Nancy-Université
Université Henri Poincaré

AVERTISSEMENT

Ce document est le fruit d'un long travail approuvé par le jury de soutenance et mis à disposition de l'ensemble de la communauté universitaire élargie.

Il est soumis à la propriété intellectuelle de l'auteur. Ceci implique une obligation de citation et de référencement lors de l'utilisation de ce document.

Toute contrefaçon, plagiat, reproduction illicite encourt une poursuite pénale.

➢ Contact SCD Nancy 1 : theses.sciences@scd.uhp-nancy.fr

LIENS

Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 122. 4
Code de la Propriété Intellectuelle. articles L 335.2- L 335.10
http://www.cfcopies.com/V2/leg/leg_droi.php
http://www.culture.gouv.fr/culture/infos-pratiques/droits/protection.htm

Université Henri Poincaré Nancy 1
Faculté des Sciences

U.F.R. : S. T.M.P.

Ecole Doctorale : EMMA
Formation Doctorale : Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux.

THESE

Présentée pour l'obtention du titre de

Docteur de l'Université Henri POINCARE, Nancy I

En Physique et Chimie de la Matière et des Matériaux

par

Xavier BOURGOIN

Ingénieur EEIGM/INPL

ELABORATION ET CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DE NANOCOMPOSITES PLOMB/CERAMIQUE POUR BATTERIES ACIDES

Soutenue publiquement le mardi 04 septembre 2007 devant la commission d'examen :

Membres du jury :

Président :

Thierry GROSDIDIER	Professeur, Université Paul Verlaine, Metz

Rapporteurs :

Michel LAMBERTIN	Professeur, ENSAM Cluny
Denis ANSEL	Professeur, INSA Rennes

Examinateurs :

Michel VILASI	Professeur, Université Henri Poincaré - Nancy 1
Alexandre MAÎTRE	Maître de conférences, Université de Limoges
Yohann CARTIGNY	Maître de conférences, Université de Rouen

Laboratoire de Chimie du Solide Minéral, UMR CNRS 7555
Groupe Thermodynamique et Corrosion
Faculté des Sciences- 54506 VANDOEUVRE LES NANCY

REMERCIEMENTS

Ce travail a été accompli au Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (UMR CNRS-UHP 7555) de Nancy dirigé par Monsieur le Professeur Pierre Steinmetz.

Je remercie grandement Monsieur le Professeur Michel Vilasi pour m'avoir accueilli au sein de l'équipe « Thermodynamique et Corrosion » et, surtout, pour les nombreux pistes, discussions (scientifiques ou non), moments d'apprentissage et d'encouragement lorsque j'étais dans le doute lors de cette thèse qu'il a dirigée. Ces remerciements s'adressent également à Monsieur Alexandre Maître, co-directeur de ce travail, pour ses conseils et ses orientations malgré l'éloignement géographique.

Monsieur le Professeur Thierry Grosdidier a accepté d'être le président du jury de thèse, qu'il trouve ici toute ma gratitude d'avoir rempli cette mission.

Que Messieurs les Professeurs Denis Ansel et Michel Lambertin reçoivent ici toute ma reconnaissance pour avoir accepté de rapporter ce manuscrit, tâche remplie avec beaucoup d'attention et de pédagogie.

Le jury ne serait pas complet sans mon prédécesseur dans ce travail, que je ne remercierai jamais assez de m'avoir initié aux rouages du laboratoire, des appareils et des personnes. Yohann Cartigny ayant de plus accepté d'examiner ce travail avec beaucoup de minutie, je ne lui en suis que plus reconnaissant.

Un travail de thèse n'est pas une entreprise solitaire. Celui-ci n'échappe pas à la règle et n'aurait pu être mené à bien sans le concours de très nombreuses personnes, tant au laboratoire (Jean-François Marêche, Jean-Paul Emeraux, Jean-Jacques, Lionel, Renaud, Ghouti, Cyrille) qu'à l'Ecole des Mines (Xavier Devaux, Thierry Belmonte, Pascal, Sylvie, Olivier) ou encore à la faculté de Médecine (Jacqueline Chanel) et à celle de Pharmacie (Raphaël Schneider et ses étudiants si accueillants). En dehors de Nancy, il faut bien sûr citer Pascal Tristant de l'Université de Limoges pour son précieux concours.

Je voudrais également remercier certains services dans leur ensemble, tel que le service commun de Microscopie (Jacqueline, Sandrine, Johann, Jaafar, avec une mention très spéciale à Alain pour ses superbes images et ses dépannages express et précieux) pour son accueil et sa compétence, et tous les membres, permanents ou non, du Laboratoire de Chimie du solide Minéral.

Cette thèse a aussi été l'occasion de commencer une carrière d'enseignant et je remercie pour cela le Professeur Lagrange, Madame Gaillard, Marie Claude et Laurent, de l'EEIGM, pour leur accueil sympathique, leur aide précieuse et leurs encouragements constants.

Une thèse n'est pas seulement du travail scientifique, elle contient aussi une part de rencontres humaines et il me serait difficile de ne pas exprimer une grande reconnaissance envers l'équipe thermoélectricité du LPM de Nancy (Bertrand, Anne, Janush, Philippe, Christophe, Voravit, Olivier, Clément et Caroline) pour les déjeuners (voire plus) et les encouragements incessants.

Je n'oublie bien entendu pas mes collègues thésards (Tewfik, Ferhath, Ibra et Hicham) qui ne vont pas tarder à me succéder dans l'épreuve et les stagiaires (Hugues, Christian, François dit Kikel, Ludivine, Seb dit Mc Gyver, Bruno,…) sans qui cette thèse n'aurait pas été aussi agréable. Je n'oublierai pas tous les moments passés ensemble et je leur souhaite le meilleur pour l'avenir.

Enfin, mes pensées vont à ma famille, qui, si elle a toujours approuvé mes choix, n'a pas toujours tout à fait saisi toutes les subtilités de ce travail. Pour finir, les mots me manquent pour exprimer ce que je dois à Véronique qui a été un très grand soutien tout au long de ces années et qui ne va pas tarder, non plus, à franchir ce cap.

TABLE DES MATIERES

REMERCIEMENTS 1

TABLE DES MATIERES 3

INTRODUCTION 6

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE 8

1 Batteries 8
1.1 Principe de fonctionnement 8
1.2 Corrosion en milieu sulfurique 10
1.3 Les « grilles » en alliages de plomb 10

2 Propriétés mécaniques des alliages de plomb 11
2.1 Généralités sur le plomb 11
2.2 Durcissement 13

3 Effet des éléments d'addition 22
3.1 Ag (<700 ppm) 22
3.2 Al 23
3.3 Bi 23
3.4 Sb 24
3.5 Ge 25
3.6 In 25
3.7 Autres éléments affineurs 25
3.8 Autres éléments durcissants 25

4 Conclusion 25

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES 27

1 Mise en forme 27

2 Dépôts 29
2.1 Plomb et plomb-étain déposé électrochimiquement 29
2.2 Dépôts d'oxydes par PECVD 30

3 Techniques de caractérisation 32
3.1 Caractérisations morphologiques 32
3.2 Analyses thermiques 32
3.3 Caractérisations des propriétés mécaniques 35
3.4 Tenue à la corrosion des matériaux à base de plomb 36
3.5 Observations microstructurales 37
3.6 Caractérisations radiocristallographiques 39

INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE PB CA$_{0,08\%}$ 41

1 Synthèse et détermination compositionnelle des alliages 41

2 Caractérisation des transformations microstructurales des alliages $PbCa_{0,08\%}$ obtenus 42
2.1 Evolution de la macrodureté à la température ambiante 42
2.2 Analyse thermique par DSC 43
2.3 Evolution de la résistivité 44
2.4 Analyse microstructurale 45

3 Etude de l'influence d'une faible quantité de bismuth sur les caractéristiques de l'alliage $PbCa_{0,08}$. 47
3.1 Evolution de la macrodureté 47
3.2 Analyse thermique par DSC 47
3.3 Evolution de la résistivité 48
3.4 Analyse microstructurale 48

4 Etude de l'influence d'une faible quantité de cuivre sur les caractéristiques de l'alliage $PbCa_{0,08\%}$. 52
4.1 Evolution de la macrodureté 52
4.2 Analyse thermique par DSC 52
4.3 Evolution de la résistivité 53
4.4 Analyse microstructurale 53

5 Discussion et conclusion 56

ELABORATION DE MATERIAUX PULVERULENTS 60

1 Situation du problème : « les alliages ODS » aperçu bibliographique 60
1.1 Principe 61
1.2 Voies de synthèse 62

2 Synthèse de poudres : résultats 66
2.1 Préparation à partir de poudres commerciales 67
2.2 Préparation par voie Physique 71
2.3 Préparation par voie chimie douce 81

3 Conclusion et perspectives 93

ELABORATION DE MATERIAUX MASSIFS MISE EN FORME ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES 95

1 Revue bibliographique 95
1.1 Compaction et Frittage 95
1.2 Application au plomb et à ses alliages 101
1.3 Bilan et orientation suivie pour la compaction des poudres 105

2 Elaboration des matériaux massifs et caractérisations : résultats 105
2.1 Poudre commerciale raffinée 106
2.2 Composite poudre de Plomb-NanoTube de Carbone (NTC) 108
2.3 Voie Physique pure 110
2.4 Voie Physique Composite Pb/SiO_2 112
2.5 Voie chimique 115
2.6 Résistance à la corrosion 118
2.7 Référence PbCaSn 118
2.8 Poudre commerciale : Corrosion en conditions de surcharge 120
2.9 Voie physique composite Pb/SiO_2 : Comportement en condition de surcharge 121
2.10 Conclusion partielle : Résistance à la corrosion 121

3 Discussion 122

4 Conclusion 127

PROTECTION CONTRE LA CORROSION 129

1 Aperçu bibliographique sur les revêtements résistants à la corrosion sulfurique 129
1.1 Dépôts électrolytiques..... 129
1.2 Revêtements d'oxydes 131
1.3 Bilan et orientation suivie pour la protection des matériaux compactés 136

2 Résultats 137
2.1 Revêtements de plomb ou de ses alliages 137
2.2 Amélioration par dépôt d'éléments actifs 146

3 Discussion 160

4 Conclusion générale sur les revêtements 164

CONCLUSION ET PERSPECTIVES 165

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES.....170

RESUME / SUMMARY.....177

INTRODUCTION

Le plomb reste pour le moment incontournable dans le domaine du stockage de l'énergie, en particulier dans les batteries acides employées, par exemple, dans les automobiles. Ainsi, les bornes positives sont généralement constituées d'alliages PbCaSn et les bornes négatives de PbSb ou, maintenant, de PbCa dont l'emploi se révèle moins dangereux. Néanmoins, le plomb, comme de nombreux métaux lourds, n'a pas une bonne image, notamment du fait de son caractère polluant et délétère sur la santé humaine comme animale, c'est pourquoi notre étude gardera en ligne de mire l'objectif environnemental et sanitaire auquel elle tentera de contribuer en cherchant à allonger la vie des batteries acides et à faciliter leur retraitement.

Les batteries acides étant recyclées à 96%, le retraitement des alliages de plomb est un enjeu notoire. On retrouve néanmoins dans le plomb recyclé des éléments secondaires (Ca, Sb, Bi, …) qui influent sur le comportement physico-chimique des alliages élaborés à partir de ce plomb dit de seconde fusion.

En effet, le point faible des meilleurs alliages est d'être soumis au phénomène de survieillissement, imposé par l'équilibre thermodynamique et par conséquent inévitable, qui se traduit par une précipitation grossière de composés intermétalliques, principalement composés de plomb et de calcium dans les alliages qui nous occupent. Une façon de s'affranchir des contraintes liées au retour à l'équilibre par redistribution des éléments d'alliages conduisant à des transformations microstructurales adoucissantes est d'avoir recours à du plomb pur qui serait durci par une deuxième phase en équilibre avec lui dans les conditions de température et de pression caractéristiques de l'application batterie.

Pour cela, nous nous proposons dans une première partie d'étudier finement l'influence de ces éléments d'alliage sur les propriétés du plomb, en particulier l'influence du cuivre et du bismuth afin d'identifier précisément les problèmes pouvant être posés par leur présence. Ces problèmes ne sont pas seulement d'ordre strictement métallurgique mais débordent sur l'aspect environnemental. En effet, le vieillissement prématuré des batteries entraîne des opérations fréquentes de recyclage, ou d'élimination des éléments d'alliage indésirables, coûteuses en énergie et potentiellement polluantes. Le durcissement par une phase céramique non miscible dans le plomb permettrait de réduire notablement les opérations de recyclage en ne nécessitant qu'une simple fusion afin de séparer le métal de la céramique.

Afin de s'affranchir de ces éléments d'alliage, nous proposerons dans une seconde partie le développement de nouveaux matériaux à base de plomb pur renforcés ou non par une phase céramique dispersée dans la matrice. Pour leur élaboration, nous ferons appel à

la métallurgie des poudres. Les matières premières des composites seront d'origine diverses :

- Des poudres commerciales de plomb seront traitées avec ou sans renfort de poudres commerciales de nanotubes de carbone.

- La pulvérisation assistée par plasma d'arc permettra de synthétiser des nanopoudres de plomb pur ou renforcé par une dispersion de silice

- La réduction d'un sel de plomb en milieu organique permettra d'obtenir des nanopoudres de plomb partiellement oxydées.

Ces poudres seront alors mises en forme et leurs propriétés mécaniques (dureté et résistance au fluage) ainsi que chimique (résistance à la corrosion électrochimique en milieu acide sulfurique concentré) seront évaluées.

Un revêtement de plomb est envisagé afin de pallier les déficiences rencontrées par ce type de matériau à base de poudre de plomb lors des essais de corrosion au cours de récents travaux [CAR04].

Parallèlement, des revêtements céramiques (SiO_2 en particulier) seront développés afin d'améliorer la résistance à la corrosion des matériaux connus (alliage PbCaSn) en s'appuyant sur les résultats existant pour les hautes températures [VIL89].

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1 Batteries

1.1 Principe de fonctionnement

L'historique de la découverte de l'accumulateur au plomb [STE97] repose sur quelques dates clés, regroupées sur moins d'un siècle :

1799 : Volta créé une pile en mettant un film de saumure (NaCl en solution saturée) entre une rondelle de cuivre et une de zinc.

1801 : Ritter fabrique le premier accumulateur mais se pose le problème des chlorures. Gautherot remarque qu'un voltamètre produit du courant après avoir reçu celui de la pile [EGA95].

1825 : Kostner étudie le plomb [EGA95] comme matériau possible d'électrode.

1843 : Wheastone dépose du plomb sur du platine. C'est la voie chimique [EGA95].

1854 : Sinsteden découvre le système plomb/acide mais l'énergie spécifique reste faible (<0,1 $Wh.kg^{-1}$).

1859 : Planté enroule deux feuilles de plomb séparées par un feutre dans de l'acide sulfurique en spirale. Ce procédé est long et coûteux.

1880 : Faure dépose de l'oxyde de plomb sur les feuilles.

1881 : Plus de 150 brevets sont déposés dans la seule Allemagne sur le principe de la batterie d'accumulateurs au plomb.

1882 : Seller utilise un alliage PbSb [EGA95].

A l'heure actuelle, l'accumulateur au plomb est constitué des 2 couples électrochimiques $PbSO_4/Pb$ et $PbO_2/PbSO_4$ permettant un échange d'électrons à la surface des électrodes. Les plaques en alliages de plomb servent de collecteur d'électrons et de support pour la matière active. Avant utilisation de la batterie, il est donc nécessaire de former la matière active par empâtage puis mûrissage. Ensuite, la matière active proprement dite (PbO_2 et Pb) est produite électrochimiquement à l'électrode positive et négative (respectivement).

Au cours de la décharge, les réactions réversibles suivantes sont mises en jeu :

Electrode positive :

$$PbO_2 + HSO_4^- + 3\,H^+ + 2e^- \leftrightarrow PbSO_4 + 2\,H_2O \qquad \textit{Équation 1}$$

Electrode négative :

$$Pb + HSO_4^- \leftrightarrow PbSO_4 + 2e^- + H^+ \qquad \textit{Équation 2}$$

La réaction globale est appelée réaction de double sulfatation:

$$PbO_2 + Pb + 2\ HSO_4^- + 2\ H^+ \leftrightarrow 2\ PbSO_4 + 2\ H_2O$$ *Équation 3*

Comme $E°_{PbO_2/PbSO_4}$ = 1,685V et $E°_{Pb/PbSO_4}$ = 0,356V, la force motrice d'un élément de batterie acide est de l'ordre de 2V. Lors des opérations de charge, les réactions sont inversées : le dioxyde de plomb et le plomb spongieux sont produits respectivement à l'électrode positive et négative à partir du sulfate de plomb.

Lorsque l'état de charge de la batterie est maintenu, ou si le courant de charge est trop élevé, on se trouve dans le régime dit de surcharge. Cet état conduit à l'électrolyse de l'eau, soit à la production de dioxygène à l'électrode positive et de dihydrogène à l'électrode négative. Dans ce cas, la grille se corrode.

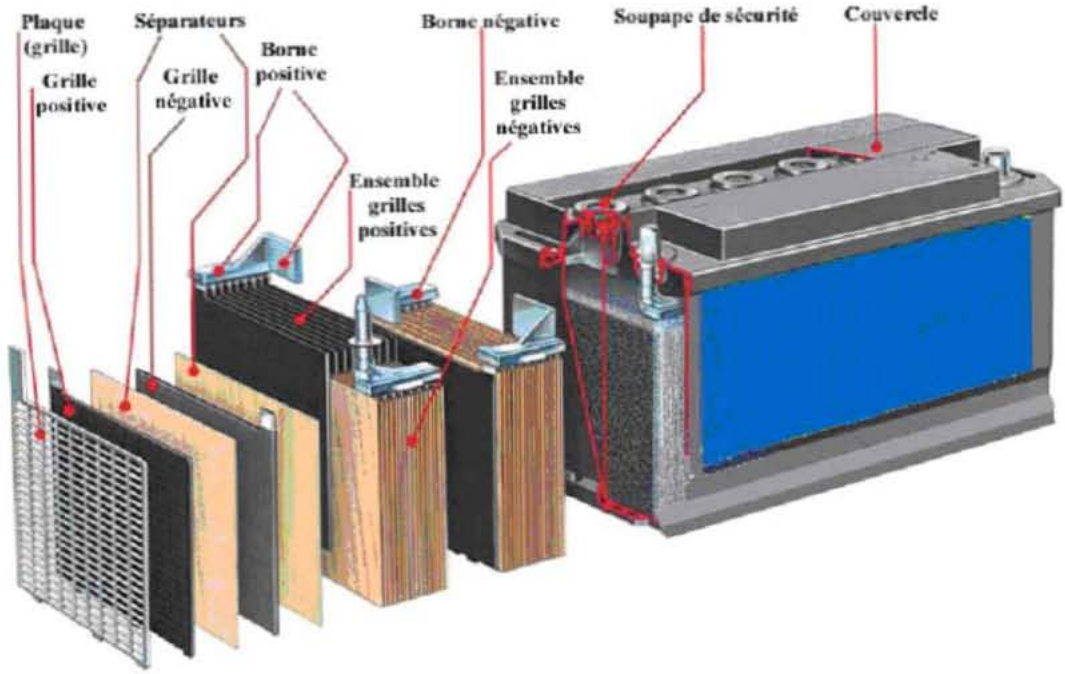


Figure 1 : Schéma d'une batterie acide au plomb [CAR04]

Lorsque la batterie est laissée au repos, on assiste au phénomène d'autodécharge. En effet, comme l'indique le diagramme de Pourbaix du plomb dans l'acide sulfurique, le plomb et le dioxyde de plomb ne sont pas stables aux potentiels considérés. Les réactions de décharge de l'accumulateur et d'électrolyse de l'eau ont donc lieu simultanément aux électrodes :

à l'électrode positive :

$$PbO_2 + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + ½\ O_{2(g)} + H_2O$$ *Équation 4*

à l'électrode négative:

$$Pb + H_2SO_4 \rightarrow PbSO_4 + H_{2(g)}$$ *Équation 5*

Ces réactions consomment l'électrolyte, ce qui est préjudiciable à la conservation des propriétés de l'accumulateur. Néanmoins, la forte surtension de l'électrolyse de l'eau sur les alliages de plomb ne permet pas d'atteindre une cinétique de décomposition de l'électrolyte significative.

1.2 Corrosion en milieu sulfurique

En milieu acide sulfurique, lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, seuls PbO, $PbSO_4$ et βPbO_2 peuvent exister. Les potentiels des électrodes de plomb lors des opérations de charge et de décharge varient entre les potentiels d'équilibre de $Pb/PbSO_4$ et $PbO_2/PbSO_4$. Néanmoins, les produits de corrosion observés ne sont pas toujours compatibles avec le diagramme de Pourbaix (notamment PbO et αPbO_2). Ceci est expliqué par le fait que $PbSO_4$ est semi-perméable. Ainsi, les ions sulfates ne peuvent migrer tandis que le déplacement des ions oxoniums lors de la charge basifie le milieu, permettant la formation de PbO :

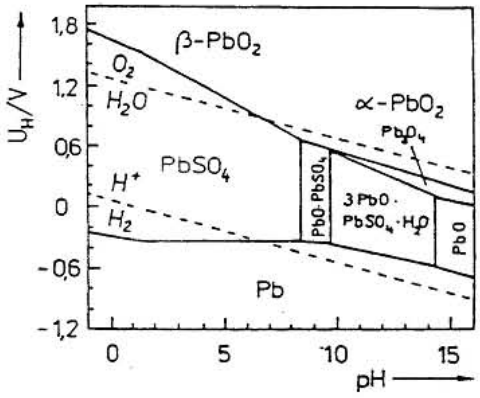


Figure 2 : Diagramme de Pourbaix du plomb dans l'acide sulfurique [CAR04]

$$Pb^{2+} + 2\ OH^- \rightarrow PbO + H_2O \qquad \text{Équation 6}$$

Lors de la décharge, les cations H^+ sont consommés par le dioxyde de plomb pour former le monoxyde de plomb :

$$PbO_2 + 2\ H^+ + 2\ e^- \rightarrow PbO + H_2O \qquad \text{Équation 7}$$

Ces conditions locales de pH favorisent également la formation de αPbO_2 sous la couche de sulfate lorsque le potentiel augmente. La forme beta devient de nouveau majoritaire avec la disparition de la couche de sulfate semi-perméable, acidifiant le milieu.

