

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

BADJI MOKHTAR- ANNABA UNIVERSITY

UNIVERSITE BADJI MOKHTAR- ANNABA



جامعة باجي مختار- عنابة

Faculté de science de l'ingénieur

Département de métallurgie et génie des matériaux

Année 2011

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de MAGISTER

Récupération et élaboration des alliages à base du Plomb de deuxième génération

Option: Physico-chimie des matériaux

Présenté par: **ACHACHERA Abdelatif**

DIRECTEUR DU MEMOIRE:

Nasser Eddine BELIARDOUH Maitre de conférences Université Badji Mokhtar - Annaba

DEVANT LE JURY

Président: Mr. Hamida ESSOM Prof. Université de Annaba

Examineurs: Mr. Moussa ZAHZOUH M.C . Université de Annaba

Mr. Hacene CHADLI M.C . Université de Annaba

Mr. Mohamed Sghir HAMANI M.C . Université de Annaba

Résumé:

Les alliages Plomb – Cadmium sont connus par le fait que, leurs durcissement se fait par une précipitation continue et une transformation discontinue, tandis que les alliages Plomb - Etain présentent une précipitation discontinue à faible effet durcissant. Dans les alliages binaires, il y a précipitation du cadmium ou de l'étain. Cette étude est consacrée à déterminer **le type de précipitation** et l'intensité du durcissement dans les alliages ternaires Pb-Cd-Sn. Le retour à l'équilibre des alliages Pb-Cd-Sn sursaturés a été étudié par différentes techniques: dureté, microscopie optique et analyse par diffraction des Rayons X. Deux états structuraux ont été considérés: **alliages bruts de coulée, et alliages ré-homogénéisés**. Les alliages étudiés sont: **Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd**, et **Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd**. Les phénomènes de vieillissement et de survieillessement correspondants sont similaires à ceux des alliages Pb-Cd. La présence de l'étain a un effet retardateur sur les processus du durcissement structural.

Abstract:

The Lead - Cadmium alloys are known that their hardening is done by a continuous precipitation and a discontinuous transformation, while the Lead - Tin alloys present a discontinuous precipitation at weak hardening effect. In binary alloying, there is precipitation of cadmium or tin. This study is devoted to determine **the type of precipitation** and the intensity of hardening in ternary alloys Pb-Cd-Sn. The return to equilibrium of supersaturated Pb-Cd-Sn alloys has been studied by different techniques such as hardness, optical microscopy and analysis by X-ray diffraction of two structural states were considered: : raw casting alloys, and re-homogenized alloys. The studied alloys are: **Pb - 0,98% Sn - 1,14% Cd**, and **Pb - 1,48% Sn - 1,2% Cd**. The phenomena of ageing and over-ageing are correspondingly similar to those of the Pb-Cd alloys, The presence of tin has a retarding effect on the process of hardening.

ملخص:

تعرف سبائك الرصاص و الكاديوم من أن ظاهرة التقسية فيها تتم عن طريق الترسيب المستمر والتغيير غير المستمر، في حين أن سبائك الرصاص و القصدير تتميز بالترسيب غير المستمر مع ضعف عامل التقسية. في السبائك الثنائية، نجد ترسيب الكاديوم أو القصدير. إن الهدف من هذه الدراسة هو تحديد نوع الترسيبات وشدة عامل التقسية في السبائك الثلاثية المكونات، الرصاص ، القصدير و الكاديوم.

فيما يخص العودة إلى التوازن بالنسبة لسبائك الرصاص، القصدير و الكاديوم المتشعبة، قد تمت دراستها من خلال تقنيات مختلفة مثل الصلابة ، والمجهر الضوئي والتحليل بواسطة انحراف الأشعة السينية، حالتين بنيويتين قد تم اعتبارهما : السبائك الخام المصنوبة ، وسبائك المعادة التجانس. والسبائك التي درست هي: الرصاص و- 0.98 ٪ من القصدير - 1.14 ٪ الكاديوم، الرصاص و- 1.48 ٪ من القصدير - 1.2 ٪ الكاديوم. ظاهرة الشيخوخة و فوق الشيخوخة المتعلقة بهذه السبائك، مماثلة لتلك التي من سبائك الرصاص الكاديوم. وجود القصدير له تأثير على تأخير سير عملية التقسية.

DEDICACE

Je dédie ce Mémoire

- *A ma mère et mon père pour leur soutien indéfectible,*
- *A mes frères et sœurs,*
- *A mes chers amis sans exception,*
- *A tous mes proches,*
- *A tous mes enseignants du primaire à l'université qui ont participé à ma formation,*
- *A toute la promotion de post-graduation.*

Abdelatif ACHACHERA.

Remerciements

Avant tout, Dieu merci de m'avoir donné la patience et la volonté pour effectuer ce modeste travail.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à monsieur NASSER Eddine BELIARDOUH, pour m'avoir honoré en acceptant de diriger ce travail pour son encadrement, et sa patience, Je le remercie très chaleureusement pour m'avoir pris en charge.

Je remercie tout particulièrement Mr Pr. H. ESSOUM, pour son aide, sa confiance, pour ses conseils techniques, ses précieuses orientations, et pour l'encouragement et l'attention constante qu'il a porté à cette étude.

Mes remerciements vont également à Mr. L. ATOUI le responsable de PG de m'avoir donné l'occasion de préparer ce mémoire.

Mes remerciements s'adressent aussi à monsieur Tidjani RAMDANI, pour tous les efforts et l'aide déployé en ma faveur surtout au niveau du laboratoire.

Je saisis cette occasion pour remercier aussi M^{me} BELAID M, responsable du laboratoire de métallographie pour son assistance tout au long de mon travail

Mes remerciements s'adressent aussi à Mlles, H. REZZAG et A. GHARBI pour leur aide technique au cours des travaux pratiques.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les enseignants du département de Métallurgie et génie des matériaux qui ont participé directement et indirectement à ma formation.

Je remercie respectueusement messieurs les membres de jury qui ont accepté de juger ce travail. Je cite, le professeur H. ESSOUM, Dr. M. S. HAMANI, Dr. H. CHADLI, Dr. M. ZAHZOUH.

Mes remerciements s'adressent spécialement à Mr. Adel SAOUDI, mon collègue durant 10 ans au niveau de département, pour sa fidélité, patience et encouragement.

Mes vifs remerciements à tous mes collègues de la promotion Physico-chimie des matériaux

Mes vifs remerciements à tous ceux qui m'ont aidé de près ou de loin pour réaliser ce travail.

Abdelatif ACHACHERA

Sommaire

Introduction Générale

Partie bibliographique

Chapitre I.....	2
Plomb et ses alliages.....	2
I.1. Propriétés du plomb raffiné.....	3
I.1.1 Propriétés physiques.....	3
I.1.2. Propriétés mécaniques.	4
I.1.3. Résistance à la corrosion.....	5
I.1.3.1. Comportement à la corrosion des alliages: Pb-Sn.....	6
I.1.4. Toxicité.....	7
I.2. Durcissement du plomb.....	8
I.2.1. Formation de solution solide.	8
I.2.2. Durcissement par écrouissage.....	10
I.2.3. Précipitation au cours du refroidissement	10
I.2.4. Précipitation au cours de revenu.....	11
I.3. Mécanismes de durcissement structural des alliages Plomb-Cadmium-Argent pour grilles de batterie;	14
I.3-1. Préparation des alliages.....	15
I.4. Diagrammes d'équilibre des éléments chimiques constituant des alliages avec le Plomb.....	16
I.5. Métallographie des alliages à base du plomb.....	18

Chapitre II.

Accumulateurs Plomb – acide

II.1. Généralités sur les batteries.....	21
II.1.1. Différents types de batteries.....	21
a. Les batteries Plomb acide.....	21
b. Les batteries Nickel – Cadmium ou Nickel – Fer.....	22
II.1.1.2. Accumulateurs au Plomb acide.....	22
II.1.1.3. Fonctionnement	27
II.1.1.3.1. Le modèle de PLANTE	28
II.1.1.4. Théorie de l'accumulateur au plomb La complexité des réactions	28

II.1.1.4.1. La décharge	29
a. Réaction à la plaque positive.....	29
b. Réaction à la plaque négative.....	30
c. Réaction globale	30
II.1.1.4.2. La charge.....	31
a. Réaction à la plaque positive [13]	31
b. Réaction à la plaque négative	31
c. Réaction globale.....	31

Chapitre III.

III. Matériaux et techniques expérimentales.....	34
Présentation.....	34
III.1. Matériaux.....	34
III.1.1 Elaboration par Fusion.....	34
III.1.2. Analyse chimique.....	34
III.2. Caractérisation du matériau.....	36
III.2.1. Examen microscopique.....	36
Polissage	36
Attaque chimique.....	36
Observation microscopique.....	37
III.2.2. Caractérisation électrochimique:.....	38
III.2.2.1. Essais potentiocycliques.....	38
III.2.3. Essai de dureté	40
III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X.....	42
III.2.4.1. Principe de la méthode.....	42

Chapitre IV.

IV.I.I. Résultats et discussion	46
IV.1.1. Etude du mécanisme de durcissement structural.....	48
IV.1.2. Résultats des essais de dureté.....	50
IV.1.2.1 Etudes des alliages bruts de coulé:	51
Pb 1,39%Cd et Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd	56

IV.1.2.2 Influence de la concentration en étain (Sn)	
IV.1.2.3. Influence d'un traitement de ré-homogénéisation.....	57
Caractérisation électrochimique	
Résultats et discussion.....	58
IV.2. Caractérisation électrochimique.....	59
IV.2.1. Essais potentiocycliques.....	59
IV.2.2. Interprétation des courbes potentiocycliques.....	60
Conclusion	66
IV.3. Analyse par diffraction des rayons X.	67
IV.3.1. Interprétation des résultats de l'analyse par diffraction des Rayons X.....	68
Conclusion Générale.....	72
Références bibliographiques	
Liste des figures	
Liste des tableaux	

Introduction générale

Introduction Générale

Les alliages Plomb – Cadmium sont connus par le fait que leurs durcissement se fait par une précipitation continue et une transformation discontinue, tandis que les alliages Plomb - Etain présente une précipitation discontinue à faible effet durcissant. Dans les alliages binaires, il y a précipitation du cadmium ou de l'étain. Cette étude est consacrée à déterminer le type de précipitation, et l'intensité du durcissement dans les alliages ternaires Pb-Cd-Sn. Le retour à l'équilibre des alliages Pb-Cd-Sn sursaturés a été étudié par différentes techniques: dureté, microscopie optique et analyse par diffraction des rayons X. Deux états structuraux ont été considérés: alliages bruts de coulée, et alliages réhomogénéisés.

Les chapitres I, II, produisent une synthèse bibliographique sur les différents types d'alliages de Plomb, leurs propriétés mécaniques; électrochimiques, ainsi que la description du principe de fonctionnement des accumulateurs fabriqués par ces alliages.

Le chapitre III, est réservé à la description des différentes techniques expérimentales d'élaboration des alliages à base du plomb, de la préparation des échantillons, des analyses métallographiques ainsi qu'une étude du comportement mécanique et électrochimiques de ces alliages en s'appuyant sur des essais de dureté, de corrosion et analyse par diffraction des rayons X.

Le chapitre IV englobe les résultats obtenus et leurs interprétations. Nous terminons enfin notre mémoire par une conclusion générale.

Chapitre I

Plomb et ses alliages

Introduction.

Le **plomb** et ses alliages comptent parmi les matériaux métalliques les plus anciennement connus et utilisés. En effet, si le **plomb** ne se rencontre pas à l'état natif, il se laisse aisément extraire de ses minerais. Facile à fondre ou à travailler par déformation, il était déjà employé il y a plusieurs millénaires, comme en témoignent les objets qui, insensibles à la corrosion, sont parvenus jusqu'à nous.

La production mondiale de **plomb** raffiné est d'environ 5 millions de tonnes par an. En 1990, on a produit en France 26000 t de plomb, dont 136800 t à partir de minerais (1^{ère} fusion) et 123200 t à partir de matières plombeuses de récupération (2^{ème} fusion).

Les procédés industriels d'élaboration permettent d'obtenir diverses qualités de métal répondant à des besoins variés ; à titre indicatif, signalons que la norme française NF A 55-105 définit six qualités dont la pureté s'échelonne entre 99,985% et 99,5%. En fait, la majeure partie de la production Française est actuellement constituée de **plomb** extra-raffiné à 99,985%, contenant au maximum 150 g d'impuretés par tonne, dont 50 g au plus d'impuretés autre que le bismuth [1].

I.1. Propriétés du plomb raffiné

I.1.1 Propriétés physiques

Aspect.....	gris bleuté
Structure cristalline.....	cubique à face centrées (C.F.C)
Masse atomique.....	207, 2 g / mole
Nombre atomique.....	82
Température de fusion.....	327, 42 °C
Température d'ébullition sous 101325 Pa (760 mm).....	1740 + ou – 10 °C
Capacité thermique massique à 20 °C.....	0,125 J/g. K
Enthalpie de fusion.....	22,90 J/g
Coefficient de conductivité thermique :	
- à 0 °C.....	0,347 W /cm . K
- à 300 °C.....	0,310 W /cm . K
Coefficient de dilatation linéique	
de 0 à 100 °.....	29,3 * 10 ⁻⁶ K ⁻¹
Masse volumique :	
- à 20°C.....	11,35 g/cm ³
- à 327.4 °C (solide).....	11,005 g/cm ³
- à 327,4 °C (liquide).....	10,686 11,35 g/cm ³
Résistivité à 20 °C.....	20,65 μΩ .cm.

Certaines propriétés sont exceptionnelles et peuvent être soit recherchés, soit au contraire subies par l'utilisateur. Ainsi, la basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure) ; la densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisant de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries ; le coefficient de dilatation, deux fois et demie supérieur à celui de l'acier, doit être pris en considération lorsque le métal doit être soumis à des variations de température, surtout s'il est associé à d'autres matériaux [1].

I.1.2. Propriétés mécaniques.

Résistance à la rupture par traction à 20 °C :

- à la vitesse de 0,5 mm/min.....13,2 MPa
- à la vitesse de 25 mm/min.....11,5 MPa

Limite d'élasticité à 20 °C.....1,4 MPa

Module d'élasticité en traction.....16700 MPa

Dureté Brinell (bille de 10 mm

chargée à 100 kg pendant 30 s).....4

Le plomb pur est particulièrement malléable et peu tenace, et cela d'autant plus que la température s'élève. En outre, il est sujet au fluage ; sa limite d'élasticité (c'est-à-dire, en pratique, son taux de travail maximale) est très inférieure à sa résistance à la rupture.

Enfin, recristallisant dès la température ordinaire, **le plomb ne s'écroute pas**. Cette particularité facilite sa mise en œuvre par déformation, mais peut aussi l'exposer à un risque de fragilisation sous l'effet des vibrations, même de fréquences faibles [1].

I.1.3. Résistance à la corrosion

Bien qu'il soit peu distant des métaux nobles dans l'échelle des potentiels, le plomb, légèrement électronégatif est loin d'être chimiquement inerte. Or, il présente une résistance remarquable à la corrosion.

Cette inertie apparente est due au fait que, dans de nombreux cas, les produits de corrosion forment, à la surface du métal, un film insoluble, imperméable et adhérent qui ralentit ou arrête l'action agressive du milieu environnant.

Ainsi, le plomb résiste très bien à l'action des acides sulfuriques, phosphoriques, chromiques, et à de nombreux autres produits chimiques industriels.

En revanche, sa résistance est imparfaite vis-à-vis de l'acide nitrique, des hydracides et des acides organiques, ainsi que des bases.

Le plomb est pratiquement insensible à la corrosion atmosphérique, grâce à la formation d'une pellicule protectrice d'oxyde, d'hydrate et de carbonate de plomb (et éventuellement de sulfate en milieu industriel).

D'une façon générale, les eaux sont également sans effet sur le plomb cependant, une eau aérée et très faiblement minéralisée (moins de 125 p.p.m. masse de salinité totale) peut exercer un effet dissolvant si le métal n'est pas encore revêtu de sa couche protectrice. C'est

pourquoi, compte tenu de la toxicité du plomb, ce matériau n'est plus utilisé que de façon exceptionnelle en adduction d'eau potable [1].

I.1.3.1. Comportement à la corrosion de l'alliage: Pb-Sn

La polarisation cyclique donne une indication sur l'étendue de la corrosion en piqûres de l'échantillon du plomb. La figure 1 représente le tracé de la polarisation cyclique de l'alliage Pb-Sn (0,6%). Le domaine de balayage comprise entre: -1,2 et +0,5 V et puis jusqu'à 1,2 V. au décalage du potentiel à des valeurs plus positives, une chute du courant a été observée aux environs de - 1 V. en augmentant du potentiel engendre la passivation de l'échantillon, cela associé par la formation de couche d'oxyde PbO sur la surface de l'échantillon. [24]

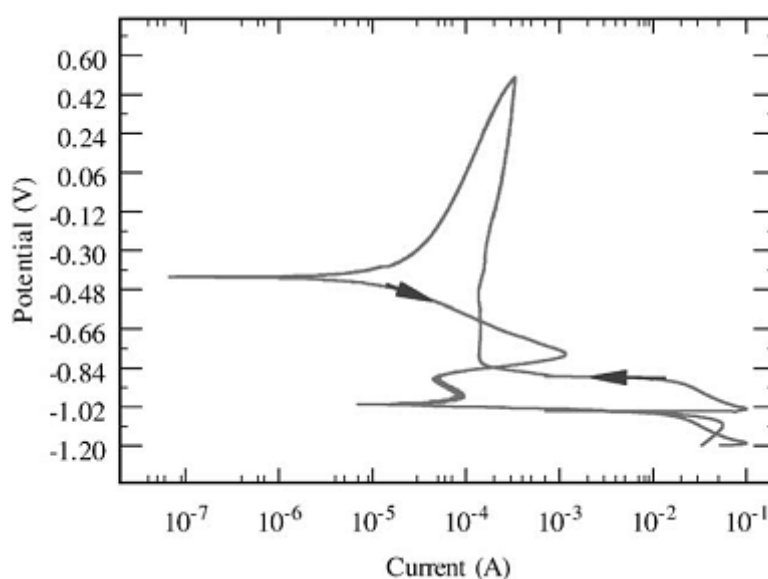


Figure: 1. Tracé de la polarisation cyclique de l'alliage Pb-Sn (0,6%) dans l'acide sulfurique à 30% [24].

La figure 1 montre la polarisation cyclique du même alliage pour l'intervalle du potentiel comprise entre - 1,93 et + 1,98 V. Cela fait pour déterminer la tendance de la corrosion par piqûre de l'alliage Pb-Sn. La corrosion par piqûre est généralement observée sur la surface de l'échantillon, avec un peu de la corrosion uniforme. La corrosion par piqûre se produit typiquement comme un processus de dissociation anodique où la perte en métal se traduit par une gravure sur la surface de l'échantillon due à une large partie cathodique et une petite partie anodique [24].

Durant l'essai de la polarisation cyclique, le potentiel de balayage dans le sens de la partie anodique, jusqu'à la formation de la corrosion localisée comme indiqué par une augmentation du courant appliqué. Cela se produit approximativement aux environs de 1,5 V dans la figure:2. [24]

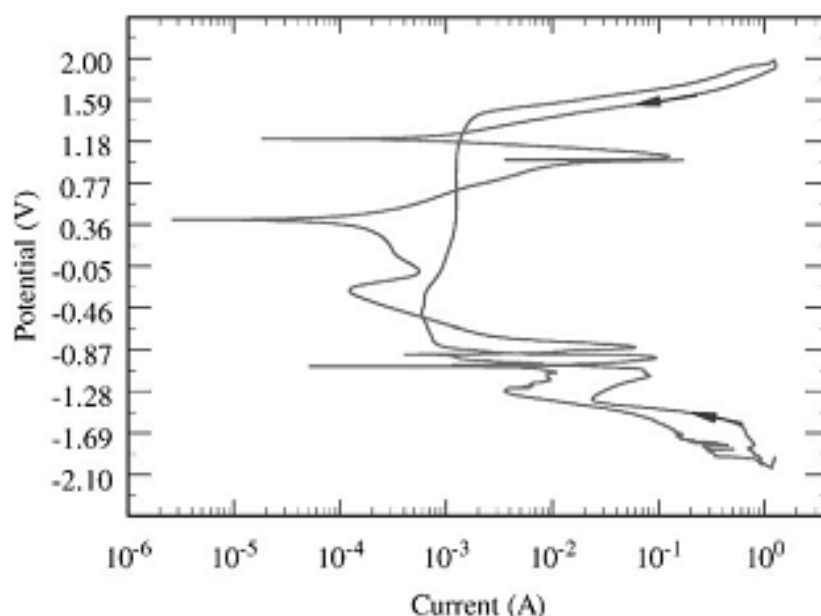


Figure: 2. Tracé de la polarisation Cyclique de l'alliage Pb-Sn dans l'intervalle du potentiel comprise entre - 1,93 et + 1,98 V [24].

I.1.4. Toxicité.

Le plomb est toxique. Pénétrant dans l'organisme par voie orale ou respiratoire, il s'y accumule et ne s'élimine que très lentement. Sa présence en excès peut déterminer une intoxication aigüe ou chronique. Celle-ci, connue sous le nom de saturnisme, se manifeste par des troubles divers (anémie, urémie, névrite).

En fait, le risque de saturnisme existe surtout lorsque le plomb se trouve sous forme de composés susceptibles de pénétrer aisément dans l'organisme (sels, oxydes, vapeurs, poudres). L'utilisation du plomb et de ses alliages sous forme métallique présente peu de danger [1].

I.2. Durcissement du plomb.

Différents processus peuvent conduire au durcissement ou à une augmentation de la résistance à la traction d'un métal pur.

Dans le cas du plomb, ces processus peuvent être :

- la formation d'une solution solide par substitution, dans le réseau cristallin du plomb, des atomes du plomb (solvant) par des atomes de l'élément d'alliage (soluté).
- L'écroutissage par travail à froid d'un alliage.
- Le retour à l'état d'équilibre stable à partir d'un état métastable obtenu par passage rapide (trempe par exemple) d'un domaine à une phase du diagramme d'équilibre à un domaine biphasé ; ce processus constitue le durcissement structural ou le vieillissement, et se traduit par une précipitation qui peut être accélérée thermiquement.
- La précipitation au cours du refroidissement, d'une phase plus dure, finement dispersée à l'intérieur de la matrice de plomb.
- L'hypertrempe, à partir d'un mélange de deux métaux non miscibles après avoir homogénéisé le mélange par un brassage mécanique extrêmement vigoureux [1].

I.2.1. Formation de solution solide.

