

**MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE**

UNIVERSITE MOHAMED EL-BACHIR EL-IBRAHIMI

BORDJ BOU-ARRERIDJ

FACULTE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES

DEPARTEMENT DES SCIENCES DE LA MATIERE



UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
BORDJ BOU ARRERIDJ



UNIVERSITE MOHAMED EL BACHIR EL IBRAHIMI
BORDJ BOU ARRERIDJ

MEMOIRE DE FIN DE CYCLE

Réalisé en vue de l'obtention du diplôme de MASTER

Filière : Chimie

Spécialité : Chimie des matériaux

Thème

**Etude de l'effet de l'étain sur la qualité du plomb
pour les batteries de démarrage**

Présenté par Hamma Romaiassa

Soutenu publiquement le 30/09/2020 devant le jury composé de :

- | | |
|---------------------------|------------------|
| ▪ Dilmi Abdelkader (MCB) | Président –UBBA |
| ▪ Boubatra Mustapha (MCB) | Rapporteur- UBBA |
| ▪ Mekhalif Tahar (MCB) | Examineur- UBBA |

Année universitaire : 2019-2020

Sommaire

Remerciements.....	3
Dédicaces	4
Liste des figures	5
Liste des tableaux.....	6
Liste des abréviations et des symboles	7
I. Introduction générale.....	8
I.1. Définition de la batterie au plomb	8
I.2.Historique	9
I.3. Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui.....	10
I.4.Constitution de la batterie au plomb	11
I.4.1. L'électrode positive	12
I.4.2. L'électrode négative	13
I.4.3. Séparateurs.....	13
I.4.4. Electrolyte.....	14
I.4.5. Epandeurs	14
I.5. Principe de fonctionnement de la batterie au plomb-acide.....	15
5.1.1 Principales réactions en charge/décharge.....	15
I.5.2 .Degrés d'oxydation du plomb	17
I.6. Problèmes et usure des batteries au plomb	18
I.6.1.Stratification :	18
I.6.2.Sulfatation.....	18
I.6.3.Perte de masse	18
I.6.4.Corrosion	19
I.6.5.Gazage et perte d'eau.....	19
I.7. durée de vie des Batteries	19
I.8. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb	20
I.9.conclusion.....	24
II.1 Généralités sur le plomb et ses composés	25
II.1.1 Le plomb et ses oxydes	25
II.1.1.1 Le plomb	25
II.1.1.1 .1 Propriétés du plomb.....	26
a) Propriétés mécaniques.....	27

b) Résistance à la corrosion.....	27
c) Comportement à la corrosion de l'alliage : Pb-Sn	28
II.1.1.2 : les oxydes	30
a) Le Monoxyde de plomb PbO	30
b) Le bioxyde de plomb PbO ₂	31
4. Activité électrochimique du bioxyde plomb	35
5. Comportement de α et β PbO ₂ en réduction cathodique	36
c) L'oxyde de plomb rouge (Pb ₃ O ₄).....	38
d) Les métaplobmâtes (Pb ₂ O ₃)	39
II.1.2. Les sulfates de plomb	39
c) Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS).....	41
d) Le sulfate de plomb.....	41
<i>Chapitre III: Etat de l'art sur les alliages de plomb dans les grilles pour accumulateurs électriques</i>	
III.1. Les matériaux d'électrodes à base de plomb	44
III.1.1. Les alliages plomb antimoine	44
III.2. Les alliages plomb calcium étain	44
III.2.1. Aspect métallurgique	44
3.3. Aspect électrochimique.....	46
III.3.1. Effet des éléments d'addition sur les alliages ternaires PbCaSn	47
Conclusion générale.....	49
Références bibliographiques	50
Résumé.....	53

Remerciements

Avant tout, je remercie Dieu pour tout le courage et la force qu'il nous a donné pour réaliser ce travail. Merci à ma famille et surtout ma mère et mes sœurs, on mes remercie pour leur soutien permanent.

Je remercie monsieur BOUBATRA Mustapha vivement d'avoir proposé et dirigé ce travail. Je suis reconnaissante pour ces conseils judicieux, pour sa patience et sa disponibilité, veuillez monsieur, accepter l'expression de mon profond respect.

Je remercie les membres du jury qui m'ont fait l'honneur de bien vouloir juger ce travail de mémoire.

A la fin, je tiens à remercier également tous les enseignants et le personnel technique et administratif de l'université de BBA et en particulier ceux de la filière Chimie.

MERCI À TOUS

Dédicaces

Cette dédicace se veut spontanée et sincère à mon père qui nous a quittés le 10 novembre 2001, qu'Allah ait son âme, ce mémoire lui est naturellement dédié.

Je veux affectivement faire hommage de ce mémoire, aussi Modest soit-il, à ma Mère qui a toujours été là pour moi.

À mes deux adorables sœurs et mon frère.

À ma grande famille dans laquelle j'ai grandi.

À mes amies, avec lesquelles j'ai partagé d'inoubliables moments durant ce master

Liste des figures

Chapitre I

Figure I-1 : Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb

Figure I-2 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage)

Figure I-3 : L'électrode positive : plaque planes et plaque tubulaire

Figure I-4: Principe de fonctionnement de l'accumulateur au Plomb

Figure I-5 : réaction chimique à chaque borne lors de la décharge

Figure I-6 : évolution des éléments d'une batterie en fonction de son état en charge

Figure I-7 : Schéma représente les Degrés d'oxydation du plomb, changements d'état des matériaux actifs en décharge

Figure I-8: La forme de la grille

Figure I-9 : Procédé technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb .

Chapitre II

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

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

Figure II-3: Structure tétragonale de α -PbO et structure orthorhombique de β -PbO

Figure II-4 : Schéma représentatif de la structure de α PbO₂

Figure (II.5) : Schéma représentatif de la structure de β PbO₂

Figure II-6 : Schéma de la texture de la matière positive

Figure II-7 : Cellules unitaires de minium Pb₃O₄ .

Figure II-8 : Projection des cations (Pb,S ,H) en parallèle dans une structure d'ordre BAABAA

Figure II-9: Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de (3PbO.PbSO₄ .H₂O).

Figure II -10 : Cristal d'Anglésite

Figure I-11: Diagramme tension – pH du plomb en présence des ions sulfates

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Composition de la pâte.

Tableau II.1 : propriétés physiques de plomb

Tableau II.2 : Différents caractères physico-chimique du plomb et bioxyde de plomb

Tableau II.3 : Densités et volumes molaires des composés de plomb

Liste des abréviations et des symboles

Pb : Plomb.

PbO : L'oxyde de plomb.

PbO₂ : Le bioxyde de plomb.

PbSO₄ : Sulfate de plomb.

1BS (PbO.PbSO₄) : Sulfate monobasique de plomb.

3BS (3PbO.PbSO₄.H₂O) : Le sulfate tribasique de plomb hydraté.

4BS (4PbO. PbSO₄) : Le sulfate tétrabasique de plomb.

PAM: Masse active positive

DRX : Diffraction des rayons-X.

MEB : Microscopie électronique à balayage.

FMECA : l'analyse du mode de défaillance et des effets de la criticité

RSM : la méthodologie de surface de réponse

CCD : la conception composite centrale

I. Introduction générale

L'électricité est un vecteur énergétique très demandé, mais l'un de ses inconvénients majeurs est sa difficulté à être stockée. Or, une bonne partie des activités humaines a besoin de s'affranchir de cette contrainte. Autre besoin, celui de la sécurité D'approvisionnement ou plutôt de sa continuité, surtout pour des périodes très courtes, bon nombre d'équipements ne supportent pas de microcoupures d'alimentation. Ces différents besoins peuvent être couverts par les accumulateurs, dispositifs de stockage d'électricité. [1]

La technologie des batteries au plomb acide est un secteur majeur dans le stockage de l'énergie. Le faible coût, la maîtrise de fabrication et du recyclage, la fiabilité et l'intégration dans les systèmes modernes de secours sont les principaux atouts de ce type d'accumulateur. Les batteries Plomb-acide représentent environ 60% dans toutes les batteries vendues dans le monde. Ces batteries sont utilisées pour le démarrage et l'éclairage des véhicules, dans les chariots élévateurs, les sous-marins... Elles permettent d'assurer une source continue d'énergie [2]

I.1. Définition de la batterie au plomb

Une batterie au plomb est un ensemble d'accumulateurs au plomb-acide sulfurique raccordés en série, afin d'obtenir la tension désirée, et réunis dans un même boîtier. Les plaques et les grilles de plomb sont en réalité constituées de plomb durci (par exemple à l'aide d'étain).

Ce système de stockage d'électricité est largement utilisé dans l'industrie, dans l'équipement des véhicules ferroviaires et automobiles mais aussi à chaque fois que l'on a besoin d'une énergie électrique immédiatement disponibles [3]

Un accumulateur électrique est basé sur une technique de conversion réversible d'énergie, destinée à stocker l'énergie électrique afin de pouvoir la réutiliser ultérieurement. Cette opération est aussi appelée stockage d'énergie. Tous les processus de conversion d'énergie sont complexes. Le rapport entre l'énergie initiale et l'énergie restituée donne le rendement de conversion-accumulation. Les batteries sont basées sur un système électrochimique réversible, contrairement aux piles [4].

Les batteries au plomb sont les plus répandues pour le stockage de grande quantité d'énergie. Mais il existe une multitude d'appellation : gel, sèche, ouverte, étanche...etc.

Une batterie de démarrage est destinée à fournir un courant élevé pendant une très courte période. Elle est conçue pour démarrer un moteur (par exemple un véhicule ou un groupe électrogène) et n'est pas adaptée pour une autre utilisation. Une batterie de ce type se dégradera très rapidement si elle est utilisée pour alimenter un appareil électrique. Les batteries de démarrage sont parfois appelées "batterie de voiture", "batterie de camion" ou "batterie à plaques minces"[5].

I.2.Historique

L'accumulateur au plomb a été inventé en 1859 par le français Gaston Planté. Il a été en effet le premier à avoir mis au point la batterie rechargeable. À l'origine, les accumulateurs étaient situés dans des cuves en verre. Par la suite, on a systématisé l'emploi des cuves en plastique, qui résistent mieux aux chocs [4].

Volta, physicien italien du début du 19ème siècle fut le premier à générer un courant électrique grâce à un phénomène électrochimique. Quelques années plus tard, toujours au 19ème siècle, Gaston Plante mit au point la première batterie rechargeable. Les batteries que l'on trouve aujourd'hui sont basées sur le même principe [4].

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 [4].

Depuis cette époque, Les progrès techniques se sont multipliés pour faire de l'accumulateur plomb-acide l'un des systèmes électrochimiques le plus répandue et utilisé dans le monde [6].