Une étude récente au laboratoire [BOUth03] a montré que l'augmentation de la teneur en étain (jusqu'à $2\%_{mass}$) réduit considérablement la vitesse de corrosion et inhibe la formation de PbO lors de la décharge profonde de la batterie, et ceci d'autant plus qu'un traitement thermique stabilisant l'alliage au stade vieilli est appliqué. Cet effet sur la corrosion est dû à l'augmentation de la surtension de dégagement d'oxygène.

1.3 Les « grilles » en alliages de plomb

Les grilles des batteries acides doivent remplir un double rôle : support de la matière active et collecteur d'électrons. Elles doivent donc présenter une bonne résistance au fluage (sous le propre poids des grilles), une bonne tenue à la corrosion en milieu acide sulfurique, une bonne conductivité électrique et une importante surtension par rapport à l'hydrogène et

à l'oxygène (afin de limiter la consommation de l'électrolyte). Différentes nuances d'alliages de plomb répondent, tout au moins en partie, à ce cahier des charges (celles-ci sont répertoriées ci-après).

1.3.1 Alliages Plomb-Antimoine

L'amélioration des propriétés mécaniques d'un alliage Pb-$Sb_{6à12\%mass}$ est obtenue par la précipitation d'une phase riche en antimoine aux joints de grains. Néanmoins, les surtensions de dégagement gazeux sont réduites, ce qui entraîne une surconsommation de l'électrolyte. De plus, un gaz toxique (stibine, SbH_3) est produit pendant la charge. Lors de l'utilisation d'alliages de grilles en alliage Pb-Sb, on qualifie les batteries correspondantes de batteries avec entretien (avec contrôle de la quantité d'eau).

1.3.2 Plomb-Calcium et Plomb-Calcium-Etain

La phase durcissante Pb_3Ca apporte au matériau les propriétés mécaniques recherchées (dureté, résistance au fluage). Néanmoins, des problèmes d'adhérence de la matière active, combinés à la formation d'une couche de monoxyde de plomb limitant le transfert des espèces chargées, induisent une perte importante de capacité lors des cycles de charge et de décharge [BOUth03].

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 [BOUth03].

Une étude récente [BOU03] menée au laboratoire a confirmé que les alliages $PbCa_{0,08\%}Sn_{2\%}$ sont les meilleurs candidats à l'utilisation comme matériau d'électrode dans les batteries acides, du fait de leurs bonnes performances mécaniques et de leur tenue à la corrosion satisfaisante en conditions de décharge et de surcharge de la batterie.

2 Propriétés mécaniques des alliages de plomb

Nous avons vu dans le fonctionnement de la batterie acide au plomb que le comportement de ce dernier en milieu acide sulfurique est excellent, et même amélioré par les fortes surtensions de dégagement gazeux de dioxygène et de dihydrogène qui permettent l'augmentation de l'étendue du domaine de stabilité cinétique de l'électrolyte : ΔE= 2,1 V.

2.1 Généralités sur le plomb

Le plomb est un métal gris bleuté de masse atomique 207,2 $g.mol^{-1}$ dont la masse volumique à 20°C est de 11,35 $g.cm^{-3}$. Ces caractéristiques en font un bon protecteur contre les rayonnements ionisants. Son point de fusion est situé à 327,4°C (600,6 K). Le plomb possède une bonne conductivité thermique et électrique (sa résistivité est de 20,65 µΩ.cm à 20°C) mais un module d'Young et une limite d'élasticité faibles (respectivement 16,7 GPa et

1,4 MPa à 20°C). Sa résistance à la rupture est près de dix fois supérieure à sa limite d'élasticité (13,2 MPa à 0,5 $mm.min^{-1}$ et 11,5 MPa à 25 $mm.min^{-1}$) [TIM510]. Il est donc malléable, ductile et peu résistant au fluage. A l'état naturel, on le trouve sous forme de galène (PbS) allié à d'autres sulfures comme CuS, CdS, Ag_2S, SnS, As_2S_3, Ba_2S et ZnS (blende). On trouve aussi de la cérusite (carbonate de plomb, $PbCO_3$) dans des minerais contenant du fer et du zinc [PER99]. Il est intéressant de noter que 50 kilogrammes de plomb raffiné nécessitent 3 tonnes de minerai. Le plomb est bien recyclé, ce qui limite son impact sur l'environnement. Son recyclage est de plus moins onéreux que le raffinage du minerai.

Le plomb cristallise dans le système Cubique Face Centrée (CFC) et appartient au Groupe Spatial de Symétrie Fm3m (Cf4 dans la notation de Pearson) [STE97]. Le plomb est un métal peu réactif, très résistant à la corrosion acide (phosphorique, sulfurique ou chromique). Le caractère protecteur est apporté plus généralement par les carbonates et les sulfates. Les principaux produits de corrosion du plomb [EGA95] [WIN78] sont $PbSO_4$, appelé anglésite, (de symétrie orthorhombique et isolant électrique), αPbO_2 (de symétrie orthorhombique et semi-conducteur), βPbO_2 (de symétrie tétragonale et type rutile, semi-conducteur), αPbO, appelé litharge, (gris, de symétrie tétragonale, semi-conducteur), βPbO appelé massicot (jaune, de symétrie orthorhombique, semi-conducteur) et des oxydes non stoechiométriques comme Pb_2O_3 (CFC) et Pb_3O_4, appelé minium, rouge (tétragonal). En milieu atmosphérique ou aqueux [ROC99], les principaux polluants (carbonate, sulfates, chlorures) corrodent le plomb. L'action des carbonate forme des produits peu solubles, $PbCO_3$ (cérusite) et $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$ (hydocérusite), appelés rouille blanche du plomb en raison de leur aspect blanchâtre et généralement non couvrants. Les ions sulfates forment, comme dans la batterie acide, des sulfates de plomb $PbSO_4$ et les ions chlorures forment $PbCl_2$ (cotunnite) et PbClOH (laurionite).

Aspect	Gris bleuté
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Paramètre cristallin	a=0,4950 nm
Masse atomique	207,2 $g.mol^{-1}$
Nombre atomique	82
Température de fusion	T=327,42°C
Température d'ébullition	1740 °C
Coefficient de dilatation linéique (0→100°C)	$29,3x10^{-6}$ K^{-1}
Masse volumique	11,35 $g.cm^{-3}$
Résistivité électrique à 20°C	20,65 μΩ.cm

Tableau 1 : Principales propriétés physico-chimiques du plomb.

Grâce à sa malléabilité et à son bas point de fusion, le plomb a été très tôt employé comme matériaux de coffrage (sarcophages) ou de canalisation. Il sert également de matériau de couverture pour les toitures. Le plomb entre aussi dans l'élaboration des joints

de vitraux pour les monuments anciens [DEM04] et, allié à l'étain, il compose les tuyaux des orgues. De plus, les oxydes de plomb participent à la composition du cristal.

Dans le domaine énergétique, le plomb est un composant majoritaire dans les batteries acides. Un composé du plomb (tétraethylplombane, $Pb(CH_2\text{-}CH_3)_4$) fut également préféré à l'éthanol (pourtant plus efficace) comme antidétonant dans l'essence (car sa fabrication était brevetable, contrairement à celle de l'éthanol) [KIT05]. Enfin, l'utilisation de l'eutectique binaire Plomb-Bismuth est envisagée pour l'élaboration de la cible de spallation dans les nouveaux réacteurs nucléaires dits sous-critiques.

Le plomb est toxique. Il pénètre dans l'organisme par voie orale ou respiratoire et ne s'élimine que très lentement, il a donc tendance à s'accumuler. Il provoque le saturnisme (anémie, urémie, névrite) [TIM510]. Les principales sources de contamination par le plomb étaient la peinture blanche contenant la céruse ($PbCO_3$) et l'eau du robinet contaminée par les tuyauteries en plomb. Si ces problèmes sont en voie d'éradication dans les pays développés, il n'en est pas de même dans les pays en voie de développement. Le plomb pourrait aussi être mis en cause dans les cancers de l'estomac, de la thyroïde et des poumons chez les travailleurs du plomb [WON00]. C'est pourquoi cette étude sera menée dans des conditions drastiques de sécurité avec le port obligatoire de gants et d'un masque filtrant lors de l'utilisation de poudres de plomb.

2.2 Durcissement

2.2.1 Généralités

Dans les métaux en général, la déformation plastique est due au déplacement des dislocations. La dureté d'un matériau, qui traduit sa résistance à la déformation, sera donc déterminée par sa capacité à empêcher ou gêner les mouvements des dislocations [STE97].

On peut pour cela agir sur la limite élastique intrinsèque ou utiliser les joints de grains. Plusieurs mécanismes de durcissement peuvent donc être mis en jeu :

- La force de Peierls qui permet le déplacement d'une dislocation isolée par rupture des liaisons au cœur de la dislocation. Elle est faible pour les métaux, les dislocations sont donc peu freinées par ce mécanisme [GEO03].

- La diminution de la taille de grain s'accompagne d'une augmentation de la fraction volumique des joints de grains. Or, ces joints de grains, qui sont des zones de fortes distorsions du réseau, font obstacle au déplacement des dislocations (effet Hall-Petch). On peut modéliser cet effet par la relation suivante, qui traduit la modification de la limite élastique :

$$\sigma_y=\sigma_i + K_y d^{-0,5} \qquad \textit{Équation 8}$$

où σ_y est la limite élastique modifiée, σ_i est la limite intrinsèque, K_y est une constante et d le diamètre des grains.

- L'écrouissage consiste en une série de déformations plastiques contrôlées qui introduisent de nombreuses dislocations dans le matériau. Ces dislocations s'ancrent dans les « pièges » tels les joints de grains ou les impuretés et interagissent entre elles. Elles sont alors plus difficiles à déplacer. Cet effet d'augmentation du nombre de dislocations est instable à la température ambiante.

- La solution solide consiste en la dilution dans la matrice d'atomes de soluté. Ces impuretés contrôlées génèrent des champs de contrainte qui ancrent les dislocations. Les alliages présentent de grands domaines de solution solide si la différence entre les diamètres des atomes est inférieure à 15%. Cette condition n'est cependant pas suffisante. En effet, les électronégativités doivent également être proches. Si tel n'était pas le cas, on n'obtient pas de solution solide mais des composés définis [EGA95].

- Il est possible d'obtenir un durcissement de l'alliage par précipitation fine d'une seconde phase riche en élément B dans une matrice A. Ce processus appelé aussi durcissement structural (ou vieillissement) nécessite que la solubilité de B augmente avec la température et soit faible à 0,5 T_f (en Kelvin). La ré homogénéisation sous la forme d'une solution solide α isomorphe de A doit être possible à haute température. De plus, A doit présenter une sursaturation de B après trempe [EGA95]. Les dislocations étant liées au réseau cristallin, leur déplacement est fortement gêné par la différence de réseaux entre la matrice et le précipité. La dislocation doit donc contourner le précipité ou le cisailler, les deux solutions étant coûteuses en énergie. Si le précipité est cohérent avec la matrice, le durcissement sera important. Si le précipité est incohérent, on observera moins de durcissement, voire un adoucissement. Les structures doivent donc posséder des relations d'orientation (avec des plans ou des orientations parallèles), d'habitat ou bien d'épitaxie. La relation d'habitat ou d'épitaxie implique que les interfaces sont cohérentes (mono, bi ou tri dimensionnellement), ce qui entraîne une morphologie du précipité en plaquette, aiguille ou sphère [EGA95].

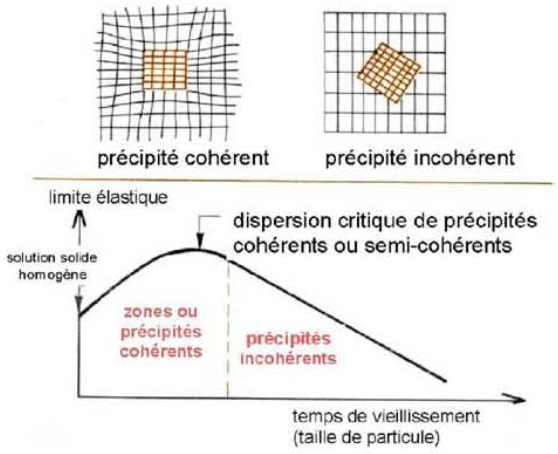


Figure 3 : Cohérence de la précipitation et propriétés mécaniques [CAR04]

2.2.2 Application au plomb

Le plomb, du fait de sa cristallisation dans le réseau CFC, possède de nombreux plans de glissement, ce qui diminue fortement le rôle des joints de grains sur le durcissement du matériau. En effet, les dislocations se déplacent facilement dans le volume du grain sans être bloquées aux joints de grains [STE97].

2.2.2.1 Durcissement structural pour les alliages Pb-Ca

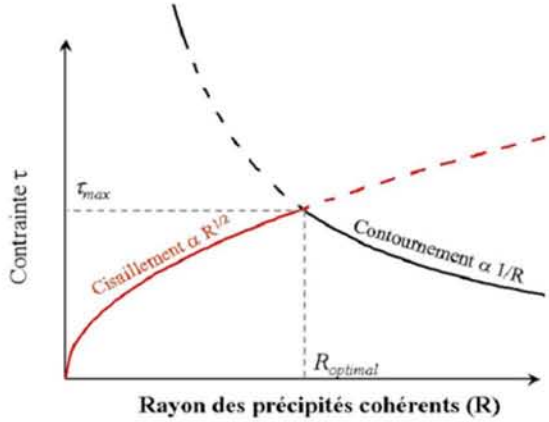


Figure 4 : Influence de la taille du précipité sur le mécanisme de durcissement et la contrainte engendrée [CAR04]

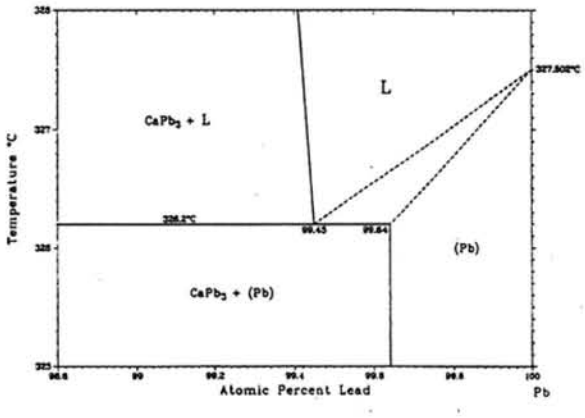


Figure 5 : Diagramme de phase de l'alliage Ca-Pb, coté riche en plomb d'après Itkin et Alcock [ITK92]

Le durcissement structural est le mode de durcissement le plus utilisé et le plus efficace pour le plomb, notamment dans les alliages faiblement chargés en calcium. Les dislocations sont en mesure de cisailler les précipités lorsqu'ils sont cohérents avec la matrice car il y a continuité des plans de glissement. Ce cisaillement nécessite d'autant plus d'énergie que le précipité est gros. A partir d'une certaine taille (Figure 4), il devient plus facile de contourner le précipité. Ces phénomènes expliquent en partie l'adoucissement observé lors de la coalescence des précipités.

On divise le mécanisme de durcissement structural des alliages de plomb-calcium en trois étapes [STE97] :

- La pré-précipitation voit la formation de phases transitoires métastables cohérentes et des fluctuations de concentration (amas de Guinier-Preston) au sein de la matrice. La vitesse de refroidissement est un paramètre important car il détermine le degré de saturation de la matrice, ce qui conditionne la germination des précipités.

- La précipitation continue (Figure 6) se caractérise par une diminution homogène de concentration en soluté dans la matrice par précipitation fine et régulièrement dispersée. La température et la durée du revenu contrôle alors la diffusion des espèces. Le revenu permet d'augmenter la fraction volumique de précipités car le nombre de germes augmente et les germes croissent quand la température augmente.

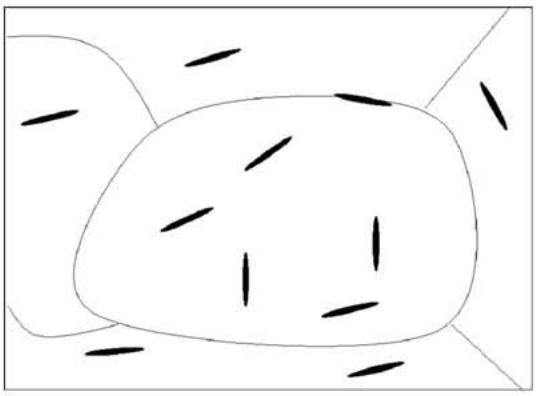


Figure 6 : Microstructure après la précipitation continue [CAR04]

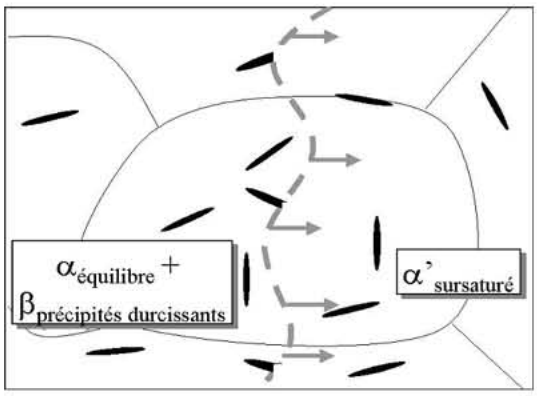


Figure 7 : Microstructure pendant la précipitation discontinue [CAR04]

- La reprécipitation discontinue (Figure 7) permet la formation de deux phases à partir de l'étape précédente. On observe un front de transformation qui sépare le grain en une région non transformée et une région où la transformation est effectuée. La germination se fait aux joints de grains (les cas de germination en volume sont rares) et les précipités ont la même orientation cristallographique que la matrice, ce qui fait penser à une mise en ordre de cette matrice sur le réseau CFC du Plomb [BOU90] [STE97]. Ces précipités peuvent ensuite coalescer, ce qui entraîne une chute de la dureté appelée survieillissement.

Dans le cas réel, la vitesse de refroidissement est élevée, ce qui entraîne la ségrégation des éléments d'alliages aux joints de grains.

Le durcissement des alliages Plomb-Calcium a été très étudié depuis 1930 [STE97]. Le durcissement est assuré par la précipitation de la phase Pb_3Ca (Figure 5). A 600 K, la solubilité du calcium dans le plomb est de 0,07% en masse alors qu'à 300 K, elle n'est que de 0,01%.

En fonction du ratio Ca/Pb de l'alliage et de la température de vieillissement, des changements de séquences de transformations assez significatifs ont été mis en évidence [STE97]. Ainsi, peut-on détecter trois séquences de retour à l'équilibre suivant la température de vieillissement :

*T<100°C : deux transformations discontinues

*120°C<T<200°C : une transformation continue et une discontinue simultanées

*T>270°C : une transformation continue

De la même manière, trois transformations discontinues successives ont été définies pour les alliages faiblement chargés en calcium (~0,06%) [BOU90] :

* La première dure moins d'une heure, prend naissance sur les sites intercristallins et voit une augmentation forte de la dureté.

* La deuxième est incomplète et irrégulière. Elle s'amorce aux joints de grains et produit un puzzling (Figure 8) dans les grains et se produit en 24 h environ. L'augmentation de la durée est faible lors de cette étape.

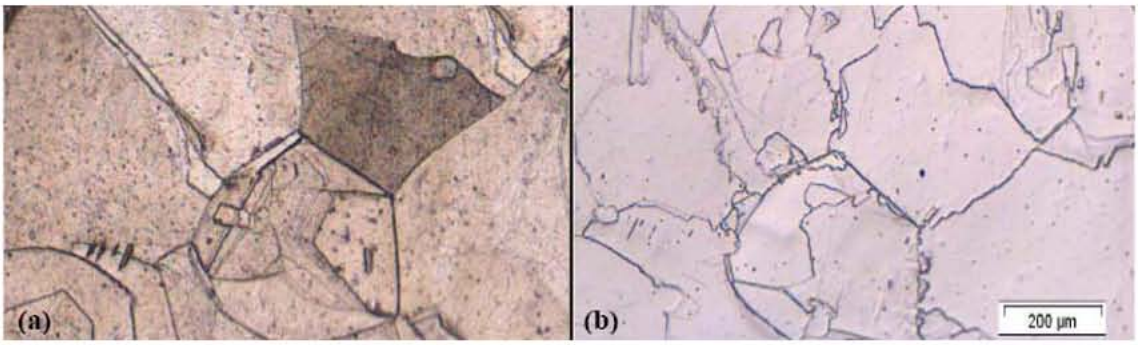


Figure 8 : Photographies d'une zone avant (a) et après (b) puzzling [ROSSI06]

* La dernière est le survieillissement qui s'accompagne de la précipitation lamellaire de Pb_3Ca autour des joints de grains. La dureté, après avoir augmenté brièvement grâce à la précipitation fine, chute fortement à cause de la coalescence lamellaire qui entraîne une perte de cohérence avec la matrice. La cinétique de cette transformation est lente et le front se déplace à vitesse constante.

Pour les alliages plus chargés en calcium, la cinétique est accélérée, ce qui peut conduire à une superposition des transformations. La structure de trempe est plus fine et la précipitation lamellaire peut être complète. Si le refroidissement est lent, la deuxième transformation (ou puzzling) n'apparaît pas. La dureté est inchangée.

2.2.2.2 Ecrouissage

L'écrouissage est un état hors équilibre. Le plomb pur est considéré comme ne s'écrouissant pas, du fait de sa capacité à recristalliser dès la température ambiante [TIM510]. Pour le plomb, on ne peut donc considérer l'écrouissage que pour les alliages. La température ambiante correspond, pour le plomb, à 0,5 T_f (en Kelvin). A cette température, l'augmentation du nombre de dislocations est, comme indiqué précédemment, instable car ces défauts sont mobiles et vont donc disparaître pendant le vieillissement [STE97]. Le retour à l'équilibre apporte donc un adoucissement. Deux mécanismes entrent en jeu lors du retour à l'état d'équilibre d'un échantillon de plomb écroui [STE97]:

- La restauration consiste en un réarrangement et une réduction du nombre de défauts ;

- La recristallisation est le résultat d'un déplacement des joints de grains. Ceci se fait par germination et croissance de grains relaxés à partir des régions perturbées. Le nombre des dislocations s'en trouve fortement diminué.

On distingue deux cas pour l'écrouissage (induit par laminage) [STE97] :

- L'écrouissage avant vieillissement voit la dureté augmenter fortement immédiatement après le laminage puis la recristallisation intervient. Deux forces motrices entrent en concurrence et ont des effets opposés. D'une part la sursaturation augmente la dureté du matériau et d'autre part l'écrouissage en lui-même qui fait chuter la dureté par recristallisation. Dans tous les cas, l'écrouissage, par augmentation de la densité de dislocations, contribue à l'augmentation des cinétiques de transformation.

