# Influence des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion et la passivation de grilles positives des batteries au plomb destinées au véhicule électrique (Ca, Sn, Ag et dans une moindre mesure, In et Ge)

Philippe Steyer

▶ **To cite this version:**

Philippe Steyer. Influence des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion et la passivation de grilles positives des batteries au plomb destinées au véhicule électrique (Ca, Sn, Ag et dans une moindre mesure, In et Ge). Sciences de l'ingénieur [physics]. Université Henri Poincaré - Nancy 1, 1997. Français. NNT : 1997NAN10146 . tel-01747541

**HAL Id: tel-01747541**
**https://hal.univ-lorraine.fr/tel-01747541**

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.

UNIVERSITÉ DE LORRAINE

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

**FACULTÉ DES SCIENCES**

U. F. R Sciences et Techniques de la Matière et des Procédés
G. F. D Sciences et Génie des Matériaux

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Thèse

présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri Poincaré, Nancy I

en Sciences et Génie des Matériaux

par **Philippe STEYER**

# Influence des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques, la résistance à la corrosion et la passivation de grilles positives des batteries au plomb destinées au véhicule électrique (Ca, Sn, Ag et dans une moindre mesure, In et Ge)

Soutenance publique prévue le 9 juillet 1997 devant la commission d'examen :

Membres du jury:

| | | |
|---|---|---|
| **Président** : | J. HERTZ | Professeur Emérite, Université H. Poincaré, Nancy I |
| **Rapporteurs** : | N. BUI | Maître de Conférence, ENSC - INP Toulouse |
| | A. SEBAOUN | Professeur, Université de Toulon et du Var |
| **Examinateurs** : | L. ALBERT | Chef du Département Produits, Metaleurop Recherche |
| | J. P. HILGER | Directeur de Recherche CNRS (Directeur de thèse) |
| | J. STEINMETZ | Professeur, Université H. Poincaré, Nancy I |
| | L. TORCHEUX | Ingénieur de Recherche, Exide Europe - CEAC |
| Invités : | | |
| | A. CHABROL | Ingénieur de Recherche, Exide Europe - CEAC |
| | H. DÖRING | Docteur-Ingénieur, ZSW (Ulm) |

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, URA 158
Service de Thermodynamique Métallurgique
Faculté des Sciences - 54506 VANDŒUVRE - lès - NANCY

*A mes parents,*

*A ma famille,*

*A mes amis,*

*en remerciement des sacrifices consentis.*

# AVANT - PROPOS

Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (URA 158) dans le Service de Thermodynamique Métallurgique dirigé successivement par les Professeurs J. HERTZ puis J. C. GACHON. Je les remercie de m'y avoir accueilli et soutenu durant la réalisation de ce travail.

Je suis de plus très reconnaissant envers Monsieur J. HERTZ, Professeur Emérite, de me faire l'honneur d'accepter la présidence du jury.

Mes très respectueux remerciements s'adressent également à Monsieur J. P. HILGER, Directeur de Recherche au CNRS, et à Monsieur le Professeur J. STEINMETZ, pour la patience, la pédagogie et la compétence dont ils ont fait preuve tout au long de mon encadrement.

Je remercie aussi Monsieur A. SEBAOUN, Professeur à l'Université de Toulon et du Var, ainsi que Monsieur N. BUI, Maître de Conférence à l'ENSC-INP de Toulouse, d'avoir accepté d'être rapporteur et j'apprécie particulièrement leur présence au sein du jury.

Monsieur L. ALBERT, Chef du Département Produits à Metaleurop Recherche, et Monsieur L. TORCHEUX, Ingénieur de Recherche chez Exide Europe - CEAC, ont bien voulu me faire l'honneur de participer au jury, qu'ils en soient remerciés.

Que Madame A. CHABROL, Ingénieur de Recherche chez Exide Europe - CEAC, ainsi que Monsieur H. DÔRING, Ingénieur - Docteur au ZSW, reçoivent ici l'expression de ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont bien voulu porter à mon travail en acceptant de renforcer le jury en tant que membre invité.

Ce travail a été effectué dans le cadre d'un contrat de recherche européen. Je remercie la CEE de son soutien financier.

Enfin je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Madame Villemin et Mademoiselle Pierre pour l'aide à la réalisation des lames minces, ainsi qu'à tout le personnel des différents services communs d'analyse. Que la mémoire de Jean-Marie Claude se trouve notamment saluée.

Pour conclure j'aimerais rendre hommage à toute l'équipe du laboratoire qui m'a chaleureusement entourée, et tout particulièrement Madame Pioche ainsi que mes camarades thésards Jean - François, Hassan, Olivier entre autres. Mes félicitations s'adressent enfin à Béa pour la ténacité et la patience dont elle a dû s'armer durant toute la durée de ce travail.

# TABLE DES MATIERES

**INTRODUCTION**.....1

## CHAPITRE I

## GENERALITES SUR L'ACCUMULATEUR AU PLOMB

**I-1 Origine de l'accumulateur au plomb**.....4

**I-2 Evolution de l'alliage de la grille**.....5

I-2-1 Alliages plomb - antimoine.....5

I-2-1 Alliages plomb - calcium.....6

I-2-1 Alliages plomb - calcium - étain.....6

**I-3 Théorie de l'accumulateur au plomb**.....7

I-3-1 La décharge de l'accumulateur au plomb.....8

I-3-2 La charge de l'accumulateur au plomb.....9

I-3-3 Autodécharge de l'accumulateur au plomb.....10

**I-4 Différents types d'accumulateurs au plomb**.....11

**I-5 Le véhicule électrique**.....12

I-5-1 Nécessité écologique.....12

I-5-2 Enjeux économiques.....12

I-5-3 Batterie au plomb comme source d'énergie.....13

I-5-4 Programme de recherche.....15

**I-6 Objectifs de l'étude**.....16

**Références bibliographiques du chapitre I**.....18

# CHAPITRE II

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES

**II-1 Elaboration des grilles industrielles ainsi que des échantillons de laboratoire**.....20

II-1-1 Rappels sur les différentes conditions de fabrication des grilles d'accumulateurs.....20

II-1-1-1 Grille obtenue par coulée.....20

II-1-1-2 Grille obtenue par déformation plastique.....21

II-1-2 Composition des alliages étudiés, traitements thermomécaniques.....23

**II-2 Les essais mécaniques**.....26

II-2-1 Essai de dureté.....26

II-2-2 Essais de pliage.....27

**II-3 Techniques d'observation métallographique**.....28

II-3-1 Préparation de l'échantillon métallique.....28

II-3-2 Observation des couches d'oxyde.....29

**II-4 Méthodes électrochimiques**.....30

II-4-1 Montage du système électrochimique.....30

II-4-2 Essais potentiostatiques.....31

II-4-3 La coulométrie à intensité constante.....31

II-4-4 Choix d'un état de surface de référence.....33

II-4-5 Tests industriels.....35

II-4-5-1 Test d'autodécharge.....35

II-4-5-1 Test de cyclage.....36

**II-5 Techniques d'analyse**.....37

II-5-1 Analyse radiocristallographique.....37

II-5-2 La microsonde électronique.....37

II-5-3 Spectroscopie Mössbauer.....38

II-5-3-1 Théorie de la spectroscopie Mössbauer.....38

II-5-3-2 Mise en œuvre de l'expérimentation.....41

II-5-4 Microscopie électronique à transmission.....41

II-5-4-1 Préparation de la lame mince.....41

II-5-4-2 Appareillage.....43

**Références bibliographiques du chapitre II**.....45

# CHAPITRE III

## ETUDE METALLURGIQUE DES ALLIAGES Pb - Ca - Sn, RÔLE DES ADDITIONS MINEURES Ag, Ge, In


**III-1 Durcissement des alliages de plomb**.....48

III-1-1 Approche structurale, origines du durcissement.....48

III-1-2 Grosseur du grain.....50

III-1-3 Ecrouissage.....50

III-1-4 Durcissement structural.....51

III-1-5 Durcissement réel des alliages de plomb.....53

III-1-6 Autres développements.....53

**III-2 Rappels des connaissances sur le système Pb - Ca - Sn : étude du diagramme d'équilibre, mécanisme de durcissement**.....55

III-2-1 Alliages Pb - Ca.....55

III-2-2 Alliages Pb - Sn.....57

III-2-3 Alliages Pb - Ca - Sn.....58

**III-3 Evolution de la dureté**.....61

III-3-1 Effet de l'étain.....61

III-3-1-1 Alliage de base :Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn.....61

III-3-1-2 Alliages chargés en étain (1 à 2 %).....65

III-3-1-3 Alliages fortement chargés en étain.....68

III-3-2 Effets des additions mineures Ge, In, Ag.....71

III-3-2-1 Alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,01%Ge.....72

III-3-2-2 Alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1 / 0,5%In.....72

III-3-2-2 Alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1 / 0,5%Ag.....75

III-3-3 Influence du laminage.....79

III-3-4 Influence de la température.....81

III-3-5 Etude de la précipitation par microscopie électronique à transmission.....82

III-3-6 Bilan.....87

**III-4 Etude des grilles**.....89

III-4-1 Caractérisation microstructurale.....89

III-4-2 Essai de pliage.....91

**III-5 Conclusion**.....93

**Références bibliographiques du chapitre III**.....95

## CHAPITRE IV

# TENUE A LA CORROSION DES ALLIAGES SOUMIS A DIFFERENTS REGIMES : DECHARGE PROFONDE, SURCHARGE, CYCLAGE ET AUTODECHARGE


**IV-1 Simulation de la décharge de l'accumulateur** ..... 100

IV-1-1 Importance de l'interface grille / couche de corrosion ..... 100

IV-1-2 Simulation de la décharge profonde ..... 101

IV-1-2-1 Alliages à 0,1 % Ca ..... 101

IV-1-2-1 Alliages à 0,08 % Ca ..... 108

IV-1-3 Essais complémentaires ..... 110

IV-1-3-1 Spectroscopie Mössbauer ..... 110

IV-1-3-2 Localisation de l'étain dans la couche d'oxyde ..... 112

IV-1-3-3 Essai de rechargeabilité ..... 108

IV-1-3-4 Modèle de conduction de PbO ..... 117

**IV-2 Essai de résistance à la corrosion** ..... 119

IV-2-1 Effet de l'étain ..... 121

IV-2-2 Effet du calcium ..... 122

IV-2-3 Effet de l'indium ..... 123

IV-2-4 Effet de l'argent ..... 124

IV-2-5 Discussion ..... 127

**IV-3 Essais industriels** ..... 130

IV-3-1 Essai de cyclage ..... 130

IV-3-1-1 Grilles déchargées ..... 131

IV-3-1-1 Grilles chargées ..... 136

IV-3-2 Essai d'autodécharge ..... 141

**IV - Conclusion** ..... 144

**Références bibliographiques du chapitre IV** ..... 146

**CONCLUSION GENERALE** ..... 150

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

# INTRODUCTION

La menace de l'apparition à plus ou moins brève échéance de graves problèmes écologiques dus au véhicule à moteur thermique, a conduit de très nombreux pays à envisager son remplacement par le véhicule électrique jugé plus propre. Un marché considérable s'est ainsi ouvert offrant un nouvel élan à la recherche dans le domaine des batteries, en particulier dans celui de la batterie au plomb. En effet, même s'il est connu que cet accumulateur n'est pas le plus performant en terme de capacité spécifique, il bénéficie encore pour les années à venir de nombreux avantages (recyclage aisé, grande disponibilité du plomb, expérience de plus d'un siècle et surtout faible coût...).

L'application de la batterie au plomb au véhicule électrique requiert l'emploi de batteries scellées sans entretien. Dans cette optique, les alliages Pb - Sb, qui entraînaient une consommation excessive d'eau en cyclage, ont été abandonnés au profit des alliages Pb-Ca et plus récemment des alliages Pb-Ca-Sn. Toutefois l'utilisation de ces alliages a fait apparaître de nouveaux problèmes, et notamment un phénomène de chute rapide de la capacité de la batterie en service, appelé PCL (Prematury Capacity Loss). Il est en partie dû à la croissance, au contact du métal, d'une couche de monoxyde de plomb à très faibles propriétés conductrices. La grille ne se trouve alors plus en mesure de jouer correctement son rôle de collecteur d'électrons.

Un autre facteur qui handicape sérieusement l'accumulateur au plomb est son poids important qui lui confère une capacité massique faible. Mais une amélioration de cette dernière est envisageable grâce à l'emploi de grilles fines ; l'alliage doit alors offrir de bonnes propriétés mécaniques pour maintenir entre autre la matière active. Par ailleurs la corrosion de ces mêmes grilles doit être limitée, notamment dans des conditions de surcharge et d'autodécharge.

Le choix de l'accumulateur au plomb pour le véhicule électrique nécessite donc la mise au point de grilles caractérisées par une **tenue à la corrosion** et des **caractéristiques mécaniques améliorées**. C'est pourquoi nous avons entrepris l'étude de l'influence de nombreux éléments d'addition (Ca, Sn, Ag, Ge et In) sur les propriétés mécaniques et la corrosion, dans le but de sélectionner de nouveaux alliages de plomb répondant à ce **double objectif**.

Le premier chapitre de ce mémoire présente quelques généralités sur la batterie au plomb ainsi que les objectifs à atteindre pour permettre le développement du véhicule électrique.

Dans le deuxième chapitre sont exposés les différents alliages étudiés et les techniques expérimentales mises en jeu pour caractériser le substrat ainsi que les produits de corrosion.

Le chapitre III est ensuite consacré à la présentation des résultats concernant l'étude métallurgique des phénomènes de durcissement des alliages ternaires et quaternaires.

Enfin, l'étude du comportement des alliages confrontés à différentes conditions d'oxydation (décharge profonde, surcharge, cyclage et autodécharge) fait l'objet du chapitre IV.

# CHAPITRE I

# GENERALITES SUR L'ACCUMULATEUR AU PLOMB :

Ce chapitre sera tout d'abord consacré à la présentation des nombreuses évolutions dont a bénéficié l'accumulateur au plomb depuis son invention jusqu'à nos jours, ainsi qu'à son principe de fonctionnement. Il sera ensuite montré dans quelle mesure le véhicule électrique s'avère actuellement indispensable et quelle est la contribution que notre étude peut apporter à sa réalisation.

## I - 1 - Origine de l'accumulateur au plomb[1,2] :

La batterie électrique, qui nous est désormais si familière, a pourtant subi depuis plus d'un siècle de nombreuses transformations au gré des découvertes scientifiques.

Tout débute en 1799 lorsque Volta empile successivement une lame de zinc, une lame de feutre imbibé d'eau vinaigrée et une lame de cuivre, constituant ainsi la première pile électrique.

Le premier accumulateur électrique est dû aux travaux de Ritter en 1801, qui teste le plomb parmi d'autres systèmes en milieu chlorure.

Il faut ensuite attendre 1854 pour que Sinsteden découvre la capacité de stockage de l'électricité conférée par le système plomb / acide. La batterie qu'il développa avait cependant une énergie spécifique inférieure à 0,1 Wh/kg.

Ce sont les recherches de Gaston Planté en 1859 qui aboutirent finalement à la découverte de l'accumulateur au plomb, qui devait être le premier accumulateur industriel. Sa batterie était constituée de deux feuilles de plomb enroulées en spirale, séparées l'une de l'autre par une toile grossière et plongées dans un bac d'une solution d'acide sulfurique. L'accumulateur devait alors être formé, mais le procédé était long et coûteux.

En 1880, Camille Faure a l'idée d'appliquer directement sur les lames de plomb une pâte à base d'oxydes de plomb, puis de la maintenir en l'enroulant d'un feutre. A titre de comparaison, ce procédé permit de former l'accumulateur en 150 heures, alors que la technique employée par Planté avait demandé deux ans.

D'immenses efforts de recherche furent alors déployés, puisqu'en l'espace de dix ans (1881-1890), rien qu'en Allemagne, pas moins de 151 brevets concernant l'accumulateur au plomb furent déposés.

En 1880, Fabraky et Stenek proposèrent une grille à segments circulaires qui servait de soutien à la matière active. Deux ans plus tard, les propriétés mécaniques de la grille sont encore améliorées par l'emploi d'un alliage plomb-antimoine mis au point par Sellon tandis que Neving introduisit les alliages plomb-étain en 1890.

## I - 2 - Evolution de l'alliage de la grille[3,4,5] :

Même si depuis plus d'un siècle le fonctionnement de la batterie repose sur l'utilisation de deux plaques conductrices chargées en matière active et plongées dans un électrolyte, l'accumulateur au plomb va bien sûr profiter de nombreuses améliorations, notamment au niveau de l'alliage de la grille.

Bagshaw définit la grille "idéale" comme un matériau susceptible de réunir les conditions suivantes[6] :

- résistance mécanique,
- résistance au fluage,
- tenue à la corrosion,
- bonne conductivité,
- compatibilité avec la matière active,
- importante surtension par rapport à l'hydrogène et à l'oxygène,
- faible coût.

L'utilisation du plomb pur, bien que très bon marché, ne peut cependant pas être envisagée à cause de ses très faibles propriétés mécaniques. Il a donc été nécessaire d'ajouter au plomb pur certains éléments d'alliages capables d'augmenter ses propriétés mécaniques.

### I - 2 - 1 - Alliages plomb-antimoine :

Les alliages plomb-antimoine sont probablement les plus utilisés dans la fabrication des grilles pour batterie.

Grâce à son bas point de fusion, l'alliage eutectique à 11 % en masse d'antimoine fut initialement adopté. Cependant, dès 1950, le phénomène "d'empoisonnement par l'antimoine" des plaques négatives est clairement identifié. Il consiste en la libération dans l'électrolyte des ions antimonyles $SbO^+$ par corrosion de l'anode. Ceux-ci vont ensuite migrer jusqu'à l'électrode négative, s'y réduire et y abaisser la surtension de l'hydrogène. Un important dégagement gazeux apparaît alors conduisant à une consommation d'eau ainsi qu'à une autodécharge prononcée. La teneur en antimoine fut alors abaissée à 6-9 % puis à 2-3%. De nouveaux éléments d'alliages furent donc ajoutés (étain, sélénium, arsenic..) afin d'améliorer les caractéristiques mécaniques (réduction de la taille des grains par exemple) et la coulabilité du matériau.

L'addition de cadmium a également été tentée, formant ainsi un alliage à bonnes propriétés mécaniques[7] et électrochimiques, mais dont l'essor n'a pu aboutir du fait de la haute toxicité du cadmium.

La tendance étant actuellement aux batteries sans ou à peu d'entretien, la consommation d'eau doit donc être supprimée[8]. Dans cette optique, un alliage à 1 % d'antimoine a été développé, il ne contient plus d'eutectique aux joints de grains, et la présence d'antimoine à la plaque négative est insignifiante.

### I - 2 - 2 - Alliages plomb-calcium :

L'addition de calcium est le plus souvent de 0,1 % et l'intérêt de ce système réside dans l'augmentation de la dureté du matériau par durcissement structural suite à la précipitation du composé $Pb_3Ca$.

Toutefois, des propriétés en fluage trop faibles, ainsi qu'une mauvaise adhérence de la matière active positive sur cet alliage interdisent son utilisation comme plaque positive de batterie de traction. Par contre, ces alliages sont communément utilisés en téléphonie, comme stockage d'énergie des sous-marins nucléaires ou sous forme de grilles négatives.

En outre, le problème posé par le maintien du calcium très oxydable a été résolu grâce à l'ajout d'aluminium qui isole le bain de plomb en fusion de l'atmosphère oxydante par la formation d'une fine couche d'alumine.

### I - 2 - 3 - Alliages plomb-calcium-étain :

De nombreuses additions à l'alliage plomb-calcium ont été testées afin notamment d'améliorer sa résistance au fluage. Le meilleur résultat fut obtenu avec l'étain qui apporte, en plus, une bonne tenue à la corrosion ainsi qu'une coulabilité plus satisfaisante. Toutefois, la formation d'une couche passivante à l'interface grille / matière active positive pose encore problème.

Ces alliages gardent leurs bonnes propriétés mécaniques après laminage à froid[9] tout en ne produisant pas de consommation d'électrolyte. Ces avantages expliquent que ce type d'alliage équipe une forte proportion des batteries qualifiées "sans entretien".

## I - 3 - Théorie de l'accumulateur au plomb :

Au contraire des piles à usage unique, les accumulateurs électriques au plomb sont rechargeables. Ces transformations sont rendues possibles par les réactions électrochimiques qui se produisent entre les électrodes de l'accumulateur et l'électrolyte. Elles font intervenir les deux couples $PbO_2$ / $PbSO_4$ et $PbSO_4$ / Pb. Les réactions de charge-décharge concernent principalement les matières actives négatives et positives, tandis que la grille joue le double rôle de collecteur d'électrons d'une part et de support mécanique des matières actives d'autre part. La figure I.1 présente un schéma des différentes parties constitutives d'un accumulateur au plomb.

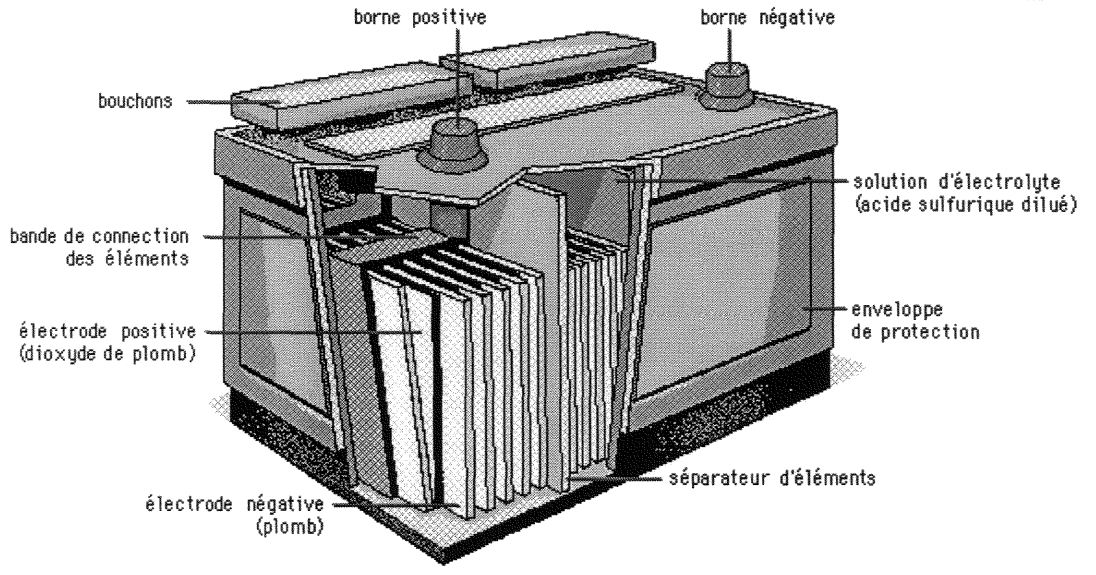



Figure I.1 : Vue en coupe des parties internes d'une batterie au plomb.

Dans le procédé Faure, le premier traitement que subit la plaque (grille + matière active) est le "mûrissage" (curing), qui consiste à transformer la pâte recouvrant les grilles en sulfates basiques par stockage dans une enceinte à 60-100°C et saturée en vapeur d'eau[10]. Les plaques sont ensuite montées en batterie puis celle-ci est soumise à la première charge, ou formation, qui conduit à la transformation respective des matières actives positives et négatives en dioxyde de plomb $PbO_2$ et plomb spongieux.

**I - 3 - 1 - La décharge de l'accumulateur au plomb :**

A l'issue de la formation, l'accumulateur possède donc à sa borne positive du dioxyde de plomb $PbO_2$, à la négative du plomb spongieux, ces deux électrodes baignant dans une solution d'acide sulfurique.

La pile suivante est donc constituée :

$$(+)\ PbO_2 / H_2SO_4 / Pb\ (-)$$

Lorsque cette pile débite, la plaque négative va jouer le rôle d'anode, et se transforme en $PbSO_4$ suivant (fig. I.2):

$$Pb + HSO_4^- + H_2O \rightarrow PbSO_4 + 2\ \bar{e} + H_3O^+$$

$$E^o_{Pb\ /\ PbSO4} = -\ 0{,}356\ \text{V/ENH}$$

Les électrons fournis vont réduire $PbO_2$ de la plaque positive en $PbSO_4$ :

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3\ H_3O^+ + 2\ \bar{e} \rightarrow PbSO_4 + 5\ H_2O$$

$$E^o_{PbO2\ /\ PbSO4} = 1{,}685\ \text{V/ENH.}$$

La réaction globale de décharge ou réaction de double sulfatation s'écrit donc:

$$PbO_2 + Pb + 2\ HSO_4^- + 2\ H_3O^+ \rightarrow 2\ PbSO_4 + 4\ H_2O$$

$$E^o_{PbO2\ /\ Pb} = 1{,}685-(-0{,}356) = 2{,}041\text{V}$$

L'accumulateur ainsi formé développe donc une tension proche de 2 V.

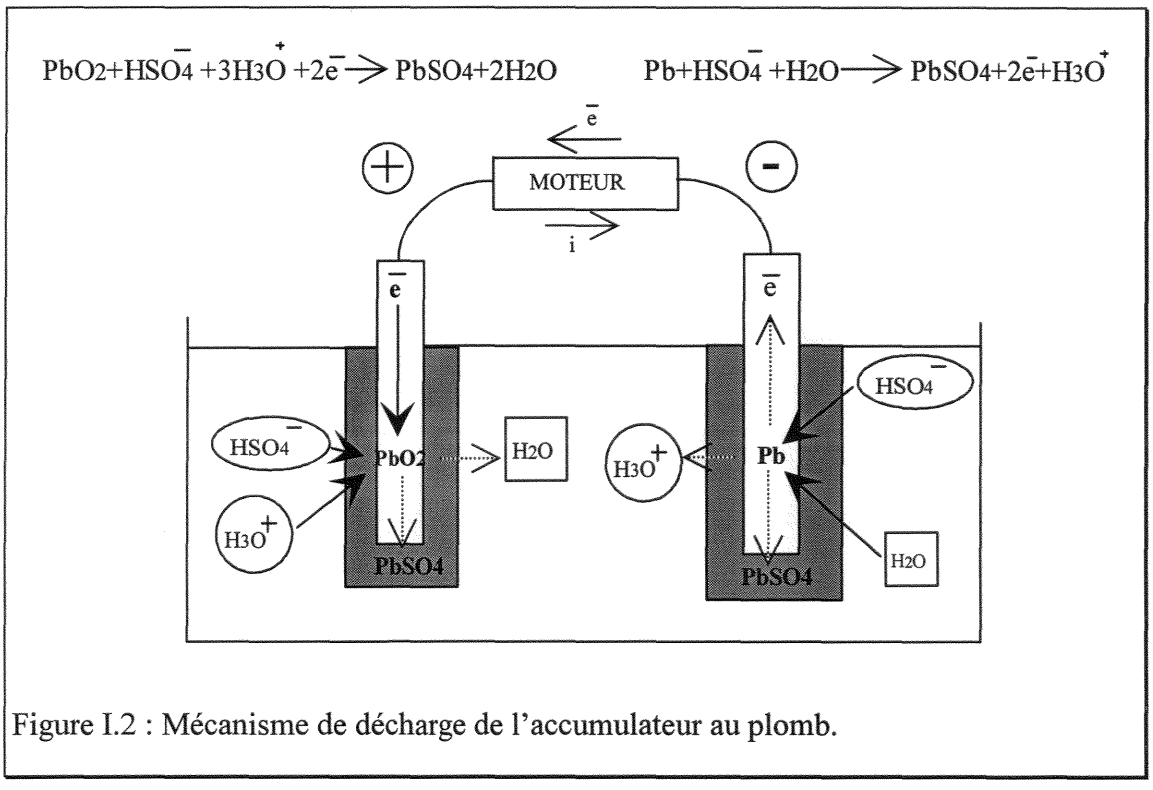



Figure I.2 : Mécanisme de décharge de l'accumulateur au plomb.

### I - 3 - 2 - La charge de l'accumulateur au plomb :

Lorsque la batterie est rechargée par une source de courant extérieur, les réactions électrochimiques inverses se produisent aux électrodes. L'opération tend à transformer le sulfate de plomb en $PbO_2$ et en plomb spongieux (fig. I.3).

A l'électrode positive : $PbSO_4 + 5\ H_2O \rightarrow PbO_2 + HSO_4^- + 3\ H_3O^+ + 2\ \bar{e}$

à l'électrode négative : $H_3O^+ + PbSO_4 + 2\ \bar{e} \rightarrow Pb + HSO_4^- + H_2O$

d'où l'équation bilan : $2\ PbSO_4 + 4\ H_2O \rightarrow PbO_2 + Pb + 2\ HSO_4^- + 2\ H_3O^+$

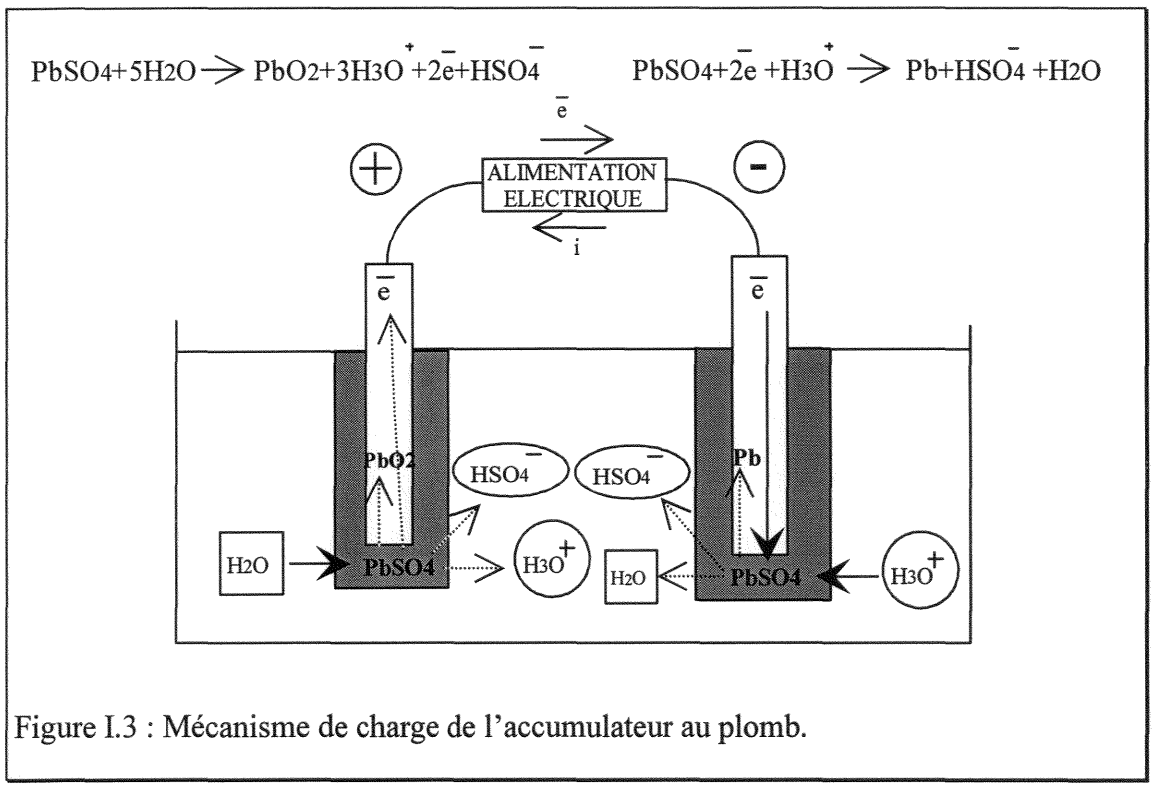



Figure I.3 : Mécanisme de charge de l'accumulateur au plomb.

Si la charge se poursuit après reformation des électrodes, ou si le courant imposé est trop élevé (régime de surcharge), la grille se corrode et le solvant se décompose. On assiste alors à l'oxydation de l'eau à la plaque positive :

$$3\ H_2O \rightarrow \tfrac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H_3O^+ + 2\ \bar{e}$$

tandis que l'hydrogène se dégagera à la négative une fois la matière active, en excès, consommée.:

$$2\ H_3O^+ + 2\ \bar{e} \rightarrow H_2\ (g) + 2\ H_2O$$

### I - 3 - 3 - Autodécharge de l'accumulateur au plomb :

En stockage, la batterie est le siège de la réaction d'autodécharge (ou décharge spontanée). Celle-ci provient du couplage existant entre l'électrode et l'électrolyte. Le diagramme de Pourbaix (fig. I.4) permet ainsi de prévoir que de l'oxygène gazeux va se dégager à la plaque positive, tandis que la réduction de l'eau à la négative va conduire à la libération d'hydrogène. Les processus électrochimiques sont les suivants :

A la positive : $PbO_2 + 3\ H_3O^+ + HSO_4^- + 2\ \bar{e} \rightarrow PbSO_4 + 5\ H_2O$

$3\ H_2O \rightarrow \frac{1}{2}\ O_2\ (g) + 2\ H_3O^+ + 2\ \bar{e}$

$PbO_2 + H_3O^+ + HSO_4^- \rightarrow PbSO_4 + 2\ H_2O + \frac{1}{2}\ O_2\ (g)$

A la négative : $Pb + HSO_4^- + H_2O \rightarrow PbSO_4 + 2\ \bar{e} + H_3O^+$

$2\ \bar{e} + 2\ H_3O^+ \rightarrow H_2\ (g) + 2\ H_2O$

$Pb + HSO_4^- + H_3O^+ \rightarrow PbSO_4 + H_2\ (g) + 2\ H_2O$

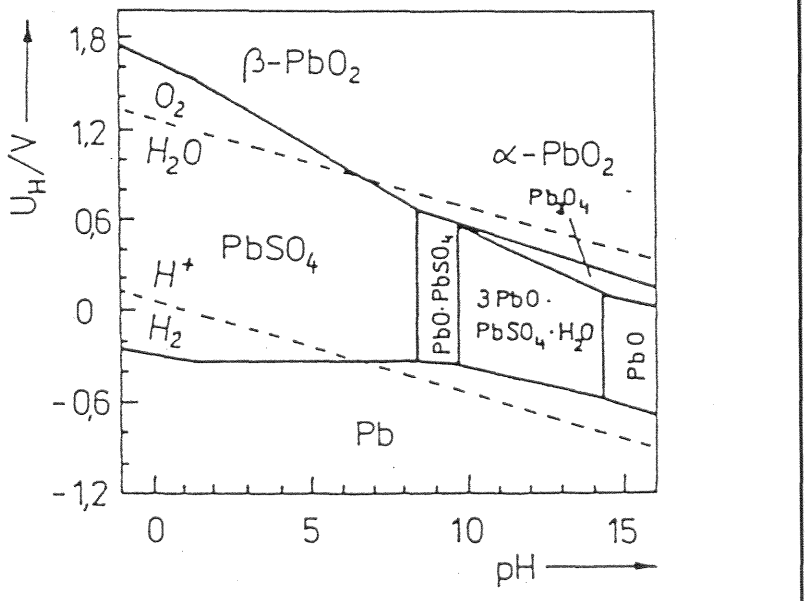



Figure I.4 : diagramme de Pourbaix tension-pH du système Pb-$H_2O$-$H_2SO_4$ y compris les sulfates basiques ($aSO_4^{2-}$+$aHSO_4^-$=1).

L'ampleur de l'autodécharge est directement reliée à la surtension du dégagement d'oxygène et d'hydrogène sur la surface de l'alliage. Certains éléments, comme l'antimoine par exemple, sont réputés pour abaisser fortement la surtension de l'hydrogène, produisant ainsi une augmentation du phénomène d'autodécharge.

## I - 4 - Différents types d'accumulateurs au plomb[11] :

La batterie au plomb est de nos jours le moyen de stockage d'énergie le plus largement employé. Ses applications varient de la batterie scellée d'utilisation courante, de capacité égale à quelques watts-heures, aux batteries de plusieurs megawatts-heures pour sous-marins.

D'une manière générale, on dénombre trois catégories de batterie :

- la batterie de démarrage (SLI : Starting, démarrage ; Lighting, éclairage ; Ignition, allumage) sert à démarrer le véhicule, mais aussi à permettre au système de secours de fonctionner lorsque le moteur est éteint,

- la batterie stationnaire a pour but de suppléer le réseau électrique en cas de panne. Ses applications concernent le domaine des télécommunications, des alimentations anti-coupure pour ordinateurs , de l'éclairage d'urgence, des onduleurs ....,

- la batterie de traction sert de source d'énergie au système utilisateur. C'est le cas en particulier pour le véhicule électrique. La grille de cet accumulateur peut être plane ou tubulaire.

Quelle que soit l'utilisation ultérieure de la batterie, les améliorations récentes concernent surtout la réduction, voire la suppression, de l'entretien de l'accumulateur. Dans cette optique, l'utilisation des alliages à faible teneur en antimoine et des alliages plomb-calcium-étain a permis de faire diminuer nettement le phénomène d'électrolyse de l'eau.

De plus, la technologie actuelle a permis de supprimer l'émission des gaz, par recombinaison de ceux-ci à l'intérieur même de la batterie. L'électrolyte de ces accumulateurs est immobilisé sous forme de gel, ou retenu dans un séparateur en fibres de verre à haut pouvoir capillaire (A. G. M. : Absorptive Glass Material). Les microfissures du gel, ou les fibres, représentent des chemins privilégiés de migration de l'oxygène de la plaque positive jusqu'à la négative où l'eau se reforme. On peut disposer ainsi d'un accumulateur hermétiquement fermé, ne disposant que d'une soupape de sécurité en cas de surpression accidentelle.

## I - 5 - Le véhicule électrique :

### I - 5 - 1 - Nécessité écologique[12] :

Dans les années 1970, avec l'augmentation du prix des combustibles due aux deux chocs pétroliers, le véhicule électrique s'est affirmé comme une alternative au moteur à combustion, d'autant plus que certains experts prévoyaient l'épuisement des réserves de pétrole pour le début du XXI$^{ème}$ siècle. A l'issue de la crise, le véhicule électrique ne vit pas le jour, mais un débat s'instaura toutefois sur un nouveau concept de véhicule plus petit et économique.

Durant le milieu des années 1980, l'opinion publique devint de plus en plus sensible aux problèmes d'environnement d'autant que des catastrophes comme celles de Tchernobyl, la déforestation des forêts primaires, la pollution des océans lui ont fait prendre conscience de l'impact que l'homme pouvait avoir sur son écosystème.

La pollution atmosphérique, et urbaine en particulier, peut atteindre une ampleur telle que certaines villes, comme Milan, Athènes et récemment Paris, ont été forcées d'interdire toute circulation pendant des périodes de canicule.

C'est dans ce contexte qu'en 1990 le gouvernement de Californie fait paraître une loi, imposant pour 1998 la vente dans tout l'Etat de 2 % de véhicules sans émission de polluants, ce pourcentage devant passer à 10 % pour 2003.

### I - 5 - 2 - Enjeux économiques :

Quelques chiffres sont nécessaires pour se rendre compte de l'étendue de ce nouveau marché potentiel.

La politique adoptée en Californie a été suivie ultérieurement par neuf autres états des Etats-Unis. Les ventes de véhicules électriques peuvent ainsi être évaluées à 5 % du marché à l'horizon 2001, soit 850 000 voitures.

En Europe, l'intérêt est grand puisque 39 grandes villes ont souscrit à l'association CIitelec[13] et entreprennent des essais à grande échelle. Les ventes de véhicules pour l'an 2000 sont évaluées à 600 000 en Europe, 100 000 au Japon.

Ceci représente un marché considérable lorsque l'on sait que chaque véhicule sera muni d'une masse de 270 kg de batteries alors qu'un véhicule à moteur thermique actuel ne possède que sa batterie de démarrage, soit 9 kg!

Ainsi, dans l'hypothèse où la batterie au plomb équiperait 70 % des véhicules électriques, le marché de la batterie pour le véhicule électrique s'élèverait, pour 2001, à 1895 millions d'ECU[14].

### I - 5 - 3 - Batterie au plomb comme source d'énergie :

De nombreux systèmes électrochimiques sont actuellement en développement (nickel / hydrures, sodium / soufre, sodium / chlorure de nickel, couples à électrode négative de lithium ou lithium-carbone...) dont les caractéristiques respectives sont comparées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1 : Comparaison des performances des batteries présentes et à venir[15]:**

| | AUJOURD'HUI | | DEMAIN | | | | |
|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | **$Pb/PbO_2$** | **Ni/Cd** | **Ni/MH** nickel/ hydrure métallique | **Na/S** sodium soufre | **$LiAl/FeS_2$** lithium aluminium sulfure de fer | **$LiC/MO_2$** lithium carbone oxydes métalliques | **$Li/POE/MO_2$** lithium polymère oxydes métalliques |
| **Energie massique (Wh/kg)** | 30 | 55 | 80 | 100 | 150 | 140 | 150 |
| **Energie volumique ($Wh/dm^3$)** | 70 | 100 | 160 | 150 | 180 | 300 | 50 |
| **Puissance massique (W/kg)** | 100 | 100 | 200 | 100 | 250 | 250 | 100 |

A la vue de ce tableau il apparaît clairement que comparée aux autres systèmes en cours d'étude l'énergie embarquée dans la batterie au plomb est faible. Cependant, dans l'état actuel de la recherche, seuls les accumulateurs au plomb et au nickel / cadmium sont commercialisés à l'échelle industrielle. Un autre argument très solide pour justifier l'utilisation dans le véhicule électrique du système plomb / acide est son très faible coût. Le prix actuel et futur pour ces deux seuls systèmes est présenté dans le tableau I.2 (prix rapporté au kilowatt-heure pour une production de 1 million de monoblocs par an).

**Tableau I.2 : Prix au kWh des monoblocs plomb et nickel/cadmium pour véhicule électrique**[16]

| Type | Technologie | Prix actuel * (F/kWh) | Prix estimé pour production grande série (F/kWh) |
|---|---|---|---|
| **Plomb** | étanche gel | 1 000 | 700 |
| **Nickel/Cadmium** | ouvert<br>étanche | 4 000<br>production pilote | 2 100<br>3 400 |

* Prix au kWh pour décharge normalisée en 5 h.

On remarque qu'aujourd'hui une batterie étanche au plomb coûte quatre fois moins chère que le système nickel/cadmium et que même à long terme, le prix de la batterie nickel/cadmium devrait rester largement supérieur. Si le prix des accumulateurs au plomb représente une de ses qualités majeures, il n'en reste pas moins qu'il possède également de nombreux atouts techniques intéressants (tab. I.3).

**Tableau I.3 : Avantages et limitations des accumulateurs au plomb et au nickel/cadmium pour véhicule électrique**

| TYPE | Avantages | Limitations |
|---|---|---|
| **Plomb** | • faible coût<br>• bonne cyclabilité<br>• batteries étanches disponibles<br>• recyclage facile du plomb<br>• disponibilité du plomb à grande échelle | • densité d'énergie limitée<br>• réduction de capacité à basse température<br>• réduction de puissance en fin de décharge |
| **Nickel/cadmium** | • très bonne cyclabilité<br>• bonnes performances à froid<br>• puissance élevée | • prix élevé<br>• très mauvaise chargeabilité à chaud<br>• toxicité du cadmium et disponibilité limitée<br>• maintenance nécessaire<br>• recyclage difficile |

Ce tableau met en évidence les avantages importants du plomb à long terme : grande disponibilité, recyclage aisé et économiquement rentable (80 % de la consommation totale actuellement recyclée, 95 % d'ici l'an 2000), faible coût.

Ces avantages font de la batterie au plomb le système le mieux adapté aux véhicules électriques urbains pour lesquels une autonomie journalière de 80 à 100 km semble tout à fait suffisante.

### I - 5 - 4 - Programme de recherche :

Un grand programme de recherche commun a été lancé à l'échelle mondiale, sous l'impulsion de l'ILZRO (International Lead and Zinc Research Organization). Cet organisme a formé en 1991 l'ALABC (Advanced Lead Acid Battery Consortium) afin d'améliorer les caractéristiques de l'accumulateur au plomb, de manière à satisfaire pleinement les exigences de l'application véhicule électrique à l'horizon 1998. Tous les principaux acteurs du domaine de la batterie au plomb participent à ce consortium : producteurs de plomb, fabricants de batteries, constructeurs automobiles, universitaires...

L'ALABC est divisé en trois sous-groupes : Amérique du Nord, Pacifique et Europe. Une partie du financement de ce dernier est assuré par l'ILZRO, mais l'essentiel provient de subventions concédées par la communauté européenne grâce à un contrat Brite-Euram de trois ans (contrat n° BRE2-CT93-0556).

Le programme de recherche s'articule autour de cinq axes :

- étude de la matière active et amélioration de la conductivité de la pâte,
- augmentation en cyclage des performances de la batterie scellée,
- développement des meilleurs matériaux, notamment les séparateurs et la grille,
- design et tests des batteries,
- perfectionnement des technologies de recyclage.

## I - 6 - Objectifs de l'étude :

L'application de l'accumulateur au plomb au véhicule électrique requiert certaines spécificités concernant sa longévité, sa vitesse de charge, sa capacité... L'ALABC s'est alors imposé des objectifs à atteindre pour 1998 (tab. I.4).

**Tableau I.4 : Performances requises par l'ALABC et obtenues en 1992 et 1995**

| | Densité d'énergie (Wh/kg) | Puissance spécifique (W/kg) | Durée de vie (cycles) | Coût $/kWh | Temps de recharge |
|---|---|---|---|---|---|
| **1992** | 25 | 150 | 75 | 200 | 100 % en 8 h |
| **1995** | 35 | 150 | 500 | 150 | 50 % en 5 min<br>80 % en 10 min<br>100 % en 4 h |
| **Objectifs ALABC 1998** | 48 | 150 | 800 | 100 | 50 % en 3 min<br>80 % en 10 min<br>100 % en 30 min |

Il apparaît toutefois que les performances de la batterie sont étroitement liées à la masse moléculaire importante du plomb ainsi qu'à la perte prématurée de capacité, appelée encore PCL. Elle touche principalement les grilles positives d'alliages sans antimoine à la suite d'une décharge profonde et rapide. Deux modèles sont communément avancés pour expliquer cette chute de capacité. Pour certains, elle serait due à la formation à l'interface grille / matière active d'une couche de corrosion peu conductrice (PCL 1). Celle-ci fait obstacle à la migration des charges et la grille se trouve alors dans l'incapacité de jouer correctement son rôle de collecteur d'électrons. L'autre hypothèse attribue la baisse des performances de l'accumulateur à la matière active (PCL 2) dont les caractéristiques de conduction vont progressivement décroître au cours des cycles.

Donc, le développement de nouveaux alliages plus durs, se corrodant moins (ou produisant une couche de corrosion moins résistante), devrait ainsi améliorer les performances de la batterie. En effet ces alliages, grâce à de hautes propriétés mécaniques, rendraient

possible l'emploi de grilles plus fines, donc plus légères, permettant par conséquent une augmentation de la capacité spécifique de l'accumulateur. De plus, la durée de vie ainsi que la vitesse de charge devraient également bénéficier de ces alliages dont le phénomène de PCL serait largement atténué par une couche de corrosion plus conductrice.

Dans le cadre du contrat CEE mené en collaboration avec nos partenaires industriels Metaleurop Recherche et Exide Europe, nous avons étudié l'influence des éléments d'alliages (étain, argent, calcium, germanium et indium) sur les propriétés mécaniques et la corrosion des alliages de plomb ainsi obtenus.

## Références bibliographiques du chapitre I :

[1] J. Hladik, "Les accumulateurs électriques", Collection "Que sais-je?", P.U.F, n°1679.

[2] J. Garche, "The historical development of the lead / acid battery, especially in Europe", Journal of Power Sources, **31** (1990) pp 401-406.

[3] N. E Bagshaw, "Lead alloys, past, present, future", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 25-30.

[4] R. D. Prengaman, Battery International, **13** (1992) pp 24-29.

[5] W. F. Gillian, "Lead alloys into the 1990s", Journal of Power Sources, **31** (1990) pp 177-181.

[6] N. E. Bagshaw, "Battery grid alloys - Principles and Practice. A review", Power Sources 12, 16th International Power Sources Symposium Commettes, Leatherhead, U.K. (1988) pp 113-129.

[7] Ph. Steyer, J.P. Hilger, "Processus de durcissement des alliages plomb-antimoine-cadmium pour grilles de batteries", La Revue de Métallurgie-CIT / Sciences et Génie des Matériaux, **5,** (1996), pp 657-665.

[8] N. E. Bagshaw, "Alloys for maintenance-free deep cycling batteries", Journal of Power Sources, **33** (1991) pp3-11.

[9] R. D. Prengaman, "Wrought lead-calcium-tin alloys for tubular lead / acid battery grids" Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 207-214.

[10] S. Grugeon-Dewaele, F. Joliveau, J. M. Tarascon, A. de Guibert, "Reaction involved during the lead acid positive plate manufacturing process", Proceedings of LABAT'96 (1996) pp149-152.

[11] H. Bode, "Lead acid batteries", Ed. Wiley-interscience publication, 1977.

[12] M. Dunckley, "Electric vehicles, are they a realistic option to the future?", Journal of Power Sources, **42** (1993) pp 291-295.

[13] P. Van den Bossche, G. Maggeto, M. Licardo, "Citelec - electric vehicles on the move in Europe's cities", Journal of Power Sources, **40** (1992) pp 17-22.

[14] "The development of improved lead-acid batteries for electric vehicle service which are maintenance-free and fully recyclable", proposal n°7292 submitted to Brite-Euram II, 26 feb 1993.

[15] J. F. Fauvarque, "Les accumulateurs du futur", Les Instantanés Techniques, (été 1994) pp 17-19.

[16] A. de Guibert, "Accumulateurs au plomb et véhicule électrique", Revue Générale de l'Electricité, **10** (1993) pp 13-18.

# CHAPITRE II

# TECHNIQUES EXPERIMENTALES :

Ce chapitre débute par un bref rappel sur les différents procédés industriels de fabrication des grilles d'accumulateurs. La présentation des alliages étudiés sera ensuite exposée, suivie de celle des différentes méthodes expérimentales mises en jeu pour ce travail telles que les essais mécaniques, électrochimiques ainsi que les techniques d'analyse.

## II - 1 - Elaboration des grilles industrielles ainsi que des échantillons de laboratoire :

### II - 1 - 1 - Rappel sur les différentes conditions de fabrication des grilles d'accumulateurs :

De par sa température de fusion peu élevé (327°C), le plomb est un matériau qui subit à la température ambiante un traitement thermique comparable à celui d'un acier maintenu à 600°C[1]. De ce fait, la structure du métal est en perpétuelle évolution et le passé thermomécanique d'une grille, son procédé de coulée en particulier, conditionne les propriétés du matériau en service.

Désormais, les fabricants de batteries disposent principalement de deux types de méthodes pour élaborer les grilles d'accumulateurs : la coulée directe des grilles et la coulée suivie d'une déformation plastique.

#### II - 1 - 1 - 1 - Grille obtenue par coulée :

Ce procédé consiste à remplir de métal en fusion un moule possédant "en négatif" le dessin de la grille désirée.

Dans le cas de la coulée gravitaire, le moule est constitué de deux mâchoires qui, après solidification de la grille, s'ouvrent et permettent l'éjection de celle-ci. La fermeture de ces deux mâchoires recompose ensuite le moule dans lequel le plomb peut à nouveau s'écouler (fig. II.1 a).

En ce qui concerne la coulée continue, le moule est représenté par un cylindre rotatif appelé tambour, sur la surface duquel le relief de la grille est gravé. Le métal liquide est injecté dans l'empreinte du tambour par l'intermédiaire d'une pièce située en regard du tambour : le sabot. Par rotation du tambour à vitesse contrôlée, un ruban continu de grilles est ainsi obtenu (fig. II.1 b).

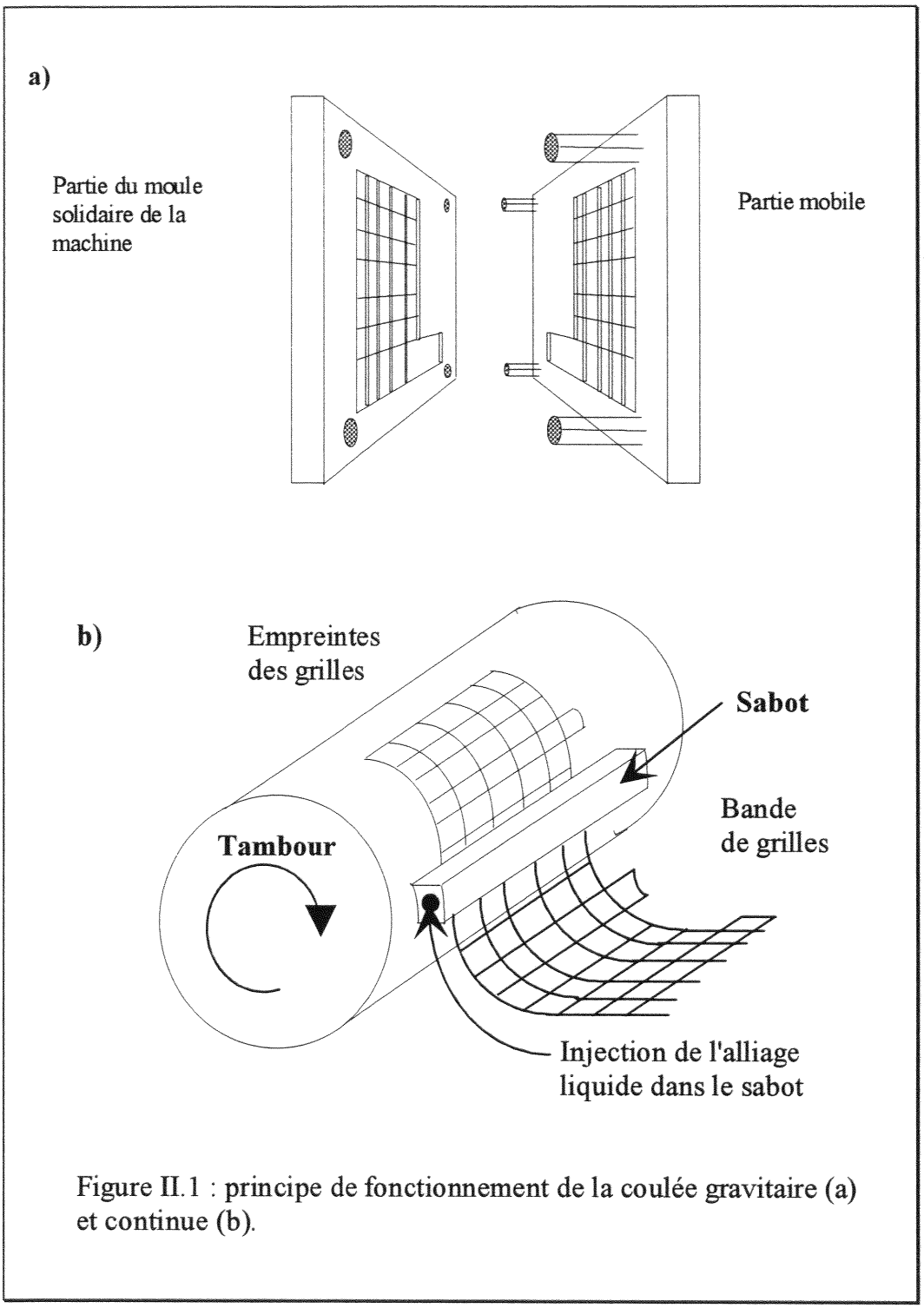



Figure II.1 : principe de fonctionnement de la coulée gravitaire (a) et continue (b).

II - 1 - 1 - 2 - Grille obtenue par déformation plastique :

Dans ce type d'élaboration les bandes ou les grilles sont soumises après leur coulée à un traitement thermomécanique destiné à leur donner leur forme définitive.

Il existe tout d'abord le procédé Properzi[2] pour lequel le matériau de base est une bande d'alliage de plomb d'un centimètre d'épaisseur qui est successivement laminée jusqu'à un millimètre puis expansée. Le déploiement de la grille consiste à découper de petits segments le long de la bande puis à les "ouvrir" en exerçant latéralement une traction sur les grands côtés (fig. II.2).

Les industriels disposent également du procédé Cominco[3] : l'alliage choisi est dans ce cas coulé directement sur une épaisseur d'environ un millimètre puis déployé (fig. II.2).