I.3. Place de l'accumulateur au plomb aujourd'hui

Bientôt 150 ans d'études sur l'accumulateur au plomb et pourtant, loin d'être un produit suranné, il continue de faire l'objet de diverses recherches et reste l'accumulateur le plus vendu dans le monde. Les principales raisons de cet engouement sont le faible coût et la maturité de cette technologie, mais aussi son aptitude à être recyclée à plus de 97%. [7]

Aujourd'hui il existe différents types d'accumulateurs au plomb, et différentes technologies pour mieux répondre aux spécificités des applications qui l'emploient. La batterie au plomb s'est améliorée au fil des ans, et continuera de l'être. Elle est notamment utilisée pour le démarrage des véhicules (secteur le plus porteur actuellement), la traction (chariots de manutention), les technologies d'accumulateurs aux alimentations de secours, le photovoltaïque... A ces domaines sont adaptées plomb, qui se caractérisent notamment par l'épaisseur et les alliages des grilles, un électrolyte liquide ou immobilisé, des plaques planes ou tubulaires... [7]

Le marché mondial des batteries (toutes technologies confondues) regroupe 3 catégories : Les batteries portables, de démarrage et industrielles (de traction et stationnaire). La croissance du marché mondial des batteries au plomb amène le chiffre d'affaires à 12 milliards d'euros en 2002 (Figure. I.1) ce qui représente 65% de la production totale [7]

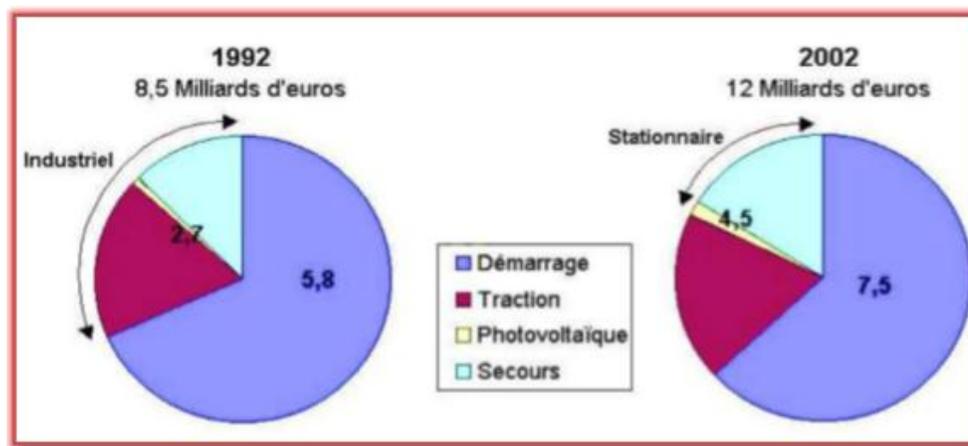


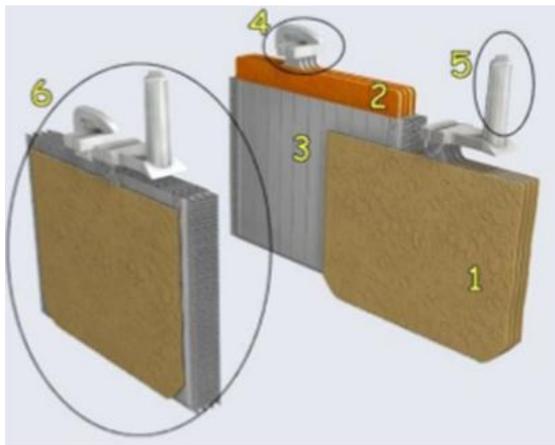
Figure I-1 : Marché mondial des batteries d'accumulateurs au plomb.

I.4. Constitution de la batterie au plomb

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 [8]

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 [8].

Un élément de batterie de démarrage (technologie "plomb ouvert") comprend des plaques planes positives (2) et négatives (1) assemblées en alternance (Figure I). Le nombre de plaques pour chaque polarité et leur surface sont des paramètres qui définissent la capacité de séparateur microporeux. Par exemple, l'électrode positive comporte ici 4 plaques en parallèle, reliées par un connecteur (4). Pour éviter les courts-circuits entre les plaques de polarité différente, un séparateur microporeux isolant est placé entre ces plaques lors du montage (3). Les plaques positives et négatives sont assemblées en faisceaux (6) et plongées dans une solution d'acide sulfurique et d'eau distillée. Chaque faisceau constitue ainsi un élément [8].



- (1) Electrode négative, composée de 4 plaques en plomb spongieux (Pb)
- (2) Electrode positive, composée de 4 plaques de dioxyde de plomb (PbO₂)
- (3) Séparateur microporeux (pochette en polyéthylène)
- (4) Pontent de connexion en plomb
- (5) Borne terminale négative
- (6) Un élément Pb/PbO₂

Figure I-2 : Vue en coupe d'un élément au plomb ouvert (batterie de démarrage) [9]

Une batterie au plomb est constituée par un ensemble d'accumulateur, la tension nominale d'un accumulateur étant d'environ 2.1 V. une batterie de 12 V est constituée de 6 accumulateurs montés en série et reliés par des connexions en plomb soudées. Ces accumulateurs sont logés dans un bac. Le plus souvent en plastique, qui est fermé par un couvercle scellé.

Chaque accumulateur est composé d'un ensemble de couples d'électrode. Positives et négative montés en parallèle. Au milieu de chaque couple est placé un séparateur [7]

I.4.1. L'électrode positive

Les plaques de l'électrode positive peuvent être réalisées selon deux techniques : les plaques planes et les plaques tubulaires [8].

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 (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 $2m^2/g$. [8]

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'épine, 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 [8]

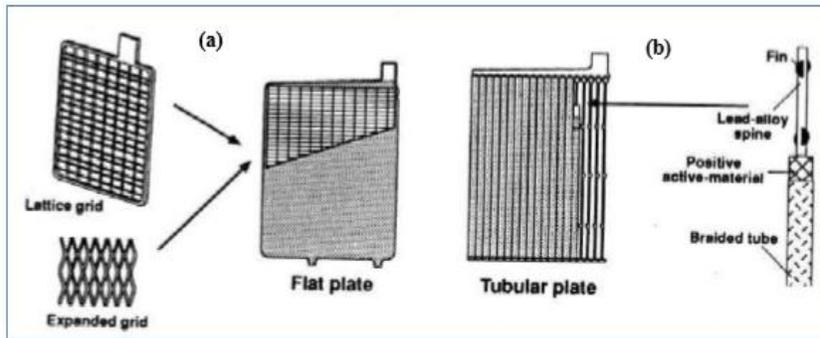


Figure I-3 : L'électrode positive : plaque planes et plaque tubulaire

I.4.2. L'électrode négative

L'électrode négative, de façon complémentaire, est anode durant la décharge et cathode durant la charge. La matière active est en plomb spongieux. Comme pour l'électrode positive, elle est rapportée sur un support en alliage rigide de plomb, Les électrodes négatives comparables aux positives sont remplies de plomb métalliques très poreux [5]

I.4.3. Séparateurs

Afin d'éviter le contact entre les électrodes positives et négative et donc des court-circuit, les plaques sont isolées entre elles par un séparateur. Ces séparateurs sont généralement les feuilles rectangulaires intercalées entre les plaques positives et les plaques négatives et possède des qualités remarquables :

- Isolant électrique parfait
- Très grande perméabilité aux ions porteurs de charges électriques ;
- Porosité élevée ;
- Excellente tenue à l'acide sulfurique.

Les séparateurs sont le plus souvent constitués par un feutre de fibres cellulosique protégées par une résine ou encore par du chlorure de polyvinyle fritté ou des feutres en fibre de verre [5].

I.4.4. Electrolyte

Il s'agit d'une solution aqueuse d'acide sulfurique. Cet électrolyte participe à la décharge en tant que réactif en fournissant les ions sulfates nécessaires à la production de sulfate de plomb, insoluble, qui précipite au sein des matériaux actifs poreux. Cette participation du soluté de l'électrolyte constitue une spécificité de l'accumulateur au plomb-acide. En effet, dans la plupart des autres accumulateurs, le soluté de l'électrolyte ne participe pas aux réactions et limite son action au transport de charges entre les électrodes. Les phénomènes physiques associés à cette participation des ions sulfates, tels que variations de concentration et diffusion, jouent un rôle déterminant vis à vis du comportement de l'accumulateur au plomb en décharge comme en charge [5].

I.4.5. Epandeurs

Les premiers accumulateurs au plomb industriels utilisés ont des séparateurs en bois. Quand on a mis des séparateurs en plastique ou en fibre de verre. Les performances des batteries se sont effondrées ! Avant que l'on comprenne que le bois était chimiquement utile pour maintenir la porosité de la matière active.

Le bois libère des macromolécules organiques en milieu sulfurique. Ces composés appelés liano-sulfonâtes sont utilisées sous le nom d'épandeurs dans les batteries modernes afin de maintenir leur performance dans le temps. On peut distinguer deux grands types de batteries plomb /acide :

- Les batteries « ouvertes » (flooded batteries) : ces batteries Plomb /acide sont dites ouvertes car elles disposent de bouchons qui permettent d'accéder à l'électrolyte qui est alors sous forme de liquide.
- Les batteries étanches VRLA. Ces batteries sont dites étanches par opposition aux batteries ouvertes [5].

I.5. Principe de fonctionnement de la batterie au plomb-acide

5.1.1 Principales réactions en charge/décharge

Une réaction chimique intervient lorsque la batterie alimente une charge connectée ces deux électrodes. Pendant la décharge, il y a une oxydation à la plaque négative qui se traduit par une perte d'électrons et réduction à la plaque positive ou gain d'électrons. L'électrolyte en présence dans la batterie facilite le déplacement des charges électrochimiques sous forme d'ions. Le processus inverse se produit quand la batterie se recharge, on voit apparaître immédiatement une force électromotrice entre les deux électrodes [10].

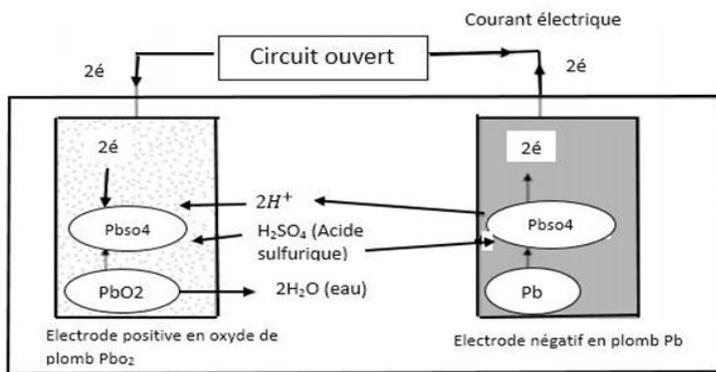
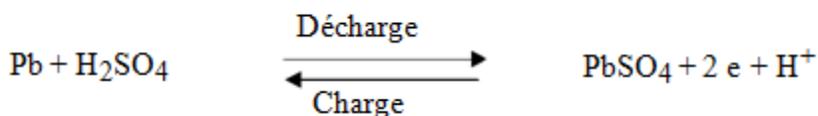


Figure I-4 : Principe de fonctionnement de l'accumulateur au Plomb [10]

Le peroxyde de plomb PbO₂ constitue la matière active positive et le plomb spongieux Pb forme la matière active négative. Au cours des cycles charge-décharge les transformations chimiques qui ont lieu au niveau des électrodes sont les suivantes : [11].

a) A l'électrode négative :

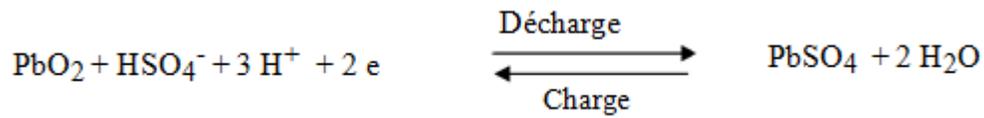
- Réaction de la matière active négative



Chapitre I : Etude bibliographique

b) A l'électrode positive

- Réaction de la matière active positive :



La réaction globale s'écrit comme suit :

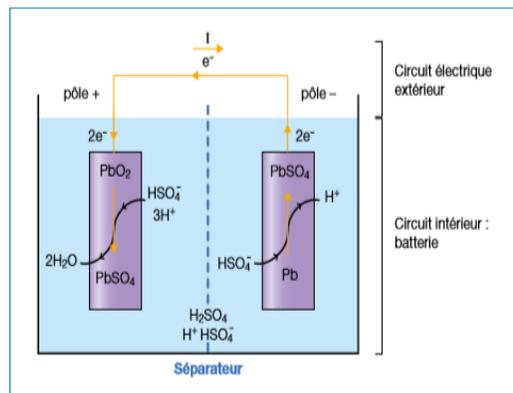
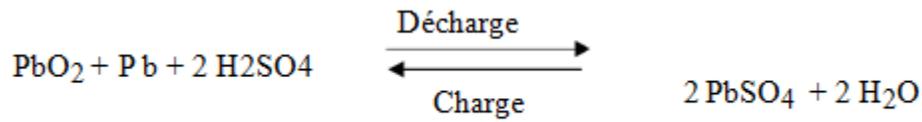


Figure I-5 : réaction chimique à chaque borne lors de la décharge [12]

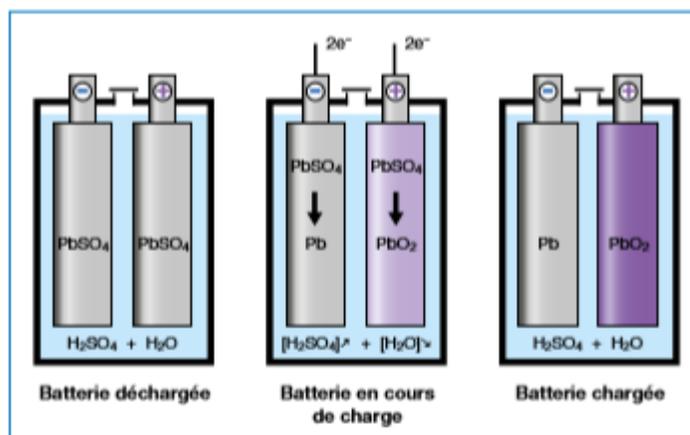


Figure I-6 : évolution des éléments d'une batterie en fonction de son état en charge [12]

I.5.2 .Degrés d'oxydation du plomb :

Dans la Figure (I.7) les flèches indiquent le sens (oxydation ou réduction) des changements d'état du plomb, en décharge. En charge, seules les flèches en trait plein existent, et sont inversées.