Les règles de Hume-Rothery précisent les conditions dans lesquelles la substitution des atomes de plomb par ceux du soluté peut avoir lieu. Il faudra, en particulier, que le diamètre des atomes du soluté ne diffère pas de plus de 14 à 15% de celui des atomes du solvant ; dans le cas contraire, le domaine de solubilité sera très faible.

Le durcissement est possible avec tous les éléments pour lesquels le diagramme d'équilibre avec le plomb laisse prévoir une certaine solubilité à l'état solide (figure. 3).

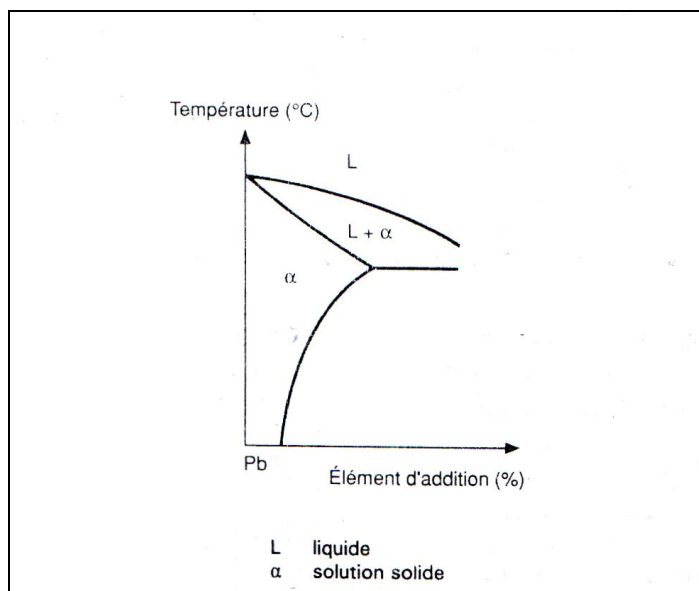


Fig. 3. Diagramme d'équilibre comportant une solution solide limitée. [1]

Les rayons atomiques des éléments d'alliage les plus courants et leur solubilité à l'état solide dans le plomb (pourcentage massique) sont rassemblés dans le tableau 1.

Tabl. 1 Rayon atomique et solubilité dans le plomb des éléments d'alliage les plus courants

Élément	Ag	As	Ba	Bi	Ca	Cd	Cu	Li	Ni	Sb	Sn	
Rayon atomique ... (nm)	0.114	0.148	0.224	0.182	0.197	0.152	0.128	0.157	0.125	0.161	0.158	
Solubilité à l'état solide dans le plomb. (% masse)	100°C	0.02	≈ 19	0.4	≈ 0.02	0.44	4
	25 °C	<0.01	0.02	≈ 18	0.01	<0.01	<0.01	0.01	0.02	1.9
Rayon atomique du plomb = 0.174												

La figure 4: permet de se rendre compte de l'efficacité de certaines additions sur l'augmentation de la résistance à la rupture du plomb.

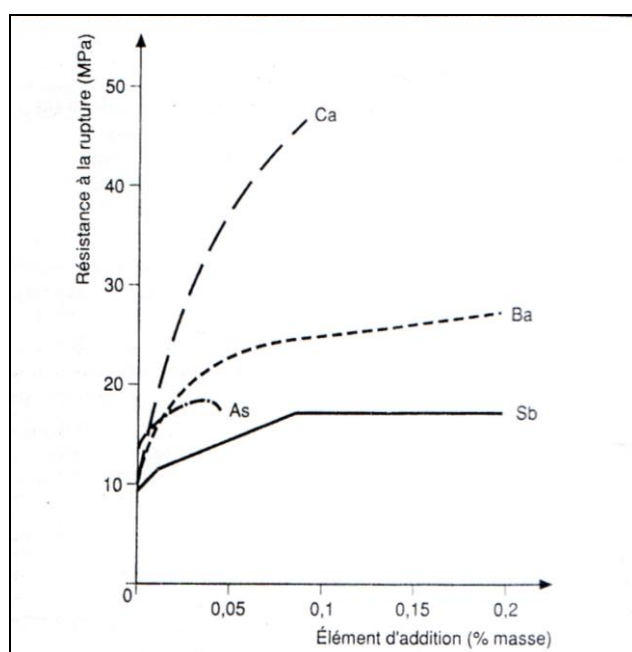


Fig. 4. Résistance à la rupture par traction des alliages de plomb en fonction du taux et de la nature des éléments ajoutés [2].

I.2.2. Durcissement par écrouissage.

Le durcissement par écrouissage, que l'on observe pour la plupart des métaux, est un phénomène instable dans le cas du plomb. Ce dernier durcit après écrouissage et se restaure rapidement à la température ambiante, le durcissement disparaissant.

Cependant, certains alliages du type Pb-Ca-Sn ($Ca \approx 0,04$ à $0,2\%$ et $Sn = 0,3$ à 1%) ne sont pas sensibles à cette restauration à la température ambiante et conservent l'effet durcissant de l'écrouissage [3].

C'est pour cette raison que les alliages Pb-Ca-Sn laminés ont été développés dans les techniques de fabrication de grilles d'accumulateurs.

I.2.3. Précipitation au cours du refroidissement.

Ce type de durcissement se rencontre avec tous les éléments qui sont susceptibles de former un composé intermétallique ou un composé défini avec le plomb.

Le diagramme d'équilibre type est présenté sur la figure 5.

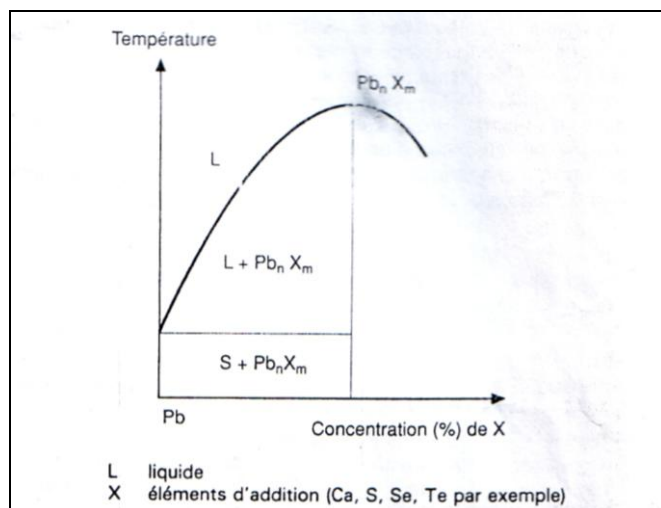


Fig. 5. Diagramme d'équilibre dans le cas de composés définis [1].

Le tableau II rassemble les composés du type $Pb_n X_m$ susceptibles de se former entre le plomb et ces éléments.

Tableau II: Composés du $Pb_n X_m$

Composés du type $Pb_n X_m$.			
Composé (1)	Température de fusion °C	Enthalpie libre de formation ΔH_{298}°	
		Kj/mol	Kcal/mol
PbS	1137	$94,2 \pm 2$	$22,5 \pm 0,5$
PbTe	917	$69,5 \pm 2$	$16,6 \pm 0,5$
PbSe	1088	$99,6 \pm 8,3$	$23,8 \pm 2,0$
Pb_3Ca	647	$35,3 \pm 0,3$	$8,4 \pm 0,07$
Pb_3Ba	617	$175,8 \pm 10,4$	$42,0 \pm 2,5$

(1) Ces composés sont du type cubique à faces centrées.

Ces composés ayant une température de solidification supérieure à celle du plomb, se déposeront en premier au cours de la solidification. Ils serviront alors de germes de cristallisation et contribueront déjà, en affinant le grain, à améliorer sensiblement les caractéristiques mécaniques de l'alliage.

D'autre part, ces composés, en se déposant sous la forme de fins précipités, contribuent au blocage des dislocations dans la matrice. Les alliages sont alors susceptibles de s'écrouir, et les caractéristiques de traction et de fluage, ainsi que la résistance à la fatigue, s'en trouvent sensiblement améliorées.

Enfin, et c'est le cas en particulier pour le calcium et le baryum qui présente une faible solubilité dans le plomb à l'état solide, des phénomènes de vieillissement sont susceptibles de se produire et leur effet durcissant viendra s'ajouter à celui dû aux précipités. [1].

Le tableau III permet de comparer l'influence du type de durcissement sur les caractéristiques de fatigue des alliages de plomb.

Influence du type de durcissement sur la limite d'endurance des alliages de plomb.				
Addition	Teneur % masse	Type de durcissement	Limite d'endurance	
			à 5×10^7 cycles MPa	à 10^7 cycles MPa
Ca	0.026	Solution solide	7.1
	0.038	+	4.7 à 5.7	
	0.04	Vieillissement	5.6 à 10.3	
	0.06	+ précipitation	7.7	
Sb	1	Vieillissement	2 à 7	
Sn	2	Vieillissement	5.5	
Cu	0.06	Précipitation	6.9
Te	0.045			
Plomb Pur			1.5 à 2.8	2.8

Tableau III: Influence du type de durcissement sur la limite d'endurance des alliages de Plomb

I.2.4. Précipitation au cours de revenu.

Ce type de durcissement est observable pour la plupart des alliages de plomb dont la composition est telle que, à température ambiante, l'état d'équilibre défini par le diagramme est compris dans un domaine biphasé (fig. 6).

En effet, si l'on effectue un refroidissement rapide soit à partir de l'état liquide, soit à partir de l'état solide (température proche de la température de fusion de l'eutectique), on obtient à température ambiante une phase solide dont la composition se rapproche de celle du

métal liquide à la température de trempe. Cela revient à déplacer les lignes du diagramme (en tiret sur la Fig.6). Il s'ensuit, à température ambiante, que les phases obtenues n'ont plus la composition d'équilibre.

Elles vont tendre à retrouver cet état d'équilibre, et pour cela les atomes de soluté vont diffuser à travers du solvant, de façon à sortir du système cristallin de la matrice. Il en résultera une distorsion de celui-ci, par voie de conséquence, une consolidation.

Comme tous les phénomènes qui mettent en jeu la diffusion, le durcissement par vieillissement est thermiquement activable.

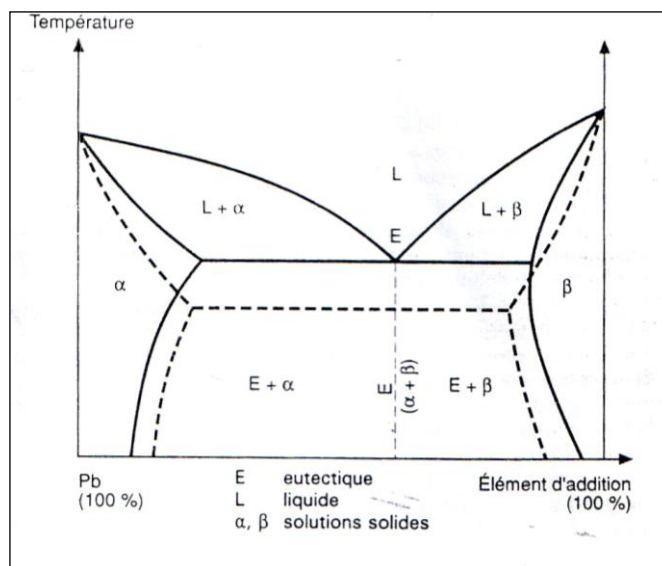


Fig. 6: Déplacement des lignes du diagramme d'équilibre Plomb-élément d'addition avec la vitesse de refroidissement. (Les lignes en tiret correspondent à une augmentation de la vitesse de refroidissement.)

La figure 7 montre l'influence de la température sur le vieillissement d'un alliage de plomb à 5% d'antimoine trempé à l'eau, après maintien d'une heure à 220 °C.

Pour ce même alliage, la résistance à la rupture, mesurée en traction, après vieillissement durant 65 jours à 25°C, était de 40 MPa.

En première approximation, tous les alliages binaires de plomb dont la teneur en élément d'addition est supérieure au minimum de solubilité à l'état solide prévu par le diagramme d'équilibre correspondant, sont susceptibles de vieillissement.

Les phénomènes de vieillissement conduisent à une évolution de la résistivité des alliages.

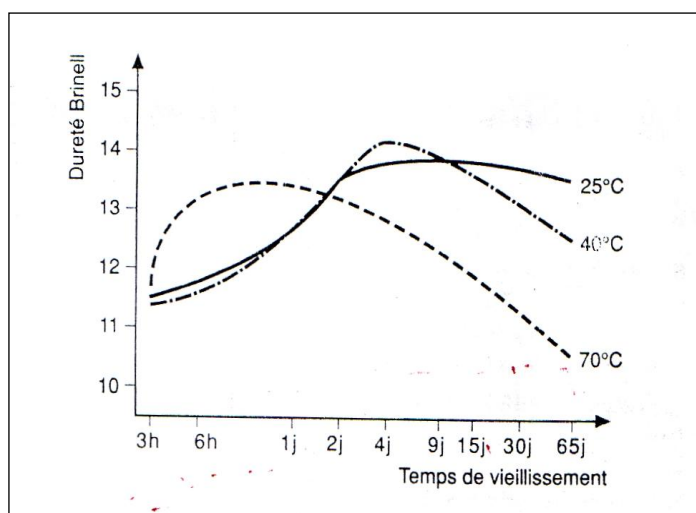


Fig. 7: Cinétique de durcissement d'un alliage Pb-5% Sb en fonction de la température de vieillissement [4]. La dureté Brinell mesurée avec une bille de 2.5 mm de diamètre chargée à 153 N (=2.5 D²).

I.3. Mécanismes de durcissement structural des alliages plomb-cadmium-argent pour grilles de batterie

L'évolution vers l'état d'équilibre de la structure de trempe des solutions solides sursaturées des alliages plomb-cadmium-argent a été étudiée par différentes techniques : la dureté,

La microscopie optique et électronique et la microsonde électronique.

Deux états structuraux ont été considérés : alliage brut de coulée et alliage réhomogénéisé. Les alliages étudiés sont :

Pb 3,2% Cd 0,15% Ag, Pb 2% Cd 0,3% Ag, Pb 2% Cd 0,15% Ag et Pb 2% Cd 0,07% Ag.

Les températures explorées sont essentiellement 20, 80 et 100 °C. Globalement, l'influence de l'argent réside dans l'augmentation de la dureté. Pour l'alliage Pb 3,2% Cd 0,15% Ag, la microstructure est marquée par la formation du composé Ag₅Cd₈ lors de la solidification. Par ailleurs, au fur et à mesure que la teneur en argent augmente dans les alliages Pb2% CdX% Ag (X= 0,07 ; 0,15 ; 0,3) le volume du mélange eutectique augmente. [5]

- Une étude systématique des mécanismes de durcissement structural des alliages Pb-Cd a été faite par **Hilali** et al. [6].

Le vieillissement de ces alliages est caractérisé par une transformation discontinue et une précipitation continue. Le durcissement est suivi par un survieillissement de type de précipitation discontinue avec reprécipitation de la phase Cd à partir des fines précipitées durcissantes de la même phase. En outre, deux études ont été menées sur les alliages Pb-Ag.

La première a été faite par *Gulyaev* [7]. Il a montré que la dureté augmente avec la concentration en Ag et que la structure de ces alliages dépend essentiellement de la teneur en Ag. Pour des teneurs comprises entre 0,1 et 0,3% en poids de Ag, la quantité d'eutectique est très faible et la structure ressemble à celle du plomb pur parce que l'argent eutectique s'accumule aux premiers joints de grains de la matrice formée par la solution solide de l'argent α dans le plomb. La deuxième a été effectuée par *Mao et al.* [8] qui ont observé aussi une structure à gros grains dans un alliage à 0,02% en poids d'Ag. Une seconde phase (riche en argent) est observée dans l'alliage Pb 0,09%Ag elle apparaît principalement à l'intérieur du grain et le long des joints de grains.

Pour l'alliage ternaire Pb-Cd-Ag, à notre connaissance aucune étude de durcissement structural n'a été faite jusqu'à présent. Cependant, *Arre et Vollmert* [9] ont constaté que la dureté augmente lorsqu'on ajoute au plomb 0 à 5% en poids de AgCd_4 (phase E) ou 0 à 2% en poids de Ag_2C_3 (Ag_5Cd_8 = phase γ).

I.3.1. Préparation des alliages

Le système binaire Pb-Ag [10] possède un domaine de solubilité très réduit relativement à celui du système Pb-Cd. Ce système comme le montre la *figure 11* présente un palier eutectique à 304° C.

La composition du liquide eutectique est d'environ 2,5% en poids d'argent. La limite de solubilité à la température eutectique est de 0,1 % en poids d'Ag.

Par ailleurs, le diagramme de phase Pb-Cd [10] présente un palier eutectique à 248° C. La composition du liquide eutectique est d'environ 17,5% en poids de cadmium. La limite de solubilité dans la phase α à la température eutectique est de 3,3% en poids de Cd et de 0,15% à la température ambiante.

I.4. Diagrammes d'équilibre des éléments chimiques constituant des alliages avec le Plomb

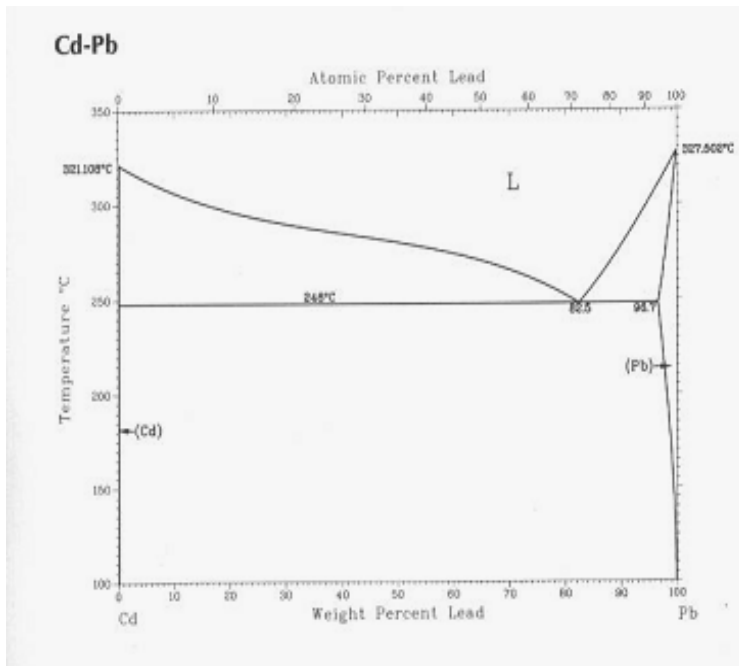


Figure. 8 Diagramme d'équilibre Cadmium – Plomb [23]

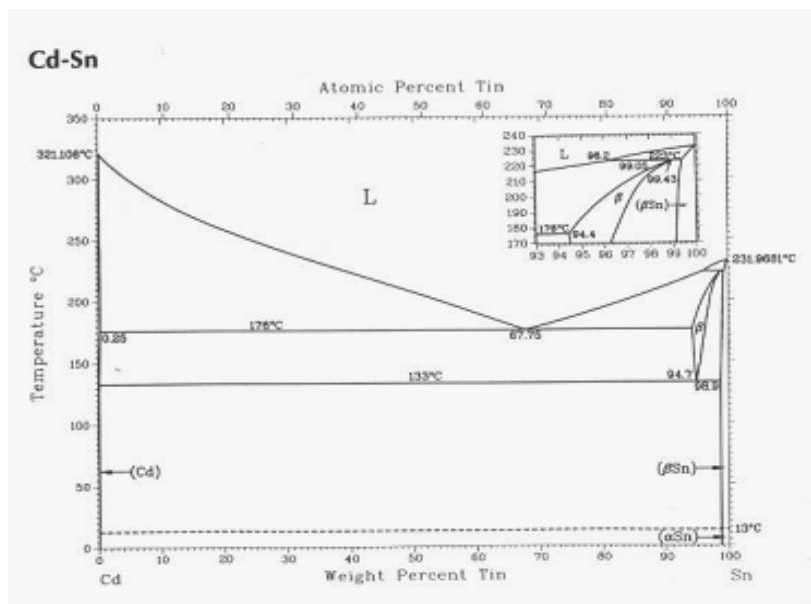


Figure: 9 Diagramme d'équilibre Cadmium – Etain [23]

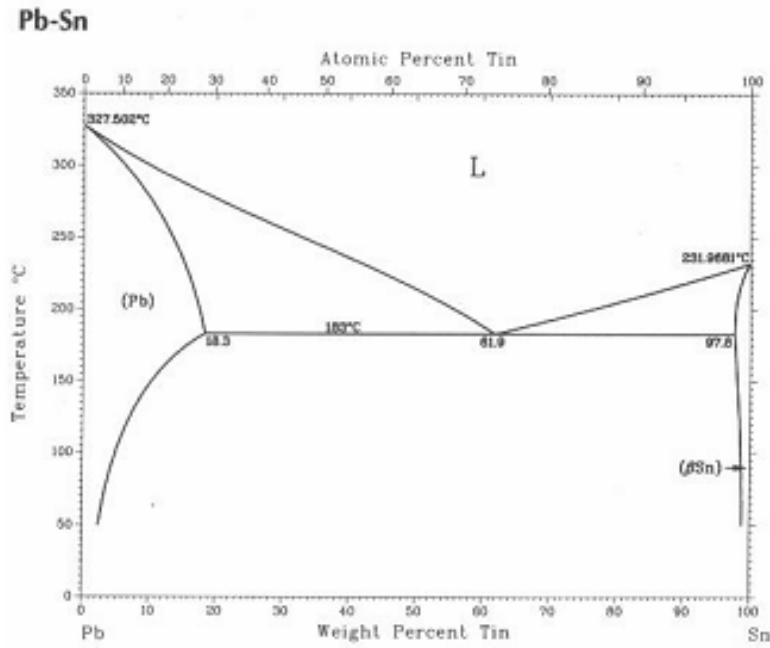


Figure: 10 Diagramme d'équilibre Plomb – Etain [23]

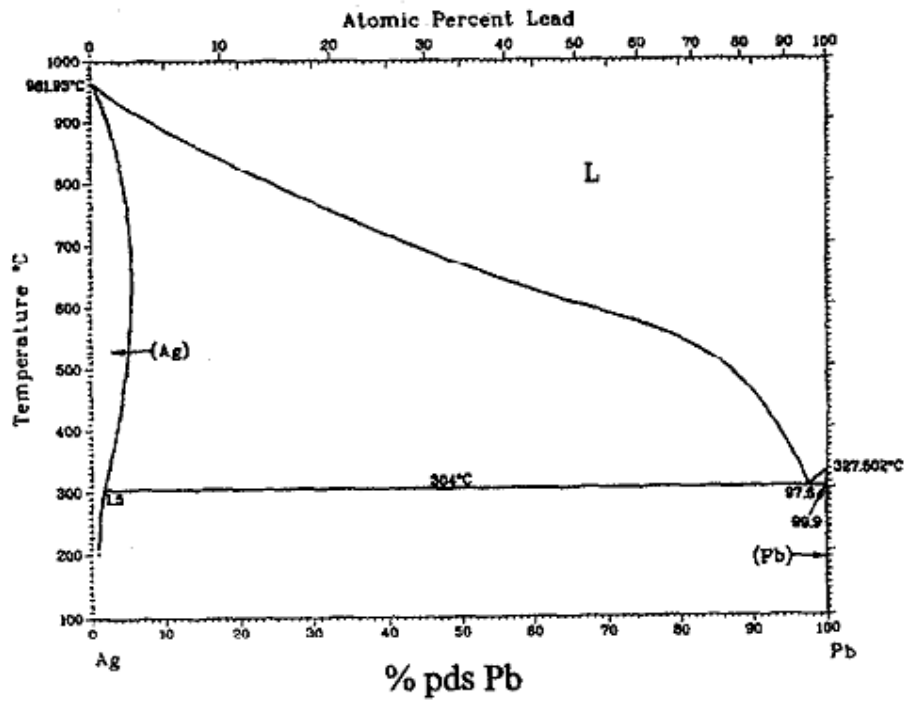


Figure: 11 Diagramme d'équilibre Argent – Plomb [5]

I.5. Métallographie des alliages à base du plomb

Dans ce qui suit, différentes structures d'alliages à base du Plomb à différentes concentrations d'éléments d'addition en utilisant différents types de solution d'attaque chimique pour voir la structure.