- L'écrouissage après vieillissement (après durcissement structural) voit la dureté augmenter fortement très brièvement. Mais la perte de cohérence entre les précipités et la matrice fait chuter la dureté qui atteint, dans tous les cas, des valeurs inférieures à celle des échantillons non écrouis.

Le laminage à froid voit la concurrence de deux phénomènes qui se compensent : la recristallisation et l'augmentation des cinétiques de transformation dues au nombre de sites de germination qui augmente. La solution consisterait en la réhomogénéisation puis la trempe après laminage.

2.2.3 Plomb Calcium Etain

L'étude des alliages Pb-Ca-Sn est justifiée par leur emploi croissant en tant que matériau de grille d'accumulateur. En effet, ces alliages présentent une très bonne tenue à la corrosion électrochimique dans l'acide sulfurique.

L'étain a une grande solubilité dans le plomb (1 à 2% à la température ambiante). L'alliage possède un domaine triphasé contenant la solution solide αPb, le binaire Pb_3Ca et l'intermétallique $(Pb,Sn)_3Ca$ qui est aussi parfois noté $(Pb \rightarrow Sn)_3Ca$, mettant ainsi en évidence le passage d'une structure binaire (Pb_3Ca) à l'intermétallique $(Pb, Sn)_3Ca$. Le durcissement structural s'effectue par précipitation fine de la phase $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$ où $0 \leq x \leq 1$. Cette phase est de type $L1_2$ et possède un paramètre de maille compris entre 0,475 nm (Sn_3Ca) et 0,492 nm (Pb_3Ca). Cette structure correspond à une mise en ordre de l'étain et du plomb sur le réseau du plomb en formant des petits précipités cohérents avec la matrice [STE97]. Le composé $L1_2$ se déplace rapidement de Pb_3Ca vers Sn_3Ca quand la concentration en étain augmente. Comme le montre la modélisation Calphad de ce système réalisée par Cartigny et Al. [CAR07-1] (Figure 10), la solubilité du calcium dans le plomb décroît quand la concentration en étain augmente.

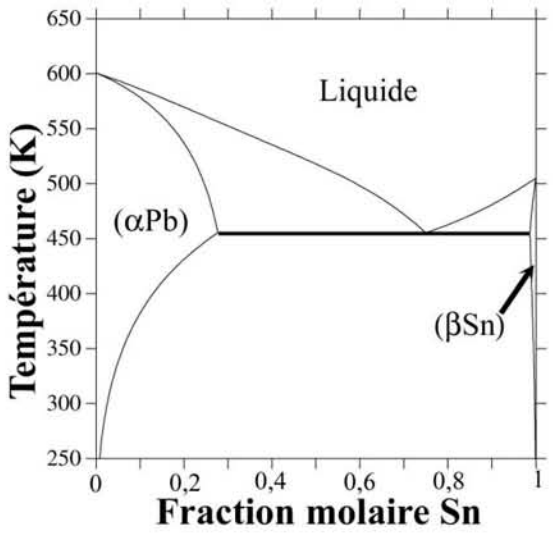


Figure 9 : Diagramme de phases PbSn calculé d'après les paramètres obtenus par Ohtani [CAR04]

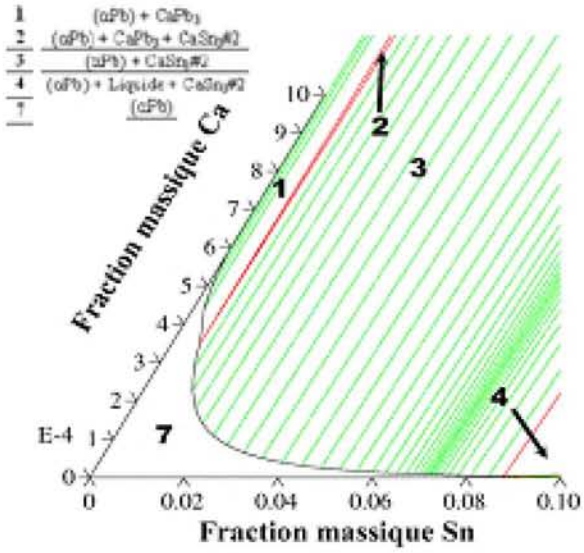


Figure 10 : Coupe à 573K du diagramme de phases Pb-Ca-Sn dans le domaine riche en plomb résultant d'une modélisation thermodynamique [CAR04]

2.2.3.1 Influence du rapport Sn/Ca

Des changements de mécanismes de vieillissement et de survieillissement sont attribués à une modification de la valeur du rapport massique Sn/Ca (R). On distingue alors trois cas. Les auteurs ne s'accordent pas tous sur les valeurs de R pour lesquelles les mécanismes varient. De nombreux auteurs optent pour les domaines suivants [EGA95] [TIM510] :

- R<3 : Les transformations sont les mêmes que pour les alliages PbCa, à savoir :
  * Première transformation discontinue avec mouvement régulier du front rectiligne. Elle est achevée en 30 minutes.
  * Seconde transformation irrégulière dans les joints de grains (puzzling). Elle dure 24 heures.
  * Troisième réaction incomplète qui voit la précipitation lamellaire de Pb_3Ca ($L1_2$) aux joints de grains.

- R>9 : On observe seulement la précipitation de $L1_2$ ($(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$) après une période d'incubation qui peut être mise à profit pour effectuer un laminage. Si la teneur en étain est supérieure ou égale à 2%, le survieillissement se traduit par une dissolution/reprécipitation discontinue de $L1_2$+Sn. Ces précipités grossiers, alignés selon une géométrie cubique, font place à de larges précipités lamellaires par minimisation de l'energie de surface [BOUth03].

- 3<R<9 : On observe une première transformation discontinue, puis une deuxième transformation qui se traduit par un puzzling. Ensuite, une précipitation fine de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$

qui conduit à l'étape ultime de retour à l'état d'équilibre thermodynamique ou survieillissement.

Steyer [STE97] propose quant à lui les valeurs suivantes :

- R<9 : le durcissement est mixte. D'une part les processus de transformation discontinus de l'alliage PbCa prennent place, d'autre part la précipitation continue de la phase $L1_2$ affecte également la dureté. La dureté augmente ainsi nettement dans les premières 24 heures puis elle baisse de nouveau, notamment à cause de la précipitation lamellaire de $L1_2$ (ou survieillissement).

- R>9: Après une période d'incubation d'une journée qui voit la formation d'amas de Guinier-Preston, la dureté augmente fortement par précipitation continue. Le survieillissement est peu marqué et localisé aux joints de grains.

- R>>9 : Le durcissement continu est le même que pour R>9 mais l'augmentation de dureté est moins marquée. La structure observée est fine avec des précipités sous forme de grains cubiques ($(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$) et des précipités grossiers d'étain pur. Le survieillissement voit la coalescence des précipités de $(Pb_{1-x}Sn_x)_3Ca$.

Si la teneur en étain augmente, la dureté augmente et reste stable avec le temps. Les hypothèses sont une dissolution de l'étain libre en solution solide ou une immobilisation des joints de grains par l'étain ségrégé.

2.2.3.2 Alliage laminé

Le laminage introduit à la fois un durcissement et un adoucissement du matériau. Le durcissement provient de la création de dislocations. L'adoucissement est le résultat de la restauration/recristallisation. Ces effets dépendent de la structure, de la composition et de l'intensité de la contrainte appliquée. Si le taux de laminage est compris entre 40 et 60%, les propriétés mécaniques sont améliorées. De plus, la cinétique de recristallisation est ralentie quand le taux d'étain augmente (>0,6%). Si le laminage est plus important (80%), on observe un survieillissement et une recristallisation lorsque la teneur en étain est faible et un survieillissement localisé autour des joints de grains si cette teneur est plus forte. Ag n'entraîne que peu ou pas de survieillissement ou de recristallisation. Avec Ge et In, on observe un survieillissement ou une recristallisation pour les fortes déformations [STE97]. Pour ces deux derniers éléments, le durcissement n'a pas lieu juste après la déformation.

Pour les alliages $PbCa_{0,08\%}Sn_{0,8\%}$, la dureté maximale est obtenue pour un taux de laminage de 60% et la valeur minimale pour un taux équivalent à 90%. L'influence de la température de revenu sur la dureté a été étudiée : à 20°C, la dureté augmente après 7 jours d'incubation puis décroît et se stabilise après 3 mois, à 80°C, la cinétique est accélérée (2

heures d'incubation et 6 heures de vieillissement) [EGA95]. Après revenu à 100°C, on observe une recristallisation et une incubation avant le durcissement [EGA95].

2.2.4 Cinétique des transformations de phases

Les courbes TTT (Temps Température Transformation) présentent l'état structural d'un matériau en fonction de la température et du temps de traitement thermique auxquels il aura été soumis. Ces courbes sont en forme de « C » car il y a une compétition entre la diffusion des éléments, activée par la température, et la sursaturation de la matrice (qui est la force motrice des transformations), qui est augmentée par une baisse rapide de la température.

Par exemple, les courbes TTT pour $PbCa_{0,1\%}Sn_{0,6\%}$ sont placées très près de l'axe des températures, ce qui explique que les transformations dans cet alliage sont rapides. A 200°C, la dureté maximale est obtenue en 5 minutes (mise en température comprise), puis la dureté décroît si cette température est maintenue. Si on stocke à température ambiante l'alliage obtenu après 5 minutes à 200°C, la dureté reste stable au moins un an, voire augmente en raison du durcissement structural car une petite partie des précipités aura pu se dissoudre lors du traitement thermique [EGA95]. A haute température (T > 250°C), la première transformation discontinue n'est plus décelable, mais le puzzling est très visible.

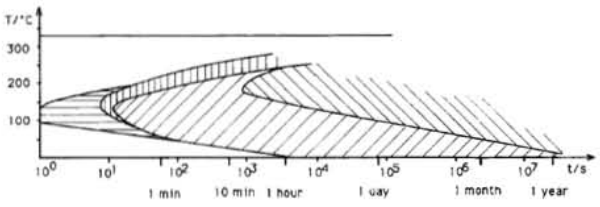


Figure 11 : Diagramme TTT pour l'alliage $PbCa_{0,07}Sn_1$ [HIL96]

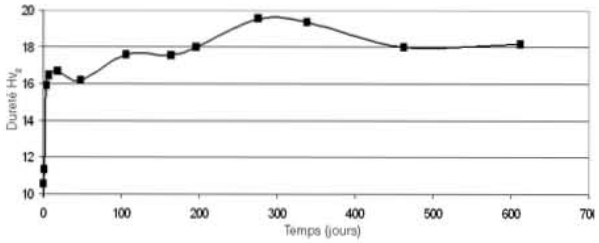


Figure 12 : Evolution de la dureté d'un alliage $PbCa_{0,08}Sn_2$ trempé [BOUth03]

La température de réhomogénéisation se situe près du palier eutectique ou péritectique pour obtenir la solubilité maximale. Ceci a pour effet de faire disparaître la sous-structure dendritique sans modifier la structure granulaire et d'obtenir ainsi une redistribution homogène des précipités. Une trempe aura pour conséquence une sursaturation de la matrice. Il faut cependant être prudent car les ségrégations qui peuvent prendre place sont les sites privilégiés d'initiation des transformations discontinues [EGA95].

L'histoire thermomécanique du matériau peut avoir une influence sur les propriétés. Ainsi, la réhomogénéisation est un processus à éviter dans l'industrie sauf après le laminage car une recristallisation prend alors place et il faut dissoudre les précipités qui ont coalescé. La température a un effet d'accélération de la cinétique de transformation mais le durcissement maximal reste inchangé. Le terme de germination des transformations est peu sensible à la température [STE97].

Les diagrammes TTT obtenus par Hilger et al. [HIL96] pour un alliage $PbCa_{0,11}Sn_{0,57}$ (Figure 11) ont été mis à profit par Gwenaëlle Bourguignon [BOUth03] afin de définir le traitement de revenu à appliquer à l'alliage $PbCa_{0,08}Sn_{0,6}$ pour obtenir l'état microstructural offrant les caractéristiques optimales.

Enfin, on peut souligner que le travail récent de F. Rossi [ROSSI06] a permis d'actualiser les données relatives au système Pb-Ca grâce à la mise en oeuvre de procédures automatisées de mesure et d'acquisition de données. Il a ainsi pu suivre précisément l'évolution de la dureté et de la résistivité au cours des transformations microstructurales d'un grand nombre d'échantillons pour lesquels les mesures ont été multipliées. Les diagrammes TTT des nuances $PbCa_{0,06}$, $PbCa_{0,08}$ et $PbCa_{0,10}$ ont pu être actualisés sur la base de résultats précis et statistiquement représentatifs.

3 Effet des éléments d'addition

Le plomb recyclé, dit de seconde fusion, contient des taux souvent non négligeables d'impuretés provenant, d'une part, des conditions mêmes du procédé de recyclage, et, d'autre part, de la diversité de la composition des alliages recyclés et utilisés initialement pour leurs propriétés spécifiques imposées par la nature et la quantité d'éléments d'alliages. Il faut donc considérer à ce jour que l'emploi de ces éléments d'addition est incontournable pour envisager l'emploi d'alliages de plomb en tant que matériau de structure. L'effet des éléments d'addition est manifeste sur les propriétés du plomb au travers de différents paramètres :

- La composition du précipité, et donc la force motrice qui contrôle sa formation.
- Les propriétés des joints de grains (structure, composition, mobilité)
- la structure granulaire du métal liée à des effets de ségrégation

Plus particulièrement, les éléments d'alliage ont un effet sur la structure granulaire via la germination et la croissance qui influent sur la taille, l'orientation et la morphologie des grains (équiaxes ou colonnaires). Les effets sont aussi visibles sur la sous-structure au travers de la croissance des dendrites ou de la ségrégation aux joints de grains (EGA95].

Ci dessous sont présentés les principaux éléments que l'on trouve dans le plomb de recyclage et leurs actions principales. Notons que le calcium et l'étain ont été traités précédemment aux sous-chapitres 2.2.2.1 et 2.2.3. Les teneurs en élément d'addition sont données en pourcentage massique.

3.1 Ag (<700 ppm)

L'argent ségrège aux joints de grains, pur ou sous forme de stannures dans les alliages PbCaSn, d'autant plus que la concentration en Ca est forte. Il stabilise ainsi la structure de fonderie (ou sous-structure dendritique). Les alliages contenant de l'argent

vieillissent par précipitation continue grâce à l'ancrage des fronts aux joints de grains. Cet élément améliore les propriétés mécaniques en retardant le survieillissement.

La présence d'argent augmente la résistance mécanique pour les alliages PbCaSn dans des teneurs de l'ordre de 0,1 à 0,5% [STE97]. La structure dendritique est favorisée avec la teneur en argent. De plus, la ségrégation de l'argent aux joints de grains est susceptible de fragiliser l'alliage à des taux supérieurs à 0,05% [BOUth03].

3.2 Al

L'aluminium a plusieurs effets connus. Le premier découle de sa grande affinité pour l'oxygène qui permet de protéger les alliages de plomb liquides en cours de préparation [BOU90]. Le second provient de sa faible solubilité dans le plomb qui entraîne une augmentation du nombre de sites de germination lors de la solidification et qui conduit à un affinement de la structure granulaire. Par la suite, à l'état solide, il constitue également des sites privilégiés d'initiation des transformations structurales et de plus il retarde le durcissement. Ces deux actions permettent une accélération du premier stade de vieillissement et un retardement du second [BOUth03]. Un taux de 0,08% introduit dans l'alliage $PbCa_{0,08\%}$ induit une accélération du durcissement structural [MAI03].

3.3 Bi

D'après les normes NF-A55-105, les différentes désignations de pureté du plomb diffèrent principalement par leur teneur en bismuth. L'effet du bismuth sur les alliages de plomb est donc largement étudié car les similitudes chimiques entre les deux éléments rendent difficile et coûteuse son élimination en dessous de 250 ppm. De manière industrielle, l'élimination du bismuth se fait par l'ajout de calcium suivant la réaction suivante :

$$3\ Pb_3Ca + 2\ Bi \rightarrow Bi_2Ca_3 + 9\ Pb \qquad \textit{Équation 9}$$

Le bismuth s'associe donc au calcium pour former le composé Bi_2Ca_3. Sa solubilité est de 0,048% en masse à la température du liquidus du plomb (soit 327°C). Une bonne partie du bismuth et du calcium sous forme de ce composé partira dans les crasses en se décantant en surface du bain liquide [ZHO96]. On peut signaler toutefois que le composé Bi_2Ca_3 n'est pas répertorié dans la littérature (Figure 13). D'après Martinez-Ripoll [MAR73], il semblerait que le composé concerné par cette réaction soit plutôt Bi_3Ca_5.

Quoiqu'il en soit, Prengaman [PRE93] affirme que pour les plombs recyclés contenant de 100 à 300 ppm masse de bismuth, aucun intermétallique ne devrait se former. D'après Bouirden [BOU90], ce bismuth resterait en solution solide dans la matrice.

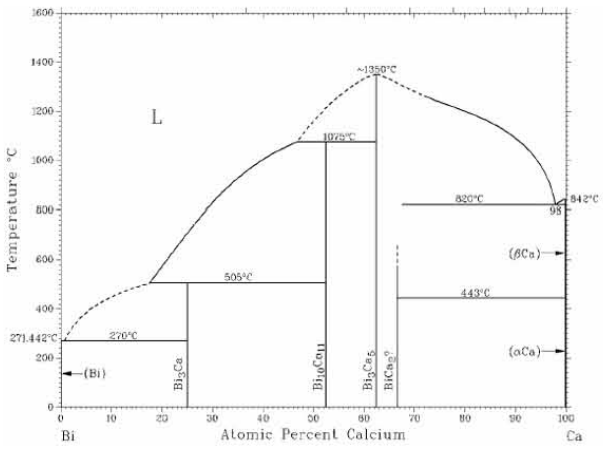


Figure 13 : diagramme binaire Bi-Ca [MAS90]

L'effet néfaste du bismuth a été mis en évidence par Prengaman [PRE93] en ajoutant 0,012% en masse de Bi à des alliages de plomb-calcium. Il a montré que le bismuth favorise la ségrégation de zones riches en calcium et de zones riches en bismuth. Cela a pour effet d'accélérer les transformations discontinues par mouvement des joints de grains.

D'autres auteurs comme Myers [MYE74] ont montré que l'ajout de bismuth dans les alliages $PbCa_{0,06\%}$ semble être bénéfique pour des temps de vieillissement allant jusqu'à une heure. Pour des temps plus longs allant jusqu'à 24 heures, la résistance mécanique en traction n'est pas sensible aux proportions de bismuth allant de 5 à 500 ppm masse. Pour des temps de vieillissement encore plus longs, des variations du taux de bismuth allant jusqu'à 500 ppm en masse, n'ont pas d'effets mécaniques sur les alliages à fort taux de calcium ($PbCa_{0,09\%}$). Le bismuth agissant notamment sur la taille des grains, son effet est réduit dans les alliages contenant plus de 800 ppm de calcium qui ont naturellement des structures plus fines [MYE74].

De manière générale le bismuth n'a pas d'effet notable sur la dureté [CAL76] [BOU91], [MYE74], par contre, il semble augmenter sensiblement les vitesses des transformations discontinues [CAL76] [BOU91], [MYE74], [PRE93]. Les résultats de tous les travaux réalisés sur l'effet du bismuth indiquent donc qu'il a peu d'effet sur la dureté et qu'il accélère les transformations. Pourtant Kelly [KEL86] a observé que le bismuth, tout comme l'arsenic et l'antimoine, forme des composés intermétalliques à haut point de fusion. Ce composé Bi_2Ca_3 (tout comme As_2Ca_3 et Sb_2Ca_3) se forme lors de la fusion et appauvrit suffisamment l'alliage en calcium pour empêcher tout durcissement.

3.4 Sb

En présence de calcium liquide, il forme Sb_3Ca_2 et diminue donc la concentration en antimoine et calcium dans le bain. A l'état solidifié, la précipitation intergranulaire de l'antimoine améliore les propriétés mécaniques de l'alliage. Néanmoins, au contact de l'acide sulfurique, on déplore la formation de stibine (SbH_3, gaz nocif) et l'électrolyse de l'eau pour

des concentrations supérieures à 3%. A plus faible teneur, la passivation des électrodes entraîne une perte prématurée de capacité.

Une teneur de 0,08% dans l'alliage $PbCa_{0,08\%}$ induit une augmentation de la taille de grains et la formation de grains aux formes très découpées. On observe également un retardement des transformations.

3.5 Ge

Les alliages PbCaSn contenant une teneur massique de 0,01% de Ge présentent un durcissement lent et peu intense (dureté maximale de 17 Hv_2). La structure est très puzzlée et survieillie [STE97].

3.6 In

Pour des taux de 0,1 à 0,5% dans les alliages PbCaSn, on observe peu de changements. Le survieillissement est un peu plus important pour les faibles valeurs tandis que les teneurs plus importantes conduisent à une réduction du puzzling [STE97].

3.7 Autres éléments affineurs

D'autres éléments affineurs ont été identifiés dans la littérature [BOUth03], comme Ce, Li et Na. Le sodium augmente la coulabilité des alliages PbCaSn et le lithium forme des alliages durs et fragiles.

3.8 Autres éléments durcissants

Les alliages de plomb (ou de plomb-étain) avec le strontium ou le baryum présentent un mécanisme de durcissement structural proche des alliages élaborés avec le calcium [BOUth03]. Sr améliore la coulabilité de l'alliage mais la résistance au fluage n'est alors plus suffisante (en l'absence d'argent). Ba entraîne une coulabilité faible de l'alliage mais limite l'apparition du survieillissement par la stabilisation des joints de grains.

4 Conclusion

Les applications nécessitant l'emploi d'alliages de structure à base de plomb, telles que les grilles des batteries acides, font appel à ce jour exclusivement à des matériaux mis en forme par coulée et éventuellement travaillés à froid (laminage, usinage, ….) dans un deuxième temps.

Au vu de la présentation bibliographique proposée ci-dessus, il est clair que les propriétés d'usage recherchées dans le développement d'un quelconque alliage seront uniquement définies par la composition et l'histoire thermique du matériau. Aussi, si l'on considère principalement une application « électrode de batterie acide », il est impératif de pouvoir assurer un maintien de la capacité électrique en maîtrisant les paramètres,

composition et histoire thermique du matériau, qui conditionnent le comportement mécanique de ces alliages, desquels dépend la cohésion de la matière active sur la grille.

