

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR**  
**ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE**  
**UNIVERSITE MOHAMED BOUDIAF - M'SILA**  
**FACULTE DES SCIENCES**  
**DEPARTEMENT DE CHIMIE**



N° ...../2019

# Thèse

Présentée pour l'obtention du diplôme de **Doctorat Sciences**

Spécialité: **Chimie**

Option: **Chimie appliquée**

Par: **Zoulikha BAKOUR**

## THEME

**Relation entre les propriétés mécaniques, résistance à la corrosion et la microstructure des alliages de Pb de l'accumulateur au plomb**

Soutenue publiquement le : **17 / 07 / 2019**

devant le jury composé de :

A. Merrouche	Professeur	Université de M'sila	<b>Président</b>
A. Dakhouche	MCA	Université de M'sila	<b>Rapporteur</b>
A.Zouaoui	Professeur	Université de Sétif-1	<b>Examineur</b>
A. Bahloul	MCA	Université de BBA	<b>Examineur</b>
L. Telli	Professeur	Université de M'sila	<b>Examineur</b>

## ***Remerciements***

J'aimerais tout d'abord remercier Allah le tout puissant qui m'a donné l'envie et la force pour mener à terme ce travail.

Ce travail de thèse a été réalisé au Laboratoire de chimie et Laboratoire des Matériaux Inorganiques à l'Université de M'sila sous la direction de Monsieur **A. Dahkouche**.

Je tiens tout d'abord à remercier très sincèrement mon directeur de thèse : Monsieur **A. Dakhouche**, MC à l'Université de M'sila, pour m'avoir suivi, encadré et soutenu tout au long de ce travail de recherche. Je le remercie pour la confiance qu'il m'a accordée au cours de ces années, ses conseils scientifiques et son aide au cours de la réalisation de ce travail et en particulier au cours de la rédaction de ce manuscrit ce qui a du parfois lui causer quelques maux de tête.

Je voudrais remercier Monsieur **A. Merrouche** Professeur à l'Université de M'sila de m'avoir fait l'honneur de présider le Jury de cette thèse.

Je remercie vivement Messieurs **A. Zouaoui** Professeur à l'Université de Sétif, **A. Bahloul** MCA à l'Université de BBA et **L. Telli** Professeur à l'Université de M'sila, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de participer à ce jury.

Je transmets aussi mes amitiés chaleureuses à toutes et tous mes collègues de laboratoires : LMI, de chimie, de physique et de mécanique (chercheurs, ingénieurs et techniciens) et tous ceux que j'y ai croisés et qui m'ont aidé : Z. Gharnout, H. Belagraa S. Bahache, A. Kebaili, A. Raghdi, K. Brarma, F. Tibiche, , N. Benhamouda, N. Arioua, R. Saidi, T. Dilmi, K Bouchereb et tous ceux que j'oublie ... leurs conseils, leur amitié et leur soutien m'ont été indispensables.

Mes remerciements s'adressent aussi à tous les ingénieurs des laboratoires de Mécanique et physique qui ont participé directement et indirectement à ma formation.

Enfin, j'adresse tous mes remerciements à mes parents, mes frères et mes sœurs, pour leur soutien permanent.

***Merci à toutes et à tous***

*À mes très chers parents*  
*À mes chers frères et sœurs*  
*Et à tous ceux qui me sont chers*

# Table des matières

INTRODUCTION .....	1
ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE .....	4
I.1. Généralités sur les accumulateurs au plomb.....	4
I.1.1 Historique .....	4
I.1.2. Description d'un accumulateur .....	4
I. 1. 2.1. L'électrode positive.....	6
I. 1.2. 2. L'électrode négative.....	7
I. 1.3. Structure de la plaque positive .....	7
I.1.3. 1. Le collecteur de courant (grille) .....	8
I. 1.3. 2. Couche de corrosion .....	9
I. 1.3. 3. Masse active.....	9
I. 1.4. Mécanismes de fonctionnement.....	10
I. 1.4. 1. Réactions principales.....	11
I. 1.4.2. Réactions parasites .....	12
I.1.5. Les caractéristiques électriques.....	13
I. 1.5.1. Notion de capacité.....	13
I. 1.5.2. Influence du régime de décharge.....	15
I.2. Plomb et ses alliages.....	16
I.2.1. Le plomb .....	16
I.2.1.1. Propriétés physico-chimiques du plomb.....	16
I. 2.1. 2. Considérations Thermodynamique.....	17
I.2.1. 3. Comportement Voltampèremétrique du plomb dans des solutions acides sulfurique .....	20
I. 2.1. 4. Résistance à la corrosion .....	21
I.2.1. 5. Spécifications de pureté pour le plomb utilisé dans l'industrie de la batterie.....	21
I.2.2. Les alliages de plomb.....	22
I.2. 2.1. Alliages plomb antimoine.....	22
- Diagramme d'équilibre d'alliage Plomb-antimoine .....	23
- Microstructure des alliages plomb-antimoine.....	25

I. 2.2.2. Alliages plomb calcium.....	26
Diagramme d'équilibre d'alliages de Pb-Ca.....	26
Microstructure des alliages Pb-Ca .....	27
I. 2.2.3. Alliage Pb -Sn.....	28
- Diagramme d'équilibre d'alliage de Pb-Sn .....	28
-Caractéristiques des alliages étain-plomb .....	29
-Microstructure des alliages Pb-Sn.....	30
I.3. Le plomb et ses oxydes.....	31
I.3. 1. Monoxyde PbO .....	31
I.3.2. Minium Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub> .....	32
I.3.3. Bioxyde de plomb PbO <sub>2</sub> .....	33
I.4. Les sulfates de plomb.....	37
I.4.1. Sulfate de plomb (PbSO <sub>4</sub> ) .....	37
I.4.2. Sulfate monobasique de plomb, PbO, PbSO <sub>4</sub> (1BS) .....	37
I.4. 3. Sulfate tribasique de plomb, 3PbO. PbSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O (3BS).....	37
I.4.4. Sulfate tétrabasique de plomb, 4PbO. PbSO <sub>4</sub> . H <sub>2</sub> O (4BS).....	37
I.5 Propriétés et caractérisations des surfaces et interfaces .....	38
I.5 .1 énergie de surface d'un métal.....	38
I.5.2 énergie des joints de grains .....	39
I.5.3 interface métal électrolyte.....	40
I.5 .3.1 Double couche électrique .....	40
I.5.3.2 Analogie électrique de la double couche.....	42
I.5.3. 3Modélisation de la double couche.....	43
I.5 .4 Interface oxyde superficiel électrolyte .....	46
I.5 .4.1 Couche de charge d'espace .....	46
I.5.4.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte.....	47
<b>PARTIE EXPERIMENTALE.....</b>	<b>48</b>
<b>Techniques et méthodes de caractérisations .....</b>	<b>48</b>
<b>II. 1. Techniques de caractérisation .....</b>	<b>48</b>
<b>II.1.1. Observations morphologiques .....</b>	<b>48</b>
<b>II.1.1. 1. Microscope optique .....</b>	<b>48</b>

Condition d'analyse .....	48
II.1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayonnements-X dispersive en énergie (EDS) .....	49
a. Principe (MEB).....	49
b. Principe (EDS).....	50
Condition d'analyse .....	51
II.1.2.Caractérisations des propriétés mécaniques .....	52
II.1.2. 1. Dureté .....	52
Condition d'analyse .....	53
II.1.2. 2. Essais de Traction .....	54
- Eprouvettes.....	54
- Diagramme de traction.....	55
- diagramme contrainte-déformation en traction d'une éprouvette en métal.	55
Le module d'élasticité : .....	57
comportement macroscopique d'une éprouvette en métal en traction simple .....	59
Condition d'analyse .....	60
II. 1. 3. Techniques électrochimiques .....	61
II. 1. 3. 1. Spectroscopie d'impédance .....	61
Principe .....	61
II. 1. 3. 2. Voltampérométrie cyclique : courbes intensité-potentiel.....	68
Principe .....	68
II. 1. 3. 3. Voltampérométrie linéaire .....	69
Principe .....	69
II. 2. Procédure de fabrication des alliages .....	72
II. 2. 1. Composition élémentaire .....	74
II. 2.2. Polissage mécanique.....	74
II. 2. 3. Attaque chimique .....	74
II. 3. Mode opératoires des essais électrochimiques.....	75
Cellule électrochimique.....	75
RESULTATS ET DISCUSSION.....	77
III.1. Caractéristiques structurales et mécaniques des alliages .....	77
III.1.1. Alliages Pb-Sn obtenus avec des vitesses de refroidissement plus lentes .....	77

<b>III.1.1.1 Microstructure des alliages obtenus avec des vitesses de refroidissement plus lentes.....</b>	<b>77</b>
<b>III.1.1.2. Composition élémentaire (Spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX)).....</b>	<b>79</b>
<b>III.1.1.3. Essais de traction .....</b>	<b>81</b>
<b>III.1.1.4. Dureté .....</b>	<b>82</b>
<b>III.1.2- Influence de l'antimoine .....</b>	<b>84</b>
<b>III.1.2.1. Influence de l'antimoine sur la microstructure. ....</b>	<b>84</b>
<b>III.1.3. Microstructure de l'alliage Pb-1% Sn (influence de la vitesse de refroidissement).....</b>	<b>85</b>
<b>III.2. Caractéristiques électrochimiques .....</b>	<b>86</b>
<b>III.2.1. Alliages Pb-Sn obtenus avec des vitesses de refroidissement plus lentes .....</b>	<b>86</b>
<b>III.2.1.1 Essais électrochimiques. ....</b>	<b>86</b>
<b>a- Influence de la microstructure.....</b>	<b>86</b>
<b>b- Influences de la teneur en étain .....</b>	<b>88</b>
<b>III.2.1.2. Essais EIS et circuit équivalent. ....</b>	<b>89</b>
<b>a- Influence de la microstructure.....</b>	<b>89</b>
<b>b- EIS- Influence de l'étain sur la résistance à la corrosion.....</b>	<b>95</b>
<b>III.2.2. Influence de l'antimoine sur les caractéristiques électrochimiques.....</b>	<b>98</b>
<b>III.2-2-1- Essais électrochimiques (Les tests potentiodynamiques).....</b>	<b>98</b>
<b>III.2-2-2- Diagramme d'impédancemétrie électrochimique.....</b>	<b>99</b>
<b>Conclusion .....</b>	<b>104</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>105</b>

# *Introduction*

# INTRODUCTION

---

## INTRODUCTION

La résistance à la corrosion des alliages de plomb pour les batteries au plomb dépend de la microstructure, de la nature et de la quantité des additifs, de la température, de la nature de l'électrolyte et d'autres paramètres de fonctionnement (par exemple, le potentiel et le courant appliqués). Il est bien connu que la capacité de production, la faisabilité économique et les propriétés métallurgiques et électrochimiques sont les caractéristiques les plus recherchées pour la production d'alliages.

Il a été rapporté [1–3] que les alliages Pb – Sn, Pb – Sb et Pb – Ca – Sn sont couramment utilisés dans la production de grilles, de connecteurs, des bornes de connections et de pontets positifs et négatifs, à la fois des accumulateurs au plomb-acide hermétiques vanne (VRLA) et batteries de démarrage, d'éclairage et d'allumage (SLI) dans l'industrie automobile et les services de télécommunication. L'utilisation de Sb (par exemple, sur les grilles de batterie positives SLI), augmente la décomposition de l'eau par électrolyse en hydrogène et en oxygène pendant le processus de charge, entraînant une perte d'eau ou d'électrolyte. Selon [1–11], les alliages Pb – Sn et Pb – Sn (Ca) ont un effet bénéfique sur la diminution de la décomposition de l'eau. Il a été conclu [1] que les alliages Pb – Sb se corrodent plus rapidement que les alliages Pb – Sn et Pb – Sn (Ca). Les effets d'addition du calcium sur les alliages à base de plomb ont été étudiés pour une large gamme de compositions d'alliages. Des additions de calcium dans la plage de 0,02 à 0,05% sont généralement effectuées afin d'améliorer les propriétés mécaniques résultantes. Cependant, en raison de sa ségrégation dans les joints de grains et aux régions interdendritiques, le calcium affecte considérablement la résistance à la corrosion correspondante dans le processus empattage / murissage. L'ajout de Sn dans la plage de 0,3 à 1,5% est couramment utilisé [2–9]. Pour les alliages Pb – Sn – Ca, la teneur en Sn doit être suffisante pour réagir avec tout le calcium de l'alliage et produire du  $\text{Sn}_3\text{Ca}$ , un précipité de renforcement plus stable que le  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ .

Il a été prouvé expérimentalement que la microstructure dépend de la vitesse de refroidissement, de la nature et de la composition des alliages. [10–22] ont rapporté que la microstructure influence fortement la résistance à la corrosion globale de la surface des alliages binaires. Ils ont constaté que l'amélioration de la résistance à la corrosion dépend de la vitesse de refroidissement imposée pendant le processus de solidification, ce qui affecte la morphologie, l'échelle de la microstructure et la redistribution du soluté (elles dépendent également du comportement électrochimique du soluté et du solvant) [10–15].

# INTRODUCTION

---

Selon [23–27], la croissance de cellules régulières est favorisée par de faibles taux de croissance et une faible teneur en soluté pendant la solidification lors de la caractérisation de la croissance cellulaire et dendritique des alliages dilués Pb – Sb.

Pavlov et al.[28] ont montré que lorsque les alliages Pb – Sb étaient soumis à des tests de corrosion dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, les échantillons possédant de grosses cellules étaient associés à une meilleure résistance à la corrosion électrochimique que les échantillons cellulaires fins. Rezaei et Damiri [6] ont également indiqué que le contrôle des variables de solidification avait un effet important sur le comportement électrochimique des alliages de batterie au plomb-acide. Ces auteurs ont rapporté que des vitesses de refroidissement plus faibles imposées lors de la solidification d'une pièce moulée en alliage d'antimoine au plomb permettaient une ségrégation de l'antimoine à l'intérieur de la pièce moulée, alors que la concentration en antimoine de surface diminuait de manière significative. Guo et autres [29] ont conclu que la granulométrie fine et les limites régulières obtenues dans les alliages binaires Pb – Te (avec Te ≥ 0,03%) pourraient protéger le plomb de la recristallisation et augmenter la résistance à la corrosion, ce qui est contradictoire avec d'autres études [6,28].

La plupart des études sur la résistance à la corrosion électrochimique des alliages Pb – Sn dans la littérature ont été réalisées dans des conditions de refroidissement à l'air sans fournir d'informations sur l'effet de la microstructure sur le comportement électrochimique de tels alliages. D'autre part, il est impossible d'obtenir la même microstructure pour comparer les résultats obtenus. Dans nos travaux, les échantillons ont été prélevés au même endroit et utilisés pour toutes les expériences. Ce travail est destiné à clarifier l'effet de la vitesse de refroidissement et des microstructures résultantes sur la résistance à la corrosion électrochimique des alliages Pb – Sn d'accumulateurs au plomb-acide obtenus avec des vitesses de refroidissement inférieures à celles du coulage atmosphérique.

L'objectif de cette thèse était d'évaluer la relation entre la vitesse de refroidissement et la résistance à la corrosion électrochimique des alliages Pb – Sn dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C pour des vitesses de refroidissement inférieures et supérieures à celles dans l'air. Différents échantillons ont été préparés avec différentes vitesses de refroidissement en utilisant des moules cubiques en acier à faible teneur en carbone. Des diagrammes de spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS), des courbes de polarisation potentiodynamique et une analyse de circuit équivalente ont été utilisés pour évaluer la réponse à la corrosion électrochimique d'échantillons d'alliage Pb – Sn.

# INTRODUCTION

---

Ce présent manuscrit est réparti en trois chapitres. Le premier chapitre est consacré aux généralités concernant les accumulateurs au plomb, les alliages de plomb et ses oxydes.

Le deuxième chapitre présente le protocole expérimental utilisé pour l'élaboration des différentes électrodes à base de Pb. Les différentes techniques de caractérisation utilisées, en particuliers la microscopie optique, la EDX et les tests mécanique dureté et essais de traction, ainsi que les méthodes d'analyses électrochimiques telles que la Spectroscopie d'impédance EIS, la voltamétrie linéaire.

Le troisième chapitre décrit en détail l'ensemble des résultats expérimentaux obtenus.

Enfin, cette thèse s'achève par une conclusion générale qui résumant l'essentiel des résultats obtenus au cours de cette étude.

*Chapitre I*

*Etude*

*bibliographique*

## I.1. Généralités sur les accumulateurs au plomb

### I.1.1 Historique

C'est en 1799 que volta a découvert la première pile électrique en réalisant des empilements successifs d'une lame de zinc, d'une lame de feutre imbibée d'eau vinaigrée et d'une lame de cuivre. Bien que le système plomb-acide ait d'abord été découvert par Sinstedden en 1854, l'histoire des accumulateurs au plomb industriels ne commence qu'en 1859, lorsque Gaston Planté a construit la première batterie rechargeable. Celle-ci se composait de deux lames de plomb spiralées séparées par une toile de lin plongées dans une solution d'acide sulfurique [30]

L'histoire se poursuit en 1880 quand Camille Faure met au point une technique pour faciliter la fabrication des accumulateurs au plomb : l'empattage d'une lame de plomb par une pâte d'oxyde de plomb puis l'enroulement du tout dans une gaine de feutre [31]. Depuis cette époque, les progrès technique se sont multipliés pour faire de l'accumulateur au plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques le plus répandu et utilisé dans le monde.

### I.1.2. Description d'un accumulateur

Un accumulateur au plomb est une source d'énergie électrique obtenue pour transformation directe d'énergie chimique. Chaque accumulateur au plomb est habituellement constitué de plusieurs éléments dont la tension qui dépend de l'état de charge est de l'ordre de 2 V. Les éléments sont associées en série et permettent ainsi d'atteindre des tensions nominales de 6, 12, 24 V.

Un élément de 2V est l'unité de base d'une batterie au plomb. Il se compose notamment d'électrodes positives et négatives, d'un séparateur microporeux.

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (composée de plaques de dioxyde de plomb  $PbO_2$ ) et négatives (composée de plaques en plomb spongieux Pb) assemblées en alternance. Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de l'élément par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur. Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur microporeux isolant est placé entre ces plaques lors du montage. Les plaques positives et négatives sont assemblées en

faisceaux et plongées dans une solution d'acide sulfurique[32–39] . Chaque faisceau constitue ainsi un élément Pb/PbO<sub>2</sub> figure I. 1.

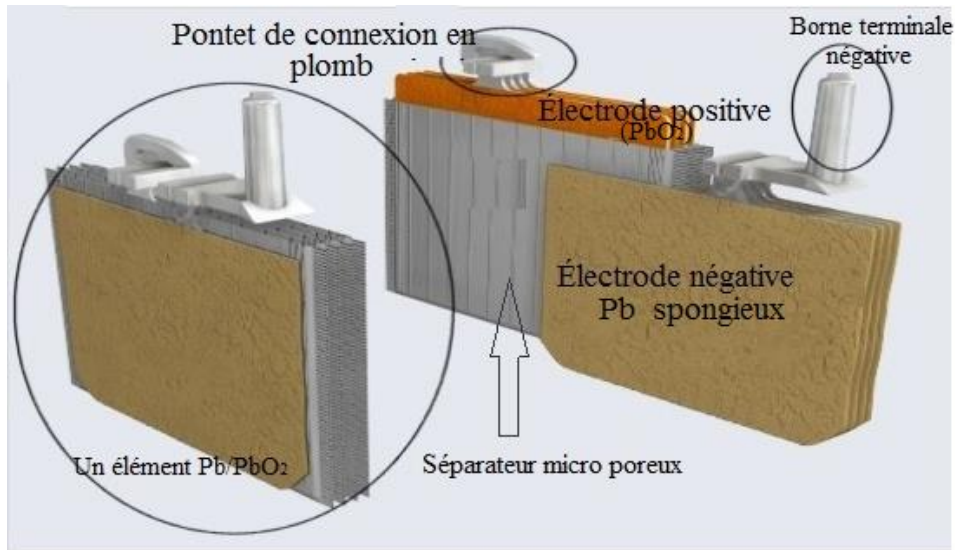


Figure I.1 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage).

L'ensemble est contenu dans un bac (en polypropylène ou ABS Acrylonitrile-Butadiene-Styrene) muni d'orifices en partie supérieure pour permettre le remplissage des éléments et les compléments en eau si nécessaire ainsi que pour l'évacuation des gaz produits figure I. 2. Les deux bornes en plomb raccordées aux faisceaux de plaques de chaque polarité, permettent le raccordement de la batterie au circuit extérieur.

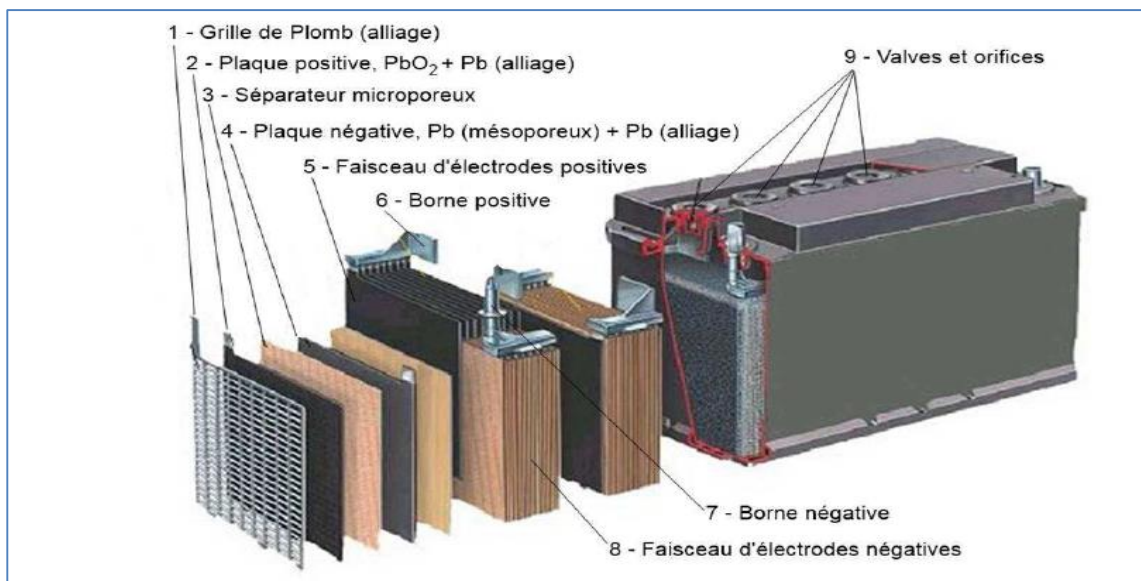


Figure I.2: Vue éclatée d'une batterie régulée par VRLA. [40]

### I. 1. 2.1. L'électrode positive

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires.

#### a) -Les plaques planes

Constituées d'une grille en alliage de plomb qui assure la tenue mécanique de la plaque et la collecte du courant. Cette grille est garnie d'une pâte préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Lors de la formation de la plaque positive, la matière active est oxydée en dioxyde de plomb ( $\text{PbO}_2$ ) de couleur brun foncé figure I.3(a). La granulométrie de la poudre est très importante car elle détermine la **surface spécifique** de la matière active, c'est-à-dire la **surface réactionnelle** : en moyenne la taille des pores est le micron. Pour les plaques positives, la surface réactionnelle est d'environ  $2\text{m}^2/\text{g}$ . [41,42]

#### b) - Les plaques tubulaires

L'élaboration des épines comporte l'opération dite « de pickling ». Ces dernières sont plongées dans de l'acide sulfurique, afin de favoriser l'adhérence de la matière active. Cette dernière est contenue dans une gaine poreuse, chimiquement inerte et mécaniquement capable de résister à l'augmentation de volume associée au processus électrochimique figure I.3(b). Une gaine est généralement constituée de fibres polyester non tissées, imprégnées de résine acrylique ou d'un tissu de polypropylène non imprégné. La matière active est introduite dans l'espace annulaire ménagé entre la gaine et l'épave, sous forme d'une pâte identique à celle utilisée dans le cas des plaques planes, ou d'une poudre. Cette dernière, mélange d'oxyde de plomb et de minium, améliore les performances initiales de l'accumulateur.

Les plaques tubulaires, une fois montées, sont trempées dans de l'acide sulfurique pour permettre le mûrissage. Cette opération et celle de formation qui lui succède sont comparables à celles effectuées dans le cas des plaques planes[43].

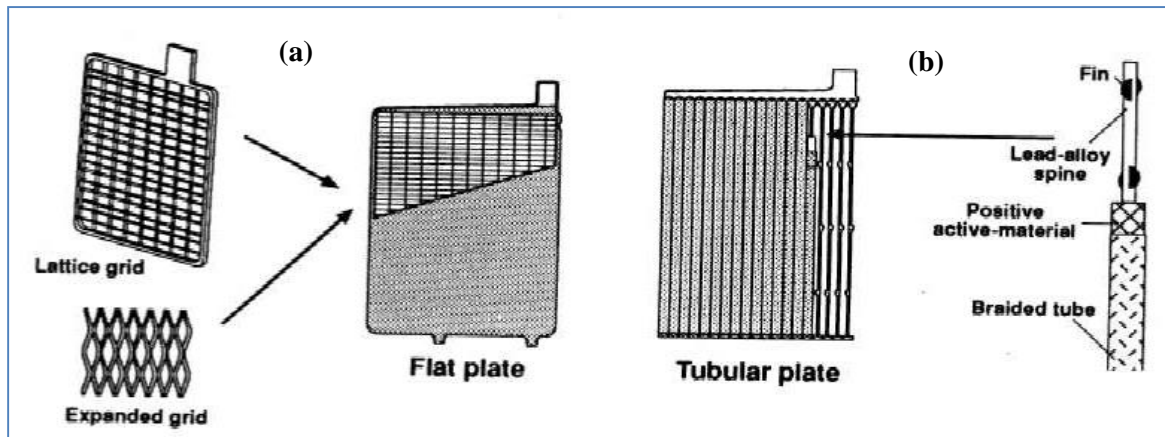


Figure I. 3 : L'électrode positive : plaque planes et plaque tubulaire [43]

**I. 1.2. 2. L'électrode négative**

Ses plaques sont toujours réalisées selon la technologie "plaques planes". Comme précédemment, elle est constituée d'une grille empâtée. La matière active en plomb spongieux (Pb) est également préparée à partir d'acide sulfurique et d'une poudre constituée d'un mélange d'oxyde de plomb et de plomb métallique. Pour que la porosité de la matière active se dégrade moins rapidement, d'autres produits, qualifiés d'expandeurs, lui sont ajoutés en faible quantité. La surface réactionnelle de la matière active négative est de l'ordre de 0,2-0,4 m<sup>2</sup>/g.

**I. 1.3. Structure de la plaque positive**

La plaque positive de l'accumulateur au plomb comporte trois éléments structuraux : grille, couche de corrosion et masse active sont présentés sur le schéma figure I.4. Durant la charge et la décharge de la plaque, ces éléments exercent différentes fonctions et sont soumis à des différents processus irréversibles qui peuvent limiter la capacité et avec ça, raccourci la vie de la batterie.

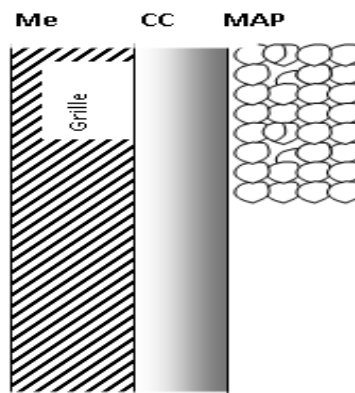


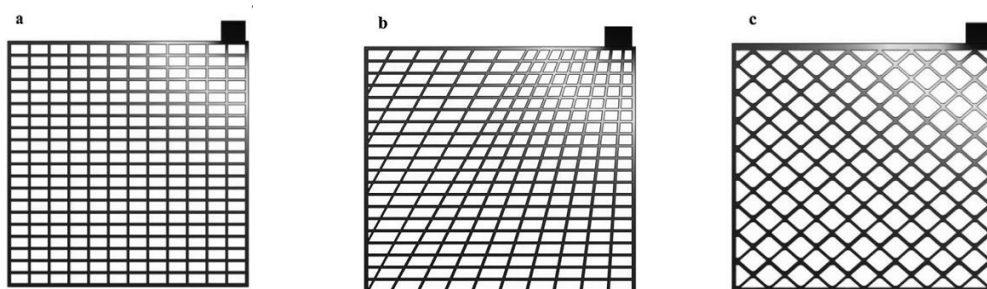
Figure I. 4 : schéma représentatif de la plaque positive

### I.1.3. 1. Le collecteur de courant (grille)

La plupart des grilles sont élaborées par fusion et coulée, mais certains procédés de fabrication mettent en place des grilles obtenues par transformation mécanique.

Dans le cas de la coulée, l'alliage de plomb est chauffé à une température de l'ordre de 400 à 500°C, et est ensuite dirigé vers un moule chauffé aux alentours 140 à 160°C. L'intérieur du moule est régulièrement recouvert d'une fine pellicule de démoulant, généralement à base de liège. La grille moulée est ensuite découpée, voire meulée ou ébarbée.

La figure. I.5 représente la forme de la grille.



*Figure. I. 5 : différentes formes de la grille*

Une grille se compose d'un cadre rectangulaire, sous formes de barreaux de carrés horizontaux fins et nombreux (ou sous formes de losanges) - selon les exigences et besoins du client car ce deuxième type assure une résistance meilleure-, entrecroisés avec des barreaux verticaux plus épais et solides.

La grille est un support mécanique pour la masse active et un conducteur électrique pendant la charge et la décharge doivent présenter un certain nombre de propriétés mécaniques et électrochimiques dont :

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

La grille se fabrique principalement de deux types d'alliage :

- Pb-Sb avec addition d'As, Sn, Se, Ag et d'autres.

- Pb-Ca-Sn.
- Pb pur

Il a été établi [44–52], qu'avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille, la vitesse de la corrosion augmente et la surtension de dégagement de l'oxygène diminue. Ruetschi [44,45] et Krivolapova [48] ont affirmé que lors d'une polarisation à courant constant, la vitesse de corrosion augmente lentement avec le temps de polarisation et avec l'augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille. La vitesse de corrosion augmente fortement lors de la polarisation à potentiel constant et avec augmentation de la concentration de l'antimoine dans la grille.

### I. 1.3. 2. Couche de corrosion

La couche de corrosion se forme durant l'exploitation de l'accumulateur et représente la zone la plus sensible et la plus critique de la plaque positive. D'un côté, la couche de corrosion est un lien mécanique entre la grille et la masse active, capable de supporter des tensions qui naissent à la charge et décharge. De l'autre côté, la couche de corrosion doit posséder une conductivité, capable à des pertes infinitésimales de laisser passer dans les deux directions des courants de grandes intensités. Les électrons participant dans les réactions électrochimiques passent à travers cette couche de corrosion pendant la charge et la décharge. Ces électrons circulent dans le volume de la totalité de la masse active poreuse. La surface réactionnelle d'une plaque de 100 grammes de masse active est entre 300 à 700 m<sup>2</sup>. Les électrons des réactions circulant sur cette surface, doivent passer à travers l'interface ; couche de corrosion/grille qui est de l'ordre de quelques dizaines de cm<sup>2</sup>. Il est évident que la densité des flux des électrons dans la couche de corrosion avant d'entrer dans la grille métallique, soit augmentée.

### I. 1.3. 3. Masse active

La structure de la masse active a été décrite dans les travaux de Pavlov et Bashtavelova [53] . Elle est édiflée de petites particules de PbO<sub>2</sub> (600-3000Å) qui sont liées entre elles en formant des agglomérats microporeux (niveau de microstructure). D'autre côté, les agglomérats sont liés sous forme d'un squelette macroporeux (niveau de macrostructure) sont présentés sur le schéma de la figure I.6.

Pavlov et Balkanov [54] ont établi que les particules des bioxydes de plomb possèdent une construction hétérogène et que leur surface et quelques zones de leur volume sont partiellement ou totalement hydratées. Lorsque la batterie est utilisée comme source d'énergie, 35 à 50 % de la masse active participe dans les processus électrochimiques pendant la décharge.

Cela signifie que la partie supérieure de la structure de la masse active (particules, agglomérats, squelette) se détruit en se transformant en cristaux de  $\text{PbSO}_4$ . A ce moment, l'homogénéité et la continuité de la structure se détruisent. Pendant la charge, la partie supérieure de la structure de la masse active se restaure complètement de nouveau. Ces processus se caractérisent par le phénomène de réversibilité, pouvant atteindre 1200-1500 cycles de charge-décharge.

Une description détaillée de la texture de la matière active positive est proposée par Pavlov et Dimitrov [55,56] est présentée sur la figure I.6.

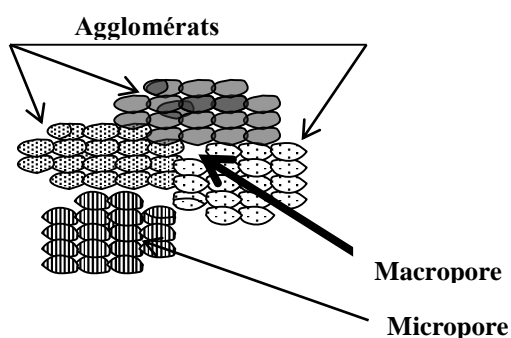


Figure I.6: Schéma de la texture de la matière active positive

#### I. 1.4. Mécanismes de fonctionnement

L'accumulateur au plomb est constitué des 2 couples électrochimiques  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  et  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  permettant un échange d'électrons à la surface des électrodes.

- **Electrode positive**, qui fixe des électrons durant la décharge, est composée  $\text{PbO}_2$  déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb.
- **Electrode négative**, qui cède des électrons durant la décharge, est composée de plomb métallique spongieux déposé sur un collecteur de courant en plomb ou en alliage de plomb (électrode positive).
- **Electrolyte** est une solution d'acide sulfurique  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Assurer la conductivité ionique entre les électrodes comme dans toutes les autres technologies d'accumulateurs électrochimiques, l'électrolyte participe ici aux réactions de charge et de décharge. L'électrolyte peut donc être considéré comme une matière active. Sa concentration varie durant le cyclage.

**I. 1.4. 1. Réactions principales**

Les réactions électrochimiques qui se produisent aux électrodes positive et négative durant la décharge mettent en jeu les couples  $\text{PbO}_2/\text{PbSO}_4$  et  $\text{PbSO}_4/\text{Pb}$  [57] :

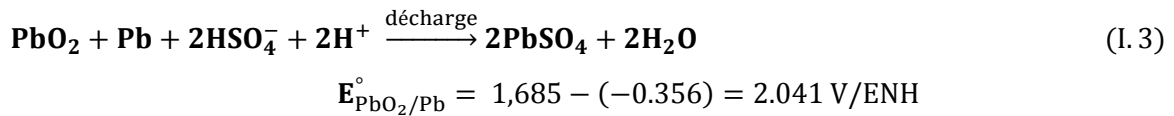
**A l'électrode positive:** c'est la cathode, elle est le siège de la réaction :



**A l'électrode négative :** c'est l'anode, elle est le siège de la réaction :



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



En charge l'électrode positive devient l'anode, l'électrode négative la cathode et on observe la réaction inverse.



La Figure I.7 présente les courbes intensité-potential impliquées dans le fonctionnement des cellules au plomb-acide et illustre les variations de tension liées aux transferts de charge en fonction du courant imposé.

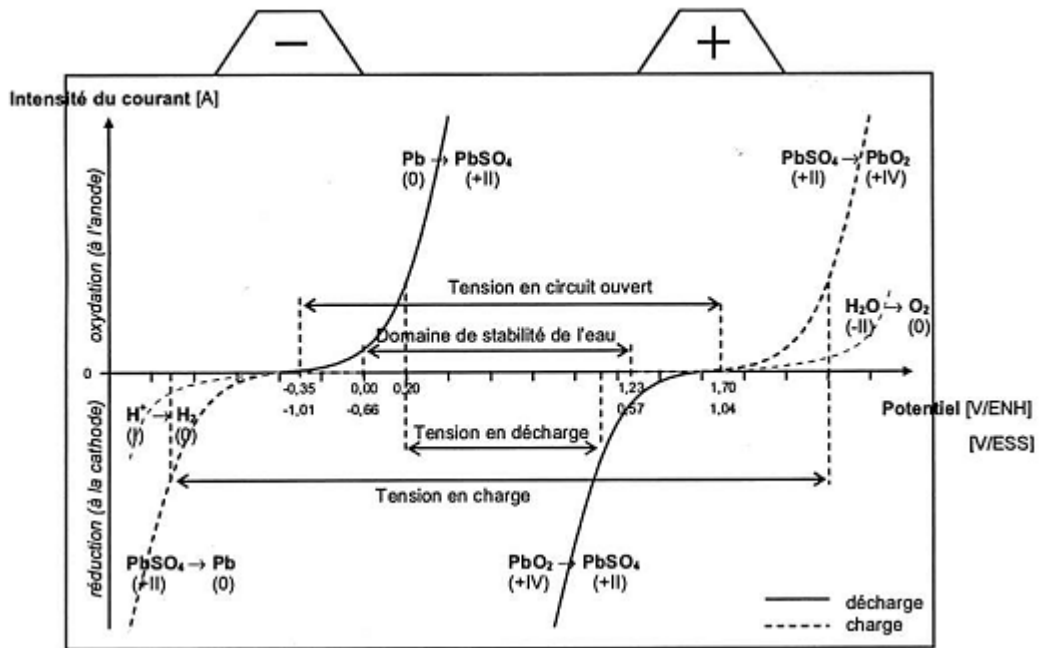


Figure I.7 : Courbes « intensité-potential » d'une cellule au plomb-acide [58].

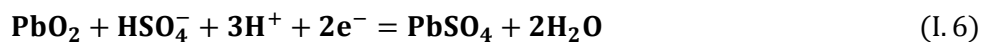
### I. 1.4.2. Réactions parasites

#### a) Autodécharge

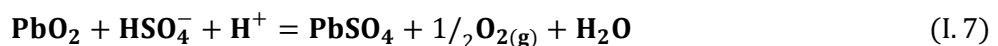
D'un point de vue thermodynamique, la batterie au plomb n'est pas un système stable. Des réactions parasites sont possibles. En effet la réduction des protons, l'oxydation l'eau et la corrosion du collecteur de courant sont possibles mais ont des cinétiques très lentes. Les réactions données plus haut restent les réactions principales en décharge. Les autres réactions conduisent à une autodécharge. [59]

Les réactions d'autodécharge sont les suivantes :

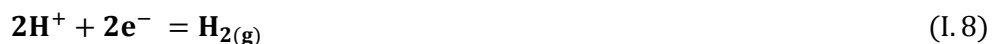
A l'électrode positive :



La réaction bilan d'autodécharge de l'électrode positive est donc



A l'électrode Négative :

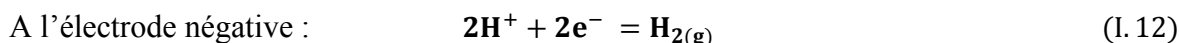
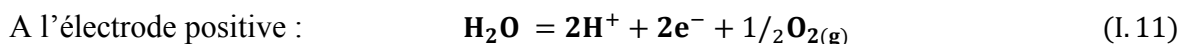


Au bilan, l'autodécharge de l'électrode négative s'effectue selon la réaction suivante :



### b) Surcharge

Lors d'une surcharge de la batterie, un phénomène de dégagement gazeux apparaît à cause des réactions aux deux électrodes :



Ces réactions nécessitent des surtensions positives et négatives élevées et ont donc lieu à partir d'une différence de potentiel élevée. A l'électrode positive, la réaction engendre une consommation d'eau non réversible dans une batterie ouverte car l'oxygène s'échappe dans l'air contenu dans l'électrolyte. Ces batteries nécessitent de la maintenance par ajout de l'eau distillée.