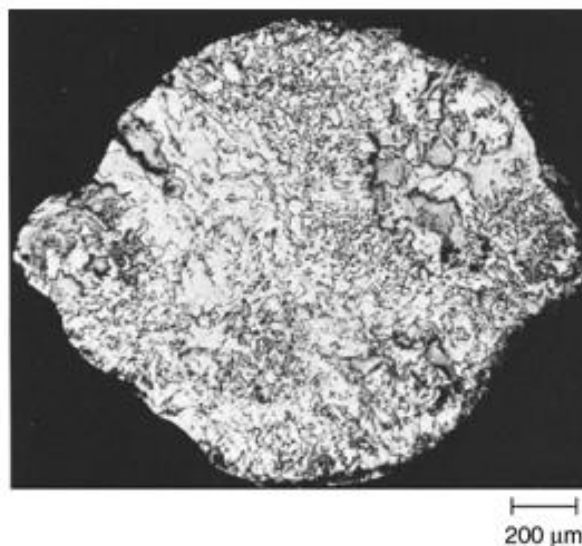


Figure: 12 Structure de l'alliage Pb – 0.08% Ca, utilisé pour la confection des grilles pour batterie. Des grains fins sont remarquables, attaque utilisée : 15g acide citrique, 9g molybdate d'ammonium dans (80ml H₂O).

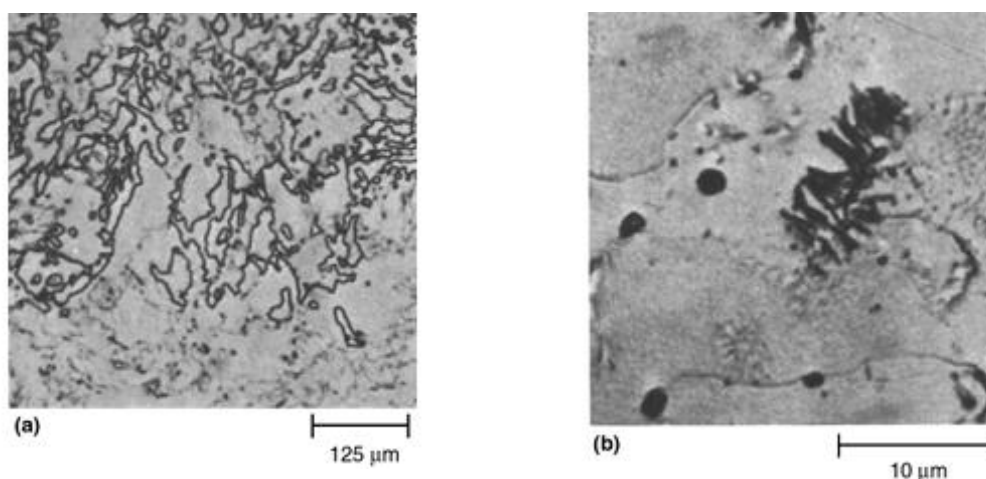


Fig. 13 structure d'alliages Pb – 0.083 %Ca – 0.49 %Sn. Solution d'attaque utilisée : 5 parts d'acide acétique, 1 part 30% H₂O₂ puis dans un réactif de molybdate d'ammonium.

a) structure à grains fins X92, b) structure à large particules primaires : précipités de Pb-Ca-Sn en noir X1825.

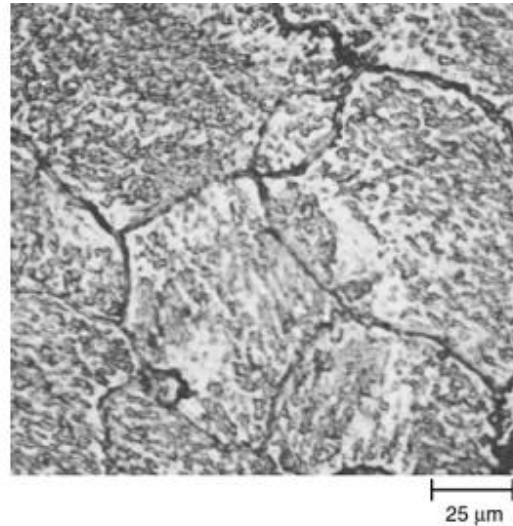


Fig. 14 Structure de l'alliage Pb – 25% Sn, refroidissement lent, les grains de Plomb (Pb) sont des plages blanches, et les phases noires situées aux joints de grains sont les précipités de l'étain (Sn). La solution d'attaque utilisée c'est 1 part d'acide acétique, 1 part HNO₃, 8 parts glycérol. X400.

Lorsque l'Argent est ajouté à l'alliage Pb-Sn, il se combine avec l'étain et forme Ag₃Sn, où il se forme un eutectique pseudo-binaire avec le plomb à 1.75% Ag, et 0.7% Sn. A la température de 309° C, la solubilité de Ag₃Sn dans le Pb est approximativement 0.1%.

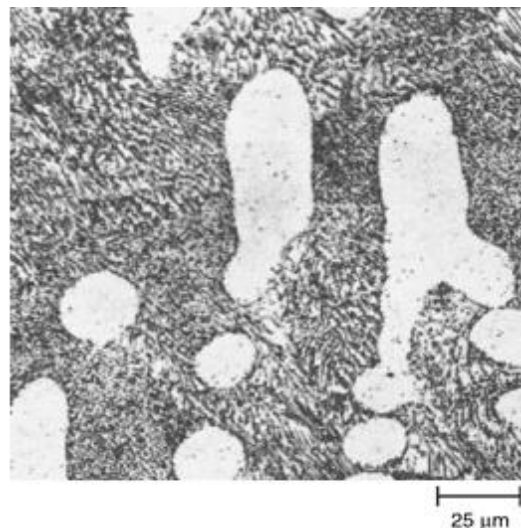


Fig. 15 structure de l'alliage Pb-1%Sn-1.5%Ag, légers grains dendritiques de solution solide riche en Pb à une matrice lamellaire eutectique, et de l'intermétallique (en noire) Ag₃Sn. La solution d'attaque utilisée c'est 1 part d'acide acétique, 1 part HNO₃, 8 parts glycérol. G 400.

Chapitre II

Accumulateurs Plomb - acide

II.1. Généralités sur les batteries

La plupart des histoires datent l'invention de la pile environ 1800 avec l'expérience de *Volta*. Le premier accumulateur fut inventé par *Raymond Gaston Planté* en 1834. Depuis, de nombreux types de batteries rechargeables ont été commercialisés.

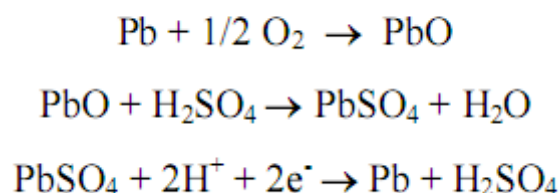
II.1.1. Différents types de batteries

a. Les batteries Plomb acide

La technologie des batteries au plomb acide est un secteur majeur dans le stockage de l'énergie. Le faible coût, la maîtrise de fabrication et du recyclage, la fiabilité et l'intégration dans les systèmes modernes de secours sont les principaux atouts de ce type d'accumulateur. Les batteries Plomb-acide représentent environ 60% dans toutes les batteries vendues dans le monde [10]. Ces batteries sont utilisées pour le démarrage et l'éclairage des véhicules, dans les chariots élévateurs, les sous-marins... Elles permettent d'assurer une source continue d'énergie.

Quatre vingt seize pour cent des batteries Plomb acide sont recyclés ce qui est en conformité avec les normes environnementales. L'électrolyse de l'eau dégage de l'oxygène sur la plaque positive qui est sur capacitive par rapport à la plaque négative.

L'oxygène est alors canalisé à travers un séparateur microporeux vers la plaque négative où ont lieu les réactions suivantes:



Il n'y a pas de perte d'eau ce qui permet de réaliser des batteries étanches. Ces batteries ont une bonne recyclabilité, une puissance massique élevée (200 W/Kg [11]), et la matière première (le Plomb) est largement disponible. Elles permettent une charge rapide et un coût en kWh bas. Par contre l'énergie massique est moyenne (35 Wh/Kg [11]), la puissance est fonction de l'état de charge, et les performances sont moyennes aux basses températures (inférieur à -10°).

b. Les batteries Nickel – Cadmium ou Nickel – Fer

Après les batteries Plomb-acide, les batteries Nickel – cadmium sont les plus utilisées des batteries rechargeables. Elles ont été inventées à la fin du XIX^{ème} siècle par *Jungner* en suède et Edison aux Etat Unis. Elles possèdent une électrode positive en oxyde de Nickel,

II.1.1.2. Accumulateurs au Plomb acide

Batterie: générateur électrochimique produisant de l'énergie électrique à partir de réactions chimiques contrôlés. Certaines batteries utilisent des réactions chimiques et peuvent être rechargées, les batteries au plomb et acide par exemple, alors que d'autres utilisent la transformation irréversible de l'énergie chimique en énergie électrique et n'ont qu'une seule durée de vie utile.

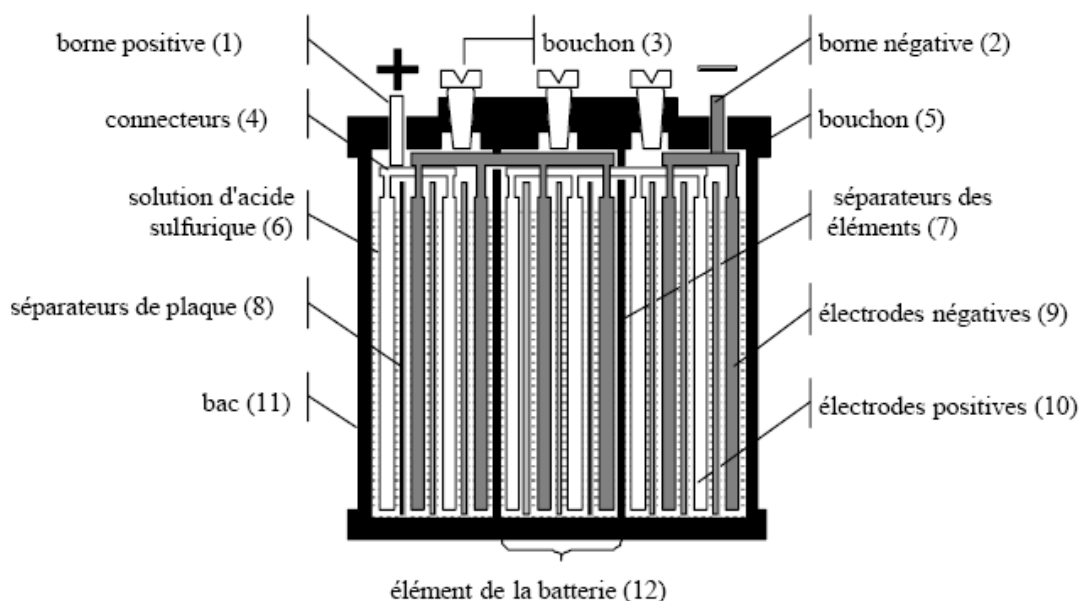


Figure: 16 Eléments et structure interne d'une batterie au plomb et acide

a) les bornes positive (1) et négative (2) sont en plomb et les dispositifs du consommateur extérieur d'électricité y sont rattachés;

b) bouchons (3) : un pour chaque élément; il permet d'ajouter de l'eau distillée/déionisée s'il en manque; il offre aussi une voie de sortie aux gaz éventuels qui se seraient formés dans les éléments;

c) connecteurs (4) : ils sont en plomb, établissent le contact électrique entre les plaques de même polarité ainsi qu'entre les éléments séparés;

d) bouchons (5) et bac (11) : à l'origine en ébonite mais maintenant plus généralement en polypropylène ou en co-polymère;

e) solution d'acide sulfurique (6) : c'est l'électrolyte de la batterie;

f) séparateurs des éléments (7) ils font en général partie du bac et sont fabriqués dans le même matériau, ils assurent l'isolation chimique et électrique entre les éléments électriques. Ils sont reliés en série afin d'augmenter la tension finale de la batterie;

g) séparateurs de plaques (8) : en PVC ou autres matériaux poreux, ils évitent qu'il y ait un contact physique entre deux plaques contiguës tout en laissant la possibilité aux ions de l'électrolyte de se déplacer librement ;

h) électrodes négatives (9) : grilles en plomb métallique dont les alvéoles sont remplis d'une pâte de peroxyde de plomb (PbO_2);

i) électrodes positives (10) : grilles en plomb métallique;

j) élément de la batterie (11) : série d'électrodes négatives et positives, placées consécutivement et isolées les unes des autres par des séparateurs de plaques. Les plaques de même polarité sont reliées électriquement.

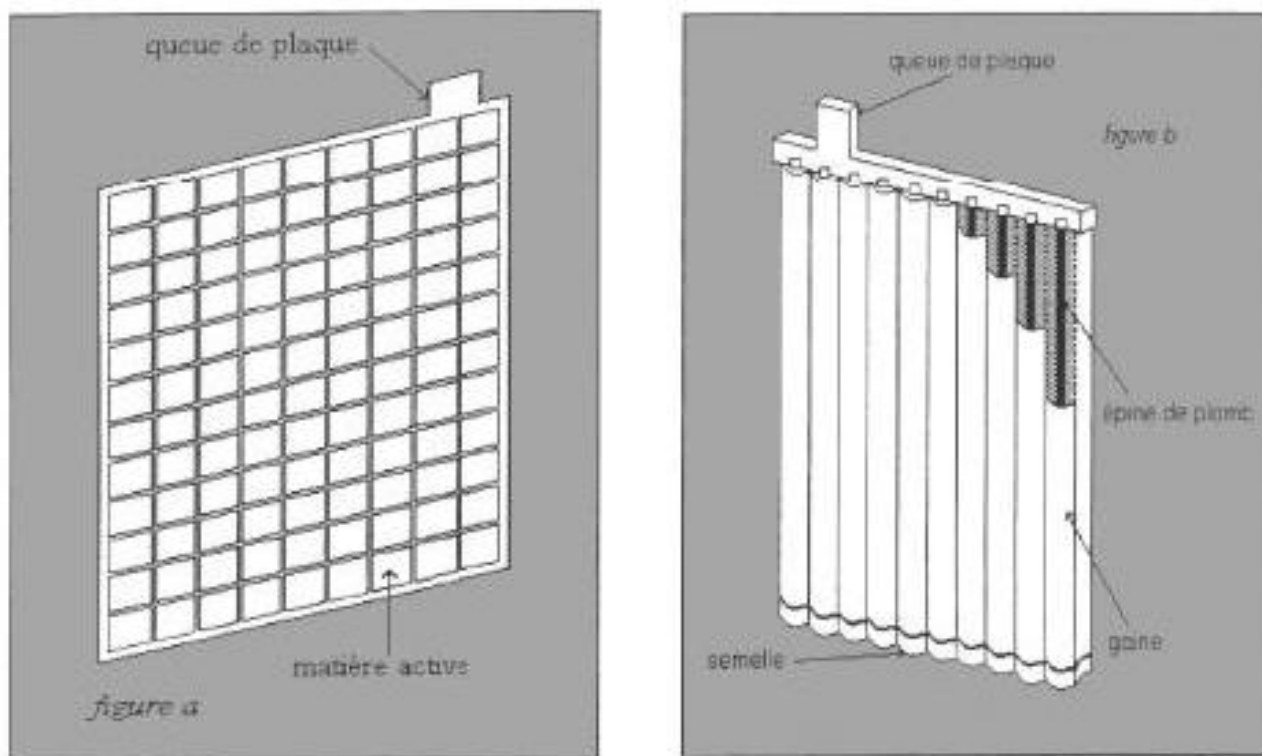


Fig. 17 Représentation graphique d'une grille d'un accumulateur au Plomb et acide. [12]

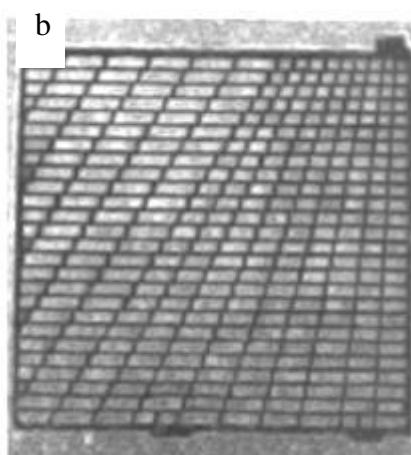
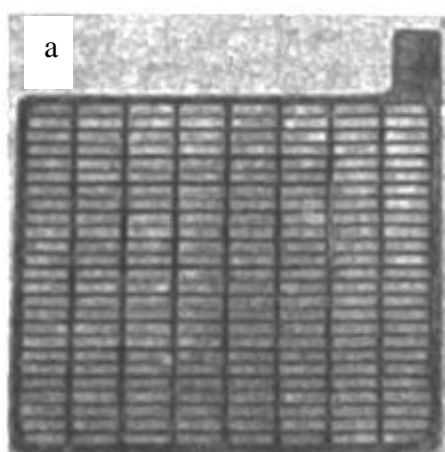
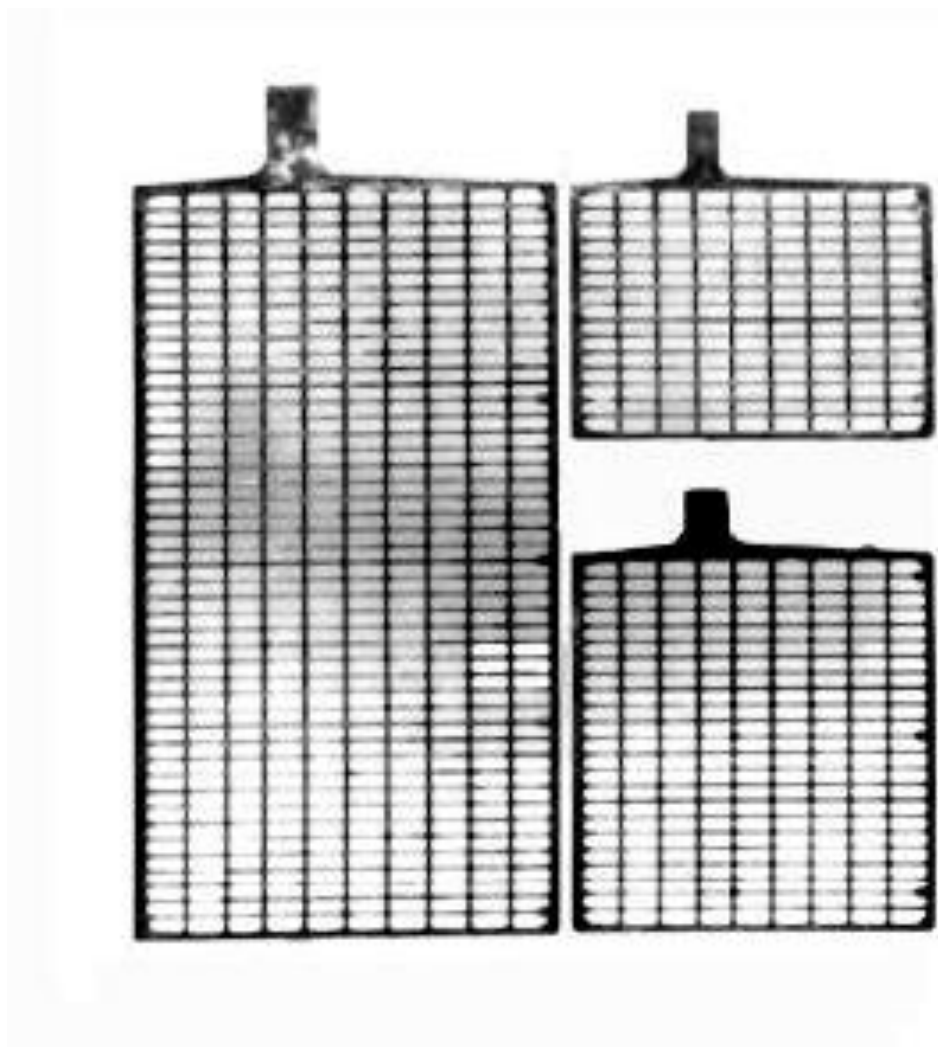


Figure: 18 Structures des grilles: **a)** Grille à structure rectangulaire, **b)** Grille à structure radiale.