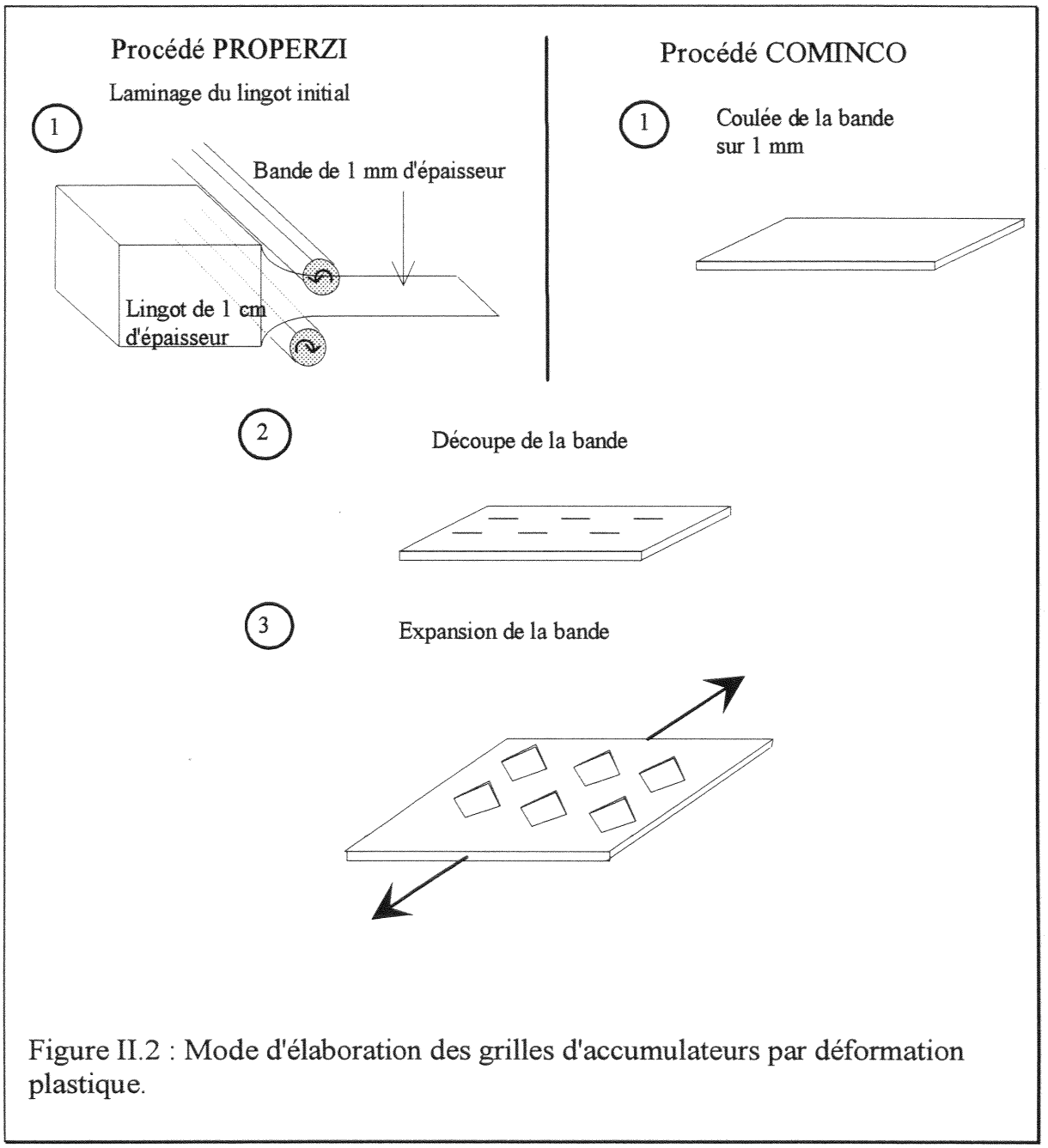



Figure II.2 : Mode d'élaboration des grilles d'accumulateurs par déformation plastique.

Il est bien évident que les grilles obtenues par ces deux dernières méthodes diffèrent radicalement entre elles par leur microstructure : les grains colonnaires traversent en effet perpendiculairement la grille dans le cas du procédé Cominco, alors qu'ils sont dans la direction de laminage et aplatis dans le cas d'une élaboration par le procédé Properzi.

Enfin, l'entreprise Wirtz[4] a récemment développé un procédé qui se distingue des autres par le fait que la grille elle-même est laminée. En effet, une grille épaisse et étroite est obtenue par coulée continue puis, par laminage, celle-ci s'agrandit à chaque passe dans le laminoir jusqu'à l'obtention des dimensions requises par le constructeur (fig. II.3).

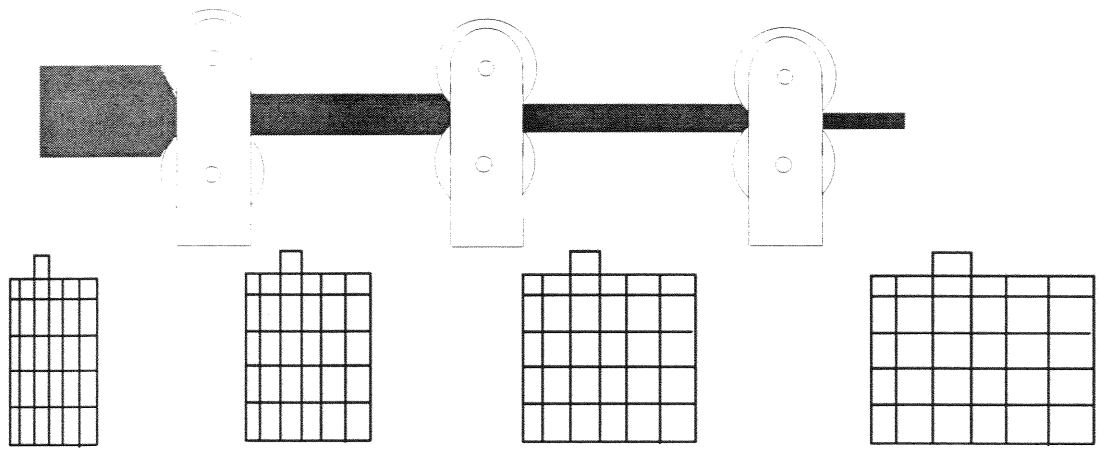


Figure II.3 : procédé Wirtz d'élaboration par coulée continue puis laminage de la grille.

**II - 1 - 2 - Composition des alliages étudiés, traitements thermomécaniques :**

Le but de cette étude est d'évaluer l'influence sur les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion, de l'étain ajouté à un alliage plomb-calcium, ainsi que d'éléments tels l'argent, l'indium, le germanium, alliés au matériau de base plomb-calcium-étain.

Dans cette optique, Metaleurop Recherche a coulé dans un premier temps deux groupes d'alliages :

- des alliages à concentration en étain variable Pb- 0,1%Ca- x%Sn (x = 0,6; 1; 1,5; 2; 3 et 5),

- des alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn dopés à l'argent et à l'indium en quantité 0,1 et 0,5 % ainsi qu'au germanium à 0,01 %.

Les concentrations en éléments d'alliages portées dans ce mémoire sont exprimées, sauf indications particulières, en pourcentage massique.

Les compositions, ainsi que les conditions de coulée des différents échantillons, sont précisées dans le tableau II.1.

**Tableau II.1 : Composition et conditions de coulée de la première série d'alliages** :

| | Composition | Sn/Ca | Température fusion (°C) | Température moule (°C) | Epaisseur plaques (mm) |
|---|---|---|---|---|---|
| Teneur en Sn variable | Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn | 6 | 600 | 20 | 3 |
| | Pb- 0,1%Ca- 1%Sn | 10 | 600 | 20 | 3 |
| | Pb- 0,1%Ca- 1,5%Sn | 15 | 600 | 20 | 3 |
| | Pb- 0,1%Ca- 2%Sn | 20 | 600 | 20 | 3 + 7 |
| | Pb- 0,1%Ca- 3%Sn | 30 | 600 | 20 | 3 + 7 |
| | Pb- 0,1%Ca- 5%Sn | 50 | 600 | 20 | 3 + 7 |
| Addition d'éléments d'alliages particuliers | Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag | 6 | 600 | 10 | 3 + 7 |
| | Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%Ag | 6 | 600 | 10 | 3 +7 |
| | Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%In | 6 | 600 | 10 | 3 + 7 |
| | Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%In | 6 | 600 | 10 | 3 + 7 |
| | Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,01%Ge | 6 | 600 | 10 | 3 + 7 |

Il est à noter que tous ces alliages comportent en outre des impuretés de Bi et Ag de l'ordre de 150 ppm et 30 ppm respectivement, ainsi que des traces de Sb, Tl, S, Se et Cu

inférieures à 10 ppm. Un ajout d'environ 160 ppm d'aluminium au bain de fusion de chaque alliage a également été effectué afin de protéger le calcium de l'oxydation.

Les alliages se présentent sous forme de plaques de 3 et 7 mm d'épaisseur. Afin d'observer les propriétés mécaniques juste après coulée, les échantillons nous sont parvenus dans des containers remplis de glace carbonique (- 60°C). Une partie de chaque plaque est alors maintenue dans l'azote liquide pour bloquer toute transformation structurale, tandis que l'autre moitié est destinée à vieillir à température ambiante en vue des essais électrochimiques ultérieurs.

Les alliages reçus brut de fonderie sont représentatifs des procédés de fabrication par coulée, gravitaire ou continue. En complément et afin de rendre compte aussi des procédés industriels mettant en jeu une déformation plastique du matériau, les échantillons ont également été laminés à différents taux : 40, 60 et 80 %.

A l'issue de l'étude des comportements mécaniques et électrochimiques de ces matériaux, un nombre restreint de compositions d'alliage a été retenu (tableau II.2). Les alliages choisis ont alors été préparés à l'échelle industrielle (installation pilote) en grande quantité : 1,2 tonne/alliage. Exide Europe a par la suite utilisé quatre de ces alliages pour la fabrication de grilles par le procédé de coulée gravitaire dans des moules maintenus à environ 150°C[5], contrairement à la température utilisée dans l'installation pilote (300°C).

**Tableau II.2 : Composition et conditions de coulée de la deuxième série d'alliages étudiés** :

| | Composition ( % ) | Sn/Ca | Tfour (°C) | Epaisseur (mm) | Coulée en grille |
|---|---|---|---|---|---|
| Teneur en Sn variable | Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn | 7,5 | 600 | 9 | oui |
| | Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn | 15 | 600 | 9 | oui |
| | Pb- 0,08%Ca- 1,5%Sn | 18,8 | 600 | 9 | non |
| Addition d'argent | Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag | 7,5 | 600 | 9 | oui |
| | Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag | 7,5 | 600 | 9 | oui |
| | Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn- 0,05%Ag | 15 | 600 | 9 | non |

## II - 2 - Les essais mécaniques :

La grille de la batterie constitue avant tout le support de la matière active et doit, de ce fait, posséder des propriétés mécaniques élevées, de manière à résister tout au long de la vie de l'accumulateur.

Les essais mécaniques proposés (dureté, pliage) associés à une étude des phénomènes de durcissement ont pour ambition de permettre une sélection des meilleurs alliages.

### II - 2 - 1 - Essai de dureté :

La mesure de dureté est un essai mécanique très classique, facile à mettre en oeuvre et qui est très intéressant pour notre étude pour laquelle le vieillissement se traduit par un durcissement, alors que le survieillissement est adoucissant.

L'essai de dureté est représentatif de la résistance mécanique d'un matériau aux efforts de pénétration. La méthode utilisée est l'essai Vickers qui possède l'avantage d'être local, de produire de petites empreintes, ce qui permet de suivre la dureté d'un même échantillon durant plusieurs années. Cet essai consiste à enfoncer dans l'alliage un pénétrateur en diamant de forme pyramidale droite à base carrée d'angle au sommet 136° sous une charge P.

La charge utilisée pour les alliages de plomb, compte tenu de sa faible dureté, est de 2 kgf (à titre de comparaison, une martensite requiert une charge de 50 kgf !). La valeur de dureté est alors déterminée par la mesure de la moyenne des deux diagonales de l'empreinte laissée sur la surface après retrait du pénétrateur. L'empreinte sera alors d'autant plus grande que l'échantillon sera mou.

La dureté Vickers HV (pour Hardness Vickers) est alors définie par :

$$HV\ (kgf/mm^2) = \frac{2 * P * \sin(136/2)}{d^2}$$

$$= \frac{1{,}854 * P}{d^2} \quad \text{avec P exprimé en kgf et d en mm.}$$

Les empreintes, généralement au nombre de cinq pour chaque mesure, sont d'une part effectuées à température ambiante, mais également après traitement thermique à 80°C (après sortie de l'étuve et retour à la température ambiante) afin d'accélérer les vitesses de

transformation et pour tenir compte des étapes de mûrissage et de formation que subit la grille après empâtage.

La mesure de dureté possède également l'avantage d'accéder à une bonne approximation de la charge de rupture grâce à la relation empirique :

$HV \approx 0,3\ R\ (MPa)$.

Les alliages de plomb sont dans leur grande majorité soumis au phénomène de survieillissement par le mécanisme de transformation discontinue. Ceci signifie, d'une manière simplifiée, que le matériau est traversé par des fronts de transformation derrière lesquels ses propriétés mécaniques auront été radicalement changées. Une mesure de macrodureté suffit le plus souvent à différencier les zones transformées des zones non transformées dans le cas d'un survieillissement pleinement développé. Par contre l'initiation du phénomène requiert l'emploi d'une technique plus "ponctuelle" : la microdureté. Son principe est le même que celui de la "macrodureté", si ce n'est que l'empreinte, de quelques micromètres seulement, est produite par une masse de 5g.

**II - 2 - 2 - Essais de pliage** :

La connaissance de la fragilité du matériau est indispensable pour un fabricant de batterie. En effet, quel que soit son procédé d'élaboration, la grille subit tout au long de sa fabrication de nombreuses manutentions (empâtage, conditionnement en élément ...) qui ne doivent pas entraîner de dégradations de la grille.

Un moyen simple et rapide pour tester la fragilité est le pliage. Ce test est réalisé directement sur le barreau métallique par des flexions successives jusqu'à rupture. La relative fragilité de l'alliage est approximativement évaluée par le nombre de flexions nécessaires pour le rompre. Cette notion nécessite toutefois d'être affinée par une observation au microscope électronique à transmission (MEB) de la surface rompue pour déterminer la nature exacte du faciès de rupture[6] (cupules, décohésion au joint de grain...).

## II - 3 - Techniques d'observation métallographique:

### II - 3 - 1 - Préparation de l'échantillon métallique :

Après découpe de l'échantillon à la scie, une série de polissages mécaniques sous eau est réalisé à l'aide de papiers abrasifs au carbure de silicium de granulométrie décroissante (référencés de 80 à 1200). Cependant, dans le cas des alliages de plomb, très mous et pouvant se transformer dès la température ambiante, ce polissage mécanique constitue une sollicitation mécanique suffisante pour former dans la zone proche de la surface polie une couche écrouie, c'est-à-dire de structure totalement changée, voire recristallisée (fig. II.4). Un polissage chimique s'impose alors pour éliminer cette pellicule non représentative du matériau.

Bien qu'un grand nombre de réactifs soit recensé dans des ouvrages généraux[7,8,9], les solutions développées au laboratoire ont été retenues. Le polissage chimique[10,11] est ainsi réalisé à l'aide d'un mélange 3/1 en volume d'acide acétique glacial et d'eau oxygénée ( 30 %).

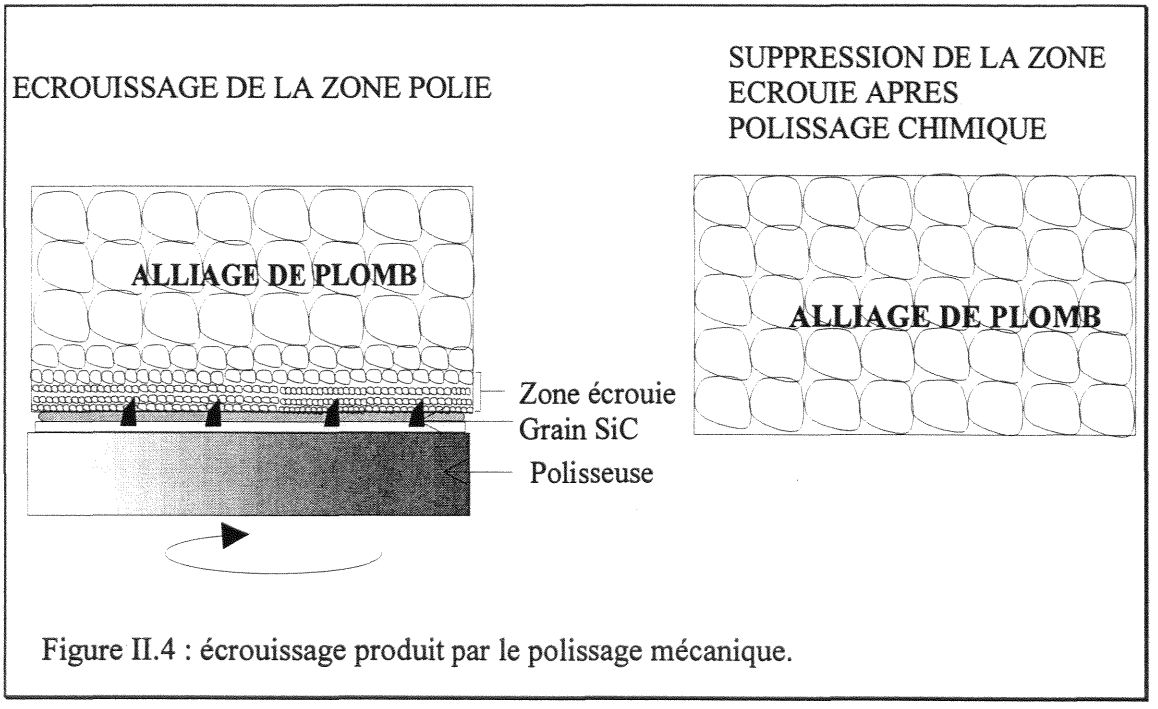



Figure II.4 : écrouissage produit par le polissage mécanique.

Ce polissage chimique peut néanmoins être remplacé par un polissage électrolytique[12,13] qui procure également de bons résultats, mais est beaucoup plus lourd à mettre en oeuvre. Le bain électrolytique est constitué d'un mélange de 36 ml d'acide perchlorique (70 %) additionnés à 564 ml d'éthanol. La tension est maintenue à 20 V tandis que l'intensité du courant doit être comprise entre 0,1 et 0,2 A/cm$^2$, ce qui demande une

température de -50°C. Des attaques successives réalisées à l'aide d'un réactif approprié (250g d'acide citrique, 100g de molybdate d'ammonium pour un litre de solution), vont alors fixer à chaque instant la position du front de transformation et donc permettre de suivre l'avancée de la réaction.

L'observation métallographique ainsi que les photographies sont effectuées sur le microscope Polyvar - Met de marque Reichert Jung.

### II - 3 - 2 - Observation des couches d'oxyde :

L'oxydation des alliages de plomb génère une succession de couches diverses (PbO, $PbO_2$, $PbSO_4$...) dont l'observation et l'analyse sont indispensables pour une bonne compréhension des mécanismes de corrosion.

La préparation des échantillons oxydés s'opère d'une manière fort différente de celle du métal nu du fait de la plus grande dureté et de la finesse des couches de corrosion formées.

El Ghachcham Amrani[14] a préconisé d'enrober l'échantillon dans une résine acrylique, puis de prolonger le polissage mécanique aux papiers abrasifs par un polissage plus doux, à l'aide des suspensions de diamant (0,6 puis 0,1 µm) et d'alumine (0,05 µm).

De légers changements apportés à ce mode opératoire ont permis une amélioration de l'observation des différentes couches. En effet, la surface externe de $PbSO_4$ ou de $PbO_2$ est formée de très fins cristaux et constitue une surface non mouillante vis-à-vis de la résine liquide. Une bulle d'air était ainsi souvent présente à l'interface oxyde-résine après durcissement de celle-ci et cette bulle s'avérait fort gênante, notamment lors de l'analyse (effet de bord). Cet inconvénient a pu être supprimé par l'utilisation de la résine EPOFIX (Struers) qui demande une imprégnation sous vide. De ce fait, toutes les cavités sont remplies de résine et une très bonne continuité métal-oxyde-résine est observée. De même il a été préféré à la solution d'alumine celle de silice colloïdale OP-S[15] (Struers) utilisée sous fort courant d'eau, jugée plus facile d'emploi et plus performante.

L'imagerie en électrons secondaires (représentative du relief de la surface étudiée) ainsi qu'en électrons rétrodiffusés (caractéristique du contraste de phase) a bien souvent permis l'identification des couches d'oxydes. Le MEB utilisé est un appareil Philips XL 30. La préparation de l'échantillon est la même que pour une observation au microscope optique avec toutefois une métallisation au carbone nécessaire pour rendre la surface de l'échantillon conductrice.

## II - 4 - Méthodes électrochimiques :

### II - 4 - 1 - Montage du système électrochimique :

La figure II.5 présente le montage à trois électrodes utilisé lors des tests électrochimiques. Celui-ci se compose tout d'abord d'une cellule en téflon contenant l'électrolyte et dans laquelle plongent les électrodes. L'électrode de travail est un morceau d'alliage de plomb d'épaisseur le plus souvent 3 ou 9 mm et dont la surface en contact avec l'électrolyte est de 2,8 $cm^2$. Les mesures de potentiels sont réalisées grâce à l'électrode de référence au sulfate mercureux $Hg/Hg_2SO_4$, $K_2SO_4$ saturé (0,642 V/ENH), tandis que l'électrode auxiliaire de platine (ou contre électrode) sert à la mesure du courant. Ces trois électrodes sont reliées à un potentiostat / galvanostat E G & G Princeton 273 A géré par un logiciel installé sur PC.

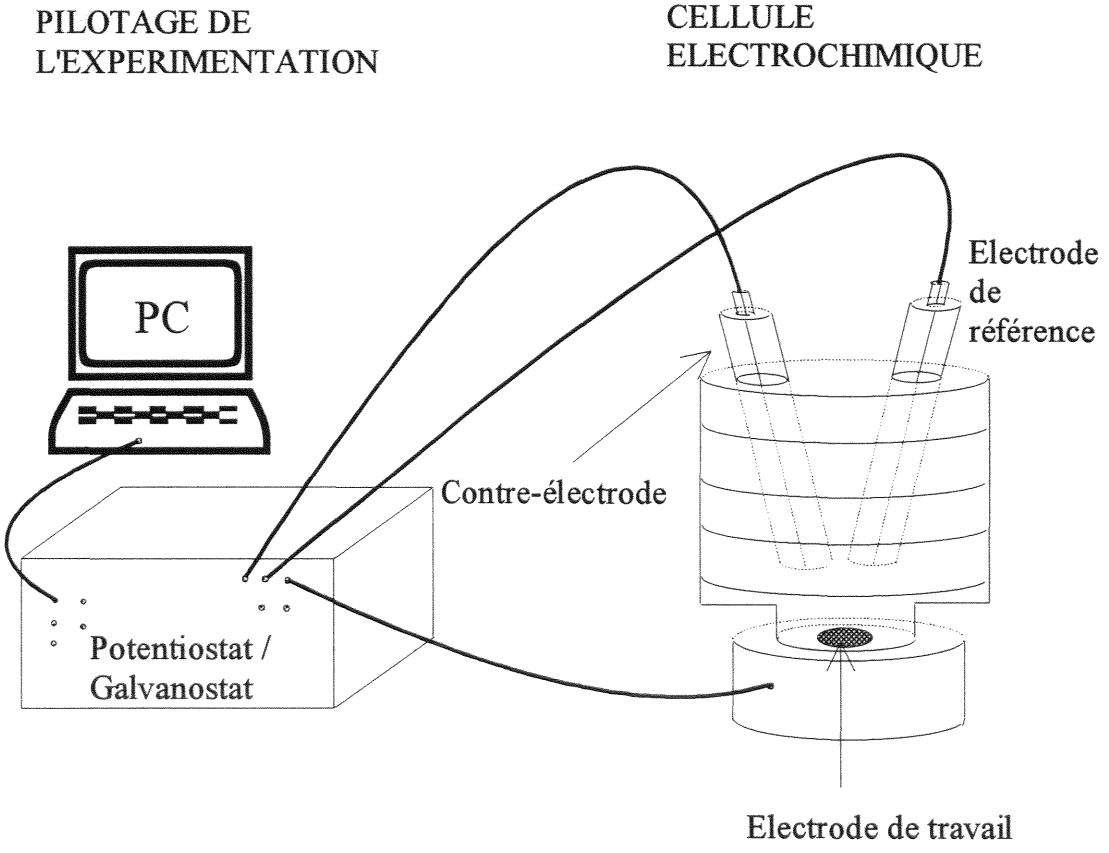



Figure II.5 : Montage électrochimique.

**II - 4 - 2 - Essais potentiostatiques** :

Deux types d'expérience ont été conduites à potentiel constant :

- les essais simulant la surcharge,

- les essais représentatifs de la décharge profonde.

Le phénomène de surcharge se rencontre lorsque le générateur chargeur de batterie continue à débiter alors que la totalité du sulfate de plomb est transformée en $PbO_2$ et plomb spongieux. La densité d'acide est alors élevée et un échauffement important se produit. Afin de recréer ces conditions critiques, l'expérience a été conduite au potentiel de 1,5 V (les tensions seront désormais relatives à l'électrode au sulfate mercureux) dans une solution d'acide sulfurique 5 M à 50°C et sur une durée de cinq jours.

Le paramètre utilisé pour évaluer les effets de la surcharge est la mesure de la perte de masse de l'échantillon : la quantité des produits de corrosion est mesurée à partir des poids de l'anode avant et après dissolution des oxydes formés lors de l'essai. Le réactif utilisé pour dissoudre les couches d'oxyde est composé d'acide acétique glacial, d'hydroxyde d'hydrazine et d'eau dans les proportions volumiques 1/1/1[16].

La batterie de traction du véhicule électrique peut être soumise à l'état de décharge profonde. Cet état se traduit par la sulfatation totale de la matière active et par l'apparition, dans certains cas, de monoxyde de plomb à la grille positive. Cette couche aux caractéristiques passivantes a été largement étudiée grâce à un test de polarisation mené à 0,7 V durant une semaine dans l'acide sulfurique dilué (0,5 M).

**II - 4 - 3 - La coulométrie à intensité constante :**

Cette méthode consiste à déterminer la nature et l'épaisseur des couches d'oxydation formées après anodisation à potentiel et durée fixés. Les couches de corrosion sont ensuite réduites sous courant cathodique constant, et le suivi du potentiel en fonction du temps permet d'obtenir une succession de paliers caractéristique des différents produits de corrosion.

La figure II.6 présente un exemple de courbe chronopotentiométrique E = f (t) dans le cas d'un alliage de plomb soumis préalablement à une surcharge (1,5V) de 24 h, et dont les paliers correspondent aux systèmes suivants :

- $PbO_2$ / $PbSO_4$ (PbO) à $E \approx 0,9$ V

- PbO / Pb pour E ≈ -0,9 V
- $PbSO_4$ / Pb pour E ≈ -1,0 V
- $H_2O$ / $H_2$ pour E < - 1,2V.

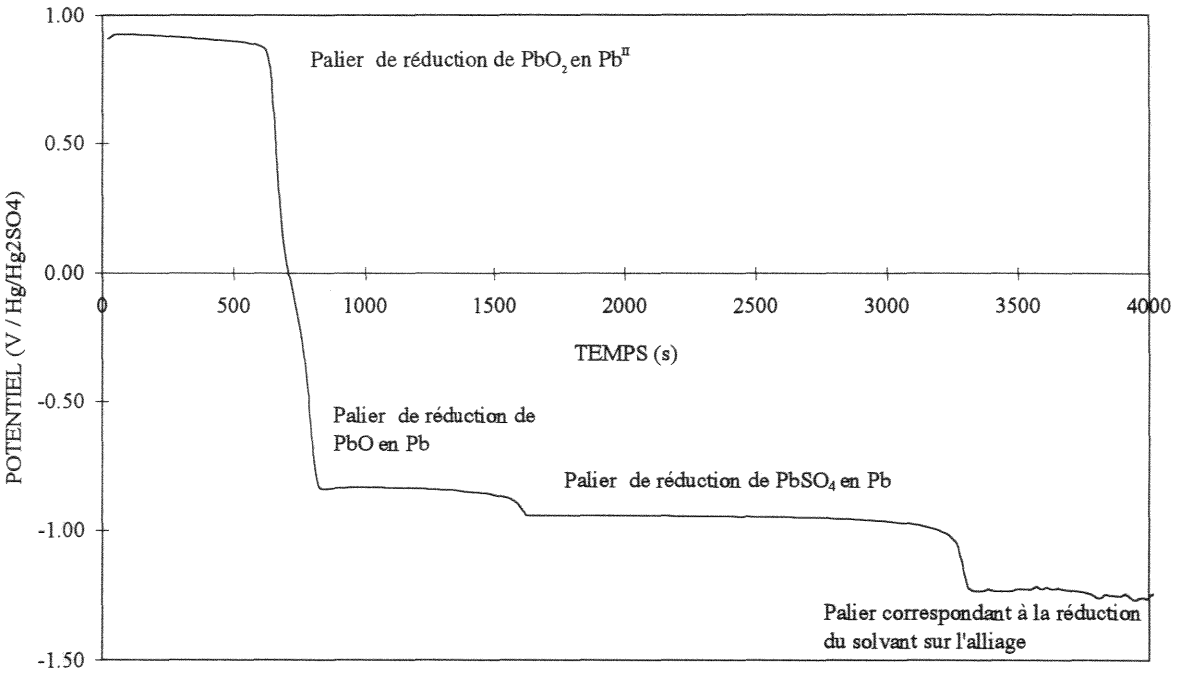



Figure II.6 : Courbe de coulométrie de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 1%Sn après une journée d'oxydation à 1,5 V puis réduction sous 0,1 $mA/cm^2$.

La longueur $\Delta t$ des différents paliers est directement proportionnelle à l'épaisseur de la couche considérée :

$$e = \frac{M * I * \Delta t}{n * F * \rho}$$

avec e = épaisseur de la couche (cm),

n = nombre d'électrons mis en jeu,

M = masse molaire de l'oxyde (g),

$\rho$ = masse volumique du composé ($g/cm^3$),

I = courant de réduction ($A/cm^2$),

$\Delta t$ = durée du palier (s),

F = Faraday = 96500 C.

**II - 4 - 4 - Choix d'un état de surface de référence** :

Les échantillons sont nettoyés et dégraissés dans la cuve à ultrasons remplie d'eau savonneuse puis rincés à l'alcool et séchés. La fine couche d'oxyde de plomb formée lors de ce traitement est ensuite réduite aux premiers instants de l'expérimentation par un maintien d'une dizaine de minutes au potentiel de - 1,3 V.

La surface brute des échantillons coulés ne nous est pas parue représentative de l'alliage lui-même du fait des nombreux défauts de coulée superficiels (nervures, stries de solidification...), et de la microstructure de surface ("peau de l'échantillon"). L'influence du traitement de polissage sur la formation à 0,7 V des produits de corrosion a été particulièrement étudiée. La surface de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 1%Sn a été préparée de trois manières différentes, par polissage chimique et par polissage mécanique (papier abrasif et suspension de silice) avant une anodisation de 9 heures à 0,7 V suivie d'une réduction sous 0,1 $mA/cm^2$ (fig. II.7 a).

Il apparaît que sur la surface polie chimiquement la couche de monoxyde de plomb a une épaisseur très faible, peut-être due à l'apparition sur la surface de l'électrode d'un très mince film adhérent et peu soluble qui isole partiellement l'échantillon. Il peut également être envisagé un appauvrissement en étain de la surface de l'échantillon causé par sa dissolution dans l'électrolyte, ce qui changerait localement les caractéristiques de l'alliage.

Les alliages polis mécaniquement présentent par contre une couche de PbO nettement plus épaisse. Il est également observé une quantité d'oxyde plus importante pour l'électrode préparée au papier SiC que pour celle polie à la suspension de silice, cette différence pouvant être attribuée à la présence dans le premier cas d'une couche écrouie au voisinage immédiat de l'interface. L'influence de cette structure perturbée ne semble toutefois qu'éphémère puisque l'écart entre les épaisseurs de PbO formées en fonction d'une durée d'anodisation croissante (fig. II.7 b) s'amenuise rapidement jusqu'à disparaître à partir d'une polarisation de 48 heures.

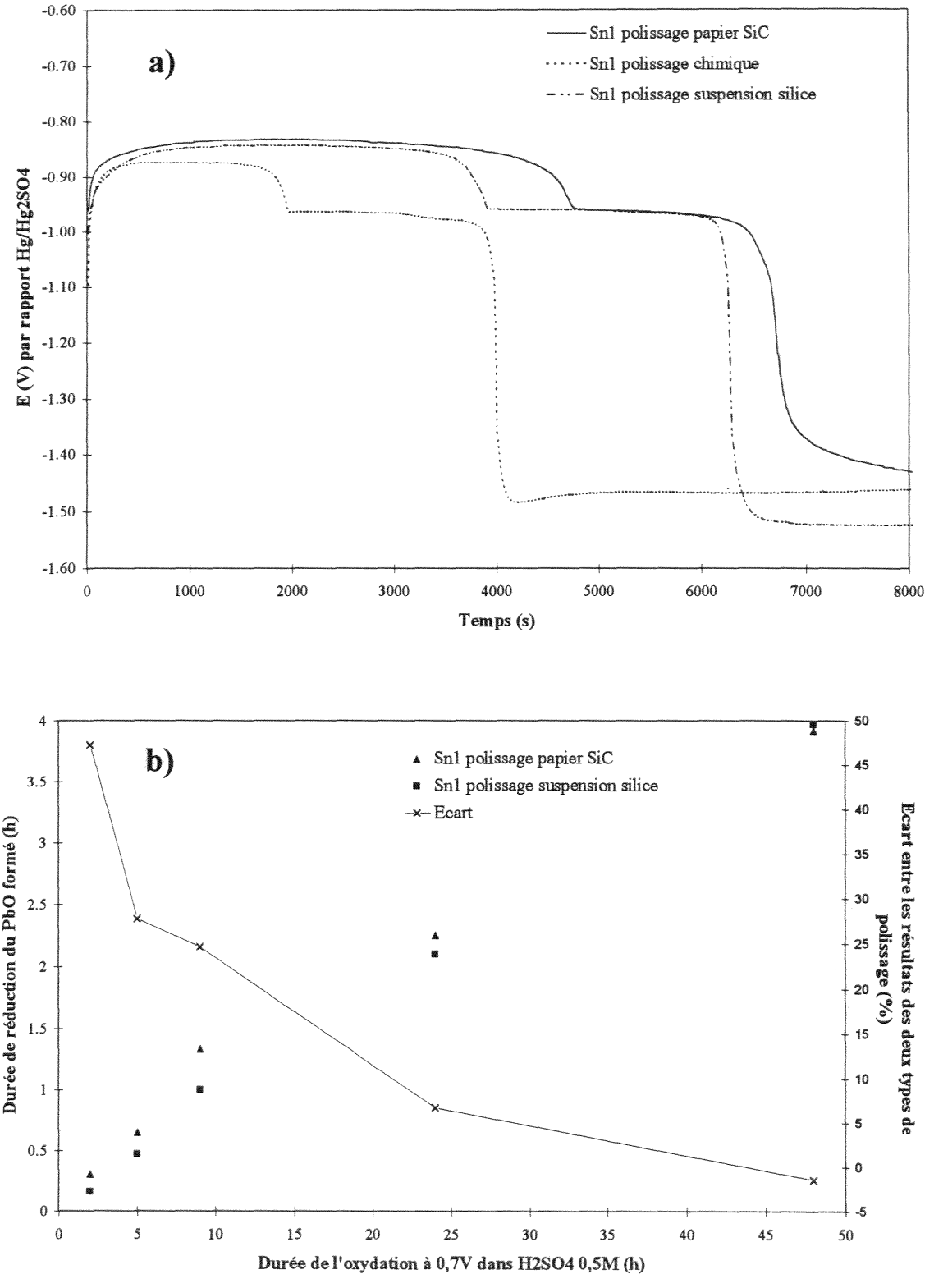



Figure II.7 : Influence de la préparation de la surface de l'électrode :

- a) : épaisseur des couches de PbO et $PbSO_4$ formées après 9 heures d'anodisation à 0,7 V sur un alliage Pb- 0,1%Ca- 1%Sn poli mécaniquement (papier SiC et suspension de silice) ou chimiquement. Le courant de réduction est de 0,1 mA / $cm^2$.

- b) : influence du temps de polarisation sur l'épaisseur de la couche de PbO formée sur les échantillons polis mécaniquement.

Les conditions suivantes de préparation des électrodes ont donc été retenues :

- polissage à la suspension de silice pour les essais de coulométrie de courte durée (inférieure ou égale à neuf heures d'oxydation),

- polissage mécanique au papier SiC ou à la silice colloïdale pour le test de passivation d'une semaine dans le cas, respectivement, de la série d'alliage à 0,1 et à 0,08 % Ca, puisqu'il a été démontré qu'à partir d'un temps de polarisation de deux jours les résultats des deux modes de préparation des surfaces devenaient similaires.

Par contre, en ce qui concerne l'essai de surcharge, le potentiel appliqué durant l'expérience (1,5 V) est tel que le type de polissage choisi dans ce cas est sans effet sur les croissances des couches d'oxydes. Néanmoins, par souci de comparaison de nos résultats avec ceux d'El Ghachcham Amrani[14], le polissage chimique a été choisi.

**II - 4 - 5 - Tests industriels** :

Les industriels disposent de toute une gamme d'essais standardisés pour évaluer les performances de leurs batteries. Certains de ces tests ont été menés par Exide Europe sur des batteries à électrolyte gélifié.

II - 4 - 5 - 1 - Test d'autodécharge :

Le phénomène d'autodécharge concerne l'évolution de la batterie chargée en période de stockage. Elle se caractérise par l'apparition d'une couche de corrosion au niveau du métal et par une transformation partielle de la matière active de $PbO_2$ en $PbSO_4$. Concrètement, les grilles ont été stockées chargées pendant trois et huit mois, respectivement à la température ambiante et à 50°C de manière à accentuer les différences entre les quatre compositions d'alliages. Seuls les résultats de l'essai réalisé à haute température seront toutefois présentés puisqu'aucune différence n'est apparue à la suite du test peu sévère effectué à 25°C. Des coupes métallographiques des grilles corrodées ont été réalisées afin d'observer les caractéristiques des couches formées sur les différents substrats.

II - 4 - 5 - 2 - Test de cyclage[5]:

Le test de cyclage, référencé TC69, est représentatif d'une utilisation urbaine du véhicule électrique soumis à une forte et rapide décharge, suivie d'une recharge intense.

La décharge est composée de microcycles de 60 s se décomposant en 30 s de repos puis 10 s à 80 A et enfin 20 s à 20 A. Les microcycles sont effectués jusqu'à l'obtention aux bornes de la batterie d'une différence de potentiel de 8,6 V correspondant à 100 % de profondeur de décharge. Cette décharge est alors suivie d'un cycle de recharge terminé lorsqu'une tension de 14,4 V est atteinte. Ce cycle est composé de trois périodes pour lesquelles le courant est maintenu constant à 11 A, 4 A, puis enfin 0,7 A.

Alors qu'Exide Europe a été chargé du suivi de nombreuses mesures physiques tout au long du test (capacité, perte de masse des batteries, allongement des grilles, analyse de la matière active négative...), notre travail a consisté à caractériser les produits de corrosion et à expliquer les éventuelles différences de comportement.

## II - 5 - Techniques d'analyse :

### II - 5 - 1 - Analyse radiocristallographique :

L'utilisation de la technique de diffraction des rayons X a servi à la caractérisation des poudres recueillies par grattage sur des grilles corrodées et des couches de corrosion formées sur les échantillons massifs de laboratoire (plaques). Les poudres sont étudiées sur chambre de Guinier (IV Nonius) avec la radiation $K_\alpha$ du cuivre, radiation également utilisée pour l'analyse des plaques oxydées au moyen du diffractomètre C G R équipé d'un montage en réflexion. L'indexation précise d'un diffractogramme d'oxydes de plomb est particulièrement difficile dans la mesure où un grand nombre de ces oxydes possèdent leurs raies intenses dans une zone angulaire très étroite ($\alpha PbO_{2\ 100\ \%}$ = 14,24° ; $\alpha PbO_{\ 100\ \%}$ = 14,33° ; $\beta PbO_{\ 100\ \%}$ = 14,54° ; $PbSO_{4\ 88\ \%}$ = 14,84°).

### II - 5 - 2 - La microsonde électronique :

La microsonde électronique renseigne sur la composition chimique de l'alliage et des différentes couches d'oxyde. L'analyse quantitative repose sur le principe de la spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde des photons X émis (W D S) et l'appareil utilisé est un CAMECA SX 50 à quatre spectromètres. Les conditions de fonctionnement sont optimales pour une tension de travail de 15 kV et un courant de 10 nA. Les corrections sont effectuées à l'aide du programme PAP[17].

La nature des standards employés ainsi que la limite de détection des principaux éléments dosés sont précisées dans le tableau II.3.

**Tableau II.3 : Qualité des résultats des analyses sonde :**

| Elément dosé | Standard | Temps comptage pic (s) | Temps comptage fond (s) | Seuil de détection (poids%) |
|---|---|---|---|---|
| **Pb** | PbS | 20 | 10 | 0,53 |
| **S** | $PbSO_4$ | 20 | 10 | 0,08 |
| **Sn** | métal pur | 20 | 10 | 0,26 |
| **O** | PbO massif | 30 | 15 | 1,3 |

### II - 5 - 3 - Spectroscopie Mössbauer :

Il est désormais acquis que l'étain utilisé comme élément d'alliage de la grille procure à l'accumulateur au plomb de réelles qualités (durée de vie accrue, phénomène de passivation atténué, tenue à la corrosion améliorée...). Par contre, les tentatives d'explication de cet effet de l'étain sont discordantes. En effet, suivant les diverses hypothèses, l'étain est tantôt rencontré sous forme d'étain II, d'étain IV et même d'étain III[18].

Il est alors paru indispensable de définir la (ou les) forme (s) sous laquelle (lesquelles) se trouve cet élément à l'intérieur de la couche de corrosion. La résonance gamma nucléaire, ou spectroscopie Mössbauer, a donc été choisie comme méthode d'investigation puisqu'elle fournit des informations précieuses sur l'état de valence et l'environnement des atomes constitutifs de l'échantillon.

#### II - 5 - 3 - 1 - Théorie de la spectroscopie Mössbauer[19,20] :

L'absorption d'un photon $\gamma$ par un noyau s'accompagne d'une énergie de recul. Dans un solide, le noyau étant lié au réseau, cette énergie de recul sera communiquée, non pas au noyau, mais à tout le solide. Il existe ainsi une fraction f de noyaux, appelée fraction de non recul ou facteur de Lamb-Mössbauer, qui effectuent la transition entre le niveau fondamental et un niveau excité sans modifier leur état vibratoire, c'est-à-dire sans création de phonons. C'est cette absorption sans recul qui constitue l'effet Mössbauer.

L'investigation des niveaux d'énergie du noyau résonant nécessite donc de modifier l'énergie $E\gamma$ des photons émis par la source. Cette variation d'énergie est obtenue en déplaçant la source à une vitesse v relative par rapport à l'absorbant (fig. II.8). Par effet Doppler, le changement d'énergie $\Delta E$ s'évalue grâce à la relation : $\Delta E = (\frac{v}{c}) * E\gamma$ (où c représente la célérité de la lumière). Les vitesses requises pour les isotopes Mössbauer usuels sont de l'ordre du mm/s, unité d'énergie de la spectroscopie Mössbauer.

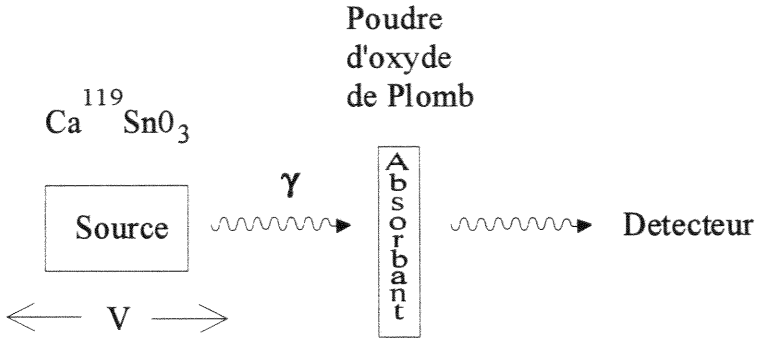



Figure II.8 : Représentation schématique du montage utilisé en spectroscopie Mössbauer.

Dans la matière, un noyau est soumis à des champs électriques et magnétiques créés par son environnement, qui vont perturber les niveaux nucléaires (translation et/ou levée de dégénérescence des niveaux). Les perturbations, appelées interactions hyperfines, sont de l'ordre de $10^{-7}$ à $10^{-8}$ eV et peuvent donc être résolues par spectroscopie Mössbauer (définition en énergie : $10^{-8}$ eV).

Les interactions hyperfines magnétiques sont dues au fait que l'électron, particule chargée douée de spin, produit à l'emplacement du noyau un champ magnétique appelé champ hyperfin. Ce champ résulte d'une part du mouvement des charges électriques autour du noyau ainsi que des moments magnétiques dus aux spins électroniques.

D'autre part, le noyau se trouve dans un environnement électrique complexe, produit par son propre nuage électronique ainsi que par les noyaux et électrons des atomes voisins. Ces interactions se traduisent par 2 effets essentiels :

- l'effet de taille, ou déplacement isomérique

C'est l'interaction qui existe entre la distribution de charge nucléaire supposée sphérique et la densité de charge électronique contenue dans le volume nucléaire. L'effet de taille se manifeste lorsque les environnements électroniques des noyaux émetteurs S et absorbeur A sont différents, par un décalage de la raie d'absorption par rapport à la raie d'émission d'une quantité δ (fig. II.9). δ est appelé déplacement isomérique entre le noyau émetteur et le noyau

absorbeur, et cette grandeur fournit des renseignements d'ordre chimique, comme par exemple dans le cas qui nous intéresse l'état d'oxydation.

- l'effet de forme ou séparation quadripolaire

Cette interaction est due à l'asymétrie de la distribution des charges qui entoure le noyau résonant. Cette asymétrie peut provenir de l'asymétrie de la distribution de charges électroniques de la couche de valence de l'atome, et de l'asymétrie de la distribution de charges extérieures à l'atome. Le paramètre séparation quadripolaire $\Delta E_Q$ se manifeste par une levée partielle de dégénérescence (dans le cas des noyaux dans les états de spin $I > 1/2$) et on peut observer plusieurs raies de transition entre état excité et état fondamental. L'effet quadripolaire reflète donc la symétrie de l'environnement et la structure locale au voisinage de l'atome résonant (fig. II.9).

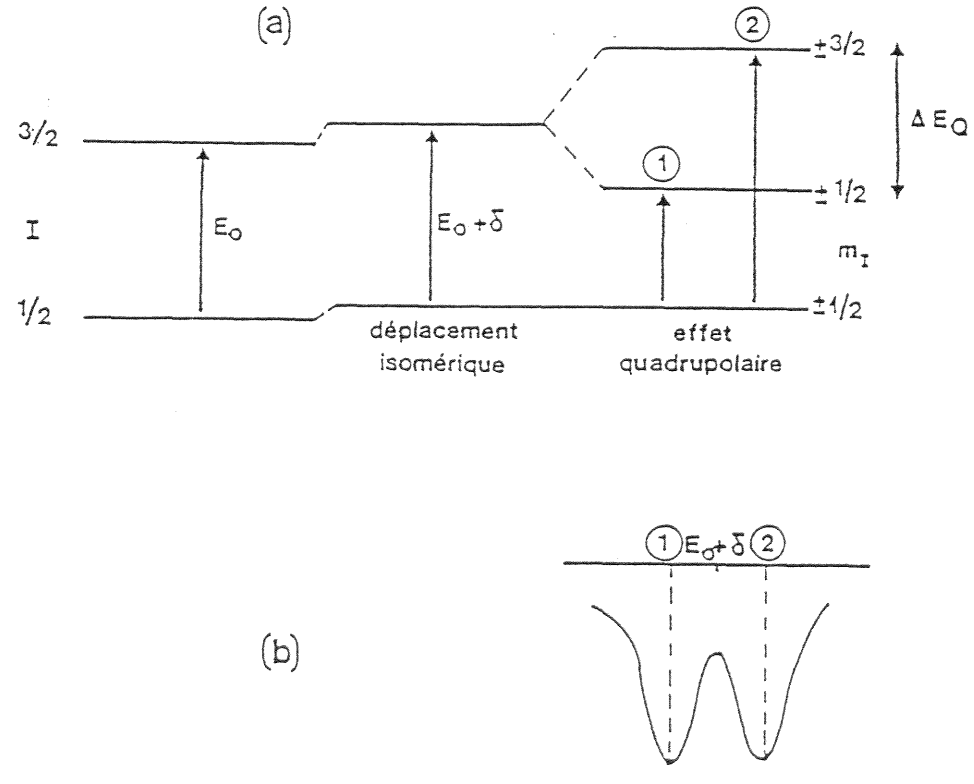



Figure II.9 : Illustration des effets de taille et de forme en spectroscopie Mössbauer
a) Interactions électriques sur $^{119}Sn$
b) Spectre Mössbauer correspondant.

II - 5 - 3 - 2 - Mise en oeuvre de l'expérimentation[21] :

Les spectres Mössbauer ont été obtenus par transmission grâce à un spectromètre Elscint. La source utilisée est composée de stannate de calcium à 10 mCi tandis que l'absorbant est constitué par la couche d'oxyde grattée, puis broyée (fig. II.8). Une masse minimale de 100 mg de produit étant requise, l'électrode de travail a alors été laminée jusqu'à obtenir une surface d'environ 30 $cm^2$. Cette "plaque" a ensuite été oxydée une semaine à 0,7 V dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M.

Une source Mössbauer est généralement constituée d'un émetteur radioactif contenant l'isotope dans un état excité. Dans le cas qui nous intéresse, il s'agit de $^{119}Sn$. Or, étant donné l'absorption induite par le plomb métallique inévitablement gratté (le plomb sert communément d'écran au rayonnement $\gamma$), le signal produit par le monoxyde de plomb formé sur un alliage contenant de l'étain naturel est inexploitable[14]. En effet, l'étain naturel ne recèle que 8,6 % de $^{119}Sn$ et il a donc été nécessaire de synthétiser au laboratoire les alliages en utilisant des granules d'étain enrichis à 83 % en $^{119}Sn$ (Isotec). Un alliage mère à 1 % Sn (Pb- 0,1%Ca- 0,5%$^{118}Sn$- 0,5%$^{119}Sn$) a ainsi été synthétisé de manière à pouvoir, le cas échéant, abaisser sa concentration par "dilution" avec du plomb pur.

**II - 5 - 4 - Microscopie électronique à transmission** :

L'étude des phénomènes de durcissement (détermination de la dynamique des dislocations et de la nature des précipités durcissants) ainsi que du dopage de la couche d'oxyde (identification des éléments dopants) requiert une échelle de travail submicroscopique, uniquement procurée par un microscope électronique à transmission (MET).

II - 5 - 4 - 1 - Préparation de la lame mince :

Au contraire des autres types de microscopies (microscopie optique et MEB), l'échantillon dans le cas du MET est placé entre la source électronique et l'écran fluorescent sur lequel l'image est projetée. La lame mince est donc traversée par le faisceau d'électrons, ce qui lui impose une extrême finesse : 1000-2000 Å.

Tous les résultats obtenus au MET dépendront étroitement de la qualité de réalisation de cet échantillon mince. Si quelques références bibliographiques existent concernant l'étude des alliages de plomb, leurs oxydes, quant à eux, ne sont jamais abordés. Les techniques

classiquement utilisées sont l'amincissement ionique, le polissage électrolytique ou la combinaison de ces deux méthodes. D'autres techniques peuvent néanmoins êtres appliquées à la préparation d'une lame mince[21].

Tout d'abord l'ultramicrotomie, qui consiste à découper de fins "copeaux" (1500Å) de l'échantillon (inséré dans une résine époxy), à l'aide d'un couteau de diamant (Reichert Ultracut S). Le fragment mince tombe alors dans un réservoir d'eau qui, dans notre cas, a produit une oxydation immédiate du métal si bien qu'il est devenu impossible de distinguer l'oxyde de plomb formé par notre expérimentation (test à 0,7 V) de celui dû à la chute dans l'eau. De plus, la très faible dureté du métal est telle que le frottement avec le couteau lors de la coupe a généré un plissement du métal qui a totalement détruit la structure de base.

La technique du microclivage a également été tentée. La surface oxydée de l'alliage est dans ce cas rayée par une pointe de diamant et les éclats les plus minces sont déposés sur une grille en cuivre de 3 mm de diamètre. L'étude de ces échantillons a livré quelques résultats intéressants, mais cette méthode possède l'inconvénient d'extraire l'échantillon de son environnement d'origine.

Enfin, le moyen de préparation des lames minces le plus efficace, et qui permet de plus de conserver la succession des couches d'oxyde est l'amincissement par bombardement ionique. Cette méthode est désormais classique pour l'étude de coupes transversales d'oxyde[22,23] ou de multicouches[24]. Toutefois, elle requiert une préparation minutieuse dont les étapes sont énumérées sur la figure II.10.

Il est tout d'abord nécessaire de posséder une couche abondante d'oxyde, obtenue en augmentant la durée d'oxydation (de 2 à 4 semaines à 0,7 V). Deux bandes de dimension 1,5 * 10 $mm^2$ sont alors découpées au scalpel. Ces 2 lamelles sont réunies par leurs faces oxydées, grâce à la colle M610 commercialisée par Vishay-Micro-Mesures. Ce parallélépipède est ensuite glissé dans le creux d'un tube fendu de molybdène, puis le tout inséré à l'intérieur d'un cylindre de 3 mm de diamètre extérieur (dimension imposée par le porte-échantillon du microscope). Ce tube est tronçonné à la scie diamantée en plusieurs petits cylindres d'environ 0,5 mm d'épaisseur qui sont polis mécaniquement jusqu'à l'obtention d'une épaisseur d'environ 100 µm.

Cet échantillon va enfin subir un amincissement ionique (Gatan model 600, double canon, 5 kV, 1 mA) de 2 à 3 jours jusqu'à montrer en son centre un petit trou. Il est bon de

préciser que l'amincissement doit être réalisé à froid (- 190°C) sous peine d'insérer dans le matériau des atomes d'argon ou de changer la structure du métal par échauffement.

Suivant la dimension de la cavité, les différentes couches (alliage, monoxyde et sulfate de plomb) paraîtront transparentes aux électrons et seront donc susceptibles d'être observées.

Un des buts de l'étude présentée dans ce mémoire était également l'identification et la localisation des précipités responsables du durcissement des alliages Pb - Ca - Sn. L'observation par microscopie à transmission de lames métalliques a alors nécessité la mise au point d'une technique originale de préparation de l'échantillon mince adaptée de la méthode précédente. Le tube de molybdène de 3 mm de diamètre extérieur est inséré dans une ampoule de silice contenant de petits morceaux de l'alliage à étudier. Le tout est ensuite chauffé jusqu'à fusion du plomb. Le métal liquide remplit alors le tube et s'y trouve emprisonné lors de la trempe. Le lingot obtenu est par la suite gratté, fragmenté jusqu'à pouvoir y extraire le cylindre qui conduira à l'échantillon mince après la réalisation des différentes étapes de découpe, de polissage mécanique et de bombardement ionique.

II - 5 - 4 - 2 - Appareillage :

Le microscope employé est un Philips CM20 TEM/STEM de tension de travail 200 kV. L'analyse par EDS (Energy Dispersive Spectroscopy) est rendue possible par un détecteur à fenêtre ultramince et un logiciel EDAX 9900. La taille de sonde analysée est usuellement un disque d'un diamètre d'une dizaine de nanomètres. Ce microscope permet en outre l'utilisation de la spectroscopie de perte d'énergie des électrons[25] (ou PEELS : Parallel Electron Energy Loss Spectroscopy), dont le principe repose sur la mesure de la différence d'énergie des électrons occasionnée par leur collision avec un atome. La mesure de cette perte d'énergie est fonction de l'atome traversé et permet donc son identification. Cette technique s'est avérée particulièrement utile pour la détermination des éléments légers difficiles à doser par EDS : le soufre et l'oxygène en particulier dans le cas des oxydes étudiés.