Le premier objectif du présent travail est donc de parfaire la connaissance de l'influence des éléments d'alliages, ajoutés volontairement ou présents dans les matières premières disponibles, sur l'évolution microstructurale inévitable des produits de fonderie qui sont hors d'équilibre : le but étant d'affiner la vision prédictive des propriétés mécaniques des alliages sur le très long terme d'utilisation ou de stockage avant mise en oeuvre. Un effort particulier sera produit pour déterminer les influences des faibles proportions de bismuth car les résultats de la bibliographie ne semblent pas être concordants, et de cuivre car la bibliographie est peu documentée.

Le deuxième objectif qui représente la part principale de l'étude, est de proposer une solution aux problèmes liés à l'évolution microstructurale des alliages de fonderie en développant un procédé de métallurgie des poudres mettant en oeuvre des compositions à l'équilibre thermodynamique et donc garantes de la stabilité temporelle des propriétés mécaniques. La solution la plus simple envisagée est évidemment la mise en oeuvre de poudres de plomb pur, qui présenteraient de plus l'avantage de pouvoir être recyclées facilement en fin de vie dans la mesure où les éléments d'alliages ne sont plus présents : les conséquences escomptées étant de réduire les coûts de traitement et le nombre des opérations chimiques polluantes. Pour tenter d'atteindre cet objectif ambitieux nous nous sommes fixé le programme suivant : déterminer dans une première étape les conditions d'élaboration des poudres nanométriques de plomb pur et de plomb associé à des particules céramiques durcissantes, de déterminer dans une deuxième étape les conditions de compaction et dans la troisième étape, d'optimiser la compacité en colmatant la porosité résiduelle par l'intermédiaire d'un dépôt de plomb. Enfin, nous nous sommes également intéressés à l'amélioration de l'accrochage de la matière active à la surface du matériau d'électrode et avons envisagé le dépôt nanométrique de SiO_2 pour ses propriétés potentiellement intéressantes à l'instar de celles des « composés actifs » connus comme La_2O_3, Y_2O_3, CeO_2, ZrO_2, HfO_2,…..

MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES

Dans ce chapitre seront décrits toutes les voies d'élaboration des échantillons synthétisés lors de cette étude ainsi que les matières premières qui ont servi de base aux matériaux. Le lecteur trouvera également le descriptif des appareils utilisés, que ce soit pour la synthèse, la mise en forme ou bien la caractérisation des matériaux.

1 Mise en forme

La mise en forme des poudres sous forme de pastille est assurée par pressage sous vide, à chaud ou à froid.



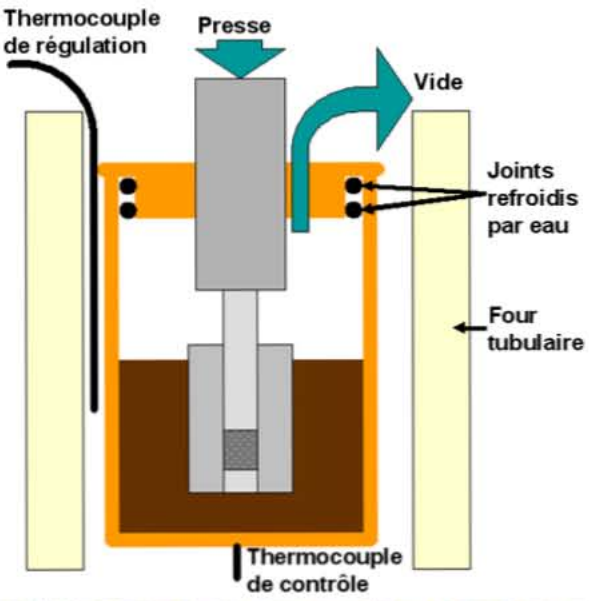
Figure 14 : Matrice, piston et contre piston recouverts de BN

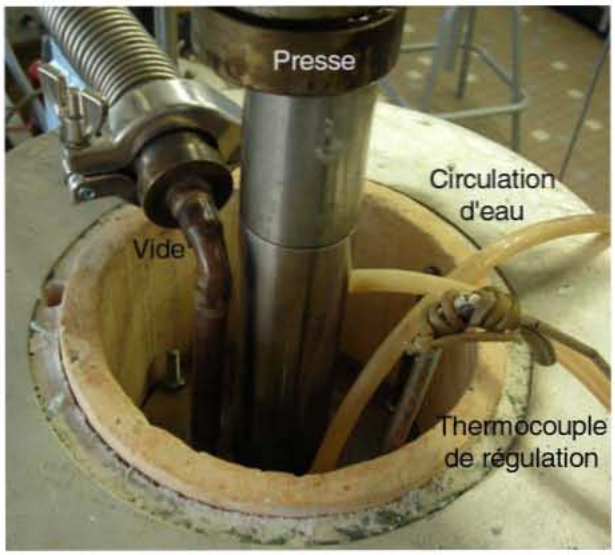


Figure 15 : Matrice chargée dans le porte matrice

L'étape d'introduction de la poudre dans une matrice de pressage uniaxial est réalisée en boîte à gants sous une pression atmosphérique d'argon. La lubrification de la matrice en acier (100C6, STUB), usinée au laboratoire, est assurée par un dépôt de nitrure de bore (référence D 60 A, Acheson) (Figure 14 et Figure 15) dont le surplus est éliminé à l'éthanol. Les différentes matrices utilisées ont des diamètres compris entre 14 et 20 mm.







Ci-dessus : Vue de l'enceinte en laiton dans le four tubulaire

Ci-contre en haut : Schémas de l'appareil de compactage

Ci-contre en bas : Vue de dessus de l'enceinte dans le four

Figure 16 : Dispositif de compactage des poudres

L'extraction de la boîte à gants de la matrice contenant la poudre à mettre en forme est suivie rapidement de son introduction dans l'appareillage décrit à la Figure 16. L'étape de compaction des poudres par pressage uniaxial est réalisée à l'aide d'un dispositif spécialement développé au laboratoire [CAR04]. Celui-ci est constitué d'un four vertical, d'une enceinte étanche en laiton et d'une pompe à palette (Trivac, 25 $m^3.h^{-1}$). La charge uniaxiale est appliquée par l'intermédiaire d'une presse (PRM 12, F. Rassant) surmontant l'enceinte et peut atteindre 12 tonnes.

Le traitement thermique est assuré par un four tubulaire équipé d'un thermocouple de type K relié à un programmateur Eurotherm (type 902). Le contrôle de la température de l'enceinte est réalisé grâce à un thermocouple de type K situé sous l'ensemble enceinte/four. Les joints assurant l'étanchéité de l'enceinte sont refroidis par circulation d'eau dans le couvercle métallique.

Le cycle thermomécanique préconisé est constitué de plusieurs étapes : un premier chargement des échantillons pulvérulents à température ambiante sous une pression de 60 MPa est appliqué lors de l'instauration du vide afin de préserver la cohésion de la poudre. Une fois le vide établi, la poudre est compactée à froid avec une pression de 220 MPa pendant une heure, comme préconisé par Yohann Cartigny [CAR04]. Le traitement thermomécanique appliqué après cette première étape de mise à froid est reporté sur la Figure 17 Après récupération de l'échantillon, l'ensemble matrice et pistons est lavé à l'éthanol et poli au papier abrasif 1200 puis 2400.

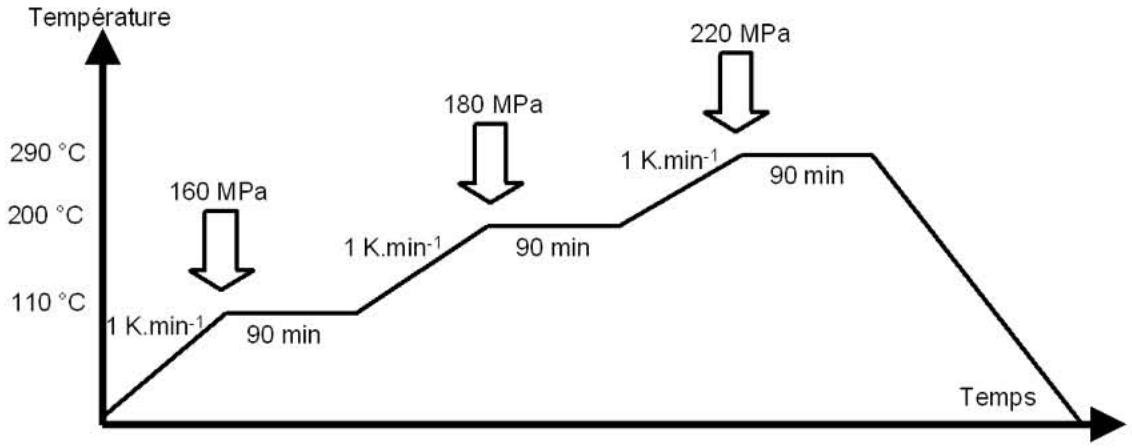


Figure 17 : Traitement thermomécanique auquel sont soumises les poudres compactées à froid

2 Dépôts

2.1 Plomb et plomb-étain déposé électrochimiquement

2.1.1 Préparation du bain

Le bain électrolytique choisi est composé d'une solution de fluoborate de plomb contenant 130 $g.L^{-1}$ de plomb [JOB97]. Le protocole de préparation du bain est dans son ensemble inspiré de la publication de Subramanian [SUB66]. L'acide fluoborique est préalablement préparé sous hotte, dans un bêcher en téflon, par dissolution lente de 32,6g d'acide borique (H_3BO_3, Normapur, 99,5%, Prolabo) dans 108 g d'acide fluorhydrique (40%, rectapur, Prolabo) en agitant fortement et en prévenant l'élévation de température par maintien du récipient dans l'eau glacée. L'utilisation d'acide fluoborique implique la manipulation avec des gants de protection adaptés.

Dans une deuxième étape, le carbonate de plomb est introduit dans l'acide fluoborique porté à 40°C pour faciliter cette dissolution. 33,4 g de carbonate de plomb (81%mass. de plomb, 325 mesh, Aldrich) sont mélangés à un peu d'eau distillée afin d'obtenir une pâte. Cette pâte est progressivement introduite sous agitation dans le bain avant de compléter avec de l'eau distillée jusqu'à 200 mL. L'agitation est maintenue jusqu'à

dissolution complète de la pâte de carbonate de plomb. La solution obtenue est limpide. Ce bain présente dans ces conditions une concentration de 130 $g.L^{-1}$.

2.1.2 Protocole de dépôt.

La littérature propose des densités de courant comprises entre 1 et 8 $A.dm^{-2}$. Les essais liminaires ont permis de fixer cette valeur de courant à 1 $A.dm^{-2}$.

Les substrats en alliages de plomb coulés sont préalablement polis au papier SiC de grade 1200 alors que les substrats compactés à froid sont polis au papier SiC de grade 800. Ils sont ensuite décapés par un mélange d'acides (3/5 CH_3COOH, 1/5 HNO_3, 1/5 H_2O), lavés, séchés et enfin pesés.

Le dépôt est réalisé dans un bêcher en téflon. Les anodes sont constituées de plaques de plomb pur décapées par une solution acide (3/5 CH_3COOH, 1/5 HNO_3, 1/5 H_2O). Le générateur de courant utilisé est une alimentation stabilisée CN7B (CNB Electronics).

Les anodes sont placées à 2 cm de part et d'autre du substrat. Les anodes et le substrat ne sont pas placés au centre du bêcher où se forme le vortex mais entre le centre du bécher et la paroi, où le niveau du liquide est stable. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique en téflon. Après dépôt, les échantillons sont soigneusement lavés et séchés.

2.2 Dépôts d'oxydes par PECVD

2.2.1.1 Préparation du substrat

Le substrat utilisé est l'alliage de référence plomb-calcium(0,08 wt.%)-étain (2 wt.%). Cet alliage est élaboré à partir d'une base contenant 0,112% de calcium et 0,042% d'étain (fournie par la société Compagnie Européenne d'ACcumulateur) par addition de plomb pur (99,95%, Goodfellow) et d'étain pur (99,9%, Normapur) Le plomb est débarrassé de la couche d'oxyde superficiel par immersion dans de l'acide acétique dilué (30%) puis par rinçage à l'éthanol et à l'eau distillée. Avant traitement thermique, l'alliage mère, le plomb et l'étain purs sont introduits dans un creuset en alumine sous forme de copeaux dans des proportions stœchiométriques conduisant à la synthèse de l'alliage Pb-Ca(0,08%)-Sn(2%).

La fusion des matières premières est réalisée sous balayage d'argon dans un four à moufle (Nabertherm) à 600°C en présence de feuille de titane afin d'éviter l'oxydation éventuelle du mélange. Après écumage des oxydes de plomb surnageant à la surface du bain métallique, l'alliage est coulé dans un moule en aluminium ou en cuivre glacé sous forme de plaques (60x60x3 mm^3 ou 40x50x3 mm^3). Afin d'obtenir l'état métallurgique dit « vieilli » qui correspond aux meilleures propriétés thermomécaniques pour cette nuance d'alliage, les plaques sont traitées thermiquement 2h à 90°C dans l'huile siliconée caloportrice (Silikonoel A, Bioblock Scientific).

Les échantillons sont ensuite découpés sous forme de carrés d'environ 15 mm de coté puis polis mécaniquement jusqu'au papier SiC de grade 1200 avant d'être stockés sous argon.

2.2.1.2 Dépôt

Le principe du dépôt CVD assisté par plasma (Plasma Enhanced Chemical Vapor Deposition, PECVD) est la création d'un plasma par l'application d'une décharge micro-onde sur un flux gazeux mélangeant précurseurs siliciés et oxygène. Les flux sont donnés en sccm (Standard Cubic Centimetres per Minute). L'épaisseur de silice déposée dépend du temps d'exposition aux flux gazeux. Deux types de dépôts de silice ont été réalisés.

La première voie a été développée par Thierry Belmonte au LSGS (Laboratoire Science et Génie des Surfaces, INPL, Nancy) à partir d'un précurseur HMDSO (hexa-methyl-disiloxane, $(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$). Des dépôts ont été réalisés avec ou sans prétraitement des substrats. Le prétraitement repose sur la polarisation du substrat pendant 15 minutes sous 150 V sous un flux d'argon (5 sccm) et de dihydrogène (2 sccm). Ce traitement initial permet d'éliminer la couche d'oxyde superficielle et native. L'étape de dépôt s'appuie sur un débit de HMDSO de 55 sccm et un débit de dioxygène de 155 sccm. La puissance micro-onde est fixée à 55 W. Les épaisseurs des dépôts sont comprises entre 50 et 80 nm. Il est possible de faire varier simultanément la puissance Micro-Onde (MO) et les débits des gaz précurseurs pour obtenir des épaisseurs différentes. Ainsi, lorsque les conditions de dépôt sont composées d'un débit de HMDSO de 2 sccm, d'un débit de dioxygène de 38 sccm et d'une puissance micro-onde de 100 W, l'épaisseur atteinte est estimée à 200 nm. Du fait que le précurseur choisi contient du carbone, des espèces telle que CH_4, CO et des radicaux CH_3, H et OH sont générés dans le plasma [GOU04], le dépôt peut donc être contaminé par des traces d'oxyde de carbone, de méthane ou de liaison OH.

La seconde voie explorée a été mise en œuvre en collaboration avec Pascal Tristant du SPCTS (Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface, Université de Limoges). Cette voie s'appuie sur l'utilisation d'un précurseur de type silane (SiH_4). Les premiers dépôts ont été réalisés avec un prétraitement qui consiste en l'application pendant 15 minutes d'une polarisation de 150 V sous un flux d'argon (80 sccm) et de dihydrogène (20 sccm) afin de nettoyer la surface du substrat des traces éventuelles d'impuretés. La puissance micro-onde est fixée à 1000 W. Les conditions expérimentales de dépôt nécessitent un débit de silane de 1 sccm, un débit de dioxygène de 360 sccm et une puissance micro-onde de 1600 W sous une pression de 9 Pa. Les couches de silice obtenues présentent une épaisseur comprise entre entre 80 et 200 nm. Une deuxième série a été réalisée sans prétraitement pour des épaisseurs visées comprises entre 100 et 1000nm. Le précurseur choisi ne contient que de la silice et de l'hydrogène, il existe donc une légère contamination du dépôt par des liaisons OH et de l'hydrogène [REG96].

3 Techniques de caractérisation

3.1 Caractérisations morphologiques

3.1.1 Granulométrie

Les mesures de granulométrie sont effectuées au LPM (Laboratoire de Physique des Matériaux, INPL, Nancy) grâce à un granulomètre laser COULTER LS230 équipé d'une cellule de 125 cm^3, géré par Olivier Ferry. Le solvant utilisé est un mélange Ethylène Glycol/Ethanol (50/50). Le cycle de pulse ultrasons comprend un pulse de 2 secondes appliqué toutes les 5 secondes. La vitesse de pompe est fixée à 60% du maximum.

3.1.2 Densité

Le taux de densification est évalué dans un premier temps par une simple mesure géométrique du volume de la pièce. Cette mesure ne distingue pas la porosité débouchante de la non-débouchante.

3.2 Analyses thermiques

3.2.1 DSC

Les essais d'analyse thermique différentielle sont effectués à l'aide d'un appareillage de type DSC 111 (SETARAM) par Jean-Jacques Kuntz. L'échantillon pulvérulent est introduit dans un creuset d'aluminium (diamètre 6,76 mm, hauteur 11,40 mm) en boite à gants sous balayage d'argon. Le creuset est fermé par un couvercle percé (ceci afin de laisser échapper les éventuels gaz dégagés). Le creuset est ensuite transféré rapidement dans l'appareil.

Le cycle de température est le suivant : montée en température avec une vitesse de 3 $K.min^{-1}$ entre 300 et 600K puis maintien à 600K pendant 20 minutes, et enfin refroidissement avec une vitesse de 3 $K.min^{-1}$ jusqu'à 300K. La manipulation se fait sous balayage d'argon.

A noter que les échantillons se présentent tous sous forme de poudre, à l'entrée comme à la sortie de la mesure.

3.2.2 Dilatométrie

Les mesures dilatométriques ont été effectuées à l'aide d'un appareil de type TMA 92 (SETARAM) géré par Lionel Aranda. Le principe de la mesure repose sur la détermination des variations d'épaisseur d'un échantillon parallélépipédique (environ 4x2x2 mm^3), placé entre deux plaquettes d'alumine (Figure 18), en fonction de la température. Cet essai est réalisé sous atmosphère d'argon avec une vitesse de chauffage de 5K.min^{-1} suivie d'un maintien en température maximale de 2 minutes. La charge appliquée sera précisée dans le texte pour chaque essai. Le refroidissement de l'appareil étant assuré par une circulation d'eau, la vitesse de refroidissement n'est pas controlée. L'étalonnage des plaquettes support est réalisé préalablement dans les mêmes conditions d'expérience.

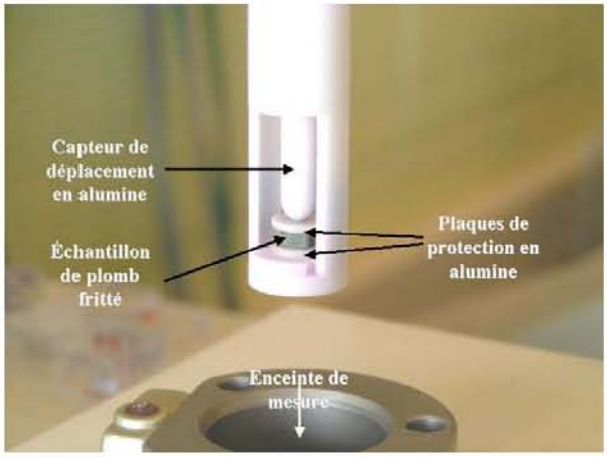


Figure 18 : Dispositif de maintien de l'échantillon pour l'essai dilatométrique [CAR04]

Les échantillons ont été découpés à l'aide d'une microtronçonneuse (Isomet 5000, Bülher) équipée d'un disque Isocut puis poli au papier 1200 afin d'éliminer les bavures. Ils sont mesurés avant et après expérience à l'aide d'un micropalmer (Précision 1/100e de mm).

3.2.3 Analyse thermogravimétrique

Les mesures de perte de masse en fonction de la température ont été menées grâce à un appareillage de type ATD-TG SETARAM 92 (Figure 19) géré par Lionel Aranda. Deux creusets de 100 µl en alumine, l'un contenant l'échantillon, l'autre étant vide pour servir de référence, sont placés sur une balance afin d'enregistrer la perte de masse. La mesure est couplée à l'analyse thermique grâce à deux thermocouples situés chacun sous un des creusets afin d'enregistrer la différence de température et, ainsi, d'identifier des phénomènes thermiques. La mesure est conduite sous balayage d'argon.

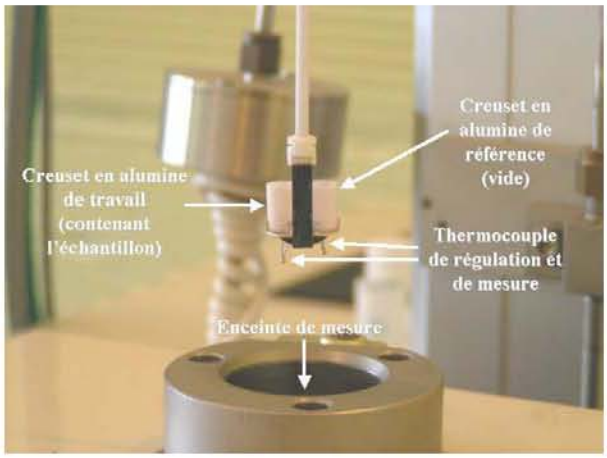


Figure 19 : Dispositif de maintien de l'échantillon pour l'essai thermogravimétrique [CAR04]

3.2.4 Résistivité

La résistivité électrique d'un alliage dépend de nombreux facteurs et notamment de la présence d'éléments en solution solide. En mesurant les variations de résistivité des

alliages, il est alors possible de mettre en évidence les transformations caractérisées par une précipitation ou une réorganisation du soluté. L'analyse des chutes de résistivité, par rapport à la résistivité initiale (état frais de trempe), permet, d'une part de confirmer les séquences de transformations identifiées par macrodureté, et d'autre part de déterminer finement les temps de début et de fin des transformations microstructurales.

