotype	$AuCu_3$	
Paramètre de maille a(nm)	0,49009	0,47421

Tableau III-9 : Caractéristiques cristallographiques des composés définis $CaPb_3$ et $CaSn_3$.

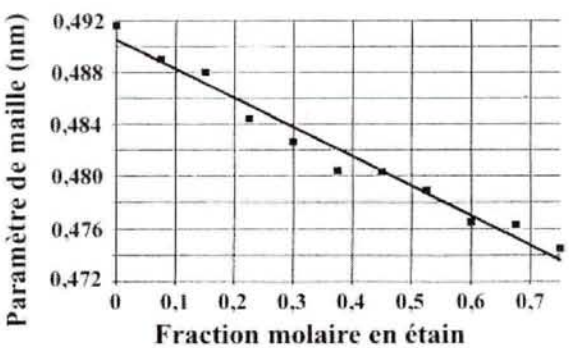


Figure III-22 : Evolution du paramètre de maille des composés $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ en fonction de la teneur en étain déterminée par Hertz et al[50].

Les résultats cristallographiques couplés à ceux des analyses thermiques lui ont permis de mettre en évidence la présence d'un équilibre eutectique entre quatre phases à une température de 455 K selon la réaction :

$$(\alpha Pb) + (\beta Sn) + Ca(Pb_{1-Z}Sn_Z)_3 \leftrightarrows liquide \qquad (53)$$

où (αPb) est la solution solide de plomb, (βSn) la solution solide d'étain et $Ca(Pb_{1-Z}Sn_Z)_3$ est une composition particulière de la ligne de la solution solide $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$. Ainsi, cet équilibre indique la présence d'un unique domaine triphasé entre la solution solide de plomb, la solution solide d'étain et une composition particulière de la phase intermétallique pour des températures inférieures à celle de l'invariant.

A partir de ces données expérimentales, les mêmes auteurs ont réalisé une première modélisation thermodynamique partielle du système ternaire Pb-Ca-Sn pour le domaine riche en plomb par le logiciel Thermocalc™. Cependant, cette description s'appuie sur des bordures binaires Ca-Pb et Ca-Sn décrites de façon purement qualitative. De plus, ces auteurs

ne prennent pas en compte la présence d'espèces associées qui, comme nous l'avons vu, ont une grande influence dans la description de ces bordures binaires.

Devant l'incohérence des différentes informations issues de la littérature, des analyses complémentaires sont apparues nécessaires à une description plus précise de ce système.

4.2. Données expérimentales obtenues dans le système Pb-Ca-Sn

4.2.1. Analyses par diffraction des rayons X

4.2.1.1. Etendue de la solution solide $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$

Les échantillons synthétisés (Tableau III-2 et Figure III-23) au four à induction haute fréquence ont été recuits 5 jours à 300°C puis trempés à l'air. Les paramètres de maille des phases de structure $L1_2$ ont été déterminés à partir de clichés réalisés sur poudre en présence d'étalon interne (silicium). Une analyse chimique des composés a permis de connaître précisément la composition des phases intermétalliques ainsi que le ratio Sn/Ca.

Composition nominale	***Composition réelle (% atomique)***			***Valeur de x (ratio Sn/Ca)***
	Ca	***Sn***	***Pb***	
$CaPb_3$	24,41	0	75,61	0
$Ca(Pb_{11/12}Sn_{1/12})_3$	24,87	6,43	68,70	0,065
$Ca(Pb_{0,8}Sn_{0,2})_3$	24,84	6,76	68,40	0,068
$Ca(Pb_{5/6}Sn_{1/6})_3$	25,18	11,40	63,41	0,113
$Ca(Pb_{3/4}Sn_{1/4})_3$	25,06	16,79	58,14	0,167
$Ca(Pb_{2/3}Sn_{1/3})_3$	24,88	23,90	51,21	0,240
$Ca(Pb_{7/12}Sn_{5/12})_3$	25,17	26,71	48,12	0,265
$Ca(Pb_{2/3}Sn_{1/3})_3$ (n°2)	24,44	26,58	48,98	0,272
$Ca(Pb_{0,7}Sn_{0,3})_3$	24,74	27,52	47,74	0,278
$Ca(Pb_{1/3}Sn_{2/3})_3$	25,08	48,01	26,91	0,478
$Ca(Pb_{1/4}Sn_{3/4})_3$	25,23	55,29	19,49	0,548
$Ca(Pb_{1/3}Sn_{2/3})_3$ (n°2)	23,95	57,51	18,53	0,600
$Ca(Pb_{1/6}Sn_{5/6})_3$	Analyses chimiques impossibles pour des raisons d'oxydation rapide des échantillons			*0,625*
$Ca(Pb_{1/12}Sn_{11/12})_3$				*0,6875*
$CaSn_3$				*0,75*

Tableau III-10 : Compositions chimiques des échantillons issus de la coupe isoplèthe $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$.

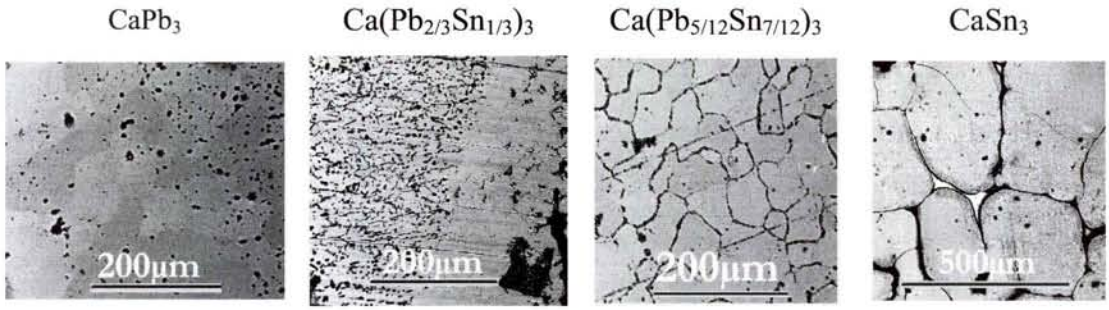


Figure III-23 : Micrographies (MEB) de différents alliages pris sur la coupe isoplèthe $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$.

Les mesures des paramètres de maille se sont révélées reproductibles et les valeurs sont reportées sur la Figure III-24. Les valeurs de paramètre de maille de la phase intermétallique ainsi obtenues en fonction de la teneur en étain font apparaître distinctement trois domaines :

- deux domaines différents où le paramètre varie linéairement avec la composition :
  - ➢ d'une part, entre x(Sn)=0 et x(Sn)=0,24 (zone 1) où les phases présentes sont *(αPb)* et $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ (Figure III-24a) ;
  - ➢ d'autre part, entre x(Sn)=0,35 et x(Sn)=0,75 (zone 3) où les phases présentes sont soit *(βSn)* associée à $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$, soit *(αPb)* associée à $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ (Figure III-24b).
- un troisième domaine, intermédiaire (zone 2), nettement moins bien défini (Figure III-24c).

Les résultats de l'étude par diffraction des rayons X dans cette dernière zone semblent indiquer la coexistence de deux phases $L1_2$ dans un même échantillon, caractérisées par des paramètres très proches. Ainsi, les valeurs de paramètres de maille correspondantes et reportées pour ce domaine de composition (zone 2 de la Figure III-24) doivent être considérées comme une moyenne de deux paramètres pondérée par les proportions respectives de ces deux phases $L1_2$. Même si les limites proposées des différents domaines sont très imprécises, les résultats de cette étude indiquent sans ambiguïté qu'à 300°C, il n'existe pas de solution solide étendue entre $CaPb_3$ et $CaSn_3$. De plus , la solution solide de structure $L1_2$ issue de $CaSn_3$ semble plus étendue à 300°C que celle issue de $CaPb_3$.

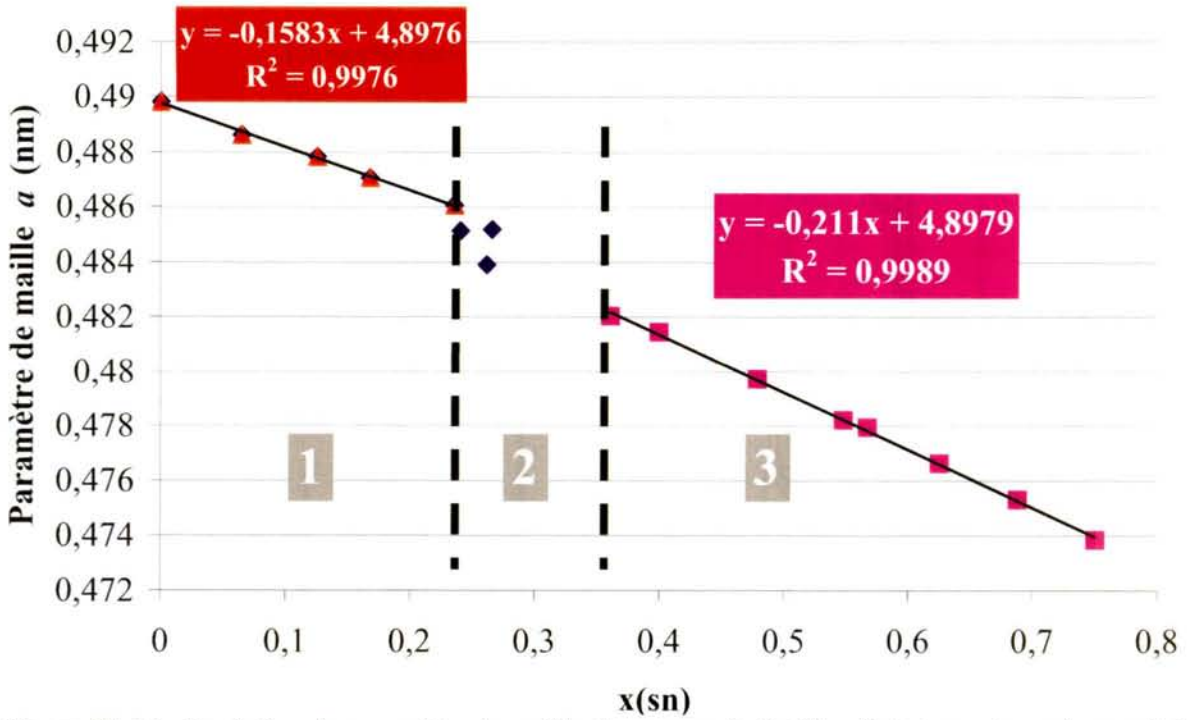
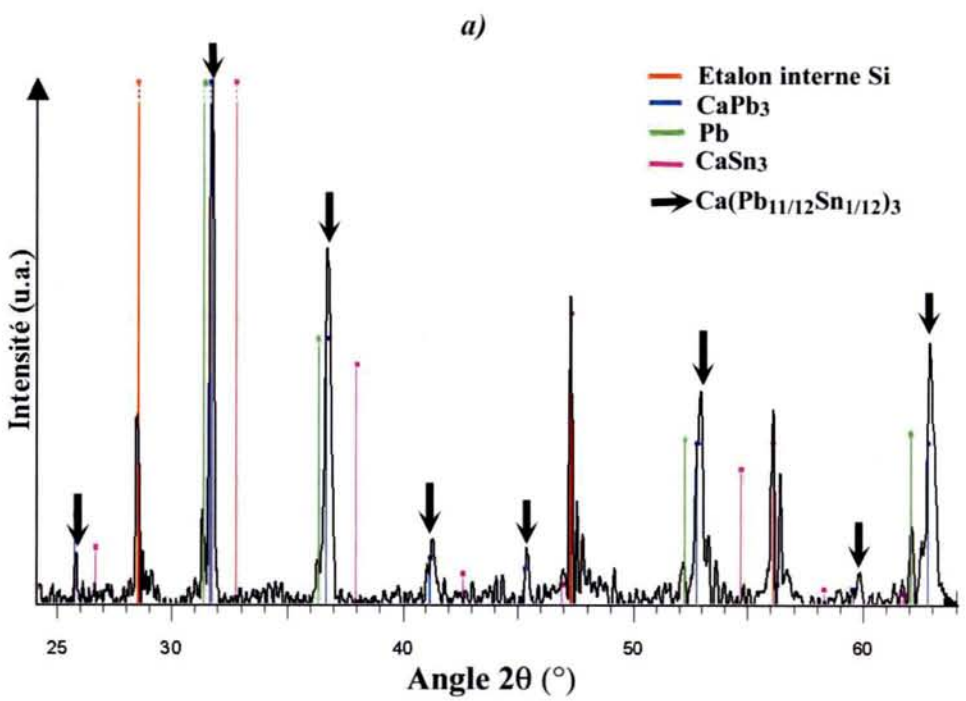


Figure III-24 : Evolution du paramètre de maille des composés $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ trempés après recuit à 300°C en fonction de la teneur atomique en étain.



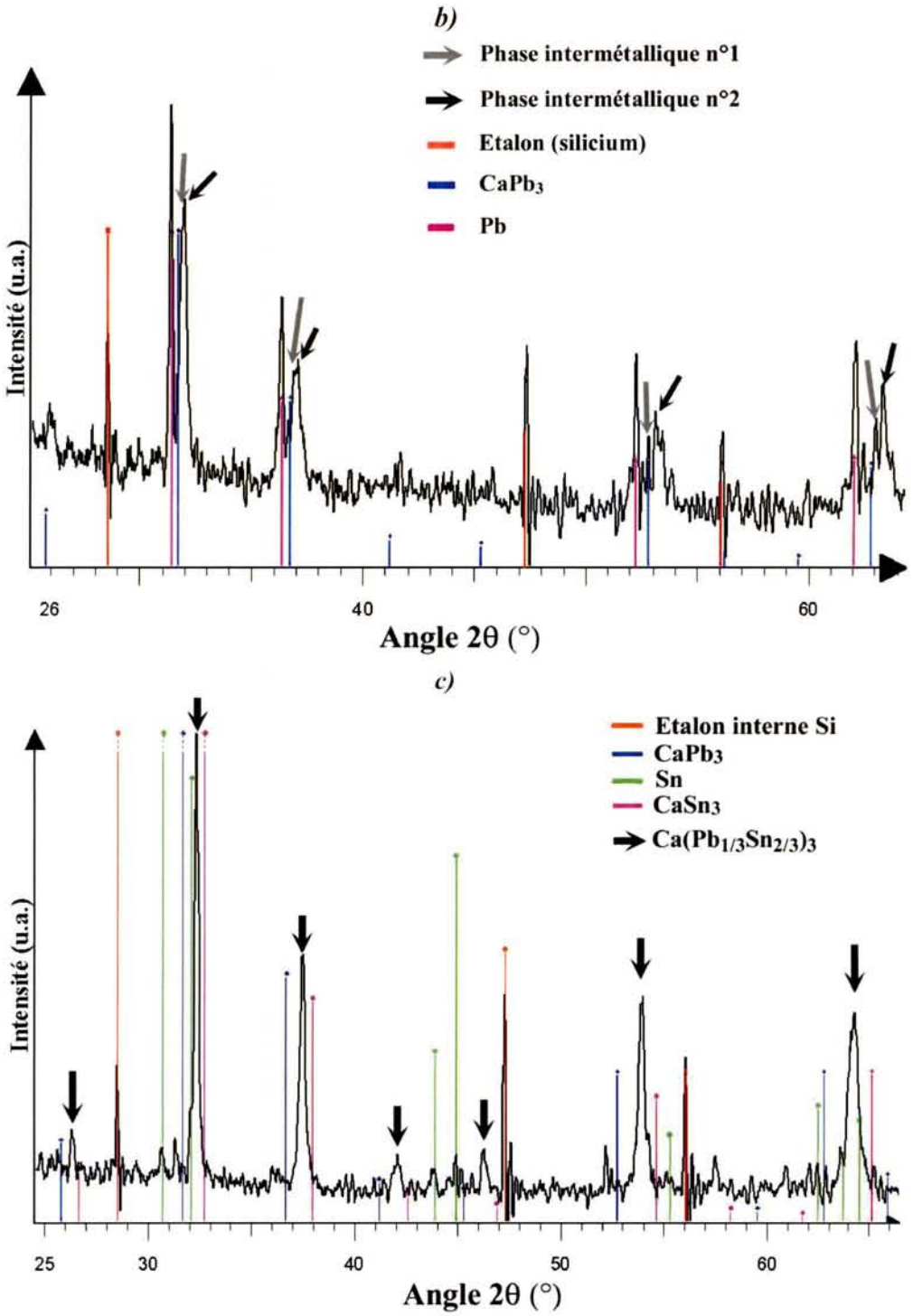


Figure III-25 : Diffractogrammes de trois échantillons de la solution solide $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ trempés depuis 300°C et caractéristiques des trois zones décelées sur la Figure III-24: a) x=1/12 (zone1) , b) x=0,3(zone 2), c) x=2/3 (zone3).

4.2.1.2. Coupe isoplèthe pour w(Ca)=0,112%

Les contradictions entre les travaux de Hertz[50] et Adeva[47] à propos de la présence de domaines triphasés dans la zone riche en plomb sont à l'origine de l'étude suivante : élaboration d'échantillons PbCaSn à teneur massique en calcium constante (w(Ca)=0,112 +/-

0,02%) et à teneur en étain variable (de 0,194 à 3,40% +/- 0,01%) et mesure radiocristallographique à différentes températures (25°C<T<300°C). Cette étude vise à confirmer ou à infirmer les résultats de Adeva[47] obtenus suivant le même protocole expérimental.

Les compositions des alliages synthétisés ont été analysées chimiquement par microsonde électronique afin d'apprécier l'évolution du paramètre de maille de la solution solide de plomb en fonction de l'insertion de l'étain dans celle-ci (composition en calcium constant). La Figure III-26 montre un exemple de diffractogramme obtenu pour une composition en étain de 3,40% en fonction de la température de travail.

On relève sur ce diffractogramme les seules réflexions caractéristiques de la solution solide (αPb), de structure cubique faces centrées, et de l'étalon interne (silicium). Il convient de noter que les raies caractéristiques de la phase $L1_2$ ($Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$) ne sont pas présentes contrairement à ce que laissaient présager les résultats précédents de Hertz et al. [50]. En effet, ces auteurs indiquent l'existence d'un domaine biphasé (αPb)+$L1_2$ pour le domaine de composition testé. Toutefois, cette seconde phase intermétallique n'est probablement pas détectée par diffraction des rayons X puisqu'elle se présente généralement sous la forme de fins précipités ($\varnothing_{moy}$< 0,1µm).

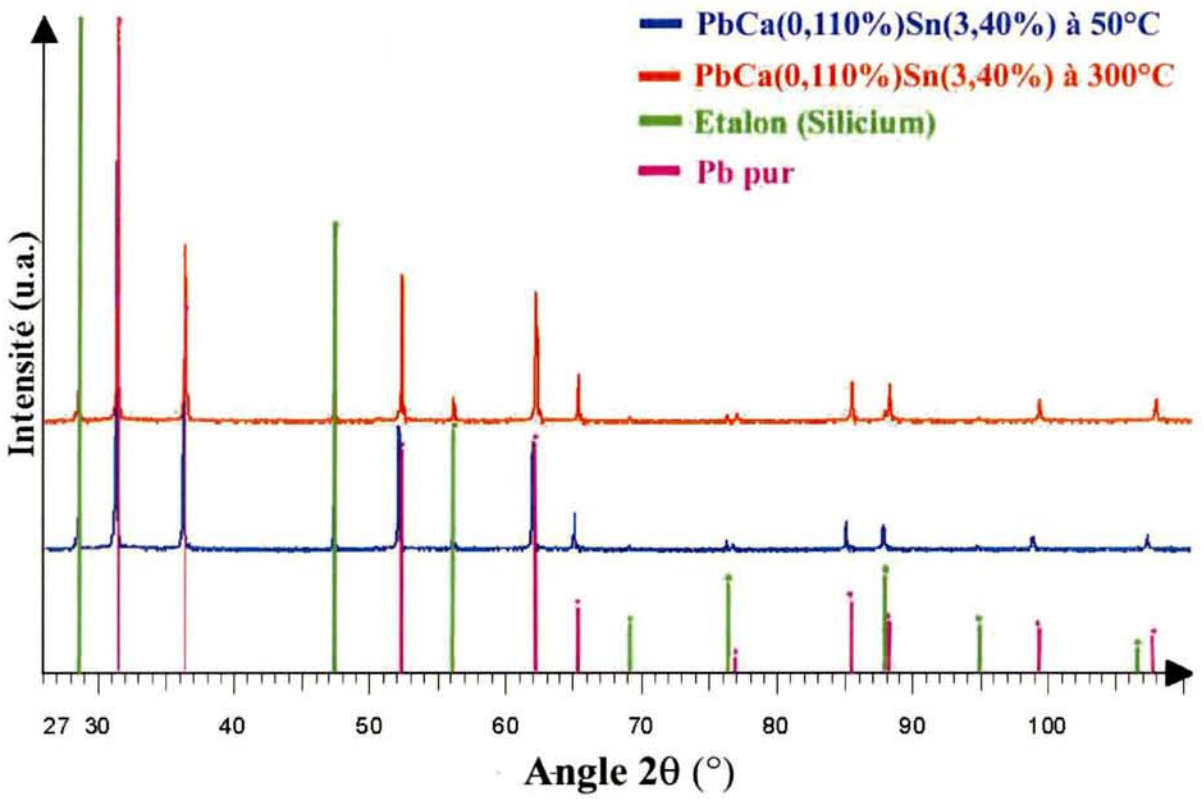


Figure III-26 : Diffractogrammes obtenus pour un échantillon de composition PbCa(0,112%)Sn(3,40%) pour des températures de 300°C et 50°C en présence d'étalon (silicium).

L'analyse de ces résultats repose sur les hypothèses suivantes :

- la solution solide de plomb est de structure cubique faces centrées et aléatoirement désordonnée. Son paramètre de maille peut s'exprimer à partir de la relation :

$$a = 4 * (X_{Ca} R_{Ca} + X_{Sn} R_{Sn} + X_{Pb} R_{Pb}) / \sqrt{2} \qquad (54)$$

où a est le paramètre de maille de la solution solide de plomb, X_{Ca}, X_{Sn}, X_{Pb} sont les fractions atomiques de chacun des éléments, et R_i les rayons atomiques ($R_{Ca} = 0,197nm$, $R_{Sn} = 0,162nm$ et $R_{Pb} = 0,175nm$) ;

- la teneur en calcium de la solution solide de plomb étant, selon Hertz [50], de l'ordre de 10000 fois plus faible que la teneur en étain, l'évolution du paramètre de maille de la solution solide ne peut être attribuée qu'à une variation de la composition en étain.

La Figure III-27 présente l'évolution du paramètre de maille en fonction de la teneur en étain et de la température pour une composition en calcium w(Ca)=0,112% (+/- 0,02%).

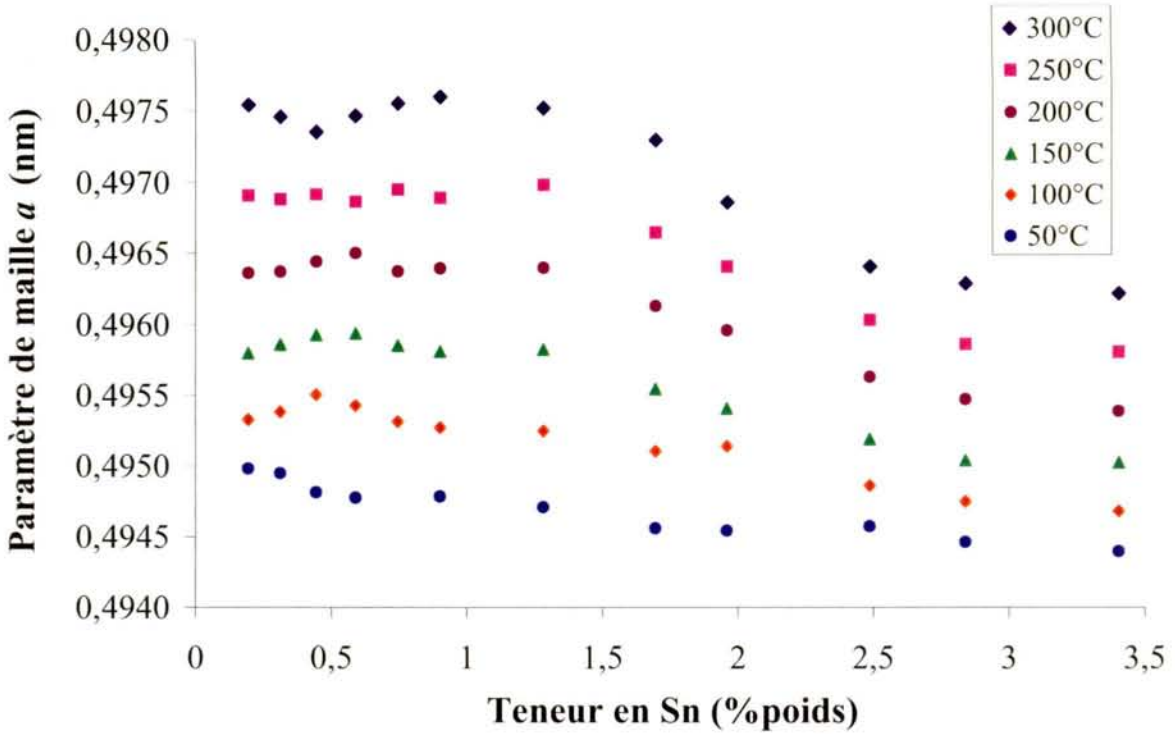


Figure III-27 : Evolution du paramètre de maille de la solution solide de plomb en fonction de la teneur initiale de l'alliage en étain à différentes températures.

Selon les résultats obtenus, nous pouvons observer que quelle que soit la température d'étude, l'évolution du paramètre de maille n'est pas monotone. La succession de ruptures de pente et de « plateaux » sont certes caractéristiques de points singuliers des limites de phases, ligne de solvus et de domaines triphasés, mais il n'est pas pour autant possible de les définir précisément à partir des résultats obtenus. Cet exercice est d'autant plus difficile qu'à haute température, (T > 150°C), l'effet de l'agitation thermique sur la valeur du paramètre devient important et tend à masquer le seul effet étudié de la teneur en étain. Toutefois, en ne considérant que les mesures réalisées à basse température, comme par exemple à 50°C, on peut délimiter qualitativement cinq domaines (Figure III-28). Ainsi, les domaines 1, 3 et 5 sont caractérisés par une décroissance monotone du paramètre, relative à une augmentation de la quantité d'étain en solution solide de plomb. Cette dernière est alors en équilibre avec un composé de structure $L1_2$. Les domaines 2 et 4 sont quant à eux caractérisés par une valeur constante du paramètre de la solution solide de plomb qui indique l'existence d'équilibres triphasés entre la solution solide de plomb et deux composés intermétalliques distincts de structure $L1_2$. Les tendances dégagées permettent de proposer un tracé qualitatif du diagramme de phases à 50°C tel que celui schématisé à la Figure III-29.

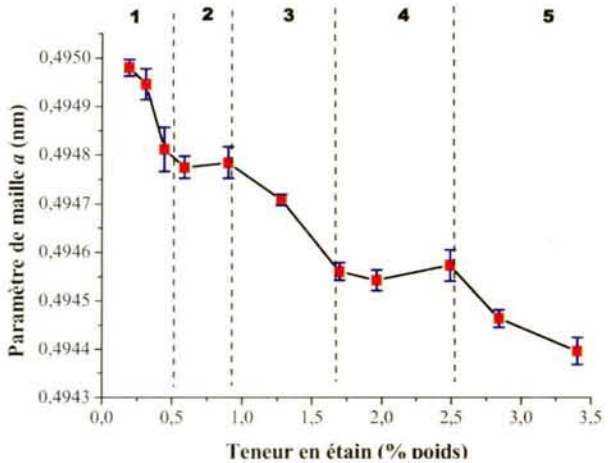


Figure III-28 : Variation expérimentale du paramètre de maille de la solution solide de plomb en fonction de la teneur initiale en étain à la température de 50°C.

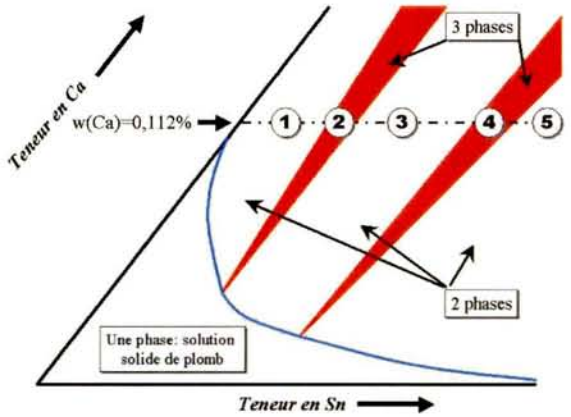


Figure III-29 : Allure du diagramme de phases Pb-Ca-Sn (du côté riche en plomb) à 50°C issue des données radiocristallographiques de la figure ci-contre.

Ces informations qualitatives confortent les conclusions apportées par Adeva[47] et tendent à infirmer celles de Hertz[50] concernant les domaines d'équilibre pour des compositions d'alliages riches en plomb : plusieurs équilibres triphasés existent, mais leur nature ne peut être déterminée exactement par ce type d'analyse.

4.2.2. Analyses métallographiques

4.2.2.1. Alliages $Pb_xSn_yCa_z$ pour x(Ca)<25 at.%

Une série d'alliages synthétisés par fusion inductive pour des compositions en calcium inférieures à 25% atomique en calcium a été étudiée par analyses métallographiques et chimiques (Figure III-30).

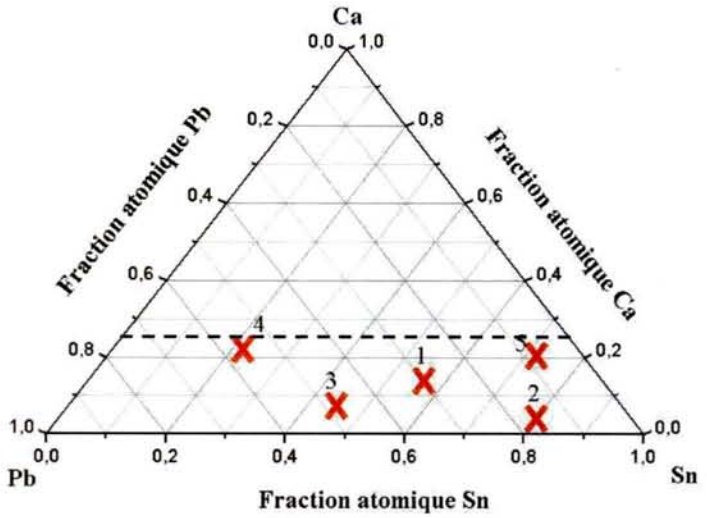


Figure III-30 : Descriptif des échantillons synthétisés par fusion inductive puis recuits 19 jours à 165°C pour analyses métallographiques.

Ces alliages ont tous été recuits pour atteindre leur état d'équilibre thermodynamique à une température de 165°C, choisie afin d'éviter le passage par la phase liquide (présence d'un eutectique ternaire à 182°C dans ce domaine de composition). Les différentes analyses chimiques réalisées sur ces alliages nous renseignent sur la composition et la nature des équilibres entre phases (Tableau III-11).

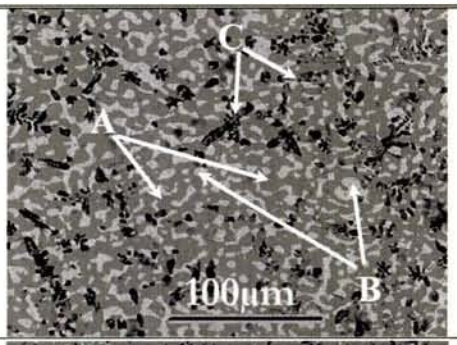
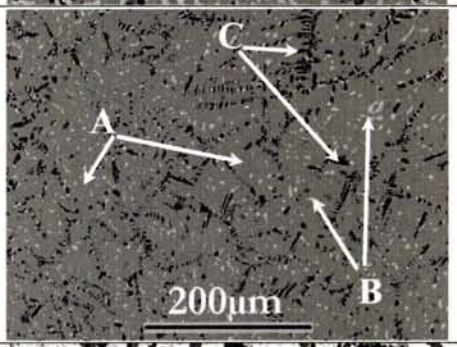
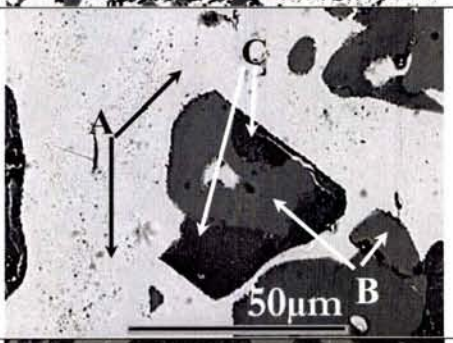
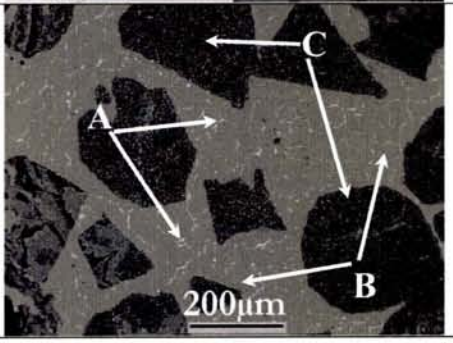
Numéro de l'alliage	Micrographies	Composition chimique (at.%)			
		Phases	Pb	Ca	Sn
1		A	92,4	0,076	7,57
		B	0,65	0,609	98,7
		C	6,77	24,9	68,3
2		A	0,77	0,6	98,6
		B	80,9	0,14	19
		C	Phases trop petites pour l'analyse		
3		Phases trop petites pour l'analyse : composition moyenne (analyse en mode défocalisé)			
			41,56	3,36	55,07
4		A	90,775	0,272	8,953
		B	33,75	25,164	40.575
		C	26,494	24,834	48,673
5		A	85,9	0,17	14
		B	0,61	0,63	98,8
		C	Impossible à doser car phase oxydée		

Tableau III-11 : Compositions chimiques des phases observées lors des analyses métallographiques pour les alliages PbCaSn avec X(Ca)<25%at..

Ces analyses nous permettent d'apporter des précisions sur la description du système ternaire. Tout d'abord, la présence d'un équilibre triphasé, préalablement déterminé par Hertz[50] entre une phase intermétallique de stœchiométrie proche de $CaSn_3$, la solution solide de plomb et la solution solide d'étain est confirmée (cas des alliages 1, 2, 3 et 5). Enfin, l'alliage 4, indique la présence d'un nouveau domaine triphasé entre deux composés intermétalliques, de composition intermédiaire entre $CaPb_3$ et $CaSn_3$ clairement définie, et une composition particulière de la solution solide de plomb.

4.2.2.2. Couples de diffusion

Deux couples de diffusion entre $CaPb_3$ et Sn et entre $CaSn_3$ et Pb, respectivement, ont été synthétisés puis recuits pendant 5 et 19 jours à 165°C ($T_{invariant}$=182°C). Une vue globale des zones de diffusion est présentée à la Figure III-31.

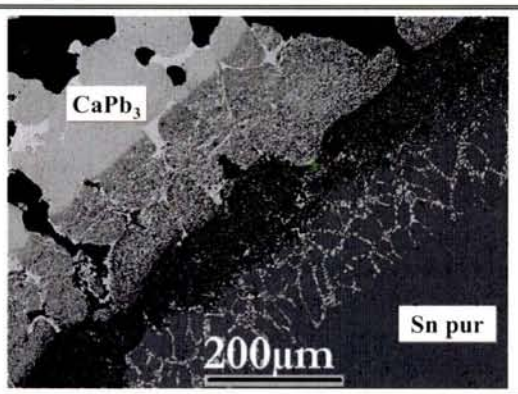
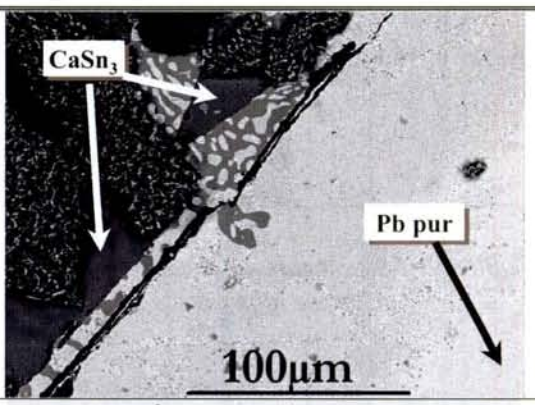
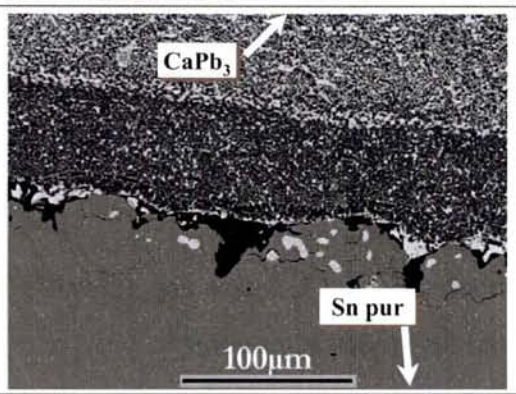
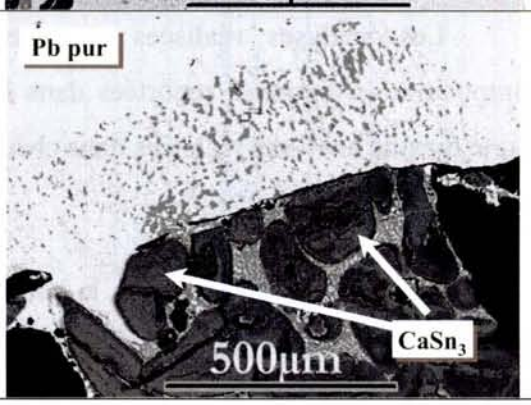
Temps de recuit (165°C)	***Nature des couples***	
	$CaPb_3$/Sn	***$CaSn_3$/Pb***
5 jours		
19 jours		

Figure III-31 : Vue de l'interface des couples de diffusion $CaPb_3$-Sn et $CaSn_3$-Pb après recuits de 5 ou 19 jours à 165°C.

L'analyse chimique à la microsonde de Castaing des différentes phases après recuit révèle la présence d'équilibres mono, bi ou triphasés. Le Tableau III-2 fait le bilan des analyses métallographiques et chimiques des domaines triphasés les plus fréquemment rencontrés ainsi que des domaines de phases non révélés à ce jour.

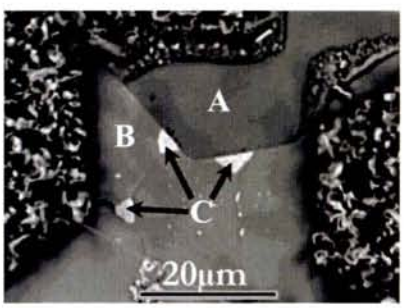
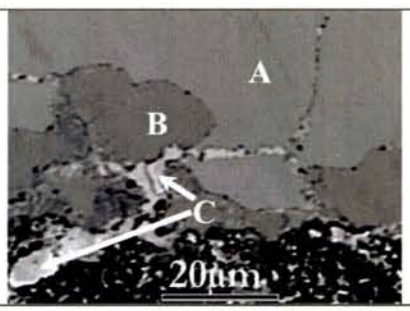
Nature du couple de diffusion	*Temps de recuit (165°C)*	*Micrographies*	*Composition des phases (% atomique)*				*Nature des phases*
			phase	*Pb*	*Ca*	*Sn*	
$CaSn_3$/Pb	5 jours		A	0,109	24,425	75,466	$Ca(Pb_{0,004}Sn_{0,996})_3$
			B	0,619	0,689	98,692	(βSn)
			C	75,425	0,633	23,942	(αPb)
$CaPb_3$/Sn	19 jours		A	72	25	3	$Ca(Pb_{0,96}Sn_{0,04})_3$
			B	61,3	25	13,7	$Ca(Pb_{0,82}Sn_{0,18})_3$
			C	98,397	0,3145	1,288	(αPb)

Tableau III-12 : Analyses métallographiques et chimiques réalisées sur les couples de diffusion mettant en évidence la présence de nouveaux équilibres triphasés dans la zone riche en plomb.