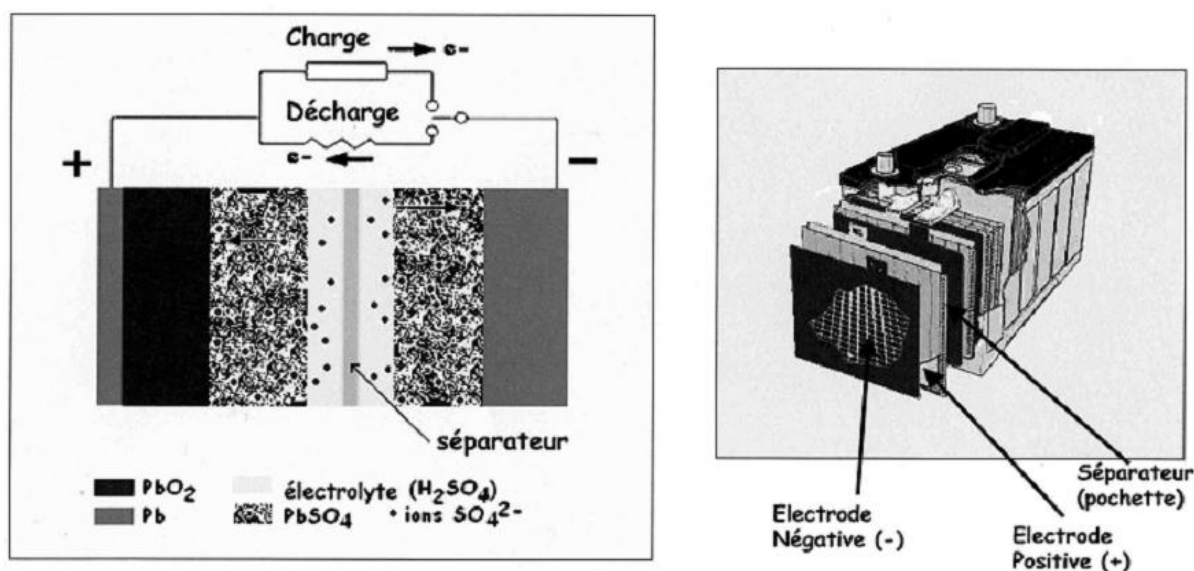


Fig. 19 Schéma de principe d'un accumulateur au plomb et éclaté d'une batterie de démarrage.

Les électrodes de la batterie sont constituées par des grilles métalliques en plomb dont les alvéoles sont remplies d'une pâte de peroxyde de plomb dans le cas des plaques négatives ou d'une pâte de plomb métallique très poreux (appelé parfois "éponge" de plomb métallique) dans celui des plaques positives. Le plomb utilisé dans les deux types de plaques peut aussi contenir plusieurs autres éléments chimiques tels que de l'antimoine, de l'arsenic, du bismuth, du cadmium, du cuivre, du calcium, de l'argent et de l'étain et, parfois, d'autres éléments. Le procédé de fabrication des plaques utilise aussi des produits d'expansion tels que le sulfate de baryum, le noir de carbone et la lignite qui sont ajoutés pour empêcher que les plaques se rétractent lorsque la batterie fonctionne. Une fois préparées, les plaques sont séchées et formées, prêtes à être assemblées dans les éléments de la batterie.

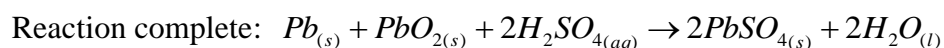
Une fois formées, les électrodes de la batterie sont placées de façon à ce qu'une plaque négative soit suivie d'une plaque positive avec un séparateur de plaques en polyéthylène, en PVC ou en papier fibreux intercalé entre elles afin d'empêcher qu'un court-circuit se produise

entre deux plaques consécutives. Ce procédé est répété jusqu'à ce qu'il y ait 6 à 20 paires de plaques positives et négatives alignées et isolées électriquement. Les plaques de même polarité sont ensuite reliées électriquement et les sandwichs d'électrodes, appelés maintenant éléments de batterie, sont placés dans leurs compartiments à l'intérieur de la batterie. Un élément type de batterie comprend 13 à 15 plaques et chaque élément peut produire 2 volts à haut ampérage. Les éléments sont ensuite reliés en série par un connecteur en alliage plomb-antimoine pour fournir davantage d'énergie. La tension est d'autant plus élevée que le nombre d'éléments reliés est grand: une batterie standard de voiture de tourisme comprend 6 éléments en série qui produisent (2V x 6 éléments) 12 V.

Enfin, la batterie est assemblée et elle reçoit son électrolyte. Le couvercle est soudé et le produit est contrôlé pour voir s'il y a des fuites, après quoi la batterie reçoit sa charge initiale.

II.1.1.3. Fonctionnement

Lorsqu'une batterie fournit de l'énergie électrique à un appareil extérieur, plusieurs réactions chimiques se produisent en même temps. Une réaction réductrice se produit aux électrodes positives (cathode) lorsque le peroxyde de plomb (PbO_2) se transforme en sulfate de plomb ($PbSO_4$). Par ailleurs, sur les plaques négatives (anode), une réaction oxydante se produit et le plomb métallique se transforme en sulfate de plomb. L'électrolyte, de l'acide sulfurique (H_2SO_4), fournit les ions de sulfate pour les deux demi-réactions et agit comme un pont chimique entre elles. Pour chaque électron produit à l'anode, un électron est consommé à la cathode et les équations se présentent comme suit :



II.1.1.3. 1. Le modèle de PLANTE

La première batterie susceptible d'utilisation pratique a été mise au point par Gaston PLANTE en 1859. Elle est constituée de deux lames de plomb immergées dans une solution d'acide sulfurique diluée.

Chaque lame est recouverte d'oxyde de plomb formé au contact de l'air (PbO). La chaîne est représentée par : $\text{Pb/PbO/H}_2\text{SO}_4/\text{PbO/Pb}$.

Lors d'une électrolyse de formation, l'oxygène dégagé se combine à l'anode avec le PbO pour former du bioxyde de plomb (PbO_2).

L'hydrogène réagit avec le PbO de la cathode pour donner de l'eau en laissant à la surface une mince couche de plomb spongieux. La chaîne électrochimique obtenue est devenue : $\text{Pb/PbO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Pb spongieux}/\text{Pb}$. Elle n'est plus symétrique et peut jouer le rôle d'une pile.

Lors de la décharge, les phénomènes inverses se produisent mais l'oxyde de plomb PbO apparaîtra sous la forme de sulfate plombeux PbSO_4 (action de l'acide sulfurique). La chaîne redevient alors symétrique: $\text{Pb/PbSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{PbSO}_4/\text{Pb}$. Cette symétrie montre la possibilité d'inverser la polarité de l'élément lors d'une autre charge.

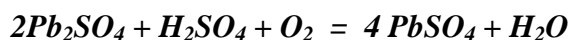
II.1.1.4. Théorie de l'accumulateur au plomb La complexité des réactions

La détermination explicite de chacun des termes du paragraphe théorique sur l'accumulateur nécessite une connaissance précise des activités des corps oxydants et réducteurs. Bien que de nombreux auteurs se soient intéressés à ce problème, il a été mis en évidence la complexité des phénomènes mis en jeu dans les accumulateurs au plomb et il semble qu'aucune description fine du mécanisme ne soit connue à ce jour.

Parmi les diverses théories proposées, la théorie de la double sulfatation (GLADSTONE et TRIBE, 1882) est celle qui semble faire l'unanimité pour la description des batteries plomb. Cette théorie est fondée sur l'apparition simultanée de sulfate de plomb sur les deux électrodes lors de la décharge. Cette représentation a l'avantage d'être simple et de fournir un outil de vulgarisation accessible pour les utilisateurs de ce type d'accumulateur, même si elle ne peut servir de vérité scientifique.

Parmi les auteurs qui ont proposé d'autres théories, nous citerons FERY qui avance une explication complémentaire à la double sulfatation. Il a émis l'hypothèse suivante:

Pendant la charge il se forme sur la plaque positive du peroxyde Pb_2O_5 tandis que la plaque négative est réduite à l'état de plomb spongieux. Durant la décharge, un sous-sulfate Pb_2SO_4 prend naissance à l'électrode négative tandis que du bioxyde PbO_2 apparaît à l'électrode positive. La couleur noire de la plaque négative serait due au Pb_2SO_4 qui se transformerait rapidement à l'air en sulfate de plomb $PbSO_4$ (blanc) selon la réaction :

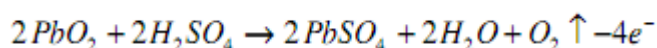


Ce qui expliquerait que l'on ne doit pas laisser une batterie au repos déchargée. Car si l'oxygène se dissout dans l'électrolyte et provoque cette réaction, il y a création d'une couche supplémentaire de sulfate de plomb et l'accumulateur ne peut être ramené que difficilement à l'état précédent (la batterie est dite sulfatée).

II.1.1.4.1. La décharge

a. Réaction à la plaque positive [13]

L'acide H_2SO_4 se décompose avec l'oxyde de plomb PbO_2 . Il en résulte la production d'eau H_2O , de sulfate de plomb $PbSO_4$, un dégagement d'oxygène O_2 et un manque de 4 électrons.



Les électrons manquant seront fournis par la réaction à la plaque négative via le circuit extérieur. L'oxygène généré est guidé par les séparateurs microporeux en fibre de verre vers la plaque négative.

La tension générée par cette réaction est d'environ 1,685V. Pendant cette transformation, la concentration de l'électrolyte diminue (consommation du H_2SO_4 et apparition d'eau H_2O).

Le rendement théorique de la réaction peut être de 0,229 Ah par gramme de PbO_2 [14] pour l'électrode positive mais elle est en réalité limitée par la surface réelle de l'électrode (surface d'échange), le régime de décharge, l'utilisation uniforme de la matière active.

b. Réaction à la plaque négative

L'électrode négative Pb se trouve en présence d'acide H_2SO_4 et de l'oxygène O_2 provenant de l'anode. Le plomb spongieux se transforme en sulfate de plomb $PbSO_4$ en libérant de l'hydrogène H_2 permettant ainsi la recombinaison de l'oxygène en H_2O .



Cette réaction produit 4 électrons excédentaires qui rejoignent l'anode par le circuit extérieur. La tension générée par cette réaction est d'environ 0.35V (faible). Pendant cette transformation, la concentration de l'électrolyte diminue (consommation du H_2SO_4 et apparition d'eau H_2O). Le rendement théorique de la réaction à l'électrode négative est de 0,259 Ah par gramme de Pb [14], mais ce rendement est limité par le régime de décharge. À régime lent, ce rendement peut atteindre 70% mais en régime rapide il peut descendre à 10 ou 15% à cause de la transformation superficielle du Pb.

c. Réaction globale

Le dioxyde de plomb PbO_2 des plaques positives et le plomb spongieux Pb des plaques négatives réagissent avec l'acide sulfurique et l'électrolyte et se transforment peu à peu en sulfate de plomb. Il y a production d'électron à la plaque négative et absorption des électrons à la plaque positive. Le transfert des électrons d'une plaque à l'autre s'effectue par le circuit extérieur.

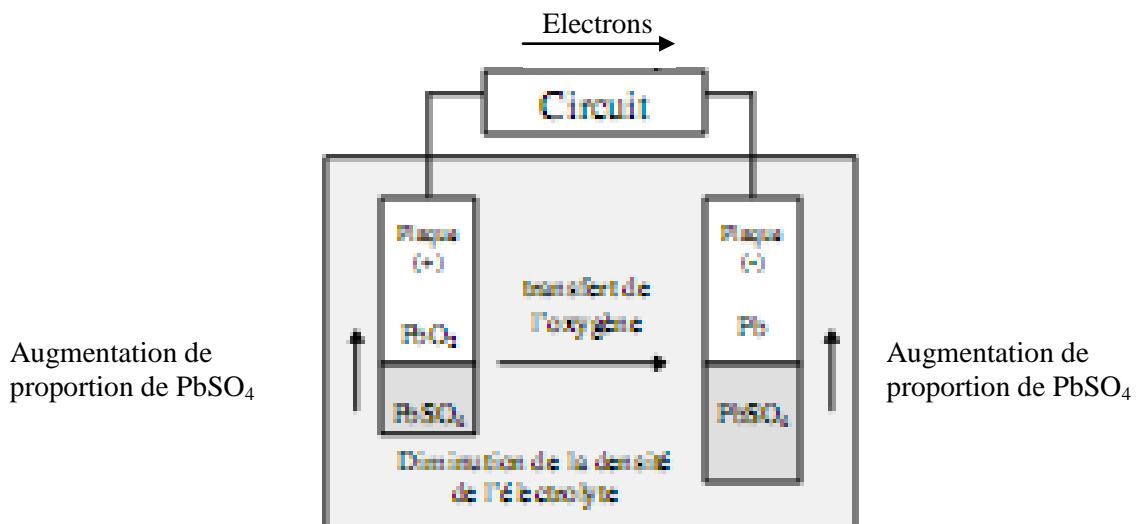
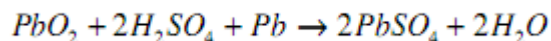


Figure: 20 Représentation graphique des réactions de l'accumulateur en décharge.

La réaction chimique de l'accumulateur en décharge se résume par :

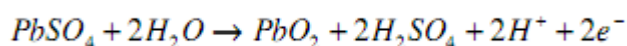


Ce qui traduit l'apparition de $PbSO_4$ simultanément sur la plaque positive et négative et l'apparition de H_2O dans l'électrolyte.

II.1.1.4.2. La charge

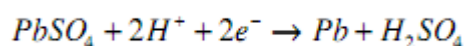
a. Réaction à la plaque positive [13]

L'énergie fournie par le chargeur permet de dissocier les molécules d'eau H_2O et de sulfate de plomb $PbSO_4$ pour recomposer les éléments acide sulfurique H_2SO_4 et dioxyde de plomb PbO_2 . La réaction génère des ions H^+ et libère 2 électrons qui transitent vers la plaque négative par le circuit électrique.



b. Réaction à la plaque négative

Les électrons et les ions H^+ sont recombinaés avec le sulfate de plomb en plomb spongieux et en acide.



c. Réaction globale

A l'inverse de la décharge, les matières actives positives et négatives qui ont été transformées en sulfate de plomb se retransforment peu à peu, respectivement en dioxyde de plomb PbO_2 et en plomb spongieux Pb . Le sens des électrons est ici fixé par le chargeur de batterie.

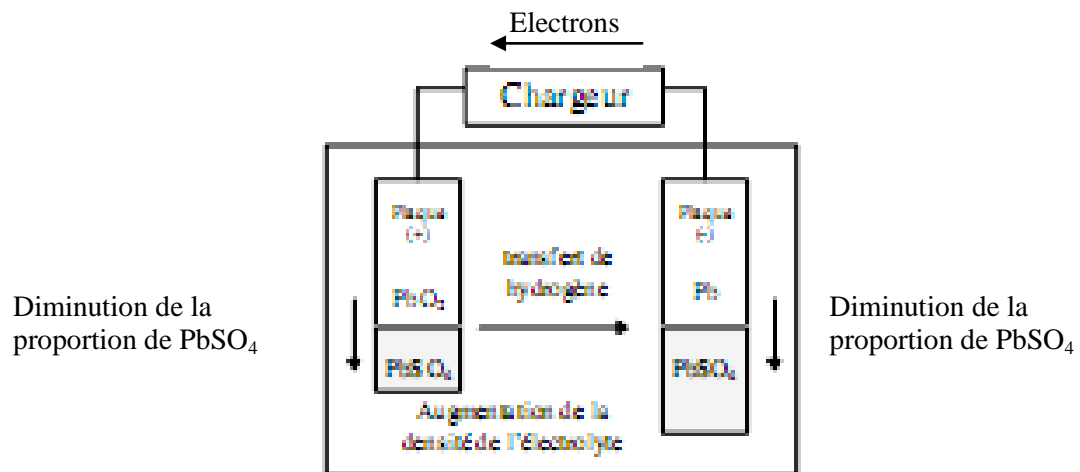
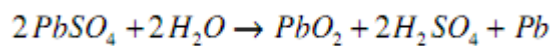


Figure: 21 Représentation graphique des réactions de l'accumulateur en charge.

La réaction chimique de l'accumulateur en charge se résume par :



Ce qui traduit la disparition simultanée du sulfate de plomb $PbSO_4$ des électrodes et l'augmentation de la densité d'acide H_2SO_4 dans l'électrolyte.

Chapitre III

Matériaux et techniques expérimentales.

III. Matériaux et techniques expérimentales

Présentation.

Nous décrivons dans ce chapitre:

- Les principales caractéristiques des matériaux élaborés dans le cadre de cette étude à savoir des alliages Pb-Cd-Sn. avec des teneurs en Sn et Cd variant entre 1 et 1,5% en poids.
- Les différentes techniques expérimentales ayant servi à la caractérisation.

III.1. Matériaux

III.1.1. Elaboration par fusion.

L'élaboration des matériaux a été réalisée par fusion de métaux purs (Pb, Sn, Cd) dans un creuset en graphite. La fusion a été réalisée dans un four électrique à résistances.

A la température 500° C, le bain formé est légèrement remué à l'aide d'une cuillère en acier inoxydable et ce dans le but d'obtenir un maximum d'homogénéité du matériau.

L'alliage à l'état liquide est coulé dans un moule métallique de forme parallélépipédique et de dimensions (15 x 8 x 100) mm.

Le lingot obtenu est scié en plusieurs morceaux destinés à être utilisés comme échantillons pour l'examen microscopique, les essais de dureté et, les essais de corrosion ainsi que pour analyse par diffraction des rayons X.

III.1.2. Analyse chimique

L'analyse chimique a été réalisée par spectroscopie par fluorescence X, (Thermoscientific NITON XL3 Series Handheld Alloy Analysers Simply superior XRF)

Les résultats obtenus sont représentés sur le tableau suivant:

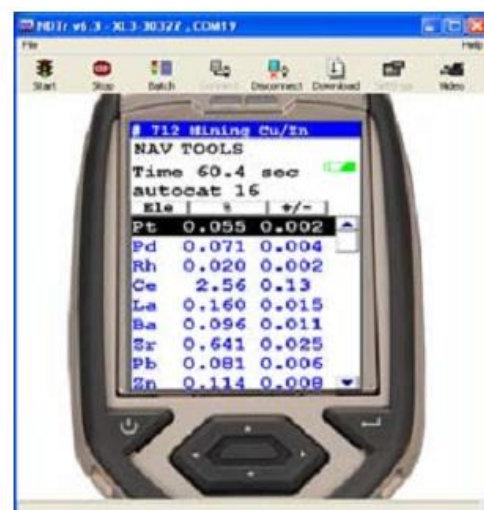
Tableau IV: Composition chimique des échantillons obtenus.

Echantillon	Composition de départ	Composition des échantillons élaborés
1	Pb - 1% Sn	Pb – 0,89% Sn
2	Pb – 1,5% Sn	Pb – 1,37% Sn
3	Pb – 1% Sn – 1,5% Cd	Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd
4	Pb – 1,5% Sn – 1,5% Cd	Pb – 1,48% Sn – 1,2% Cd
5	Pb – 1,5% Cd	Pb – 1,39% Cd

Cet appareil de contrôle non destructif est un instrument portable travaillant par la technique de Fluorescence des Rayons X (XRF X Ray Fluorescence). Utilisé pour contrôler et assurer la qualité des alliages fabriqués.



Example of high Pt analysis result



Example of low Pt analysis result

Figure: 22. Photographie de l'appareil de l'analyse chimique Par Fluorescence des rayons X.

III.2. Caractérisation du matériau

Des échantillons découpés dans le lingot seront destinés à être analysés aux moyens de la microscopie optique, mesure des duretés, analyse par diffraction des Rayons X ainsi que des essais de corrosion

III.2.1. Examen microscopique.

Les alliages de plomb nécessitent un soin particulier pour l'analyse métallographique car ils sont très doux et très ductiles. Un polissage forcé pourrait provoquer des transformations structurales profondes. C'est pourquoi tout le protocole de polissage est effectué manuellement.

Polissage

Après enrobage, les échantillons sont préparés par polissage mécanique en utilisant un papier abrasif d'un grossissement de: (1000, 1200, 2400), la finition est effectuée à la patte diamantée.

Attaque chimique

Après obtention d'une surface polie miroir, l'échantillon est émergée dans une solution réactif d'attaque composée de:[15]

- 3 Parts en acide acétique,
- 4 Parts en acide nitrique,
- 16 Parts en eau distillée.



Fig. 23 photographie des échantillons enrobés pour analyse électrochimique.

Observation microscopique

Après l'attaque chimique, la prise des photos des structures des échantillons se fait à l'aide d'un microscope optique type LAIKA,



Figure: 24 Microscope optique utilisé métallographique

III.2.2. Caractérisation électrochimique:

Les lingots d'alliages (Pb-Sn-Cd) de différentes compositions chimiques sont découpés en échantillons de dimensions (15 x 8 x 10) mm, 5 différents alliages sont étudiés:

- Pb – 0,89% Sn
- Pb – 1,37% Sn
- Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd
- Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd
- Pb 1,39% Cd

Après polissages, les échantillons sont bien dégraissés et nettoyés en utilisant de l'acétone et, puis lavés à l'aide de l'eau distillée. Les essais électrochimiques qui ont été adoptés, ont pour but de connaître le comportement des alliages dans un milieu sulfurique (H_2SO_4) à 30%, c'est l'électrolyte utilisé dans la confection des accumulateurs « batteries » dites au plomb et l'acide (*Lead Acide Batteries*) destinés pour le démarrage des véhicules. L'électrode de référence utilisée c'est l'Electrode à Calomel Saturée (CSE).

Les essais électrochimique ont été réalisés en utilisant un Potentiostat (EG&G) relié d'un micro-ordinateur doté par un logiciel informatique sert à transformer les signaux électriques découlant de la cellule électrochimique, en données numériques et graphiques interprétant le comportement électrochimiques des alliages étudiés dans un milieu sulfurique.

III.2.2.1. Essais potentiocycliques



Figure.25 Appareillage utilisé pour les essais électrochimique (Potentiostat).



Fig. 26 Cellule électrochimique

Cette photographie montre la cellule électrochimique utilisée pour le tracé des courbes potentiocycliques, indiquant le comportement des alliages dans une solution électrolytique constituée de: 30% d'acide sulfurique (H_2SO_4) et 70% de l'eau distillée. L'essai se déroule sous une agitation continue de la solution électrolytique à l'aide d'un agitateur sous forme d'un barreau magnétique.

III.2.3. Essai de dureté

Les échantillons obtenus sont maintenus à la température de 280° C pendant 2 heures (durée estimée optimale pour la ré-homogénéisation).

Dans notre étude nous avons basé sur la mesure de la dureté des alliages élaborés par fusion. Les échantillons que nous avons testés sont de deux types :

- a. Alliages bruts de coulé trempé à l'eau après fusion et refroidissement jusqu'à la solidification totale.
- b. Alliages trempés à l'eau après 2 heures

Les essais de dureté sont effectués par la méthode Vickers à l'aide d'un microduromètre sous une charge de 5g. Chaque mesure correspond à la moyenne de maximum de 3 à 4 empreintes réparties sur une section plane. Les sections sont obtenues par sciage, abrasion mécanique puis polissage.

Rappelons que la relation empirique $HV = 0,3 R$ (MPa) peut être utilisée pour évaluer la charge à la rupture (R) de ces alliages.