Cette technique a été largement utilisée dans l'étude du vieillissement des alliages de batterie, et plus précisément appliquées aux alliages PbCa et PbCaSn [BOU03]

La résistivité électrique d'un alliage peut s'exprimer à partir de la somme de plusieurs contributions :

$$\rho = \rho_L + \rho_p + \rho_{ss} \qquad \textit{Équation 10}$$

où :

- ρ_L est la résistivité de la matrice de plomb (diffusion des électrons et des phonons), fonction linéaire de la température ;

- ρ_p la résistivité due à la présence de précipités ;

- ρ_{ss} la résistivité liée à la présence d'éléments en solution solide.

La contribution des éléments en solution solide est décrite par la loi de Mathiessen qui suppose une relation de proportionnalité entre la concentration de l'élément en solution et sa contribution à la résistivité de l'alliage :

$$\rho_{ss} = \sum_i \rho_i x_i \qquad \textit{Équation 11}$$

On supposera que les courbes de résistivité ne représentent que l'appauvrissement de la solution solide de plomb en élément Ca voire en 3e et 4e élément. En effet, le calcium est l'élément d'addition majoritaire dans ces alliages et il précipite principalement sous la forme de particules de Pb_3Ca.

Eléments	Résistivité électrique (μΩ.cm)	Coefficient de correction en température (10^{-3} μΩ.cm.°C^{-1})
Plomb	20,60 à 293K	3,36
Calcium	3,91 à 273K	4,16

Tableau 2 : Résistivité électrique des éléments purs

Les mesures ont été effectuées par Frédéric Rossi à l'ENSAM de Cluny grâce à la méthode des 4 points en ligne dont les soudures ont été effectuées dans l'azote liquide afin de conserver l'état frais de trempe. L'appareillage de mesure a été développé

spécifiquement pour les études sur les systèmes de plomb au LaBoMaP de Cluny [ROSS06].

3.3 Caractérisations des propriétés mécaniques

3.3.1 Dureté

Les mesures de dureté Vickers ont été effectuées à l'aide d'un macroduromètre Wolbert Diatestor 2-RC (Testwell) et d'un microduromètre Micromet 5104 (Buehler). La dureté Vickers est reliée à la taille de l'empreinte laissée par un diamant pyramidal à base carrée d'angle au sommet 136° sous l'action d'une force (Figure 20). Dans notre cas, la force de 19,62 N (macrodureté), soit 2 kgf, ou 0,49 N (microdureté), soit 0,05 kgf, est appliquée pendant 10 s. La correspondance entre la mesure de la taille de l'empreinte est la valeur de la dureté Vickers est donnée par l'Équation 12. Les valeurs données correspondent à une moyenne d'au moins trois mesures.

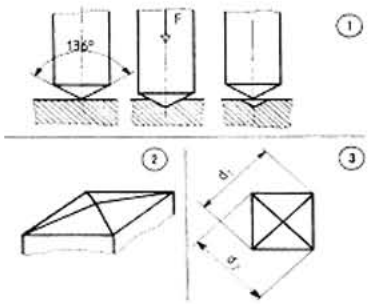


Figure 20 [CAR04] : (1) Principe de la mesure Vickers. (2)Morphologie de la pointe diamant. (3) Schéma de l'empreinte

$$Hv = \frac{1{,}854 \times P_{(N)}}{9{,}81 \times d^2_{(mm)}} \quad \text{où} \quad d_{(mm)} = \frac{d_1 + d_2}{2} \qquad \textit{Équation 12}$$

3.3.2 Fluage [CAR04]

La caractérisation du comportement en fluage des échantillons à base de plomb coulés et frittés a nécessité la conception d'un dispositif adapté. En effet, du fait de la ductilité des alliages de plomb, il nous a paru nécessaire de pratiquer des tests en compression pour caractériser leur comportement mécanique à basse température. Le dispositif développé est reporté sur les Figure 21 et Figure 22. Les échantillons testés sont des cylindres (diamètre compris entre 14 et 20 mm, hauteur comprise entre 17 et 20 mm). La mesure de la déformation est assurée par un capteur de déplacement (transducteur) solidaire du plateau supérieur (Figure 22).

Deux enceintes peuvent accueillir les tests de fluage. L'une est destinée à l'étude du comportement des échantillons jusqu'à 80°C. L'autre (enceinte réfrigérée et ventilée) est destinée à l'étude aux plus basses températures (6°C). Les charges appliquées lors de ces tests sont assurées par des masses calibrées de plomb disposées sur le plateau inférieur de la partie mobile (Figure 21). Les contraintes appliquées peuvent varier de 0,48MPa à 5MPa.



Figure 21 : Vue d'ensemble du dispositif de fluage développé pour cette étude. [CAR04]

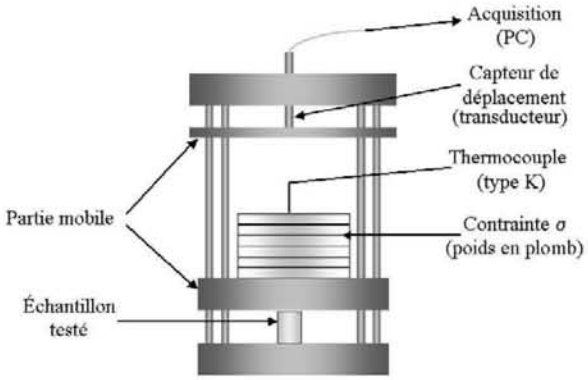


Figure 22 : Schéma de fonctionnement du dispositif de fluage [CAR04]

3.4 Tenue à la corrosion des matériaux à base de plomb

Les échantillons revêtus ou non de dépôts de silice ou de plomb sont polarisés dans H_2SO_4 5M pendant 5 jours. L'électrode de référence est Hg/Hg_2SO_4 (0,648 V/ENH) fournie par Tacussel Electronics (XR200) et l'électrode auxiliaire est constituée d'une grille de platine. La surface circulaire offerte pour l'essai de corrosion est de l'ordre de 0,5cm². Le contact électrique à l'échantillon est assuré par le culot de cuivre vissé sur la cellule. Deux potentiostats ont été utilisés successivement. Le premier est le modèle 273A de EG&G (Princeton Applied Research). Le second est un potentiostat/galvanostat Gamry PCI4 équipé des systèmes d'étude DC105, PHE200 et EIS300 développés par le fournisseur. Les deux appareils permettent d'enregistrer le courant de corrosion pendant la durée de l'expérience.

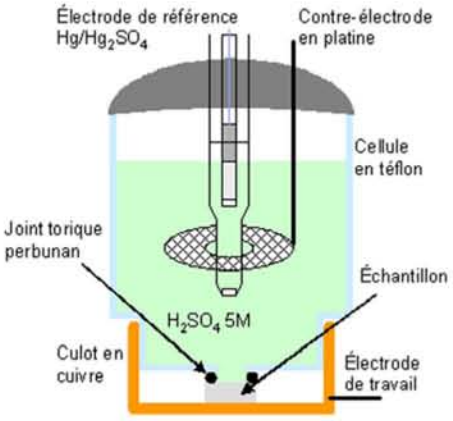


Figure 23 : Schéma de la cellule électrochimique utilisée pour les tests de surcharge.

Deux tests de corrosion ont été appliqués : le test de surcharge et le test de cyclage. Le test de surcharge requiert l'application pendant 5 jours d'un potentiel de 1,5 volt. Au cours des 5 jours du test de cyclage, le potentiel appliqué varie entre le potentiel de surcharge (1,5V) et le potentiel de décharge profonde (0,7 V) de la batterie. Ce test est plus proche de l'utilisation normale de la batterie. Un cycle, d'une durée de 6 heures, est représenté schématiquement sur la figure suivante.

7600 s à 1,5 V
3200 s pour passer de 1,5 V à 0,7 V (0,25 $mV.s^{-1}$)
7600 s à 0,7 V
3200 s pour passer de 0,7 V à 1,5 V (0,25 $mV.s^{-1}$)
Ce cycle est répété 20 fois (5 jours de corrosion)

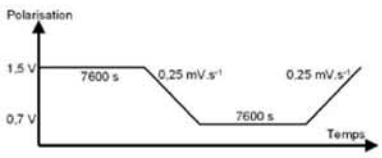


Figure 24 : Cyclage

Les échantillons sont pesés avant et après manipulation. La détermination de la perte de masse, c'est-à-dire de la quantité de matière ayant formé un oxyde, est effectuée en dissolvant la couche de corrosion dans un mélange d'acide acétique glacial, d'hydrazine et d'eau dans les proportions volumiques 1/3 1/3 1/3 [BOUth03].

3.5 Observations microstructurales

3.5.1 Préparation des échantillons

La découpe éventuelle des échantillons se fait grâce à une microtronçonneuse Isomet 5000 (Bühler) équipée d'un disque Isocut. L'enrobage est réalisé à froid dans une résine de type époxyde (Aradilte DBF avec durcisseur HY956, ESCIL) dans des moules en téflon. La résine est dégazée sous vide dans un dessicateur lorsqu'elle est encore liquide. La séquence de polissage mécanique s'appuie successivement sur la séquence de papiers SiC suivante : 240, 400, 800. Le plomb étant ductile, il a une tendance au « tartinage », *i.e.* à l'étalement des couches superficielles sur la surface de l'échantillon. On veillera par conséquent à ne pas exercer de pression trop importante ni à polir au papier SiC trop longtemps. Le papier 1200 est parfois utilisé avant la finition à la silice colloïdale diluée (20% Silice colloïdale (0,1 µm OPS, Struers) dans l'eau distillée en présence de tensioactifs (Isabel, Delphia)). L'échantillon est ensuite rincé à l'eau distillée puis à l'éthanol.

Les joints de grains peuvent être révélés par une série d'immersions successives de quelques secondes dans un bain d'acide acétique glacial et d'eau oxygénée à 30% (80/20) puis dans un bain d'acide acétique glacial et enfin dans un bain d'acide citrique et de molybdate d'ammonium, en concentrations respectives de 250 et 100 $g.L^{-1}$. Un rinçage abondant à l'eau distillée est effectué entre chaque bain. L'opération est renouvelée si nécessaire.

3.5.2 Microscopie optique

Les observations par microscopie optique ont été effectuées à l'aide d'un Polyvar-MET (Reichert-Jung) équipé d'une caméra CCD DP12 (Olympus) pilotée par le logiciel AnalySIS (Soft Imaging System). Le grossissement maximal obtenu est de 1000.

3.5.3 Microcopie électronique à balayage

La Microscopie Electronique à Balayage a été utilisée pour observer les poudres fines de plomb. Les produits de corrosion et la morphologie des frittés ont également été observés. Les deux appareils du laboratoire (Philips XL 30 et Hitachi S-2500, sous la responsabilité d'Alain Kohler) sont équipés d'un système d'analyse par spectrométrie de dispersion d'énergie des photons X (Kevex). Les tensions de travail sont comprises entre 10 et 20 kV. Les micrographies ont été obtenues en mode électrons secondaires (image obtenue en contraste topographique) ou en mode électrons retrodiffusés (image obtenue en

contraste compositionnel). Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) afin d'effectuer des analyses chimiques

Un MEB à effet de champ, disponible au sein du laboratoire SPCTS de l'Université de Limoges de résolution latérale voisine du nanomètre a également été utilisé afin d'observer des interfaces de couches de corrosion ou de dépôt.

Les échantillons massifs ont été préparés de la même manière que pour les observations au microscope optique. Les échantillons pulvérulents ont été observés bruts collés sur un scotch de carbone, dispersés dans l'éthanol absolu ou bien pressés sur un morceau d'indium. Quelques échantillons de poudre ont également été coulés dans la résine puis polis selon la technique décrite précédemment.

3.5.4 Microsonde électronique de Castaing

L'analyse quantitative repose sur le principe de la spectroscopie de dispersion des longueurs d'onde des photons X émis (WDS), autrement dit sur le comptage des photons X émis par les éléments de l'échantillon après bombardement par le faisceau d'électrons incidents.

La microsonde électronique permet le dosage des éléments contenus dans un échantillon après un étalonnage préalable au cours duquel on effectue l'enregistrement des standards de détection pour chaque élément.

Un faisceau issu d'un canon à électrons est convergé et focalisé, dans une colonne où règne un vide poussé, par des lentilles électromagnétiques sur la surface de l'échantillon. Les électrons interagissent avec le matériau et provoquent la création d'électrons secondaires, d'électrons rétrodiffusés, et d'un rayonnement X. Ce dernier est généré par la désexcitation des électrons des atomes du matériau ; il est détecté et analysé par des spectromètres qui fonctionnent selon un mode de dispersion des rayons X en longueur d'onde. L'émission de photons X est caractéristique de l'élément présent, en fonction de son numéro atomique. L'intensité du spectre de chaque élément est proportionnelle au nombre de photons X et dépend de la nature de l'élément.

L'appareillage utilisé est une microsonde CAMECA SX 100 équipée de cinq spectromètres et pilotée par Sandrine Mathieu. Les dimensions du faisceau incident limitent l'analyse à quelques μm^3.

3.5.5 Microscopie électronique à transmission

L'observation d'échantillons massifs nécessite une préparation minutieuse. Des lames semi-fines (épaisseur $\leq$ 5µm) sont découpées par Jacqueline Chanel à l'aide d'un ultramicrotome (Ultracut-E, Reichert-Jung – U.F.R. Médecine, Vandoeuvre) à partir d'un bloc parallélépipédique (idéalement 12x3x4mm^3) découpé dans l'échantillon massif.



Figure 25 : Vue d'ensemble de l'Ultracut [BOUth03]



Figure 26 : Détail de la tête de découpe [BOUth03]

Les lames sont ensuite collées grâce à de la colle cyanoacrylate (Supercyano, Jelt) sur des supports de cuivre (trou elliptique = 1 mm x 2 mm). L'amincissement ionique est réalisé à l'aide d'un amincisseur de type PIPS équipé d'un double canon d'ions sous flux d'argon (Gatan Model 691) géré par Sylvie Migot (LPM, INPL, Nancy). La tension accélératrice des ions argon est de 4 keV. La perforation de la lame est effectuée sous un angle de ± 6° et l'amincissement en bordure de trou sous un angle de ± 3° [BOUth03]. Les échantillons pulvérulents sont dispersés dans l'éthanol absolu ou du cyclohexane avant qu'une goutte ne soit déposée sur une grille de cuivre.

Le microscope électronique en transmission utilisé est de type Philips CM 20 manipulé par Jaafar Ghanbaja, et travaille sous une tension de 200 kV. Il est équipé d'un spectromètre à dispersion d'énergie des rayons X (EDXS) afin d'effectuer des analyses chimiques.

3.6 Caractérisations radiocristallographiques

Les essais menés par diffraction aux rayons X sont effectués avec un goniomètre de type PHILIPS X'PERT PRO (θ-2θ) piloté par Jean-Paul Emeraux et Léo Munerol. Cet appareil est équipé d'une anticathode en cuivre ($\lambda K\alpha_1$ (Cu) = 1,54056 Å), d'un four HTK 450 pouvant fonctionner sous vide (10^{-5}bar) et d'un détecteur rapide X'cellerator. Le domaine angulaire d'étude est compris entre 25 et 140° (en 2θ) avec un pas de 0,01671° et un temps de pose de 250 ms pour chaque position. Le goniomètre est paramétré et est de type Bragg/Brentano.

Autres caractéristiques :

Fenêtre divergence: 1° Fente de Soller: 0,04 rad

Fenêtre Anti scatter: ½ ° Porte échantillon Spinner rotation: 0,5 tour.s^{-1}

Masque: 10 mm

Les mesures sont effectuées à l'air.

Les fiches JCPDS utilisées pour le traitement des spectres de diffraction à l'aide du logiciel EVA sont données dans le tableau ci-dessous :

Composé	Fiche JCPDS
Plomb (Pb)	00-004-0686
Litharge (PbO)	00-006-0561
Bromure de sodium (NaBr)	01-074-1182
PbO/$PbBr_2$	00-002-0665
β-$Pb_7O_6Br_2$ (6PbO/$PbBr_2$)	00-006-0364
Hydrocérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$	00-013-0131
Minium (Pb_3O_4)	00-041-1493

Tableau 3 : références des fiches JCPDS (Diffrac Plus 2003) utilisées pour l'indexation des diffractogrammes des rayons X

INFLUENCE DES ELEMENTS D'ALLIAGE SUR LES PROPRIETES MECANIQUES DE L'ALLIAGE Pb $Ca_{0,08\%}$

En guise d'introduction à ce chapitre, nous rappellerons que le plomb utilisé dans les applications industrielles les moins nobles provient du recyclage de matériaux plombeux et est appelé plomb de « seconde fusion ». Il contient des impuretés (Ag, Al, Bi, Cu, Sb) dont il convient de mesurer les effets sur la nature de la cinétique des différentes transformations métallurgiques qui conditionnent les propriétés d'usages des alliages. L'optique de ce chapitre est de bien cerner les rôles du bismuth pour lequel les conclusions des différents auteurs sont contradictoires ([BOU90] et [MYERS 1974]), et du cuivre qui est peu documenté [SHUR65].

1 Synthèse et détermination compositionnelle des alliages

Les alliages binaires et ternaires sont obtenus suivant le protocole opératoire présenté ci-dessous :

- synthèse d'alliages mères Pb-$Ca_{2\%}$ par maintien à 1000°C pendant 1 heure sous atmosphère neutre des éléments de haute pureté Pb (Goodfellow, 99,999%) et Ca (Ventron, 99,5%). Les alliages sont mis en forme (plaque de 30x30x3 mm^3) par coulée dans un moule en aluminium maintenu dans un bain d'eau glacée (ce traitement équivaut donc à une trempe). Les compositions des alliages ainsi synthétisés sont reportées dans le Tableau 4.

- synthèse des alliages binaire $PbCa_{0,08\%}$ et ternaires $PbCa_{0,08\%}Bi_{x\%}$ par dilution de l'alliage mère à l'aide de plomb pur et apport de Bi (Jonhson Mattey, 99,999), puis fusion à 650°C pendant 1 heure sous balayage d'argon.

Composition visée	PbCa(2%) (30 g)	PbCa(2%) (30 g)	PbCa(2%) (100 g)	PbCa(2%) (100 g)
Poids (%) Ca	1,72	1,79	1,94	1,74
Poids (%) Pb	98,28	98,21	98,06	98,26

Tableau 4 : Résultats des analyses des alliages mères synthétisés menées par microsonde électronique

La synthèse de l'alliage ternaire de composition visée $PbCa_{0,08\%}Cu_{0,08\%}$ a fait appel à un autre schéma opératoire. La température de fusion plus élevée du cuivre (1080°C) impose un cycle thermique plus poussé. La synthèse d'un alliage mère $PbCa_{1,81\%}Cu_{1,15\%}$ a été réalisée par fusion à 1100°C des trois éléments avec apport de Cu (Rhône-Poulenc,

99,9%). L'alliage définitif Pb-Ca-Cu a été synthétisé par dilution avec du plomb pur et maintien 1 heure à 650°C.

La teneur en calcium des alliages et en élément secondaire (notamment en cuivre) a été vérifiée par analyse chimique (micosonde électronique puis ICP-AES). Les résultats sont donnés par le Tableau 5.

Composition visée	Ca(0,08) (30 g) (*)	Ca(0,08) (30 g) (*)	Ca(0,08) (30 g) (*)	Ca(0,08) (30 g) (*)	Ca(0,08) Bi(0,08)	Ca(0,08) Cu(0,08)
$Ca_{effectif}$ (ppm)	400	1340	600	740	860	600
Poids (%) Pb	99,96	99,87	99,94	99,94	99,91	99,94

Tableau 5 : Résultats des analyses des alliages dilués menées par ICP-AES ; les teneurs en calcium ainsi obtenues correspondent aux tous premiers essais de synthèse d'alliages $PbCa_{0,08\%}$ (notés par une astérisque), c'est pourquoi elles se démarquent notablement de la composition visée.

On remarquera que la composition visée $PbCa_{0,08\%}Cu_{0,08\%}$ se retrouve en réalité etre $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$. C'est la composition qui sera utilisée dans la suite de notre étude.

2 Caractérisation des transformations microstructurales des alliages $PbCa_{0,08\%}$ obtenus

2.1 Evolution de la macrodureté à la température ambiante

L'évolution de la dureté en fonction du temps de maintien à la température ambiante est reportée sur la Figure 27 pour les deux alliages $PbCa_{0,074\%}$ et $PbCa_{0,082\%}$ synthétisés respectivement lors de ce travail et par M. Périgaud [PER03] lors d'une étude précédente. La caractérisation mécanique plus fine entreprise au cours de la présente étude confirme les résultats obtenus par M. Périgaud, soit l'hypothèse d'un vieillissement des alliages binaires faiblement chargés en calcium en trois étapes successives : deux transformations discontinues (A et B) accompagnées d'une troisième étape de précipitation continue (réaction C). L'examen de la Figure 27 indique que les temps d'apparition des premières transformations sont très sensibles à la teneur en calcium de l'alliage. Cette interprétation se trouve par ailleurs confortée par la Figure 28 où sont reportées les courbes de dureté de différents alliages binaires montrant la cinétique du durcissement structural ainsi que la valeur maximale de la dureté (mesurée sur le « plateau » de dureté). En particulier, on remarque qu'une augmentation de la teneur en calcium de 400 à 1340 ppm a pour conséquence de diminuer de deux ordres de grandeur environ le temps d'apparition des premières transformations discontinues et d'augmenter dans le même temps la dureté maximum.

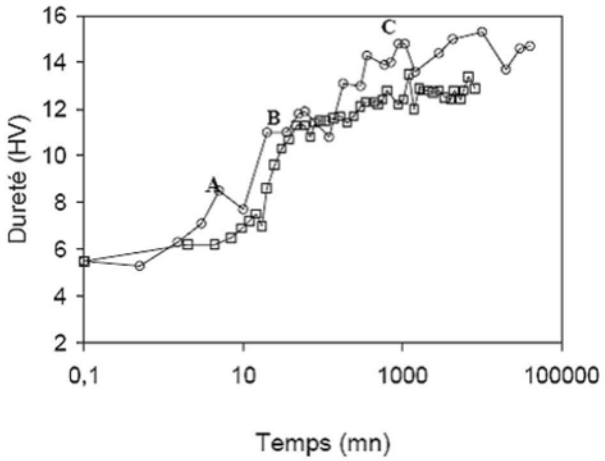


Figure 27 :Courbes de macrodureté des alliages $PbCa_{0,074\%}$ ( ) et $PbCa_{0,082\%}$ (○) élaborés respectivement lors du présent travail et par M. Périgaud [PER03]

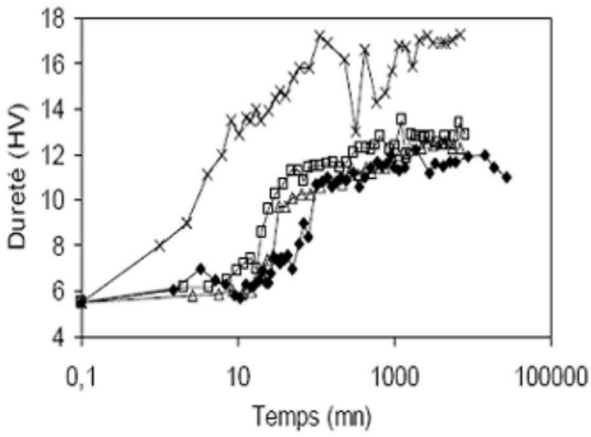


Figure 28 : Evolution de la dureté pour des échantillons binaires PbCa contenant respectivement 400(♦), 600 (Δ), 740 ppm (□) et 1340 ppm (×) de calcium.