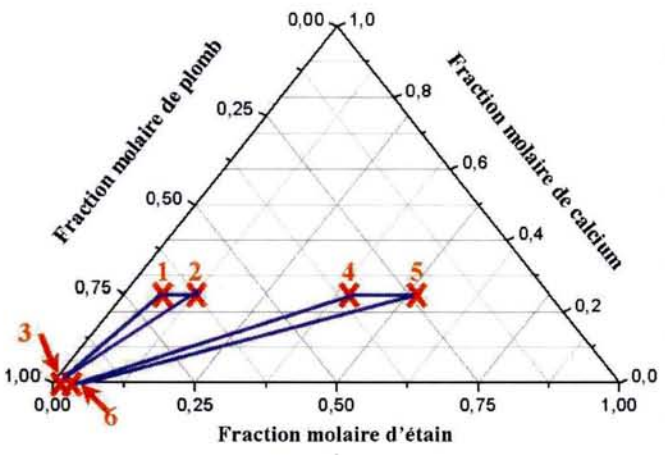
Les analyses réalisées sont reproductibles selon les temps de recuit, et les compositions chimiques reportées dans le tableau ci-dessus sont le résultat d'une moyenne d'une dizaine analyses réalisées dans chaque phase.

L'étude expérimentale de la coupe isotherme à 165°C laisse apparaître de nouveaux domaines triphasés par rapport à celui signalé par les études antérieures[50]:

- un premier entre deux compositions de la phase intermétallique proches de $CaPb_3$ (entre $Ca(Pb_{0,96}Sn_{0,04})_3$ et $Ca(Pb_{0,82}Sn_{0,18})_3$)et la solution solide de plomb ;

- un deuxième entre deux compositions intermédiaires de la ligne de composition $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ (entre $Ca(Pb_{0,45}Sn_{0,55})_3$ et $Ca(Pb_{0,35}Sn_{0,65})_3$) et une composition particulière de la solution solide plomb.

Les résultats de ces différentes analyses métallographiques sont corroborés par ceux d'autres auteurs[51]. En effet, des échantillons PbCa(0,08%)Sn(0,6 ou 2%) ont été récemment observés par microscopie électronique à transmission. Ceux-ci ont été analysés par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X après une longue phase de traitement thermique à 120°C (6 mois) amenant l'alliage vers son état d'équilibre thermodynamique. Ces analyses mettent en évidence la présence de deux domaines triphasés liant dans chacun des cas, deux compositions particulières de phases intermétalliques, respectivement $Ca(Pb_{0,91}Sn_{0,09})_3$ associé à $Ca(Pb_{0,83}Sn_{0,17})_3$ et $Ca(Pb_{0,47}Sn_{0,53})_3$ associé à $Ca(Pb_{0,31}Sn_{0,69})_3$, et la solution solide de plomb. L'étendue de ces domaines triphasés est semblable à celle déduite par nos analyses à la microsonde électronique (voir Tableau III-13).



Numéro de la phase	*Composition % atomique*		
	Pb	*Ca*	*Sn*
1	68,25	25	6,75
2	62,50	25	12,75
3	98,92	0,041	1,04
4	35,25	25	39,75
5	23,25	25	51,75
6	96,53	0,041	3,43

Tableau III-13 : Composition des phases trouvées par Maître et al[51] par analyse EDS.

L'ensemble de ces résultats permet de proposer un nouveau tracé expérimental de la coupe isotherme à 165°C pour les compositions inférieures à 25% at. de calcium. Celui-ci est présenté à la Figure III-32.

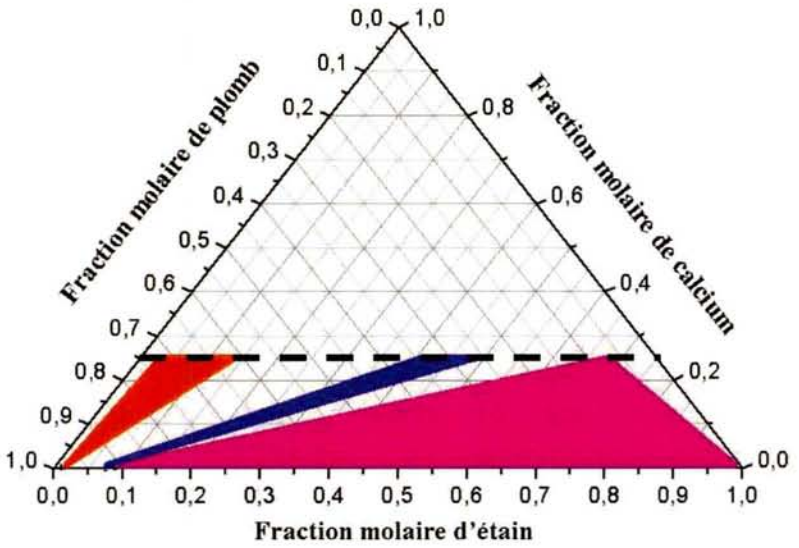


Figure III-32 :Coupe isotherme à 165°C révélant de nouveaux domaines de phases mis en évidence par les analyses métallographiques et chimiques.

4.2.3. Mesures par analyses thermiques différentielles

Les mesures d'analyses thermiques différentielles ont été réalisées sur les alliages ayant servi à étudier la continuité de la solution solide de composition $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ (Tableau III-10).

L'interprétation des différents thermogrammes obtenus indique la présence d'équilibres invariants (Figure III-33) pour des compositions proches de $CaPb_3$ d'une part, et proche de $CaSn_3$ d'autre part.

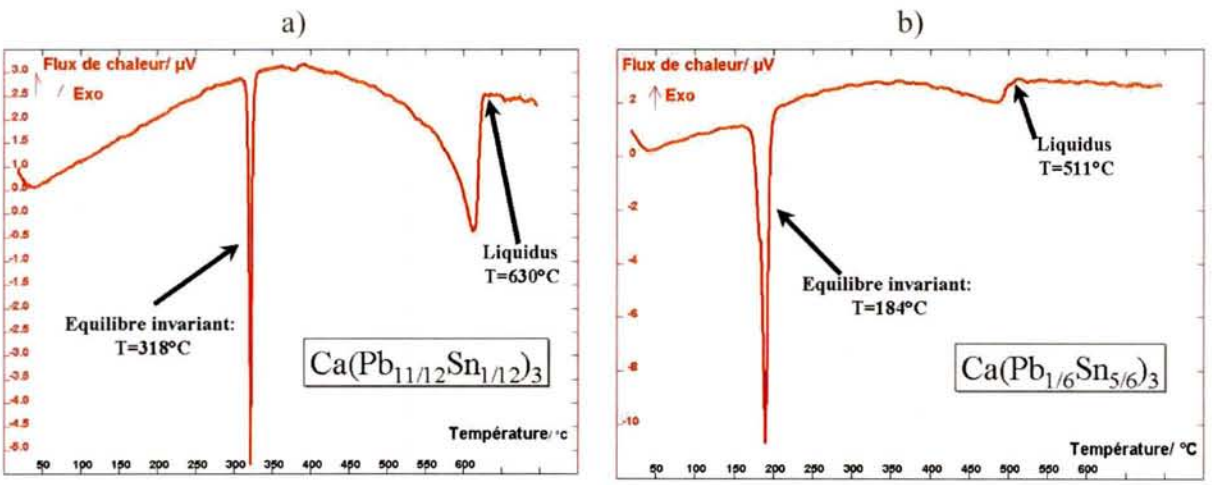


Figure III-33 : Thermogrammes mettant en évidence la présence de deux équilibres invariants pour une composition proche de $CaPb_3$ (a) et une composition proche de $CaSn_3$ (b).

Pour les alliages de composition moyenne proche de $CaPb_3$, le pic de transformation observé à 318°C (Figure III-33a) caractérise l'équilibre invariant associant une phase liquide et trois autres phases solides. Celles-ci sont probablement $CaPb_3$ enrichie en étain, la solution solide de plomb et une troisième phase qui selon les analyses radiocristallographiques serait $CaSn_3$ fortement enrichie en plomb. La présence d'un équilibre invariant à 184°C pour des phases intermétalliques de stœchiométries proches de celles de $CaSn_3$ (Figure III-33b) confirme les investigations de Hertz et al.[50] dans ce domaine de composition. Le Tableau III-14 permet de comparer les températures d'équilibres invariants déterminées par notre étude à celles obtenues par ces auteurs.

Phases participant à l'équilibre invariant	***Notre étude***		***Hertz et al.***	
	Ratio Sn/Ca	***Température d'invariant (°C)***	***Ratio Sn/Ca***	***Température d'invariant (°C)***
Liquide, (αPb), $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ avec $x\approx0,01$ et $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ avec $x\approx0,04$	0,0642	318		
	0,0676	313		
	0,1140	316		
	0,1679	311		
	0,2390	308		
	0,2658	302		
Liquide, (αPb), (βSn) et $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ avec $x\approx0,23$	0,5752	181	0,450	177
	0,5529	179	0,525	176
	0,6250	184	0,600	176
	0,6875	181	0,675	177

Tableau III-14 : Comparaison des résultats obtenus par analyse thermique différentielle lors de la présente étude à ceux de Hertz et al.[50]

4.2.4. Cohérence des données expérimentales collectées

Les différentes informations expérimentales collectées sont cohérentes et peuvent être utilisées pour améliorer la description du système ternaire Pb-Ca-Sn.

Ainsi, l'évolution du paramètre de maille de la solution solide $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ en fonction de la teneur en étain à 300°C contredit la thèse de l'existence d'une solution solide continue entre les composés $CaPb_3$ et $CaSn_3$. Cette étude radiocristallographique indique la présence de deux phases distinctes de structure isotype $L1_2$, confirmée par les analyses métallographiques et chimiques. De plus, la présence de ces deux phases implique l'existence de nouveaux domaines triphasés.

L'abaissement de la température provoque probablement la démixtion de la solution solide issue de $CaSn_3$. Cette hypothèse semble être corroborée par l'existence à 120°C et à

165°C d'un nouvel équilibre triphasé associant la solution solide de plomb et deux compositions de la phase intermétallique de structure isotype de $CaSn_3$.

Le bilan de ces données utilisées lors de la modélisation est reporté dans le tableau suivant. Il apparaît que les résultats qualitatifs issus de la littérature ou de nos propres travaux n'ont pas été considérés.

	Température d'invariant (°C)	***Phases participant à l'équilibre invariant***		
Analyses thermiques	310	- Liquide, - *(αPb)*, - solution solide $CaPb_3$: $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ avec x≈0,01 , - phase de structure isotype de $CaSn_3$ de composition $Ca(Pb_{1-x'}Sn_{x'})_3$ avec x'≈0,04		
	180	- Liquide, - *(αPb)*, - *(βSn)*, - phase de structure isotype de $CaSn_3$ de composition $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ avec x≈0,23		
Analyses métallographiques et chimiques	***Température de travail (°C)***	***Compositions des phases pour les équilibres triphasés détectés (%atomique)***		
		Pb	***Ca***	***Sn***
	120[51]	96,529 35,25 23,25	0,041 25 25	3,43 39,75 51,75
	120[51]	98.919 68,25 62,25	0,041 25 25	1,04 6,75 12,75
	165	34,4 26,3	25 25	40,6 48,7
	165	72 61,3	25 25	3 13,7
	165	68,3	25	68,3

Tableau III-15 : Bilan des données expérimentales introduites dans la modélisation thermodynamique du système Pb-Ca-Sn.

4.3. Optimisation et discussion

Tous les paramètres d'interactions binaires déterminés au cours de l'étude des trois bordures Pb-Ca, Ca-Sn et Pb-Sn ont été intégrés à la banque ternaire.

Les solutions terminales *(αPb)*, *(αCa)*, *(βCa)* et *(βSn)*, ont été décrites par un modèle de Redlich-Kister-Muggianu sans terme d'interaction ternaire (éq. *(21)*) dans la mesure où les solubilités élémentaires dans les matrices respectives sont faibles. Tous les composés intermédiaires ont été considérés comme des composés stœchiométriques binaires à l'exception des deux composés intermétalliques $CaPb_3$ et $CaSn_3$. Pour ces derniers, les

interactions dans le ternaire ont été obtenues à partir d'un modèle de solutions ordonnées à deux sous-réseaux du type $Ca(Pb,Sn)_3$.

En ce qui concerne la phase liquide, celle-ci a été décrite par un modèle d'association (éq. *(46)*) où seules les espèces associées binaires (Ca_2Pb et Ca_2Sn) ont été considérées. Les termes d'interactions binaires pris en compte dans le calcul sont notés dans le Tableau III-1. Il faut signaler qu'aucun terme d'interaction ternaire n'a été pris en compte.

La nouvelle modélisation thermodynamique du système permet de représenter la coupe isoplèthe pour x(Ca)=0,2499, qui rend compte d'une grande partie des informations expérimentales utilisées (Figure III-34 et Tableau III-16). Cette représentation montre la bonne restitution des nouveaux domaines d'équilibres entre phases, ainsi que des réactions invariantes décelées par analyse thermique. Il faut remarquer que la démixtion à basse température de la solution solide issue de $CaSn_3$, suggérée par notre étude, est bien restituée. De plus, les températures de liquidus de Hertz[50] et la composition des nouveaux équilibres établis par Maître et al.[51] sont eux aussi correctement retranscrits.

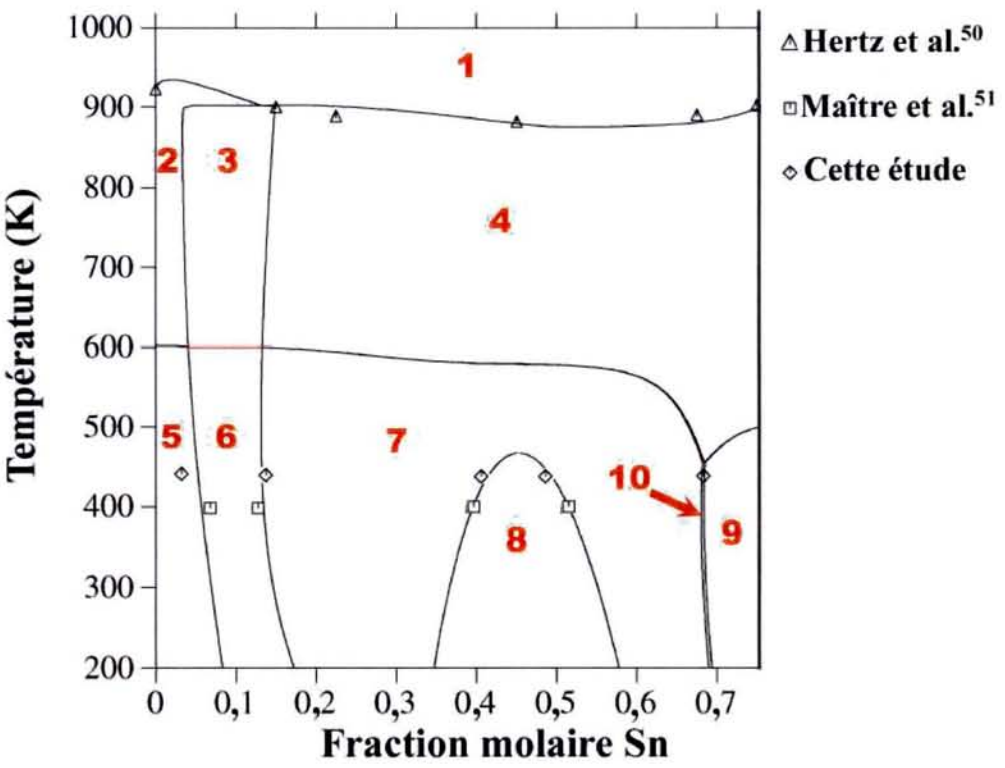
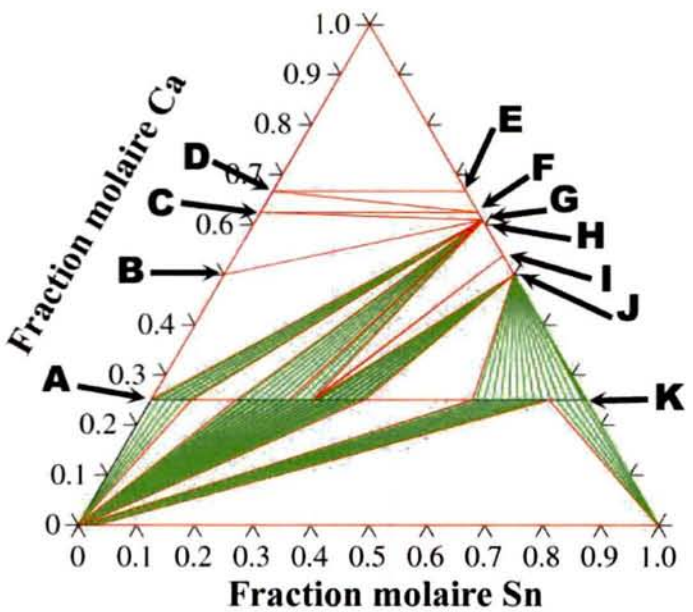


Figure III-34 : Représentation de la coupe isoplèthe réalisée à x(Ca)=0,2499 après modélisation et comparaison aux données expérimentales intégrées.

Numéro du domaine	*Phases en équilibres*
1	Liquide
2	Liquide + $CaPb_3$
3	Liquide + $CaPb_3$ + $CaSn_3$
4	Liquide + $CaSn_3$
5	$CaPb_3$ + αPb
6	$CaPb_3$ + $CaSn_3$ + αPb
7	$CaSn_3$ + αPb
8	$CaSn_3$#1 + $CaSn_3$#2 + αPb
9	$CaSn_3$ + βSn
10	αPb + βSn + $CaSn_3$

Tableau III-16: Equilibres entre phases présentes sur la coupe isoplèthede laFigure III-34.

La coupe isotherme calculée à la température ambiante est présentée à la Figure III-35 de manière à indiquer la nature des différents composés binaires du système.



Annotation sur la figure	*Composé intermétallique*
A	$CaPb_3$
B	CaPb
C	Ca_5Pb_3
D	Ca_2Pb
E	Ca_2Sn
F	Ca_5Sn_3
G	$Ca_{36}Sn_{23}$
H	$Ca_{31}Sn_{20}$
I	Ca_7Sn_6
J	CaSn
K	$CaSn_3$

Figure III-35 : Coupe isotherme à la température ambiante d'après cette modélisation.

Les sections isothermes à 165°C (438,15 K) et 120°C (593,15 K) (Figure III-36) illustrent la présence de nouveaux équilibres triphasés conformément aux analyses métallographiques et chimiques menées lors de cette étude et par Maître et al.[51].

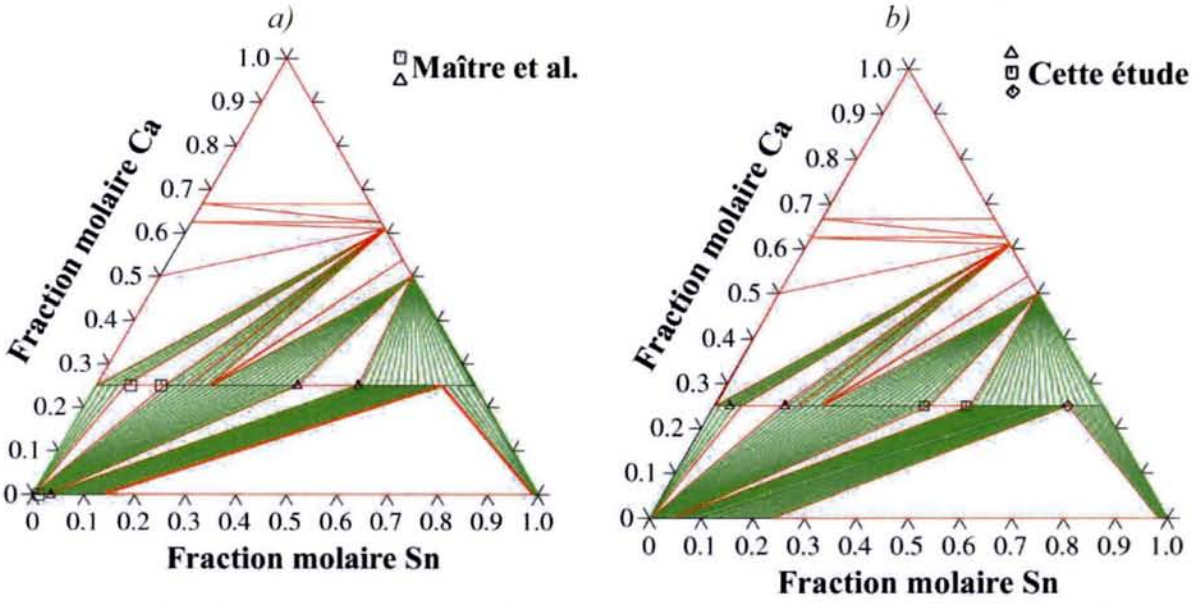


Figure III-36 : Coupes isothermes calculées à 120°C (438,15 K) (a) et 165°C (593,15 K) (b) et données expérimentales.

Les principales caractéristiques des deux équilibres invariants ternaires dans le domaine x(Ca)<0,25 sont présentées au Tableau III-17. Le calcul fait état d'un bon accord entre les températures calculées et déterminées expérimentalement.

Ces deux équilibres invariants ternaires peuvent être également mis en évidence par l'intersection des vallées liquidus représentées à la Figure III-37.

Equilibre invariant eutectique à 181,95°C (455,1 K)			
Phases en équilibre	*x(Ca) (%)*	*x(Sn) (%)*	*x(Pb) (%)*
Liquide	$1{,}38 \times 10^{-4}$	64,81	35,19
βSn	0	96,65	3,35
$CaSn_3$	9,55	77,36	13,08
α Pb	0	18,98	81,02
Equilibre invariant péritectique à 326,95°C (600,1 K)			
Phases en équilibre	*x(Ca) (%)*	*x(Sn) (%)*	*x(Pb) (%)*
Liquide	0,05	0,95	99,00
$CaPb_3$	6,19	2,98	90,93
$CaSn_3$	6,53	10,29	83,18
α Pb	0,04	0,78	99,18

Tableau III-17 : Caractéristiques calculées par cette modélisation des deux équilibres invariants ternaires dans le domaine x(Ca)<0,25.

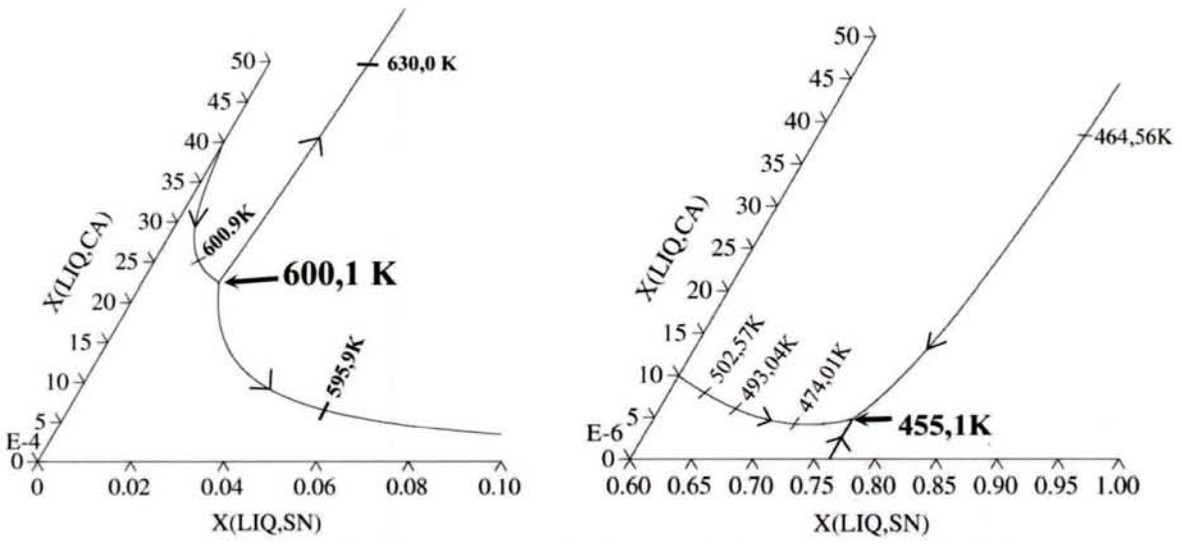


Figure III-37 : Vallées liquidus dans le domaine de composition x(Ca)<0,25.

On peut utiliser la modélisation pour obtenir l'évolution de la composition de la solution solide de plomb en fonction de la teneur en étain. Ainsi, selon les hypothèses présentées au paragraphe 4.2.1.2., on peut calculer et tracer l'évolution du paramètre de maille de la solution solide avec l'augmentation de la teneur en étain. Ce tracé, pour une température de 50°C, (Figure III-38) fait apparaître une évolution qualitativement similaire à celle suggérée par les données radiocristallographiques représentées à la Figure III-28.

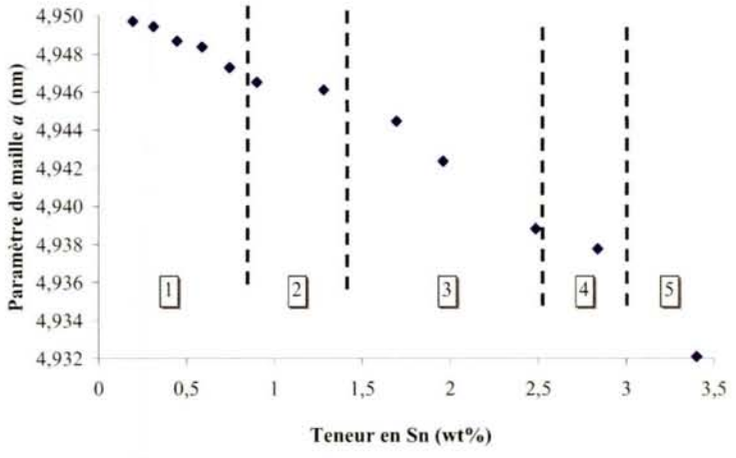


Figure III-38 : Evolution à 50°C du paramètre de maille de la solution solide de plomb calculé à partir de la modélisation.

Le calcul de la répartition des phases dans le système ternaire permet de mieux adapter les compositions d'alliages au processus de fabrication des électrodes positives de batteries acides et en particulier à l'étape de durcissement structural. En effet, cette dernière nécessite d'obtenir la plus forte sursaturation en calcium et en étain de solution solide de plomb après la trempe depuis 573 K (étape de ré-homogénéisation) jusqu'à 300 K (Figure III-39).

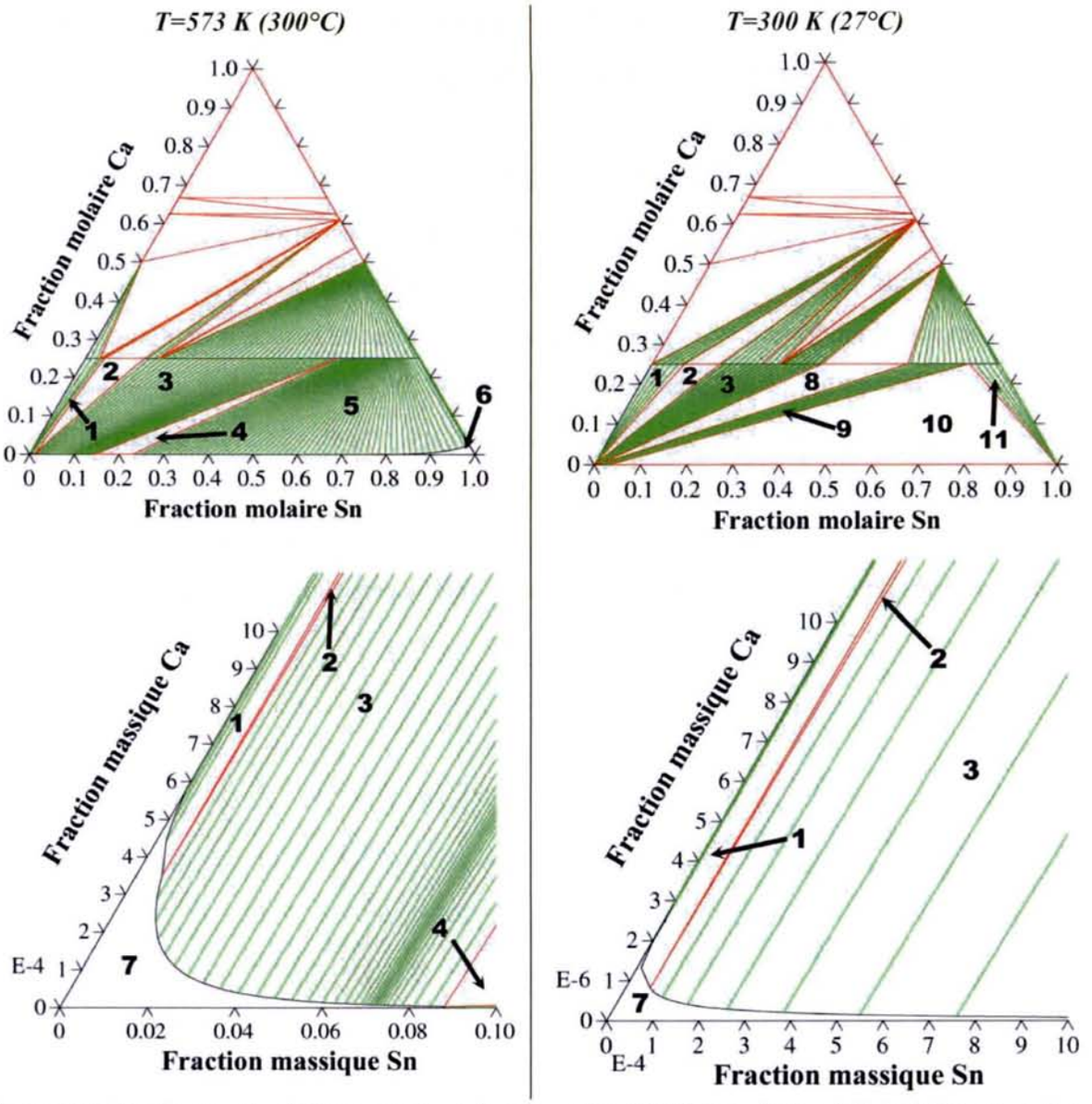


Figure III-39 : Coupes isothermes aux températures caractéristiques du procédé de fabrication des électrodes de batteries.

Numéro du domaine	*Phases en équilibre*
1	(αPb) + $CaPb_3$
2	(αPb) + $CaPb_3$ + $CaSn_3$#2
3	(αPb) + $CaSn_3$#2
4	(αPb) + Liquide + $CaSn_3$#2
5	Liquide + $CaSn_3$#1
6	Liquide
7	(αPb)
8	(αPb) + $CaSn_3$#2 + $CaSn_3$#1
9	(αPb) + $CaSn_3$#1
10	(αPb) + $CaSn_3$#1 + (βSn)
11	$CaSn_3$#1 + (βSn)

Tableau III-18 : Equilibre entre phases présentes sur les coupes isothermes de la Figure III-39.

Pour une composition industrielle de grilles de batterie au plomb variant de PbCa(0,08%)Sn(0,6%) à PbCa(0,08%)Sn(2%), on peut noter que la solubilité du calcium dans la solution solide de plomb (αPb) diminue rapidement avec la baisse de température. En effet, elle est trois cent fois plus faible à 300 K qu'à 573K (Figure III-39). De plus, la solubilité du calcium diminue avec l'augmentation de la teneur en étain. Par exemple, pour une introduction de 1% poids en étain, la solubilité du calcium est divisée par deux à 573 K et par trois cent à la température ambiante. Simultanément, lorsque la teneur en étain augmente, les conodes relatives aux équilibres biphasés associant la solution solide de plomb et les phases durcissantes de structure $L1_2$, se déplacent rapidement vers des compositions de précipités plus riches en étain. Ces résultats confirment les observations expérimentales de Maître et al. [51] signalant un enrichissement en étain des précipités durcissants de structure $L1_2$ lors du processus de survieillissement constituant un retour vers l'état équilibre.

CHAPITRE 2 :

Elaboration par métallurgie des poudres de nouveaux matériaux d'électrodes positives pour batterie acide

Les différentes études relatives aux batteries acides ont montré que les électrodes en alliage de plomb se déforment par fluage lors de leur utilisation et présentent consécutivement une résistance à la corrosion nettement diminuée[52]. Dans la mesure où les transformations responsables de l'adoucissement (survieillissement, recristallisation,...) sont discontinues, il est apparu nécessaire de stabiliser la structure ou la sous-structure granulaire.

Parmi les démarches de renforcement transposables aux alliages de plomb évoquées dans la partie bibliographique (Partie 1, Chapitre 2), seul le procédé appelé O.D.S. (Oxyde Dispersion Strenghtenning) a été étudié. Celui-ci s'appuie sur une fine dispersion de particules d'oxydes (ou céramiques) qui peut être, soit produite in situ dans les grains de poudre de la matrice métallique par des procédés d'oxydation interne, soit mécaniquement réalisée par une méthode de mécanosynthèse. Notre étude s'est focalisée sur cette seconde voie avec plus particulièrement une recherche des conditions de mélange mécanique et de mise en forme des poudres de plomb et de céramique.

1. Détermination des conditions optimales de compaction à froid

1.1. Choix des matières premières

Les principales caractéristiques des poudres initiales (plomb et céramiques) ont été déterminées par des techniques complémentaires : granulométrie laser, analyse d'images, microscopies optique et électronique (MEB et MET) et méthode BET pour la détermination de l'aire spécifique (Tableau III-19).

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Poudre		Y_2O_3	TiO_2	SiC	SiO_2
Fournisseur		SEPR	Tioxyde	Cerac	Cerac
Densité (g/cm^3)		5,01	4,26	3,2	2,2
Granulométrie (µm)	Fournisseur	<10	0,2	<1	<5
	Analyse d'images	1x2x3 (forme parallépipédique)	0,1	1	1
	Granulométrie laser	-	0,2	-	-
	Méthode BET	0,08	0,09	0,06	0,63

le diamètre moyen des particules ($\varnothing_m$) est calculé à partir de l'équation : $\varnothing_m = 6/\rho S$ où ρ est la masse volumique, S la surface spécifique BET de la poudre.

Tableau III-19 : Caractéristiques granulométriques des poudres céramiques sélectionnées pour cette étude.

1.1.1. Poudre de plomb pur

La poudre de plomb a été choisie pour sa faible granulométrie (<10µm) et sa pureté (99,99%). Cependant, cette poudre peut s'oxyder notamment lors du stockage, et en particulier chez le fournisseur. En effet, les pastilles obtenues par compaction à froid à partir de certains lots de poudre de plomb sont caractérisées par des gangues d'oxydes entourant les grains de plomb pur (Figure III-40a). L'analyse de cette enveloppe par MET (Figure III-40b), EDXS et microdiffraction électronique a révélé la présence de monoxyde de plomb PbO (litharge) de structure cristalline tétragonale (Figure III-40c). La nature de ce produit d'oxydation est confirmée par le cliché de diffraction des rayons X de la poudre brute après réception (Figure III-41).

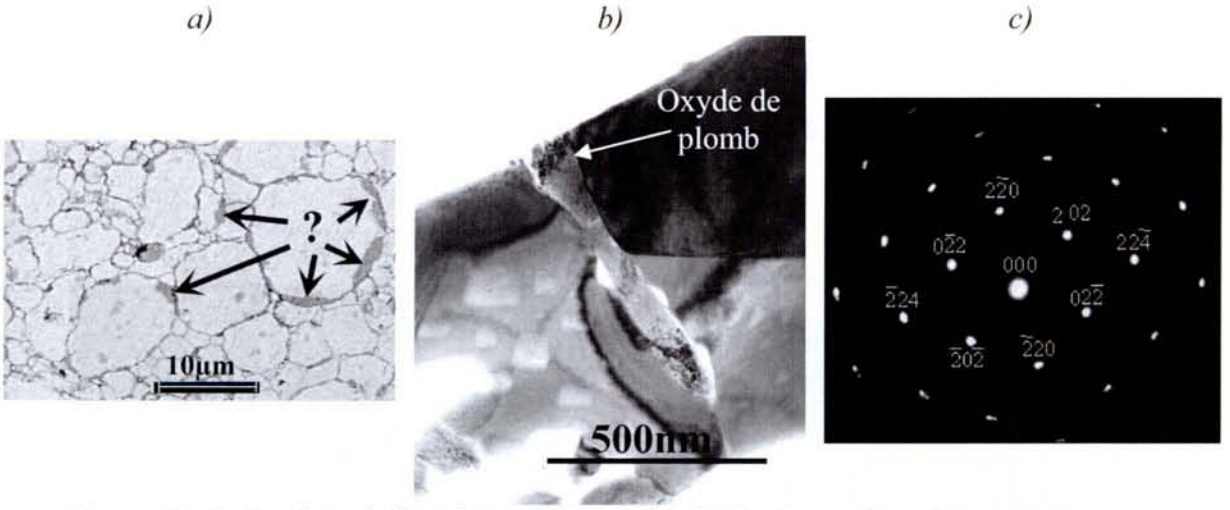


Figure III-40: Produits de l'oxydation de la poudre de plomb pur observés par MEB sur un échantillon compacté à froid sous 220MPa (a) micrographie MET (b) et microdiffraction électronique (c) (axe de zone [111]) sur le même échantillon .

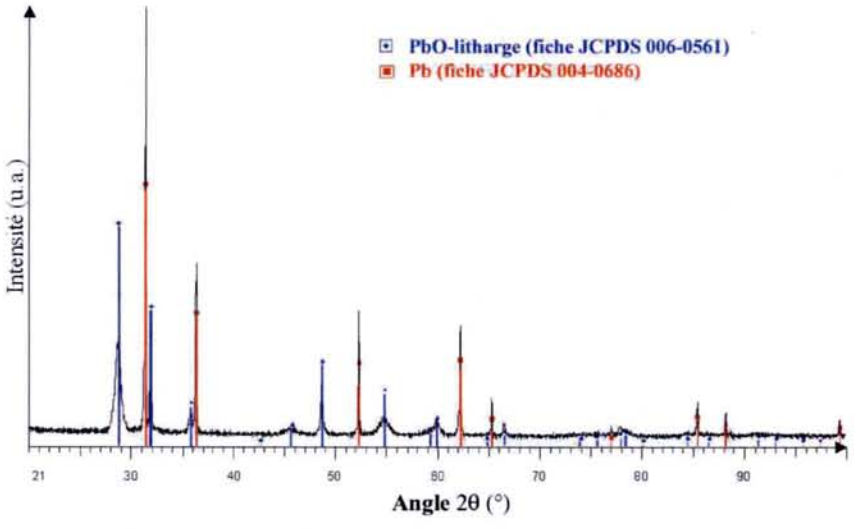


Figure III-41: Spectre de diffraction des rayons X d'un prélèvement de poudre de plomb fournie par la société Aldrich.

La température de fusion élevée du monoxyde de plomb ($T_{fus=}$ 888°C) n'est pas compatible avec les températures de frittage préconisées pour la poudre de plomb ($T_{frittage}$<300°C). En conséquence, un protocole de raffinement de la poudre de plomb réceptionnée a été développé. Il s'appuie sur les propriétés acido-basiques de l'oxyde de plomb[53]. La poudre de plomb pur commerciale a été purifiée par dispersion dans une solution d'éthanol et d'acide acétique pur (99,8%, Fluka) (proportion du mélange 30/1 en volume). La poudre est ensuite filtrée sous vide puis séchée en ampoule de pyrex sous vide secondaire ($P(O_2)<10^{-6}$ Pa). Enfin, la poudre ainsi obtenue est introduite dans la matrice du dispositif de frittage (Figure II-1) sous atmosphère d'argon.

La comparaison des microstructures des échantillons compactés à froid ayant ou non subi le protocole préalable d'attaque par l'acide acétique est proposée à la Figure III-42. On notera la disparition du monoxyde de plomb lorsque le protocole de raffinement est employé.

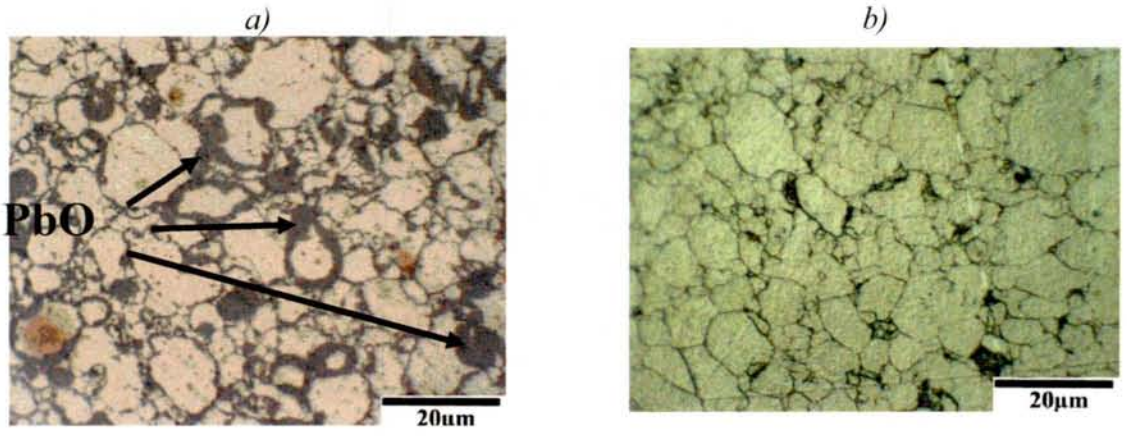


Figure III-42: Poudres de plomb pur commerciale (a) et raffinée (b) compactées à froid sous une charge uniaxiale de 220MPa.

