

CHAPITRE I: GENERALITES SUR LES BATTERIES D'ACCUMULATEURS D'ENERGIE ELECTRIQUE ET CONSIDERATIONS SUR LES ALLIAGES, LA CORROSION ET LES PROPRIETES MECANQUES.

I/1-Historique :	4
I-1-1 Définition d'une batterie d'accumulateurs :	5
I-1-2 Définition d'une grille d'accumulateurs :	5
I-1-3 La composition d'une batterie GRAND -SUD :	5
I-1-3-1 Les plaques :	5
I-1-3-1-1 Les plaques positives :	5
I-1-3-1-2 les plaques négatives :	6
I-1-3-2 les séparateurs :	6
I-1-4 Théorie de l'accumulateur au plomb :	6
I-1-5 L'Allègement et l'endurance des plaques d'accumulateur :	8
I-2 Autres domaines d'application du plomb et de ses alliages :	8
I-3 Généralités et considérations théoriques sur les alliages :	9
I-4 Structure cristalline des alliages :	10
I-4-1 Les solution solides :	10
I-4-1-1 Définition :	10
I-4-1-2 Classement des solutions solides :	10
I-5 Diagramme de phases :	11
I-5-1 Etude particulière d'une réaction eutectique :	11
I-6 La diffusion :	12
I-6-1 Aspect microscopique :	12
I-6-2 Diffusion dans les solides :	13
I-6-3 Exemple d' application pratique et technique de la diffusion : le frittage	14
I-7 Courts-circuits de diffusion :les joints de grains :	14
I-8 Diagramme TTT (Transformation –Temps-Température) :	16
I-9 Généralités et considérations théoriques sur la corrosion des métaux :	17
I-9-1 Définition :	17
I-9-2 Réaction de corrosion :	17
I-9-3 Aspects phénoménologiques des attaques de corrosion :	17
I-9-4 Origine de différents types de corrosion :	18
I-9-5 Etape limitante d'une réaction :	20
I-9-5-1 Réaction partielle cathodique :	20
I-9-5-2 Réaction partielle anodique :	21
I-9-5-3 Etape limitante des réactions de corrosion :	22
I-9-6 Mesure de la vitesse de corrosion :	22
I-9-6-1 Essai par immersion :	22
I-9-6-2 Essais électrochimiques :	24
I-10 Considération théoriques sur les paramètres élasto-plastiques et des caractéristiques mécaniques des alliages :	24
I-10-1 Mouvement de dislocations :	25
I-10-2 Caractéristiques mécaniques conventionnelles :	25
I-10-2-1 limite élastique :	25

I-10-2-2 limite élastique conventionnelle :	26
I-10-2-3 Résistance à la traction :	26
I-10-2-4 Allongement à la rupture :	26
I-10-2-5 Coefficient de striction:	26
I-11 Cas du système (Pb-Sb),diagramme d'équilibre :	26

CHAPITRE II :TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1 Présentation des grilles de batterie et traitements thermomécaniques préliminaires :	29
II-1-1 Refusions et traitements thermiques :	30
II-1-2 Traitements mécaniques par déformation plastique (laminage) :	30
II-2 Différentes techniques de caractérisation :	31
Analyse physico-chimique EDAX :	31
Diffraction des rayons X :	31
Métallographie optique :	32
Electrochimie :	32
Perte de masse :	32
Potentiel de corrosion et Volta-amperométrie cyclique :	32
Module d'YOUNG :	33
Essai de traction :	34

CHAPITRE III :RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III-1 Elaboration par fusion :	36
III-2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS :	36
III-2-1 Caractérisation par analyse semi-quantitative EDAX des échantillons :	36
III-2-2 Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X :	40
III-2-3 Détermination du paramètre de réseau (principe et précision de la mesure) :	42
III-2-4 Détermination des concentrations à partir du spectre de diffraction des rayons X, méthode de comparaison directe :	43
III 3 Caractérisation métallographique :	45
III-4 Caractérisation du comportement électrochimique :	46
III-4-1 Détermination de la perte de masse :	46
III 4 2 Détermination du potentiel de corrosion :	47
III 4 3 Détermination des espèces réactives par volta-ampérométrie cyclique :	48
III-5 Caractérisation physico mécanique :	50
III-5-1 Détermination du module de Young :	50
III- 5-2 Détermination des propriétés élasto plastiques :	50
CONCLUSION :	53
BIBLIOGRAPHIE :	55
ANNEXES :	57

**CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES BATTERIES
D'ACCUMULATEURS D'ENERGIE ELECTRIQUE ET
CONSIDERATIONS SUR LES ALLIAGES, LA CORROSION
ET LES PROPRIETES MECANQUES**

CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES BATTERIES D'ACCUMULATEURS D'ENERGIE ELECTRIQUE ET CONSIDERATIONS SUR LES ALLIAGES, LA CORROSION ET LES PROPRIETES MECANQUES.

I/1-Historique :

En 1801, le physicien français GAUTHROT découvrit que le voltamètre était susceptible de produire un courant de faible intensité après avoir été traversé par celui d'une pile de volta en sens inverse, il qualifia le voltamètre de « pile secondaire ». Quelques années plus tard, RITTER puis DE LA RIVE expérimentèrent divers métaux et électrolytes. En 1825, le plomb attire l'attention de KASTNER. En 1843, WHEATSTONE effectue des dépôts de plomb par voie chimique sur des lames de platines.

Ces expériences, reprises en 1854 par SISTENDEN montrent une possibilité de prolonger le temps de décharge.

C'est enfin Gaston PLANTE qui, en 1859 étudiait le moyen de conférer au plomb une grande surface active et présente.

En 1860, il présenta le premier accumulateur offrant un caractère utile après avoir constaté que la force électromotrice aux bornes de lames de plomb, immergées dans une solution aqueuse d'acide sulfurique, était plus grande (de 2 V à 11 V) et plus stable que celle de tous les autres métaux.

Pour obtenir une capacité suffisante C. FAURE (1880) eut l'idée d'appliquer une pâte à base d'oxyde de plomb, mais les matières actives se désagrégeraient rapidement.

SELLON en 1882, eut l'idée d'allier l'Antimoine au plomb pour constituer une grille supportant la matière active, une technique qui s'est conservée jusqu'à nos jours dans la plupart des types portatifs de batteries au plomb [1].

Pendant très longtemps, la métallurgie physique du plomb est restée peu développée. On utilisait surtout du plomb, pur ou moins pur, ainsi que les compositions eutectiques des systèmes Pb-Sb, Pb-Sn, Pb-Sb-Sn . Ces trois alliages présentaient une bonne coulabilité.

Comme le plomb est très ductile et malléable à la température ambiante, il était aisé d'en faire des objets de forme complexe, tel que des tubes ou des gaines, par laminage, forgeage, martelage, extrusion et ce sans recourir à un quelconque traitement thermique.

Par ailleurs, l'alliage Pb-Sb « vieillissait » (terme utilisé pour parler du durcissement) dès la température ambiante. A partir du moment où les propriétés mécaniques commençaient à se dégrader, on parlait de « sur-vieillessement », terme toujours usité.

Ces alliages couvraient la quasi totalité des utilisations : monuments et bâtiments (statues, toiture, sertissage des vitraux, isolation), canalisation en plomb, grilles d'accumulateurs, gaines de câble électriques, soudures, brasures, fusibles, plomb fiscaux, plomb de chasse, plomb de lestage, caractères d'imprimeries etc...

Depuis le début du vingtième siècle on testa empiriquement des alliages nouveaux et on établit progressivement en laboratoire les différents diagrammes d'équilibres de phases; on trouvera par exemple : un alliage eutectique quinaire Pb-Sb-Bi-In-Cd qui fondait à 47°C [2].

I-1-1 Définition d'une batterie d'accumulateurs :

Une batterie d'accumulateurs est un appareil électrochimique. Il emmagasine l'énergie chimique et peut libérer une énergie électrique si une charge externe y est branchée; l'énergie chimique (ions) est transformée en énergie électrique (électrons) et circule dans le circuit de charge [3].

I-1-2 Définition d'une grille d'accumulateurs :

Les plaques d'accumulateurs au plomb sont fabriquées en appliquant sur des grilles métalliques une pâte à base d'oxydes et de poudre de plomb, qui est ensuite soumise au processus de formation de la matière active par électrolyse.

Les grilles sont obtenues en coulant par gravité dans un moule ou en continu sur un tambour comportant en creux le profil de la grille, un alliage de plomb dans une machine généralement automatique. Ces grilles doivent présenter à la fois une bonne tenue mécanique et une bonne résistance à la corrosion dans l'acide sulfurique, et l'alliage dont elles sont faites doit avoir une bonne coulabilité afin d'assurer aux machines de coulée une cadence rapide et aux grilles une forme précise. Il existe également des méthodes de fabrication de grilles par déploiement à partir d'un feuillard obtenu en coulée continue [4].

I-1-3 La composition d'une batterie GRAND -SUD :

I-1-3-1 Les plaques :

I-1-3-1-1 Les plaques positives :

L'électrode positive tubulaire est constituée d'un collecteur en alliage plomb-antimoine (<3% en poids) comprenant une tête de plaque horizontale et des épines verticales en plomb-

antimoine (<3% en poids). Ces épines rentrent dans une gaine faite d'un double tissu de fibre de polyester rigidifié par une résine acrylique lors d'une mise en forme à chaud. Chaque tube de gaine est circulaire.

L'espace entre épine et gaine est rempli d'oxyde (matière active), les extrémités basses des tubes obturées par une baguette plastique appelée « poutre ».

I-1-3-1-2 les plaques négatives :

L'électrode négative est de technologie *Plaque Plane* et est constituée d'une grille en alliage de plomb avec des barreaux horizontaux qui délimitent des « pastilles » de forme rectangulaire dans lesquelles, par empattage, on vient déposer la matière active .

I-1-3-2 les séparateurs :

L'isolement entre plaques est obtenu avec un séparateur en zigzag que permet d'envelopper les plaques et de supprimer de cette façon les courts-circuits sur les tranches latérales des plaques.

Il est composé par :

- une feuille de polyéthylène microporeux DARAMIC (0.6mm), rayon de pore moyen de 0.08 micron.
- un écarteur ondulé et alvéolé VOP vinyle ondulé perforé (3.3mm) [5].

I-1-4 Théorie de l'accumulateur au plomb :

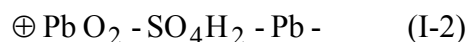
Deux lames de plomb immergées dans l'eau acidulée sulfurique constituent l'accumulateur au plomb, si on les relie à une source de courant continue, on provoque la dissociation de l'électrolyte en SO_4^{2-} qui se sépare au pôle négatif.

En cours d'opération, on trouve à l'anode le peroxyde de plomb PbO_2 et du plomb réduit à la cathode où l'hydrogène a été simplement libéré sans réagir.

L'équation chimique se présente sous la forme :



Et il en reste les éléments d'une pile :

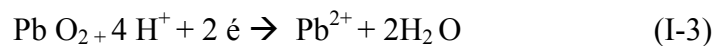


Si on utilise à l'électrode négative du plomb massif, la décharge est pratiquement impossible en raison de la trop faible surface active réelle de l'électrode qui n'a pas pu se modifier au cours de la charge et ne peut se sulfater en profondeur pendant la décharge.

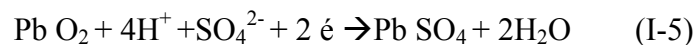
L'observation de ce fait a conduit PLANTE en 1860 à une méthode de formation de l'électrode négative, qui consiste à utiliser alternativement pendant des temps croissants, les deux électrodes comme anode et cathode, de façon à les peroxyder et les sulfater profondément tour à tour. La formation était jugée complète lorsque la quantité de plomb dur sous-jacent permet encore une tenue mécanique suffisante des électrodes et que celles-ci supportent une masse métallique poreuse convenable. Le sens du courant de charge est alors fixé définitivement et on peut recueillir en sens inverse un courant de décharge prolongé dans le temps.

La polarité de l'accumulateur demeure invariable en ce sens que le pôle relié + pendant la charge est encore le pôle + pendant la décharge .

En observant alors le degré de concentration de l'électrolytes en H_2SO_4 , on se rend compte de la réduction de sa densité en fin de décharge, qui correspond à la formation du sulfate de plomb en décharge provoque une disparition de l'acide sulfurique autour des électrodes; il y a formation d'eau avec l'oxygène à l'électrode positive sur laquelle réagit SO_4^{2-} , suivant la réaction :



Soit la réaction globale :



Pendant ce temps là, l'électrode négative se sulfate directement selon le processus :



D'où la réaction globale :



La réaction réversible résumant les périodes de charge et décharge serait donc, d'après cette théorie :



I-1-5 L'Allégement et l'endurance des plaques d'accumulateur :

La résistance électrique interne de l'accumulateur au plomb est très faible. Elle dépend de celle des électrodes et de l'électrolyte. Ce dernier est utilisé aux concentrations pour lesquelles il offre une résistivité minimum ($1,50 \cdot 10^3 \text{ Ohm-cm-cm}^3$).

Ces variations de concentration ne peuvent, normalement que doubler cette valeur, sauf dans le cas de sulfatation excessive par décharge très prolongée.

Le rapprochement des plaques permet de réduire au minimum la résistance interne, dans la mesure où le rapport des masses de plomb actif et d'acide sulfurique, convenant au fonctionnement de l'accumulateur, est observé, de même que sa sécurité mécanique.

Pour alléger l'accumulateur au plomb, FAURE réalisa en 1880 des plaques à oxydes rapportés mécaniquement sur une grille en plomb antimoine (plus résistant mécaniquement), afin de rendre inutile la technique utilisée par PLANTE.

Selon l'épaisseur des électrodes, l'accumulateur au plomb permet une série de réalisations établissant un compromis entre la légèreté et l'endurance, cette matière active (Pb spongieux et oxyde PbO_2) à base d'acide sulfurique, de même que les grilles supports demeurent encore actuellement l'objet principal des études entreprises pour l'allégement et l'endurance des plaques d'accumulateurs. Par contre, l'antimoine, ajouté au plomb à des teneurs de 8 à 11 % en poids, dans le but d'améliorer ses qualités de moulage, de rigidité et de résistance au fluage; donne naissance à des alliages qui subissent à l'usage l'oxydation intergranulaire accélérée à cause de la structure eutectique.

Il y a de plus, libération dans l'électrolyte d'antimoine qui, pendant la charge, se dépose sur la plaque négative en même temps que du plomb spongieux. Il réduit alors la surtension hydrogène, permettant ainsi une électrolyse partielle de l'eau et une perte de charge.

La quantité d'hydrogène dégagée (particulièrement dans la dernière partie de la vie de la batterie) est proportionnelle à la teneur en antimoine de l'alliage des grilles. Les performances électrochimiques de cet alliage se sont donc avérées faibles surtout pour les batteries dites sans entretien où l'électrolyse de l'eau doit être évitée, d'où l'intérêt de pouvoir supprimer l'antimoine et de recourir à de nouveaux matériaux [1].

I-2 Autres domaines d'application du plomb et de ses alliages :

Le plomb à l'état pur dit plomb de 1^{ère} fusion est un métal de dureté 4 à 5 Hv. Il est très ductile, sa densité est de $11,34 \text{ gr/Cm}^3$ et il fond à $327,6^\circ \text{C}$.

Ses caractéristiques de malléabilité, de mollesse, sa susceptibilité de donner une grande variété d'oxydes et en plus sa résistance à l'action des acides, permettent son utilisation en

grande quantité dans l'industrie. On en fait des lames destinées à couvrir les toits, des tuyaux flexibles pour canalisation d'eau et de gaz.

L'industrie chimique de l'acide sulfurique s'en sert pour la construction des chambres de plomb et pour le doublage d'appareils.