2.2 Analyse thermique par DSC

La courbe obtenue par DSC de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ est reportée à la Figure 29. On relève sur cette courbe 3 pics exothermiques dans le domaine de températures comprises entre [- 10 ; 310°C].

Le pic C très intense qui apparaît à la température T= 23°C est associé à la microprécipitation continue de la phase β ou ($CaPb_3$) selon :

$$\alpha'_{\text{sursaturée}} \rightarrow \alpha''_{\text{sursaturée}} + \beta_{\text{précipités fins}}$$

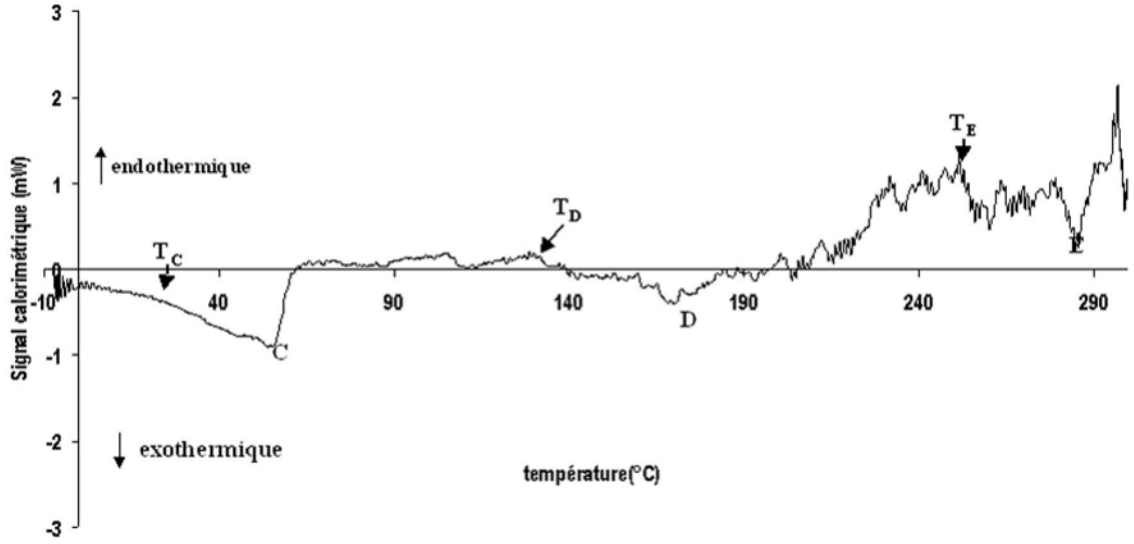


Figure 29 : Signal calorimétrique (vitesse de chauffe 1°C/min) de l'alliage témoin $PbCa_{0,074\%}$

La deuxième transformation (pic D) est associée à la reprécipitation discontinue de la phase β. Elle débute à une température voisine de 130°C. L'origine de cette transformation est double [HIL93] : elle réside à la fois dans la sursaturation résiduelle en calcium de la

solution solide de plomb (αPb) et dans la réduction de l'énergie de surface des précipités. Cette réaction peut s'écrire sous la forme :

$$\alpha'_{\text{sursaturée}} + \beta_{\text{précipités fins}} \rightarrow \alpha''_{\text{sursaturée}} + \beta_{\text{gros précipités}}$$

Le dernier pic (E), avec un début de transformation enregistré à 250°C environ, est lié à la coalescence des précipités grossiers [MAI03] et à la formation de lamelles de phase β :

$$\alpha'_{\text{sursaturée}} + \beta_{\text{gros précipités}} \rightarrow \alpha''_{\text{équilibre}} + \beta_{\text{lamelles}}$$

Les transformations D et E traduisent le survieillissement de l'alliage.

2.3 Evolution de la résistivité

Parallèlement, des essais de caractérisation des cinétiques des premiers stades du vieillissement de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ ont été menés à l'aide de mesures de résistivité. La température de 80°C a été choisie arbitrairement de façon à pouvoir disposer de valeurs caractéristiques dans un intervalle de temps de mesure raisonnable. La Figure 30 donne la courbe caractéristique de l'état vieilli de l'alliage témoin $PbCa_{0,074\%}$.

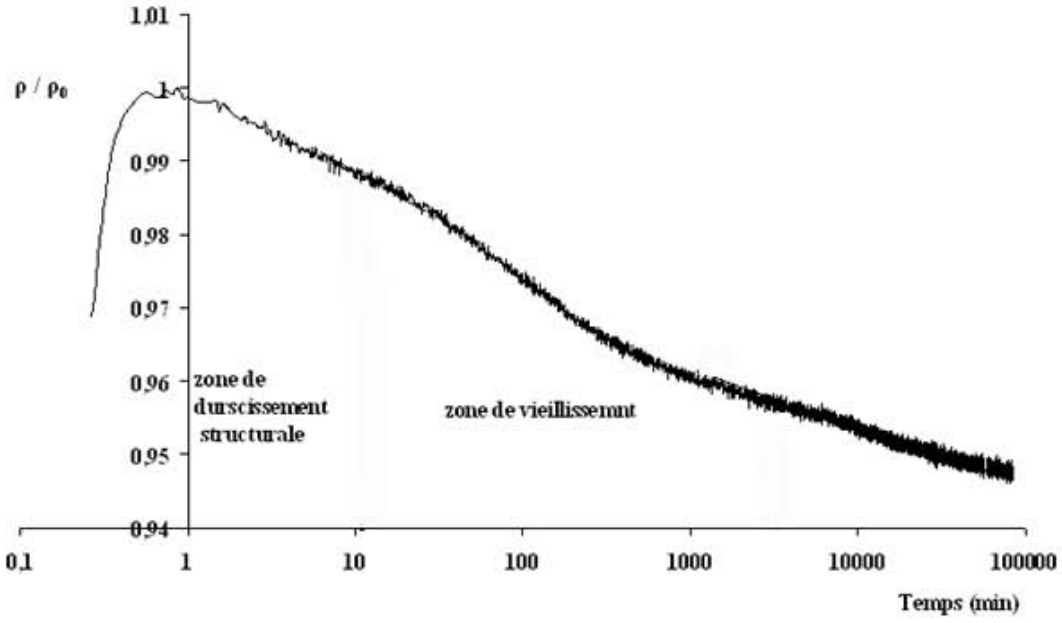


Figure 30 : courbe de résistivité de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ en fonction du temps de maintien à 80°C

La résistivité décroît régulièrement avec le temps indépendamment de la température de traitement. Cette diminution doit être attribuée à l'appauvrissement de la solution solide de plomb en calcium, ou en élément ternaire ou quaternaire s'il y a lieu, selon la loi de Mathiessen (c.f. Techniques de caractérisation). Les éléments d'addition libérés par la matrice de plomb participent à la précipitation de la phase intermétallique.

Le tracé de cette courbe de résistivité de la nuance $PbCa_{0,074\%}$ à 80°C permet de situer les zones de durcissement structural, de vieillissement et de survieillissement de l'alliage :

- 0 min < zone de durcissement structural ≤ 11 min,

- 11 min < zone de vieillissement ≤ 4000 min,

- 4000 min < zone liée à une transformation particulière qui reste à préciser mais qui ne doit pas être liée au survieillissement dans la mesure où les résultats de dureté relatifs à cet alliage sont caractéristiques de l'état vieilli.

2.4 Analyse microstructurale

La microstructure observée est caractéristique des alliages de fonderie avec la présence d'une sous-structure dendritique. On retrouve ainsi :

- une zone de bordure peu épaisse, caractérisée par de petits grains équiaxes qui traduit un refroidissement rapide ;

- une zone intermédiaire composée de gros grains basaltiques dont l'orientation coïncide avec celle du flux de chaleur ;

- enfin, une zone centrale de type équiaxe dans laquelle l'étude granulométrique sera menée.

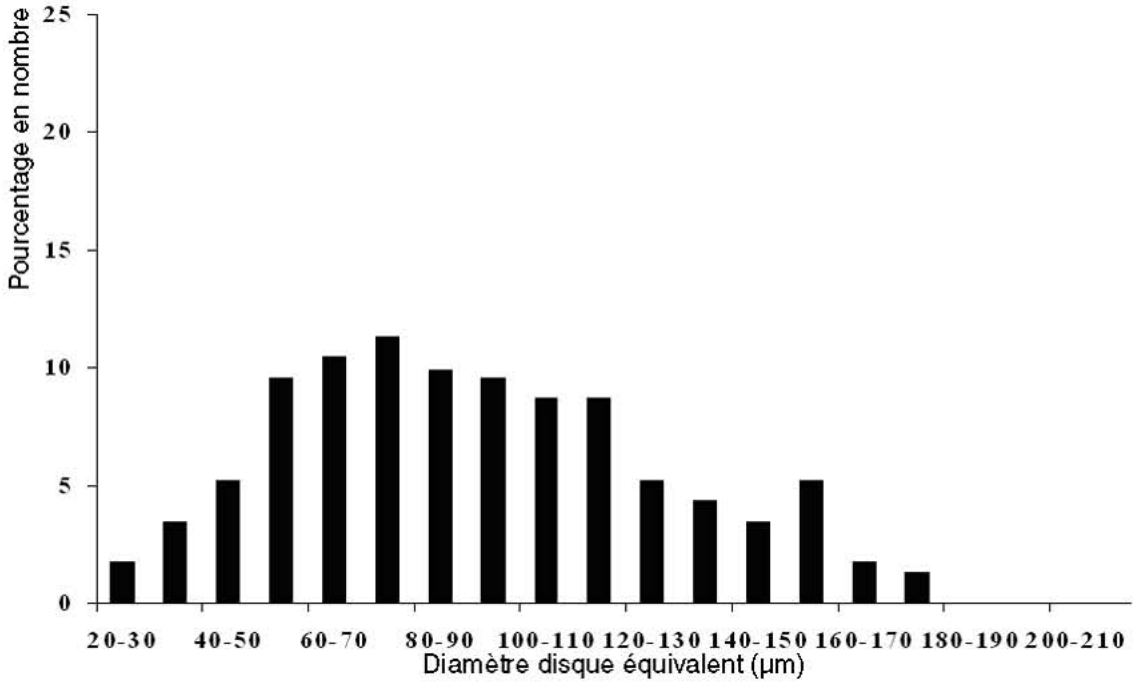


Figure 31 : Répartitions granulométriques de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ coulés et trempés

La Figure 31 donne la répartition granulométrique de l'alliage témoin. Le diamètre de grain moyen est de l'ordre de 70µm. Cette distribution est principalement répartie sur des tailles de grains comprises entre 30µm et 150µm.

Plusieurs micrographies de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ vieilli environ une semaine à la température ambiante sont présentées à la Figure 32. La structure granulaire est révélée par une attaque chimique dont les détails sont portés au chapitre MATIERES PREMIERES ET TECHNIQUES EXPERIMENTALES**.** L'alliage vieilli conserve la sous-structure dendritique (voir Figure 32c et d) résultant probablement d'une ségrégation du calcium aux joints et sous-joints de grains. L'aspect très découpé des joints de grains traduit l'apparition des fronts de transformation liés à la réaction discontinue appelée puzzling (Figure 32a et b).

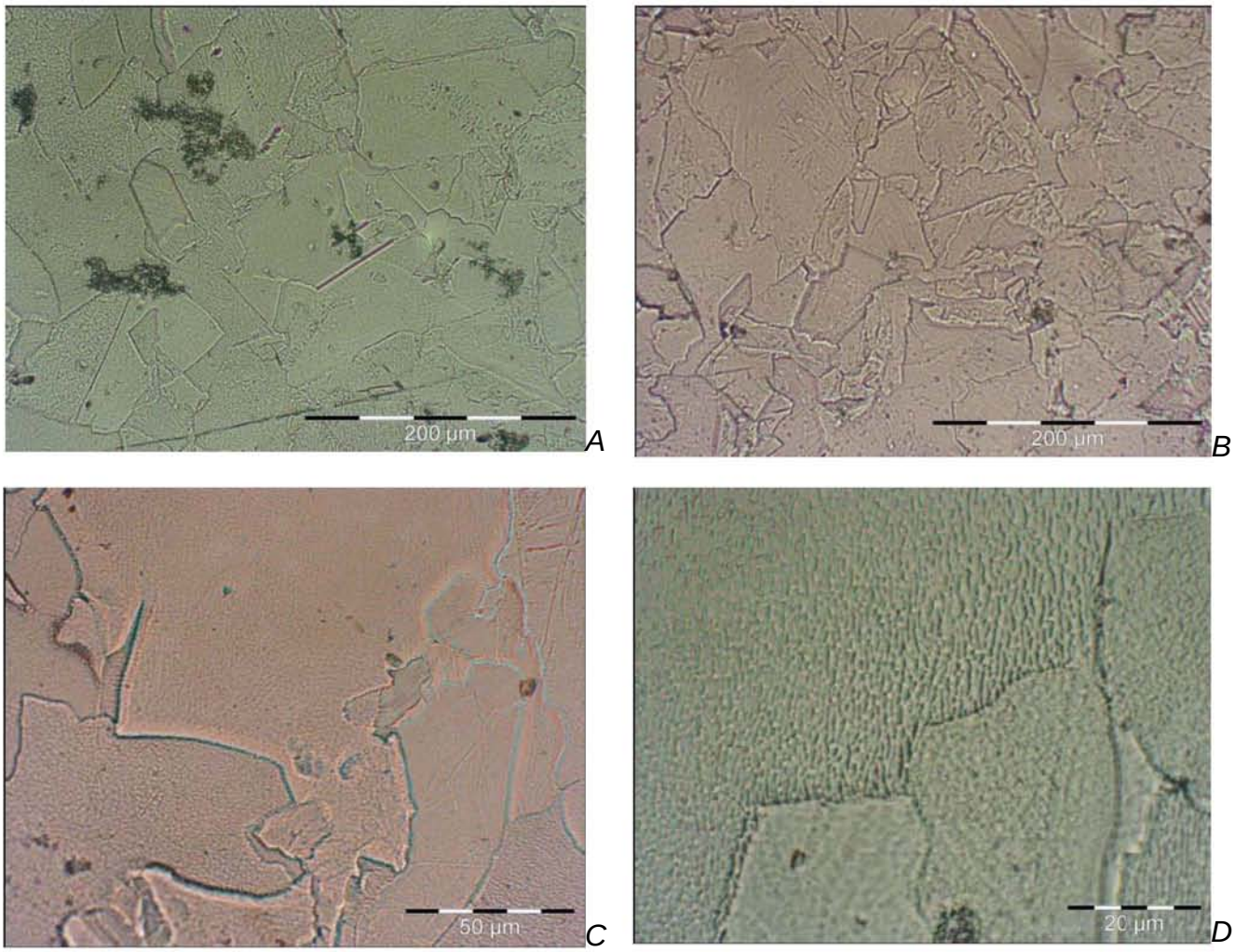


Figure 32 : Micrographies à différents grossissements de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ vieilli 1 semaine à la température ambiante puis attaqué chimiquement.

3 Etude de l'influence d'une faible quantité de bismuth sur les caractéristiques de l'alliage $PbCa_{0,08}$

3.1 Evolution de la macrodureté

L'évolution de la macrodureté de l'alliage $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ est présentée à la Figure 33. Concernant les transformations mises en jeu, il ne semble pas y avoir de différence notable avec l'alliage binaire $PbCa_{0,074\%}$: leur nature et leur cinétique semblent être identiques. Cependant, on peut constater que la dureté maximum sur le palier atteint après 1000 minutes (soit 16,6 heures) est supérieure en présence de Bismuth : 12 Hv_2 pour l'alliage binaire contre 15 Hv_2 pour l'alliage ternaire. Toutefois, il convient de rester prudent compte tenu de la différence de teneur en calcium des deux alliages qui peut être responsable de l'effet durcissant mis en évidence.

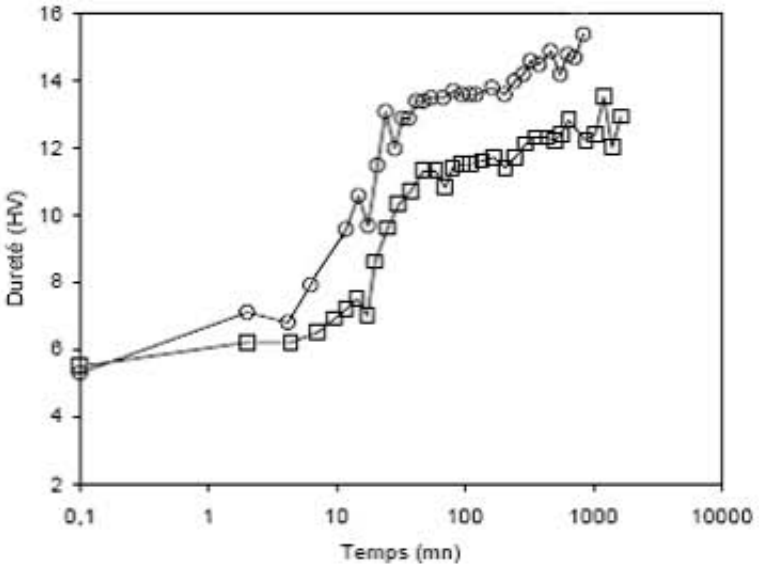


Figure 33 : Evolution de la macrodureté à la température ambiante pour des alliages $PbCa_{0,074\%}$ ( ) et $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ (○)

3.2 Analyse thermique par DSC

L'allure générale des courbes DSC relatives aux deux alliages $PbCa_{0,074\%}$ et $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ est similaire (Figure 34). Toutefois, il semblerait que toutes les transformations soient retardées : leur température d'apparition est décalée vers les valeurs supérieures. Celles-ci sont déterminées avec précision par des essais menés en parallèle consistant en des maintiens isothermes de courte durée aux températures caractéristiques relevées sur le thermogramme, stoppés par des trempes dans l'azote liquide et suivis de mesures de dureté.

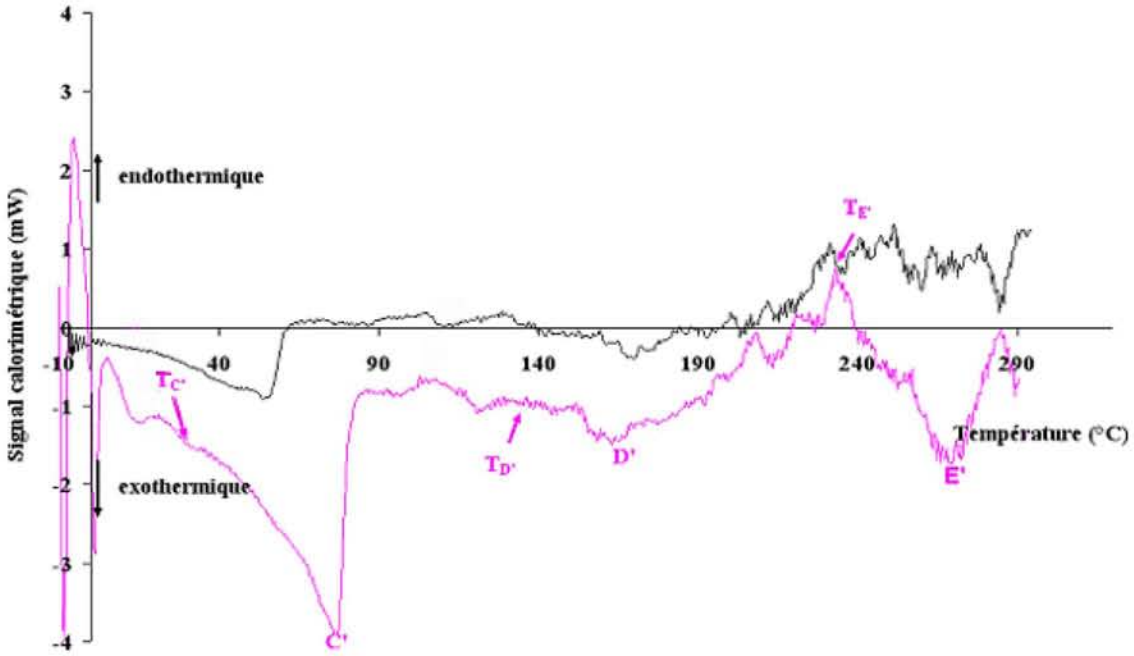


Figure 34 : Signal calorimétrique (vitesse de chauffe 1°C/min) de l'alliage$PbCa_{0,074\%}$ (noire) et $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ (rose)

3.3 Evolution de la résistivité

L'évolution de la résistivité (Figure 35) de cet alliage montre également que toutes les séquences de transformations sont retardées.