## I.1.5. Les caractéristiques électriques

### I. 1.5.1. Notion de capacité

De façon générale, la **capacité C** d'une cellule représente la quantité d'électricité qu'elle est capable de restituer après avoir reçu une charge complète, pour un régime de courant de décharge donné, une tension d'arrêt et une température définies. Elle s'exprime en général en ampères-heures (Ah) et est donnée par la loi de Faraday :

$$\mathbf{C = z \cdot F = I \cdot t}$$

**z : nombre de charges électroniques échangées**  
**F : constante de Faraday (96500C. mol<sup>-1</sup>)**  
**I : intensité du courant de décharge en A**  
**t : le temps de décharge en s**

La **capacité théorique** d'une cellule notée  $C_{th}$ , qui ne dépend pas des paramètres de décharge mais uniquement de la quantité de moles de matière active qui intervient dans la réaction, représente la quantité d'électricité qui serait délivrée si toute la matière était utilisée. En tenant compte des couples chimiques en présence, chaque cellule possède ainsi une capacité théorique massique basée uniquement sur la masse molaire des matériaux actifs participant et

limitant la réaction de décharge. Elle s'exprime généralement en Ah.Kg<sup>-1</sup> et elle est déterminée par la loi de Faraday :

$$C_{th} = (z.F)/M_{Ma} = (z. 26,8)/ M_{Ma}$$

**z : nombre de charges électroniques échangées**  
**F : constante de Faraday (26,8 Ah.mol<sup>-1</sup>)**  
**M<sub>Ma</sub>: masse molaire de la matière active limitant la réaction en kg. mol<sup>-1</sup>**

L'équation bilan de la cellule au plomb-acide est donnée par l'équation I.3. La quantité de matière active qui limite généralement la réaction est la matière active positive, soit la quantité de PbO<sub>2</sub>, la capacité théorique de la cellule au plomb-acide se rapporte donc uniquement à celle-ci. La capacité théorique de la cellule est donc :

$$C_{th} = (2. 26,8. 1000)/ 239,2 = 224 \text{ Ah.kg}^{-1} \text{ de matière active positive}$$

Il convient de souligner qu'en réalité seule une partie de la matière et réellement active. On définit alors une **capacité effective** notée C<sub>eff</sub>, comme la capacité réellement délivrée lors d'une décharge complète à un courant de décharge constant.

$$C_{eff} = I.t$$

**I : intensité du courant de décharge en A**  
**t : le temps de décharge en h**

Cette capacité dépend de la tension minimale acceptée, que l'on choisit comme tension de fin de charge, du courant de décharge et de la température. Les conditions de décharge doivent être définies avant toute évaluation d'une capacité effective.

Cette capacité effective rapportée à la capacité théorique nous permet de déterminer le taux d'utilisation de la matière. Notons en particulier que le taux d'utilisation de la matière active positive [60].est de l'ordre de 55%. On définit aussi C<sub>n</sub>, la **capacité nominale**. C'est la capacité effective donnée par le constructeur. Elle est mesurée pour une durée de décharge fixée par des normes. Cette durée de référence est différente selon la technologie de la batterie plomb-acide :

- pour les batteries de traction : la capacité est définie au régime 5h, c'est-à-dire en C<sub>5</sub>,
- pour les batteries stationnaires : la capacité est définie au régime 10h (C<sub>10</sub>),
- pour les batteries de démarrage : la capacité est définie au régime 20h (C<sub>20</sub>).

Du point de vue de la nomenclature, la capacité qui peut être restituée par une cellule en 5h jusqu'à ce que la condition d'arrêt en tension fixée soit atteinte est appelée la capacité en régime 5h et est noté  $C_5$ . Le courant de décharge en régime 5h est noté  $I_5$ . De telle sorte que si une batterie a une capacité en régime 5h de 100Ah, le courant  $I_5$  correspondant vaut par définition 20A (100/5).

La **capacité mesurée**  $C_m$  est la capacité effective mesurée lors d'un test électrique. La capacité mesurée au début de la mise en fonctionnement de la cellule est appelée la capacité initiale  $C_0$ . La capacité nominale d'une batterie correspond généralement à cette capacité initiale [61].

### I. 1.5.2. Influence du régime de décharge

Dans le cas de cellules au plomb-acide, lorsque le régime de décharge augmente, c'est-à-dire lorsque le courant de décharge augmente, la capacité effective diminue. Plus la densité de courant est élevée et moins la matière active est utilisée.

L'évolution de la capacité effective en fonction du régime ou du courant de décharge est donnée par **la loi de Peukert** [60,62]:

$$C_x = K / I_x^{n-1} \Leftrightarrow I_x^n \cdot t_x = K$$

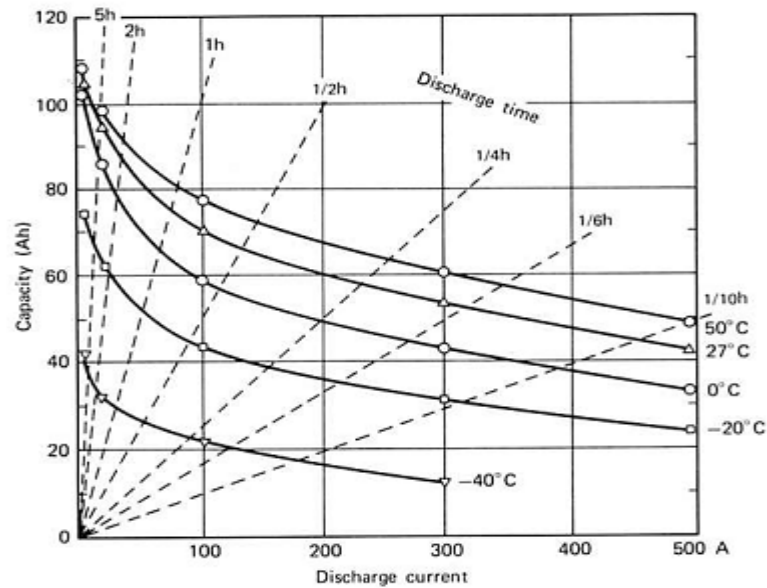
$C_x$  : capacité effective en Ah

$I_x$  : intensité du courant de décharge en A

$t_x$ : le temps de décharge en h

$K$  : constante

$n$  : la constante de Peukert



**Figure 1.8 :** Capacité effective d'une cellule au plomb-acide à différents courant de décharge et à différentes températures [60].

Cette équation simple permet de calculer le temps nécessaire à une batterie, possédant une constante  $n$  (unique selon sa fabrication et son modèle), pour effectuer une décharge à un courant constant. La plupart des fabricants de batteries spécifient leur capacité nominale pour une durée de référence  $t$ , par exemple  $C_t = 100\text{Ah}$ . Si pour cet exemple  $t = 20\text{h}$ , alors le courant de décharge  $I_{20} = 5\text{A}$ . La loi de Peukert peut être utilisée pour calculer la capacité  $C_{t1}$  qui peut être déchargée par la batterie à un courant de décharge  $I_{t1}$ , selon la formule suivante

$$C_{t1} = C_t \left( \frac{I_t}{I_{t1}} \right)^{n-1}$$

La décharge totale s'effectuera en  $t_1$  heures.

## I.2. Plomb et ses alliages

### I.2.1. Le plomb

#### I.2.1.1. Propriétés physico-chimiques du plomb

Le plomb est un métal gris bleuté et matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. Les atouts de ce matériau sont sa température de fusion peu élevée (environ  $327^\circ\text{C}$ ), sa stabilité sous irradiation, sa plasticité ainsi que son excellente résistance à la corrosion. Le plomb possède une bonne conductivité thermique et électrique (sa résistivité est de  $20,65 \mu\Omega\cdot\text{cm}$  à  $20^\circ\text{C}$ ) par contre ses faibles caractéristiques mécaniques peuvent être un obstacle à son

utilisation. Il devient alors nécessaire de lui ajouter certains éléments pour produire un durcissement structural. Le tableau I. 1 représente les Principales propriétés physico-chimiques du plomb [63].

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

propriété	Pb
numéro atomique	82
masse atomique (g/mol)	207.2
Structure électronique	[Xe] 4f <sup>14</sup> 5d <sup>10</sup> 6s <sup>2</sup> 6p <sup>2</sup>
Nombre d'isotopes naturels	4
L'énergie d'ionisation (KJ/mol)	
I	715.4
II	1450
III	3080.7
IV	4082.3
r II (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm)	119
r IV (rayon covalente) (pm)	146
r IV (rayon ionique, 6-coordonnées) (pm)	78
électronégativité	1.9
Point de fusion (°C)	327
Point d'ébullition (°C)	1757
Densité (20 °C) (g/cm <sup>3</sup> )	11.34
résistivité électrique (μΩ.cm)	20.65
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin (nm)	a=0,4950
Coefficient de dilatation linéique (0-100°C) (K <sup>-1</sup> )	29,3x10 <sup>-6</sup>

### I. 2.1. 2. Considérations Thermodynamique

Le plomb métallique est thermodynamiquement stable en présence des solutions aqueuses neutres ou alcalines. Dans les solutions acides, plomb doit décomposer l'eau avec dégagement d'hydrogène, mais ce processus est très lent en raison de surtension.

En règle générale, les équilibres de réaction de l'électrode dans le système Pb (II) / Pb sont atteints rapidement; par conséquent, les valeurs des potentiels pour les systèmes de plomb, mesurée dans des conditions bien choisis, devraient apporter des résultats précis. Les potentiels obtenus pour différents systèmes de plomb dans des solutions aqueuses rapportés par la littérature sont listés dans les tableaux I.2 et I.3[64].

**Tableau I.2 :** Les potentiels standard de système Pb (II) / Pb donné par rapport à ENH

Réaction	E° (V)
$Pb \rightarrow Pb^{2+} + 2e$	-0.125
$Pb + 2H_2O \rightarrow Pb(OH)_2 + 2H^+ + 2e$	0.277
$Pb + H_2O \rightarrow PbO_{red} + 2H^+ + 2e$	0.248
$Pb + 2OH^- \rightarrow PbO_{red} + H_2O + 2e$	-0.580
$Pb + 2Cl^- \rightarrow PbCl_2 + 2e$	-0.268
$Pb + HPO_4^{2-} \rightarrow PbHPO_4 + 2e$	-0.465
$Pb + CO_3^{2-} \rightarrow PbCO_3 + 2e$	-0.509

**Tableau I.3:** Les potentiels standard de système Pb (IV) / Pb (II) donnée par rapport à ENH

Réaction	E° (V)
$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	1.698
$PbSO_4 + 2H_2O \rightarrow \beta PbO_2 + SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e$	1.69
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow \alpha PbO_2 + 4H^+ + 2e$	1.468
$Pb^{2+} + 2H_2O \rightarrow \beta PbO_2 + 4H^+ + 2e$	1.460
$Pb^{2+} \rightarrow +Pb^{4+} + 2e$	1.69
$3Pb^{2+} + 4H_2O \rightarrow Pb_3O_4 + 8H^+ + 2e$	2.094

Les réactions indiquées dans les tableaux.I. 2 et I.3 et plusieurs autres ont été utilisés pour construire les diagrammes de Pourbaix «diagramme potentiel / pH » (voir figure I.9) [65]. Ces diagrammes pour le plomb dans des solutions contenant des ions de sulfate sont présentés dans la figure I.10 [66]. Dans ce dernier cas, à  $2 < pH < 8$  la couche de passivation de  $PbSO_4$  est formée sur la surface Pb, et à pH plus élevé dans cette couche les composés  $PbO$ ,  $PbSO_4$ ,  $3PbO$ ,  $PbSO_4$  et  $PbO$  étaient également présents. Le produit final de l'oxydation de toutes ces phases est  $PbO_2$

( $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>). La ligne montrant Pb(II)/PbO<sub>2</sub> le potentiel a été construit pour la forme  $\beta$ -PbO<sub>2</sub>.

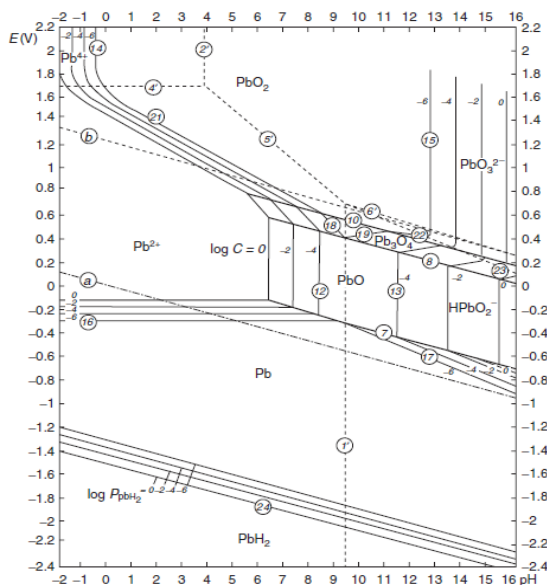


Figure I.9 : Diagramme de l'équilibre Potentiel-pH pour le système Pb/H<sub>2</sub>O à 25 °C. [65]

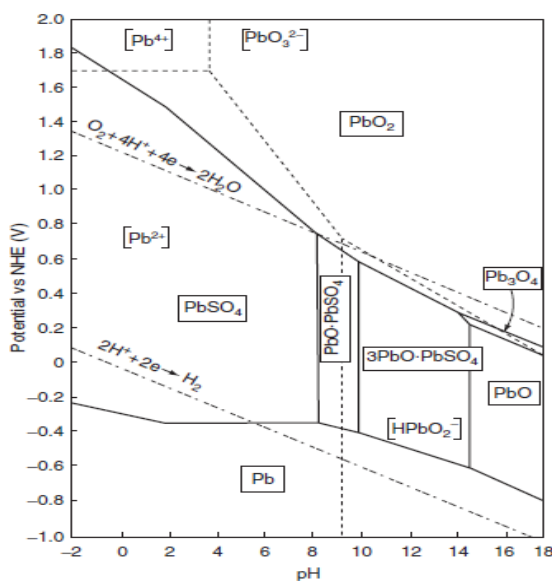


Figure I.10: Diagramme Potentiel-pH de plomb en présence des ions de sulfate à 25 °C [66].

Le potentiel des couples PbO<sub>2</sub>/PbSO<sub>4</sub>, qui existe dans l'accumulateur au plomb, est d'environ 0.47V plus positif que le potentiel de la réaction de l'oxygène, PbO<sub>2</sub> doit être instable dans l'eau. Cependant, la décomposition de l'eau est très lente à cause de surtension d'oxygène élevée sur PbO<sub>2</sub> et protection du PbO<sub>2</sub> par les ions ou les films adsorbés de sulfate. En fait, la

stabilité de  $\text{PbO}_2$  dans  $\text{H}_2\text{SO}_4$  est très élevée. Plomb (II) forme divers complexes dans des solutions aqueuses [67].

### I.2.1. 3. Comportement Voltampérométrique du plomb dans des solutions acides sulfurique

Grâce à des applications évidentes dans les batteries au plomb-acide, caractéristiques voltamétriques de plomb dans des solutions d'acide sulfurique sont très importants. Typiquement, courbes voltammétriques de plomb, limité par des processus d'évolution hydrogène et d'oxygène, présentent plusieurs pics; un exemple est présenté sur la figure I.11 avec les pics suivants: (a) oxydation de  $\text{Pb}$  à  $\text{PbSO}_4$ , (b) le dégagement d'oxygène, (c) oxydation de  $\text{PbSO}_4$  à  $\text{PbO}_2$  (habituellement la forme  $\beta$ ), (d) réduction de  $\text{PbO}_2$  à  $\text{PbSO}_4$ , (e) oxydation de  $\text{Pb}$  à  $\text{PbO}$ , (f) réduction de  $\text{PbO}$  à  $\text{Pb}$ , (g) réduction de  $\text{PbSO}_4$  à  $\text{Pb}$ , et (h) dégagement d'hydrogène [68].

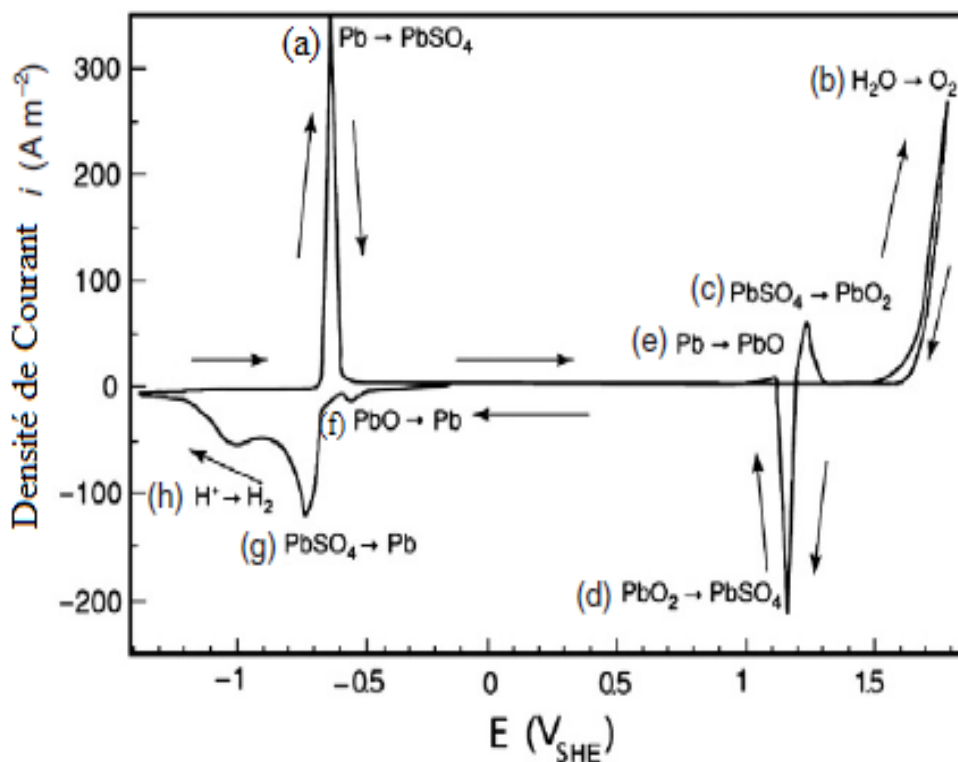


Figure I.11: Voltamogramme pour l'électrode de  $\text{Pb}$  dans  $4.5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$  à  $25^\circ \text{C}$ , [68].

La couche interne  $\text{PbO}$  est formée à cause de l'imperméabilité de la couche  $\text{PbSO}_4$  pour les ions  $\text{SO}_4^{2-}$ . Les ions  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{OH}^-$  Seulement peut se déplacer à travers ce film, par balayage anodique, les ions  $\text{H}^+$  peuvent s'écouler à partir du site réactionnel en solution, résultant en l'augmentation de pH proche de la surface d'électrode. Avec l'augmentation de la concentration

de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , la couche de sulfate de plomb est plus compacte et l'accès des ions de l'électrolyte de la couche interne est gêné. Un trait caractéristique, qui n'est pas très clair, est la présence d'un petit pic anodique situé à proximité de la pointe (d). L'explication la plus probable est basée sur une large augmentation du volume molaire accompagnant le pic de réduction (d) : à partir de  $25 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  pour  $\beta\text{-PbO}_2$  à  $48 \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  pour  $\text{PbSO}_4$ . Résultant dans les fissures du film sur la surface de l'électrode [68].

#### **I. 2.1. 4. Résistance à la corrosion**

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 possible [69]

#### **I.2.1. 5. Spécifications de pureté pour le plomb utilisé dans l'industrie de la batterie**

Plomb de différente pureté est utilisé pour la fabrication de chacun des composants de la batterie. Le plomb utilisé pour la production d'oxyde de plomb et les grilles des plaques positives soit du degré de pureté le plus élevé. Pendant le fonctionnement de la batterie, les grilles positives sont attaquées par la corrosion (25-35%) et les additifs et les impuretés contenues dans l'alliage de grille entré dans La couche de corrosion CL (corrosion layer), deviennent alors partie de la composition des masses actives formées et influent donc sur les processus électrochimiques. Les grilles négatives ne sont pas soumises à la corrosion, mais les composants de l'alliage et des impuretés sur la surface de la grille se mettent en contact avec l'électrolyte et peuvent devenir des centres actifs pour la réaction électrochimique de dégagement d'hydrogène et donc augmenter la perte d'eau dans les batteries. Pour éviter cela, l'alliage de grille négative ne doit pas contenir des impuretés qui facilitent le dégagement de gaz. La corrosion des sangles et des connecteurs est un processus plus lent. Par conséquent, les additifs et les impuretés présentes dans les alliages de

plomb servant à la fabrication de courroies et les connecteurs ont l'effet le plus faible. En règle générale, les normes nationales de la batterie ne prévoient que Pb degré de pureté de 99,99%, sans préciser le type et la quantité d'impuretés admissibles. L'influence spécifique des additifs et des impuretés en alliages de plomb a été au centre de l'attention de nombreux chercheurs [70–76].

### I.2.2. Les alliages de plomb

Le tableau I.5 présente un résumé des alliages de plomb le plus largement utilisé pour la production de divers types de batteries au plomb-acide [77]. Plomb-antimoine et les alliages plomb-calcium de la grille ont des positions dominantes dans l'industrie de la batterie.

*Tableau I.5 : Les alliages utilisés pour les grilles de batteries plomb-acide [77]*

Alliages	Application
Les alliages d'antimoine 4-11% Sb, AS, Sn, Cu, (Ag)	plaques planes, Plaques tubulaires, pour les batteries de traction, les types anciens de batteries stationnaires
Les alliages Plomb-calcium 0.05-0.07 Ca, 0-3% Sn (Al), Ag, Bi	Les batteries VRLA
Plomb-Sn pure	Plaques Plante. grilles perforées
Les alliages antimoine- Cadmium 1.5% Sb, 1.5% Cd	GNB « Absolyte battery »

#### I.2. 2.1. Alliages plomb antimoine

La présence d'antimoine dans une matrice de plomb permet de diminuer la température de fusion de l'alliage et d'améliorer les propriétés mécaniques par précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains [78], cet élément d'addition a été peu à peu abandonné. En effet, la présence d'antimoine dans une matrice de plomb diminue la surtension du dégagement gazeux de l'électrolyte, entraînant une corrosion accrue des électrodes et une consommation de l'électrolyte. De plus, le choix de cette option est renforcé par la volonté de réduire la toxicité des alliages employés pour la fabrication des grilles de batteries.

L'amélioration des propriétés mécaniques d'un alliage Pb-Sb de 6 à 12% est obtenue par la précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints des grains. Néanmoins, les surtensions de dégagement gazeux sont réduites, ce qui entraîne une surconsommation de l'électrolyte. De

plus, un gaz toxique (stibine,  $\text{SbH}_3$ ) est produit pendant la charge. Lors de l'utilisation d'alliages de grilles en alliage Pb-Sb, on qualifie les batteries correspondantes des batteries avec entretien (avec contrôle de la quantité d'eau).

Cependant, l'antimoine a des effets néfastes sur certaines des caractéristiques de la batterie. Ainsi, la surtension de l'antimoine (Sb) en oxygène et en hydrogène est inférieure à celle du plomb pur. L'antimoine diminue la résistance à la corrosion de la grille positive [79].

#### - Diagramme d'équilibre d'alliage Plomb-antimoine

À l'état liquide (fusion) d'antimoine est complètement soluble dans le plomb. Lors du refroidissement de la masse fondue, la formation d'une solution solide d' $\alpha$ -Pb commence dont la composition dépend de la température et de teneur en Sb dans la masse fondue. La figure I.12 présente le diagramme de phase à l'équilibre du système Pb-Sb. La solubilité de Sb dans le plomb est de 3,5% en poids à la température eutectique et diminue jusqu'à 0,3% en poids à 50 °C[80].

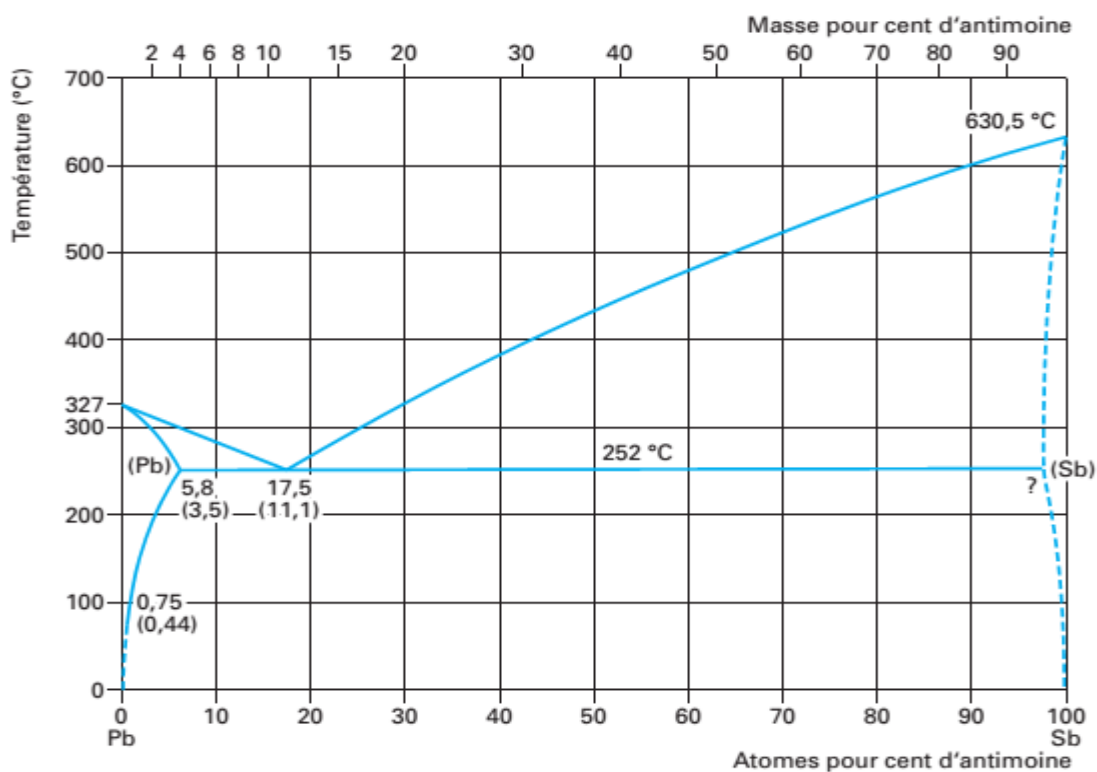


Figure I.12 : Diagramme d'équilibre d'alliage Pb-Sb

Il reflète l'état thermodynamique du système lorsque les phases sont en équilibre. Le diagramme indique la formation d'un eutectique de Pb avec 11,1% Sb. Comme l'industrie de la batterie utilise des alliages pré-eutectiques (0-11% Sb), La température eutectique est de 252 °C.

Lors du refroidissement de la masse fondue de Pb-Sb les grains d'une  $\alpha$ -Pb forme en première à la suite de laquelle la masse fondue est enrichi avec de l'antimoine. Lorsque la température eutectique de 252°C est atteinte, la teneur en antimoine dans les cristaux  $\alpha$ -Pb atteint  $L_e = 3,45\%$ . Le refroidissement supplémentaire, la solubilité du Sb dans les cristaux baisse  $\alpha$ -Pb et secondaires grains grossiers  $\beta$ -Sb avec Pb dissous en eux sont formés [81]. Quand une température de 25 ° C est atteinte, la solubilité de Sb dans les particules  $\alpha$ -Pb tombe à 0,03% de Sb, c'est à dire, une 10 fois que cette valeur inférieure à la température eutectique. La ligne épaisse AB figure I. 13 représente la solubilité à l'équilibre de Sb en  $\alpha$ -Pb en fonction de la température. Au refroidissement extrêmement lent, la ligne AB représente la composition des particules  $\alpha$ -Pb à l'équilibre. Montant maximum des grains grossiers  $\beta$ -Sb est formé à 25 ° C. Ces grains augmentent la dureté de la pièce coulée et, aussi, atteint un maximum à 25°C. Ce phénomène de changement de dureté à la suite des processus en phase solide est connu comme «l'âge durcissement»[82].

Le refroidissement rapide (par exemple, trempe), les particules  $\alpha$ -Pb seront dans un état non-équilibre, c'est à dire, une solution sursaturée se former (figure I.13 Comme la diffusion d'atomes de Sb en solution solide  $\alpha$ -Pb est lente, la variation de la concentration en atomes de Sb vers une valeur d'équilibre sera un processus lent, aussi.

Ces procédés conduisent à la formation de particules sous-microscopiques  $\beta$ -Sb qui provoquent le durcissement par vieillissement. Cependant, les processus de croissance des particules  $\beta$ -Sb continue et la dureté de la pièce augmente pour atteindre un maximum. Les particules obtenues  $\beta$ -Sb, aussi, sont en état non-équilibre et ils ont tendance à atteindre l'équilibre, ce qui réduit légèrement la dureté de la pièce coulée, soit sur le vieillissement se produit. Les procédés ci-dessus sont fonction des conditions de coulée et sur le traitement ultérieur de la température.

L'étendue et le taux de processus à l'état solide dépendent, **(a)** l'énergie disponible pour entraîner les procédés, qui dépend du niveau de sursaturation, et **(b)** l'énergie disponible pour la diffusion des atomes du soluté, qui dépend de la température de fusion [83]. Ces processus structurels modifier les propriétés mécaniques, notamment la dureté, de l'alliage.

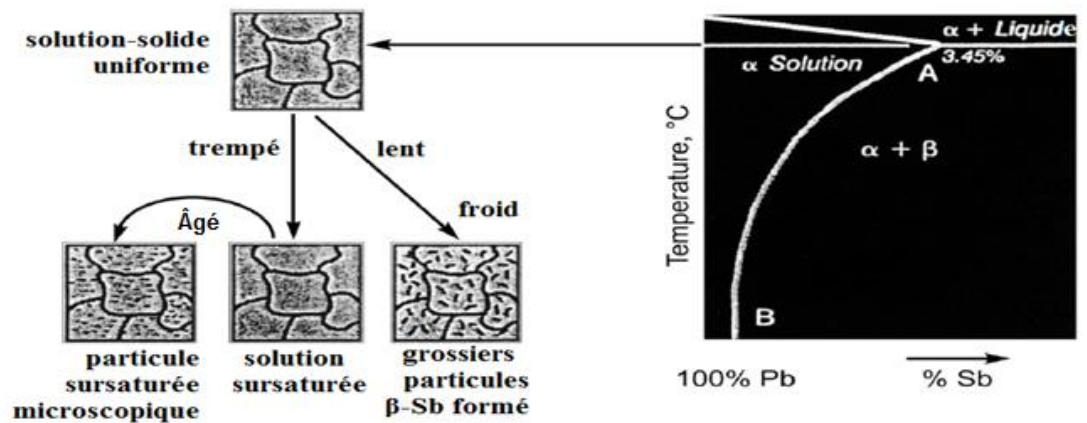


Figure I.13: Solubilité de l'antimoine dans le plomb [82].

- **Microstructure des alliages plomb-antimoine**

La figure I.14 montre des images de la microstructure des alliages (a) Pb-3,5% Sb et (b) Pb-11,7% Sb [84]. Les dendrites blanches sont des particules  $\alpha$ -Pb. Comme montre la Figure I. 14(a) pour l'alliage Pb-Sb 3,5%, les dendrites  $\alpha$ -Pb sont plusieurs centaines de micromètres et sont orientées dans le sens de refroidissement. Ces particules sont entourées par la phase eutectique (grains foncé). La structure cristallographique d'alliage Pb-11.7% Sb (figure I. 14(b)) comprend principalement des particules eutectiques avec uniquement des grains  $\alpha$ -Pb unique formée par le refroidissement. Ces deux phases ( $\alpha$ -Pb et eutectique) ont des propriétés mécaniques et donc les propriétés mécaniques de l'alliage dépend de sa composition.

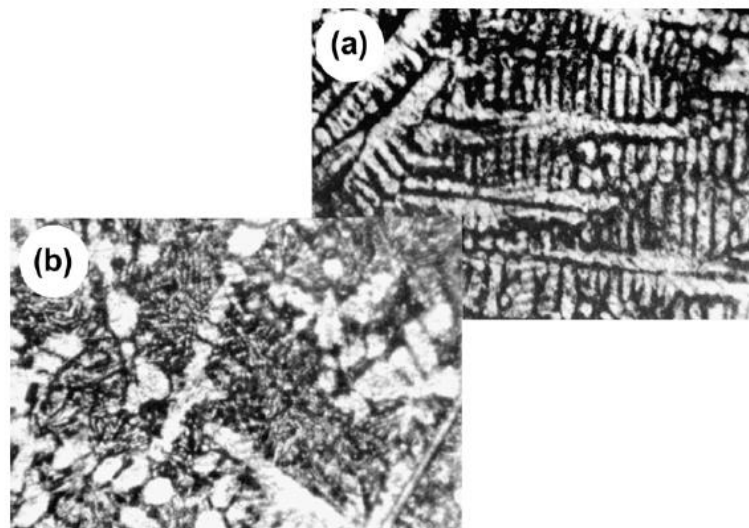


Figure I.14 : Microstructure des alliages de plomb (a) Pb - 3.5% Sb ; et (b) Pb - 11.7 % Sb [84].

Le Sb doit être ajouté en des montants relativement élevés pour qu'il ait n'importe quel effet marqué sur les propriétés mécaniques - cependant que c'est possible puisque le Sb montre la solubilité pleine en Pb. 3,492 % de Sb c'est la limite de solubilité en Pb pur [85]. Le Sb offre la grande force et résistance au fluage mécanique. Cela non seulement, mais le Sb augmente les taux de l'oxydation du Pb aux frontières de grain et sur la surface [86].

**I. 2.2.2. Alliages plomb calcium**

**Diagramme d'équilibre d'alliages de Pb-Ca**

La découverte du durcissement du plomb par le calcium remonte à 1930, suite aux travaux de Schumacher et Bouton [87]

Les études de ce système se sont ensuite multipliées avec l'utilisation des alliages de plomb-calcium comme plaque négative des batteries au plomb. La connaissance du diagramme binaire du plomb-calcium est indispensable pour comprendre et interpréter ces transformations métallurgiques.

Le plomb et le calcium ont des températures de fusion respectives de 327.5°C et 842°C. Ils peuvent former plusieurs composés intermétalliques : PbCa<sub>2</sub>, PbCa et Pb<sub>3</sub>Ca (figure I.15).

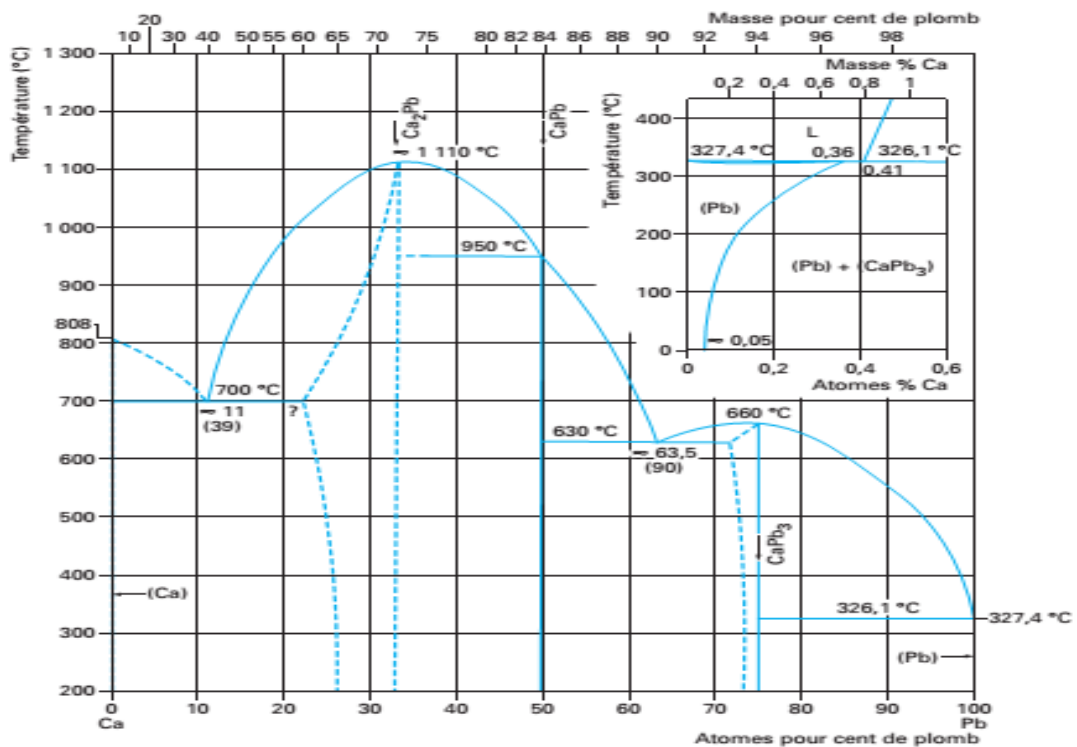


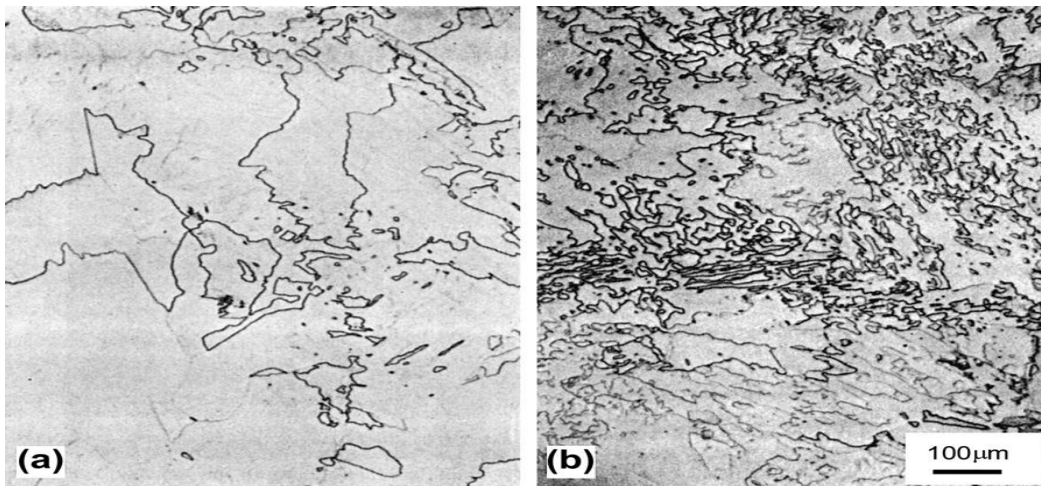
Figure I.15: le diagramme d'équilibre d'alliage Pb-Ca

Le calcium forme avec le plomb une solution solide. Toutefois, il présente une faible solubilité dans celui-ci (approximativement 0,08% à 327°C et 0,001% à la température ambiante). Le composé intermétallique formé ( $\text{Pb}_3\text{Ca}$ ) et le plomb possèdent respectivement une structure de type  $\text{AuCu}_3$  (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ) et Cu (groupe d'espace  $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ ). Ils cristallisent dans des réseaux cubiques à faces centrées. L'alliage à 0,08% en calcium est principalement utilisé dans certaines applications industrielles nécessitant un durcissement structural et une bonne coulabilité. En effet, cette composition correspond à la composition péritectique de l'alliage binaire (figure I.15).

De nombreuses études thermodynamiques ont été menées pour déterminer la nature exacte de l'équilibre invariant correspondant à la formation de  $\text{Pb}_3\text{Ca}$ . Sa nature est d'autant plus importante qu'elle va influencer sur le type de ségrégation produite lors de la solidification de l'alliage. Deux hypothèses sont envisagées. Pour décrire l'équilibre invariant du côté riche en plomb [88].