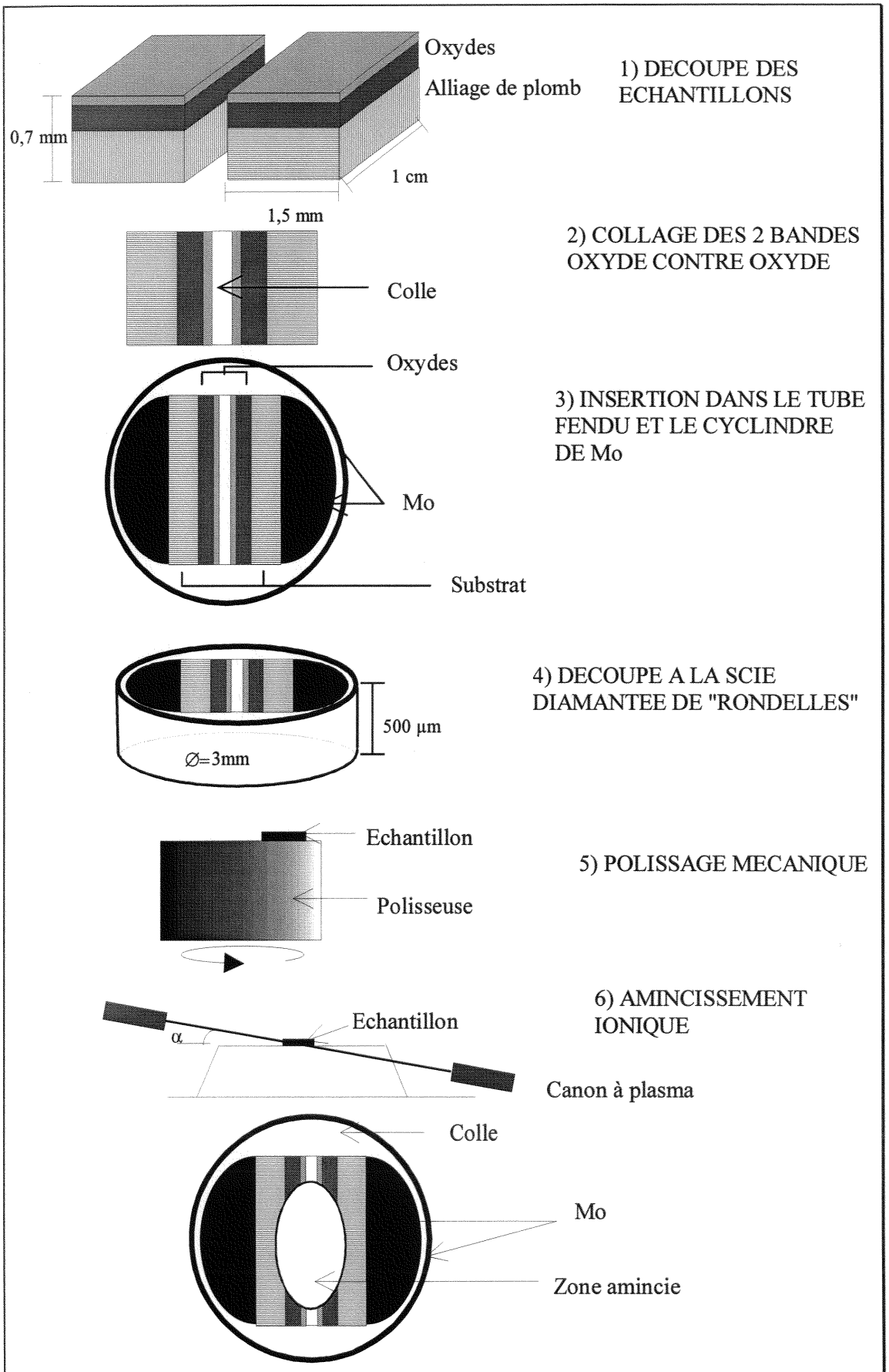



Figure II.10 : différentes étapes de réalisation de la lame mince.

## Références bibliographiques du chapitre II :

[1] J.P. Hilger, "Durcissement des alliages de plomb", Matériaux et Techniques, **6** (1993) pp 33-40.

[2] R.C. Reuter, G. Fossati, "Stripped for action", Battery International, **29** (1996) pp40-46.

[3] A. Vincze, " Cominco are back with low-antimony strip", Battery International, **10** (1992) pp 36-37.

[4] O. Wirtz, "Next generation of continuous platemaking", Battery International, **26** (1996) pp 56-57.

[5] L. Albert, A. Chabrol, l. Torcheux, Ph. Steyer, J. P. Hilger, "Improved lead alloys for the positive grid in EV applications", Journal of Power Sources, à paraître.

[6] G. Pomey, P. Rabbe, "Ruptures de fatigue de piéces de machines, classification et analyse", ed. Dunod (1968).

[7] Metals handbook, **8**, 8th edition, A.S.M editor (1973) pp 30-31, pp 132-134.

[8] Metals handbook, **7**, 8th edition, A.S.M editor (1973) pp 297-304.

[9] K.H. Ednie, "Metallographic preparation of soft materials-lead alloys", Proceedings of the International Metallography Conference, A.S.M editor (1995), pp 193-198.

[10] J.P. Hilger, "Developments in Metallography of lead and lead alloys", Proceedings of the International Metallography Conference, A.S.M editor (1995), pp 229-234.

[11] J.P. Hilger, "Metallographie du plomb et de ses alliages", Cours de formation intensive de courte durée COMETT Nancy, textes rassemblés et édités par J.P. Hilger. Laboratoire de Thermodynamique Métallurgique, Université de Nancy I, N° ISBN : 29505658-2-0, pp$VI_1$-$VI_{14}$.

[12] J.P. Hilger, "Metallography of soldered lead and lead alloys : the case of extruded alloys", Materials Characterization, **33** (1994) pp 343-347.

[13] J.P. Hilger, A. Boulahrouf, "Observation of the first stages of discontinuous transformation in Pb-Ca alloys used for lead batteries", Materials Characterization, **24** (1990) pp 159-167.

[14] A. El Ghachcham Amrani, "Alliages plomb-calcium-étain pour batteries : propriétés mécaniques-structures-résistances à la corrosion en milieu sulfurique, comparaison des plombs primaire et secondaire", Thèse de l'Université Nancy I (1995).

[15] G.F. Vander Voort, "Polissage à la silice colloïdale", Structure, **26** (1992) pp 3-11.

[16] R. Miraglio, L. Albert, A. El Ghachcham, J. Steinmetz, J.P. Hilger, "Passivation and corrosion phenomena on Pb-Ca-Sn alloys of lead acid battery positive electrodes", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 53-61.

[17] P. Pouchou, F. Pichoir, "Un nouveau modèle de calcul pour la microanalyse quantitative par spectrométrie de rayons X, Application à l'analyse d'échantillons homogènes", La Recherche Aérospatiale, **3** (1984) pp 167-192.

[18] D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, "Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead-acid battery positive plate (Sn-free effect)", Journal of the Electrochemical Society, **136** (1989) pp 27-33.

[19] J.P. Eymery, "Spectroscopie Mössbauer", Les Techniques de l'Ingénieur, **P3** (1994) pp $2600_1$-$2600_{19}$.

[20] H. Nabli, "Etude par résonance magnétique nucléaire et spectroscopie Mössbauer de l'ordre local dans les alliages amorphes $Co_xSn_{1-x}$", Thèse de l'Université de Nancy-I (1986).

[21] A. El Ghachcham Amrani, Ph. Steyer, J. Steinmetz, P. Delcroix, G. Le Caër, "Analysis of tin in lead oxyde by Mössbauer spectrometry and transmission electron microscopy", LABAT'96, 3-6 juin 1996 Varna (Bulgarie), Proceeding of the conference, Journal of Power Sources, article 2497, épreuve corrigée décembre 1996.

[22] D.P. Moon, Materials Development Division, Aere Harwell, "The preparation of TEM specimens showing oxide scales in transverse cross-section", R 11579, N° ISBN 0-70508.1470X, England OX 11 ORA, Oxfordshire (1985).

[23] H.J. Klaar, C.A. Huang, "The preparation of cross sections for the examination of thin layers, interfaces, powders and fibres in the transmission electron microscope", Praktishe Metallographie, **31** (1984) pp 289-306.

[24] A. Klein, I. Urban, P. Ressel, U. Merkel, W. Osterle, "Preparation and transmission electron microscopy of metal-semiconductor interfaces", Proceedings of the International Metallography Conference, A.S.M editor (1995) pp 263-270.

[25] P.A. Thiry, R. Caudano, J.J. Pireux, "Spectroscopie des pertes d'énergie des électrons dans les solides", Les Techniques de l'Ingénieur, **P4** (1995) pp $2635_{1-12}$.

# CHAPITRE III

# ETUDE METALLURGIQUE DES ALLIAGES Pb - Ca - Sn, RÔLE DES ADDITIONS MINEURES Ag, Ge, In

Quelques rappels fondamentaux sur l'origine du durcissement des alliages de plomb sont énumérés en début de chapitre, avant la présentation d'une revue bibliographique du diagramme Pb - Ca - Sn. Les résultats de durcissement des alliages ternaires et quaternaires sont ensuite présentés, complétés par l'étude métallurgique des grilles coulées par gravité.

## III - 1 - Durcissement des alliages de plomb :

### III - 1 - 1 - Approche structurale, origines du durcissement[1,2] :

La déformation plastique à l'échelle atomique s'explique par la création et le déplacement, suivant des plans atomiques particuliers, de défauts linéaires appelés dislocations. Une amélioration des propriétés mécaniques comme la dureté ou la charge de rupture s'obtient en générant au sein du matériau des entraves à la création de nouvelles dislocations ou au mouvement des dislocations existantes.

Les métallurgistes ont ainsi à leur disposition diverses méthodes désormais classiques, pour durcir la majorité des matériaux :

- la minimisation de la taille des grains (loi de Hall-Petch) : les joints de grains constituent en effet des obstacles à la déformation et leur action est d'autant plus efficace que l'orientation des plans cristallins diffère d'un grain à l'autre,

- l'écrouissage : la déformation plastique (laminage, torsion, tréfilage ...) augmente considérablement la densité de dislocations contenues dans le matériau. Le glissement dans les plans cristallographiques denses devient progressivement plus difficile car les dislocations s'ancrent en rencontrant des obstacles (défauts aux nœuds du réseau, autres dislocations). Par conséquent, les plans de glissement vont tour à tour devenir infranchissables jusqu'à ce que finalement toute la masse du cristal offre plus de résistance à la déformation plastique : c'est le phénomène de durcissement par écrouissage. Ce processus de durcissement s'avère particulièrement important dans tous les procédés de fabrication des grilles par laminage et expansion, mais il est souvent instable dès la température ambiante,

- la formation d'une solution solide : l'addition d'éléments d'alliage en solution (substitution ou insertion) génère une force de freinage induite par l'interaction des dislocations avec les atomes en solution. L'importance de cette interaction dépend principalement de la taille des éléments étrangers,

- l'apparition d'une seconde phase : dans le cas où l'alliage est refroidi en passant par une succession d'états d'équilibre, la solution solide évolue suivant la courbe monovariante du solvus en rejetant une seconde phase $\beta$ (fig. III.1). Les particules de la seconde phase font alors obstacle au mouvement des dislocations dans le réseau de la phase $\alpha$ et quand une dislocation en progression rencontre une telle particule, elle doit la franchir ou la contourner (dans le cas d'un précipité non cisaillable). Dans les deux cas, le mouvement de la dislocation

est rendu plus difficile, ce qui accroît la résistance à la déformation plastique c'est-à-dire la dureté.

- le durcissement structural : les matériaux se prêtant bien à ce type de durcissement doivent satisfaire aux deux conditions suivantes :

* les éléments d'addition doivent être en solution solide à haute température,

* leur solubilité doit décroître avec la température.

Le diagramme d'équilibre de la figure III.1 présente une telle situation.

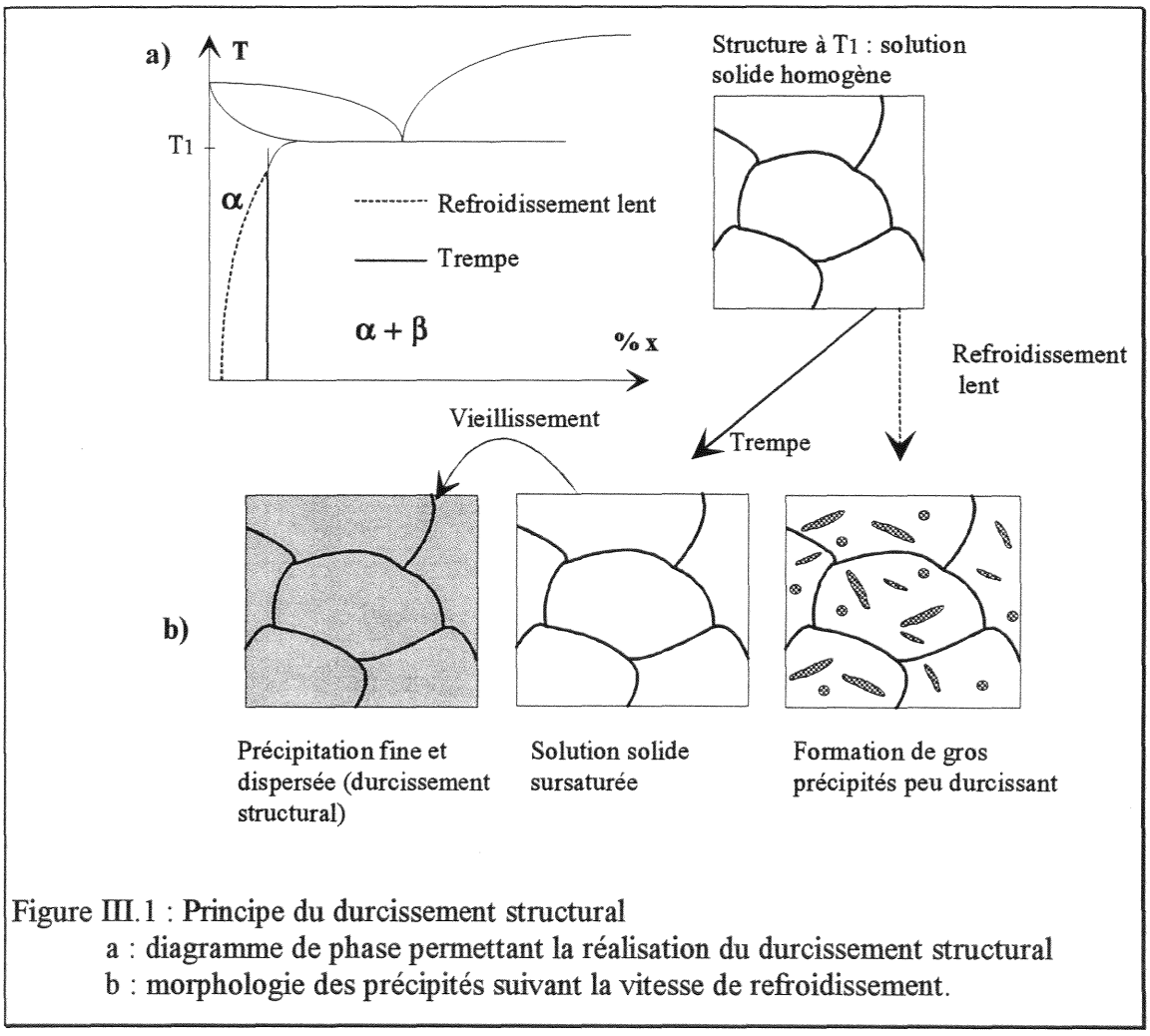



Figure III.1 : Principe du durcissement structural
a : diagramme de phase permettant la réalisation du durcissement structural
b : morphologie des précipités suivant la vitesse de refroidissement.

Après trempe, la solution solide sursaturée α' se trouve dans un état métastable et va avoir tendance à évoluer, grâce aux phénomènes de diffusion efficaces à partir de 0,4-0,5 Tf, vers un état stable par précipitation de β selon (fig. III.1) :

$$\alpha'_{sursaturée} \rightarrow \alpha_{eq} + \beta$$

L'efficacité du durcissement structural dépendra essentiellement de la dispersion et de la cohérence entre les interfaces des précipités et celles de la matrice. En effet, les relations de cohérence entraînent des distorsions élastiques et des contraintes dues à la différence relative des distances interréticulaires des différentes phases. C'est là que réside l'origine du durcissement structural.

Après avoir exposé les différents moyens dont disposent les métallurgistes pour durcir un matériau, évaluons maintenant l'efficacité de ces techniques appliquées aux alliages de plomb.

### III - 1 - 2 - Grosseur du grain :

Le groupe d'espace du plomb est Fm3m (notation de Pearson : cF4) soit une structure cubique à faces centrées. Ce type de structure possède un très grand nombre de systèmes de glissement. Par conséquent, le déplacement des dislocations à l'intérieur des grains est aisé au point que l'action bloquante des joints de grains est sans conséquence. Le durcissement par diminution de la taille des grains est donc inopérant dans les cas des alliages de plomb.

### III - 1 - 3 - Ecrouissage[3] :

Lorsque le métal a subi une déformation plastique, sa structure est altérée et ses propriétés mécaniques ont été modifiées : il n'est donc plus dans un état stable. Le retour à l'équilibre va s'effectuer suivant plusieurs étapes en atténuant successivement le durcissement (adoucissement) produit lors de l'écrouissage.

On note tout d'abord les processus de restauration qui consistent en une réduction du nombre de défauts structuraux ponctuels et linéaires et en un réarrangement de ceux-ci en de nouvelles configurations (polygonisation).

Le remaniement structural se poursuit ensuite par la recristallisation. Ce processus se distingue du précédent par le fait qu'il met en jeu un déplacement des joints de grain. La recristallisation correspond en effet à un phénomène de germination et croissance de cristaux, les germes étant constitués par les régions les plus perturbées dans lesquelles l'énergie des dislocations est concentrée. L'adoucissement conféré par cette transformation s'explique par la diminution du nombre de dislocations que possèdent les nouveaux cristaux.

Ces phénomènes de restauration et de recristallisation découlent tous les deux de mécanismes de diffusion à l'état solide et sont de ce fait fortement favorisés par une élévation de température.

Pour la majorité des matériaux (c'est-à-dire ceux à haut point de fusion), un recuit de restauration peut réduire les contraintes internes au point de supprimer le phénomène de recristallisation. Le cas des alliages de plomb est différent. En effet, on considère qu'entre 0,4 et 0,5 Tf (température de fusion exprimée en Kelvin), les défauts durcissants introduits par la déformation plastique, et en particulier les dislocations, deviennent mobiles. Or, le plomb fondant à 600 K et nombre de ses alliages encore plus bas, leur maintien à température ambiante constitue un traitement thermique permanent durant lequel les phénomènes de restauration ou de recristallisation peuvent se manifester.

Avec les alliages à durcissement structural, deux cas sont à distinguer suivant le moment où la déformation plastique est effectuée :

- si la déformation plastique a eu lieu avant tout vieillissement, l'alliage de plomb présente alors immédiatement après laminage à froid une dureté plus élevée. Au cours du traitement ultérieur de vieillissement à 20°C, la structure évolue par vieillissement recristallisation, la force motrice de la transformation étant due à la fois à la sursaturation de la matrice et à l'énergie d'écrouissage. Le résultat final est ainsi la résultante de deux mécanismes à effets antagonistes : un mécanisme adoucissant (recristallisation) et un mécanisme durcissant (transformation continue ou discontinue). Globalement, l'écrouissage entraîne toujours un accroissement des vitesses de transformation,

- si, au contraire, la déformation plastique survient après durcissement structural, le matériau enregistre une très éphémère augmentation de dureté. En effet, le durcissement causé par l'écrouissage est très vite compensé par la diminution de dureté due à la perte de cohérence entre les précipités et la matrice à la suite de la déformation plastique. Il arrive même que la recristallisation des échantillons fortement laminés s'opère durant la déformation. Après recristallisation, la dureté finale est dans tous les cas inférieure à celle des échantillons non écrouis.

### III - 1 - 4 - Durcissement structural[4,5] :

La mise en solution solide du soluté ou l'apparition d'une deuxième phase ne procurent pas un durcissement suffisant, si bien que le durcissement structural reste le moyen le plus utilisé pour durcir les alliages de plomb. De plus, pour les raisons de basse température de

fusion exposées précédemment, ce type de durcissement peut se produire dès la température ambiante.

Etant donné la très faible dureté du plomb pur et l'intérêt industriel de ses alliages, le durcissement structural de très nombreux systèmes a déjà été étudié : Pb - Sb[6,7], Pb - Sb -Sn[8], Pb - Sb - Cd[9], Pb - Sr - Sn[10],.. (les systèmes Pb - Ca et Pb - Ca - Sn seront développés ultérieurement).

Après la trempe, la matrice sursaturée $\alpha'$ se trouve dans un état métastable :

$$\underset{\text{solution sursaturée de Pb}}{\alpha'} \longrightarrow \underset{\text{Pb équilibre}}{\alpha} + \underset{\text{précipités de 2ème phase}}{\beta}$$

Les phénomènes de diffusion des éléments d'alliage étant opérationnels dès la température ambiante, la solution solide sursaturée $\alpha'$ va évoluer vers l'état d'équilibre de différentes manières. On distingue essentiellement :

- la "pré-précipitation" qui caractérise les premiers stades de la précipitation et qui engendre des phases transitoires métastables cohérentes avec la matrice. Elle peut également être liée à la formation initiale d'amas (zones de Guinier-Preston) ou de régions à fluctuations de concentrations évoquant une décomposition spinodale. Les états précédant la précipitation proprement dite sont difficiles à mettre en évidence,

- la précipitation continue : pendant cette transformation, la concentration en soluté de la phase mère décroît continûment jusqu'à sa valeur d'équilibre, lors de la précipitation de la seconde phase $\beta$. La force motrice de la réaction dépend du degré de sursaturation de la phase initiale et de la possibilité de diffusion des atomes de soluté (température). Si la manifestation de la précipitation continue est facilement observable (augmentation notable de la dureté), il n'en n'est pas de même de la mise en évidence des précipités durcissants qui nécessite l'utilisation du M.E.T[11],

- la précipitation discontinue se définit par le développement simultané de deux phases à partir d'une phase unique (la matrice sursaturée $\alpha'$ en l'occurrence). Cette transformation se caractérise morphologiquement par un front de transformation, issu d'un joint de grain (ou du sous-joint dendritique parfois) et se déplaçant dans la solution solide sursaturée. Durant la réaction, le grain se trouve divisé en deux régions, l'une transformée et l'autre encore sursaturée. A la traversée de cette interface la composition de la phase mère change brutalement, d'où le terme transformation discontinue. Cette transformation n'est permise que par la diffusion des atomes de soluté bien plus favorisée dans le front de transformation que

dans le volume du grain. La force motrice réside dans la variation de l'énergie libre de part et d'autre du front, entre le mélange biphasé et la matrice sursaturée.

Enfin, après l'étape de précipitation (quelle qu'elle soit), on assiste souvent à une phase de coalescence des précipités ou grossissement continu, qui se traduit par une chute de la résistance mécanique. Dans le cas des alliages de plomb, il s'agit de l'ultime transformation discontinue appelée survieillissement qui s'exprime par :

$$\underset{\text{finement dispersé}}{\alpha_{eq} + \beta} \rightarrow \underset{\text{précipités lamellaires grossiers.}}{\alpha_{eq} + \beta}$$

### III - 1 - 5 - Durcissement réel des alliages de plomb :

Les cadences de production des grilles imposent aux alliages en fusion des vitesses de refroidissement importantes. Une partie non négligeable des éléments d'alliages se trouve alors ségrégée sous forme de deuxième phase aux joints des dendrites lors de la trempe, même pour des compositions hypoeutectiques.

Par la suite, le vieillissement à la température ambiante de la matrice de plomb conduit à un retour à l'équilibre par formation de très nombreux précipités dispersés durcissants.

Le durcissement réel des alliages de plomb est donc la résultante des deux mécanismes : la formation d'une deuxième phase et le durcissement structural, le premier survenant durant la solidification, et l'autre, plus efficace, après la trempe. Les effets de ce dernier se font sentir d'une manière plus ou moins rapide et durable selon les alliages.

### III - 1 - 6 - Autres développements :

Cette revue des différents modes de durcissement des alliages de plomb ne serait pas complète si l'on omettait de présenter certaines études récentes de laboratoire.

On peut tout d'abord noter les travaux de Dahorte et al.[12] concernant l'application d'un traitement d'hypertrempe juste après fusion par laser des alliages Pb - Sb, Pb - Ca et Pb - Sb - Sn - As.

L'utilisation de la technologie O.D.S (Oxide Dispersion Strengthening) a également été tentée dans le cas des alliages de plomb[13,14,15]. Le durcissement est alors produit par la fine dispersion au sein de la matrice de plomb de particules de cuivre, d'alumine, d'oxyde de titane ou de graphite.

Enfin, un brevet a été déposé présentant l'emploi de matériaux composites dans l'industrie de l'accumulateur au plomb[16]. La grille de plomb se trouve dans ce cas renforcée par un squelette non métallique de carbone ou de fibre de verre.

A notre connaissance, aucun développement industriel n'a suivi la publication de ces recherches.

## III - 2 - Rappels des connaissances sur le système Pb - Ca - Sn : étude du diagramme d'équilibre, mécanismes de durcissement :

### III - 2 - 1 - Alliages Pb - Ca :

La découverte du durcissement du plomb par le calcium remonte à 1930, suite aux travaux de Schumacher et Bouton[17]. Les études sur ce système se sont ensuite succédées, et plus particulièrement depuis 1970, grâce à l'utilisation de l'alliage Pb - Ca comme plaque négative des batteries au plomb.

La figure III.2 représente le diagramme de phase Pb - Ca du côté riche en plomb. Le composé qui va particulièrement nous intéresser est $Pb_3Ca$, responsable du durcissement. La limite maximale de solubilité du calcium est de 0,07 % à 326,2°C et de 0,01% à la température ambiante[19].

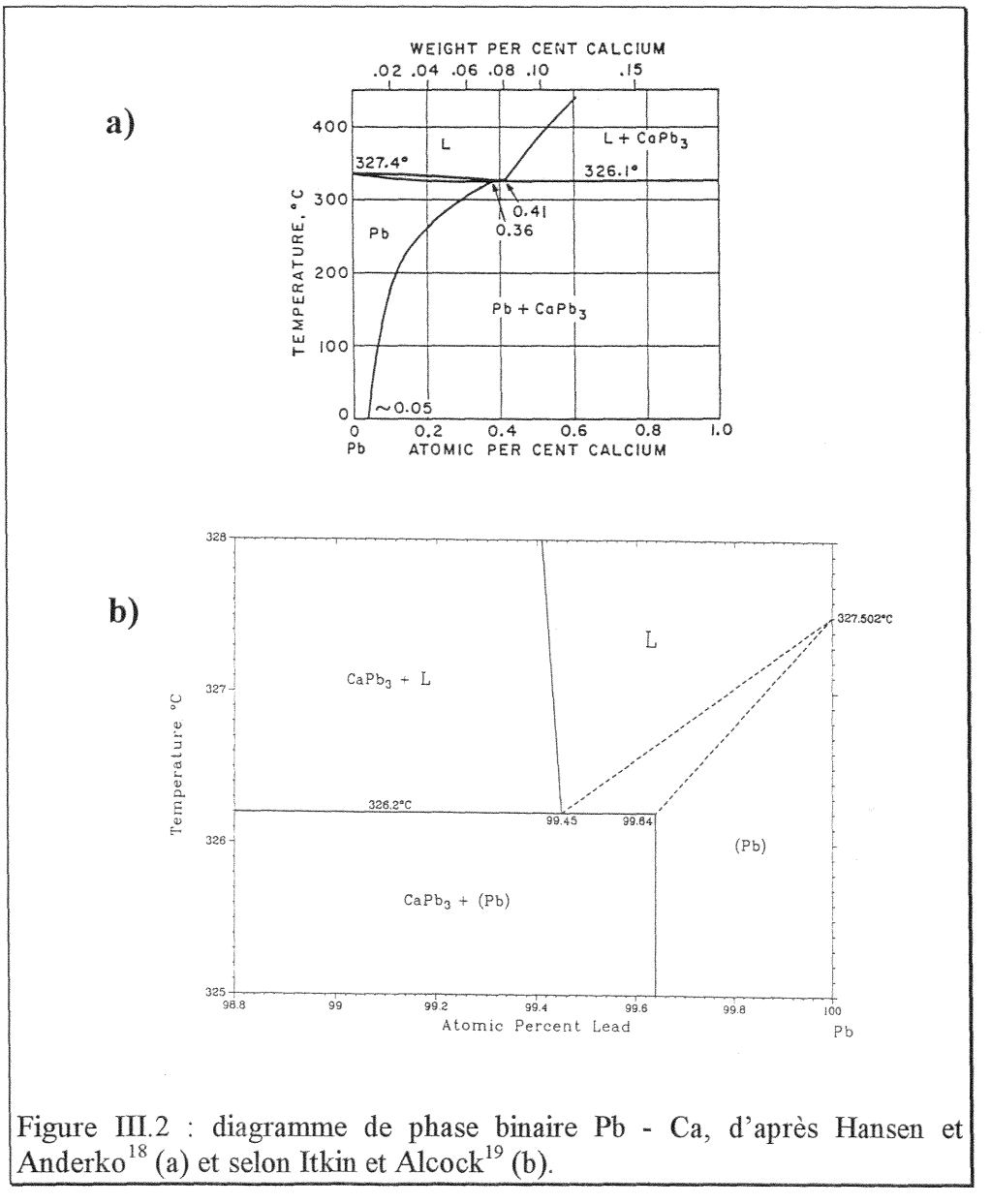



Figure III.2 : diagramme de phase binaire Pb - Ca, d'après Hansen et Anderko[18] (a) et selon Itkin et Alcock[19] (b).

De nombreuses mesures thermodynamiques ont été menées pour déterminer la nature exacte de l'équilibre invariant correspondant à la formation de $Pb_3Ca$. Elles sont effectivement quelques fois contradictoires comme en témoignent les travaux de Itkin et Alcock[19] en faveur d'un invariant eutectique, alors que Notin et al. [20,21] suggèrent plutôt un équilibre péritectique. Il est vrai que l'écart de température entre le palier invariant et la température de fusion du plomb pur n'excède pas 1,5°C. De plus de faibles variations des paramètres vitesse de refroidissement et pureté des matériaux peuvent également expliquer cette indétermination.

La nature des mécanismes de durcissement des alliages Pb - Ca a fait l'objet de nombreuses hypothèses. Scharfenberger et Henkel[22] comptent trois modes de durcissement suivant la température de vieillissement : deux réactions discontinues pour une température inférieure à 100°C, simultanéité d'une précipitation continue et discontinue entre 120 et 200°C, ou encore un seul processus continu au-delà de 270°C. Colmenero et Akune[23,24] observent pour leur part les deux types de phénomènes après un maintien de l'alliage Pb - 0,04 % Ca à la température ambiante. L'étude résistométrique entreprise par Tsubakino et al.[25,26] en dessous de 150°C met en évidence deux accidents de la courbe de résistivité, en accord avec les mesures de dureté. La première étape s'expliquerait par la formation de type discontinue de précipités métastables, alors que la deuxième correspondrait aux précipités stables $Pb_3$ Ca.

Ces résultats plus ou moins contradictoires trouvent leur explication dans la rapidité d'apparition des précipitations successives. Une étude originale par mesure de dureté, microcalorimétrie et microscopie optique, a été menée par Boulahrouf[27] dans l'optique de déterminer les différentes transformations dès la solidification. Une technique de préparation comprenant un polissage à - 50°C (blocage des transformations) puis des attaques à répétition[28] a été mise au point. Il devient alors aisé de visualiser au fur et à mesure du développement du processus de vieillissement les différentes positions des fronts de transformation. Une succession de trois transformations discontinues a ainsi été mise en évidence. La première dure moins d'une heure et utilise surtout des sites d'initiation intercristallins. La deuxième, souvent incomplète, correspond à un déplacement très irrégulier des fronts de transformation d'où l'expression "puzzling" qui lui est associée. La formation de précipités $Pb_3Ca$ n'a pu être observée et il s'agirait en fait plutôt de zones à fluctuations de concentration en calcium, préfiguration de la formation future de $Pb_3Ca$. La dernière transformation correspond au survieillissement par l'apparition de lamelles de $Pb_3Ca$.

### III - 2 - 2 - Alliages Pb - Sn :

Les publications récentes sur le système Pb - Sn sont relativement rares et ne traitent le plus souvent que des alliages fortement chargés en étain, inutilisables dans l'industrie de l'accumulateur.

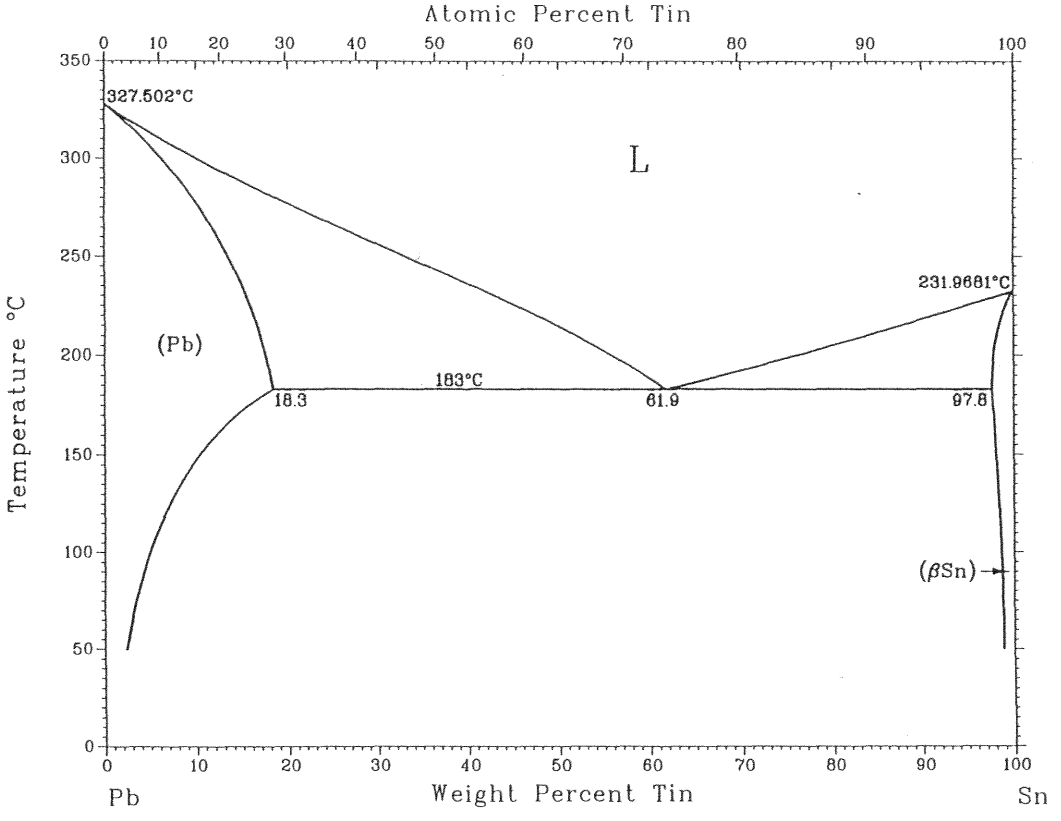



Figure III.3 : diagramme de phase binaire Pb-Sn, d'après Karakaya et Thompson[29].

Le diagramme binaire (fig. III.3) est caractérisé par un palier eutectique à 183°C ainsi que par un large domaine de solubilité de l'étain dans le plomb, et ce même à température ambiante (de 1 à 2 % suivant les auteurs)[30, 31]. Pour des teneurs plus importantes, un durcissement passager est observé, dû à l'apparition précoce du survieillissement.

Une batterie dont les grilles sont composées de l'alliage Pb - 1,5 % Sn a pourtant récemment été conçue[32]. Les faibles propriétés mécaniques des grilles imposent alors un minimum de manutention et le soutien mécanique à l'intérieur du bac doit être en grande partie assuré par la tension mécanique imposée par les séparateurs adjacents (technologie A.G.M).

**III - 2 - 3 - Alliages Pb - Ca - Sn** :

Malgré l'intérêt industriel de ce système (30 % des travaux de recherche et développement lui sont dévolus), peu de scientifiques se sont véritablement intéressés à l'élaboration du diagramme ternaire.

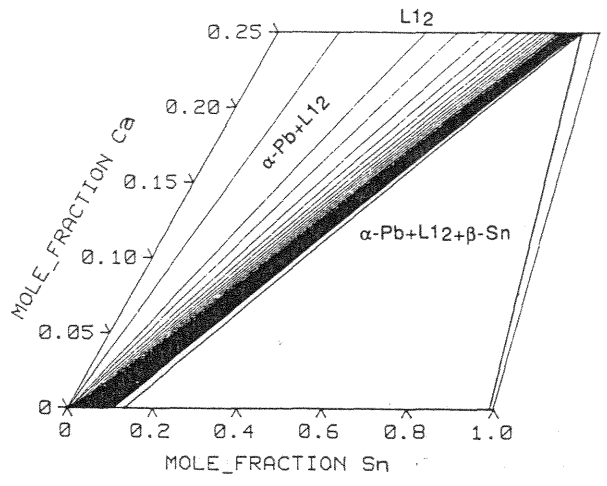
On note tout d'abord les travaux de Prengaman[33], qui mit en évidence l'existence d'un domaine triphasé composé de la solution solide de plomb $\alpha$ - Pb, du composé binaire $Pb_3Ca$ et d'un composé intermétallique ternaire $(Pb, Sn)_3Ca$.

Peu de temps après, Borchers et Assmann[34] attribuent à ce composé, qu'ils écrivent $Ca\ (Pb \rightarrow Sn)_3$, le durcissement de l'alliage Pb - 0,06 % Ca - 1,5 % Sn.

Adeva et al.[35] proposent plus tard une étude de ce diagramme du côté riche en plomb basée sur les techniques d'analyse thermique différentielle, de diffraction des rayons X et de microanalyse par sonde électronique. Quarante deux échantillons sont alors synthétisés de manière à couvrir un domaine de composition compris entre $X_{Ca} \leq 0{,}20$ % et $X_{Sn} \leq 3$ %. Le travail comporte de nombreuses coupes isothermes à 25, 50, 100, 150, 200 et 300°C et associe au triangle ternaire le mélange $\alpha$ - Pb + $Pb_3Ca$ + $Sn_3Ca$.

Plus récemment, Hertz et coll.[36] ont publié une étude du diagramme pour $X_{Ca} \leq 25$ at%, c'est-à-dire pour des compositions appartenant au domaine limité par les phases plomb et étain purs, ainsi que par les composés $Sn_3Ca$ et $Pb_3Ca$. Afin de connaître le comportement des alliages situés entre ces deux intermétalliques, onze alliages localisés sur l'isoplèthe $X_{Ca} = 25$ at% ont été élaborés. L'analyse par microsonde a révélé dans tous les cas un rapport atomique de calcium proche de 0,25. Une étude par diffraction des rayons X a d'autre part indiqué une variation continue du paramètre cristallin. Enfin des mesures du point de liquidus par analyse thermique différentielle ont suggéré une décroissance continue de la température, avec un minimum correspondant aux compositions du milieu de l'isoplèthe. Ces trois techniques ont donc conduit à la mise en évidence d'une solution solide continue $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ avec $0 \leq x \leq 1$. Sa structure est cubique à faces centrées ($L1_2$ dans la notation du Strukturbericht) et son paramètre de maille varie linéairement depuis 0,4916 nm jusqu'à 0,4745 nm (respectivement les valeurs du paramètre de $Pb_3Ca$ et $Sn_3Ca$). Prenant en compte cette phase pour l'optimisation des calculs thermodynamiques, le logiciel Thermo-Calc a fourni le diagramme d'équilibre présenté figure III.4.

a)




b)

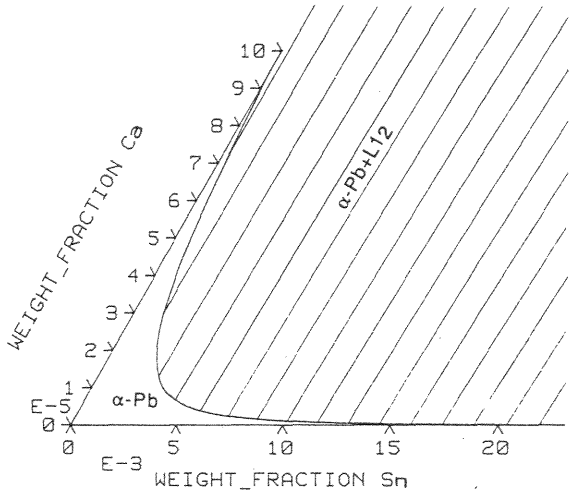



Figure III.4 : Coupe à 127°C du diagramme de phase ternaire Pb-Ca-Sn pour le domaine limité par $X_{Ca}$<25 at%, d'après Hertz et coll.[36].
a : vue d'ensemble
b : côté riche en plomb.

On remarque tout d'abord, que lorsque la concentration en étain augmente, les conodes associées au mélange binaire α - Pb + $L1_2$ s'orientent rapidement du côté $Pb_3$ Ca vers $Sn_3$ Ca (fig. III.4 a). D'autre part, contrairement au diagramme proposé par Adeva et al., qui assimilent la limite de solubilité ternaire de α - Pb à une droite reliant les deux limites de solubilités binaires, il semble qu'un ajout d'étain diminue considérablement la solubilité du calcium (fig. III.4 b) et réciproquement (toutefois dans une moindre mesure). Par exemple à 127°C, la solubilité binaire du calcium dans le plomb passe de 0,01 % à $10^{-7}$ % pour une addition d'étain de 2 %.

L'étude thermodynamique et structurale précédente a donc mis en évidence la possibilité de vieillissement des alliages Pb - Ca - Sn par durcissement structural selon :

$$\alpha'_{\text{sursaturée}} \rightarrow \alpha_{eq} + L1_2$$

Le tableau III.1 rassemble les données cristallographiques du plomb pur et de la solution solide $(Pb, Sn)_3 Ca$.

**Tableau III.1 : Paramètres cristallographiques du plomb et de quelques composés $L1_2$**

| Phase | Structure type | Notation de Pearson | Groupe d'espace | Paramètre de maille (nm) |
|---|---|---|---|---|
| Plomb | Cu | cF4 | Fm3m | 0,4950 |
| $(Pb_{1-x} Sn_x)_3 Ca$ | | | | |
| $x = 1$ : $Sn_3 Ca$ | Au $Cu_3$ | cP4 | Pm 3m | 0,4745 |
| $x = 0,8$ : $(Pb_{0,2}Sn_{0,8})_3 Ca$ | Au $Cu_3$ | cP4 | Pm 3m | 0,4765 |
| $x = 0,5$ : $(Pb_{0,5}Sn_{0,5})_3 Ca$ | Au $Cu_3$ | cP4 | Pm 3m | 0,4804 |
| $x = 0,2$ : $(Pb_{0,8}Sn_{0,2})_3 Ca$ | Au $Cu_3$ | cP4 | Pm 3m | 0,4880 |
| $x = 0$ : $Pb_3 Ca$ | Au $Cu_3$ | cP4 | Pm 3m | 0,4916 |

Il convient de remarquer que la structure $L1_2$ correspond à une mise en ordre des atomes d'étain et de calcium sur les sites de la structure du plomb pur. Par conséquent, les fins précipités issus du vieillissement doivent présenter des interfaces cohérentes avec la matrice et conduisent ainsi à un durcissement efficace du matériau.

L'existence de cette phase $L1_2$, ainsi que son rôle sur le durcissement des alliages Pb - Ca - Sn ont été depuis lors confirmés par d'autres équipes[37,38]. L'amélioration des propriétés mécaniques de ces alliages a ainsi largement profité à l'industrie de la batterie au plomb à tel point que ces alliages équipent une forte proportion des batteries à maintenance limitée ainsi que les accumulateurs scellés de la nouvelle génération désignés par les initiales V.R.L.A (Valve Regulated Lead Acid).

## III - 3 - Evolution de la dureté :

### III - 3 - 1 - Effet de l'étain :

Il est désormais acquis que le durcissement des alliages Pb - Ca - Sn est fortement régi par le rapport massique $\mathcal{R}$ = Sn/Ca[39]. Plusieurs catégories d'alliages sont ainsi à distinguer suivant que $\mathcal{R}$ est inférieur, supérieur ou très supérieur à 9.

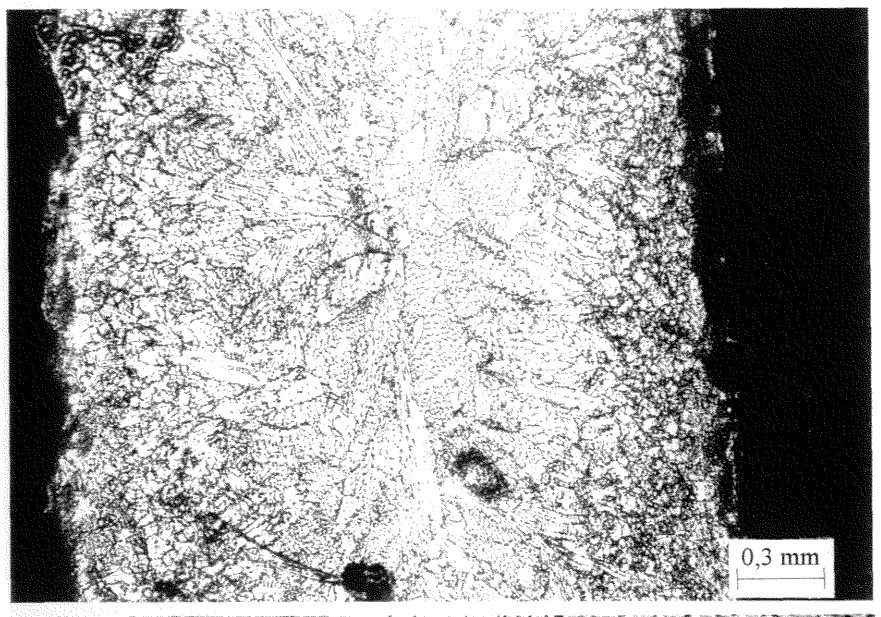
Les évolutions du durcissement des alliages ont été suivies grâce à l'étude conjointe des courbes de dureté et de la structure du matériau. Toutefois, afin d'éviter toute répétition inutile, les micrographies présentées ne concernent qu'un alliage par série (c'est-à-dire de rapport $\mathcal{R}$ voisin). Trois alliages représentatifs des différentes valeurs du rapport Sn/Ca ont ainsi été choisis : Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn pour $\mathcal{R}$ inférieur à 9, Pb - 0,1 % Ca - 1,5 % Sn pour $\mathcal{R}$ supérieur à 9 et enfin, Pb - 0,1 % Ca - 3 % Sn représentatif de $\mathcal{R}$ très supérieur à 9.

III - 3 - 1 - 1 - Alliage de base : Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn :

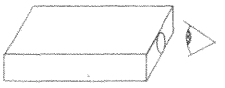
L'étude du comportement mécanique de cet alliage est particulièrement importante puisque son utilisation est d'ores et déjà intense dans l'industrie et parce que les phénomènes accompagnant son durcissement sont connus[40]. Cet alliage servira de ce fait de référence.

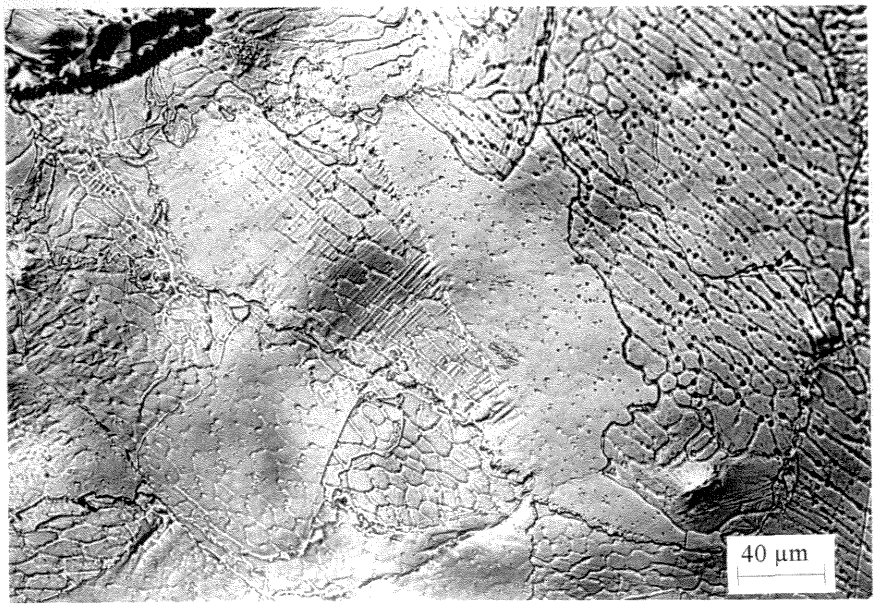
Le durcissement de cet alliage s'opère d'une manière mixte. En effet, il fait intervenir à la fois les processus discontinus de l'alliage binaire Pb - Ca, ainsi que la précipitation continue du composé de structure $L1_2$.

La structure d'une plaque de 3 mm d'épaisseur est présentée sur la figure III.5. La coupe transversale de l'alliage montre une structure typique de fonderie, avec croissance contre la paroi (en contact avec le moule) de petits grains ($\varnothing \approx 150 \times 50\ \mu m^2$) suivie d'une structure basaltique ($\varnothing \approx 150 \times 500\ \mu m^2$) orientée dans la direction du gradient d'évacuation de la chaleur. On ne détecte cependant pas de zone centrale équiaxe du fait de la faible épaisseur de l'échantillon. La surface de la plaque montre, quant à elle, une structure plus homogène présentant des grains de 150 à 200 µm.




a)




b)

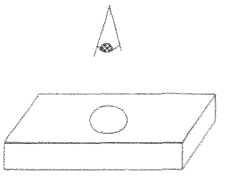



Figure III.5 : Alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn après 30 minutes à température ambiante

a : coupe transversale de la plaque

b : surface de l'échantillon.

La figure III.6 présente les variations de dureté en fonction du temps à la température ambiante. La valeur initiale de dureté de 12 HV est due à un durcissement survenu pendant le refroidissement dans l'état solide, ce qui est conforme à la courbe TTT de l'alliage, dont le "nez" est très proche de l'axe des températures[41]. Une légère augmentation de dureté est

ensuite perçue aux premiers instants après la coulée, relative à la première transformation discontinue caractérisée par le déplacement de fronts réguliers topotaxiques (fig. III.5 b).

Quelques heures plus tard survient le second processus discontinu de type "puzzling", correspondant au mouvement irrégulier des joints de grains (fig.III.7 a).

L'adoucissement qui survient après 24 heures à température ambiante, est causé par la précipitation discontinue lamellaire de la phase $L1_2$ (fig. III.7 b), et ce survieillissement va progresser jusqu'au recouvrement total de l'échantillon (fig. III.7 c) conduisant à une dureté de seulement 13 HV.

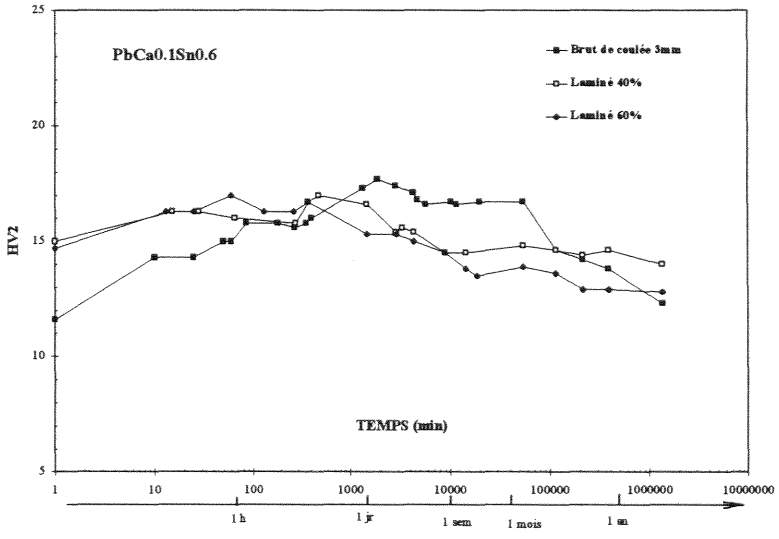



Figure III.6 : Evolution de la dureté en fonction du temps à température ambiante pour l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn brut de coulée et laminé.

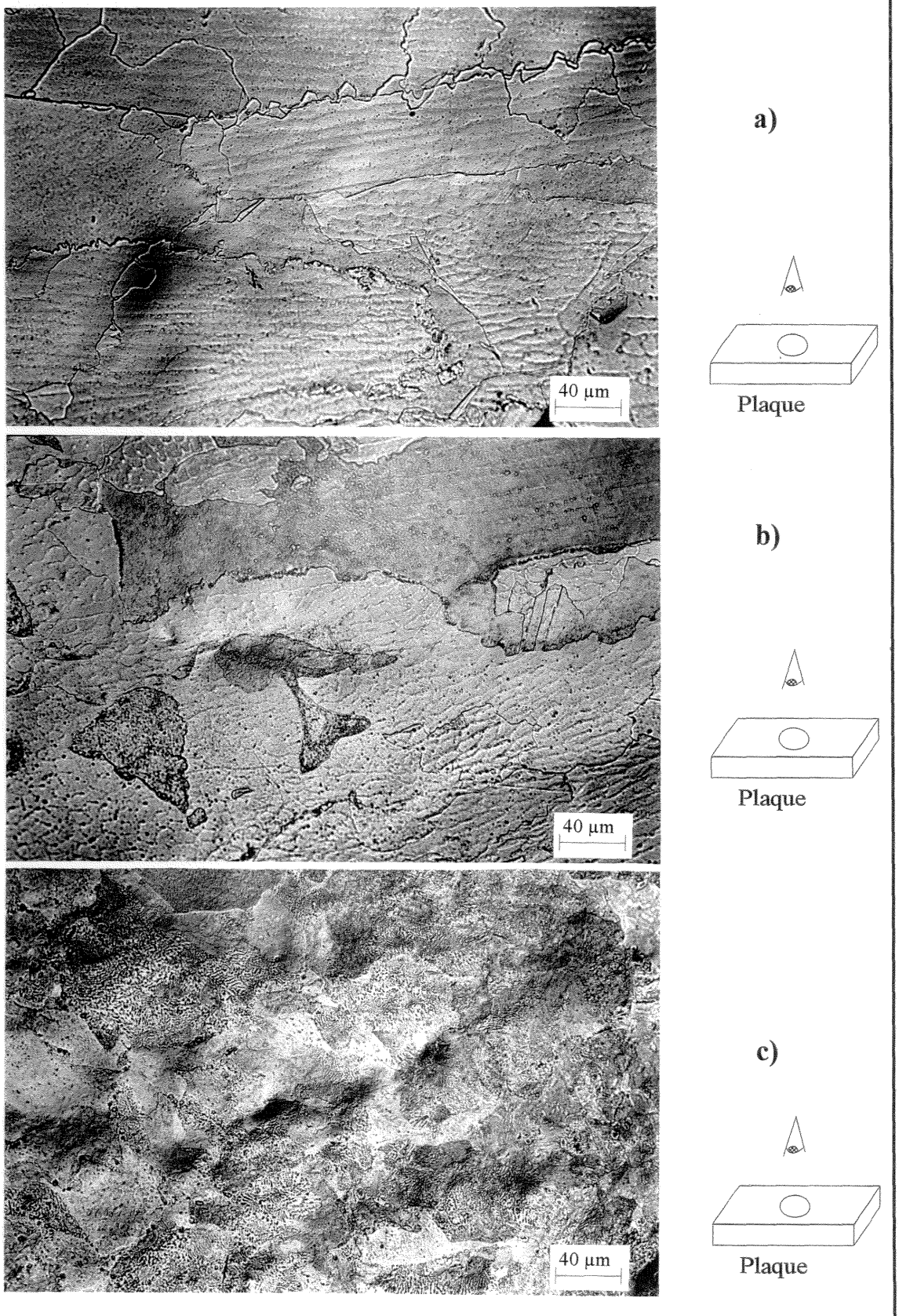



Figure III.7 : Surface de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn
a : après 8 heures à température ambiante
b : après 30 heures à température ambiante
c : après 2,5 ans à température ambiante.

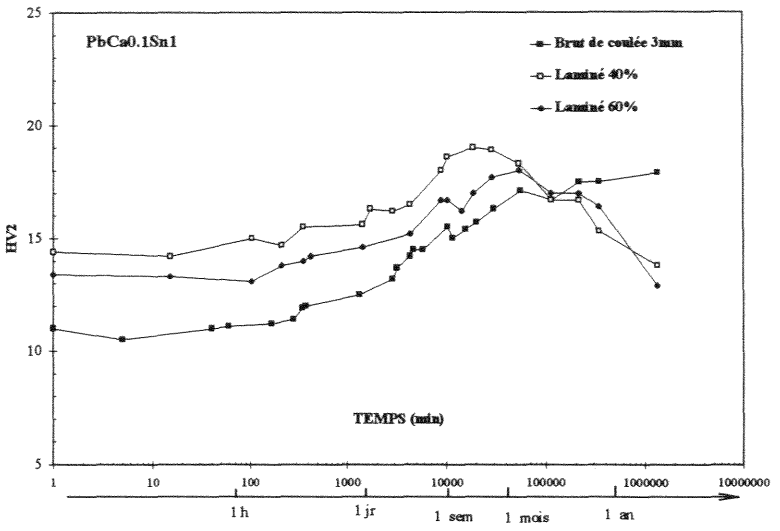
III - 3 - 1 - 2 - Alliages chargés en étain (1 à 2 %) :

Cette catégorie comprend les alliages satisfaisant à un rapport Sn/Ca > 9, soit les échantillons Pb- 0,1%Ca- 1%Sn, Pb- 0,1%Ca- 1,5%Sn, Pb- 0,1%Ca- 2%Sn. L'évolution de leur dureté dans l'état brut de coulée est présentée figure III.8. Ainsi on remarque que dès le lendemain de la coulée, les trois alliages sont sujets à une augmentation constante et significative de la dureté. Ce délai d'une journée sans durcissement semble en bon accord avec l'hypothèse d'un durcissement par précipitation continue puisque ce mécanisme requiert une période d'incubation nécessaire à l'initiation des premières étapes du durcissement (pré-précipitation, formation d'amas...). Ce mode de précipitation est confirmé par l'absence de déplacements de fronts de transformation, par les valeurs élevées de dureté, ainsi que par la présence de seulement quelques traces de survieillissement très localisées aux joints de grains. Il est à noter que ce survieillissement très "ponctuel" semble en outre avoir peu d'incidence sur les propriétés mécaniques du matériau, puisque les valeurs de dureté sont encore en progression après 2,5 années de vieillissement à température ambiante. Globalement, l'effet durcissant du vieillissement l'emporte donc sur l'action adoucissante du survieillissement.