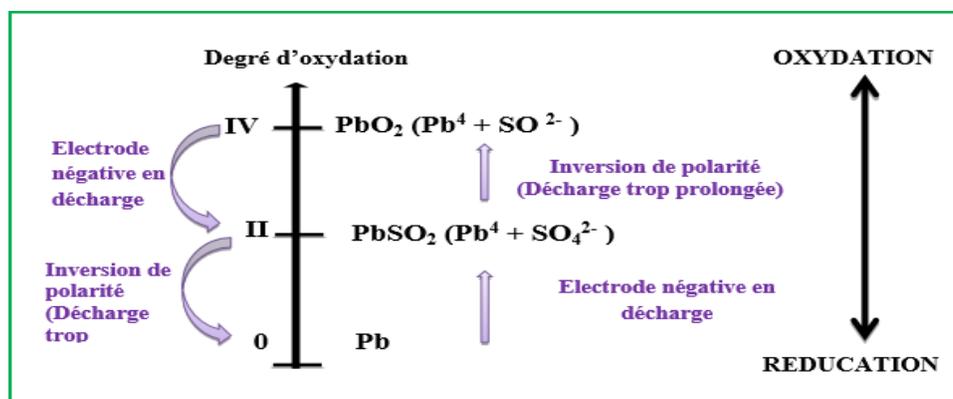


Figure I-7 : Schéma représente les Degrés d'oxydation du plomb, changements d'état des matériaux actifs en décharge [13]

Cette représentation illustre les 3 états chimiquement stables du plomb, susceptibles d'exister dans le système électrochimique $PbO_2/H_2SO_4/Pb$: le plomb métallique spongieux (nombre d'oxydation 0 : Pb), le sulfate de plomb (Pb II: plomb à l'état Pb^{2+}) et le dioxyde de plomb (Pb IV: Pb^{4+}). On peut retrouver qu'en décharge, le plomb de l'électrode négative s'oxyde

(à l'état Pb^{2+}) en sulfate de plomb et que le dioxyde de plomb se réduit en sulfate de plomb à l'électrode positive. Si la décharge est trop prolongée (au-delà de la capacité maximale de l'électrode), le

matériau actif accessible a disparu et les cristaux de sulfate de plomb deviennent seuls disponibles. À leur tour, ils vont s'oxyder en dioxyde de plomb (électrode négative) et/ou se réduire en plomb (électrode positive) : c'est le phénomène d'inversion de polarité [13]

I.6. Problèmes et usure des batteries au plomb :

Cinq grands types de problèmes peuvent se poser sur une batterie au plomb conduisant à une diminution progressive des performances voire à la destruction de la batterie :

I.6.1.Stratification :

La stratification ne concerne que les batteries à électrolyte liquide, les batteries AGM et gel ne sont pas touchées par ce phénomène. Le liquide contenu par une batterie (ou électrolyte) est composé principalement d'eau et d'acide sulfurique. Si l'électrolyte n'est pas régulièrement mélangé, l'acide sulfurique, qui est plus lourd que l'eau, va s'accumuler dans la partie basse du bac batterie. [5]

I.6.2.Sulfatation :

La réaction chimique qui a lieu lors de la décharge de la batterie conduit à la formation de cristaux de sulfate de plomb sur les plaques positive et négative. Ces cristaux disparaissent lorsque la batterie est rechargée. Recharge. Rapidement ces cristaux vont former une couche imperméable entre les électrodes et l'électrolyte et la réaction ne pourra plus avoir lieu. La batterie sera alors définitivement hors d'usage. C'est pour éviter la sulfatation qu'il ne faut jamais laisser une batterie déchargée.[5]

I.6.3.Perte de masse :

L'usage intensif des batteries use la matière des plaques. Celle-ci se détache peu à peu et tombe au fond du bac : la capacité de la batterie baisse. Ce phénomène est inévitable. [5]

I.6.4. Corrosion :

La plaque négative de la batterie peut être attaquée par l'acide contenu dans l'électrolyte. Ce phénomène fait augmenter la résistance interne de la batterie et conduit finalement à la dissolution de la plaque positive par dégradation de la grille. La corrosion est plus rapide lorsque la batterie se trouve dans un environnement chaud. [5]

I.6.5. Gazage et perte d'eau :

Lorsque la batterie est surchargée, l'eau contenue dans l'électrolyte se décompose en oxygène et en hydrogène, formant ainsi des bulles de gaz comme si le liquide entraînait en ébullition. Ce phénomène n'est pas anormal s'il reste contrôlé. Dans le cas d'une batterie ouverte, les gaz formés vont s'échapper. Pour une batterie étanche, ils vont être recombinaisonnés pour reformer de l'eau mais une petite partie peut également être perdue soit parce que l'étanchéité n'est pas parfaite soit parce que la pression augmente trop ce qui conduit à l'ouverture de la valve de sécurité de la batterie. Dans les deux cas, une partie de l'eau contenue dans la batterie est perdue. Sur une batterie ouverte, il est possible de compenser cette perte, cela fait même partie de l'entretien normal, mais sur une batterie étanche le phénomène est irréversible. [5]

I.7. durée de vie des Batteries :

La durée de vie d'un accumulateur est directement liée à leurs conditions d'utilisation. Elle dépend essentiellement du nombre de cycles 'charge-décharge'. Pour obtenir une durée de vie de 10 à 15 ans, il est indispensable que la batterie, dans son fonctionnement, soit maintenue dans un état de charge supérieur à plus de 50 %.

La durée de vie des batteries au Plomb-Acide est déterminée par les trois facteurs suivants :

- **1er facteur** : vie cyclique et résistance aux températures élevées.
- **2ème facteur** : effets de la sulfatation et les sous-charges, qui sont seulement spécifiques dans les applications PV.
- **3ème facteur** : c'est les facteurs catastrophiques, défauts de fabrication, sous dimensionnement, utilisation abusive, congélation, etc..., qui peuvent être souvent évités.

Toute surcharge élevée provoque la corrosion, des déformations et de l'érosion sur les plaques, ainsi qu'une surchauffe. La présence de certains composés organiques et inorganiques (utilisés comme additifs dans les matériaux actifs, électrolyte) peut causer la coalescence des

particules de Pb avec une perte consécutive de porosité. Il existe des produits qui, ajoutés aux matériaux des plaques négatives, préviennent cet inconvénient [10]

I.8. Processus de fabrication des accumulateurs au plomb : [14].

a) **Atelier Fonderie** : Cet atelier est destiné à la fabrication des grilles (figure I.7) en fondant le plomb dur (1.7% d'antimoine Sb) dans un creuset, le plomb liquide obtenu est coulé dans des moules ou la grille prend sa forme rigide) [14].

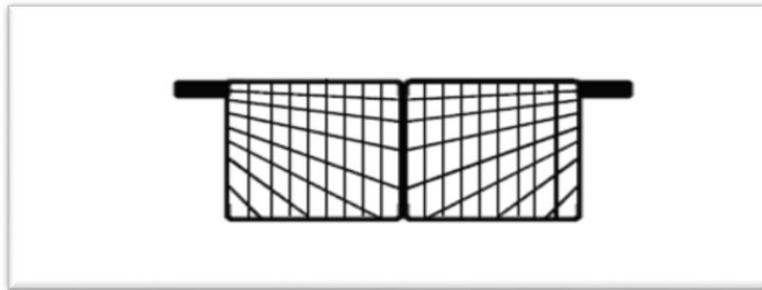


Figure I-8: La forme de la grille

b) **Atelier Moulins et Empâtement** :

Dans cet atelier la grille est combinée avec la pâte préparée selon les étapes suivantes :

- Le plomb fin (99,99% de Pb) est fondu dans un creuset, le plomb liquide est coulé dans des Moules en forme de petites pastilles de 2 cm de diamètre et de 30 à 40g. Ces pastilles subissent un frottement dans un tambour tournant (moulin) donnant une poudre ayant 25% de Pb et 75% de PbO. Puis, elle est aspirée à travers des filtres vers des silos de stockage.
 - La poudre est mélangée avec des additifs afin d'obtenir la pâte de chaque plaque comme
- Suit :

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I.1 : Composition de la pâte. [14].

Plaque	Plaque positive non formée	Plaque négative non formée
Additifs	- l'eau distille - acide sulfurique H ₂ SO ₄ d=1.4 - dynel flock (polypropylène coupé sous forme de fibre)	- l'eau distille - acide sulfurique H ₂ SO ₄ d=1.4 - dynel flock - l'huile - mélange noir
Couleur de la plaque	Jaune claire	Vert olive
La pâte	Composition chimique de la pâte (3 PbO, PbSO ₄)	

c) Curing:

Les plaques non formées sont mises dans un tunnel pour le mûrissage de la pâte, il se fait en

Deux étapes successives à une température de 70°C :

c-1) Humidification:

Elle consiste à exposer les plaques pré séchées pendant 24 heures dans une atmosphère riche en vapeur d'eau pour gonfler la pâte par l'insertion des molécules d'eau dans la plaque.

c-2) Séchage:

Cette opération sert à extraire les molécules d'eau en augmentant ainsi la surface de contact acide – grains d'oxyde.

Cette opération, qui peut durer quelques jours, a plusieurs buts :

- assurer la cohésion de la pâte, en favorisant le développement de la cristallisation du sulfate de plomb.
- assurer l'accrochage de la pâte sur la grille support (réaction grille-pâte),
- faire passer le maximum de plomb métal résiduel à l'état oxyde.

d) Atelier Formation :

A ce stade, les plaques négatives et positives non formées sont déposées dans des bacs qui contiennent l'acide sulfurique de densité 1,05. Sous l'action d'un courant électrique continu pendant 20 h, les plaques se forment donnant PbO_2 à la positive et Pb à la négative. Après la formation les plaques sont introduites dans des bassins remplis d'eau déminéralisée afin d'éliminer l'acide en excès.

e) Atelier Séchage :

Les plaques négatives et positives formées sont séchées différemment comme suit :

- Les plaques positives sont séchées dans un four de séchage à une température de $80^{\circ}C$.
- Les plaques négatives sont séchées dans des fours sous vide ou sous un gaz inerte pour ne pas s'oxyder.

f) Atelier Ebarbage :

Les plaques formées sont brossées au niveau des drapeaux et coupées en deux. Le but du Brossage est de débarrasser les plaques des poussières afin de faciliter leur montage.

g) Atelier Enveloppement :

Les plaques positives sont enveloppées dans un séparateur et disposées en alternance avec Les plaques négatives de telle façon que les drapeaux des plaques positives soient dans un coté Et les drapeaux des plaques négatives au côté opposé.

h) Atelier C.O.S (casting on the strap):

Les plaques sont soudées au niveau des drapeaux pour les assembler entre elles, l'ensemble

a i) Chaîne de production :

Les batteries non finies sortant de l'atelier C.O.S passent dans la chaîne de production où le couvercle est soudé à chaud au bac puis les batteries subissent les tests de court-circuit et

Chapitre I : Etude bibliographique

l'étanchéité, elles sont étiquetées et emballées avant d'être stockées ainsi formé appelé « élément » puis sont mises dans les bacs [14].