### Microstructure des alliages Pb-Ca

Les tailles de grain moyennes des alliages de Pb-Ca diminuent avec l'augmentation du contenu de Ca dans l'alliage (figure I.16), ce qui conclut des changements de leurs propriétés mécaniques [89]



**Figure I.16:** L'amélioration de grain avec l'augmentation du contenu de Ca en alliage de Pb-Ca (a) Pb-0.06 % Ca, (b) Pb-0.09% Ca. [89]

## I. 2.2.3. Alliage Pb -Sn

## - Diagramme d'équilibre d'alliage de Pb-Sn

Ces deux métaux peuvent s'allier en toutes proportions et le système, dont la courbe du liquide, figure I.17 ne montre aucun composé défini, présente un eutectique à  $183^{\circ}\text{C}$  avec une teneur de 62 % Sn. À  $183^{\circ}\text{C}$ , le plomb dissout environ 20 % Sn ; donc, quand l'alliage en contient moins, le processus de refroidissement jusqu'à cette température provoque la séparation de cristaux de Pb et le liquide restant s'enrichit en étain jusqu'à ce qu'il atteigne la composition eutectique pour commencer sa solidification à  $183^{\circ}\text{C}$ . À noter que la solubilité de Pb dans Sn à  $183^{\circ}\text{C}$  ne dépasse pas 2,5 %. La différence des températures du liquides et du solides, correspondant à la zone dite zone pâteuse, est maximale du côté Pb, nulle à l'eutectique, et remonte légèrement du côté Sn. Il ne faut donc pas mentionner une température de fusion de ces alliages, car, en pratique, on ne prend en considération que la température du liquide. En raison de la diminution importante de la solubilité à l'état solide de Sn dans Pb au refroidissement (1,5 % à  $15^{\circ}\text{C}$ ), on constate un adoucissement et une diminution de la résistance des alliages coulés sous refroidissement rapide, résultant de la précipitation d'une phase riche en Sn à partir des dendrites primaires. On a remarqué une diminution de la contraction linéaire en fonction de la composition quand on passe de 0 à 30 % Sn. Ensuite, la courbe de variation s'aplatit en pente très légère jusqu'à 90 % Sn et, dès lors, la contraction augmente [90]

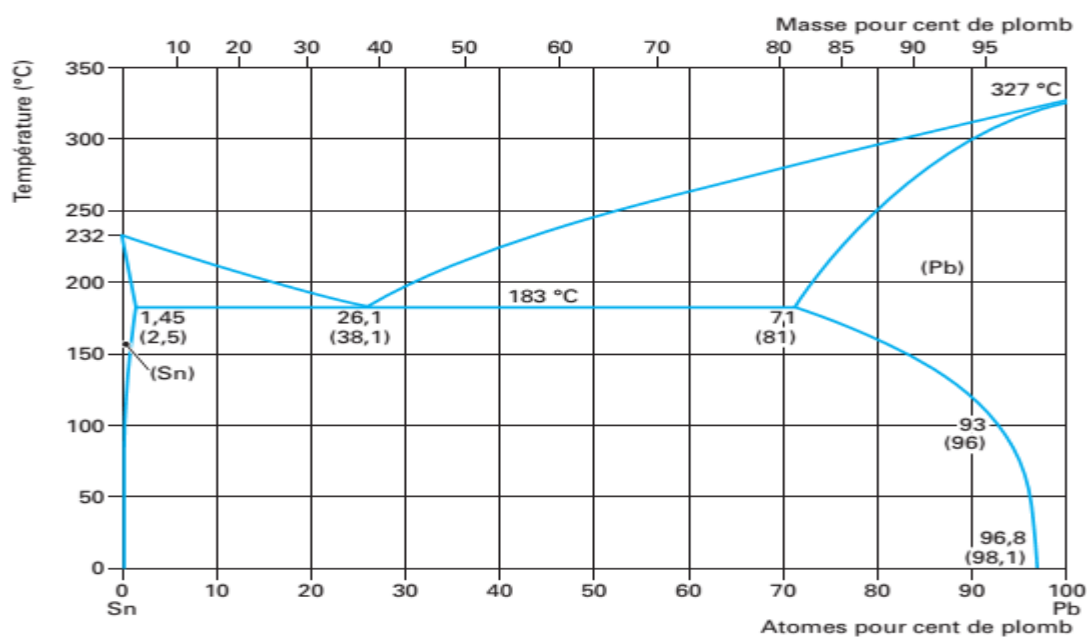


Figure I.17 : Diagramme d'équilibre étain-plomb

**-Caractéristiques des alliages étain-plomb**

Le tableau I.6 donne des valeurs de résistance  $R_m$ , de dureté Brinell et de masse volumique pour les compositions les plus courantes.

**Tableau I.6 :** Quelques caractéristiques des alliages étain-plomb

Sn (restePb) (%)	$R_m$ (MPa)	Dureté HB ( 10mm/5 Kg/30 s)	Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> )
100	15	5	7,29
70	54	17	8,17
63	52	17	8,42
60	46	16	8,52
50	44	14	8,89
40	42	12	9,28
30	42	12	9,66
20	38	11	10,04
10	29	10	10,50
5	17	8	11,00
0	14	4	11,34

Le Sn en alliages de Pb-Sn est connu pour réduire la corrosion (grâce à la microstructure unique que le Sn contenant des alliages de Pb produit sur le roulement). Les propriétés favorables que le Sn peut offrir peuvent aussi être discutées en termes de transport et conductivité d'ion [91].

Des alliages plomb-étain avec la teneur en Sn de 0,7 à 1,2% sont utilisés pour les grilles des batteries VRLA prismatiques pour l'automobile, stationnaire et les applications spécifiques. Tableau I.7 présente un résumé des propriétés mécaniques de Pb-alliages 1% de Sn avec ou sans 0,06% Ca [92].

**Tableau I. 7 :** Propriétés mécaniques de Pb-alliages 1% de Sn avec ou sans 0,06% Ca [92].

alliage	d'élasticité (MPa)	Résistance à la traction (MPa)	Allongement %	Heures de fluage à l'échec à 20,7 MPa
Pb-1 % Sn	4.5	12.3	55	0
Pb-1 % Sn -0.06 %Ca	46.2	55.2	24	800

Les alliages plomb-étain sont les plus largement utilisés dans la technologie pour la fabrication de bandes de raccordement ou pour la production de terminaux pour les batteries VRLA sans entretien. La teneur en Sn des alliages pour ces applications varie entre 0,8 et 2,5% Sn. Si les alliages Pb-Sn avec Sn faible concentration sont utilisés pour le processus de coulée de sangle, il peut donner des connexions non fiables sangle à-pattes. Pour éviter cela, les pattes de la grille sont préalablement revêtues d'un alliage de soudure plomb-étain. Ensuite, ils sont placés sur le moule pour la coulée de la bande et de le connecter à des pattes de la plaque.

Une corrélation a été constatée entre les conditions de traitement thermique des grilles et de leurs propriétés mécaniques et de résistance à la corrosion. Les paramètres de traitement thermique influent sur la taille des particules de plomb (grains) dans les grilles. La microstructure de l'alliage dépend de la vitesse de refroidissement à l'état fondu. La structure grossière des grains d'alliages Pb (1 à 2,5)%Sn améliorés la résistance à la corrosion due à la réduction des limites cellulaires. Une vitesse de refroidissement optimum entre 1,5 et 0,8 °C/s a été établie pour l'alliage Pb-1% Sn et entre 0,6 et 0,5 °C/s pour l'alliage Pb-2.5%Sn [93].

Le Sn 18.29 % est la limite de solubilité en Pb pur [85] Et a beaucoup de propriétés bénéfiques. Les additions de Sn au Pb peuvent réduire la susceptibilité à la passivation, réduire la corrosion et augmenter les propriétés mécaniques, par exemple la limite d'élasticité[94-97] .

Les additions du Sn réduisent le potentiel anodique et augmentent la taille des grains [98]. L'étain diminue l'épaisseur de la couche de passivation PbO<sub>2</sub> [94,99,100] et améliore la conductivité de la couche [101]. En alliages de PbCaSn le Sn peut aider à empêcher la formation de PbSO<sub>4</sub>, favorisant de ce fait la croissance de la couche de PbO<sub>2</sub> plus conductrice[91,102]. L'introduction d'étain, même si elle abaisse la surtension de dégagement gazeux, permet de remplacer la formation de la couche passivante par un oxyde conducteur mixte et améliore la réversibilité de la réaction à l'électrode positive [103].

#### **-Microstructure des alliages Pb-Sn**

La figure I.18 présente la Microstructure des alliage Pb-1% Sn et Pb-2% Sn, cette figure indique 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 (99 vol.% CH<sub>3</sub>COOH, 1 vol.% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) [104].

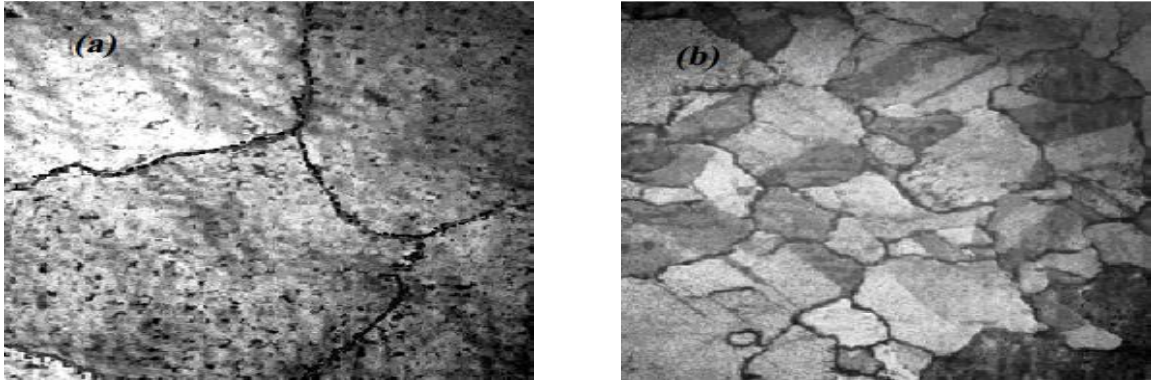


Figure I.18 : Microstructure des alliages (a): Pb-1% Sn et (b): Pb-2% Sn [104]

### I.3. Le plomb et ses oxydes

Le plomb se forme deux types de composés chimiques : plomb (II) et le plomb (IV) composés à base des ions  $Pb^{2+}$  et  $Pb^{4+}$ , où ceux à base de  $Pb^{2+}$  ions sont les plus stables. Le métal est oxydé, même à température ambiante pour conduire oxyde (PbO) et également par l'eau qui contient de l'oxygène et les formes hydroxyde de plomb ( $Pb(OH)_2$ ). Dans la batterie plomb-acide, l'oxyde de plomb (IV) est moins stable (dioxyde de plomb,  $PbO_2$ ), est la plus grande importance. En plus de ces deux, un certain nombre d'oxydes qui sont pour la plupart des mélanges sont observés dans la batterie. Une brève recherche sera maintenant donnée de ces composés qui sont d'intérêt pour les batteries au plomb-acide.

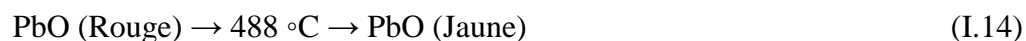
#### I.3. 1. Monoxyde PbO

Le monoxyde de plomb ou PbO est une poudre cristalline obtenue par chauffage du plomb en présence d'air.



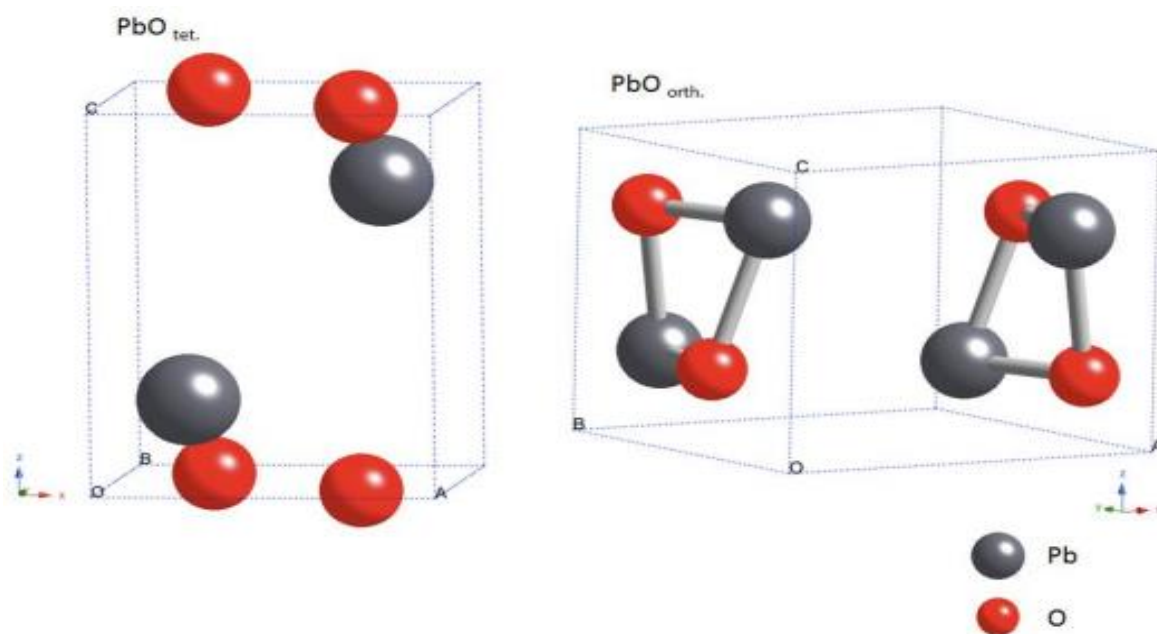
Il est dimorphe, car il subit à  $488.5^\circ C$  une transformation polymorphique qui le fait passer d'une structure quadratique à une structure orthorhombique.

Il existe sous deux formes allotropiques. Conformément à la nomenclature internationale, on appelle  $\alpha$  la variété quadratique, de couleur rouge et  $\beta$  la variété orthorhombique de couleur jaune [67]. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à  $488.5^\circ C$ . Lors d'un refroidissement la transformation de  $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$  est très lente et la variété  $\beta$  reste à l'état métastable dans un large domaine de température [105]



La variété  $\alpha$  a une structure en feuilles de PbO superposées chaque feuillet est formé d'une couche d'oxygène encadrée de part et d'autre par deux couches de plomb chaque atome d'oxygène est lié tétraédriquement à un atome de plomb (II).

Les structures sont représentées sur la figure I.19.



*Figure I.19: Structure tétragonale de  $\alpha$ -PbO et structure orthorhombique de  $\beta$ -PbO.*

### I.3.2. Minium $\text{Pb}_3\text{O}_4$

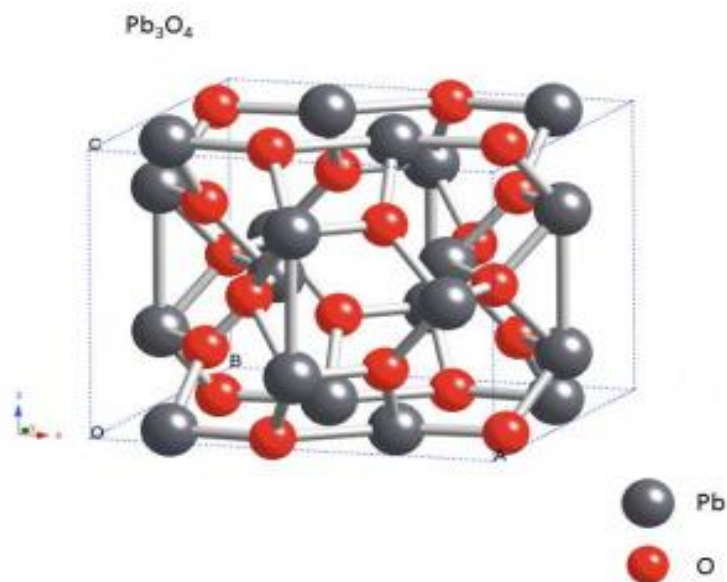
Minium, aussi appelé plomb rouge, est formé lorsque l'oxyde de plomb est exposé à l'air à environ  $500 \text{ }^\circ\text{C}$  selon l'équation



Fours de calcination sont utilisés pour le processus technique. Le minium contient les ions  $\text{Pb}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{4+}$ , mais ce n'est pas simplement un mélange de PbO et de  $\text{PbO}_2$ . Selon sa composition et la structure peut être considéré comme sel plomb(II) de l'acide Plomb(VI) ( $\text{Pb}_3\text{O}_4 = 2\text{PbO} \cdot \text{PbO}_2$ ) [106].

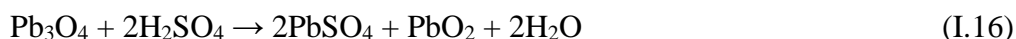
Dans le processus technique, la composition stoechiométrique  $Pb_3O_4$  n'est pas habituellement atteinte et le pourcentage (fictif) de  $PbO_2$  est souvent employé pour indiquer la catégorie de l'oxydation figure I.20.

$Pb_3O_4$  stoechiométrique contient 34%  $PbO_2$  (239.2 g de  $PbO_2$  par 685 g  $Pb_3O_4$ ), et les produits techniques contiennent  $PbO_2$  dans la gamme entre 25 et 30%.



*Figure I.20 : Cellules unitaires de minium  $Pb_3O_4$*

Quand minium vient en contact avec l'acide sulfurique est converti en sulfate de plomb et le dioxyde de plomb selon l'équation :



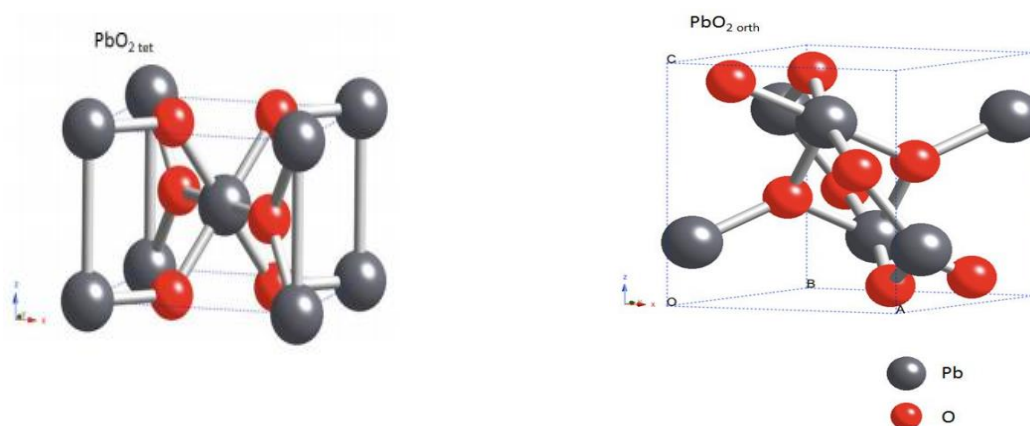
### I.3.3. Bioxyde de plomb $PbO_2$

Le bioxyde de plomb existe dans deux modifications :

- modifications rhombiques appelées  $\alpha$ - $PbO_2$  ;
- une modification tétragonale appelée  $\beta$ - $PbO_2$ .

Sans compter que le matériel cristallin, on observe toujours une certaine partie de bioxyde amorphe de plomb. Dans l'électrode fonctionnante un tel matériel amorphe est apparemment hydraté et forme une structure de gel à la frontière de phase entre le matériel plein et l'électrolyte. Dans des électrodes de batterie, la composition stoechiométrique n'est pas habituellement accomplie, et l'oxydation finit à une composition environ de  $PbO_{1.98}$ . [107].

$\alpha$  -  $\text{PbO}_2$ , est formé dans un environnement alcalin, tandis que  $\beta$  -  $\text{PbO}_2$  est produit dans un milieu acide. Les deux modifications peuvent être préparées par des méthodes chimiques et électrochimiques. Dans les électrodes positives des batteries d'acide de plomb, une certaine proportion de  $\alpha$  -  $\text{PbO}_2$  est formé pendant la conversion électrochimique de l'électrode. Quand la batterie a été déchargée et est chargée encore, seulement  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  est formé à cause de l'environnement acide. Pour cette raison, la teneur de  $\alpha$  -  $\text{PbO}_2$  diminue avec le nombre des cycles charge - décharger. Les plats contenant beaucoup de  $\text{PbO}_2$  montrent une capacité initiale réduite, augmente graduellement à cause de la conversion  $\alpha$  -  $\text{PbO}_2$  à  $\beta$ - $\text{PbO}_2$ . Par conséquent, le rapport  $\alpha/\beta$   $\text{PbO}_2$  a été de temps en temps indiqué pour les batteries d'acide de plomb stationnaires, mais ces observations n'ont pas été confirmées en général [108]. D'autres expériences indiquent que la structure des agglomérés de bioxyde de plomb, qui peuvent être influencés par le processus de formation, est importante pour la stabilité de cycle. Des méthodes ont été développées pour la préparation des deux modifications  $\text{PbO}_2$  en cristal dans l'état pur [109]. La figure I.21 montre les modèles de cellules d'unité pour  $\alpha$  -  $\text{PbO}_2$  et  $\beta$ -  $\text{PbO}_2$ , respectivement [110,111].



*Figure I.21 : Cellules unitaires de  $\alpha$ - $\text{PbO}_2$  et  $\beta$ - $\text{PbO}_2$*

$\alpha$ - $\text{PbO}_2$  se cristallise en un système orthorhombique avec une structure similaire à celle du Columbite avec des axes :

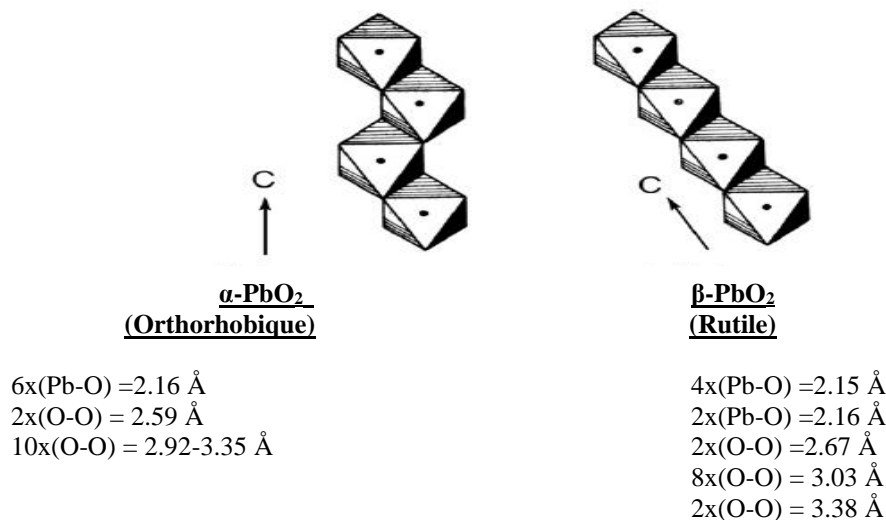
$$a = 4.938 \text{ \AA} ; b = 5.939 \text{ \AA} ; c = 5.486 \text{ \AA}$$

Les ions de Pb sont fixés dans les centres de l'octaèdre et chacun d'eux est entouré par six ions oxygène à une distance de 2.16 \text{ \AA}.

Les cristaux de  $\beta$ - $\text{PbO}_2$  à une cellule élémentaire tétragonale de type rutile avec axes :

$$a = 4.945 \text{ \AA} ; b = 3.378 \text{ \AA}$$

Pauling et Sturdivant [111] et Mindt [112] ont montré qu'il existe une relation étroite entre les deux réseaux cristallins. La différence est dans le mode dont les octaèdres des deux modifications sont attachés l'un à l'autre. Figure I. 22 montre les entassements respectifs.



*Figure I.22: Entassement des octaèdres dans α-PbO<sub>2</sub> et β-PbO<sub>2</sub>*

Dans le cas de β-PbO<sub>2</sub>, les octaèdres voisins se touchent par les cotés opposés, qui donne une formation des chaînes d'octaèdres linéaires. Chaque chaîne est connectée à la suivante par des angles communs. Dans le cas de α-PbO<sub>2</sub>, les octaèdres voisins se touchent non par les cotés opposés de manière à obtenir des chaînes en zigzag. Comme avec β-PbO<sub>2</sub>, chaque chaîne est connectée avec la suivante par des angles communs. Les deux modifications ont approximativement des distances Pb-O égales. A partir de cette comparaison, il semble que la différence dans la structure cristalline est due essentiellement à l'arrangement des octaèdres dans les chaînes. Dans le cas de β-PbO<sub>2</sub> tetragonale, des couches d'oxygène bien définies sont observées qui résultent évidemment du mouvement des ions oxygène dans ce réseau cristallin qui est plus grand que celui α-PbO<sub>2</sub>.

Des valeurs expérimentales de la densité de PbO<sub>2</sub> sont données au tableau I.8 [113]. On remarque de ce tableau que la densité de α-PbO<sub>2</sub> est plus grande que celle de β-PbO<sub>2</sub>.

Le tableau montre aussi que PbO<sub>2</sub> dans la masse active possède substantiellement plus basse densité que celle du dépôt cristallin formé par oxydation électrochimique dans des solutions contenant des ions de Pb. que Micka et ses collaborateurs [114] proposent la présence de PbO<sub>2</sub> amorphe. La formation d'une troisième modification amorphe de PbO<sub>2</sub> dans la masse active de la plaque positive des accumulateurs au plomb a été établie par Kordes [115-117].

Tableau I.8: Densité de  $\alpha$ -PbO<sub>2</sub> et  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> [114].

$\alpha$ -PbO <sub>2</sub>	$\beta$ -PbO <sub>2</sub>	Forme de PbO <sub>2</sub>
9.53	9.37	dépôt cristallin
9.87	9.70	
9.76	9.65	
	9.63	Masse active
	8.6	Masse active
9.87	8.76	Masse active

Quelques propriétés physiques et chimiques des oxydes de plomb sont compilées dans le tableau I.9.

**Tableau I.9** : poids moléculaire, la densité et la résistance électrique des composés chimiques utilisés dans les batteries au plomb-acide

Substance	masse molaire (g/mol)	Densité (g/cm <sup>3</sup> )	Résistance électrique ( $\Omega$ /m)
Pb	207.2	11.34	$2 \times 10^{-7}$
PbO (rouge)	223.2	9.35	$10^{13}$ - $10^{14}$
PbO (Jaune)	223.2	9.64	$10^{12}$
Pb <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	685.6	9.1	$9.6 \times 10^9$
$\alpha$ PbO <sub>2</sub>	239.2	9.1-9.4	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
$\beta$ PbO <sub>2</sub>	239.2	9.1-9.4	$10^{-5}$ - $10^{-6}$
PbSO <sub>4</sub>	303.25	6.1-6.4	-
H <sub>2</sub> O	18.02	0.997	$\approx 10^{4a}$

## I.4. Les sulfates de plomb

### I.4.1. Sulfate de plomb ( $\text{PbSO}_4$ )

À la température ambiante, ce composé de plomb est habituellement orthorhombic, mais à températures élevées ( $> 800\text{ C}$ ), il acquiert une forme en cristal cubique. Le sulfate de plomb est isomorphe à  $\text{BaSO}_4$  et à  $\text{SrSO}_4$ .

Il est faiblement soluble dans l'eau :  $0.0425\text{ g/l}$  à  $25^\circ\text{C}$  et  $0.056\text{ g/l}$  à  $40^\circ\text{C}$ . Sa solubilité dans la solution acide sulfurique dépend de la concentration de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Du sulfate de plomb est formé pendant la décharge et la recharge d'individu de plaques positives et négatives de batterie. Il réagit avec  $\text{PbO}$  pour former les sulfates de base de plomb.

### I.4.2. Sulfate monobasique de plomb, $\text{PbO}$ , $\text{PbSO}_4$ (1BS)

C'est une substance cristalline monoclinique construite de longs cristaux minces. Il est formé quand  $\text{PbO}$  est mélangé à la solution  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant la préparation de pâte, dans un intervalle très étroit de pH :  $8 - 15$ . Sulfate monobasique de plomb est obtenu également pendant le trempage de plaques traitées dans la solution acide sulfurique avant la formation. 1BS est faiblement soluble dans l'eau,  $0.044\text{ g/l}$  à  $0^\circ\text{C}$ , mais est plus soluble dans les solutions  $\text{H}_2\text{SO}_4$  faibles.

### I.4.3. Sulfate tribasique de plomb, $3\text{PbO}$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$ (3BS)

Ce composé de plomb forme les cristaux prismatiques avec une longueur de  $1-4\ \mu\text{m}$  et de  $0.2-0.8\ \mu\text{m}$  dans la coupe.

Les paramètres de la maille sont:  $a = 6.378\ \text{Å}$        $b = 7.454\ \text{Å}$       et       $c = 10.308\ \text{Å}$

Sa densité est  $6.5\text{ g/cm}^3$ . Elle est médiocrement soluble dans l'eau,  $0.0262\text{ g/l}$ . 3BS est obtenu quand l'oxyde est mélangé à la solution acide sulfurique (jusqu'à  $8\% \text{ H}_2\text{SO}_4/\text{PbO}$ ) et constitue le composant de base de la pâte de batterie quand le dernier est préparé aux températures au-dessous du sulfate de plomb de  $70^\circ\text{C}$ . Le sulfate tribasique de plomb exerce une influence sur la structure de la masse active de bioxyde de plomb et ainsi sur certaines des caractéristiques d'exécution de la batterie.

### I.4.4. Sulfate tétrabasique de plomb, $4\text{PbO}$ , $\text{PbSO}_4$ , $\text{H}_2\text{O}$ (4BS)

Il comporte les cristaux prismatiques avec une longueur de  $10\ \mu\text{m}$  à  $100\ \mu\text{m}$  et diamètres de  $3\ \mu\text{m}$  à  $15\ \mu\text{m}$ . 4BS est formé quand l'oxyde de plomb est mélangé à la solution acide sulfurique,

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/PbO < 6 %, à la température plus haut 75°C, aussi bien que pendant traiter de la pâte à températures élevées (> 85°C) en présence de vapeur de l'eau. La structure de la masse active formée de 4BS assure la longue vie de cycle de batterie[118].

## I.5 Propriétés et caractérisations des surfaces et interfaces

### I.5 .1 énergie de surface d'un métal

Augmenter la surface d'un corps solide ou liquide d'un incrément  $\Delta\Sigma$  revient à déplacer un certain nombre d'atomes de la masse vers la surface. Les atomes situés à la surface étant moins liés que ceux se trouvant dans la masse du corps considéré, cette opération se traduit par une augmentation de l'énergie libre du matériau selon la relation :

$$\Delta G = \lambda_s \Delta\Sigma \tag{I.17}$$

Où  $\lambda_s$  représente l'énergie de surface du matériau et  $\Delta G$  l'augmentation d'énergie libre.

Une estimation de l'énergie de surface peut être faite en considérant qu'elle correspond à la différence d'énergie due au nombre de liaisons plus faible des atomes de surface par rapport aux atomes de la masse.

Si l'on considère le cas d'un métal de structure cubique à faces centrées (cfc), que chaque atome idéalement situé dans la masse (c'est-à-dire appartenant à une maille complètement entourée par d'autres mailles) possède 12 proches voisins ( $N_{cfc} = 12$ ).

Le nombre de proches voisins d'un atome situé sur la surface va quant à lui dépendre de l'orientation cristallographique de la portion de surface qui le contient. Pour la structure cfc, il y a trois arrangements possibles des atomes de surface correspondant respectivement aux plans cristallographiques d'indices [100], [110], et [111]. Ces trois cas sont schématisés à la Figure I.23 ci-dessous.

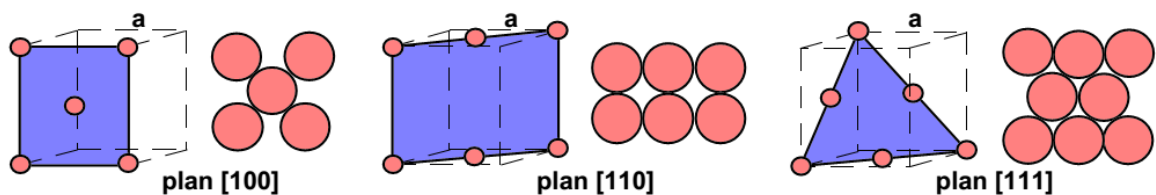


Figure I.23: Arrangements possibles des atomes de surface dans le réseau cfc

Pour une surface [100] le nombre  $n$  de plus proches voisins d'un atome vaut 6, il est de 8 pour une surface [110], et de 9 pour une surface [111].

Si l'on estime que l'énergie de liaison entre deux atomes est de l'ordre de 500 kJ/mol (énergie de sublimation) et que la taille des atomes est telle que l'on ait une valeur moyenne d'environ  $10^{19}$  atomes/m<sup>2</sup> (soit  $0,17 \cdot 10^{-4}$  mole), on obtient pour l'énergie de surface  $\lambda_s$  :

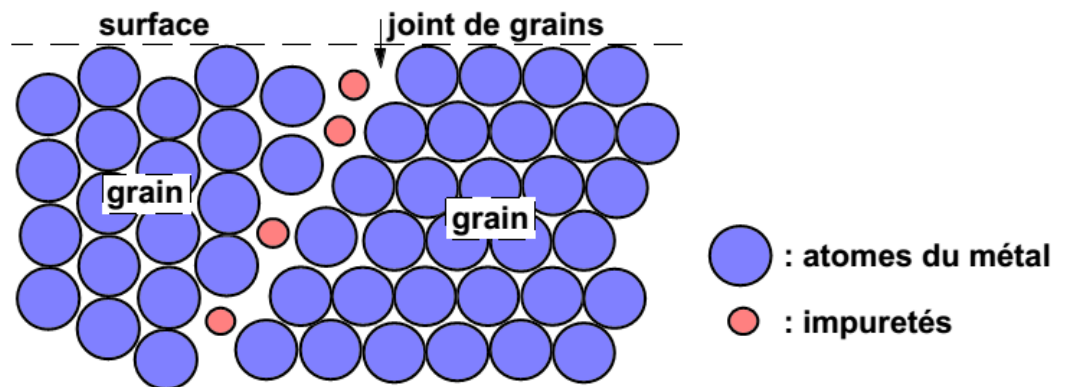
$$\lambda_s \text{ (en J/m}^2\text{)} = (500 \cdot 10^3)(0,17 \cdot 10^{-4})(12 - n)/12 \quad (\text{I. 18})$$

Soit par exemple pour une surface [111],  $n = 9$  et  $\lambda_s \approx 2 \text{ J/m}^2$

D'après la représentation simple de la relation (I.18), on voit que suivant l'orientation cristalline de la surface, la valeur de  $\lambda_s$  sera telle que  $\lambda_s [111] < \lambda_s [110] < \lambda_s [100]$ . Les surfaces d'orientation [111] qui présentent la compacité maximale sont donc les plus stables thermodynamiquement.

### I.5.2 énergie des joints de grains

Les joints de grains, interface entre deux grains du matériau, induisent une discontinuité dans l'arrangement cristallin des atomes d'un métal. Du fait de "l'ouverture" qu'ils représentent dans la structure cristalline, ils constituent des lieux privilégiés pour la ségrégation des impuretés contenues dans l'alliage (phosphore, soufre...) ou la précipitation des composés définis tels que par exemple les carbures  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  dans les aciers inoxydables. Une représentation schématique en est donnée à la **Figure I.24**.



*Figure I.24: Joint de grains avec présence d'une ségrégation intergranulaire*

De même que ceux de la surface, les atomes du métal situés aux joints de grains sont moins "liés" que ceux contenus à l'intérieur d'un grain. La relation (I.17) permet toujours de calculer l'augmentation d'énergie qui en résulte, mais il faut y remplacer l'énergie de surface  $\lambda_s$  par l'énergie de joint de grains  $\lambda_{gb}$  (gb pour l'anglais "grain boundary"). Cette dernière

augmente aussi avec la différence d'orientation des deux grains mais reste toujours inférieure à l'énergie de surface.

L'énergie plus élevée des atomes situés aux joints de grains en font des sites de réaction privilégiés lors de l'attaque chimique ou électrochimique du matériau par un réactif approprié. Cette propriété est utilisée en métallographie pour mettre en évidence la structure granulaire du matériau (détermination de la "taille de grain").

De plus, combinée par exemple à une attaque par un réactif révélant les carbures, elle permet de déterminer la répartition de ces derniers (plus ou moins inter ou intragranulaire), répartition qui peut jouer un rôle important dans la tenue à la corrosion du matériau.

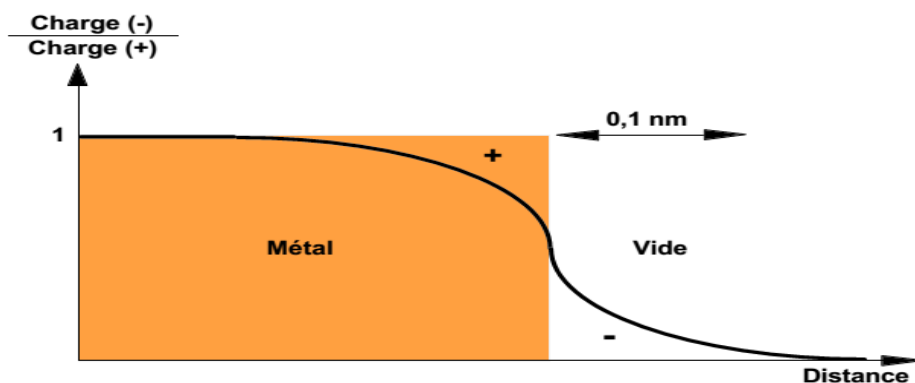
En effet, la différence d'énergie des atomes ainsi que la présence d'impuretés ou de précipités peuvent, de même qu'avec un réactif d'attaque métallographique, conférer aux joints de grains une réactivité particulière vis à vis du milieu dans lequel on désire utiliser le matériau et conduire à une corrosion intergranulaire.

### **I.5.3 interface métal électrolyte**

La corrosion des matériaux métalliques en milieu aqueux implique des réactions entre le métal (l'électrode) et la solution (l'électrolyte), qui se produisent à l'interface séparant les deux milieux. La nature de cet interface, conditionnée par les phénomènes d'adsorption, de ségrégation, et le phénomène de corrosion par lui même, va donc jouer un rôle important dans l'évolution du système métal - solution.

#### **I.5 .3.1 Double couche électrique**

Un métal peut être considéré comme un composé globalement neutre formé d'ions positifs occupant les positions du réseau cristallin et d'électrons mobiles. Malgré cette mobilité, les électrons ne peuvent s'éloigner à une trop grande distance du cristal car les noyaux positifs exercent une force d'attraction. Toutefois, en l'absence de milieu extérieur, la surface d'un matériau métallique peut être considérée comme la superposition de deux couches minces, l'une de charge positive située sous la surface du solide et l'autre, de charge négative, adjacente à la surface. Cette zone de séparation des charges constitue la double couche électrique (Figure I.25).



*Figure I.25: Double couche électrique à la surface d'un métal*

A la surface du métal, une barrière de potentiel retient les électrons. Toutefois, l'effet tunnel leur confère une probabilité de traverser cette barrière et de se placer au voisinage immédiat de la surface. La distribution des électrons hors du solide dépend entre autres des propriétés électroniques du matériau et des caractéristiques de la barrière de potentiel.

Lorsqu'un métal est en contact avec un électrolyte, on observe aussi une séparation des charges électriques. Leur distribution à l'interface dépend alors en plus de l'adsorption de molécules d'eau ou de cations hydratés ainsi que de l'adsorption chimique d'anions à la surface du métal. Suivant le potentiel éventuellement appliqué, la charge du métal peut être positive ou négative par rapport à celle de l'électrolyte. La composition de la double couche dépend donc aussi de ce potentiel, mais la condition de neutralité électrique est toujours respectée.

L'eau étant formée de molécules dipolaires, ces dernières vont, lors de leur adsorption à la surface d'un métal, s'orienter en fonction des charges présentes à la surface. Les cations dissous étant généralement hydratés, ils ne pourront pas approcher la surface à une distance inférieure au rayon de la sphère qu'ils forment avec leurs molécules d'eau associées (sphère d'hydratation). Les anions sont par contre rarement hydratés. Ils peuvent s'adsorber chimiquement à la surface du métal, même si cette dernière est de charge négative, et remplacer ainsi des molécules d'eau.

Un exemple de ce type d'interface est illustré à la Figure I.26.