La mesure de la microdureté est basée sur la formule suivante:

$$H\mu = 1854 * P/d^2$$

D'où: P = charge appliquée en gramme

d : $0,3 * D$

D : diagonal moyenne de l'empreinte

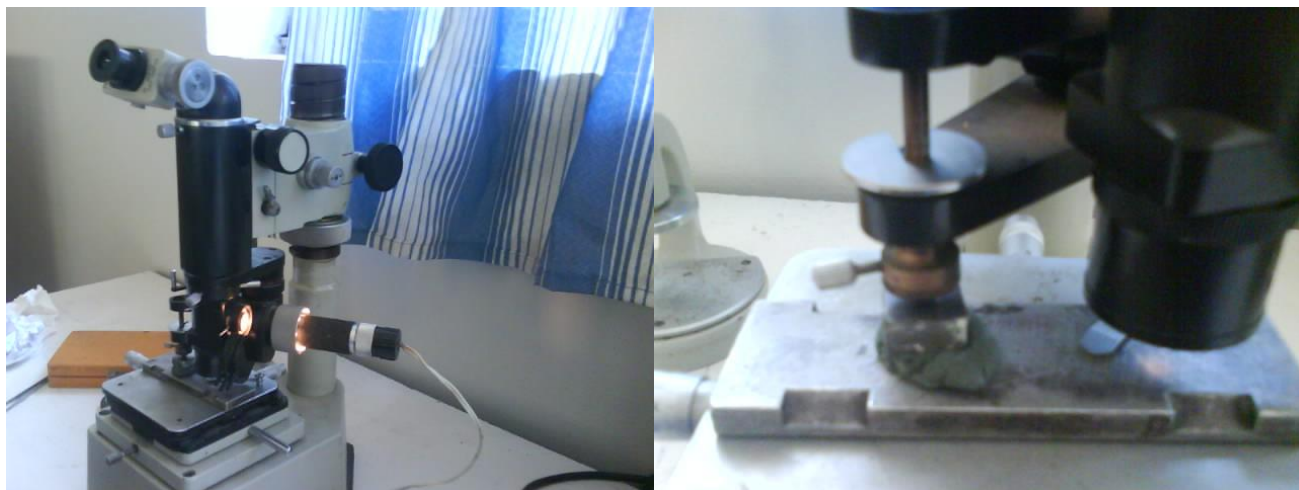


Figure: 27 Micro duromètre utilisé pour la mesure de la microdureté.

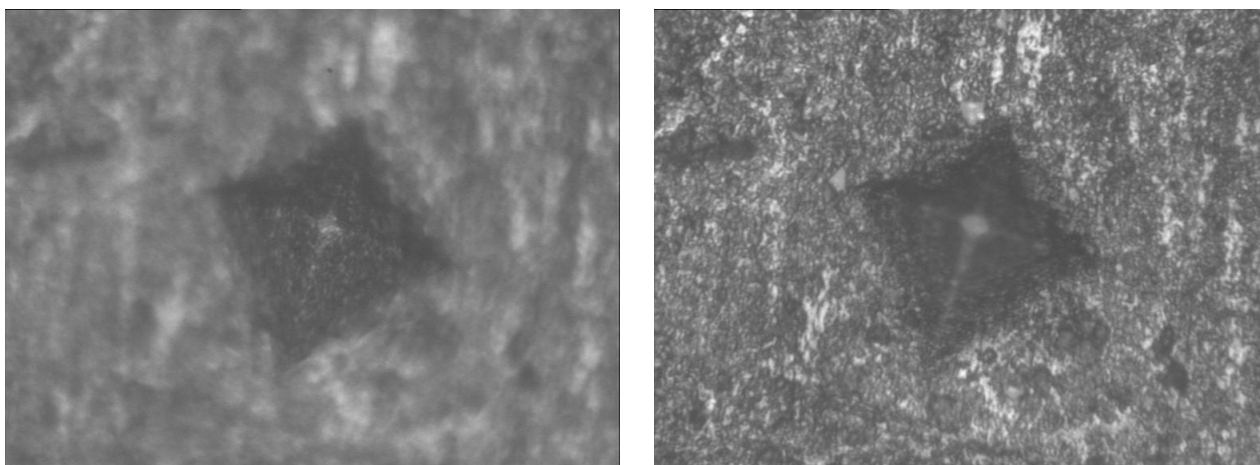


Figure: 28: Micro graphie de l'empreinte obtenue lors de l'essai Vickers d'une charge de 5g.

III.2.4. Analyse par diffraction des rayons X.

Technique de base de la caractérisation des matériaux, la diffraction de rayons X permet la détermination des phases minérales micro et poly-cristallines des matériaux. Cette méthode n'est applicable qu'à des matériaux composés d'un nombre relativement important de cristaux aux orientations non préférentielles (céramiques, roches et monocristaux).

III.2.4.1. Principe de la méthode :

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires $\{h, k, l\}$. Les distances interréticulaires sont de l'ordre de 0.15 Å-15 Å et dépendent de la disposition et du diamètre des atomes dans le réseau cristallin. Elles sont constantes, caractéristiques du cristal et peuvent être calculées grâce à la diffraction de rayons X.

Un faisceau de rayons X monochromatique et parallèle qui frappe un cristal est diffracté dans une direction donnée par chacune des familles des plans réticulaires à chaque fois que la condition ou loi de **Bragg** est réalisée :

$$n\lambda = 2d \sin \theta_n : \text{Ordre de la diffraction}$$

λ : longueur d'onde du faisceau de rayons X,

d : distance de deux plans réticulaires,

θ : angle d'incidence des rayons X.

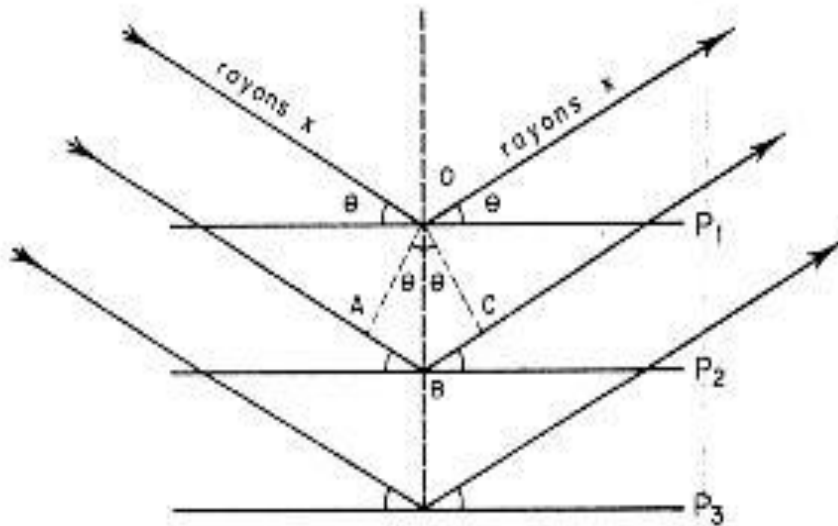


Figure: 29 Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires.

P1, P2, P3, sont les plans de cette famille ; θ est l'angle de Bragg.

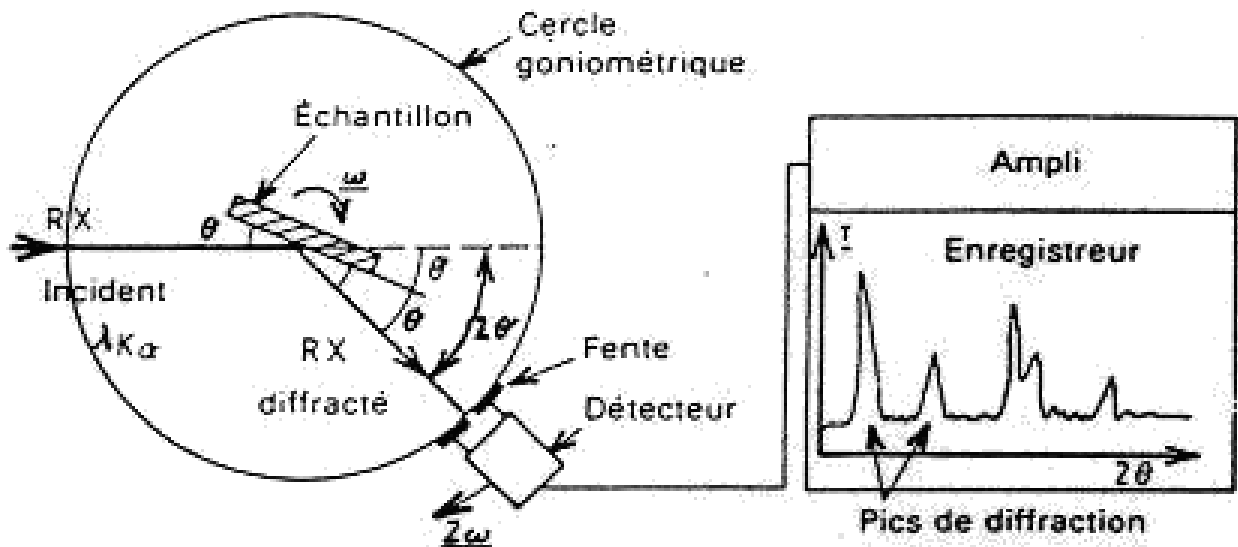


Figure: 30 Schéma d'un diffractomètre à compteur.

Le matériau est bombardé par un **faisceau de rayons X monochromatiques et parallèles** de longueur d'onde connue, produit grâce à une **anticathode** de cuivre. Le rayonnement émis est défini par un système de fentes (**fentes Soller**) et de **fenêtres** situées avant et après l'échantillon. Ce dernier est étalé sous forme d'une plaquette de dimensions (15*10*2,5) mm sur un port d'échantillon qui tourne d'un mouvement uniforme autour d'un axe situé dans son plan (**cercle goniométrique**), permettant ainsi d'augmenter le nombre d'orientations possibles des plans réticulaires. Les particules étant orientées au hasard, il y aura toujours une famille de plans donnant lieu à la diffraction, de telle sorte que l'on obtiendra simultanément tous les faisceaux susceptibles de diffracter : ces faisceaux forment des cônes de demi-angle au sommet 2θ .

Un **détecteur ou compteur** (Geiger-Müller ou compteur à scintillation) mesure l'intensité du rayonnement X diffracté dans certaines directions. Il tourne autour du même axe mais à une vitesse double de celle de l'échantillon. **Pour un angle d'incidence θ , l'angle mesuré par le déplacement du compteur sera donc 2θ . Un diaphragme à couteau** permet d'éliminer l'effet parasite du faisceau incident dans les petits angles ($2\theta < 10^\circ$). **L'enregistrement réalisé est la courbe de l'intensité des rayons X diffractés en fonction des angles de diffraction.**

L'acquisition est effectuée par une unité de contrôle et le traitement des diffractogrammes ou spectres s'effectue à l'aide d'un logiciel basé sur les données des **fiches ASTM (American Society for Testing and Materials)**, faisant correspondre les distances interréticulaires **d** aux angles **2θ** enregistrés. La position des pics de diffraction permet l'identification des structures ou phases cristallines présentes et donc la détermination de la composition cristallographique de l'échantillon analysé

L'un des principaux intérêts de cette méthode est la **mesure précise d'intensité** et la possibilité d'effectuer des **estimations semi-quantitatives**, en considérant que le pourcentage d'une espèce minérale est proportionnel à l'aire des pics enregistrés sur le diffractogramme. Ces valeurs sont utilisées dans l'établissement des **diagrammes d'équilibre**.

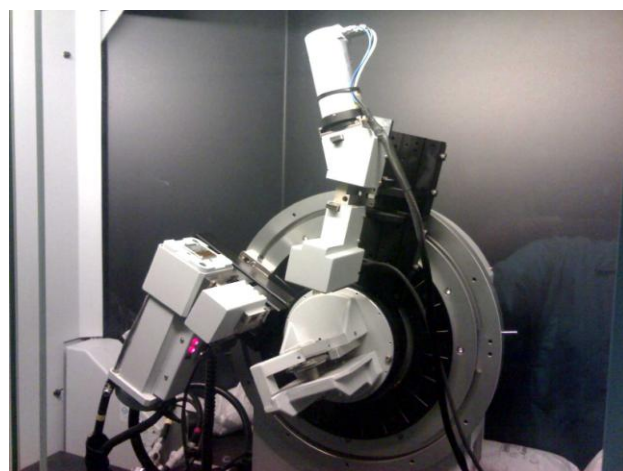
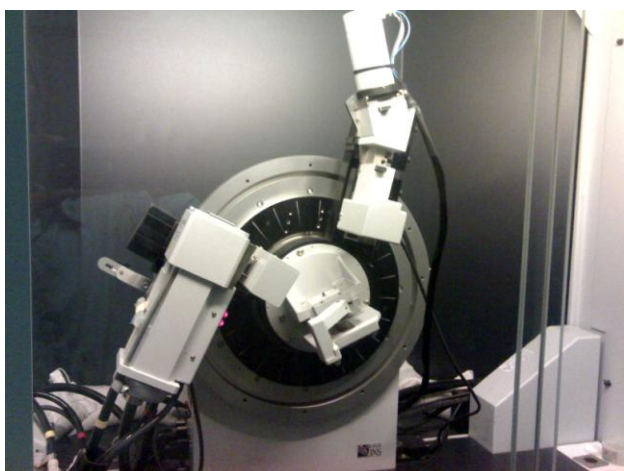


Figure: 31 Diffractomètre Philips PW3710 (Laboratoire de diffraction des RX Université de Jijel)

Chapitre IV

Résultats et discussion

Étude du mécanisme de durcissement structural

IV.1. Résultats et discussion

Les résultats de l'analyse métallographique obtenues sont représentés sur les figures suivantes (figures 32-33)

Elles présentent une structure quasiment homogène constituée

-De la phase alpha : solution solide.

-D'une précipitation au joints des grains

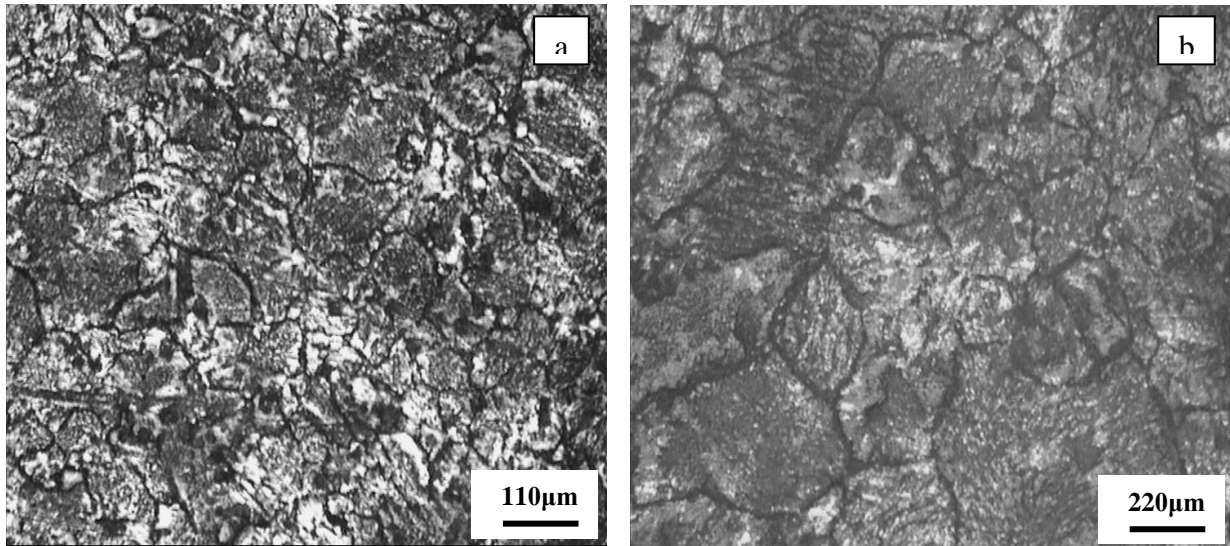


Figure: 32 Microstructure Pb – 1,37% Sn

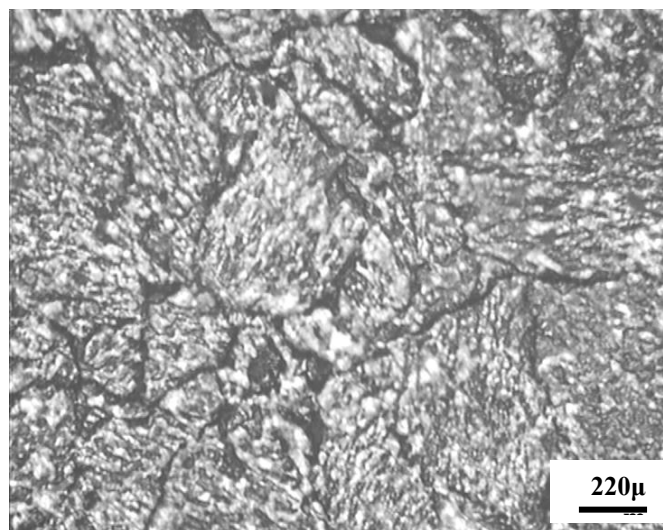


Figure: 33 Microstructure Pb – 1,48% Sn – 1,2% Cd

Les alliages Plomb–Cadmium sont connus pour leur durcissement qui se produit suite à une précipitation continue, tandis que les alliages Plomb - Etain présentent une précipitation discontinue à faible effet durcissant.

Dans les alliages binaires, il y a précipitation du cadmium ou de l'étain. Cette étude est consacrée à déterminer le type de précipitation, la nature et la morphologie des phases précipitées et l'intensité du durcissement dans les alliages ternaires Pb-Cd-Sn. Le retour à l'équilibre des alliages Pb-Cd-Sn sursaturés a été étudié par différentes techniques: microdureté, microscopie optique et analyse par diffraction des rayons X. Deux états structuraux ont été considérés: alliages brute de coulée, et alliages ré homogénéisés. Pour rappel : Les alliages étudiés sont:

- Pb – 0,89% Sn
- Pb – 1,37% Sn
- Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd
- Pb – 1,48% Sn – 1,2% Cd
- Pb – 1,39% Cd

Dans cette étude, notre objectif c'est de connaître l'influence des éléments d'addition (notamment Sn) sur le phénomène de durcissement structural des alliages Pb-Cd. Les alliages à base de Plomb destinés pour la confection des grilles d'accumulateurs (batteries Plomb – Acide), contiennent de faibles teneurs en étain qui améliore leurs propriétés électrochimiques.

Nous allons donc étudier d'une façon systématique, les processus de vieillissement de ces alliages en s'appuyant sur la technique de la microdureté.

La figure 34 montre que dans le système ternaire, les trois phases solides suivantes sont observées se sont les cristaux primaires Pb, Cd et Sn. Comme l'indique les sections isothermes du système ternaire à des températures de 130, 145 et 180°C [16].

Alors que les deux systèmes binaires Pb-Cd [18] et Pb-Sn [9] présentent un simple diagramme eutectique.

Par ailleurs la limite de solubilité en poids de Cd dans le plomb à la température eutectique est de 3,3%, à 20° C elle est de 0,15% [10]. La solubilité de l'étain dans le

plomb à 20° C n'est pas bien connue. Les concentrations en poids de Sn publiés dans la littérature sont: 1,9% [18], 2-3% [19], 1,3% [20], 1-2% [21-22].

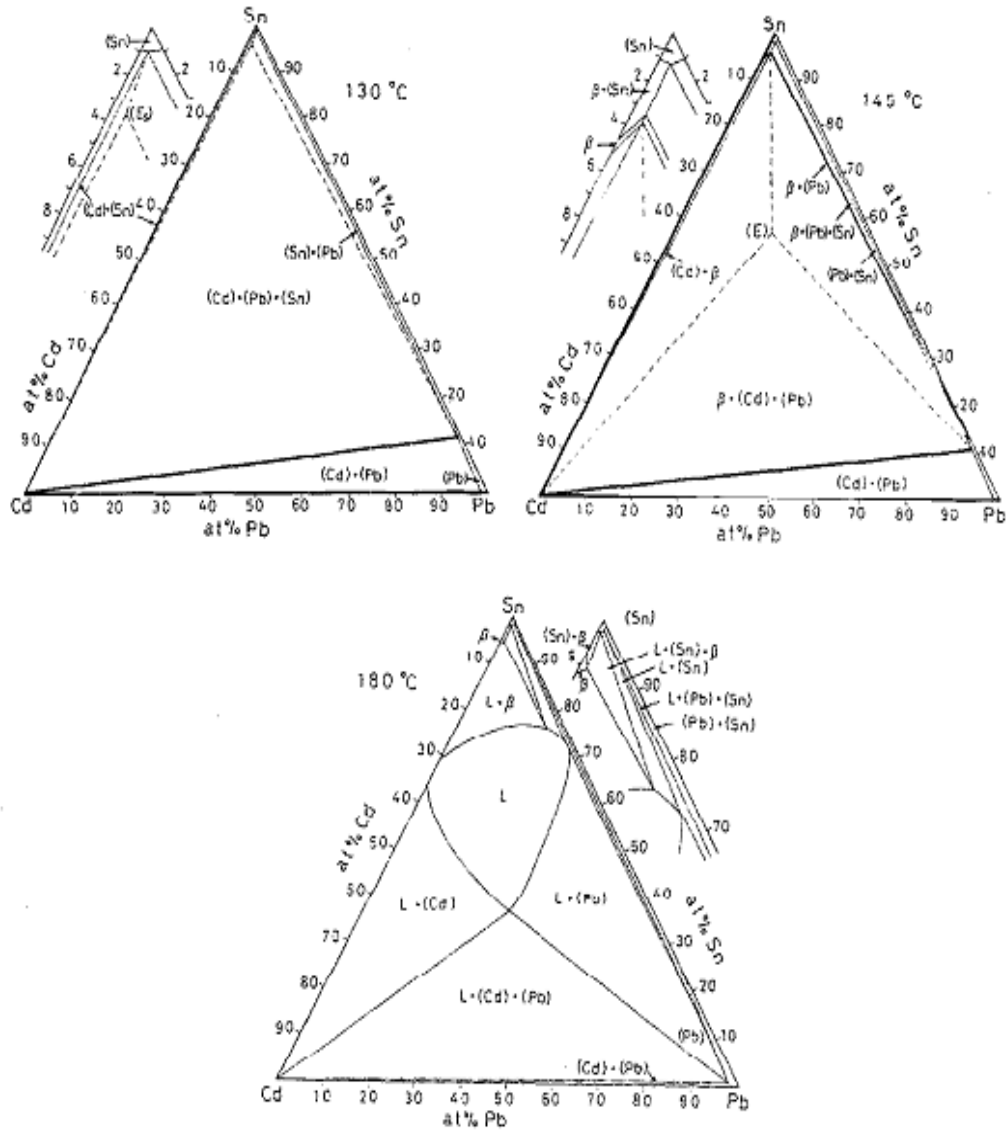


Figure: 34 Sections isothermes du système Pb-Cd-Sn à 130, 145 et 180° C. [16]

IV.1.2. Résultats des essais de microdureté

Dans notre étude nous avons basé sur la description de l'évolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages bruts de coulé, et ré-homogénéisés, ainsi que l'influence de l'ajout de l'étain (Sn) sur les processus de durcissement structural des alliages Pb-Cd.