De plus, le protocole de raffinement ne modifie pas la granulométrie de la poudre de départ comme le montre le Tableau III-20 ainsi que les Figure III-43 et Figure III-44.

Poudre de plomb (99,99%) (Aldrich)		
Densité ($g.cm^{-3}$)		11,34
Diamètre annoncé (µm) (fournisseur)		< 40
Analyse d'images	Diamètre moyen de la poudre commerciale (µm)	5,1
	Diamètre moyen de la poudre raffinée (µm)	5,0

Tableau III-20 : Caractéristiques de la poudre de plomb pur avant et après attaque acide.

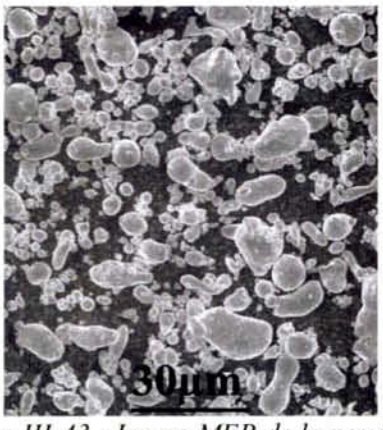


Figure III-43 : Image MEB de la poudre de plomb commerciale brute.

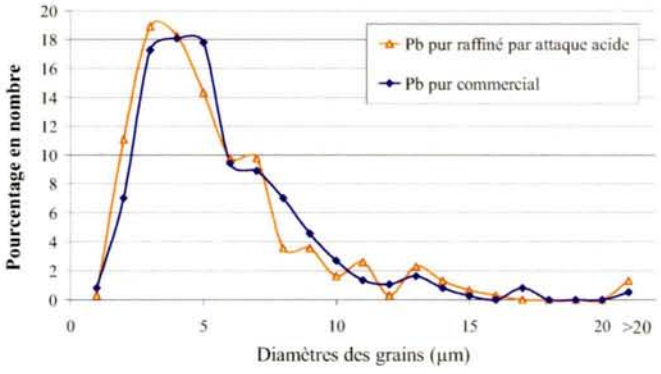


Figure III-44 : Distributions granulométriques de la poudre de plomb avant et après attaque acide.

Le protocole de raffinement de la poudre de plomb sera systématiquement appliqué à la poudre commerciale avant tout traitement ultérieur.

1.1.2. Poudres céramiques

Les poudres céramiques sélectionnées pour notre étude sont les suivantes : SiO_2, SiC, Y_2O_3 et TiO_2. Celles-ci ont été choisies pour leur inertie chimique vis à vis du milieu électrolytique employé dans la batterie (acide sulfurique) (Figure III-45) et pour leur granulométrie micronique ou submicronique (Tableau III-19). Plus particulièrement, le choix de ces céramiques obéit aux critères suivants :

- SiO_2 allié au plomb et plus particulièrement à ses oxydes PbO_2 et PbO, peut conduire à la formation d'un composé $PbSiO_x$. La formation de cet oxyde mixte est notamment envisageable lors de l'étape de première charge de la batterie. L'apparition de ces oxydes permettrait d'améliorer d'une part, la conduction électronique à l'interface alliage de plomb/matière active en limitant la formation d'une couche passivante de PbO (condition de décharge profonde) et d'autre part, d'améliorer l'accrochage chimique de la matière active sur le substrat composite ;
- SiC est un composé présentant de bonnes propriétés de conduction électronique (σ_{elec}= 8 S/m à 20°C). La présence de ce composé dispersé à l'état particulaire aux joints de grains permettrait de doper la conduction électronique de la couche de corrosion notamment en condition de décharge profonde (couche de PbO formée). Cet effet bénéfique ne serait toutefois rencontré qu'à la condition d'ajouter la quantité suffisante de carbure de silicium pour permettre le contact interne entre particules de céramique ;
- TiO_2 et Y_2O_3, sont des oxydes classiquement utilisés comme renfort particulaire dans les alliages O.D.S. pour des applications à haute température. Compte tenu de leur température de fusion élevée, ils peuvent être utilisés comme renforts des alliages de plomb, avec toutefois quelques réserves concernant Y_2O_3. En effet, à l'inverse de TiO_2, la stabilité chimique vis-à-vis de l'acide sulfurique de l'yttrine ne devrait pas être satisfaisante. Par ailleurs, cet oxyde de terre rare devrait améliorer l'accrochage des

couches d'oxydes sur le substrat de plomb comme cela a déjà été démontré avec l'utilisation du cérium et du lanthane[72].

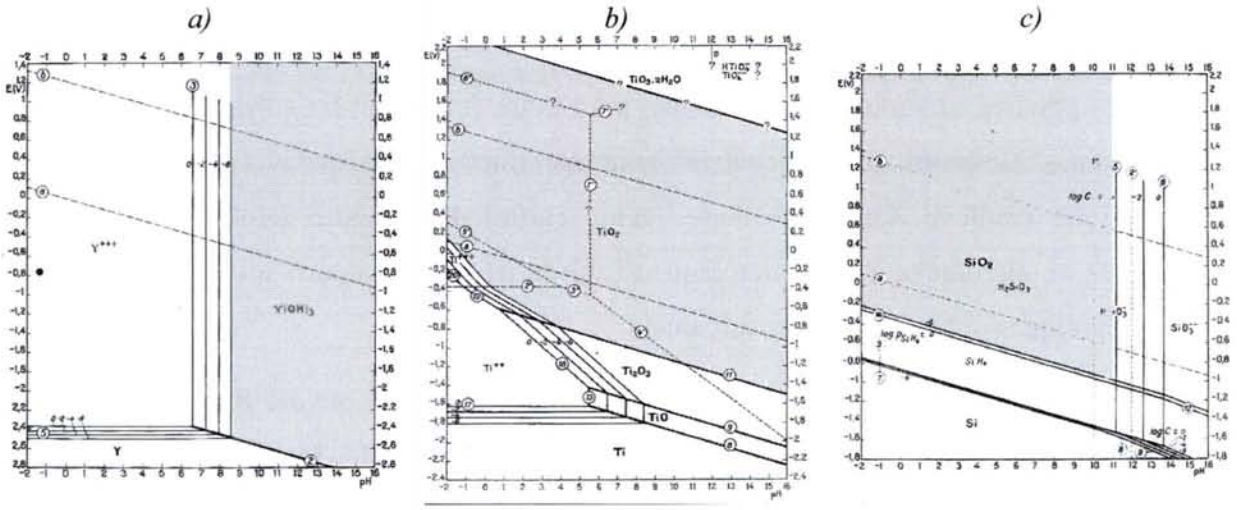


Figure III-45 : Diagramme de Pourbaix de l'yttrium (a), du titane (b) et du silicium (c). La zone de stabilité des oxydes envisagés apparaît en gris.

L'analyse morphologique des différentes poudres laisse apparaître des caractéristiques propres à chaque céramique (Figure III-46). Les particules élémentaires de TiO_2 et SiO_2 sont microniques voire sub-microniques et de forme sphériques. Ces particules peuvent être agglomérées et éventuellement déjà frittées localement. Les grains de Y_2O_3 sont de forme parallélépipédique (1x2x3 μm^3 à 20x20x20 μm^3) et semblent peu agglomérés. Les particules de SiC se présentent sous forme de lamelles de petite taille (2x1x1μm^3) mais fortement agglomérées.

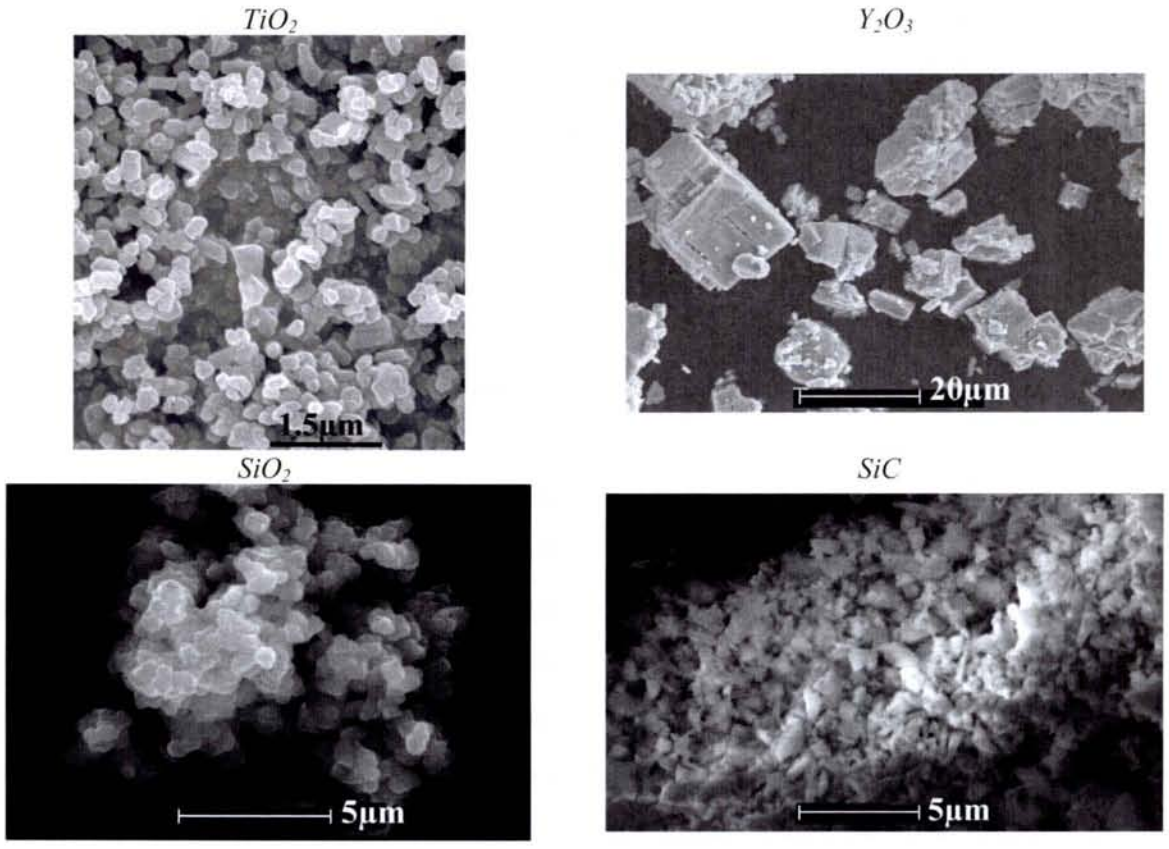


Figure III-46: Clichés MEB des poudres céramiques utilisées pour le renforcement du plomb pur.

1.2. Choix des paramètres de mise en forme à froid et de frittage

Les poudres de plomb et de céramique sont mélangées dans un Turbula pendant 24 heures. Le mélange est ensuite broyé dans un mortier en agate pour éliminer les éventuels agrégats encore présents. La fraction volumique de poudre céramique ajoutée varie entre 0,5 et 5%. Le mélange est introduit dans la matrice, elle même placée dans l'enceinte de frittage. L'ensemble est soumis à un vide secondaire ($P(O_2)<10^{-6}$ Pa) afin d'éviter l'oxydation de la poudre de plomb. Les pastilles synthétisées ont un diamètre de 20 mm et une hauteur variant entre 3 et 5 mm.

Le taux de densification des frittés est obtenu en calculant le rapport de la densité géométrique et de la densité théorique. Cette dernière est calculée pour des alliages composites Pb-céramique sur la base de la loi des mélanges suivante :

$$\rho_{tot} = \rho_{Pb}\, \upsilon_{Pb} + \rho_{céram}\, \upsilon_{céram} \qquad (55)$$

avec ρ_{tot} la densité du mélange, et ρ_{Pb} et $\rho_{céram}$ la densité du plomb et de la céramique incorporée, et υ_{Pb} et $\upsilon_{céram}$ leur pourcentage volumique respectif.

Des mesures de densité par pycnométrie à hélium ont été réalisées en collaboration avec l'Institut de Physique Nucléaire d'Orsay (Quantachrome, MVP-5DC) de manière à déterminer le taux de porosité ouverte des échantillons frittés.

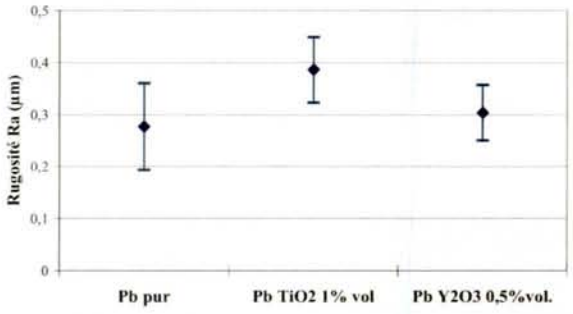


Figure III-47 : Valeurs de rugosité moyenne (Ra) pour des échantillons plomb pur ou composites frittés.

La rugosité des échantillons « quasi » polis miroirs (Tableau II-1) a été mesurée par profilométrie tactile à l'aide d'un appareillage de type *DEKTAK* commercialisé par la société *Nanoscope Instruments II*. Les valeurs de rugosité moyenne (*Ra*) obtenues pour différents échantillons frittés comportant ou non un renfort céramique sont reportées sur la Figure III-47. Elles sont relativement homogènes entre elles et comprises entre 0,3 et 0,4µm. Par ailleurs, elles semblent indépendantes du type de renfort employé.

1.2.1. Compression à froid

La phase de compression qui suit l'étape de préparation du mélange a pour objectif principal d'initier la densification de la pièce en favorisant le rapprochement des grains et la création de liaisons intergranulaires. Pour les poudres ductiles comme celles à base de plomb, l'imbrication et les « mini-sertissages » entre les grains constituent la forme essentielle de liaison intergranulaire. Outre la cohésion, des liaisons conduisent à la mise en contact du maximum de surface entre les grains et favorisent ainsi le frittage en phase solide. Dans le cas général, le taux de densification présente une évolution en fonction de la pression exercée à froid sur la poudre en deux étapes (Figure III-48) :

- un premier domaine (noté ❶), qui correspond au réarrangement des grains et se traduit par des déplacements solides accompagnés éventuellement de fracturations et de fragmentations ;
- un second domaine (noté ❷), qui correspond à la déformation plastique des grains. Ce deuxième mécanisme obéit selon Heckel[54] à une loi de la forme :

$$K \times P + B = \ln \frac{1}{1-\rho} \qquad (56)$$

où K et B sont des constantes fonction des propriétés mécaniques de la poudre étudiée, P la pression uniaxiale exercée (en Pa), ρ la densité relative du compact obtenu. Cette loi bien qu'empirique est la plus fréquemment utilisée.

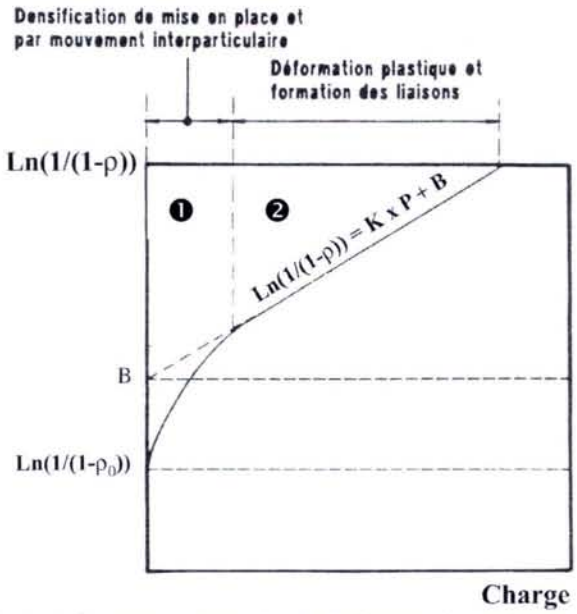


Figure III-48 : Loi de compaction de Heckel pour des éléments métalliques.

A ce sujet, la Figure III-49, donne l'évolution du taux de densification de la poudre de plomb pur en fonction de la pression uniaxiale exercée à froid. Il est à noter que les deux domaines précédemment cités sont ici bien mis en évidence. Cette courbe indique par ailleurs que la densité maximale avant déformation plastique est obtenue pour une pression sensiblement égale à 220 MPa. En conséquence, cette pression sera appliquée avant tout traitement thermique ultérieur et quelle que soit la nature de l'échantillon (plomb pur ou composites).

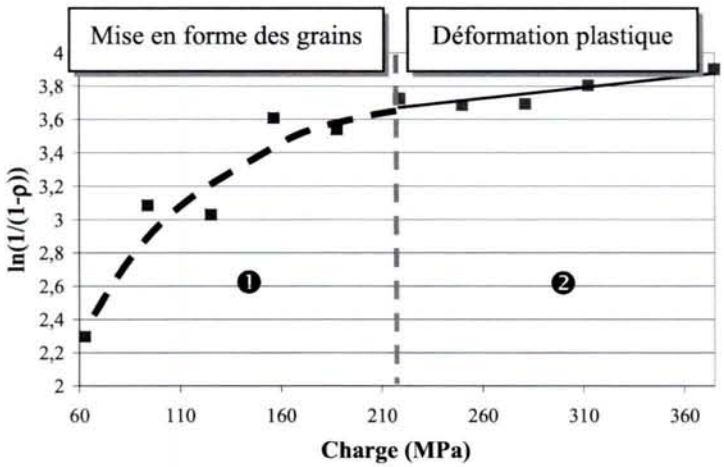


Figure III-49 : Evolution du taux de densification en fonction de la pression exercée à froid sur une poudre de plomb pur.

1.2.2. Choix des conditions de frittage

Les analyses dilatométriques nous renseignent sur le comportement en température des poudres pré-compactées à froid. Les tests dilatométriques ont été réalisés sur des compacts de plomb pur puis sur des compacts plomb-TiO_2 (0,5% vol.) afin de mieux cerner le rôle de la céramique sur le frittage de la poudre de plomb pur.

Dans tous les cas, le cycle thermique imposé comporte : une montée en température depuis la température ambiante jusqu'à 175, 200, 250 ou 284,8°C (cas de la Figure III-50), avec une vitesse de chauffage de 5°C/min, un palier de 5 minutes à haute température puis un refroidissement avec une vitesse de 10°C/min jusqu'à la température ambiante.

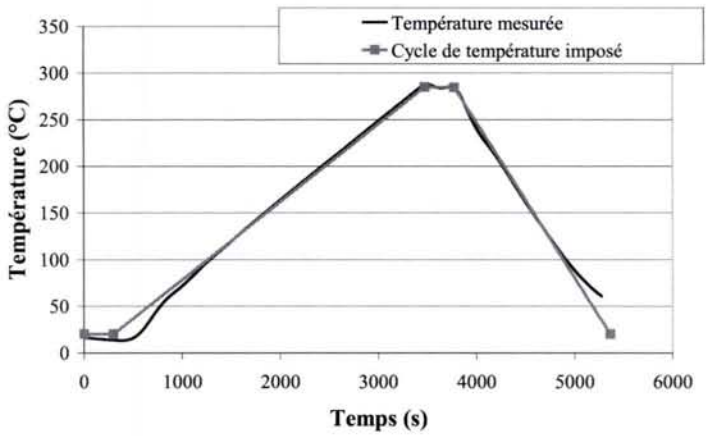


Figure III-50 : Cycle thermique imposé lors des tests dilatométriques (ici T_{max}=284,8°C).

1.2.2.1. Test sur le plomb pur

Les courbes dilatométriques enregistrées pour la poudre de plomb pur pré-compactée à froid sous 220MPa présentent quatre domaines distincts (Figure III-51) :

- un premier domaine, noté ❶, pour des températures inférieures à 225°C, associé à une dilatation linéaire de l'échantillon de plomb pur. Le calcul du coefficient de dilatation entre 25 et 225°C donne une valeur proche ($22,7x10^{-6}$ K^{-1}) de celle proposée par la littérature ($29,6x10^{-6}$ K^{-1} [55]) ;
- un deuxième domaine, noté ❷, caractérisé par une augmentation brutale du volume de l'échantillon ;
- un troisième domaine, noté ❸, entre 235 et 275°C, caractérisé de nouveau par une dilatation linéaire de l'échantillon ;
- enfin, un quatrième domaine, noté ❹, pour des températures supérieures à 275°C, se caractérisant comme le domaine ❷ par une augmentation brutale du volume.

La courbe de retour à la température ambiante est marquée par un comportement linéaire qui permet d'estimer le coefficient de dilatation du matériau ($22,3x10^{-6}$ K^{-1}). Cette valeur est en bon accord avec les données de la littérature[55].

Des mesures de densité géométrique réalisées avant et après essai dilatométrique mettent en évidence une dédensification de la pièce après traitement thermique. En effet, on relève une diminution de 3% de la densité de la pièce. L'observation métallographique de l'échantillon après traitement thermique révèle la présence de pores (Figure III-52). Cette dédensification est par ailleurs confirmée par l'analyse de la courbe dilatométrique qui indique l'absence de retrait pendant la montée en température (Figure III-51).

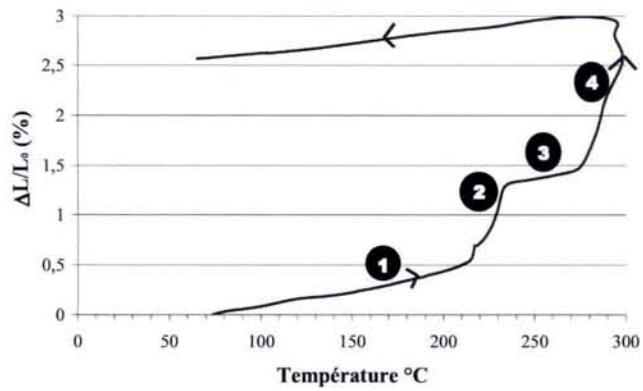


Figure III-51 :Analyse dilatométrique pour un échantillon de poudre de plomb pur pré-compactée à froid (T_{max}=284,8°C).

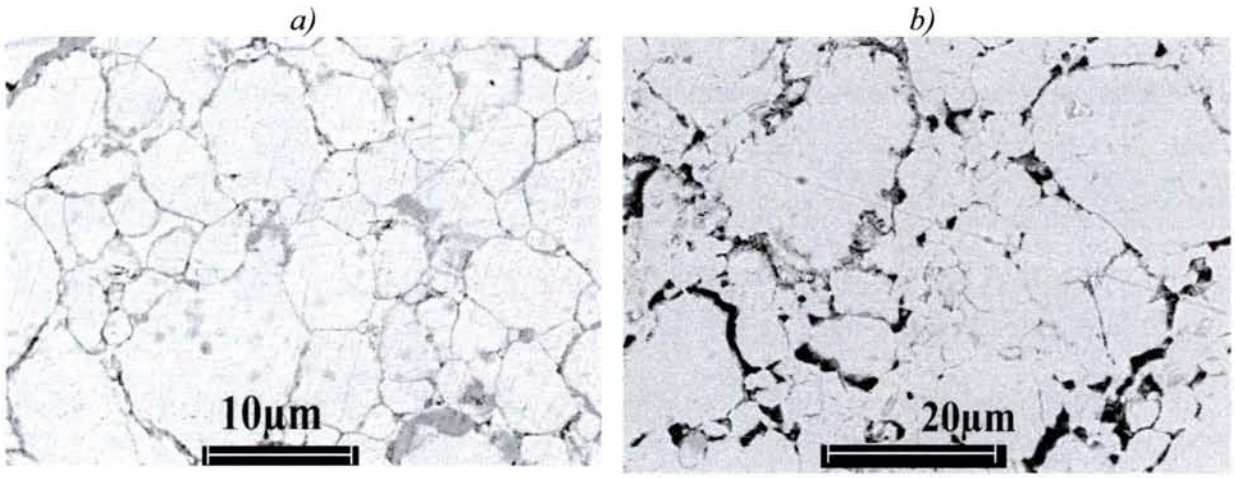


Figure III-52 : Micrographies optiques des échantillons de plomb pur compacté à froid (a) et après l'essai dilatométrique (b).

Afin de mieux comprendre les mécanismes de dédensification des compacts de plomb, des tests dilatométriques ont été menés à la fois jusqu'à des températures inférieures aux températures de transition décelées plus haut (≈225°C) et bien au delà de celles ci (T>255°C).

Les courbes dilatométriques obtenues jusqu'à 170°C et 200°C (Figure III-53) ne font apparaître aucune transition brutale lors de la dilatation. Les valeurs calculées du coefficient de dilatation du plomb sont toujours en accord avec les valeurs issues de la littérature ; soit $28,6 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ pour le test à 170°C et $21,3 \times 10^{-6}\ K^{-1}$ pour le test à 200°C.

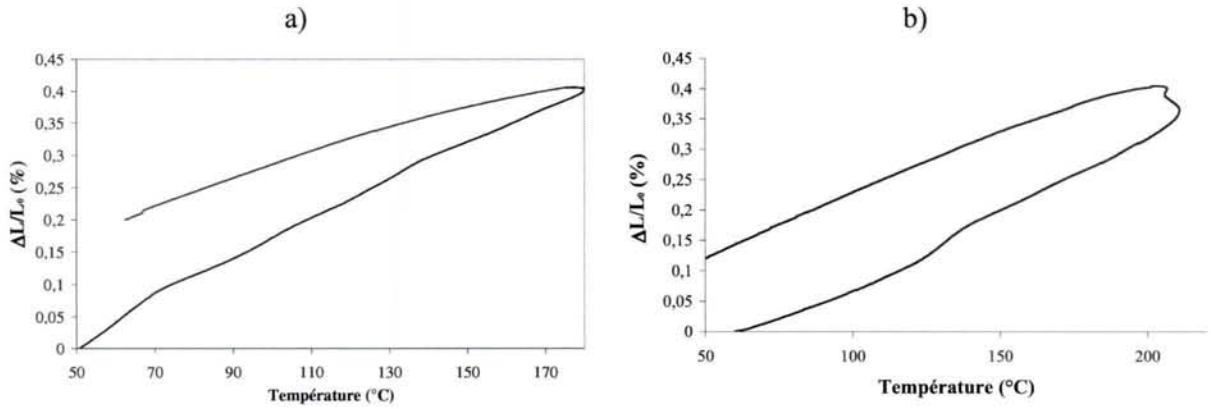


Figure III-53 : Analyses dilatométriques pour des échantillons de plomb pur pré-compactés à froid (P=220MPa) traités jusqu'à 170°C (a) ou 200°C (b).

Une seconde série d'analyses dilatométriques menée dans les mêmes conditions expérimentales pour des traitements à 170, 255 et 285°C suivis d'une trempe à l'air a été réalisée. La comparaison des microstructures (Figure III-54) et plus particulièrement des distributions granulométriques des échantillons traités à différentes températures indique une augmentation significative de la taille des grains de plomb avec l'élévation de la température de traitement. Cette croissance granulaire est accompagnée d'un changement d'allure de la distribution granulométrique : en effet, la distribution initialement monomodale devient progressivement bimodale avec l'élévation de la température de traitement. Une nouvelle population de gros grains (diamètres compris entre 8 et 20µm) apparaît (Figure III-56). Par ailleurs, un changement d'échelle ne permet pas de superposer les différentes distributions granulométriques ce qui traduit la présence d'une croissance granulaire anormale, ou exagérée, pour une température de traitement supérieur à 200°C (voir Figure III-55). Cette croissance granulaire exagérée est probablement à l'origine des phénomènes de dédensification. Elle peut être assimilée à une recristallisation secondaire d'un échantillon métallique préalablement écroui comme cela est souvent observé pour les alliages « hautes températures » synthétisés par métallurgie des poudres[56].

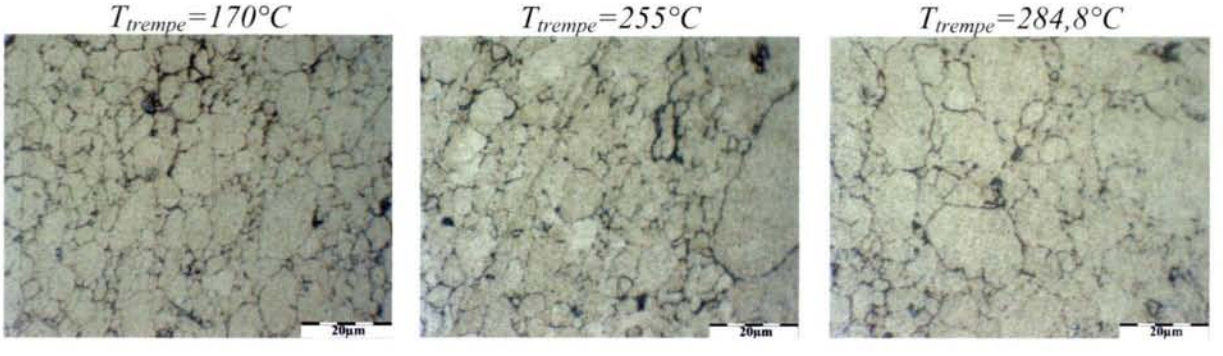


Figure III-54 : Microstructures d'échantillons traités à différentes températures lors des tests dilatométriques (vitesse de chauffage = 5°C/min).

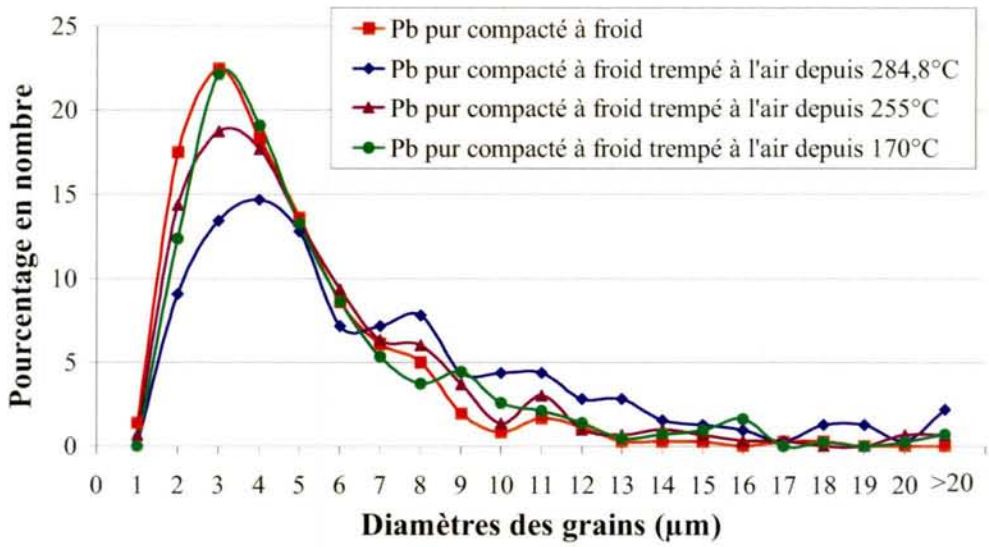


Figure III-55 : Distributions granulométriques des échantillons pré-compactés à froid ayant subi le test dilatométrique et trempés depuis différentes températures.

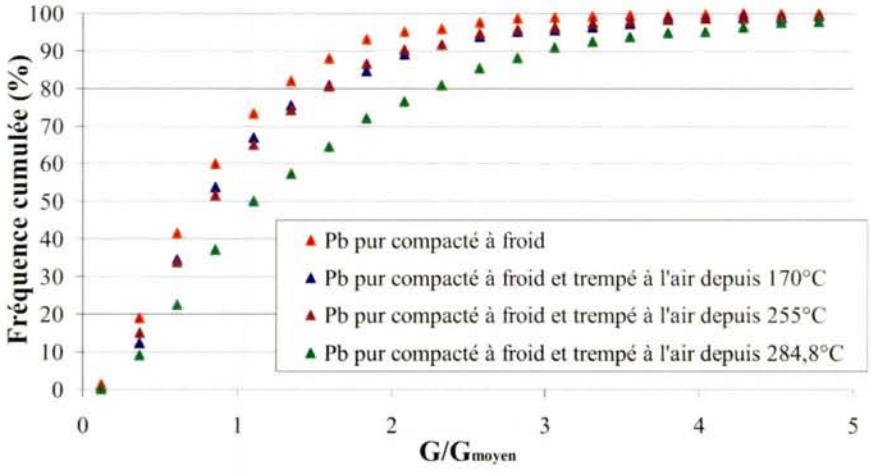


Figure III-56 : Distributions granulométriques normalisées des échantillons pré-compactés à froid ayant subi le test dilatométrique et trempés depuis différentes températures.

Des essais dilatométriques complémentaires, en régime isotherme, ont été réalisés sur des échantillons de plomb pur pré-compactés à froid. Comme le montre la Figure III-57, on n'observe pas de retrait significatif quels que soient les températures (250 ou 284,8°C) et le temps de traitement en régime isotherme.

Les analyses métallographiques des échantillons ainsi traités révèlent également une croissance granulaire exagérée qui semble s'accompagner de la formation d'une porosité intergranulaire (Figure III-58).

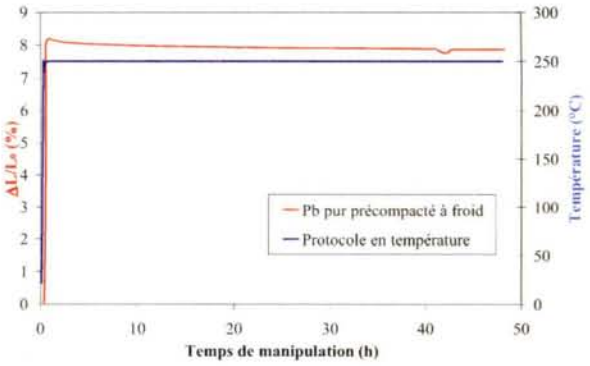


Figure III-57 : Analyses dilatométriques obtenues pour des échantillons de poudres de plomb pur compactés à froid et traités thermiquement pendant 48h à 250°C.

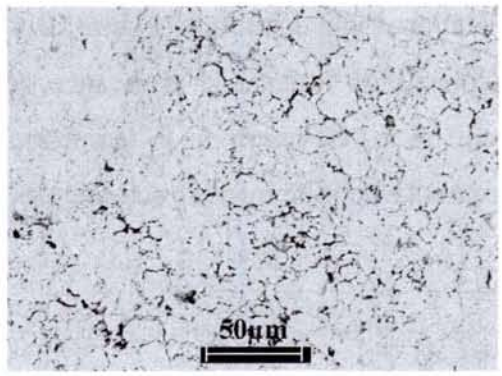


Figure III-58 : Micrographie d'un échantillon de plomb pur traité thermiquement 48 heures à 250°C.

L'ensemble de ces résultats montre que le frittage naturel d'un compact de plomb pur à des températures de traitement comprises entre 200 et 285°C n'est pas une voie envisageable pour l'élaboration de pièces denses. Au contraire, un traitement thermique prolongé conduit dans la plupart des cas à une dédensification de l'échantillon par croissance exagérée des grains (ou recristallisation secondaire).

En conséquence, nous avons opté pour une nouvelle voie de densification faisant appel au frittage sous charge. En effet, l'application d'une contrainte sur la pièce en température pourrait non seulement accélérer les mécanismes traditionnels de frittage, mais aussi activer d'autres mécanismes comme la déformation plastique dont l'action est le plus souvent décisive pour la densification et la mise en forme.

Pour confirmer cette hypothèse, des tests dilatométriques sous charge uniaxiale ont été réalisés (Figure III-60). Ces essais nous ont renseigné de manière uniquement qualitative sur l'effet d'une pression extérieure car les charges atteintes par l'appareillage sont bien inférieures à celles appliquées lors du traitement dans l'enceinte de frittage (0,16MPa ou 0,43 MPa lors des tests de dilatométrie, 375 MPa lors des essais de frittage utilisant le dispositif de la Figure II-1).

L'application d'une pression extérieure entraîne une différence de comportement lors du traitement thermique (Figure III-60): d'une part, la dilatation finale de l'échantillon est beaucoup moins élevée lorsqu'une charge est appliquée (0,04% pour une charge de 0,43MPa contre 2,5% sans charge appliquée) et d'autre part, un léger retrait de l'ordre de 0,05% est enregistré pour des températures inférieures à 200°C. De plus, les variations importantes de volume observées à 250°C pour un compact de plomb pur semblent être atténuées par

l'application d'une contrainte (Figure III-60). En effet, l'application d'une pression extérieure sur l'échantillon atténue la croissance granulaire et par conséquent la dédensification du compact lié à l'élévation de la température (Tableau III-21). Enfin, les mesures de dureté confirment la stabilité microstructurale des échantillons traités sous contrainte extérieure.

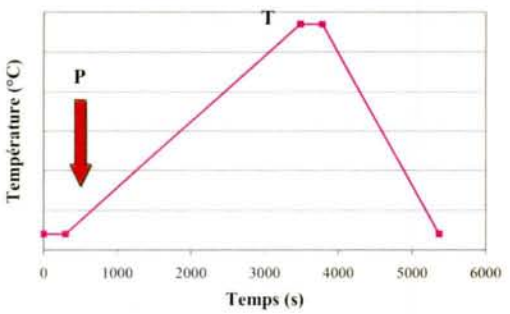


Figure III-59 : Cycle de température et pression appliqué lors des tests dilatométriques.

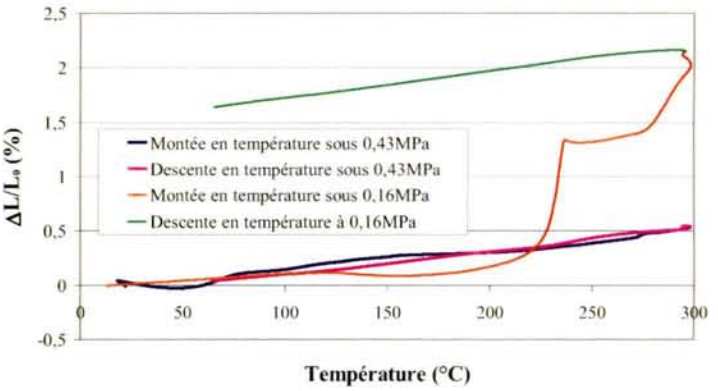


Figure III-60 : Tests dilatométriques sous une charge de 0,43MPa et 0,16MPa pour un échantillon de plomb pur pré-compacté à froid (P=220MPa).

Conditions de traitements de température et de pression		***t = 0***		***t = t_{final}***		***$\Delta\rho$ (%)***	***ΔHv_2***
T(°C)	***P (MPa)***	***ρ/ρ_0(%)***	***Hv_2***	***ρ/ρ_0(%)***	***Hv_2***		
Témoin sans traitement thermique		95,5	13,9	-	-	-	-
284,8	0	95,0	15,0	88,8	8,3	-6,2	-6,7
170	0	95,0	13,9	93,4	12,4	-1,6	-1,5
200	0	94,8	13,9	92,7	12,5	-2,1	-1,4
240	0	92,7	13,9	90,2	11,3	-2,51	-2,6
284,8	0,16	93,8	15,0	89,3	9,5	-4,54	-5,5
284,8	0,43	93,6	13,9	93,6	11,3	0	-2,6

Tableau III-21 : Tableau récapitulatif des effets de la température et de la pression appliquées aux échantillons de poudre de plomb pur pré-compactés lors des tests dilatométriques.

1.2.2.2. Cas des composites plomb/céramique : exemple du système Pb/TiO_2 (0,5%vol.)

Afin de mieux cerner l'effet bénéfique d'un ajout de céramique sur l'évolution microstructurale d'un compact de plomb pur, des essais dilatométriques sur des composites Pb-TiO_2 (0,5%vol) ont été réalisés. Le comportement dilatométrique de ces alliages composites est similaire à celui enregistré pour le plomb pur entre la température ambiante et 215°C (Figure III-61). Ainsi, dans ce domaine de température, l'échantillon composite subit une dilatation linéaire avec un coefficient correspondant de l'ordre de $22,5 \times 10^{-6}$ K^{-1}. Au delà de 215°C, on ne relève pas d'accident brutal de comportement comme cela a été le cas pour

l'échantillon sans renfort céramique. Cette différence de comportement peut s'expliquer en comparant les distributions granulométriques (Figure III-62) et les sections métallographiques des échantillons composites de Pb/céramique et de plomb pur obtenues avant et après traitement thermique (Figure III-63). Contrairement aux microstructures des échantillons de plomb pur, celles des composites ne présentent pas de gros grains. Les distributions granulométriques normalisées sont parfaitement superposables par simple changement d'échelle (en se ramenant à chaque fois à la taille moyenne des grains). De plus, les valeurs de dureté sont quasi-équivalentes avant et après test dilatométrique (dureté=16Hv_2), indiquant que l'alliage composite n'est pas sujet à un adoucissement lié à une croissance granulaire exagérée.