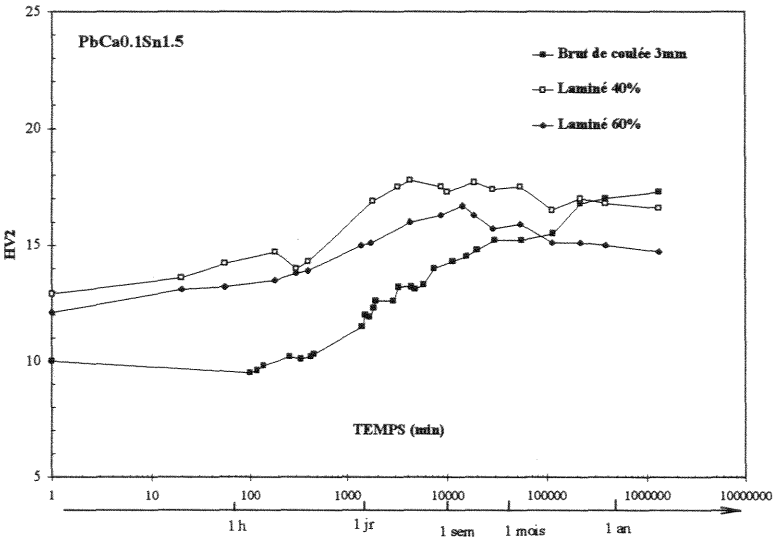
La massivité d'une plaque, c'est-à-dire son épaisseur, conditionne en grande partie sa vitesse de refroidissement. Ainsi, les plaques de 7 et 3 mm d'épaisseur sont soumises à des vitesses de refroidissement différentes, conduisant par la même occasion à des valeurs différentes de sursaturation de leurs matrices respectives et donc de dureté.

Du point de vue métallographique, la structure de fonderie de l'alliage de base a totalement disparu au profit d'une structure équiaxe (fig. III.9 a, b) à grains beaucoup plus fins ($\varnothing \approx 50$ µm). Une observation des grains à fort grossissement (fig. III.9 c) montre la présence de nombreuses cellules dendritiques traversées par des joints de grain. Ce léger déplacement, probablement réalisé juste après la solidification, doit être la conséquence d'une minimisation de l'énergie du joint de grain par relaxation de ses contraintes interfaciales.

a)




b)




c)

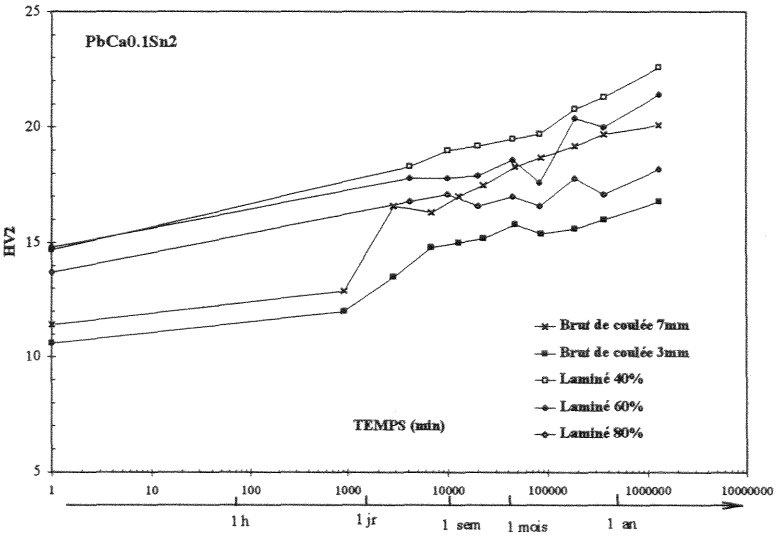
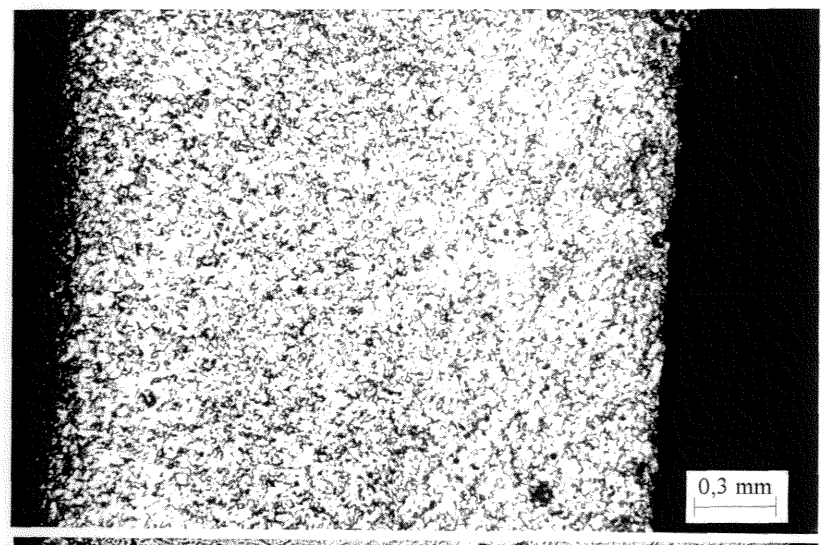
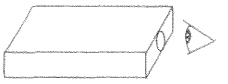
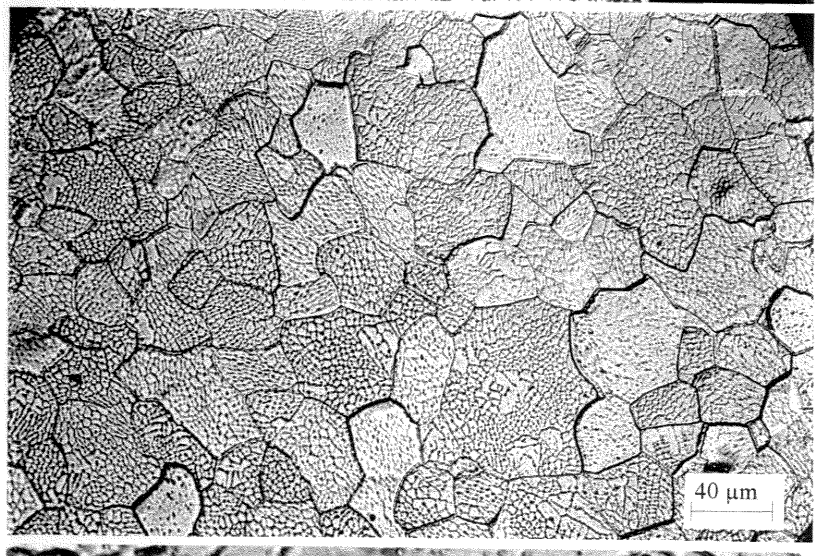



Figure III.8 : Evolution de la dureté à température ambiante des alliages Pb- 0,1%Ca- 1%Sn (a), Pb- 0,1%Ca- 1,5%Sn (b), Pb- 0,1%Ca- 2%Sn (c) bruts de coulée et laminés.

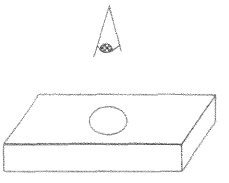


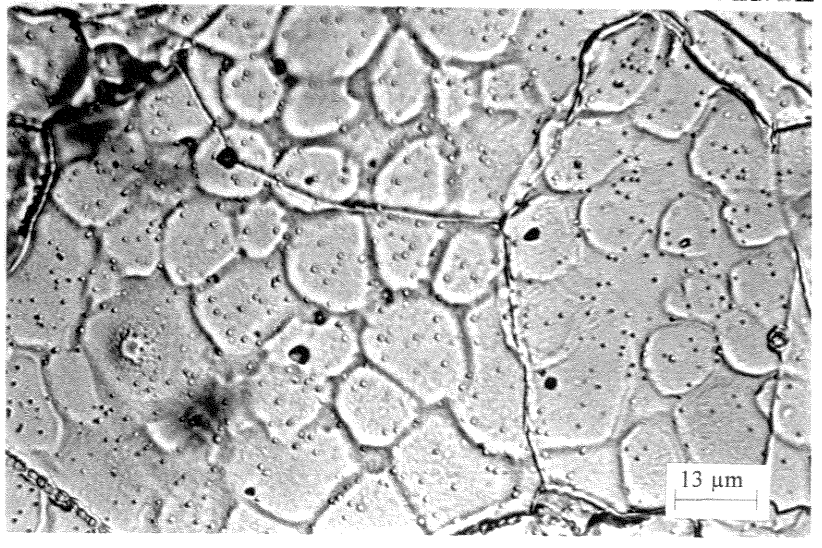

a)




b)




c)

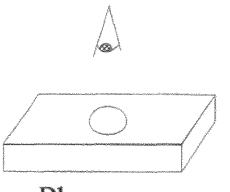



Figure III.9 : Alliage Pb- 0,1%Ca- 1,5%Sn
a : coupe transversale de la plaque
b : surface de l'échantillon
c : surface de l'échantillon à fort grossissement.

III - 3 - 1 - 3 - Alliages fortement chargés en étain :

Ces alliages sont également caractérisés par un processus de vieillissement par précipitation continue mais montrent des valeurs de dureté finale globalement plus faibles que dans le cas précédent ainsi qu'une amorce de survieillissement après un mois, correspondant à la coalescence des fins précipités de phase $(Pb_{1-x}\ Sn_x)_3\ Ca$ (fig. III.10).

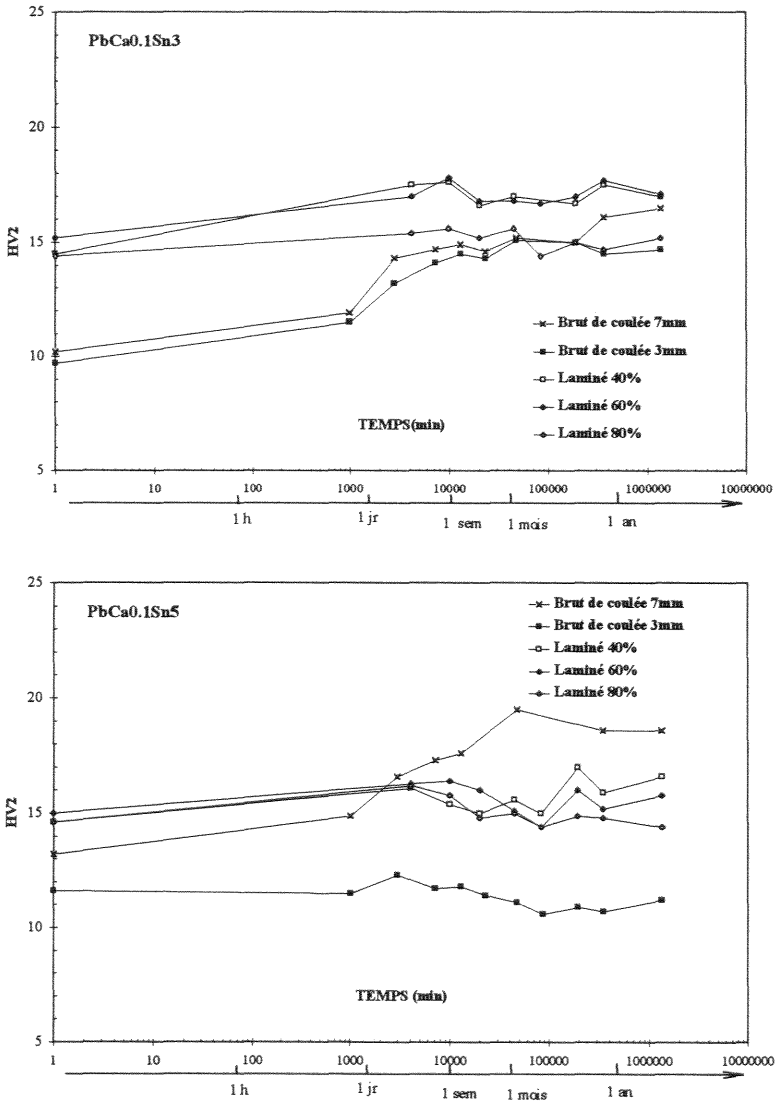
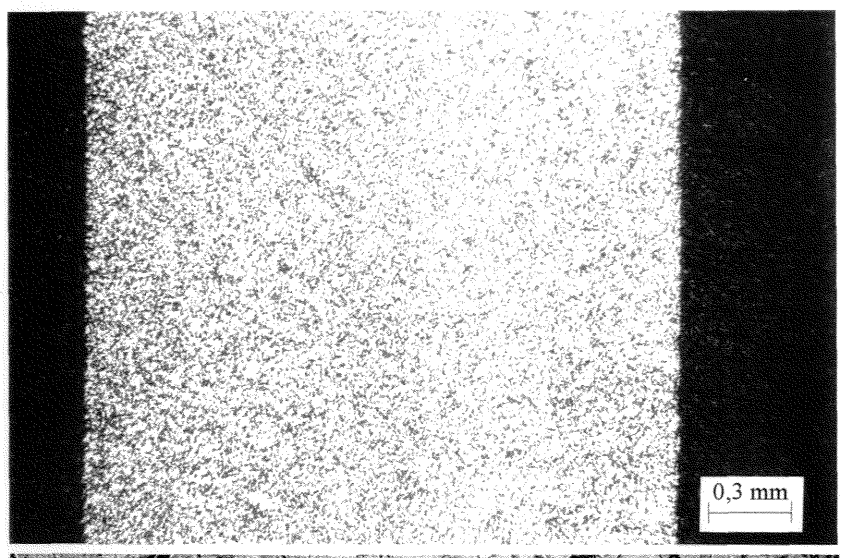
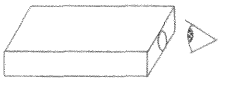


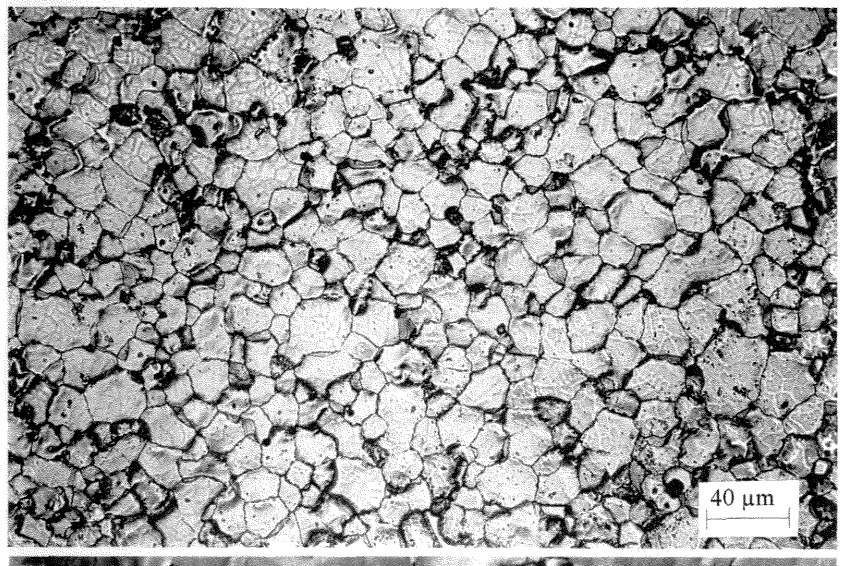

Figure III.10 : Evolution de la dureté à température ambiante des alliages Pb- 0,1%Ca- 3%Sn (a), Pb- 0,1%Ca- 5%Sn (b), bruts de coulée et laminés.

Les micrographies attestent d'une taille de grain très fine (∅ ≈ 20-30 µm) avec présence au centre des grains de composés cubiques (fig. III.11).

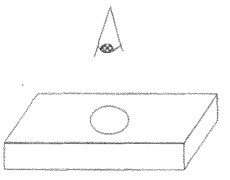


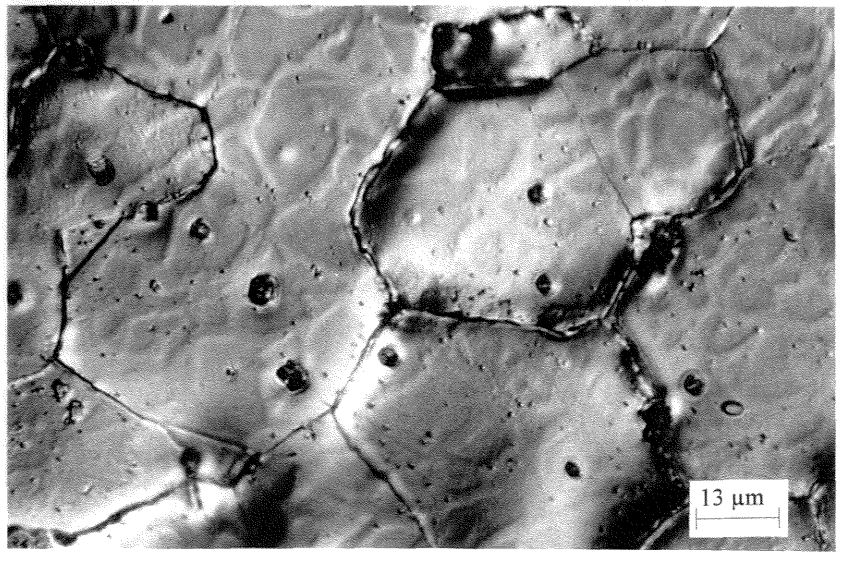

a)




b)




c)

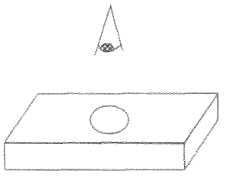



Figure III.11 : Alliage Pb- 0,1%Ca- 3%Sn
a : coupe transversale
b :surface de l'échantillon
c : surface de l'échantillon à fort grossissement.

Ceci ne constitue pas en fait un cas particulier puisque la série entière d'alliages ternaires (3 mm) réalisée par Metaleurop Recherche depuis 1 jusqu'à 5 % d'étain possède une microstructure très fine (de 10 à 50 µm) alors que les mêmes alliages synthétisés au laboratoire possèdent des grains grossiers (de 0,5 à 1 mm). Il apparaît en outre à l'intérieur des petits grains des précipités cubiques (fig III. 11 c). Une observation au microscope électronique à balayage a révélé la présence de deux types de composés (fig III. 12) : des précipités cubiques $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ contenant du plomb et de l'étain, et des précipités grossiers constitués exclusivement d'étain. La finesse de la structure peut ainsi être expliquée par la formation à haute température des fins précipités $L1_2$ dans le bain de fusion qui jouent par la suite le rôle de germes pour la solidification de la matrice.

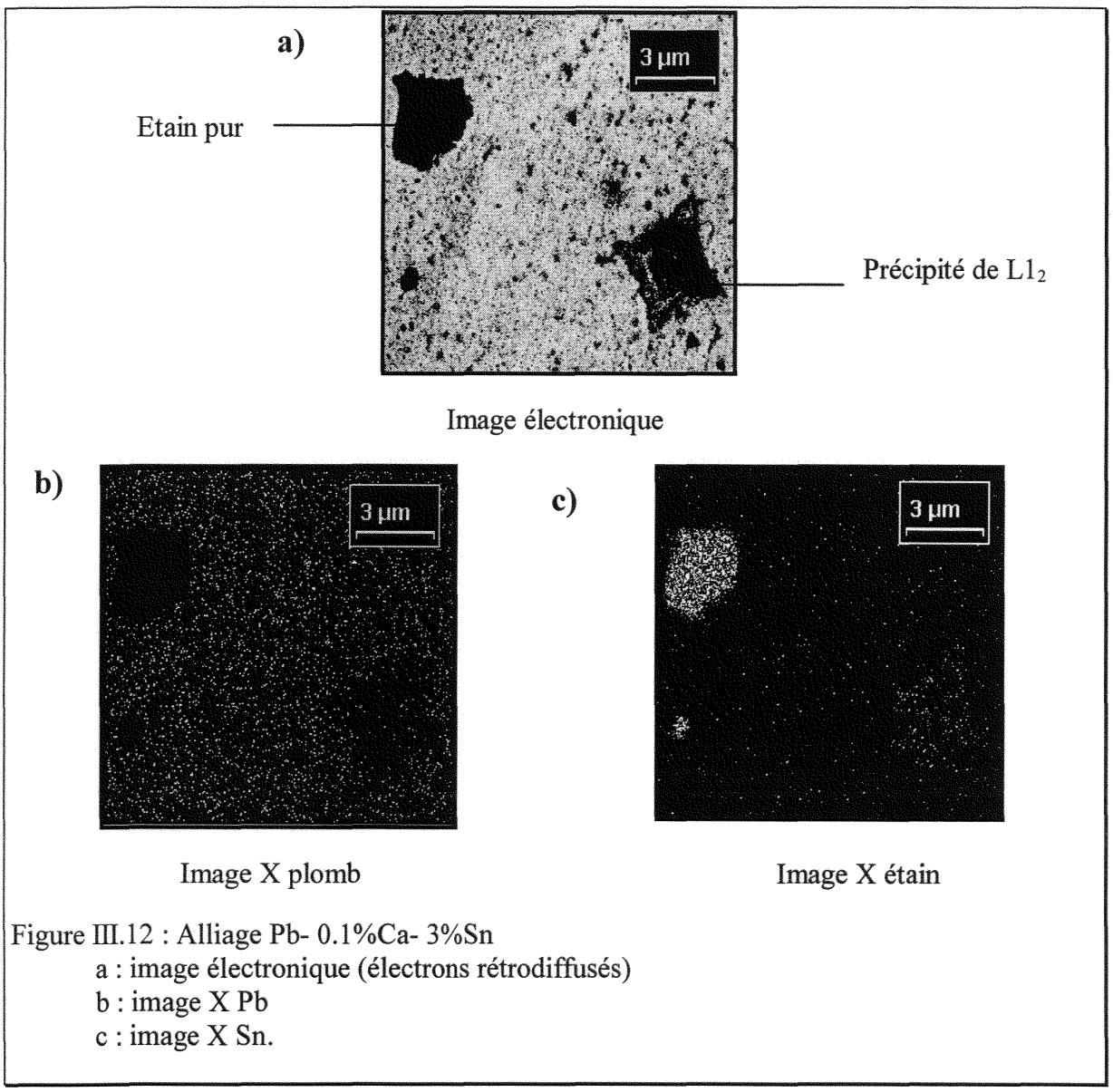



Figure III.12 : Alliage Pb- 0.1%Ca- 3%Sn
a : image électronique (électrons rétrodiffusés)
b : image X Pb
c : image X Sn.

La microstructure des plaques de 7 mm est plus hétérogène (fig III. 13) : la zone externe de la plaque est constituée de gros grains tandis que le cœur de l'échantillon montre une structure fine. Les alliages Pb - Ca - Sn riches en plomb se trouvent très proches d'une vallée eutectique. De ce fait, un alliage à composition chimique bien déterminée peut générer deux états différents après solidification, suivant que sa vitesse de refroidissement l'a placé d'un côté ou de l'autre de cette limite. Ce doit être en particulier le cas des alliages sous forme de plaques de 7 mm d'épaisseur, dont la solidification première de α-Pb enrichit le liquide restant en Sn et Ca. Par conséquent, ce liquide peut être déplacé de l'autre côté de la vallée eutectique, entrainant la solidification primaire des précipités de la phase $L1_2$. Ceux-ci favorisent alors comme précédemment la germination et procurent une microstructure très fine.

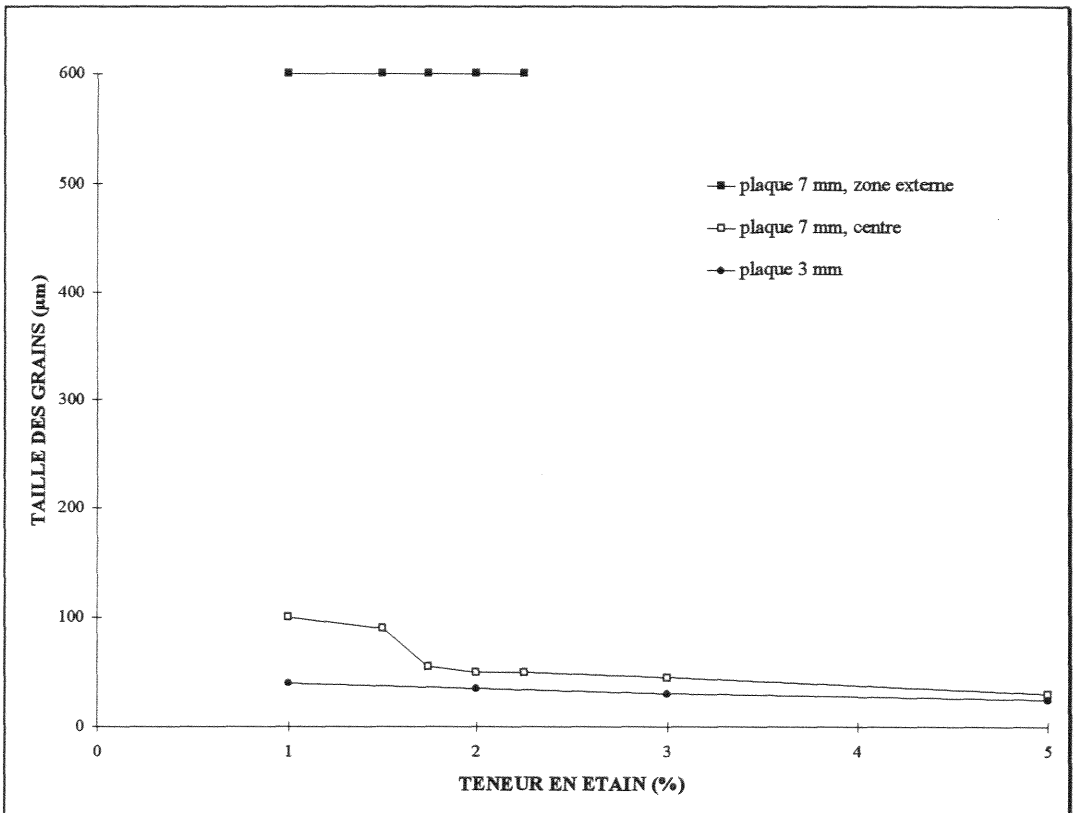



Figure III.13 : Evolution de la taille des grains en fonction de la teneur en étain et de la vitesse de refroidissement.

### III - 3 - 2 - Effets des additions mineures Ge, In, Ag :

Compte tenu de l'intérêt économique et écologique que suscite le recyclage des anciens accumulateurs, de nombreuses études ont été menées pour évaluer l'impact d'éléments mineurs contenus dans le plomb secondaire[40,42]. Ce chapitre sera consacré plus particulièrement à l'action sur les propriétés mécaniques et les mécanismes de durcissement d'additions de germanium, d'indium et d'argent à l'alliage de base.

III - 3 - 2 - 1 - Alliage Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,01 % Ge :

Le diagramme de phase Pb - Ge montre l'existence d'un palier eutectique à 327,1 °C avec en ce point une solubilité maximale en germanium de 0,02 %[43]. Les mesures de dureté (fig. III.14) traduisent un durcissement lent et peu intense (la dureté maximale ne dépasse pas 17 HV), probablement dû à la très faible quantité de germanium ajoutée. La structure de cet alliage est comparable à celle de l'alliage de référence, basaltique à gros grains, et l'état final est caractérisé par une surface très puzzlée et survieillie.

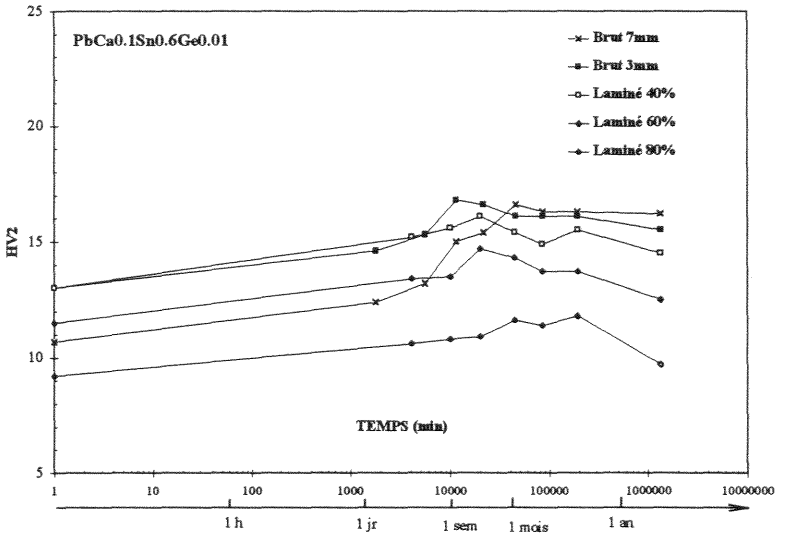


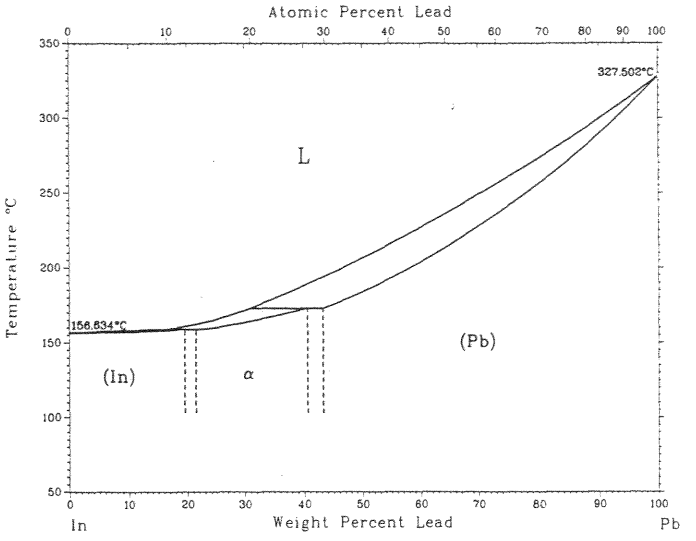

Figure III.14 : Evolution de la dureté en fonction du temps à température ambiante pour l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,01%Ge brut de coulée et laminé.

III - 3 - 2 - 2 - Alliages Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,1 / 0,5 % In :

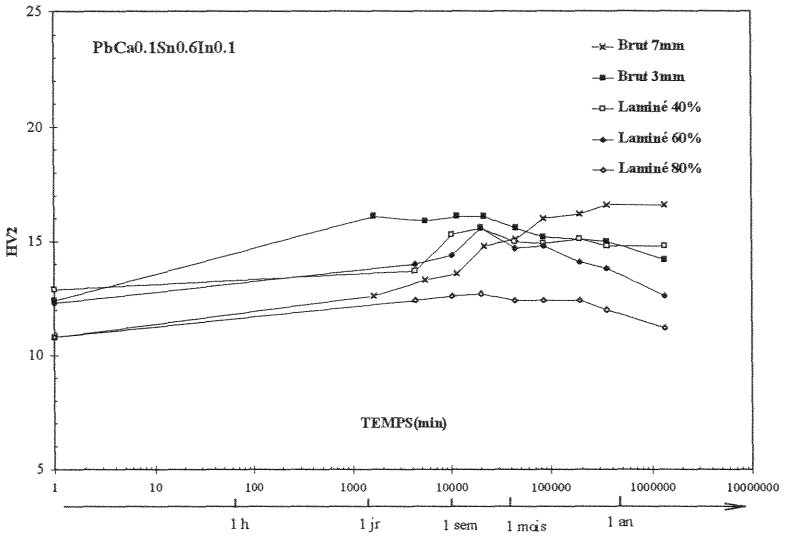
Le diagramme binaire Pb - In présente une succession de deux équilibres péritectiques, et se distingue des précédents par l'ampleur de sa solution solide[44] (fig. III.15 a). En effet, à la température péritectique (171,9°C), le plomb accepte plus de 50 % d'indium, cette valeur calculée étant encore supérieure à 30 % à 75°C.

Un ajout de 0,1 % d'indium ne semble pas changer radicalement les valeurs de dureté par rapport à l'alliage de base, tandis qu'une addition de 0,5 % améliore un peu le durcissement (fig. III.15 b, c).

a)




b)




c)

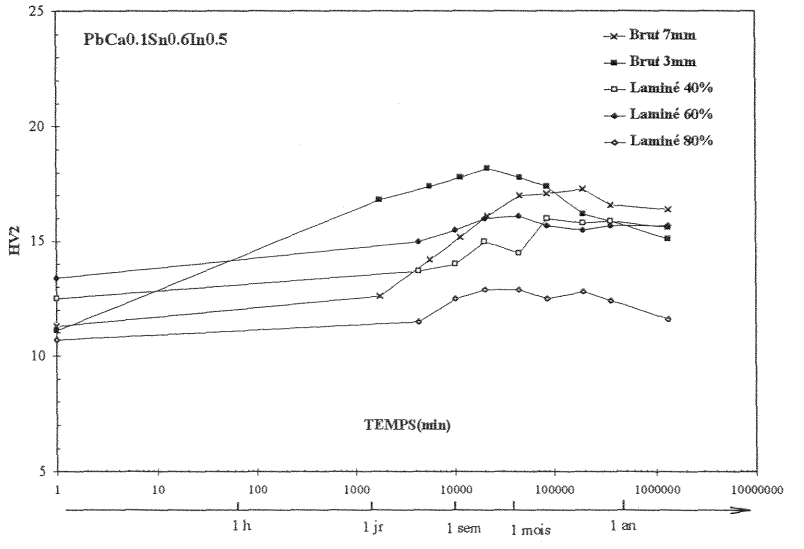



Figure III.15 : Diagramme de phase Pb - In (a) et évolution de la dureté à température ambiante des alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%In (b) et Pb bruts de coulee et lamnes.

Cette différence de dureté peut s'expliquer par un volume survieilli plus important dans le cas de l'alliage peu chargé, ainsi que par une atténuation du phénomène de puzzling dans le cas de l'alliage à 0,5 % d'indium, qui montre effectivement des joints de grain peu distordus (fig. III.16). Un examen plus poussé par image X du joint a révélé un enrichissement notable en In et Sn (fig. III.17). Ce résultat a de plus été confirmé par une analyse microsonde, qui a permis d'identifier le composé binaire à stœchiométrie étendue $\gamma$ - In $Sn_4$.

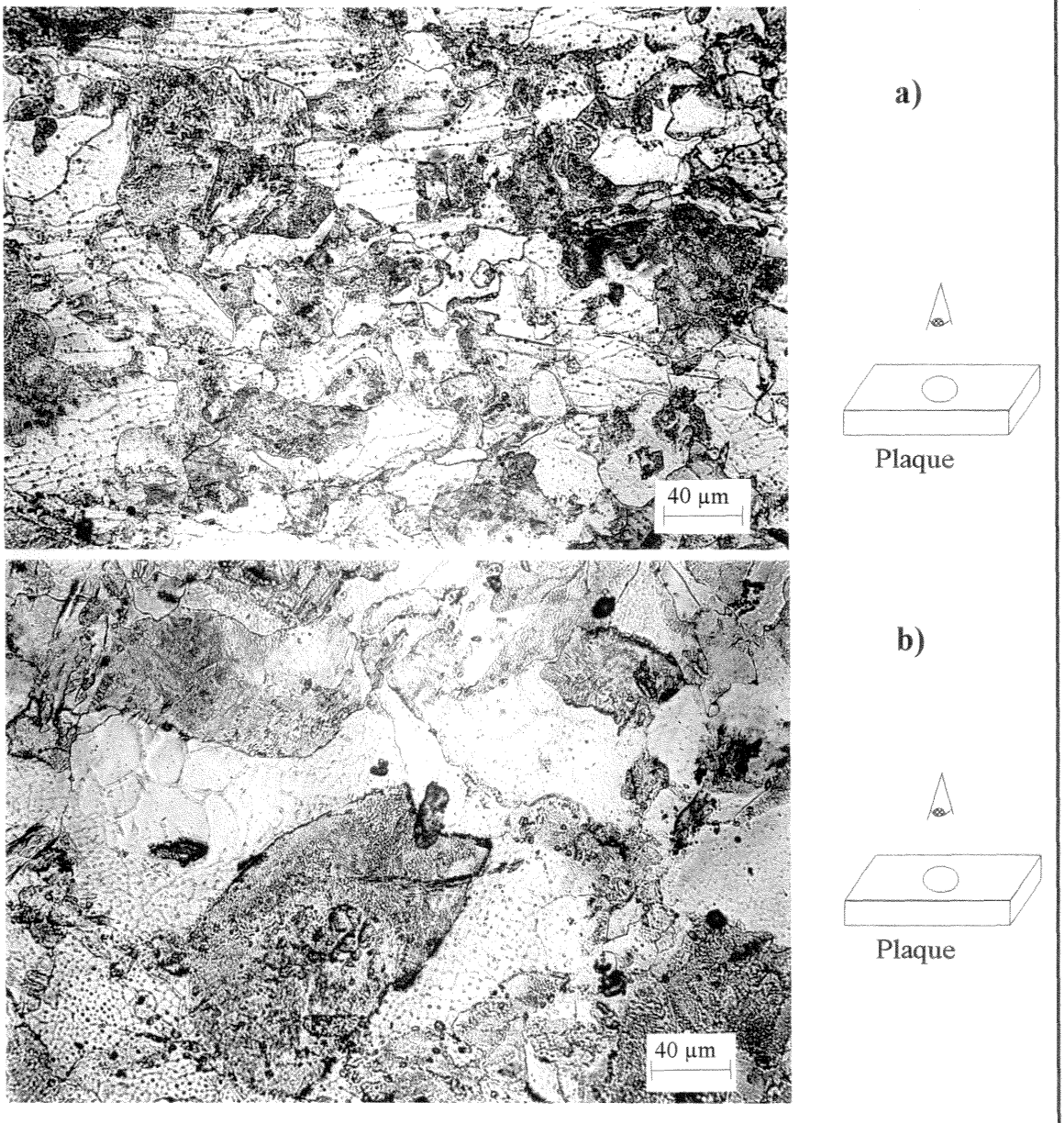



Figure III.16 : Microstructure après vieillissement 2,5 ans à température ambiante

a :Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%In

b : Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%In.

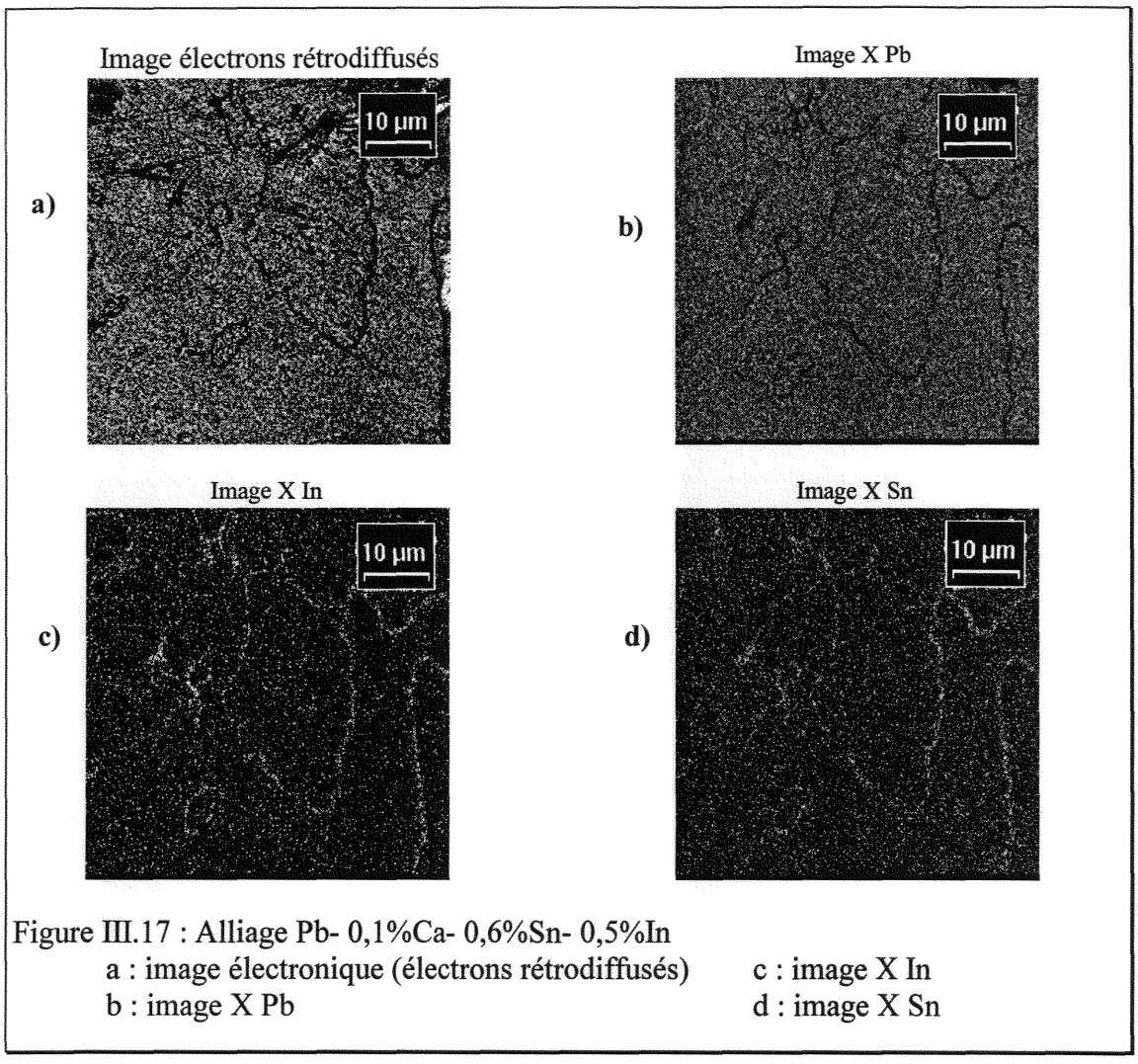



Figure III.17 : Alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%In
a : image électronique (électrons rétrodiffusés) c : image X In
b : image X Pb d : image X Sn

III - 3 - 2 - 3 - Alliages Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,1 / 0,5 % Ag :

Les première études concernant l'action de l'argent sur les propriétés mécaniques des alliages pour grilles ont d'abord été entreprises sur les alliages plomb-antimoine. Dès 1941, Finck et Dornblatt[45] rendent compte de l'amélioration notoire de la résistance mécanique (dureté, charge à la rupture) induite par une addition d'argent. Il est ainsi rapporté qu'un traitement thermique de 3 heures à 235°C fait passer la dureté de l'alliage Pb - 4 % Sb initialement de 23,8 HV à 24,7 puis à 25,6 et à 26,4 selon la quantité d'argent ajoutée (0,05; 0,10 et 0,15 % respectivement). Dans leur compilation des différents systèmes adoptés pour les grilles de batterie, Mao et al.[46] observent qu'un ajout de 0,18 % Ag ne change pas la structure de l'alliage Pb - 4,5 % Sb, mais lui confère toutefois de meilleures propriétés mécaniques. Tout récemment, Petrova et al.[47] montrent une augmentation linéaire de la dureté de l'alliage binaire Pb - Ag avec des concentrations variant entre 0,15 et 2 %.

Des micrographies d'alliages ternaires Pb - Ca - Ag révèlent également une structure dendritique d'autant plus marquée que l'alliage est riche en argent. L'amélioration produite par l'argent au niveau des alliages Pb - Sb, est également observée pour les alliages Pb - Ca - Sn. Prengaman note ainsi une rupture suite au fluage sous 13,8 MPa après plus de deux ans dans le cas de l'alliage Pb- 0,08% Ca- 0,5%Sn- 0,2%Ag, alors que l'alliage sans argent casse avant trois mois[48]. Cette augmentation des propriétés mécaniques est par ailleurs corroborée par Giess[49] dont l'alliage Pb- 0,07%Ca- 2%Sn- 0,06%Ag vieilli 32 semaines à 60°C enregistre une dureté de plus de 31 HV.

Les duretés des alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag et Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5% Ag confirment à nouveau l'action bénéfique de l'argent sur les propriétés mécaniques, puisqu'il est observé que toutes les valeurs de dureté sont nettement plus élevées que celles de l'alliage de base (fig. III. 19).

La structure des alliages est particulièrement marquée par une forte ségrégation aux joints de grains et aux sous-joints dendritiques due à une faible solubilité de l'argent (solubilité maximale de 0,1 % à l'eutectique à 304°C[50], fig. III. 18).

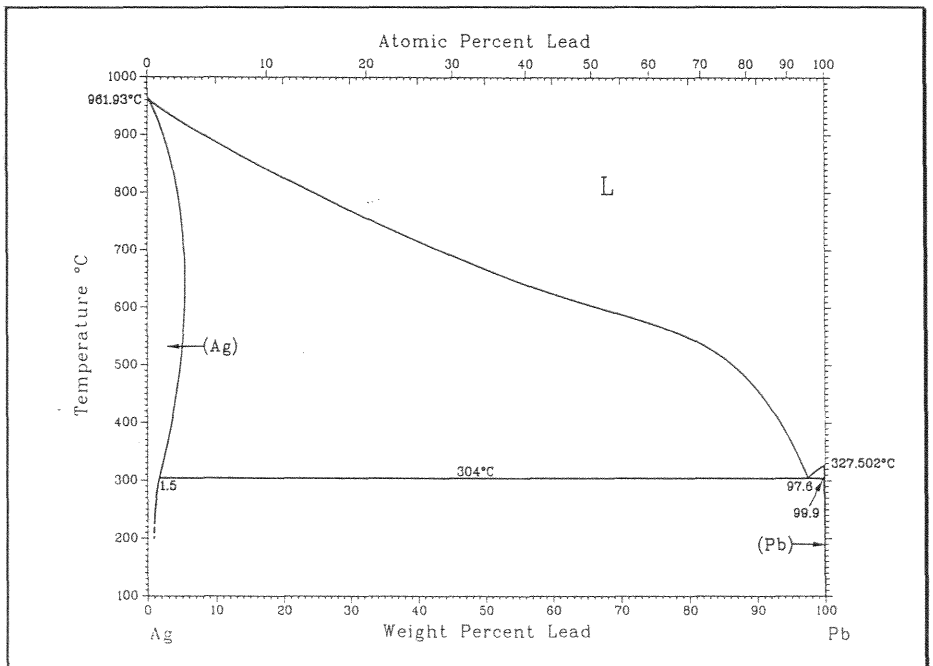
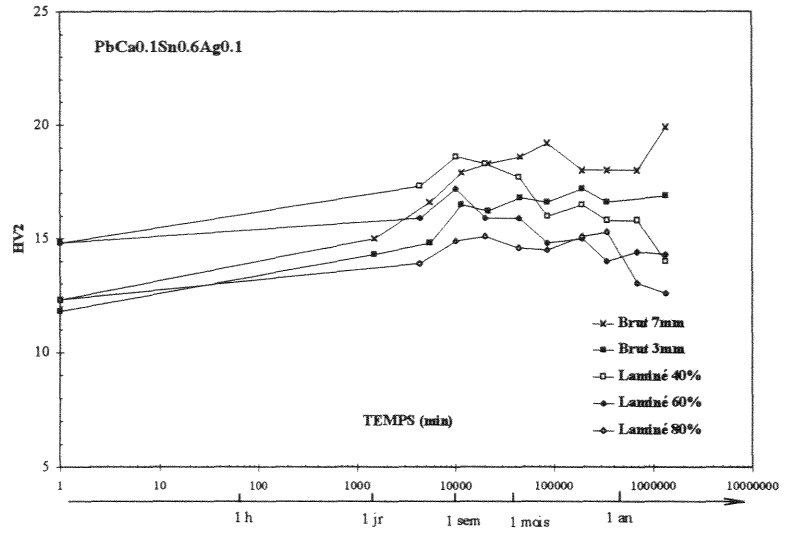



Figure III. 18 : Diagramme de phase Pb - Ag, d'après Karakaya et al.[50].

Une détermination de la nature des précipités ségrégés a été tentée par analyse EDS. Il semblerait que dans le cas des alliages élaborés par Metaleurop Recherche, l'argent soit combiné à l'aluminium pour former un intermétallique (Ag ≈ 70-90 at%, Al ≈ 30-10 at%). La taille submicronique des précipités interdit néanmoins une analyse plus précise. L'étude de

grilles provenant d'autres constructeurs a révélé que l'argent pouvait également s'associer à l'étain pour former des composés Ag - Sn ($\xi \approx$ 12-18 at% Sn ou $\varepsilon \approx$ 25 at% Sn).

a)




b)

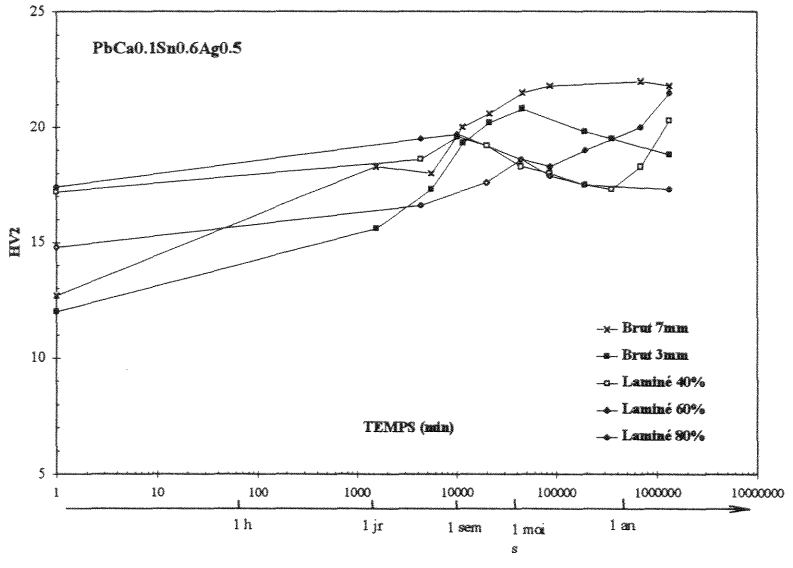
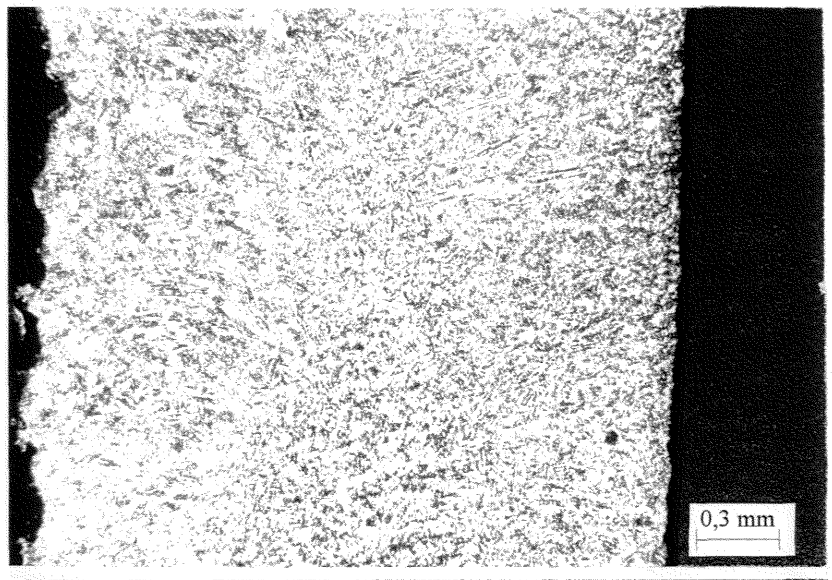


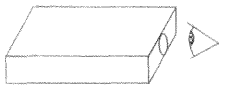

Figure III.19 : Evolution de la dureté à température ambiante des alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag (a), Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%Ag (b), bruts de coulée et laminés.

Après un vieillissement de près de 3 ans à température ambiante, il est constaté que l'alliage à 0,1 % d'argent ne présente qu'un survieillissement limité (fig. III.20 b), tandis que l'alliage plus chargé en est totalement exempt. Il n'apparaît en outre aucune trace des deux premières transformations discontinues dont est sujet l'alliage de base, ni de déplacements de joints de grains après la solidification. En effet dans les deux cas, le joint épouse parfaitement les contours des cellules dendritiques et paraît fixé à elles, si bien que tout processus discontinu semble rendu impossible. Ce rôle des éléments ségrégés a par ailleurs déjà été mis en évidence

pour les alliages Pb - Ca par Kelly[51]. Dans son cas la ségrégation dans l'espace intergranulaire de Hg produit une décroissance des vitesses de transformation discontinue causée par une baisse de la diffusion du calcium dans le joint de grain. Cet effet retardateur est tel que passée une concentration critique (0,6 % par exemple pour le mercure) les phénomènes discontinus sont même supprimés. En définitive, il semble qu'une addition d'argent à l'alliage de base produise, à l'instar du mercure pour les alliages Pb - Ca, un changement des processus de durcissement avec disparition des mécanismes discontinus au profit d'un mécanisme de type continu.




a)



b)

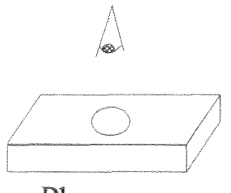



Figure III.20 : Alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag

a :coupe transversale

b : surface de l'échantillon après 2,5 ans à température ambiante.

**III - 3 - 3 - Influence du laminage** :

D'une manière générale, un alliage de plomb écroui est soumis à des transformations dont les effets sont antagonistes. En effet, l'écrouissage est durcissant (création de nouvelles dislocations et interférences mutuelles), tandis que les processus de survieillissement, restauration et recristallisation sont adoucissants. Le comportement mécanique des alliages déformés est en plus fonction de nombreux paramètres : structure, composition, taux de déformation.

Le laminage simule bien toutes les opérations de mise en forme des matériaux par déformation plastique (expansion, laminage-expansion).

Les figures III.6, 8, 10, 14, 15 et 19 présentent les résultats de variation de la dureté à 20°C en fonction du temps des alliages laminés à 40, 60 et 80 % avant vieillissement. On constate qu'exceptés les alliages au germanium et à l'indium, l'écrouissage produit, juste après déformation, un durcissement notoire.

D'une manière générale une addition d'étain (> 0,6 %) semble, comme dans le cas des alliages bruts de coulée, profitable à l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages laminés. Il peut être également noté que le laminage à 40 ou 60 % de ces alliages conduit à un durcissement très voisin et ne montre pas de traces de recristallisation.

L'alliage de base soumis à un taux de laminage de 80 % présente un survieillissement pleinement développé accompagné de nombreuses régions recristallisées, alors que seul l'environnement proche du joint de grain est survieilli dans le cas des alliages plus chargés en étain (fig III.21 a). La déformation plastique favorise le phénomène de survieillissement pour les alliages à 1 et 1,5 % d'étain, mais le processus de recristallisation n'apparaît pas.

Avec les additions mineures d'indium et de germanium, une structure survieillie et / ou recristallisée est observée pour les forts taux de déformation (fig. III.21 b).

Par contre, seul un peu de survieillissement se développe le long des grains allongés de l'alliage à 0,1 % d'argent laminé à 80 % (fig. III.21 c), tandis que l'alliage plus chargé n'est ni sujet au survieillissement, ni au processus de recristallisation.