Les échantillons que nous avons testés sont:

- Alliages bruts de coulé trempé à l'eau.
- Alliages ré-homogénéisés à la température de 280° C puis trempés à l'eau

IV.1.2.1 Etudes des alliages brutes de coulé: Pb 1,39% Cd et Pb - 1,48% Sn - 1,2% Cd .

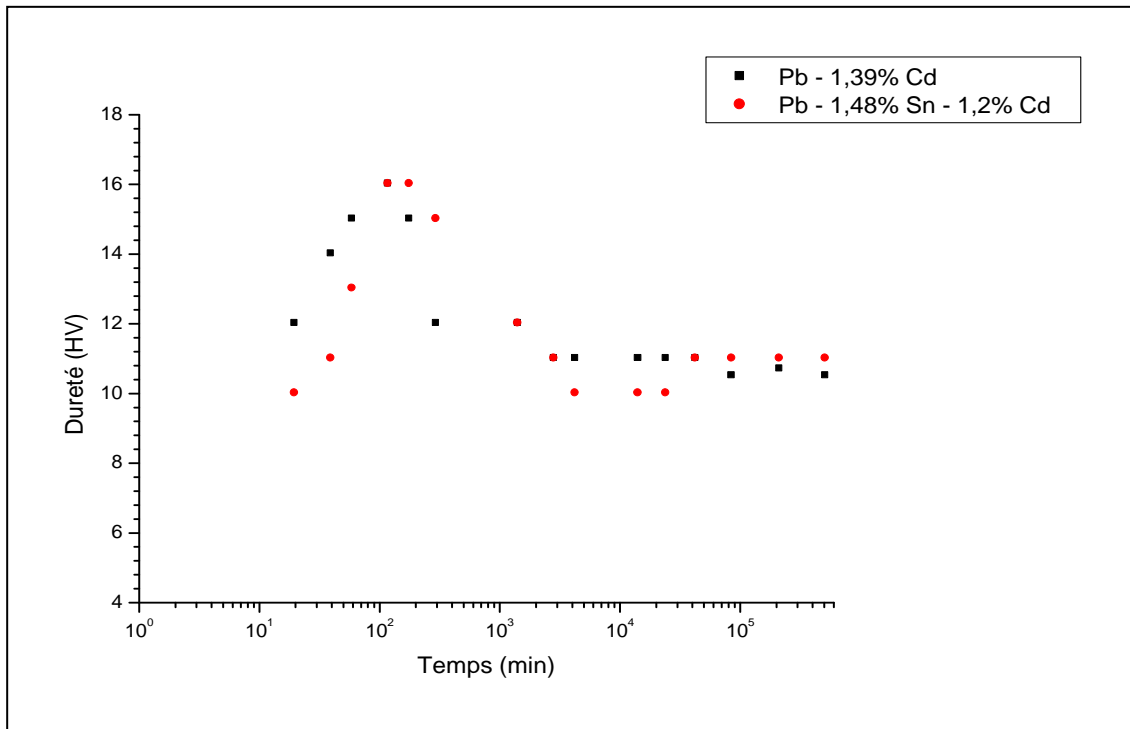


Figure: 35. Evolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages brutes de coulé Pb 1,39% Cd et Pb - 1,48% Sn - 1,2% Cd .

Cette figure montre l'évolution de la microdureté en fonction du temps de maintien à la température 20 C° des alliages bruts de coulé Pb 1,39% Cd et Pb - 1,48% Sn - 1,2% Cd . Ce traitement est dit vieillissement naturel

Nous remarquerons que les deux (02) courbes ont la même allure, mais on remarque que l'influence de l'étain se manifeste par un ralentissement de la cinétique des transformations durcissantes. C'est-à-dire dans les premières minutes du maintien. En effet en l'absence d'étain la micro dureté est de 12HV au bout de 20 minutes de maintien et augmente jusqu'à 15HV après 60 minutes de vieillissement.

En présence de l'étain ($\approx 1,5\%$ en poids) la microdureté n'est que 10HV au bout de 20 Minutes et le maximum est (environ 16 HV), n'est obtenue qu'au bout de 120 minutes.

Les essais de microdureté pratiqués sur les zones transformé et non transformés par la transformation discontinue (fig. 37 [5]) montrent que ces dernières semblent plus durcies, et qu'elles pourraient être le siège d'une précipitation continue.

Pour des maintiens prolongés aux différentes températures, le survieillissement, comme dans les alliages exempts d'étain, se manifeste par une précipitation discontinue qui permet la formation de gros précipités alignés et orientés suivant des directions bien déterminées d'un grain à l'autre comme le montre la *figure 42*. Le survieillissement entraîne un adoucissement comme le montre les figures 35 et 37.

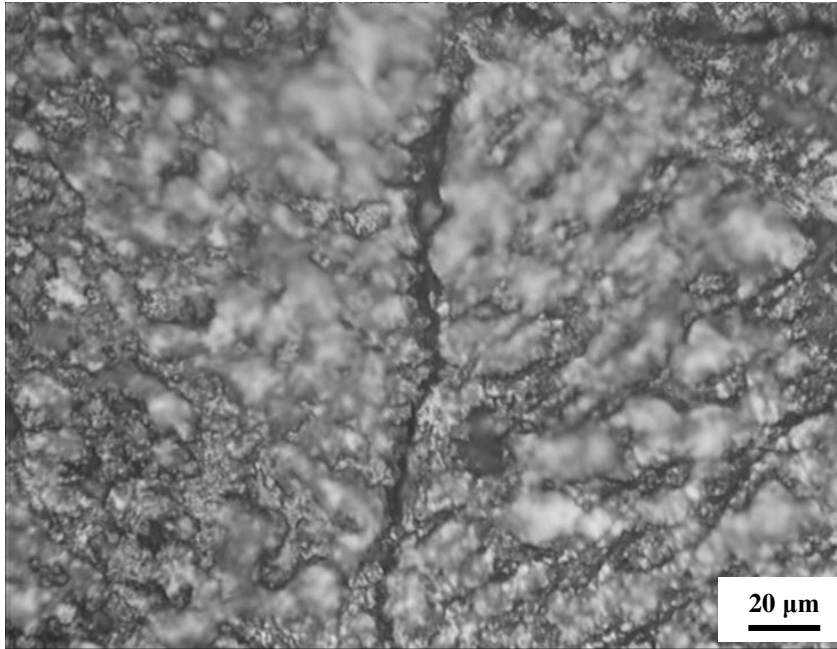


Figure: 36. Structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd réhomogénéisé puis trempé dans l'eau après 2 heures à 100° C (effet de survieillissement).



Figure: 37. Visualisation de la taille de l'empreinte de l'essai de microdureté pratiqué sur une zone transformée de l'alliage Pb-1,5% Cd-1,25% Sn, brut de coulée trempé à l'eau, puis maintenu 20 min. à 100° C[5].

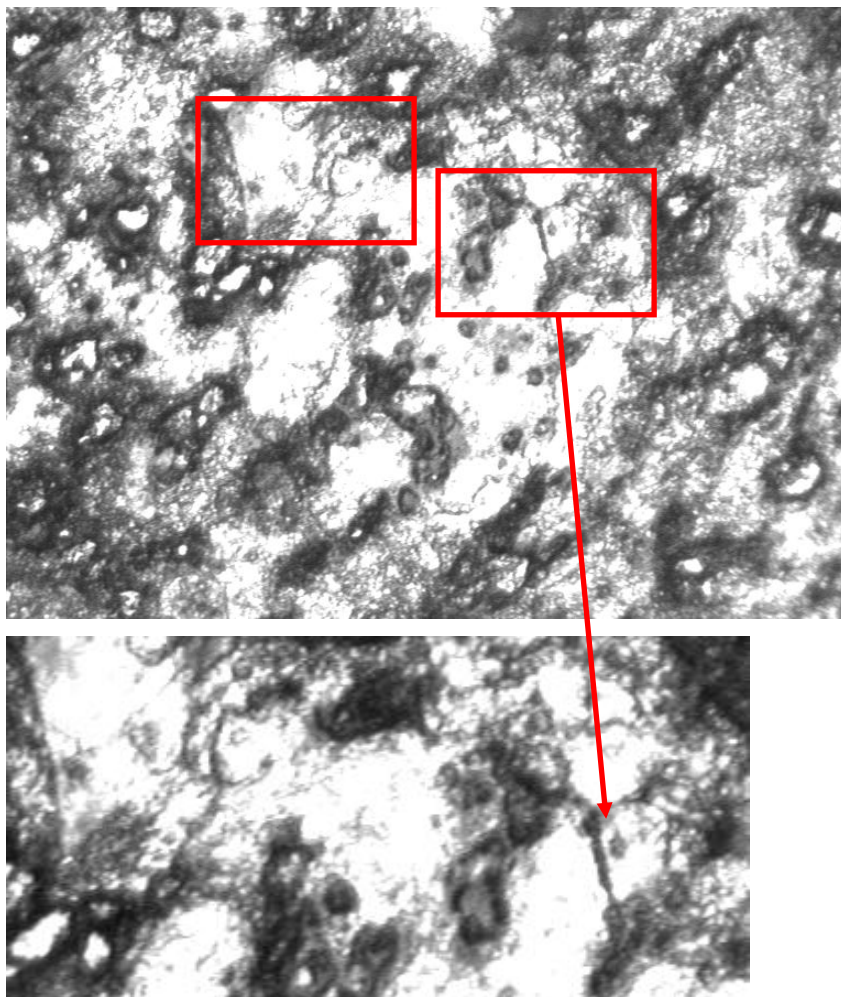


Figure: 38. Micrographie optique observé dans l'alliage Pb-1,48% Sn-1,2% Cd, (effet de survieillessement)

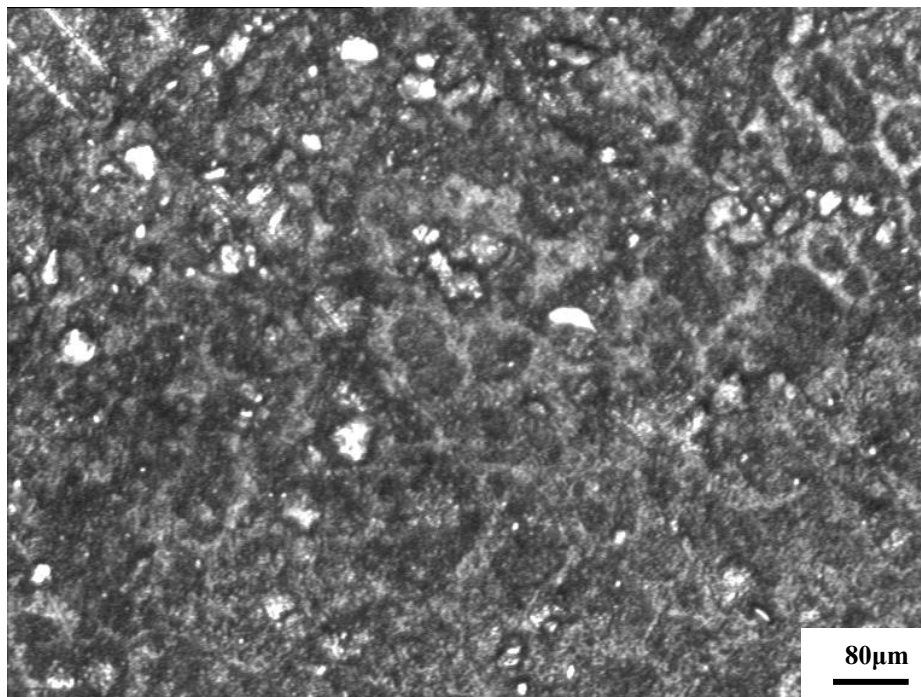


Figure: 39: Structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd brut de coulée (X200)

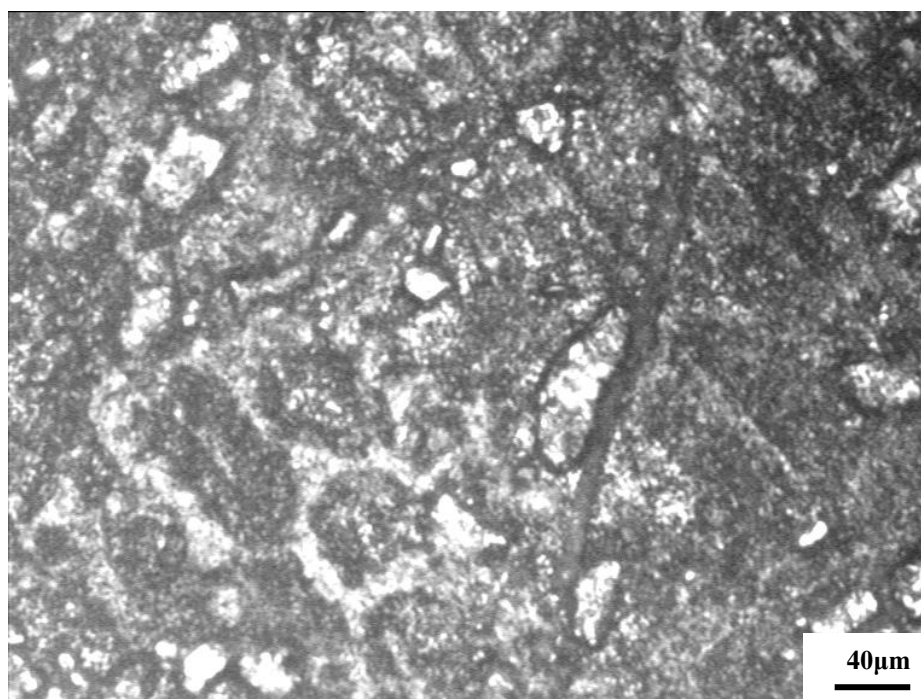


Figure: 40: structure de l'alliage Pb-1,48% Sn-1,2% Cd brut de coulée (X400)

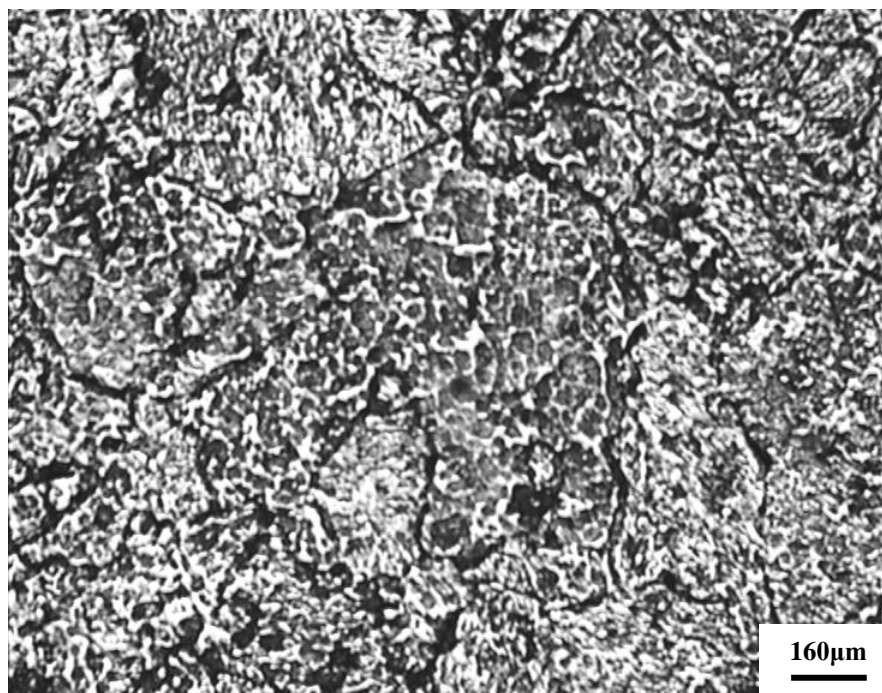


Figure: 41: structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd réhomogénéisé puis trempé dans l'eau après 2 heures à 100 °C

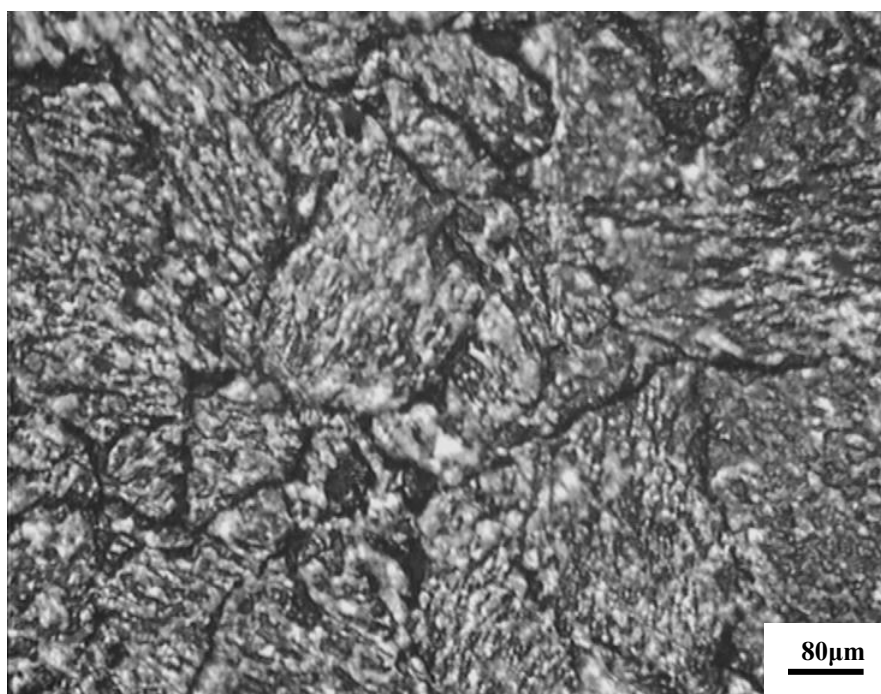


Figure: 42: structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd réhomogénéisé puis trempé dans l'eau après 2 heures à 100° C

Dans cette structure (*Fig. 32-a, et b*), les grains de Plomb (Pb) sont des plages blanches, et les phases noires situées aux joints de grains sont les précipités de l'étain (Sn) et de Cadmium (Cd). Les grains dendritiques de la solution solide riche en Pb ont une matrice lamellaire eutectique.

IV.1.2.2 Influence de la concentration en étain (Sn).

La *figure 43* montre l'évolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages bruts de coulé *Pb-1,39%Cd*, avec des additions mineurs en étain (0,98%, 1,48% en poids). Les courbes montrent bien qu'au fur et à mesure que la concentration en étain augmente les processus de vieillissement semblent plus retardés. Aussi la forte teneur en étain (1,48%) entraîne une légère augmentation de la dureté qui est due probablement à la solution solide Plomb - Etain.

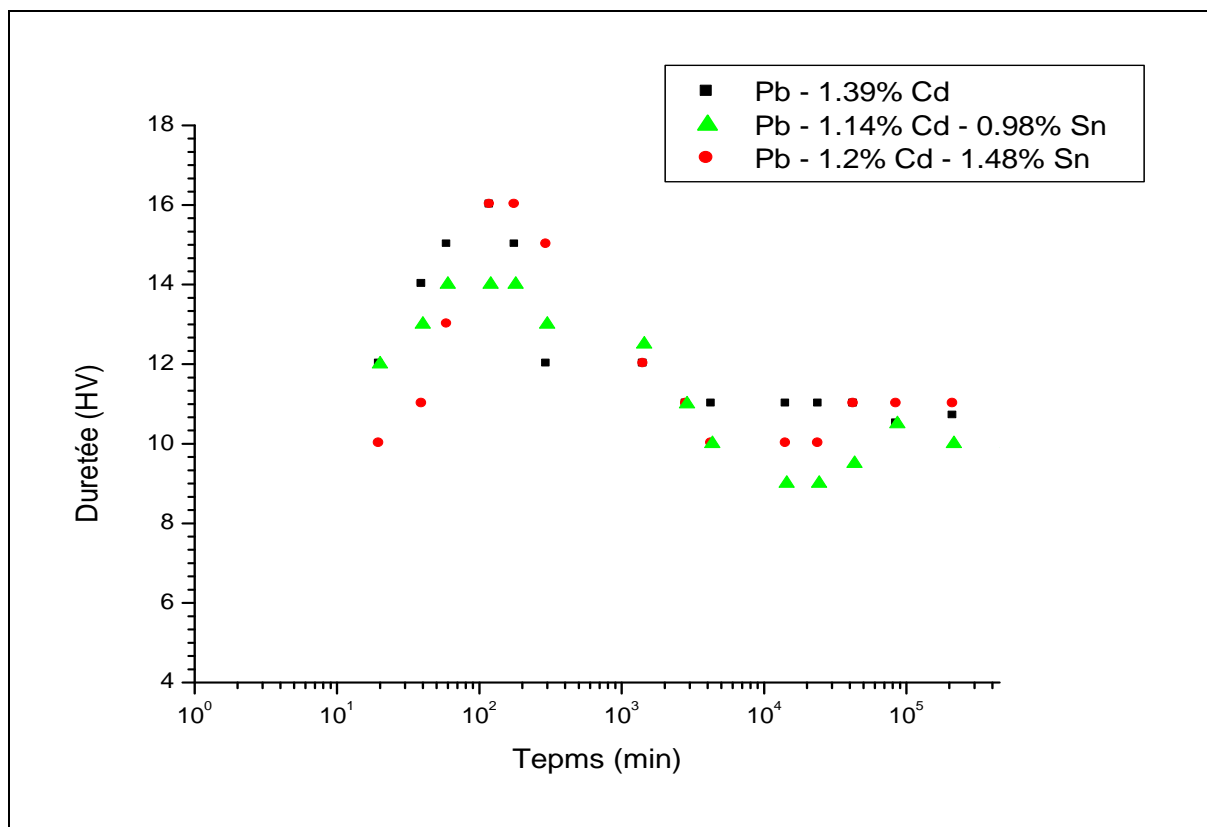


Figure: 43. Evolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages *Pb – 1,39 % Cd*, *Pb – 1,14% Cd – 0,98% Sn*, *Pb – 1,2% Cd – 1,48% Sn*. bruts de coulée trempés à l'eau.