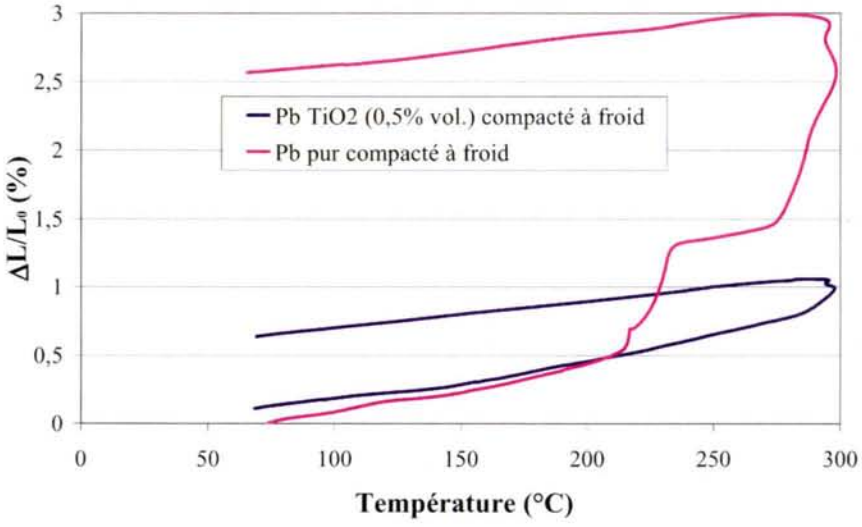


Figure III-61: Effet d'un ajout de 0,5% en volume de TiO_2 sur le comportement dilatométrique d'un compact de plomb pur entre la température ambiante et 300°C.

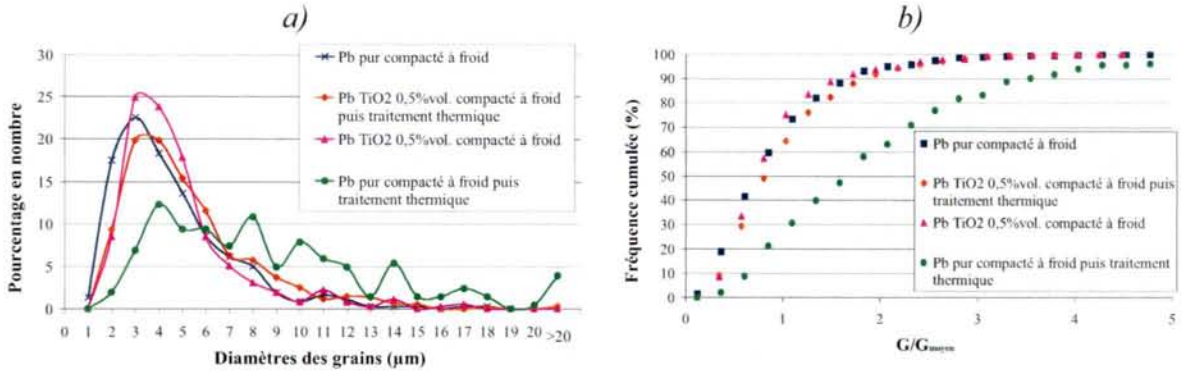


Figure III-62 : Distributions granulométriques (a), normalisées en (b) pour des échantillons plomb pur et composites plomb/TiO_2 0,5% vol. compactés à froid puis testés en dilatométrie.

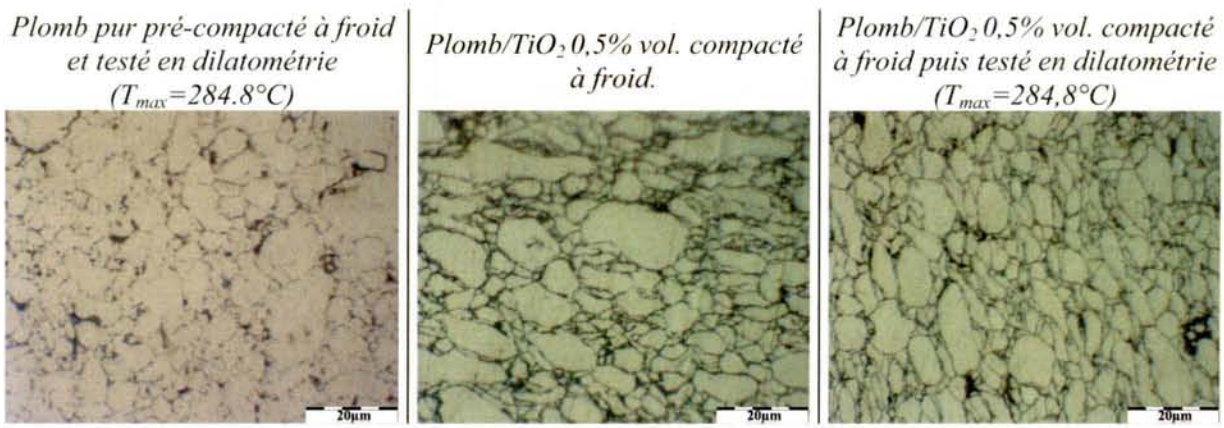


Figure III-63 : Micrographies optiques d'échantillons de plomb pur et de composites plomb-TiO_2 0,5% vol avant et après test dilatométrique.

Ces observations confirment l'effet bénéfique des céramiques incorporées. En effet, dans le cas des matériaux composites, le grossissement de grains peut être bloqué par la présence de particules aux joints de grains qui servent d'obstacles, au mouvement de ceux-ci.

A la vue de ces résultats expérimentaux, plusieurs commentaires peuvent être apportés :

- il semble nécessaire d'**appliquer une pression** lors du traitement thermique afin de favoriser les mécanismes densifiant au dépend de la croissance granulaire exagérée ;
- l'**ajout d'une fine dispersion de particules céramiques** peut permettre de stabiliser la microstructure et notamment de limiter la croissance granulaire.

En conséquence, dans la suite de ce manuscrit, les principales caractéristiques morphologiques d'échantillons de plomb pur (témoin) et de composites Pb/céramique frittés sous une charge uniaxiale seront présentées.

2. Elaboration par frittage sous charge de composites plomb/céramique

L'effet bénéfique de la pression extérieure sur la coalescence granulaire et par conséquent sur la densification, ne pourra pas être quantifié en terme de mesure de retrait lors du traitement thermique car le dispositif expérimental de frittage développé pour cette étude

ne le permet pas. Ce sont des analyses macroscopiques (taux de densification) et des analyses microscopiques post-traitement qui nous renseigneront sur le comportement des matériaux.

2.1. Cas du plomb pur

Différentes conditions de pression, de température et de temps de frittage ont été testées sur la poudre de plomb pur.

2.1.1. Effet d'un traitement thermique sur les compacts de poudre de plomb

Des mesures de macrodureté réalisées sur des échantillons de plomb pur, pré-compactées à froid, puis traitées thermiquement (vitesse de chauffe et de refroidissement : $1°C.min^{-1}$) confirment les tendances décelées lors des tests de dilatométrie :

- le plomb pur compacté à froid possède une dureté nettement supérieure à celle atteinte après un traitement thermique sans application d'une pression extérieure ($13,7Hv_2$ avant traitement thermique et $10,5Hv_2$ après traitement thermique) ;
- le traitement thermique du plomb pur préalablement écroui semble favoriser la recristallisation secondaire, soit la croissance granulaire exagérée ($\varnothing_{moyen}$=4,6µm avant traitement thermique, $\varnothing_{moyen}$=6,5µm après traitement thermique) (Figure III-64).

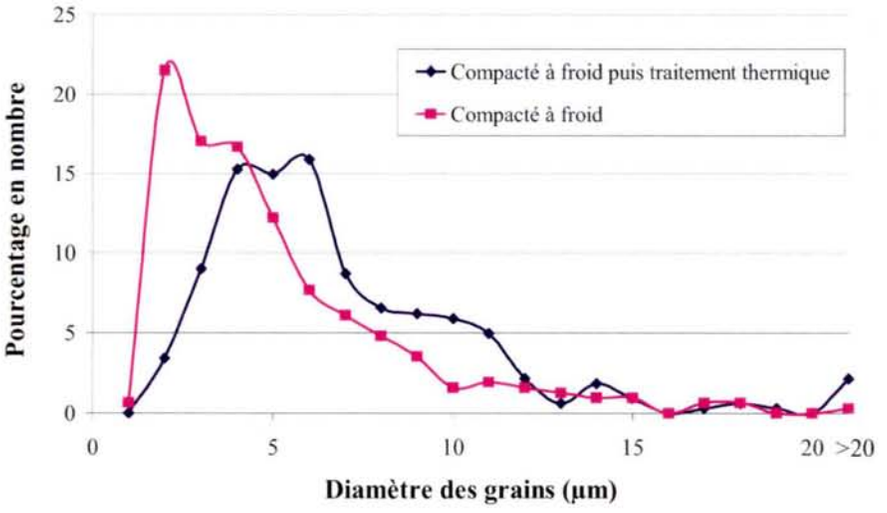


Figure III-64: Distribution granulométrique d'une poudre de plomb pur ayant subi ou non un traitement thermique.

2.1.2. Pression constante exercée au cours du traitement thermique : effet de la valeur de la charge et du temps d'application

Des tests de frittage sous charge constante ont été réalisés selon le protocole décrit à la Figure III-65. Les mesures de dureté (Tableau III-22) et l'allure des distributions granulométriques après traitement thermomécanique (Figure III-66) indiquent une croissance granulaire anormale. Ce résultat est par ailleurs confirmé par les micrographies de la Figure III-67 qui révèlent la présence éparse de quelques gros grains ($Ø_{moy}$>8µm) pour les échantillons traités thermiquement. Par ailleurs, les mesures de taux de densification sont stables quels que soient la valeur d'application et le temps de traitement thermomécanique (Tableau III-22).

Pression appliquée	*Temps de maintien de la charge (h)*	*Taux de densification (%)*	*Dureté (Hv_2)*
-	0	97,0	13,7
220MPa	6	98,1	9,65
	12	97,8	8,92
312MPa	6	97,8	9,38
	12	97,8	9,95
375MPa	6	96,9	9,58
	12	97,8	9,38

Tableau III-22 : Taux de densification et dureté enregistrés pour un échantillon de plomb pur en fonction de la pression et du temps d'application de la charge (protocole en Figure III-65).

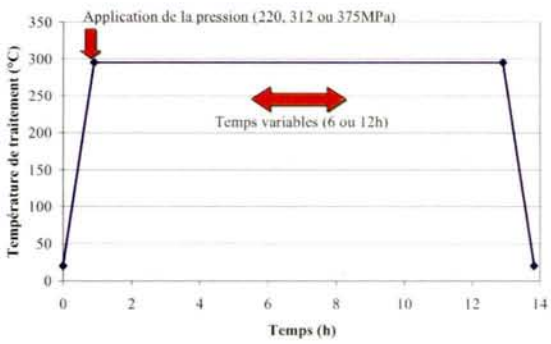


Figure III-65 : Cycle de température et de pression pour un mélange de poudre de plomb pur pré-compacté à froid.

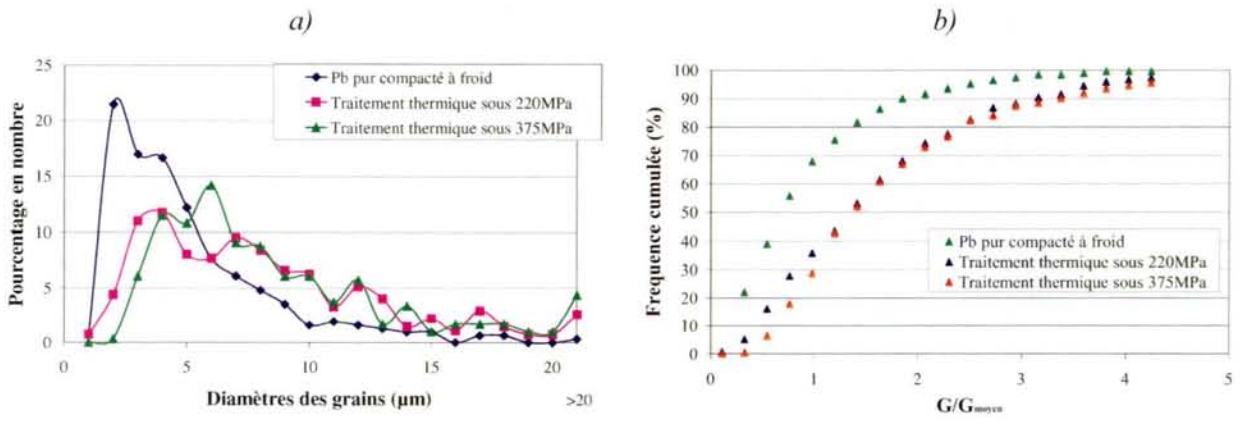


Figure III-66 : Distribution granulométrique (a) et ramenée à la taille moyenne des grains (b) en fonction de la pression exercée sur l'échantillon au cours du frittage (temps de maintien de 6h).

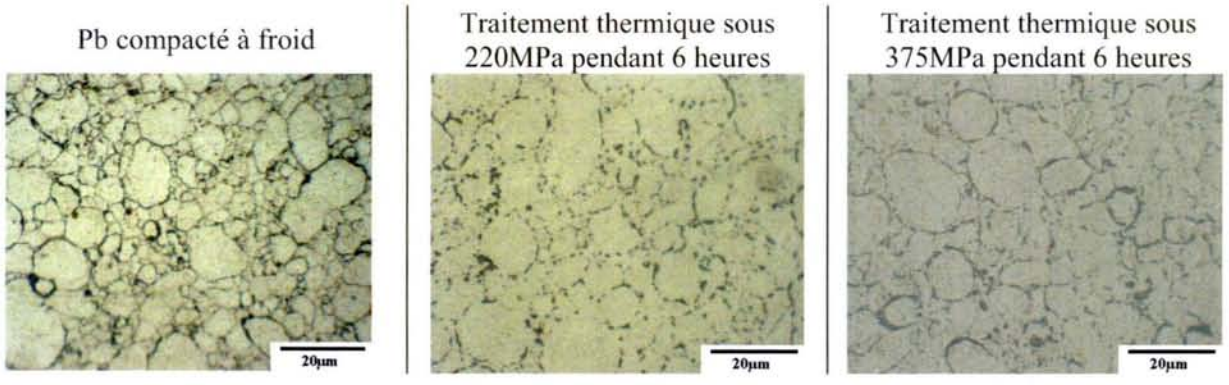


Figure III-67 : Micrographies optiques réalisées sur des échantillons de plomb pur pré-compactés à froid puis traités thermiquement sous des pressions de 220MPa ou 375MPa.

2.1.3. Pression variable au cours du traitement thermique

Un autre protocole d'application de la pression sur l'échantillon au cours du traitement thermique a été testé. La pression a été appliquée graduellement par paliers lors de la mise en température de l'échantillon : trois paliers de pression et de température ont été ainsi définis (voir Figure III-68).

L'application d'une pression graduelle n'entraîne pas de croissance granulaire exagérée, notamment pour la plus faible pression exercée (220MPa) comme le montrent les distributions granulométriques ($Ø_{moy}$≈5,5µm) de la Figure III-69 et les observations métallographiques de la Figure III-70. On retrouve sensiblement la microstructure fine de l'échantillon compacté à froid. Le taux de densification semble augmenter de manière

significative avec l'application du cycle thermomécanique de la Figure III-68 mis à part pour une pression finale appliquée de 312MPa (Tableau III-23).

L'application d'une charge plus élevée sur l'échantillon (312 ou 375 MPa) lors du traitement thermique entraîne une croissance granulaire exagérée traduite par une perte d'autosimilarité des distributions granulométriques (Figure III-69) et conduit, par conséquent, à un adoucissement de l'échantillon (diminution de la dureté) (Tableau III-23). Il semble donc que le bénéfice de l'écrouissage lié à la déformation plastique soit annihilé par des phénomènes de recristallisation-restauration.

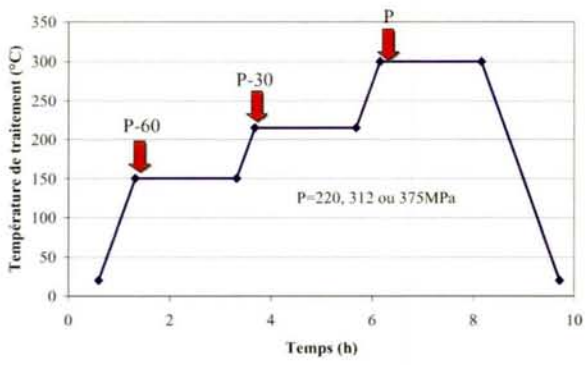


Figure III-68 : Protocole de température et de pression pour un mélange de poudre de plomb pur pré-compacté à froid.

Echantillons (charge maximale MPa)	***Taux de desnification (%)***	***Dureté (Hv_2)***
Pb pur compacté à froid	97,0	15,7
Traitement thermique (P_{max}=220 MPa)	98,2	11,2
Traitement thermique (P_{max}=312MPa)	95,0	10,4
Traitement thermique (P_{max}=375 MPa)	98,0	9,93

Tableau III-23 : Caractéristiques des échantillons synthétisés après application du protocole de la Figure III-68.

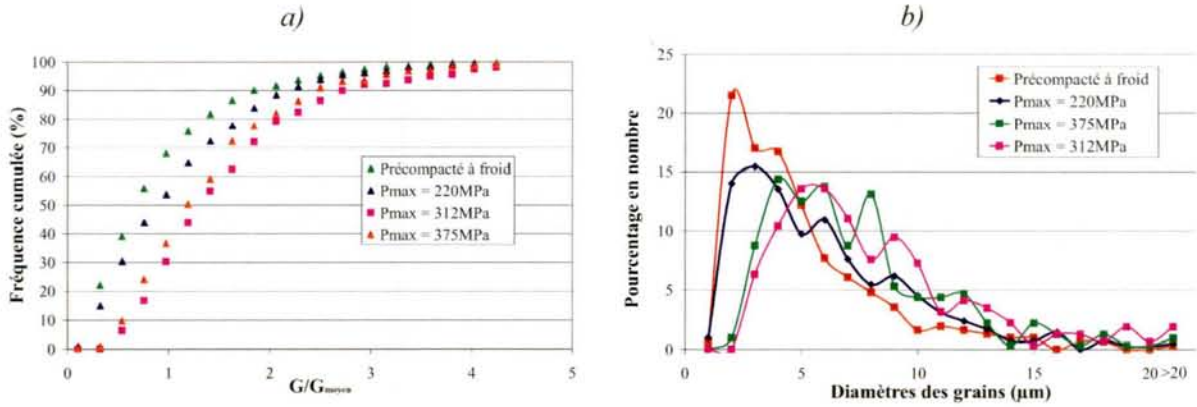


Figure III-69 : Distributions granulométriques normalisées (a) ou brutes (b) en fonction de la pression maximale appliquée selon le schéma de la figure III-69 sur un échantillon de plomb pur.

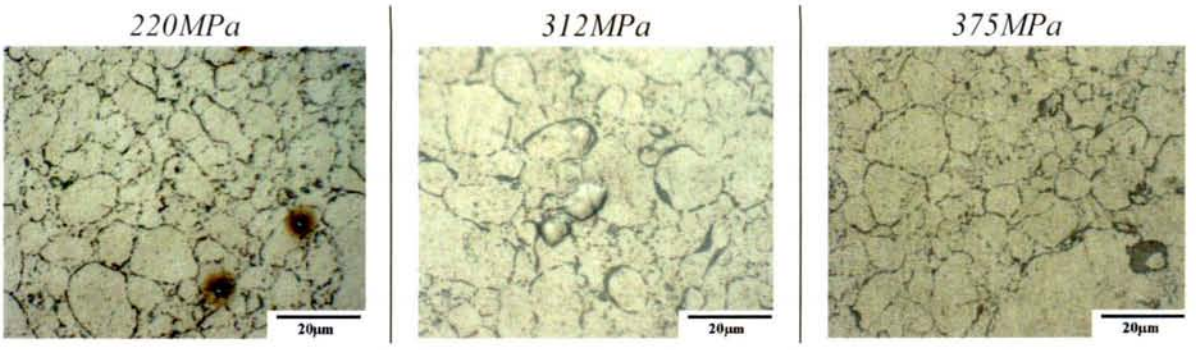


Figure III-70 : Observations métallographiques d'échantillons de plomb pur pré-compactés à froid puis traités thermiquement par paliers pour des pressions maximales de 220, 312 ou 375 MPa.

Les conditions opératoires testées au cours de cette étude permettent de proposer le protocole de frittage optimisé du plomb pur suivant : une pré-compaction à froid de la poudre sous 220MPa, un traitement thermique entre la température ambiante et 295°C avec trois paliers intermédiaires à 150°C, 215°C et 295°C. Au cours du cycle thermique, une pression évolutive est appliquée sur l'échantillon qui peut atteindre en fin de traitement 220MPa. Ce protocole est schématisé à la Figure III-71.

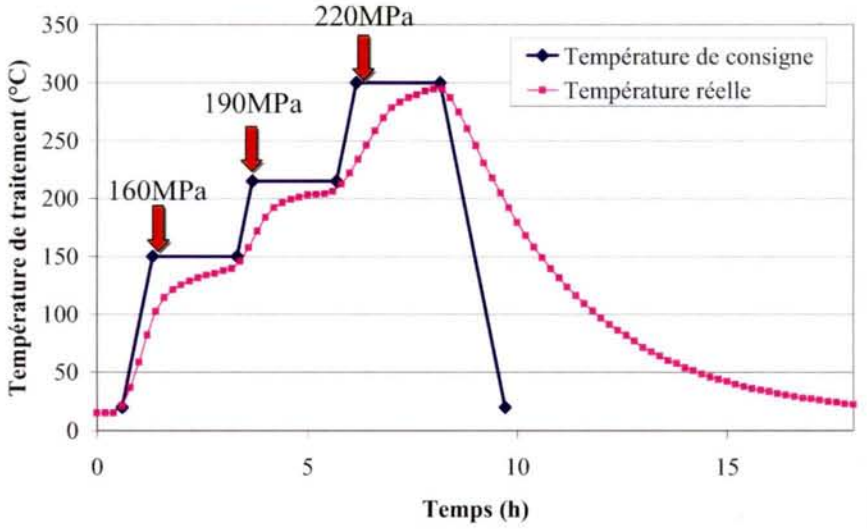


Figure III-71 : Protocole de frittage sous charge optimisé pour une poudre de plomb pur.

Il est à noter, que nous avons adopté une montée en température par paliers. Toutefois l'inertie du four utilisé est telle que l'on peut faire l'approximation d'une montée linéaire de température (Figure III-71).

2.2. Composites plomb/céramique

Le protocole de frittage sous charge du plomb pur précédent a été ensuite transféré à des mélanges de plomb et de céramique.

Les essais de frittage sous charge ont confirmé l'effet bénéfique de la céramique déjà observé lors des essais dilatométriques :

- pour certaines céramiques (TiO_2 et SiC), la microstructure fine de l'échantillon pré-compacté à froid reste peu affectée par le traitement thermique comme le montrent les distributions granulométriques présentées en Figure III-72a et b. Celles-ci sont en effet autosimilaires (par rapport à celle du compact de plomb pur non traité thermiquement) contrairement à celles des échantillons renforcés par Y_2O_3 et SiO_2 (Figure III-72 c et d).
- les mesures de dureté réalisées sur les échantillons composites après frittage sous charge confirment une stabilité microstructurale au cours du traitement thermomécanique. Par exemple, pour un composite Pb/TiO_2(3%vol.), la dureté après traitement est sensiblement identique à celle enregistrée avant traitement (dureté = $15Hv_2$).

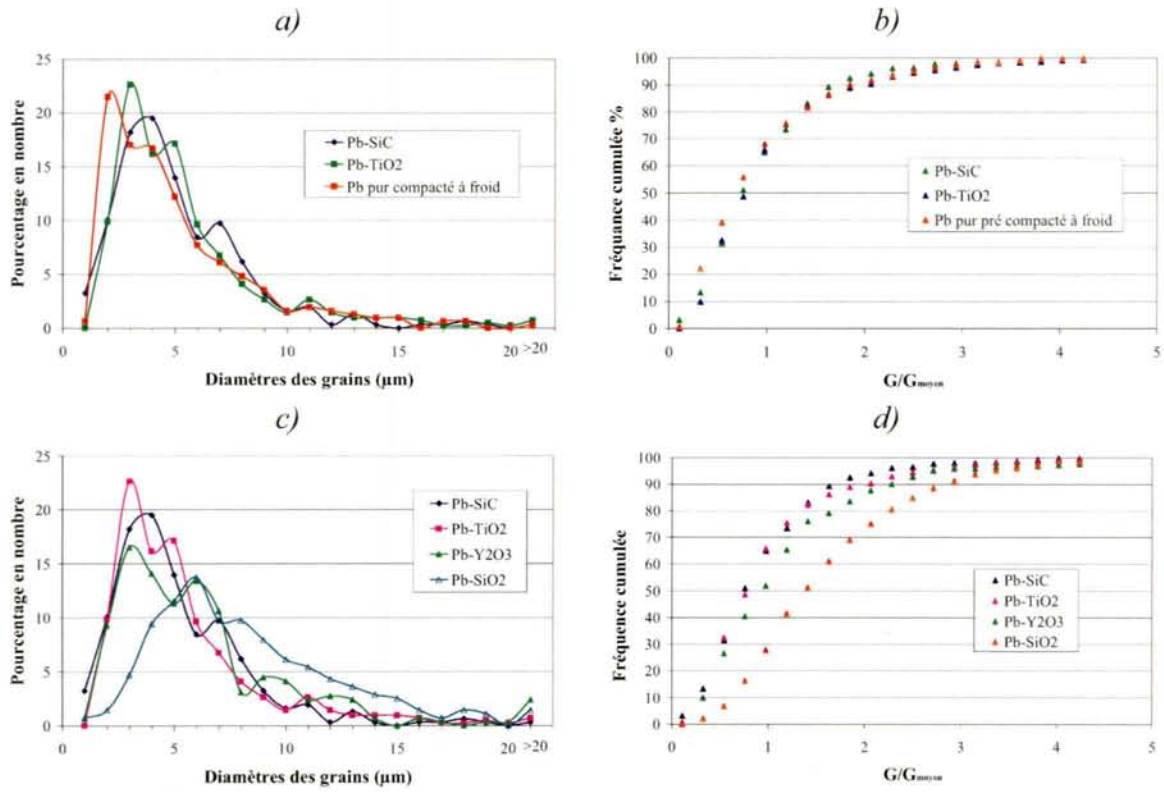


Figure III-72 : Distributions granulométriques en fonction de la céramique incorporée (fraction volumique de 3%).

Les quatre types de renforts céramiques ont été testés avec des fractions volumiques variables. Après frittage, selon le cycle de température et de pression défini à la Figure III-71, des mesures de taux de densification et de taille moyenne de grains ont été réalisées. Les principaux résultats sont reportés dans le Tableau III-24 et sur la Figure III-73 en fonction du type de renfort et de sa fraction volumique.

Céramique utilisée	***Fraction volumique de céramique (%vol)***	***Taux de densification (%)***	***Taille moyenne de grains (µm)***
Témoin (Pb pur)	-	98,2	4,3
Y_2O_3	3	96,9	5,9
	1	96,8	5,8
	0,5	97,4	5,9
SiO_2	3	93,8	7,7
	1	94,3	7,1
	0,5	96,4	6,2
SiC	3	96,5	4,7
	1	96,3	4,9
	0,5	96,7	4,5
TiO_2	5	96,7	-
	3	96,6	5,0
	2	98,2	-
	1	97,7	5,5
	0,5	97,8	5,6

Tableau III-24 : Taux de densification des matériaux composites en fonction du type et de la fraction volumique de céramique incorporée.

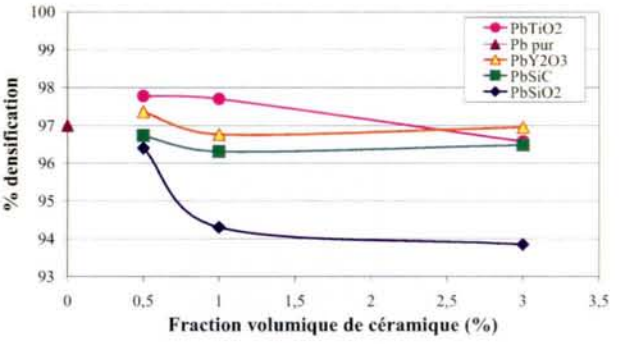


Figure III-73 : Evolution du taux de densification de matériaux composites plomb/céramique en fonction du type et de la fraction volumique de céramique incorporée.

Ces données mettent en évidence une variation du taux de densification avec le type de renfort céramique employé. Plus exactement, à la vue des micrographies du Tableau III-25, il semble nécessaire de corréler les caractéristiques morphologiques des poudres céramiques utilisées (état d'agglomération, granulométrie,...) avec l'état de dispersion du renfort dans la matrice métallique. Ainsi, les poudres initialement agglomérées ou frittées telles que celles de SiO_2, de SiC ou de Y_2O_3 sont très difficilement dispersées dans la matrice de plomb. De plus, la présence d'agrégats est d'autant plus marquée que le taux de céramique incorporée est important.

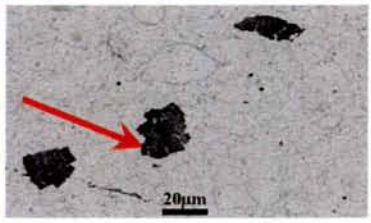
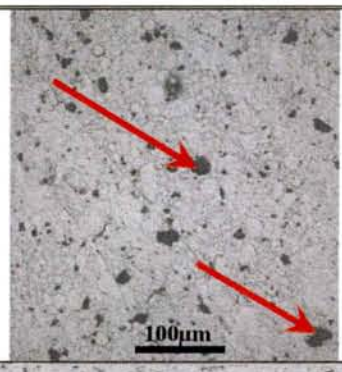
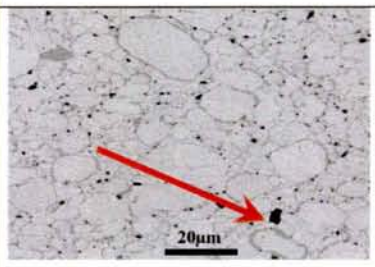
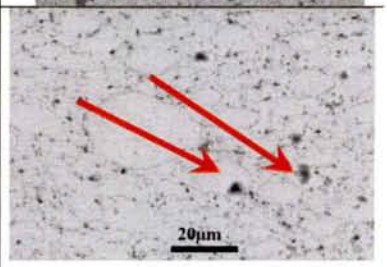
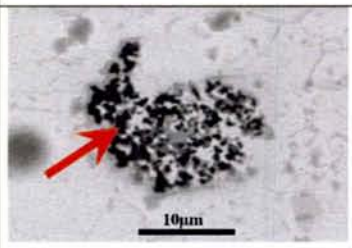
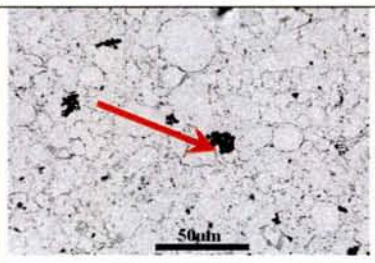
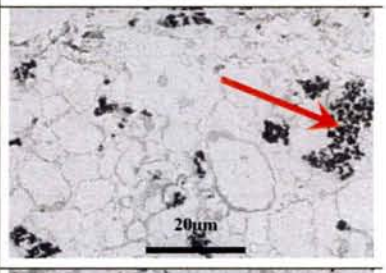
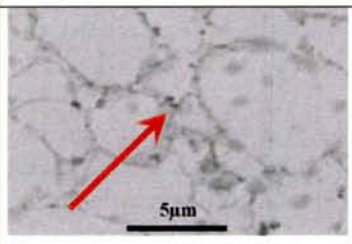
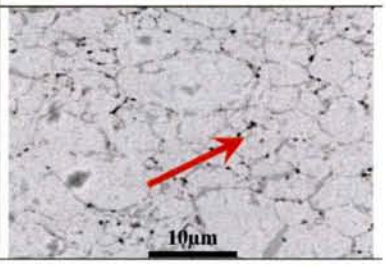
Céramique utilisée	*0,5%vol*	*1%vol.*	*3%vol.*
Y_2O_3	-		
SiC	-		
SiO_2			
TiO_2		-	

Tableau III-25 : Micrographies réalisées par MEB (mode BSE) mettant en évidence la présence de céramiques dans la matrice de plomb (flèches=aggrégats).

Les observations métallographiques des échantillons composites après frittage indiquent clairement que seul TiO_2 est dispersé à l'état de particules élémentaires au sein de la matrice métallique.

Pour confirmer ces premières observations morphologiques, une analyse plus fine de la microstructure d'un échantillon de Pb/TiO_2 (0,5% vol.) a été menée par microscopie électronique à transmission (Figure III-74). Elle met en évidence la présence de dioxyde de titane sous forme de particules élémentaires aux joints de grains de plomb pur.

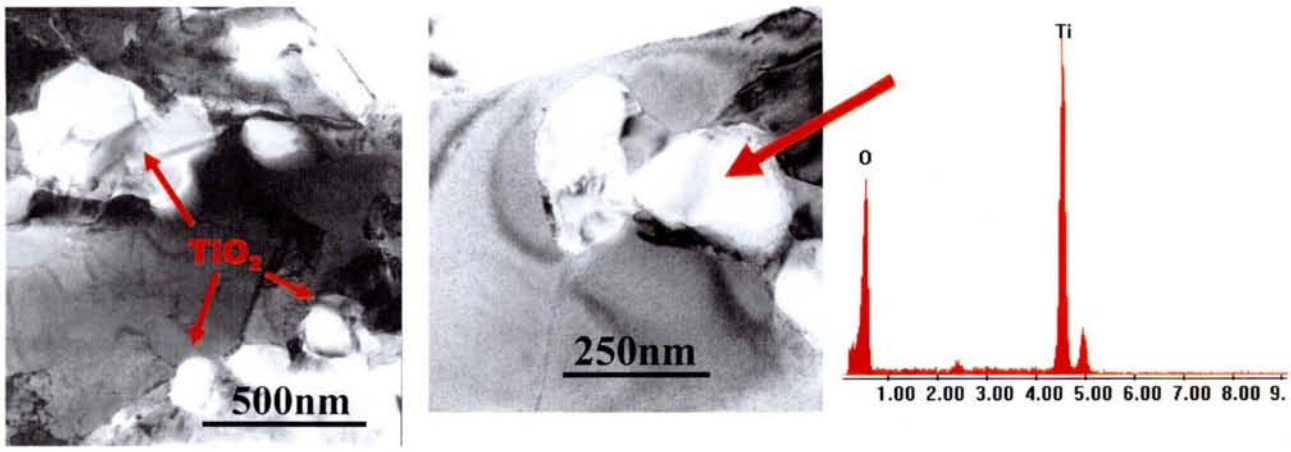


Figure III-74 : Micrographies MET fond clair d'un alliage composite Pb/TiO_2(0,5%vol) et analyse semi-quantitative par technique EDS des particules céramiques.

Les comparaisons des taux de densification, enregistrés pour différentes nuances de céramique après frittage, montrent qu'à fraction volumique de renfort équivalente (0,5%), le taux de densification le plus élevé, soit 98%, est atteint pour le composite à base de TiO_2. (Tableau III-24)

Les mesures de porosité ouverte menées par pycnométrie à hélium pour des composites obtenus par frittage sous charge et pour différentes nuances de renforts confirment les observations précédentes. L'ajout de dioxyde de titane au plomb pur, à des proportions qui peuvent atteindre 3% en volume, ne génère pas de porosité ouverte (Figure III-75). A l'inverse, la présence de silice entraîne une augmentation significative de porosité ouverte probablement due à celle des agglomérats de la poudre initiale. Par ailleurs, l'apport d'yttrium ne semble pas modifier pas le taux de porosité du fritté.

En résumé, il semble que le dioxyde de titane soit un bon candidat pour le renforcement mécanique du plomb, car du fait de sa faible agglomération initiale, il peut être dispersé à l'état particulaire aux joints de grains de la matrice métallique, limitant ainsi la formation de porosité ouverte.

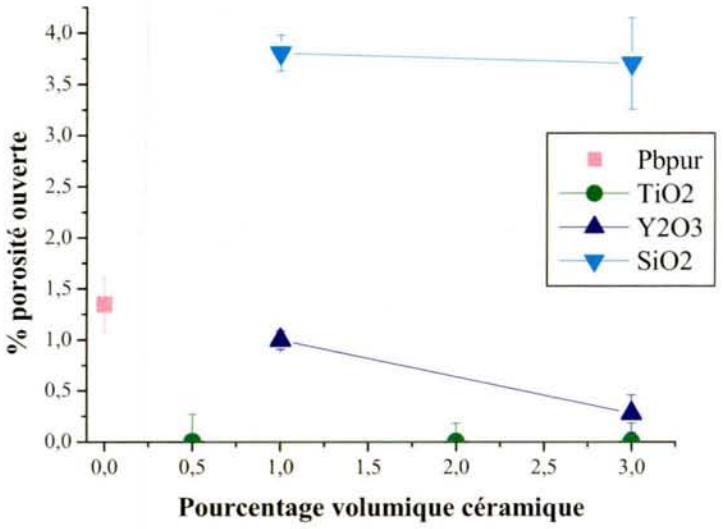


Figure III-75 : Evolution de la porosité ouverte des composites plomb-céramique en fonction de la fraction volumique de renfort.

En conclusion, les différents tests de frittage naturel ou sous charge menés sur des échantillons de plomb pur et de plomb/céramique nous ont permis de déterminer les conditions optimales d'obtention de pièces métalliques ou composites denses :

- le frittage sous charge est nécessaire à l'obtention d'un matériau dense. Une précompaction à froid de la poudre initiale associée à l'application évolutive de la pression lors du protocole de montée en température conduit à un échantillon présentant une microstructure assez fine (proche de celle de l'échantillon initial) et un taux de densification supérieur à 97% ;
- TiO_2 semble être le renfort adapté pour l'obtention d'un composite à fine distribution particulaire de renfort céramique. De plus, pour une fraction volumique de l'ordre de 0,5%vol., ce renfort permet d'obtenir des frittés avec des taux de densification élevés (98%) et exempts de porosité ouverte. En conséquence, l'essentiel des caractérisations mécaniques (test de résistance au fluage, dureté) et électrochimiques (tests en condition de surcharge) portera sur le composite Pb/TiO_2 (0,5%vol).

CHAPITRE 3 :

Etude du comportement physico-chimique des alliages composites obtenus par métallurgie des poudres

Les échantillons frittés qui seront caractérisés dans la suite de ce manuscrit, ont été synthétisés selon le protocole opératoire optimisé et décrit à la Figure III-71. Leurs performances seront comparées à celles des échantillons d'alliages obtenus classiquement par coulée gravitaire.

Cette campagne de caractérisation devra permettre de définir les propriétés d'usage (mécaniques et électrochimiques) des alliages frittés destinés à la fabrication d'électrodes de batterie acide. Dans un premier temps, les propriétés mécaniques de ces matériaux seront caractérisées par des mesures de dureté et des tests de résistance au fluage en compression. Puis, dans un deuxième temps, la résistance de ces alliages frittés à la corrosion électrochimique en milieu sulfurique et en condition de surcharge de la batterie sera évaluée.

1. Propriétés mécaniques

Avant de donner le détail des résultats expérimentaux, nous nous proposons dans un premier temps de présenter quelques généralités sur les mécanismes de fluage concernant le plomb et ses alliages.

1.1. Généralités sur le fluage des alliages de plomb

1.1.1. Généralités sur le fluage

La déformation d'un matériau induite pendant les maintiens en température et sous contrainte est appelé fluage. Cette déformation, de nature viscoplastique est dépendante du temps de maintien sous charge et de la température de traitement. Cette déformation thermiquement activée peut mener à la rupture de matériau testé. En effet, pour des températures supérieures à $0{,}4T_{fusion}$, le mouvement des dislocations dans le matériau n'est plus limité au glissement, comme c'est le cas pour une déformation plastique à froid, mais peut s'accompagner d'une montée vers les surfaces et interfaces. De plus, à ces températures,

les défauts ponctuels sont plus nombreux et plus mobiles et l'écoulement plastique peut être assuré directement par la diffusion. Cette déformation à chaud peut donc s'accompagner de modifications profondes de la microstructure : des phases peuvent se dissoudre, d'autres peuvent apparaître, celles qui demeurent peuvent grossir ou coalescer tandis que les structures granulaires peuvent évoluer en particulier par recristallisation dynamique au cours de la déformation.