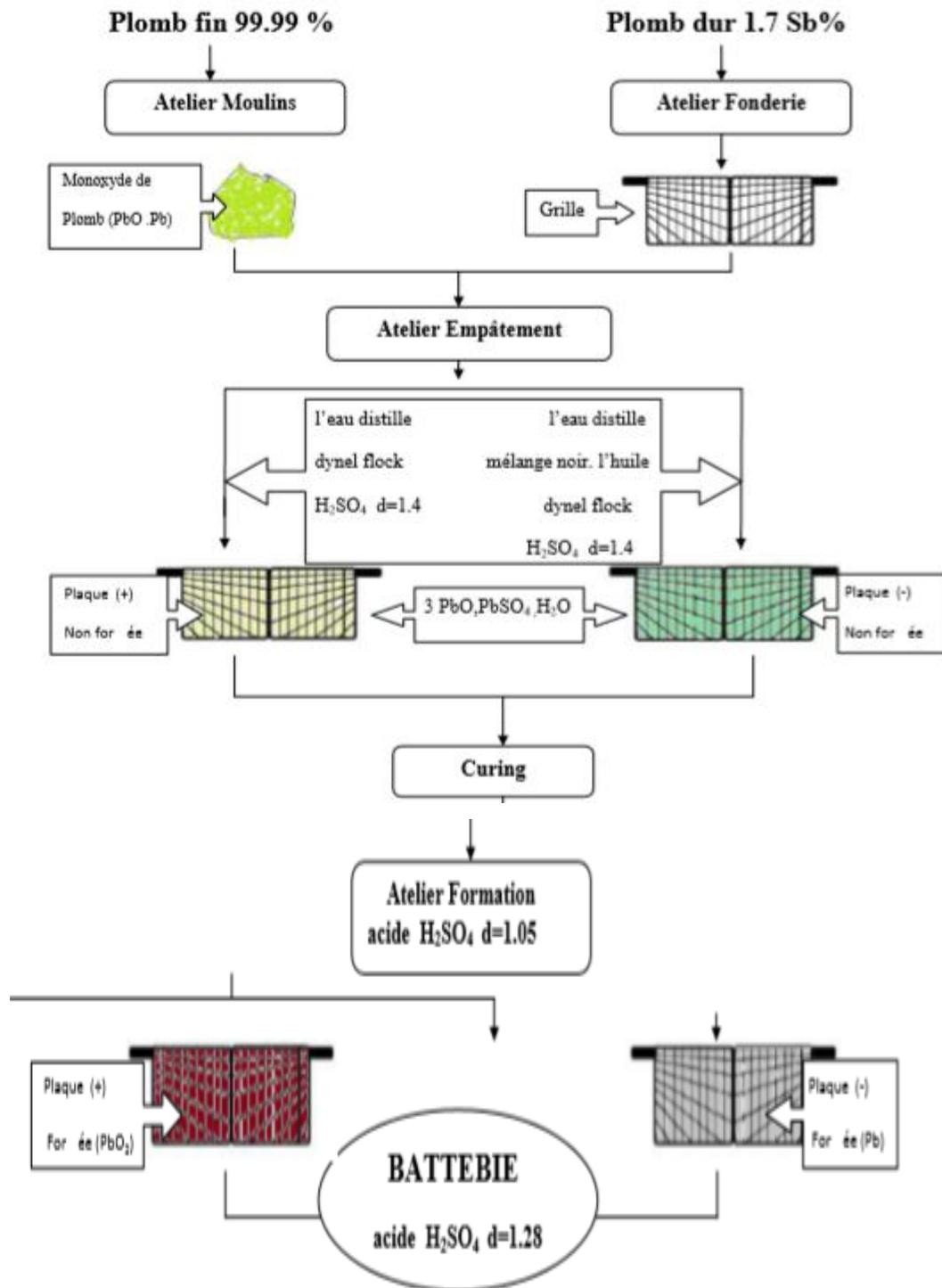


Figure I-9: Procédé technologique de fabrication de l'accumulateur au plomb [14].

I.9.conclusion :

La définition électrochimique et les principales caractéristiques des accumulateurs au plomb acide on était décrit dans ce chapitre. Le stockage de l'énergie électrique réside dans l'utilisation des générateurs électrochimiques, malgré les efforts déployés dans le but de mettre au point de nouveaux générateurs électrochimiques, L'accumulateur au plomb, découvert en 1860 par Planté, reste de nos jours le générateur le plus fiable, son fonctionnement est basé essentiellement sur la réduction de PbO_2 en $PbSO_4$

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

II.1 Généralités sur le plomb et ses composés:

II.1.1 Le plomb et ses oxydes :

II.1.1.1 Le plomb :

Le plomb est un métal mou qui a eu beaucoup d'application au fil des ans. Il a été largement utilisé depuis 500 av-JC dans les produits en métaux, les câbles, les tuyaux mais aussi dans les peintures et les pesticides. Le plomb est l'un des quatre métaux les plus nocifs pour la santé. Il peut pénétrer dans le corps humain lors de l'ingestion de nourriture (65%), d'eau (20%) ou par l'air (15%). [15]

C'est le 36ème élément constitutif de l'écorce terrestre ; les minéraux les plus importateurs sont l'anglésite (PbSO_4), la Cérusite (PbCO_3), la Cotonite (PbCl_2), la Crocoite (PbCrO_4), la Galène (PbS), la Litharge PbO , le Minium Pb_3O_4 , le Minium Pb_3O_4 , la Penfield $\text{PbCl}_2(\text{OH})$, la pyromorfite $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, la Raspel PbWO_4 et la vanadinite $\text{Pb}_5(\text{VO}_4)_3\text{Cl}$. [16] Le plomb se classe dans

Le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82ème case. Sa configuration électronique est la suivante :



Le plomb est un métal gris bleu, il est partie du groupe 14 (ou IV a) du tableau périodique des éléments. Sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4,939$). Il a une densité de 11,34, il est ductile, mou, il fond à $327,46^\circ \text{C}$ et sa température d'ébullition avoisine les $1726,39^\circ \text{C}$, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble dans le métal, ses composés sont suspects de prendre les valences +2, +3 et +4. [17]

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

II.1.1.1 .1 Propriétés du plomb :

Tableau II.1 : propriétés physiques de plomb

a) Propriétés physiques :

Propriétés physiques	
Aspect	gris bleuté
Structure cristalline	cubique à face centrées (C.F.C)
Masse atomique	207, 2 g / mole
Nombre atomique	82
Température de fusion	327, 42 °C
Température d'ébullition sous (760 mm)	1740 + ou – 10 °C
Capacité thermique massique à 20 °C	0,125 J/g. °K
Enthalpie de fusion	22,90 J/g
Coefficient de conductivité thermique à 0 °C	0,347 W /cm. °K
Masse volumique - à 20°C	11,35 g/cm ³
Résistivité à 20 °C	20,65 μ Ω .cm

Certaines propriétés sont exceptionnelles et peuvent être soit recherchés, soit au contraire subies par l'utilisateur. Ainsi, la basse température de fusion est un avantage lorsque le métal est mis en forme par moulage (grilles d'accumulateurs, caractères d'imprimerie, soudure) ; la densité élevée permet de réaliser des masses et des matériaux insonorisant de faible encombrement, mais elle est le plus souvent ressentie comme un inconvénient dans les batteries .le coefficient de dilatation, deux fois et demie supérieur à celui de l'acier, doit être pris en considération lorsque le métal doit être soumis à des variations de température, surtout s'il est associé à d'autres matériaux [18].

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

a) Propriétés mécaniques :

Résistance à la rupture par traction à 20 °C :

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

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

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

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

Dureté Brinell (bille de 10 mm

Chargée à 100 kg pendant 30 s).....4

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

Enfin, recristallisant dès la température ordinaire, le plomb ne s'écrouit pas. Cette particularité facilite sa mise en œuvre par déformation, mais peut aussi l'exposer à un risque de fragilisation sous l'effet des vibrations, même de fréquences faibles [18].

b) Résistance à la corrosion :

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

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

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

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

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. masse de salinité totale) peut exercer un effet dissolvant si le métal n'est pas encore revêtu de sa couche protectrice. C'est pourquoi, compte tenu de la toxicité du plomb, ce matériau n'est plus utilisé que de façon exceptionnelle en adduction d'eau potable [18].

c) Comportement à la corrosion de l'alliage : Pb-Sn :

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

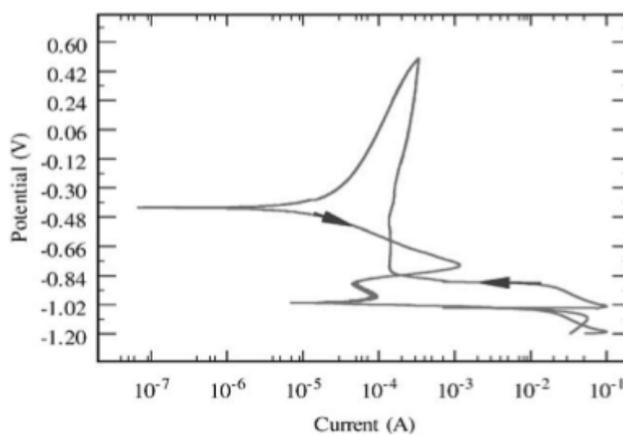


Figure II-1 : Tracé de la polarisation cyclique de l'alliage Pb-Sn (0,6%) dans l'acide sulfurique à 30% [2].

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

La figure II.1 montre la polarisation cyclique du même alliage pour l'intervalle du potentiel comprise entre $-1,93$ et $+1,98$ V. Cela fait pour déterminer la tendance de la corrosion par piqûre de l'alliage Pb-Sn. La corrosion par piqûre est généralement observée sur la surface de l'échantillon, avec un peu de la corrosion uniforme. La corrosion par piqûre se produit typiquement comme un processus de dissociation anodique où la perte en métal se traduit par une gravure sur la surface de l'échantillon due à une large partie cathodique et une petite partie anodique [2].

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

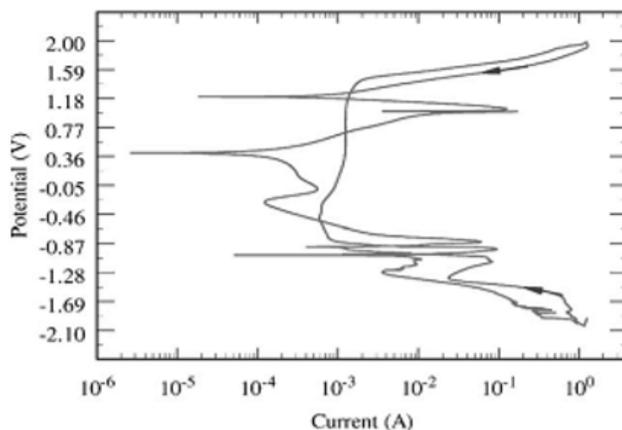


Figure II.2 : Tracé de la polarisation Cyclique de l'alliage Pb-Sn dans l'intervalle du potentiel comprise entre $-1,93$ et $+1,98$ V

D) Toxicité :

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

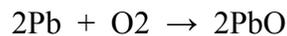
Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

En fait, le risque de saturnisme existe surtout lorsque le plomb se trouve sous forme de composés susceptibles de pénétrer aisément dans l'organisme (sels, oxydes, vapeurs, poudres). L'utilisation du plomb et de ses alliages sous forme métallique présente peu de danger [18].