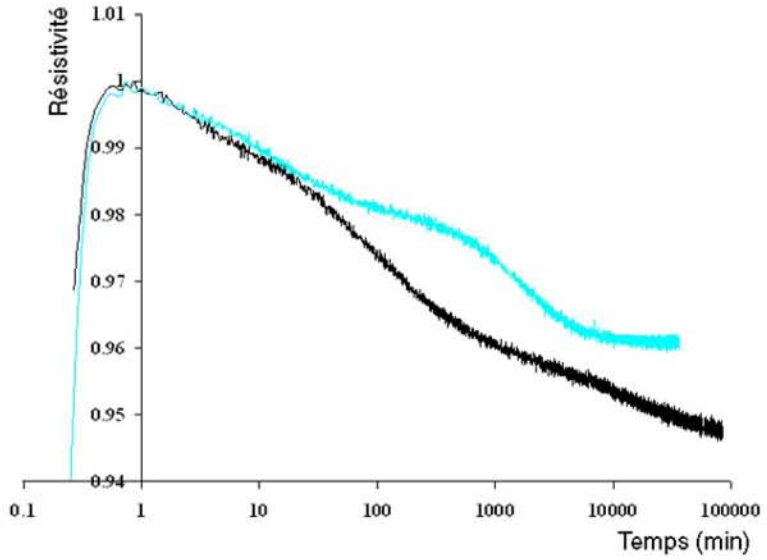


Figure 35 : courbe de résistivité de l'alliage $PbCa_{0,086}Bi_{0,08\%}$ (bleue) et $PbCa_{0,074\%}$ (noire) en fonction du temps à 80°C

3.4 Analyse microstructurale

La distribution granulométrique dans l'alliage ternaire $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ semble faiblement décalée par rapport à celle de l'alliage témoin vers les tailles de grain les plus petites : le diamètre moyen est estimé à 55 µm contre 70 µm pour l'alliage témoin (Figure 36)

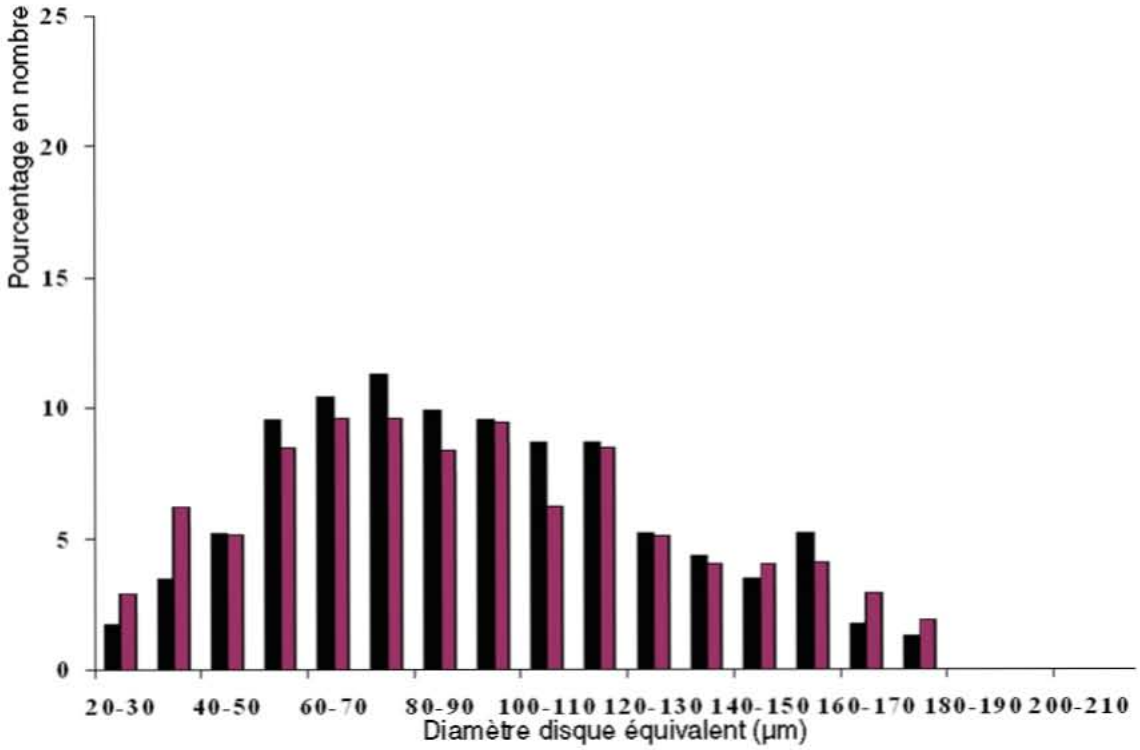
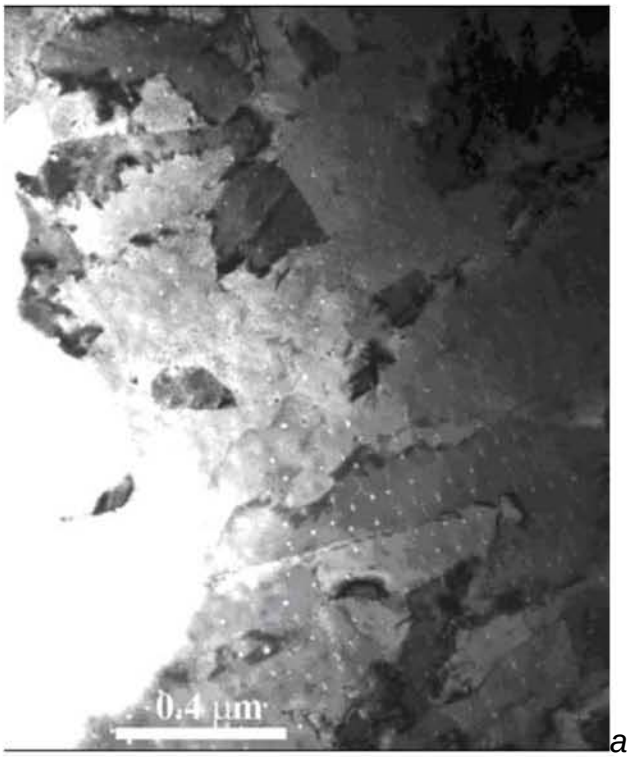


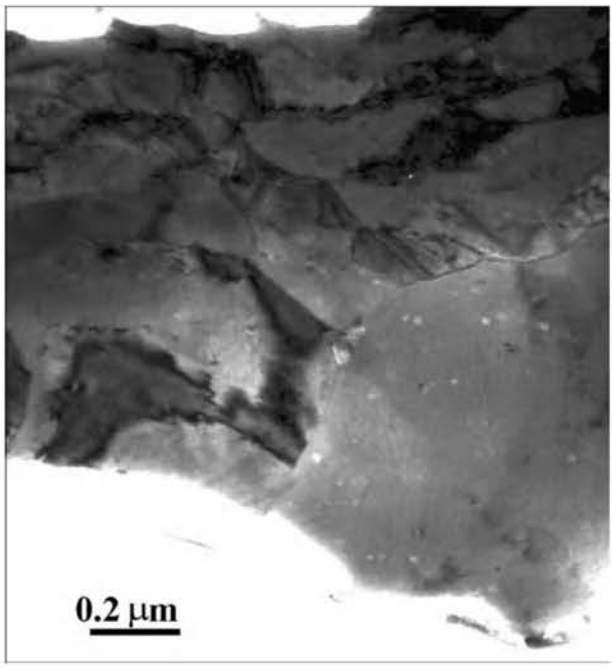
Figure 36 : Répartitions granulométriques dans les alliages $PbCa_{0,074\%}$ (noire) et $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ (rouge) vieillis 1 mois à la température ambiante

Afin de préciser d'avantage le rôle du bismuth, il est apparu nécessaire de mener parallèlement une caractérisation de l'alliage ternaire $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ par microscopie électronique à transmission.

Les observations microstructurales (Figure 37a, b, Figure 38a) couplées aux analyses chimiques (Figure 37c, Figure 38c, d) de la matrice, des (sous)-joints de grains (Figure 37c) et des précipités pour des alliages vieilli à 40°C ou survieilli à 120°C pendant 8 mois apportent un certain nombre d'informations intéressantes. Plus particulièrement, il apparaît que dans les proportions étudiées, le bismuth ne ségrége pas aux (sous)-joints de grains (Figure 37), n'entre pas dans la composition de la phase précipitée durcissante (Figure 38). Au regard de ces résultats et des limites de solubilité du bismuth dans (α-Pb) mentionnées dans la littérature [PRED67] (18% en masse à la température ambiante), on peut raisonnablement penser que le bismuth est présent sous forme de solution solide dans le plomb. Cependant, compte tenu des seuils de détection de la spectrométrie à dispersion d'énergie des photons X (proche de 0,1% en masse), il n'a pas été possible de confirmer cette hypothèse.



a



b

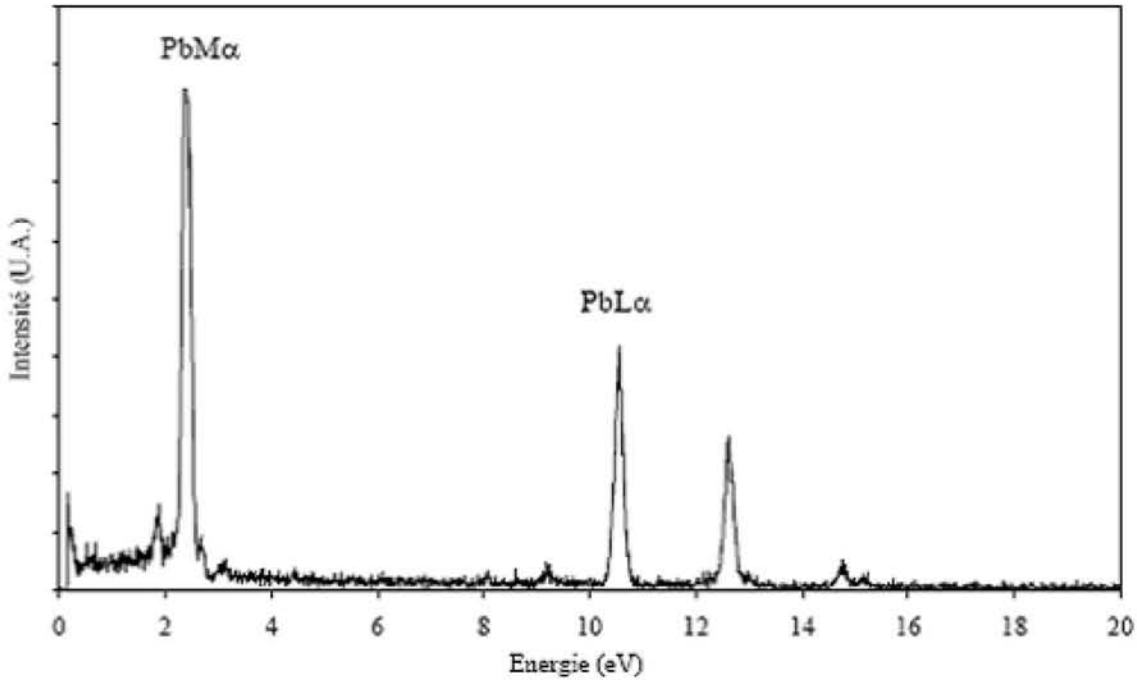
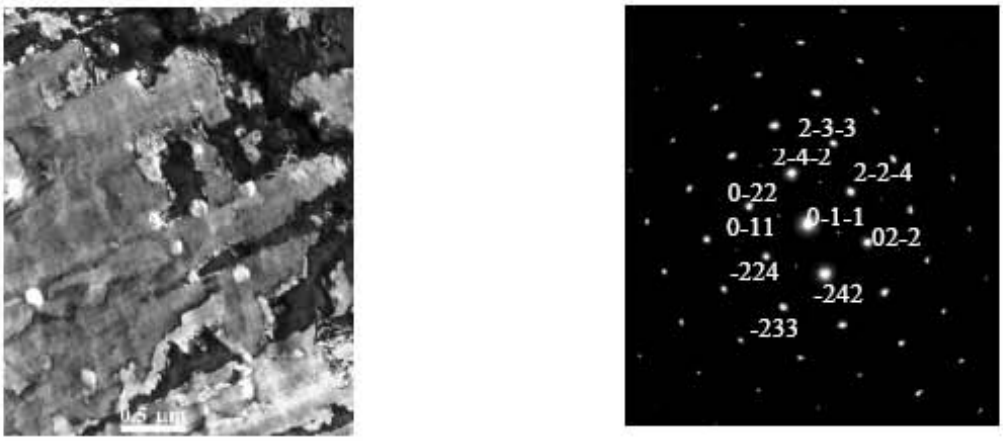
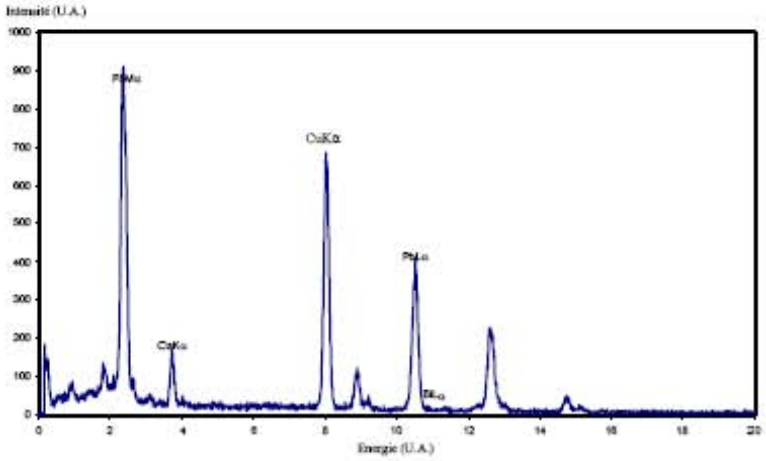


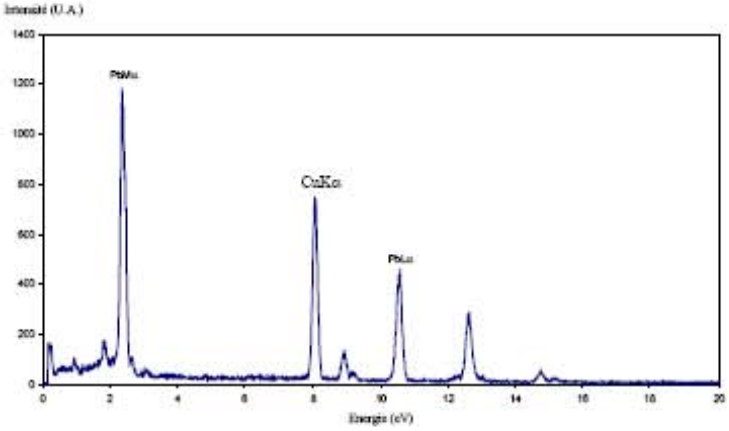
Figure 37 : Micrographies d'un alliage $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ vieilli 8 mois à 40°C (a) et (b). Répartition élémentaire mesurée par EDXS au niveau d'un joint de grains



a *b*



c



d

Figure 38 : Alliage traité 8 mois à 120°C (état survieilli) diffraction électronique (b) (axe de zone [311] de Pb3Ca de structure $L1_2$) et analyse chimique d'un précipité durcissant (c) ; analyse chimique de la matrice (d).

NB : la présence des raies Kα du cuivre sur les spectres d'énergie est imputable à l'utilisation de grilles en cuivre.

4 Etude de l'influence d'une faible quantité de cuivre sur les caractéristiques de l'alliage $PbCa_{0,08\%}$

4.1 Evolution de la macrodureté

La comparaison des courbes de dureté des alliages $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ et $PbCa_{0,074\%}$ suggère un léger effet accélérateur du cuivre sur la cinétique de la première voire la seconde transformation discontinue (Figure 39). Par ailleurs, la valeur de la dureté sur le plateau de vieillissement est quasiment identique pour les deux nuances d'alliages binaire et ternaire.

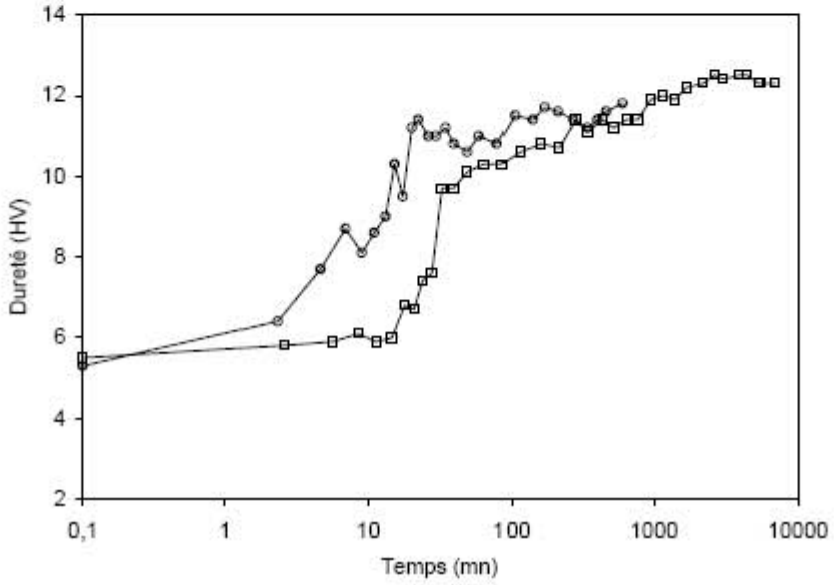


Figure 39 : Courbes de macrodureté des alliages $PbCa_{0,074\%}$ ( ) et$PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ (○).

4.2 Analyse thermique par DSC

Les thermogrammes de la Figure 40 montrent que toutes les séquences de transformations identifiées sont accélérées par rapport à celles de l'alliage témoin.

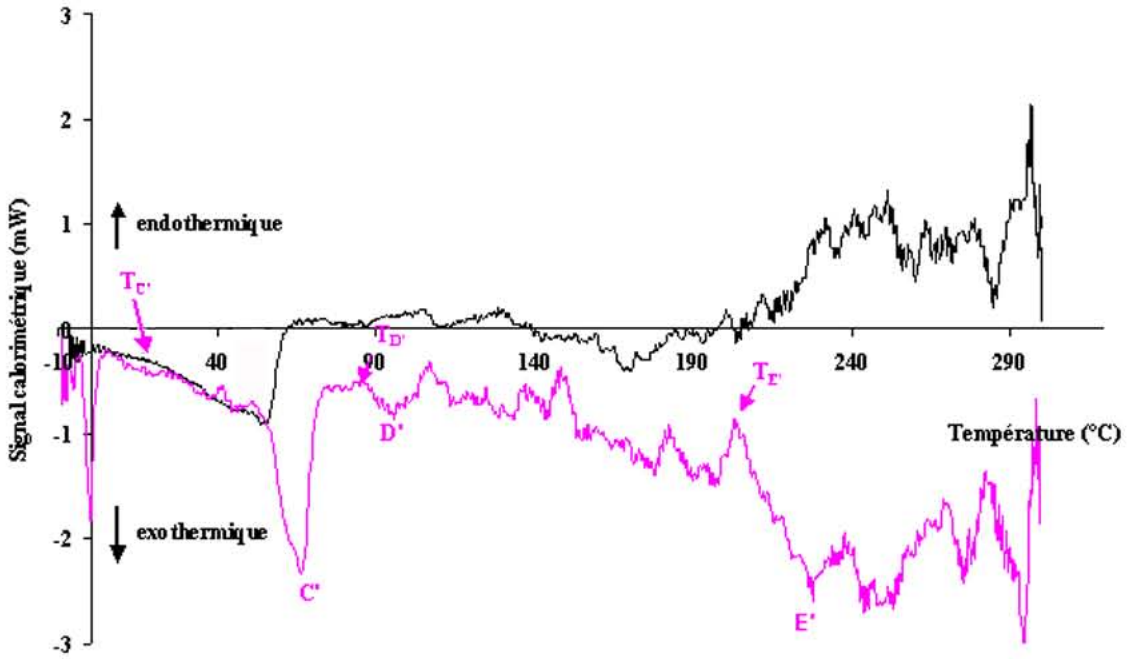


Figure 40 : Signal calorimétrique (vitesse de chauffe 1°C/min) de l'alliage témoin $PbCa_{0,074\%}$ (noire) et $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$(rose)

4.3 Evolution de la résistivité

Les courbes de résistivité de la Figure 41 montrent également que toutes les séquences de transformations identifiées sont accélérées par rapport à celles de l'alliage témoin.

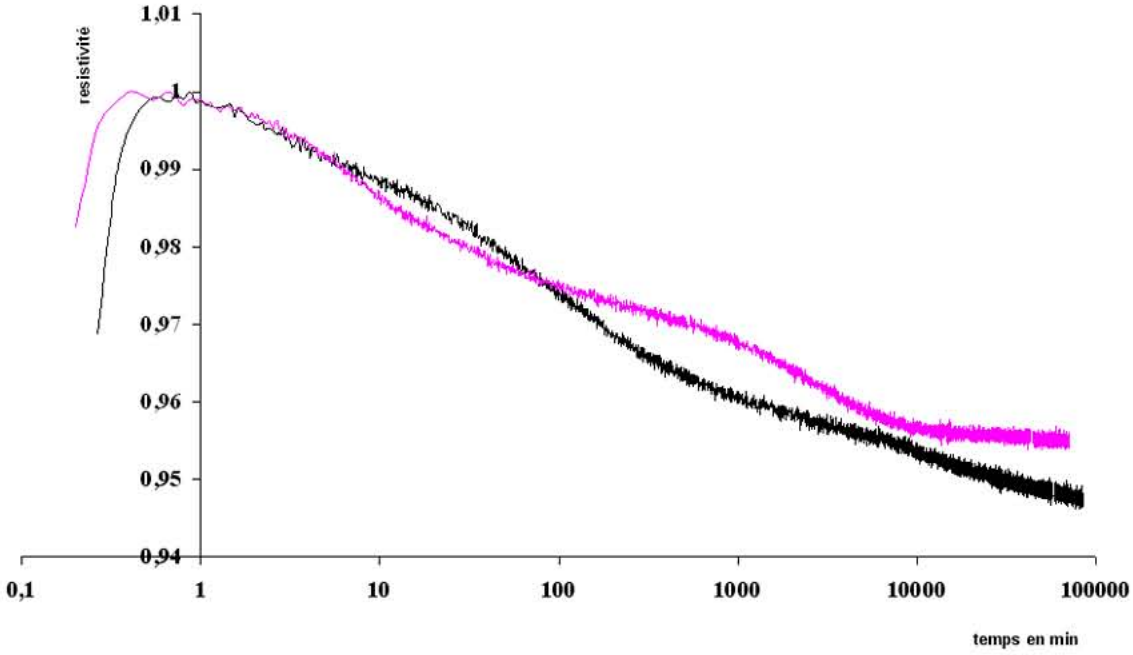


Figure 41 : courbe de résistivité de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ (noire) et $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ (rose) en fonction du temps de maintien à 80°C

4.4 Analyse microstructurale

Du point de vue de la microstructure, le cuivre semble augmenter la taille des grains comparativement à l'alliage $PbCa_{0,074\%}$ (Figure 42). On note en effet une distribution de

tailles de grains plus resserrée et centrée sur un diamètre moyen de 80µm contre 70µm pour l'alliage témoin.