Le plomb entre également dans la constitution de nombreux alliages auquel il donne de la fusibilité, ceux d'étain servant à faire des soudures diverses.

L'industrie automobile utilise comme métal antifriction, soit des alliages de plomb et antimoine (75 % de plomb-25 % d'antimoine), soit des alliages ternaires de plomb, d'antimoine et d'étain. Les caractères d'imprimerie, qui doivent être assez durs et fusibles sont également à base de plomb, antimoine et étain. Certains coussinets de machines sont faits d'un alliage de plomb et de cuivre.

En ajoutant des traces d'arsenic au plomb micro allié à l'antimoine on obtient le plomb de chasse. En effet, l'arsenic, par effet de tension superficielle permet d'obtenir des grains sphériques quand on fait tomber dans l'eau un mince filet de l'alliage fondu.

Le plomb sous forme de minium Pb_3O_4 trouve son application dans l'industrie verrière. De tous les matériaux usuels le plomb est celui qui absorbe les plus fortement les rayons X et les rayons gamma, ainsi le plomb est employé pour la confection de blindages et d'écrans protecteurs contre l'action nocive de ces rayons. Les appareils émetteurs soit des rayons X, soit des rayons Gamma doivent être surveillés à travers d'épaisses glaces au plomb.

Le plomb entre également dans la composition des verres de lunettes, des gants et tabliers en caoutchouc utilisés par les radiologues.

Enfin, le marché du plomb est étroitement lié au secteur automobile, presque la moitié de sa consommation est utilisée pour la confection d'accumulateurs électriques [1].

I-3 Généralités et considérations théoriques sur les alliages :

La notion d'alliages était initialement réservée aux métaux. De manière classique un alliage est un matériau à caractère métallique combinant un ou plusieurs métaux et éventuellement des éléments à caractère non-métallique. Cette notion, qui est actuellement en pleine évolution, est progressivement étendue aux autres matériaux (céramiques, polymères, etc...). On définit actuellement un alliage comme une combinaison d'atomes, d'ions, ou de molécules pour former un matériau dont les propriétés diffèrent de celles des constituants.

Un alliage est généralement composé de plusieurs phases, de taille microscopique ayant une composition et/ou une structure différente, qui contribuent de manière synergique aux propriétés des matériaux [6].

I-4 Structure cristalline des alliages :

A part quelques cas particuliers, les métaux sont rarement utilisés à l'état pur, mais sous forme d'alliages qui sont des matériaux obtenus à partir de 2 (binaire), de 3 (ternaires), ou de n éléments. Ils peuvent être selon la composition et la température mono ou polyphasés. Une phase est une partie d'un matériau physiquement distincte, mécaniquement séparable, ayant une composition et une structure propres. En excluant l'état liquide qui n'est que transitoire, on distingue à l'état solide deux types de phases : les solutions solides et les composés définis dont les domaines de stabilité sont fournis par les diagrammes d'équilibre [6].

I-4-1 Les solutions solides :

Le mélange de plusieurs constituants permet notamment :

- l'obtention de solutions solides.
- la formation d'alliages multiphasés, les phases étant séparées par des interfaces.
- la formation de phases intermédiaires ou composées ayant une composition bien déterminée.

I-4-1-1 Définition :

En mélangeant deux éléments A et B on forme une solution dont l'élément mineur B s'appelle soluté et l'élément majeur A s'appelle solvant [6].

I-4-1-2 Classement des solutions solides :

On classe les solutions solides suivant :

* La solubilité du soluté :

- solutions solides illimitées : pour lesquelles la miscibilité de B dans A est possible en toute proportion .
- solutions solides limitées : Pour lesquelles la concentration de B dans A est limitée.

* Suivant la structure :

- solutions solides d'insertion : où les atomes B occupent dans les interstices du réseau A.
- solutions solides de substitution : où les atomes B se substituent aux atomes A.

I-5 Diagramme de phases :

L'équilibre de phase est rarement atteint dans la réalité, mais l'étude du diagramme de phase constitue, néanmoins, une base de réflexion indispensable pour la connaissance des transformations de phases et pour le développement de nouveaux matériaux.

Rappelons qu'à pression constante, les enthalpies libres molaires des différentes phases sont égales dans un système en équilibre.

Celles-ci sont indiquées dans les diagrammes de phase. Ces diagrammes représentent les états d'équilibre pour des températures et des compositions différentes, la pression ayant une faible influence dans le cas des phases condensées.

L'interprétation de ces diagrammes fournit des informations importantes sur le système.

Ainsi, on peut déterminer :

- la composition et la quantité de phases en équilibre.
- les limites de solubilité des phases.
- les températures de transition à l'équilibre de phase pour différentes compositions.

En réalité, il n'existe qu'un petit nombre de diagrammes de phases élémentaires :

- le diagrammes en forme de fuseau.
- la lacune de miscibilité.
- l'eutectique.
- le péritectique.

Les diagrammes plus complexes ne sont que la superposition de ces diagrammes élémentaires [6].

I-5-1 Etude particulière d'une réaction eutectique :

Les transformations eutectiques ont une importance particulière, car elles conduisent à des microstructures de morphologie caractéristique et qu'elle sont présentes dans de nombreux diagrammes binaires (Fe-C , Al-Si , Cu-Zn , Pb-Sn...)

Un tel diagramme peut être schématisé pour deux éléments A et B (figure I-1)[7] .

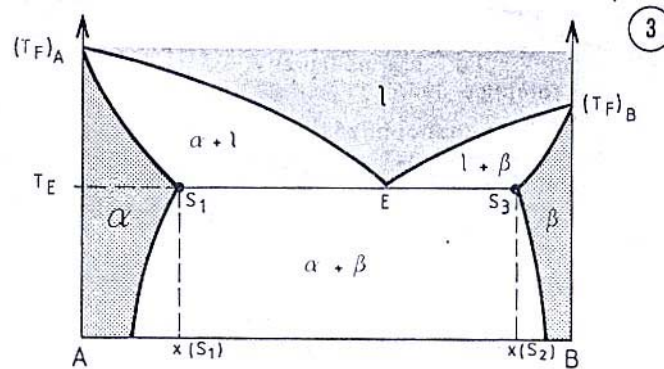


Figure I-1 : Diagramme de phases hypothétique présentant trois domaines monophasés α , β et liquide ainsi qu'un domaine biphasé ($\alpha+\beta$) d'après [7]

I-6 La diffusion :

Si l'on maintient en contact deux blocs de cuivre et d'or et que l'on porte l'ensemble à 1000°C , on peut observer au bout d'un certain temps la soudure de ces deux blocs. La mesure de la concentration de l'un des éléments en fonction de la distance x montre que des atomes de cuivre se sont déplacés du côté de l'or et que réciproquement, des atomes d'or se sont déplacés du côté du cuivre. Cette migration d'atomes dans le réseau cristallin s'appelle la diffusion. Ce phénomène a des applications et des conséquences très importantes :

Tous les changements de phase (à l'exception de la transformation martensitique) sont gérés par la diffusion qui peut être à courte ou à longue distance homogénéisation, traitement superficiel (cémentation), de frittage, de recristallisation etc. ...

La diffusion peut être considérée sous les deux aspects suivants [8]:

- aspect macroscopique .
- aspect microscopique.

I-6-1 Aspect microscopique :

Le mouvement des atomes a lieu grâce à la vibration thermique des atomes dont l'amplitude augmente avec la température. Plusieurs mécanismes de déplacement peuvent exister mais en fait, seuls deux d'entre eux sont possibles :

- le mécanisme interstitiel pour les atomes de petites dimensions (C , H , O , N , B).
- Le mécanisme lacunaire pour les autres.

Lorsque la diffusion s'opère suivant ces deux mécanismes, on parle de diffusion en volume.

Cependant des voies plus faciles permettent d'augmenter la vitesse de diffusion :

joints de grains jouent donc un rôle primordial dans les propriétés mécaniques du polycristal [6].

Ce sont les courts-circuits de diffusion qui sont par exemple les dislocations mais surtout les joints de grains .

Cette diffusion accélérée dans les joints de grains a des conséquences importantes dans les phénomènes de précipitation intergranulaire, de migration du joint de grains lors des transformations de phases comme la précipitation discontinue, la recristallisation etc

On peut également noter l'existence de la diffusion en surface encore plus rapide, car les atomes sont moins liés.

Cependant la contribution au phénomène général de la diffusion par les joints ou en surface reste petite par rapport à la diffusion en volume, car le nombre d'atomes concernés est faibles [8].

I-6-2 Diffusion dans les solides :

Les phénomènes de diffusion, c'est à dire la migration des atomes dans le réseau cristallin, contrôlent la plupart des processus métallurgiques aussi différents que la solidification, les transformations de phases, l'homogénéisation etc.....

Les atomes diffusent selon certains mécanismes élémentaires :

- 1/ Echange direct.
- 2/ Echange cyclique.
- 3/ Mécanisme lacunaire.
- 4/ Mécanisme interstitiel (direct et indirect).

Les mécanismes 1 et 3 sont les plus simples, l'échange cyclique est énergétiquement possible mais ne tient pas compte du transport global de matière.

Les mécanismes interstitiels se produisent le plus souvent dans les solutions solides d'insertion. Pour que les atomes interstitiels changent de site ou que les atomes occupant un nœud du réseau puissent échanger leur position avec un autre atome, il leur faut vaincre une barrière d'énergie potentielle. La hauteur de cette barrière est caractérisée par l'enthalpie d'activation. Le nombre de saut par seconde est décrit par l'équation d'ARRHENIUS :

$$D = D_0 e^{\left(- \frac{\Delta H_D}{RT} \right)} \quad \textbf{(I-10)}$$

Où :

D_0 : constante reliée à la fréquence de sauts

R : la constante de joule

ΔH_D : l'énergie d'activation .

Le coefficient de diffusion augmente avec la température, la diffusion est donc un processus thermiquement activé. Certaines parties du cristal peuvent constituer des voies de diffusion plus facile que le réseau, ainsi on les appelle courts-circuits de diffusion. Leur existence est très importante car ils ont pour rôle d'accélérer les processus intervenant dans les solides, car leur énergie d'activation est inférieure à celle de la diffusion normale.

Ces courts-circuits de diffusion peuvent être formés par tous les défauts linéaires ou bidimensionnels, dislocations, joints de grains, interfaces séparant les phases [9] etc....

I-6-3 Exemple d' application pratique et technique de la diffusion : le frittage

Il est réalisé grâce à l'établissement de liaisons entre des particules de poudres compactées et portées à haute température par diffusion en volume et en surface. La diffusion est accélérée grâce à l'application d'une pression. Le frittage est très utilisé pour la fabrication de pièces en céramiques ou de pièces métalliques de hautes températures de fusion ou de formes complexes [8].

I-7 Courts-circuits de diffusion : les joints de grains .

Un grand nombre de matériaux ont une structure polycristalline, c'est à dire une structure formée de cristaux de petite taille (grains) ; les régions où les grains se touchent sont appelées : joints de grains.

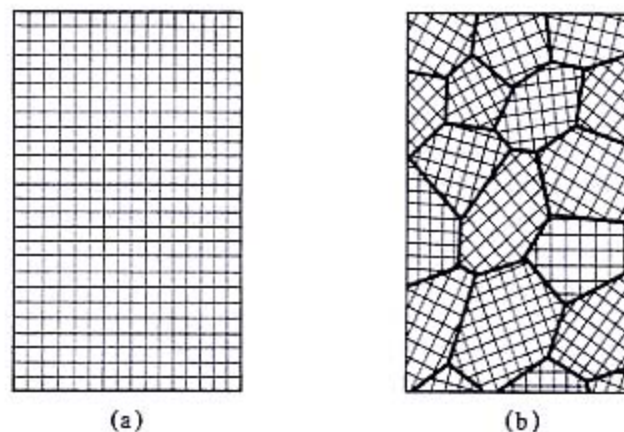


Figure I-2 : Vue schématique de l'assemblage des cristaux .

La structure cristalline est représentée par un réseau quadrillé.

(a) Cristal unique (monocristal).

(b) Structure polycristalline (assemblage de grains cristallins)D'après[6].

Ceux-ci constituent des zones de transitions caractérisées par une structure plus ou moins perturbée permettant l'accommodation géométrique et cristallographique des cristaux.

Dans la plupart des cas, les grains ont la forme de polyèdres à facettes multiples et la morphologie du joint dépend de l'orientation des faces de ces polyèdres, les uns par rapport aux autres .

La figure (I-3) donne une vue schématique au microscope optique de la coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique.

Les joints de grains des matériaux métalliques sont plus facilement attaqués par des acides que le cristal, ce qui les rend visibles au microscope optique.

On reconnaît sur la figure (I-3) les lignes continues, représentant les joints de grains, les lignes en tirets schématisant les sous-joints [6].

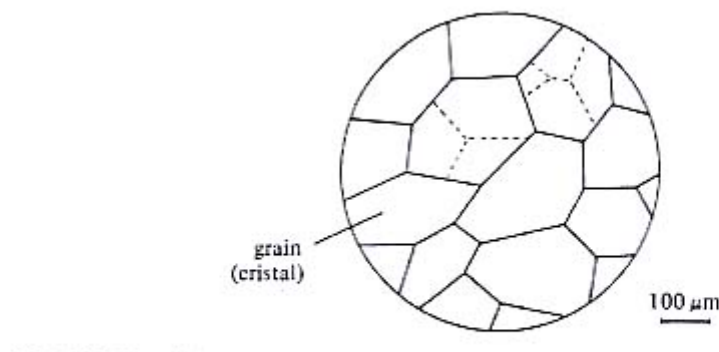


Figure (I-3) : Vue schématique au microscope optique d'une coupe effectuée dans un matériau polycristallin après polissage et attaque chimique.

Les joints de grains sont indiqués en trait continu et les sous-joints en tiret à l'intérieur de deux grains d'après[6].

Les joints de grains séparent des régions d'orientations cristallographiques différentes.

On distingue les joints de faible désorientation (θ inférieur à 10°) qui peuvent être décrits par des arrangements simples de dislocations et les joints de fortes désorientation (θ supérieur à 10°) plus complexes à définir.

Ces joints possèdent une énergie d'interface et ils représentent un état métastable du métal.

Ils peuvent se déplacer sous l'effet de la température, ils sont le lieu privilégié de la ségrégation d'atomes étrangers. Ils sont des obstacles à la propagation des dislocations. Les

joints de grains jouent donc un rôle primordial dans les propriétés mécaniques du polycristal [6].

I-8 Diagramme TTT (Transformation -Temps-Température) :

Le diagramme TTT donne des informations sur les types de transformations (continue ou discontinue) ainsi que la précipitation en fonction du temps et la reprecipitation.

Le diagramme TTT présente la reconstitution des différentes études calorimétriques, les mesures de dureté et les observations microscopiques. Il représente l'influence des impuretés et l'évolution des diverses proportions.

Le diagramme TTT représente le chemin rationnel pour comprendre la dureté et l'évolution structurale des alliages industriels pendant la solidification, le refroidissement et les traitements thermiques [10].

Les courbes TTT permettent de délimiter dans l'espace temps-température les domaines d'existence des différentes transformations structurales qui se succèdent en séquence dans les alliages de Pb [11].