II.1.1.2 : les oxydes :

a) Le Monoxyde de plomb 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°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 α la variété quadratique, de couleur rouge et β la variété orthorhombique de couleur jaune. La variété orthorhombique est stable aux températures supérieures à 488.5°C. Lors d'un refroidissement la transformation de $\beta\text{-PbO} \rightarrow \alpha\text{-PbO}$ est très lente et la variété β reste à l'état métastable dans un large domaine de température. [8]



La variété α 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). [8]

Les structures sont représentées sur la figure II.3

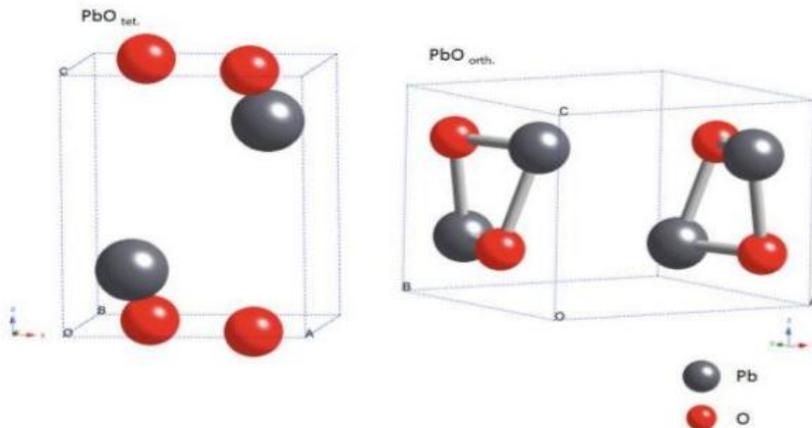


Figure II-3: Structure tétragonale de α -PbO et structure orthorhombique de β -PbO [8]

b) Le bioxyde de plomb PbO_2 :

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est +4, il se trouve sous deux formes allotropiques la première est orthorhombique ou α - PbO_2 la deuxième est quadratique ou β - PbO_2 , il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique [19].

L'oxyde PbO_2 présente toujours un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie expliquer la coloration brun-noir du PbO_2 . Il a une conductivité électrique qui atteint ($10^4 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), la faible stabilité thermique de PbO_2 , qui se décompose dès 400°C sous pression d'oxygène d'une atmosphère en minium Pb_3O_4 , explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés [20].

En général, les deux variétés de bioxyde de plomb que contient la masse active dans les plaques positives de l'accumulateur au plomb sont identifiées par la méthode de diffraction RX, on peut voir les deux différentes formes et le positionnement des atomes du plomb et d'oxygène dans les mailles comme suit :

1. La forme (αPbO_2) : qui cristallise dans le réseau orthorhombique, dont les paramètres de maille sont : $a=4.0977 \text{ \AA}$, $b = 5.949 \text{ \AA}$ et $c= 5.444 \text{ \AA}$. chaque ion Pb (+ IV) est au centre d'un octaèdre légèrement déformé constitué de six O^{2-} . Les six distances, Pb-O sont comprises entre 2.15

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

2. et 2.18 Å, chaque oxygène est au sommet d'une pyramide triangulaire dont les trois autres sommets sont les trois atomes du plomb [20].

Voir la figure (II.4) suivante :

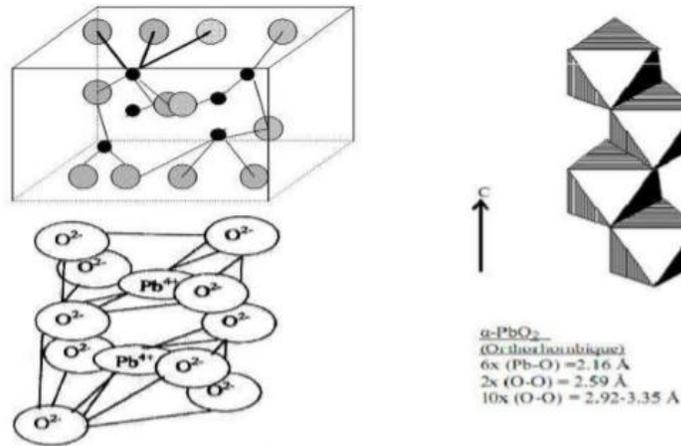


Figure II-4 : Schéma représentatif de la structure de αPbO_2

3. La Forme (βPbO_2) : elle cristallise dans le réseau quadratique, dont les paramètres de maille sont : $a = 4.27 \text{ \AA}$ et $c = 3.40 \text{ \AA}$. chaque ion Pb (+IV) est au centre d'un octaèdre presque régulier de six ions O^{2-} , les six distances Pb-O sont comprise entre 2.15 et 2.16 Å [20]. voir la figure (II.5) suivante :

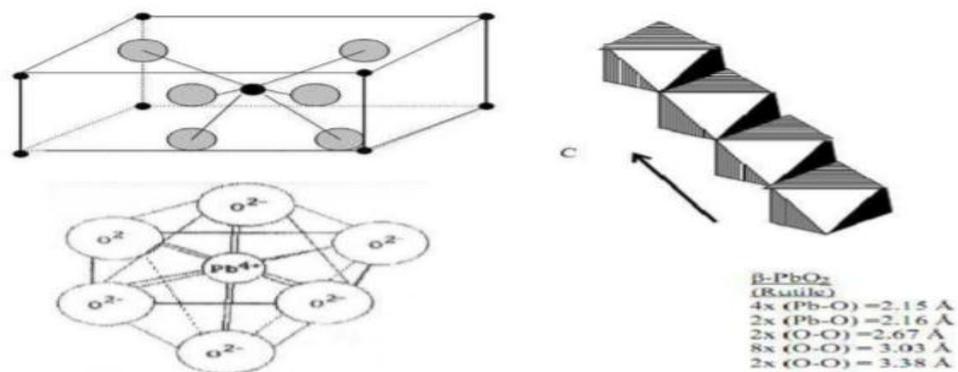


Figure (II.5) : Schéma représentatif de la structure de βPbO_2

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

Une description détaillée de la texture de la matière active positive proposée par Pavlov et Dimitrov est présentée sur la figure (II.6)

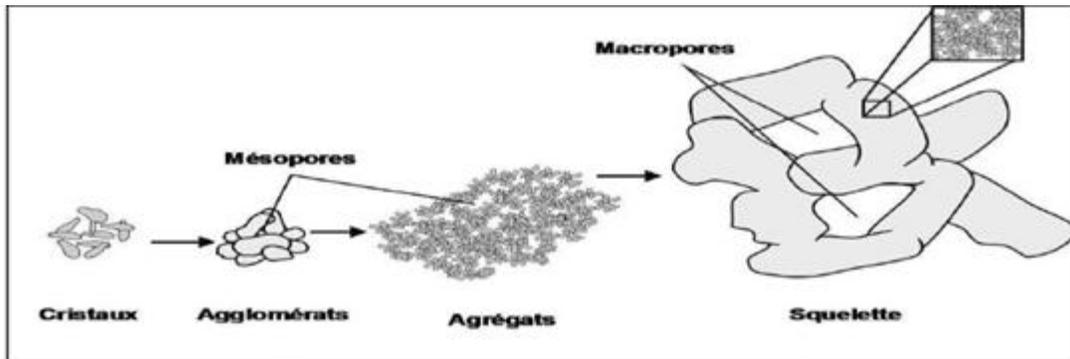


Figure II-6 : Schéma de la texture de la matière positive

La matière active positive est un assemblage de particules élémentaires ou cristaux de PbO_2 , qui se regroupent en agglomérats. Le regroupement d'agglomérats forme des agrégats dont l'interconnexion constitue son squelette [26]

La figure II.6 souligne également l'existence de deux niveaux de texture de la matière active :

- 1- La micro-texture constituée par les agglomérats
- 2- La macro-texture constituée par les chaînes d'agglomérats.

Cette texture à deux échelles conduit à deux porosités distinctes. Pavlov décrit la porosité de la matière active positive, généralement comprise entre 30 et 60 %, comme étant composée :

- a) de mésopores, c'est-à-dire de pores ayant une ouverture comprise entre 2 et 50 nm, et de micropores, de pores ayant une ouverture comprise entre 50 et 100 nm, au cœur des agglomérats des particules de PbO_2 .
- b) de macropores ayant une ouverture supérieure à 100 nm entre les chaînes d'agglomérats

La microporosité, principalement composée de mésopores, constitue :

- La microporosité, principalement composée de mésopores, constitue la majeure partie de la surface active ou spécifique de la matière, c'est-à-dire la surface sur laquelle ont lieu les réactions électrochimiques.

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

-La macroporosité constitue le volume poreux qui assure le déplacement des espèces à l'intérieur des plaques. C'est à ce niveau que se déroulent les processus de transport des ions et la formation des cristaux de PbSO_4 [26].

-Le squelette d'agrégats assure quant à lui la tenue mécanique de la matière active et la conductivité électronique

Le tableau suivant montre les différentes propriétés du plomb et bioxyde de plomb :

Tableau II.2 : Différents caractères physico-chimique du plomb et bioxyde de plomb

Propriété	Pb	αPbO_2	βPbO_2
poinds moléculaire (g/mol)	207.2	239.19	239.19
Composition	-	PbO : 1.94-2.03	PbO : 1.87-2.03
Forme cristalline	CFC	Orthorhombique	Quadratique
Les paramètres de maille (nm)	a=0.49 4	a =0.4977 b =0.5948 c = 0.5444	a= 0.491-0.497 c=0.337- 0.340
Densité g/cm^3 (par RX) théorique	11.34	9.80	≈ 9.80
Densité mesurée à 20 °C	11.34	9.10-9.40	9.10 -9.40
Capacité calorifique molaire (cal/deg.mol)	6.80	14.87	14.87
E° à 4.4M H_2SO_4 , 31.8°C (volt)	0.35	≈ 1.709	≈ 1.692
point de fusion °C	327.4	-	-

4. Activité électrochimique du bioxyde plomb :

Dans l'accumulateur au plomb, la diminution de la capacité au cours des cycles charge décharge a été liée depuis longtemps à la diminution des espèces hydrogénés dans PbO_2 entraînant ainsi une transformation de la forme active de PbO_2 , en une forme électrochimiquement inactive [14].

En effet des études de résonance magnétique nucléaire, de spectroscopie de masse et d'analyse chimique ont permis aussi pour Caulder et Simon d'établir l'existence des espèces protonées au sein du réseau cristallin de PbO_2

En fonction de ces résultats, ils ont proposé le modèle dit «hydrogen- loss » où il a été suggéré que la perte de réactivité de PbO_2 est liée à la perte d'hydrogène et par conséquent une perte de capacité s'établit dans l'accumulateur.

En 1983, Moseley et al. Ont confirmé par des études de diffraction inélastique de neutrons, et de microscopie électronique à balayage que PbO_2 accommode de l'hydrogène sous forme d'eau et il n'y'a aucune évidence de l'existence de l'hydrogène sous forme de groupement OH^- [14].

Boher et al. Ont établi la présence des espèces protonées par diffusion quasi élastique de neutrons et ils ont supposé que la présence de ces protons favorise une meilleure conductivité électrique surtout pour le PbO_2 préparé par voie électrochimique dont les protons sont bien répartis[14].

En 1987 et sur la base des résultats obtenus par Caulder et Simon [45], Hill et Jessel montrent qu'il est improbable que la perte de capacité de la masse active positive soit associée à la perte d'hydrogène, en effet ils ont observé par la méthode de résonance magnétique nucléaire que les protons présents au sein de la masse active positive des batteries fraîches ne sont pas différents des protons de batteries cyclées plusieurs fois [14].

Plusieurs travaux ont montré que la présence de ces protons favorise une meilleure conductivité électrique. Ce résultat est confirmé par plusieurs auteurs qui montrent que la

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

bonne activité électrochimique est liée à la présence des zones hydratés dans les particules de PbO_2 préparées par voie électrochimique [14].

D.Pavlov a conclu que la structure de la masse positive est partiellement cristalline et qu'elle est composée de zones cristallines et de zones hydratées (gel). Ces dernières sont des chaînes polymériques constituées par des octaèdres hydratés de conduction mixte électronique et protonique et la dépendance de la capacité de la masse active positive avec sa structure passe par un maximum. Ce dernier est déterminé par le maximum de conductivité électronique et protonique du système «cristal-gel » [14].