IV.1.2.3. Influence d'un traitement de ré-homogénéisation

Le traitement de ré-homogénéisation permet de réduire par diffusion les hétérogénéités de composition dues aux phénomènes de ségrégation qui apparaissent dans la structure de solidification, comme le montre la *figure 37*.

La *figure 44*, représente l'évolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages bruts de coulée et ré-homogénéisés trempés à l'eau. Les alliages ré-homogénéisés vieillissent de la même façon que les bruts de coulée sauf que le vieillissement semble plus accéléré, ceci est dû essentiellement à la précipitation continue et probablement à la réduction des sites d'initiation de la transformation discontinue. La dureté maximale des échantillons ré-homogénéisés est plus élevée que celle des échantillons bruts de coulée. Ceci est dû à la mise en solution des phases ségréguées (surtout le cadmium) au cours du traitement de ré-homogénéisation, ce qui augmente la sursaturation après la trempe à 20° C.

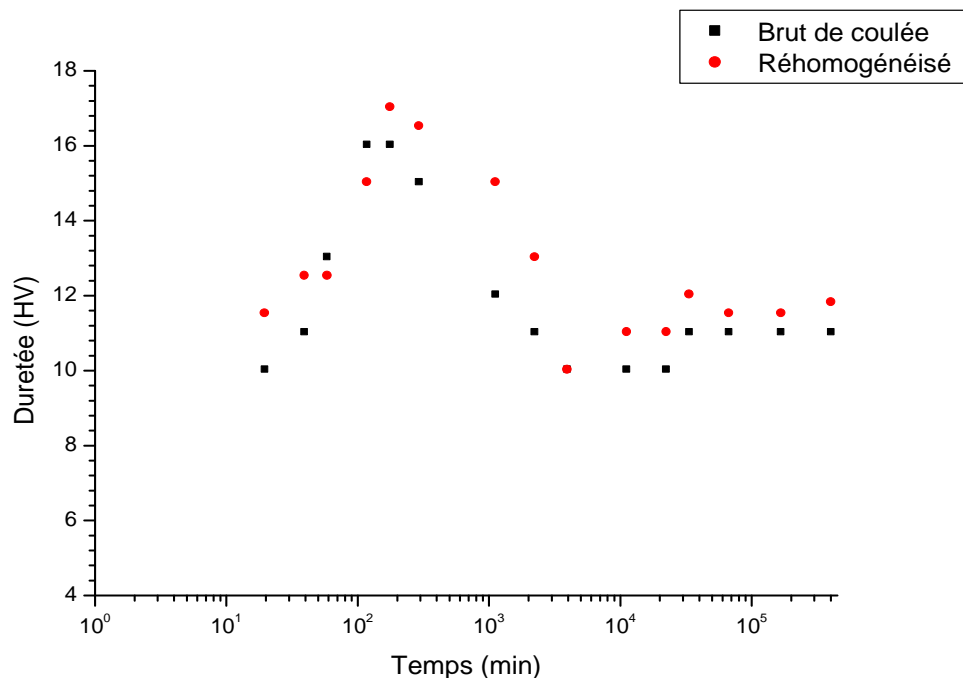


Figure: 44. Evolution de la dureté à la température ambiante des alliages *Pb-1,48% Sn-1,2% Cd*. brutes de coulée et réhomogénéisé.

Résultats et discussion

Caractérisation électrochimique

IV.2. Caractérisation électrochimique:

IV.2.1. Essais potentiocycliques



Figure: 45 Appareillage utilisé pour les essais électrochimique (Potentiostat).

IV.2.2. Interprétation des courbes potentiocycliques

L'ensemble des résultats des essais potentiocycliques est regroupé dans le tableau suivant:

Echantillon	Composition des échantillons élaborés	Vitesse de corrosion mmpy	Correlation	Rp Ohms	E(I=0) mV	Icorr(R) μ A
1	Pb – 0,89% Sn	12.07	-916.4 E-3	43.30	-708.7	501.5
2	Pb – 1,37% Sn	13.94	-898.8E-3	37.47	-704.5	579.5
3	Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd	10.29	-938.9E-3	50.79	-711.6	427.6
4	Pb – 1,48% Sn – 1,2% Cd	8.605	-944.8E-3	60.71	-722.5	357.7
5	Pb – 1,39% Cd	5.414	-989.0E-3	96.51	-820.9	225.0

Tableau V: Résultats potentiocycliques pour les alliages élaborés.

La courbe potentiocyclique, donne une indication de l'ampleur de la corrosion par piqûre. La figure 46 représente l'allure de la courbe de polarisation de l'alliage Pb – 0,89%Sn, le domaine de balayage comprise entre (-1500 mV ÷ +500 mV) puis revenant à la valeur de -1500 mV. Au décalage du potentiel à des valeurs plus positives, une chute du courant a été observée aux environs de – 500 mVolts de potentiel, la montée en potentiel provoque l'apparition du phénomène de passivation de l'alliage, et cela associé par une formation de l'oxyde de plomb PbO à la surface de l'échantillon.

La corrosion par piqûre est généralement observée sur la surface de l'échantillon, avec un peu de la corrosion uniforme. La corrosion par piqûre se produit typiquement comme un processus de dissociation anodique où la perte en métal se traduit par une gravure sur la surface de l'échantillon due à une large partie cathodique et une petite partie anodique.

Dans la figure 46, on remarque une passivation à la valeur du potentiel environs de $-0,6\text{V}$, lorsque la valeur du potentiel augmente on remarque une diminution du courant cela traduit par une rupture de la couche formée.

Lorsque le potentiel continuer à augmenter on observe une augmentation du courant jusqu'à la valeur de potentiel de $-0,31\text{ V}$ c'est le potentiel de re-passivation qui correspond la formation de la couple $\text{PbO}_2 / \text{PbSO}_4$. Les phénomènes: Passivation, Rupture, Re-passivation, indiquent que la couche formée est non stable.

A partir de $+500\text{ mV}$ il est remarqué que le sens de balayage commence à être inversé vers la partie gauche, donc c'est le sens de la diminution du courant appliqué.

A la fin de cycle, on observe que la branche retour est en dessous de la branche aller, on constat donc que la couche formée est non stable.

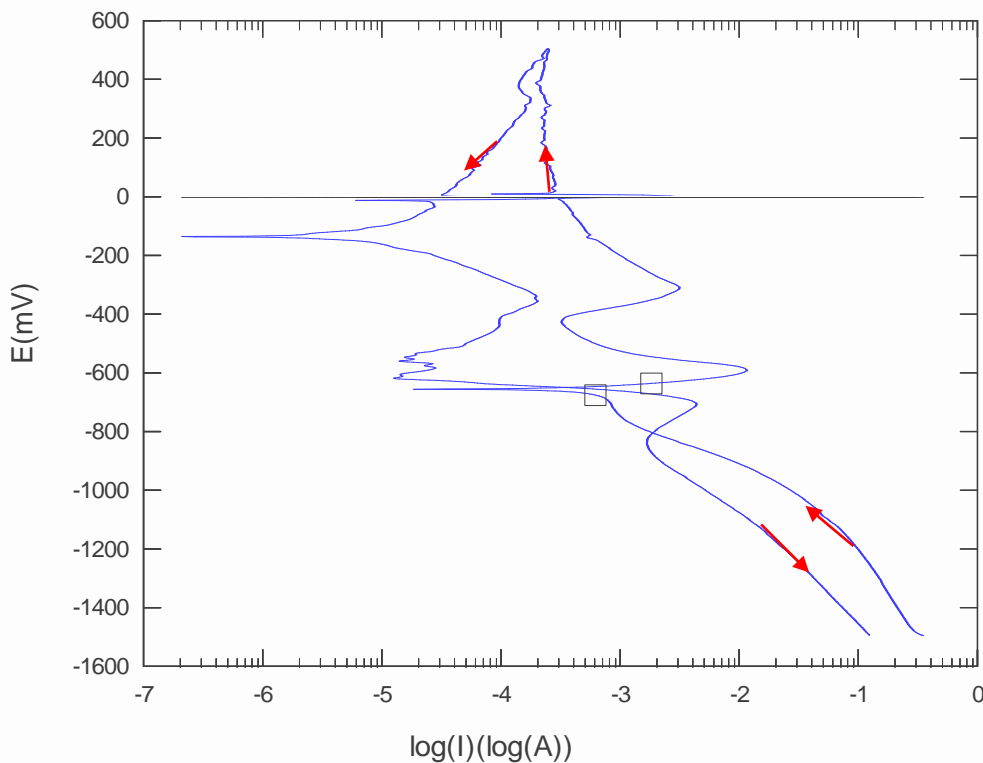


Figure: 46. Courbe potentiocyclique de l'alliage $\text{Pb} - 0,89\% \text{ Sn}$ dans une solution à $30\% \text{H}_2\text{SO}_4$

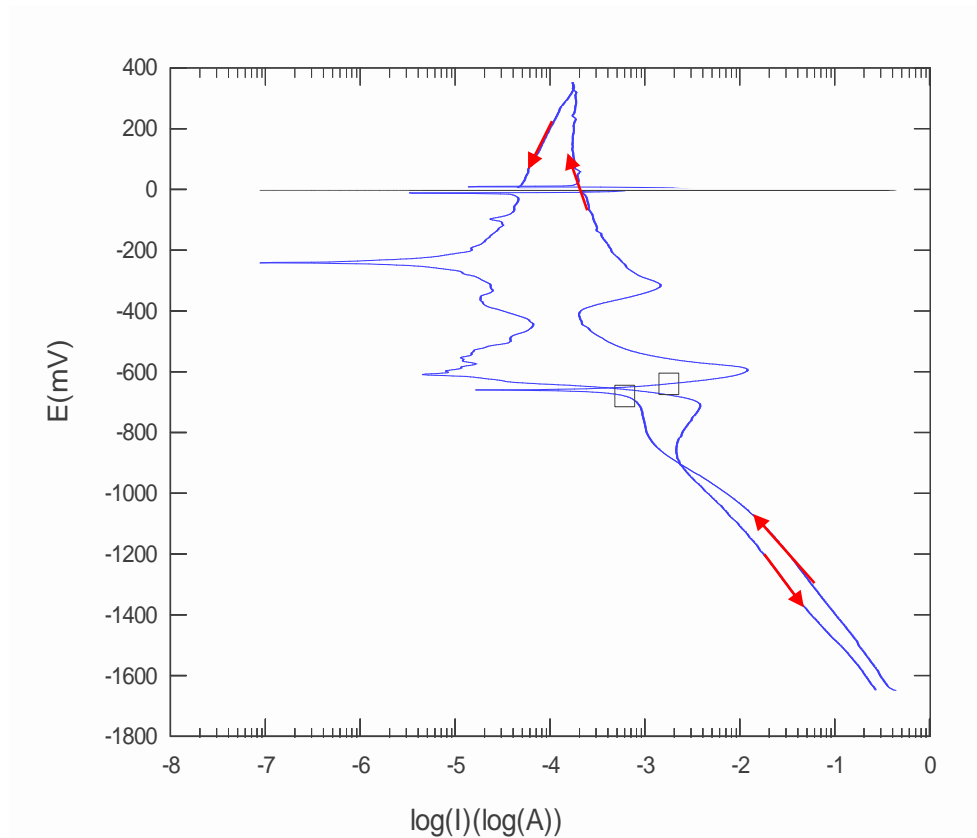


Figure: 47. Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb – 1,37% Sn dans une solution à 30% H₂SO₄

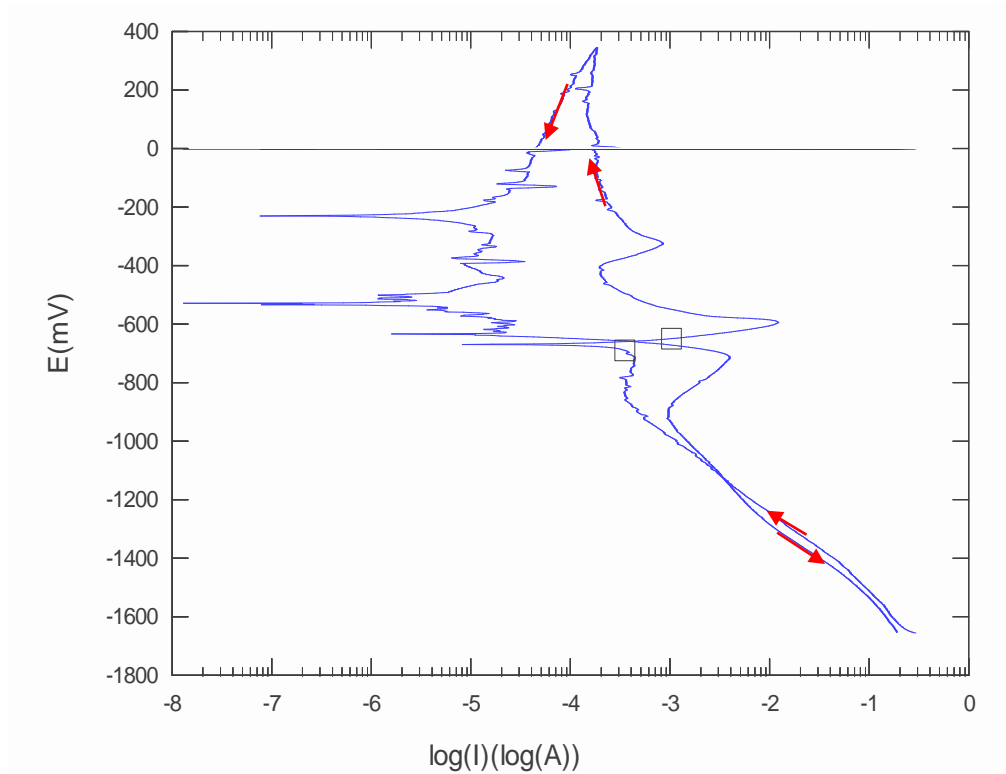


Figure: 48. Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd dans une solution à 30% H₂SO₄

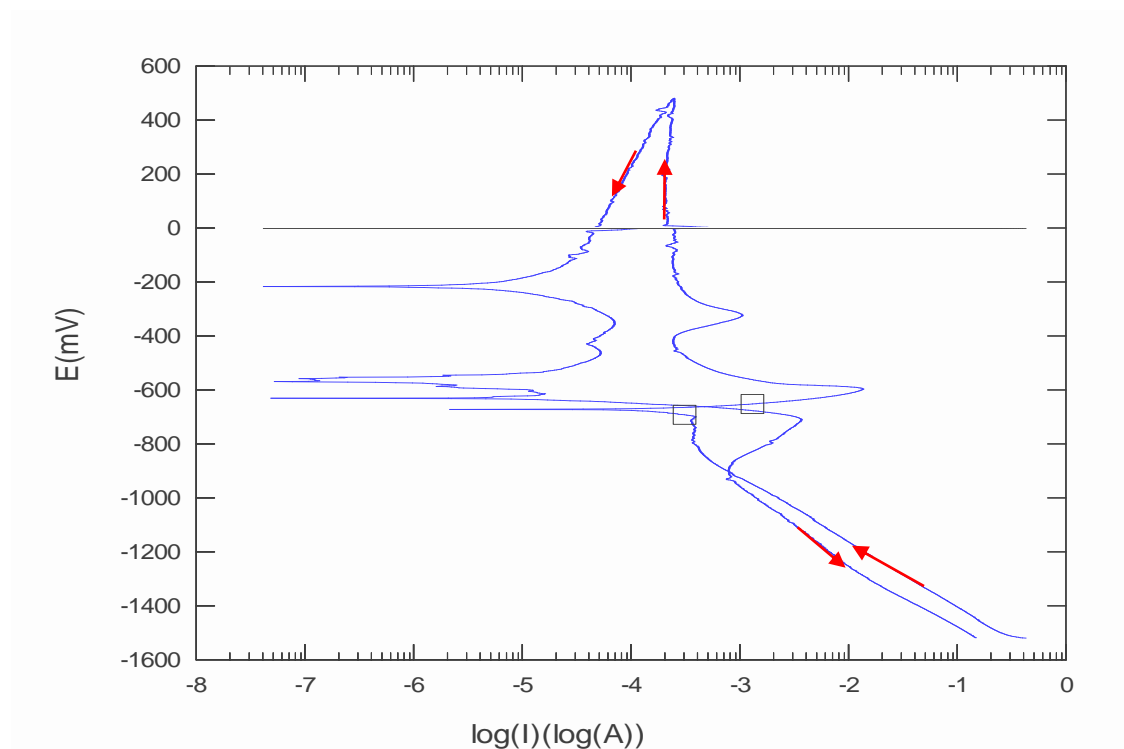


Figure: 49. Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd dans une solution à 30% H₂SO₄

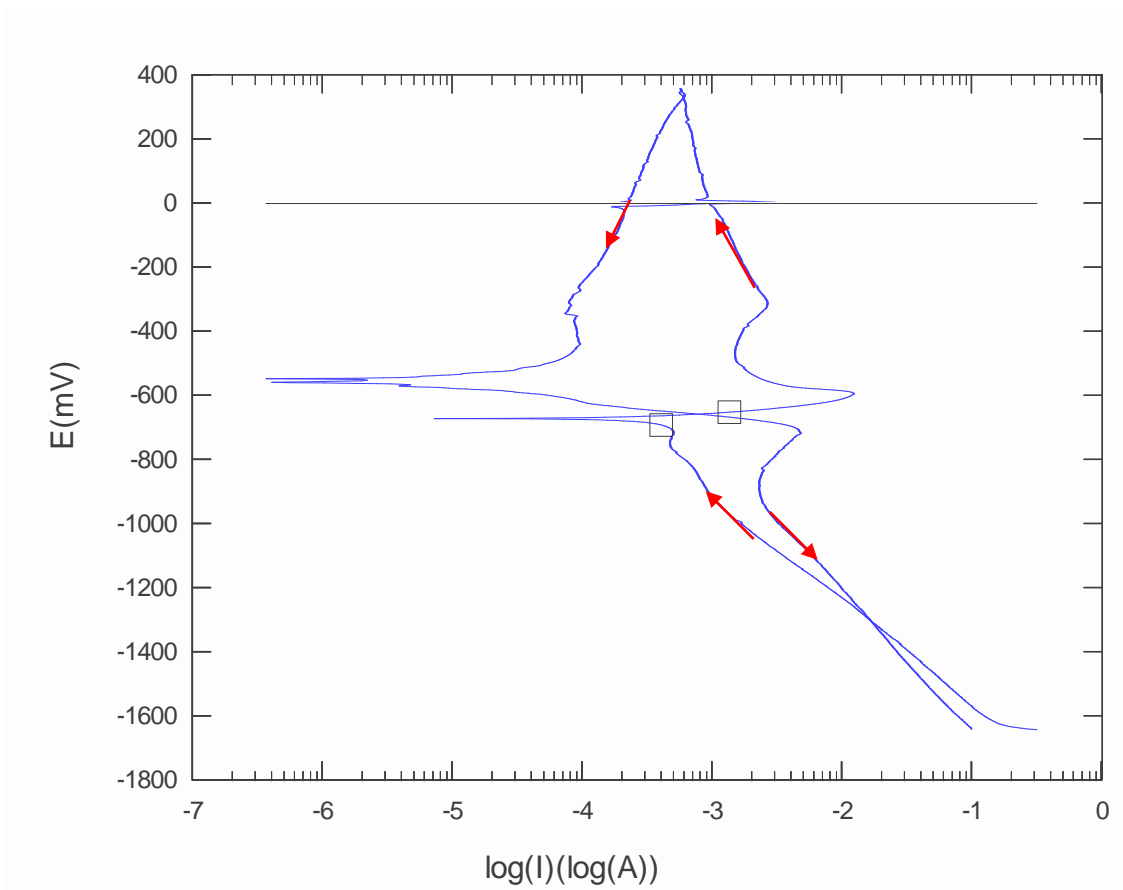


Figure: 50. Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb 1,39%Cd dans une solution à 30% H_2SO_4

Conclusion:

La méthode potentiocyclique que nous avons adaptée, nous a permis de connaître l'influence des éléments d'addition Sn et Cd sur la réversibilité des anodes de Plomb utilisées dans les accumulateurs (Batteries) au Plomb et acide.

Les branches retour des courbes potentiocycliques sont en dessous à celles d'aller peut dire que la couche formée est instable.

Résultats et discussions

Analyse par diffraction des rayons X

IV.3. Analyse par diffraction des rayons X.

IV.3.1. Interprétation des résultats de l'analyse par diffraction des rayons X.

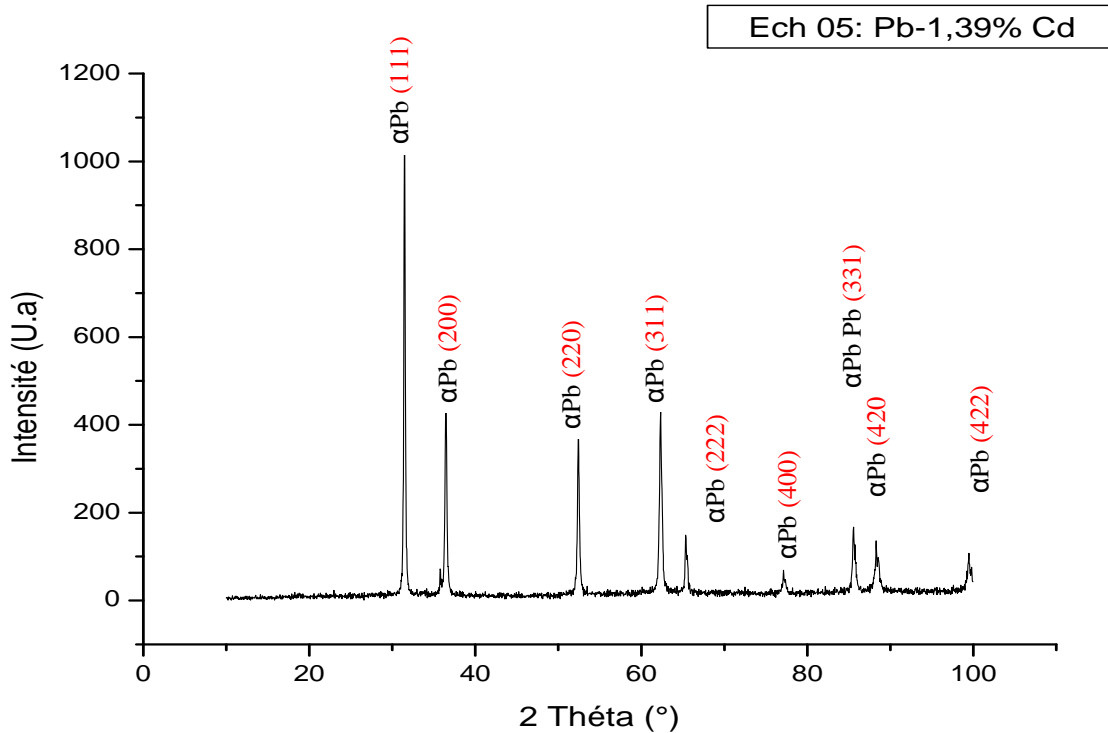


Fig. 51: Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon N°5 de l'alliage: *Pb 1,39%Cd*

Le traitement des diffractogrammes ou spectres, le diagramme de diffraction des rayons X (Fig. 51), de l'alliage: *Pb 1,39%Cd*, met en relief les pics de la solution solide Plomb α , d'une structure cristalline C.F.C.