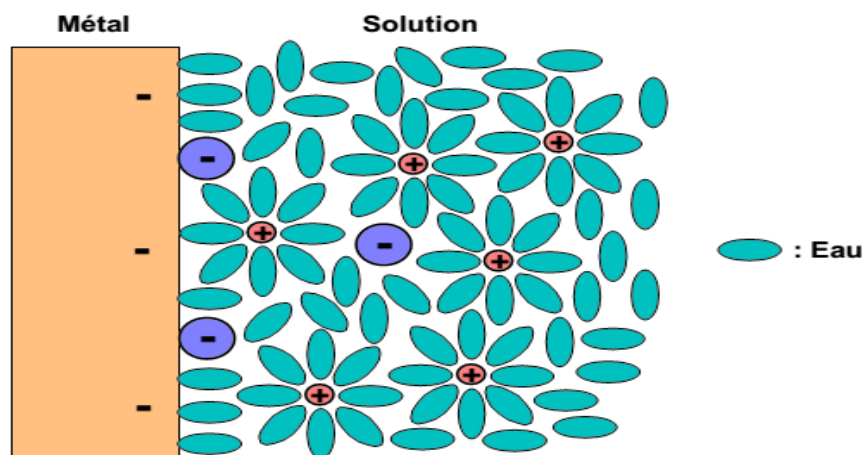


Figure I.26 : Double couche schématique à l'interface métal - solution

### I.5.3.2 Analogie électrique de la double couche

La double couche correspond par définition à l'interface électrode - électrolyte où se produit une séparation des charges. Son comportement électrique peut être assimilé à celui d'une capacité  $C$  (appelée **capacité de double couche**) en parallèle avec une résistance  $R_t$  (appelée **résistance de transfert**) selon le schéma simple ci dessous.

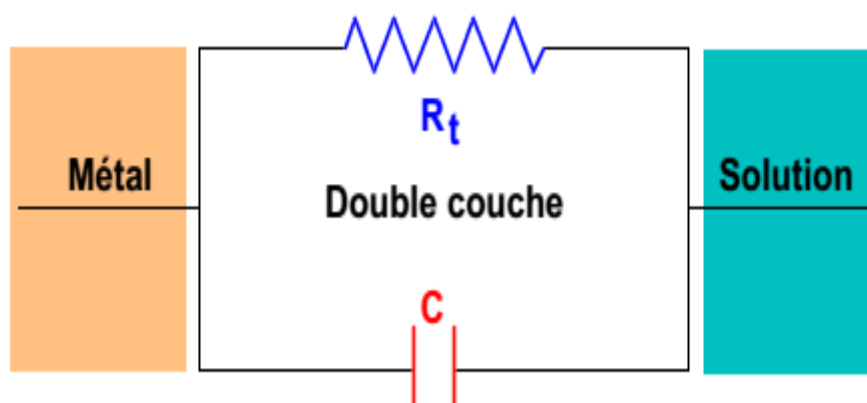


Figure I.27: Circuit électrique équivalent à l'interface métal – solution

Le schéma de la Figure I.27 montre qu'un courant continu peut traverser l'interface métal-solution. Ce courant, appelé **courant de transfert de charge** ou **courant faradique**, traduit la réaction électrochimique qui se produit à l'interface.

Certains couples métal-solution (par exemple Hg / NaCl) ne contiennent toutefois pratiquement pas d'espèces réactives et permettent donc de faire varier la différence de potentiel aux bornes du circuit équivalent sans qu'aucun courant ne le traverse. Ce cas correspond à une

valeur de  $R_t$  infinie dans le schéma de la **Figure I.27** et le système qui possède cette propriété est une **électrode idéalement polarisable**, le mot électrode englobant ici le matériau et la solution.

**I.5.3. 3Modélisation de la double couche**

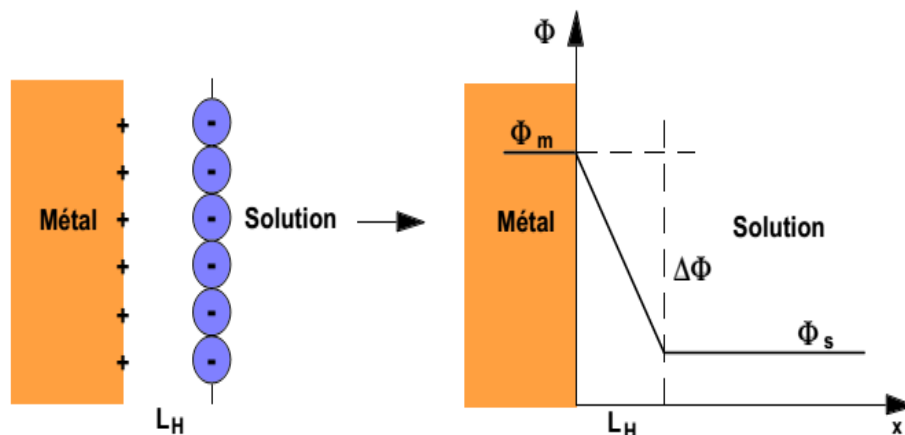
Plusieurs modèles théoriques ont été développés pour rendre compte des propriétés électriques de la double couche. Nous examinerons brièvement les modèles de Helmholtz, de Gouy-Chapman, et de Stern.

**. Modèle de Helmholtz**

Dans ce modèle, la double couche est assimilée à un condensateur plan dont la capacité  $C_H$  peut être calculée selon la relation :

$$C_H = \frac{d q}{d \Delta\Phi} = \frac{\epsilon_{H_2O} \epsilon_0}{L_H} \tag{I.19}$$

Où  $\epsilon_{H_2O}$  représente la constante diélectrique de l'eau adsorbée  $\epsilon_0$  la constante de permittivité ( $F.m^{-1}$ ),  $q$  la densité de charges dans la double couche ( $C.m^{-2}$ ),  $\Delta\Phi$  la différence de potentiel (V) aux bornes de la double couche ( $\Delta\Phi = \Phi_m - \Phi_s$ ) et  $L_H$  son épaisseur (m), suivant le schéma de Figure I.28.



*Figure I.28: Modèle de Helmholtz de la double couche*

D'après la relation (I.19), on voit que la différence de potentiel et la densité de charges étant liées, la capacité de double couche du modèle de Helmholtz ne dépend ni du potentiel ni

des espèces en solution. Avec  $\epsilon_0 \approx 9 \cdot 10^{-12} \text{ F.m}^{-1}$ ,  $\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \approx 78$  à  $25^\circ\text{C}$  et en admettant que  $L_H \approx 1 \text{ nm}$ , on obtient pour  $C_H$  une valeur de  $0,7 \text{ F.m}^{-2}$  soit  $70 \mu\text{F.cm}^{-2}$ .

**. Modèle de Gouy-Chapman**

Contrairement à ce que nous venons de voir dans le cadre du modèle de Helmholtz, la capacité de double couche peut dans certains cas dépendre de la concentration des ions dans l'électrolyte.

Ce comportement, particulièrement observé pour les solutions faiblement concentrées, résulte de l'agitation thermique des ions.

En effet, contrairement à la Figure I.28 ci-dessus, les ions en solution n'occupent pas une position fixe dans un plan.

Ils sont en réalité répartis selon une distribution statistique de Boltzmann dans une zone située à proximité de la surface du métal appelée **double couche diffuse** ou couche de GouyChapman (Figure I.29). La largeur de cette zone  $L_{GC}$  peut être de l'ordre de 30 nm, dépassant donc largement la double couche de Helmholtz.

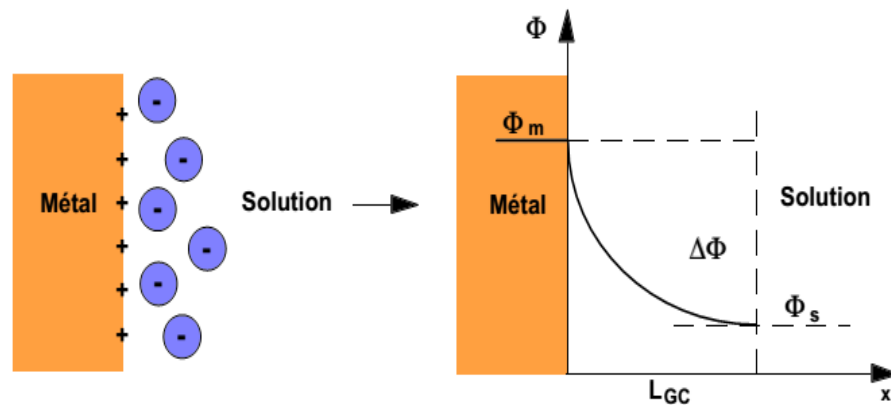


Figure I.29: Modèle de Gouy-Chapman de la double couche

En considérant une répartition des ions selon une statistique de Boltzmann, on obtient pour la capacité de double couche :

$$C_{GC} = \left( \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon_0}{L_{GC}} \right) \cosh \left( \frac{zF\Delta\Phi}{2T} \right) \tag{I.20}$$

Avec 
$$L_{GC} = \left( \frac{\epsilon_{\text{H}_2\text{O}} \epsilon_0 RT}{2F^2 z^2 c} \right)^{\frac{1}{2}} \tag{I.21}$$

Où  $z$  et  $c$  représentent la charge et la concentration des ions en solution, et  $F$  la charge d'une mole d'électrons (96500 C).

L'évolution du potentiel à l'intérieur de la couche est représentée par :

$$\Phi(x) = \Phi_m \exp\left(-\frac{x}{L_{GC}}\right) \quad (I.22)$$

Cette théorie de Gouy-Chapman s'applique également aux matériaux isolants. Au lieu du potentiel  $\Phi_m$  correspondant à la valeur  $x = 0$ , on parle alors de "potentiel zeta"  $\Phi_\zeta$ . Contrairement au potentiel du métal, on ne peut pas faire varier le potentiel zeta en appliquant une tension électrique.

**. Modèle de Stern**

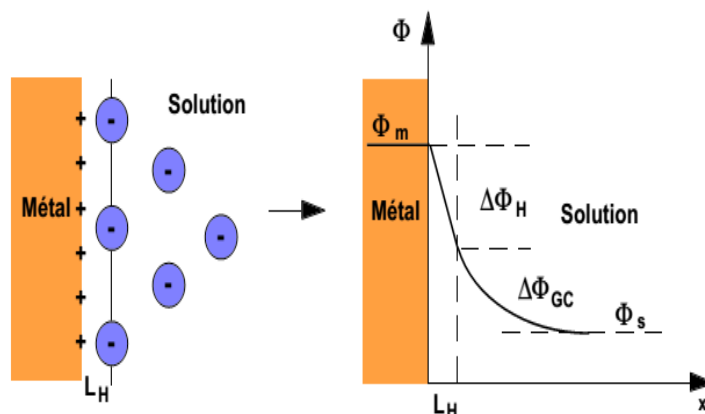
Ce modèle, schématisé à la Figure I.30, est en fait une combinaison des deux modèles précédents.

La différence de potentiel  $\Delta\Phi$  entre le métal et la solution comprend donc deux termes, l'un,  $\Delta\Phi_H$ , dû à une couche compacte de type Helmholtz, et l'autre,  $\Delta\Phi_{GC}$ , rendant compte d'une couche diffuse de type Gouy-Chapman :  $\Delta\Phi = \Delta\Phi_H + \Delta\Phi_{GC}$ .

Par analogie avec un circuit électrique contenant deux condensateurs en série, on obtient, pour la capacité de double couche, la relation suivante :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \quad (I.23)$$

La capacité résultante dépend donc essentiellement de la plus petite des capacités.



*Figure I.30 : Modèle de Stern de la double couche*

Le modèle de Stern donne une bonne description du comportement électrique de l'interface métal-solution pour de nombreux systèmes, mais il ne permet pas de rendre compte de

manière satisfaisante de l'influence de la nature chimique des anions et de l'orientation cristalline de la surface du métal sur la capacité de double couche.

D'autres modèles plus élaborés, basés sur des considérations de la mécanique quantique, permettent de rendre compte des différences observées en fonction de l'orientation cristalline par une prise en compte de la distribution des électrons.

#### **I.5 .4 Interface oxyde superficiel électrolyte**

Les phénomènes de corrosion donnent souvent lieu à la formation d'une couche d'oxyde semi-conducteur ou isolant à la surface du métal, ou encore mettent en jeu un matériau déjà recouvert d'une mince couche d'oxyde préalablement formée, soit naturellement à l'air, soit volontairement par un traitement spécifique. Le comportement à la corrosion d'un tel matériau sera donc influencé par les propriétés de l'interface oxyde superficiel - électrolyte.

Du point de vue électronique, un oxyde isolant ou semi-conducteur se distingue d'un métal par sa structure de bande :

- Dans les métaux, la bande de valence est partiellement occupée par les électrons et chevauche la bande de conduction.
- Dans les semi-conducteurs ou les isolants (à 0 K), la bande de valence est totalement occupée et la bande de conduction est entièrement vide. Les deux bandes d'énergie sont séparées par une "bande interdite" dont la largeur correspond à la différence entre le niveau haut de la bande de valence et le niveau bas de la bande de conduction.

Lorsque la température de l'oxyde augmente, certains électrons possèdent assez d'énergie pour sauter de la bande de valence à la bande de conduction. Chaque saut d'électron correspond alors à une lacune de charge positive dans la bande de valence. Ces lacunes sont mobiles et contribuent avec les électrons à la conduction du courant électrique. Les oxydes isolants se différencient des semi-conducteurs par une bande interdite plus large. Lorsque cette dernière dépasse en effet quelques eV, les électrons ne peuvent plus accéder à la bande de conduction et par conséquent ne peuvent pas se mouvoir sous l'action d'un champ électrique.

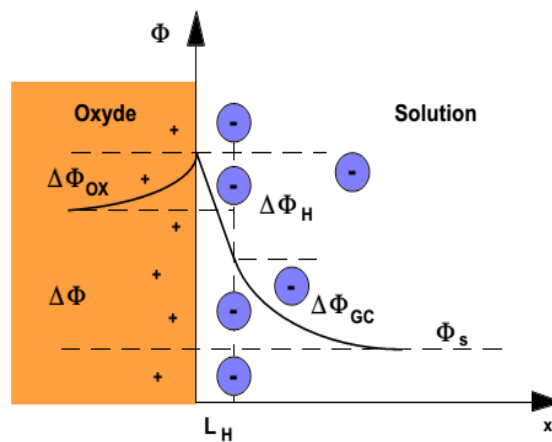
##### **I.5 .4.1 Couche de charge d'espace**

Contrairement à ce que nous avons vu pour un métal, les charges de l'oxyde ne sont pas situées à sa surface mais réparties sur une certaine épaisseur qui forme la **couche de charge d'espace**, comparable à la double couche diffuse que nous avons vue pour les électrolytes. La

présence de cette charge d'espace entraîne une inclinaison positive ou négative des bandes d'énergie au voisinage de la surface, ce qui se traduit par une différence de potentiel  $\Delta\Phi_{OX}$  entre l'intérieur et l'extérieur de l'oxyde semi-conducteur.

**I.5.4.2 Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur électrolyte**

Une interface semi-conducteur-électrolyte présente donc une double couche différente de celle que nous venons de décrire pour une interface métal-solution. La différence de potentiel à l'interface est la somme de trois termes :  $\Delta\Phi_{OX}$ , dû à la charge d'espace, et  $\Delta\Phi_H$  et  $\Delta\Phi_{GC}$  correspondant aux couches de Helmholtz et Gouy-Chapman dans l'électrolyte (Figure I.31).



*Figure I.31: Double couche à l'interface oxyde semi-conducteur – électrolyte*

La capacité de double couche équivalente résulte donc de la somme de trois termes :

$$\frac{1}{C} = \frac{1}{C_{OX}} + \frac{1}{C_H} + \frac{1}{C_{GC}} \tag{I.24}$$

En général, le terme  $C_{OX}$  est très inférieur aux capacités de double couche de Helmholtz et de Gouy-Chapman et l'on a en pratique  $C \approx C_{OX}$ .

La mesure de la capacité d'une électrode semi-conductrice permet donc d'obtenir une information directe sur la charge d'espace.

*Chapitre II*

*Protocole*

*Expérimental*

## **Techniques et méthodes de caractérisations**

Nous décrivons dans ce chapitre :

- Les appareillages utilisés. Un bref résumé du principe de fonctionnement de chaque méthode est fourni pour chacun des appareils.
- Les principales caractéristiques des matériaux élaborés dans le cadre de cette étude à savoir des alliages Pb-Sn. avec des teneurs en Sn variant entre 0 et 5%

### **II. 1. Techniques de caractérisation**

#### **II.1.1. Observations morphologiques**

##### **II.1.1. 1. Microscope optique**

Le microscope optique est un instrument qui est connu de la plupart des scientifiques. C'est notamment cet instrument qui est à la base des découvertes les plus importantes de la biologie. Depuis la fin du dix-neuvième siècle, il est largement employé pour l'étude des matériaux. La microscopie optique permet d'obtenir des informations sur les éléments constitutifs des microstructures telles que la texture, la dimension des grains et les différentes phases présentes.

##### **Condition d'analyse**

La microstructure des matériaux, s'étudie au microscope optique après polissage de l'échantillon et attaque chimique

Le microscope optique utilisé dans cette étude est de Model NMM-820TRF, équipé d'une caméra TOUPCAM (UCMOS08000KPB) pilotée par le logiciel Toup View, permet l'observation des échantillons avec un agrandissement qui varie de 50 à 1000 fois figure II.1.



*Figure II.1: Microscope optique Model NMM-820TRF, équipé d'une caméra TOUPCAM (UCMOS08000KPB)*

### **II.1.1.2 Microscopie électronique à balayage (MEB) et Spectroscopie de rayonnements-X dispersive en énergie (EDS)**

#### **a. Principe (MEB)**

Le principe du microscope électronique à balayage est de faire correspondre le déplacement d'un faisceau d'électrons focalisé sur un échantillon de façon synchrone avec le déplacement d'un faisceau d'électrons sur un écran cathodique [119].

Lorsque le faisceau d'électrons d'énergie  $E_0$  pénètre dans un échantillon solide, il subit un certain nombre d'interactions, élastiques et inélastiques. Les interactions élastiques, principalement avec le noyau, induisent en outre des variations plus ou moins brutales de la direction des électrons incidents (« diffusion »). La résultante de ces interactions induit pour chaque électron une « trajectoire électronique », de longueur finie et de forme aléatoire. Les interactions inélastiques provoquent une perte progressive de son énergie, pour une grande part par transfert aux électrons des orbitales atomiques, provoquant excitation et ionisation des atomes présents, et pour une moindre part par perte radiative lors de l'interaction avec le noyau (rayonnement de freinage appelé souvent Bremsstrahlung). Les principales émissions électroniques et électromagnétiques dues aux interactions d'un faisceau d'électrons avec un échantillon sont présentées sur la figure 2. Parmi la vaste gamme de signaux, on peut distinguer [120]:

- les électrons secondaires qui sont issus de l'interaction inélastique des électrons primaires avec les électrons orbitaux (en particulier les électrons de valence). Les

électrons secondaires possèdent en moyenne une énergie de l'ordre de quelques électrons-volts

- les électrons rétrodiffusés qui proviennent du faisceau primaire et qui ont une énergie comprise entre 0 et  $E_0$ , la plupart n'ayant subi qu'un nombre limité de chocs élastiques ou quasi élastiques,
- les électrons Auger, absorbés, transmis,
- les photons : X, visible, UV, IR...
- les paires électrons-trous (semi-conducteurs)

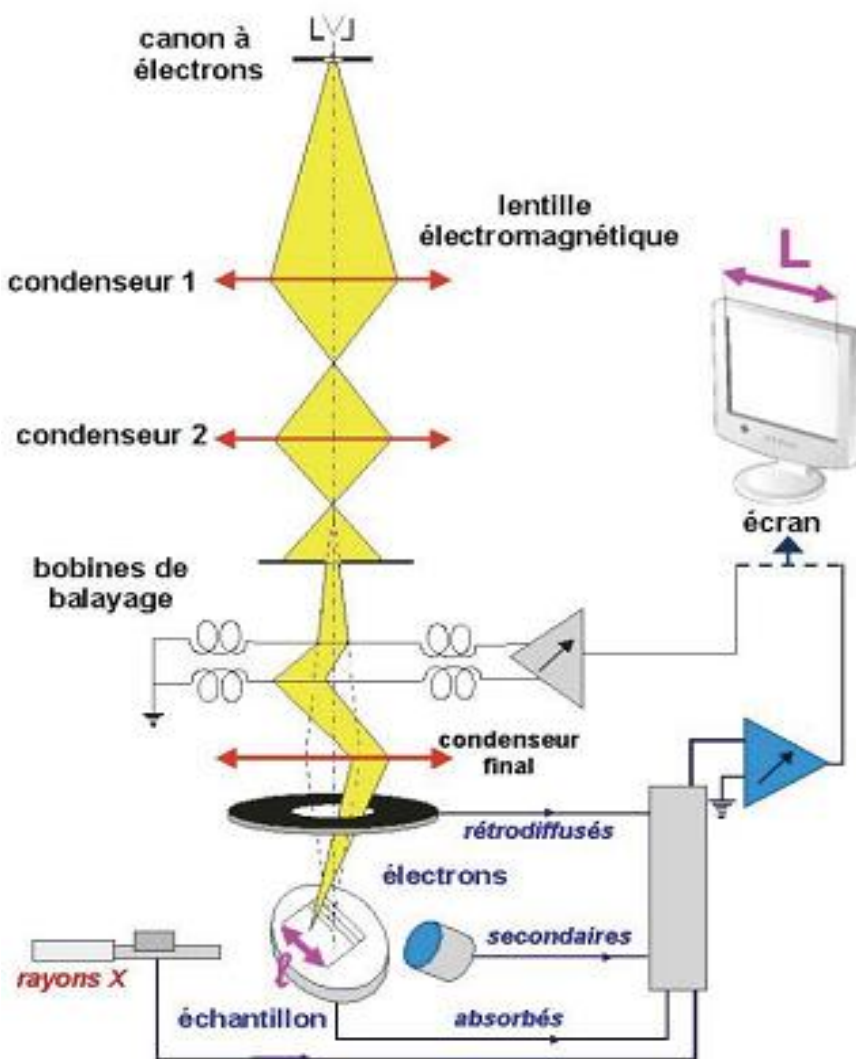
Un microscope électronique à balayage est constitué principalement par[121] :

- une colonne maintenue sous un vide secondaire
- Une source d'électrons appelée canon et d'un dispositif de haute tension, accélérateur des électrons
- un ensemble de lentilles électromagnétiques appelés condenseurs destiné à former un pinceau fin et intense
- Une lentille électromagnétique finale appelée « objectif » qui permet de focaliser le faisceau sur la surface à examiner
- un diaphragme objectif
- Un dispositif de déflexion piloté par un générateur de balayage
- une platine porte-objet mobile
- Des détecteurs
- Un système de visualisation d'image couplé de manière synchrone au même générateur de balayage

### **b. Principe (EDS)**

La spectroscopie dispersive en énergie (EDS), est une technique couplée à l'utilisation d'un MEB ou d'un Microscope Electronique en Transmission (ou TEM) permettant une identification des éléments chimiques constituant la surface sondée. Il s'agit d'une méthode d'analyse qualitative même si des informations quantitatives peuvent être obtenues lorsque des conditions strictes de planéité et d'uniformité sont réunies. En pénétrant dans l'échantillon, le faisceau d'électrons incident diffuse et constitue un volume d'interaction (ou poire de diffusion) dont la forme dépend principalement de la tension d'accélération et du numéro atomique des éléments chimiques constituant la surface de l'échantillon. Parmi les émissions résultant de l'irradiation de l'échantillon par les électrons, ce sont les rayons X caractéristiques générés qui peuvent être utilisés pour l'identification des éléments chimiques[121].

La figure II.2 illustre le schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS



*Figure II.2 : schéma du principe d'un MEB équipé d'un détecteur EDS*

### Condition d'analyse

L'appareil de MEB équipé d'un détecteur EDS utilisé dans cette étude est de Model Quanta FEG 250 à filament de tungstène figure II.3. Les tensions de travail sont comprises entre 10 et 20 kV



*Figure II.3: Photographie de l'appareil MEB équipé d'un détecteur EDS (Quanta FEG 250 à filament de tungstène)*

## II.1.2. Caractérisations des propriétés mécaniques

Afin de caractériser le comportement mécanique d'un ou de plusieurs matériaux soumis à des forces extérieures qui engendrent des **contraintes** et des **déformations**, on a recours à un certain nombre d'essais mécaniques

On peut distinguer :

**Les essais peu liés au temps** (dans lesquels la déformation provoquée est peu liée à la durée d'application de la force) :

- L'**essai de traction**, de compression ou de flexion, détermine l'aptitude à la déformation d'un matériau soumis à un effort progressif
- L'**essai de dureté** fournit des renseignements sur la résistance à la pénétration d'une pièce dure soumise à un effort constant
- L'**essai de résilience** caractérise la résistance au choc

**Les essais fortement liés au temps** (dans lesquels la déformation provoquée dépend de la durée d'application de la force) :

- L'**essai de fatigue** étudie le comportement du matériau vis à vis de sollicitations alternées bien inférieures à la contrainte nécessaire pour le rompre
- L'**essai de fluage** mesure la déformation, en fonction du temps, du matériau sous charge constante.

### II.1.2. 1. Dureté

La dureté Vickers est ajustée à la taille de l'empreinte laissée par un diamant pyramidal à base carrée d'angle au sommet  $136^\circ$  sous l'action d'une force [122] figure II.4. Car la taille de l'empreinte carrée laissée par l'indenteur est généralement très petite, ses diagonales sont mesurées par microscopie optique pour calculer la dureté de l'échantillon

Généralement la gamme des forces utilisables (5 à 100 kgf) permet d'appliquer cette méthode avec toutes les dimensions d'échantillons. Pour des raisons de fiabilité de l'essai, la force est choisie de telle manière à donner une empreinte ayant la diagonale moyenne inférieure aux deux tiers de l'épaisseur. D'autres sources préconisent que la profondeur de pénétration ne dépasse pas le huitième de l'épaisseur de la pièce à tester [123,124].

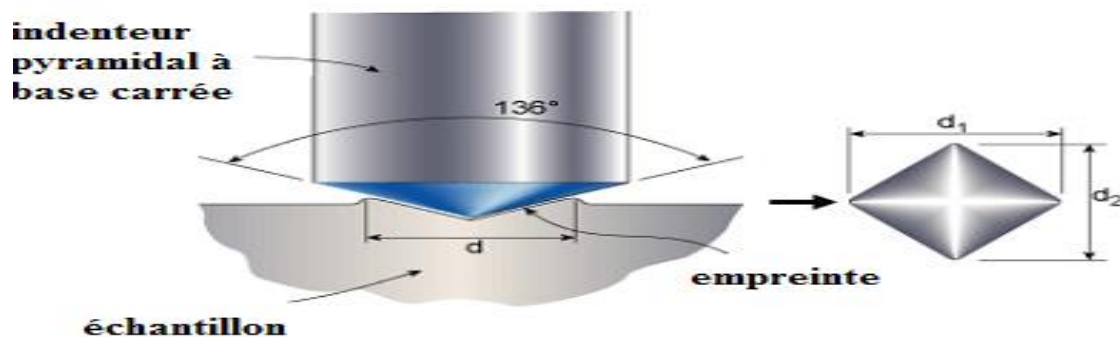
La dureté Vickers (HV) est calculée avec la relation suivante :

$$H_V = \frac{2P \sin(136^\circ/2)}{d^2} = \frac{1.854 P}{d^2} \quad (\text{II.1})$$

Avec

**P** = charge appliquée en gramme

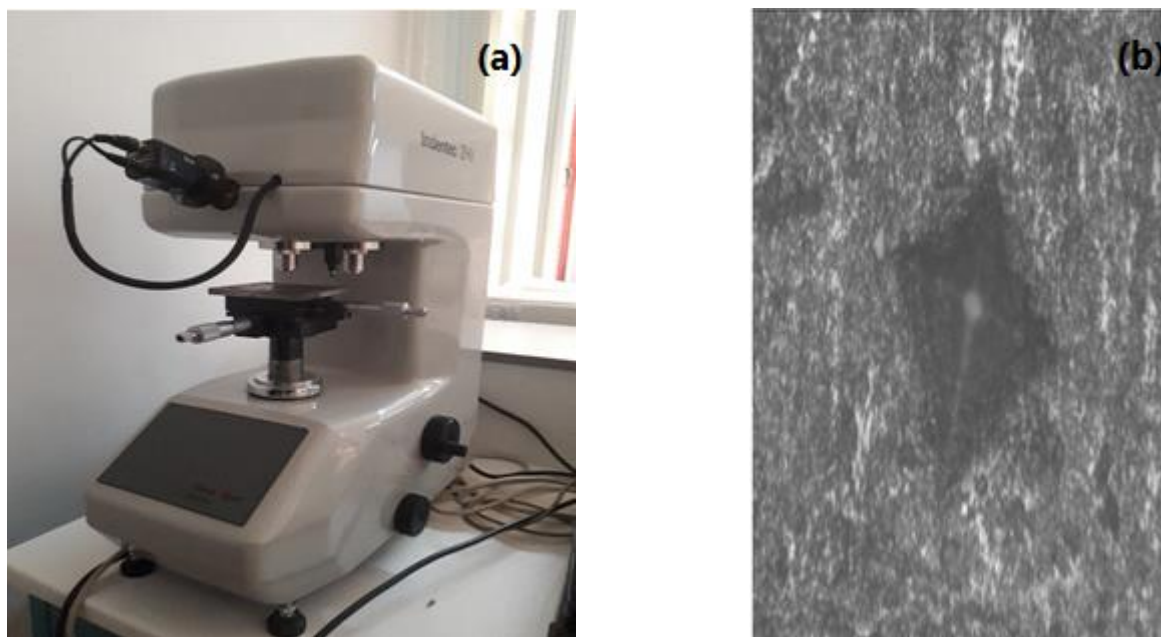
**d (mm)** la moyenne des deux diagonales de l'empreinte carrée



*Figure II.4: Principe de dureté Vickers.*

### Condition d'analyse

Les tests de dureté ont été réalisés au moyen d'un microduromètre de marque Zwick/roell Indentec ZHV (figure II.5) à indenteur Vickers sous une charge appliquée de 0.050 Kgf pendant 10 s. Les valeurs données correspondent à une moyenne d'au moins trois mesures.



**Figure II.5 :** (a) Duromètre Zwick/roell Indentec ZHV (b) Micrographie de l'empreinte obtenue

### II.1.2. 2. Essais de Traction

L'essai le plus fréquemment utilisé afin de déterminer le comportement mécanique d'un matériau est l'**essai de traction**. Cet essai est caractérisé par sa facilité de mise en œuvre et par la richesse des informations fournies.

On exerce une force de traction sur un barreau de dimension standardisée, jusqu'à sa rupture, en suivant un processus de mise en charge à une vitesse de déformation constante. L'éprouvette d'essai est prélevée dans le matériau à caractériser et usinée à des dimensions normalisées, afin d'assurer une meilleure comparaison des essais effectués dans différents laboratoires. Pour chaque type de matériau, il existe un type d'éprouvette.

En enregistrant la force appliquée à l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif on obtient un diagramme contrainte-déformation.

#### - **Eprouvettes**

L'essai de traction est exécuté soit sur des barres de section constante, soit sur des éprouvettes cylindriques ou prismatiques prolongées de part et d'autre par des têtes d'attache de forme appropriée pour la fixation figure II.6.

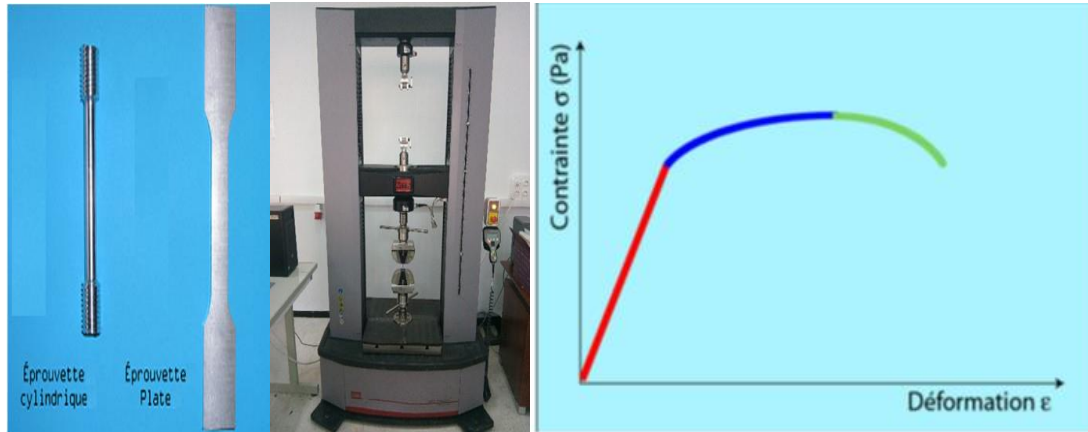


Figure II.6 : Epreuve. Machine de traction. Courbe contrainte-déformation

### - Diagramme de traction

La considération des conditions qui règnent en chaque point d'un matériau soumis à des forces mécaniques conduit aux notions de contrainte et de déformation. La définition claire et utilisable de ces deux notions est due à Augustin CAUCHY (1789-1857). Quand on soumet un corps à l'action de forces extérieures, des contraintes s'établissent par réaction, à l'intérieur de ce corps. A ces contraintes sont associées des déformations.

Pour s'affranchir de la dépendance des dimensions du matériau, les paramètres **contrainte** et **déformation** sont utilisés

**La contrainte** détermine avec quelle intensité les atomes du matériau sont écartés les uns des autres ou comprimés les uns sur les autres. Cette contrainte est, pour une traction simple, la force qui agit sur une unité de surface du matériau.

$$\sigma = F/S \quad (II.2)$$

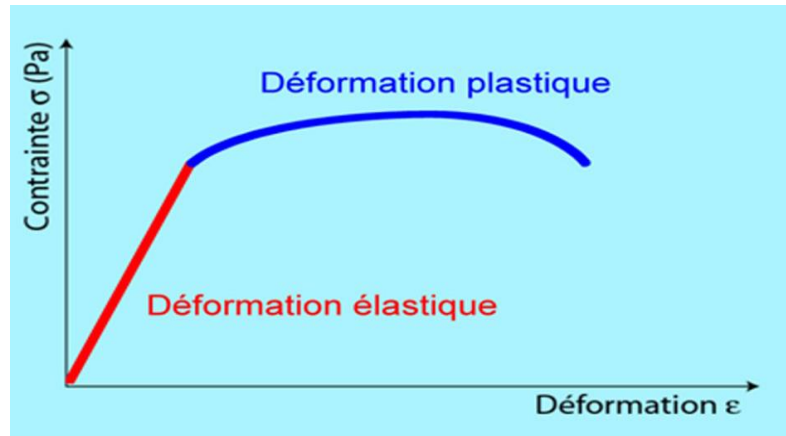
Elle se mesure en Pascal (Pa).

### - diagramme contrainte-déformation en traction d'une éprouvette en métal

En enregistrant la force appliquée à l'éprouvette par la machine de traction et son allongement progressif on obtient un diagramme contrainte-déformation.

L'application d'une force provoque initialement une déformation élastique de l'éprouvette. Cela se traduit sur le diagramme par une droite car la déformation est proportionnelle, pour un métal, à la contrainte (loi de HOOKE).

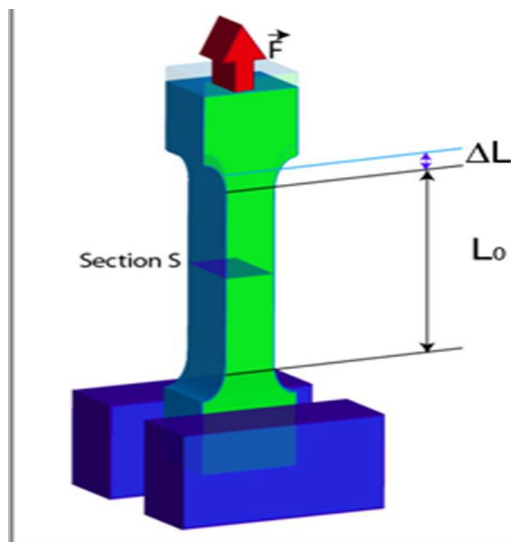
Cette déformation élastique est réversible. Si la contrainte est annulée, l'éprouvette revient instantanément à sa forme initiale. Cette déformation élastique est suivie d'une déformation irréversible (permanente) appelée déformation plastique, qui se traduit sur le diagramme par une courbe qui se termine au moment de la rupture de l'éprouvette.



*Figure II.7 : Courbe contrainte-déformation. Domaine élastique et domaine plastique*

Différents paramètres sont remarquables :

- **Le module d'élasticité E** (ou module de YOUNG) donné par la pente du domaine élastique du diagramme contrainte-déformation.



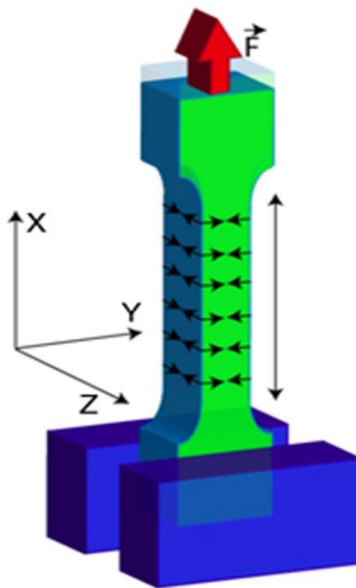
*Figure II.8: Traction simple : force et allongement*

**Le module d'élasticité :**

Si l'on raisonne, par simplification, sur un corps parallélépipédique supposé à une seule dimension dans un essai de traction dans un seul axe (uniaxiale, selon l'axe des x), l'éprouvette subit un allongement (**Figure II.8**). Pour les petites déformations, il existe une relation linéaire entre la contrainte et la déformation :

$$\sigma_x = E \cdot \epsilon_x = E \Delta L / L_0 = E(L - L_0) / L_0 \quad (\text{II. 3})$$

E est le module d'élasticité ou **module de YOUNG**



*Figure II.9 : déformations dans les trois directions*

réalité, l'éprouvette se déforme dans les 3 directions (Figure II.9).

Dans le sens Ox il y a un allongement, dans les sens Oy et Oz il y a raccourcissement.

Dans ce cas de traction simple, si les contraintes  $\sigma_y$  et  $\sigma_z$  sont nulles, les déformations  $\epsilon_y$  et  $\epsilon_z$  ne le sont pas. Les 3 déformations sont reliées par le coefficient de POISSON.

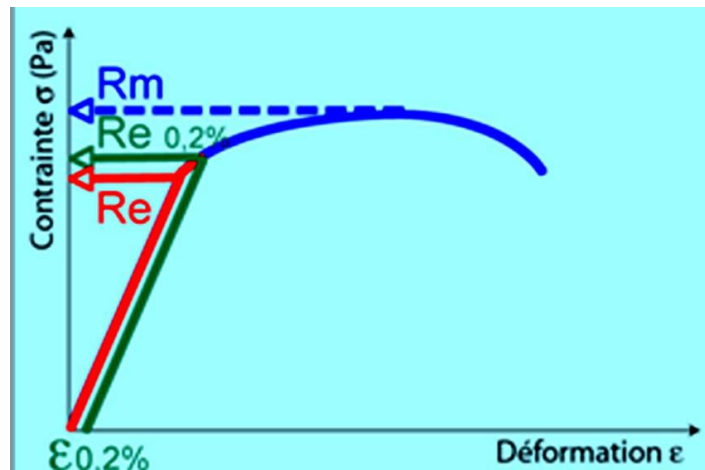
$$\sigma_x = -\sigma_y/\nu = -\sigma_z/\nu \quad (\text{II. 4})$$

$\nu$  est le coefficient de POISSON

- La limite d'élasticité  $R_e$  correspond à la contrainte à partir de laquelle le matériau commence à se déformer plastiquement. En pratique, bien que la définition soit simple, cette limite est difficile à apprécier car le passage du domaine élastique au domaine plastique se fait de façon progressive. La difficulté de lecture donnerait des interprétations erronées de

cette limite d'un laboratoire à l'autre. Pour s'en affranchir, on a déterminé une limite conventionnelle d'élasticité à 0,2% ( $R_{e 0,2\%}$ ). C'est la contrainte pour laquelle on mesure une déformation plastique de 0,2%.

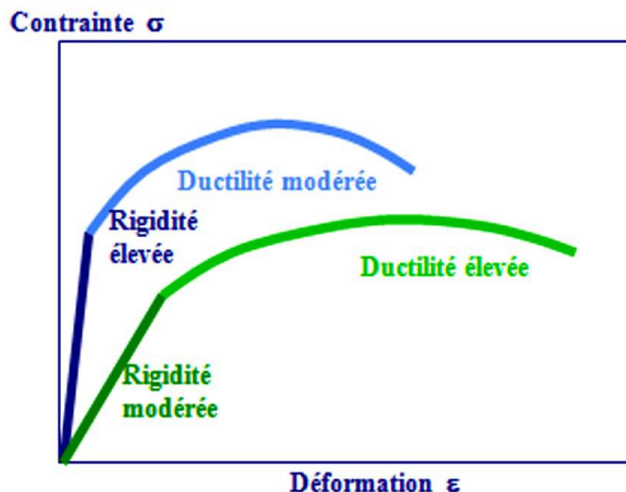
- La résistance à la traction  $R_m$  se définit comme la contrainte maximale atteinte durant l'essai de traction.
- L'allongement à la rupture  $R_e$  que l'on peut lire sur le diagramme ou sur l'éprouvette rompue.