D'autres études récentes montrent que les variétés α et β PbO_2 présentent un déficit d'oxygène compensé par des ions OH^- . Ces variétés contiennent aussi de l'eau dans leurs structures ainsi que l'hydrogène combiné. Ces auteurs montrent que lorsque l'eau physisorbée est éliminée par traitement thermique elle influe beaucoup sur la capacité de PbO_2 . Une faible perte de capacité est obtenue à la fois pour α et β PbO_2 , elle est plus accentuée dans le cas de α - PbO_2

Une distinction a été faite entre les différentes formes d'existence des espèces protonées dans PbO_2 : H_2O , OH^- et H^+ . Ceci a conduit un certain nombre d'auteurs à proposer différents formalismes [14]

- ✓ L'une des premières écritures de la formule chimique de PbO_2 a été proposée par Pohl et, pour eux la déficience en O^{2-} est compensée par les molécules d'eau selon : $\text{PbO}_{2-\delta} \cdot \delta \text{H}_2\text{O}$, δ étant l'écart à la stœchiométrie.
- ✓ L'équipe dirigée par Boher propose un formalisme qui est vraisemblablement intermédiaire entre $\text{PbO}_{2-x}(\text{OH})_y$ et $\text{PbO}_{2-x}(\text{H}_2\text{O})$.

L'examen de ces différentes investigations montre que la bonne conductivité des bioxydes de plomb peut être liée à la fois à la non-stœchiométrie et présence des protons.

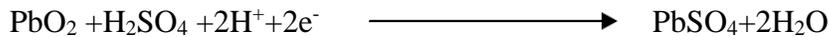
5. Comportement de α et β PbO_2 en réduction cathodique :

• Mécanismes proposés

La réduction cathodique des deux variétés de dioxyde de plomb est en général étudiée en milieu sulfurique concentré. La raison ne est évidemment l'intérêt pratique

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

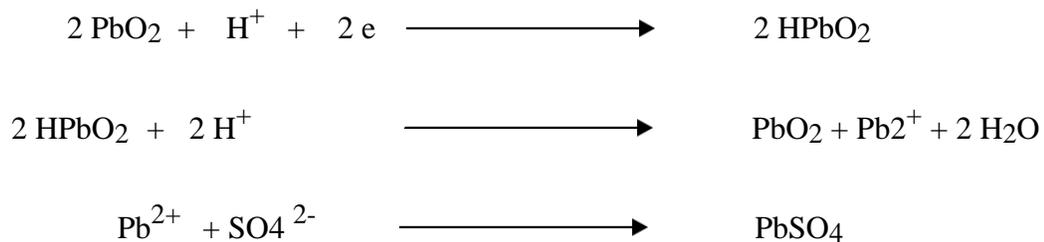
qu'offre cette réaction dans la technologie de l'accumulateur au plomb. La réaction de réduction de PbO la plus généralement admise en ce milieu s'écrit :



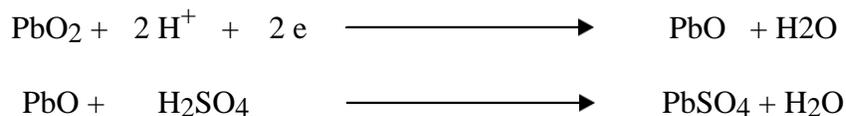
Cette réaction simple, cache une réalité plus complexe. Plusieurs mécanismes sont proposés pour expliquer les étapes élémentaires de ce processus de réduction.

Notons que Guyen et Chartier [21] ont montré qu'au cours des cycles charge-décharge dans une solution de H₂SO₄8N, la variété β initialement pure se transforme en α .

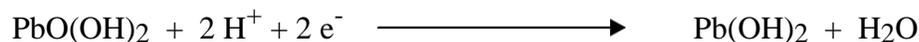
Cette transformation est responsable de l'augmentation de la capacité. La présence de la variété α facilite ainsi le processus de croissance de β -PbO₂ au cours de la décharge. Takehera *et al.* ont proposé pour la variété β -PbO₂ le mécanisme suivant [22]



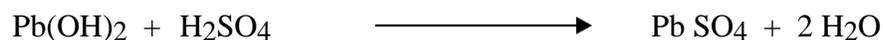
Garche propose d'une façon générale le mécanisme suivant [23]:



Selon Pavlov *et al.*, durant la décharge de la plaque positive, on a la réduction de PbO(OH)₂ contenu dans la zone gel en PbSO₄. En premier lieu la réaction suivante a lieu selon:

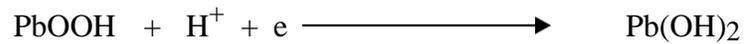
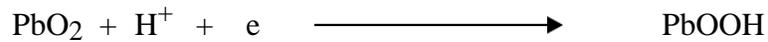


La seconde est une réaction chimique entre Pb(OH)₂ et le H₂SO₄, pour donner la formation de PbSO₄ selon : [24]



Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

Fitas *et al.* Propose un mécanisme avec deux réactions électrochimiques chacune à un électron selon :



Dans un autre travail récemment publié par Fitaset *al.* [20] ont montré que le départ de l'eau de structure diminue la capacité de α et β -PbO₂ et influe considérablement sur la valeur du coefficient de diffusion du proton.

Ainsi à partir des différents travaux proposés dans la littérature, il paraît que les espèces protonées présentes dans les zones hydratées de la masse active positive jouent un rôle capital dans la réduction de PbO₂ [25] .

c) L'oxyde de plomb rouge (Pb₃O₄) : [26]

Il est commercialisé sous le nom de minium. C'est un dérivé du plomb obtenu par oxydation partielle du métal liquide à l'air, Il est utilisé dans l'inhibition contre la corrosion. Le Pb₃O₄ se décompose à 500 °C et fond à 830 °C. [26]

Certains auteurs le considèrent comme un oxyde mixte de formule Pb₂ (PbO₄). Il est obtenu par oxydation du plomb à l'air libre à la température de fusion. Il contient généralement du PbO en quantité non négligeable ce qui demande certaines précautions pour le purifier. Il se décompose par la chaleur en PbO et en oxygène selon : [26]



En milieu acide le minium se dis mute pour donner du bioxyde de plomb et un sel de plomb

Divalent selon:



Dans le processus technique, la composition stœchiométrique Pb₃O₄ n'est pas habituellement atteinte et le pourcentage (fictif) de PbO₂ est souvent employé pour indiquer la catégorie de l'oxydation figure (II.7)

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

Pb_3O_4 stœchiométrique 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% [8].

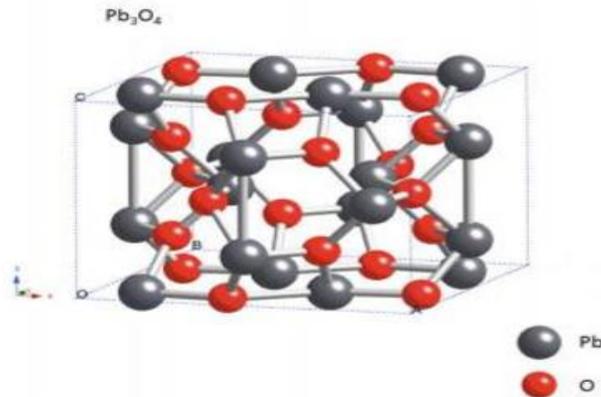


Figure II-7 : Cellules unitaires de minium Pb_3O_4 [8].

d) Les métaplombâtes (Pb_2O_3) :

Pb_2O_3 de couleur rouge orangée ou poudre noire se décomposent à 360°C environ pour former le minium (Pb_3O_4) [27].

II.1.2. Les sulfates de plomb :

a) Sulfate monobasique de plomb, PbO , PbSO_4 (1BS) :

C'est une substance cristalline monoclinique construite de longs cristaux minces. Il est formé quand PbO est mélangé à la solution H_2SO_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 g/l à 0°C , mais est plus soluble dans les solutions H_2SO_4 faibles [8].

b) Le sulfate tribasique de plomb (3BS) :

La structure cristalline du sulfate tribasique de plomb ($3\text{PbO} \cdot \text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) noté 3BS a été déterminée par combinaison de la diffraction des rayons-X et la diffraction neutronique [34, 133]. Les paramètres de la maille sont:

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

$$a = 6.378 \text{ \AA} \quad b = 7.454 \text{ \AA} \quad \text{et} \quad c = 10.308 \text{ \AA}$$

La structure peut être représentée par deux types de couches. (a) la première sous forme de réseaux hexagonaux de Pb et (b) la deuxième est similaire à la première mais avec $\frac{1}{2}$ de Pb remplacé par un nombre égal de soufre et d'hydrogène. Ces couches sont empilées dans la séquence ...BAABAABA... Les unités structurales peuvent être identifiées dans le PbO tétragonale et orthorhombique qui sont aussi présents dans le sulfate tribasique de plomb et fournissent une base commune pour relier les structures (Figure II.8 et II.9) [28]

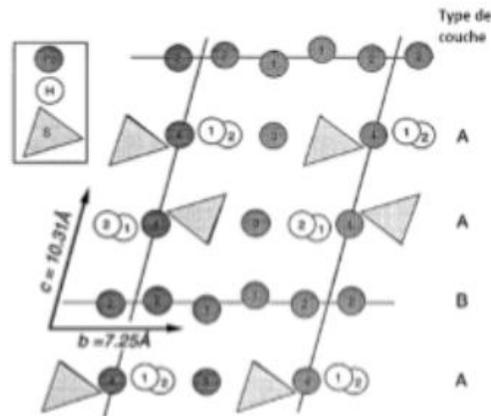


Figure II-8 : Projection des cations (Pb,S ,H) en parallèle dans une structure d'ordre BAABAA

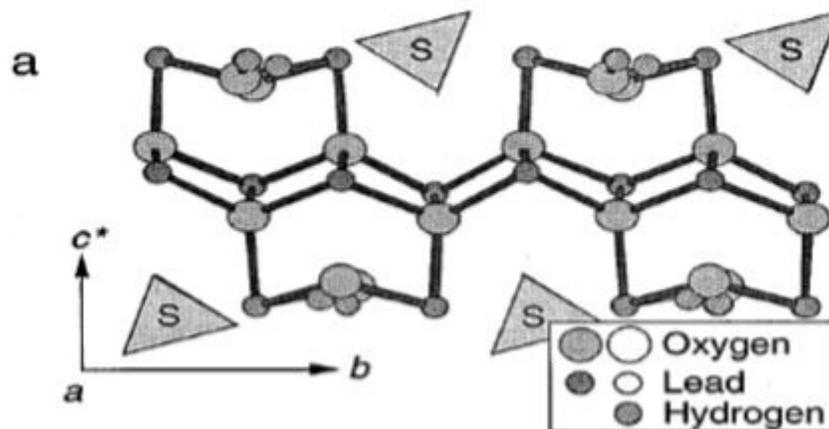


Figure II-9: Positionnement de O, Pb et de H dans la maille de $(3\text{PbO.PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O})$.

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

c) Le sulfate tétrabasique de plomb (4BS) :

L'utilisation du sulfate tétrabasique de plomb ($4\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$) noté (4BS) au lieu du sulfate tribasique de plomb (3BS) en tant qu'espèce intermédiaire dans l'électrode positive est considérée comme la manière efficace d'éviter une perte prématurée de capacité dans les accumulateurs au plomb – acide

Les plaques traitées contenant de grandes quantités de 4BS ont une bonne force mécanique et une longue durée de vie, ces dernières sont généralement attribuées à la première oxydation, par lequel 4BS est converti en un grand nombre de cristaux de PbO_2 . Ceci a comme conséquence une structure mécaniquement plus forte de bioxyde de plomb que celle obtenue par la phase 3BS.

Cependant, les grands cristaux 4BS ont besoin d'un temps très long de formation pour l'oxydation complète en PbO_2 , afin d'obtenir des plaques qui ont une capacité initiale suffisamment élevée.