La courbe caractéristique d'un essai de fluage (déformation de l'échantillon en fonction du temps) peut se décomposer en trois stades distincts (Figure III-76):

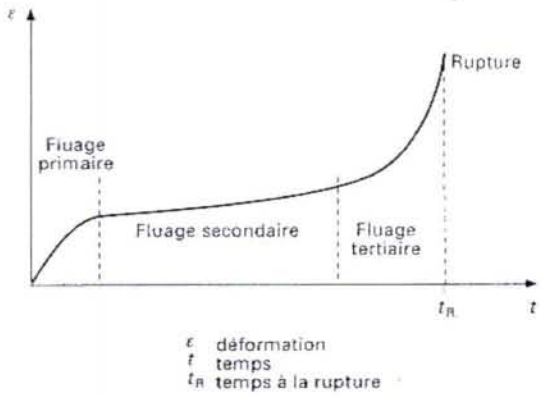


Figure III-76 : Représentation des différents stades de fluage[57].

- le fluage primaire qui est un régime transitoire où la vitesse de déformation augmente pour atteindre un palier. Pendant cette phase qui est une période de mise en charge, on assiste à la création et à la propagation des dislocations ;
- le fluage secondaire correspond à la présence d'une « microstructure stationnaire » : il y a un équilibre entre le processus de formation et d'annihilation des dislocations ce qui conduit à une vitesse de déformation constante. Ce régime est de loin le plus étudié et la vitesse mesurée permet de caractériser le comportement du matériau. Pour les métaux purs ou les alliages métalliques, la vitesse de déformation ($\dot{\varepsilon}$) en régime stationnaire est classiquement reliée à la contrainte (σ) et à la température par la loi de Norton :

$$\dot{\varepsilon}=A\,\sigma^{n}\exp(-Q/RT) \qquad (57)$$

où A est une constante, n est le coefficient de Norton caractéristique du mécanisme de déformation et Q est l'énergie d'activation de ce mécanisme ;

- le fluage tertiaire correspond à l'accélération de la vitesse de déformation se terminant par une rupture du matériau souvent due à la croissance de cavités.

1.1.2. Mécanismes de déformation à chaud[58]

La modélisation des lois de déformation à chaud à l'état stationnaire s'expriment différemment selon que la déformation est assurée par le transport de matière par diffusion ou par le mouvement des dislocations.

- Lorsque la déformation plastique est assurée par la diffusion, le transport de matière s'effectue par un flux croisé de lacunes et d'atomes au sein du matériau. Ce transport peut s'effectuer soit par une diffusion en volume (fluage de type Nabarro[59]) ou une diffusion aux joints de grains (fluage de type Coble[60]). Le fluage diffusionnel est décrit selon une loi de type Nabarro Herring Coble qui relie de manière linéaire le taux de déformation et la contrainte :

$$\dot{\varepsilon} = A\,\sigma\,T d^2 D \qquad (58)$$

où A est une constante, σ la contrainte, T la température de l'essai, d la taille de grain et D un coefficient de diffusion effectif relié aux coefficients de diffusion en volume et aux joints de grains. Cette description correspond à un exposant de contrainte égal à l'unité (Tableau III-26) dans la description générale de Norton *(57)*. Celle-ci s'applique majoritairement à basse contrainte et à des températures élevées (soit supérieures à $0{,}5 \times T_{fus}$).

- Quand l'écoulement plastique est majoritairement assuré par le mouvement thermiquement activé des dislocations, on peut distinguer à nouveau deux familles de modèles : ceux qui s'appuient sur des mécanismes de restauration (ou montée des dislocations) (coefficient de Norton n compris entre 3 et 5 (Tableau III-26)), majoritairement présents lorsque la contrainte appliquée est faible, et ceux qui s'appuient sur des théories de glissement thermiquement activé pour des contraintes plus élevées (valeurs de coefficient de Norton très élevées).

Une contribution non négligeable à la déformation macroscopique peut venir d'un glissement aux joints de grains du matériau qui peut être accommodé par un cisaillement et un mouvement de dislocations dans le grain ou par un transport diffusif de matière. Son importance est d'autant plus grande que les grains sont plus petits. La présence de précipitation intergranulaire peut l'inhiber.

Connaissant ces mécanismes de fluage stationnaire, des développements d'alliages peuvent être proposés. Si le domaine d'utilisation d'un alliage se situe dans le régime

diffusionnel, il est préférable de développer une microstructure à gros grains, voire des monocristaux (cas des aubes de turbines en nickel). Par contre, si le mouvement des dislocations gouverne le fluage dans le domaine d'utilisation envisagé, il faut alors multiplier les obstacles à leur mouvement et donc favoriser une microstructure fine.

Valeurs de coefficient de Norton (n)	***Mécanisme de déformation à chaud***	
1	Diffusionnel	Aux joints de grains (Coble)
		En volume (Nabarro)
2 à 7	Glissement aux joints de grains et restauration	
8 à 12	Glissement aux joints de grains et montée de dislocation (cas des alliages à renfort particulaire)	

Tableau III-26 : Valeurs de l'exposant de contrainte dans la loi de Norton en fonction du mécanisme de déformation à chaud [61].

1.1.3. Fluage du plomb pur et des alliages de plomb

A la température ambiante, la résistance au fluage du plomb pur et de ses alliages est faible compte-tenu de leur basse température de fusion. En particulier, dans le cadre des batteries acides, l'origine du fluage des grilles en alliage de plomb est double : d'une part, les grilles fluent naturellement sous l'effet de leur propre poids, de plus, elle sont soumises à des contraintes mécaniques produites par la croissance des produits de corrosion en surface d'électrodes lors des cycles de charge/décharge de la batterie. Enfin, l'élévation de la température de l'électrolyte, par exemple lors d'une charge prolongée, peut accélérer les phénomènes de fluage. Par opposition, la déformation plastique facilitée de ces alliages dès la température ambiante suscite un intérêt dans d'autres applications. Par exemple, ces alliages sont utilisés dans le génie civil afin d'accommoder les contraintes que peut subir une construction ou un bâtiment[62,63].

1.1.3.1. Plomb pur

Au vue de la littérature sur le sujet, il apparaît qu'à température ambiante, le plomb pur présente deux mécanismes de déformation distincts qui dépendent du niveau de la contrainte appliquée lors du test de fluage[64] :

- pour de faibles contraintes ($\sigma < 1,7$ MPa), la vitesse de déformation varie proportionnellement avec la contrainte. Ce comportement est associé à un

mécanisme de fluage diffusionnel. Plus particulièrement, selon Gifkins et al.[64], il s'agirait d'un mécanisme d'écoulement de matière par diffusion aux joints de grains. Les observations microstructurales réalisées par ces auteurs mettent en évidence un mécanisme de déformation gouverné par la migration des joints de grains[65]. Il permet d'éviter la formation de cavités lors du transport de matière. De plus, la nature du mécanisme de déformation est confirmée par la valeur de l'énergie d'activation (5,3 $kJ.mol^{-1}$). Celle-ci est en effet inférieure à celle de l'autodiffusion en volume du plomb (100 $kJ.mol^{-1}$)[66] (Tableau III-28).

- lorsque la contrainte augmente et dépasse la valeur critique de 1,7 MPa, le coefficient de Norton peut atteindre une valeur comprise entre 2 et 6 selon les auteurs (Tableau III-27). Cette nouvelle loi de déformation caractérise un mécanisme où la contrainte appliquée joue un rôle prépondérant. A ce sujet, Gifkins et al.[64] proposent un nouveau mécanisme en relation avec ces nouvelles informations expérimentales : les dislocations au contact d'une impureté ou d'un joint de grains, peuvent se déplacer par un mécanisme de montée sous l'action d'une contrainte extérieure. Ce déplacement nécessite l'application d'une contrainte supérieure à une contrainte « seuil » qui correspond au franchissement des obstacles présents (impuretés, joints de grains). Des observations microstructurales menées sur des échantillons préalablement testés sous fortes contraintes (σ > 1,7 MPa) révèlent la présence de décrochements au niveau des joints de grains, caractéristiques d'une montée des dislocations. De plus, ce mécanisme de déformation par diffusion des dislocations[67] est activé par l'élévation de température. Lorsque la contrainte augmente (σ > 5 MPa), on note que l'énergie d'activation du mécanisme augmente et atteint une valeur limite égale à 70 $kJ.mol^{-1}$. Cette augmentation est due à l'accumulation de dislocations aux joints de grains et dans le volume ce qui limite leur déplacement en augmentant leurs interactions.

1.1.3.2. Alliages de plomb

Les tests de fluage menés sur des alliages de plomb et répertoriés dans la littérature portent essentiellement sur des alliages binaires (PbSn, PbSe, PbPd, PbCa, PbSb) et ternaires (PbCuTe, PbSnZn, …). Quelles que soient la quantité, la nature des éléments secondaires et la

forme qu'ils peuvent prendre dans la matrice de plomb (solution solide ou précipités), le comportement mécanique, et notamment la résistance au fluage des alliages de plomb, diffère peu.

En régime stationnaire, le mécanisme de déformation ne semble obéir qu'à une seule loi « puissance » en fonction de la contrainte appliquée. De plus, le coefficient de Norton calculé varie entre 2 et 10 selon les alliages, les auteurs et les méthodes expérimentales utilisées (voir Tableau III-28). Le mécanisme lié à cette loi « puissance » est celui associé à un mouvement des dislocations. Les atomes étrangers présents en solution solide ou sous la forme de précipités peuvent bloquer ou freiner le déplacement des dislocations. Les résultats obtenus pour des alliages PbCu(0,06%) et PbSb(1,2%)[63] montrent d'une part, que l'ajout d'éléments secondaires diminue la vitesse de fluage à température ambiante par rapport au plomb pur et d'autre part, que cet effet est inhibé au delà de 80°C par l'activation de la diffusion et de la montée des dislocations.

L'énergie d'activation du fluage des alliages de plomb mesurée au cours de ces différentes études (70 $kJ.mol^{-1}$) est supérieure à celle du plomb pur (40 $kJ.mol^{-1}$) sans que soit observé pour autant un changement de mécanisme. (Tableau III-29).

1.1.3.3. Alliages PbCaSn

Les travaux recensés dans la littérature et résumés dans la partie 1 au paragraphe 3.2 (page 18) montrent qu'aucune étude concernant les mécanismes de fluage de ces alliages PbCaSn n'a été réalisée.

1.1.3.4. Alliages à renforts particulaires

Les alliages à renforts particulaires étudiés dans la littérature, sont synthétisés généralement à partir de poudres de plomb ou d'alliages de plomb (Pb-Cu et Pb-Al) compactées, consolidées et extrudées. Les différents dispersoïdes testés sont soit des oxydes de plomb[68] (PbO obtenus par oxydation partielle de la poudre lors du compactage), des particules de cuivre métallique ou des oxydes d'aluminium (Al_2O_3)[69] produits in situ lors de l'atomisation d'une poudre initiale de plomb contenant de l'aluminium métallique.

De manière générale, la résistance au fluage des métaux est améliorée par la présence de particules qui réduisent notamment les contraintes effectives supportées par les matrices. Il

en résulte que les vitesses de fluage secondaire des composites sont nettement diminuées par rapport à celles des matrices non renforcées. Ce résultat est fortement influencé par le taux et l'état de dispersion des particules de renfort comme cela a été montré pour les alliages composites à base de poudre d'alliage PbCu [69].

Le mécanisme de déformation de ces alliages est fonction d'une contrainte critique qui permet de dissocier chaque mécanisme de fluage en régime stationnaire. Ainsi, on relève sous faibles contraintes ($\sigma < 5,6$ MPa pour PbCu) et à température ambiante, la présence d'un mécanisme de type fluage diffusionnel (exposant de contrainte proche de 1). Pour des contraintes supérieures, on obtient des valeurs d'exposant de contrainte très élevées comprises entre 3 et 27. Les valeurs notamment les plus élevées (>3) ne sont généralement pas associées à un mécanisme de fluage bien identifié. Toutefois, elles peuvent trouver leur explication dans la présence de particules non cisaillables, incohérentes avec la matrice qui constitue de réels obstacles à la propagation à grande distance des dislocations. Pour poursuivre leur déplacement, les dislocations doivent contourner ces obstacles selon un mécanisme de type Orowan ou par montée (thermiquement activée).

L'énergie d'activation calculée pour ces composites est plus élevée (> 50 kJ.mol^{-1}) que celle obtenue pour des alliages de plomb coulés (Tableau III-29). Cette valeur est caractéristique d'un mécanisme de fluage mettant en jeu le glissement des joints de grains comme celui notamment responsable du fluage du plomb pur sous fortes contraintes.

	Echantillon (% poids)	Température (°C)	n	
Alliages coulés	Pb pur[68]	20	1 < n < 7	
	Pb pur[67]	5<T<40	1,26 < n < 2,93	
	Pb pur[70]	25	7,4	
	PbCa(0,05)[68]	20	?	1
	PbCu(0,036)[70]	25	8,9	
	PbCu(0,06)[67]	5 < T < 60	1,63 < n < 2,34	
	PbCu(0,04)Sn(0,05) Se(0,02)[70]	25	9,4	
	PbCu(0,06) Te(0,04)[67]	5 < T < 60	1,66 < n < 2,54	
	PbCu(0,04)Sn(0,05) Se(0,02)Pd(0,03)[70]	25	12,3	
	PbSb(1,2)[67]	5 < T < 60	1,54 < n < 2,89	
Poudres compactées et extrudées	Pb-PbO[68]	20	σ≈ 5 MPa	σ≈12MPa
			6	27
	Pb-Cu[69]		σ < 5,6 MPa	σ>5,6MPa
		25	1,1	3,2
		91	1	
	Pb-Al_2O_3[69]		σ <13,8 MPa	σ> 13,8 MPa
		25	-	5,3
		100	1,16	-

Tableau III-27 : Valeurs de l'exposant de contrainte (n) de la loi de Norton pour des alliages de plomb (issues de la littérature).

Echantillon (% poids)	Contrainte (MPa)	Energie d'activation ($kJ.mol^{-1}$)
Pb pur[67]	1,0	5,3
	2,5	17,9
	5,0	72,1
	7,5	68,6
	10,0	68,7
	12,5	79,4
PbSn(10)[71]	13,65	57,72
PbSn(10) Zn(15)[71]	9,89	55,13
PbCu(0,06)[67]	1,0	24,0
	2,5	18,1
	5,0	10,6
	7,5	21,4
	10,0	44,8
PbCu(0,06) Te(0,04)[67]	1,0	35,5
	2,5	30,3
	5,0	41,3
	7,5	31,4
	10,0	33,3
	12,5	25,7
PbSb(1,2)[67]	2,5	48,5
	5,0	48,5
	7,5	27,9
Pb Cu (poudre)[69]	6,6	54
	8,4	52,6

Tableau III-28 : Valeurs de l'énergie d'activation (Q) de la loi de Norton pour des alliages de plomb (issues de la littérature).

1.2. Mesures de macrodureté

Les mesures de macrodureté réalisées sur plusieurs nuances d'alliages frittés (avec ou sans renfort particulaires) ont été systématiquement comparées aux valeurs caractéristiques d'un alliage de référence PbCa(0,08%)Sn(2%) coulé/trempé et revenu 2h à 90°C [72].

1.2.1. Effet de la température de vieillissement

Des mesures de dureté sur de longues périodes (plusieurs années) ont été réalisées afin de mieux connaître le comportement mécanique des matériaux d'électrodes dans des

conditions réelles d'utilisation de la batterie acide. Des échantillons de plomb pur ou de composite plomb-céramique frittés ont été traités à température ambiante et à 120°C. Cette dernière conduit généralement à l'apparition du survieillissement dans des alliages PbCaSn coulés pour des temps de maintien de l'ordre de quelques mois[72].

Il est important de noter que la dureté initiale enregistrée pour des échantillons de plomb pur fritté (dureté = $10Hv_2$) est nettement supérieure à celle obtenue pour du plomb pur coulé ou des alliages PbCaSn juste trempés (dureté = $5Hv_2$). Cet effet est dû principalement à la diminution de taille moyenne de grains ($Ø_{moy}$=4,5µm) pour les échantillons frittés par rapport aux alliages coulés ($150 < Ø_{moy} < 500µm$).

A température ambiante, les échantillons composites présentent une dureté élevée, comprise entre 13 et 15 Hv_2, quelles que soient la nature et la fraction volumique de céramique employée (Figure III-77). Ces valeurs, relativement stables sur une période qui peut dépasser dans certains cas un an et demi, restent toutefois inférieures à celles enregistrées pour l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) revenu. L'alliage ternaire est quant à lui caractérisé par d'importantes variations de dureté (voir Figure III-77) qui suggèrent une évolution microstructurale permanente. En effet, les microstructures générées par coulée et trempe sont généralement très hétérogènes notamment du point de vue de la distribution des éléments secondaires tels que, par exemple, le calcium ou l'étain. En conséquence, on peut raisonnablement penser que la cinétique de vieillissement ou de survieillissement est très différente d'un point à l'autre de l'échantillon selon, en particulier, le niveau de sursaturation ou de ségrégation obtenu localement.

Les mesures réalisées à 120°C pour les alliages composites ne font intervenir que le plomb pur et la seule céramique, SiC (Figure III-78). Les alliages testés dans ces conditions présentent un adoucissement dès les premières heures de traitement. Au delà de 90 jours, leur dureté semble se stabiliser comme le montre les courbes reportées à la Figure III-78 qui présentent un palier, aux incertitudes expérimentales près (5% de la valeur mesurée). L'adoucissement est relevé pour tous les échantillons frittés, mais son amplitude est fortement dépendante du taux de renfort incorporé : il est notamment le plus marqué pour le composite le plus chargé en SiC (3%vol.) et s'atténue progressivement avec la diminution du taux de renfort. Cet adoucissement pourrait résulter d'un effet de relaxation de contraintes internes lié à la phase d'éjection de la pièce après frittage. De plus, on peut penser que l'adoucissement constaté résulterait de la recristallisation secondaire des échantillons. Cette hypothèse est confirmée par l'observation des distributions granulométriques des échantillons traités à

120°C pendant 500 jours (Figure III-79). Il semblerait, en effet, que ces échantillons frittés soient le siège d'une croissance exagérée et par conséquent d'une recristallisation secondaire.

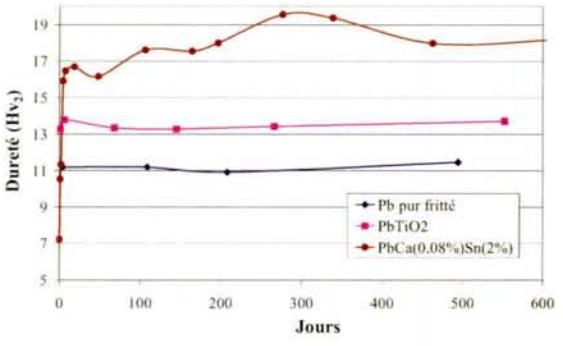


Figure III-77 : Evolution de la dureté à température ambiante pour des échantillons de plomb pur fritté, de composite Pb/TiO_2 (0,5% vol.) et d'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) revenu 2h à 90°C.

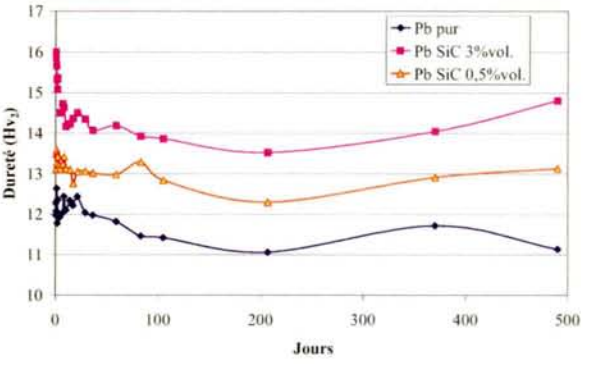


Figure III-78 : Evolution de dureté à 120°C pour un échantillon de plomb pur et deux alliages composites à 0,5 et 3 % volumique de SiC.

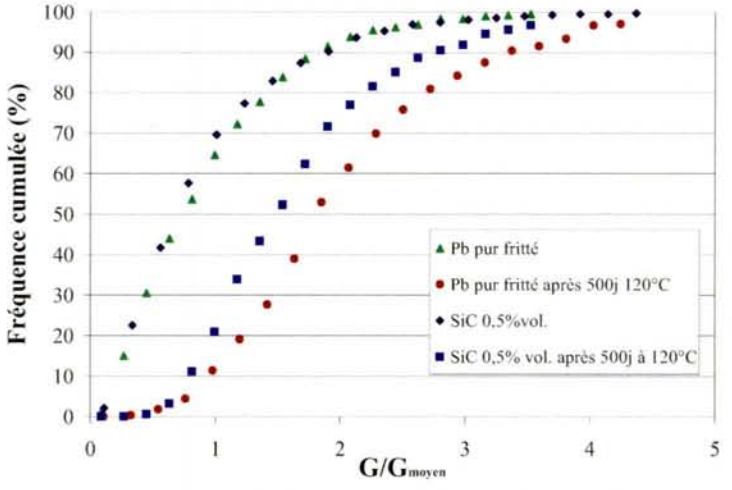


Figure III-79 : Distributions granulométriques normalisées d'échantillons frittés avant et après 500 jours de traitement thermique à 120°C.

1.2.2. Effet du type de céramique utilisé

La comparaison des courbes de dureté obtenues à température ambiante pour différentes céramiques incorporées avec une fraction volumique identique montre globalement un effet bénéfique du dispersoïde sur le comportement mécanique du plomb fritté (Figure III-80). Ainsi, on peut relever une augmentation de 3 à 4 Hv_2 de la dureté pour le composite par rapport à celle du plomb pur fritté ($\approx$11Hv_2). Seuls les alliages comportant des ajouts de silice ne présentent pas ce type de comportement. Ce résultat peut s'expliquer par la

forte agglomération de la poudre de SiO_2 qui gène sa bonne dispersion dans la matrice de plomb.

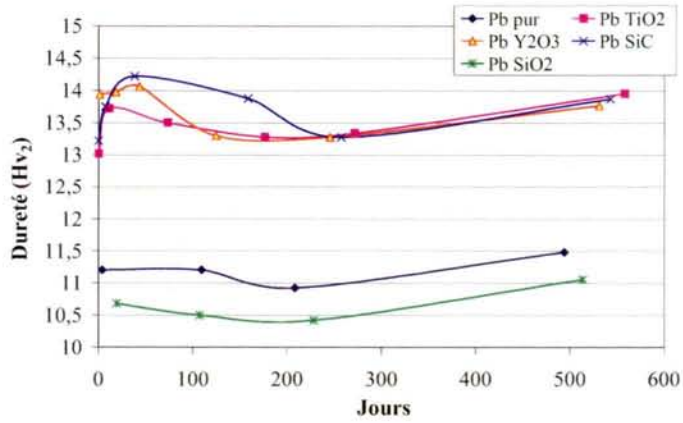


Figure III-80 :Effet de la nature de la céramique (pour une fraction volumique de 1%) sur la dureté du composite Pb/céramique à T_{amb}..

1.2.3. Effet de la fraction volumique de céramique

Lorsque la fraction volumique de céramique est faible (de l'ordre de 0,5%vol.), les valeurs de dureté obtenues pour différents composites Pb/céramique frittés semblent plus sensibles à l'état de dispersion du renfort. Ainsi, l'ajout d'oxyde de titane ou d'yttrium, faiblement agglomérés dans la matrice de plomb, conduit à des valeurs de dureté de l'ordre de 12 à 14 Hv_2 (Figure III-81a).

Pour de plus fortes teneurs en renforts (de l'ordre de 3% en volume), on observe une augmentation significative de la dureté des composites quelle que soit la nature du renfort utilisé. De plus, cette augmentation aboutit à un nivellement des comportements mécaniques puisque la valeur de dureté enregistrée est dans tous les cas comprise entre 15 et 16Hv_2 (Figure III-81b). L'effet de la qualité de la dispersion du renfort n'est cependant pas mis en évidence. En effet, lorsque la fraction volumique de céramique incorporée augmente, la densité de particules aux joints de grains augmente dans des proportions similaires n'affectant pas les valeurs de dureté des échantillons composites.

Pour TiO_2, l'augmentation de dureté est moins sensible à l'augmentation de la fraction volumique. Ceci est peut être dû à une agglomération de la poudre céramique lors de l'étape de mélange pour des fractions volumiques supérieures à 0,5%. La densité des agglomérats dans la matrice de plomb ne serait pas supérieure à celle des particules élémentaires

enregistrée pour un renfort de 0,5% en volume. Ainsi, les valeurs de dureté s'en trouverait peu affectées.

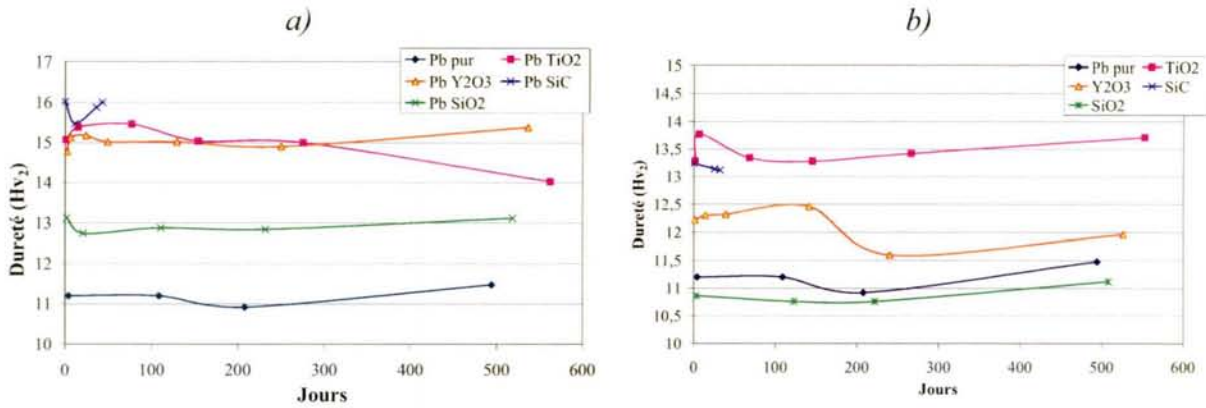


Figure III-81 : Evolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante pour des fractions volumiques de céramiques de 3% (a) et 0,5%vol. (b).

1.3. Mesure de la résistance au fluage

1.3.1. Cas du plomb pur

Les essais de fluage ont été réalisés à l'aide du dispositif détaillé à la Figure II-10. Cette étude a été menée entre 6°C et 80°C pour des contraintes variant de 0,48 à 2,41 MPa. Les vitesses de déformation mesurées relatives au régime stationnaire sont répertoriées en fonction de la contrainte et de la température dans le Tableau III-29. Un exemple de variation du taux de déformation, enregistrée en fonction du temps à 80°C, est présenté à la Figure III-82. Globalement, les courbes présentent deux domaines : un premier non linéaire qui correspond au fluage primaire et un second qui correspond au fluage stationnaire (ou secondaire).

Températures de travail (°C)								
80	Contrainte (MPa)	0,48	0,78	1,10	1,41	1,88	2,41
	Vitesse (s^{-1})	$3,16 \times 10^{-8}$	$4,22 \times 10^{-8}$	$1,40 \times 10^{-7}$	$9,40 \times 10^{-8}$	$7,17 \times 10^{-7}$	$9,21 \times 10^{-7}$
50	Contrainte (MPa)	0,48	0,82	1,10	1,44	1,88	2,40
	Vitesse (s^{-1})	$1,41 \times 10^{-8}$	$1,59 \times 10^{-8}$	$3,81 \times 10^{-8}$	$7,41 \times 10^{-8}$	$1,01 \times 10^{-7}$	$3,39 \times 10^{-7}$
6	Contrainte (MPa)	0,48	1,15	1,45	1,92	2,42	3,95
	Vitesse (s^{-1})	$2,17 \times 10^{-9}$	$3,83 \times 10^{-9}$	$4,28 \times 10^{-9}$	$1,33 \times 10^{-8}$	$2,42 \times 10^{-8}$	$3,95 \times 10^{-8}$

Tableau III-29 : Vitesses de déformation stationnaire des échantillons de plomb pur obtenus lors des tests de fluage.

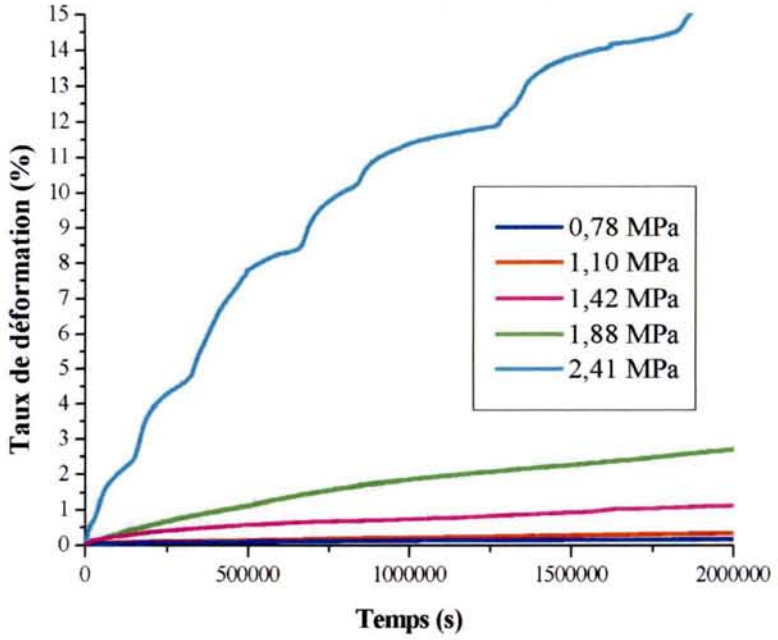


Figure III-82 : Evolution du taux de déformation en fonction du temps de sollicitation pour un échantillon placé à 80°C.

La déformation enregistrée sous 2,41 MPa à 80°C (Figure III-82) présente une variation inhabituelle pour un essai de fluage. Ce phénomène, déjà observé par Gifkins et al.[64], a été assimilé à une phase de recristallisation dynamique de l'alliage sous contraintes. Selon ces auteurs, l'apparition de la recristallisation se caractérise par une augmentation brutale de la déformation de l'alliage lorsque le régime stationnaire est atteint. Ce phénomène est dû à un déséquilibre entre le mécanisme de création de dislocations et de restauration par annihilation de dislocations.

Les vitesses de déformation enregistrées sur les échantillons de plomb pur sont multipliées par un facteur 10 lors de l'augmentation de la contrainte de 2 MPa. Les vitesses de déformation enregistrées, sous une même contrainte, à 6°C et à 80°C sont également dans un rapport de 10. Les valeurs des vitesses de déformation sont dans leur ensemble du même ordre de grandeur ($\approx 10^{-8}$ s^{-1}) que celles déterminées par plusieurs auteurs dans des conditions de sollicitations thermomécaniques quasi-identiques[65] (Tableau III-27)

La Figure III-83 donne l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée aux trois températures étudiées. La représentation (ln-ln) permet la détermination de l'exposant de contrainte n pour chaque température. En réalité, il existe deux domaines distincts : dans le premier domaine, soit à basse contrainte, l'exposant de Norton est proche de l'unité ($n \approx 0,6$), dans le second domaine, pour des valeurs de contrainte plus

élevées, l'exposant prend des valeurs proches de 3 ($n \approx 2,7$). Ces résultats confirment l'existence de deux mécanismes de déformation comme cela avait été déjà mis en évidence par certains auteurs[68].

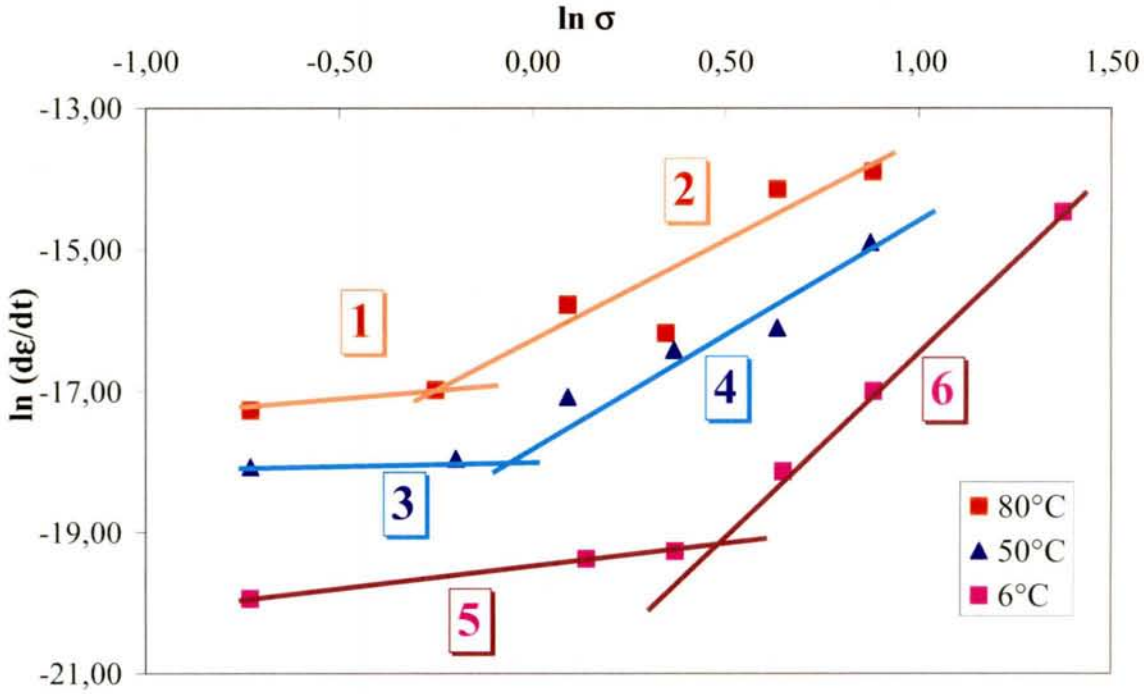


Figure III-83 : Comportement au fluage du plomb pur en fonction de la charge et de la température.

Température d'essai (°C)	*Indice de la partie de droite*	*Coefficient directeur (exposant de contrainte n)*	*Coefficient R^2 de reliabilité*
80	1	*0,61*	1
	2	*2,79*	0,87
50	3	*0,22*	1
	4	*2,60*	0,93
6	5	*0,63*	0,998
	6	*2,70*	0,935

Tableau III-30 : Valeurs de l'exposant de contrainte déduite de la représentation $ln(d\varepsilon/dT) = f(ln\sigma)$ de la Figure III-83.

Le domaine des basses contraintes (n proche de 1) correspond donc à un mécanisme de déformation contrôlé par la diffusion de matière (aux joints de grains ou en volume) tandis qu'à plus fortes contraintes (valeurs n proches de 3), la déformation est assurée par le mouvement des dislocations.

Par ailleurs, il convient de noter que la valeur de la contrainte limite qui correspond au changement de mécanisme (soit au changement de pente sur les courbes de la Figure III-83) varie avec la température. A partir de la Figure III-83, il est possible d'extrapoler la valeur de σ_{limite} pour les trois températures étudiées (Tableau III-31).

Température (°C)	*Contrainte limite (MPa)*
6	σ_{lim}=1,23
50	σ_{lim}=0,81
80	σ_{lim}=0,80

Tableau III-31 : Valeurs de la contrainte limite en fonction de la température de l'essai.

On peut relever ainsi une diminution de la valeur de la contrainte limite avec l'élévation de température. Ce résultat semble confirmer que le mécanisme de déformation actif pour les fortes contraintes est thermiquement activé. En effet, ce mécanisme de déformation est probablement favorisé aux hautes températures par l'activation de la diffusion des dislocations.

L'énergie d'activation (Q) est calculée à partir des courbes isobares de la Figure III-84 qui donnent la vitesse de déformation en fonction de l'inverse de la température. Les valeurs de l'énergie d'activation du plomb pur obtenues pour différentes contraintes appliquées sont reportées dans le Tableau III-32.

Contraintes appliquées (MPa)	*Energie d'activation (Q) (kJ.mol^{-1})*
0,48	29,9 ±1,6
0,82	22,4 ± 2,2
1,09	39,8 ± 0,5
1,45	36,0 ± 1,1
1,88	42,9 ± 7,0
2,42	35,8 ± 1,1

Tableau III-32 : Valeurs de l'énergie d'activation déduites des représentations de la figure III-85 pour le plomb pur.

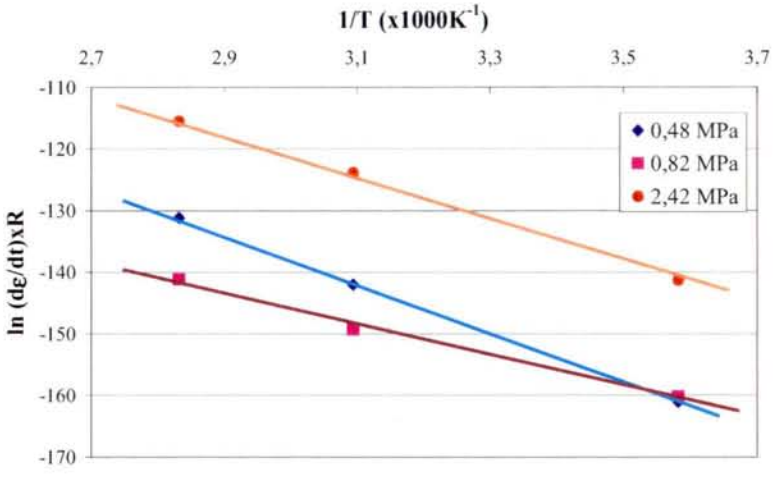


Figure III-84 : Représentations d'Arrhénius ln (dε/dT)=f(1/T) pour le plomb pur pour trois valeurs de contraintes appliquées.

Nous avons vu précédemment que la nature du mécanisme de déformation dépendait de la contrainte appliquée et de la température. Ainsi, seules les énergies d'activation déterminées à faibles et à fortes contraintes peuvent être associées à un mécanisme de

déformation unique. Par conséquent, pour une contrainte appliquée de 0,48 MPa, ou de 2,42 MPa, l'énergie d'activation calculée correspond respectivement à un mécanisme de fluage diffusion ou de fluage par mouvement de dislocations. Pour les valeurs de contraintes intermédiaires, il n'est pas possible d'associer la valeur d'énergie d'activation à un mécanisme de déformation unique.

Lorsque l'écoulement de matière est contrôlé par la diffusion (cas des faibles contraintes, $n \approx 1$), la valeur de l'énergie d'activation (Q) déterminée précédemment (29,9 $kJ.mol^{-1}$) est égale environ au tiers de l'énergie d'auto-diffusion du plomb ($100 kJ.mol^{-1}$). Cela peut signifier que le transport de matière est facilité dans le cas présent par rapport à la diffusion volumique et doit probablement être caractéristique d'un phénomène de diffusion aux joints de grains comme l'indiquent certains auteurs[64]. Dans le cas où la déformation est gouvernée par le mouvement des dislocations (fortes contraintes, $n=3$), l'énergie d'activation calculée est de l'ordre de 36 $kJ.mol^{-1}$.

Les analyses microstructurales font apparaître deux types de comportement en fonction de la température et de la contrainte appliquée : pour de faibles contraintes appliquées et les plus basses températures (T=6°C), la microstructure des échantillons semble parsemée de macles qui traduisent l'apparition d'un phénomène de recristallisation primaire (Figure III-85a). Lorsque la contrainte augmente à la même température, ces macles occupent l'essentiel de la microstructure traduisant un état plus avancé de la recristallisation primaire de l'échantillon (Figure III-85b). De plus, l'augmentation de la température, pour une contrainte donnée, s'accompagne de l'apparition plus rapide de la recristallisation (soit de macles) (Figure III-85c et d).