*Figure II.10 : Courbe contrainte-déformation. Limite d'élasticité et résistance à la traction*

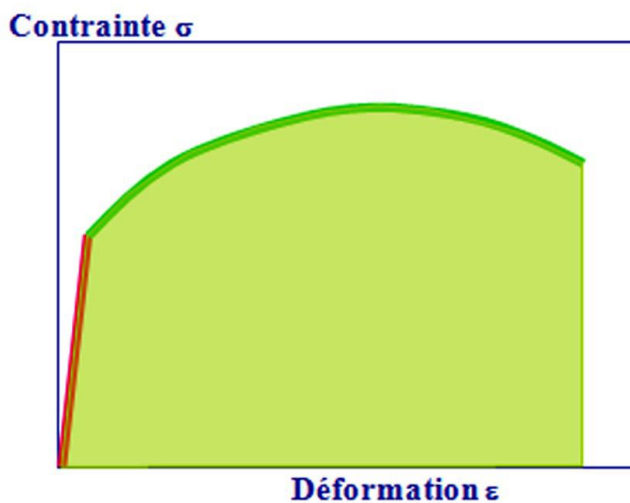
On peut également définir certaines caractéristiques déterminées par l'essai de traction :

- la rigidité est fonction de l'énergie des liaisons entre les atomes ou les molécules constituant le matériau. On mesure la rigidité principalement par le module d'YOUNG. Plus ce module est élevé, plus le matériau est rigide.
- la résistance caractérise la contrainte maximale qu'un matériau supporte avant de se rompre. Cette résistance est fonction de l'intensité des liaisons mais également de la forme des pièces ou de ses défauts.
- la ductilité correspond à la capacité d'un matériau à se déformer de façon permanente avant de se rompre. Plus l'allongement à la rupture est élevé, plus le matériau est considéré comme ductile. A l'opposé, lorsque la déformation permanente est très réduite ou nulle, on parle d'un matériau fragile. Un matériau fragile peut présenter une résistance très élevée (figure II.11).



*Figure II.11 : Courbe contrainte-déformation. Deux matériaux avec des rigidités et des ductilités différentes*

- la ténacité qui représente la quantité d'énergie absorbée à la rupture par un matériau. Elle caractérise la résistance à la propagation brutale de fissures. Sa valeur est égale à l'aire de la surface sous la courbe contrainte-déformation. Cette caractéristique est importante pour les céramiques.



*Figure II.12 : Courbe contrainte-déformation. Ténacité = surface sous la courbe*

### comportement macroscopique d'une éprouvette en métal en traction simple

Durant la première partie de l'essai, l'éprouvette a un comportement élastique linéaire. Théoriquement, la pente de la droite est égale au module de YOUNG. Il y a réversibilité totale et instantanée de la déformation.

La déformation élastique est suivie de la déformation plastique.

D'abord, l'allongement de l'éprouvette est accompagné d'une contraction homogène (uniforme) sur toute la longueur de l'échantillon. À partir d'un certain taux de déformation critique (contrainte maximale) la contraction de la section cesse d'être homogène et devient de plus en plus importante en un seul endroit. On parle du phénomène de striction. Dès le début du processus de striction, la section locale diminue rapidement et la résistance à l'allongement de l'éprouvette qui est proportionnelle à la section diminue également.

Lorsque la rupture se produit l'éprouvette se contracte de manière brutale en restituant l'énergie stockée. Cette contraction s'accompagne d'une émission sonore qui a pour origine la transformation de l'énergie élastique en énergie cinétique.

### Condition d'analyse

Les essais ont été réalisés sur une machine de traction (MTS Criterion model 46  $F_{\max}=100\text{KN}$ ) pilotée par le logiciel de TestSuit. L'éprouvette se forme cylindrique de diamètre 4 mm et de longueur initiale  $L_0$  de 40 mm. La vitesse de déplacement de la traverse est de 2 mm/min (Figure II.13)



Figure II.13. : Machines d'essais de traction (MTS Criterion model 46  $F_{\max}=100\text{KN}$ )

## II. 1. 3. Techniques électrochimiques

### II. 1. 3. 1. Spectroscopie d'impédance

La spectroscopie d'impédance électrochimique est une technique de mesure électrochimique en mode transitoire. Elle permet de recueillir des informations sur la cinétique électrochimique dans le cas d'études des interfaces électrode/électrolyte sans destruction de l'échantillon. Elle permet également de séparer les étapes élémentaires des processus électrochimiques globaux en identifiant les réponses obtenues après un balayage des fréquences élevées (100 KHz) aux fréquences les plus basses (100 mHz).

#### Principe

La méthode de spectroscopie d'impédance électrochimique fait appel aux analogies qui existent, sous certaines conditions de linéarité et de stabilité du système, entre une réaction électrochimique et un circuit électrique équivalent comportant des résistances et des capacités associées, suivant un schéma plus ou moins complexe qui dépend des différentes étapes intervenant au cours de la réaction [125].

La spectroscopie d'impédance électrochimique consiste à mesurer la fonction de transfert obtenue à la suite d'une perturbation d'un système électrochimique donné. Il s'agit d'imposer à ce système une perturbation sinusoïdale en potentiel (en mode potentiostatique) ou en courant (en mode galvanostatique). La mesure de la réponse en courant ou en potentiel permet d'obtenir l'impédance  $Z(\omega)$  (figure II.14). Les deux signaux de perturbation sont  $E(t)$  et  $I(t)$  avec :

$$E(t) = E_0 * \sin(\omega . t) \quad (\text{II. 5})$$

Et

$$I(t) = I_0 * \sin(\omega . t + \varphi) \quad (\text{II. 6})$$

Avec une pulsation  $\omega = 2\pi f$ ,  $E_0$  l'amplitude en potentiel,  $I_0$  l'amplitude en courant et  $\varphi$  le déphasage.



*Figure II.14: Schéma d'une impédance électrochimique*

L'impédance électrochimique se définit comme le rapport entre le signal de sortie sur le signal d'entrée:

$$Z(\omega) = \frac{E(\omega)}{I(\omega)} \quad (\text{II. 7})$$

Avec  $E(\omega)$  et  $I(\omega)$ , les transformées de Fourier dans le domaine fréquentiel, respectivement du potentiel  $E(t)$  et du courant  $E(t)$ . L'impédance  $Z(\omega)$  est donc un nombre complexe qui peut s'écrire sous deux formes, géométrique et algébrique avec :

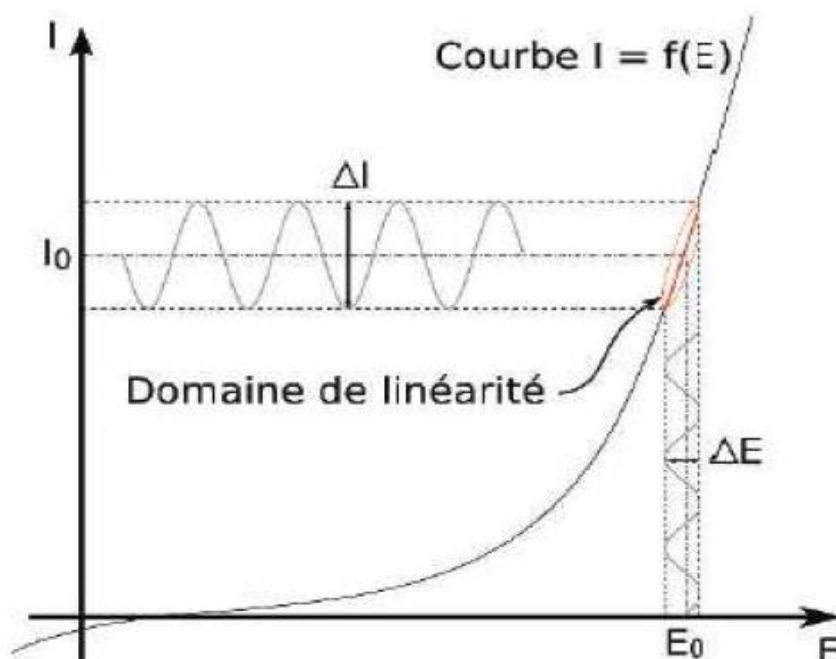
$$Z(\omega) = |Z(\omega)|e^{j\varphi(\omega)} \quad (\text{II. 8})$$

$$Z(\omega) = |Z_r(\omega)| + jZ_j(\omega) \quad (\text{II. 9})$$

Avec  $|Z(\omega)|$  le module,  $Z_r(\omega)$  la partie réelle,  $Z_j(\omega)$  la partie imaginaire de l'impédance et  $\sqrt{j} = -1$ .

En présence d'une réaction électrochimique, en régime de corrosion par exemple, le courant (ou le potentiel) stationnaire peut évoluer au cours du temps. L'impédance électrochimique doit être mesurée pour une dérive de courant (ou de potentiel) très faible. Il faut donc s'assurer de réaliser une expérience sur une durée limitée.

Comme le montre la figure II. 15, l'amplitude de la perturbation en potentiel (ou en courant) doit être suffisamment faible pour être dans le domaine des petits signaux, c'est-à-dire dans le domaine de linéarité [126].



**Figure II. 15:** Schémas sur le principe d'analyse d'impédance électrochimique.

Deux représentations graphiques de la fonction de transfert  $Z(\omega)$  sont couramment utilisées :

- L'une, en coordonnées cartésiennes, représente la partie imaginaire  $-Z_i(\omega)$  en fonction de la partie réelle de la fonction de transfert  $Z_r(\omega)$ . Il s'agit de la représentation dans le plan de Nyquist.
- L'autre, dans le plan de Bode, représente le logarithme du module de la fonction de transfert  $\ln|Z(\omega)|$  ainsi que la phase  $\varphi$  en fonction du logarithme de la fréquence  $\ln(f)$ .

L'interprétation des diagrammes permet de déterminer les différents processus qui ont lieu à l'électrode. Dans certains cas, notamment lorsque les constantes de temps des étapes élémentaires sont mal découplées, il est nécessaire de modéliser l'impédance du système électrochimique par celle d'un circuit électrique équivalent.

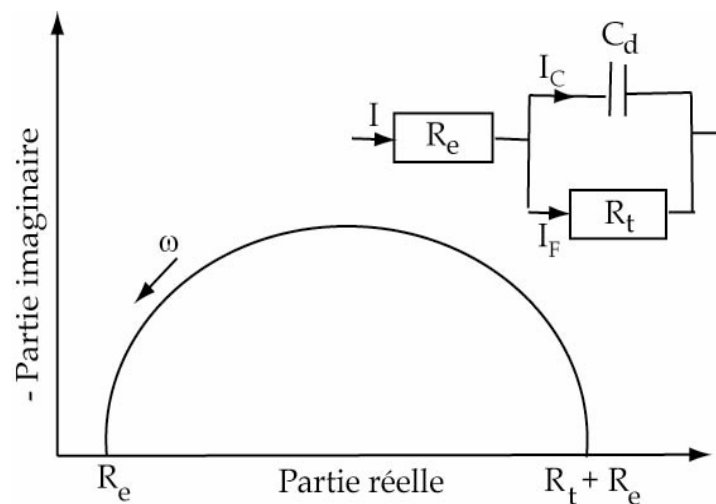
La partie suivante détaille les différents profils des diagrammes dans le plan de Nyquist qui peuvent être observés en corrosion, et, lorsque les processus opérant à l'interface métal/électrolyte ne sont pas trop complexes, un circuit équivalent, qui permet de modéliser le diagramme, est proposé.

a) **Interprétation des diagrammes de Nyquist**- **Transfert de charge**

La plupart des modèles définissant l'interface électrolyte/électrode considèrent que le courant faradique  $I_F$  et le courant de charge de la double couche  $I_C$  peuvent être dissociés dans l'expression globale du courant  $I$  traversant le système, soit :

$$I = I_F + I_C \quad (\text{II.10})$$

L'interface peut être représentée, dans le cas de perturbations de faibles amplitudes, par un arc de cercle dans le plan de Nyquist, et être modélisée par un circuit électrique équivalent, dit de Randles (figure II.16)[127,128].



**Figure II.16 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas d'un processus de transfert de charge et circuit électrique équivalent.

La résistance  $R_e$  du circuit de Randles correspond à la résistance de l'électrolyte de conductivité finie. Dans le milieu d'étude choisi, la concentration en ions sulfate est suffisamment importante pour assurer une bonne conductivité de l'électrolyte et ainsi obtenir une valeur de  $R_e$  faible. Sur le diagramme de Nyquist, lorsque la fréquence tend vers l'infini ( $\omega \rightarrow \infty$ ), la valeur de l'impédance totale du système correspond uniquement à la résistance de l'électrolyte.

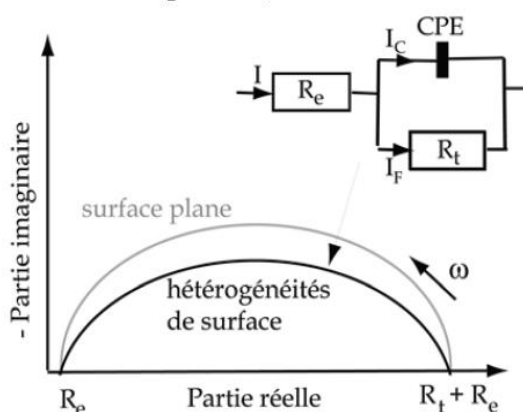
Le phénomène de charge de l'interface électrode/solution provoque l'apparition d'un courant capacitif (représenté par la capacité notée  $C_d$ ). La résistance de transfert de charges  $R_t$  est, quant à elle, traversée par le courant faradique. En absence de toute autre réaction que le transfert électronique,  $R_t$  est identifiée à la résistance de transfert de charge.

### - Hétérogénéités de surface

Dans certains cas, la modélisation, par un circuit électrique équivalent, de la boucle capacitive en hautes fréquences est difficile à cause de la présence d'hétérogénéités à la surface de l'électrode [129].

Les sites de réaction ne sont alors pas uniformément distribués et le demi-cercle représentant la résistance de transfert de charges et la capacité de la double couche dans la plan de Nyquist est aplati (figure II.17).

La modélisation du comportement de la double couche par une capacité devient imparfaite. Il convient alors d'ajouter à cette capacité une constante de temps, nommée élément de phase constante (CPE), qui est représentée par la valeur  $n$  [130]. Si  $n$  est proche de 0, la CPE représente une résistance, si elle est proche de -1, le comportement est celle d'une inductance et enfin pour  $n = 0,5$ , le résultat est équivalent à l'impédance de diffusion de Warburg [130,131].



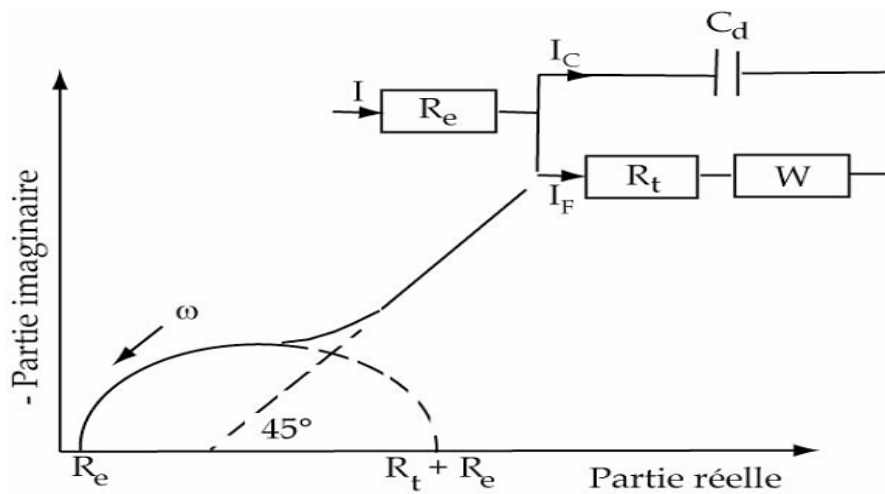
**Figure II.17:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique d'une surface hétérogène et circuit électrique équivalent [131].

### - Diffusion dans une couche d'épaisseur infinie

Lorsque le transport de matière à l'intérieur d'une couche d'épaisseur infinie limite l'oxydation de l'alliage, l'impédance, dans le plan de Nyquist, est représentée par une boucle

capacitive, liée au transfert de charge, pour les hautes fréquences et par une droite formant un angle de  $45^\circ$  avec l'axe des abscisses pour les basses fréquences (figure II.18). Celle-ci correspond à la diffusion des espèces à travers la couche d'épaisseur infinie (à travers l'électrolyte immobile par exemple).

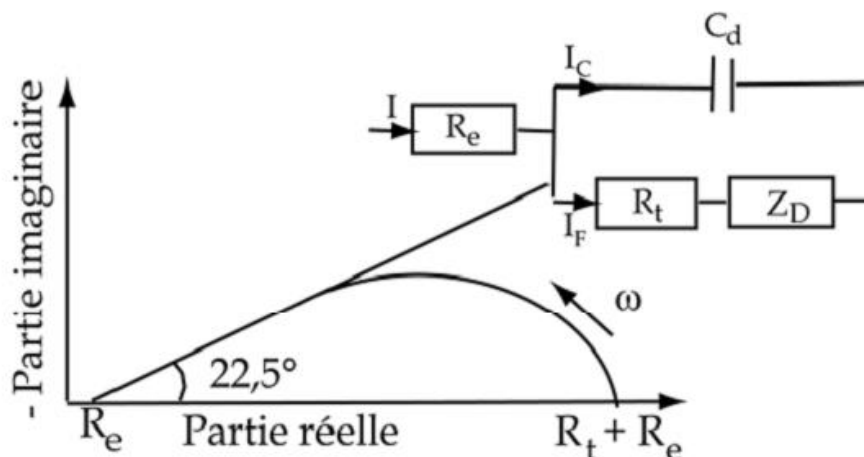
Le schéma électrique de l'impédance totale correspond à une capacité (celle de la double couche,  $C_d$ ) en parallèle avec l'impédance de diffusion,  $W$ , montée en série avec la résistance de transfert de charge,  $R_t$



*Figure II. 18 : Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, dans le cas où la diffusion à travers une couche infinie est le processus limitant la corrosion et circuit électrique équivalent*

- **Electrode poreuse**

Lorsque la couche formée à l'interface métal/électrolyte est poreuse, la diffusion à travers cette dernière peut être le processus limitant. Dans ce cas, le diagramme d'impédance représenté dans le plan de Nyquist présente une droite de diffusion en hautes fréquences, qui forme un angle de  $22,5^\circ$  avec l'axe des abscisses (figure II.19) [132].

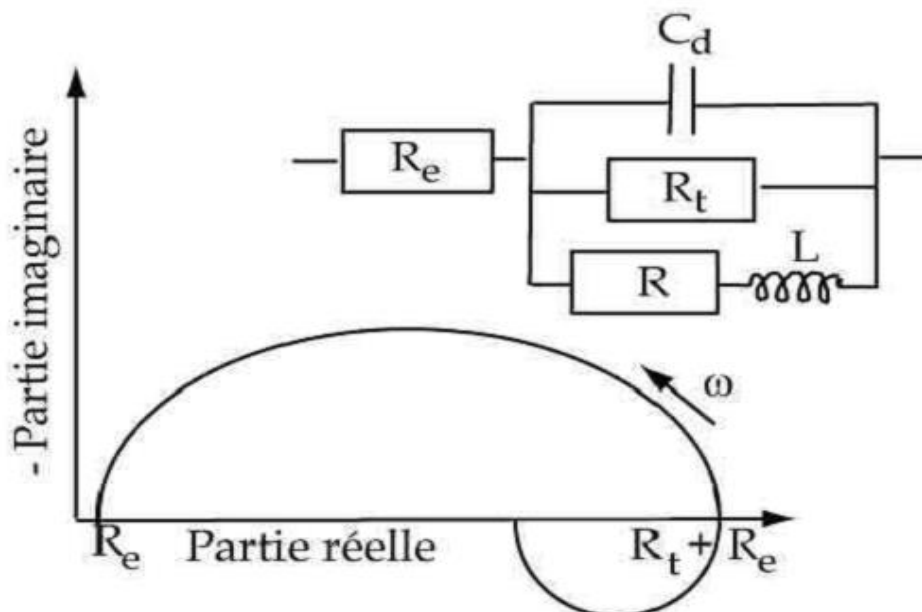


**Figure II.19 :** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une électrode poreuse et circuit électrique équivalent.

L'impédance de Warburg,  $W$ , est alors remplacée dans le circuit électrique équivalent, par l'impédance de diffusion à travers des pores macroscopiques, notée  $Z_D$  [133]. Cette grandeur tient compte de l'épaisseur de la couche de diffusion ainsi que du coefficient de diffusion de l'espèce diffusante à travers la couche. L'allure du diagramme d'impédance peut également donner des informations sur la géométrie des pores de la couche [134]. Cependant, la modélisation de la géométrie des pores est complexe.

#### - Etape d'adsorption

Dans les processus de corrosion, une étape intermédiaire d'adsorption d'une espèce peut avoir lieu à l'électrode. Celle-ci se manifeste sur le diagramme d'impédance, représenté dans le plan de Nyquist, par une boucle inductive (figure II.20) [135]. Elle est modélisée par une résistance  $R$  et une inductance  $L$  en parallèle avec le circuit de Randles [136]



**Figure II.20:** Représentation, dans le plan de Nyquist, de l'impédance électrochimique, d'une espèce adsorbée à la surface d'une électrode et schéma électrique équivalent [137].

Les processus lents, par exemple la diffusion, sont représentés en basses fréquences. Ainsi, une boucle inductive présente en basses fréquences signifie que le processus d'adsorption est limité par la diffusion.

### II. 1. 3. 2. Voltampérométrie cyclique : courbes intensité-potentiel

#### Principe

En électrochimie, la voltampérométrie cyclique est une technique d'analyse largement utilisée pour l'étude préliminaire de nouveaux systèmes électrochimiques. Celle-ci est basée sur la mesure d'un courant résultant de la réduction ou de l'oxydation des composés présents à l'interface électrode/électrolyte sous l'effet d'une variation contrôlée de la différence de potentiel entre l'électrode de travail et la référence dans des conditions de microélectrolyse dynamiques (hors équilibre). Il suffit d'appliquer à l'électrode de travail un balayage de potentiel variant linéairement avec le temps afin d'obtenir une réponse du système étudié (le courant) à l'excitation (le potentiel) responsable de la réaction électrochimique et en enregistrant directement la courbe du courant en fonction du potentiel appliqué correspondante[138].

### II. 1. 3. 3. Voltampérométrie linéaire

#### Principe

Cette technique consiste à imposer, entre l'électrode de travail et celle de référence, une variation de potentiel  $E(t)$  linéaire et à enregistrer l'évolution de la densité de courant  $I(t)$  qui circule entre l'électrode de travail et la contre électrode.

Cette technique sera utilisée pour évaluer le rôle de la teneur en étain sur le comportement électrochimique des Pb-Sn. Le potentiel initial correspond au potentiel d'abandon relevé après le décapage électrochimique. Pour des raisons d'appareillage, la voltampérométrie linéaire ne peut débuter que 30 secondes après la fin de la procédure de décapage.

D'un point de vue cinétique, on distingue deux catégories de réaction de corrosion, suivant l'étape réactionnelle limitant :

- La corrosion contrôlée par la cinétique des réactions de transfert de charge à l'interface métal/électrolyte ;
- La corrosion contrôlée par la rapidité du transport de masse de l'oxydant ou des produits de corrosion.

#### a) Transfert de charges

Dans la situation où les réactions opérant à l'électrode sont limitées par le transfert de charges, l'équation de Butler-Volmer donne une relation entre la surtension  $\eta$  étant définie comme l'écart entre le potentiel appliqué au système  $E$  et sa valeur à l'équilibre  $E_{corr}$  et la densité de courant  $I$  :

$$I(\eta) = I_a + I_c = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{\alpha n F \eta}{RT}\right) - \exp\left(\frac{-(1 - \alpha) n F \eta}{RT}\right) \right) \quad (\text{II. 11})$$

Où

$n$  : nombre d'électrons mis en jeu

$I$  : densité de courant global ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ )

$\alpha$  : coefficient de transfert électronique ( $0 < \alpha < 1$ )

$\eta$ : surtension appliquée à l'électrode  $\eta$  (V)

$I_{corr}$ : densité de courant de corrosion ( $A.cm^{-2}$ )

$R$ : constante des gaz parfaits ( $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ )

$T$ : température (K)

$F$ : constante de Faraday (96450 C)

La densité de courant  $I$  est la somme de la densité de courant partiel anodique  $I_a$  et de la densité de courant partiel cathodique  $I_c$ . Par convention, la densité de courant anodique est positive ( $I_a > 0$ ), et la densité de courant cathodique négative ( $I_c < 0$ ).

On peut introduire dans l'équation (II.11) les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$  définis comme suit :

$$\beta_a = \frac{RT}{\alpha nF} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (\text{II. 12})$$

On obtient ainsi :

$$I(\eta) = I_{corr} \left( \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) - \exp\left(-\frac{\eta}{\beta_c}\right) \right) \quad (\text{II. 13})$$

### b) Représentation de Tafel

Afin de déterminer expérimentalement les paramètres cinétiques  $i_{corr}$ ,  $\beta_a$  et  $\beta_c$ , une représentation logarithmique de la densité de courant est préférable, car elle met en évidence la relation linéaire entre le logarithme de  $I$  et la surtension  $\eta$ , lorsque cette dernière, en valeur absolue, est élevée (figure. III.5). Dans ce cas, les coefficients de Tafel anodique et cathodique peuvent être définis selon les relations (II.14) :

$$\beta_a = \frac{d\eta}{d \log I_a} \quad \text{et} \quad \beta_c = \frac{d\eta}{d \log I_c} \quad (\text{II. 14})$$

Quand la valeur absolue de la surtension est suffisamment grande, l'un des deux processus, anodique ou cathodique, domine l'autre. L'équation (II.13) devient alors, pour le domaine anodique:

$$I(\eta) = I_{corr} \exp\left(\frac{\eta}{\beta_a}\right) \tag{II. 15}$$

Le logarithme donne :

$$\ln I(\eta) = \ln I_{corr} + \frac{\eta}{\beta_a} \tag{II. 16}$$

En passant au logarithme de dix, on obtient :

$$\log |I(\eta)| = \log |I_{corr}| + \frac{\eta}{2.303\beta_a} \tag{II. 17}$$

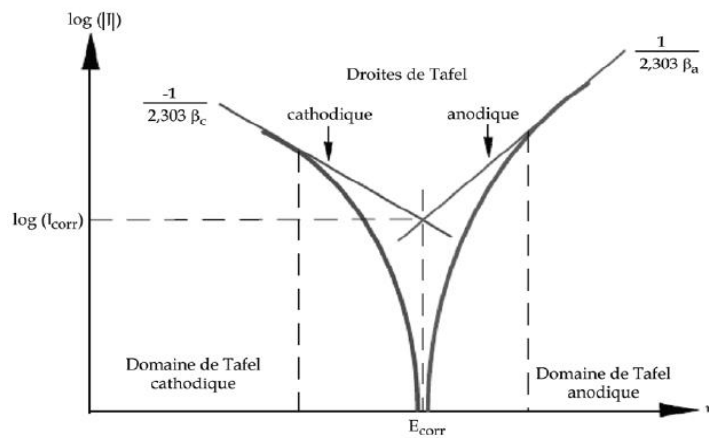
De façon analogue, pour le domaine cathodique, la relation qui relie le logarithme de la densité de courant à la surtension est définie par :

$$\log |I(\eta)| = \log |I_{corr}| + \frac{\eta}{2.303\beta_c} \tag{II. 18}$$

Les équations de Tafel (II.17) et (II.18) décrivent les limites anodique et cathodique de l'équation de Butler-Volmer. L'inverse de la pente de ces droites permet de déterminer les coefficients de Tafel anodique  $\beta_a$  et cathodique  $\beta_c$ . Pour une surtension nulle, les relations (II.17) et (II.18) deviennent :

$$\log I_a = \log |I_c| = \log I_{corr} \tag{II. 19}$$

L'intersection des droites de Tafel anodique et cathodique permet donc de déterminer la densité de courant de corrosion  $I_{corr}$  (figure II.21).



**Figure II.21:** Représentation schématique d'une courbe densité de courant - potentiel (coordonnées semilogarithmique) et des droites de Tafel.

## II. 2. Procédure de fabrication des alliages

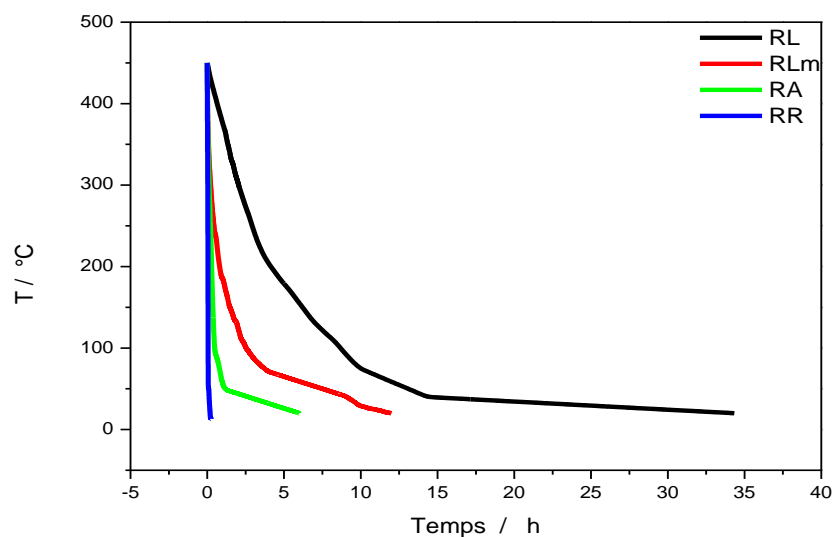
Des alliages binaires Pb – Sn avec différentes teneurs en Sn (0, 0,1, 1, 2 et 5% Sn) ont été préparés en faisant fondre des mélanges de Pb pur (99,89%) et de Sn pur (99,99%) dans un four électrique (figure II.16) à 350 ° C pendant 1 heure. La coulée est ensuite agitée soigneusement. Un moule cubique en acier à faible teneur en carbone d'une largeur de 80 mm a été utilisé. Le moule a été préchauffé à 200 ° C.

Quatre expériences ont été réalisées pour différentes conditions de refroidissement: (i) le moule a été préchauffé à 200 ° C et rempli de l'alliage fondu obtenu du four électrique et laissé à refroidir à l'air jusqu'à atteindre 25 ° C, (ii) avant le remplissage, l'intérieur du moule était recouvert d'une feuille d'aluminium de 2 mm et laissée à refroidir jusqu'à ce que la température atteigne la température souhaitée de 25 ° C, (iii) l'opération était la même que dans la deuxième expérience, avec 4 mm de feuilles d'isolation. La quatrième est réalisée par extraction de la chaleur à l'aide de l'eau circulant à grand débit afin d'obtenir une grande vitesse de refroidissement (solidification rapide (RR) ). La première condition permettait d'atteindre des vitesses de refroidissement plus élevées (RA) pendant la solidification. Cette vitesse correspond à celle de refroidissement à l'air habituellement ( $8,83 \text{ K.s}^{-1}$ ), la troisième condition induisant des vitesses de refroidissement plus basses (RL;  $0,24 \text{ K.s}^{-1}$ ) et la seconde était utilisée pour atteindre des vitesses de refroidissement intermédiaires (RLm;  $4,23 \text{ K.s}^{-1}$ ).



*Figure II.22: Four à moufle*

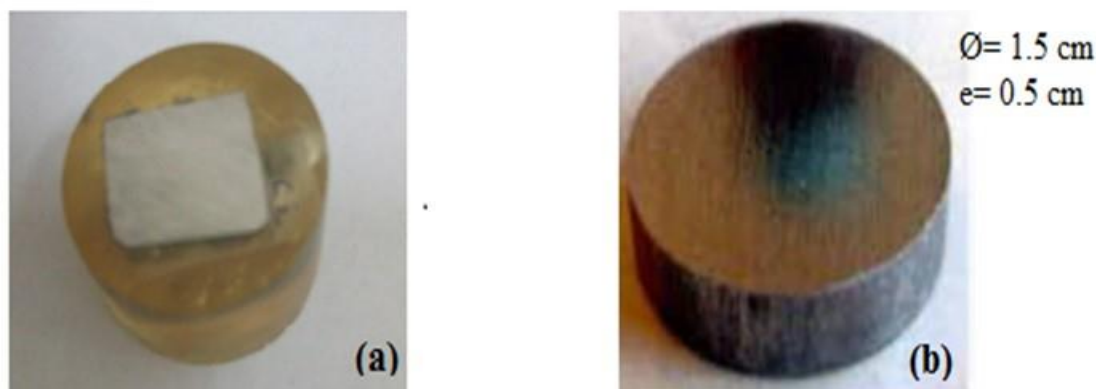
La diminution de la température en fonction du temps dans les quatre cas de refroidissements est suivie par simple thermocouple et représentée sur la figure II.23.



**Figure II.23** : courbe de refroidissement des alliages Pb-Sn

Les échantillons moulés ont été sectionnés transversalement à partir du centre du lingot, les dimensions des échantillons étaient 1,5 cm de diamètre et de hauteur 0.5 cm figure II.18(b). C'est sous cette forme de pastille que les échantillons ont été utilisés pour les analyses électrochimiques.

Pour l'observation microscopiques, les tests de dureté, et les analyses spectroscopie de rayonnements-X en énergie dispersive (**EDS**), les échantillons ont été enrobés à froid dans une résine époxy pour faciliter le polissage mécanique figure II.24(a)



**Figure II.24** : (a) photographie des échantillons enrobés pour observations morphologiques , les tests de dureté et les analyses **EDS**, (b) photographie des échantillons pour les analyses électrochimique

### II. 2. 1. Composition élémentaire

La composition élémentaire calculée des différents alliages étudiés est donnée ci-dessous:


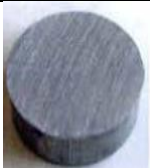


- Pb – 0% Sn
- Pb – 0.1% Sn
- Pb – 0.2% Sn
- Pb – 1% Sn
- Pb – 2% Sn
- Pb – 5% Sn

La composition élémentaire réelle de toutes les pièces étudiées a été déterminée par EDX

### II. 2.2. Polissage mécanique

Les échantillons subissent une série de polissage mécanique sous eau à l'aide du papier abrasif de SiC d'un grossissement allant de 400, 800, 1000 et 2000. La finition est effectuée à la pâte diamantée étalée sur un drap. Les échantillons ont été polis jusqu'à l'obtention d'un état de surface que l'on qualifiera de « quasi » poli miroir. (Tableau.II. 1).

*Tableau II. 1 : Protocole de polissage d'échantillons d'alliages plomb-étain*

Type de papier abrasif	400	800	1000	2000
Etat de surface				

### II. 2. 3. Attaque chimique

Après obtention d'une surface polie miroir, l'attaque chimique est réalisée selon les conditions suivantes :

- Immersion dans un bain d'acide acétique glacial ( $37 \text{ cm}^3$ ) et d'eau oxygénée à 30% ( $15 \text{ Cm}^3$ ) pendant 30 secondes puis 30 secondes dans un bain d'acide acétique.
- une attaque de 10 secondes dans un bain d'acide citrique et de molybdate d'ammonium dont les proportions sont respectivement 250 et 100 g par 1L d'eau.

### II. 3. Mode opératoires des essais électrochimiques

#### Cellule électrochimique

Afin d'évaluer le comportement électrochimique en corrosion des échantillons d'alliage Pb – Sn, des tests de corrosion électrochimique ont été réalisés avec une surface circulaire de  $1.32 \text{ cm}^2$  de surface d'échantillon polie avec du papier abrasif (finition au SiC de grain 2000). Les mesures par spectroscopie d'impédance électrochimique (EIS) ont commencé après un délai initial de 35 minutes, ce qui était nécessaire pour que les échantillons atteignent un état d'équilibre. Les tests ont été réalisés avec les échantillons immergés dans  $250 \text{ cm}^3$  d'une solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M, naturellement aérée et stagnante, à  $25^\circ \text{C}$ . Un potentiostat (Voltalab® PGZ 402) piloté par le logiciel VoltaMaster 4, un kit de cellules de corrosion en verre avec une contre-électrode de Pb pure et une électrode de référence saturée  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$  ont été utilisés pour effectuer les tests EIS. L'amplitude de potentielle a été fixée à 10 mV, pic à pic (signal alternatif), avec 10 points par décade et la gamme de fréquences a été choisie entre 100 mHz et 100 kHz.

Des mesures potentiodynamiques ont également été effectuées dans la solution susmentionnée à  $25^\circ \text{C}$  en utilisant le même potentiostat. Ces tests ont été effectués en augmentant le potentiel à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  de -1200 mV (MSE) à 700 mV (MSE). Les tracés Tafel utilisant des branches anodiques et cathodiques à une vitesse de balayage de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  de -1200 mV (MSE) à +700 mV (MSE) ont été tracés à l'aide de courbes de polarisation potentiodynamiques. Afin de fournir un appui quantitatif à notre discussion de ces résultats expérimentaux d'EIS, un modèle approprié (EC-Lab® Software) pour une quantification de circuit équivalente a été utilisé.

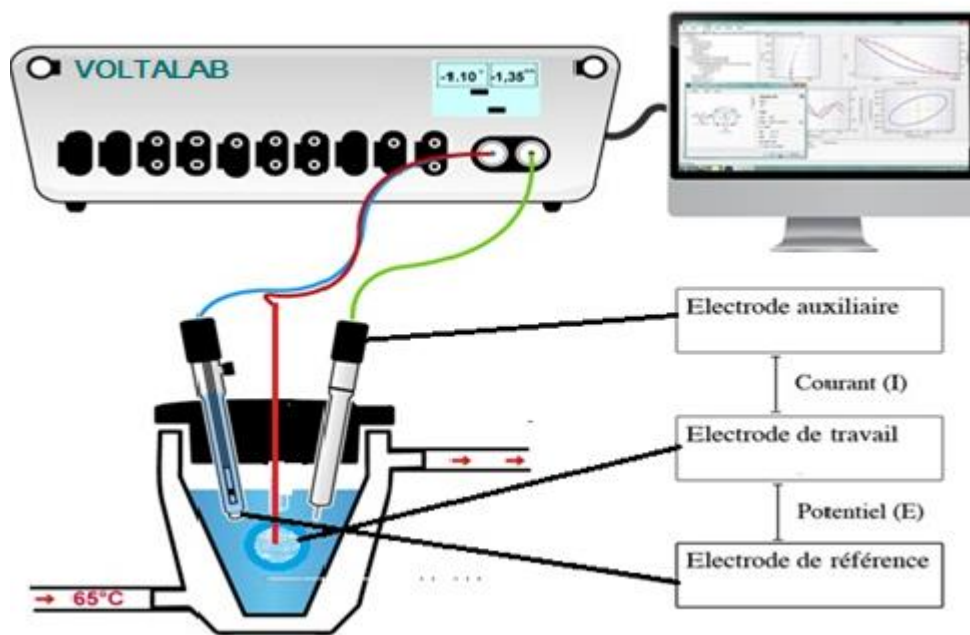


Figure II.25 : Schéma du dispositif électrochimique.