2 θ ASTM	2 θ Calculés	d_{hkl} ASTM	hkl	Paramètre a
31.305	31.440	2.855	111	4,94
36.266	36.440	2.475	200	4,94
52.228	52.40	1.750	220	4,94
62.119	62.32	1.493	311	4,94
65.236	65.40	1.429	222	4,95
76.954	77.16	1.238	400	4,95
85.394	85.56	1.1359	331	4,92
88.196	88.32	1.1069	420	4,91
99.331	99.48	1.0105	422	4,94
$\bar{a} = 4,94 \text{ \AA}$				

Tableau: VI. Paramètres Cristallographiques de l'alliage *Pb 1,39%Cd*

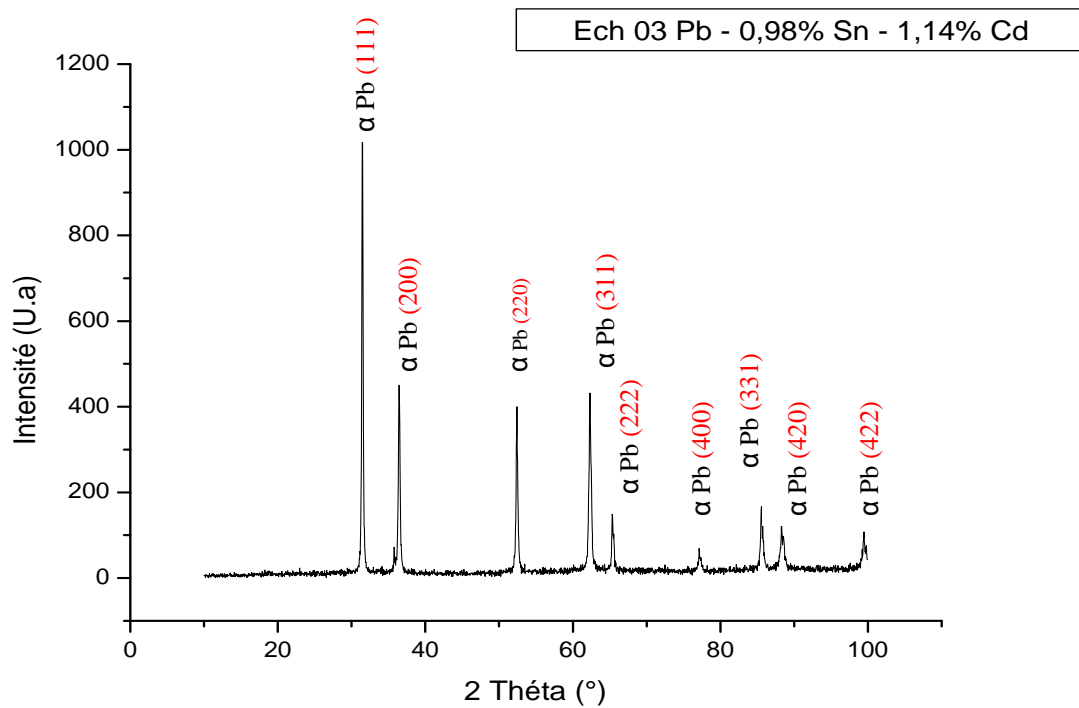


Fig. 52: Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon N°3 de l'alliage: *Pb – 1,14% Cd – 0,98% Sn*

2θ ASTM	2θ Calculé	d_{hkl} ASTM	hkl	Paramètre a
31.474	31.440	2.840	111	4,91
36.649	36.440	2.45	200	4,90
52.551	52.320	1.74	220	4,92
62.258	62.240	1.49	311	4,94
65.701	65.320	1.42	222	4,91
77.547	77.200	1.23	400	4,92
85.948	85.560	1.13	331	4,92
87.887	88.360	1.11	420	4,96
99.397	99.520	1.01	422	4,94
$\bar{a} = 4,92 \text{ \AA}$				

Tableau: VII. Paramètres Cristallographiques de l'alliage *Pb – 1,14% Cd – 0,98% Sn*

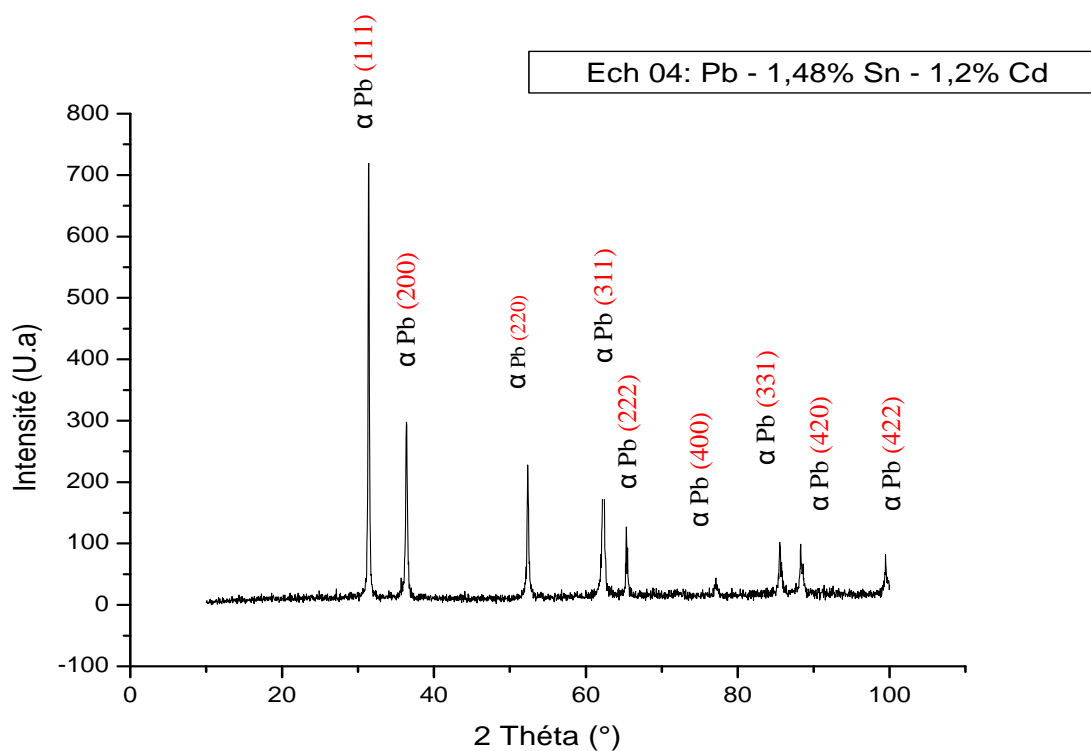


Fig. 53: Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon N°4 de l'alliage: *Pb – 1,2% Cd - 1,48% Sn*

2θ ASTM	2θ Calculé	d_{hkl} ASTM	hkl	Paramètre a
31.473	31.440	2.840	111	4,91
36.648	36.440	2.45	200	4,90
52.549	52.320	1.74	220	4,92
62.255	62.240	1.49	311	4,94
65.698	65.360	1.42	222	4,91
77.544	77.120	1.23	400	4,92
85.940	85.520	1.13	331	4,92
87.88	88.320	1.11	420	4,96
99.397	99.480	1.01	422	4,94
$\bar{a} = 4,92 \text{ \AA}$				

Tableau: VIII. Paramètres Cristallographiques de l'alliage *Pb – 1,2% Cd - 1,48% Sn*

Les diagrammes de diffraction des rayons X des l'alliage **Pb – 1,14% Cd – 0,98% Sn**, et **Pb – 1,2% Cd - 1,48% Sn** (Fig. 52 et 53), ne mettent également en relief que les pics de la solution solide Plomb α , d'une structure cristalline C.F.C.

Ceci ne prouve que la précipitation de phases secondaires n'ait pas eu lieu ; on peut seulement dire que les rayons x n'ont pas pu mettre en évidence une telle précipitation. Pour plusieurs raisons, la principale serait leurs tailles très faibles devant la masse importante de la solution solide α -Plomb. La microscopie électronique en transmission (MET) est la technique adaptée pour cette analyse.

Conclusion Générale

Le durcissement structural des alliages ternaires *Pb-Sn-Cd*, est similaire d'une manière globale à celui observé dans les alliages binaires *Pb-Cd*. En effet, le vieillissement se manifeste par une précipitation continue de *Cd* uniquement qui s'effectue en parallèle avec une transformation discontinue incomplète. Cette précipitation s'initie aux joints de grains ou dans les sous joints de grains dendritiques. Par contre le survieillissement correspond à une précipitation discontinue permettant la formation de gros précipités de cadmium alignés et orientés suivant des directions bien déterminées d'un grain à l'autre. Evidemment, le survieillissement s'accompagne d'une chute des propriétés mécaniques.

Des additions mineures d'étain (1%, 1,5% en poids) entraînent des cinétiques de durcissement plus lentes et une légère augmentation de la dureté due probablement à la solution solide de l'étain dans le plomb.

Les diagrammes de diffraction des rayons X de ces alliages, ne mettent également en relief que les pics de la solution solide Plomb α , d'une structure cristalline C.F.C.

Les rayons X n'ont pas pu mettre en évidence une telle précipitation. Pour plusieurs raisons, la principale serait leurs tailles très faibles devant la masse importante de la solution solide α -Plomb. La microscopie électronique en transmission (MET) est la technique adaptée pour cette analyse.

La méthode potentiocylique que nous avons adaptée, nous a permis de connaître l'influence des éléments d'addition Sn et Cd sur la réversibilité des anodes de Plomb utilisées dans les accumulateurs (Batteries) au Plomb et acide.

Les branches retour des courbes potentiocycliques sont en dessous à celles d'aller ça signifie que la couche formée est instable.

Références Bibliographiques

- [1] Plomb et alliages de Plomb, Technique de l'ingénieur M510.
- [2] Study of lead based alloys. Arour Research Fondation of Illinois Institute of Technology. ILZRO. Project LM4. 1962
- [3] Habil (H.). BORCHERS. Et ASSMANN (H.). Enflub von Auslagertemperatur und verformung auf das Entmischungsverhalten. Einer Pb-Ca%0.06, Sn% 0.7. Legierung – Metall. 33Jahrang Helf 9 sept 1979
- [4] WLMOTTE (F) Influence de faible teneur e sodium ou tellure dans les alliages antimonié pour accumulateur. Mec. Ing 1972.
- [5] Mécanismes de durcissement structural des alliages plomb-cadmium pour grilles de batterie
E. HILALI, L. BOUIRDEN, J.-P. HILGER
- [6] E. Hilali, L. Bouirden, J.-P. Hilger, Annales de Chimie - Science des Matériaux, 24 (1999) 135-143
- [7] B.B. Gulyaev, Metallurgiya, Moscow (1984) 159.
- [8] G. W. Mao, J.G. Larson, P. Rao, Metallography (1969) 399-423.
- [9] B. Arre et F. Vollmert, Z. Anorg. u. Allg. Chem., 210 (1933) 77-80.
- [10] Colloque Gaston Planté, Paris, evolution des batteries Plomb-acide X. Minerte (2001)
- [11] Colloque Gaston Planté, Paris, Utilisation des batteries Plomb-acide pour les applications de traction de type véhicule électrique ou véhicule hybride, JP. Smaha (2001).
- [12] Conférence des parties a la convention de BALE sur le contrôle des mouvements transfrontières de déchets dangereux et de leur élimination. Programme des notions unies. Sixième réunion Genève, 9-13 décembre 2002.
- [13] CHRAA A. Etude des processus d'oxydo-réduction intervenant dans les plaques anodiques. Thèse de doctorat, Paris 6, 93P A 066532? 1993.
- [14] PLANKEELE J.M Cconversion physico-chimique des lingosulfates – amélioration de leurs performances en tant qu'expandeurs des plaques négatives des accumulateurs au Plomb. Thèse de docteur Ingénieur, NANCY 1, 1985.
- [15] ASM Metals Handbook, Vol 09 metallograhy
- [16] K. Osamura, Z. Du, Journal of Phase Equilibria, 14 (1993) 206-213.

- [17] J. Dutkiewicz, Z. Moser, W. Zakulski, Bull. Of Alloy Phase Diagrams, 9(1988) 694-701
- [18] M. Hansen and K. Anderko, Constitution of Binary Alloys, 1st Suppl. McGraw-Hill, New Yourk, 2nd ed. (1958).
- [19] R.P. Eliot. Constitution of Binary Alloys, 1st Suppl. McGraw-Hill, New Yourk. (1965).
- [20] F. A. Shunk, Constitution of Binary Alloys, 2nd Suppl. McGraw-Hill, New Yourk. (1969).
- [21] M. G. Moffat, The Handbook of Binary Phase Diagrams, General Electric Co., Genium Publishing Corporation, Schenectady, NY, USA (continuous updating).
- [22] T.B. Massalski, Binary Phase Diagrams, Second Edition, ASM (1990).
- [23] ASM Handbook Volum 03 alloy phase diagram
- [24] Dragon Slavkov, Bala S. Haran, Branko N. Popov, Frank Fleming.
Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in Lead acide Batteries.

Liste des figures

<i>Numéro de la figure</i>	<i>Titre de la figure</i>	<i>Numéro de la page</i>
<i>Fig. 1.</i>	<i>Tracé de la polarisation cyclique de l'alliage Pb-Sn (0,6%) dans l'acide sulfurique à 30%.</i>	6
<i>Fig.2.</i>	<i>Tracé de la polarisation Cyclique de l'alliage Pb-Sn dans l'intervalle du potentiel comprise entre – 1,93 et + 1,98V.</i>	7
<i>Fig. 3.</i>	<i>Diagramme d'équilibre comportant une solution solide limitée.</i>	9
<i>Fig. 4</i>	<i>Résistance à la rupture par traction du plomb en fonction du taux et de la nature des éléments ajoutés</i>	10
<i>Fig. 5</i>	<i>Diagramme d'équilibre dans le cas de composés définis.</i>	11
<i>Fig. 6</i>	<i>Déplacement des lignes du diagramme d'équilibre Plomb-élément d'addition avec la vitesse de refroidissement.</i>	13
<i>Fig. 7</i>	<i>Cinétique de durcissement d'un alliage Pb-5% Sb en fonction de la température de vieillissement</i>	14
<i>Fig. 8</i>	<i>Diagramme d'équilibre Cadmium – Plomb</i>	16
<i>Fig. 9</i>	<i>Diagramme d'équilibre Cadmium – Etain</i>	16
<i>Fig. 10</i>	<i>Diagramme d'équilibre Plomb – Etain</i>	17
<i>Fig. 11</i>	<i>Diagramme d'équilibre Plomb – Argent</i>	17
<i>Fig. 12</i>	<i>Structure de l'alliage Pb – 0.08% Ca, utilisé pour la confection des grilles pour batterie. Des grains fins sont remarqués attaque utilisée : 15g acide citrique, 9g molybdate d'ammonium dans (80ml H₂O).</i>	18
<i>Fig. 13</i>	<i>Structure d'alliages Pb – 0.083 %Ca – 0.49 %Sn. Solution d'attaque utilisée : 5 parts d'acide acétique, 1 part 30% H₂O₂ puis dans un réactif de molybdate d'ammonium.</i>	18

	<i>a) structure a grains fins X92, b) structure à large particules primaires : précipités de Pb-Ca-Sn en noire X1825.</i>	
<i>Fig. 14</i>	<i>Structure de l'alliage Pb – 25% Sn, refroidissement lent, les grains de Plomb (Pb) sont des plages blanches, et les phases noires situées aux joints de grains sont les précipités de l'étain (Sn). La solution d'attaque utilisée c'est 1 part d'acide acétique, 1 part HNO₃, 8 parts glycérol. X400.</i>	<i>19</i>
<i>Fig. 15</i>	<i>Structure de l'alliage Pb-1%Sn-1.5%Ag, légères grains dendritiques de solution solide riche en Pb à une matrice lamellaire eutectique, et de l'intermétallique (en noire) Ag₃Sn. La solution d'attaque utilisée c'est 1 part d'acide acétique, 1 part HNO₃, 8 part glycérol. G 400.</i>	<i>19</i>
<i>Fig. 16</i>	<i>éléments et structure interne d'une batterie au plomb et acide</i>	<i>22</i>
<i>Fig. 17</i>	<i>Représentation graphique d'une grille d'un accumulateur au Plomb et acide.</i>	<i>24</i>
<i>Fig. 18</i>	<i>Structures des grilles: a) Grille à structure rectangulaire, b) Grille à structure radiale.</i>	<i>25</i>
<i>Fig. 19</i>	<i>Schéma de principe d'un accumulateur au plomb et éclaté d'une batterie de démarrage.</i>	<i>26</i>
<i>Fig. 20</i>	<i>Représentation graphique des réactions de l'accumulateur en décharge.</i>	<i>30</i>
<i>Fig. 21</i>	<i>Représentation graphique des réactions de l'accumulateur en charge.</i>	<i>32</i>
<i>Fig. 22</i>	<i>Photographie de l'appareil de l'analyse chimique Par Fluorescence des rayons X.</i>	<i>35</i>
<i>Fig. 23</i>	<i>Schéma des échantillons enrobés</i>	<i>36</i>
<i>Fig. 24</i>	<i>Schéma du Microscope optique utilisé pour l'analyse métallographique.</i>	<i>37</i>
<i>Fig.25</i>	<i>Appareillage utilisé pour les essais électrochimique (Potentiostat).</i>	<i>38</i>
<i>Fig. 26</i>	<i>Cellule électrochimique</i>	<i>39</i>

Fig. 27	Microduromètre utilisé pour la mesure de la microdureté.	41
Fig. 28	Micrographie de l'empreinte obtenue par l'application d'une charge de 5g sur les surfaces des échantillons élaborés.	41
Fig. 29	Schéma de diffraction de rayons X par une famille de plans réticulaires	43
Fig. 30	Schéma d'un diffractomètre à compteur.	43
Fig. 31	Diffractomètre Philips PW3710 (Laboratoire de diffraction des RX Université de Jijel)	45
Fig. 32	Microstructure Pb – 1,37% Sn	47
Fig. 33	Microstructure Pb 1,48% Sn – 1,2% Cd	47
Fig. 34	Sections isothermes du système Pb-Cd-Sn à 130, 145 et 180 °C.	49
Fig. 35	Evolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages brutes de coulé Pb 1,39%Cd et Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd.	51
Fig. 36	Structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd réhomogénéisé puis trempé dans l'eau après 2 heures à 100° C (effet de vieillissement).	52
Fig. 37	Visualisation de la taille de l'empreinte de l'essai de microdureté pratiqué sur une zone transformée de l'alliage Pb-1,5%Cd-1,25%Sn, brut de coulée trempé à l'eau, puis maintenu 20 min. à 100°C.	53
Fig. 38	Visualisation du vieillissement dans l'alliage Pb-1,48% Sn-1,2% Cd	53
Fig. 39:	Structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd brut de coulée (X200)	54
Fig. 40	Structure de l'alliage Pb-1,48% Sn-1,2% Cd brut de coulée (X400)	54
Fig. 41:	structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd réhomogénéisé puis trempé dans l'eau après 2 heures à 100°C (X110)	55
Fig. 42:	Structure de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd réhomogénéisé puis trempé dans l'eau après 2	55

	<i>heurs à 100°C (X220)</i>	
<i>Fig. 43</i>	<i>Evolution de la dureté en fonction du temps à la température ambiante des alliages Pb – 1,39 % Cd, Pb – 1,14% Cd – 0,98% Sn, Pb – 1,2% Cd – 1,48% Sn. bruts de coulée trempés à l'eau .</i>	<i>56</i>
<i>Fig. 44:</i>	<i>Evolution de la dureté à la température ambiante des alliages Pb-1,2% Cd - 1,48% Sn. brutes de coulée et réhomogénéisé.</i>	<i>57</i>
<i>Fig. 45</i>	<i>Appareillage utilisé pour les essais électrochimique (Potentiostat).</i>	<i>59</i>
<i>Fig. 46</i>	<i>Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb – 0,89% Sn dans une solution à 30%H₂SO₄</i>	<i>61</i>
<i>Fig. 47</i>	<i>Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb – 1,37% Sn dans une solution à 30%H₂SO₄</i>	<i>62</i>
<i>Fig. 48</i>	<i>Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd dans une solution à 30%H₂SO₄</i>	<i>63</i>
<i>Fig. 49</i>	<i>Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd dans une solution à 30%H₂SO₄</i>	<i>64</i>
<i>Fig. 50</i>	<i>Courbe potentiocyclique de l'alliage Pb 1,39%Cd dans une solution à 30%H₂SO₄</i>	<i>65</i>
<i>Fig. 51</i>	<i>Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon N°5 de l'alliage: Pb 1,39%Cd</i>	<i>68</i>
<i>Fig. 52</i>	<i>Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon N°3 de l'alliage: Pb – 0,98% Sn – 1,14% Cd</i>	<i>69</i>
<i>Fig. 53</i>	<i>Analyse par diffraction des rayons X de la surface de l'échantillon N°4 de l'alliage: Pb - 1,48% Sn – 1,2% Cd</i>	<i>70</i>

Liste des tableaux

<i>Numéro du tableau</i>	<i>Titre du tableau</i>	<i>Numéro de la page</i>
<i>Tableau I</i>	Rayon atomique et solubilité dans le plomb des éléments d'alliage les plus courants	9
<i>Tableau II</i>	Composés du Pb_nX_m	11
<i>Tableau III:</i>	Influence du type de durcissement sur la limite d'endurance des alliages de Plomb	12
<i>Tableau IV:</i>	Composition chimique des échantillons obtenus.	34
<i>Tableau VI:</i>	Paramètres Cristallographiques de l'alliage <i>Pb</i> 1,39% <i>Cd</i>	68
<i>Tableau VII:</i>	Paramètres Cristallographiques de l'alliage <i>Pb</i> – 1,14% <i>Cd</i> – 0,98% <i>Sn</i>	69
<i>Tableau VIII:</i>	Paramètres Cristallographiques de l'alliage <i>Pb</i> – 1,2% <i>Cd</i> - 1,48% <i>Sn</i>	70
<i>Tableau V:</i>	Résultats potentiocycliques pour les alliages élaborés.	60