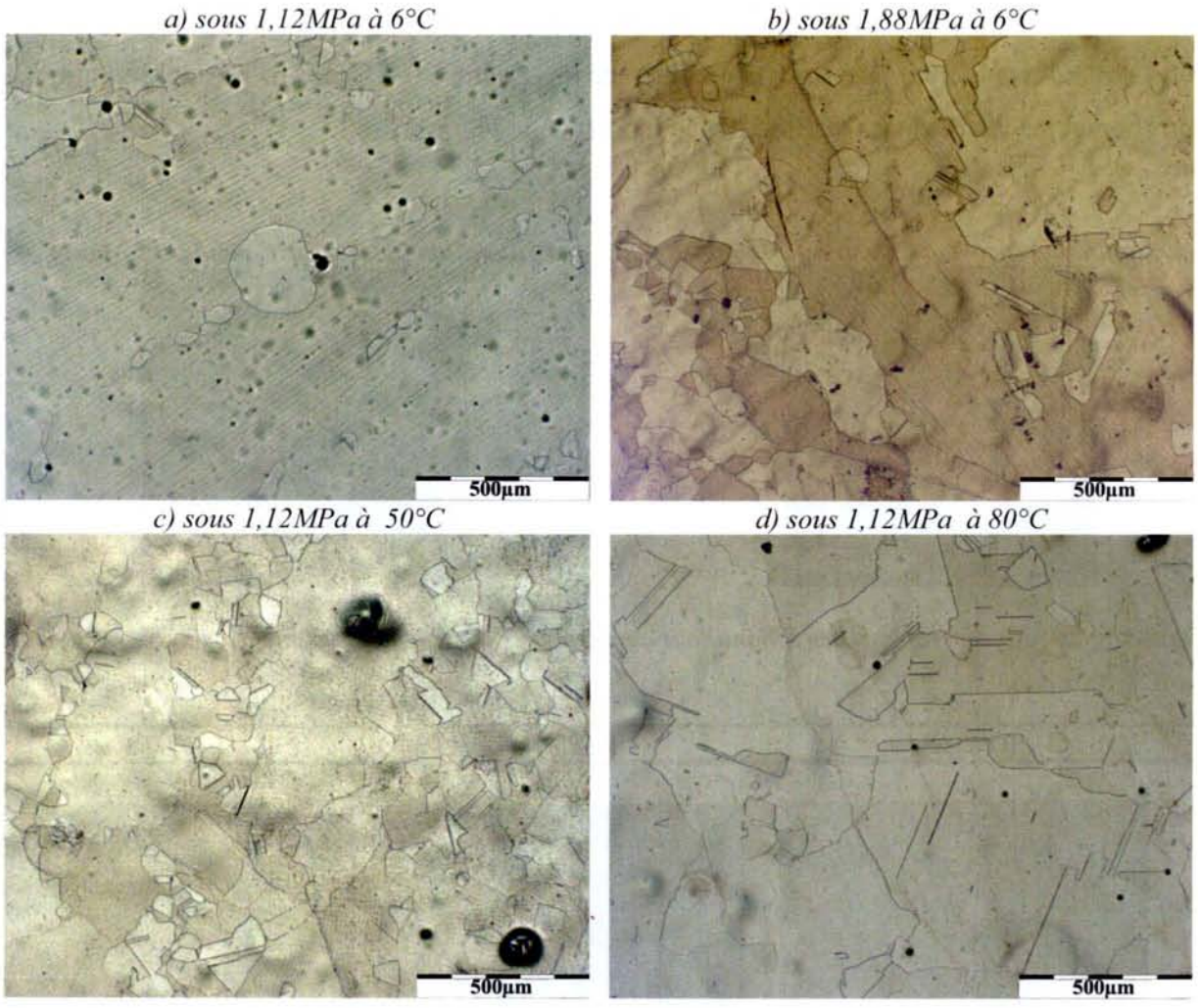


Figure III-85 : Observations métallographiques d'échantillons de plomb pur après tests de fluage menés sous différentes températures et contraintes.

Par ailleurs, l'analyse macroscopique des échantillons après fluage montre une modification sensible de la microstructure au cours de l'essai. Les échantillons n'ayant subi aucune déformation présentent une structure de fonderie classique caractérisée par de gros grains basaltiques (Figure III-86). Ces grains sont orientés dans le sens d'évacuation de la chaleur lors de la trempe. Si une faible contrainte est appliquée ($\sigma \approx 0{,}42$ MPa) à basse température (T=6°C), l'échantillon écroui est caractérisé par une structure granulaire fine (Figure III-87a). A la même température, pour des charges intermédiaires ($\sigma > 0{,}78$ MPa), la microstructure est très hétérogène (Figure III-87b et c). Enfin, pour les contraintes les plus importantes ($\sigma > 0{,}78$ MPa) et les plus hautes températures (T = 80°C), l'échantillon est totalement recristallisé et est caractérisé par une microstructure grossière ($\varnothing_{moy} = 500\mu m$) qui a perdu son anisotropie initiale (Figure III-87 f).

Lorsque la température de traitement augmente, on observe un abaissement du taux d'écrouissage critique nécessaire à l'apparition de la recristallisation comme on peut le constater en comparant les microstructures de la Figure III-87b et d. Ces observations corroborent les résultats des tests de fluage reportés à la Figure III-83.

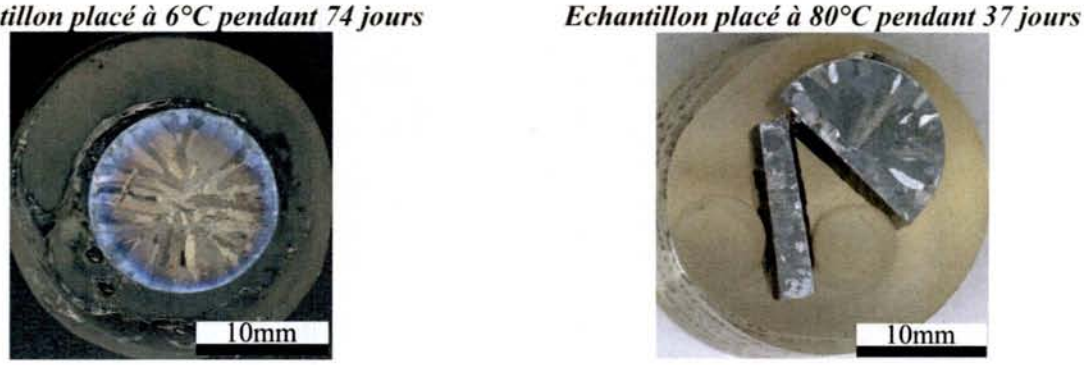


Figure III-86 : Macrographies des échantillons de plomb pur traités thermiquement sans contraintes.

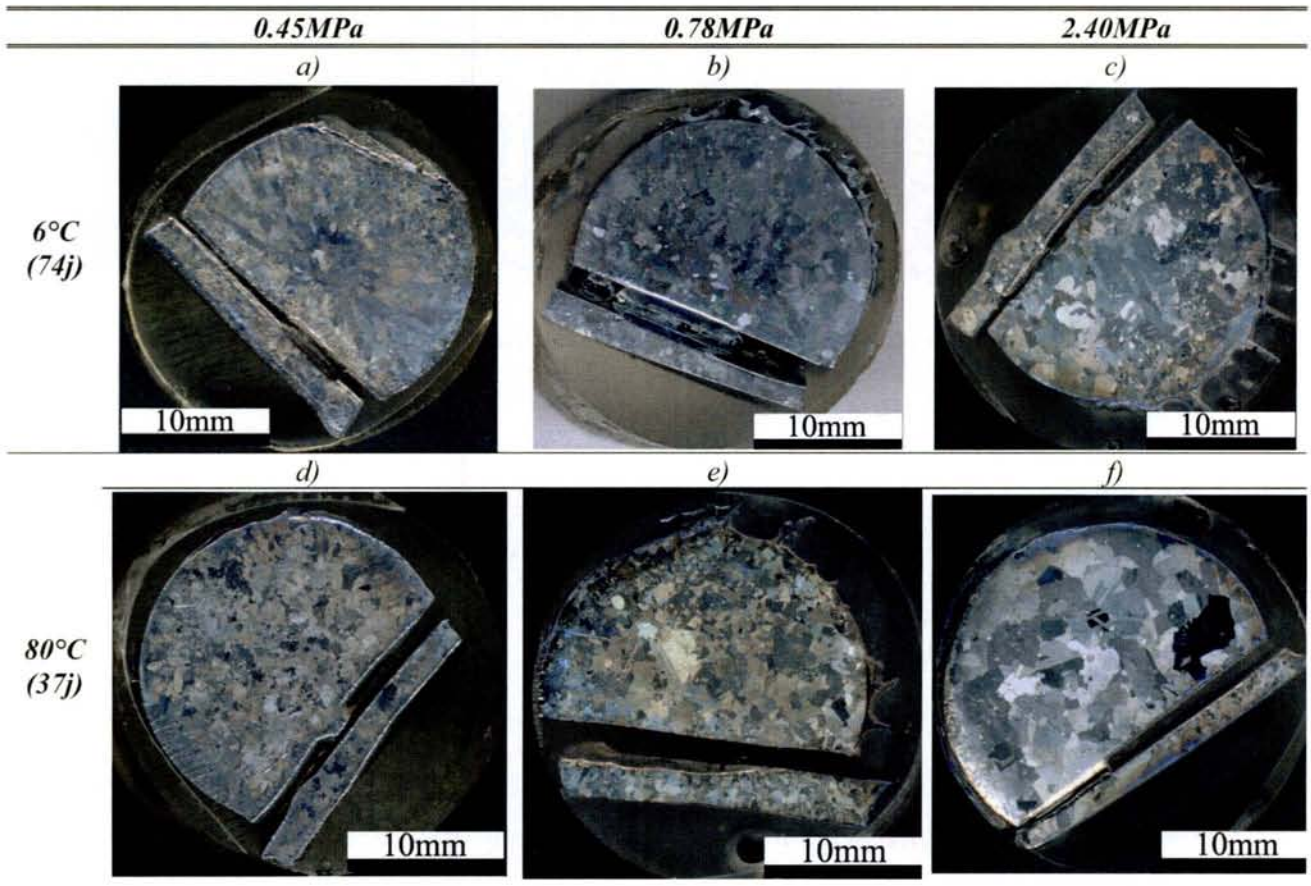


Figure III-87 : Macrographies des échantillons de plomb pur après différents essais de fluage.

On peut remarquer que dans les conditions de sollicitations thermomécaniques les plus sévères (T = 80°C σ = 2,40 MPa), les déformations subies par les échantillons de plomb pur peuvent conduire au phénomène de flambage (Figure III-88).

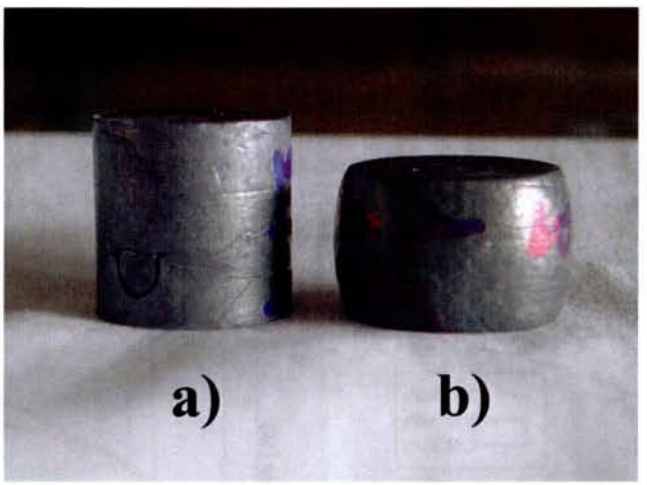


Figure III-88 : Vue d'un échantillon de plomb pur avant (a) et après (b) essai de fluage à 80°C et sous une contrainte de 2,40MPa (durée de l'essai : 37 jours).

1.3.2. Alliages PbCa(0,08%)Sn(2%)

L'étude a été menée entre 6°C et 80°C pour des contraintes variant de 1,12 à 4,91 MPa.

Les vitesses de déformation de ces alliages de plomb pour un régime de fluage stationnaire sont nettement moins élevées que celles enregistrées sur du plomb pur : elles sont en effet au moins divisées par un facteur 10, et ce, quelles que soient la contrainte appliquée et la température de travail (Figure III-89 et Tableau III-33). On peut relever une augmentation de la vitesse de déformation d'un facteur 2 à 5 lorsque la contrainte est augmentée de 2 MPa, et d'un facteur 70 environ pour une élévation de température de 74°C. Ainsi, sous 2,61 MPa, la vitesse de fluage stationnaire est de $1{,}08 \times 10^{-9}$ s^{-1} à 6°C et elle est de $7{,}20 \times 10^{-8}$ s^{-1} à 80°C sous 2,34 MPa. Les vitesses enregistrées sont sensiblement du même ordre de grandeur que celles mesurées pour des alliages de plomb renforcés par précipitation d'une seconde phase[64] ou par dispersion d'oxydes[69] (Tableau III-33).

Contrainte (MPa)	Température		
	6°C	50°C	80°C
	Vitesse (s^{-1})		
1,12	-	$1,96x10^{-8}$	$1,71x10^{-8}$
1,44		$2,25x10^{-8}$	$2,66x10^{-8}$
2,34	-	$2,43 x10^{-8}$	$7,20 x10^{-8}$
2,61	$1,08 x10^{-9}$	-	-
3,15	$2,38 x10^{-9}$	-	-
4,91	$4,25 x10^{-9}$	-	-

Tableau III-33 : Vitesses de fluage d'alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) en fonction de la température et de la charge appliquée pendant le test de fluage.

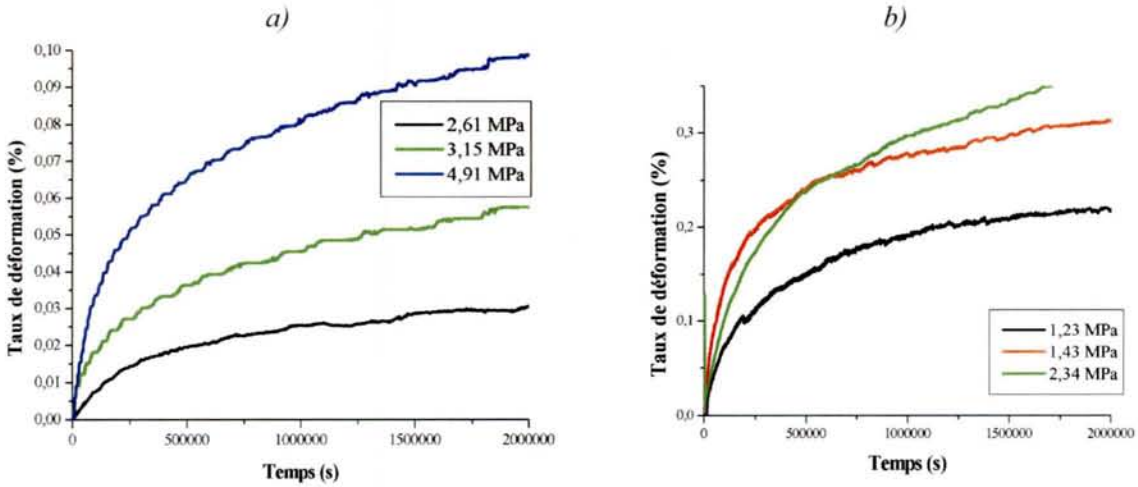


Figure III-89 : Evolution du taux de déformation de l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) en fonction du temps de traitement à 6°C (a) et à 80°C (b) et pour différentes contraintes.

La détermination de la vitesse de déformation dans le domaine stationnaire est plus délicate à réaliser pour les alliages ternaires que pour le plomb pur. En effet, l'amplitude de la déformation pour ce type d'échantillon est beaucoup moins importante que dans le cas du plomb pur. Le signal total s'en trouve d'autant plus bruité, puisque les déformations enregistrées sont légèrement supérieures à la sensibilité de mesure du capteur (de 0,5% à 30% d'erreur sur le signal obtenu selon la contrainte et la température). De plus, l'alliage ternaire préalablement vieilli par l'application préliminaire d'un traitement de revenu de 2h à 90°C peut être le siège de transformations microstructurales en cours d'essai. Ces transformations telles que le survieillissement peuvent conduire à une modification très nette des caractéristiques mécaniques des alliages PbCaSn[72].

Même si la détermination et l'interprétation des vitesses de déformation sont rendues plus difficiles par la présence de ces transformations microstructurales, il n'en demeure pas moins qu'il existe une forte dépendance entre la vitesse de fluage et la contrainte ou la température (voir Tableau III-34 et Figure III-90).

Contrairement au cas du plomb pur, les représentations donnant l'évolution de la vitesse de déformation en fonction de la contrainte ne sont pas caractérisées par la présence de discontinuités. Il faut noter que ces représentations ne s'appuient que sur trois résultats expérimentaux par température d'étude rendant la détermination moins précise que dans le cas de l'étude du plomb pur.

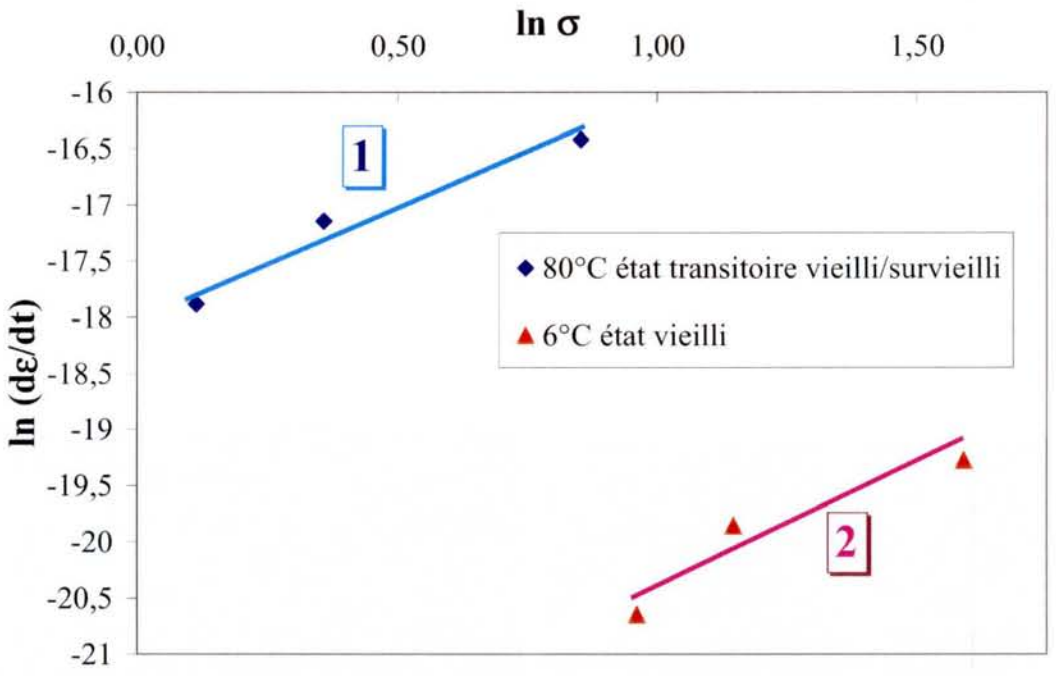


Figure III-90 : Comportement au fluage des alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) en fonction de la charge et de la température.

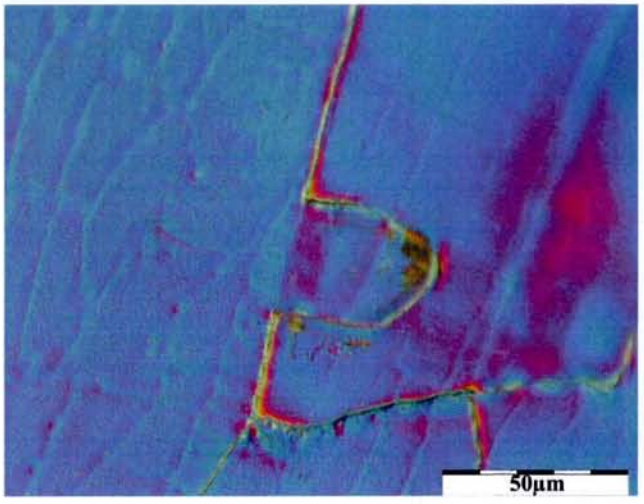
Température d'essai (°C)	***Numéro de la régression linéaire***	***Coefficient directeur (exposant de contrainte n)***	***Coefficient R^2***
80	1	*1,91± 0,38*	0,961
6	2	*2,02 ± 0,67*	0,902

Tableau III-34 : Valeurs de l'exposant de contrainte de la loi de Norton pour différentes températures d'essais de fluage.

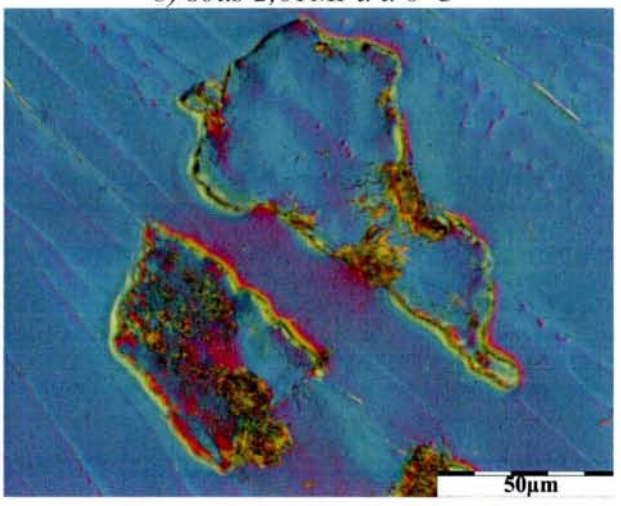
Les valeurs de l'exposant de contrainte déterminées à partir des vitesses de fluage secondaire ne permettent pas d'identifier aisément le mécanisme de déformation à chaud. En

effet, les mesures de dureté (Tableau III-35), ainsi que les observations microstructurales traduisent l'apparition du survieillissement au cours des tests de fluage. A ce propos, les observations microstructurales d'échantillons traités sous différentes contraintes et à plusieurs températures mettent en évidence la présence d'une transformation de type discontinue et permettent de reconstituer l'avancement de cette transformation au sein de l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) revenu. Ainsi, cette réaction discontinue semble prendre naissance aux joints de grains ou aux sous-joints de grains dendritiques (Figure III-91a) pour ensuite migrer vers le cœur du grain (Figure III-91b). Après attaque chimique, on relève au voisinage des joints de grains la présence de zones très corrodées qui traduisent l'amorce du survieillissement ou de la re-précipitation grossière de la phase intermétallique durcissante $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$[72,73] (Figure III-91c). Après fluage, l'état microstructural d'échantillons dont l'adoucissement traduit un état transitoire entre l'état vieilli et survieilli (Figure III-91d), est caractérisé par une perte de la sous-structure dendritique initiale remplacée par des zones complètement recristallisées et partiellement survieillies.

a) sous 2,61MPa à 6°C



b) sous 2,61MPa à 6°C



c) sous 2,61MPa à 6°C

d) sous 1,12MPa à 80°C

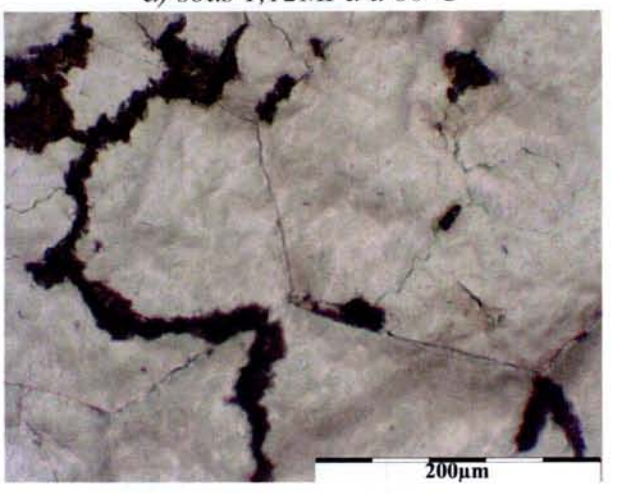


Figure III-91 : Observations métallographiques d'échantillons de PbCa(0,08)Sn(2%) après tests de fluage menés sous différentes températures et contraintes.

Température	***Brut de coulée***	***Vieilli 2h à 90°C***	***Contrainte appliquée (MPa)***						
			0 (témoin)	***1,12***	***1,43***	***2,34***	***2,61***	***3,15***	***4,91***
6°C	16,69	21,03	21,01	-	-	-	25,54	22,88	18,81
50°C			-	16,02	12,87	16,51	-	-	-
80°C			17,81	13,19	13,12	13,83	-	-	-

Tableau III-35 : Mesures de dureté (Hv_2) des alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) ayant subi différentes conditions d'essai de fluage sous charge (σ, T variable).

Les observations macroscopiques et les mesures de dureté des échantillons avant et après le test de fluage confirment les résultats précédents. Les échantillons témoins soumis à aucune contrainte mécanique mais traités aux différentes températures d'essais de fluage conservent la structure de fonderie initiale, caractéristique des échantillons bruts de coulée. Sous contrainte, les échantillons testés aux faibles températures (6°C) sont globalement caractérisés par une valeur de dureté significative de l'état vieilli (19 à 25 Hv_2). Les observations correspondantes (Figure III-92a à c) laissent apparaître une structure de coulée quasi inchangée, caractéristique de cet état. Les échantillons, traités à 80°C sous différentes contraintes, sont le siège d'un processus de survieillissement comme l'indique l'effacement de la sous structure granulaire initiale (Figure III-92e et f).

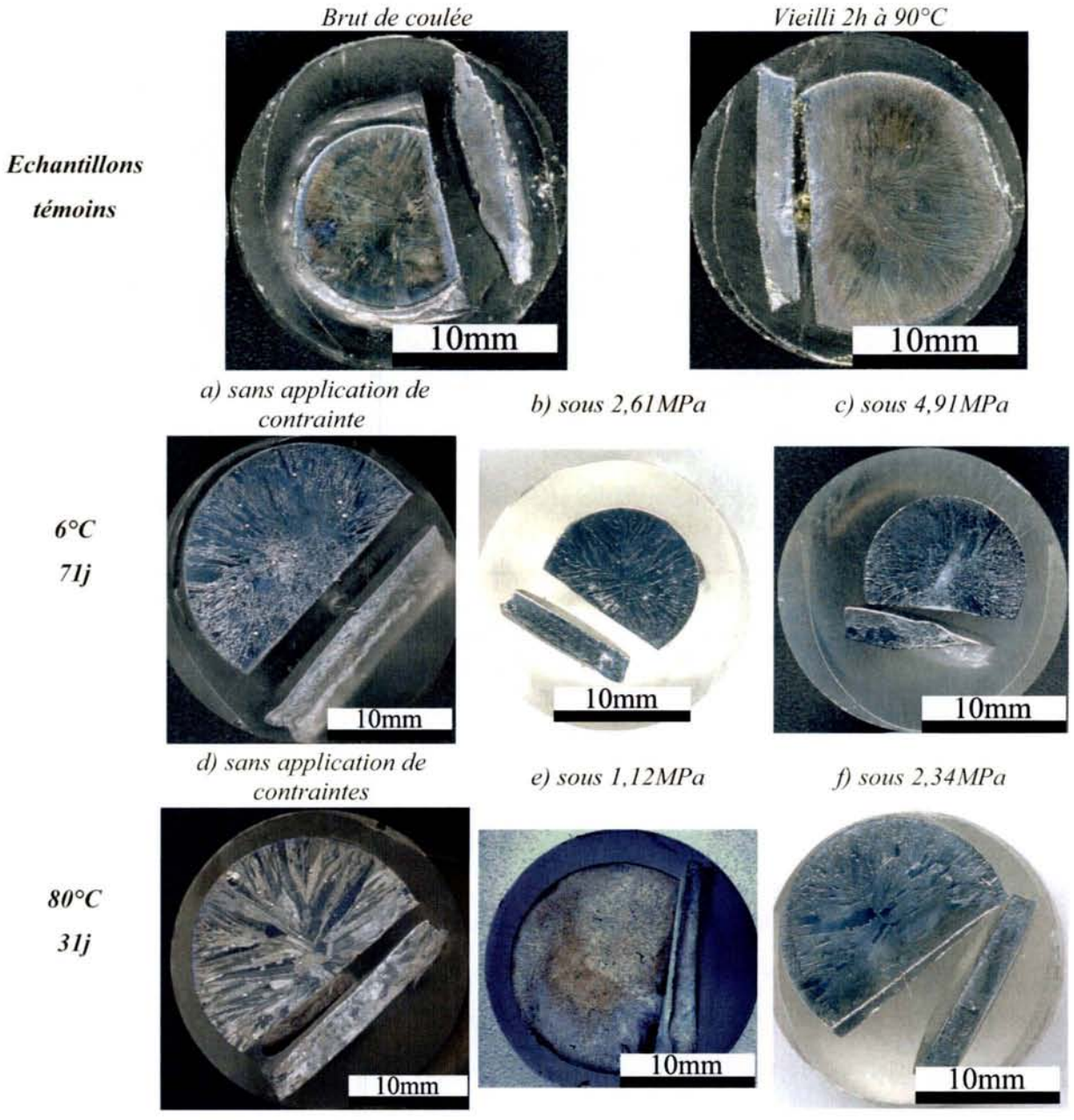


Figure III-92 : Macrographies des échantillons PbCa(0,08%)Sn(2%) avant et après les tests de fluage réalisés à différentes températures sous différentes charges.

La comparaison des microstructures et des valeurs de dureté obtenues pour des échantillons d'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%), revenus et soumis aux plus hautes températures lors des essais de fluage, révèlent un effet accélérateur de la contrainte mécanique appliquée sur le survieillissement. Ainsi, un échantillon traité à 80°C sans contrainte pendant 31jours présente une dureté de 18 Hv_2 environ, caractéristique des premiers stades de survieillissement[73]. Par ailleurs, l'échantillon traité dans les mêmes conditions sous une charge de 1,12 MPa possède une dureté de 13Hv_2 qui est caractéristique d'un état survieilli

avancé. Il faut noter que les macles de recristallisation n'apparaissent que pour des échantillons traités aux plus hautes températures et sous les contraintes les plus élevées (Figure III-93).

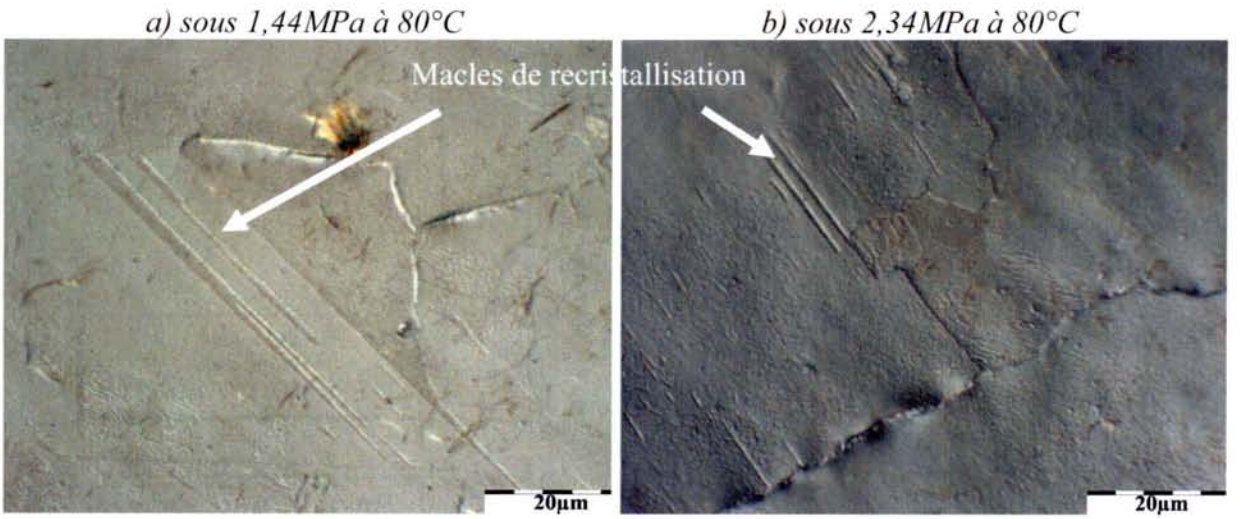


Figure III-93 : Métallographies d'échantillons PbCa(0,08%)Sn(2%) traités à 80°C sous différentes contraintes.

Comme l'indique la Figure III-94, le calcul de l'énergie d'activation du mécanisme de fluage stationnaire pour des échantillons proches de l'état survieilli (soit soumis à une contrainte élevée σ = 2,34 MPa) donne une valeur d'énergie comparable à celle déterminée pour le plomb pur (38 kJ.mol^{-1} pour les alliages PbCaSn contre 36 kJ.mol^{-1} dans le cas du plomb pur).

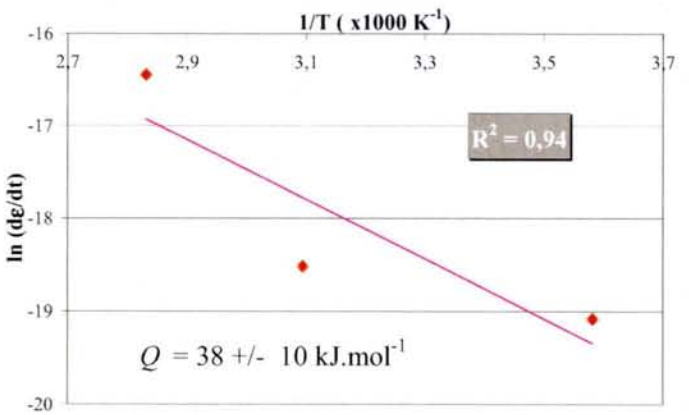


Figure III-94 : Représentation d'Arrhénius ln (dε/dT)=f(1/T) pour l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) soumis à une contrainte de 2,34MPa.

1.3.3. Alliages composites plomb/céramique

Les tests de fluage menés en compression ont été réalisés à 80°C sur des échantillons de plomb pur et de composites Pb/TiO_2 (0,5%vol) frittés selon la voie décrite sur la Figure III-71 .

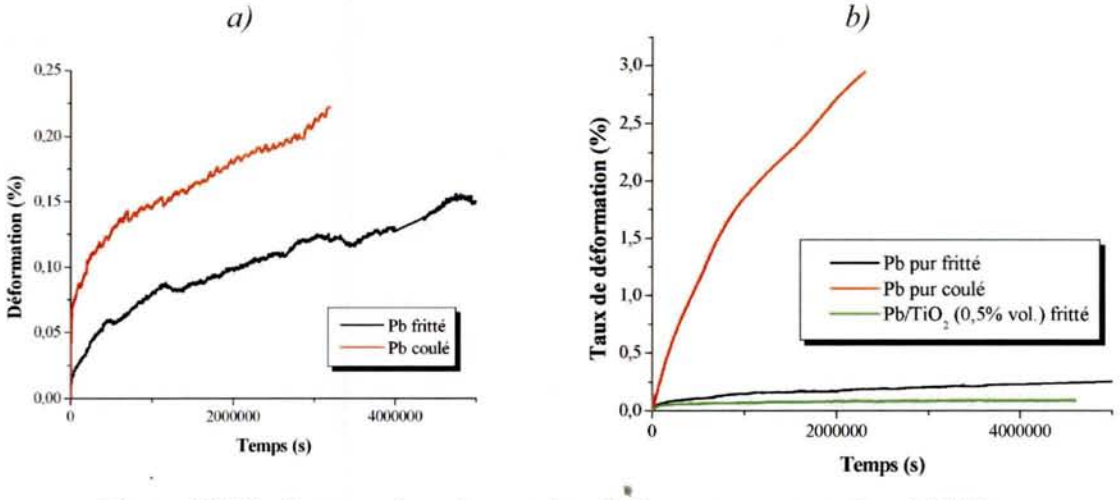


Figure III-95 : Comparaison des courbes de fluage en compression à 80°C :
a) Pb pur coulé ou fritté sous 0,48MPa ;
b) Pb pur coulé et fritté ou Pb/TiO2 fritté sous 1,88MPa.

Charge appliquée (MPa)	***Type d'échantillon***	***Vitesse de fluage (s^{-1})***	***Taille moyenne des grains (µm)***
0,48	Pb pur coulé	$3,16x10^{-8}$	>300
	Pb pur fritté	$1,75\ x10^{-8}$	7,15
1,12	Pb pur coulé	$1,40x10^{-7}$	>300
	PbCa(0,08)Sn(2) revenu	$1,91x10^{-8}$	150
	Pb pur fritté	$2,36x10^{-8}$	7,23
	Pb/TiO_2 0,5% vol. fritté	$6.47x10^{-10}$	5,81
1,88	Pb pur coulé	$8,40x10^{-7}$	>300
	Pb pur fritté	$2,71x10^{-8}$	7,32
	Pb/TiO_2 0,5% vol. fritté	$4.34x10^{-9}$	6.64

Tableau III-36 : Vitesses de fluage obtenues sous différentes charges à 80°C pour des échantillons de plomb pur coulé, d'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) coulé puis recuit 2h à 90°C, de poudres de plomb pur et de composite Pb/TiO_2 (0,5% vol.) frittées.

Pour les échantillons de plomb pur frittés, la vitesse de déformation enregistrée (Tableau III-36) est inférieure à celle du plomb pur coulé (Figure III-95). De plus, les échantillons synthétisés par métallurgie des poudres présentent une résistance au fluage au moins égale à celle de l'alliage à durcissement structural PbCa(0,08%)Sn(2%) traité dans un

état transitoire du survieillissement (Tableau III-36). La différence de comportement entre les échantillons frittés et le plomb coulé peut s'expliquer par la microstructure plus fine des échantillons obtenus par métallurgie des poudres (Tableau III-36).

L'introduction de particules céramiques constituant des obstacles supplémentaires au passage des dislocations favorise la diminution de la vitesse de déformation d'un facteur 5 par rapport à la matrice sans renfort (Figure III-95 et Tableau III-36). Par ailleurs, les vitesses de déformation enregistrées sur un alliage composite sont comparables à celles d'un alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) présentant un état encore vieilli après test de fluage (Tableau III-36). En effet à 6°C et sous 2,61 MPa, la vitesse de déformation enregistrée pour cet alliage ternaire est de $1{,}08 \times 10^{-9}$s.

La Figure III-96 montre l'évolution du taux de déformation en fonction du temps sous une charge de 1,12 MPa à 80°C pour le plomb pur, l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) coulé, le plomb fritté et le composite Pb/TiO_2 0,5% vol.

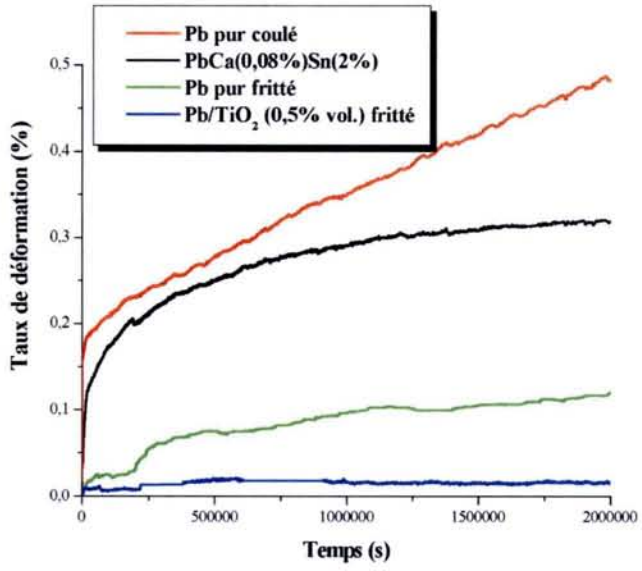


Figure III-96: Comparaison des courbes de fluage sous une charge de 1,12 MPa à 80°C du plomb pur coulé, de l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) coulé puis recuit 2h à 90°C, du plomb pur et l'échantillon composite Pb/TiO_2 fritté.

Les analyses microstructurales menées sur des échantillons frittés soumis à différentes contraintes lors des essais de fluage nous indiquent que leur distribution granulométrique est autosimilaire. Même si les échantillons non renforcés présentent une légère croissance granulaire, elle n'est pas significative d'un phénomène de recristallisation secondaire. De plus, cette croissance granulaire est inhibée par l'ajout de céramique comme le

montre la Figure III-97. En conséquence, les échantillons frittés sont le siège d'une croissance granulaire dite normale lors de sollicitations thermomécaniques.