# *Chapitre III*

## *Résultats et discussions*

## RESULTATS ET DISCUSSION

### III.1. Caractéristiques structurales et mécaniques des alliages

#### III.1.1. Alliages Pb-Sn obtenus avec des vitesses de refroidissement plus lentes

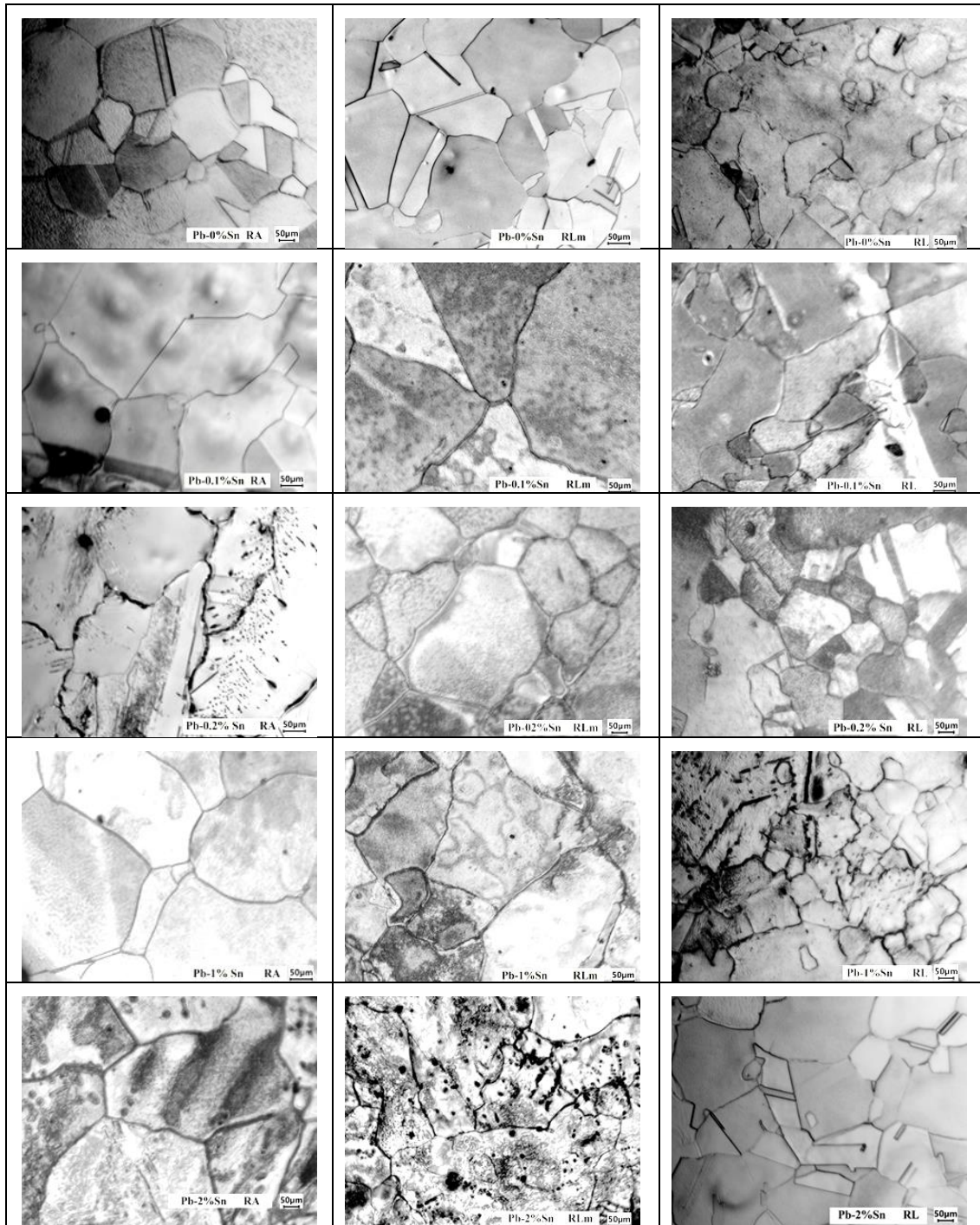
##### III.1.1.1 Microstructure des alliages obtenus avec des vitesses de refroidissement plus lentes.

Dans l'industrie de fabrication des accumulateurs au plomb et lors du processus de fabrication des grilles, le moulage se fait habituellement par gravitation à l'air libre. Les grilles positives souffrent souvent de la corrosion lorsqu'elles sont en état de charge et les plaques positives sont soumises aux potentiels supérieurs à 950 mV vis. Hg/Hg<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> sat.

Les microstructures résultantes observées le long des sections transversales de certaines pièces moulées en alliage Pb – Sn obtenus à des vitesses de refroidissement égales ou inférieures à celles obtenues à l'air libre sont illustrées à la Figure III.1

La structure morphologique de Pb obtenue via les trois vitesses de refroidissement est similaire. Le Pb génère une microstructure constituée des grains de grandes tailles avec des joints de grain anormaux. Aucune forme de cellules fines n'a été observée. Une structure morphologique similaire a été observée avec les alliages Pb – Sn (de 0,1 à 2%). La microstructure de la coulée consistait en un réseau complètement cellulaire de tailles différentes. La matrice cellulaire riche en Pb est représentée par les régions claires et les limites des grains sont représentées par les lignes noires.

Les micrographies montrent que certaines petits grains sont entourées de grandes. Il existe une légère différence entre les tailles des grains de la microstructure des alliages obtenus avec des vitesses de refroidissement différentes. Celles obtenues avec RLm indépendamment de Sn sont légèrement supérieures à celles obtenues avec RA et RL. La taille moyenne des grains est comprise entre 200 et 250 µm. Les micrographies de la microstructure des alliages Pb-5% obtenus à différentes vitesses de refroidissement ne sont pas présentées intentionnellement à cause de leur similitude avec les alliages de Pb-(0-2% Sn)



**Figure III.1:** Micrographies d'alliages de Pb purs et Pb – Sn (0,1-0.2-,1-2 et 5% Sn) obtenues avec différentes vitesses de refroidissement. RA, vitesses de refroidissement élevées; RLM, vitesses de refroidissement intermédiaires; RL, faibles vitesses de refroidissement. Grossissement 100 ×.

III.1.1.2. Composition élémentaire (Spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX))

Pour s'assurer de la composition réelle des alliages Pb-Sn obtenus, nous avons utilisé la technique de spectroscopie d'énergie dispersive des rayons X (EDX). Les résultats obtenus pour les alliages : Pb-0% Sn (a), Pb-0.1% Sn (b), Pb-0.2% Sn (c), Pb-1% Sn (d), Pb-2% Sn (e) et Pb-5% Sn (f) sont illustrés sur la figure III.2.

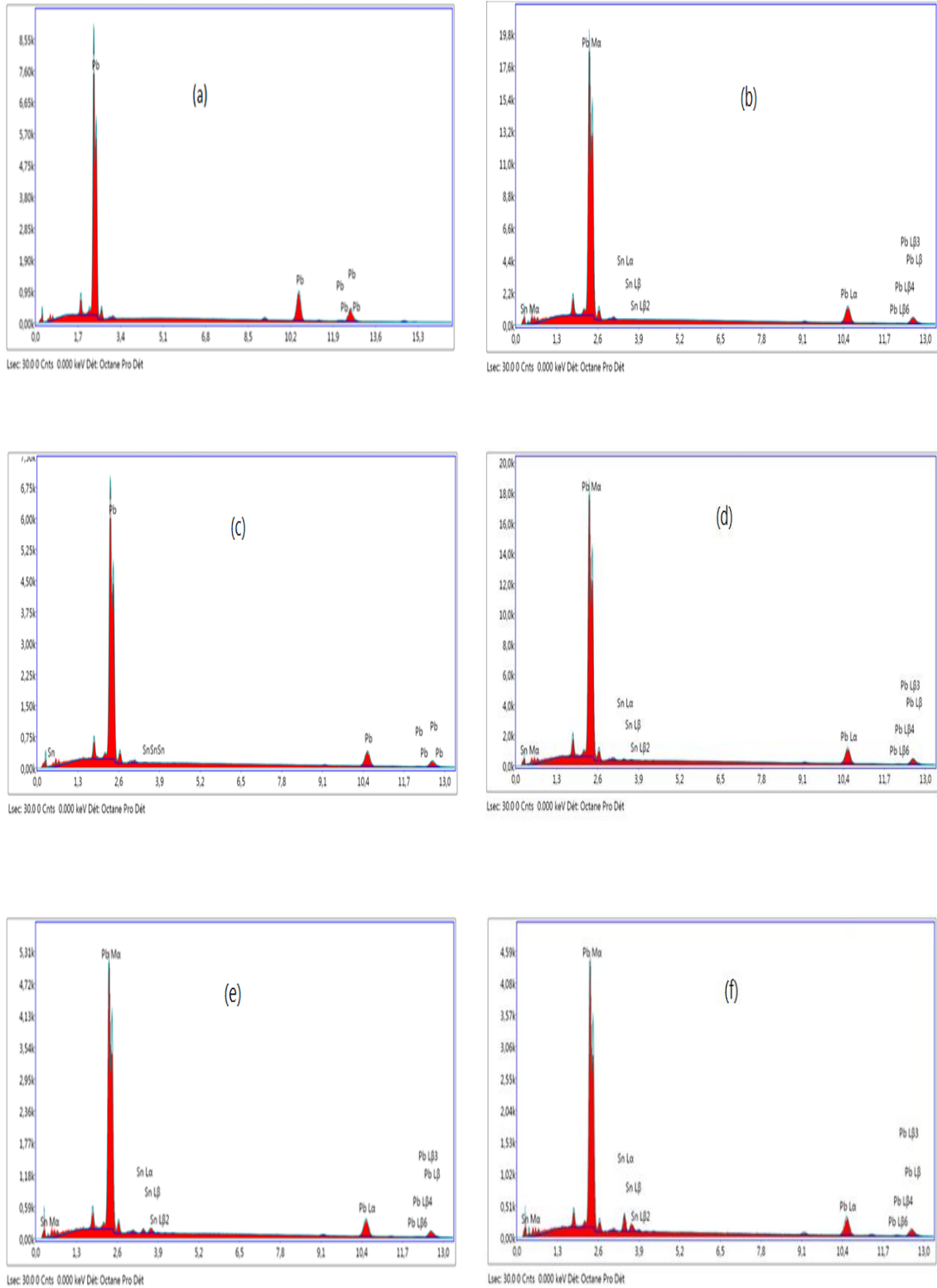
Le tableau III.1 regroupe les données collectées de ces spectres.

**Tableau III.1** : Données collectées des spectres EDX des alliages Pb-0% Sn , Pb-0.1% Sn , Pb-0.2% Sn , Pb-1% Sn, Pb-2% Sn et Pb-5% Sn.

	Elément	% de masse	% atomique	Intensité totale	Error %	Kratio	Z	R	A	F
Pb-0%Sn	Pb	100.00	100.00	569.98	5.83	1.00	1	1	1	1
Pb-0.1%Sn	Pb	99.87	99.06	1,609.72	2.14	0.89	0.95	1.05	1.03	1
	Sn	0.13	0.94	11.57	54.10	0.01	1.07	0.94	0.64	1
Pb-0.2%Sn	Pb	99.66	99.40	1,876.85	1.75	1.00	1	1	1	1
	Sn	0.34	0.60	3.99	63.13	0.00	1.12	0.89	0.6	1
Pb-1%Sn	Pb	99.17	98.56	5,025.00	1.39	0.99	1	1	1	1
	Sn	0.83	1.44	26.13	48.78	0.01	1.12	0.89	0.6	1
Pb-2%Sn	Pb	97.26	95.31	1,402.61	1.94	0.97	1	1	1	1
	Sn	2.74	4.69	24.73	24.07	0.02	1.12	0.9	0.61	1
Pb-5%Sn	Pb	94.46	89.94	1,193.58	1.99	0.89	0.99	1.01	1	1
	Sn	5.54	10.06	91.21	14.95	0.07	1.11	0.91	0.63	1

Nous constatons que la composition massique de ces alliages est très proche de celle voulue.

Il est à noter que la composition élémentaire des alliages fabriqués à ces vitesses de refroidissement est similaire. C'est pour cette cause que n'est pas portée au tableau III.1.



**Figure III.2 :** Spectres de EDX des alliages Pb-0% Sn (a), Pb-0.1% Sn (b), Pb-0.2% Sn (c), Pb-1% Sn (d), Pb-2% Sn (e) et Pb-5% Sn (f)

III.1.1.3. Essais de traction

Les essais de traction sont effectués sur des alliages allant de 0 à 5 % Sn obtenus par refroidissement à l'air libre. Les résultats obtenus sont donnés sur la figure III.3. Sous forme de graphes décrivant la relation entre l'allongement en mm et la charge appliquée en KN. Des informations concernant les caractéristiques mécaniques de ces alliages sont collectées et rassemblées dans le tableau III.2

Nous pouvons constater que l'élasticité exprimée par le module de Young qui représente la pente au début de l'allongement diminue en augmentant la teneur en étain dans l'alliage. C'est ainsi que le plomb pur est le plus élastique (plus souple) des autres alliages. Ceci-ci veut dire que la rigidité augmente avec l'augmentation en étain dans l'alliage.

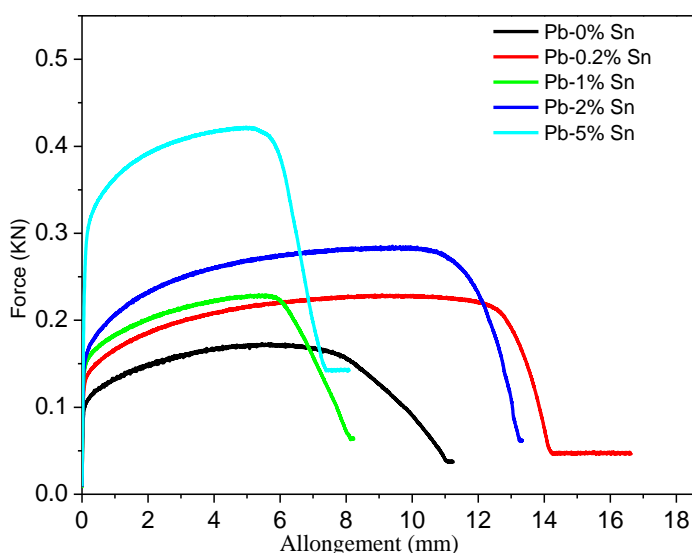


Figure III.3: Courbes de traction pour les alliages Pb-x%Sn (x=0-5%Sn) obtenus par refroidissement à l'air libre

Tableau III.2 : Paramètres collectés de l'essai de traction des alliages Pb-Sn moulus à l'air libre

Eléments Pb-x%Sn	0%	0.20%	1%	2%	5%
Pic de contrainte Re (MPa)	13.8	18.2	18.2	22.7	33.6
Force maximale (KN)	0.173	0.229	0.229	0.285	0.422
Déformation à la rupture (%)	19.182	28.055	13.387	25.629	12.412
Module de Young (MPa)	9012.987	10557.027	11280.421	11575.282	13517.812

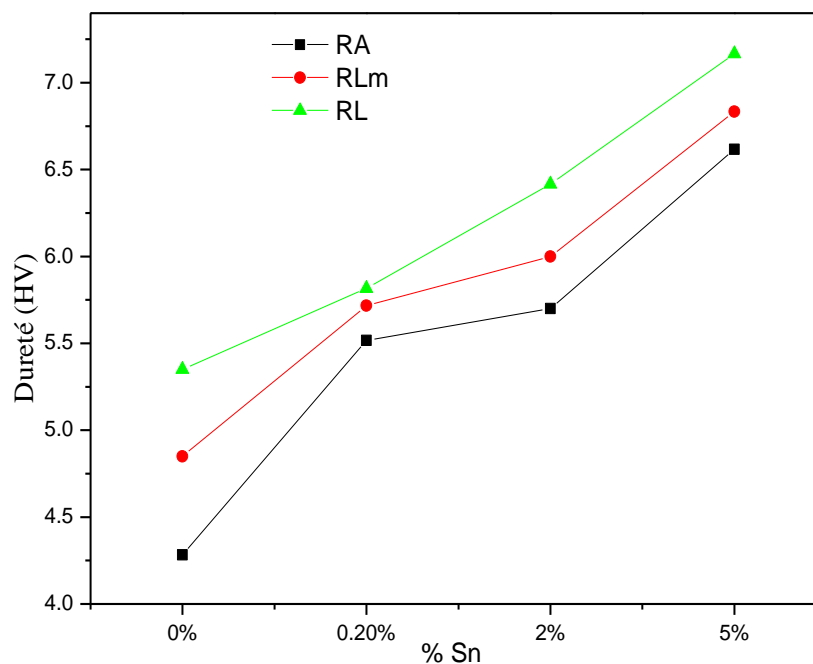
Sachant que la fragilité augmente avec l'augmentation de la déformation à la rupture en (%), nous pouvons conclure que les alliages riches en étain deviennent plus fragiles. Le plomb pur est plus malléable que les autres alliages. En augmentant la teneur en étain dans les alliages, la fragilité augmente.

Un autre paramètre qui est le pic de contrainte ( $R_e$  la limite d'élasticité) qui augmente avec l'augmentation de la teneur en étain dans l'alliage. Il passe de 13.8 MPa pour le plomb pur à 33.6 MPa. Ceci prouve que la dureté augmente avec l'augmentation de l'étain. Le plomb est le moins dure (le plus mou). En résumé, les alliages riches en étain sont plus fragiles, rigides et durs. Inversement, ils sont malléables, souples et de faibles dureté.

#### III.1.1.4. Dureté

La dureté est un paramètre très important pour les alliages des accumulateurs au plomb. Le plomb pur est généralement souple incapable de supporter la masse active des plaques

Les alliages utilisés doivent être d'une dureté admissible sans se casser. A cet effet il est primordial d'étudier la dureté des alliages lors de leur conception. La figure III.4. Traduit l'évolution de la dureté en fonction de la teneur en étain pour les trois vitesses de refroidissement plus lentes que la vitesse conventionnelle.



**Figure III.4 :** Evolution de la dureté en fonction du pourcentage en étain pour les trois vitesses de refroidissements RA, RLm, RL.

Il est clair que la dureté augmente légèrement en fonction de la teneur en étain dans l'alliage. D'autre part, tous alliages examinés présentent une dureté faible vis-à-vis de l'antimoine ou le calcium. Ceci est expliqué par la microstructure exhibant de gros grains. Il est donc clair que l'étain prolonge le processus de cristallisation des grains.

De la figure III.5 portant l'évolution de la dureté en fonction de la vitesse de refroidissement pour les mêmes alliages, nous constatons que les vitesses de refroidissement plus lentes que la conventionnelle ne porte rien sur l'amélioration de la dureté. Une petite variation de la dureté ; environ 2 HV est obtenue. Ceci implique que le seuil du processus de cristallisation se limite vers la vitesse conventionnelle à l'air libre. C'est pour cette raison que nous étions obligés d'examiner des vitesses de refroidissement plus rapides qui présente un intérêt économique portant sur le temps de fabrication des alliages.

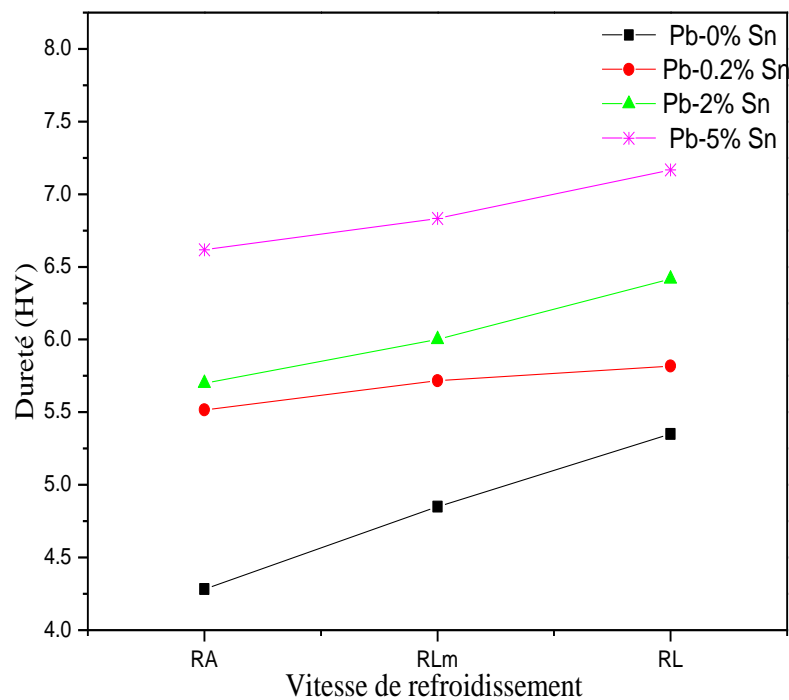


Figure III.5: Evolution de la dureté en fonction de la vitesses de refroidissements RA, RLm, RL.

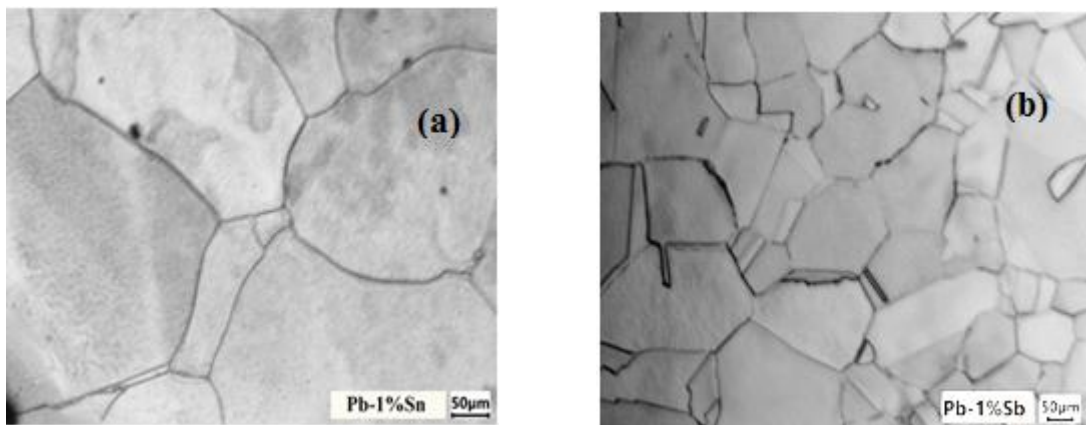
### III.1.2- Influence de l'antimoine

Pour mener à bien notre travail, nous avons examiné l'influence de l'antimoine sur la microstructure des alliages PbSb ainsi que sur les caractéristiques électrochimique des alliages PbSb dans des conditions opératoires similaires. Cette opération est nécessaire pour comparer nos résultats avec les alliages question (PbSn).

#### III.1.2.1. Influence de l'antimoine sur la microstructure.

Les deux alliages Pb-1%Sn et Pb-1% Sb ont été coulés à l'air libre avec une même vitesse de refroidissement (RA). Le premier a été moulu selon les conditions citées au Procédure de fabrication des alliages (chapitre II), tandis que le deuxième a été procuré du laboratoire des sources électrochimiques du courant-Bulgarie. Des quantités adéquates de Pb (de pureté 99.98 %) et Sb (de pureté 99.98%) ont été fondues dans un creuset en cuivre à une température de 700 °C. Des précautions sont prises en considération pour éviter l'oxydation de l'antimoine en mettant une cloche inversée sur la coulée. Après une bonne agitation de la coulée, celle-ci est renversée dans un moule en acier à faible teneur en carbone d'une largeur de 80 mm. La recristallisation est réalisée à l'air libre.

Les microstructures obtenues des deux alliages Pb-1% Sn et Pb-1% Sb sont représentées respectivement sur la figure III.6 (a) et figure III.6 (b)



**Figure III.6 :** Morphologies cellulaires typiques des sections transversales des moulages de (a) : Pb-1% Sn et de (b) : Pb-1% Sb.

La structure morphologique de Pb-1%Sn et les alliages Pb-1%Sb obtenues en utilisant une vitesse de refroidissement donnée sont similaires. Les deux alliages contiennent des grains de grande taille présentant des anomalies aux limites des grains. La microstructure est sous forme cellulaire avec différentes tailles de cellules. La matrice

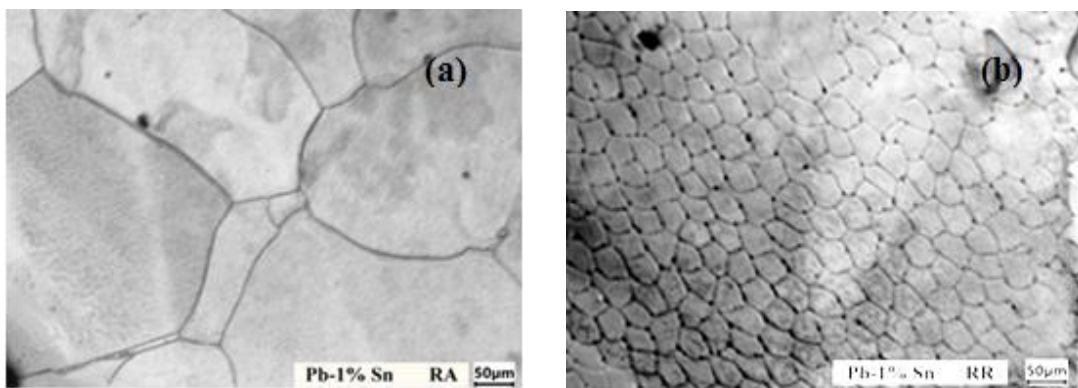
cellulaire riche en Pb est représentée par des régions claires et les limites des grains sont représentées par des lignes sombres.

Il est clair que l'alliage Pb-1% Sn de la figure III.6 (a) développe une microstructure avec une taille de grain plus grande que celle de Pb-1%Sb, figure III.6 (b). La taille moyenne des grains est de l'ordre de 200–250  $\mu\text{m}$  pour Pb-1% Sn et 120–160  $\mu\text{m}$  pour Pb-1% Sb [139].

### III.1.3. Microstructure de l'alliage Pb-1% Sn (influence de la vitesse de refroidissement)

Pour élucider l'influence de la vitesse de refroidissement sur la microstructure des alliages, nous avons bien choisir travailler avec l'alliage Pb-1% Sn. Notre choix est justifié à ce que l'étain d'une part est cher et d'autre part il favorise l'autodécharge de l'accumulateur s'il est ajouté en grande quantité.

Les photos des microstructures de l'alliage Pb-1% Sn obtenues par refroidissement lente à l'air libre (RA) et rapide (RR) sont données consécutivement sur la figure III.7(a) et (b)



**Figure III.7 :** Microstructure d'alliages Pb-1% Sn obtenues avec des vitesses de refroidissement (a): Faibles vitesses de refroidissement RA et (b) : Vitesses de refroidissement élevées RR. Grossissement 100  $\times$

Nous pouvons voir que l'alliage fabriqué à une vitesse de refroidissement rapide développe une microstructure constituée de grains plus fins comparativement avec celle du même alliage obtenu avec une vitesse de refroidissement à l'air libre (RA). Ces grains ne dépassent pas 60-65  $\mu\text{m}$ .

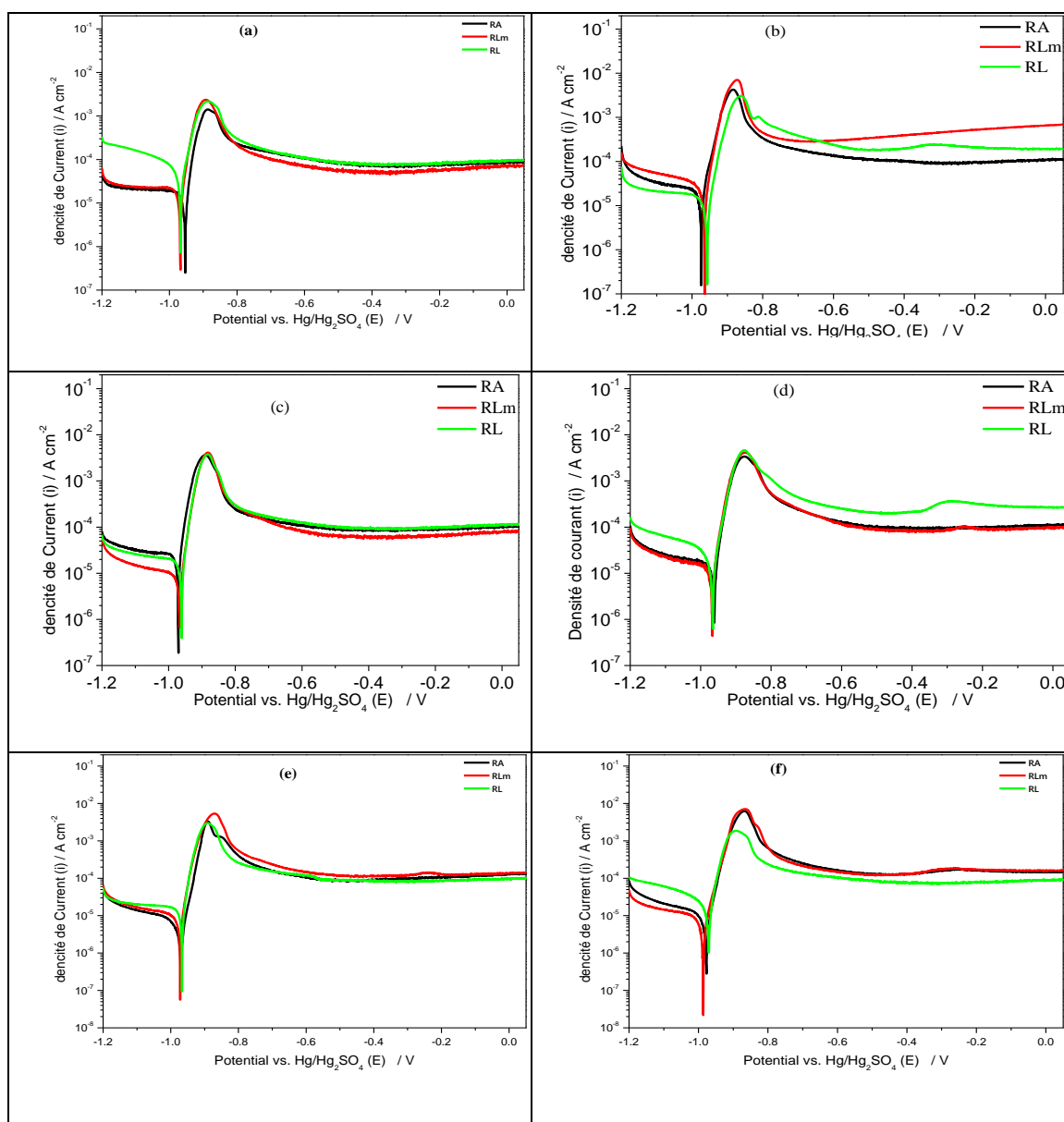
## III.2. Caractéristiques électrochimiques

### III.2.1. Alliages Pb-Sn obtenus avec des vitesses de refroidissement plus lentes

#### III.2.1.1 Essais électrochimiques.

##### a- Influence de la microstructure

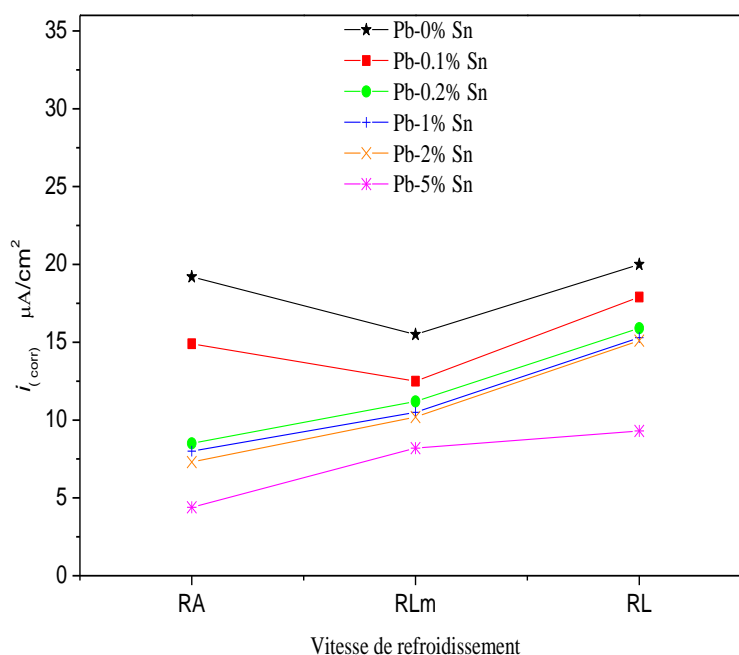
Les résultats des courbes de polarisation potentiodynamique présentant les densités de courant et les potentiels de corrosion des alliages Pb – Sn obtenus avec les trois vitesses de refroidissement des alliages Pb – Sn dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25 ° C sont présentés sur la Figure III.8.



**Figure III.8 :** Courbes de polarisation potentiodynamique pour: (a) Pb pur, (b) Pb-0,1% Sn, (c) Pb-0.2% Sn , (d) Pb-1% Sn (e) Pb-2% Sn et (f) Pb-5% Sn) obtenus avec différentes vitesses de refroidissement dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25 ° C. RA, vitesses de refroidissement élevées; RLm, vitesses de refroidissement intermédiaires; RL, faibles vitesses de refroidissement.

Toutes les densités de courant et les potentiels de corrosion sont reportés sur les courbes correspondantes. Pour RA, RLm et RL, le potentiel de corrosion du Pb et de tous les alliages est presque constant : environ  $-967 \pm 7$  mV. Les courbes montrent que la densité du courant de corrosion dépend de la vitesse de refroidissement. La plus faible densité de corrosion est obtenue avec RLm pour le Pb pur et tous les alliages Pb – Sn étudiés. Cela signifie que les alliages obtenus avec des vitesses de refroidissement (RLm) inférieures à la vitesse de refroidissement conventionnelle (à savoir RA) présentent une bonne résistance à la corrosion électrochimique. En dessous de cette vitesse de refroidissement, la résistance à la corrosion diminue.

La figure III.9 décrit l'évolution de la densité du courant de corrosion pour des alliages avec différentes teneurs en Sn par rapport à différentes vitesses de refroidissement.



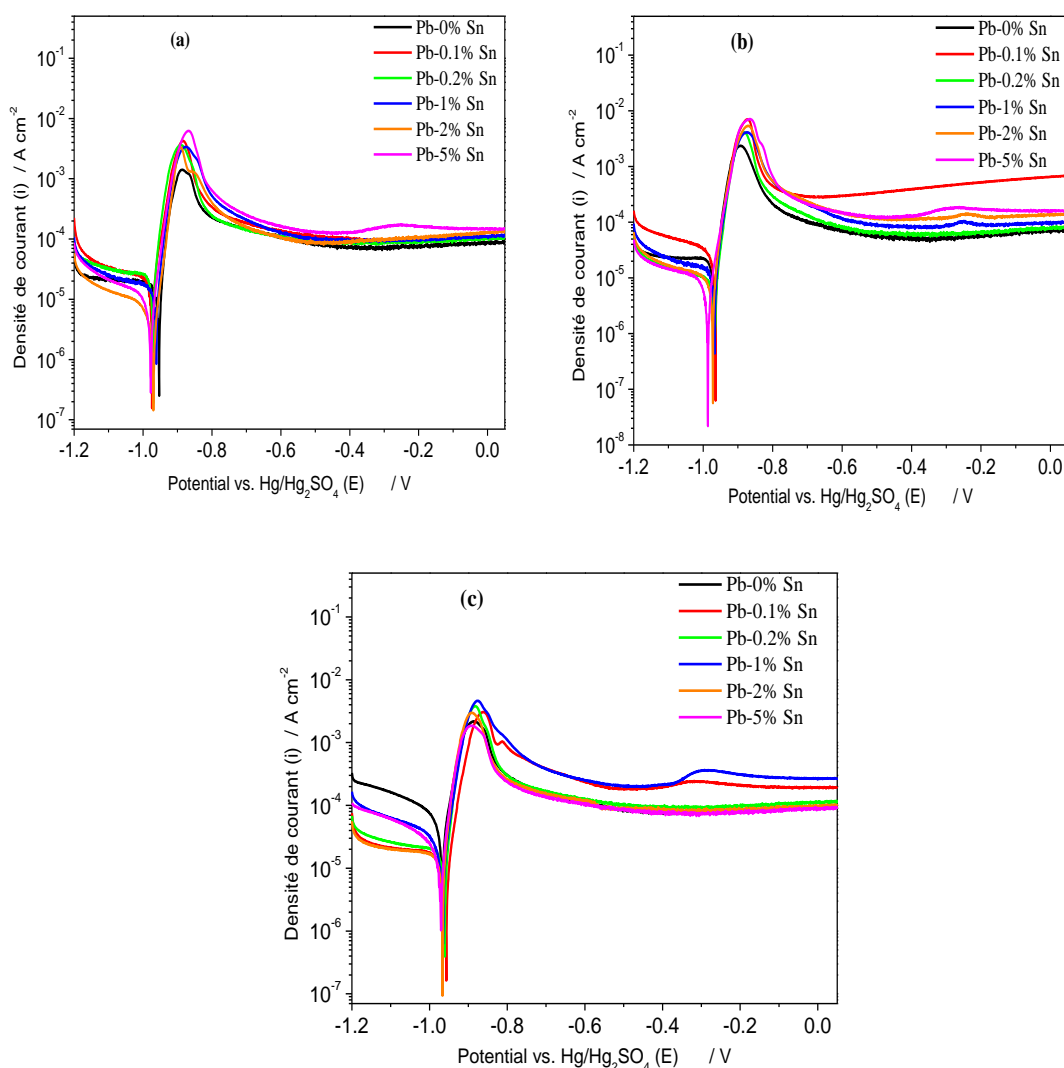
**Figure III.9 :** Évolution des densités de courant de corrosion avec la vitesse de refroidissement pour le Pb pur, le Pb-0.1% Sn, Pb-0.2% Sn, Pb-1% Sn, le Pb-2% Sn et le Pb-5% Sn à 25 °C dans un  $H_2SO_4$  à 0,5 M.

Nous pouvons voir que tous les alliages obtenus avec une vitesse de refroidissement intermédiaire (RLm) présentent une meilleure résistance à la corrosion électrochimique que celle avec d'autres vitesses de refroidissement. Cet effet est accentué chez 2% Sn.

### b- Influences de la teneur en étain

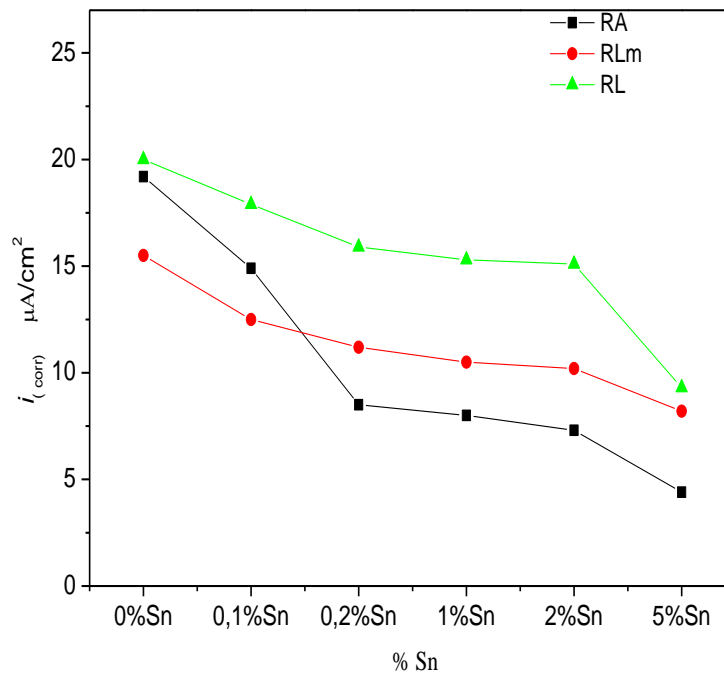
Les résultats ci-dessus peuvent être exposés d'une autre manière pour en tirer quelques informations sur l'influence de la teneur en étain sur la résistance à la corrosion (relation entre la densité du courant de corrosion en fonction de la teneur en étain dans l'alliage)

Pour cette raison nous avons tracé les courbes potentiodynamiques pour les alliages cités ci-dessus obtenus à différentes vitesses de refroidissement égale et plus lentes de celle à l'air libre (moulage atmosphérique). Les résultats sont donnés sur la figure III-10 (a), (b) et (c).