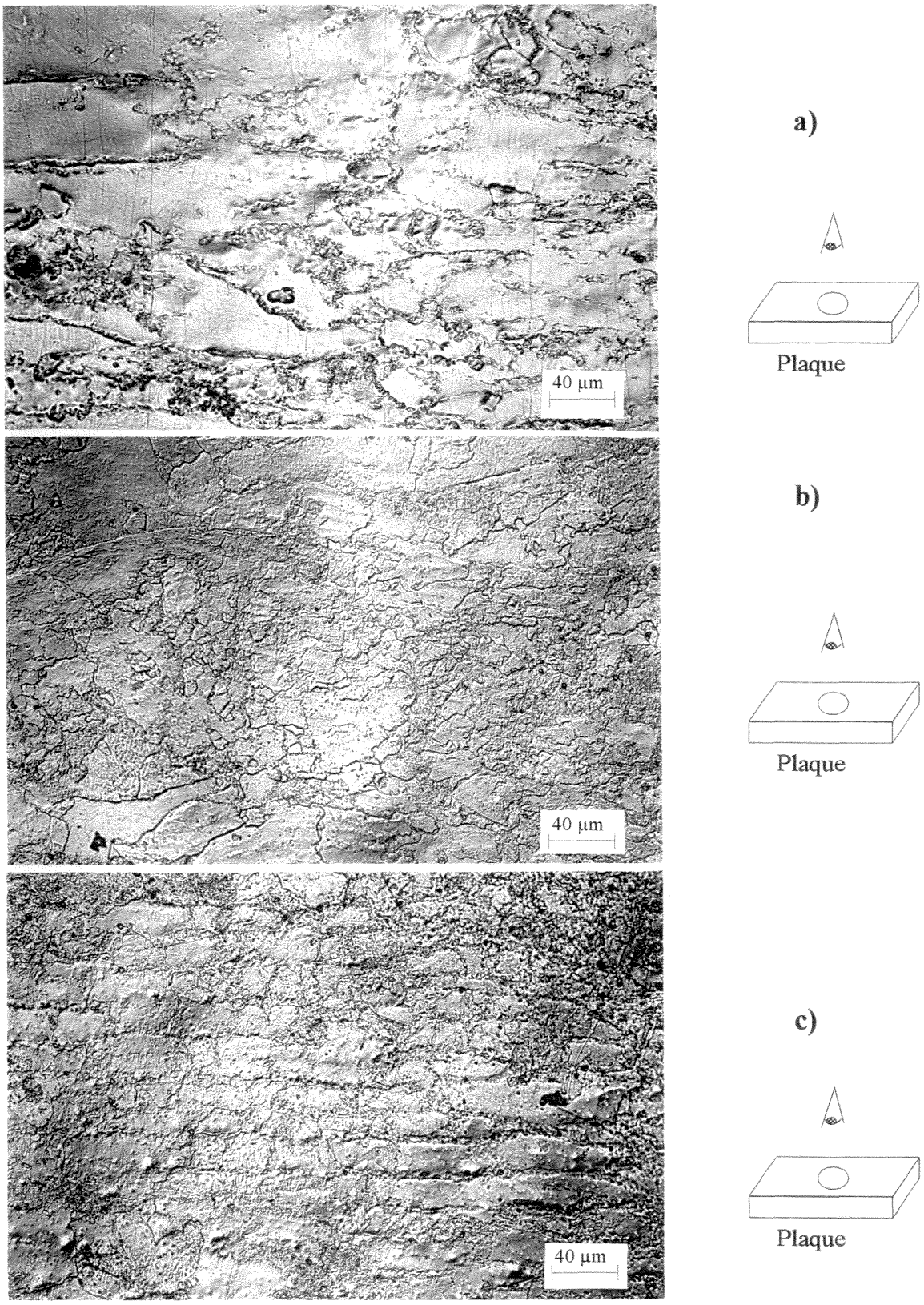



Figure III.21 : Surface des échantillons laminés (80 %) après un vieillissement de 2,5 ans à température ambiante

a : Pb- 0,1%Ca- 2%Sn

b : Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%In

c : Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag.

### III - 3 - 4 - Influence de la température :

Des essais de dureté à haute température ont été menés afin de recréer les conditions de la batterie en service : curing, charge et décharge, chaleur dégagée par le moteur, rayonnement solaire ...

Une comparaison des résultats de dureté à 20 et 80°C est consignée dans le tableau III.2.

D'une manière générale le durcissement des alliages dans l'état brut de coulée ou laminé n'a pas rigoureusement changé avec la température de vieillissement, puisque les valeurs de dureté maximales sont du même ordre de grandeur dans les deux cas. Il est connu que toute réaction de précipitation fait intervenir deux étapes successives, la germination puis la croissance, dont les variations en fonction de la température sont opposées. En règle générale, une baisse de température génère effectivement une augmentation du nombre de germes, mais pénalise leur croissance. Les alliages Pb - Sb et Pb - Sb - As étudiés par Borchers et Reuleaux[52], suivent ce principe et sont d'autant plus durs que la température est basse, grâce à une multiplication intense des germes. Au contraire, avec les alliages Pb - Ca - Sn pour lesquels le durcissement est le même à 20 comme à 80°C, la germination semble peu sensible à la température.

L'accélération des transformations avec la température est telle que la durée nécessaire pour atteindre le maximum de dureté est considérablement plus courte à 80°C. A cette température, la cinétique de survieillissement est également nettement accrue, ce qui explique les valeurs de dureté si faibles après 20 jours à 80°C. Par contre, suite à un vieillissement de près de trois ans à 20°C, les duretés finales mesurées sont encore élevées, ce qui nous laisse à penser que les alliages ne sont toujours pas dans un état stable.

Les alliages à haute teneur en étain (3 et 5 %) ont un comportement totalement différent. Il est en effet observé que ces alliages possèdent des valeurs de dureté étonnamment élevées, qui de plus se maintiennent dans le temps. Plusieurs hypothèses peuvent être avancées pour expliquer ce durcissement exceptionnel. Tout d'abord, il se pourrait que le maintien des alliages triphasés à 80°C permette une dissolution partielle de l'étain libre, qui se trouverait alors disponible dans la matrice pour durcir le matériau. Il peut également être suggéré une immobilisation du joint de grain produite par l'étain ségrégé.

**Tableau III.2 : Comparaison de valeurs particulières de dureté à 20 et 80°C**

| Alliage | HV max à 20°C | Durée pour atteindre HVmax à 20°C | HV max à 80°C | Durée pour atteindre HVmax à 80°C | HV après 2,5 ans à 20°C | HV après 20 jours à 80°C |
|---|---|---|---|---|---|---|
| Pb-0,1%Ca-0,6%Sn | | | | | | |
| brut de coulée | 17,7 | 31 h | 17,4 | 32 min | 12,3 | 10,2 |
| laminé à 40 % | 17,5 | 2,5 h | 17,4 | 2 min | 14 | 11,5 |
| laminé à 60 % | 17,0 | 1 h | 16,4 | 3 min | 12,8 | 12,7 |
| Pb-0,1%Ca-1%Sn | | | | | | |
| brut de coulée | 17,9 | 2,5 ans | 18,1 | 4 h | 17,9 | 12,7 |
| laminé à 40 % | 19,0 | 13 j | 18,5 | 1,5 h | 13,8 | 12,1 |
| laminé à 60 % | 18,0 | 36 j | 18,4 | 4 h | 12,9 | 10,2 |
| Pb-0,1%Ca-1,5%Sn | | | | | | |
| brut de coulée | 17,3 | 2,5 ans | 15,9 | 24 h | 17,3 | 13,7 |
| laminé à 40 % | 17,8 | 3 j | 17,1 | 1,5 h | 16,6 | 11,9 |
| laminé à 60 % | 17,0 | 6 h | 16,2 | 45 min | 14,7 | 12,3 |
| Pb-0,1%Ca-2%Sn | | | | | | |
| brut de coulée | 20,1 | 2,5 ans | 20,9 | 5 h | 20,1 | 18,1 |
| laminé à 40 % | 22,6 | 2,5 ans | 18,0 | 8 h | 22,6 | 13,1 |
| laminé à 60 % | 21,4 | 2,5 ans | 21,4 | 24 h | 21,4 | 15,3 |
| laminé à 80 % | 18,2 | 2,5 ans | 17,3 | 24 h | 18,2 | 14,0 |
| Pb-0,1%Ca-3%Sn | | | | | | |
| brut de coulée | 16,5 | 2,5 ans | 18,9 | 310 h | 16,5 | 18,9 |
| laminé à 40 % | 17,6 | 7 j | 18,8 | 45 min | 17,0 | 17,0 |
| laminé à 60 % | 17,8 | 7 j | 16,9 | 20 min | 17,1 | 14,7 |
| laminé à 80 % | 15,6 | 7 j | 15,5 | 120 h | 15,2 | 12,6 |
| Pb-0,1%Ca-5%Sn | | | | | | |
| brut de coulée | 19,5 | 32 j | 25,4 | 8 h | 18,6 | 23,8 |
| laminé à 40 % | 17,0 | 60 j | 20,2 | 80 min | 16,6 | 14,7 |
| laminé à 60 % | 16,4 | 7 j | 16,9 | 20 min | 15,8 | 14,9 |
| laminé à 80 % | 16,2 | 3 j | 15,4 | 9 min | 14,4 | 11,8 |
| Pb-0,1%Ca-0,6%Sn-0,1%In | | | | | | |
| brut de coulée | 16,6 | 2,5 ans | 17,3 | 24 h | 16,6 | 14,7 |
| laminé à 40 % | 15,6 | 14 j | 16,2 | 24 h | 14,8 | 11,8 |
| laminé à 60 % | 15,6 | 14 j | 15,4 | 1,5 h | 12,6 | 12,8 |
| laminé à 80 % | 12,7 | 14 j | 13,6 | 8 h | 11,2 | 11,2 |
| Pb-0,1%Ca-0,6%Sn-0,5%In | | | | | | |
| brut de coulée | 17,3 | 130 j | 16,7 | 26 h | 16,4 | 13,0 |
| laminé à 40 % | 16,0 | 60 j | 17,0 | 18 h | 15,6 | 11,0 |
| laminé à 60 % | 16,0 | 14 j | 16,3 | 1,5 h | 15,7 | 11,7 |
| laminé à 80 % | 12,9 | 14 j | 14,1 | 80 min | 11,6 | 10,5 |
| Pb-0,1%Ca-0,6%Sn-0,1%Ag | | | | | | |
| brut de coulée | 19,9 | 2,5 ans | 20,5 | 24 h | 19,9 | 16,4 |
| laminé à 40 % | 18,6 | 7 j | 21,0 | 48 h | 14,0 | 18,7 |
| laminé à 60 % | 15,9 | 3 j | 19,7 | 7 h | 14,3 | 15,7 |
| laminé à 80 % | 15,3 | 180 j | 18,6 | 28 h | 12,6 | 15,4 |
| Pb-0,1%Ca-0,6%Sn-0,5%Ag | | | | | | |
| brut de coulée | 22,0 | 600 j | 22,4 | 48 h | 21,8 | 18,8 |
| laminé à 40 % | 20,3 | 2,5 ans | 19,7 | 7 h | 20,3 | 16,7 |
| laminé à 60 % | 21,5 | 2,5 ans | 18,7 | 3 h | 21,5 | 13,4 |
| laminé à 80 % | 18,7 | 7 j | 16,8 | 3 h | 17,3 | 12,7 |

### III - 3 - 5 - Etude de la précipitation par microscopie électronique à transmission :

Il a été fait référence précédemment à la précipitation de la phase $L1_2$ dans les différents alliages ternaires et quaternaires.

La morphologie des précipités obtenus et leur caractère durcissant dépendent du mécanisme de formation. Celui-ci varie avec le moment où les précipités apparaissent (solidification, vieillissement et survieillissement). Seuls les très gros précipités (> 1 μm) peuvent être observés au microscope optique, comme par exemple ceux présentés sur la figure III.11 c. Une étude complémentaire en microscopie électronique par transmission a donc été nécessaire pour caractériser les précipités les plus fins, en particulier ceux apparaissant lors du vieillissement.

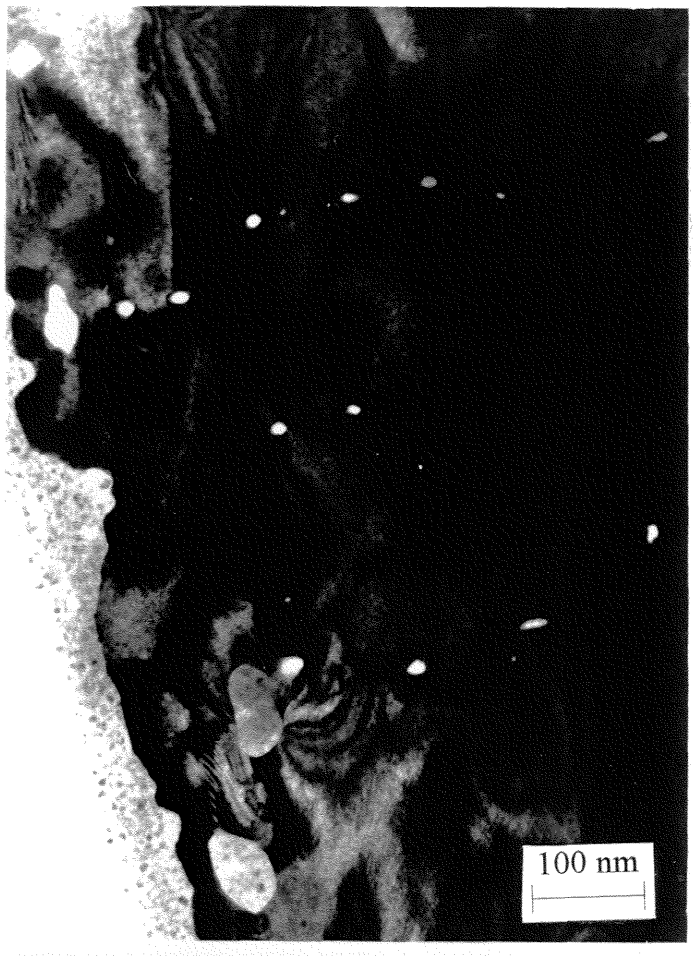
En raison de la difficulté de la préparation des lames minces et de l'évolution de la structure des alliages, même à la température ambiante, peu de travaux ont été réalisés par cette technique. Voici présentés ceux qui paraissent les plus importants : étude des alliages Pb - Ca et Pb - Ca - Sn par l'équipe de Tsubakino - Nozato - Yamamoto[26,37,53,54], étude sur les alliages Pb - Ca et Pb - Ca - Sn par Borchers et al.[34,55].

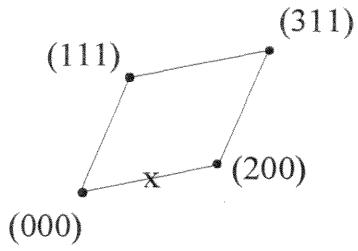
En 1978 et 1979, ces derniers auteurs ne possèdaient pas l'accessoire analytique nécessaire pour identifier correctement la composition des précipités durcissants. Ils ont été amenés ainsi à proposer la composition $Sn_3Ca$ pour certaines phases $L1_2$, par comparaison à des analyses microsonde sur des gros précipités obtenus après survieillissement.

Tsubakino et al. ne trouvent pas de précipités $L1_2$ dans les alliages binaires Pb - Ca. Ils parlent de "pré-précipités" ou de "précipités métastables à structure ordonnée". Ceci confirme les résultats antérieurs obtenus par Boulahrouf[27] et Bouirden[56] dans notre laboratoire. Pour les alliages Pb - Ca - Sn Tsubakino et al. utilisent l'EDS, technique qui leur permet d'identifier la phase $(Pb, Sn)_3Ca$, mais leurs analyses se rapportent essentiellement à des gros précipités obtenus après traitement thermique à 150 et 200°C.

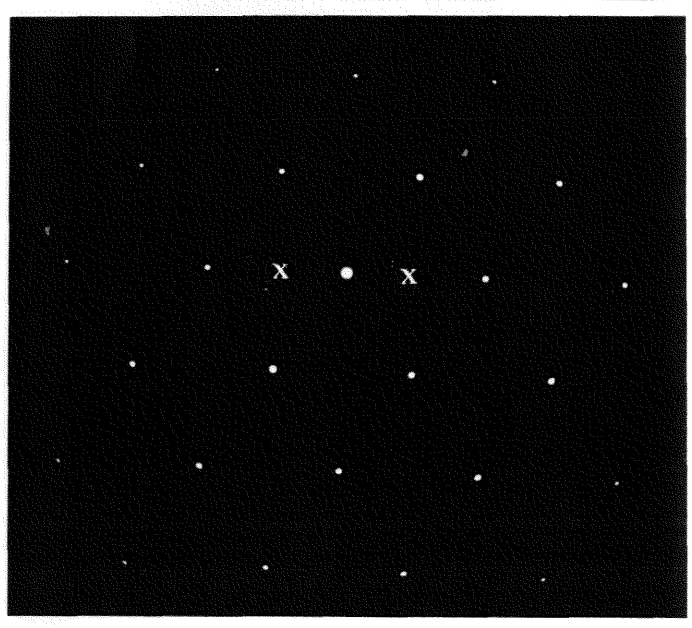
C'est à partir d'un alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn coulé en laboratoire, puis traité au maximum de durcissement (27 HV) qu'ont été préparés les lames minces. A l'échelle du microscope optique, une structure dendritique exempte de zones survieillies est observée. La figure III.22a illustre la structure de l'alliage après le traitement de vieillissement. Des cellules dendritiques ainsi que des précipités de la phase $L1_2$ sont observés. Dans le plan de coupe repéré par l'axe de zone $[0\ \bar{1}\ 1]$, les précipités ont une forme d'ellipse et sont alignés suivant une direction préférentielle [100]. Les dimensions, suivant les deux axes principaux de l'ellipse, sont de 10 et 20 nm environ. Le cliché de microdiffraction correspondant (fig. III.22 b) montre que les taches fondamentales de la phase précipitée sont confondues avec les taches de la matrice. De plus les deux taches symétriques de sous-structure de type (100), notés "x" sur la figure et seulement visibles sur le cliché original, sont alignées avec les taches de structure de la matrice.

a)




b)



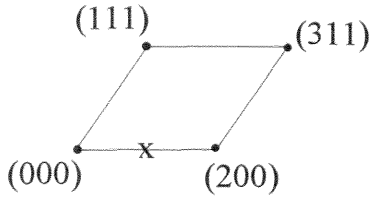




Figure III. 22 : Lame mince constituée par l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn complètement vieilli
a : micrographie MET (fond clair),
b : cliché de diffraction de la même zone, observée suivant l'axe de zone [0 $\bar{1}$ 1].
remarque : les "x" portés sur le cliché représentent les taches de surstructure uniquement visibles sur le négatif.

Ceci confirme que la phase $L1_2$ a un paramètre cristallin proche de la matrice $\alpha$-Pb et est en cohérence avec celle-ci. La distance entre les alignements de précipités est de 150 nm dans le plan d'observation. Périodiquement des décalages sont observés dans les alignements, peut-être dus à une précipitation préférentielle sur des défauts.

La figure III.23 montre la même zone à un grossissement plus faible, en fond clair et en fond noir (à partir de la tache de sous-structure (100)). Le volume total occupé par la phase $L1_2$ est très minoritaire (de l'ordre de 3 %), ce qui explique la très faible intensité des taches de diffraction.

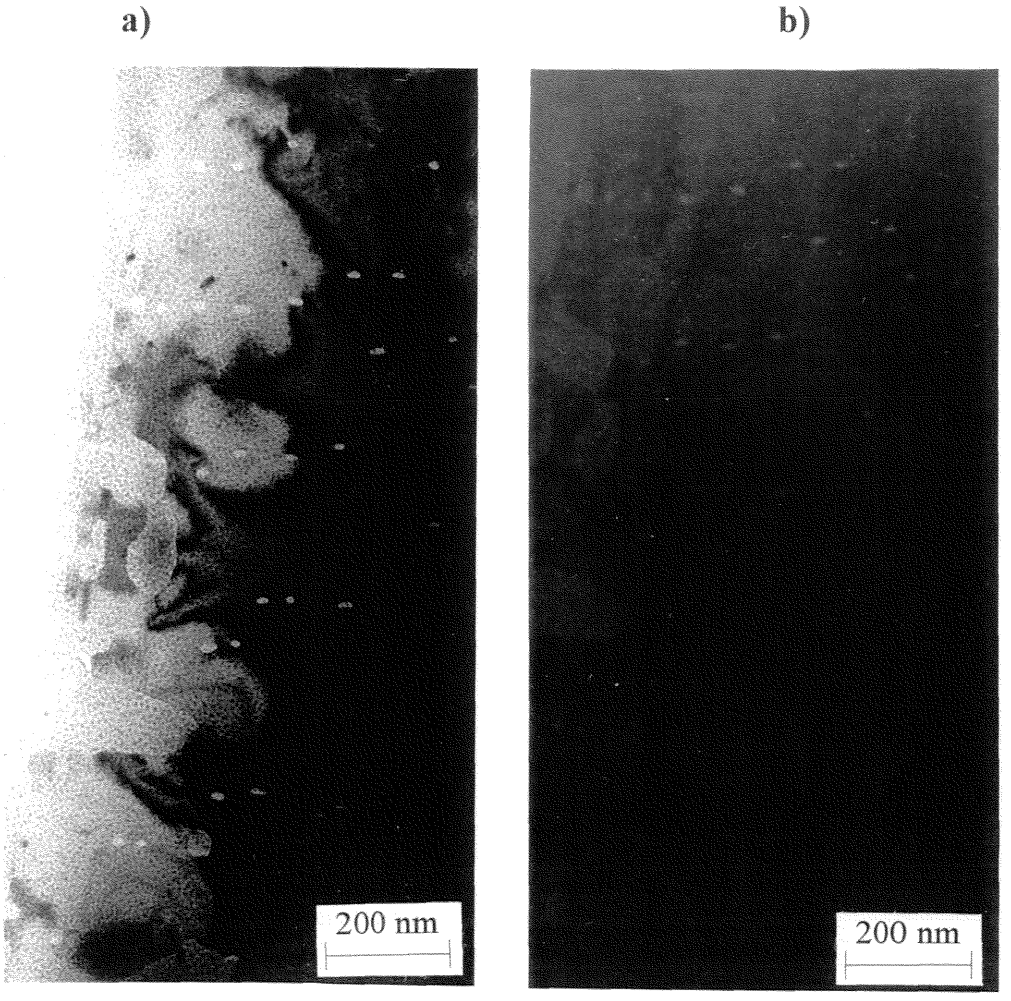



Figure III. 23 : Lame mince constituée par l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn complètement vieilli, observation suivant l'axe [0 $\bar{1}$ 1].
a : fond clair,
b : fond noir.

La figure III.24 correspond à la partie métallique d'un échantillon oxydé en condition de décharge profonde (voir paragraphe IV.1). A l'échelle du microscope optique, la structure apparaît complètement survieillie et la dureté n'est que de 15,4 HV.

La lame mince montre à nouveau une sous-structure dendritique, ainsi que des précipités beaucoup plus gros (100 nm environ). Leur forme est souvent cubique ce qui constitue un argument en faveur de la structure $L1_2$. Certains apparaissent dans les sous-joints et pourraient être d'origine (ségrégation au moment de la solidification), d'autres sont intracristallins et alignés par endroit. Les zones minces sont toutefois trop petites pour avoir une vue d'ensemble et savoir s'ils constituent ou pas ce que l'on a l'habitude de décrire comme la reprécipitation lamellaire correspondant au survieillissement.

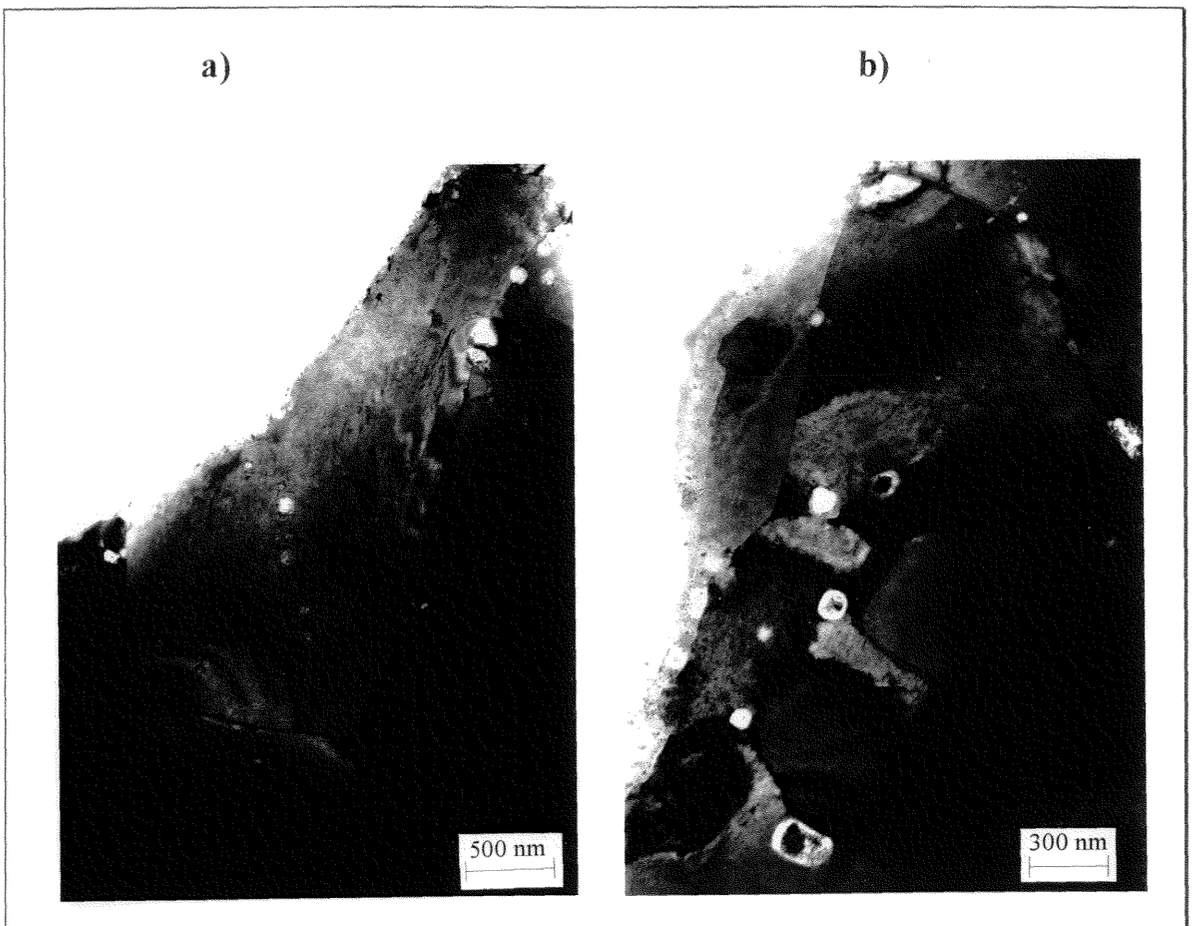



Figure III. 24 : Micrographies MET de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn à deux grossissements différents, observation suivant l'axe [1 $\bar{1}$ $\bar{1}$].

L'analyse EDS confirme la présence des éléments Pb, Sn, Ca dans les précipités (fig. III.25). Malgré leur grossissement, les précipités sont encore trop petits pour être analysés

quantitativement d'une manière précise. A titre d'exemple, voici deux compositions obtenues (en at. %) :

$Pb_{38}$ $Sn_{33}$ $Ca_{29}$,

$Pb_{63}$ $Sn_{20}$ $Ca_{17}$.

D'autres analyses montrent que la teneur en Ca est le plus souvent de l'ordre de 20 à 30 at %, ce qui est compatible avec une structure de type $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$.

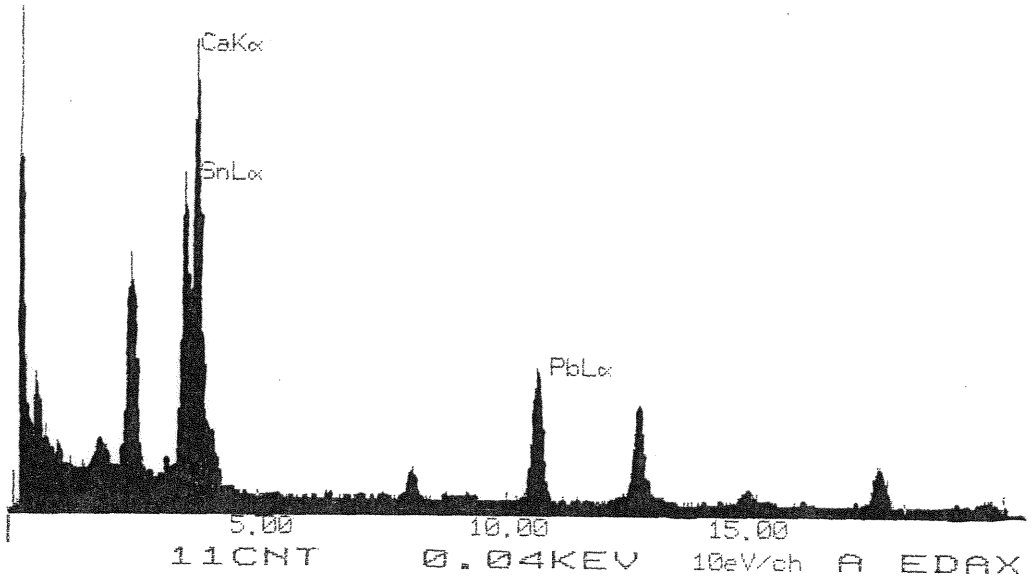



Figure III. 25 : Spectre obtenu par analyse EDS des précipités $L1_2$.

**III - 3 - 6 - Bilan :**

L'étude de la dureté des alliages Pb - 0,1 % Ca - x % Sn avec x = 0,6 ; 1 ; 1,5 ; 2 ; 3 et 5, ainsi que des alliages Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn alliés avec du germanium (0,01 %), de l'indium (0,1 et 0,5 %) et de l'argent (0,1 et 0,5 %) dans les états bruts de coulée et laminés à 20°C et 80°C permet de tirer quelques conclusions sur leur durcissement.

Ainsi, une addition de 1,5 à 2 % d'étain dans l'état brut de coulée ou laminé semble très bénéfique du point de vue des propriétés mécaniques. L'emploi de concentrations supérieures est par contre inutile dans la mesure où une partie de l'étain ajouté est ségrégée sous forme d'étain pur et ne peut donc pas participer au durcissement. L'alliage de base (0,6 % Sn) est

quant à lui soumis à de nombreuses transformations discontinues, produisant un durcissement assez faible et relativement éphémère. D'autre part la déformation plastique ne représente pas une méthode efficace pour durcir cet alliage, sujet à la recristallisation ainsi qu'à un survieillissement intense.

Aucune amélioration de la dureté n'a par ailleurs été relevée par addition de germanium, tandis que l'indium en quantité suffisante (0,5 %) semble supprimer la transformation de type puzzling. L'indium se trouve principalement localisé aux joints de grains, sous la forme du composé $\gamma$ - In $Sn_4$.

Le durcissement des alliages à l'argent bruts de coulée et laminés est très efficace et semble régi par un mécanisme de type précipitation continue. Ce changement du type de durcissement s'explique par l'ancrage des joints de grains induit par la ségrégation de l'argent au niveau de l'espace intergranulaire ou des cellules dendritiques. La diffusion du calcium au niveau des fronts de transformation est alors fortement amoindrie, de sorte que les processus discontinus sont ralentis ou supprimés. La transformation de type survieillissement se produit quand même, mais elle est toutefois très retardée et d'une ampleur bien moins importante.

La microscopie électronique en transmission confirme les mécanismes de durcissement ainsi que la présence de la phase $L1_2$ invoquée précédemment. Les précipités durcissants mesurent de 10 à 20 nm et sont cohérents avec la matrice. Les précipités d'origine ou ceux obtenus au cours du survieillissement sont par contre beaucoup plus gros, de l'ordre de 100 nm.

La vitesse des transformations durcissantes et adoucissantes est nettement augmentée par une élévation de température mais le durcissement maximal à 20 et 80°C reste inchangé probablement à cause du terme germination peu fonction de la température. La mesure des duretés finales à 80°C rend compte du durcissement après un vieillissement très prolongé à 20°C ($>>$ 2,5 ans). Les duretés des alliages très chargés en étain se trouvent fortement améliorées soit par une dissolution partielle de l'étain métallique permise par l'augmentation de température, soit par un mécanisme s'opposant aux transformations discontinues (ancrage du joint de grain par les éléments ségrégés).

Compte tenu de ces remarques et de considérations plus économiques (plomb $\approx$ 4 F/kg, étain $\approx$ 35 F /kg, argent $\approx$ 1000 F/kg) une nouvelle série d'échantillons mieux adaptés au contexte industriel a été préparée en grande quantité par Metaleurop Recherche.

## III - 4 - Etude des grilles :

La composition des alliages de la nouvelle série est caractérisée par des concentrations en calcium, étain et argent amoindries, et par l'abandon de l'indium et du germanium :

- Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn,
- Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag,
- Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag,
- Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn,
- Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn- 0,05%Ag,
- Pb- 0,08%Ca- 1,5%Sn.

Exide Europe a alors coulé ces alliages sous forme de grilles fines de 2,65 mm d'épaisseur (hormis les alliages correspondant aux deux dernières compositions), et des plaques de 9 mm d'épaisseur ont également été récupérées pour les essais de corrosion.

L'analyse métallographique montre pour toutes les plaques une structure homogène à gros grains dont la taille varie de 500 à 1000 µm.

### III - 4 - 1 - Caractérisation microstructurale :

La figure III.26 présente les micrographies des coupes des barreaux après un vieillissement d'une année et demie à température ambiante. Les barreaux sont constitués de gros grains, au nombre de 4 à 6 dans la section.

Les grilles ont été réalisées par coulée gravitaire. Elles présentent une ségrégation aux joints de grains et aux sous-joints dendritiques, particulièrement prononcée dans le cas des alliages à l'argent. Les valeurs de dureté réunies dans le tableau III.3 confirment l'effet bénéfique d'une addition d'argent ou d'une forte quantité d'étain

**Tableau III.3 : Dureté des grilles au cours du vieillissement**

| GRILLES | Dureté après quelques jours de vieillissement (HV) | Dureté après 3 mois à température ambiante (HV) | Dureté après 1,5 an à température ambiante (HV) |
|---|---|---|---|
| Pb-0,08%Ca-0,6%Sn | 15,0 | 16,8 | 16,8 |
| Pb-0,08%Ca-1,2%Sn | 15,8 | 18,3 | 19,0 |
| Pb-0,08%Ca-0,6%Sn-0,05%Ag | 17,9 | 20,0 | 20,5 |
| Pb-0,08%Ca-0,6%Sn-0,1%Ag | 16,3 | 19,5 | 20,0 |

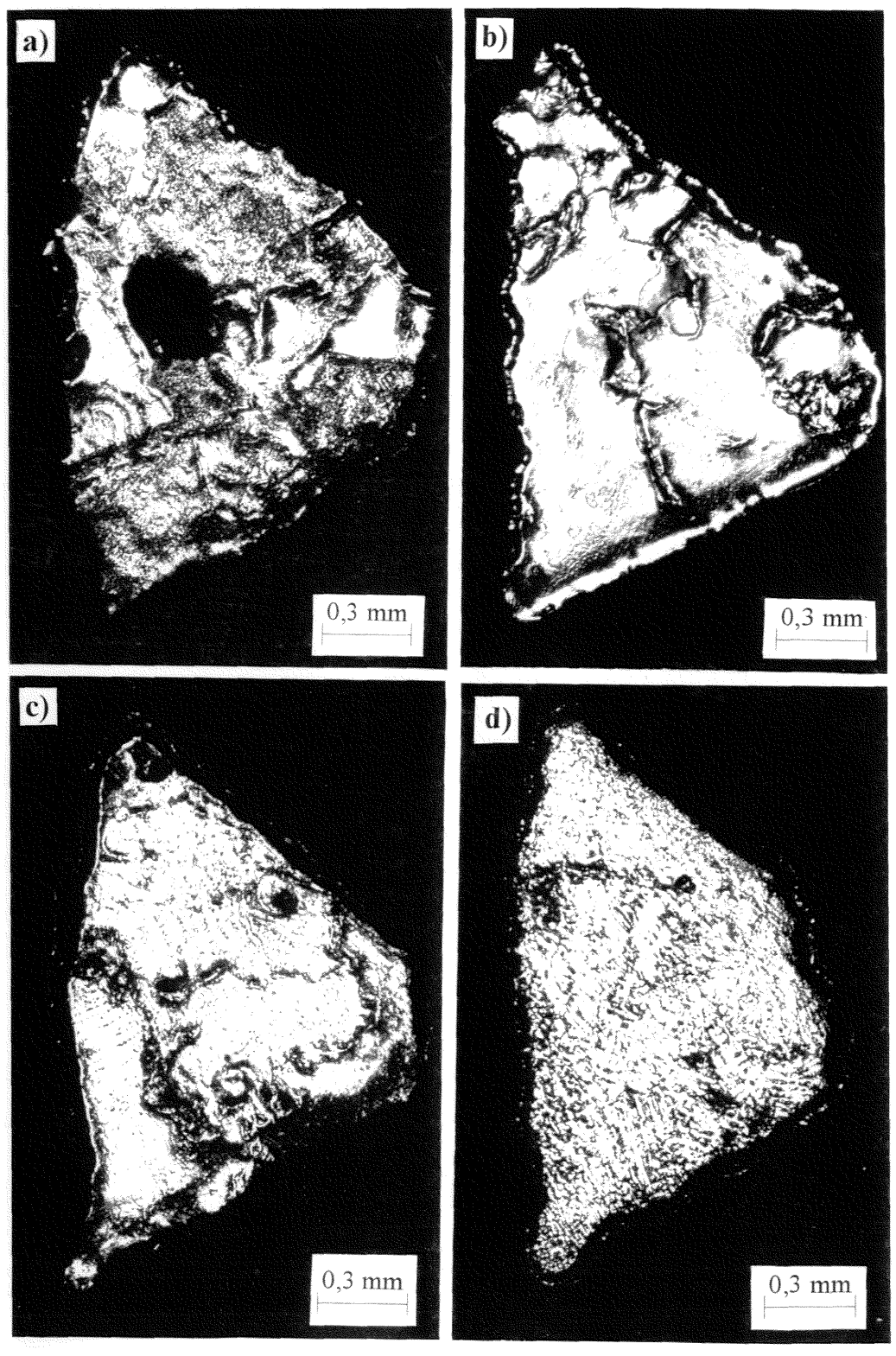



Figure III.26 : Coupe transversale des barreaux après un vieillissement de 1,5 an à 20°C
a : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn
b : Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn
c : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag
d : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag.

L'analyse microstructurale explique par ailleurs ces différences de durcissement par l'ampleur du phénomène de survieillissement, très important pour l'alliage de base, et quasi inexistant (ou très localisé au niveau du joint de grain) dans le cas des autres alliages en particulier ceux contenant de l'argent.

Ces résultats sur l'étude des grilles (intense ségrégation et amélioration des duretés avec une addition d'argent ou d'étain) sont tout à fait cohérents avec les conclusions trouvées précédemment pour les échantillons massifs.

### III - 4 - 2 - Essai de pliage :

Exide Europe a constaté des difficultés dues à des ruptures de barreaux lors de l'empâtage des grilles fortement chargées en argent (0,1 %). Il a alors été décidé de réaliser un test de pliage sur cet alliage ainsi que sur l'alliage de base, de manière à évaluer l'influence de l'argent sur la fragilité du matériau. Après rupture, la surface des barreaux est observée au MEB (fig. III.27).

La surface rompue de l'alliage de base est intra et inter-granulaire et montre une légère striction ainsi que de nombreuses cupules, représentatives d'une rupture progressive et ductile. Par contre, la fracture de l'alliage à l'argent épouse parfaitement la forme des dendrites et évoque plutôt une rupture brutale par décohésion aux joints de grains.

Ce caractère "fragile" de l'alliage contenant 0,1 % d'argent a d'autre part été mis en évidence par des essais de fluage réalisés sur des éprouvettes normalisées et directement sur des barreaux de grilles[57]. Ce dernier test consiste à accrocher à l'extrémité du barreau une masse de manière à obtenir une tension de 27 MPa et de suivre le nombre de barreaux rompus en fonction du temps. Les résultats portés sur un histogramme forment une gaussienne centrée sur des temps de rupture de 36 heures pour l'alliage de base, tandis que près de 80 % des barreaux constitués de l'alliage à 0,1 % d'argent sont déjà rompus avant 12 heures d'expérimentation. Cet essai a par ailleurs confirmé les qualités mécaniques des alliages Pb - 0,08 % Ca - 1,2 % Sn et Pb - 0,08 % Ca - 0,5 % Sn - 0,05 % Ag.

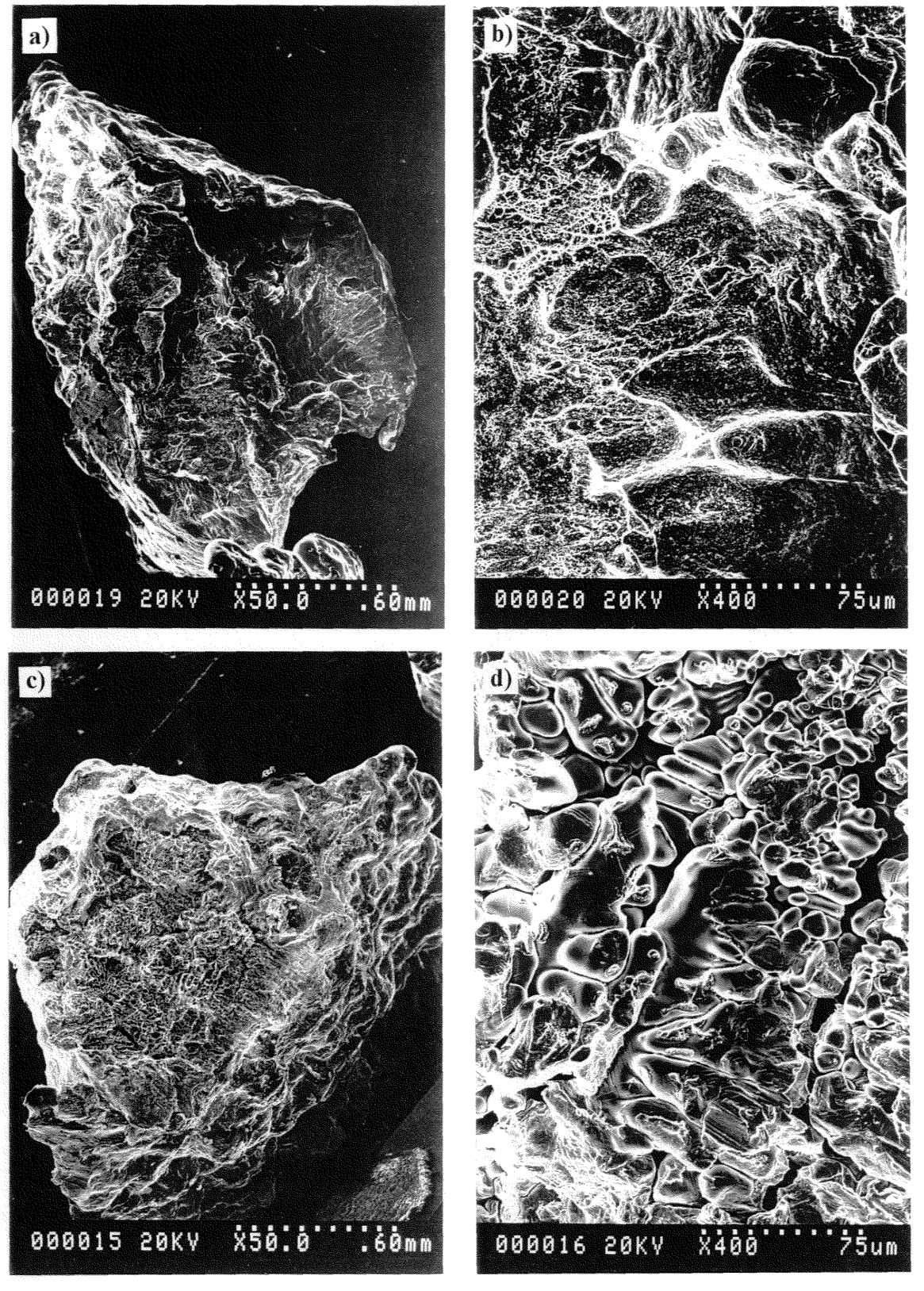



Figure III.27 : Profil fractographique des barreaux après le test de pliage
a, b : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn
c, d : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag.

## III - 5 - Conclusion :

L'amélioration des propriétés mécaniques d'un matériau s'effectue par la création d'obstacles s'opposant au mouvement des dislocations. Dans le cas des alliages Pb - Ca - Sn, le durcissement optimal est réalisé par durcissement structural, par suite de la précipitation fine et cohérente du composé $L1_2$ : $(Pb_{1-x}\ Sn_x)_3\ Ca$.

Cette précipitation peut se faire suivant des mécanismes discontinus. C'est le cas de l'alliage de base ainsi que des alliages dopés au germanium et à l'indium. Le durcissement est alors peu efficace et durable, du fait de l'apparition rapide du phénomène de survieillissement, correspondant à la coalescence des fins précipités durcissants sous forme de lamelles grossières. Le laminage procure une augmentation de dureté éphémère due au développement dès la température ambiante des mécanismes adoucissants de restauration - recristallisation.

Les alliages à teneur plus élevée en étain, ainsi que les alliages à l'argent durcissent quant à eux suivant un processus continu. La forte ségrégation au joint de grain et au sous-joint dendritique dans le cas des alliages à l'argent est rendue responsable de la suppression des premières transformations discontinues. Le durcissement est alors nettement amélioré, tandis que le survieillissement se développe beaucoup moins et est très retardé.

Les alliages fortement chargés en étain se trouvent en équilibre triphasé $\alpha$ - Pb + $(Pb_{1-x}\ Sn_x)_3\ Ca$ + Sn, et cet étain ségrégé ne participe pas au durcissement. Cependant une remise en solution partielle ou des mécanismes inhibiteurs des processus de survieillissement sont probablement mis en jeu suite à un échauffement du matériau, induisant alors une augmentation notable des duretés.

Une hausse de température augmente d'autre part les cinétiques de transformations continue et discontinue mais ne change pas les mécanismes ni l'intensité du durcissement. Grâce à cette accélération des phénomènes à haute température, les mesures de dureté à 80°C renseignent également sur l'état de durcissement dans lequel l'alliage devrait se trouver après un maintien prolongé à la température ambiante.

L'amélioration du durcissement produite par une addition d'étain (à une teneur de 1,2%) et d'argent a par ailleurs été corroborée par les essais menés sur les grilles coulées par gravité. Celles-ci présentent quelques gros grains dans la section et sont caractérisées par une sous-structure dendritique prononcée, particulièrement marquée dans le cas des alliages à l'argent. Après vieillissement d'une année et demie à 20°C la grille de l'alliage de base paraît presque totalement survieillie alors que les autres alliages ne montrent qu'un survieillissement

localisé aux joints de grain. Des tests de pliage et de fluage ont néanmoins révélé un caractère fragile de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag, qui lui interdit toute perspective d'une utilisation industrielle.

Compte tenu des exigences économiques ainsi que des améliorations procurées par une addition d'étain ou par un ajout d'argent au niveau des propriétés mécaniques, il semble que les deux alliages Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn et Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag soient les plus propices à un développement industriel.

## Références bibliographiques du chapitre III :

[1] A. De Sy, J. Vidts, "Traité de métallurgie structurale", ed. Dunod (1968).

[2] J. Bénard, A. Michel, J. Philibert, J. Talbot, "Métallurgie générale", ed. Masson, 2ème edition (1984).

[3] J. P. Hilger, "Déformation des alliages de plomb : compétition vieillissement - recristallisation", Journal de Physique IV, Colloque C3, **5** (1995) pp 39-48.

[4] P. Merle, J. Merlin, R. Barrelly, "Précipitation structurale et durcissement associé", Traitement Thermique, **216** (1988) pp 31-40.

[5] J. P. Hilger, "Durcissement des alliages de plomb", Matériaux et Techniques, **6-7** (1993) pp 33-40.

[6] M. Abdel-Reihim, R. Möhler, W. Reif, "Effect of alloying additions on the age hardening of lead-antimony alloys for battery grids", Metallwissenschaft und Technik, **39** (1985) pp 49-53.

[7] W. Gillian, D. Rice, "Age hardening of grid alloys and its effect on battery manufacturing processes", Journal of Power Sources, **38** (1992) pp 49-57.

[8] J. P. Hilger, "Hardening process in ternary lead-antimony-tin alloys for battery grids", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 45-51.

[9] Ph. Steyer, J. P. Hilger, "Processus de durcissement des alliages ternaires plomb-antimoine-cadmium pour grilles de batteries", La Revue de Métallurgie-CIT Sciences et Génie des Matériaux, **5** (1996) pp 657-665.

[10] H. Nabli, J. P. Hilger, "Mécanisme de durcissement structural des alliages plomb-strontium-étain pour grilles de batteries, II alliages Pb-Sr-Sn", Annales de Chimie, Matériaux, **21** (1996) pp 33-47.

[11] F. Haessner, W. Wunderlich, P. Wehr, "Zum Einfluss thermomechanischer Behandlungen auf Härte und Gefüge von Pb - Ca - Bi Legierungen", Metallwissenschaft und Technik, **38** (1984) pp 411-417.

[12] N. B. Dahorte, M. H. Mc Cay, T. D. Mc Cay, M. M. Kim, "Laser transformation of Pb - Sb, Pb - Ca, Pb - Sb - Sn - As alloys", Journal of Materials Science, **27** (1992) pp 6426-6436.

[13] H. Warlimont, M. Olper, "Electric car batteries : avoiding the environmental drawbacks via alternative technologies", Journal of Metals, **7** (1996) pp 32-34.

[14] H. Warlimont, brevet DE 4,440,817, 27/7/1995.

[15] J. Sekhar, brevet US 5,127,969, 7/7/1992.

[16] H. Abe, T. Shiroi, brevet JP 02,165,561, 26/6/1990.

[17] E. Schumacher, G. M. Bouton, "Age hardening of lead calcium alloys", Metals and Alloys, **1** (1930) pp 405-409.

[18] M. Hansen, K. Anderko, "Constitution of binary alloys", second edition, Mc Graw Hill Compagny (1958).

[19] V. P. Itkin, C. B. Alcock, "The Ca - Pb system", Journal of Phase Equilibria, **13** (1992) pp 162-169.

[20] L. Bouirden, M. Notin, J. Hertz, "Mesure directe ou indirecte des enthalpies de formation de composés stœchiométriques binaires contenant un élément alcalino-terreux : calorimétrie Calvet de précipitation ou de dissolution dans un bain liquide. Systèmes (Ca, Al), (Ca, Pb), (Ca, Sn), (Ba, Al)", J.C.A.T. Bruxelles, 14-16 mai 1984, Proceedings, pp 302-320.

[21] M. Notin, L. Bouirden, E. Belbacha, J. Hertz, "Enthalpies et diagramme de phases du système Ca - Pb", Journal of Less-Common Metals, **154** (1989) pp 121-135.

[22] W. Scharfenberger, S. Henkel, "Zum Entmischungverhalten unverformter Blei - Kalzium Legierungen bei Raumtemperaturlagerung", Zeitschrifft Metallkunde, **64** (1973) pp 478-483.

[23] J. C. Colmenero, K. Akune, "Precipitation in a as-cast Pb - 0,04 % Ca alloy", Materials Characterization, **30** (1993) pp 45-53.

[24] J. C. Colmenero, K. Akune, "Discontinuous precipitation reaction in a Pb - 0,04 % Ca alloy", Materials Characterization, **33** (1994) pp 113-118.

[25] H. Tsubakino, R. Nozato, Y. Sotah, "A study on precipitation in a Pb - 0,04 % Ca alloy", Zeitschrifft Metallkunde, **81** (1990) pp 490-495.

[26] H. Tsubakino, A. Yamamoto, R. Nozato, "High-resolution electron microscopy of lead and lead calcium alloys", Materials Characterization, **30** (1993) pp 217-220.

[27] A. Boulahrouf, "Etude des alliages plomb calcium faiblement alliés en calcium destinés à la fabrication des grilles d'accumulateurs de la nouvelle génération", Thèse de l'Université Nancy-I (1989).

[28] J. P. Hilger, A. Boulahrouf, "Observation of the first stages of discontinuous transformation in Pb - Ca alloys used for lead batteries", Materials Characterization, **24** (1990) pp 159-167.

[29] I. Karakaya, W. T. Thompson, "The Pb - Sn system", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **9** (1988) pp 144-152.

[30] J. W. Cahn, H. N. Treaftis, "The solubility of tin in solid lead", Transactions of the Metallurgical Society of AIME, **218**, (1960) pp 376-377.

[31] E. Kurzyniec, Z. Wajtaszek, "The mutual solubility of lead and tin in the solid state, and its variability according to the temperature", Bulletin de l'Académie Polonaise des Sciences, **3A** (1951) pp 131-146.

[32] W. A. O'Brien, R. B. Stickel, G. J. May, "Advancing electric vehicle development with pure lead - tin battery technology", 5 ELBC, Barcelone, Abstracts (1996) pp S4.6-$_1$-S4.6-$_3$.

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

[34] H. Borchers, H. Assmann, "Einfluss von Zinnzusätzen auf das Entmischungsverhalten von Blei - Kalzium Legierungen", Zeitschrifft Metallkunde, **69** (1978) pp 43-49.

[35] P. Adeva, G. Caruana, M. Aballe, M. Torralba, "The lead-rich corner of the Pb - Ca - Sn phase diagram", Materials and Engineering, **54** (1982) pp 229-236.

[36] J. Hertz, C. Fornasieri, J. P. Hilger, M. Notin, "New aspects of the solid phase equilibria in the ternary Pb - Sn - Ca system for Xca ≤ 25 at%", Journal of Power Sources, **46** (1993) pp 299-310.

[37] H. Tsubakino, M. Tojami, S. Ioku, A. Yamamoto, "Precipitation in lead - calcium alloys containing tin", Metallurgical and Materials Transactions, **27A** (1996) pp 1675-1682.

[38] Z. W. Chen, J. B. See, W. F. Gillian, D. M. Rice, "Age hardening of Pb - 0,1%Ca- 0,3%Sn alloy and the effect of heat during battery manufacturing on this process", Journal of Power Sources, **42** (1993) pp 35-45.

[39] L. Bouirden, J. P. Hilger, J. Hertz, "Discontinuous and continuous hardening in calcium and calcium - tin microalloyed lead : influence of secondary lead impurities", Journal of Power Sources, **33** (1991) pp 27-50.

[40] A. El Ghachcham Amrani, "Alliages plomb - calcium - étain pour batteries : propriétés mécaniques - structures - résistance à la corrosion en milieu sulfurique, comparaison des plombs primaire et secondaire", Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy I (1995).

[41] J. P. Hilger, L. Bouirden, "New representation of the hardening process of lead alloys by transformation - time - temperature (TTT) diagrams", Journal of Alloys and Compounds, **236** (1996) pp 224-228.

[42] A. de Guibert, B. Chaumont, L. Albert, J. L. Caillerie, A. Uberschaer, R. Höhn, W. Davis, M. J. Weighall, "Use of secondary lead for new generations of lead / acid batteries", Journal of Power Sources, **42** (1993) pp 11-24.

[43] R. W. Olesinski, G. J. Abbaschian, "The Ge - Pb system", Bulletin of alloy Phase Diagrams, **5** (1984) pp 374-377.

[44] J. P. Nabot, I. Ansara, "The In - Pb system", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **8** (1987) pp 246-255.

[45] C. G. Finck, A. J. Dornblatt, "The effect of silver (0,05 to 0,15 %) on some properties and performance of antimonial lead storage battery grids", Transactions of the Electrochemical Society, **79** (1941) pp 265-305.

[46] G. W. Mao, J. G. Larson, P. Rao, "The microstructure of lead - base alloys", Metallography, **1** (1969) pp 399-423.

[47] M. Petrova, Z. Noncheva, Ts. Dobrev, St. Rashkov, N. Kounchev, D. Petrov, St. Vlaev, V. Mihnev, S. Zarev, L. Georgieva, D. Buttinelli, "Investigation of the process of obtaining plastic treatment and electrochemical behaviour of lead alloys in their capacity as anodes during the electroextraction of zinc, I : behaviour of Pb - Ag, Pb - Ca, Pb - Ag - Ca alloys", Journal of Power Sources, **40** (1996) pp 293-318.

[48] R. D. Prengaman, "Wrought lead - calcium - tin alloys for tubular lead / acid battery grids", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 207-214.

[49] H. Giess, C. Ohlin, "The corrosion behaviour of positive grids with lead calcium aluminum alloys in VRLA / AGM cells and monoblocs. Test results with up to 2 % tin and 0,05 % silver additions", IEEE, **4** (1996) pp 334-343.

[50] I. Karakaya, W. T. Thompson, "The Ag - Pb system", Bulletin of Alloy Phase Diagrams, **8** (1987) pp 326-334.

[51] D. E. Kelly, "The influence of ternary additions on the kinetics of discontinuous precipitation of lead - calcium alloys", Ph. D. thesis, University of Waterloo, Canada (1985).

[52] H. Borchers, M. Reuleaux, "Einfluss geringer Arsendotierungen auf das Aushärtungsverhalten von reinen antimonarmen Bleilegierungen", Metallwissenschaft und Technik, **34** (1980) pp 811-820.

[53] H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, "Precipitation in Pb- Ca binary alloys", Zeitschrifft Metallkunde, **84** (1993) pp 29-32.