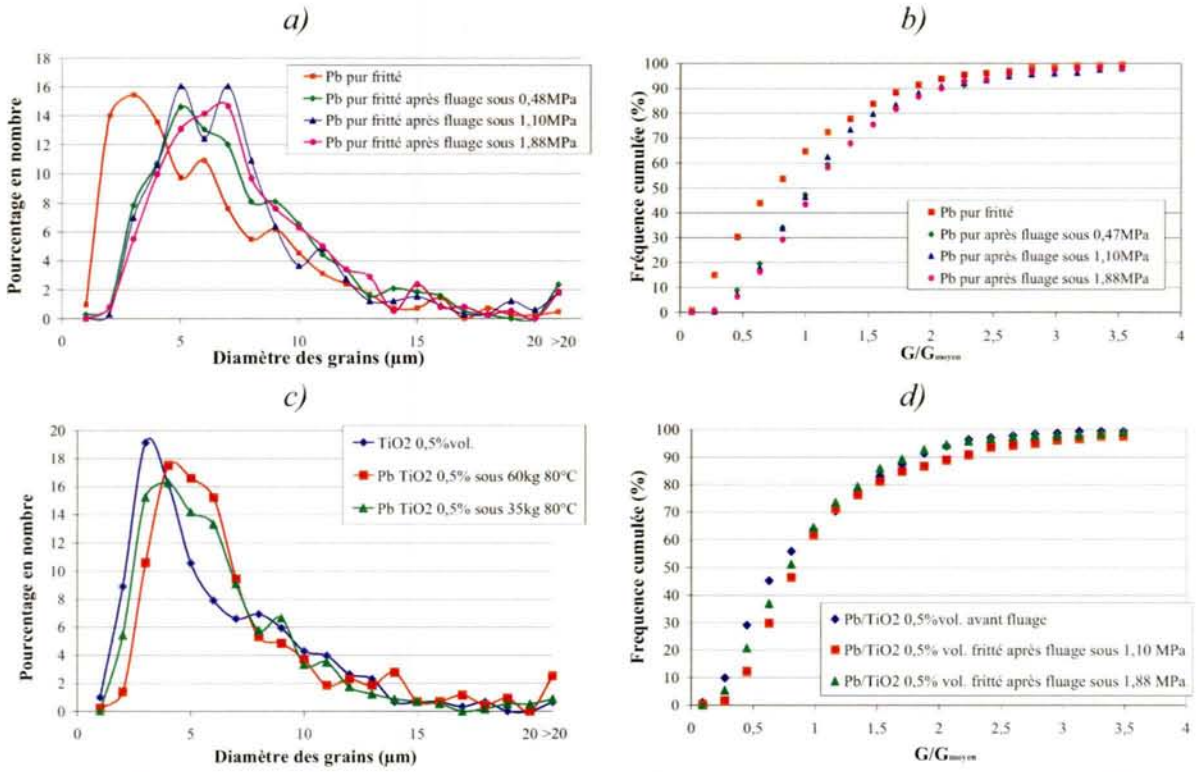


Figure III-97 : Distributions granulométriques (normalisées en b et d) des échantillons de Pb pur(a et b) et d'échantillons composites Pb/TiO_2 0,5% volume (c et d), frittés et testés en fluage à 80°C.

Des mesures de dureté effectuées pour des échantillons soumis aux contraintes de fluage les plus élevées, confirment le maintien de la tenue mécanique des échantillons frittés (Tableau III-37).

Nature de l'échantillon	***Dureté (Hv_2)***			
	Initiale	***Après fluage sous :***		
		0,48MPa	***1,12MPa***	***1,88MPa***
Pb pur fritté	10,5	12,1	11,8	12,3
Pb/TiO_2 0,5 % volume fritté	13,8	-	13,93	13,83
Pb pur coulé	4,3	4,2	4,5	3,8
PbCa(0,08)Sn(2)	21,0	-	13,2	-

Tableau III-37 : Dureté des échantillons de plomb pur frittés après différents tests de fluage menés à 80°C.

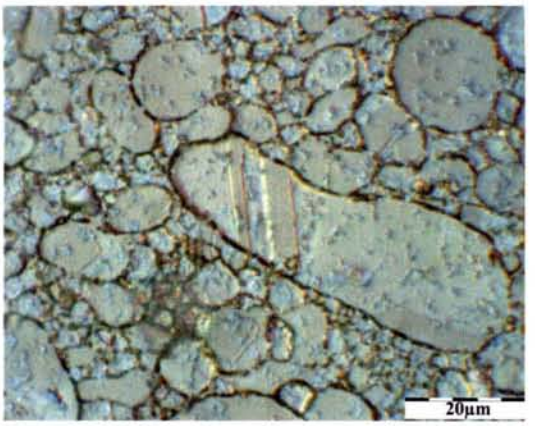


Figure III-98 : Zone de recristallisation sur un échantillon de plomb pur fritté après fluage.

Les analyses microstructurales des échantillons frittés traités thermiquement révèlent la présence de zones recristallisées très localisées (Figure III-98). Leur disparité semble être due à la présence d'obstacles inhérents aux conditions d'élaboration des frittés : présence d'une pellicule fine d'oxyde natif autour des grains de plomb et densité de joints de grains importantes.

Le calcul de l'exposant de contrainte (n) aboutit à une valeur plus faible (n=0,3) pour les échantillons de plomb pur frittés que pour ceux coulés (n=1,3). (Figure III-99). Ceci traduit une faible dépendance de la vitesse de déformation vis à vis de la charge appliquée pour les échantillons frittés contrairement au plomb pur ou à la nuance d'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) (n=1,9) coulés.

Par ailleurs, la valeur élevée du coefficient de contrainte relevée pour le composite (valeur proche de 4) semble indiquer une différence de mécanisme de déformation à chaud par rapport au cas du plomb pur fritté (valeur de n = 0,3). Il faut noter qu'en l'état actuel des données expérimentales, il est difficile de préciser la nature de ce mécanisme. Toutefois, la valeur de ce coefficient de Norton n'est pas sans rappeler celles relevées dans la littérature pour des alliages de plomb renforcés par des oxydes (PbO[68] ou Al_2O_3[69]) ou des éléments métalliques (Cu[69]).

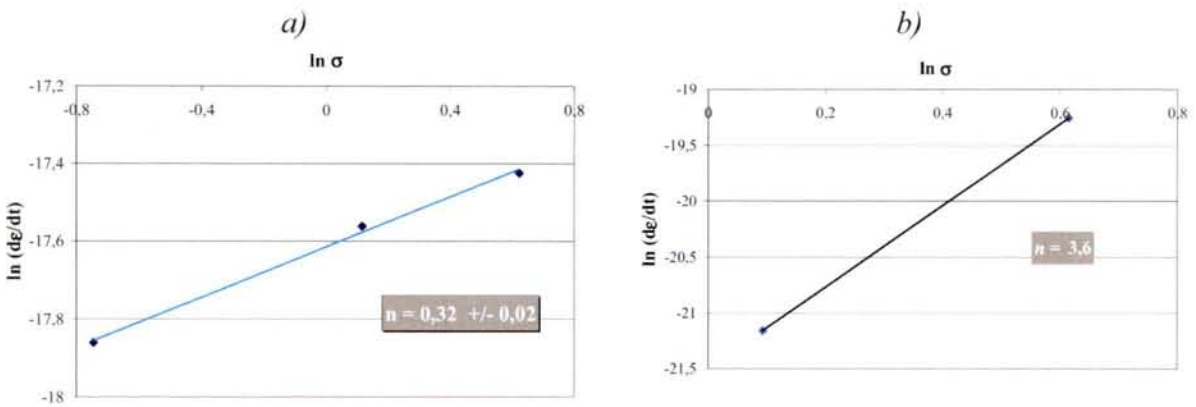


Figure III-99 : Vitesse de déformation en fonction de la contrainte appliquée à 80°C pour un échantillon de plomb pur (a) et composite Pb/TiO_2 (0,5% en vol.) (b) fritté.

1.3.4. Bilan des données expérimentales

1.3.4.1. Plomb pur coulé

Les valeurs de coefficient de contrainte n et d'énergie d'activation (Q) de la loi de Norton pour le plomb pur sont en accord avec celles de la littérature (Tableau III-27). Elles permettent d'identifier les mécanismes de déformation du plomb pur sous contrainte thermomécanique:

- à basse température d'essai (T=6°C), deux mécanismes sont envisageables selon le niveau de contrainte appliquée :
  - sous faibles contraintes ($\sigma < 0,4$ MPa) , la déformation de l'échantillon obéit à un mécanisme de transport de matière gouverné par la diffusion aux joints de grains ($Q = 29,9$ kJ.mol^{-1}),
  - pour des contraintes plus élevées ($\sigma > 2,5$ MPa), le mécanisme de déformation est régi par la montée des dislocations avec une énergie d'activation (Q) de l'ordre de 36 kJ.mol^{-1}.
- pour les températures d'essai supérieures (50 et 80°C), la contrainte d'écrouissage critique est plus rapidement atteinte et le deuxième mécanisme (gouverné par la montée des dislocations) est activé pour des contraintes supérieures à 0,9 MPa.

On peut représenter schématiquement l'évolution de l'état microstructural d'un échantillon de plomb pur en fonction de la contrainte appliquée et de la température (Figure III-100).

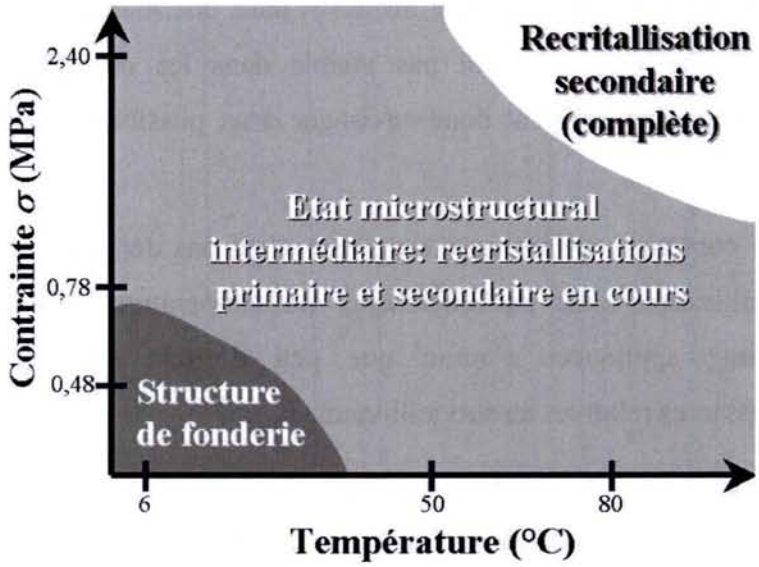


Figure III-100 : Représentation schématique de l'évolution de l'état microstructural d'un échantillon de plomb pur en fonction de la contrainte et de la température de traitement.

1.3.4.2. Effet de la composition d'alliage

Le mécanisme de déformation des alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) semble difficile à élucider à la vue des simples données expérimentales obtenues au cours de cette étude. Cependant, certaines interprétations peuvent être avancées.

Ainsi, la présence des éléments d'addition tels que le calcium ou l'étain dans les teneurs étudiées a pour effet bénéfique de limiter la croissance granulaire lors de la phase de solidification de l'alliage à base de plomb[72]. Cet effet imputé en particulier à la ségrégation des éléments secondaires conduit à une microstructure plus fine par rapport à celle d'un échantillon de plomb pur traité dans les mêmes conditions. En conséquence, cette situation a sans aucun doute un effet bénéfique sur la résistance mécanique[72], puisqu'elle permet aux alliages ternaires d'être plus résistants au test de fluage que le plomb pur. Toutefois, elle n'a pas pu être davantage caractérisée et notamment pas quantifiée au cours de ce travail.

De plus, la détermination des mécanismes de fluage des alliages PbCaSn est rendue difficile par le déroulement simultané, lors de l'essai, de deux transformations microstructurales adoucissantes identifiées par Hilger et al.[74] comme étant la recristallisation et le survieillissement. Nos investigations montrent que l'on peut classer le comportement des alliages selon leur température de traitement.

Les échantillons traités à 6°C sont encore dans un état dit « vieilli » (dureté comprise entre 20 et 25 Hv_2) après le test. Ils présentent donc une microstructure possédant des

précipités durcissants ($Pb_xSn_yCa_z$) finement dispersés dans une matrice de plomb[75]. Lors de l'essai, la phase d'adoucissement n'est pas visible dans les conditions de traitements thermomécaniques imposées, on peut donc envisager deux possibilités pour interpréter cet effet :

- soit la contrainte d'écrouissage critique n'est pas dépassée et le processus de recristallisation n'est pas enclenché. La température d'essai, associée à la contrainte appliquée, n'aurait que peu d'effets sur les transformations adoucissantes relatives au survieillissement.
- soit la contrainte d'écrouissage critique est atteinte et l'adoucissement dû à la recristallisation est compensé par un processus durcissant. L'effet mécanique résultant de ces transformations est nul. L'effet durcissant peut provenir d'une éventuelle sursaturation résiduelle de la matrice après le pré-traitement de revenu imposé aux échantillons avant l'essai de fluage. Ainsi, l'énergie apportée par la température et la contrainte serait en partie utilisée pour l'achèvement de l'étape (durcissante) de vieillissement de l'alliage. Il faut noter que la présence d'une telle compétition entre ces deux effets antagonistes a déjà été révélée dans le cas d'alliages ternaires laminés à chaud [74].

En l'état actuel des investigations, il est impossible de valider l'une ou l'autre des hypothèses. Toutefois, la présence de fins précipités riches en calcium et en étain dans la matrice de plomb, est responsable de la meilleure résistance au fluage des alliages PbCaSn vieillis en comparaison au plomb pur coulé et traité sous les mêmes sollicitations thermomécaniques (vitesse de déformation divisée par un facteur 70).

Les échantillons d'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) traités à 80°C sous contraintes sont dans un état métallurgique transitoire, entre l'état vieilli et l'état survieilli (dureté = 14 H_{V2}). Leur résistance au fluage est diminuée d'un facteur de 1,5 à 2 par rapport aux alliages traités aux plus basses températures, ces derniers étant dans un état vieilli après le test. Leur microstructure présente à la fois des zones de reprécipitation grossière du composé $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ et des zones d'initiation de la recristallisation (présence de macles) traduisant la simultanéité de ces transformations microstructurales. Les interprétations possibles du mécanisme de déformation à 80°C sous contrainte de l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) sont proposées ci-après :

- l'application d'une contrainte entraîne une augmentation de la cinétique d'adoucissement : on enregistre ainsi, à 80°C, pour le même temps de traitement, une diminution de 5 Hv_2 de la dureté lorsqu'une contrainte mécanique de 4,91 MPa est appliquée. A ce stade, il est difficile d'attribuer une part précise à la recristallisation et/ou au survieillissement dans l'adoucissement constaté. Toutefois, Hilger et al. [74] fait état d'une situation similaire pour des alliages PbCaSn laminé et conclut à un phénomène de survieillissement accéléré par l'écrouissage.

- l'effet des éléments d'alliages peut être souligné en comparant les duretés de deux échantillons de plomb pur et d'alliage ternaire traités dans les mêmes conditions thermomécaniques. L'alliage, en cours de survieillissement, présente une dureté nettement plus élevée (13 Hv_2) que celle du plomb pur (4 Hv_2). Or, l'alliage tend vers son état d'équilibre thermodynamique caractérisé par une solution solide de plomb (matrice) admettant en faibles proportions du calcium et de l'étain et une seconde phase (précipités grossiers) de composition $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$). Les éléments d'addition jouent probablement un rôle retardateur sur les phénomènes d'adoucissement qui devraient conduire, à terme, l'alliage ternaire vers un niveau de propriétés mécaniques proche de celui du plomb pur[76]. Pour quantifier correctement l'effet des éléments d'addition, il serait par exemple intéressant de caractériser la résistance au fluage d'échantillons d'alliage « survieilli ».

- les énergies d'activation du mécanisme de déformation du plomb pur et d'un alliage de dureté 13 Hv_2 sont sensiblement les mêmes ($Q \approx 37$ kJ.mol^{-1}). On serait tenté de penser que le mécanisme limitant du fluage de ces deux nuances d'échantillon est identique et, par conséquent, que les éléments d'addition en solution solide ne l'influence pas. Il faut noter que cette interprétation pourrait être confortée par la littérature relative aux alliages PbCu[67] et PbSb[67]. Toutefois, dans la mesure où deux mécanismes adoucissants peuvent se produire simultanément, il n'est pas raisonnable de comparer ces deux énergies. Aussi, l'essai de fluage d'un échantillon survieilli proposé plus haut trouve ici une autre justification et permettrait peut-être d'aller plus loin dans la caractérisation des mécanismes.

Les différentes informations expérimentales relevées lors de la présente étude peuvent être résumées sur la Figure III-101. Elles permettent de relier la température, la contrainte et l'état métallurgique de l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%).

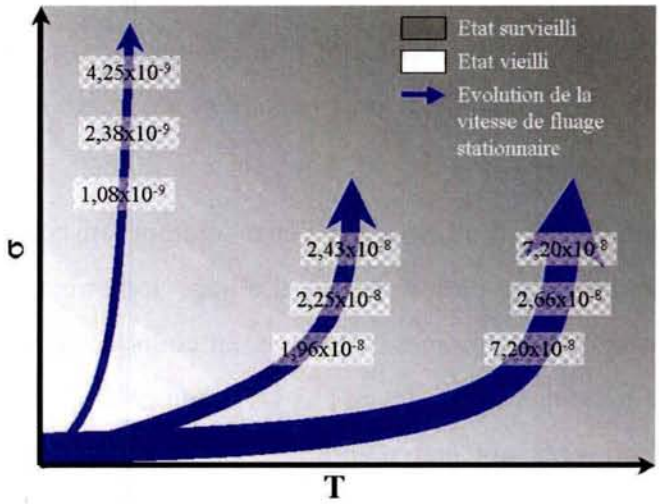


Figure III-101 : Représentation schématique du comportement métallurgique des alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) lors des tests de fluage sous une contrainte σ et une température T.

1.3.4.3. Effet du mode de synthèse

Concernant les échantillons frittés, l'introduction de particules céramiques fines, non cisaillables et les caractéristiques morphologiques intrinsèques de la poudre de plomb de départ (faible taille de grains, coques d'oxydes naissants autour des grains) concourent à l'amélioration de la résistance au fluage du plomb fritté par rapport à un échantillon de plomb coulé. Cette voie de préparation empruntée à la métallurgie des poudres permet dans le meilleur des cas de diviser par dix la vitesse de déformation en régime stationnaire du plomb pur à 80°C.

Plus particulièrement, les échantillons de plomb pur frittés sont caractérisés par une microstructure fine, stable dans le temps, même sous les conditions de sollicitations thermomécaniques les plus sévères contrairement à ce qui est observé dans le cas de l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) coulé. Ces échantillons ne sont donc pas le siège de phénomènes de recristallisation : ainsi, le plomb pur voit ses performances s'améliorer et atteindre celles d'un alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) à l'état microstructural transitoire entre ceux relatifs au vieillissement et au survieillissement.

L'ajout d'un renfort céramique (par exemple : TiO_2) amplifie cet effet bénéfique du procédé de synthèse en diminuant par 5 la vitesse de déformation d'un échantillon fritté non renforcé. Ainsi, le nouveau matériau d'électrode possède une résistance au fluage similaire à celle d'un alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) stabilisé dans l'état vieilli.

2. Comportement électrochimique des matériaux composites en condition de surcharge

Le choix d'un test simulant les conditions de surcharge a été guidé par l'utilisation fréquente, lors du fonctionnement de la batterie, de cycles de recharge appelés aussi cycle de « boost charge » dans une application photovoltaïque. Ces phases de surcharge sont régulièrement employées afin de maintenir la batterie dans un état de charge le plus élevé possible. Ces conditions extrêmes peuvent être simulées par une polarisation à 1,5V de l'électrode en alliage de plomb dans un bain d'acide sulfurique concentré (5 M)[72]. Des essais comparatifs ont été menés sur des échantillons coulés (Pb pur (témoin) et alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) (référence)) et frittés (Pb pur et composites). Des travaux antérieurs ont montré que la dégradation accrue des électrodes dans ces conditions était due au couplage de la corrosion de l'alliage au dégagement de l'oxygène résultant de l'oxydation de l'électrolyte : ce phénomène produit une micro-fissuration des couches d'oxydes de plomb.

2.1. Effet du procédé d'élaboration

2.1.1. Cas du plomb pur et alliages PbCaSn coulés

La courbe intensité potentiel caractéristique du plomb pur coulé en milieu acide sulfurique concentré 5M à température ambiante, indique qu'au potentiel de polarisation choisi (1,5V par rapport à l'électrode de sulfate mercureux), l'eau n'est pas stable et s'oxyde (Figure III-102). Les produits de corrosion formés lors de ces tests de polarisation se présentent sous la forme d'une succession de couches d'oxydes de plomb de degré d'oxydation croissant (Figure III-103). Ainsi, le substrat métallique est surmonté d'une couche dense de PbO au dessus de laquelle se trouve une couche poreuse de PbO_2. Cette couche externe de dioxyde de plomb est fissurée par suite de la libération d'oxygène. De plus, des études menées par différents auteurs[77] ont conclu à la corrosion essentiellement

intergranulaire des alliages de plomb. La présence de joints de grains en surface du matériau est donc défavorable à une bonne résistance à la corrosion électrochimique.

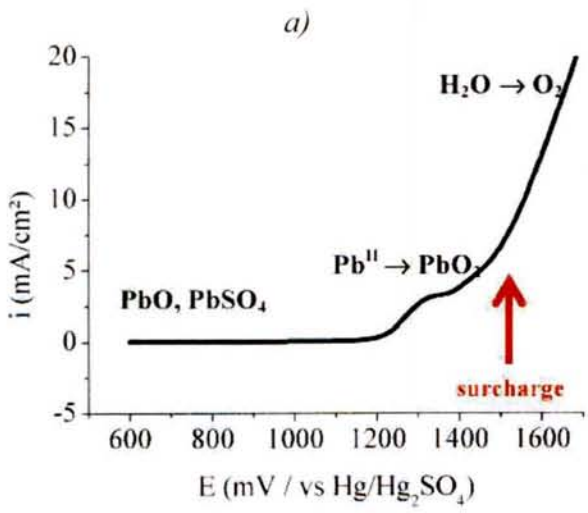


Figure III-102 :Réprésentation du troisième cycle de voltamétrie cyclique d'un alliage PbCa(0,08%)Sn(1,2%) réalisé avec un vitesse de balayage de 1mV/s dans H_2SO_4 0,5M[72].

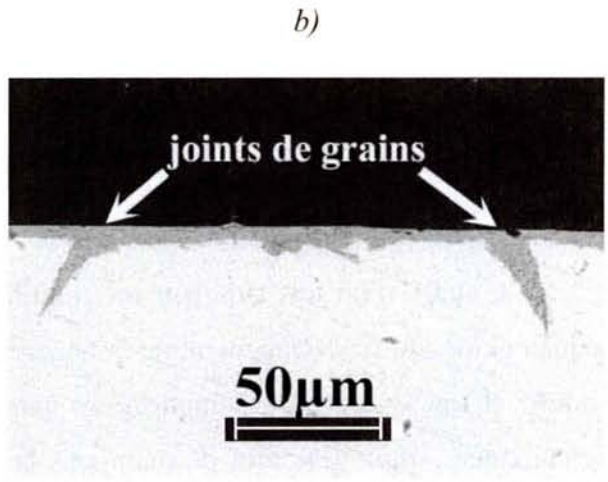


Figure III-103 : Coupe métallographique d'un alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) vieilli après une polarisation de 1,5V pendant 5 jours dans H_2SO_4 5M à température ambiante.

2.1.2. Cas des échantillons frittés

Comme nous l'avons vu précédemment, les échantillons frittés présentent une microstructure plus fine que le plomb pur ou les alliages de plomb coulés. Ceci est a priori défavorable à une bonne tenue en corrosion, comme semble le confirmer les mesures de densité de courant reportées à la Figure III-104: la densité de courant d'oxydation du fritté est double de celle de l'échantillon coulé.

Il faut noter que la densité de courant de corrosion dans le cas des échantillons frittés diminue au cours du temps. Cet effet est lié à une augmentation de la surface de l'échantillon en cours d'essai par déchaussement des grains.

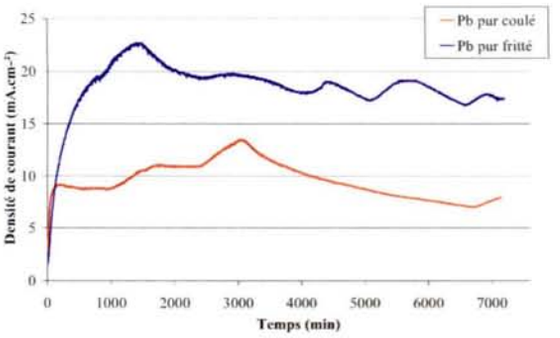
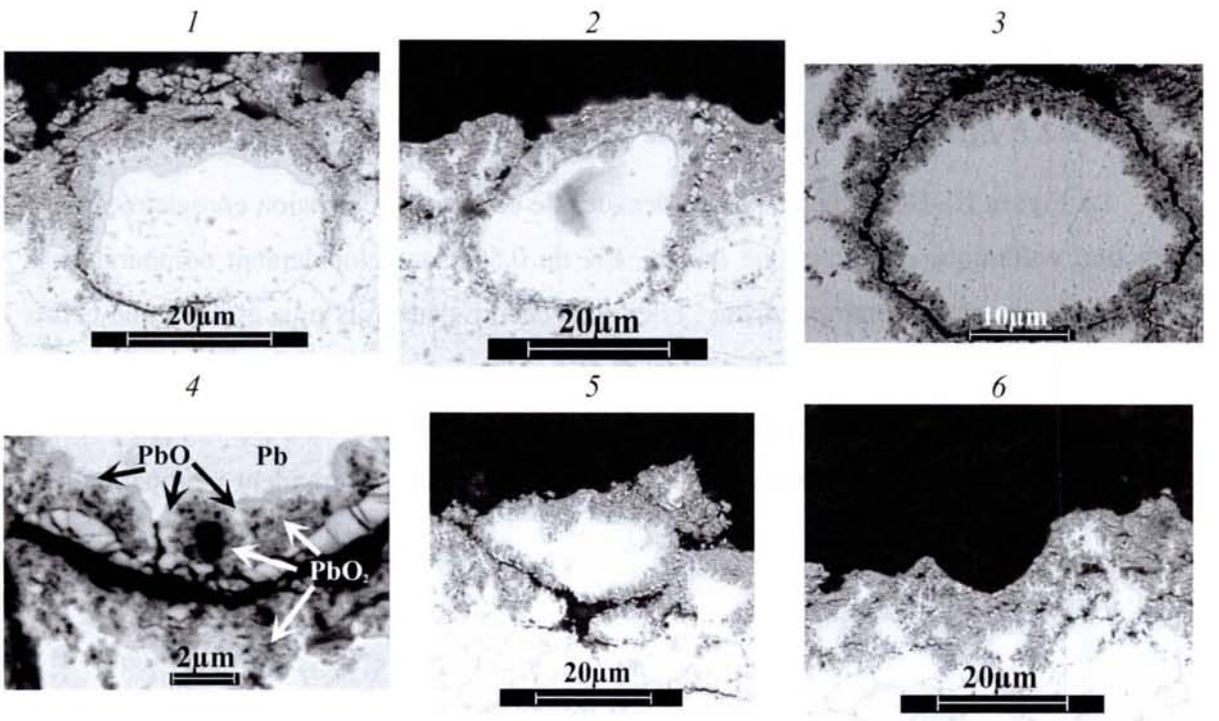


Figure III-104 : Effet du procédé de synthèse sur l'évolution de la densité de courant mesurée lors du test de polarisation statique à 1,5V/(Hg/Hg_2SO_4).

Les analyses des coupes transversales des échantillons frittés soumis à 5 jours de polarisation à 1,5V à température ambiante confirment la présence d'une corrosion intergranulaire marquée. Cette moindre résistance à la corrosion des échantillons frittés est probablement due à une plus grande densité de joints de grains, mais aussi à la présence de porosité ouverte dans l'échantillon. En effet, cette dernière favorise l'infiltration de l'électrolyte (acide sulfurique concentré) par effet capillaire et accentue la corrosion intergranulaire. Cette corrosion renforcée par les contraintes liées au dégagements de dioxygène peut affecter le fritté sur des épaisseurs supérieures à 20µm et conduire au décrochement des grains. Le processus de corrosion comprend la succession des étapes reportées dans le Tableau III-38.



Numéro de l'étape	*Nature de l'étape*
1	Infiltration de l'électrolyte et début de corrosion du grain de plomb
2	Corrosion intergranulaire généralisée du grain de plomb, formation de PbO puis oxydation en PbO_2
3 et 4	Oxydation de la couche de PbO et oxydation de l'électrolyte sur la couche de PbO_2 : dégagement d'oxygène (nature des produits de corrosion formés : image 4)
5	Le dégagement d'oxygène induit des contraintes qui provoquent le déchaussement des grains
6	Déchaussement du grain et attaque de la nouvelle surface en contact.

Tableau III-38 : Etapes du mécanisme de corrosion des échantillons frittés.

A la vue de ces résultats, il semble nécessaire d'améliorer le contact intergranulaire et limiter le formation de porosité ouverte lors du processus de frittage. En effet, dans ce type d'essais, toute porosité est à éviter car, par le jeu d'attaques corrosives et de déchaussements successifs des grains, la porosité fermée peut se retrouver débouchante à la surface de l'électrode au cours des cycles d'utilisation.

2.2. Effet de l'ajout d'une céramique

Même s'il est apparu que seul TiO_2 était à l'origine des meilleures caractéristiques liées à la densité, une étude électrochimique comparative de tous les matériaux composites a été entreprise.

2.2.1. Effet du taux de céramique incorporée

La Figure III-105 indique que les densités de courant de corrosion enregistrées pour une fraction volumique de céramique de 3%, 1% ou 0,5% sont globalement comparables à celles mesurées pour le plomb pur fritté : elles sont encore deux fois plus élevées que celles du plomb pur coulé et quatre fois plus intenses que celles des alliages PbCa(0,08%)Sn(2%) coulés. Il apparaît ainsi que les échantillons élaborés par métallurgie des poudres présentent une densité de courant de corrosion élevée et du même ordre de grandeur ; probablement reliée à leur faible granulométrie.

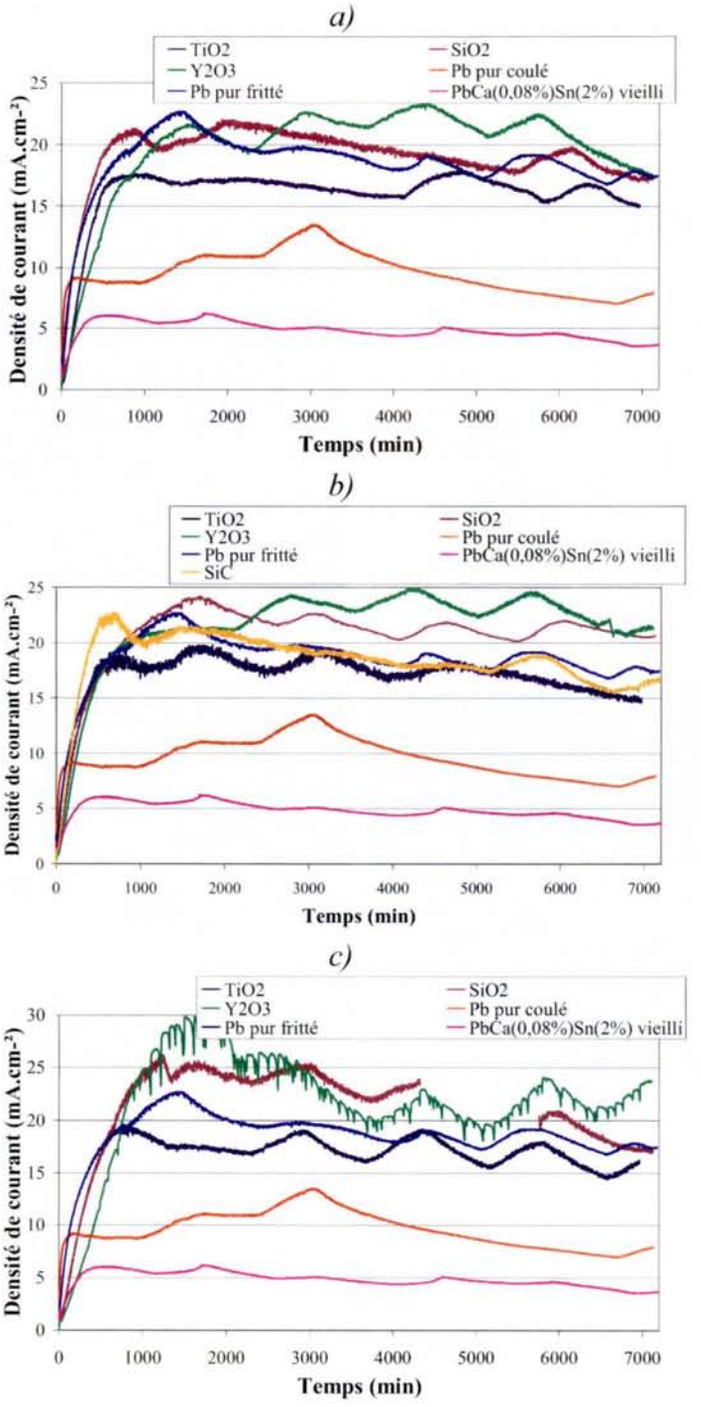


Figure III-105 : Evolution de la densité de courant en fonction du temps et en fonction du type de renfort céramique pour une fraction volumique de 3% (a) 1% (b) et 0,5% (c).

Par ailleurs, l'observation des faciès de corrosion en surface et en coupe révèlent un mécanisme de corrosion similaire de celui rencontré pour le plomb pur fritté. On retrouve en

particulier le phénomène de déchaussement granulaire provoqué par la pénétration de l'électrolyte dans la porosité ouverte (voir Figure III-106)

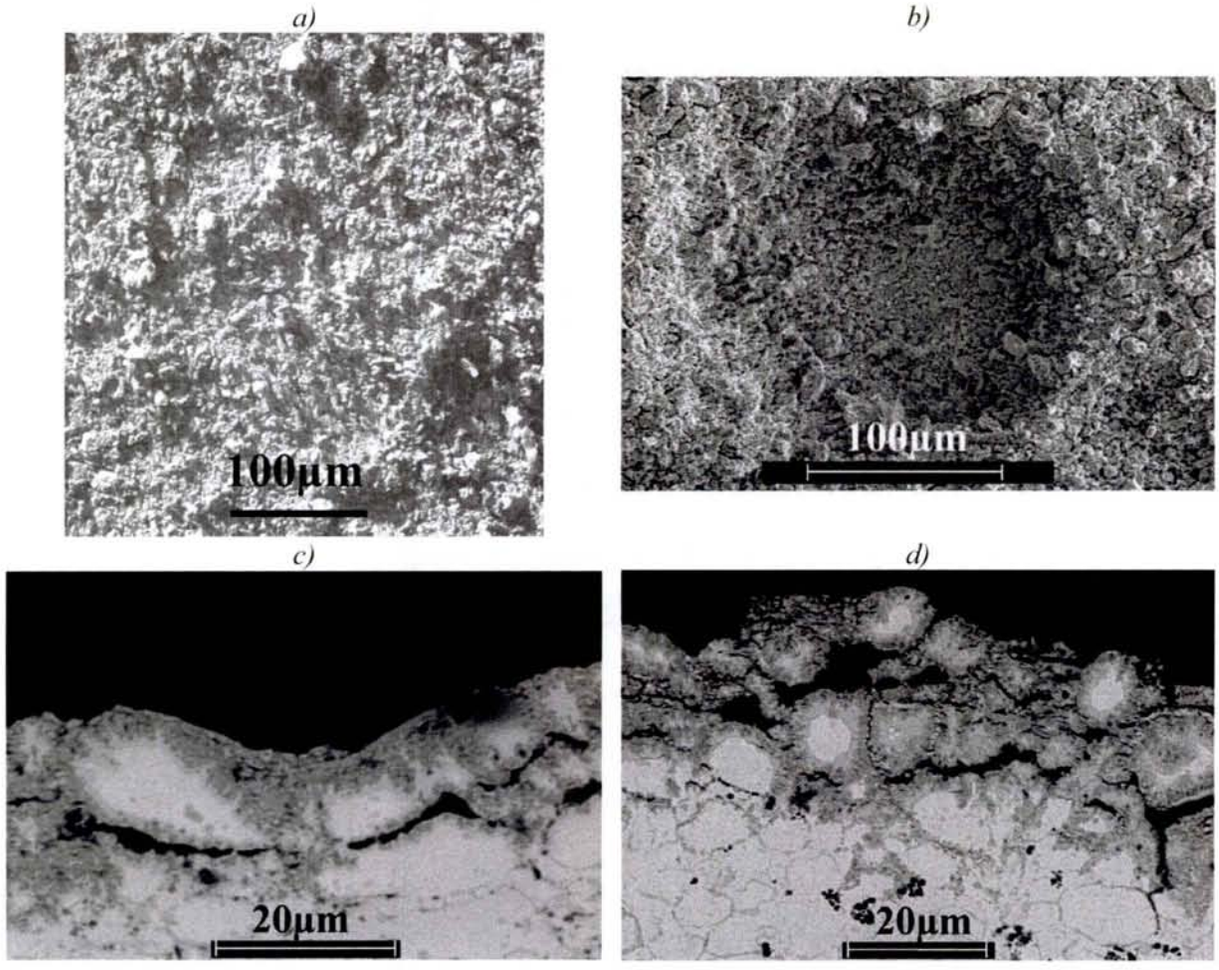


Figure III-106 : Faciès de corrosion en surface pour les composites Pb/Y_2O_3 1% vol (a) Pb/TiO_2 0.5% vol. (b) et faciès de corrosion en coupe pour les composites Pb/SiC 3% vol. (c) et Pb/SiO_2 3% vol. (d).

2.2.2. Effet du type de céramique

Les valeurs des pertes de masse obtenues après le test de polarisation sont reportées pour chaque nuance de composites dans le Tableau III-39. Ces résultats sont à prendre avec beaucoup de précautions car la surface des électrodes en contact avec l'électrolyte devient plus ou moins rugueuse selon la nature du composite et ne correspond pas aux valeurs prises en compte dans le calcul des pertes de masses (aires des surfaces lisses initiales). Cependant, la tendance qui se dégage de l'évolution des pertes de masses est cohérente avec les résultats électrochimiques. L'effet du protocole de synthèse est notamment marqué par une perte de

masse plus élevée pour les échantillons frittés par rapport aux alliages coulés. De plus, l'effet bénéfique du dioxyde titane sur le taux de porosité ouverte du composite est confirmé : les pertes de masse sont sensiblement plus faibles quel que soit le taux de renfort incorporé.

Matrice utilisée	*Nature de la céramique*	*Fraction volumique (%vol.)*	*Perte de masse ($mg.cm^{-2}$)*
Pb pur coulé	-	-	64
PbCa(0,08)Sn(2) revenu	-	-	13
Pb pur (poudre)	-	-	131
	TiO_2	3	89
		1	109
		0,5	99
	SiC	3	122
		1	190
	SiO_2	3	147
		1	99
		0,5	152
	Y_2O_3	3	140
		1	124

Tableau III-39 : Pertes de masse mesurées pour des échantillons coulés et frittés après le test de polarisation de 5 jours à 1,5V mené à température ambiante.

En conclusion, les résultats des essais électrochimiques sont sensibles aux conditions d'élaboration des composites et notamment à leur porosité ouverte. Ainsi, les alliages Pb/TiO_2 présentent un comportement électrochimique différent de celui des autres composites. Quelle que soit la fraction volumique de TiO_2, la densité de courant de corrosion enregistrée pour ces composites reste inférieure à celle de tous les composites frittés. De plus, le signal électrochimique semble plus stable que celui des autres matériaux frittés, résultant sans doute d'une meilleure cohésion granulaire et d'une meilleure adhérence des produits de corrosion. Ce comportement électrochimique confirme les résultats de l'étude concernant la mise au pont d'un nouveau procédé d'élaboration d'électrode : TiO_2, distribué de manière particulaire, permet d'atteindre un taux de compaction maximal (proche de 98%) et un taux de porosité minimal (proche de 0%), conduisant ainsi à une meilleure tenue à la corrosion électrochimique.

3. Conclusion partielle

La synthèse par métallurgie des poudres d'alliages composites plomb/céramique est rendue possible par l'optimisation d'un protocole de frittage sous charge. Celui-ci est déterminé afin d'obtenir un échantillon dense possédant un taux de porosité ouverte le plus faible. Ce nouveau procédé induit intrinsèquement une amélioration des propriétés mécaniques et notamment de la résistance au fluage en comparaison à celle des alliages coulés.