En fait, un certain nombre de méthodes ont été développées pour la préparation des plaques positives à base de 4BS afin d'augmenter la capacité fournie à la batterie et donner une longue durée de décharge [14].

d) Le sulfate de plomb :

L'Anglésite est un minéral composé de sulfate naturel de plomb (PbSO_4), cristallisant dans le système orthorhombique, avec quatre groupements PbSO_4 par maille (voir figure II.10). C'est la seule variété signalée dans les fiches A.S.T.M. Les paramètres de maille correspondant à cette phase ont été déterminés par R. James et W. Woud [29], puis après affinés par M. Miyaque et al. [30]. Ces auteurs donnent les valeurs suivantes :

$$a = 6.9575 \text{ \AA} \quad , \quad b = 8.4763 \text{ \AA} \quad \text{e t} \quad c = 5.3982 \text{ \AA}$$

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

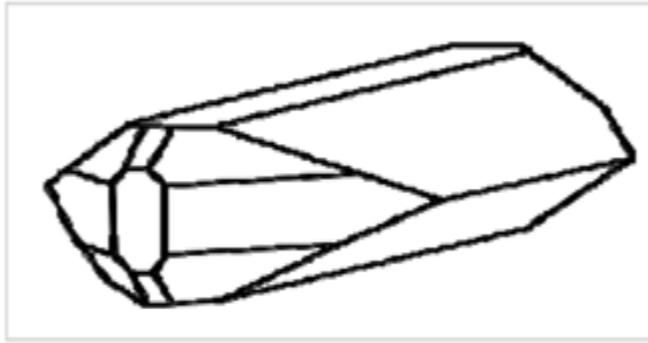


Figure II -10 : Cristal d'Anglésite.

L'anglésite se forme par oxydation de la galène dans la zone d'oxydation des gîtes de plomb ; cette oxydation peut être soit directe (avec formation de couches d'anglésite autour d'un cœur de galène) soit par dissolution de la galène et recristallisation. L'anglésite donne souvent des macro-cristaux bien formés, de couleurs blanches.

Le sulfate de plomb est obtenu par voie industrielle basée sur l'oxydation de la poudre de plomb par l'acide sulfurique de densité 1.28 [31]. La transformation de ce dernier en PbO_2 et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée en PbO_2 et son importance sur la performance d'accumulateur au plomb a été étudiée par Zhigang Yan et Xinguo Hu [32].

Le PbO_2 obtenu par oxydation de PbSO_4 a une grande porosité par ce qu'il présente la plus faible densité 6.32 g.cm^{-3} et le plus grand volume molaire $48.2 \text{ cm}^3.\text{mol}^{-1}$ dans tous les composés de plomb Tableau (II.3) [33].

Tableau II.3 : Densités et volumes molaires des composés de plomb

Composés de plomb	Densité (g.cm^{-3})	volume molaire ($\text{cm}^3.\text{mol}^{-1}$)
PbSO_4	6.32	48.2
$\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4$	7.02	38.0
$3\text{PbO}\cdot\text{PbSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$	6.50	38.0
PbO_2	9.375	25.15
Pb	11.34	18.27

Chapitre II : Généralités sur le plomb et ses composés

Plomb dépend essentiellement du pH. Nous remarquons aussi que la variété α PbO_2 est stable en milieu basique tandis que la variété β PbO_2 est stable en milieu acide, un mélange de α et β PbO_2 peut être obtenu dans les zones de pH intermédiaire.

Lam et al. ont démontré que les cristaux de 3BS se convertissent par réaction chimique en PbSO_4 qui s'oxyde électrochimiquement en β PbO_2 . Des travaux effectués par L. Zerroual et al. montrent que l'origine de β PbO_2 est la conversion anodique de PbSO_4 anhydre alors que l'origine de α PbO_2 c'est le $\text{PbSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ lié initialement aux cristaux de 3BS [33].

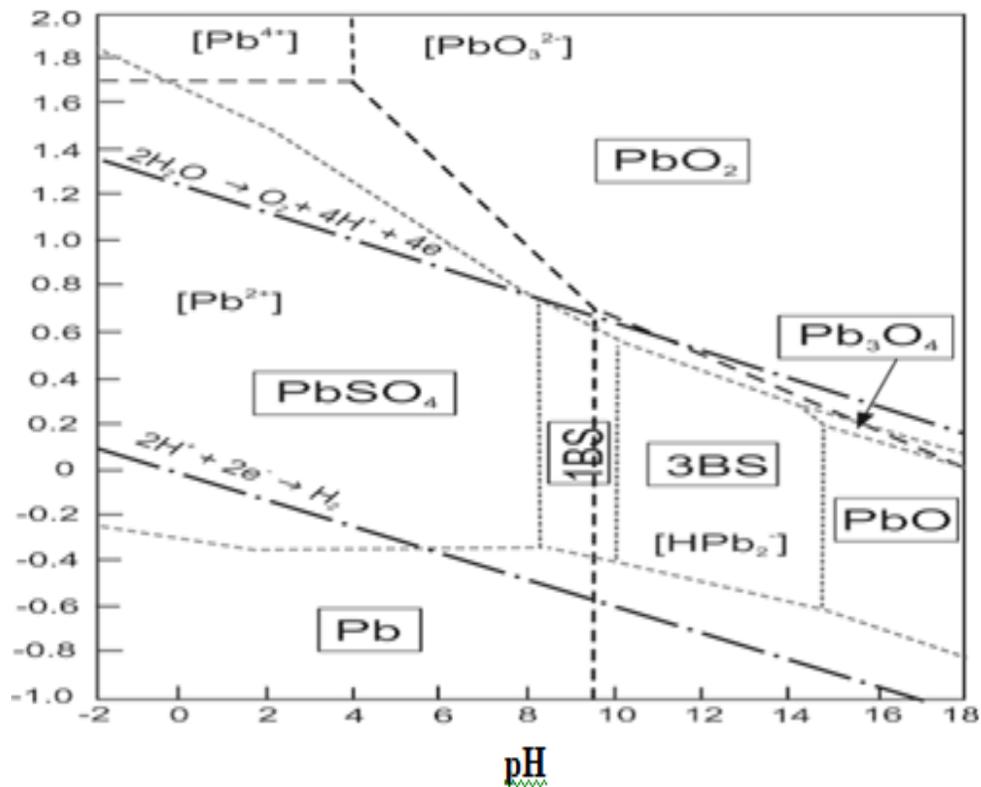


Figure I-11: Diagramme tension – pH du plomb en présence des ions sulfates

Chapitre III: Etat de l'art sur les alliages de plomb dans les grilles pour accumulateurs électriques

III.1. Les matériaux d'électrodes à base de plomb

Les grilles constitutives des électrodes des batteries au plomb ayant le double rôle de collecteur d'électrons et de support de matière active doivent présenter un certain nombre de propriétés mécaniques et électrochimiques dont 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; et dans un objectif d'industrialisation, un faible coût. 3.1. Nuances de compositions d'alliages

III.1.1. Les alliages plomb antimoine

Même si la présence d'antimoine dans une matrice de plomb permet de diminuer la température de fusion de l'alliage (Tableau 1-2) et d'améliorer les propriétés mécaniques par précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains [13], cet élément d'addition a été peu à peu abandonné. En effet, la présence d'antimoine dans une matrice de plomb diminue la surtension du dégagement gazeux de l'électrolyte, entraînant une corrosion accrue des électrodes et une consommation de l'électrolyte. De plus, le choix de cette option est renforcé par la volonté de réduire la toxicité des alliages employés pour la fabrication des grilles de batteries [20].

III.2. Les alliages plomb calcium étain

L'utilisation de nouveaux alliages à base de plomb calcium a donc été envisagée. Ces alliages présentent des propriétés mécaniques satisfaisantes résultant d'un processus de durcissement structural. [20]

III.2.1. Aspect métallurgique

Le durcissement du plomb par le calcium est connu depuis 1930. Les études de ce système se sont succédées, et plus spécialement depuis les années 70, lors de son utilisation comme plaques négatives dans les batteries au plomb. [21]

L'observation du diagramme de phases (Figure 1-4) montre qu'il est possible de renforcer l'alliage par durcissement structural. La solubilité du calcium diminue en effet de Dans les premiers stades de transformation après trempe, les interfaces matrice/précipités sont

Chapitre III: Etat de l'art sur les alliages de plomb dans les grilles pour accumulateurs électriques

souvent cohérentes, mais au cours de l'évolution du matériau (croissance des précipités), les liens de cohérence se modifient et influencent le durcissement. Généralement, celui-ci progresse pendant la précipitation de phases cohérentes avec la matrice, atteint un maximum puis décroît. [22]

Ces deux étapes sont respectivement appelées **vieillissement et survieillissement** de l'alliage. Dans le cas des alliages PbCa, la différence des paramètres de maille entre la matrice de plomb ($a_{Pb} = 0,4952$ nm) et les précipités entraîne la formation locale d'un champ de déformation qui a pour conséquence de freiner la propagation des dislocations au voisinage des précipités. Ainsi, plus la dispersion des précipités est fine, plus les contraintes sont importantes. La détermination des mécanismes de durcissement dans les alliages PbCa a fait l'objet de nombreuses études, mais la rapidité des transformations microstructurales rend les résultats parfois contradictoires. [23-28]

De manière générale, une réaction discontinue, est caractérisée par le déplacement d'un front de transformation, impliquant une division du grain en deux parties : une transformée, l'autre sursaturée, d'où l'utilisation du terme «discontinue» pour évoquer cette transformation, par opposition à la précipitation continue qui s'opère de manière identique dans tout le grain. Cette transformation s'initie à partir des joints de grains ou des sous-joints dendritiques. En réalité, dans le cas des alliages PbCa, les transformations discontinues caractérisant l'évolution de l'état microstructural après trempe se déclinent en trois réactions successives²¹ : la première, très rapide, dure par exemple moins d'une heure pour un alliage PbCa(0,058% poids) à la température ambiante. Les sites d'initiation peuvent être inter- comme intracristallins et la transformation est caractérisée par un déplacement régulier des fronts de transformations dans tout le volume du grain. Cette transformation permet de doubler la dureté de l'alliage; la deuxième transformation discontinue démarre sur les mêmes sites que la précédente. Cette étape n'induit qu'un léger durcissement de l'alliage; la dernière transformation discontinue est également incomplète et apparaît après un mois de vieillissement à la température ambiante pour un alliage PbCa(0,058 % poids). Elle est, dans ce cas, marquée par la précipitation intergranulaire de lamelles de Pb₃Ca. [20-30]

Chapitre III: Etat de l'art sur les alliages de plomb dans les grilles pour accumulateurs électriques

L'ajout d'étain dans les alliages plomb-calcium entraîne une modification des transformations métallurgiques. Tout comme les alliages mères, les alliages PbCaSn sont sujets au durcissement structural par précipitation d'une phase de structure L12 et de composition $Pb_xSn_yCa_z$. [31] L'étude des mécanismes de durcissement des alliages PbCaSn a fait l'objet d'un certain nombre d'études dont les résultats ne sont pas toujours cohérents entre eux. Néanmoins, la plupart des travaux soulignent que le mécanisme de précipitation peut être discontinu ou continu selon la teneur en étain [22,28] ou le rapport Sn/Ca [29]. En utilisant un mode opératoire semblable à celui mis au point par Boulahrouf, Bouirden [20-22] a élucidé le mécanisme de durcissement structural pour cette famille d'alliages. Il montre que la séquence des transformations observées lors du vieillissement varie selon le rapport massique Sn/Ca (r) : pour $r < 3$: le mécanisme est identique à celui rencontré pour les alliages PbCa avec la succession de trois transformations discontinues; pour $3 < r < 9$: ces alliages présentent deux transformations discontinues suivies d'une micro- précipitation continue de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$,

3.3. Aspect électrochimique

L'utilisation d'alliages PbCa pour la fabrication d'électrodes positives a entraîné une nette amélioration de leurs propriétés mécaniques. pertes des performances au niveau de la rechargeabilité des batteries diminuant ainsi leur durée de vie. Cette perte d'adhérence est la conséquence des contraintes mécaniques. Cependant, très vite le comportement électrochimique de ces alliages a rendu leur utilisation impossible. En effet, les problèmes d'adhérence de la matière active constatés sur ces matériaux ont entraîné des Nombre de cycles L'introduction d'étain a permis d'apporter une solution aux problèmes liés aux propriétés mécaniques et à la passivation de l'électrode positive responsable de la perte prématurée de capacité des batteries [37,38]. Il a été démontré que l'étain diminue les surtensions des dégagements gazeux de H_2 et de O_2 (électrolyse de l'électrolyte) mais surtout évite la formation de la couche passivante (PbO) remplacée par un oxyde mixte conducteur électronique [38-39]. De plus, l'ajout d'étain améliore également la réversibilité de la réaction liant $PbSO_4$ et PbO_2 entraînant une meilleure capacité de recharge de l'électrode [36].