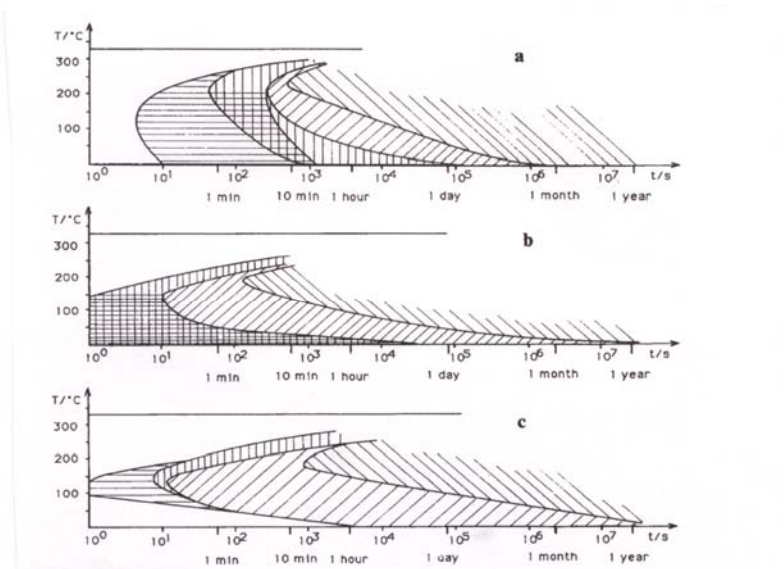


Figure (I-4) : Diagrammes TTT (Temps –Température-Transformation) établis par J. P. HILGER [11]: a) Pb –0.093%Ca (en pds.), b) Pb –0.11%Ca –0.57%Sn (en pds.), c) Pb –0.07%Ca – 1%Sn (en pds.). De gauche à droite : 1^{ère} transformation discontinue, 2^{ème} transformation discontinue, précipitation continue et enfin précipitation discontinue (sur vieillissement).

I-9 Généralités et considérations théoriques sur la corrosion des métaux :

I-9-1 Définition :

La corrosion est une dégradation du matériau où ses propriétés par réaction chimique avec l'environnement. L'étude de la corrosion des métaux englobe donc aussi les phénomènes de dégradation dus aux sollicitations mécaniques et chimiques combinées.

Parfois, la corrosion est un phénomène bienvenu, voire souhaité car elle détruit et élimine un grand nombre d'objets abandonnés dans la nature. Le polissage chimique ou électrochimique des métaux permet, par dissolution (corrosion) du métal, d'obtenir une surface lisse et brillante. Nous pouvons donc donner une définition plus générale de la corrosion :

La corrosion est une réaction interfaciale irréversible d'un matériau avec son environnement qui implique une consommation du matériau ou une dissolution dans le matériau d'une composante de l'environnement.

I-9-2 Réaction de corrosion :

A quelques exceptions près, la corrosion des métaux est due à une réaction d'oxydo-réduction irréversible entre le métal et un agent oxydant contenu dans l'environnement. L'oxydation du métal implique la réduction de l'agent oxydant.



I-9-3 Aspects phénoménologiques des attaques de corrosion :

Corrosion uniforme et corrosion localisée :

Si on ne distingue pas les lieux cathodiques des lieux anodiques la surface entière du métal est simultanément cathode et anode on appelle ce type de réaction : corrosion uniforme.

Par contre on appelle corrosion localisée une corrosion qui se déroule en un lieu spécifiquement anodique d'une surface ou d'une structure métallique. Elle diffère de la corrosion uniforme car on distingue clairement les endroits anodiques et cathodiques.

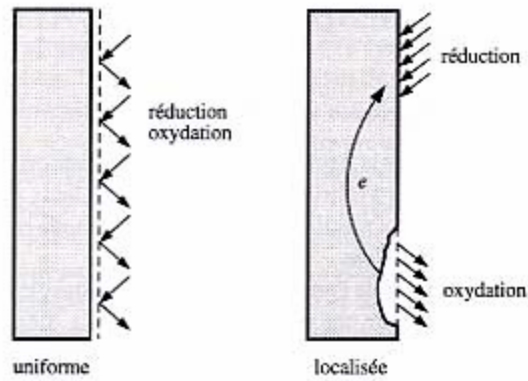


Figure (I-5) : Corrosion uniforme et corrosion localisée d'un métal d'après [12].

En pratique, la corrosion localisée provient d'une hétérogénéité du matériau ou de l'environnement.

I-9-4 Origine des différents types de corrosion :

Le comportement à la corrosion d'un matériau en service dépend d'une multitude de facteurs (figure I-6).

- Composition chimique et microstructure du métal.
- Composition chimique de l'environnement.
- Paramètre physique (température, convection, irradiation, etc.).
- Sollicitations mécaniques (contraintes, chocs, frottements).

La résistance à la corrosion n'est donc pas une propriété intrinsèque du métal, mais plutôt une propriété de l'interface métal/milieu, d'où la nécessité de caractériser la composition chimique et la microstructure de celle-ci, ainsi que son comportement électrochimique.

La corrosion dépend donc d'un système extrêmement complexe, dont les effets se manifestent en pratique, sous une multitude parfois inattendus .

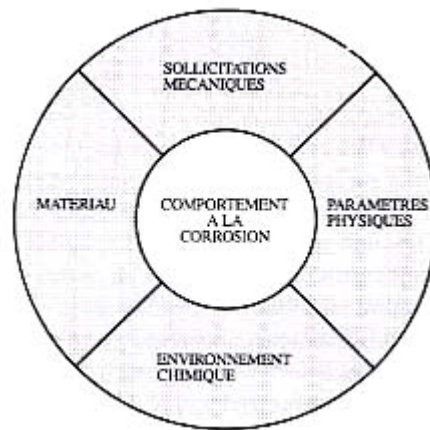


Figure (I-6) : Systèmes de corrosion d'après [12].

On rencontre régulièrement huit types de corrosion :

- 1/ La corrosion uniforme (Uniform Corrosion) est une perte de matière plus ou moins régulière sur toute la surface. On trouve cette attaque notamment sur les métaux exposés aux milieux acides.
- 2/ La corrosion galvanique (Galvanic Corrosion), appelée aussi corrosion bimétallique, est due à la formation d'une pile électrochimique entre deux métaux. La dégradation du métal le moins résistant s'intensifie.
- 3/ La corrosion caverneuse (Crevice Corrosion) est due à une différence d'accessibilité de l'oxygène entre deux parties d'une structure, créant ainsi une pile électrochimique. On observe une attaque sélective du métal dans les fentes et autres endroits peu accessibles à l'oxygène.
- 4/ La corrosion par piqûres (Pitting Corrosion) est produite par certains anions, notamment le chlorure, sur les métaux protégés par un film d'oxyde mince. Elle induit typiquement des cavités de quelques dizaines de micromètres de diamètre.
- 5/ La corrosion intergranulaire (intergranular corrosion) est une attaque sélective aux joints de grains. Souvent, il s'agit de phases qui ont précipité lors d'un traitement thermique.
- 6/ La corrosion sélective (Selective Leaching) est l'oxydation d'un composant de l'alliage conduisant à la formation d'une structure métallique poreuse.
- 7/ La corrosion érosion (Erosion Corrosion) est due à l'action conjointe d'une réaction électrochimique et d'un enlèvement mécanique de matière. Elle a souvent lieu sur des métaux exposés à l'écoulement rapide d'un fluide.
- 8/ La corrosion sous contrainte (Stress Corrosion, Cracking) est une fissuration du métal, qui résulte de l'action commune d'une contrainte mécanique et d'une réaction électrochimique.

La figure (I-7) présente schématiquement ces différents types de corrosion. On observera alors qu'une classification en huit catégories ne rend pas compte de façon adéquate des mécanismes fondamentaux mis en jeu.

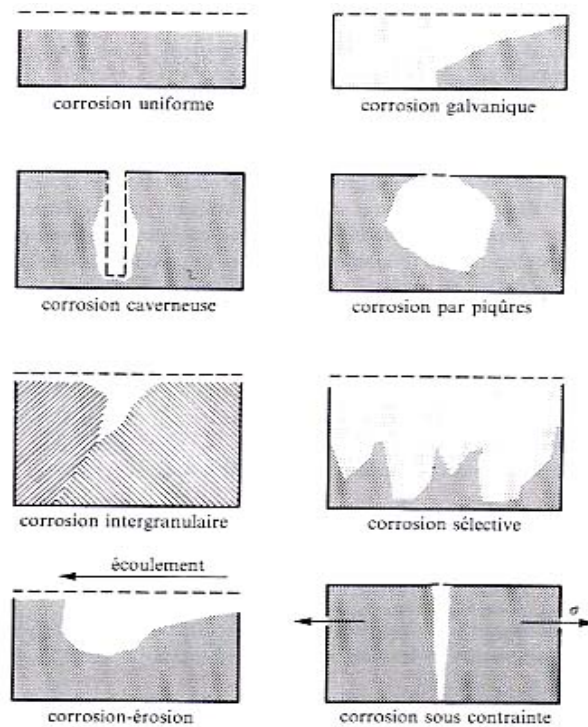


Figure I-7 : Huit types de corrosion souvent rencontrés en pratique d'après [12].

I-9-5 Etape limitante d'une réaction :

Les réactions de corrosion comportent au moins une réaction partielle anodique et une réaction partielle cathodique impliquant chacune plusieurs étapes (figure I-8). Leur vitesse est limitée par la réaction la plus lente. On distingue ainsi les réactions de corrosion sous contrôle anodique et sous contrôle cathodique.

I-9-5-1 Réaction partielle cathodique :

L'oxydant présent dans l'électrolyte diffuse vers la surface de l'électrode, ou il réagit en acceptant un ou plusieurs électrons. Dans certain cas, la réaction de transfert de charges à l'interface électrode–électrolyte précède ou suit une réaction chimique, hétérogène (à l'interface électrode–électrolyte) ou homogène (au sein de la solution). Sur certains métaux par exemple, la réduction de deux protons produit deux atomes d'hydrogène absorbés qui, par une réaction chimique hétérogène, forment une molécule d'hydrogène. Les produits de réaction quittent ensuite l'électrode solubilisés ou sous forme de gaz.

Des phénomènes de transport de masse ont donc généralement lieu avant, puis après les réactions de transfert de charges. Ils influencent la concentration des produits et des réactifs à l'interface. La couche de diffusion désigne une zone contiguë à l'interface, dans laquelle la concentration des produits ou des réactifs diffère de celle au sein de l'électrolyte.

L'épaisseur de la couche de diffusion, typiquement 1 à 100 μm , dépend des conditions de convection. Elle est donc nettement supérieure à celle de la double couche électrique (0.2-10 nm).

I-9-5-2 Réaction partielle anodique :

La réaction partielle anodique implique également un transfert de charges à l'interface : un atome métallique perd un électron et passe en solution sous forme d'ion hydraté ou complexé. Il diffuse ensuite dans l'électrolyte. Près d'une surface anodique, la concentration d'ions métalliques engendrés par la dissolution dépasse normalement celle mesurée au sein de l'électrolyte. Lorsqu'elle franchit le seuil de saturation, des produits de réaction solides précipitent et forment un film poreux. Sous certaines conditions, il est formé des films d'oxyde minces et compacts, appelés films passifs. Les propriétés de ces films contrôlent alors la vitesse de corrosion.

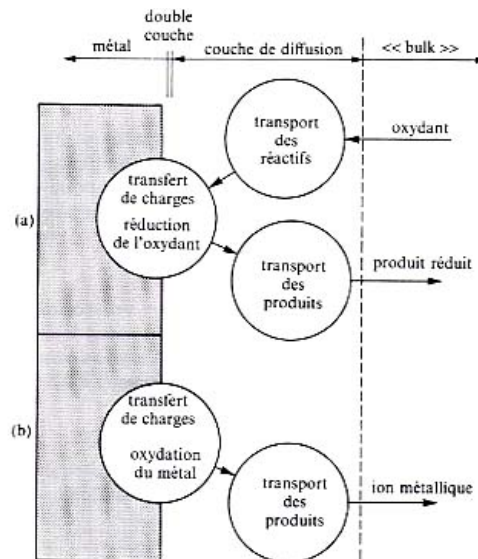


Figure I-8 : Etapes réactionnelles lors de la corrosion d'un métal en milieu liquide :

- (a) Réaction partielle cathodique.
- (b) Réaction partielle anodique.d'après [12]

I-9-5-3 Etape limitante des réactions de corrosion :

D'un point de vue cinétique, on distingue trois catégories de réactions de corrosion suivant l'étape réactionnelle limitante :

- la corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charges anodiques ou cathodiques à l'interface métal – électrolyte, la corrosion de l'acier en milieu acide est un exemple.
- la corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse de l'oxydant ou des produits de réaction ; un cas bien connu est celui de la corrosion de l'acier en milieu neutre aéré.
- la corrosion contrôlée par les propriétés des films passifs ; la réaction est alors généralement sous contrôle anodique . Cela correspond, entre autres, au comportement des aciers inoxydables dans l'eau.

I-9-6 Mesure de la vitesse de corrosion :

Deux types d'essais servant à déterminer la vitesse de corrosion en milieu liquide :

- les essais par immersion.
- les essais par électrode .

I-9-6-1 Essai par immersion :

Ce type d'essai regroupe différentes méthodes utilisées pour mesurer la masse corrodée : gravimétrie, analyse de la solution, mesure de la résistance ohmique d'un échantillon mince, mesure du volume de gaz consommés (O_2) ou produits (H_2).

La figure I-9 montre un dispositif souvent utilisé pour des essais d'immersion.

Plusieurs échantillons sont placés sur un support non métallique, puis plongés dans une solution corrosive maintenue à température constante. Un condensateur évite les pertes de liquide par évaporation. Dans un tel essai, on mesure la perte de poids des échantillons après un temps d'exposition défini. Afin de ne pas fausser les mesures l'échantillon doit être débarrassé de produits de corrosion solides [12].

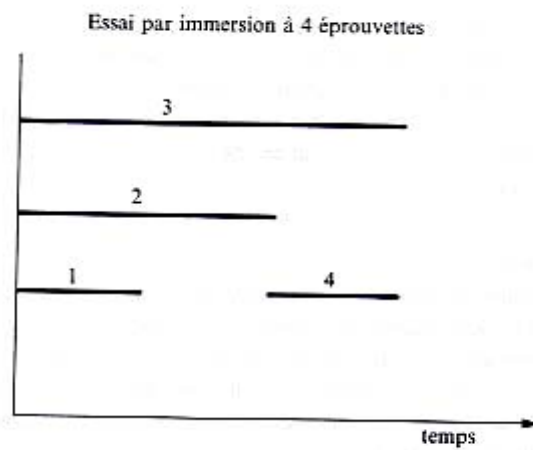
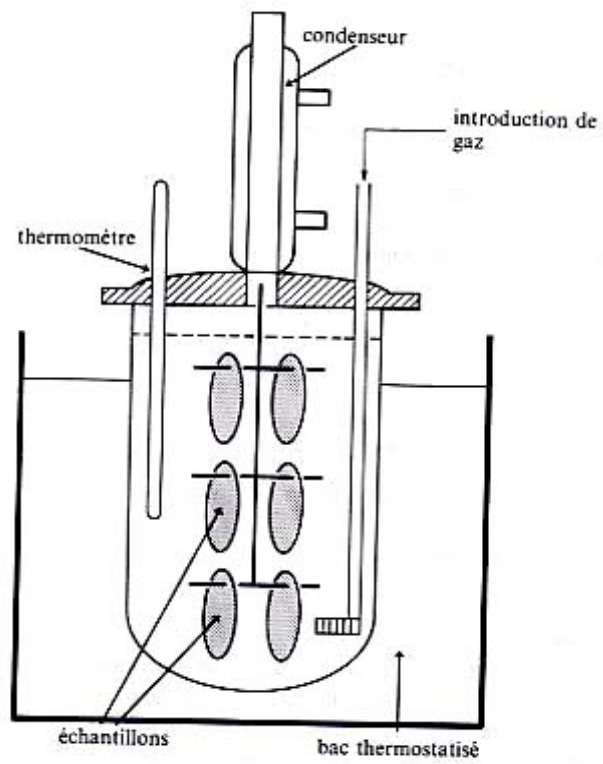


Figure I-9 : Dispositif expérimental pour essais de corrosion par immersion d'après [12].