L'efficacité mécanique du renfort céramique dépend beaucoup de la morphologie de la poudre initiale. Dans ces conditions optimisées d'élaboration, l'ajout de particules de TiO_2 conduit à la plus nette amélioration des propriétés mécaniques et électrochimiques. En effet, sa dispersion fine aux joints de grains sous forme de particules élémentaires, bloque l'apparition des transformations microstructurales néfastes au comportement mécanique de l'alliage, comme le survieillissement ou la recristallisation. Ainsi, le composite présente des performances mécaniques stables dans le temps et similaires à celles enregistrées sur un alliage ternaire stabilisé à l'état vieilli. La composition la moins riche en céramique (fraction volumique de 0,5% vol.) permet de limiter la formation d'agrégats et constitue ainsi la composition optimale de cette étude.

Cependant, les propriétés électrochimiques de ces matériaux en condition de surcharge de la batterie doivent être améliorées. En effet, la présence d'une porosité ouverte résiduelle en contact avec l'électrolyte entraîne une infiltration intergranulaire de celui-ci, conduisant ainsi au déchaussement des grains du matériau composite. Afin d'améliorer les propriétés électrochimiques des frittés, un post-traitement d'électrodépôt d'alliage plomb-étain peut être envisagé. On peut ainsi espérer que le nouvel alliage revêtu aurait la stabilité mécanique des matériaux composites plomb/céramique et la bonne résistance électrochimique des alliages Pb-Sn. Cette voie doit être validée par des tests de cyclage en condition de potentiel plus proche des conditions réelles de la batterie.

Références bibliographiques de la PARTIE 3

[1] B. Sundman , B. Jansson, J.O. Andersson, *Calphad,* 9 (1985) 153-190.

[2] A.T. Dindale, *Calphad,* 15 (1991) 317-425.

[3] O.Redlich, A.T. Kister, *Industrial en Engineering Chemistry*, 40 (1948) 345-348.

[4] Y.M. Muggianu, M. Gambino, J.P. Bros, *Journal de Chimie Physique*, 72 (1975) 83-88.

[5] F. Sommer, *Z. Metallkunde*, 2 (1978) 319-324.

[6] Z. Moser, F.Sommer, B. Predel, *Z. Metallkde*, 79 (1988) 705-707.

[7] L. Bouirden, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré Nancy 1 (1984).

[8] M. Notin, L. Bouirden, E. Belbacha and J. Hertz, *J. Less-Common Metals,* 154 (1989) 121-135.

[9] V.P. Itkin, C.B. Alcock, *J. Phase Equilibria,* 13 (1992) 162-169.

[10] H. Okamoto, *J. Phase Equilibria,* 22 (2001) 589.

[11] M. Hillert, L.I. Steffanson, *Acta Chemica Scandinavica,* 24 (1970) 3618-3626.

[12] M. Temkin, *Acta Physica et Chimica,* 20 (1945) 411-420.

[13] B. Sundman, J. Agren, *The journal of Physics and Chemistry of solids,* 42 (1981) 297-301.

[14] H. Otani, K. Okuda, K. Ishida, *J. Phase Equilibria,* 16 (1952) 317.

[15] T L Ngai, Y A Chang, *Calphad,* 5 (1981) 267-276.

[16] Karakaya and W T Thomson, *Bull. Alloy Phase Diagram*, 9 (1988) 144 .

[17] H J Fecht, M X Zhang, Y A Chang, J H Perepezsko, *Metall. Trans A*, 20A (1989) 785.

[18] B. Bruzzone, F.Merlo, *J. Less-Common Met.*, 48 (1976) 103-109.

[19] N.Baar, *Z. Anorg. Chem*, 70 (1911) 372-377.

[20] P.Eckerlin, E.Leicht, E. Wolfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 307 (1961) 145-147.

[21] L. Donski, *Z. Anorg. Chem.*, 57 (1908) 208-211.

[22] R.R. Syromiatnikov, *Metallurg.*, 6 (1931) 466-485.

[23] E. Zintl, S.Neumayr, *Z.Elektrochem.*, 39 (1933) 86-97.

[24] O.Helleis, H.Kandler, E.Leicht, W.Quiring and E.Wolfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 320 (1963) 86-100.

[25] E.E. Shumacher, G.M. Bouton, *Met. Alloys*, 1 (1930) 405-409.

[26] V.N. Vigdorovich et A.Ya. Nashel'skii, *Russ. J. Inorg. Chem.*, 4 (1959) 922-925.

[27] O. Kubaschewski, *Inorg. Chem.*, 4 (1939) 732-740.

[28] O. Kubaschewski, *Inorg. Chem.*, 4 (1948) 235-245.

[29] S.A. Shchukarev, M.P. Morozona, G.F. Pron', *J. Gen. Chem. USSR*, 32 (1962) 2047-2049.

[30] J. Delcet, A. Delgado Brune, J.J. Egan, *The Metallurgical Society of AIME* (1979) 275-286.

[31] D.J. Fray, R.V. Kumar, *Scandanivian Journal of Metallurgy*, 22 (1993) 266-270.

[32] M. Nouri, A. Morisson, M.C. Baron, C. Petot , *Thermochimica Acta,* 90 (1995) 207-214.

[33] A. Lange, B. Beyer, *Neue Hütte*, 8 (1963) 585-593.

[34] M.M. Michaud, *E.S.B. Lead Alloys Project*, Final Rep., 3 (1968).

[35] H.W. King, *Bull. Alloy Phase Diagrams,* 3 (1982) 275-276.

[36] T.B. Massalski, J.L., P.R. Subramanian, H. Okamoto, L. Kacprazk, *Binary Alloy Phase Diagram*, ASM International.

[37] M.W. Chase, C.A. Davies, J.R. Downey, D.J. Frurip, R.A. Mac Donald., A.N. Syverud, *JANAF thermodynamical tables*, 3rd edition, J.Phys.Chem.Ref.Data, 14, (1985) 688-1753.

[38] H.Okamoto, *J. Phase Equilibria*, 22 (2001) 589.

[39] M.L.Fornasini, E. Franceschi, *Acta Crystalograph.*, B33 (1976) 3476-3479.

[40] H.Okamoto, T.B.Massalski, *J. Phase Equilibria*, 14 (1993) 316-335.

[41] A. Palenzona, P. Manfrinetti, M.L. Fornasini, *J. Alloys Compounds*, 312 (2000) 165-171.

[42] P.Eckerlin, E. Leicht, E. Wolfel, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 307 (1961) 145-147.

[43] L. Donsky, *Z. Anorg. Chem.*, 57 (1908) 208-211.

[44] Hume Rothery, *J. Inst. Met.*, 35 (1926) 319-335.

[45] E. Zintl, S. Neumayr, *Z. Elektrochem.*, 39 (1933) 86-97.

[46] M Hansen. K.Anderko, *Constitution of Binary Alloy*, 2nd ed., McGraw Hill (1958) 409.

[47] P Adeva, G Caruana, M .Aballe, M .Torralba, *Mater. Sci. Eng.A,* 54 (1982) 229-236 .

[48] R.D. Prengaman, *Electrochemical Society, Fall meeting, Las Vagas* (1976).

[49] H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, *Scr. Metall. Mater.*, 26 (1992) 1681-85.

[50] J. Hertz, C. Fornasieri, J.P. Hilger, M. Notin, *J. Power Sources,* 45 (1993) 299-310.

[51] A. Maître, G. Bourguignon, J. M. Fiorani, J. Ghanbaja and J. Steinmetz, *Materials Science and Engineering A,* 358 (2003) 233-242 .

[52] R.D. Prengaman, *J. Power Sources,* 53 (1995) 207-214.

[53] M. Pourbaix, *Atlas d'équilibres électrochimiques,* ed. Gauthier Villard, 1963.

[54] R.W.Heckel, *Trans. Metall. Soc. AIME,* 221 (1961a) 671-675.

[55] F.C. Nix, D. MacNair, *Physical Review*, 61 (1942) 74.

[56] C.T. Sims, W.C. Hagel, *The superalloys*, Ed. Wiley interscience , Londres (1972) 469.

[57] F. Saint Antonin, *Techniques de l'ingénieur*, M140 (1995) 1-13.

[58] J.Philibert, A. Vignes, Y. Bruchet, P. Combrade, *Métallurgie : du minerai au matériau*, Ed. Masson, Paris (1997) 788.

[59] C. Herring, *Journal of Applied Physics,* 21 (1950) 301-303.

[60] B.L.Coble, *Journal of Applied Physics,* 32 (1961) 793-799.

[61] B. Walser, O.D. Sherby, *Scripta Metall.*, 16 (1982) 213.

[62] J.R. Riddington, M.K. Sahota, *Materials and design,* 20 (1999) 13-17.

[63] M.K. Sahota,J.R. Riddington, *Engineering Structures,* 23 (2001) 94-101.

[64] R.C. Gifkins, K.U. Snowden, *Transactions of Mettalurgical Society of AIME*, 239 (1967) 910-915.

[65] R.C. Gifkins, *Journal of the Institute of Metals*, 82 (1953) 39-47.

[66] Y. Adda, J. Philibert, *La diffusion dans les solides*, Presse universitaire de France (1966) Paris

[67] M.K. Sahota,J.R. Riddington, *Materials and Design*, 21 (2000) 159-167.

[68] K.U.Snowden, *Journal of Materials Science,* 2 (1967) 324-331.

[69] F.V.Lenel, *Powder Metallurgy,* 10 (1962) 119-131.

[70] A. De la Torre, P. Adeva, M. Aballe, *J. of Materials Science,* 26 (1991) 4351-4354.

[71] A.A. El Daly, A.M. Abdel Daiem, E.A. El Saadani, *Materials Chemistry and Physics,* 83 (2004) 96-103.

[72] G. Bourguignon, Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy1 (2003).

[73] J. P. Hilger, L. Bouirden, *Journal of Alloys and Compounds,* 236 (1996) 224-228.

[74] J.P. Hilger, *Journal de Physique IV*, 5 (1995) 39-48.

[75] L. Bouirden, J.P. Hilger, J. Hertz, *J. Power Sources,* 33 (1991) 27

[76] J.P. Hilger, J. Hertz, *Cours de formation intensive de courte durée COMETT*, Nancy (1993).

[77] P. Steyer, Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy 1 (1997).

PARTIE 4 :

Conclusion générale

Les bonnes performances mécaniques et électrochimiques des alliages issus du système Pb-Ca(0,08%)Sn(x%) ont abouti à leur utilisation massive comme matériau d'électrodes de batterie acide.

La connaissance des limites de phases et des équilibres dans ce système est donc primordiale pour adapter les traitements thermiques aux nuances d'alliages PbCaSn étudiés et ainsi atteindre les propriétés optimales en fonctionnement. Lors de cette étude, nous avons eu recours à la modélisation thermodynamique pour mieux décrire l'évolution microstructurale des alliages PbCaSn.

Cette modélisation, basée sur l'utilisation de la méthode CALPHAD, permet de donner une description précise du système ternaire et des sous systèmes associés. Dans les calculs menés sur les systèmes Ca-Pb et Ca-Sn, la prise en compte du modèle des espèces associées pour la modélisation de la phase liquide s'est révélée être une avancée essentielle. Les compositions retenues pour les espèces associées ont été « Ca_2Pb » et « Ca_2Sn ». L'utilisation de ce modèle a permis de restituer au mieux toutes les informations expérimentales issues de la littérature.

La modélisation du système ternaire Pb-Ca-Sn, a de plus nécessité l'introduction de données obtenues expérimentalement lors de cette étude afin de pouvoir statuer sur l'incohérence des informations bibliographiques. Les résultats ainsi obtenus ont remis en cause la continuité de la solution solide $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ signalée par les études antérieures. De plus, les analyses menées dans le domaine de composition $x(Ca)<0,25$ ont mis en lumière la présence de deux nouveaux équilibres triphasés inconnus jusqu'alors. Ces équilibres particuliers associent à chaque fois deux compositions particulières de la phase $L1_2$ $Ca(Pb_{1-x}Sn_x)_3$ et la solution solide de plomb *(αPb)*. Ces nouvelles informations expérimentales ont été ensuite intégrées à la démarche de modélisation thermodynamique du système Pb-Ca-Sn. Le calcul du diagramme de phases rend compte de l'ensemble des données expérimentales propres à la présente étude ou encore issues de la littérature. Les valeurs des paramètres

ajustables décrivant les enthalpies libres des phases peuvent dorénavant être intégrées aux banques de données du logiciel Thermocalc.

Les études métallurgiques menées sur les alliages PbCaSn semblent avoir conduit à l'optimisation des compositions de ces alliages vers leur paroxysme. C'est pourquoi, nous avons développé de nouveaux matériaux composites à base de plomb dont les conditions de synthèse sont basées sur l'utilisation de la métallurgie des poudres.

Au cours de cette étude, le procédé d'obtention de matériaux composites Pb/céramique a été développé et optimisé (voir figure ci-dessous). Ce procédé s'appuie sur plusieurs étapes successives : une pré-compaction à froid sous une pression de 220MPa d'un mélange de poudres de plomb micrométrique ($Ø_{moyen}$= 4µm) et de dioxyde de titane submicrométrique ($Ø_{moyen}$= 0,1µm), une compaction à chaud sous une pression et une température évolutive (P_{max} = 220 MPa et T_{max} = 295 °C).

Ce procédé de synthèse conduit à une nette amélioration des propriétés mécaniques par rapport à l'alliage PbCa(0,08%)Sn(2%) coulé et revenu. Cette amélioration est notamment révélée par l'excellente résistance des matériaux composites aux tests de fluage en compression à chaud. En effet, leur vitesse de fluage secondaire est identique à celle des matériaux d'électrodes coulés (PbCa(0,08%)Sn(2%)) et stabilisés dans un état métallurgique vieilli. Cependant, ces nouveaux matériaux présentent un comportement électrochimique médiocre. En effet, lors de tests simulant la surcharge, les composites Pb/TiO_2 sont fortement dégradés. Du fait de leur porosité résiduelle, l'électrolyte (H_2SO_4) s'infiltre dans l'espace intergranulaire, oxyde le matériau composite et conduit au déchaussement des grains.

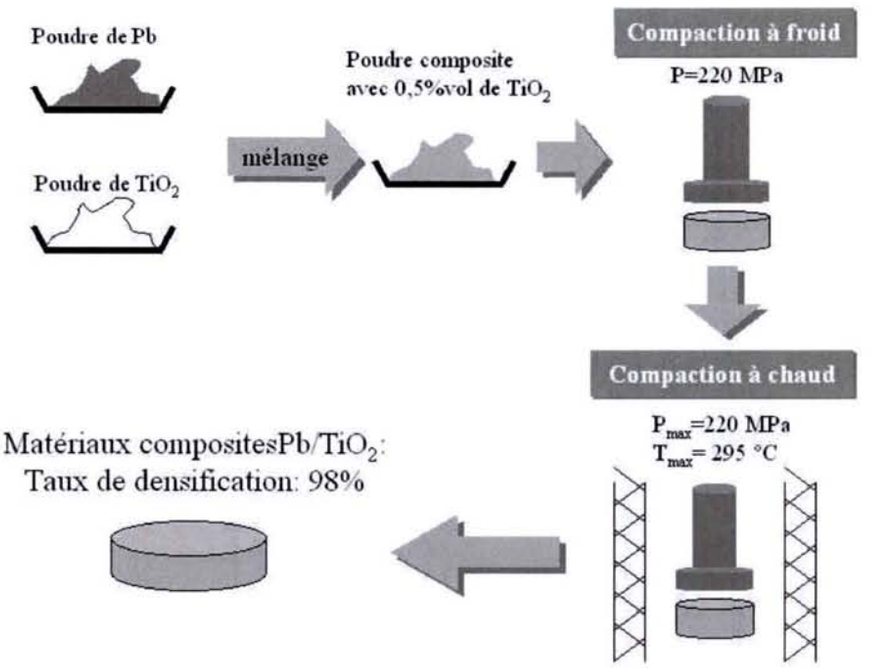


Figure IV-1 : Schéma du procédé d'élaboration de matériaux composites pour électrodes de batteries acides par métallurgie des poudres.

En résumé, ce nouveau procédé de synthèse permet d'envisager une nette amélioration des propriétés mécaniques d'usage des électrodes de batteries acides. Cependant, ces matériaux composites ne pourront remplacer les électrodes PbCaSn obtenues par coulée qu'à la condition d'optimiser leur comportement électrochimique. Celui-ci pourrait être amélioré, par exemple, avec l'application d'un revêtement d'alliage Pb-Sn obtenu par voie électrolytique sur un substrat massif en alliage composite Pb/céramique. Cette nouvelle voie prometteuse pourrait permettre d'envisager à terme une réduction significative de la quantité de plomb embarquée dans la batterie pour un niveau de performances équivalent à celui des alliages coulés et trempés.

Annexe 1 : Nomenclature des fichiers « *.pop »

La nomenclature particulière des fichiers « *.pop » est utilisée pour intégrer des informations expérimentales dans le logiciel Thermocalc. Ces fichiers sont ensuite compilés dans le module « PARROT » pour optimiser les paramètres ajustables de l'enthalpie libre des différentes phases du système.

Chaque information expérimentale est exprimée sous la forme d'un équilibre du système dont on fixe les conditions de pression, de température et de composition. Deux exemples seront présentés ci-dessous. Le premier est relatif à des mesures d'activités du calcium dans la phase liquide au sein du système Ca-Pb. Le second présente l'intégration dans le calcul des limites d'un nouveau domaine triphasé relatif au système ternaire Pb-Ca-Sn.

***Exemple n°1* : Tableau des valeurs de mesures d'activités réalisées par Delcet et al. dans le système Ca-Pb.**

*Ecriture dans les fichiers « *.pop »*	*Explication de la nomenclature*
TABLE_HEAD 100	Définit le numéro du premier équilibre lorsqu'il s'agit d'un tableau
CREATE @@ 1	Définit le numéro de l'équilibre et l'incrément. Le double signe @@ est utilisé lorsqu'il s'agit d'un tableau
CH-ST PH *= sus **CH-ST** PH LIQ = ent 1	La commande « **change status** » permet de sélectionner les phases qui seront prises en compte dans le calcul. Dans un premier temps toutes les phases (*) sont suspendues (sus), la commande suivante sélectionne les phases prenant part au calcul
S_R_S CA LIQ,,	« **set reference state** » définit les états de référence souhaités. Ici, c'est la phase liquide de l'élément calcium qui sert d'état de référence, les deux virgules indiquant que cela s'applique sur tout l'intervalle de pression et de température considéré
S_C X(CA) = @1 P= 1E5 N = 1 T=1073	La commande « **set condition** » permet de définir les conditions de l'équilibre en température, en pression et en composition. Lorsque une condition évolue avec l'expérience, celle-ci est écrite dans le tableau de données. Elle est suivie du signe @ dont le numéro placé à la suite fait référence à la position de sa colonne dans le tableau.

*Ecriture dans les fichiers « *.pop »*	*Explication de la nomenclature*
EXPER MUR(CA) = - @2:1% **TABLE_VALUES** 0.02 143760 0.05 133930 0.1 125520 0.15 119030 0.20 113070 0.25 107280 0.3 100340 0.35 94170 0.4 87800 **TABLE_END**	« **experiment** » définit la donnée expérimentale (calculée par le logiciel et comparée par rapport à l'expérimentateur) ainsi que son incertitude « **TABLE_VALUES** » indique de début d'un tableau de données défini précédemment et dont la fin est marquée par l'instruction « **TABLE_END** »

Exemple n°2 : ***Compositions chimiques des limites de phases d'un domaine triphasé dans le système Pb-Ca-Sn.***

*Ecriture dans les fichier « *.pop »*	*Explication de la nomenclature*
CREATE 1 1 **CH-ST** PH *= sus **CH-ST** PH CaSn3#2 fcc CaPb3 = fix 1 **S_C** P = 1E5 T = 398 **EXPER** x(CaPb3,SN) = 0.0675:0.01 **EXPER** x(CaSn3#2,SN) = 0.1275:0.01 **EXPER** x(fcc,sn) = 0.0104:0.01 **EXPER** x(fcc,ca) = 0.00041:0.01 **FLUSH**	« **experiment** » définit la donnée expérimentale (fonction ou grandeur) et son incertitude. Dans cet exemple, ce sont les compositions chimiques des phases en équilibre dans ce domaine qui sont rentrées. La commande « **FLUSH** » permet de séparer les informations expérimentales concernant un système dans un même fichier « *pop ». Après l'écriture des dernières données expérimentales du ficher, il faut inscrire la fonction « **SAVE** ».

Annexe 2: Banque de données thermodynamiques du système Pb-Ca-Sn

```
ELEMENT VA  VACUUM              0.0000E+00  0.0000E+00  0.0000E+00!
ELEMENT CA  FCC_A1              4.0078E+01  6.1965E+03  4.1589E+01!
ELEMENT PB  FCC_A1              2.0720E+02  6.8785E+03  6.4785E+01!
ELEMENT SN  BCT_A5              1.1871E+02  6.3220E+03  5.1195E+01!

SPECIES CA2PB1          CA2PB1!
SPECIES CA2SN1          CA2SN1!
```

FUNCTION GHSERPB

```
298.14  -7650.085 + 101.715188*T - 24.5242231*T*LN(T)
        -0.00365895*T**2-2.4395E-07*T**3; 600.64  Y
- 10531.115 + 154.258155*T - 32.4913959*T*LN(T) + 0.00154613*T**2
        + 8.05644E+25*T**(-9) ;  1200  Y
+ 4157.596 + 53.154045*T - 18.9640637*T*LN(T) - 0.002882943*T**2
        + 9.8144E-08*T**3 - 2696755*T**(-1) + 8.05644E+25*T**(-9) ;  5000  N !
```

FUNCTION GLIQPB

```
298.14  +4672.157-7.750257*T - 6.0144E-19*T**7
        + GHSERPB# ;  600.64  Y
+ 4853.112 - 8.066587*T - 8.05644E+25*T**(-9) + GHSERPB#;  5000  N !
```

FUNCTION GHSERCA

```
298.14  -4955.062 + 72.794266*T - 16.3138*T*LN(T)
        - 0.01110455*T**2 - 133574*T**(-1) ;  1115  Y
- 107304.428 + 799.982066*T - 114.292247*T*LN(T) + 0.023733814*T**2
        - 1.2438E-06*T**3 + 18245540*T**(-1) ;  3000  N !
```

FUNCTION GLIQCA

```
 298.14  +10799.908 - 10.310466*T + GHSERCA#;  500  Y
+ 12793.918 - 54.496366*T + 7.3263213*T*LN(T) - 0.01156082*T**2
        + 3.338303E-06*T**3 - 96619*T**(-1) + GHSERCA#;  1115  Y
+ 104649.49 - 611.059766*T + 79.2922467*T*LN(T) - 0.023733814*T**2
        + 1.2438E-06*T**3 - 18245540*T**(-1) + GHSERCA#;  3000  N !
```

FUNCTION GHSERSN

```
298.14  - 5855.135 + 65.427891*T - 15.961*T*LN(T)
        - 0.0188702*T**2 + 3.121167E-06*T**3 - 61960*T**(-1);  505.06  Y
+ 2524.724 + 3.989845*T - 8.2590486*T*LN(T) - 0.016814429*T**2
        + 2.623131E-06*T**3 - 1081244*T**(-1) - 1.2307E+25*T**(-9);  800  Y
- 8256.959 + 138.981456*T - 28.4512*T*LN(T) - 1.2307E+25*T**(-9);  3000  N !
```

FUNCTION GLIQSN

```
      298.14  + 7104.222 - 14.09088*T + 1.49316649E-18*T**7 + GHSERSN#;  505.06  Y
      + 6970.705 - 13.813302*T + 1.24912E+25*T**(-9) + GHSERSN#;  3000  N !
```

PHASE LIQUID:L % 1 1.0 !

```
 CONSTITUENT LIQUID:L :CA,CA2PB1,CA2SN1,PB,SN :  !
 PARAMETER G(LIQUID,CA;0)  298.14  + GLIQCA# ;  3000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2PB1;0)  298.14  - 169862.955 + 9.49131559*T
           + 2*GLIQCA# + GLIQPB#;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2SN1;0)  298.14  - 269333.6 + 97.921*T + 2*GLIQCA#
           + GLIQSN#;   6000   N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,PB;0)  298.14  + GLIQPB#;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,SN;0)  298.14  + GLIQSN#;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA,CA2PB1;0)  298.14  - 75990.045+66.2967173*T;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA,CA2PB1;1)  298.14  + 41581.2797-27.7941238*T;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA,CA2SN1;0)  298.14  + 38346.7 - 18.0666*T;  6000   N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA,SN;0)  298.14  - 153083.8 + 26.509*T;  6000   N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2PB1,PB;0)  298.14  - 65301.0497 + 8.88562411*T;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2PB1,PB;1)  298.14  - 8774.44328 + 30.1452214*T;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2PB1,SN;0)  298.14  - 99720.6229;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2SN1,SN;0)  298.14  + 2323.1 - 58.0426*T;  6000   N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2SN1,SN;1)  298.14  +3299.2 + 21.4256*T;   6000   N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2SN1,SN;2)  298.14  +16517.3-37.5825*T; 6000   N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,CA2SN1,PB;0)  298.14  - 7853.96508 ;  6000  N REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,PB,SN;0)  298.14  + 6200 - 0.418*T;   6000   N  REF0 !
 PARAMETER G(LIQUID,PB,SN;1)  298.14  + 790 - 0.1914*T;   6000   N  REF0 !
```

PHASE BCC_A2 % 1 1.0 !

```
 CONSTITUENT BCC_A2  :CA,PB,SN :  !
 PARAMETER G(BCC_A2,CA;0)  298.14  - 2065.79 + 70.175889*T
           - 11.9403*T*LN(T) + 0.01833715*T**2 - 4.500217E-06*T**3 + 194152*T**(-1)
           +GHSERCA#;  716  Y
       + 6595.537 - 70.794572*T + 10.0378*T*LN(T) - 0.00508755*T**2 - 389426*T**(-1)
           +GHSERCA#;  1115  Y
       - 35026.669 + 223.56698*T - 29.5804512*T*LN(T) + .008809313*T**2
           - 4.60278E-07*T**3 + 7108230*T**(-1) + GHSERCA#;  3000  N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,PB;0)  298.14  + 2400 - 1.1*T + GHSERPB#;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,SN;0)  298.14  + 2400 - 1.1*T + GHSERSN#;  5000  N REF0 !
 PARAMETER G(BCC_A2,PB,SN;0)  298.14  100000;  5000  N REF0 !
```

PHASE BCT_A5 % 1 1.0 !

```
 CONSTITUENT BCT_A5  :CA,PB,SN :  !
 PARAMETER G(BCT_A5,CA;0)  298.14  + 489 + 3.52*T + GHSERCA#;  5000   N REF0 !
 PARAMETER G(BCT_A5,PB;0)  298.14  + 489 + 3.52*T + GHSERPB#;  5000   N REF0 !
 PARAMETER G(BCT_A5,SN;0)  298.14  + GHSERSN#;  3000  N REF0 !
 PARAMETER G(BCT_A5,PB,SN;0)  298.14  + 19700 - 15.89*T;  3000  N   REF0 !
```

PHASE CA2PB % 2 0.667 0.333 !

CONSTITUENT CA2PB :CA : PB : !
PARAMETER G(CA2PB,CA:PB;0) 298.14 + 0.667*GHSERCA# + 0.333*GHSERPB#
- 69577.056 + 8.81587528*T; 5000 N REF0 !

PHASE CA2SN % 2 0.667 0.333 !

CONSTITUENT CA2SN :CA : SN : !
PARAMETER G(CA2SN,CA:SN;0) 298.14 + 0.667*GHSERCA#+ 0.333*GHSERSN#
- 83119.3 + 21.579*T; 5000 N REF0 !

PHASE CA31SN20 % 2 0.608 0.392 !

CONSTITUENT CA31SN20 :CA : SN : !
PARAMETER G(CA31SN20,CA:SN;0) 298.14 + 0.608*GHSERCA#+ 0.392*GHSERSN#
- 85486.5 + 22.2684*T; 5000 N REF0 !

PHASE CA36SN23 % 2 0.61 0.39 !

CONSTITUENT CA36SN23 :CA : SN : !
PARAMETER G(CA36SN23,CA:SN;0) 298.14 +0.61*GHSERCA# + 0.39*GHSERSN#
- 85776.7 + 22.5055*T; 5000 N REF0 !

PHASE CA5PB3 % 2 0.625 0.375 !

CONSTITUENT CA5PB3 :CA : PB : !
PARAMETER G(CA5PB3,CA:PB;0) 298.14 +0.625*GHSERCA# + 0.375*GHSERPB#
-69354.4942 + 8.93288086*T; 5000 N REF0 !

PHASE CA5SN3 % 2 0.625 0.375 !

CONSTITUENT CA5SN3 :CA : SN : !
PARAMETER G(CA5SN3,CA:SN;0) 298.14 + 0.625*GHSERCA# + 0.375*GHSERSN#
- 86607.9 + 23.3462*T; 5000 N REF0 !

PHASE CA7SN6 % 2 0.53846 0.46154 !

CONSTITUENT CA7SN6 :CA : SN : !
PARAMETER G(CA7SN6,CA:SN;0) 298.14 + 0.53846*GHSERCA# +0.46154*GHSERSN#
- 75661.8 + 15.4612*T; 5000 N REF0 !

PHASE CAPB % 2 0.5 0.5 !

CONSTITUENT CAPB :CA : PB : !
PARAMETER G(CAPB,CA:PB;0) 298.14 + 0.5*GHSERCA# + 0.5*GHSERPB#
-55829.3261 + 2.10392189*T; 5000 N REF0 !

PHASE CAPB3 % 2 0.25 0.75 !

CONSTITUENT CAPB3 :CA : PB,SN : !
PARAMETER G(CAPB3,CA:PB;0) 298.14 +0.25*GHSERCA# + 0.75*GHSERPB#
-32407.5+0.8453*T#; 5.00000E+03 N REF0 !
PARAMETER G(CAPB3,CA:SN;0) 298.14 + 0.25*GHSERCA# + 0.75*GHSERSN#
1404401.57 – 166.574825*T; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(CAPB3,CA:PB,SN;0) 298.14 -2364288.51+526.526535*T; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(CAPB3,CA:PB,SN;1) 298.14 926445.989 – 366.673653*T; 6000 N REF0 !

PHASE CASN % 2 0.5 0.5 !

CONSTITUENT CASN :CA : SN : !
PARAMETER G(CASN,CA:SN;0) 298.14 + 0.5*GHSERCA# + 0.5*GHSERSN#
- 70245.5 + 11.7667*T; 5000 N REF0 !

PHASE CASN3 % 2 0.25 0.75 !

CONSTITUENT CASN3 :CA : PB,SN : !
PARAMETER G(CASN3,CA:PB;0) 298.14 + 0.25*GHSERCA# + 0.75*GHSERPB#
-31409.5948 + 0.847715767*T; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(CASN3,CA:SN;0) 298.14 +0.25*GHSERCA# + 0.75*GHSERSN#
-37722.5 + 1.2394*T; 5000 N REF0 !
PARAMETER G(CASN3,CA:PB,SN;0) 298.14 - 8564.8544 + 15.1933437*T; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(CASN3,CA:PB,SN;1) 298.14 - 8217.78606 + 5.66635373*T; 6000 N REF0 !
PARAMETER G(CASN3,CA:PB,SN;2) 298.14 - 7926.74642 + 5.17278092*T; 6000 N REF0 !

PHASE FCC_A1 % 1 1.0 !

CONSTITUENT FCC_A1 :CA,PB,SN : !
PARAMETER G(FCC_A1,CA;0) 298.14 + GHSERCA#; 3000 N REF0 !
PARAMETER G(FCC_A1,PB;0) 298.14 + GHSERPB#; 3000 N REF0 !
PARAMETER G(FCC_A1,SN;0) 298.14 + 4150 - 5.2*T + GHSERSN#; 3000 N REF0 !
PARAMETER G(FCC_A1,CA,PB;0) 298.14 - 100506.392; 5000 N REF0 !
PARAMETER G(FCC_A1,PB,SN;0) 298.14 + 7860 - 4.94*T; 3000 N REF0 !

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1
BIBLIOTHÈQUE DES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VIL

Monsieur **CARTIGNY Yohann**

DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER N°1003

Nancy, le 1er décembre 2004

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY 1 * LE PRESIDENT

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

S.C.D. - U.H.P NANCY 1
- LES SCIENCES
Rue du Jardin Botanique
54600 VILLERS-LES-NANCY

Lead alloys for acid batteries:

a) Thermodynamic study of the PbCaSn system,

b) Optimization of a new elaboration process by powder metallurgy for electrode grids.

ABSTRACT :

Lead calcium tin alloys are extremely used as electrodes of acid batteries because their mechanical and electrochemical properties are adapted to this application. They are structural hardening alloys, synthesized by casting/hardening and the microstructural evolution of which (in function of time and temperature) conditions the mechanical properties : in a first time the apparition of the "aged" state is associated with an increase of their hardness, then in a second time, the establishment of the "over-aged" state goes with a diminution of the hardness. In the case of the studied alloys, these transformations occur from ambient temperature and can quickly reach their term if the aged state is not stabilized. Clearly this situation leads to an alteration of the mechanical properties of battery electrodes during their functioning. The aim of this study is to improve the mechanical properties of the electrode materials first by focusing on the temporal stabilization of the aged state of existing alloys and, in a second time, by developing a synthesis process for new electrode materials.

The first part of this study is devoted to the determination of the PbCaSn ternary phases diagram in order to know the evolution of the limits of solubility of calcium and tin in a lead matrix in function of the temperature. These data are essential to appreciate the oversaturation degree after hardening and to optimize the necessary thermal treatment to obtain the stabilization of the aged state. This work has been performed according to the CALPHAD approach by using in the Thermocalc software. The obtained results have allowed to describe the binary borders (CaSn and CaPb systems) and the ternary system. The taking into account of the associated model for the liquid phase of the two binary systems has allowed to restitute the whole experimental data taken from literature. Experimental measures obtained in this study (radiocrystallography, thermal analyze, microprobe,...) have allowed to put in light the existence of new three-phase equilibria in the ternary system. The incorporation of these results in the Thermocalc databank has allowed to improve the description PbCaSn system and more particularly to know the limits of solubility of calcium and tin in a lead matrix.

The second part of this work is dedicated to the optimization of a new elaboration process by powder metallurgy of composite electrodes. The developed process is based on Pb/ceramic composite synthesis by hot compaction (sintering). The optimization of the elaboration conditions (influence of temperature, pressure and time) have allowed to obtain the most dense powder compact. Among the tested ceramics (Y_2O_3, SiO_2, SiC, TiO_2), TiO_2, introduced as 0.5% in volume, has appeared to be the most adapted strengthening ceramic for our problematic : good dispersion at grain boundaries and diminution of the final open porosity of the material. The hardening tests and the compressing creep resistance have put in light a real amelioration mechanical properties :

- the microstructure of the sintered samples is stable in time and temperature, contrarily to cast alloys ;
- the process synthesis by powder metallurgy allows to reduce the speed of stationary creep by a factor of 30 in regard to cast lead. The addition of TiO_2 (0.5 vol.%) divides by 3 the speed of creep recorded on the alloys constituting the reference electrodes (PbCa(0.08 wt.%)Sn(2 wt.%) for the aged state).

However the electrochemical tests simulating the drastic conditions of the battery functioning (overcharged running), are not so hopeful. In effect, the residual porosity induces a deep infiltration in the electrolyte. This one leads to an increasing corrosion entailing to the deterioration of the sintered material by separation of the grains.

To conclude, this study has allowed an original thermodynamic description of the PbCaSn phase diagram. This one is now characterized by new three-phase equilibria in the rich range of lead (x(Ca)< 25 at.%). What's more, the electrode synthesis way by powder metallurgy seems to be promising. Although the electrochemical performances are not as good as these of cast alloys, the composite mechanical properties (microstructural stability during time and creep resistance) are significantly ameliorated.

KEYWORDS: Thermodynamic modelling, Ca-Pb, Ca-Sn, Pb-Ca-Sn, associated solution model, hot pressed sintering, lead-ceramic composite alloys, creep resistance of lead alloys.

Les alliages de plomb pour batteries acides :

a) **Etude thermodynamique du système PbCaSn,**
b) **Optimisation d'un nouveau procédé d'élaboration des grilles d'électrodes par métallurgie des poudres.**

RESUME :

Les alliages plomb calcium étain sont largement utilisés en tant qu'électrodes de batteries acides car leurs propriétés mécaniques et électrochimiques sont adaptés à cette application. Ce sont des alliages à durcissement structural, synthétisés par coulée/trempe et dont l'évolution microstructurale (en fonction du temps et de la température) conditionne les propriétés mécaniques : dans un premier temps l'apparition de l'état dit « vieilli » est associé à une augmentation de leur dureté, puis dans un deuxième temps, l'établissement de l'état « survieilli » s'accompagne d'une diminution de la dureté. Dans le cas des alliages étudiés, ces transformations se produisent dès la température ambiante et peuvent rapidement arriver à leur terme si l'état vieilli n'est pas stabilisé. Evidemment, cette situation conduit à une altération des propriétés mécaniques des électrodes de batterie lors de leur fonctionnement. Le but de cette étude est d'améliorer les propriétés mécaniques des matériaux d'électrodes, en s'intéressant, dans un premier temps, à la stabilisation temporelle de l'état vieilli des alliages existant et, dans un deuxième temps, en développant le procédé de synthèse de nouveaux matériaux d'électrodes.

Le premier volet de cette étude a été consacré à la détermination du diagramme de phases ternaire PbCaSn afin de connaître l'évolution des limites de solubilité de calcium et d'étain dans la matrice de plomb en fonction de la température. Ces données sont essentielles pour apprécier le degré de sursaturation après trempe et optimiser le traitement thermique nécessaire à la stabilisation de l'état vieilli. Ce travail a été réalisé par une approche CALPHAD faisant intervenir le logiciel Thermocalc. Les résultats obtenus ont permis de décrire les bordures binaires (systèmes CaSn et CaPb) ainsi que le système ternaire. La prise en compte du modèle des espèces associées dans la phase liquide des deux systèmes binaires a permis de restituer l'ensemble des données expérimentales issues de la littérature. Des mesures expérimentales réalisées dans la cadre de cette étude (radiocristallographie, analyse thermique, microsonde,...) ont permis de mettre en lumière la présence de nouveaux équilibres triphasés dans le système ternaire. L'incorporation de ces résultats dans la base de données Thermocalc a permis d'améliorer la description du système PbCaSn et en particulier de connaître les limites de solubilité de Ca et Sn dans la matrice de plomb.

La deuxième partie de ce travail a été dédiée à l'optimisation d'un nouveau procédé d'élaboration d'électrodes composites par métallurgie des poudres. Le procédé développé se base sur la synthèse de composites Pb/céramique par compaction à chaud (frittage). L'optimisation des conditions d'élaboration (effets de la température, de la pression et du temps) ont permis d'obtenir un compact de poudre le plus dense possible. Parmi les céramiques testées (Y_2O_3, SiO_2, SiC, TiO_2), TiO_2, introduit à hauteur de 0,5% en volume, est apparu comme le renfort le mieux adapté à notre problématique : bonne dispersion des renforts aux joints de grains et diminution de la porosité ouverte finale du matériau. Les tests de dureté et de résistance au fluage en compression ont mis en évidence une amélioration très nette des propriétés mécaniques :

- la microstructure des échantillons frittés est stable dans le temps et en température, contrairement aux alliages coulés ;
- le procédé de synthèse par métallurgie des poudres permet de diminuer la vitesse de fluage stationnaire d'un facteur 30 par rapport au plomb coulé. L'ajout de TiO_2 (0,5% en volume) diminue par 3 la vitesse de fluage enregistrée sur les alliages d'électrodes de référence, PbCa(0,08%poids)Sn(2%poids) dans l'état vieilli.

Les tests électrochimiques simulant les conditions drastiques de fonctionnement de la batterie (régime de surcharge), sont cependant moins encourageants. En effet, la porosité résiduelle entraîne une infiltration en profondeur de l'électrolyte. Celle-ci conduit à une corrosion accrue allant jusqu'à la dégradation du matériau fritté par déchaussement des grains.

En conclusion, cette étude a permis de réaliser un calcul thermodynamique original du diagramme de phases PbCaSn. Celui-ci est à présent caractérisé par de nouveaux équilibres triphasés dans le domaine riche en plomb (x(Ca)<25% atomique). D'autre part, la voie de synthèse des électrodes par métallurgie des poudres semble prometteuse. Même si les performances électrochimiques sont inférieures à celles des alliages coulés, les propriétés mécaniques des composites (stabilité microstructurale au cours du temps et résistance au fluage) sont améliorées de manière significative.

MOTS CLES : Modélisation thermodynamique, Ca-Pb, Ca-Sn, Pb-Ca-Sn, modèle des solutions associées, frittage sous charge, alliages composites plomb-céramique, résistance au fluage des alliages PbCaSn.