Chapitre III: Etat de l'art sur les alliages de plomb dans les grilles pour accumulateurs électriques

III.3.1. Effet des éléments d'addition sur les alliages ternaires PbCaSn

Parmi les principaux éléments d'addition, l'argent a des effets qui prêtent souvent à controverses⁴⁴. En effet, lors de tests de cyclages sévères, l'argent améliore le comportement en corrosion des alliages PbCaSn : diminution de la perte de masse et création d'une couche compacte de PbO₂. Toutefois, le coût du développement d'un nouveau procédé de recyclage pour les alliages à base d'argent rapporté aux faibles effets bénéfiques enregistrés rend leur développement industriel impossible. D'autres éléments d'addition ont été préconisés compte tenu de leur efficacité en corrosion (Te^{47,48,49}, Ce^{50,51}, La⁵², Bi^{53,54}) ou au niveau des propriétés mécaniques (Sr⁵⁵, Ba^{56,57}). L'addition de baryum a notamment fait l'objet d'études récentes suscitées par le souci de réduire l'encombrement des batteries automobiles. En effet, l'ajout de cet élément dans une base PbCaSn avec un rapport Sn/Ca optimisé a permis d'obtenir⁵⁸ un niveau de propriétés mécaniques et électrochimiques supérieur⁵⁸ à celui des alliages utilisés à l'heure actuelle. L'ajout de baryum semble inhiber l'apparition du survieillessement des alliages PbCaSn^{59,58}.

4. Limites de l'étude

Traditionnellement, les améliorations des propriétés électrochimiques des alliages PbCaSn passent par l'introduction de divers éléments d'addition (Sb, Se, As,...). Ces additions ont pour principal intérêt d'affiner la microstructure et ainsi, de réduire la profondeur de l'attaque intergranulaire par corrosion. Cependant, la diminution de l'intensité de cette attaque se fait souvent au dépend de l'adhérence de la matière active. En effet, l'augmentation du nombre de joints de grains entraîne une diminution de la résistance au fluage de la grille. Par ailleurs, certains auteurs [43-45] préconisent l'emploi d'un traitement thermique et mécanique adapté afin de stabiliser une microstructure contenant des grains plus fins que la structure de coulée, mais fortement désorientés. Cette microstructure permet d'obtenir une augmentation de la résistance à la corrosion et au fluage. Pour dépasser ces limites, nous avons pensé qu'il serait judicieux de s'inspirer des procédés employés pour le renforcement mécanique des superalliages base nickel destinés, comme les alliages de plomb, à des applications haute température ($T > 0,5T_{\text{fusion}}$). Les principaux types de renforcements mécaniques envisagés pour cette famille d'alliages regroupent le durcissement par solution solide, par dispersion

Chapitre III: Etat de l'art sur les alliages de plomb dans les grilles pour accumulateurs électriques

d'oxydes réfractaires ou par précipitation d'une seconde phase (intermétalliques, oxydes, carbures,...) orientée ou non. Par ailleurs, le procédé de renforcement par dispersion d'oxyde, très utilisé pour les superalliages, fait appel à la métallurgie des poudres. Ce procédé permet d'obtenir d'une part, des alliages à partir de métaux très réfractaires (Nb, Mo, W, Ta,...) et, d'autre part, d'élaborer des alliages à phase dispersée à l'intérieur et aux joints de grains de la matrice métallique. Les matériaux ainsi obtenus présentent une résistance au fluage améliorée liée à la présence limitée de joints de grains et à celle d'obstacles intrinsèquement durs, entravant le mouvement des dislocations. Nous avons tenté de transposer ces techniques d'élaboration, plus particulièrement le procédé de renforcement par dispersion de particules d'oxydes, à la synthèse d'alliages composites de plomb et de céramique.

Conclusion générale

Les alliages plomb-calcium-étain sont utilisés pour fabriquer des batteries sans entretien. L'étain joue un rôle important dans l'amélioration des propriétés mécaniques des alliages Pb Ca Sn (fluage et dureté), de la résistance à la corrosion en milieu sulfurique des grilles de la plaque positive, des caractéristiques de conductivité électrique de la couche de PbO responsable de la passivation de la batterie après décharge profonde, et de la mise en forme des alliages Pb Ca Sn en milieu industriel. Suite à une production intensive de plomb secondaire par souci écologique et économique, l'étude comparative entre le plomb primaire et secondaire devient nécessaire. Au cours de cette étude, il s'est avéré que le plomb secondaire ne présente pas de différence significative par rapport au plomb primaire à l'exception d'une perte de masse légèrement plus élevée pendant le test de surcharge. La corrosion est de type intergranulaire. PbO se forme suivant un mécanisme de réaction dans l'état solide contrôlé par la diffusion de l'oxygène.

L'effet des éléments d'alliages peut être souligné en comparant les duretés de deux échantillons de plomb pur et d'alliage ternaire traités dans les mêmes conditions thermomécaniques. L'alliage, en cours de vieillissement, présente une dureté nettement plus élevée que celle du plomb pur. Or, l'alliage tend vers son état d'équilibre thermodynamique caractérisé par une solution solide de plomb (matrice) admettant en faibles proportions du calcium et de l'étain et une seconde phase (précipités grossiers) de composition $\text{Ca}(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3$. Les éléments d'addition jouent probablement un rôle retardateur sur les phénomènes d'adoucissement qui devraient conduire, à terme, l'alliage ternaire vers un niveau de propriétés mécaniques proche de celui du plomb pur.

Références bibliographiques

- [1] M. BOUTTE Aïssa , « Identification des paramètres internes d'une batterie pour des applications photovoltaïques», thèse, Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf 2014
- [2] ACHACHERA Abdelatif, «Récupération et élaboration des alliages à base du Plomb de deuxième génération», thèse, université BADJI MOKHTAR- ANNABA
- [3] H.E. Haring, U.B Tomas, Trans. Electrochem. Soc., 68 (1935) 293
- [4] Mme :BOUDIEB Naima «influence de la composition des plaques en plomb et du milieu sur le processus de charge et de décharge des batteries plomb-acide», thèse, université MM'HAMED BOUGARA– Boumerdes
- [5] Mme : NAIM Hind « Amélioration des performances de la plaque négative de la batterie plomb-acide par le polyaniline », thèse, Université M'HAMED BOUGARA–Boumerdes
- [6] Fanny STORCK épouse GANTOIS, « effet de la compression et de l'ajout d'additif sur l'amélioration des performances d'un accumulateur au plomb » Thèse de doctorat de l'université pierre et marie curie
- [7] R. Kubis, "Market for lead (Pb) batteries in Europe – current situation and prospects", Journal of Power Sources, (2003).
- [8]. Zoulikha BAKOUR , « Relation entre les propriétés mécaniques, résistance à la corrosion et la microstructure des alliages de Pb de l'accumulateur au plomb», thèse de doctorat ,Université MOHAMED BOUDIAF - M'SILA
- [9] Mme : NADIA SAADALLAH Née CHAHMANA , « Etude du mécanisme de réduction d'Application de l'électrode à microcavité PbO₂», thèse, université Ferhat Abbas-Sétif.
- [10] Belhadj Mohammed, « Modélisation D'un Système De Captage Photovoltaïque Autonome » Mémoire de Magister, Centre Universitaire De Bechar (2008).
- [11] H.E. Haring, U.B Tomas, Trans. Electrochem. Soc., 68 (1935) 293
- [12] G.Mauguen ,carsatNormadie , «charge des batteries d'accumulateur en plomb prévention du risques explosive », institut national de recherche et de sécurité aide mémoire technique
- [13] G.Dillenseger,"Caractérisation de nouveaux modes de maintien en charge pour batteries stationnaires de secours" thèse de doctorat, Université de Montpellier ii, 2004
- [14] Mr. DERAFA IMAD," Etude comparative des propriétés électriques de PbO₂ préparé par voie chimique et électrochimique" thèse , Université FERHAT ABBAS-SETIF- 1

- [15] D. Pavlov, M. Dimitrov, T. Rogachev, L. Bogdanova, J. Power Sources 114 (2003) 137-159
- [16] E.L. Lawrencea, R.J. Balla, R. Evansb, R. Stevensa, Journal of Power Sources 110 (2002) 125–132
- [17] M. Dimitrov, D. Pavlov, T. Rogachev, M. Matrakova, L. Bogdanova, Journal of Power Sources 140 (2005) 168–180
- [14] Myonghak Kim, Mungi Kim, Cholnam Ri, Songchol Jong, Iman Pak, Ganghyok Kim, Mun Ri, journal Royal society open science
- [18] International Journal of Scientific Research & Engineering Technology (IJSET) ISSN: 2356-5608, Vol.3, issue 3 Copyright IPCO-2015-pp.6-11
- [19] Iraqi Journal of Chemical and Petroleum Engineering Vol.9 No.1 (March 2008) 45-49
ISSN: 1997-4884

- [20] A. Boulahrouf, Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (1989).
- [21] R.D. Prengaman, *Fall meeting electrochemical society*, Las Vegas, NV (1976).
- [22] P. Adeva, G. Caruana, M. Aballe, M. Torrabla, *Mater. Sei. Eng. A*, 54 (1982) 229.
- [23] H. Borchers, H. Assmann, *Z. Metallk.*, 69 (1978) 43.
- [24] S. Hertz, C. Fomasieri, J.P. Hilger, M. Notin, *J Power Sources*, 46 (1996) 1675.
- [25] H.Tsubakino, M. Tojami, S. Ioku, A. Yamamoto, *Metallurgical and Materials Transactions*, 27A (1996) 1675.
- [26] Z.W. Chen, J.B. See, W.F. Gillian, D.M Rice, *J Power Sources*, 42 (1993) 35.
- [27] D.E. Kelly, Ph. D. Thesis, Canada (1985).
- [28] K.N. Tu, D. Tumbull, *Acta Mater.*, 15 (1967) 1317.
- [29] L. Bouirden, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1(1990).
- [30] I.P. Hilger, J. Hertz, Cours de formation intensive de courte durée COMETT, Nancy (1993).
- [31] L. Bouirden, J.P. Hilger, J. Hertz, *J Power Sources*, 33 (1991) 27.
- [32] A. Maître, G. Bourguignon, J.M. Fiorani, J. Steinmetz, J. Ghanbaja and P. Lailier, *Materials Science and Engineering A*, 340, n° 1-2, 103-113.
- [33] P. Steyer, Thèse de doctorat de l'Université Henri Poincaré, Nancy 1 (1996)
- [34] S. A.F. Hollenkamp, K.K. Constanti, M.I.Koop, L. Aputeanu, M.Calabeck, K. Micka, *J Power Sources*, 48 (1994) 195.
- [35] D.Pavlov, *JPower Sources*, 48 (1994) 179.
- [36] B. Culpin, A.F. Hollenkamp, D.A.J. Rand, *J Power Sources*, 38 (1992) 63.
- [37] R.F. Nelson, D.M. Wisdom, *J Power Sources*, 33 (1991) 165.
- [38] P. Mattesco, N. Bui, P. Simon, *J Electrochem. Soc.*, 144, n02 (1997) 443.
- [39] D. Pavlov, B. Monakhov, M. Maja, N. Penazzi, *Rev. Roum. Chim.*, 34, n02 (1989) 551.
- [40] P. Simon, N. Bui, F. Dabosi, *J Power Sources*, 50 (1994) 141.
- [41] D. Slovkov, R.S. Haran, B.N. Popov, F. Fleming, *J Power Sources*, 112 (2002) 199
- [42] E.M. Lehockey, D.Limoges, G.Palumbo, I.Sklarchuk, K.Tomantschger, A.Vincze, *J Power Sources*, 78 (1999) 79-83
- [43] E.M. Lehockey, G.Palumbo, P.Lin, A.Brennenstuhl, *Metallurgic and materials transactions A*, 29 (1998) 387-396.
- [44] D.S.Lee, H.S. Ryoo, S.K. Hwang, *Materials Science and Engineering A*, 354 (2003)

Résumé

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

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