I-9-6-2 Essais électrochimiques :

Les essais par immersion ne donnent pas d'indication sur les mécanismes longs dans des milieux peu corrosifs. Les essais électrochimiques n'ont pas ces inconvénients.

On distingue deux méthodes expérimentales qui donnent des informations sur la vitesse ainsi que sur les mécanismes et les espèces actives lors des différentes étapes de corrosion.

Ce sont les essais de volta-amperométrie et la mesure du potentiel de corrosion [12].

I-10 Considération théoriques sur les paramètres élasto-plastiques et des caractéristiques mécaniques des alliages :

Il est nécessaire de déterminer un certain nombre de caractéristiques des métaux et alliages afin de maîtriser et optimiser la fonderie et la mise en forme des métaux et alliages, ce sont l'aptitude à la déformation par traction ou compression, le module de YOUNG, la limite élastique, le coefficient de striction, la résistance du métal au choc, la déformation du métal sous charge constante à température élevée etc....

Les résultats obtenus dans ces différents essais qui mettent en œuvre des techniques particulières sont en relation directe avec la structure du métal et permettant de prévoir son comportement dans les conditions réelles de l'utilisation [13].

L'essai le plus pratiqué permettant de déterminer les caractéristiques mécaniques fondamentales des matériaux, est l'essai de traction. Il permet de déterminer directement la limite élastique, la charge de rupture, l'allongement à la rupture etc... [14].

Lorsqu'on effectue un essai de traction sur un matériau métallique, on distingue sur la courbe enregistrée deux zones principales (figure I-10).

- Une zone de déformation élastique, dans laquelle la déformation est réversible.
- Une zone de déformation plastique, qui correspond à une déformation permanente du métal.

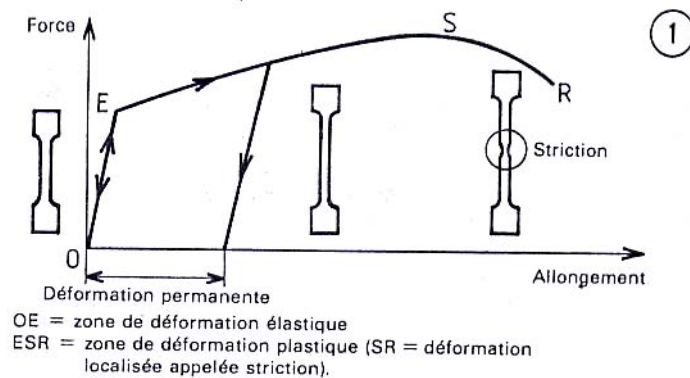


Figure I-10 : Courbe hypothétique d'un essai de traction d'après [14].

Au niveau du cristal, la déformation plastique s'effectue principalement par un glissement d'une partie du cristal par rapport à l'autre suivant un nombre entier de distances interréticulaires .

Nous verrons que ce glissement s'interprète par le mouvement de dislocations (dont la longueur de déplacement est L), et donc que la résistance d'un matériau métallique à la déformation plastique va être liée directement au déplacement facile ou difficile de ces dislocations et leur interactions avec les précipités et autres inclusions ou défauts.

I-10-1 Mouvement des dislocations :

La dislocation est un défaut cristallin dont le déplacement est progressif et plus facile que le cisaillement simultané sur tout le plan, il conduit à la déformation macroscopique.

Les dislocations sont à l'origine de tous les processus liés à la déformation plastique. Tout ligne de dislocation peut se ramener à deux types : la dislocation coin et la dislocation vis [15].

I-10-2 Caractéristiques mécaniques conventionnelles :

Les courbes de traction conventionnelle permettent de définir un certain nombre de caractéristiques du métal ou de l'alliage.

I-10-2-1 limite élastique :

Elle est définie par la valeur de l'effort rapportée à l'unité de section de l'éprouvette à partir de laquelle la loi de HOOKE ($\sigma_E = E \epsilon_0$; proportionnalité entre l'effort et la déformation) n'est plus satisfaite : $\sigma_E = \frac{F_1}{S_0}$ la pente de la droite OL caractérise les propriétés élastiques du métal.

I-10-2-2 limite élastique conventionnelle :

Le passage entre les domaines de déformation élastique et plastique représenté par le point L est souvent difficile à mettre en évidence sur les courbes effort–allongement. On est donc amené à définir une limite élastique dite 0.2 ou 0.02% dont le point figuratif correspond à l'intersection de la courbe de traction avec la droite parallèle à la courbe de déformation élastique, et dont l'abscisse à l'origine est de 0.2 ou 0.02%.

I-10-2-3 Résistance à la traction :

Elle est définie par l'effet par l'effort correspondant au point R, rapporté à l'unité de section

de l'éprouvette : $R = \frac{F_s}{S_o}$.

I-10-2-4 Allongement à la rupture :

Il est mesuré par l'abscisse du point S intersection avec l'axe des abscisses de la parallèle à l_0 menée à partir de S. Il donne une valeur de l'aptitude du métal ou de l'alliage à la déformation plastique.

Si L_0 est la longueur initiale entre repère de l'éprouvette et L_S la longueur entre repères de l'éprouvette au moment de la rupture :

$$A\% = \left[\frac{(L_S - L_0)}{L_0} \right] * 100$$

I-10-2-5 Coefficient de striction :

Il mesure, comme l'allongement à la rupture, l'aptitude du métal à la déformation plastique. Si S_0 est la section initiale de l'éprouvette et S_s sa section à la rupture, le coefficient de striction est défini par :

$$\Sigma = \left[\frac{(S_0 - S_s)}{S_0} \right] * 100 \quad \text{d'après [13]}$$

I-11 Cas du système (Pb-Sb), diagramme d'équilibre d'après [16] :

L'alliage (Pb-Sb) présente un diagramme de phases de type eutectique avec un maximum de solubilité de 3.45% de Sb en poids à la température 252°C .

Dans la partie riche en Pb, la solubilité de Sb est très réduite et est de 3.5% (en pds) à 252°C et de 0.3% à 50°C. Les domaines très restreints de solution α et β sont séparés par un large domaine biphasé ($\alpha + \beta$) . Les alliages Pb-X Sb avec $X < 3$ % en poids présentent, après mise en solution solide, homogénéisation et trempe, une structure granulaire sursaturée en atomes

de Sb. Cette structure évolue au cours du temps à différentes températures ($T = 50-80^{\circ}\text{C}$, température de travail d'une batterie de démarrage automobile) et même à l'ambiante. Cette évolution est du type précipitation continue (vieillissement) et discontinue (sur vieillissement). Alors que la première transformation est bénéfique et améliorante, la deuxième est néfaste et dégradante. Ces transformations couplées à la corrosion en milieu acide (H_2SO_4 5M) conditionnent la durabilité de la batterie. Aussi, il est primordial de déterminer les paramètres essentiels de ces transformations et corrosion.

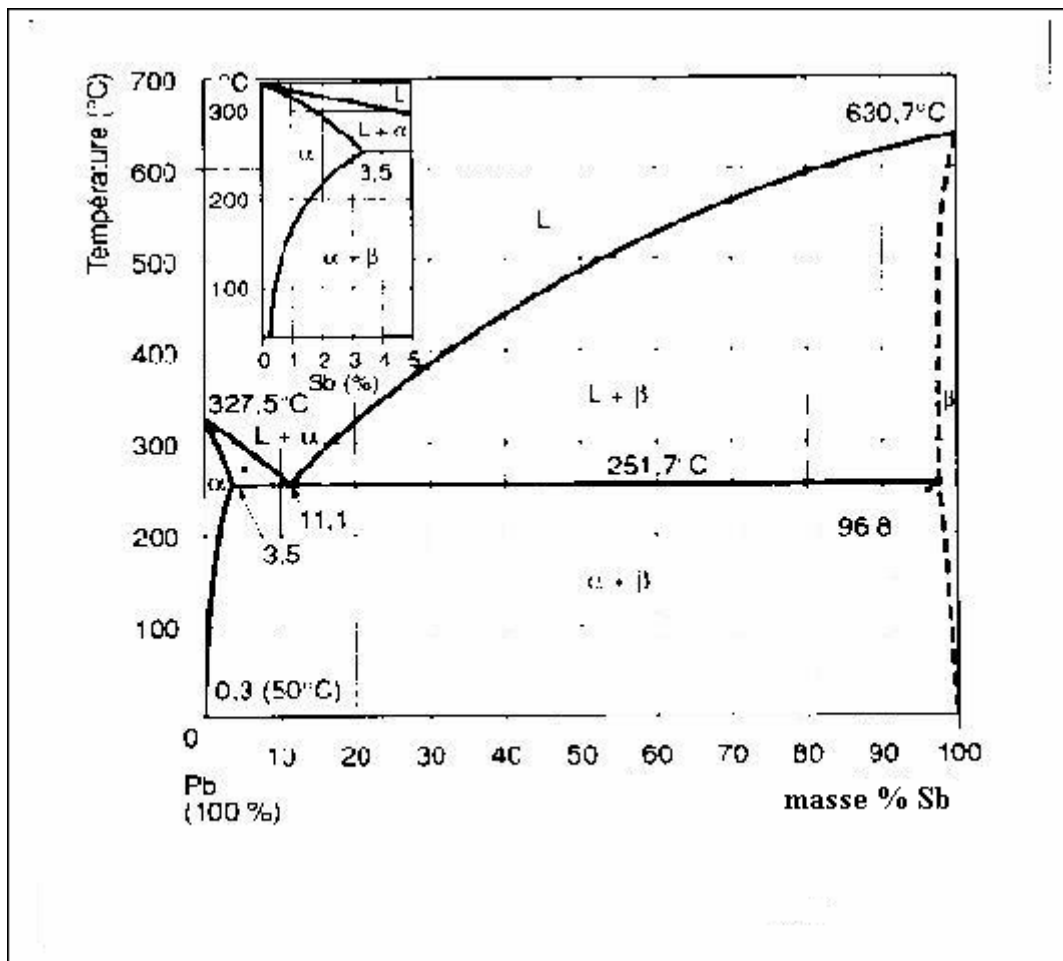


Figure I -10 : Diagramme d'équilibre Pb-Sb d'après [16].

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Chapitre II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES

II-1 : Présentation des grilles de batterie et traitements thermomécaniques préliminaires:

Les échantillons que nous avons étudiés ont été découpés à partir de grilles de batteries qui nous ont été fournies par la société SONELGAZ SPA, Direction de la Recherche Développement, Alger. La figure II-1 montre une grille telle qu'elle se présente dans la batterie ainsi que le détail des tiges cylindriques après découpe du tissu qui retient la pâte. La figure II-2 montre une grille de batterie fournie par la société ENPEC, Alger.

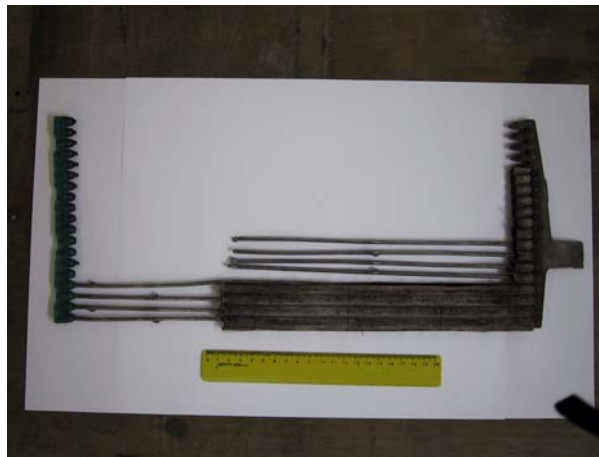


Figure II-1 : Une grille de batterie GRAND-SUD fournie par la société SONELGAZ SPA.



Figure II-2 : Une grille de batterie fournie par la société ENPEC.

II-1-1 : Refusions et traitements thermiques :

Les échantillons servant à l'étude ont été obtenus par refusion des éléments de grilles et coulée dans une coquille en acier. Le plomb et ses alliages ne nécessitant aucune protection particulière. Les refusions et coulées ont été réalisées à l'air libre.

Les alliages métalliques binaires possèdent souvent à l'état brut de coulée une structure dendritique résultant des phénomènes complexes de la solidification. Il est possible de changer cette structure pour obtenir une structure granulaire tout en assurant une bonne homogénéisation des éléments en solution par un traitement thermique dit d'homogénéisation.

Ce traitement qui est dicté par le diagramme de phases consiste en un chauffage et maintien isotherme jusqu'à 270°C pendant 30 minutes. A cette température et pendant ce temps, il y a réorganisation cristalline qui transforme les dendrites en grains et large diffusion des atomes de soluté dans les grains qui étaient agglomérés dans les espacements interdendritiques. L'homogénéisation est suivie d'une trempe énergétique à l'eau, ce qui permet l'effet de sursaturation [8]. Nous avons effectué les traitements thermiques à l'aide d'un four de type (LINO ELEKTRO THERM).

II-1-2 : Traitements mécaniques par déformation plastique (laminage) :

Le traitement mécanique par déformation plastique essentiel que nous avons effectué est le laminage. C'est une opération de mise en forme par déformation plastique destinée à réduire la section d'un produit par passage entre deux ou plusieurs outils axisymétriques tournant autour de leur axe. Le frottement entre le métal et les cylindres est la seule force qui oblige le métal de passer entre les cylindres (figure II-3). Ce frottement existe sur l'arc de cercle où il y a contact. Le laminage peut être réalisé à chaud (habituellement aux alentours de 330°C comme pour les alliages Al [17]) ou à froid.

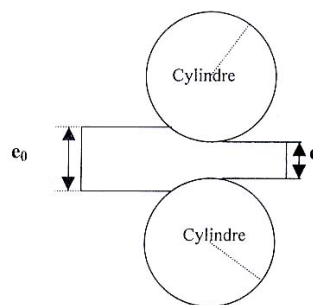


Figure II-3 : Schéma montrant l'opération de laminage.

Dans le cas des alliages à base de plomb et à cause de leur bas point de fusion, le laminage est nécessairement à froid ; nous l'avons donc réalisé à température ambiante à l'aide d'un laminoir de type (P.P. SCHULA GMBH , BURGKOPPEL ,5,23566 LUBECK).

Après un nombre déterminé de passages, le taux de laminage obtenu est défini par :

$$R = ((e_0 - e) / e_0) \times 100 \quad (\text{II-1})$$

ou : e_0 et e ont les épaisseurs initiale et finale de l'échantillon.

II-2 : Différentes techniques de caractérisation :

II-2-1 Analyse physico-chimique EDAX :

Cette technique sert à déterminer les éléments d'alliages (éléments d'additions et traces). Un périphérique installé dans un microscope électronique à balayage permet d'identifier les éléments et leur concentration par dispersion des énergies des rayons X émis par les atomes des différentes espèces présentes. Nous avons préparé les échantillons massifs de l'alliage (homogénéisés et trempés) selon une préparation métallographique non fine pour lesquels nous avons réalisé une première analyse EDAX) au sein du CRNA (COMENA), Alger, puis une deuxième analyse après une préparation métallographique plus fine au laboratoire Sciences et Génie des Matériaux, USTHB, Alger.

II-2-2 Diffraction des rayons X :

La caractérisation par diffraction des rayons X que nous avons utilisé a été largement présentée et décrite par RAHO [18]. Cependant, le diffractomètre que nous avons utilisé est de type (X'PERT PRO de PHILIPS ANALYTICAL), au sein du laboratoire « Sciences des Matériaux » au département de Génie Mécanique à l'université de LAGHOUAT « AMMAR THELIDJI ».