[54] H. Tsubakino, R. Nozato, A. Yamamoto, "Precipitation in Pb- 0,04Ca- 1,2Sn alloy", Scripta Metallurgica et Materialia, **26** (1992) pp 1681-1685.

[55] H. Borchers, H. Assmann, "Einfluss von Auslagertemperatur und Verformung auf das Entmiscungsverhalten einer PbCa0,06 Sn0,70 Legierung", Metallwissenschaft und Technik, **33** (1979) pp 936-941.

[56] L. Bouirden, "Transformations continues et discontinues dans les alliages de plomb microalliés au calcium et au calcium étain pour batteries d'accumulateurs. Influence de la vitesse de refroidissement. Rôle des impuretés argent, aluminium et bismuth", Thèse d'état de l'Université Nancy-I (1990).

[57] L. Albert, A. Chabrol, L. Torcheux, Ph. Steyer, J. P. Hilger, "Improved lead alloys for the positive grid in the EV application", Journal of Power Sources, à paraître.

# CHAPITRE IV

# TENUE A LA CORROSION DES ALLIAGES SOUMIS A DIFFERENTS REGIMES : DECHARGE PROFONDE, SURCHARGE, CYCLAGE ET AUTODECHARGE

Ce chapitre est consacré à l'analyse du comportement en service des alliages pour batteries. Les résultats des essais de décharge profonde et de surcharge réalisés en laboratoire ainsi que ceux des grilles soumises aux tests industriels de cyclage et d'autodécharge seront successivement présentés.

# IV - 1 - Simulation de la décharge de l'accumulateur :

## IV - 1 - 1 - Importance de l'interface grille / couche de corrosion :

La croissance du marché des batteries sans entretien a conduit à l'utilisation comme grilles d'accumulateurs des alliages Pb - Ca - Sn et Pb - Sb faiblement alliés (< 2 %). Comme prévu, la batterie ainsi constituée ne consomme presque plus d'eau mais voit en revanche sa capacité baisser rapidement en cyclage. Ce phénomène qui est appelé PCL (Prematury Capacity Loss) ou perte prématurée de capacité, fait encore actuellement l'objet de nombreuses recherches. Deux types de PCL sont à distinguer suivant la localisation du phénomène responsable[1] : PCL1 si l'interface grille / couche de corrosion est concernée, et PCL2 dans l'hypothèse où seule la matière active positive est en cause.

Dans le deuxième cas, deux modèles ont été proposés :

- le modèle des agrégats de sphères (AOS) ou "Kugelhaufen model" qui apparente la matière active à un corps poreux constitué de particules sphériques interconnectées[2,3,4]. Ces zones de contact, appelées "necks", bien que de proportion très minoritaire[5] (0,2 % en volume) déterminent les propriétés mécaniques et électrochimiques de la pâte. La baisse de capacité est alors expliquée par l'augmentation de la résistance électronique produite par le grossissement des cristaux de $PbO_2$, c'est-à-dire par la perte de contact au niveau des "necks"[6] ou par leur transformation en $PbSO_4$ isolant[7].

- le modèle gel / cristal. Ce modèle a été développé par Pavlov[8,9] et tend à considérer la matière active positive comme un mélange de zones cristallines mises en contact avec des zones amorphes (gel) constituées par des chaînes de polymères hydratés. Celles-ci assurent la conduction protonique, tandis que la conduction électronique s'opère via les zones cristallines. Le fonctionnement optimal de l'accumulateur est obtenu lorsqu'un équilibre bien déterminé entre les deux "phases" est atteint. La chute des performances de la batterie en cours de cyclage est due alors à l'augmentation de la cristallinité de la matière active au dépend des zones gel.

Alors que la décroissance de capacité engendrée par la matière active est relativement lente, le phénomène de PCL 1 est bien plus brutal (jusqu'à 5 % par cycle). Il est imputable à une augmentation de la résistance électrique au niveau de l'interface grille / couche de corrosion[10]. Deux hypothèses sont le plus souvent avancées :

- cause mécanique[11,12] : durant le cyclage de la batterie, l'alliage de plomb se recouvre de couches de corrosion de densité bien plus faible que celle du substrat. Il s'ensuit la naissance de tensions mécaniques telles que des fissures apparaissent, provoquant une barrière aux flux des électrons. Les fissures permettent de plus la progression de l'électrolyte jusqu'à l'alliage où les cristaux de sulfate de plomb vont croître et affaiblir d'avantage la résistance mécanique de la couche de corrosion,

- cause électrochimique : après décharge profonde, la couche de corrosion a le plus souvent une structure de double couche. Une couche externe de sulfate est ainsi observée, sous laquelle se trouve une couche de monoxyde de plomb[13,14]. Dans cette hypothèse, la perte de capacité est produite par la croissance de cet oxyde dont les caractéristiques électriques sont très faibles (semi conducteur à gap de l'ordre de 2 eV).

Notre travail a donc logiquement consisté à étudier en partie les caractéristiques de cette couche de passivation formée sur les alliages ternaires Pb - Ca - Sn et quaternaires Pb - Ca - Sn - Ag / In.

**IV -1 - 2 - Simulation de la décharge profonde** :

Cet essai consiste à imposer à l'électrode de travail les mêmes conditions que celles qui surviennent dans la batterie à l'état déchargé, c'est-à-dire un potentiel faible, ainsi qu'un électrolyte dilué. Dans le protocole expérimental adopté, l'échantillon, plongé dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M, est soumis durant une semaine à un potentiel de 700 mV. L'alliage se trouve dans le domaine passif et se recouvre le plus souvent d'un film de monoxyde de plomb PbO[15]. La présence de cet oxyde à un pH aussi acide (fig. I.4) trouve son explication dans le rôle de membrane semi-perméable que joue la couche de sulfate de plomb. Selon le modèle de Ruetschi[16], cette couche va en effet empêcher la progression des ions $HSO_4^-$ et $SO_4^{2-}$ vers l'intérieur de la couche de corrosion, tandis que les protons vont migrer à l'électrode négative. L'interface métal / PbO va alors s'alcaliniser au point que le monoxyde de plomb est stabilisé.

IV - 1 - 2 - 1 - Alliages à 0,1 % Ca :

L'oxydation des plaques de 3 mm a été réalisée après vieillissement à température ambiante et suppression de la couche de surface par polissage mécanique (papier SiC de

granulométrie 1000). La couche duplex obtenue est constituée de PbO quadratique (α-PbO) au contact du métal et d'une couche régulière externe de $PbSO_4$ (fig. IV.1). Des cristaux de sulfate de plomb sont parfois présents sur la couche superficielle.

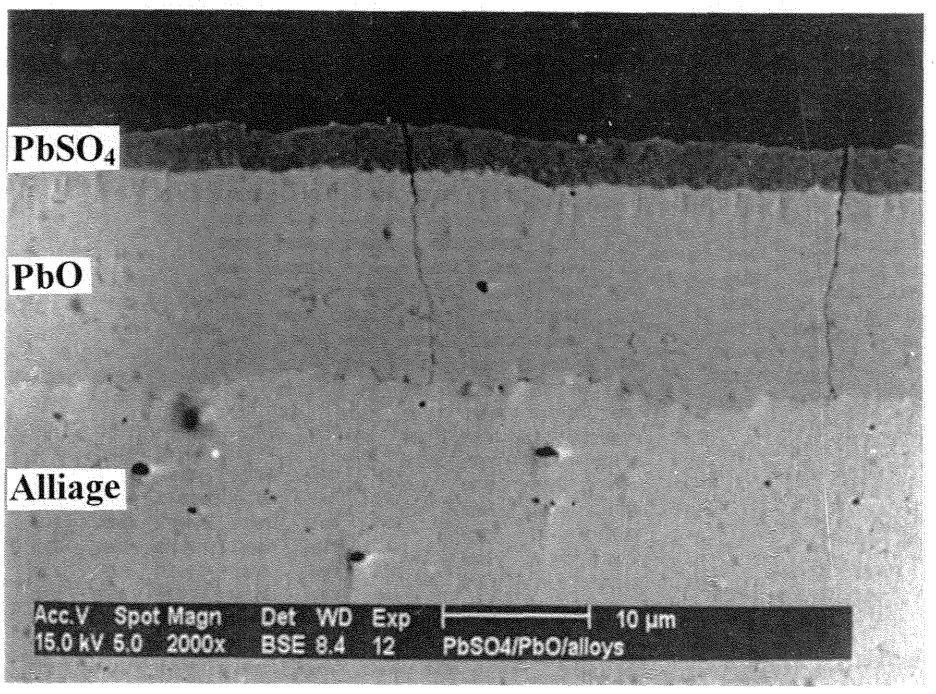



Figure IV.1 : Structure de la couche de corrosion formée après le test de décharge profonde (7 jours à 0,7V dans $H_2SO_4$ 0,5M à température ambiante).

La nature de ces deux phases a été confirmée par diffraction des rayons X et une observation métallographique a par ailleurs permis de déterminer leur épaisseur. Les valeurs portées sur la figure IV.2 représentent une moyenne de 50 mesures effectuées à différents endroits de la préparation. L'échantillon est déplacé sous le microscope en utilisant les valeurs fournies par une table de nombres aléatoires, ce qui est préférable dans le cas de couches d'épaisseurs trop irrégulières.

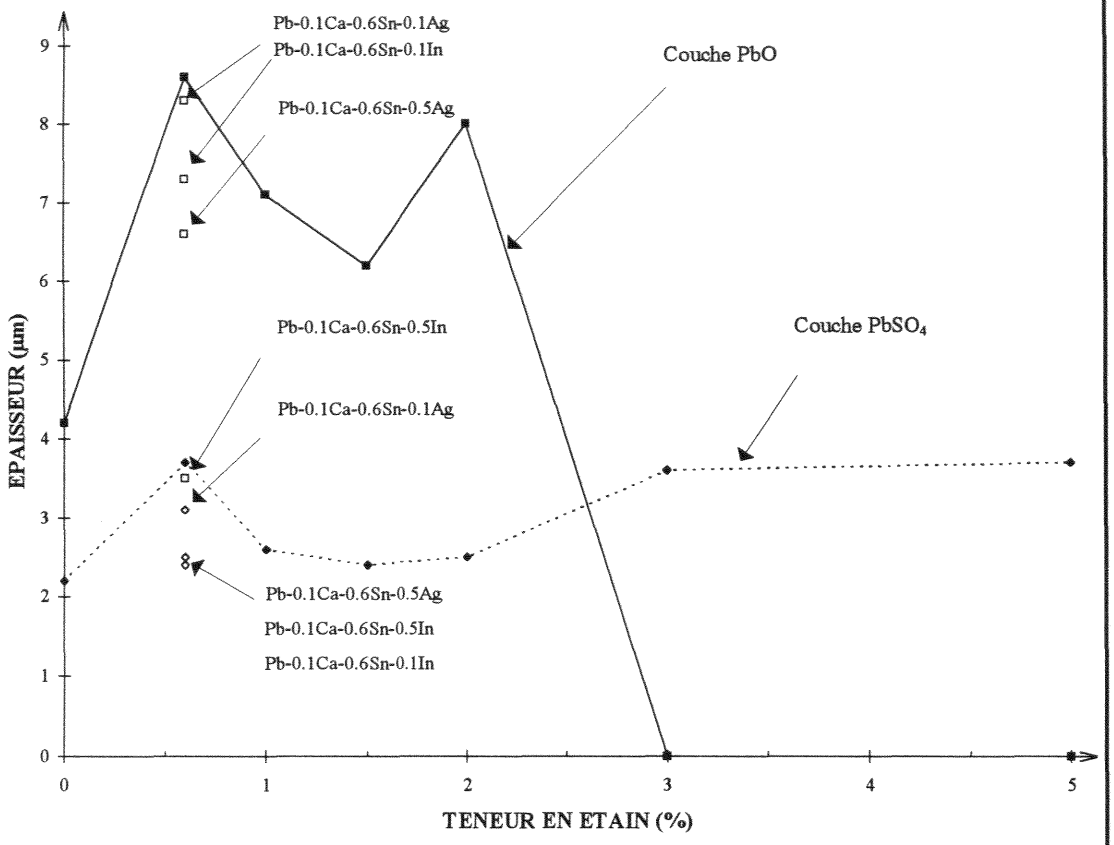



Figure IV.2 : Epaisseur des couches formées en décharge profonde pour la série d'alliage à 0,1%Ca.

L'épaisseur de la couche de sulfate de plomb semble indépendante de la composition chimique de l'alliage et est dans tous les cas proche de 2-3 µm.

Par contre, l'épaisseur du film de monoxyde de plomb paraît beaucoup plus dépendante de la teneur en étain de l'alliage :

- l'alliage de base possède la couche de PbO la plus épaisse,

- à partir de cette teneur (0,6 %) et jusqu'à 2 %, un ajout d'étain entraîne une légère décroissance de l'épaisseur de PbO formé. La valeur moyenne de l'épaisseur de PbO formé sur l'alliage Pb- 0,1%Ca- 2%Sn est peu significative, dans la mesure où l'irrégularité de sa couche de passivation est telle que l'incertitude absolue sur son épaisseur est de 2,5 µm,

- à partir d'une teneur de 3 % d'étain, la couche de PbO n'est plus détectée. Dans ce cas, une image à fort grossissement révèle la présence d'une couche très fine de l'ordre de 1 µm (couche référencée X sur la figure IV.3), sous-jacente à celle de sulfate de plomb.

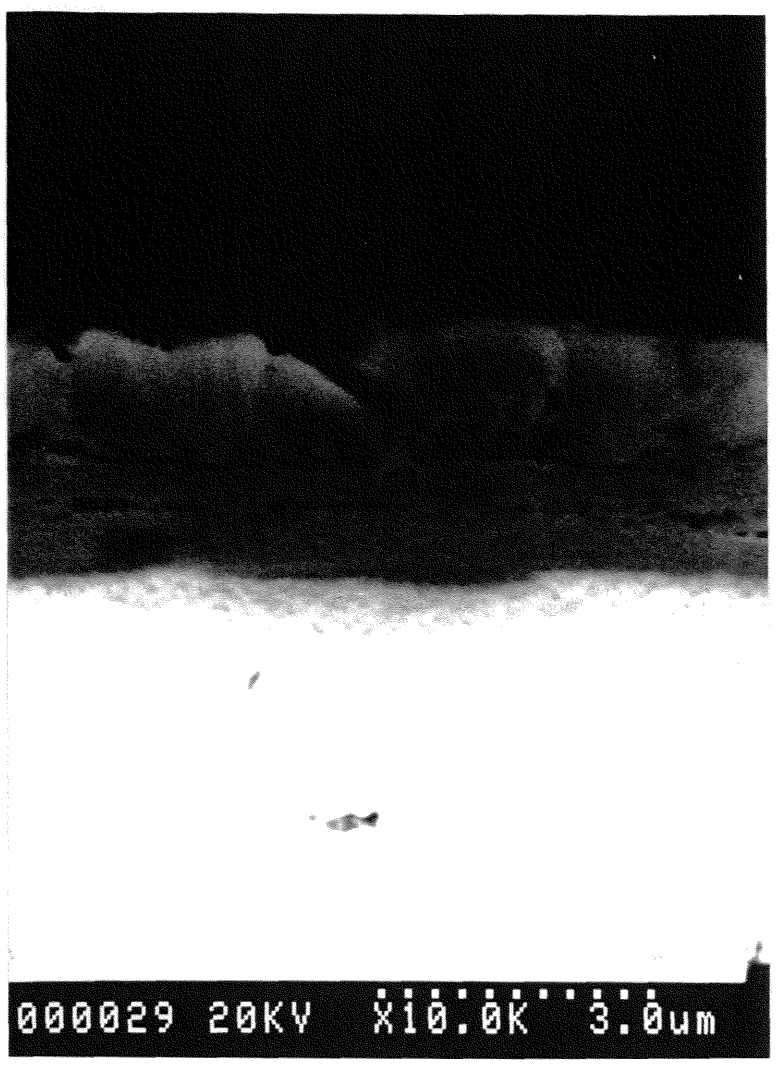



Figure IV.3 : Coupe transversale de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 3%Sn oxydé 7 jours à 0,7V.

La nature exacte de ce composé n'a pas pu être complètement précisée, mais il semblerait qu'il s'agisse d'un oxyde de valence supérieure à 2, compte tenu du potentiel élevé auquel il se réduit (fig. IV.4).

Des essais de coulométrie ont été conduits sur les différents échantillons après qu'ils ont été anodisés 9 heures à 0,7 V, afin de vérifier l'influence de l'étain sur la croissance de la couche passivante (fig. IV.4).

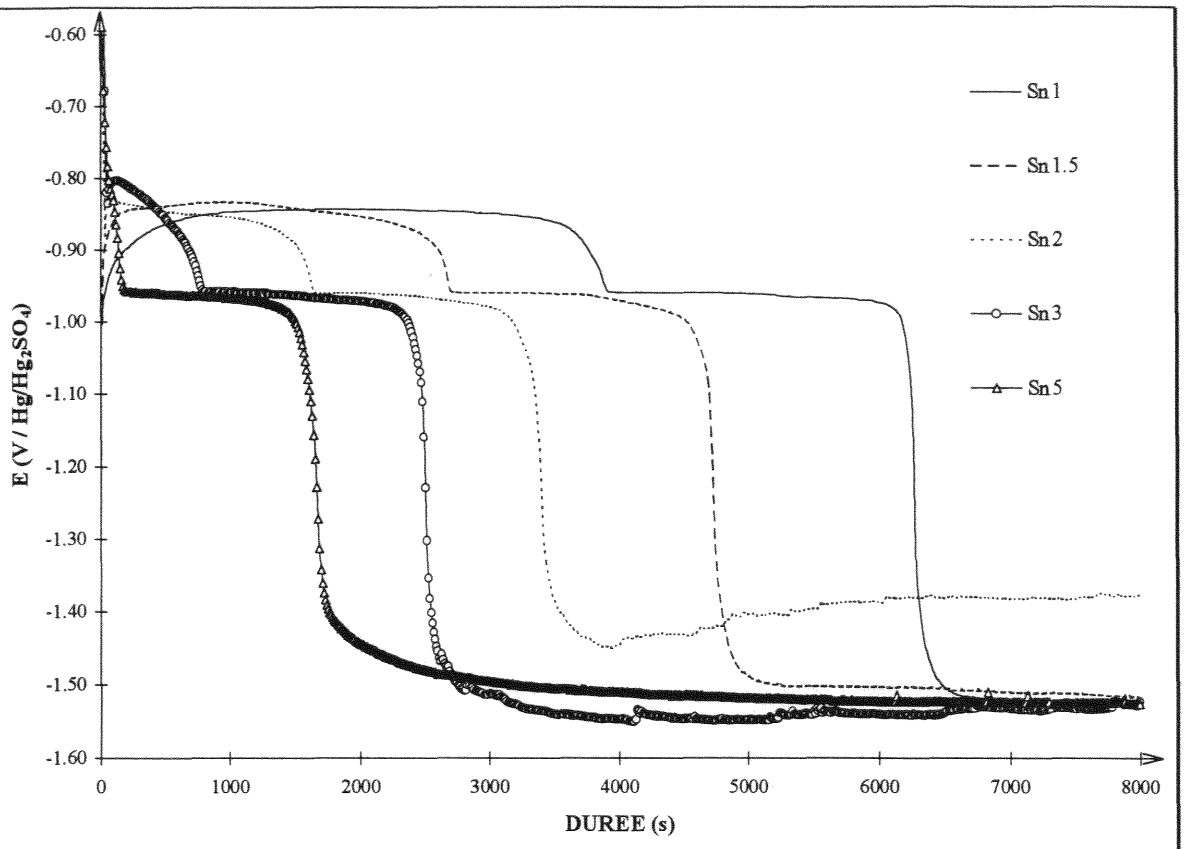



Figure IV.4 : Courbes de coulométrie obtenues sur les alliages Pb- 0,1%Ca- x%Sn (x=1-5) aprés oxydation pendant 9 heures à 0,7V puis réduction sous 0,1 mA/cm$^2$.

Il apparaît sur les courbes que la longueur du palier correspondant à la réduction de PbO en plomb métallique (E ≈ - 850mV) s'amenuise de plus en plus avec l'augmentation de la teneur en étain. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par d'autres auteurs[17,18].

L'action des éléments d'alliage en faible quantité (0,1 %) ne semble pas jouer notablement sur l'épaisseur de PbO. Par contre, l'alliage à 0,5 % d'indium montre une couche de PbO très fine, proche de celle de l'alliage Pb- 0,1%Ca. Ceci pourrait s'expliquer par le fait que les éléments d'addition de cet alliage, étain et indium, sont ségrégés presqu'exclusivement aux joints de grain si bien que la matrice doit se trouver très peu alliée.

Il peut être également observé qu'une addition d'argent diminue un peu l'épaisseur de la couche d'oxyde, ce qui est compréhensible si l'on admet un processus de croissance de l'oxyde par diffusion à l'état solide et une substitution partielle de $Pb^{2+}$ par $Ag^{+}$ entraînant une diminution du nombre de lacunes : $Pb^{II}_{1-2x}\ Pb^{IV}_{x}\ V_x\ O$.

L'influence de cet élément se fait également sentir sur la morphologie de la couche, plus continue et régulière que dans le cas de l'alliage de base (fig. IV.5). Cette régularité de la couche de PbO formée sur les alliages à l'argent n'a cependant pas été confirmée dans le cas de la deuxième série d'alliages contenant 0,08% de calcium.

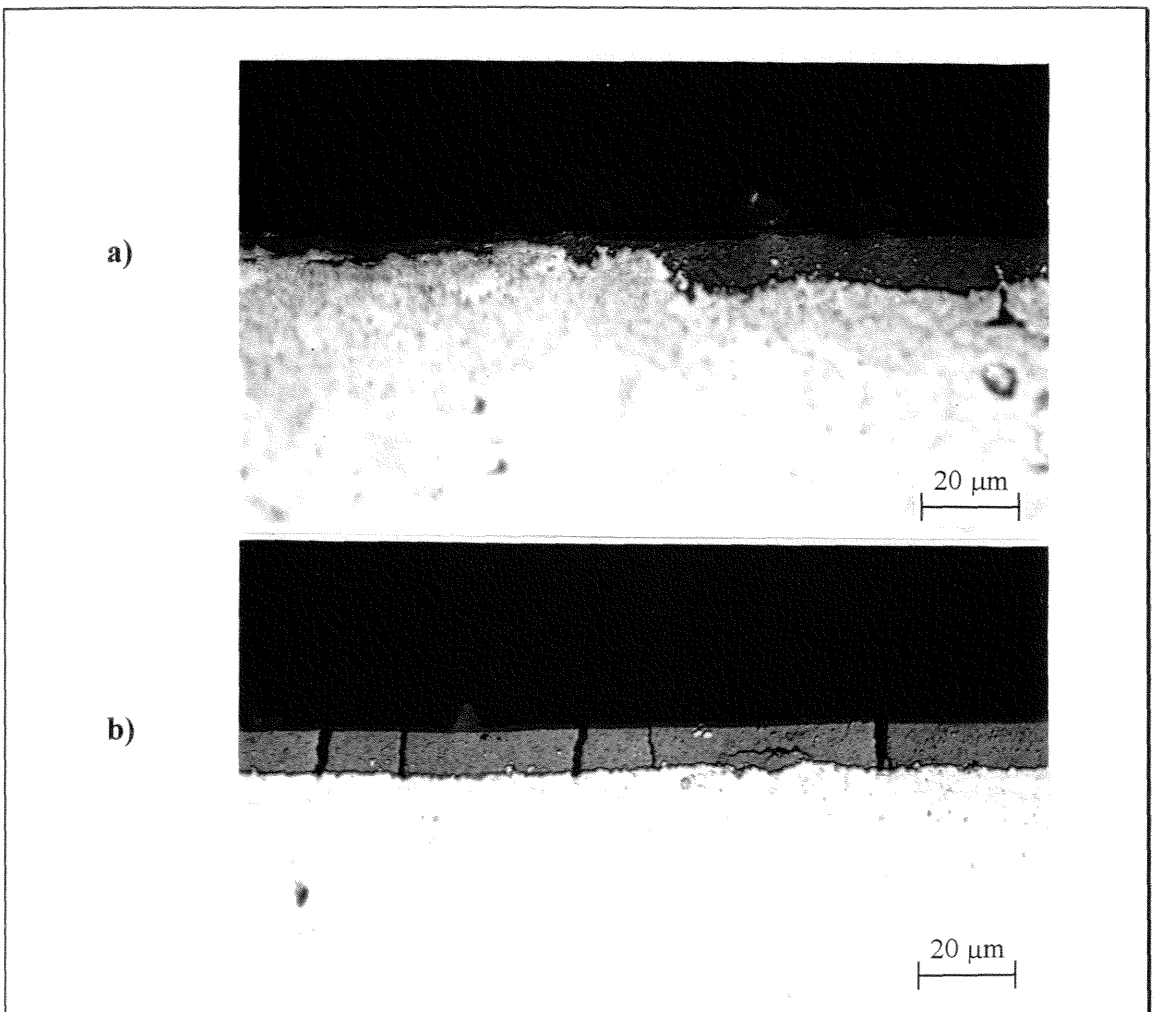



Figure IV.5 : Couche de corrosion formée sur les alliages Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn (a) et Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag (b) suite au test de décharge profonde.

La figure IV.5b montre par ailleurs que la couche de PbO est traversée par de nombreuses fissures qui peuvent révéler une certaine fragilité de l'oxyde, ce que nous avons tenté de vérifier par des mesures de dureté de la couche de PbO formée sur les différents alliages (fig. IV.6).

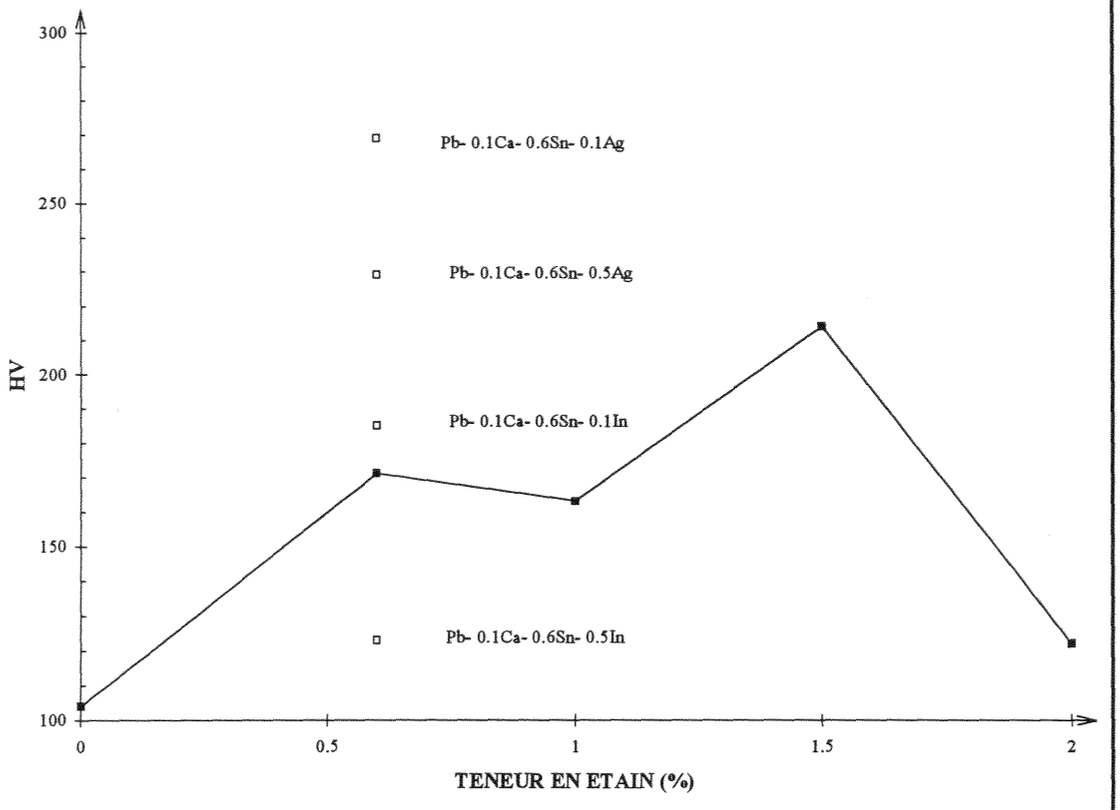



Figure IV.6 : Dureté des couches de PbO formée à 0,7V sur les alliages de la série à 0,1 % Ca.

Des valeurs de dureté très supérieures à celles usuellement mesurées pour l'alliage (augmentation jusqu'à un facteur 15) ont été obtenues. Elles paraissent étroitement liées à la teneur en étain et en argent de l'alliage, tandis que l'indium ne semble pas par contre avoir d'influence sur la dureté de PbO.

L'origine de ce durcissement du monoxyde de plomb réside probablement dans un "dopage" de la couche par les éléments d'addition contenus dans le métal. Une détermination de la teneur en Sn, Ag, In a donc été entreprise par analyse microsonde. Seuls les résultats concernant la concentration en étain sont rassemblés dans le tableau IV.1, les concentrations de l'argent et de l'indium étant très faibles et dispersées.

D'une manière générale il apparaît que la teneur en étain du monoxyde de plomb est comparable à celle du substrat métallique sur lequel il s'est formé.

**Tableau IV.1 : Comparaison des teneurs en étain de l'alliage et de la couche de PbO** :

| Alliage | Teneur en étain du métal (%) | Teneur en étain de l'oxyde (%) |
|---|---|---|
| Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn | 0,6 ± 0,1 | 0,5 ± 0,1 |
| Pb - 0,1 % Ca - 1 % Sn | 1,1 ± 0,2 | 1,0 ± 0,1 |
| Pb - 0,1 % Ca - 1,5 % Sn | 1,4 ± 0,2 | 1,4 ± 0,3 |
| Pb - 0,1 % Ca - 2 % Sn | 2,0 ± 0,3 | 1,7 ± 0,3 |
| Pb - 0,1 % Ca - 3 % Sn | 2,9 ± 0,4 | - |
| Pb - 0,1 % Ca - 5 % Sn | 2,9 ± 0,4 | - |
| Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,1 % In | 0,7 ± 0,2 | 0,4 ± 0,2 |
| Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,5 % In | 0,8 ± 0,5 | 0,8 ± 0,6 |
| Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,1 % Ag | 0,7 ± 0,2 | 0,6 ± 0,1 |
| Pb - 0,1 % Ca - 0,6 % Sn - 0,5 % In | 0,8 ± 0,3 | 0,6 ± 0,2 |

L'observation d'une concentration relativement élevée en étain dans PbO a déja été signalée par d'autres auteurs, que ce soit en milieu acide[7,18,19,20], ou en milieu neutre[21] où la teneur en étain de la couche de passivation peut même atteindre 40%.

IV - 1 - 2 - 2 - Alliages à 0,08 % Ca :

Ces alliages sont à la fois caractérisés par une teneur en calcium de 0,08 %, un domaine de concentration en étain plus restreint (de 0,6 à 1,5 %) et une quantité d'argent plus faible (0,05 et 0,1 %). Les échantillons se présentent sous la forme de plaques vieillies de 9 mm d'épaisseur, dont la surface est préalablement polie à l'aide de la suspension de silice.

Les épaisseurs de monoxyde de plomb mesurées après 7 jours d'oxydation à 0,7 V dans $H_2SO_4$ 0,5 M (20°C) sont portées sur la figure IV.7.

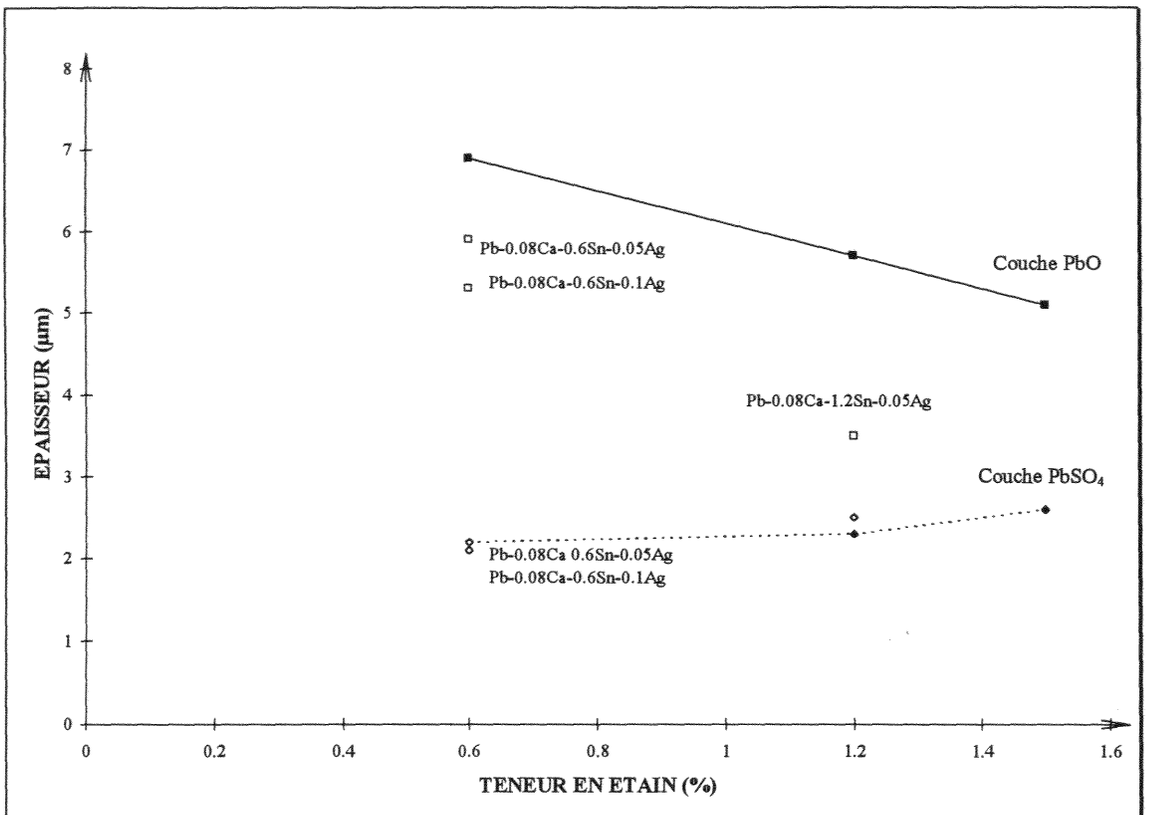



Figure IV.7 : Epaisseur des couches d'oxyde formées en décharge profonde pour la série d'alliages à 0,08 % Ca.

Il semble à nouveau que la croissance de la couche de sulfate de plomb soit indépendante de la composition de l'alliage. Par contre, la baisse linéaire de l'épaisseur du monoxyde de plomb en fonction de la quantité d'étain ajouté à l'alliage confirme l'effet de cet élément relevé avec la série d'alliages plus chargés en calcium. A concentration en étain constante, l'argent paraît également avoir la même influence. L'action combinée de ces deux éléments (Sn et Ag) semble de plus très marquée, puisque l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn- 0,05%Ag montre une épaisseur d'oxyde moitié de celle de l'alliage de base.

Une mesure de la concentration en étain de la couche de PbO a également été effectuée sur ces alliages à faible taux de calcium (fig. IV.8) et il semble encore une fois qu'une forte corrélation existe entre la teneur en étain de l'alliage et son enrichissement dans la couche de PbO.

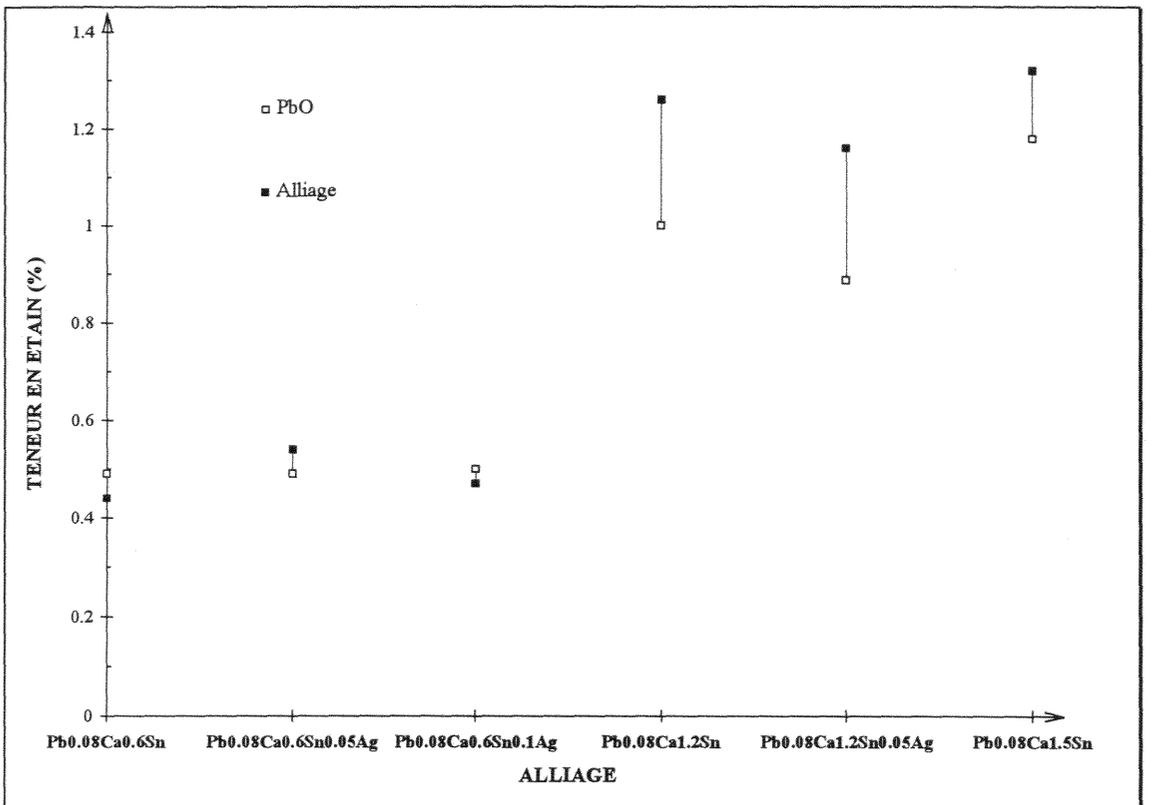



Figure IV.8 : Teneur en étain de la couche de PbO pour la série d'alliages à 0,08%Ca.

**IV - 1 - 3 - Essais complémentaires** :

Il a été montré précédemment que la couche de passivation possédait une quantité d'étain proche de celle du métal sur lequel elle croît. Des techniques fines d'analyse ont alors été mises en œuvre pour identifier et localiser la forme sous laquelle cet élément d'addition se trouve à l'intérieur de la couche d'oxyde.

IV - 1 - 3 - 1 - Spectroscopie Mössbauer :

Cette étude s'inscrit dans la continuité des travaux initiés par El Ghachcham pour sa thèse[22]. La technique adoptée consiste à oxyder une plaque d'alliage de plomb selon les conditions de décharge profonde (0,7 V pendant 7 jours dans $H_2SO4$ 0,5 M). Les couches d'oxyde formées sont ensuite grattées, broyées puis analysées. L'étain naturel contenu dans les alliages ne possède que 8,6 % de $^{119}Sn$ si bien que le signal produit par les oxydes formés sur un alliage non dopé est trop faible et peu significatif. Un dopage du substrat à l'isotope 119 de l'étain s'est alors avéré indispensable, et la synthèse de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,5%$^{118}Sn$- 0,5% $^{119}Sn$ a été entreprise. La position du pic unique observé, centré

sur 0 mm/s (fig. IV.9 a) indique alors sans ambiguïté la présence dans le film passivant d'étain au degré d'oxydation IV, ce qui confirme les résultats d'El Ghachcham.

Ce même spectre, réalisé à la température ambiante, montre par ailleurs un léger épaulement du côté des vitesses positives, peut-être révélateur de la présence d'étain II dans l'oxyde. Cette hypothèse a été confirmée à la suite d'analyses dans des conditions expérimentales plus favorables. En effet, la température ambiante est peu propice à une détection optimale de $Sn^{II}$ puisque le rapport des facteurs de Lamb Mössbauer f, pour les espèces $Sn^{IV}$ et $Sn^{II}$, est en faveur de l'étain IV ($f(Sn^{IV}) / f(Sn^{II}) = 1,9 \pm 0,4$)[23]. Sachant que les facteurs f augmentent avec une baisse de température, et que le rapport $f(Sn^{IV}) / f(Sn^{II})$ devient proche de l'unité à basse température, une analyse du produit précédent a été entreprise à 80 K. Le spectre correspondant montre alors distinctement deux nouveaux pics (notés 3 et 4 sur la figure IV.9 b) dont les paramètres, comparés à ceux de témoins (tableau IV.2), prouvent incontestablement la présence d'étain II.

**Tableau IV.2 : Paramètres Mössbauer à 80 K de l'étain présent dans PbO comparés aux données déterminées à température ambiante[24] et à 100 K[25]**

| Composé | Déplacement isométrique relatif à $BaSnO_3$ (mm/s) | Effet quadripolaire (mm/s) |
|---|---|---|
| Composé 1<br>Pics 1 et 2 | 0,1 | 0,5 |
| Composé 2<br>Pics 3 et 4 | 2,56 | 1,06 |
| $SnO_2$[24] | 0 | 0,5 |
| SnO orthorhombique[25] | 2,7 | 2,2 |
| SnO quadratique | 2,8 | 1,6 |
| SnO gris (quadratique)[24] | 2,68 | 1,36 |

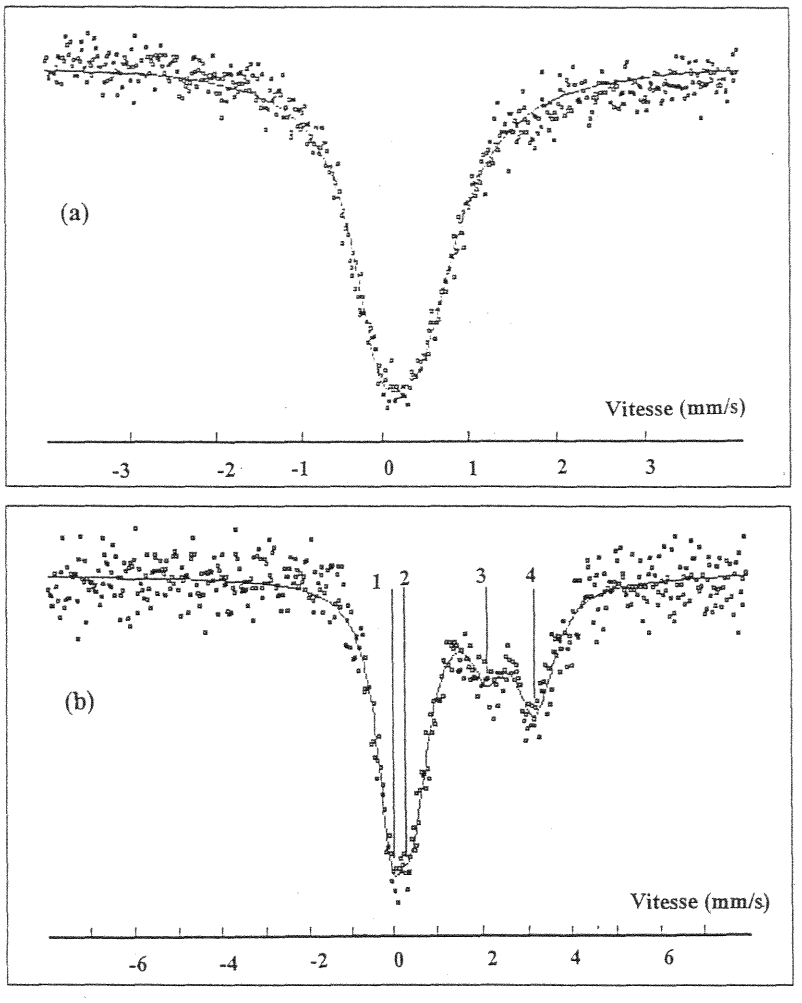



Figure IV.9 : Spectres Mössbauer obtenus sur la couche d'oxyde de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,5%$^{119}$Sn- 0,5%$^{118}$Sn oxydé une semaine à 0,7V. Mesures effectuées à température ambiante (a) et à 80K (b).

IV - 1 - 3 -2 - Localisation de l'étain dans la couche d'oxyde :

Un des buts de notre étude a été de tenter d'utiliser le MET plus comme un moyen d'analyse des produits de corrosion que comme un simple instrument d'observation[26]. Cette ambition se heurte toutefois à la grande difficulté d'obtenir des lames suffisamment minces.

La technique de microclivage a été utilisée tout d'abord pour étudier l'oxyde formé après deux semaines d'anodisation à 0,7 V sur l'alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn. L'examen de l'échantillon révèle des fragments souvent polycristallins et de toute façon pas suffisamment minces pour permettre une identification par diffraction.

La nature des deux phases présentées figure IV.10 a néanmoins été confirmée par EDS et PEELS. Les très fines particules, de l'ordre de 50 nm, sont composées de monoxyde de plomb (fig.IV.10 b) alors que les gros cristaux, d'environ 200 nm de diamètre, sont constitués de sulfate de plomb (fig. IV.10 a). Il est intéressant de constater que l'empilement de ces cristaux n'apparaît pas compact, résultat en accord avec les hypothèses de Ruetschi[16] sur la porosité des couches de sulfate.

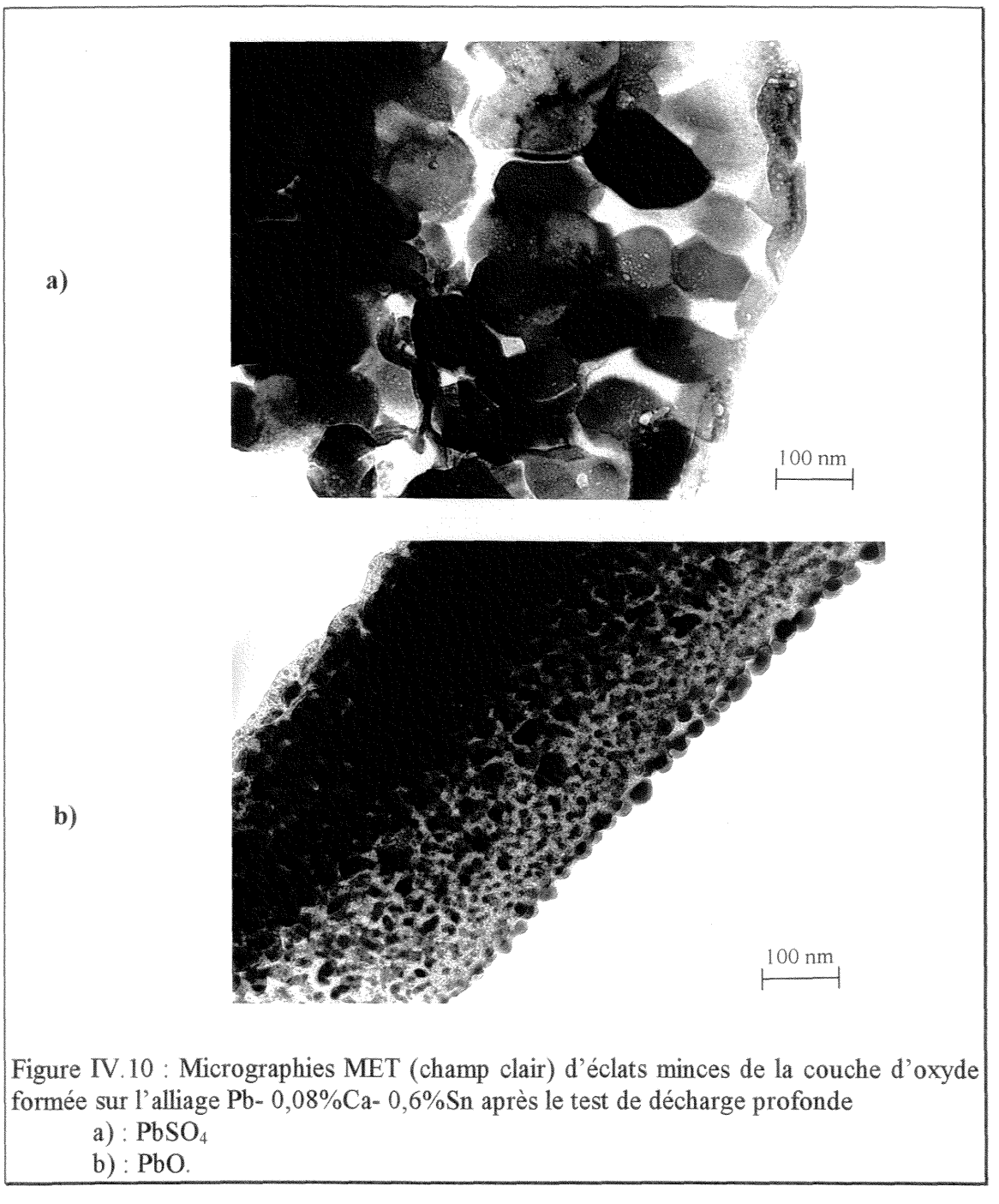



Figure IV.10 : Micrographies MET (champ clair) d'éclats minces de la couche d'oxyde formée sur l'alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn après le test de décharge profonde
a) : $PbSO_4$
b) : PbO.

Partant du principe que la détection de l'étain pourrait être facilitée avec un oxyde formé à partir d'un échantillon plus chargé en cet élément, une deuxième expérimentation a été entreprise sur l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn anodisé un mois à 0,7 V. Les lames minces ont été préparées selon la technique détaillée au paragraphe II.5.4.1 puis amincies par bombardement ionique. Cette méthode de préparation a permis de conserver l'intégralité de la couche duplex de corrosion ($PbSO_4$ / PbO). La figure IV.11 présente l'interface PbO / métal. Le monoxyde de plomb, dont la structure quadratique a été confirmée par l'indexation du cliché de microdiffraction, paraît "colonnaire" et orienté perpendiculairement à l'interface (grains très allongés dont les dimensions sont approximativement les suivantes : 50, 50 et 250 nm, fig. IV.11 b).

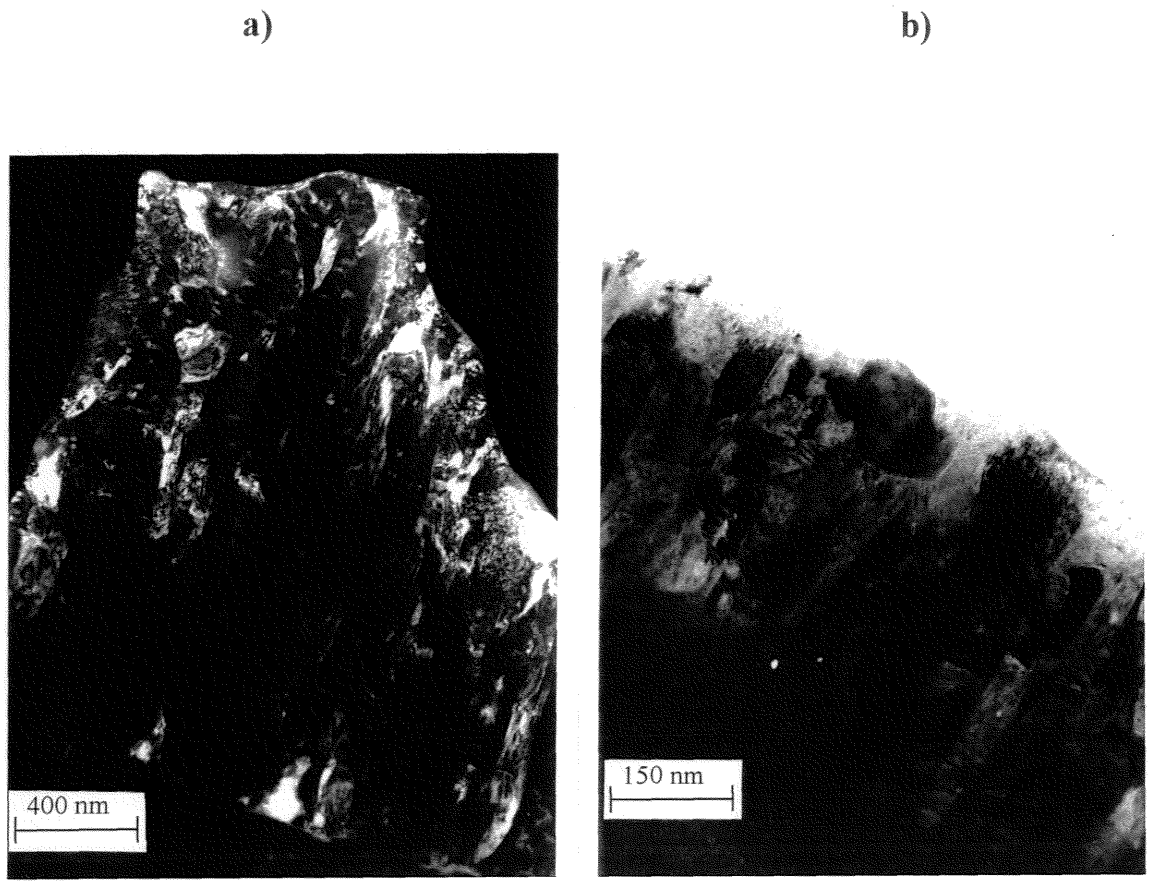



Figure IV.11 : Micrographies MET montrant l'interface métal / PbO dans le cas de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn (lame mince préparée par amincissement ionique)
a : vue globale de la particule (champ sombre),
b : grossissement de la zone interfaciale (champ clair).

Une analyse fine de l'oxyde a été entreprise de manière à tenter de préciser, à l'échelle du MET (diamètre de la sonde ≈ 4 nm), la répartition locale de l'étain dans PbO. Sa distribution est très hétérogène, contrairement à celle indiquée par les analyses microsonde. Cette différence s'explique en fait par l'importance du volume analysé en microscopie électronique à transmission, considérablement plus petit que celui concerné par la microsonde (quelques $\mu m^3$). Une dizaine de points d'analyse ont ainsi révélé que l'étain est peu présent à l'intérieur du grain (0,2 %) tandis que le joint de grain est plus enrichi (1,7 %). Cette dernière valeur est cependant très sous-évaluée puisque le volume analysé concerne minoritairement le joint de grain, dont la largeur est sans aucun doute très inférieure à 4 nm.

En admettant donc que l'essentiel de l'étain est concentré dans le "volume du joint de grain", et que l'oxyde correspondant est $SnO_2$ dont la teneur massique en étain est de 78%, l'épaisseur du joint de grain peut être calculée dans l'hypothèse où tout l'espace intergranulaire est concerné.

Si e est l'épaisseur du joint,

$V_{jg}$ le volume du joint de grain et $S_{jg}$ la surface correspondante telle que $V_{jg} = S_{jg} * e/2$,

$V_g$ le volume du grain et

C la concentration globale en étain (en % massique), alors

$C = (V_{jg}*0,78)/(V_{jg} + V_g) = (S_{jg}*e/2*0,78)/(S_{jg}*e/2+V_{jg})$

$V_g = 50*50*250\ nm^3 = 625000\ nm^3$ (si l'on estime que la géométrie des grains de PbO s'apparente à des parallélépipèdes réguliers) et

$S_{jg} = 4*(250*50) + 2*(50*50)\ nm^3 = 55000\ nm^3$

d'où e ≈ 3 Å

Il est clair que ce résultat approximatif correspond à une valeur minimale puisqu'il n'est pas nécessaire pour qu'il y ait percolation des particules de $SnO_2$ ségrégées et conduction, que tout l'espace intergranulaire soit rempli de cet oxyde. Toujours est-il que la valeur d'épaisseur obtenue est de l'ordre de grandeur de celles que l'on peut trouver dans la littérature[27].

### IV - 1 - 3 - 3 - Essai de rechargeabilité :

La conductivité de la couche de PbO a été mesurée par un essai de rechargeabilité, dont le principe est d'évaluer la rapidité avec laquelle la couche passive se transforme en $PbO_2$ lors de la charge. Le test a ainsi consisté à former d'abord la couche de monoxyde de plomb par un maintien de l'électrode à 700 mV durant 24 heures (décharge profonde de l'accumulateur), puis à la réoxyder au potentiel de 1200 mV (potentiel pour lequel l'oxydation du solvant est

limitée). Quatre échantillons à teneurs en étain variables ont été étudiés : Pb- 0,1%Ca, Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn, Pb- 0,1%Ca- 1,5%Sn et Pb- 0,1%Ca- 5%Sn. Quel que soit l'alliage, les courbes I = f(t) correspondant à la décharge (700 mV) ont une allure comparable, caractérisée par une décroissance exponentielle du courant jusqu'à un palier voisin de 20 µA environ. La variation du courant de recharge (fig. IV.12) révèle par contre des comportements différents suivant les échantillons. Une décroissance rapide (≈ 1 heure) du courant est observée pour les alliages à 1,5 et 5 % de Sn, avant d'atteindre un palier correspondant à un courant résiduel de 30 µA. Par contre l'alliage de base et celui exempt d'étain se réoxydent beaucoup plus lentement et ce courant résiduel n'est atteint qu'après plusieurs heures de charge. Enfin, les très faibles intensités relevées en début de charge de ces deux derniers alliages traduisent bien une plus grande résistivité du monoxyde de plomb.