**Figure III.10** :: Courbes de polarisation potentiodynamique pour différentes vitesses de refroidissement: (a) : vitesses de refroidissement élevées RA, (b) : vitesses de refroidissement intermédiaires R<sub>Lm</sub>, et (c) : faibles vitesses de refroidissement RL, des alliages de plomb Pb - x%Sn (x= 0-5%Sn) dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 25 °C

Les mêmes résonnements peuvent être adoptés pour l'influence de l'étain comme paramètre essentiel sur la résistance à la corrosion. Nous pouvons constater à partir de ces courbes et de celles illustrées sur la figure III-16 donnant l'effet de l'étain sur la densité du courant de corrosion, que l'augmentation de l'étain de 0% au 5 % augmente la résistance à la corrosion pour chaque vitesse de refroidissement.



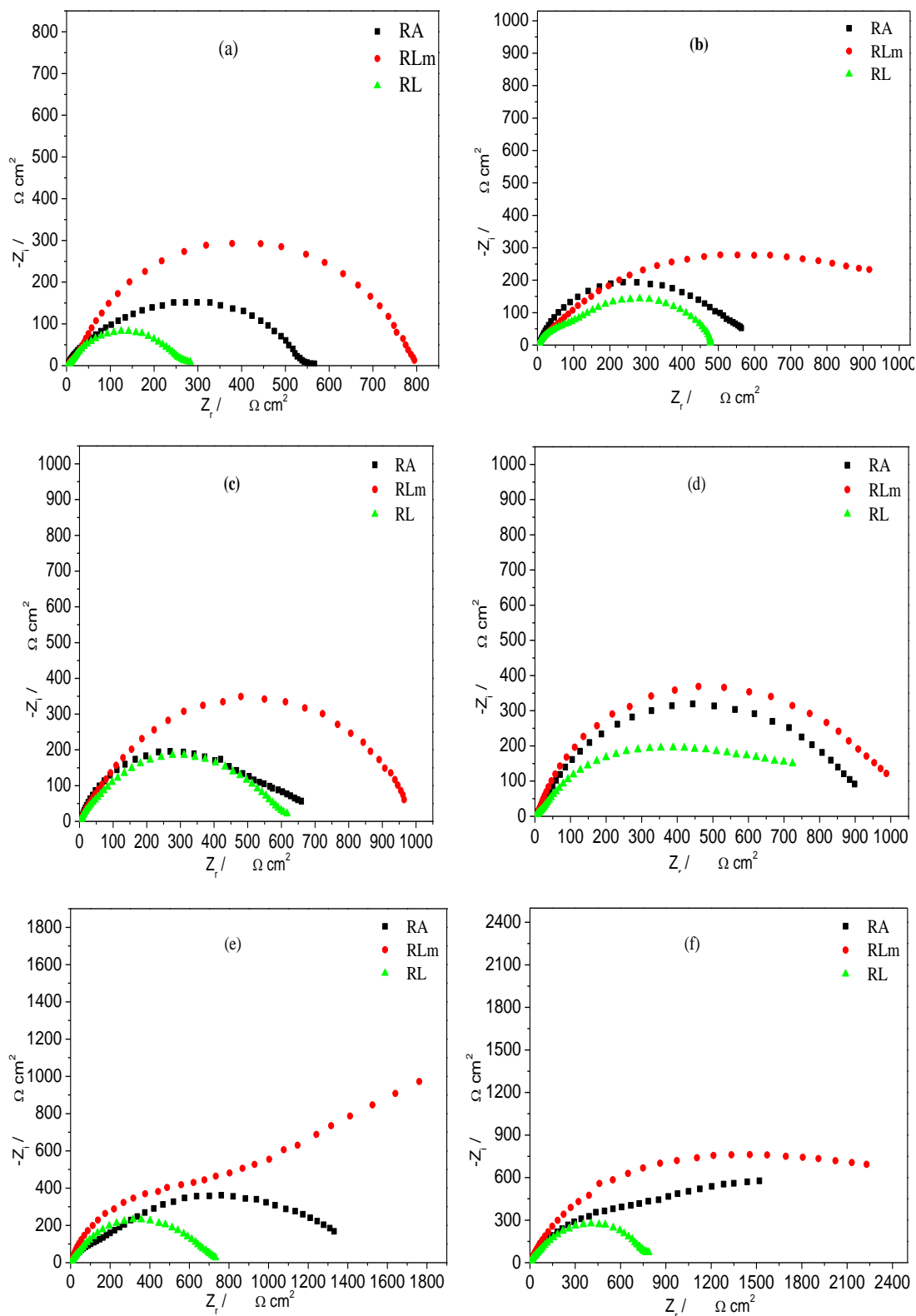
**Figure III.11 :** Evolution des densités de courant de corrosion  $i_{(corr)}$  avec le pourcentage en étain pour les vitesse de refroidissement RA, RLm et RL à 25 C° dans 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

D'après la figure III-11, l'influence de l'étain sur la résistance à la corrosion est appréciable et indépendamment de la vitesse de refroidissement. La densité de courant de corrosion diminue en augmentant la teneur en étain dans l'alliage de 0% au 5% Sn.

**III.2.1.2. Essais EIS et circuit équivalent.**

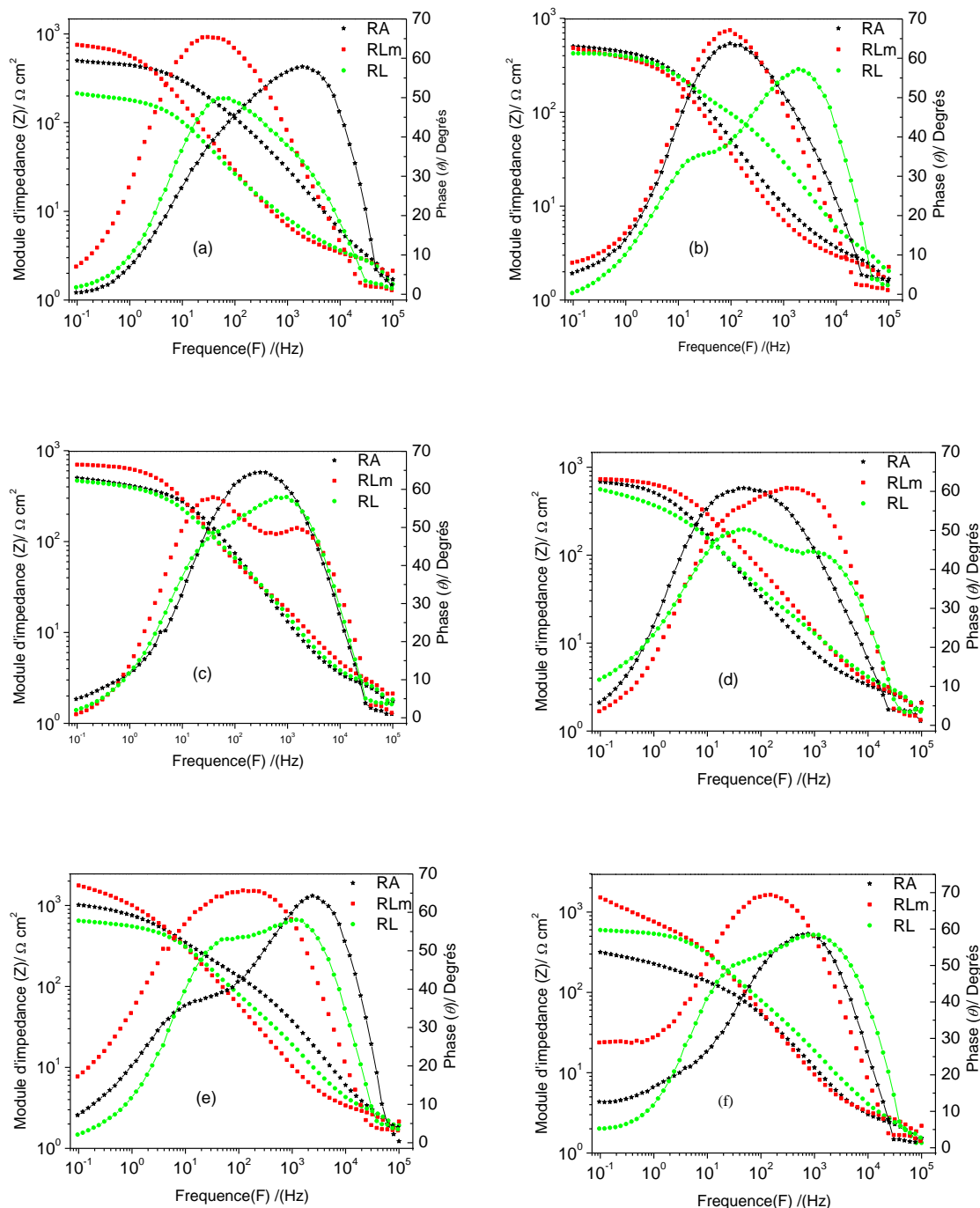
**a- Influence de la microstructure**

Les diagrammes de Nyquist illustrés sur la Figure III.12 montrent les résultats expérimentaux avec trois vitesses de refroidissement différentes égale et inférieures à celle de refroidissement atmosphérique pour des alliages de Pb purs et Pb – Sn (0,1-0,2-1 -2et 5% de Sn) obtenus dans une solution aqueuse de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.



**Figure III.13 :** Diagrammes de Nyquist des résultats expérimentaux à trois vitesses de refroidissement pour: (a) Pb pur, (b) Pb-0,1% Sn, (c) Pb-0,2% Sn, (d) Pb-1% Sn (e) Pb-2% Sn et (f) Pb-5% Sn dans une Solution de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0,5 M à 25 °C. RA, vitesses de refroidissement élevées; RLm, vitesses de refroidissement intermédiaires; RL, faibles vitesses de refroidissement

Les diagrammes obtenus sont sous forme de demi-cercle. Nous pouvons constater d'après ces diagrammes de Nyquist, que le plus haut diamètre du demi-cercle capacitif pour le Pb pur et le Pb – 0,1-1% Sn a été obtenu par RLm. La figure III.14 décrit les diagrammes de Bode et Bode-phase représentant le module d'impédance  $|Z|$  et l'angle de phase  $\theta$  en fonction de la fréquence.



**Figure III.14 :** Diagrammes EIS expérimentaux (Bode et Bode-phase) résultats obtenus avec des vitesses de refroidissement élevées (RA), des vitesses de refroidissement intermédiaires (RLm) et des vitesses de refroidissement basses (RL) d'alliages purs et d'alliages Pb – Sn dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M à 25 ° C

Les résultats de la phase de Bode indiquent que deux constantes de temps peuvent être associées à la cinétique de corrosion des microstructures obtenues avec les trois vitesses de refroidissement pour les alliages Pb purs et Pb – 0,1-1% Sn.

À une plage de fréquence allant de  $10^3$  à  $10^5$  Hz, la première constante de temps pouvant être liée à la réaction entre l'électrolyte et la région intercellulaire (riche en Sn dans le cas des alliages Pb-Sn) est clairement observée.

Aux basses fréquences, dans une plage d'environ 0,1 à 50 Hz, la deuxième constante de temps apparaît et peut être corrélée à la réaction avec la matrice riche en Pb.

À une fréquence de 0,1 Hz, les réseaux cellulaires des microstructures formées sous RA, RLM et RL ont des modules d'impédance différents (rapportés sur le diagramme de Bode correspondant pour chaque alliage).

À partir des diagrammes de Bode-phase, nous pouvons observer un léger décalage dans les valeurs de  $\theta_{\max}$  pour les alliages de Pb purs et de Pb – Sn résultant des vitesses de refroidissement susmentionnées. Les valeurs de  $\theta_{\max}$  sont comprises entre 57 et 67,15°. Cette observation peut être liée aux légères différences d'espacement cellulaire des microstructures. Ces remarques sont en accord avec les résultats présentés dans les diagrammes de Nyquist (Figure.III.13), les courbes potentiodynamiques et les micrographies. Ces paramètres d'impédance expérimentaux indiquent clairement que la réduction de la vitesse de refroidissement par rapport à la vitesse conventionnelle ne modifie pas beaucoup la résistance à la corrosion électrochimique ni l'espacement cellulaire. Une légère augmentation de l'espacement cellulaire s'accompagne d'une résistance légèrement supérieure à la corrosion.

Une analyse de circuit équivalente a également été proposée pour ajuster les données expérimentales (voir Figure III.15). Les paramètres d'impédance obtenus à partir du logiciel EC-lab<sup>®</sup> software pour les alliages Pb pure, Pb-0.1% Sn, Pb-0.2% Sn, Pb-1% Sn, Pb-2% Sn et Pb-5% Sn avec RA, RLM et RL sont indiqués dans les Tableau III.4, Tableau III.5, Tableau III.6 Tableau III.7, Tableau III.8 et Tableau III.9 respectivement.

Dans un seul circuit,  $R_{el}$  désigne la résistance de l'électrolyte qui, dans le tracé de Bode, est exprimée dans une limite de haute fréquence ( $F > 1$  kHz),  $R_1$  est la résistance de transfert de charge et  $R_2$  ( $F < 0.1$  Hz) représente la résistance de polarisation causé par la participation d'intermédiaires adsorbés.  $Z_{CPE(1)}$  et  $Z_{CPE(2)}$  désignent la capacité double couche et la capacité associée à la résistance de polarisation ( $R_2$ ).

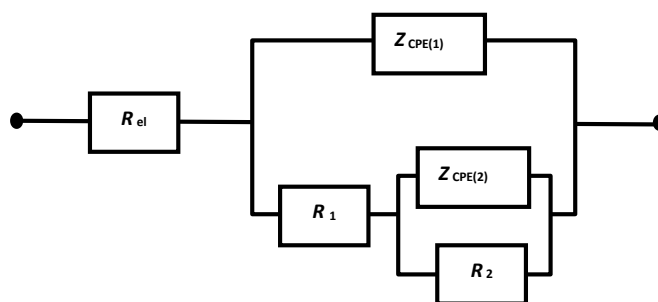


Figure III.15: Circuit équivalent proposé selon les paramètres d'impédance électrochimique.

Les paramètres  $n_1$  et  $n_2$  sont corrélés avec l'angle de phase, variant entre 0 et 1. Un élément à phase constante représentant un décalage par rapport à une capacité idéale a été utilisé à la place de la capacité elle-même par souci de simplicité. L'impédance d'un élément de phase est définie comme suit:  $Z_{CPE} = [C(j.w)^n]^{-1}$  [18–21,23,25,28,140,141], où C est la capacité, j le courant électrique et est la fréquence et  $0 \leq n \leq 1$ . La valeur de n semble également être associée à la distribution non uniforme du courant en raison de la rugosité et des défauts de surface [18–21,23,25,28,140,141].

Ces résultats révèlent une bonne concordance entre les résultats expérimentaux obtenus dans les tracés de Bode et de Bode-phase représentés à la figure III.14. Dans les tableaux III.4 ,III.5, III.6 III.7, III.8 et Tableau III.9, on peut observer que  $Z_{CPE(1)}$  et  $Z_{CPE(2)}$  pour chaque alliage obtenu avec vitesse de refroidissement (RLm) sont supérieurs aux valeurs correspondantes associées aux vitesse de refroidissement RA et RL. Ces capacités sont également associées aux plus grandes résistances ( $R_1$  et  $R_2$ ), ce qui indique qu'un grand réseau cellulaire peut avoir une meilleure résistance à la corrosion électrochimique que la petite structure cellulaire.

Tableau III.4 : paramètres du circuit équivalent obtenus par logiciel EC-lab® software des résultats expérimentaux d'échantillons de Pb pur dans une solution d' $H_2SO_4$  à 0,5 M à 25 ° C à des vitesses de refroidissement élevées, intermédiaires et faibles

Parameters	RA	RLm	RL
$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	<b>2.462</b>	<b>3.073</b>	<b>2.101</b>
$Z_{CPE(1)}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	<b>4.28E-05</b>	<b>5.13E-05</b>	<b>1.75E-02</b>
$n_1$	<b>0.8381</b>	<b>0.8387</b>	<b>0.9862</b>
$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	<b>47.14</b>	<b>17.84</b>	<b>51.7</b>
$Z_{CPE(2)}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	<b>1.04E-04</b>	<b>8.90E-05</b>	<b>3.65E-04</b>
$n_2$	<b>0.7408</b>	<b>0.8419</b>	<b>0.7479</b>
$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^{-2}$ )	<b>420.9</b>	<b>678.6</b>	<b>172.8</b>
$\chi^2$	<b>0.05502</b>	<b>1.45E-02</b>	<b>1.09E-01</b>

**Tableau III.5 :** paramètres du circuit équivalent obtenus par logiciel EC-lab<sup>®</sup> software des résultats expérimentaux d'échantillons Pb-0.1%Sn dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M à 25 ° C à des vitesses de refroidissement élevées, intermédiaires et faibles

Parameters	RA	RLm	RL
$R_{el}$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>2.71</b>	<b>2.664</b>	<b>3.215</b>
$Z_{CPE(1)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>1.13E-04</b>	<b>1.20E-04</b>	<b>1.83E-05</b>
$n_1$	<b>0.7744</b>	<b>8.20E-01</b>	<b>0.8523</b>
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>48.89</b>	<b>31.03</b>	<b>92.84</b>
$Z_{CPE(2)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>5.03E-06</b>	<b>6.89E-06</b>	<b>1.93E-04</b>
$n_2$	<b>1</b>	<b>1</b>	<b>0.7043</b>
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>435</b>	<b>372.4</b>	<b>343.9</b>
$\chi^2$	<b>0.0235</b>	<b>1.66E-02</b>	<b>2.44E-02</b>

**Tableau III.6 :** paramètres du circuit équivalent obtenus par logiciel EC-lab<sup>®</sup> software des résultats expérimentaux d'échantillons Pb-0.2%Sn dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M à 25 ° C à des vitesses de refroidissement élevées, intermédiaires et faibles

Parameters	RA	RLm	RL
$R_{el}$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>3.458</b>	<b>2.432</b>	<b>3.031</b>
$Z_{CPE(1)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>1.03E-05</b>	<b>6.74E-05</b>	<b>2.89E-05</b>
$n_1$	<b>1</b>	<b>0.8031</b>	<b>0.8823</b>
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>9.755</b>	<b>162.2</b>	<b>57.24</b>
$Z_{CPE(2)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>1.33E-04</b>	<b>7.89E-05</b>	<b>1.68E-04</b>
$n_2$	<b>0.629</b>	<b>0.7225</b>	<b>0.6741</b>
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>453.5</b>	<b>592.2</b>	<b>396.4</b>
$\chi^2$	<b>0.02086</b>	<b>7.26E-03</b>	<b>6.82E-03</b>

**Tableau III.7 :** paramètres du circuit équivalent obtenus par logiciel EC-lab<sup>®</sup> software des résultats expérimentaux d'échantillons Pb-1%Sn dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M à 25 ° C à des vitesses de refroidissement élevées, intermédiaires et faibles

Parameters	RA	RLm	RL
$R_{el}$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>2.856</b>	<b>3.606</b>	<b>1.808</b>
$Z_{CPE(1)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>61.08x10<sup>-6</sup></b>	<b>2.47E-03</b>	<b>3.87E-04</b>
$n_1$	<b>0.867</b>	<b>0.9991</b>	<b>1</b>
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>10.19</b>	<b>8.395</b>	<b>66.51</b>
$Z_{CPE(2)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>0.766x10<sup>-3</sup></b>	<b>1.81E-04</b>	<b>7.03E-04</b>
$n_2$	<b>0.7032</b>	<b>0.7578</b>	<b>0.5578</b>
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>702.2</b>	<b>763.9</b>	<b>603</b>
$\chi^2$	<b>19.87x10<sup>-3</sup></b>	<b>8.69E-03</b>	<b>7.20E-02</b>

**Tableau III.8 :** paramètres du circuit équivalent obtenus par logiciel EC-lab<sup>®</sup> software des résultats expérimentaux d'échantillons Pb-2%Sn dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M à 25 ° C à des vitesses de refroidissement élevées, intermédiaires et faibles

Parameters	RA	RLm	RL
$R_{el}$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>4.333</b>	<b>1.69</b>	<b>3.009</b>
$Z_{CPE(1)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>3.72E-06</b>	<b>1.61E-04</b>	<b>2.35E-05</b>
$n_1$	<b>0.9961</b>	<b>0.959</b>	<b>0.8753</b>
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>65.5</b>	<b>214.8</b>	<b>64.87</b>
$Z_{CPE(2)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>2.43E-04</b>	<b>2.69E-04</b>	<b>8.42E-05</b>
$n_2$	<b>0.5648</b>	<b>0.68</b>	<b>0.7448</b>
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>1090</b>	<b>1880</b>	<b>536.5</b>
$\chi^2$	<b>0.02496</b>	<b>5.83E-02</b>	<b>2.75E-03</b>

**Tableau III.9 :** paramètres du circuit équivalent obtenus par logiciel EC-lab<sup>®</sup> software des résultats expérimentaux d'échantillons Pb-5%Sn dans une solution d'H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 0,5 M à 25 ° C à des vitesses de refroidissement élevées, intermédiaires et faibles

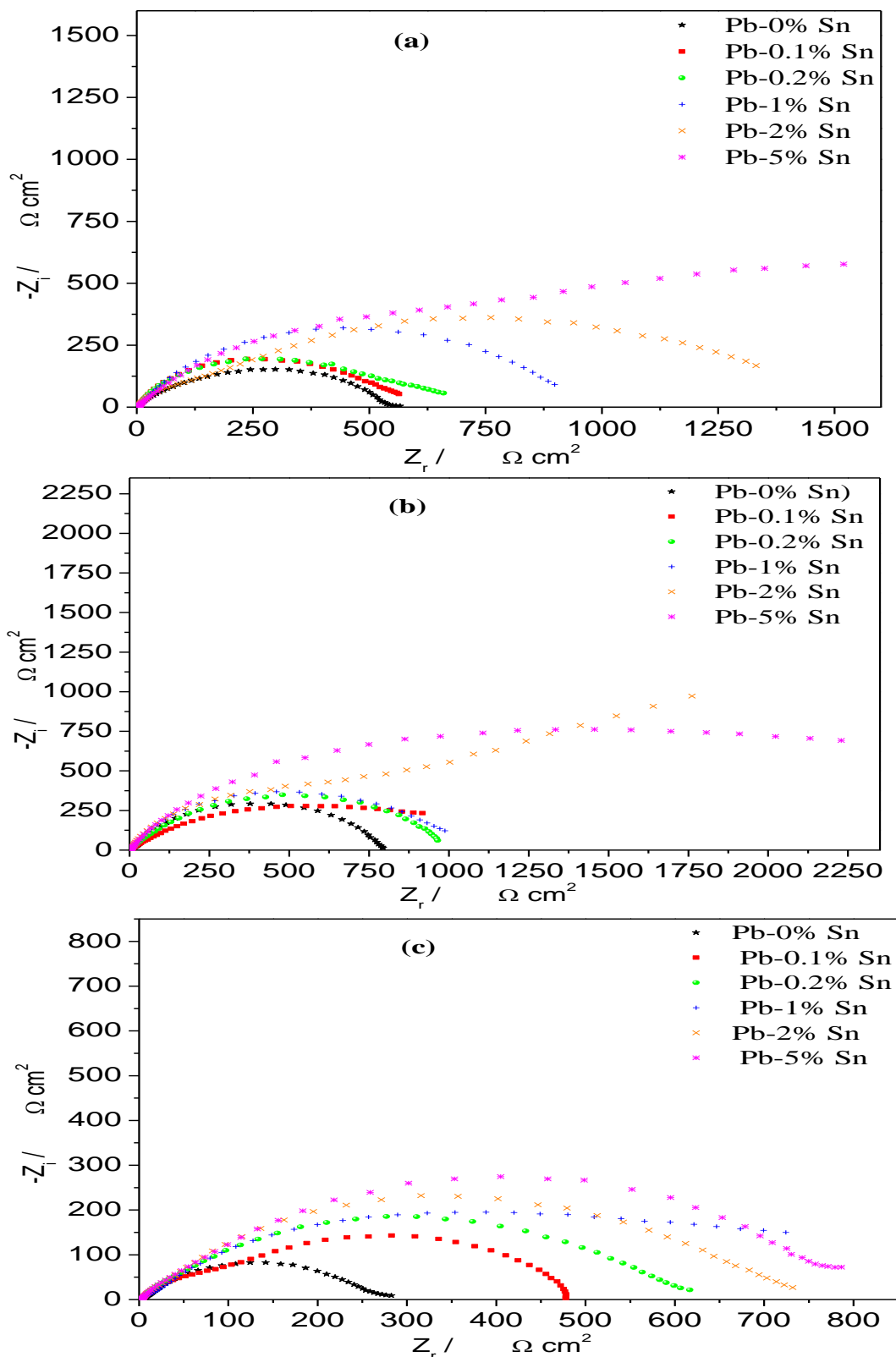
Parameters	RA	RLm	RL
$R_{el}$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>1.691</b>	<b>2.744</b>	<b>2.325</b>
$Z_{CPE(1)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>1.96E-04</b>	<b>8.49E-05</b>	<b>4.07E-05</b>
$n_1$	<b>0.6966</b>	<b>0.8552</b>	<b>0.8192</b>
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>600.9</b>	<b>551.6</b>	<b>101.8</b>
$Z_{CPE(2)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>1.22E-03</b>	<b>8.82E-04</b>	<b>7.43E-05</b>
$n_2$	<b>0.6526</b>	<b>0.7326</b>	<b>0.7673</b>
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>-2</sup> )	<b>1429</b>	<b>2331</b>	<b>492</b>
$\chi^2$	<b>0.02358</b>	<b>6.40E-02</b>	<b>1.01E-02</b>

#### b- EIS- Influence de l'étain sur la résistance à la corrosion.

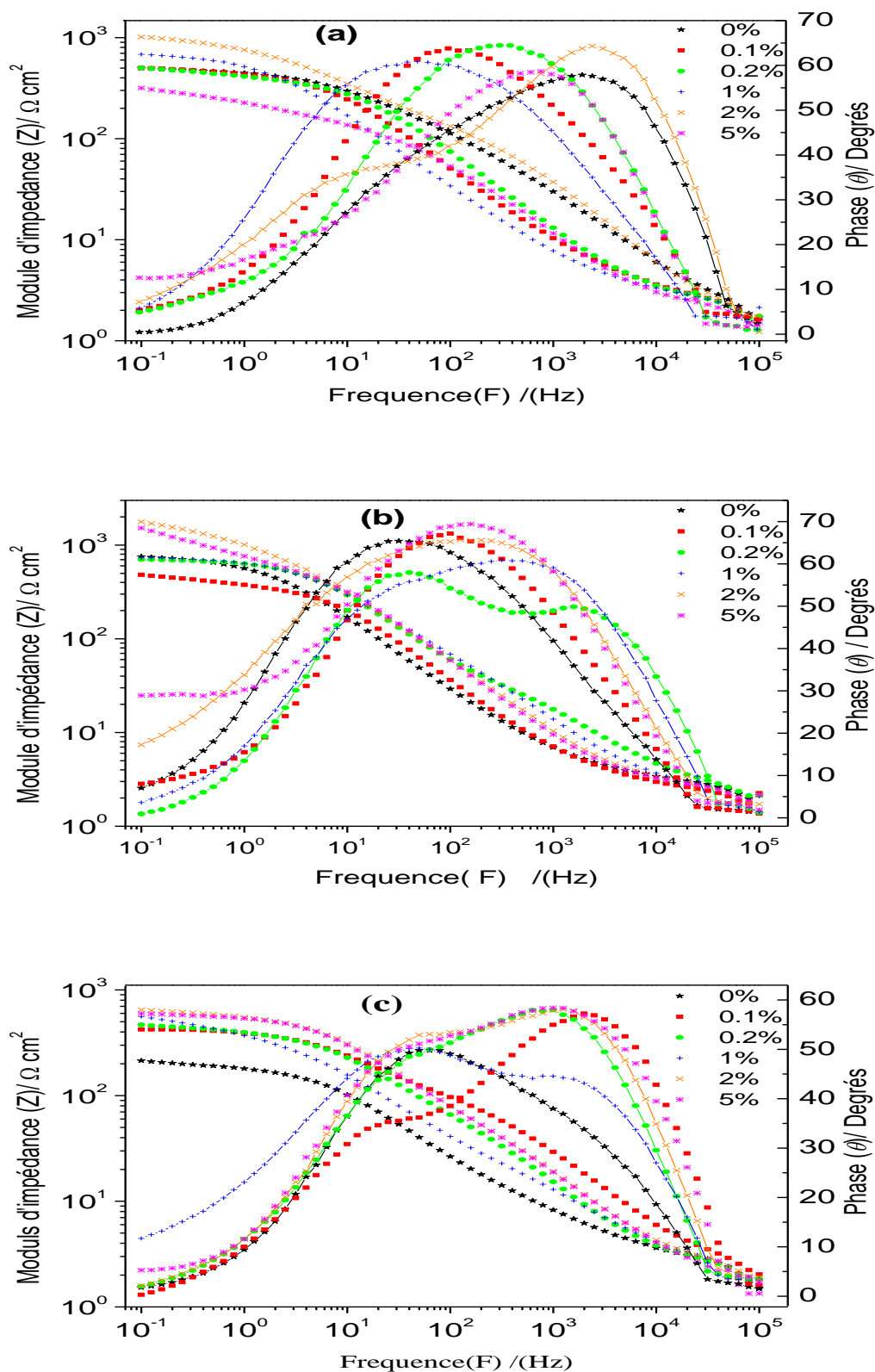
Pour mieux comprendre l'influence de l'étain dans l'alliage sur la résistance à la corrosion à différentes vitesses de refroidissement, nous avons repris les résultats ci-dessus en les traitants de la même manière.

Sur la figure III.16 sont tracés le diagrammes de Nyquist des résultats expérimentaux des alliages Pb-x%Sn (x=0-5) pour trois vitesses de refroidissement : (a): Vitesses de refroidissement élevées RA, (b): Vitesses de refroidissement intermédiaires RLm et (c): Faibles vitesses de refroidissement RL, dans une solution de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 M à 25 ° C.

La figure III.17 illustre les diagrammes EIS expérimentaux (Bode et Bode-phase) des alliages Pb-x%Sn (x=0-5) pour (a) : vitesses de refroidissement élevées (RA), (b) : Vitesses de refroidissement intermédiaires (RLm) et (c) : Vitesses de refroidissement basses (RL) dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C



**Figure III.16 :** Diagrammes de Nyquist des résultats expérimentaux des alliages Pb-x%Sn ( $x=0-5$ ) pour trois vitesses de refroidissement: (a): Vitesses de refroidissement élevées RA, (b): Vitesses de refroidissement intermédiaires RLM et (c): Faibles vitesses de refroidissement RL, dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M à 25 ° C.



**Figure III.17 :** diagrammes EIS expérimentaux (Bode et Bode-phase) des alliages Pb-x%Sn ( $x=0-5$ ) pour (a) : vitesses de refroidissement élevées (RA), (b) : Vitesses de refroidissement intermédiaires (RLm) et (c) : Vitesses de refroidissement basses (RL) dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25 ° C

Nous pouvons constater une tendance similaire aux résultats des essais portant sur l'influence de l'étain sur la résistance à la corrosion. L'augmentation de la teneur en étain augmente la résistance à la corrosion. Le demi-cercle augmente avec l'augmentation de la teneur en étain pour chaque vitesse de refroidissement. Ceci est confirmé en se basant sur les paramètres du circuit équivalent Tableau III-4 –III-9. Les résistances  $R_1$  et  $R_2$  augmentent par suite de l'augmentation de la teneur en étain dans les alliages et ceci pour chaque vitesse de refroidissement.

### III.2.2. Influence de l'antimoine sur les caractéristiques électrochimiques

Pour comparer les caractéristiques électrochimiques des deux alliages notamment la résistance à la corrosion, nous avons tracé les diagrammes d'impédance électrochimique (EIS), modélisé un circuit équivalent convenable et mesuré le courant de corrosion des deux alliages dans les mêmes conditions de travail.

#### III.2.2.1. Essais électrochimiques (Les tests potentiodynamiques)

L'antimoine a été introduit juste après l'invention de l'accumulateur au plomb en quantité allant jusqu'à 12% pour le renforcement mécanique des grilles construites avec du plomb pur. A cause de son effet bénéfique sur les caractéristiques électrochimiques telles que la capacité de la plaque positive, nous avons essayé d'étudier son influence en petites quantités environ 1% en évitant son influence néfaste sur la décomposition de l'eau durant la charge malgré la perte de ses caractéristiques mécaniques lorsqu'il est ajouté à des teneurs supérieures à 2 % qui sont récupérées par son substitution par le calcium.

Pour cette raison nous avons mis en comparaison l'étain et l'antimoine en petites quantités et leur effet sur les caractéristiques électrochimiques (résistance à la corrosion).

Les courbes de Tafel tracées à partir des tests potentiodynamiques sur les deux alliages Pb-1% Sn et Pb-1% Sb moulus et refroidis à l'air libre (refroidissement atmosphérique) et réalisé dans l'acide sulfurique 0.5 mol/L à 25 °C sont donnés sur la figure III.18. Sur la même figure sont portées les densités du courant de corrosion correspondantes aux deux alliages extraites de la courbe de Tafel.

Nous pouvons constater que l'étain en quantité 1 % améliore la résistance à la corrosion mieux que l'antimoine avec une quantité égale. Les densités de du courant de corrosion sont 11.2  $\mu\text{A}$  et 8  $\mu\text{A}$  respectivement pour Pb-1% Sn et Pb-Sb[139].

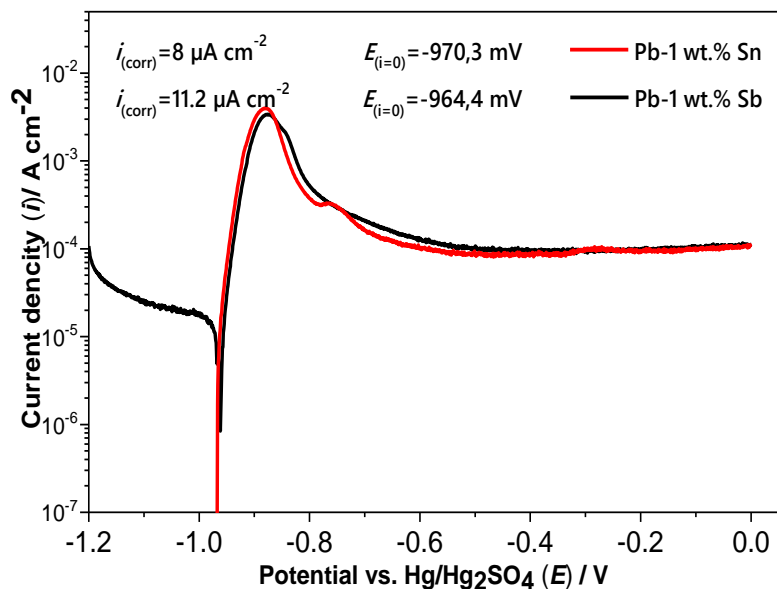


Figure III.18 : Courbes de polarisation potentiodynamique d’alliage Pb-1%Sn et Pb-1%Sb dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M à 25 ° C.

III.2-2-2- Diagramme d’impédancemétrie électrochimique

Ci-dessous sont donnés les diagrammes EIS dans le plan Nyquist figure III. 19 pour les deux alliages Pb-1% Sn et Pb-1% Sb dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25 ° C.

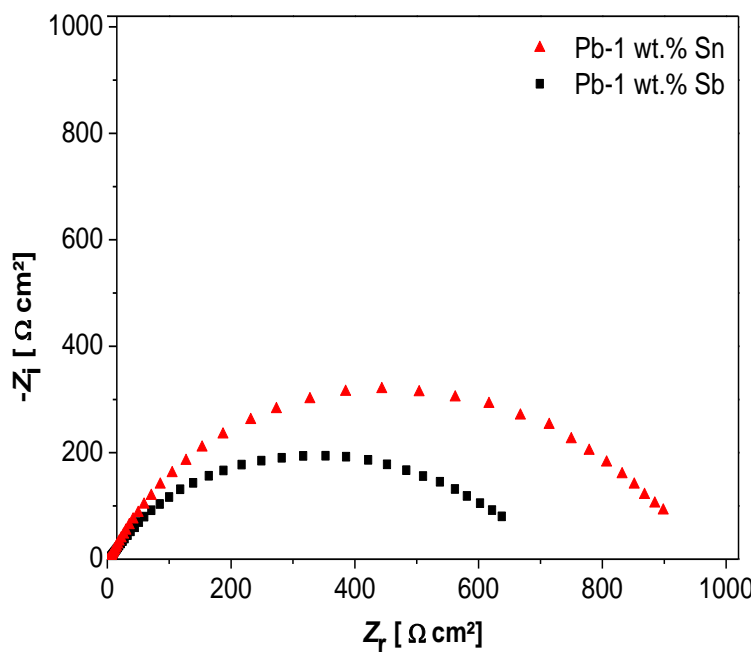
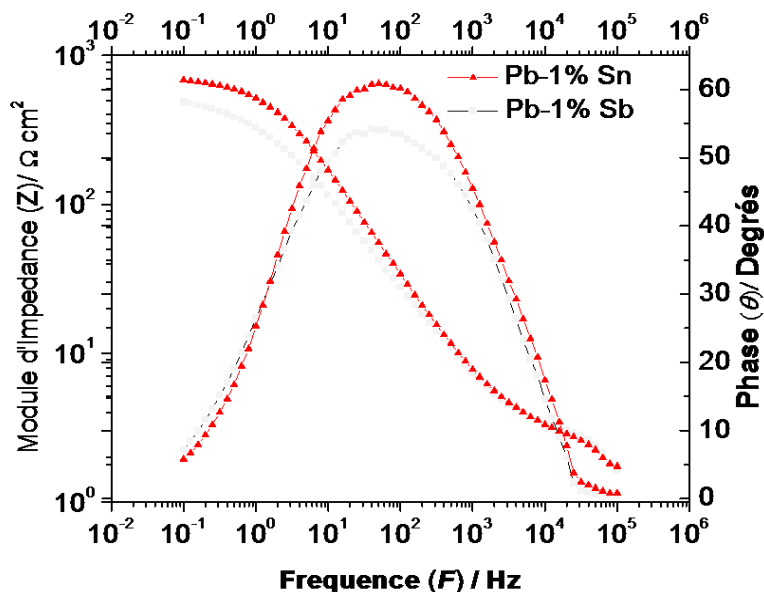


Figure III.20: Diagrammes de Nyquist des résultats expérimentaux des alliages Pb-1%Sn et Pb-1%Sb dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25 ° C.

Les diagrammes EIS expérimentaux (Bode et Bode-phase) des alliages Pb-1%Sn et Pb-1%Sb dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C son données sur la figure III.20.



*Figure III.20 : Diagrammes EIS expérimentaux (Bode et Bode-phase) des alliages Pb-1%Sn et Pb-1%Sb dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C*

Le tableau III.10 regroupe les paramètres du circuit équivalent extraits des tests de EIS.

*Tableau III.10: Paramètres d'impédance obtenus par EC-lab<sup>®</sup> software pour des échantillons Pb-1% Sn et Pb-1%Sb dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C.*

Paramètres	Pb-1% Sn	Pb-1%Sb
$R_{el}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	<b>2.856</b>	<b>2.881</b>
$Z_{CPE(1)}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	<b>61.08x10<sup>-6</sup></b>	<b>23.6x10<sup>-6</sup></b>
$n_1$	<b>0.867</b>	<b>0.9579</b>
$R_1$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	<b>10.19</b>	<b>6.034</b>
$Z_{CPE(2)}$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	<b>0.766x10<sup>-3</sup></b>	<b>0.5485x10<sup>-3</sup></b>
$n_2$	<b>0.7032</b>	<b>0.6303</b>
$R_2$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	<b>702.2</b>	<b>185.3</b>
$\chi^2$	<b>19.87x10<sup>-3</sup></b>	<b>16.31x10<sup>-3</sup></b>

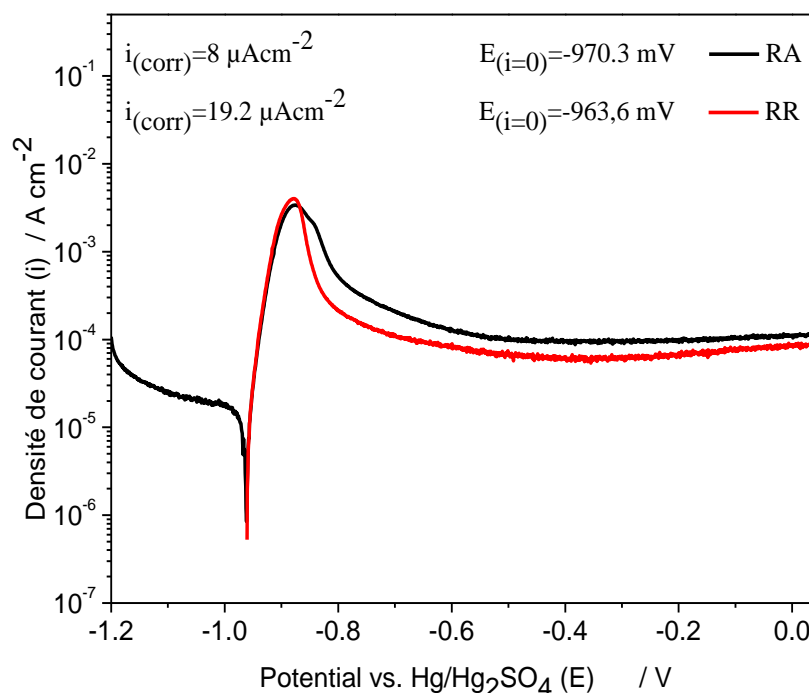
Un caractère similaire de l'augmentation de la résistance à la corrosion est observé de l'alliage Pb-1% Sn par rapport à l'alliage Pb-1% Sb caractérisé par les deux résistances  $R_1$  et  $R_2$ .