Nous avons utilisé la raie $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) dans l'intervalle des angles 2θ [0 - 80°].

Les échantillons obtenus après élaboration et homogénéisation puis laminés ont été analysés sous forme massive.

Cette caractérisation nécessite une bonne préparation de surface (polissage fin) des échantillons.

II-3 Métallographie optique :

La préparation des échantillons de plomb ou d'alliage de plomb, pour l'observation métallographique, présente des difficultés en raison de la faible dureté de ces matériaux [19].

Nous avons contourné ces difficultés en utilisant une nouvelle technique métallographique [20] qui consiste en un polissage électrolytique. Nous avons décapé l'échantillon chimiquement à l'aide de l'eau distillé mélangée à de l'acide nitrique (10⁰/₀).

L'électrolyte utilisé est un mélange d'acide acétique (700ml) et d'acide perchlorique 1.61(300ml). L'anode cylindrique entourant l'échantillon est constituée d'acier Inox. L'échantillon d'alliage Pb –Sb représentait la cathode. Nous avons utilisé un générateur de tension de type HEWLETT – PACKARD sous une ddp de 40 V durant 5 minutes.

Après le polissage électrolytique l'échantillon est lavé à l'eau, puis attaqué chimiquement à l'aide de différents réactifs afin de révéler la microstructure (voir annexe 1).

Toutes les observations métallographiques effectuées dans ce travail ont été réalisées sur un microscope optique (LEICA DMLM) équipé d'un dispositif permettant la prise de photos.

II-4 Electrochimie :

II-4-1 Test de Perte de masse :

Nous avons prélevé 4 échantillons d'une grille de batterie GRAND-SUD fournie par la société SONELGAZ SPA. Nos échantillons sont prélevés à mi-distance de la barre d'électrode (figureII-1).la longueur de nos échantillons est de 40 mm et de diamètre 3mm.

Le test de perte de masse a été réalisé sous un voltage constant de 2.3 V, le courant passe à travers les alliages qui sont émergés dans une solution d'acide sulfurique 5M et à une température de 50°C. Nous avons fixé la température à l'aide d'une plaque chauffante.

Après chaque test, nous avons rincé les échantillons dans une solution de :

MANNITOL (100g/l)

L'HYDROXIDE DE SODIUM (46g/l)

HYDRAZINE (4g/l)

Puis nous les avons rincés dans l'eau, ensuite laissé sécher à l'air pulsé enfin nous les avons pesés dans une balance de très grande précision.

II-4-2 Potentiel de corrosion et Volta-amperométrie cyclique :

Les tests de potentiel de corrosion et de volta-amperométrie cyclique ont été réalisés sur deux potentio-galvanostat différents. Le premier est de marque AUTOLAB, le second EG&G

Princeton, La vitesse de balayage a été de 20 mV/s dans la gamme de potentiel $-1500 / +1500$ mV. Les échantillons cylindriques ayant servi à l'étude (11 mm de diamètre-10 mm d'épaisseur, surface de travail égale à 0.8 cm²) ont été obtenus par refusions des éléments de grilles de batterie et coulés dans une coquille en acier spécial. Ces échantillons ont été enrobés dans une résine époxy et ont subi un polissage au papier émeri de grosseur décroissante jusqu'à 1200. Les surfaces de travail ont été rincées à l'eau, séchées à l'air pulsé puis lavés à l'acétone pour éviter toute traces de graisse. Les voltamogrammes ont été obtenus pour des échantillons plongés dans une solution 5 M H₂SO₄. A l'ambiante. L'électrode de référence et la contre-électrode utilisées sont respectivement Hg/ HgSO₄ et Pt .

II-5 Module d'YOUNG :

Le module d'élasticité des matériaux, appelé module d'YOUNG, mesure la résistance des matériaux à la déformation élastique (analogue à celle d'un ressort). Les matériaux à module bas sont flexibles, en revanche ceux à module haut sont rigides.

Nous avons utilisé une technique qui est basée sur l'échographie ultrasonore où la mesure du module d'YOUNG E passe par la mesure de la vitesse du son dans l'échantillon. la vitesse des vibrations longitudinales V_l dépend du module d'YOUNG et de la densité ρ suivant la relation suivante :

$$V_l = (E / \rho)^{1/2} \quad (\text{II-2})$$

On mesure V_l en excitant une extrémité de l'échantillon (en y collant un cristal piézoélectrique et en appliquant une d.d.p aux surfaces du cristal), puis en mesurant le temps mis par le son pour atteindre l'autre extrémité (où il est détecté par un second cristal piézoélectrique). L'appareillage utilisé, est un mesureur de routine 26MG-XT qui utilise des transducteurs E/R (E : émetteur ; R : récepteur) à deux éléments piézoélectriques distincts pour mesurer l'épaisseur de pièces dont une seule face est accessible.

Le mesureur évalue avec une très grande précision le temps t correspondant à un parcours aller et retour des ondes sonores dans la pièce. Connaissant avec précision l'épaisseur e de la pièce on peut déduire aisément la vitesse V du son dans l'échantillon.

Les fréquences des ondes ultrasonores utilisées font que la propagation du son dans l'air n'est pas bonne et c'est pour ça nous avons intercaler entre le traducteur et la pièce en examen un produit de couplage liquide tel que la glycérine ou un gel.

II-6 Essai de traction :

Afin de déterminer les propriétés élasto-plastiques de l'alliage que nous étudions et qui sont nécessaires pour la fonderie et la mise en forme ainsi que pour le fluage, nous avons procédé à des essais de traction sur des une machine universelle Z50 ZWICK au sein du laboratoire des essais mécaniques de l'Université de Jijel. La vitesse du test a été de 1.7 mm/mn.

Les échantillons de 80 mm d'épaisseur pour 3 mm de diamètre, découpés directement à partir des grilles, ont été testés en traction pour deux états structuraux de base.

- état brut de découpe qui correspond à un vieillissement de l'âge de la batterie elle même, et qui est d'environ un an, l'échantillon est dans un état biphasé ($\alpha+\beta$).
- état de solution solide sursaturée : nous avons procédé au traitement de mise en solution solide et homogénéisation des échantillons à 250°C pendant 30 minutes puis les échantillons ont été trempés à l'air.

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS

III-1 Elaboration par fusion :

La figure III-1 présente la photographie d'un lingotin d'alliage et de deux échantillons découpés du lingotin. Leurs dimensions cylindriques sont respectivement $60 \times 11 \text{ mm}^2$ et $3 \times 11 \text{ mm}^2$ de diamètre.



Figure III-1 : Photographie d'un lingotin d'alliage Pb-Sb et de deux échantillons découpés du lingotin.

III-2 CARACTERISATION DES ECHANTILLONS :

III-2-1 : Caractérisation par analyse semi-quantitative EDAX des échantillons :

Après le polissage mécanique à l'aide des papiers abrasifs, nous avons procédé à l'analyse chimique par spectroscopie des rayons X dispersés en énergie en microscope électronique à balayage (EDAX) au sein du CRNA (COMENA) d'un échantillon prélevé d'une grille de batterie Grand –Sud fourni par la société SONELGAZ. La figure III-2 montre le diagramme de dispersion des énergies des espèces présentes et le tableau III-1 présente les quantités de plomb et d'antimoine présentes ainsi que les autres éléments entrant dans la constitution de cet alliage.

Label A: Analyse globale alliage Pb

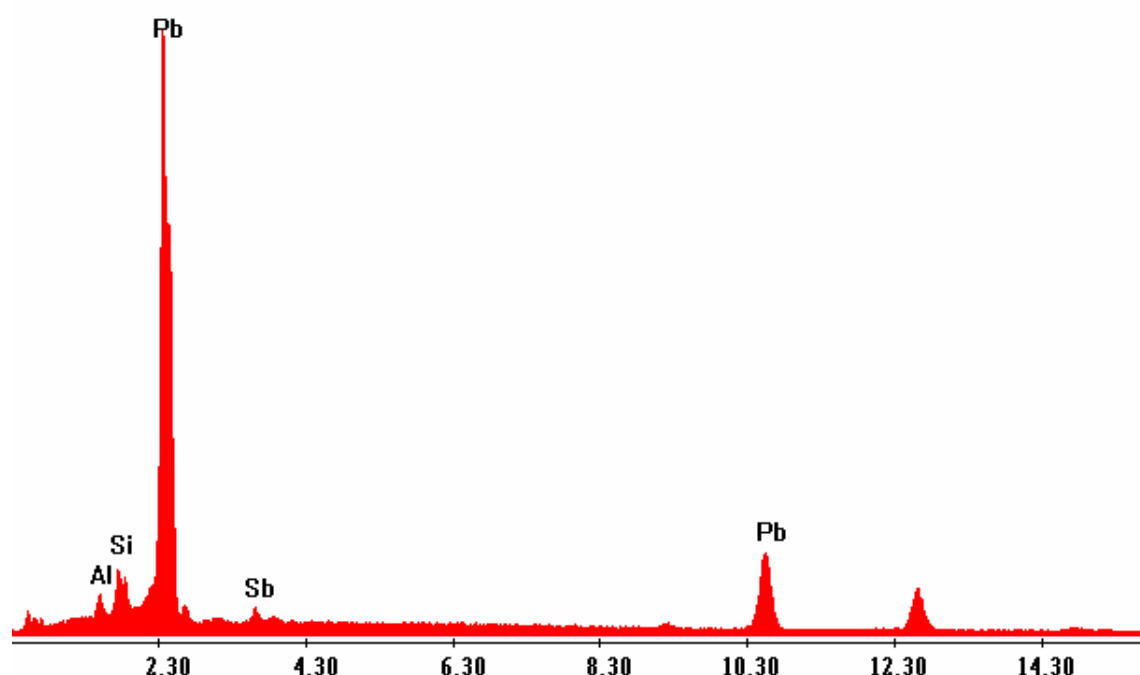


Figure III-2 : Spectre EDAX montrant la composition chimique d'un échantillon prélevé d'une grille de batterie GRAND-SUD fournie par la société SONELGAZ SPA.

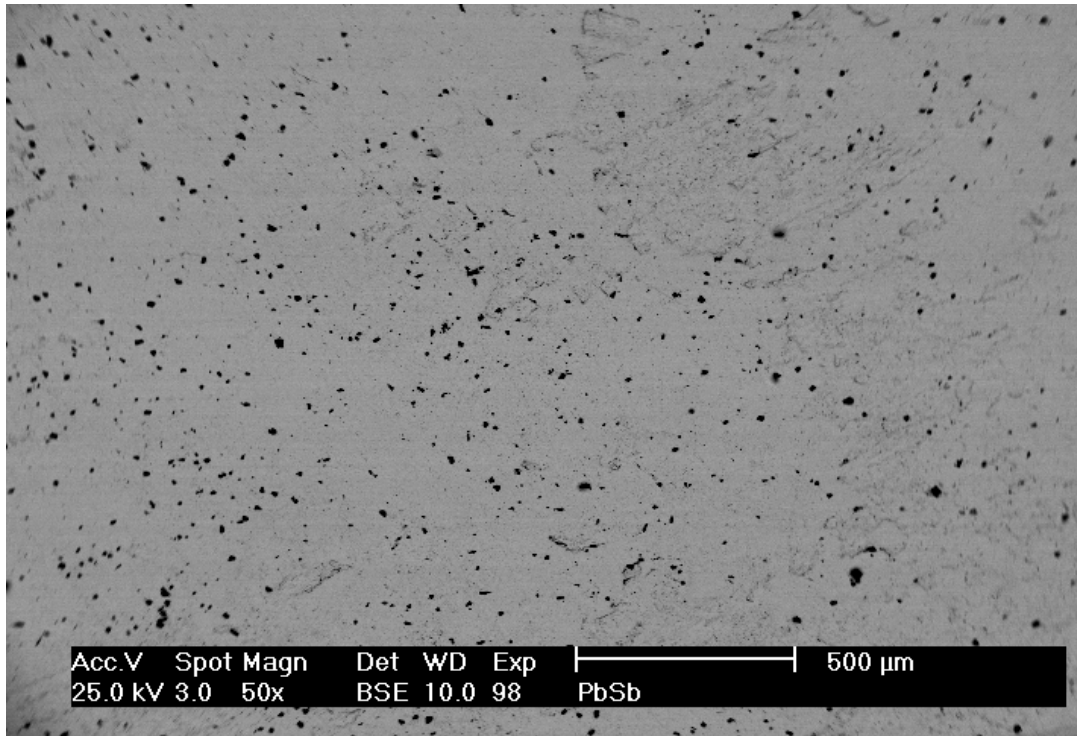
Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

AlK	3.13	1.70	4.61	1.84
SiK	4.96	1.95	3.39	2.54
PbM	88.16	1.90	0.61	46.47
SbL	2.46	2.65	6.40	0.93

Tableau III-1: Concentration de Plomb et d'Antimoine présents dans l'alliage ainsi que les éléments Al et Si introduits dans la couche écrouie par polissage.

Nous remarquons d'après le spectre EDAX (Figure III-2) et le tableau III-1 qu'il y a présence d'éléments autres que le plomb et l'antimoine. Ceci est dû à l'effet du polissage sur l'alliage Pb-Sb. Le papier abrasif émeri laisse des traces de silicium (Si) alors que la solution de finissage d'alumine 24 h laisse des

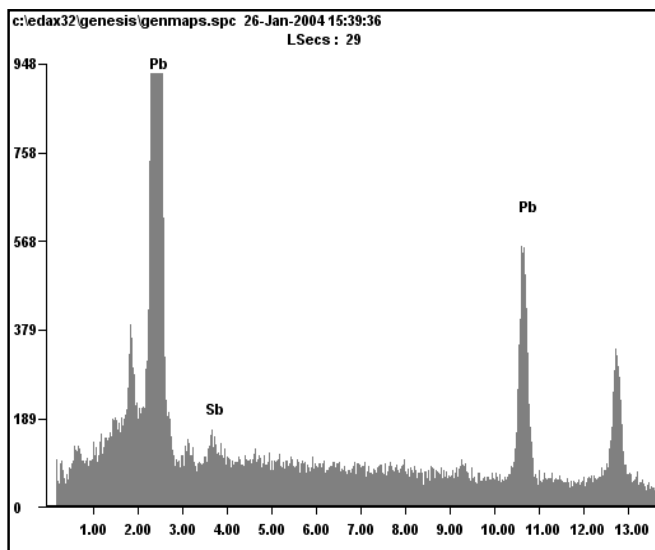
traces d'aluminium. La figure III-3 montre une micrographie obtenue au MEB montrant les traces de Si (taches noires).



FigureIII-3 : Micrographie (MEB) de l'alliage Pb-Sb après le polissage mécanique grossier, la phase noire est le silicium.

Nous avons réalisé alors la même analyse EDAX sur des échantillons d'alliage Pb-Sb qui ont été préparés de manière plus poussée (polissage mécanique et finissage fin, polissage chimique) sur un microscope électronique à balayage (JEOL JSM 6360) et ce au sein du laboratoire (SDM) sis à la faculté de Génie mécanique à l'USTHB.

La figure III-4 montre le diagramme de dispersion des énergies des espèces présentes et le tableau III-2 présente les quantités de plomb et d'antimoine présents. Nous avons noté qu'il y a absence totale des pics de Al et Si. Nous pensons que cette concentration de Sb est proche de la concentration vraie. La figure III-5 montre une micrographie électronique



<i>Element</i>	<i>Wt%</i>	<i>At%</i>
<i>SbL</i>	02.63	04.40
<i>PbL</i>	97.37	95.60

Figure III-4 : Spectre EDAX montrant la concentration

D'un échantillon d'alliage prélevé d'une grille de batterie
Grand-Sud Fournie par la société SONELGAZ

présentant la quantité de
plomb et d'antimoine présents
dans l'alliage.