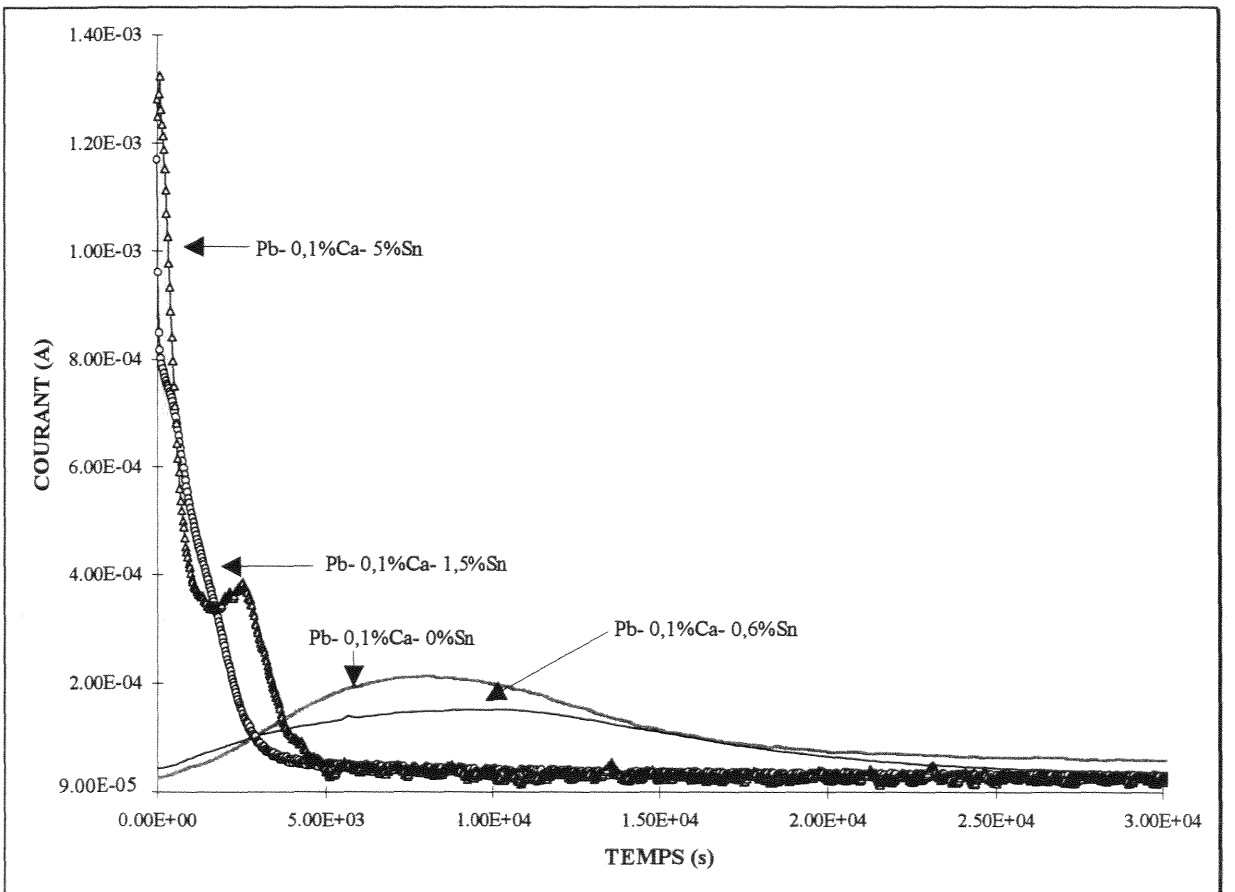



Figure IV.12 : Courbes représentant l'intensité du courant en fonction du temps des alliages Pb- 0,1%Ca- x%Sn (x = 0 ; 0,6 ; 1,5 et 5) soumis à un potentiel de 1,2 V à la suite d'une passivation de 24 h à 0,7 V.

A la lumière de ce test de rechargeabilité il semblerait donc que l'étain en quantité suffisante (> 0,6 %) augmente nettement la conductivité de la couche de PbO et permette ainsi sa plus facile oxydation en $PbO_2$ lors de la charge.

### IV - 1 - 3 - 4 - Modèle de conduction de PbO :

Ces résultats peuvent être exploités pour proposer une interprétation du comportement électrique de PbO, déjà étudié par d'autres auteurs, et dont nous allons résumer les travaux[28].

Simon et al.[29] ont déterminé la conductivité de la couche de corrosion formée sur des alliages Pb - X % Sn (X = 0 ; 0,5 ; 0,8 ; 1,0 ; 1,3 ; 1,5) en milieu neutre en mesurant la densité de courant d'échange du système rapide ferro / ferricyanure ajouté à l'électrolyte après formation de PbO par anodisation. L'alliage à 1 % d'étain présente un seuil en deçà duquel la conduction est ionique, alors que les alliages plus chargés possèdent une couche d'oxyde à conduction de type électronique. La même technique, appliquée par Rocca et al.[30] en milieu sulfurique ($H_2SO_4$ 0,5 M) a confirmé que l'apparition d'une conduction électronique requiert un ajout d'étain de 2 %.

L'effet de l'étain sur la conduction de la couche d'oxyde formée en milieu acide a également été montré par Bui et al.[20] grâce à des mesures de résistance de polarisation : la décroissance des $R_p$ est nette en fonction de l'augmentation de la teneur en étain.

Les tentatives d'explication de l'effet de l'étain sur les propriétés conductrices de PbO sont variées. Pour Pavlov[31], la couche d'oxyde est assimilable à un semi-conducteur. Ainsi, l'incorporation de l'étain dans le réseau de PbO sous forme de $Sn^{3+}$ augmenterait la concentration de trous électroniques et améliorerait la conductivité électronique de la couche.

L'étude de batteries autodéchargées a conduit Garche[32] à l'élaboration d'un modèle de jonction de type n - p - n pour expliquer le comportement électronique des couches Pb/PbOx/$PbO_2$. L'étain joue alors le rôle de dopant de la couche à stœchiométrie intermédiaire, si bien que le caractère semi-conducteur des couches va s'estomper au profit d'un comportement ohmique[33].

Simon[34] note enfin un net enrichissement en $SnO_2$ de la couche de PbO formée en milieu neutre et fait alors référence à un modèle de percolation d'oxyde d'étain pour expliquer l'augmentation de la conductivité de l'oxyde. La concentration en étain de l'oxyde formé dans l'acide sulfurique est par contre beaucoup plus faible et dans ce cas la conduction de PbO est attribuée à un dopage produit par les ions $Sn^{4+}$.

Les résultats de l'étude que nous avons entreprise sur la couche de passivation peuvent être résumés de la manière suivante : l'étain se trouve dans la couche d'oxyde à une teneur proche de celle de l'alliage, et sous deux états d'oxydation différents : majoritairement sous la forme $Sn^{IV}$, et au degré II en très faibles proportions. D'autre part l'oxyde PbO est colonnaire

et l'étain y est distribué de façon hétérogène puisqu'il est principalement localisé au niveau des joints de grains, tandis que le cœur des grains est nettement plus pauvre en cet élément.

Ces derniers résultats nous permettent de proposer un modèle simplifié sur l'influence de l'étain dans la passivation des alliages de plomb en milieu sulfurique.

L'étain au degré d'oxydation IV, très majoritaire, est ségrégé aux joints de grain sous forme de $SnO_2$ (fig. IV.13). Cette importante accumulation de $SnO_2$ contribue à créer des chemins privilégiés pour la conduction électronique, et c'est finalement ce mécanisme de percolation, inspiré des travaux de Simon sur l'étude des films de PbO formés en milieu neutre, qui est probablement aussi à l'origine de la dépassivation de la couche de PbO en milieu sulfurique dans le cas des alliages Pb - Sn.

Le peu d'étain II détecté par spectrométrie Mössbauer est par contre sans doute substitué au plomb de PbO ($[Pb^{II}_{1-x}\ Sn^{II}_{x}]_{1-2y}\ Pb^{IV}_{y}\ V_y\ O$), sans que les propriétés semi-conductrices de PbO puissent être notablement modifiées puisque le nombre de lacunes ne doit pas varier.

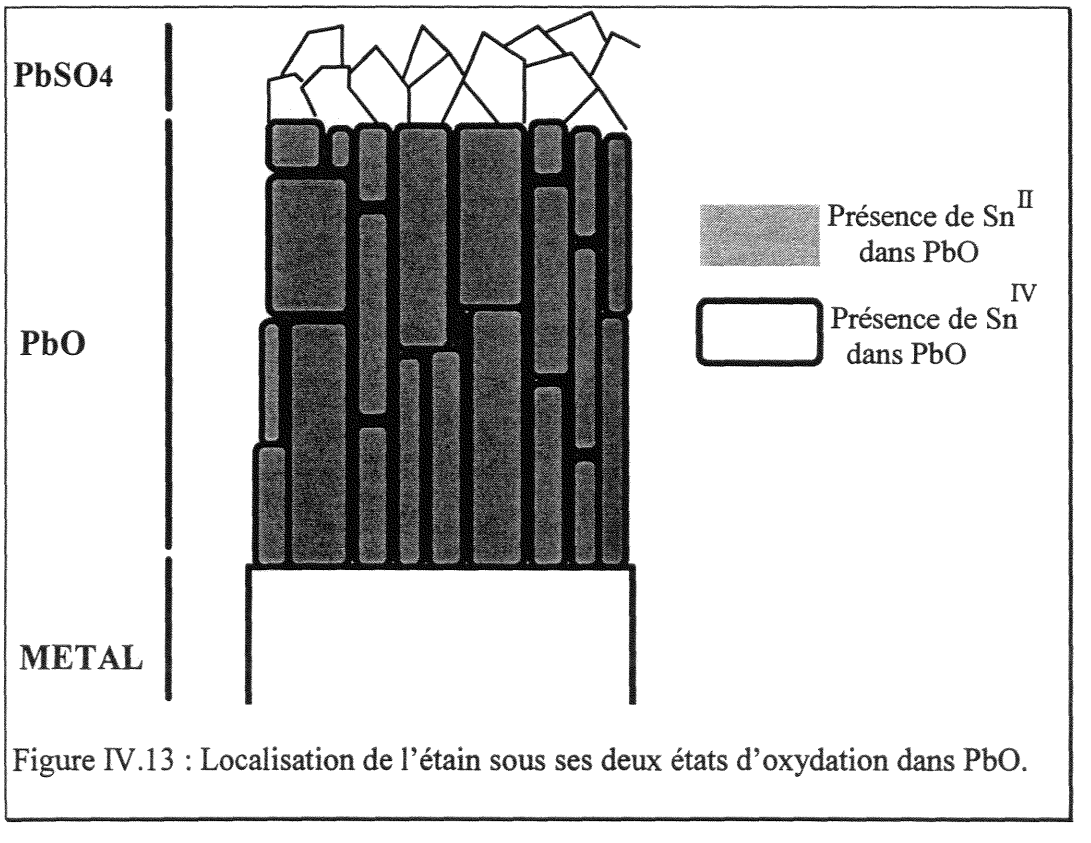



Figure IV.13 : Localisation de l'étain sous ses deux états d'oxydation dans PbO.

## IV - 2 - Essai de résistance à la corrosion :

Cet essai simule les conditions dans laquelle se trouve la batterie en fin de charge où la plaque positive plongée dans un électrolyte concentré subit une surcharge. Dans notre cas, les électrodes sont soumises pendant 5 jours à un potentiel de 1,5 V dans une solution d'acide sulfurique 5 M maintenue à 50°C.

A la suite de l'essai, la couche de corrosion est composée d'une couche externe épaisse et poreuse de $PbO_2$ (surtout $\alpha PbO_2$ selon les RX) sous laquelle se trouve une couche dense et adhérente de litharge (fig. IV.14 a). L'attaque est dans tous les cas intergranulaire, et plus ou moins prononcée suivant les alliages (fig. IV.14 b). La couche possède dans la plupart des cas une épaisseur d'une centaine de microns.

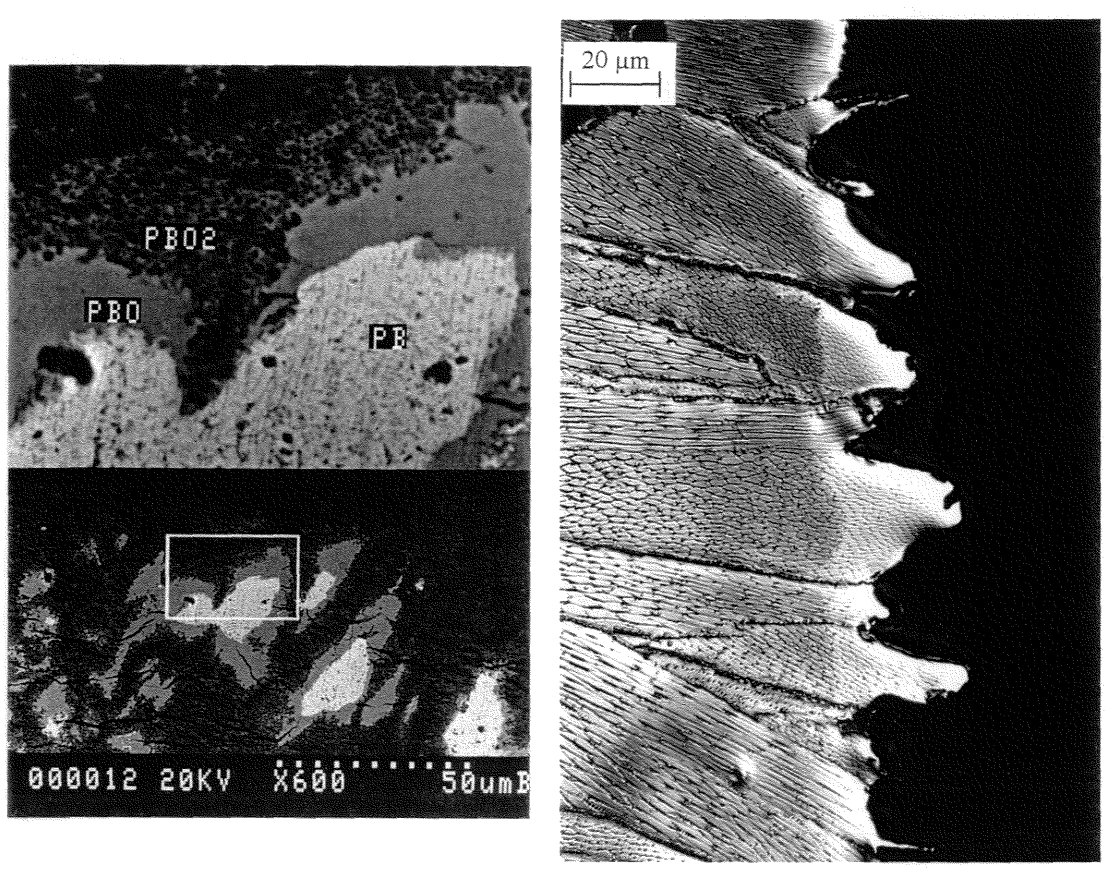



Figure IV.14 :Corrosion des alliages de plomb en conditions de surcharge
a : structure de la couche de corrosion
b : profil d'attaque que montre l'interface métal / oxyde après suppression de la couche de corrosion.

Les valeurs des pertes de masse des alliages à 0,1 et 0,08 % de calcium, qui renseignent sur l'importance de la corrosion, sont portés sur la figure IV.15 (a et b).

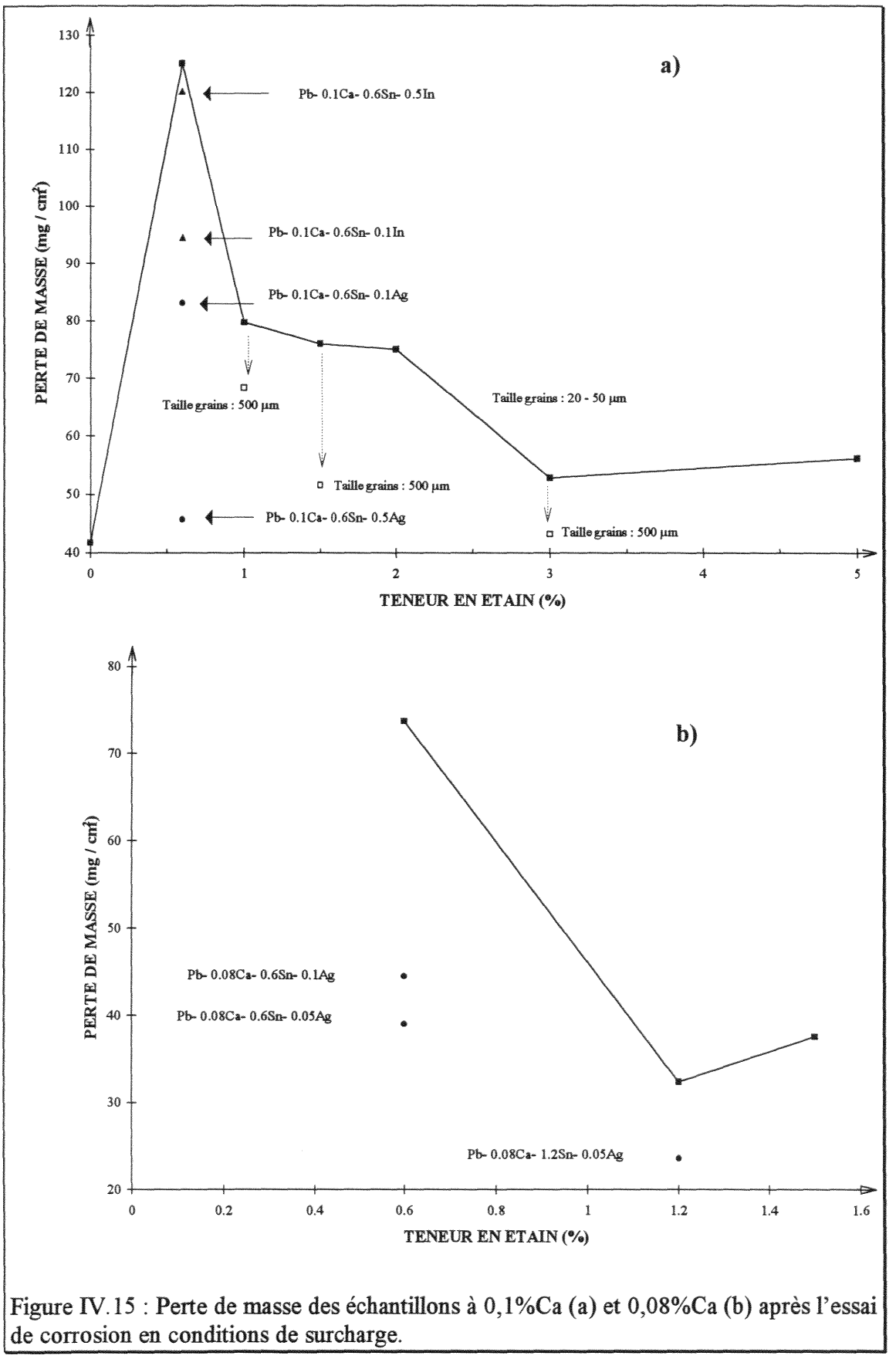



Figure IV.15 : Perte de masse des échantillons à 0,1%Ca (a) et 0,08%Ca (b) après l'essai de corrosion en conditions de surcharge.

**IV - 2 - 1 - Effet de l'étain** :

Comme dans le cas des tests simulant la décharge profonde, trois comportements vis-à-vis de la résistance à la corrosion peuvent être décelés en fonction de la teneur en étain de l'alliage :

- l'alliage de base est recouvert par la couche de corrosion la plus importante, et constitue de ce fait l'échantillon le plus sensible à la corrosion,

- les alliages moyennement chargés en étain (de 1 à 2 % de Sn) se corrodent à la même vitesse, et bien moins rapidement que l'alliage de base. Ce résultat est par ailleurs confirmé par le test réalisé avec les alliages à 0,08% de calcium,

- les alliages fortement chargés en étain (3 ou 5 % de Sn) montrent une très bonne résistance à la corrosion, puisqu'ils se recouvrent d'une couche d'oxyde environ deux fois moins importante que celle de l'alliage de base.

Cette augmentation de la résistance à la corrosion produite par une teneur croissante de l'étain dans l'alliage est en bon accord avec les conclusions de nombreuses autres études[35,36,37,38]. Toutefois, ces dernières n'ont jamais eu à comparer un tel échantillonnage d'alliages de plomb - calcium modifiés par l'étain.

Il est bon de rappeler que la série d'alliages à 0,1 % Ca, pour une teneur en étain supérieure à 1 %, montre une structure très fine (grains de 20 à 50 µm) tandis que l'alliage de base possède des grains beaucoup plus gros (150 x 500 $\mu m^2$). Or, dans la mesure où la corrosion en surcharge concerne en priorité les joints de grains, un tel écart microstructural peut conduire à des interprétations erronées. Afin d'évaluer l'influence de la taille des grains sur la corrosion, une nouvelle série d'échantillons a alors été synthétisée au laboratoire. Il s'agit des alliages Pb- 0,1%Ca- 1%Sn, Pb- 0,1%Ca- 1,5%Sn et Pb- 0,1%Ca- 3%Sn , de taille de grain comparable à celle de l'alliage de base. L'essai de résistance à la corrosion a ensuite été mené sur cette nouvelle série et les résultats sont consignés dans le tableau IV.3.

**Tableau IV.3 : Influence de la taille de grain sur la corrosion en surcharge** :

| Alliage | Δm/S structure fine ($mg/cm^2$) | Δm/S structure grossière ($mg/cm^2$) |
|---|---|---|
| Pb - 0,1 % Ca - 1 % Sn | 79,7 | 68,3 |
| Pb - 0,1 % Ca - 1,5 % Sn | 77,3 | 51,5 |
| Pb - 0,1 % Ca -3 % Sn | 52,8 | 43,2 |

Ces valeurs témoignent d'une baisse sensible de la quantité d'oxyde formée en fonction d'une structure plus grossière, et indiquent que l'essai réalisé sur les alliages à petits grains a conduit à des valeurs de Δm/S surestimées.

Il convient de garder à l'esprit que dans des conditions de surcharge, non seulement la composition chimique de l'alliage doit être absolument prise en considération, mais aussi sa microstructure.

### IV - 2 - 2 - Effet du calcium :

Compte tenu de l'effet de la taille des grains sur la corrosion, les échantillons à comparer doivent satisfaire aux deux conditions suivantes : posséder les mêmes teneurs en étain et en argent ainsi qu'une microstructure voisine. C'est le cas des alliages dont les pertes de masses sont présentées dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4 : Influence de la teneur en calcium sur la corrosion en surcharge** :

| Composition des alliages (hormis la teneur en calcium) | Δm/S pour l'alliage à 0,1 % Ca ($mg/cm^2$) | Δm/S pour l'alliage à 0,08 % Ca ($mg/cm^2$) |
|---|---|---|
| Pb - 0,6 % Sn | 125 | 73,5 |
| Pb - 0,6 % Sn - 0,1 % Ag | 83,1 | 44,5 |
| Pb - 1,5 % Sn | 77,3 | 37,6 |

Il est clair qu'une baisse de la teneur en calcium de 0,02 % entraîne une diminution de la quantité de produit de corrosion de près d'un facteur 2. L'amélioration de la tenue à la corrosion ainsi que des propriétés mécaniques (augmentation du rapport Sn/Ca) produite par cette baisse de la teneur en calcium justifie donc la décision prise en cours d'étude de remplacer la première série d'alliages à 0,1 % Ca par des alliages moins chargés en cet élément (0,08 % Ca).

**IV - 2 - 3 - Effet de l'indium** :

L'influence de l'indium sur la perte de masse de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%In est quasi nulle, tandis que l'alliage à 0,1 % d'indium présente une couche d'oxyde moins importante que celle de l'alliage de base (fig.IV.15 a). La simple mesure de perte de masse n'est cependant pas suffisante pour apprécier les qualités d'un alliage vis-à-vis de sa tenue à la corrosion. En effet, cet essai doit systématiquement être complété par une observation de l'interface métal/oxyde pour déterminer le profil d'attaque. L'exemple classiquement évoqué est le cas de la corrosion par piqûre, pour laquelle la perte de masse est minime mais les conséquences catastrophiques. Cette détermination de la nature du faciès de corrosion est en outre particulièrement importante dans le cas de l'accumulateur destiné au véhicule électrique, dont les barreaux sont constitués seulement de quelques grains dans la section.

La figure IV.16 montre la couche d'oxyde formée sur l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%In. Il apparaît une couche de corrosion très épaisse, pénétrante et profonde (épaisseur >> 200 µm).

Il est bon de rappeler que ces alliages à l'indium (surtout l'alliage le plus chargé) sont caractérisés par une ségrégation importante du composé intermétallique $\gamma$ - $InSn_4$ aux joints de grain. Afin de déterminer l'influence de ce composé, un alliage très riche en Sn et In a été synthétisé. De composition Pb- 20%In- 20%Sn, sa structure est biphasée, composée d'une part de la matrice de plomb fortement chargée en étain et indium (6 et 20 % respectivement), et d'autre part de la phase minoritaire $\gamma$ - $In\ Sn_4$. Une oxydation menée dans les conditions de surcharge provoque une attaque sélective de ce composé avec formation d'un oxyde mixte. Par ailleurs la croissance des couches de corrosion génère de telles contraintes que l'échantillon se trouve largement bombé après 5 jours d'anodisation à 1,5V.

Les alliages à l'indium corrodés en condition de surcharge sont donc recouverts d'une couche de corrosion très pénétrante, à la suite de l'oxydation préférentielle du composé $\gamma$ - In $Sn_4$ ségrégé au joint de grain.

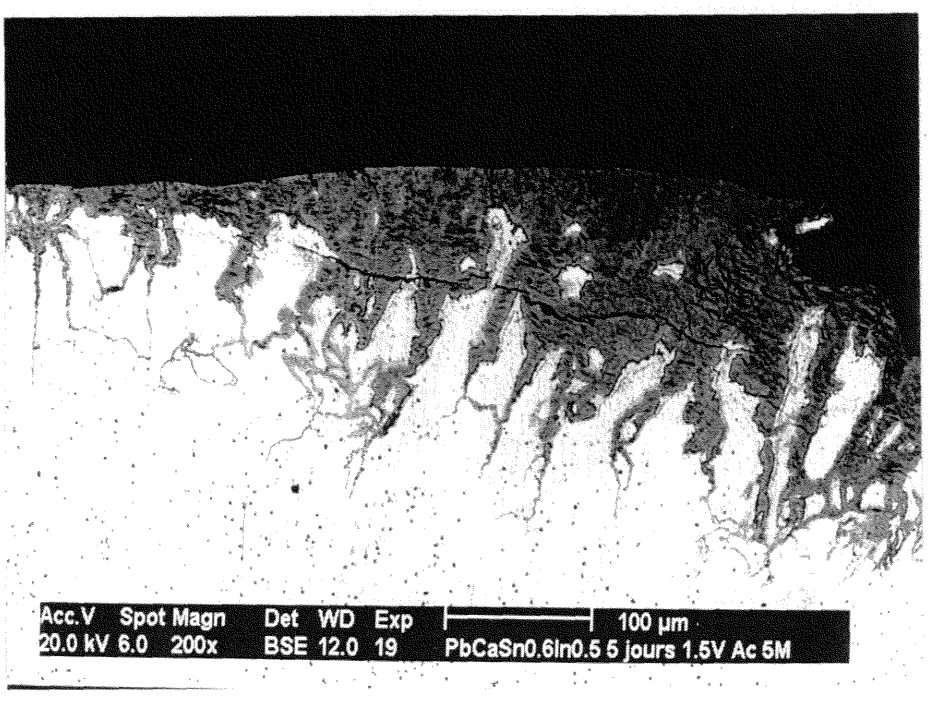



Figure IV.16 : Coupe transversale de l'alliage Pb- 0,1%Ca- 0,6%Sn- 0,5%In après oxydation 5 jours à 1,5V.

**IV - 2 - 4 - Effet de l'argent** :

Le développement des alliages de plomb à l'argent est dû à l'intérêt qu'ils suscitent comme anode pour l'électroraffinage de métaux (Zn, Cd, Cu). Les électrodes doivent présenter une bonne tenue à la corrosion en milieu fortement acide.

Des travaux anciens[39] relataient déjà la bonne résistance des alliages Pb - Ag très chargés (de 60 à 80 %) vis-à-vis de la corrosion, lors d'essais de surcharge en milieu chlorure. En milieu sulfurique, une étude menée par Bryntseva et al.[40] sur quinze alliages a révélé qu'une quantité d'oxyde minimale se formait sur l'alliage à 5 % d'argent. Les résultats de Finck et Pan[41], concernant le comportement à la corrosion des alliages Pb - Sb, indiquaient quant à eux

qu'une addition de 0,15 % Ag à l'alliage Pb- 12%Sb suffisait à supprimer le "shedding" de la couche de corrosion. Cette conclusion est d'autant plus surprenante qu'à haut potentiel (positif ou négatif), la surface des alliages de plomb à l'argent est le siège d'un important dégagement gazeux consécutif à la baisse des surtensions de l'oxygène et de l'hydrogène[42,20].

Eggett et Naden[43] ont évalué les performances d'électrodes composées de différents alliages et ont estimé que les qualités de l'alliages Pb- 1%Ag étaient équivalentes à celles d'un alliage moyennement chargé en étain (Pb- 0,62%Ca- 1,32%Sn). Comme dans l'exemple précédent, la couche de corrosion paraît adhérente et compacte. D'autre part, une étude portant sur la détermination de la nature de la couche de corrosion formée au delà de 1430 mV sur les alliages Pb- (0 - 2,5)%Ag indique que l'argent favorise la croissance de la variété $\beta$ - $PbO_2$[44].

L'influence de l'argent n'a pas été étudiée que dans le cas d'additions au métal. Des ajouts ont par exemple été réalisés à la matière active positive[45] ($Ag_2O$) ou à l'électrolyte[42] ($Ag_2SO_4$ associé à $CoSO_4$), ce qui conduit à une couche de corrosion plus fine et compacte dans le premier cas et à une durée de vie améliorée dans le second.

Tous les résultats des études citées ci-dessus témoignent d'un effet bénéfique de l'argent sur la corrosion en surcharge. Cette amélioration est sensible en terme de quantité d'oxyde formée et de propriétés mécaniques de la couche de corrosion. Les explications de cet effet de l'argent sont assez diverses.

Mao et Rao[46] attribuent notamment la très bonne résistance à la corrosion de l'alliage Pb - 4,5 % Sb - 0,2 % Ag à un effet protecteur de l'argent. Une analyse microsonde révèle effectivement que les sphéroïdes d'antimoine sont "encapsulés" par l'argent. Cette couche externe isole ainsi l'antimoine de l'électrolyte et empêche de ce fait sa dissolution préférentielle. Le profil d'attaque des alliages Pb - Sb - Ag est alors bien plus uniforme que dans le cas des alliages binaires, d'où une consommation de métal amoindrie.

Abdul Azim et al.[47] évoquent plutôt une cause cinétique. Pour eux, la couche de $PbSO_4$ intègre l'argent sous forme de sulfate $Ag_2SO_4$ et l'oxydation de cette couche en $PbO_2$ conduit à la formation d'un oxyde mixte qui ralentit la diffusion des ions.

Pavlov[48] confirme la baisse de surtension de l'oxygène sur la surface des alliages à l'argent et l'évalue à 50 - 70 mV. Il explique le bon comportement de ces alliages vis-à-vis de la corrosion grâce à un modèle proche de celui de Abdul Azim. En effet, il suppose que l'argent est présent dans la couche de corrosion sous forme d'une solution solide ou d'un oxyde défini

qui possède la propriété de diminuer la mobilité des ions oxygène à l'intérieur de la couche d'oxyde et donc d'abaisser la vitesse de corrosion.

Les résultats de notre étude confirment tout à fait l'effet bénéfique de l'argent rapporté ci-dessus. En effet, la figure IV.15 montre qu'une addition de seulement 0,1 % d'argent, à l'alliage de base, produit une baisse d'un tiers de la quantité d'oxyde formé, tandis qu'un ajout de 0,5 % accentue encore cette résistance à la corrosion en réduisant de près d'un facteur 3 la perte de masse.

Le comportement vis-à-vis de la corrosion en surcharge de l'alliage Pb- 0,1%Ca - 0,6%Sn- 0,1%Ag est ainsi très voisin de celui des alliages moyennement chargés en étain (1 ; 1,5 ; 2 %). Cette action protectrice de l'argent est de plus confirmée par la série d'alliages contenant 0,08 % de calcium, pour laquelle une addition de 0,05 ou 0,1 % d'argent induit une diminution de moitié de la vitesse de corrosion. L'effet combiné d'une teneur assez élevée en étain et en argent est illustré par la perte de masse de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn - 0,05%Ag, divisée par trois par rapport à celle de l'alliage de base.

L'action de l'argent a d'autre part été vérifiée par Exide Europe lors du même test de corrosion accélérée que celui employé sur les plaques, mais prolongé jusqu'à treize jours et réalisé sur des grilles nues. Les résultats apparaissent au tableau IV.4 et confortent l'idée selon laquelle l'argent améliore la résistance à la corrosion des alliages.

**Tableau IV.4 : Résultats du test de corrosion accélérée réalisé par Exide Europe**

| Alliage | Perte masse (%) |
|---|---|
| Pb - 0,08 % Ca - 0,6 % Sn | 37 % |
| Pb - 0,08 % Ca - 0,6 % Sn - 0,05 % Ag | 24 % |
| Pb - 0,08 % Ca - 0,6 % Sn - 0,1 % Ag | 26 % |

Enfin, comme dans le cas des expériences menées sur les plaques, la quantité de produit de corrosion formée pour un alliage chargé en argent à 0,05 ou 0,1 % est très proche. Ceci suggère qu'un apport de seulement 500 ppm d'argent serait sans doute suffisant pour améliorer la résistance de l'alliage, tout en s'affranchissant des problèmes de fragilité liés à de plus hautes teneurs en argent (voir paragraphe III-4-2).

**IV - 2 - 5 - Discussion** :

L'essai d'oxydation simulant la fin de charge de l'accumulateur provoque la formation d'une couche d'oxyde constituée de monoxyde mais surtout de dioxyde de plomb. La croissance de ces couches de densité plus faible que celle du substrat ($\rho Pb$ = 11,3 kg/dm$^3$, $\rho PbO$ = 9,35 kg/dm$^3$, $\rho PbO_2$ = 9,64 kg/dm$^3$) génère des contraintes produites par l'expansion des oxydes et dont l'intensité peut être considérable. Ainsi, Kelly et al.[36] présentent une photographie d'une tôle de 1 mm d'épaisseur, nettement bombée à la suite d'un essai de surcharge à 50°C pendant 90 jours, comme l'est également notre électrode Pb- 20%In- 20%Sn après un test plus court mené dans des conditions identiques. Dans le même ordre d'idée, un test de corrosion accélérée (1,2 - 1,3 V pendant 11 semaines à 80°C) proposé par Giess[35], conduit à des allongements de grilles supérieurs à 10 %. Encore plus convaincante est l'observation des soudures interéléments de batteries en fin de vie, sujettes souvent à une déformation importante bien que ces pièces soient d'une épaisseur proche du centimètre[49].

On peut supposer par ailleurs que la résistance à la déformation des alliages constitue un paramètre important dans leur corrosion sous contrainte et que cette dernière progresse d'autant plus vite que les propriétés mécaniques de l'alliage seront abaissées. Ce comportement inégal vis-à-vis de la corrosion sous contrainte apparaît clairement pour des alliages présentant à la fois des zones vieillies et des zones survieillies dont les caractéristiques sont plus faibles (voir paragraphe III-3-1-1). La figure IV.17 présente en effet la surface corrodée de l'alliage de base (a) et de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag (b) après suppression des produits de corrosion. La surface de ce dernier montre au voisinage du joint de grain une zone perturbée, creusée, qui correspond à l'emplacement de la couche d'oxyde avant sa dissolution. Le cœur du grain quant à lui est intact et semble n'avoir été que très superficiellement corrodé. Grâce à l'observation de la coupe transversale de l'alliage après attaque (fig. IV.17 c), il est facile d'attribuer les zones corrodées aux zones survieillies, tandis que la partie vieillie ne paraît pas oxydée. Cette sensibilité à la corrosion des zones survieillies se trouve de plus confirmée par l'alliage de base, de structure complètement transformée, et dont la surface est totalement corrodée. En complément, le test de perte de masse a été appliqué à l'alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn dans les deux états limite : survieilli (après traitement thermique de deux semaines à 60°C) et vieilli. Les résultats obtenus sont cohérents avec les observations précédentes puisque le matériau non survieilli présente une quantité de produit de corrosion nettement moins importante que celle de l'alliage transformé (46,2 mg/cm$^2$ et 65,0 mg/cm$^2$ respectivement).

Dans cette hypothèse, la meilleure résistance à la corrosion induite par la diminution de la teneur en calcium de 0,1 à 0,08% trouve probablement son explication dans l'amélioration du comportement mécanique des alliages produite par l'augmentation du rapport $\mathcal{R}$ = Sn/Ca : en effet une addition d'étain moins importante est dans ce cas suffisante pour retarder et minimiser les transformations discontinues de survieillissement.

Même si la vulnérabilité des zones survieillies vis-à-vis de l'oxydation à haut potentiel anodique semble irréfutable, un autre mécanisme doit cependant être invoqué pour expliquer la meilleure tenue à la corrosion des alliages très riches en étain par rapport aux alliages moyennement chargés, puisque ces échantillons sont tous caractérisés par un survieillissement comparable et très limité. L'étain aurait donc également une incidence sur les processus de croissance des couches d'oxyde par diffusion à l'état solide, comme dans le cas des essais simulant la décharge profonde.

a)

b)

c)

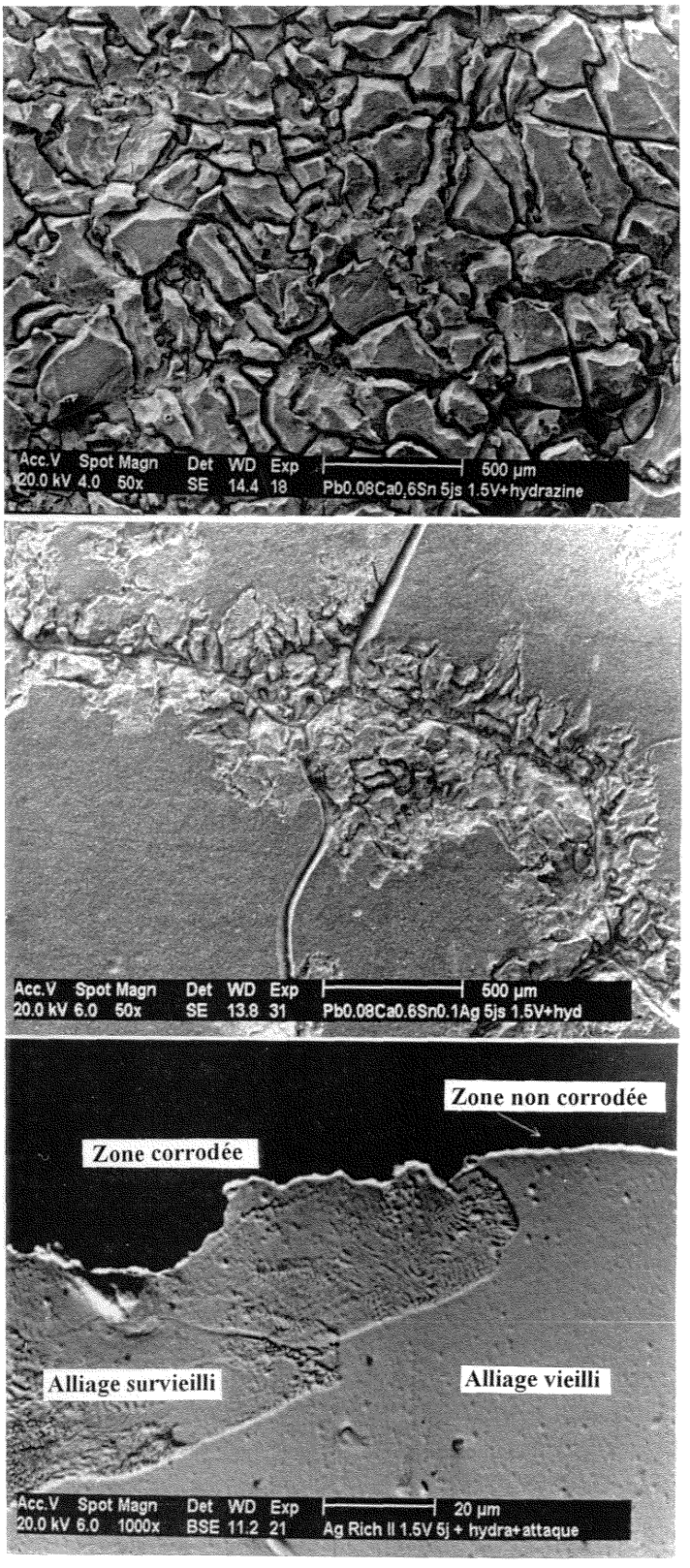



Figure IV.17 : Micrographies MEB de la surface des alliages Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn (a) et Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag (b) après suppression de la couche de corrosion formée lors du test de surcharge.

c : coupe transversale de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag.

## IV - 3 - Essais industriels :

### IV - 3 - 1 - Essai de cyclage :

Le test TC69 appliqué aux batteries est caractérisé par une forte et rapide décharge (100 % de profondeur de décharge : différence de potentiel de 8,6 V aux bornes de l'accumulateur), suivie d'une charge intense. Les grilles reçues dans ces deux états extrêmes ont été étudiées.

Les résultats de l'étude effectuée par Exide Europe sont consignés dans le tableau IV.5. Ils montrent que les quatre alliages résistent inégalement au test de cyclage, le meilleur étant le plus chargé en étain (Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn).

**Tableau IV - 5 : Quelques paramètres physiques de l'accumulateur cyclé déchargé**[50]

| Alliage | Perte de masse (%) | Croissance de la grille (%) | Sn dans la matière active négative (ppm) | Ag dans la matière active négative (ppm) | Nombre de cycles effectués |
|---|---|---|---|---|---|
| Pb - 0,08% Ca - 0,6% Sn | 9 | 0,40 | 100 | 10 | 150 |
| Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn-0,05%Ag | 11 | 0,15 | 75 | 55 | 175 |
| Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag | 11 | 0,10 | 80 | 50 | 175 |
| Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn | 12 | 0,30 | 200 | 10 | 200 |

Les analyses de la matière active négative témoignent d'une dissolution des éléments d'alliage Sn et Ag dans l'électrolyte, éléments qui vont par la suite probablement se réduire à l'électrode négative.

IV-3-1-1 - Grilles déchargées

Les figures IV.18-21 présentent les micrographies de barreaux corrodés, débarrassés de la majorité de leur matière active. Il apparaît tout d'abord que la plus grande partie de l'alliage est encore intacte après l'essai, ce qui suggère que la batterie n'a pas souffert de mauvaises propriétés du métal, mais plutôt de problèmes liés à la couche de corrosion (passivation ?) ou à la matière active positive (PCL 2).

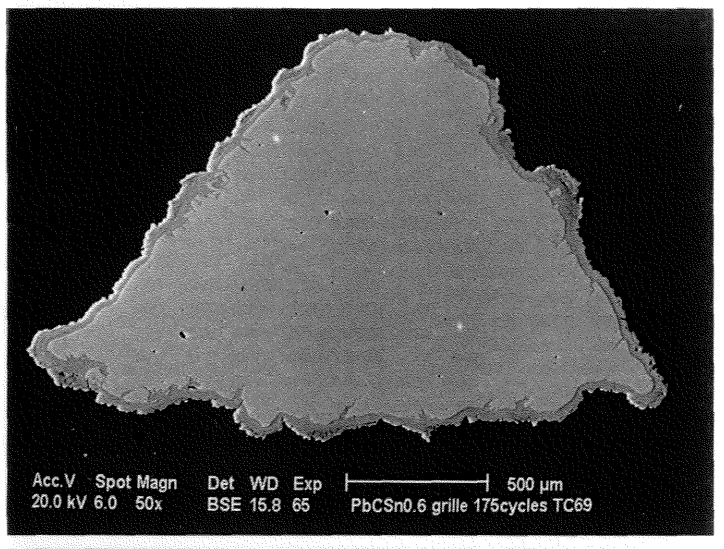
L'alliage de base possède une couche de corrosion épaisse (35 µm) majoritairement constituée de $PbO_2$ (identifié par diffraction des rayons X sur des produits de grattage), pénétrant profondément le long des joints de grain, et bordée côté métal d'un très mince film de PbO (fig. IV.18 c). De faibles quantités de $PbSO_4$ sont également présentes dans la partie superficielle de la couche de corrosion. Le cyclage de l'alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag a généré une couche d'oxyde légèrement plus fine et caractérisée par la présence de fissures parallèles au barreau (fig. IV.19). Les alliages Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag et Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn (fig.IV.20, 21) possèdent quant à eux une couche d'oxyde très régulière et fine (25 et 15 µm respectivement), surtout dans le cas de l'alliage ternaire soumis au plus grand nombre de cycles (200).

Plusieurs profils de concentration en Sn, S, Pb, O, effectués à travers la couche d'oxyde ont permis d'observer que la teneur en étain de la couche d'oxyde était voisine de celle du métal (figures IV.22 a - 25 a). Les analyses microsonde ont par ailleurs conduit à l'évaluation des fractions relatives de $PbSO_4$ et de $PbO_2$ à travers la couche de corrosion (fig. IV.22 b - 25 b), puisque :

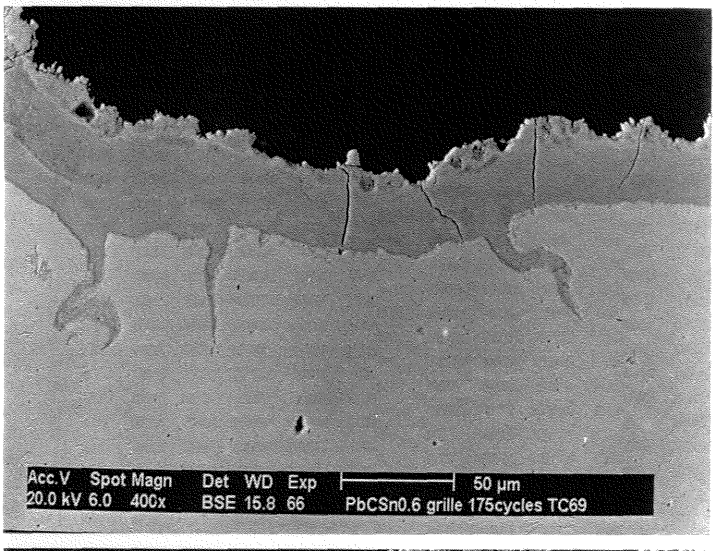
$$x_{PbSO4}\,(at\ \%) = \frac{207 * X_S}{32 * X_{Pb}}$$

$$x_{PbO2}\,(at\ \%) = 100 - x_{PbSO4}$$

a)




b)




c)

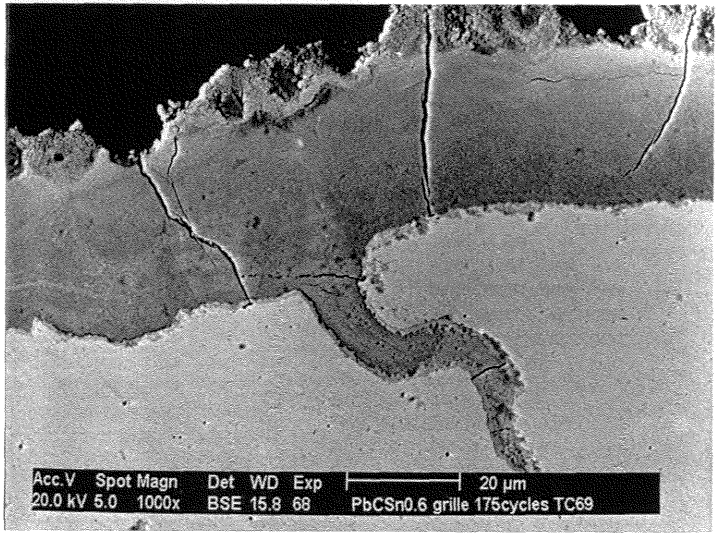
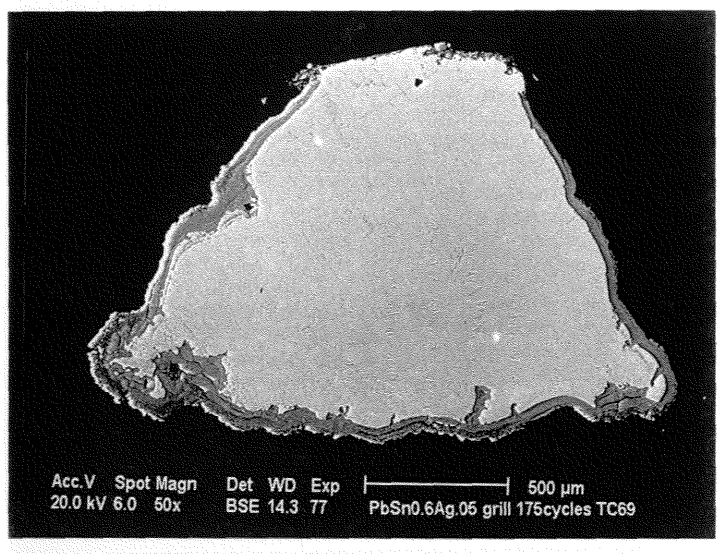
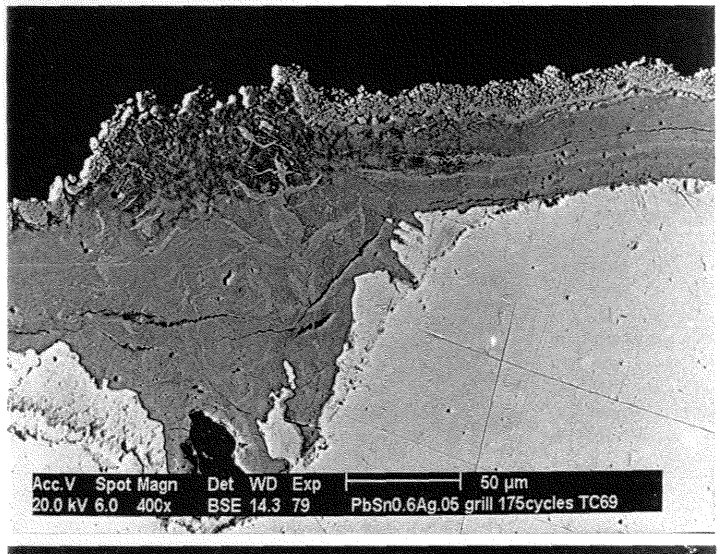



Figure IV.18 : Coupe transversale à plusieurs grossissements du barreau de composition Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn après 150 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde.

a)




b)




c)

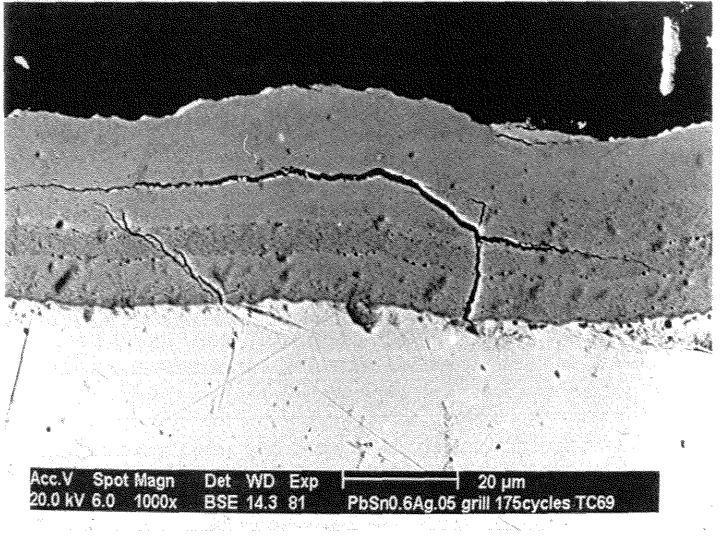
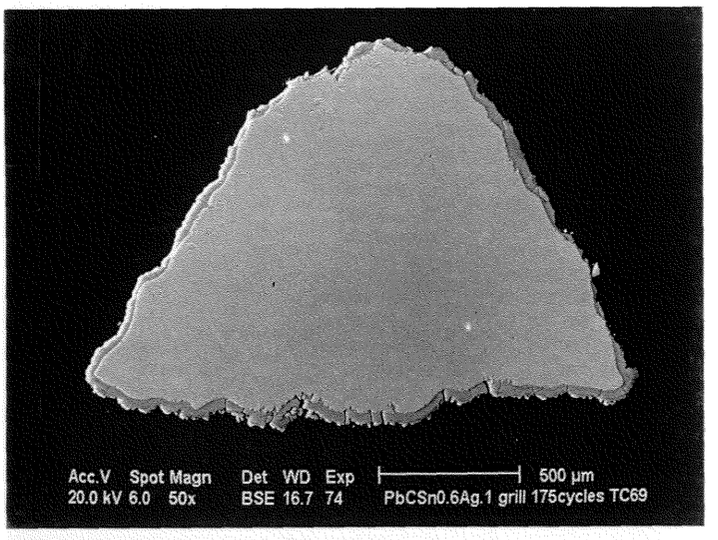
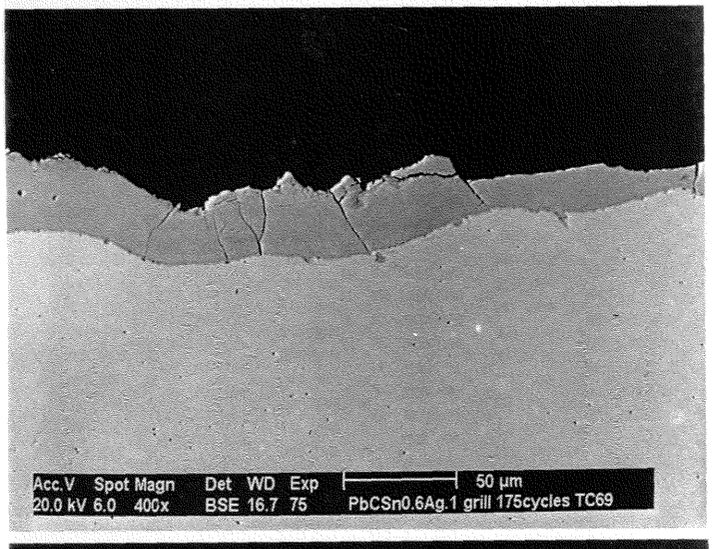



Figure IV.19 : Coupe transversale à plusieurs grossissements du barreau de composition Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag après 175 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde.

a)




b)




c)

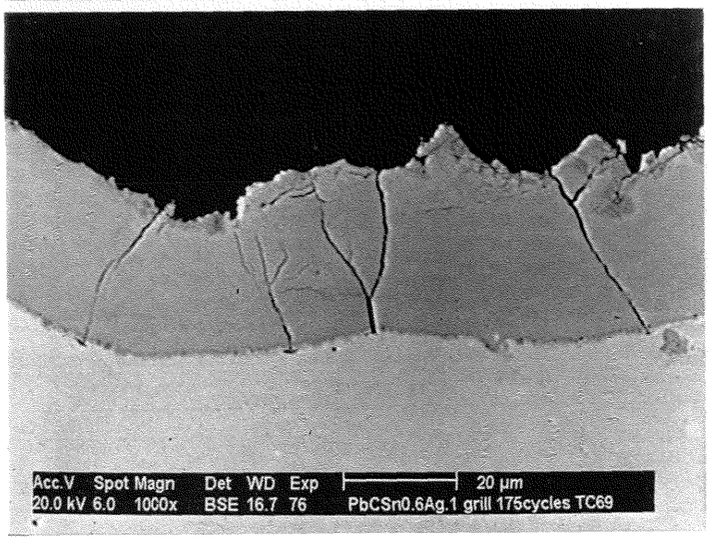
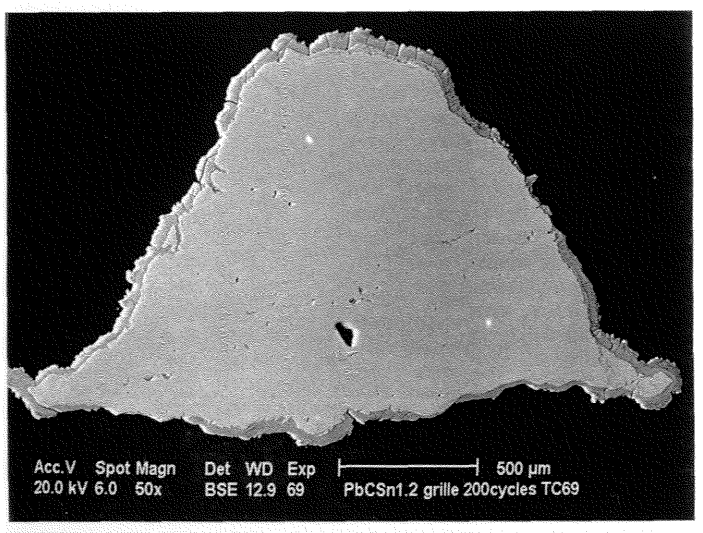
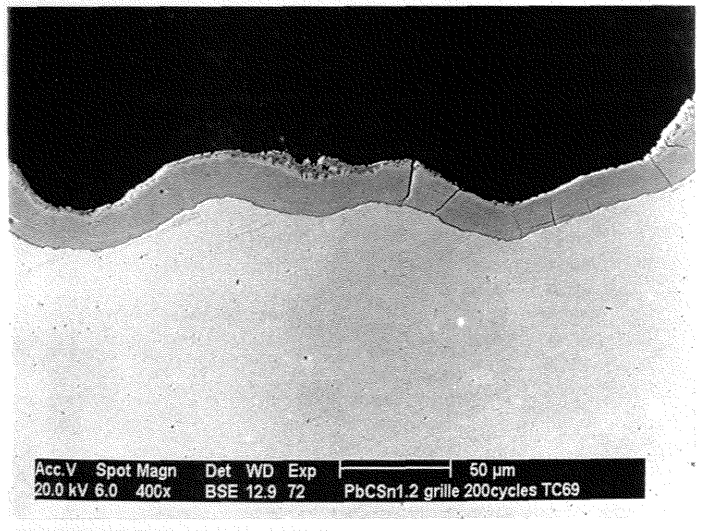



Figure IV.20 : Coupe transversale à plusieurs grossissements du barreau de composition Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag après 175 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde.

a)




b)




c)

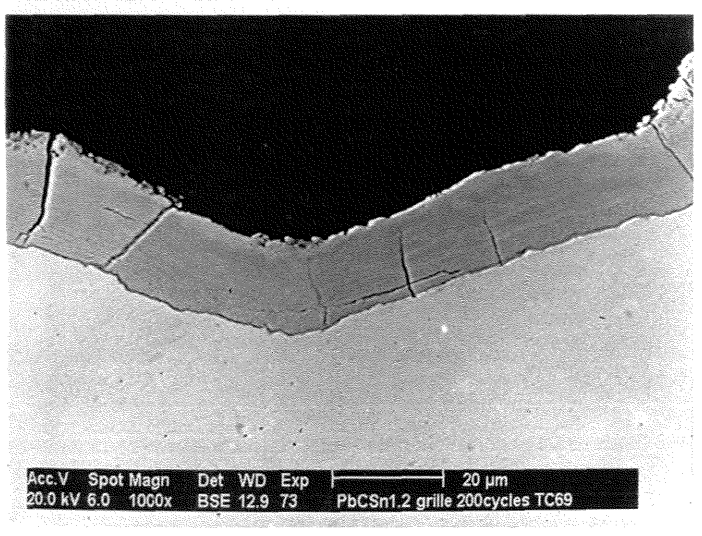



Figure IV.21 : Coupe transversale à plusieurs grossissements du barreau Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn après 200 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde.