Afin d'éviter la maintenance de l'accumulateur au plomb il nous a fallu éviter

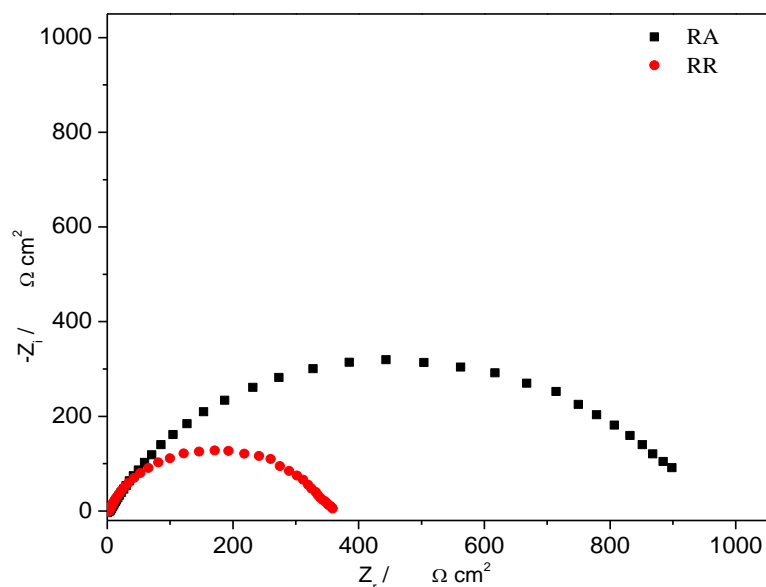
l'introduction de l'antimoine dans les grilles à cause de sa diminution de la surtension de dégagement de l'hydrogène et de l'oxygène (décomposition de l'eau) et son utilisation comme batterie hermétique et étudier l'influence de la microstructure d'un alliage renfermant juste 1% d'étain. Cette quantité est due principalement aux exigences purement économiques vue le prix de l'étain.

Dans cette partie de de ce présent travail, nous avons essayé de travailler sur la possibilité de résoudre le problème de la corrosion observée des grilles en travaillant sur un paramètre essentiel de la corrosion des grilles de la plaque positive de l'accumulateur au plomb qui est la microstructure.

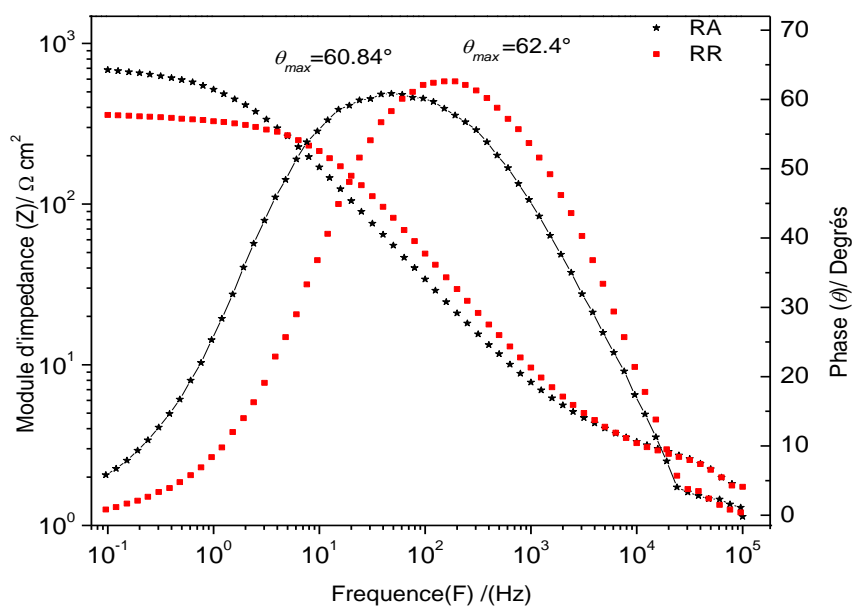
La microstructure et les tests de corrosion d'un alliage contenant 1% Sn sont donnés respectivement aux figures III.7 et III.21. Les diagrammes dans le plan de Nyquist et (Bode et Bode-phase) des résultats expérimentaux de l'alliage Pb-1%Sn à vitesses de refroidissement élevées (RR), et vitesses de refroidissement basses (RA) dans une solution de 0,5 M  $H_2SO_4$  à 25 ° C sont donnés respectivement sur les figures III.22 et III.23.



**Figure III.21:** Courbes de polarisation potentiodynamique d'alliage Pb-1%Sn dans une solution de  $H_2SO_4$  0,5 M à 25 ° C. avec différentes vitesses de refroidissement RR, vitesses de refroidissement élevées et RA, faibles vitesses de refroidissement



**Figure III.22 :** Diagrammes de Nyquist des résultats expérimentaux d’alliages Pb-1%Sn à vitesses de refroidissement élevées (RR), et Vitesses de refroidissement basses (RA) dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C



**Figure III.23 :** Diagrammes EIS expérimentaux (Bode et Bode-phase) d’alliage Pb-1%Sn pour vitesses de refroidissement élevées (RR), et Vitesses de refroidissement basses (RA) dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C

Le tableau III.11 regroupe les paramètres du circuit équivalent proposé.

**Tableau III.11** : Paramètres d'impédance obtenus par EC-lab® software pour des échantillons Pb-1% Sn à vitesses de refroidissement élevées (RR), et Vitesses de refroidissement basses (RA) dans une solution de 0,5 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> à 25 ° C

Paramètres	RA	RR
$R_{el}$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	<b>2.856</b>	<b>2.654</b>
$Z_{CPE(1)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>61.08x10<sup>-6</sup></b>	<b>0.4293x10<sup>-3</sup></b>
$n_1$	<b>0.867</b>	<b>0.849</b>
$R_1$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	<b>10.19</b>	<b>1.028</b>
$Z_{CPE(2)}$ (F cm <sup>-2</sup> )	<b>0.766x10<sup>-3</sup></b>	<b>0.1062x10<sup>-3</sup></b>
$n_2$	<b>0.7032</b>	<b>0.8121</b>
$R_2$ ( $\Omega$ cm <sup>2</sup> )	<b>702.2</b>	<b>348.2</b>
$\chi^2$	<b>19.87x10<sup>-3</sup></b>	<b>1.747x10<sup>-3</sup></b>

Il est tout à fait clair que les vitesses de refroidissement rapides développent une microstructure fine contrairement aux vitesses de refroidissement lentes. Ces microstructures fines sont accompagnées d'une corrosion accrue. A partir de la figure III.22, la densité du courant de corrosion de l'alliage 1% moulu avec une vitesse de refroidissement rapide (RR) est 19.2  $\mu$ A alors que celle de la vitesse de refroidissement atmosphérique(RA) est simplement 8  $\mu$ A. Les résultats des essais EIS (figures III.23 et III.24) et les paramètres du circuit équivalent tableau III-10 sont en concordance avec ceux des tests Tafel. La résistance de transfert de charge de l'alliage étudié obtenu à une vitesse de refroidissement RA est nettement supérieure à celle de RR.

# *Conclusion*

## Conclusion

La relation de la microstructure, les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des alliages Pb-Sn de la plaque positive de l'accumulateur au plomb a été étudiée par des tests mécaniques et électrochimiques.

Des alliages ont été moulés sous différentes vitesses de refroidissement plus rapides (RR) et plus lentes que la vitesse de refroidissement atmosphérique habituellement utilisée lors du processus moulage afin d'obtenir différentes microstructures.

Nous pouvons conclure que les vitesses de refroidissement rapides développent des microstructures fines avec des grains uniformes par contre, les vitesses de refroidissement lentes donnent des microstructures plus larges avec des grains non uniformes. De plus les vitesses de refroidissement rapides diminuent la résistance à la corrosion, chose non souhaitée. Comme les vitesses de refroidissement lentes n'ont aucun intérêt économique, notre vision sera orientée vers l'ajout des éléments qui peuvent donner des microstructures avec des grains plus larges tout en gardant une grande résistance à la corrosion

L'ajout de l'étain ne peut résoudre à lui-même l'accroissance de la résistance à la corrosion. Son effet reste limité pour des vitesses de refroidissement lentes.

La formation de la microstructure fine est due principalement au ralentissement du processus de cristallisation des grains de l'alliage en question lors de la dissipation thermique rapide à travers les parois du moule. L'addition de l'étain ne peut plus prolonger ce processus de cristallisation. Ce processus est contrôlé principalement par la vitesse d'extraction de la chaleur. L'addition de l'étain peut légèrement améliorer la résistance à la corrosion chez les alliages moulés gravitationnellement et à une vitesse de refroidissement conventionnelle. Il est donc impératif de contrôler la vitesse de refroidissement pour obtenir une microstructure capable de satisfaire les besoins des fabricants des accumulateurs au plomb en matière d'augmenter la résistance à la corrosion.

# *Références*

## REFERENCES

---

### REFERENCES

- [1] R.D. Prengaman, Challenges from corrosion-resistant grid alloys in lead acid battery manufacturing, *Journal of Power Sources*. 95 (2001) 224–233.
- [2] R.D. Prengaman, New low-antimony alloy for straps and cycling service in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*. 158 (2006) 1110–1116.
- [3] R.D. Prengaman, in: K.R. Bullock, D. Pavlov (Eds.), *Proceedings, Advances in Lead-Acid Batteries*, vol. 84-14, The Electrochemical Society, Pennington, NJ, 1984, p. 201
- [4] M.E. Greenlee, M.D. Achtermann, Application of wrought lead-calcium batteries in Europe \*, *J. Power Sources*. 33 (1991) 87–92.
- [5] G.S. Al-ganainy, M.T. Mostafa, F.A. El-salam, Quenching media and temperature dependence of structural and stress – strain characteristics of deformed Pb-2 at % Sb alloy during transformation, *Phys. B Phys. Condens. Matter*. 348 (2004) 242–248.
- [6] B. Rezaei, S. Damiri, Effect of solidification temperature of lead alloy grids on the electrochemical behavior of lead-acid battery, *J. Solid State Electrochem*. 9 (2005) 590–594.
- [7] M. Shiota, T. Kameda, K. Matsui, N. Hirai, T. Tanaka, Electrochemical properties of lead dioxides formed on various lead alloy substrates, *J. Power Sources*. 144 (2005) 358–364.
- [8] T. Hirasawa, Electrochemical characteristics of Pb – Sb alloys in sulfuric acid solutions, *J. Power Sources*. 85 (2000) 44–48.
- [9] C.S. Lakshmi, Structure and properties of lead–calcium–tin alloys for battery grids, *J. Power Sources*. 73 (1998) 23–29.
- [10] W.R. Osório, C.S.C. Aoki, A. Garcia, Hot corrosion resistance of a Pb – Sb alloy for lead acid battery grids, *J. Power Sources*. 185 (2008) 1471–1477.
- [11] W.R. Osório, C.S.C. Aoki, A. Garcia, Effects of microstructural arrangement on hot corrosion resistance of a Pb-Sb alloy for battery grids, In: *Mater. Sci. Forum*, Trans Tech Publ. 598 (2008) 851–859.
- [12] C.M. W.R. Osorio, P.R. Goulart, A. Garcia, G.A. Santos, Neto, Effect of Dendritic Arm Spacing on Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Al 9 Wt Pct Si and Zn 27 Wt Pct Al Alloys, *Metall. Mater. Trans. A*. 37 (2006) 2525–2538.
- [13] A.G. W.R. Osório, D.M. Rosa, The roles of cellular and dendritic microstructural morphologies on the corrosion resistance of Pb – Sb alloys for lead acid battery grids, *J. Power Sources*. 175 (2008) 595–603.
- [14] D.M. Rosa, E. Spinelli, W.R. Os, A. Garcia, Effects of cell size and macrosegregation on the corrosion behavior of a dilute Pb – Sb alloy, *J. Power Sources*. 162 (2006) 696–705.
- [15] L.C. Peixoto, W.R. Osório, A. Garcia, Microstructure and electrochemical corrosion behavior of a Pb – 1 wt % Sn alloy for lead-acid battery components, *J. Power Sources*. 192 (2009) 724–729.

## REFERENCES

---

- [16] K.G. Watkins, M.A. McMahon, W.M. Steen, Microstructure and corrosion properties of laser surface processed aluminium alloys : a review, *Mater. Sci. Eng. A.* 231 (1997) 55–61.
- [17] I. García, J.J. De Damborenea, Corrosion properties of tin prepared by laser gas alloying of ti and ti6al4v, *Corros. Sci.* 40 (1998) 1411–1419.
- [18] G. Song, A. Atrens, M. Dargusch, Influence of microstructure on the corrosion of diecast AZ91D, *Corros. Sci.* 41 (1999) 249–273.
- [19] G. Song, A.L. Bowles, D.H. StJohn, Corrosion resistance of aged die cast magnesium alloy AZ91D, *Mater. Sci. Eng. A.* 366 (2004) 74–86.
- [20] W.R. Osório, C.M. Freire, A. Garcia, The role of macrostructural morphology and grain size on the corrosion resistance of Zn and Al castings, *Mater. Sci. Eng. A.* 402 (2005) 22–32.
- [21] W.. Osório, C.. Freire, A. Garcia, The effect of the dendritic microstructure on the corrosion resistance of Zn – Al alloys, *J. Alloys Compd.* 397 (2005) 179–191.
- [22] E. Rocca, J. Steinmetz, Mechanism of passivation of Pb ( Ca ) ± Sn alloys in sulfuric acid : role of tin, *Electrochim. Acta.* 44 (1999) 4611–4618.
- [23] L. Yu, G.L. Ding, J. Reye, S.N. Tewari, S.N. Ojha, Cellular/dendritic array tip morphology during directional solidification of Pb-5.8 wt pct Sb alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 30 (1999) 2463–2472.
- [24] O.L. Rocha, C.A. Siqueira, A. Garcia, Cellular spacings in unsteady-state directionally solidified Sn – Pb alloys, *Mater. Sci. Eng. A.* 361 (2003) 111–118.
- [25] S.P. O’dell, G.L. Ding, S.N. Tewari, Cell / Dendrite Distribution in Directionally Solidified Hypoeutectic Pb-Sb Alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 30 (1999) 2159–2165.
- [26] R.T. J. Hui, R. Tiwari, X. Wu, S.N. Tewari, Primary Dendrite Distribution and Disorder During Directional Solidification of Pb-Sb Alloys, *Metall. Mater. Trans. A.* 33 (2002) 3499–3510.
- [27] J. Chen, S.N. Tewari, G. Magadi, H.C. de Groh, Effect of Crucible Diameter Reduction on the Convection , Macrosegregation , and Dendritic Morphology During Directional Solidification of Pb-2 . 2 Wt Pct Sb Alloy, *Metall. Mater. Trans. A.* 34 (2003) 2985–2990.
- [28] D. Pavlov, M. Bojinov, T. Laitinen, G. Sundholm, Electrochemical behaviour of the antimony electrode in sulphuric acid solutions—II. Formation and properties of the primary anodic layer, *Electrochim. Acta.* 36 (1991) 2087–2092.
- [29] W.X. Guo, D. Shu, H.Y. Chen, A.J. Li, H. Wang, G.M. Xiao, C.L. Dou, S.G. Peng, W.W. Wei, W. Zhang, H.W. Zhou, S. Chen, Study on the structure and property of lead tellurium alloy as the positive grid of lead-acid batteries, *J. Alloys Compd.* 475 (2009) 102–109..
- [30] P. Izzo, thèse, Université de Montpellier 2, 2002.
- [31] F. Zaninotto, thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris, 1998.
- [32] J. Leadbetter, L.G. Swan, Selection of battery technology to support grid-integrated renewable electricity, *J. Power Sources.* 216 (2012) 376–386.

## REFERENCES

---

- [33] D. UweSauer, E. Karden, B. Fricke, H. Blanke, M. Thele, O. Bohlen, J. Schiffer, J. Bernhard, R. Kaiser, Charging performance of automotive batteries — An underestimated factor influencing lifetime and reliable battery operation, *Journal of Power Sources*. 168 (2007) 22–30.
- [34] D. UweSauer, H. Wenzl, Comparison of different approaches for lifetime prediction of electrochemical systems — Using lead-acid batteries as example, *Journal of Power Sources*. 176 (2008) 534–546.
- [35] J. Schiffer, D. UweSauer, H. Bindner, T. Cronin, P. Lundsager, R. Kaiser, Model prediction for ranking lead-acid batteries according to expected lifetime in renewable energy systems and autonomous power-supply systems, *Journal of Power Sources*. 168 (2007) 66–78.
- [36] M. Thele, J. Schiffer, E. Karden, E. Surewaard, D.U. Sauer, Modeling of the charge acceptance of lead – acid batteries, *Journal of Power Sources*. 168 (2007) 31–39.
- [37] A.C. Loyns, A. Limited, *Bipolar Batteries*, (2009) 750–754.
- [38] G. Dillenseger, Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours, (2004) 196.
- [39] D. Berndt, Valve-regulated lead-acid batteries, *Journal of Power Sources*. 100 (2001) 29–46.
- [40] X. BOURGOIN, Élaboration et caractérisation physico-chimique de nanocomposites plomb/céramique pour batteries acides ,these, Université Henri Poincaré Nancy 1, 2007.
- [41] M. Jacquier, Accumulateurs, SAFT, *Techniques de l'Ingénieur*, D 940.
- [42] R. Jack, A.J. LZIEU, Accumulateurs au plomb, *Techniques de l'Ingénieur*, D 3 352.
- [43] R.. Dell, Batteries fifty years of materials development, *Solid State Ionics*. 134 (2000) 139–158.
- [44] P. Rüetschi, B.D. Cahan, Anodic Corrosion and Hydrogen and Oxygen Overvoltage on Lead and Lead Antimony Alloys Anodic Corrosion and Hydrogen and Oxygen Overvoltage on Lead and Lead Antimony Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 104 (1957) 406–413. [45]P. Riletschi, B.D. Cahan, Electrochemical Properties of PbO and the Anodic Corrosion of Lead and Lead Alloys, *J. Electrochem. Soc.* 105 (1958) 369–377.
- [46] J.B. Burbank, A.C. Simon, The Relation of the Anodic Corrosion of Lead and Lead- Antimony Alloys to Microstructure I, *J. Electrochem. Soc.* 100 (1953) 11–14.
- [47] J.J. Lander, Effect of Corrosion and Growth on the Life of Positive Grids in the Lead-Acid Cell, *J. Electrochem. Soc.* 49 (1952) 460.
- [48] E. V. Krivapolova and B. N. Kabanov, Trudy Soy. Elektrokhim. Akad. Nauk SSSR, Otdel Khim Nauk 1950, 539 (1953).
- [49] J. Jmai, , ., *Metal Finish Soc. Japan* 10 (1959) 21.
- [50] D. Pavlov, M. Boton et M. Stoyanova, Publications de l'institut de chimie physique, Académie bulgare des sciences, B (1965) 55.

## REFERENCES

---

- [51] M.P.J. BRENNAN, B.N. STIRRUP, N.A.H. Chemistry, The Role Of Antimony In The Lead-Acid Battery : Part 1 .The Effect Of Antimony On The Anodic Behaviour Of Lead, *Journal of applied electrochemistry* 4. 4 (1974) 49–52.
- [52] J. Burbank, E. Branch, Crystallization of PbSO<sub>4</sub> on Anodes of Lead-Antimony Alloy, *J. Electrochem. Soc.* 118 (1971) 525–529.
- [53] D. Pavlov, E. Bashtavelova, V. Manev, A. Nasalevska, effect of chemisorbed water on the electrical, *Journal of power sources.* 19 (1987) 15–25.
- [54] D. Pavlov, I. Balkanov, The PbO<sub>2</sub> Particle : Exchange Reactions Between Ions of the Electrolyte and the PbO<sub>2</sub> Particles of the Lead-Acid Battery Positive Active Mass, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 1830–1835.
- [55] M. Dimitrov, D. Pavlov, Influence of grid alloy and fast charge on battery cycle life and structure of the positive active mass of lead acid batteries, *Journal of Power Sources.* 93 (2001) 234–257.
- [56] E.E. Ferg, P. Loyson, N. Rust, Porosity measurements of electrodes used in lead-acid batteries, *Journal of Power Sources.* 141 (2005) 316–325.
- [57] D. Devilliers, É. Mahé, Cellules électrochimiques : aspects thermodynamiques et cinétiques Applications aux générateurs et aux électrolyseurs industriels, *L'Act Chim.* (2003) 31–40.
- [58] D. Pavlov, *Essentials of lead-acid batteries*, SAEST, Karaikubi, 2006, (n.d.).
- [59] F. Karoui, *Optimisation de stratégies de gestion des batteries au plomb utilisées dans les systèmes photovoltaïques*, these pour obtenir le grade de DOCTEUR DE L'INP Grenoble, (2007).
- [60] H. Bode, *Lead acid Batteries*, Wiley, New York, 1977.
- [61] D. Berndt, *Maintenance-free batteries*, Wiley, Chichester, 1997.
- [62] D. Baert, A. Vervae, *Electrochimica Acta*, 44, p.3491, 1999.
- [63] K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, *Chemistry of Lead*, University of Warsaw, Warsaw, Poland. (2009) 762–771.
- [64] P.C. Frost, E. Littauer, H.C. Wesson, *Corrosion of Lead and its Alloys*, 1 (2010) 2053–2067.
- [65] Pourbaix M, De Zoubov N, Vanleughenaghe C, and Van Rysselberge P ,Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions, pp. 485–492. New York: Pergamon Press; figure from p. 489., (1966).
- [66] A.J. Bard, *Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements*, Chapter I-5 Lead. 1 (1973) 235–347.
- [67] L.. Perry, T.J. Wilkinson, Synthesis of high-purity  $\alpha$  - and  $\beta$  -PbO and possible applications to synthesis, *Applied Physics A.* 80 (2007) 77–80.
- [68] M. Taguchi, H. Sugita, Analysis for electrolytic oxidation and reduction of PbSO<sub>4</sub> / Pb electrode by electrochemical QCM technique, *Journal of Power Sources.* 109 (2002) 294–300.
- [69] *Plomb et alliages de Plomb*, Technique de l'ingénieur M510, n.d.
- [70] D.M. Rice, J.E. Manders, A review of soft-lead specifications in the light of the requirements of valve-regulated lead/acid batteries Pasminco, *Journal of Power*

## REFERENCES

---

- Sources. 67 (1997) 251–255.
- [71] J.R. Pierson, Control of vital chemical processes in the preparation of lead-acid battery active materials, *Journal of Power Sources*. 158 (2006) 868–873.
- [72] L.T. Lam, J.D. Douglas, R. Pillig, D.A.J. Rand, Minor elements in lead materials used for lead / acid batteries, *Journal of Power Sources*. 48 (1994) 219–232.
- [73] M. Maja, N. Penazzi, Effect of some elements on oxygen reduction and hydrogen evolution at lead-acid battery negative plates, *Journal of Power Sources*. 22 (1988) 1–9.
- [74] L.T. Lam, O. V Lim, N.P. Haigh, D.A.J. Rand, J.E. Manders, D.M. Rice, Oxide for valve-regulated lead – acid batteries, *Journal of Power Sources*. 73 (1998) 36–46.
- [75] M.M. Burashnikova, I. V. Zotova, I.A. Kazarinov, Pb-Ca-Sn-Ba Grid Alloys for Valve-Regulated Lead Acid Batteries, *Engineering*. 5 (2013) 9–15.
- [76] E. Jullian, L. Albert, J.L. Caillerie, New lead alloys for high-performance lead – acid batteries, *Journal of Power Sources*. 116 (2003) 185–192.
- [77] D. Berndt, in: N.E. Bagshaw (Ed.), *Maintenance-free batteries*, Research Studies Press Ltd., John Wiley & Sons, New York, USA, 1993, p. 57..
- [78] A. Pola, M. Gelfi, M. Modigell, R. Roberti, Semisolid lead-antimony alloys for cars batteries, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*. 20 (2010) 1774–1779.
- [79] K.Marbouh, S. Saissi, M. Larouech, Y. A I T Yassine, M.Kaddami, L. Zerrouk, A. Ibnlfassi, E. Saad, study of structural hardening mechanisms of pbsbal alloys for the new generation battery grids, *Journal of Science and Arts*. 3 (2015) 257–268.
- [80] S. Guruswamy, *Engineering properties and applications of lead alloys*, Chapter 2 *Properties of Lead and Its Alloys*, University of Utah Salt Lake City, Utah, 2000.
- [81] R.D. Prengaman, , In: *Proceedings of the 7th International Lead Conference*, “Pb-80”, Madrid, Lead Development Association, London, UK,. (1980) 34.
- [82] K. Fuchida, W.F. Gillian, L.E. Gardiner, D.W.H. Lambert, J.E. Manders, D.A.J. Rand, Towards improved manufacture panel discussion of lead / acid batteries, *Journal of Power Sources*. 38 (1992) 197–227.
- [83] E.C. Rollason, *Metallurgy for engineers*, fourth ed., Edward Arnold Ltd., London, (1980) 96.
- [84] W.R. Osório, D.M. Rosa, L.C. Peixoto, A. Garcia, Cell / dendrite transition and electrochemical corrosion of Pb – Sb alloys for lead-acid battery applications, *Journal of Power Sources*. 196 (2011) 6567–6572.
- [85] H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys*, ASM International. (2010).
- [86] R.D. Prengaman, Improvements to active material for VRLA batteries, *Journal of Power Sources*. 144 (2005) 426–437.
- [87] E.E. Schumacher, G. Bouton, Age hardening lead-calcium, *Alloys Metals and Alloys 1*. (1930) 405–409.

## REFERENCES

---

- [88] V.P. Itkin, C.B. Alcock, The Ca-Pb (calcium-lead) system, *Journal of Phase Equilibria*. 13 (1992) 162–169.
- [89] J. Perkins, G.R. Edwards, Review Microstructural control in lead alloys for storage battery application, *Journal of Materials Science*. 10 (1975) 136–158.
- [90] A. DELWASSE, Propriétés des alliages Étain et alliages d' étain, *Techniques de l'Ingénieur, Traité Matériaux Métalliques*. M 520 (n.d.) 1–15.
- [91] J. Xu, X. Liu, X. Li, E. Barbero, C. Dong, Effect of Sn concentration on the corrosion resistance of Pb-Sn alloys in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution, *Journal of Power Sources*. 155 (2006) 420–427.
- [92] Prengaman, R.D., in: J. Garche (Ed.), *Encyclopedia of electrochemical power sources*, Elsevier. 4 (2009) 648.
- [93] L.C. Peixoto, W.R. Osório, A. Garcia, The interrelation between mechanical properties , corrosion resistance and microstructure of Pb – Sn casting alloys for lead-acid battery components, *Journal of Power Sources*. 195 (2010) 621–630.
- [94] D.A.J. Rand, D.P. Boden, C.S. Lakshmi, R.F. Nelson, R.D. Prengaman, Manufacturing and operational issues with lead-acid batteries, *Journal of Power Sources* 107. 107 (2002) 280–300.
- [95] H. Okamoto, *Phase Diagrams for Binary Alloys ,Handbook, Desk Edition Second,ASM International, 2010.*
- [96] R.D. Prengaman, Improved grid alloys for deep-cycling lead-calcium batteries, *Journal of Power Sources*,. 33 (1991) 13–20.
- [97] E. Rocca, G. Bourguignon, J. Steinmetz, Corrosion management of PbCaSn alloys in lead-acid batteries : Effect of composition , metallographic state and voltage conditions, *Journal of Power Sources*,. 161 (2006) 666–675.
- [98] R.D. Prengaman, The metallurgy and performance of cast and rolled lead alloys for battery grids, *Journal of Power Sources*. 67 (1997) 267–278.
- [99] R. Miraglio, L. Albert, Passivation and corrosion phenomena on lead-calcium-tin alloys, *Journal of Power Sources*,. 53 (1995) 53–61.
- [100] R.K. Shervedani, A.Z. Isfahani, R. Khodavisy, A. Hatefi-mehrjardi, Electrochemical investigation of the anodic corrosion of Pb – Ca – Sn – Li grid alloy in H<sub>2</sub> SO<sub>4</sub> solution, *Journal of Power Sources*. 164 (2007) 890–895.
- [101] L. Albert, A. Chabrol, L. Torcheux, P. Steyer, J.P. Hilger, Improved lead alloys for lead / acid positive grids in electric-vehicle applications, *Journal of Power Sources*. 67 (1997) 257–265.
- [102] D. Slavkov, B.S. Haran, B.N. Popov, F. Fleming, Effect of Sn and Ca doping on the corrosion of Pb anodes in lead acid batteries, *Journal of Power Sources*. 112 (2005) 199–208.
- [103] G. Bourguignon, Amélioration du comportement électrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaïque, *Thèse UHP-Nancy 1*. (2003).
- [104] M.M. Burashnikova, I.A. Kazarinov, I. V Zotova, Nature of contact corrosion layers on lead alloys : A study by impedance spectroscopy, *Journal of Power Sources*. 207 (2012) 19–29.

## REFERENCES

---

- [105] G.W. Watson, S.C. Parker, Ab initio calculation of the origin of the distortion of  $\alpha$ -PbO, *PHYSICAL REVIEW B*. 59 (1999) 8481–8486.
- [106] C. Daniel, J.O. Besenhard, *Handbook of Battery Materials*, (2011) 171.
- [107] J. Pohl, H. Rickert, Zur Kinetik der Bleidioxid-Elektrode, *Research in Physical Chemistry and Chemical Physics*. 95 (1975) 59—64.
- [108] M.A. Dasoyan, I.A. Aguf, *Current theory of lead-acid batteries*, Technology, Stonehouse, England, (1979) 115.
- [109] N.E. Bagshaw, R.L. Clarke, B. Halliwell, the preparation of lead dioxide for x-ray, *J. Appl. Chem.* 16 (1966) 180–184.
- [110] L.M. Droessler, *Lead Oxides for Photovoltaics*, University of Oxford Department of Materials. (2012).
- [111] L. Pauling, J.H. Sturdivant, XV. The crystal structure of brookite., *Crystalline Materials*. 68 (1929) 239–256.
- [112] W.Mindt, Electrical Properties of Electrodeposited PbO<sub>2</sub> Films, *J. Electrochem. Soc.* 116 (1969) 1076–1080.
- [113] D. Pavlov, B.. McNicol, in: D.A... Rand, (Eds.), *Power sources for electric vehicles*, Elsevier, Amsterdam. (1984) 162.
- [114] K. Micka, M. Svata, study of structural factors of lead-acid battery electrodes, *Journal of Power Sources*. 4 (1979) 43–51.
- [115] D. Kordes, Charakterisierung von Plusmassen aus Blei-Batterien durch Röntgenstrahlbeugung, *Chemie Ingenieur Technik*. 38 (1966) 638–642.
- [116] S.M. Caulder, A.C. Simon, Thermal Decomposition Mechanism of Formed and Cycled Lead Dioxide Electrodes and Its Relationship to Capacity Loss and Battery Failure, *J. Electrochem. Sac.* 121 (1974) 1546–1551.
- [117] P. Reinhardt, M. Vogt, K. Wiesener, zum verlauf der entladereaktion positiver aktivmassen des bleiakкумуляtors, *Journal of Power Sources*. 1 (1976) 127–139.
- [118] D. Pavlov, *Lead-acid batteries science and technology*, part 1, chapter 2, 2011.
- [119] H. Paqueton, J. Ruste, Microscopie électronique à balayage. Principe et équipement, *Techniques de l'Ingénieur*. 2 (2006) 865.
- [120] L. REIMER, *Scanning Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, Springer-Verlag. (1985).
- [121] F. Roussel-Dherbey, Les canons à électrons en microscopie électronique à balayage, *Cet Ouvrage Ecole D'été GNMEBA*. Grenoble (2006).
- [122] *Matériaux métalliques, Essai de dureté Vickers, Partie 1: Méthode D'essai*. Norme ISO (1998).
- [123] A. Iost, R. Bigot, L. Boudreau, matériaux et techniques, l'essai de dureté Vickers : applications et influence de la charge, (1995) 77–79.
- [124] D. François, *Essais mécaniques des métaux, Essais de dureté, Matériaux métalliques*, *Techniques de L'ingénieur*. 123 (2004).
- [125] S.Franger, *Synthèse, caractérisation et étude des propriétés électrochimiques de nouveaux oxydes de manganèse pour électrode positives d'accumulateurs au lithium*, thèse de doctorat, Université Paris 6, 2001.

## REFERENCES

---

- [126] D. Sidane, Etude par microscopie électrochimique (SECM) de la réactivité d'une surface métallique hétérogène passivée. Effet de la contrainte mécanique et thermomécanique, Thèse de Doctorat : Mécanique et Ingénierie, Bordeaux 1. (2012).
- [127] Y. Sürme, A.A. Gürten, E. Bayol, E. Ersoy, Systematic corrosion investigation of various Cu – Sn alloys electrodeposited on mild steel in acidic solution : Dependence of alloy composition, *Journal of Alloys and Compounds*. 485 (2009) 98–103.
- [128] J.R. Macdonald, Impedance Spectroscopy, *Annals of Biomedical Engineering*. 20 (1992) 289–305.
- [129] G.J. Brug, A.L.G. Van Den Eeden, M. Sluyters-Rehbach, J.H. Sluyters, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, *J Electroanal Chem*. 176 (1984) 275–295.
- [130] R. de Levie, On the impedance of electrodes with rough interfaces, *J. Electroanal. Chem*. 261 (1989) 1–9.
- [131] P. Zoltowski, On the electrical capacitance of interfaces exhibiting constant phase element behaviour, *Journal of Electroanalytical Chemistry*. 443 (1998) 149–154.
- [132] L.M. Gassa, J.R. Vilche, M. Ebert, K. Jottner, W.J. Lorenz, Electrochemical impedance spectroscopy on porous electrodes, *Journal of Applied Electrochemistry*. 20 (1990) 677–685.
- [133] O.E. Barcia, E. D'Elia, I. Frateur, O.R. Mattos, N. Pébère, B. Tribollet, Application of the impedance model of de Levie for the characterization of porous electrodes, *Electrochimica Acta*. 47 (2002) 2109–2116.
- [134] R. DE LEVIE, On porous electrodes in electrolyte solutions-IV\*, *Electrochimica Acta*. 9 (1964) 1231–1245.
- [135] C. Gabrielli, M. Keddam, contribution of electrochemical impedance spectroscopy to the investigation of the electrochemical kinetics, *Electrochimica Acta*. 41 (1996) 957–965.
- [136] M. Jafarian, F. Gobal, I. Danaee, R. Biabani, M.G. Mahjani, Electrochemical studies of the pitting corrosion of tin in citric acid solution containing Cl<sup>-</sup>, *Electrochimica Acta*. 53 (2008) 4528–4536.
- [137] P. Li, T.C. Tan, J.Y. Lee, impedance spectra of the anodic dissolution mild steel in sulfuric acid, *Corrosion Science*. 38 (1996) 1935–1955.
- [138] J. Muller, Etude électrochimique et caractérisation des produits de corrosion formés à la surface des bronzes Cu-Sn en milieu sulfate, 2010.
- [139] Z. Bakour, A. Dakhouché, Electrochemical Corrosion of Pb-Sn and Pb-Sb Alloys for Lead-Acid Battery Applications, *Acta Phys. Pol., A*. 134 (2018) 103–105.
- [140] W.R. Osório, C.M.A. Freire, A. Garcia, Dendritic solidification microstructure affecting mechanical and corrosion properties of a Zn4Al alloy, *Journal of Materials Science*. 40 (2005) 4493–4499.
- [141] W.R. Osório, N.C. J.E. Spinelli, A. Garcia, Secondary dendrite arm spacing and solute redistribution effects on the corrosion resistance of Al – 10 wt % Sn and Al – 20 wt % Zn alloys, *Mater. Sci. Eng. A*. 420 (2006) 179–18

## ملخص

تمت دراسة العلاقة بين البنية المجهرية والخصائص الميكانيكية ومقاومة التآكل لسبائك Pb-Sn للوحة الموجبة لمجمع مدخرة الرصاص من خلال الاختبارات الميكانيكية والكهروكيميائية. تم صنع السبائك بمعدلات تبريد أسرع مختلفة (RR) وأبطأ من معدل التبريد الجوي الذي يستخدم عادة في عملية التشكيل للحصول على هياكل مجهرية مختلفة. يمكننا أن نستنتج أن معدلات التبريد السريع تطور بنى مجهرية دقيقة ذات حبيبات موحدة ، في حين أن معدلات التبريد البطيئة تعطي بنى مجهرية أكبر مع حبيبات غير موحدة. بالإضافة إلى أن سرعات التبريد السريعة تقلل من مقاومة التآكل ، وهو أمر غير مرغوب فيه. نظرًا لأن سرعات التبريد البطيئة ليست ذات قيمة اقتصادية ، فسوف نركز رؤيتنا على إضافة عناصر يمكن أن توفر بنى مجهرية بحبوب أكبر مع الحفاظ على مقاومة عالية للتآكل. يمكن إضافة القصدير لا يحل نفسه الزيادة في مقاومة التآكل. تأثيره محدود لسرعات التبريد البطيئة.

## Résumé

La relation de la microstructure, les propriétés mécaniques et la résistance à la corrosion des alliages Pb-Sn de la plaque positive de l'accumulateur au plomb a été étudiée par des tests mécaniques et électrochimiques. Des alliages ont été moulés sous différentes vitesses de refroidissement plus rapides (RR) et plus lentes que la vitesse de refroidissement atmosphérique habituellement utilisée lors du processus moulage afin d'obtenir différentes microstructures. Nous pouvons conclure que les vitesses de refroidissement rapides développent des microstructures fines avec des grains uniformes par contre, les vitesses de refroidissement lentes donnent des microstructures plus larges avec des grains non uniformes. De plus les vitesses de refroidissement rapides diminuent la résistance à la corrosion, chose non souhaitée. Comme les vitesses de refroidissement lentes n'ont aucun intérêt économique, notre vision sera orientée vers l'ajout des éléments qui peuvent donner des microstructures avec des grains plus larges tout en gardant une grande résistance à la corrosion. L'ajout de l'étain ne peut résoudre à lui-même l'accroissance de la résistance à la corrosion. Son effet reste limité pour des vitesses de refroidissement lentes.

## Abstract

The relationship of the microstructure, the mechanical properties and the corrosion resistance of the Pb-Sn alloys of the positive plate of the lead-acid accumulator was studied by mechanical and electrochemical tests. Alloys were cooled at different faster cooling rates (RR) and slower than the atmospheric cooling rate typically used in the molding process to obtain different microstructures. We can conclude that fast cooling rates develop fine microstructures with uniform grains, whereas slow cooling rates give larger microstructures with non-uniform grains. In addition fast cooling speeds reduce corrosion resistance, something undesirable. Since slow cooling speeds are of no economic value, our vision will be focused on adding elements that can provide microstructures with larger grains while maintaining high corrosion resistance. The addition of tin can not solve itself the increase in corrosion resistance. Its effect is limited for slow cooling speeds.