Figure III-5 : Micrographie (MEB) de l'alliage Pb –Sb après polissage mécanique et
décapage chimique et mécanique.

III-2-2 : Caractérisation des solutions solides par diffraction des rayons X :

Nous avons réalisé des spectres de diffraction des rayons X sur des échantillons d'alliage Pb-Sb à l'état de solution solide homogénéisée, bien cristallisée, et vieillie à l'ambiante pendant une semaine, ce qui permet, d'après la littérature la précipitation de la phase bête (Sb) [21]. La figure III-4 montre un diffractogramme obtenu. L'utilisation d'une telle technique dans sa version la plus moderne (XPERT Graphics & Identify de Phillips Analytical) rend les indexations et identifications très aisées. L'opérateur n'a plus besoin de recourir au calcul des positions angulaires des pics de diffraction ni des intensités diffractées. Elles sont directement données par les dispositifs d'analyse des résultats de l'appareil. Nous avons noté sur le diffractogramme présenté en figure III-4 qu'il y a présence de 5 premières raies caractéristiques d'une structure CFC (Pb) ainsi que de 4 autres raies d'une structure rhomboédrique R_{3m} correspondant à l'élément Sb.

Sur les tableaux III-3, III-4 et III-5 sont rapportées respectivement les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X pour le plomb pur (d'après les données cristallographiques sur le plomb pur tirées de la littérature (« International Center For Diffraction Data (ICDD), 1999 ») et à partir des résultats de M. SAFI [21] sur un échantillon Pb-0.62Sb (%en poids) et à partir de notre analyse. Elles consistent en les positions angulaires 2θ , les distances inter réticulaires, les paramètres de maille et enfin les rapports d'intensité (relatifs à la raie la plus intense (111)) associés aux principaux pics de diffraction.

La comparaison nous permet d'affirmer que vu les faibles écarts et la bonne concordance des valeurs entre les trois tableaux, les échantillons analysés sont des solutions solides homogènes cristallisant dans la même structure que la matrice (Pb) avec précipitation continue d'une phase fine (Sb).

hkl	111	200	220	311	222
2θ	31.361	36.342	52.551	62.258	65.185
d (Å)	2.85	2.47	1.74	1.49	1.43
a (Å)	4.9363	4.940	4.921463	4.9417	4.9536
I/I_{111}	100	50	50	50	17

Tableau III-3 : Données cristallographiques du plomb pur d'après les données cristallographiques sur le plomb pur in « International Center for Diffraction Data (ICDD), 1999 ».

Hkl	111	200	220	311	222
2 θ	31.67	36.63	52.57	62.45	65.57
d(A)	2.82234	2.45112	1.73955	1.48592	1.42255
a(A)	4.8893	4.9022	4.9201	4.9282	4.9278
I/I ₁₁₁	100	53.48	46.28	25.76	8.20

Tableau III-4 : Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme de l'alliage Pb-0.625Sb(%en pds.) homogénéisé (d'après [21]).

hkl	111	200	220	311	222
2 θ	31.27	36.25	52.23	62.09	65.21
d(A)	2.858	2.476	1.750	1.493	1.429
a(A)	4.951	4.952	4.950	4.953	4.952
I/I ₁₁₁	100	66.73	38.20	27.96	6.73

Tableau III-5 : Données cristallographiques du dépouillement du diffractogramme d'un échantillon prélevé d'une grille de batterie destiné au Grand Sud

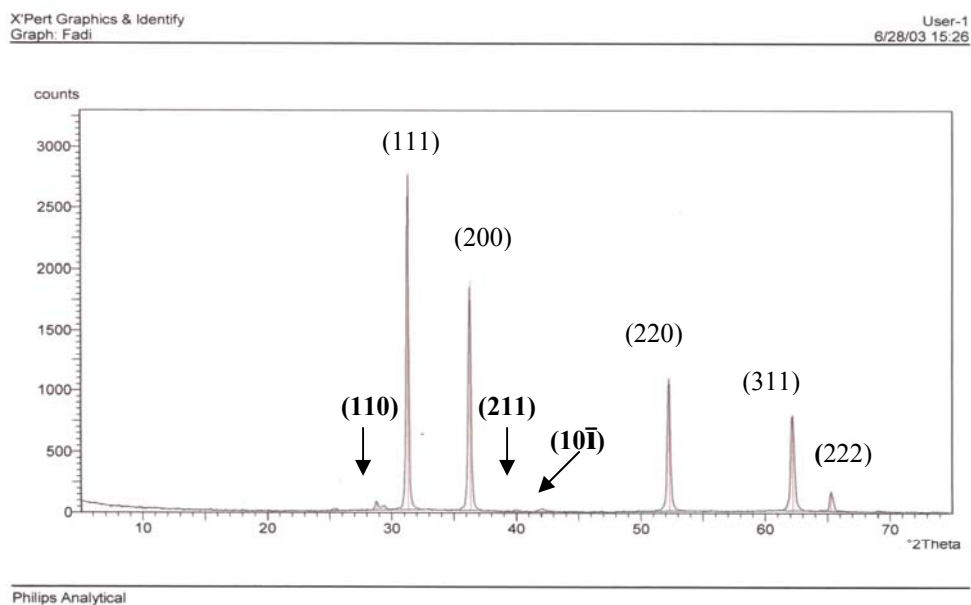


Figure III-4 : Diffractogramme d'une solution solide homogénéisée (sursaturée), trempée et vieillie (une semaine) à l'ambiante d'un échantillon Pb-Sb prélevé d'une grille de batterie.

III-2-3-Détermination du paramètre de réseau (principe et précision de la mesure) :

On sait que pour chaque type de réseau cristallin, l'espacement inter réticulaire d_{hkl} d'une famille de plans (h k l) est relié au paramètre a de la maille [22]. La relation de BRAGG permet de déterminer d_{hkl} , si l'on connaît l'angle de BRAGG θ_{hkl} . Elle est donnée par :

$$\lambda = 2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} \quad (\text{III-1})$$

Où λ est la longueur d'onde des rayons X.

La relation (pour un système à symétrie cubique) entre le paramètre de maille a et la distance inter réticulaire d pour une famille de plans d'indices (h k l) est donnée par :

$$a_{hkl} = d_{hkl} (h^2 + k^2 + l^2)^{1/2} \quad (\text{III-2})$$

En différentiant la relation (III-1) on obtient (pour les erreurs maximales) :

$$\Delta d/d = \Delta \theta / \tan \theta \quad (\text{III-3})$$

Cette équation laisse prédire que l'erreur commise sur d (ou sur a) diminue lorsque θ tend vers les grands angles de diffractions (θ tendant vers 90°). Cette erreur est compensée par la méthode de NELSON et RILEY [23], où la fonction d'extrapolation $F(\theta)$ (qui permet de déterminer la paramètre a par extrapolation) est donnée par :

$$F(\theta) = 1/2(\cos^2 \theta / \sin \theta + \cos^2 \theta / \theta) \quad (\text{III-4})$$

Les variations des valeurs de a sont dues au fait que l'erreur commise sur a est une fonction de θ ; Cette erreur est nulle pour $\theta = \Pi/2$.

Afin d'éliminer cette erreur, on représente a en fonction du terme d'extrapolation $F(\theta)$, en extrapolant pour $F(\theta)=0$, en déduit la valeur de a affinée ($a=4.9502 \text{ \AA}$).

La figure III-5 montre l'évolution linéaire de la courbe $a=F(\theta)$ qui permet par extrapolation de déduire le paramètre a affiné Le tableau III-6 consigne les valeurs $a-F(\theta)$ présentes dans la figure III-5.

hkl	111	200	220	311	222
(Å)	2.85837	2.47590	1.75004	1.49354	1.42959
$\Theta(^{\circ})$	15.6338	18.12669	26.114177	31.047901	32.6037
A(Å)	4.95084	4.95180	4.94986	4.95351	4.95224
F(θ)	1.75027	1.47645	0.93130	0.72339	0.66941

Tableau III-6 : Valeurs de a et de F(θ).

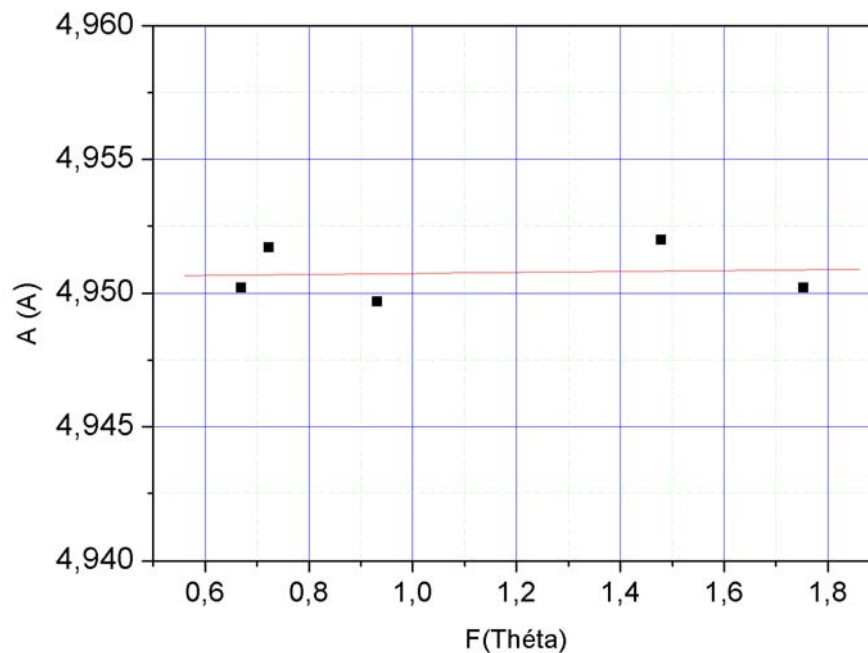


Figure III-5 : Evolution du paramètre a dans la solution solide Pb-2.63Sb (%en poids) en fonction de la fonction d'extrapolation F(θ) de NELSON-RILEY [23].

III-2-4 Détermination des concentrations à partir du spectre de diffraction des rayons

X, méthode de comparaison directe :

Nous avons utilisé la méthode de comparaison directe [24] pour déterminer les concentrations idéal de Pb et Sb d'un échantillon prélevé d'une grille de batterie. Cette méthode nécessite la connaissances des positions angulaires et des intensités relatives des deux phases présentes.

Sur le tableau III-6 sont rapportés les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X tirés à partir du diffractogramme X pour la phase (Sb).

hkl	100	110	211	10 $\bar{1}$
d(Å)	3.50483	3.10607	2.25272	2.14609
2θ(°)	25.39	28.72	39.989	42.07
I/I ₁₁₀	0.45	2.28	0.46	0.86

Tableau III-6 : Les dépouillements des résultats de diffraction des rayons X des pics e la phase (Sb) à partir du diffractogramme X.

Les concentrations des deux phases sont données par les des deux relations suivantes :

$$I_{Sb}/I_{Pb}=(R_{Sb}/R_{Pb}) (C_{Sb}/C_{Pb}) \quad (III-3)$$

$$C_{Sb}+C_{Pb}=1 \quad (III-4)$$

Pour le calcul nous avons choisi les raies les plus intenses, ce sont le raies (111) pour le Pb et (110) pour le Sb auxquelles correspondent les intensités I_{Pb} et I_{Sb} .

Les valeurs des paramètres R_{Sb} et R_{Pb} sont calculées à partir de la formule suivante :

$$R_i=(1/v_i^2) [F_i^2 P_i (1+\cos^2 2\theta_i)/(\sin^2 \theta_i \cos \theta_i)] e^{-2M} \quad (III-5)$$

Le détail des différents termes intervenant dans la formule et des calcul est exposé en annexe 2 et on obtient finalement :

$$C_{Sb}=2.53\%$$

$$C_{Pb}=97.34\%$$

Dans le tableau (III-7) nous avons enregistré la concentration de l'antimoine Sb que nous avons obtenue par les différentes méthodes.

Méthode	Concentration(%)
EDAX(en présence de grains de Al et Si)	2.46
EDAX(après polissage mécanique fin et polissage chimique)	2.63
DRX (XPert-PRO)	2.53

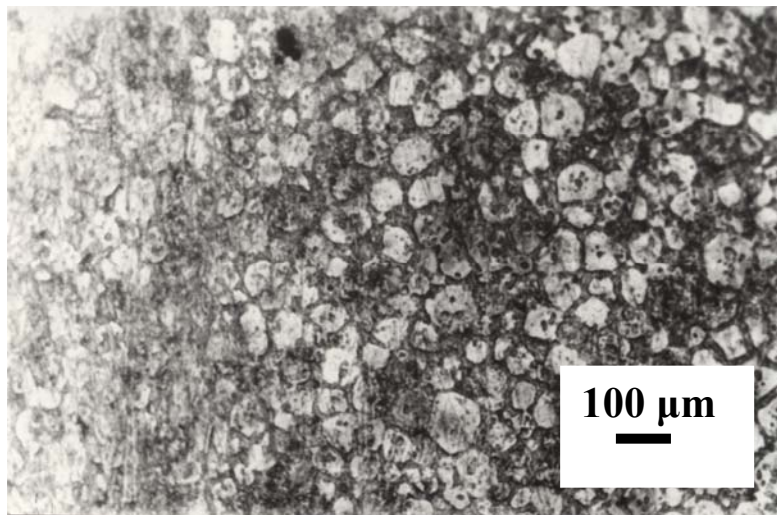
Tableau (III-7) : Tableau récapitulatif donnant la concentration du Sb qu'on a déterminé par les différentes méthodes.

III 3 Caractérisation métallographique :

Le plomb et ses alliages sont connus pour leur difficulté à être préparés pour une observation métallographique à cause de leur manque de rigidité et de tenacité, aussi il est très difficile d'obtenir un état spéculaire adéquat et requis pour une bonne observation et analyse. Il a été développé, en conséquence des techniques efficaces pour contourner ces difficultés et qui se résument en des polissages chimiques et électrolytiques seuls moyens d'éviter toute abrasion mécanique donc toute pollution de la surface par des espèces chimiques des éléments abrasifs.

Nous avons pu, après de nombreux essais infructueux, observer quelques états de surface et ce après polissage combiné mécanique et chimique. Ces observations sont consignées principalement dans la figure III-7 qui présente une structure dendritique d'un échantillon d'alliage Pb-Sb formé de la phase matrice α (Pb) et de la phase β (Sb) en liserée dans les espacements inter dendritiques. Ces observations sont similaires a celles qui sont consignées dans la littérature.

a)



b)

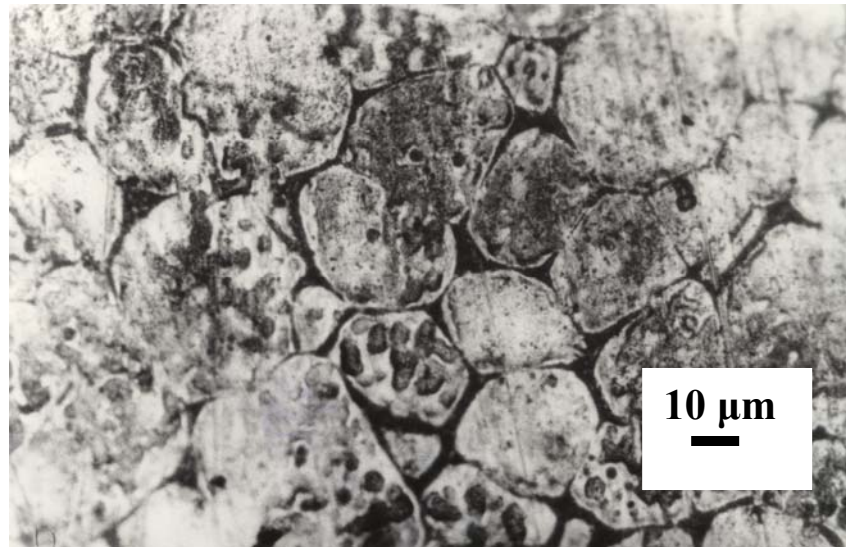


Figure III-7 : Micrographie optique de l'échantillon d'alliage Pb-2.5Sb montrant une structure dendritique (Pb) et un liserée eutectique ($\alpha + \beta$). a) Faible grossissement, b) Fort grossissement.