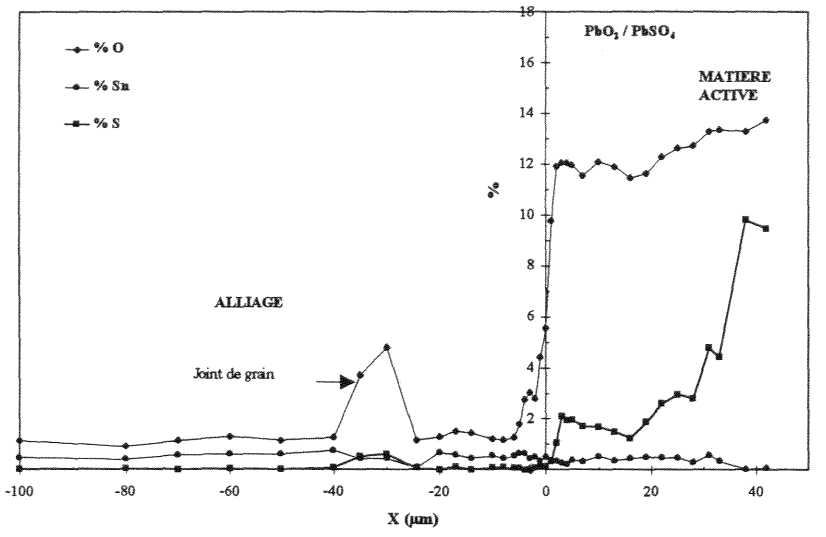
On constate que la proportion de $PbSO_4$ augmente continûment dans le cas de l'alliage de base, depuis le métal jusqu'à l'interface couche de corrosion / matière active positive. La couche d'oxyde formée sur les autres grilles est par contre constituée sur presque toute son épaisseur de $PbO_2$ en contact avec le substrat, puis la quantité de $PbSO_4$ augmente brutalement dans la zone correspondant aux premières couches encore adhérentes de matière active. La présence de $PbSO_4$ à l'intérieur de la couche d'oxyde est sans doute due à la transformation de $PbO_2$ en $PbSO_4$, permise par la pénétration de l'électrolyte au cœur de la couche grâce aux nombreuses fissures.

Ainsi, même s'il est clair que les conditions du test TC69 sont radicalement différentes de celles des essais réalisés en laboratoire (décharge profonde et surcharge), il apparaît à nouveau le même effet bénéfique de l'argent et de l'étain déjà mentionné plusieurs fois : l'addition de ces éléments à l'alliage semble dans ce cas augmenter la durée de vie, diminuer notablement l'épaisseur de la couche de corrosion tout en améliorant sa compacité.

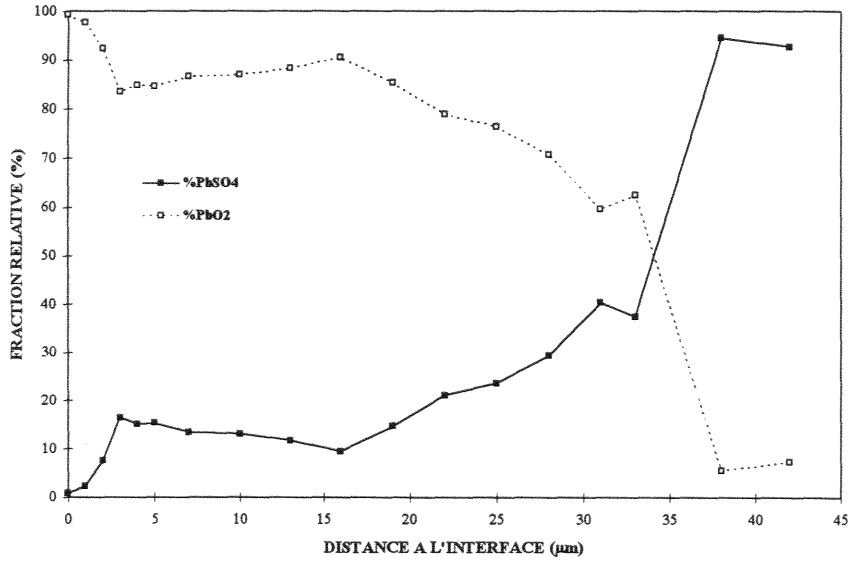
IV-3-1-2 - Grilles chargées

La charge de l'accumulateur s'effectue correctement pour tous les alliages puisqu'il apparaît que la transformation de la couche de corrosion en $PbO_2$ est totale dans tous les cas (fig. IV.22 c - 25 c). Le sulfate de plomb formé lors de la décharge, et principallement relevé sur l'alliage de base, semble donc pouvoir se réoxyder facilement en $PbO_2$. Ceci confirme que le défaillance des batteries testées est plus attribuable à la matière active qu'au rôle passivant de $PbSO_4$ et (ou) PbO.

a)




b)




c)

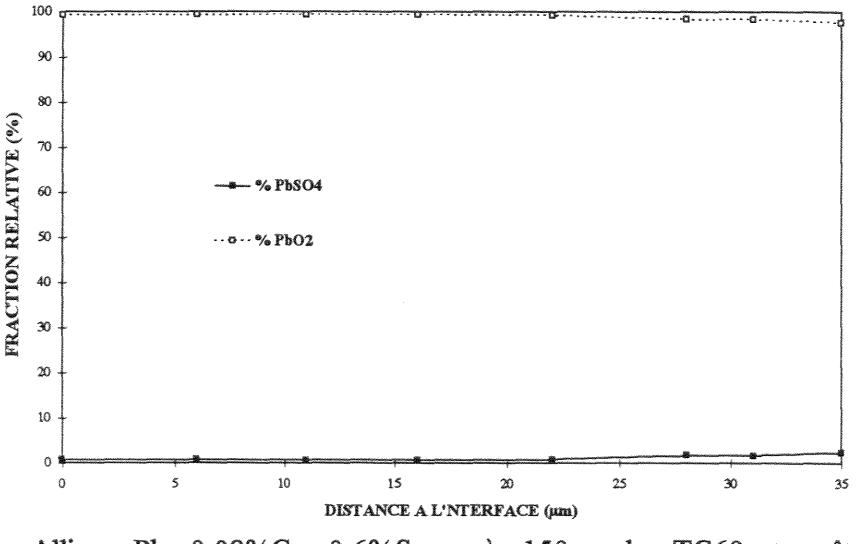
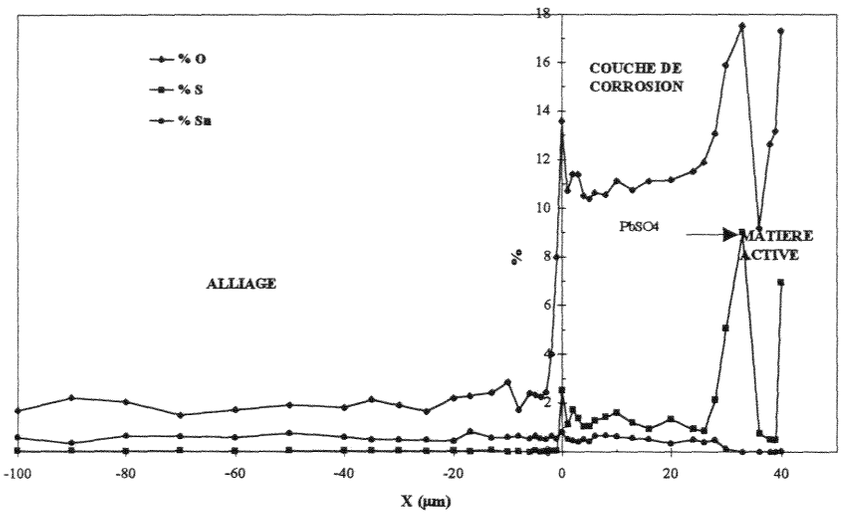
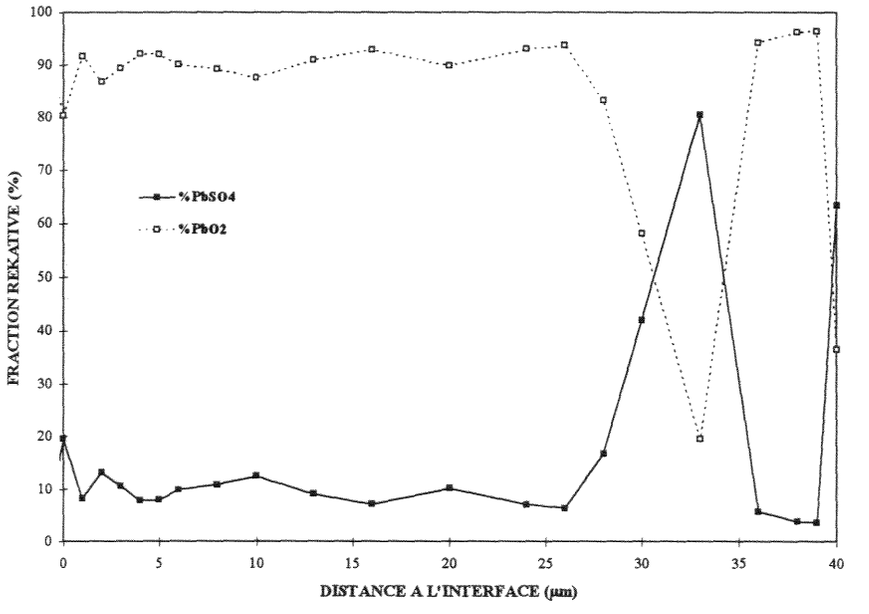



Figure IV.22 : Alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn après 150 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde. Détermination de la teneur en Sn, S, O à travers la couche d'oxyde (a), fraction relative en $PbO_2/PbSO_4$ à l'état déchargé (b) et chargé après 75 cycles (c).

a)




b)




c)

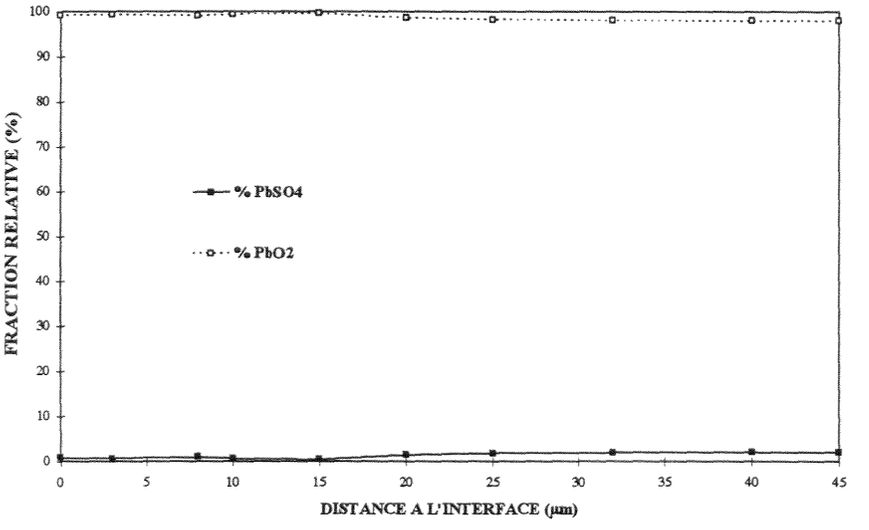
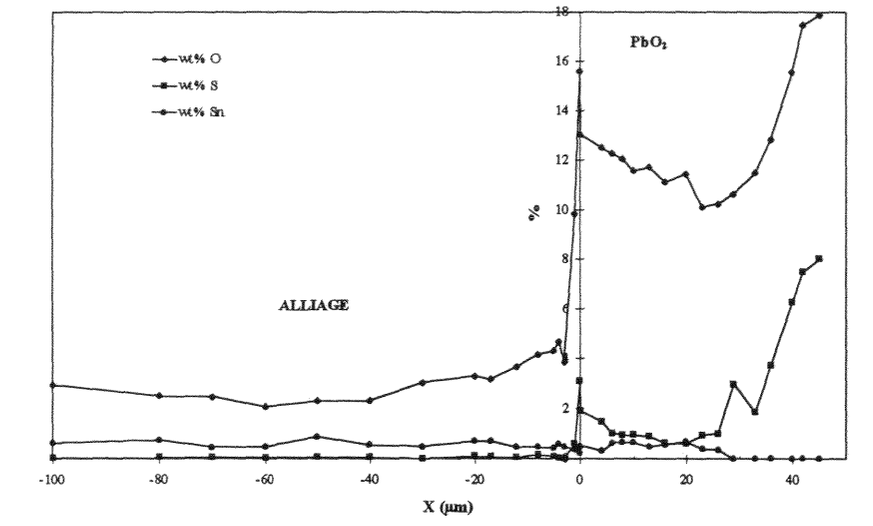
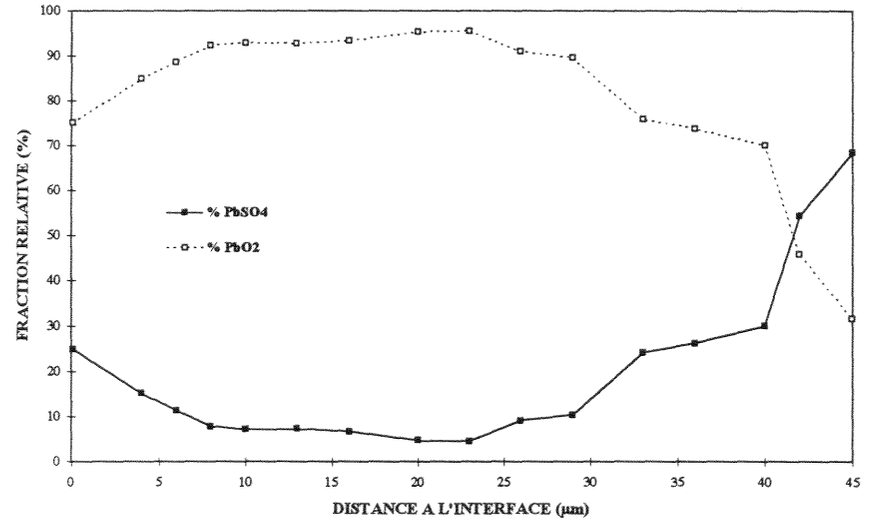



Figure IV.23 : Alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag après 175 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde. Détermination de la teneur en Sn, S, O à travers la couche d'oxyde (a), fraction relative de $PbO_2/PbSO_4$ à l'état déchargé (b) et chargé après 175 cycles (c).



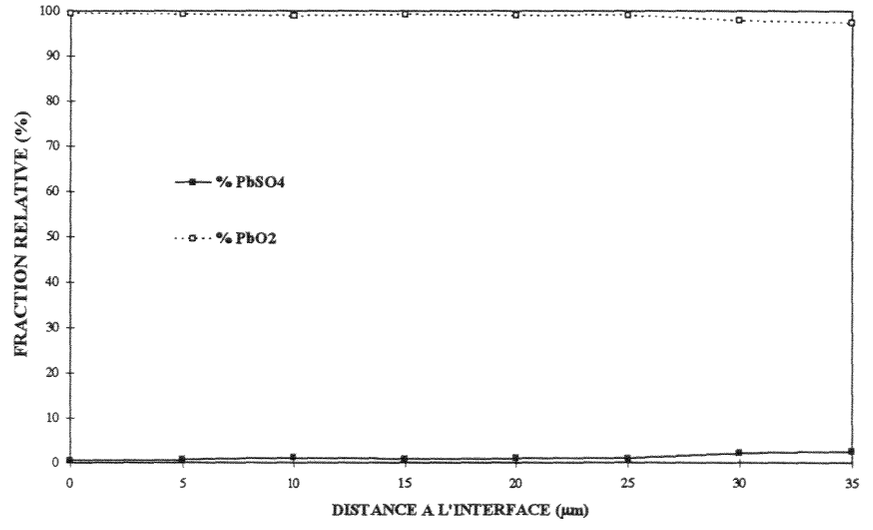
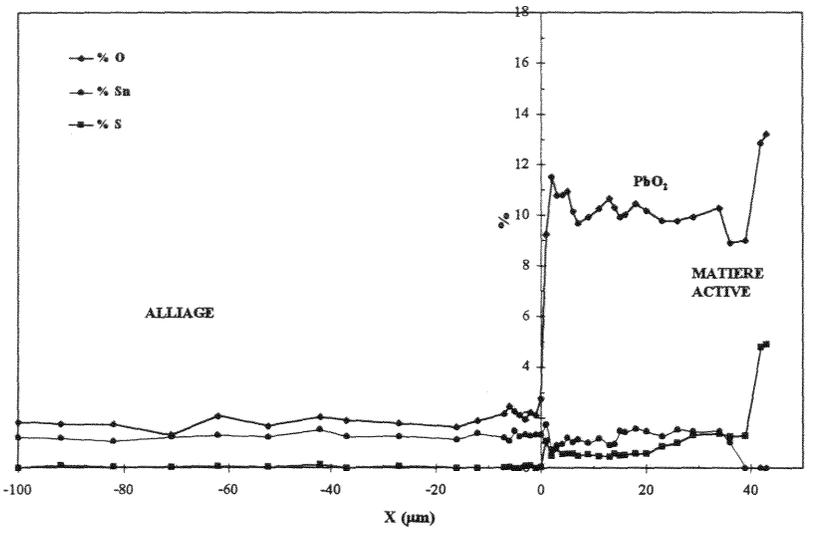
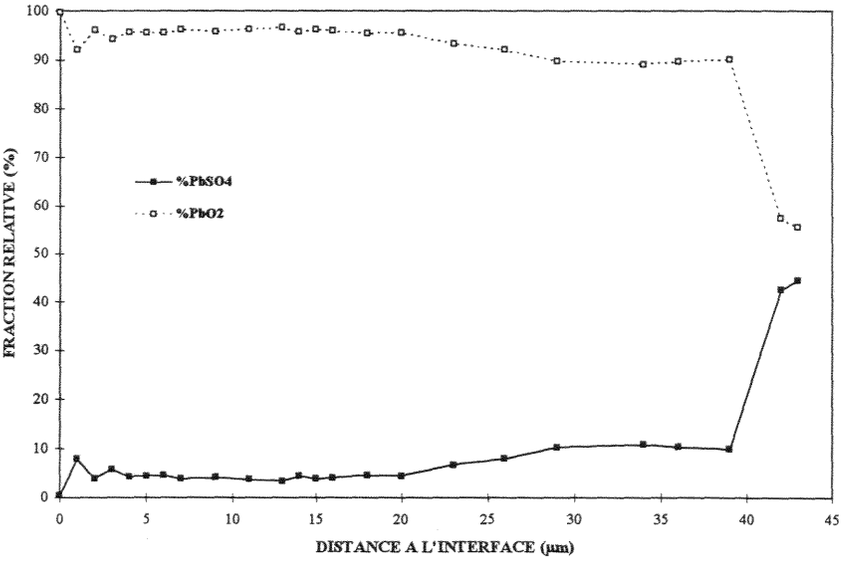




Figure IV.24 : Alliage Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag après 175 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde. Détermination de la teneur en Sn, S, O à travers la couche d'oxyde (a), fraction relative en $PbO_2/PbSO_4$ à l'état déchargé (b) et chargé après 150 cycles (c).

a)




b)




c)

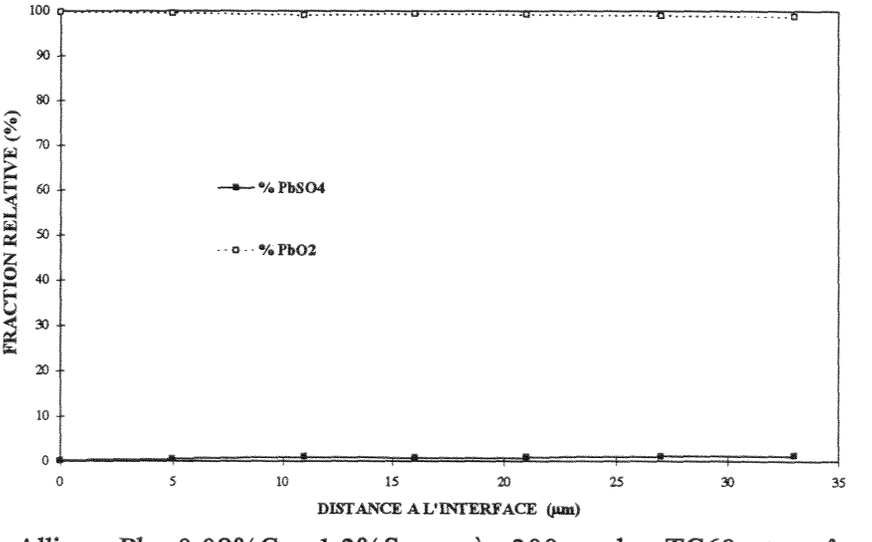



Figure IV.25: Alliage Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn après 200 cycles TC69 et arrêt en décharge profonde. Détermination de la teneur en Sn, S, O à travers la couche d'oxyde (a), fraction relative en $PbO_2/PbSO_4$ à l'état déchargé (b) et chargé après 175 cycles (c).

**IV - 3 - 2 - Essai d'autodécharge** :

Ce test concerne l'évolution de la batterie chargée en période de stockage. Un premier essai effectué à température ambiante n'avait pas révélé de différences sensibles de comportement entre les quatre alliages si bien que l'expérience a été renouvelée dans des conditions plus sévères (80°C). Durant les huit mois de l'essai, des mesures électriques (tension, résistance interne) et de perte de masse ont été réalisées chez Exide Europe. Elles indiquent que tous les alliages se comportent d'une manière acceptable, même s'il apparaît que les alliages contenant de l'argent sont sujets à une autodécharge plus prononcée (accélération de l'augmentation de la résistance interne après quelques mois).

Le travail qui nous a été confié consistait à déterminer la nature de la couche de corrosion formée. Des coupes métallographiques ont donc été réalisées sur les grilles après élimination de l'essentiel de la matière active (fig. IV.26). Les épaisseurs de la couche de corrosion en début de test, c'est-à-dire à l'issue du procédé de formation, et après huit mois, sont consignées dans le tableau IV.6.

**Tableau IV - 6 : Epaisseur de la couche de corrosion formée en début et après huit mois de stockage de la batterie chargée**

| Alliage | Epaisseur de la couche de corrosion après formation (µm) | Epaisseur de la couche de corrosion après 8 mois d'autodécharge (µm) |
|---|---|---|
| Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn | 15 | 80 |
| Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag | 13 | 50 |
| Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag | 5 | 70 |
| Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn | 8 | 100 |

Si, de la même manière que lors du test simulant la surcharge l'effet de l'argent et de l'étain se manifeste sur les épaisseurs des couches de corrosion issues du procédé de formation, il est par

contre moins évident (voire opposé dans le cas de l'alliage à 1,2 % d'étain) après huit mois d'autodécharge.

La croissance de la couche de corrosion formée en circuit ouvert résulte de mécanismes chimiques entre l'électrolyte et la matière active, et diffusionnels dans la couche de corrosion. De nombreux oxydes, certains même à stœchiométrie intermédiaire, ont ainsi été identifiés par analyse microsonde. La succession des produits de corrosion formés (du métal vers la matière active) sur l'alliage de base et les alliages à l'argent est la suivante : PbO, $Pb_3O_4$, $PbO_2$, $PbSO_4$ (poreux), $Pb_2O_3$ et enfin $PbSO_4$ cristallin. Il est à noter que la présence d'un oxyde entre les deux couche de $PbSO_4$ avait déjà été signalée par El Ghachcham[22]. L'alliage contenant 1,2 % de Sn n'est quant à lui recouvert le plus souvent que de strates successives de $PbO_2$ et de $PbSO_4$. Un film de PbO de l'ordre du micromètre est parfois observé mais sa conductivité est telle que la recharge de l'accumulateur ne devrait pas en souffrir (voir essais de rechargeabilité paragraphe IV.1.3.3).

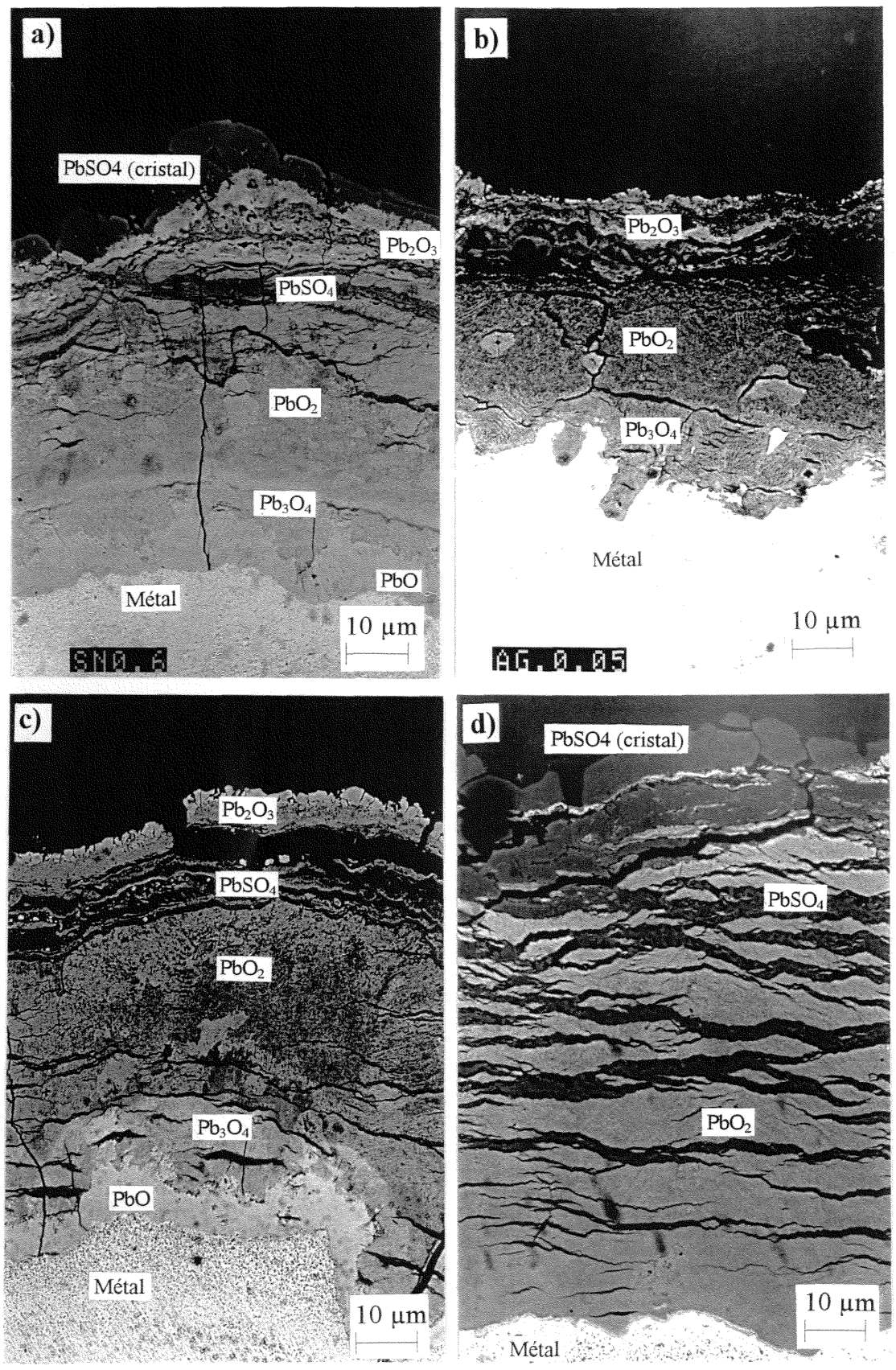



Figure IV.26 : Coupe transversale des grilles après 8 mois d'autodécharge à 50°C,
a : Pb-0,08%Ca- 0,6%Sn b : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag
c : Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,1%Ag d : Pb-0,08%Ca- 1,2%Sn

## IV - 4 - Conclusion :

La couche de corrosion formée sur les alliages de plomb soumis aux conditions de décharge profonde (7 jours d'anodisation à 0,7 V dans une solution d'acide sulfurique 0,5 M), est composée d'une couche fine et poreuse de $PbSO_4$ ainsi que d'une couche de PbO en contact avec le métal. Alors que l'épaisseur de la couche externe est indépendante de la composition de l'alliage (2-3 µm quel que soit l'alliage), celle de PbO semble par contre étroitement corrélée à la teneur en étain du substrat. Ainsi, l'alliage à 0,6 % Sn est recouvert de la couche de monoxyde de plomb la plus épaisse. Au delà de cette teneur en étain et jusqu'à 2% il apparaît une baisse continue de la quantité de PbO formée. Cette couche disparaît au profit d'un très mince film d'un oxyde de valence supérieure pour des concentrations en étain supérieures à 2%. L'étain est présent à l'intérieur de la couche de monoxyde à une teneur très proche de celle de l'alliage, et sous deux états d'oxydation : minoritairement sous forme de $Sn^{II}$, mais surtout sous forme de $Sn^{IV}$. Une étude menée par microscopie électronique à transmission a révélé que la structure de PbO est colonnaire, avec présence d'un fort enrichissement du joint de grain en étain. La dépassivation de la couche de PbO observée dans le cas d'alliages Pb - Sn est ainsi expliquée par un mécanisme de percolation de $SnO_2$ ségrégé dans les espaces intergranulaires.

La tenue à la corrosion des alliages a été évaluée grâce à une mesure de sa perte de masse après l'élimination de la couche d'oxyde formée en conditions de surcharge (maintien durant 5 jours à un potentiel de 1,5 V dans $H_2SO_4$ 5 M à 50°C). La couche de corrosion se compose dans ce cas d'une fine couche dense et interne de PbO, recouverte d'une couche épaisse de dioxyde de plomb.

La couche de corrosion des alliages à l'indium est très pénétrante du fait de l'oxydation préférentielle du composé γ - $InSn_4$ ségrégé aux joints de grains.

L'oxydation à haut potentiel anodique peut être assimilée à un mécanisme de corrosion sous contrainte. Dans cette hypothèse, la résistance à la corrosion se trouve très fortement corrélée au comportement mécanique du métal. Les zones survieillies, aux propriétés mécaniques plus faibles, sont ainsi plus vulnérables à l'oxydation que les zones vieillies. Ceci permet notamment d'expliquer la forte sensibilité à la corrosion de l'alliage de base, sujet à un survieillissement rapide et total. Par contre, les alliages à l'argent ou plus fortement chargés en étain (≥ 1 %), dotés de bonnes caractéristiques mécaniques et ne souffrant que d'un survieillissement localisé, bénéficient quant à eux d'une bonne résistance à la corrosion. Une

baisse de la teneur en calcium semble également faire diminuer la quantité de produit de corrosion formée, ce qui peut probablement s'expliquer par l'amélioration des propriétés mécaniques induites par l'augmentation du rapport Sn/Ca.

Un test industriel de cyclage, caractérisé par des charges et décharges complètes (TC69), a également été effectué sur batterie. Une addition d'étain, et d'argent dans une moindre mesure, augmente la durée de vie de l'accumulateur, tout en réduisant l'épaisseur de la couche d'oxyde et en améliorant sa compacité. Les couches de corrosion analysées après charge ou décharge sont essentiellement constituées de $PbO_2$, à l'exception de l'alliage de base, dont la couche contient après décharge des quantités de $PbSO_4$ non négligeables, mais qui semblent toutefois se réoxyder au cours de la charge suivante.

L'essai d'autodécharge représentatif de l'évolution en circuit ouvert de la batterie chargée indique encore une fois clairement l'influence de l'étain dans les mécanismes de croissance des oxydes puisque pour l'alliage le plus chargé en cet élément il n'y a plus formation d'oxydes "$PbO_x$", en l'occurrence de $Pb_2O_3$ et $Pb_3O_4$.

## Références bibliographiques du chapitre IV :

[1] K. K. Constanti, A. F. Hollenkamp, M. J. Koop, K. McGregor, "Physical change in positive-plate material - an underrated contributor to premature capacity loss", Journal of Power Sources, **55** (1995) pp 269-275.

[2] A. Winsel, E. Voss, U. Hullmeine, "The aggregate-of-spheres (kugelhaufen) model of the $PbO_2$ / $PbSO_4$ electrode", Journal of Power Sources, **30** (1990) pp 209-226.

[3] E. Voss, U. Hullmeine, A. Winsel, "Behaviour of the $PbO_2$ / $PbSO_4$ electrods in sulphuric acid containing tin ions", Journal of Power Sources, **30** (1990) pp 33-40.

[4] E. Bashtavelova, A. Winsel, "$PbO_2$ active material as an electrocristalline network", Journal of Power Sources, **46** (1993) pp 219-230.

[5] E. Meissner, E. Voss, "Reversible capacity decay of positive electrodes in lead / acid cells", Journal of Power Sources, **33** (1991) pp 231-244.

[6] J. Yamashita, H Yufu, Y. Matsumaru, "Crystal growth of $PbO_2$ and its relation to the capacity loss of positive plates in sealed lead / acid batteries", Journal of Power Sources, **30** (1990) pp 13-21.

[7] C. Brisseau, Thèse de doctorat, "Etude morphologique et structurale des mécanismes de dégradation des batteries plomb / acide à recombinaison de gaz lors des tests de cyclage et de surcharge", Université des Sciences et Technologie de Lille (1996).

[8] D. Pavlov, "The lead-acid battery lead dioxide active mass : a gel-crystal system with proton and electron conductivity", Journal of the Electrochemical Society, **139** (1992) pp 3075-3080.

[9] D. Pavlov, "Prematury capacity loss (PCL) of the positive lead / acid battery plate : a new concept to describe the phenomenon", Journal of Power Sources, **42** (1993) pp 345-363.

[10] A. F. Hollenkamp, K. K. Constanti, M. J. Koop, L. Aputeanu, M. Calabek, K. Micka, "Effects of grid alloy on the properties of positive-plate corrosion layers in lead / acid batteries. Implications for prematury capacity loss under repetitive deep-discharge cycling service", Journal of Power Sources, **48** (1994) pp 195-215.

[11] A. F. Hollenkamp, "Prematury capacity loss in lead / acid batteries : a discussion of the antimony-free effect and related phenomena", Journal of Power Sources, **36** (1991) pp 567-585.

[12] A. F. Hollenkamp, K. K. Constanti, A. M. Huey, M. J. Koop, L. Aputeanu, "Premature capacity-loss mechanisms in lead / acid batteries", Journal of Power Sources, **40** (1992) pp 125-136.

[13] D.Pavlov, R. Popova, "Mechanism of passivation processes of the lead sulphate electrode", Electrochemica Acta, **15** (1970) pp 1483-1491.

[14] K. Takahashi, N. Hoshihara, H. Yasuda, T. Ishii, H. Jimbo, "Phenomena at the interface between positive active material and lead-calcium-tin grids", Journal of Power Sources, **30** (1990) pp 23-31.

[15] D. Pavlov, C. N. Poulieff, E. Klaja, N. Iordanov, "Dependance of the composition of the anodic layer on the oxidation potential of lead in sulfuric acid", Journal of the Electrochemical Society, **116** (1969) pp 316-319.

[16] P. Ruetschi, "Ion selectivity and diffusion potentials in corrosion layers", Journal of the Electrochemical Society, **120** (1973) pp 331-336.

[17] H. Giess, "The effect of tin on the charge acceptance of the positive $PbO_2$ lead acid battery electrode", in K. R. Bullock and D. Pavlov eds, Proc. Symp. Advances in lead-acid batteries, Proc. **84-14**, The Electrochemical. Society., Inc. Pennington, NJ USA, (1984) p p 241-251.

[18] R. Miraglio, L. Albert, A. El Ghachcham, J. Steinmetz, J. P. Hilger, "Passivation and corrosion phenomena on lead-calcium-tin alloys of lead / acid battery positive electrodes", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 53-61.

[19] M. N. C. Ijomah, "Electrochemical behavior of some lead alloys", Journal of the Electrochemical Society, **134** (1987) pp2960-2966.

[20] N. Bui, P. Mattesco, P. Simon, J. Steinmetz, E. Rocca, "Tin effect in lead-calcium alloys", Journal of Power Sources, à paraître.

[21] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, G. Chatainier, M. Provincial, "X-ray photoelectron-spectroscopy study of passive layers formed on lead-tin alloys", Journal of Power Sources, **52** (1994) pp 31-39.

[22] A. El Ghachcham Amrani, "Alliages plomb - calcium - étain pour batteries : propriétés mécaniques - structures - résistance à la corrosion en milieu sulfurique, comparaison des plombs primaire et secondaire", Thèse de l'Université Henri Poincaré Nancy-I (1995).

[23] B. Stjerna, C. G. Granqvist, A. Seidel, L. Häggström, "Characterization of rf-sputtered SnOx thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mössbauer spectrometry", Journal of Applied Physics, **68** (1990) pp 6241-6245.

[24] G. S. Collins, T. Kachnowski, N. Benczer-koller, M. Pasternak, "Application of the Mössbauer effect to the characterization of an amorphous tin-oxide system", Physical Review B, **19** (1979) pp 1369-1373.

[25] A. J. F. Boyle, D. St. P. Bunbury, C. Edwards, "The isomer shift in $^{119}Sn$ and the quadrupole moment of the first excited state", Proceedings of the Physical Society, **79** (1962) pp 416-424.

[26] D. Pavlov, A. Dakhouche, T. Rogachev, "Influence of antimony on the electrochemical behaviour and the structure of the lead dioxide active mass of lead / acid batteries", Journal of Power Sources, **42** (1993) pp 71-88.

[27] A. A. Moosa, S. J. Rothman, L. J. Nowicki, "Effect of Yttrium additions to nickel on the volume and grain boundary diffusion of Ni in the scale formed on the alloy", Oxidation of Metals, **24** (1985) pp 115-131.

[28] B. Culpin, A. F. Hollenkamp, D. A. J. Rand, "The effect of tin on the performance of positive plates in lead / acid batteries", Journal of Power Sources, **38** (1992) pp 63-74.

[29] P. Simon, N. Bui, N. Pebere, F. Dabosi, "In situ redox conductivity, XPS and impedance spectroscopy studies of passive layers formed on lead - tin alloys", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 163-173.

[30] E. Rocca, Ph. Steyer, J. Steinmetz, "Corrosion of PbCaSn alloys in deep discharge conditions of lead / acid batteries", Ulmer Electrochemische Tage (Allemagne),1-2/7/1996, Proceeding of the Conference, à paraître.

[31] D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, "Mechanism of action of Sn on the passivation phenomena in the lead - acid battery positive plate (Sn-free effect)", Journal of the Electrochemical Society, **136** (1989) pp 27-33.

[32] J. Garche, "Passivation of the positive electrode of the lead / acid battery : a consequence of self - discharge", Journal of Power Sources, **30** (1990) pp 47-54.

[33] H. Döring, J. Garche, H. Dietz, K. Wiesener, "Currentless passivation of the $PbO_2$ electrode with respect to the influence of tin", Journal of Power Sources, **30** (1990) pp 41-45.

[34] P. Simon, Thèse de doctorat, "Etude in-situ du rôle de l'étain sur la conductivité des couches passives formées sur des alliages plomb-étain", Institut Polytechnique de Toulouse (1995).

[35] H. Giess, "The influence of calcium, tin and grid thickness on corrosion - induced grid growth", Journal of Power Sources, **53** (1995) pp 31-43.

[36] D. Kelly, P. Niessen, E. M. L. Valeriotte, "The influence of composition and microstructure on the corrosion behavior of Pb-Ca-Sn alloys in sulfuric acid solutions", Journal of the Electrochemichal Society, **132** (1985) pp 2533-2538.

[37] E. M. L. Valeriotte, "Composite cell testing of corrosion-resistant pasted lead-acid battery grids", Journal of the Electrochemical Society, **128** (1981) pp 1423-1433.

[38] J. L. Weininger, E. G. Siwek, "Corrosion of lead alloys at high potentials", Journal of the Electrochemical Society, **123** (1976) pp 602-606.

[39] C. G. Fink, A. J. Dornblatt, "The effect of silver (0,05 to 0,15 %) on some properties and the performance of antimonial lead storage battery grids", Transactions of the Electrochemical Society, **79** (1941) pp 265-305.

[40] V. I Bryntseva, V. G. Bundzhe, Y. D. Dunaev, G. Z. Kir'yakov, L. A. Tskhe, "Some relationships in the stability of alloys based on lead under conditions of anodic polarization in sulfate solutions", Protection of Metals, **3** (1967) pp 431-434.

[41] C. G. Fink, L. C. Pan, "Insoluble anodes for electrolysis of brine. The lead-silver series", Transactions of the Electrochemical Society, **46** (1924) pp 349-357.

[42] J. J. Lander, "Silver, cobalt, and positive-grid corrosion in the lead-acid battery", Journal of the Electrochemical Society, **105** (1958) pp 289-292.

[43] G. Eggett, D. Naden, "Developments in anodes for pure copper electrowinning from solvent extraction produced electrolytes", Hydrometallurgy, **1** (1975) pp 123-137.

[44] O. Hyvärinen, M. H. Tikkanen, "On the anodic behaviour of Pb-Ag alloys in sulphuric acid solutions", Acta Polytechnica Scandinavica, **89** (1969) pp 2-20.

[45] R. K. Galgali, P. V. Vasudeva Rao, H. V. K. Udupa, "Studies on corrosion of lead acid battery grids with addition of cobalt and silver compounds", Journal of the Electrochemical Society, **126** (1979) pp725-728.

[46] G. W. Mao, P. Rao, "Mechanism by wich silver additions inhibit anodic corrosion of 4,5 % antimony-lead alloys", British Corrosion Journal, **6** (1971) pp 122-128.

[47] A. A. Abdul Azim, K. M. El-Sobki, A. A. Khedr, "The effect of some alloying elements on the corrosion resistance of lead-antimony alloys, II : silver", Corrosion Science, **17** (1977) pp 415-423.

[48] D. Pavlov, T. Rogachev, "Mechanism of the action of Ag and As on the anodic corrosion of lead and oxygen evolution at the $Pb/PbO_{(2-x)}/H_2O/H_2SO_4$ electrode system", Electrochemica Acta, **31** (1986) pp 241-249.

[49] J. P. Hilger, communication privée.

[50] Projet Brite Euram n° 7297, rapport annuel 1996.

# CONCLUSION GENERALE

Le véhicule électrique s'affirmera sans doute comme le moyen de locomotion du siècle prochain. Même si de nombreux systèmes électrochimiques sont susceptibles d'être utilisés pour répondre à ce challenge, des avantages incontestables (grande expérience, recyclage aisé, faible coût...) permettent à l'accumulateur au plomb de conserver un bon rang à court et moyen terme. Son utilisation suppose néanmoins une maîtrise de ses deux principaux handicaps, à savoir une capacité massique faible ainsi qu'une chute rapide des performances en service.

L'objectif de ce travail était donc d'arriver à proposer des alliages de plomb offrant à la fois de hautes caractéristiques mécaniques, permettant un allégement des grilles, et une bonne tenue à la corrosion.

Une étude des phénomènes de durcissement ainsi que du comportement à la corrosion dans diverses conditions a été menée sur de nombreux alliages à teneurs massiques en Ca (0,1 et 0,08 %), Sn (0,6 à 5 %), Ge (0,01 %), Ag (0,05 à 0,5 %) et In (0,1 à 0,5 %) variables.

L'étude métallurgique a confirmé le fait que les mécanismes de durcissement des alliages Pb-Ca-Sn sont fortement dépendant de la valeur du rapport Sn/Ca. Ainsi l'alliage de base (0,6 % Sn), et ceux contenant de l'indium et du germanium, présentent un durcissement faible et de courte durée, causé par la succession de transformations discontinues. D'autre part le laminage ne constitue pas un moyen efficace pour durcir ces matériaux, sujets dès la température ambiante aux processus adoucissants de restauration - recristallisation. Les alliages plus chargés en étain (de 1 à 2 %) durcissent par contre d'une manière correcte et durable par précipitation de type continu. Le durcissement est dans ce cas produit par la précipitation fine (10 - 20 nm) et cohérente de la phase $L1_2$ mise en évidence par microscopie électronique en transmission. Une addition d'argent à l'alliage de base change son mécanisme de durcissement en faveur également de processus continus. La raison invoquée est l'importante ségrégation de l'argent qui semble fixer le joint de grain dans sa position initiale, retardant de ce fait les phénomènes de survieillissement. L'utilisation de concentrations d'étain supérieures à 2 % n'est pas préconisée, puisqu'une grande partie se retrouve ségrégée sous forme de gros précipités primaires peu durcissants.

Les qualités mécaniques caractéristiques des alliages massifs à l'argent ou chargés en étain ont par ailleurs été confirmées sur les grilles coulées par gravité, même s'il semble qu'une addition trop importante d'argent (0,1 %) conduise à la fragilisation des barreaux.

Conjointement à l'étude métallurgique, une analyse du comportement des mêmes alliages soumis à différents tests électrochimiques a été entreprise. Des essais en laboratoire ont en premier lieu été effectués sur des électrodes massives. Ils consistent à simuler la décharge profonde de l'accumulateur (0,7 V pendant 7 jours dans $H_2SO_4$ 0,5 M) ou au contraire sa surcharge (1,5 V durant 5 jours dans $H_2SO_4$ 5 M maintenu à 50°C).

Le premier test génère le plus souvent une couche de corrosion duplex, composée d'une couche externe de $PbSO_4$, sous laquelle se trouve une couche de PbO responsable de la passivation. L'alliage de base est recouvert par la couche de corrosion la plus épaisse, tandis qu'une addition d'argent ou d'étain diminue légèrement son épaisseur. L'emploi conjugué de la spectroscopie Mössbauer et de la microscopie électronique en transmission a permis de préciser que la teneur en étain de la couche de monoxyde de plomb était proche de celle de l'alliage. L'étain est principalement présent aux joints de grain sous forme de $Sn^{IV}$, tandis qu'une faible proportion de $Sn^{II}$ se trouve substituée au plomb dans le réseau de PbO. Cet oxyde a une structure colonnaire composée de grains allongés de dimensions approximatives 50, 50 et 250 nm. La saturation de certains espaces intergranulaires en $SnO_2$ constitue des court-circuits électriques, et c'est ce mécanisme de percolation qui est rendu responsable de la dépassivation de la couche de PbO formée sur les alliages Pb - Ca - Sn.

Dans le cas des alliages très fortement chargés en étain (au delà de 3% de Sn), la couche de PbO est remplacée par un très mince film d'oxyde de valence supérieure et à bonnes propriétés de conduction.

Le test de surcharge a également révélé de grandes disparités dans les comportements des différents alliages. La couche de corrosion formée à la suite de cet essai se compose malgré tout, quel que soit l'alliage, d'une fine couche de PbO en contact avec le métal, et recouverte d'une couche épaisse de $PbO_2$. La formation de ces oxydes de densité plus faible que celle du substrat génère des contraintes très importantes, au point que leur croissance pourrait être régie par un mécanisme de corrosion sous contrainte. De ce fait, les alliages dont le phénomène de survieillissement est retardé sont caractérisés par une bonne résistance à la corrosion. De plus, pour une même composition d'alliage, la taille des grains a une influence marquée sur la

vitesse de corrosion et son type (uniforme ou intergranulaire). Ces résultats montrent donc toute l'importance des relations structure - propriétés mécaniques - corrosion et il semble clair que l'histoire thermomécanique de l'alliage, étroitement liée à son procédé d'élaboration, y joue un rôle important. Dans le cas des échantillons bruts de coulée étudiés, une bonne résistance à la corrosion a été mise en évidence pour les alliages moyennement chargés en étain (de 1 à 2 %) ou ceux contenant de l'argent. Au contraire, les alliages à l'indium sont très sensibles à l'oxydation en surcharge en raison d'une attaque préférentielle du composé $\gamma$ - $InSn_4$ ségrégé aux joints de grain.

Les quatre alliages montés en batterie ont par ailleurs été soumis au test industriel de cyclage TC69 simulant une utilisation urbaine du véhicule électrique. A nouveau, les alliages contenant de l'étain en quantité suffisante (1,2 %) ou de l'argent se distinguent de l'alliage de base par une durée de vie nettement accrue, ainsi que par une couche de corrosion plus fine et plus compacte.

L'étude de l'autodécharge de ces mêmes batteries a aussi révélé une influence de l'étain sur les mécanismes de croissance des oxydes puisqu'il semble inhiber la formation d'oxydes "$PbO_x$", $Pb_2O_3$ et $Pb_3O_4$ en particulier.

En fait, qu'il s'agisse d'essais de laboratoire ou de tests industriels, tous indiquent que parmi le nombre important d'alliages ternaires ou quaternaires étudiés, les plus aptes à concilier à la fois de bonnes caractéristiques mécaniques et une tenue à la corrosion correcte dans diverses conditions sont les alliages moyennement chargés en étain Pb- 0,08%Ca- 1,2%Sn et peu chargés en argent Pb- 0,08%Ca- 0,6%Sn- 0,05%Ag.

S.C.D. - U.H.P. NANCY 1 SCIENCES BIBLIOTHÈQUE

Tout naturellement, il serait maintenant intéressant d'évaluer l'influence d'additions d'argent sur les performances d'un alliage mère contenant 1,2 % Sn. Ceci fait l'objet à l'heure actuelle d'un nouveau contrat ALABC-ILZRO auquel notre laboratoire participe.

Université HENRI POINCARÉ NANCY 1

Nom : **STEYER**

Prénom : **Philippe**

**DOCTORAT de l'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY-I**

en SCIENCES & GENIE DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 21 JUIL 1997 à 10 h 60

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ, NANCY I
LE PRESIDENT

J.P. FINANCE

3C-F9

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ - NANCY 1
24-30, rue Lionnois B.P.3069 54013 Nancy cedex
Tél : 83 32 81 81 Fax : 83 32 95 90
Adresse électronique : _____ @presn1.u-nancy.fr

## Résumé

Le développement du véhicule électrique requiert l'emploi de batteries scellées sans entretien. Les alliages Pb - Sb, utilisés communément comme grille d'accumulateur mais générant une forte consommation d'eau en service, ont dû être remplacés au profit des alliages Pb - Ca - Sn. Cette évolution fit naître cependant de nouveaux problèmes affectant directement les deux principales fonctions de la grille d'accumulateur que sont la collecte des électrons et le soutien mécanique de la matière active. Dans le but de trouver de nouveaux matériaux à meilleures caractéristiques mécaniques et électrochimiques, l'influence des éléments Ag, In ou Ge ajouté à un alliage de base Pb - Ca - Sn a été étudiée.

L'étude du durcissement des alliages a été menée sur des échantillons massifs bruts de coulée ou laminés (taux de déformation de 30, 60 et 80%), ainsi que sur des grilles coulées par gravité. Les températures de vieillissement explorées sont 20 et 80°C. Le durcissement de l'alliage de base (0,6% Sn) et des alliages à l'indium et au germanium est faible et passager du fait de l'apparition rapide de transformations discontinues adoucissantes. Les alliages plus chargés en étain ou contenant de l'argent durcissent quant à eux selon un mécanisme continu et le survieillissement est dans ce cas très retardé. Une addition d'étain supérieure à 2 % est inutile puisque cet élément est alors présent sous forme de précipités grossiers peu durcissant d'étain pur et de phase $L1_2$ : $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$. L'alliage fortement chargé à l'argent présente une ségrégation importante responsable de la fragilisation des grilles par décohésion aux joints de grain.

Plusieurs tests de tenue à la corrosion (décharge profonde, surcharge, cyclage et autodécharge) ont été effectués de manière à simuler les différents régimes de la batterie en service.

En conditions de décharge profonde, l'anode se recouvre d'une couche de PbO quadratique à faible conduction sur laquelle se trouve une couche de $PbSO_4$. L'épaisseur de la couche de passivation diminue faiblement avec une augmentation de la teneur en argent ou en étain de l'alliage et disparaît brutalement pour des alliages plus fortement alliés (> 2 % Sn). La concentration en étain de PbO est très proche de celle du substrat et cet élément semble surtout ségrégé le long des joints de grain colonnaires. La meilleure conductivité de la couche de monoxyde de plomb observée pour les alliages à l'étain peut ainsi être attribuée à un mécanisme de percolation de $SnO_2$.

L'essai de surcharge conduit à une couche duplex constituée principalement de $PbO_2$, et en plus faible quantité de PbO en contact avec le métal. La dilatation volumique causée par la croissance des oxydes produit des contraintes telles que l'oxydation à haut potentiel anodique peut être assimilée à une corrosion sous contrainte. Les zones survieillies, à caractéristiques mécaniques faibles, sont de ce fait plus vulnérables à la corrosion. Les alliages à l'argent ou chargés en étain, retardant le survieillissement, font preuve d'une bonne résistance à la corrosion, tandis que l'alliage de base est plus sensible. Les alliages contenant de l'indium sont sujets à une corrosion intergranulaire profonde induite par la dissolution préférentielle de $\gamma$-$InSn_4$ ségrégé aux joints de grains.

Le test industriel de cyclage, caractérisé par des charges et décharges complètes, indique qu'une addition d'étain et dans une moindre mesure d'argent, augmente la durée de vie de l'accumulateur tout en réduisant l'épaisseur de la couche d'oxyde.

L'essai d'autodécharge simule les réactions qui s'opèrent à l'intérieur de l'accumulateur chargé en circuit ouvert. Il semblerait que la présence de 1,2 % Sn dans l'alliage inhibe la formation au sein de la couche de corrosion d'oxydes intermédiaires "$PbO_x$", $Pb_2O_3$ et $Pb_3O_4$ notamment.



## Mots clés

ALLIAGES Pb - Ca - Sn, CORROSION, PASSIVATION, VÉHICULE ÉLECTRIQUE, DURCISSEMENT, ACCUMULATEUR AU PLOMB