III-4 : Caractérisation du comportement électrochimique :

III-4-1 : Détermination de la perte de masse :

La figure III-8 présente l'évolution de la perte de masse en fonction du temps de maintien dans le bain acide et ce sous charge de 2. 3 V. Nous notons clairement une croissance affine et qui est en bon accord avec les résultats de KIM *et al* [25] concernant l'échantillon d'alliage coulé en coquille. La vitesse de corrosion déduite de la courbe est de $1.3 \text{ mg/mm}^3 / \text{jour}$. Nous n'avons malheureusement pas de données dans la littérature pour dire si le processus de corrosion est long ou rapide.

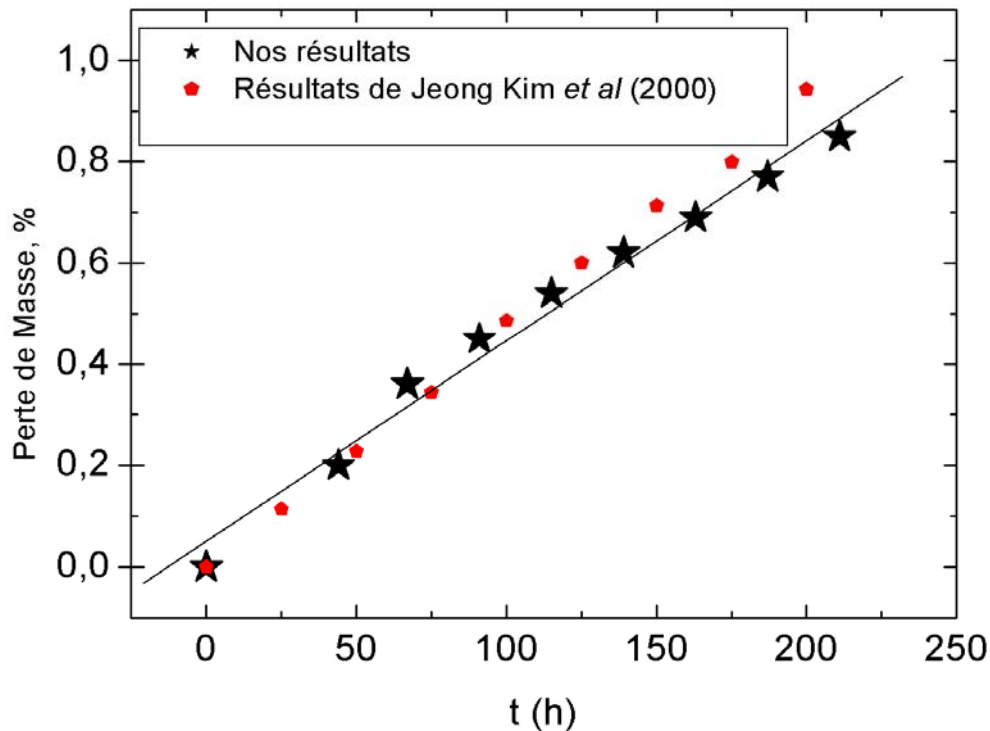


Figure III-6 : Evolution de la perte de masse (indice de corrosion) d'un échantillon d'alliage Pb-2.63Sb(% en poids) prélevé d'une grille de batterie GRAND –SUD fournie par l'entreprise SONEGGAZ SPA, alger. Le test de corrosion a été réalisé en bain d'acide sulfurique 5M) à 50°C sous une tension de 2.3v. Les résultats de KIM *et al.* [25] sont présentés pour comparaison.

III 4 2 Détermination du potentiel de corrosion

La figure III-9 montre l'évolution du potentiel de corrosion en fonction du temps de maintien dans le bain acide. Immédiatement après immersion dans le bain acide les électrodes de travail ont un potentiel aux alentours de -600 mV. Cette valeur est différente du potentiel d'équilibre de Pb/PbSO₄ est qui est de -950 mV. Cette différence nous semble être due au mauvais état de surface (polissage, décapage et dégraissage inefficaces qui nous ont pas permis d'obtenir un poli spéculaire idéal). La valeur du potentiel de corrosion se stabilise après environ 6000 Secondes (1 heure et 40 minutes), cette valeur d'environ -540 mV correspond justement au potentiel de corrosion de l'alliage qui est proche de celui de Sb pur. Ce comportement est dû à la composition chimique de l'alliage qui est dans le domaine biphasé $\alpha + \beta$ où la phase α est couverte de PbSO₄, seule donc la phase β est réactive.

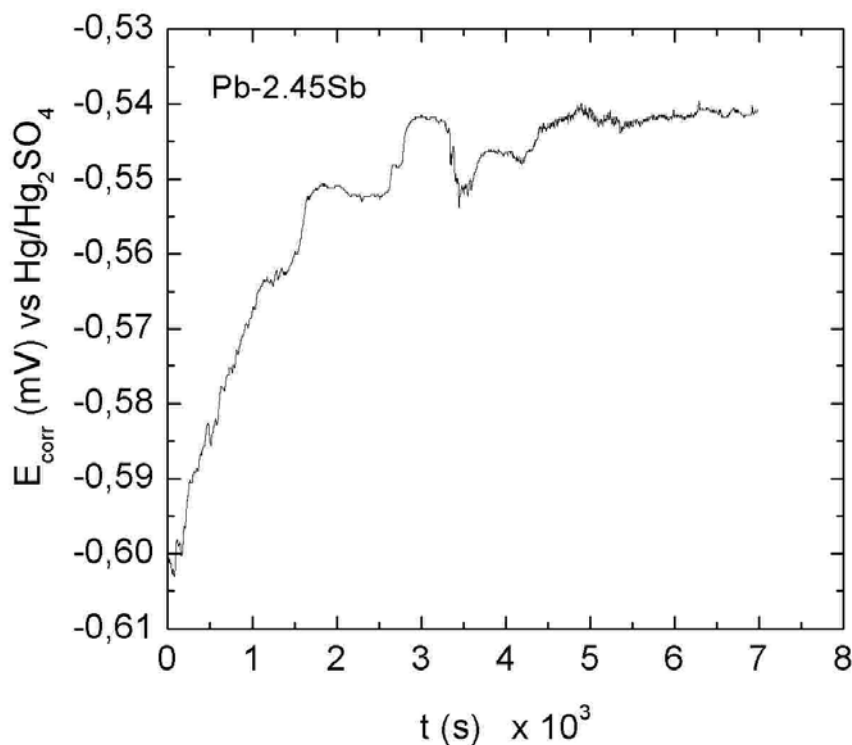


Figure III-9 : Potentiel de corrosion d l’alliage Pb-2.5Sb immergé dan un bain d’acide sulfurique (H₂SO₄ 5M).

III 4 3 Détermination des espèces réactives par volta-ampérométrie cyclique :

La figure III-10 présente le voltamogramme cyclique obtenu pour un seul cycle sur un potentio-galvanostat AUTOLAB avec une vitesse de balayage de 20 mV/s. Les pics I et II que nous avons obtenu correspondent respectivement à la réduction de PbSO₄ en Pb et à l’oxydation de Pb en PbSO₄. Le pic III correspond à la réduction de PbO alors que le pic IV à la dissolution de Sb. Nous avons noté un excellent accord avec la littérature (HIRASAWA *et al* [26]) sur les positions des pics et qui se situent tous sur la zone cathodique. Ces auteurs ont effectué leur étude sur des séries d’alliages de différentes concentrations en Sb en balayant les domaines de solution solide alpha et biphasé $\alpha + \beta$. A l’ambiante, la limite de solubilité de Sb dans Pb est de 0.5 %. Le voltamogramme que nous avons obtenu est en bon accord avec celui qu ils ont présenté pour une concentration de 3%.

En utilisant un autre potentiostat-galvanostat de marque EG&G, Princeton et pour la même vitesse de balayage, nous avons pu déceler un 5ème pic (Figure III-11) qui se situe dans la

zone anodique est qui est assigné dans la littérature à l'oxydation de Pb en PbO₂. Il est juste à noter que ce pic est inversé par rapport à celui obtenu par HIRASAWA *al.* [26].

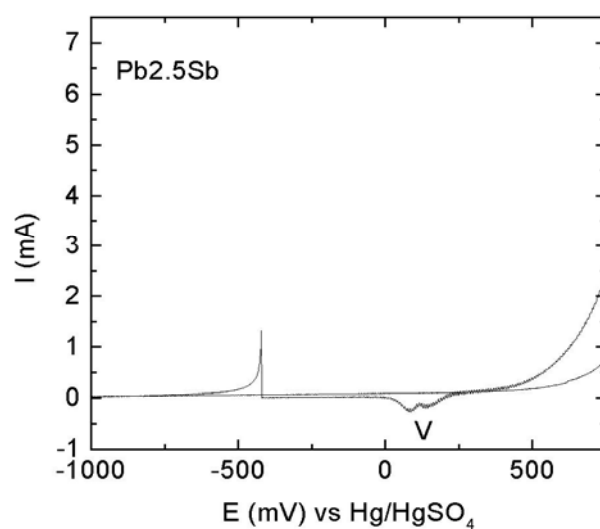
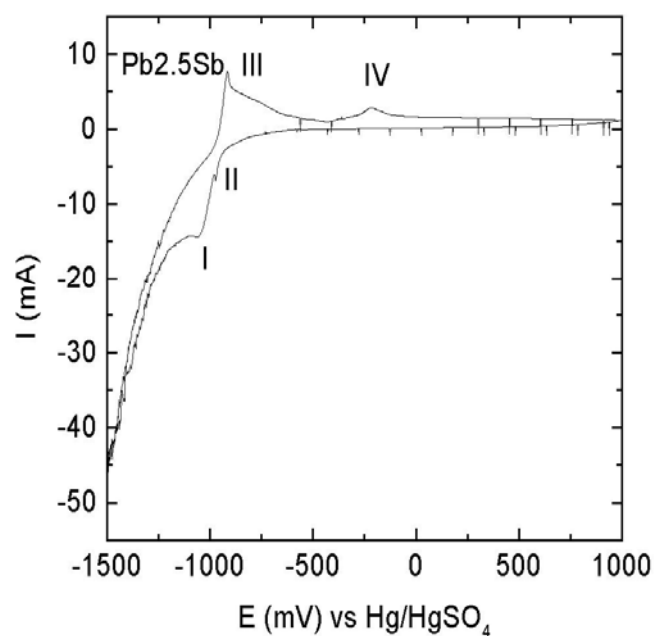


Figure III-10 : Volta-ampérométrie cyclique de l'alliage Pb-2.5Sb immergé dans un bain d'acide sulfurique (H₂SO₄ 5M)

- a) Essai réalisé sur un potentiogalvanostat AUTOLAB.
- b) Essai réalisé sur potentiogalvanostat EG&G, Princeton.

III-5 : Caractérisation physico mécanique

III-5-1 : Détermination du module de Young

Nous avons déterminé le module de Young des échantillons d'alliage objet de notre étude par la méthode décrite dans les techniques expérimentales. La valeur moyenne sur trois mesures effectuées a donné la valeur suivante du module : $E = 15.9 \text{ GPa}$, valeur qui semble se rapprocher de façon notable des valeurs de la littérature ($E=16.1 \text{ GPa}$ pour Pb pur [27] et $E = 14.3 \text{ GPa}$ pour Pb-3% Sb [28]).

III- 5-2 : Détermination des propriétés élasto plastiques :

Les essais de traction que nous avons effectué à la température ambiante sur des éprouvettes prélevées des grilles de batterie ont été sous deux états :

Éprouvette de type A : éprouvette prélevée d'une grille telle qu'elle est livrée (ayant subi un vieillissement de 12 mois environ).

Éprouvette de type B : la même éprouvette (type A) plus un traitement thermique de mise en solution et en suite homogénéisée à 250°C pendant 30 minutes.

La figure III-7 consigne les résultats des essais de traction les plus significatifs pour des vitesses de déformation de 1.7 mm/min . Chacune des courbes obtenues (contrainte / déformation) est caractérisée par :

- une partie rectiligne dite zone ou domaine d'élasticité pure; domaine où la contrainte est directement proportionnelle à la déformation (loi de HOOKE).

- un domaine de déformation plastique pour lequel toute décharge fera garder au matériau une déformation permanente. A la fin de ses deux domaines, il existe le domaine de striction (le point de rupture).

A partir de ces courbes nous avons pu déterminer les paramètres élasto plastiques qui sont présentés dans le tableau III-8.

Eprouvette	R _e (MPa)	E (Gpa)	R _m (MPa)	$\chi \cdot 10^3$ (MPa) ²	L (10 ⁻⁶ m)
Type A	23.1	16.8	36.8	6.6	5
Type B	11.9	16.4	21.9	5.09	6.5

Tableau III-8 : Paramètres élasto plastiques déterminés par essai de traction pour les deux types d'état de l'alliage Pb-2.5Sb.

Les valeurs de R_e et R_m ainsi que du module de Young E (E = 16.7 GPa pour le Pb pur) sont en bon accord avec les données de la littérature [25,27,28]. Comme exemple R_e a des valeurs comprises entre 13.2 et 11.5 MPa pour des vitesses de déformation entre 0.5 et 25 mm/mn.

Le coefficient χ appelé coefficient de durcissement par écrouissage (Work hardening) est donné par :

$$\chi = \delta\sigma^2 / \delta\varepsilon = G^2 b / 2\pi^2 L \quad (\text{III-6})$$

où G, b et L sont le module de cisaillement, vecteur de Burgers et la distance de glissement des dislocations (pour le Pb pur : $G = 4.3 \cdot 10^{10} \text{ N/m}^2$, $b = 3.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [28]).

Le coefficient χ rend compte directement des mécanismes du durcissement. La différence des deux valeurs de χ pour les deux types d'échantillons est due à leur structure propre et aux modes d'interactions dislocations (et leurs mouvements) et cette structure. En effet, l'échantillon de type A est dans un état vieilli caractérisé par la précipitation de la phase β (Sb) dans la matrice α (Pb). Cette précipitation est du type continu (précipitation fine de particules dans la matrice) et discontinu (précipitation lamellaire en cellules à partir des joints de grains) [21]. Le mouvement des dislocations et donc la résistance au cisaillement sont conditionnées par les précipités sous toutes leurs formes. Dans les échantillons de type B, l'état structural est différent et est caractérisé par l'absence de toute précipitation. Le mouvement des dislocations est donc moins entravé, ce qui entraîne donc une plus grande distance de glissement ($L_B > L_A$).

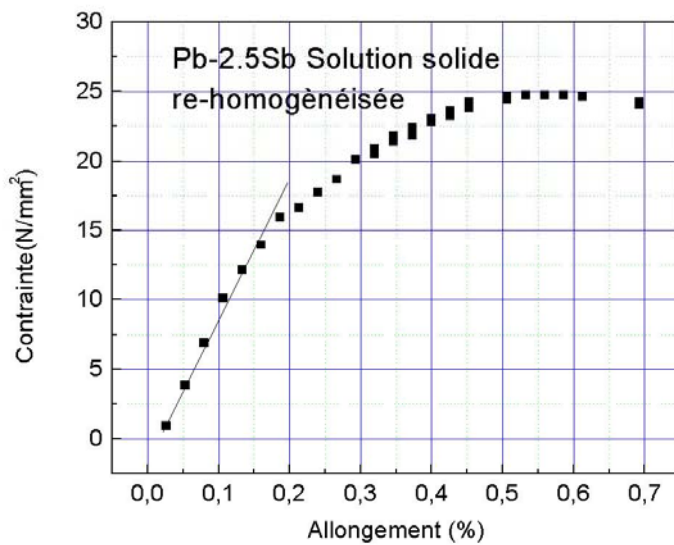
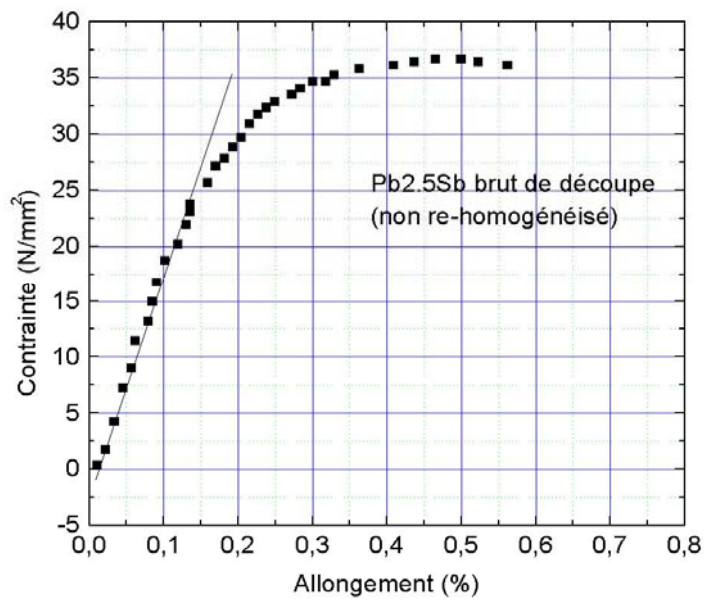


Figure III-14 : Courbe de traction réalisée une éprouvette d'alliage Pb2.5-Sb à l'ambiante dans les états structuraux suivant :

- Echantillon brut de découpe (vieilli naturellement pendant une année).
- Echantillon d'alliage ayant subi un traitement de mise en solution et homogénéisation.

CONCLUSION

CONCLUSION :

Nous tirons les conclusions suivantes pour le travail de caractérisation que nous avons mené.

La refusion en coquille de l'alliage constituant les grilles de batterie d'accumulateurs pour zones rurales et Grand-Sud a été réussie comme l'atteste l'absence de défauts majeurs de fonderie, qui sont les porosités, piqûres, défauts de ségrégations etc... Ce qui confirme la bonne coulabilité et les propriétés remarquables (à la fusion) du plomb et de ces alliages.

Les analyses physico-chimiques EDAX ont permis de doser les éléments d'addition présents dans l'alliage. Il s'agit principalement de l'élément antimoine Sb qui se trouve à une concentration aux alentours de 2.5 % (en poids).

La présence en élément d'addition principal et prépondérant de Sb et sa concentration ont été déterminés aussi par diffraction des rayons X (DRX). Seules les raies caractéristiques de Pb et de Sb ont été décelées sur le spectre de diffraction.

Par métallographie optique (et ce après de rudes essais dus à la difficulté de polissage, l'alliage étant très mou), nous avons observé la microstructure dendritique brute de refusion, nous n'avons hélas pas pu observer la structure granulaire des échantillons juste après traitement de mise en solution et trempe.

Les analyses de corrosion par perte de masse, détermination du potentiel de corrosion ainsi que par volta-ampérométrie cyclique nous ont permis de déterminer les paramètres de dégradation électrochimique de l'alliage étudié ainsi que la mise en évidence des espèces chimiques réactives.

Enfin, le test mécanico-métallurgiques (essais de traction) nous ont permis de déterminer les paramètres élasto-plastiques de l'alliage étudié. Les valeurs de ces paramètres, comparés à ceux de la littérature nous ont permis de confirmer la nature de l'alliage et sa teneur.

Nous souhaiterions poursuivre notre travail par une analyse dynamique (évolution temporelle) de tous les paramètres que nous avons caractérisé durant cette étude, étude qui est nécessaire à cause du caractère **"vivant"** (donc temporel) de la batterie dans son environnement.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] L. BOUIRDEN, *Thèse de Doctorat*, Université de NANCY I (1990), pp. 3-74.
- [2] J. P. HILGER, « *Lettre des Sciences Chimiques* », 63 (1997), pp. 11-13.
- [3] I. BUCHMAN, « *Le secret de la durée de vie des batteries* », <http://www.buchman.com>.
- [4] in « *Techniques de l'Ingénieur* », « *Métallurgie* », , MII, M510 (1990), pp. 1-13.
- [5] in « *Documentation technique Gamme Power Bloc Solar* », CEAC (1996).
- [6] W. KURZ, J. P. MERCIER, G. ZAMBELLI, « *Introduction à La Science Des Matériaux* », Vol.1, 2^eEd., (1995), pp. 140-155.
- [7] J. BARRALIS, G. MAEDER, J. P. TROTIGNON, « *Précis De Métallurgie* », Ed. NATHAN, (1997), pp.17-39.
- [8] J. P. BAILLON, S. PROULEX, « *Des Matériaux* », (2002), pp. 199-208.
- [9] D. BRADAI, *Thèse de Magister*, USTHB, (1990), pp. 6-8.
- [10] R. W. CAHN, « *Physical Metallurgy* », 2nd Ed., NORTH.HOLLAND, (1970), p. 616.
- [11] J. P. HILGER, L. BOUIRDEN, « *Journal of Alloys and Compounds* », 236, (1996), pp. 224-228.
- [12] D. LANDOLT, « *Traité de Matériaux* », Vol.12 « *Corrosion et Chimie de Surface des Métaux* », 1^{ère} Ed., (1993), pp 12-115-127.
- [13] J. BENARD, « *Métallurgie Générale* », MASSON et C^{ie} Ed., (1969), p. 569.
- [14] J. BARRALIS, G. MAEDER, « *Précis de Métallurgie* », 3^eEd., NATHAN, (1986), p. 100.
- [15] J. L. MARTIN, « *Dislocations et Plasticité des Cristaux* », 1^{ère} Ed., Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne, (2000), p.18.
- [16] M. HANSEN, « *Constitution of Binary Alloys* », Mac GRAW-HILL, NEW YORK, (1958), p. 1101.
- [17] G. E. DIETER, « *Mechanical Metallurgy* », 2nd Ed., Mac-GRAW HILL Series, NEW YORK, (1976), pp. 608-635.
- [18] A. RAHO, *Thèse de Magister*, USTHB, (1988), p. 29.

- [19] J. P. HILGER, « *Journal de Physique IV* », Vol. 5, (1995), p. 40.
- [20] J. P. HILGER, A. BOULAHROUF, “*Materials Characterization*”, 24 (1990), pp.159-167.
- [21] M. SAFI, *Thèse de Magister*, USTHB, (2002), p.38.
- [22] J. L. MARTIN, A.GEORGE, ”*Traité des Matériaux*”, Vol.3 « *Caractérisation Expérimentale des Matériaux II* », ,1^{ère} Ed., (1998), p.78.
- [23] J. B. NELSON, D. B. RILEY, “ *3rd Proc. Phys. Soc. Lond.*”, 48, (1945), p. 297.
- [24] B.D.CULLITY, “*Elements of X-ray Diffraction*”,2nd Ed., (1978), pp. 414-418.
- [25] J. H. KIM, J. H. AHN, S. H. HUH, C. R. CHIO, “*Scripta Materialia*“, 43, (2000), p. 917.
- [26] T. HIRASAWA, K. SASAKI, M. TAGUCHI, H.KANKO, “*Journal of Power Sources*”, 85 (2000), p. 44.
- [27] E. A. BRANDES, G. B. BROOK, ”*Smithells Metals Reference Book*”, 7th Ed., (1949), p. 15-2.
- [28] A. M. ABD EL-KHALIK, R. H. NADA, “*Physica B*”,328 (2003), pp. 393-398.

ANNEXE 1 :

La caractérisation par diffraction des rayons X (DRX), l'analyse par dispersion des énergies des émissions X (EDAX) ainsi que la métallographie optique et électronique nécessitent une bonne préparation de surface (polissage spéculaire ou miroir) des échantillons, cette préparation consiste essentiellement en :

-Le polissage des échantillons :

Le polissage conventionnel comprend une étape de dégrossissage et une étape de finissage. les échantillons subissent un polissage en utilisant des papiers émeri n° 320,400,600,1000 et enfin 1200 placés sur un disque rotatif d'une polisseuse.

-Le finissage :

Dans la deuxième étape (étape de finition), l'échantillon subit un polissage fin sur un feutre en utilisant une pâte diamantée spéciale, et un agent mouillant approprié. En fin de polissage les échantillons sont rincés à l'eau distillée, séchés à l'air chaud puis nettoyés avec de l'acétone afin d'éliminer toutes traces de grains des papiers abrasifs.

-Le polissage électrolytique :

Les échantillons d'alliages étudiés ont été préalablement décapés chimiquement à l'aide d'un mélange eau distillé-acide nitrique (10⁰%).

Le polissage électrolytique a été réalisé dans une solution acide acétique (700ml)+ acide perchlorique 1.61(300ml). L'anode qui entoure l'échantillon est en acier Inox et nous avons mis l'échantillon Pb –Sb à la cathode. Nous avons utilisé un générateur de tension de type HEWLETT – PACKARD sous une ddp de 40 volt pendant 5 minute.

Après le polissage électrolytique l'échantillon est lavé à l'eau, puis attaqué chimiquement à l'aide de différents mélanges. Ces mélanges sont indiqués dans la référence [27] en pages : 10-4, 10-8 à 10-15.

Nous avons utilisé par exemple les mélanges :

1) Parts égales de :

a) 80 ml d'acide nitrique + 220 ml d'eau distillée.

b) 45 g de Molybdate d'Ammonium dans 300 ml d'eau distillée

2) 20 ml d'acide nitrique dans 80 ml d'eau distillée.

3) 20 ml d'acide acétique glacé +20 ml d'acide nitrique + 80 ml de glycerol.

ANNEXE 2 :

Nous avons déterminé les concentrations à partir des deux relations suivantes :

$$I_{Sb}/I_{Pb} = (R_{Sb}/R_{Pb}) (C_{Sb}/C_{Pb}) \quad (\text{Ann.1})$$

$$C_{Sb} + C_{Pb} = 1 \quad (\text{Ann. 2})$$

Pour ce calcul nous avons choisi les raies les plus intenses, ce sont les raies (111) pour le Pb et (110) pour le Sb.

$$2\theta^{110}(\text{Sb}) = 28.45^\circ, \quad I_{Sb} = 2.28$$

$$2\theta^{111}(\text{Pb}) = 31.26^\circ, \quad I_{Pb} = 100$$

I_{Sb} , I_{Pb} , $2\theta^{110}(\text{Sb})$ et $2\theta^{111}(\text{Pb})$ sont tirés à partir du dépouillement fourni avec le diffractogramme X.

Les valeurs des paramètres R_{Sb} et R_{Pb} sont calculés à partir de la formule suivante :

$$R_i = (1/v_i^2) [F_i^2 P_i (1 + \cos^2 2\theta_i) / (\sin^2 \theta_i \cos \theta_i)] e^{-2M_i} \quad (\text{Ann. 3})$$

où :

v_i : le volume de la maille élémentaire de l'élément i.

F_i : le facteur de structure de.

P_i : le facteur de multiplicité.

$(1 + \cos^2 2\theta_i) / (\sin^2 \theta_i \cos \theta_i)$: le facteur de LORENTZ-Polarisation.

e^{-2M_i} : le facteur de température.

On a que:

$$v(\text{Pb}) = a_{Pb}^3 \quad (\text{structure cfc}).$$

$$v(\text{Sb}) = a_{Sb}^3 (1 - 3\cos^2 \alpha + 2\cos^3 \alpha)^{1/2} \quad (\text{structure rhomboédrique}).$$

$$a_{Sb} = 4.54067 \text{ \AA}, \quad a_{Pb} = 4.9502 \text{ \AA}, \quad \alpha = 57.12^\circ$$

Ainsi:

$$v_{Pb} = 121.302 \text{ \AA}^3$$

$$v_{Sb} = 61.804 \text{ \AA}^3$$

Pour le facteur de structure F :

$$F_{hkl} = \sum_j f_j e^{-2i\pi(x_j h + y_j k + z_j l)}$$

Pour Pb (structure cfc) nous avons :

$$F_{hkl} = f_{Pb} (1 + e^{-i\pi(h+k)} + e^{-i\pi(h+l)} + e^{-i\pi(l+k)})$$

Si hkl de parité mixte $\Rightarrow F_{hkl} = 0$

Si hkl de même parité mixte $\Rightarrow F_{hkl} = 4f_{Pb}$

Donc :

$$(x,y,z) = (0,0,0) \Rightarrow F_{hkl} = f_{Sb}$$

Pour déterminer f_{Pb} et f_{Sb} il faut tracer $f_j(\sin\theta/\lambda)$ ($j=Pb, Sb$) à partir des données tabulées, voir par exemple [27] pages 4-26 à 27, à partir du graphe nous déduisons :

$$f_{Pb} = 69.77 \text{ pour : } \theta_{Pb} = 15.63^\circ$$

$$f_{Sb} = 43.48 \text{ pour : } \theta_{Sb} = 12.7^\circ$$

Les facteurs de multiplicité des deux éléments sont.

$$P_{Sb} = 6$$

$$P_{Pb} = 8$$

Et concernant le facteur de LORENTZ-polarisation :

$$(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta) = 24.86 \text{ pour : } \theta_{Pb} = 15.63^\circ$$

$$(1+\cos^2 2\theta)/(\sin^2 \theta \cos \theta) = 38.51 \text{ pour : } \theta_{Sb} = 12.7^\circ$$

Pour le facteur de température e^{-2M} M et donné par :

$$M = 6h^2 T / mk \Theta^2 [\Phi(x) + x/4] (\sin\theta/\lambda)^2 \quad (\text{Ann. 3})$$

Où :

H est la constante de PLANCK.

K la constante de BOLTZMANN.

T la température absolue.

Θ_D la température de DEBYE.

Après calcul nous avons remplacé le terme :

$$6h^2 T / mk \Theta^2 = 1.15 \cdot 10^4 T / A \Theta^2$$

où :

A est le: nombre atomique ($A_{Sb} = 51$, $A_{Pb} = 82$) et $\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$

$$\Theta_{Sb} = 211^\circ K$$

$$\Theta_{Pb} = 82^\circ K$$

$\Phi(x)$ (avec $x = \Theta/T$) est une fonction tabulée.

Ou $x = \Theta/T$

$$x_{Sb} = 0.7 \text{ ce qui donne } \Phi(x) = 0.839$$

$$x_{Pb} = 0.3 \text{ ce qui donne } \Phi(x) = 0.928$$

Nous déduisons alors les valeurs du paramètre M :

$$M_{Sb}=0.06859$$

$$M_{Pb}=1.92918$$

Puis nous calculons R_{Sb} et R_{Pb} , ce qui donne :

$$R_{Sb} = 0.04148$$

$$R_{Pb} = 0.04722$$

Finalement et d'après les équations (Ann.1) et (Ann. 2) :

$$\mathbf{C_{Sb}=2.53\%}$$

$$\mathbf{C_{Pb}=97.34\%}$$