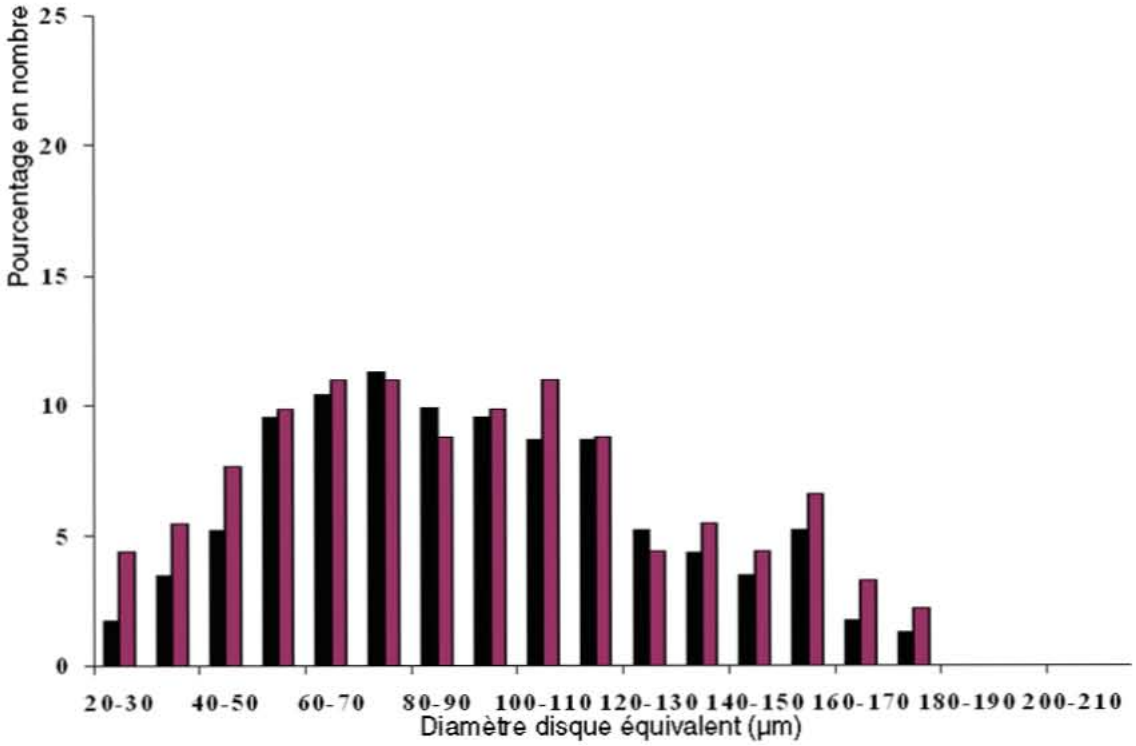
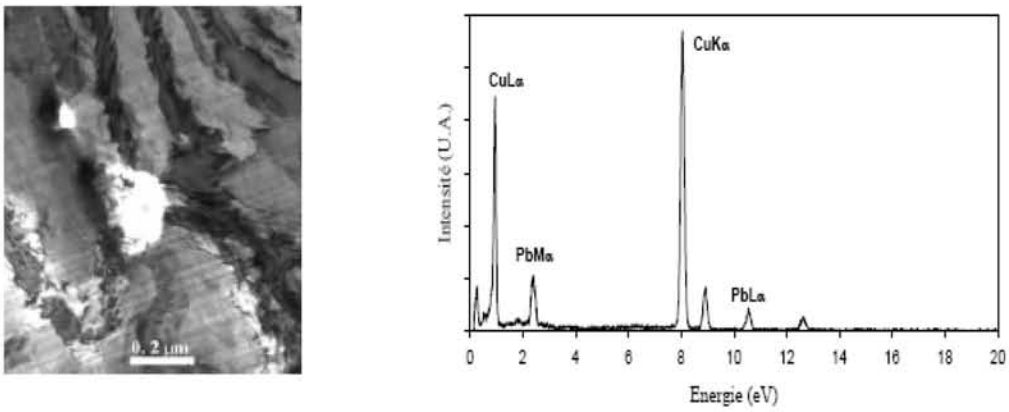


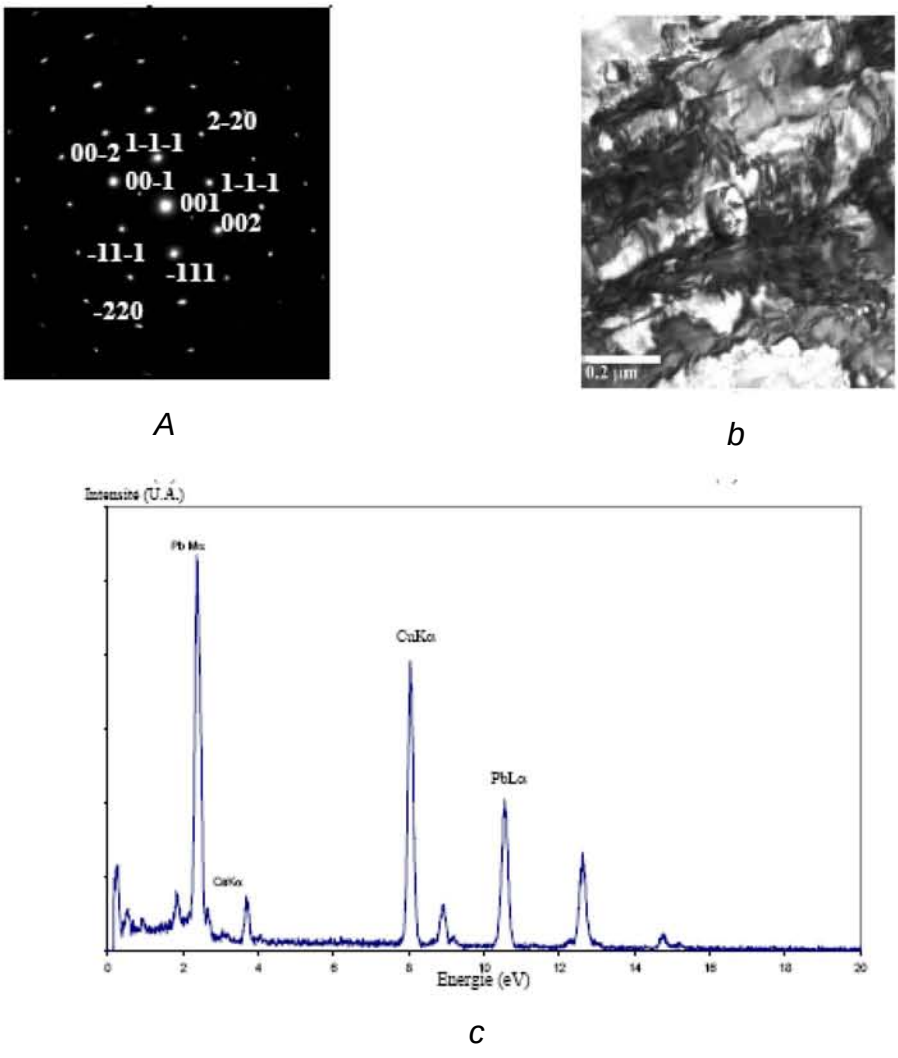
Figure 42 : Répartitions granulométriques des alliages $PbCa_{0,074\%}$ et $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ vieillis 1 mois à la température ambiante

Les observations microstructurales menées par MET et couplées aux analyses EDXS d'un alliage $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ et traité 8 mois à 120°C révèlent la présence de particules de cuivre libre (Figure 43). Ce résultat n'est guère surprenant au regard de la faible solubilité de ce dernier élément dans le plomb. En effet, à la température ambiante, la teneur en cuivre dans la solution solide (α-Pb) n'excède pas 70 ppm [SHUR65]. De plus, le cuivre ne précipite pas sous d'autres formes en particulier de phases intermétalliques comme le confirme le cliché de diffraction électronique de la Figure 44b et l'analyse chimique élémentaire de la Figure 44c. En effet, les précipités formés présentent une structure de type $L1_2$ et une stœchiométrie associée à Pb_3Ca.



a *b*

Figure 43 : Micrographie MET fond clair (a) et analyse EDXS (b) d'une particule de cuivre libre au sein d'un alliage $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$. NB : la présence de cuivre libre est associée à la présence de la raie Lα du cuivre sur le spectre EDXS correspondant.



A *b*

c

Figure 44 : Cliché de diffraction électronique (a) (axe de zone [110] de Pb_3Ca de structure $L1_2$), micrographie MET fond clair (b) et analyse EDS (c) d'un précipité durcissant (Pb_3Ca) pour un alliage $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ traité 8 mois à 120°C (état survieilli).

5 Discussion et conclusion

Dans un premier temps, nous proposons de répertorier les résultats obtenus dans le Tableau 6. Ils conduisent à la synthèse suivante :

L'addition du cuivre à l'alliage $PbCa_{0,0740\%}$ aurait un effet globalement accélérateur sur la cinétique des transformations, ne modifierait pas la dureté maximum de l'alliage binaire, aurait tendance à augmenter la taille de grain et ne produit pas de composé intermétallique ternaire ;

Le bismuth aurait un effet retardateur sur la cinétique des transformations de l'alliage $PbCa_{0,074\%}$, aurait tendance à augmenter la dureté maximum de l'alliage binaire et ne conduit pas à la précipitation de composé intermétallique.

Alliage	Vieillissement / Survieillissement							Φ(µm)
	Temps d'incubation (mn) (macrodureté)		Temps (mn) de début des transformations (résistivité à 80°C)		Température d'initiation (DSC °C)			
	t_B	t_C	t_V	t_p	T_C	T_D	T_E	
$PbCa_{0,0740\%}$	**45**	**540**	**11**	**4066**	**23**	**130**	**250**	**70**
$PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$	36	460	25	8026	33	140	233	50
$PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$	18	100	4	1257	17	85	203	80

Tableau 6 : Temps et températures de début des différentes transformations pour les alliages ternaires étudiés et l'alliage témoin $PbCa_{0,0740\%}$(t_B : début de transformation discontinue B, t_C : début de transformation discontinue C, t_V : temps de vieillissement, t_P : temps de précipitation, T_C : température de vieillissement, T_D : température de coalescence des précipités, T_E : température de survieillissement)

L'absence de composé ternaire est conforme à ce que prévoient les équilibres entre phases du système Pb-Cu (Figure 45). Pour le système Pb-Bi, les essais pratiqués montrent sans ambiguïtés que la solidification et les transformations de phases à l'état solide ne passent pas par des intermédiaires stables, déjà répertoriés dans la littérature (Figure 46), ou métastables.

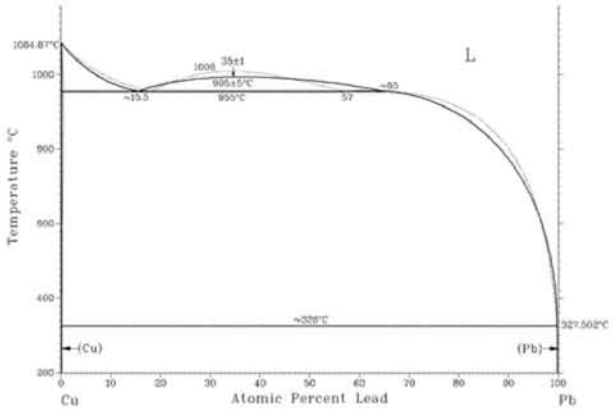


Figure 45 : Diagramme de phase Pb-Cu [MAS90]

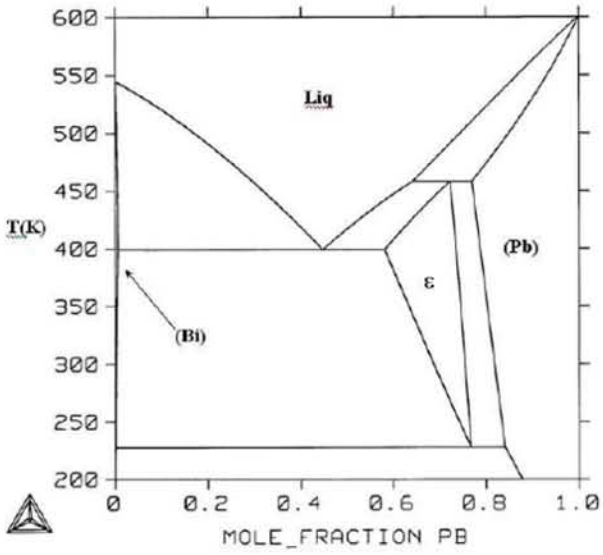


Figure 46 : Diagramme de phases Pb-Bi

"A thermodynamic study of phase equilibria in the Pb-Bi-Hg system", A. MAITRE, J.M. FIORANI, M. VILASI, Journal of Phase Equilibria, 23 (2002) 329

Les autres informations constituent une contribution supplémentaire à l'étude des éléments secondaires mais doivent être considérées avec beaucoup de réserves. En effet, il faut remarquer que la synthèse d'alliages aussi faiblement substitués n'est pas triviale et que notre méthode d'essais-erreurs n'a pas été efficace au regard des écarts entre compositions visée et réellement obtenue ; celle-ci étant quantifiée par des analyses ponctuelles réalisées à la microsonde électronique. Or, ceci est un paramètre clé comme le montre le travail de F. Rossi [ROSSI06] dont l'étude traitait de la compréhension des phénomènes de vieillissement et survieillissement des alliages Pb-Ca nécessaire à la maîtrise de leur instabilité temporelle par le CEA Valduc. Ses résultats, synthétisés sous la forme de diagrammes TTT pour des teneurs en calcium comprises entre 600 et 1280 ppm, montrent qu'il existe des fluctuations locales des propriétés mécaniques liées principalement au caractère discontinu et incomplet de la première transformation durcissante mais également aux hétérogénéités de composition induites lors de la solidification. Celles-ci sont responsables du degré de sursaturation de la matrice plombeuse après trempe, et par la suite de l'évolution microstructurale qui conditionne les propriétés mécaniques. Pour se convaincre de l'importance de ce paramètre, on peut se référer à la Figure 47 réalisée par F. Rossi illustrant la dispersion des propriétés mécaniques engendrées.

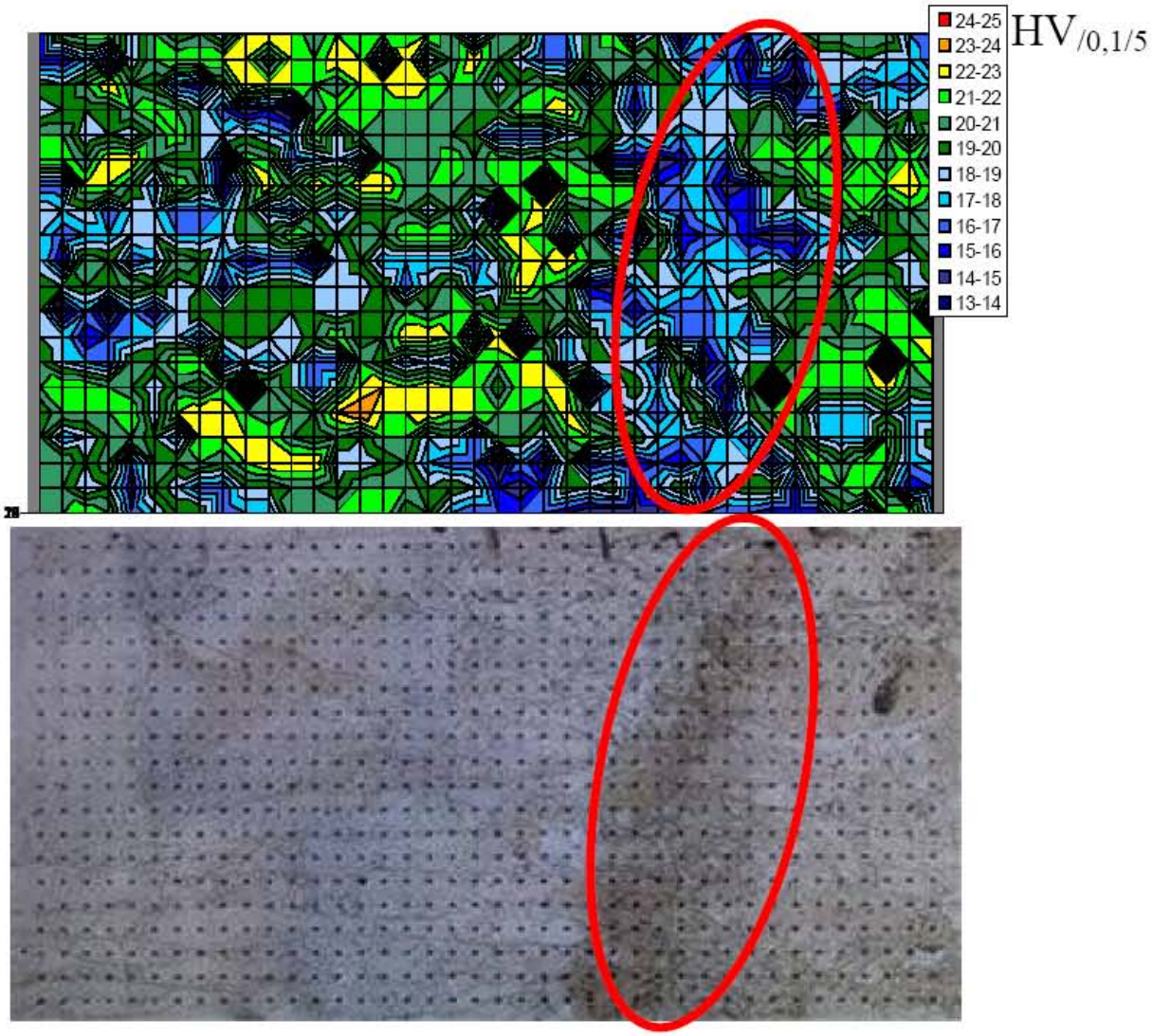


Figure 47 : Cartographie en dureté Vckers et métallographie d'un échantillon d'alliage $PbCa_{0,1\%mass}$ vieilli une semaine à 20°C. Mise en évidence de la zone de fin de solidification plus tendre [ROSS06]

En conclusion, il apparaît que :

- l'analyse compositionnelle ponctuelle n'est pas adaptée à la caractérisation de tels alliages

- il est difficile de déterminer la dureté moyenne d'un échantillon pour un état de vieillissement donné à partir d'un nombre restreint de mesures qui ne permet de caractériser qu'un volume de matière limité

- l'étude comparative des alliages $PbCa_{0,074\%}$ et $PbCa_{0,086\%}Bi_{0,08\%}$ d'une part, et $PbCa_{0,074\%}$ et $PbCa_{0,06\%}Cu_{0,08\%}$ d'autre part, que nous avons réalisée, ne permet pas d'attribuer les variations de propriétés au seul second élément secondaire.

Cette situation doit être également celle d'un bon nombre d'études mentionnées dans la littérature qui alimentent la controverse au sujet du rôle des éléments secondaires.

Du point de vue des applications « batterie », les élaborateurs d'alliages se sont accommodés des variations de compositions des matières premières dans la mesure où la faible variabilité macroscopique des propriétés mécaniques n'affecte pas la longévité des batteries.

Concernant des applications plus pointues relevant par exemple des préoccupations militaires du CEA, il est évident que la seule façon de s'affranchir de ce paramètre qui évolue au gré des fluctuations de la teneur en impuretés du plomb de deuxième fusion, est d'avoir recours au plomb pur. Si tel devait être le cas, il est également évident qu'il faudrait mettre en place des procédés de durcissement efficaces.

C'est dans cette optique que nous avons envisagé le développement d'alliages ODS fabriqués par métallurgie des poudres.

ELABORATION DE MATERIAUX PULVERULENTS

Le chapitre précédent a montré que la présence d'éléments d'alliage est un paramètre difficilement contrôlable mais qui peut avoir des conséquences très importantes sur l'évolution microstructurale de l'alliage.

Afin de pallier ces inconvénients, l'emploi d'un plomb non allié apparaît comme une solution simple. Ce plomb pur possédant des propriétés mécaniques très faibles, il est nécessaire de le renforcer par l'apport d'une phase non miscible, afin de ne pas retrouver les inconvénients des éléments d'alliage. Cette phase serait dispersée aux joints de grains et éventuellement dans la matrice de plomb. De plus, en vertu de la loi Hall-Petch, une poudre fine permettrait d'augmenter encore les prorpiétés mécanique du matériau final.

1 Situation du problème : « les alliages ODS » aperçu bibliographique

Compte tenu de la revue bibliographique présentée au chapitre 1, le seul mécanisme efficace permettant de durcir les alliages de plomb repose sur la précipitation fine et homogène de composés intermétalliques intrinsèquement plus durs que les solutions solides de plomb. Leur apparition se produit par une évolution microstructurale des alliages à partir de solutions solides résultant de refroidissements plus ou moins rapides. Les transformations mises en jeu se produisent donc à l'état solide et font généralement intervenir les joints ou sous-joints de grains où le taux de défauts important associé à la diffusion élémentaire aisée favorisent la germination de nouvelles phases.

S'il est question de s'affranchir de l'intervention d'éléments d'alliages, la seule façon d'envisager un durcissement significatif du plomb pur est de fabriquer et de conserver sur le long terme un matériau à microstructure fine. Aussi, il est nécessaire de mettre en œuvre des procédés conduisant à une diminution de la vitesse de recristallisation. Ceci se résume à l'introduction dans les joints de grains d'une seconde phase dure, insoluble dans le plomb et en équilibre thermodynamique avec le plomb.

Ce type de situation a été rencontré dans les domaines de l'aéronautique ou verrier qui supposent des usages prolongés à haute température ($T>0,5\ T_f$ des matériaux sans seconde phase). On peut citer par exemple le cas des métaux précieux comme le platine dont la longévité est assurée à haute température par une fine dispersion de ZrO_2 ou de Y_2O_3 (Plativer® Y100 contenant Y_2O_3) qui ralentissent la recristallisation. La fabrication de ce type de matériaux relève de la technologie ODS (pour Oxide Dispersion Strenthening,

renforcement par dispersion d'oxydes) qui a été développée initialement pour des alliages travaillant à haute température (tungstène, aluminium, nickel) [REP02] [CAR04].

1.1 Principe

La déformation des matériaux cristallins est due au déplacement des dislocations au sein des grains. Maintenir une dureté élevée consiste donc à limiter le déplacement des dislocations. La dispersion d'une seconde phase joue parfois ce rôle (durcissement structural). La dispersion de fines particules céramiques permet elle aussi d'ancrer les joints de grains, de limiter les phénomènes discontinus (tels que survieillissement, recristallisation, restauration) et de faire obstacle au mouvement des dislocations (notamment lors des sollicitations mécaniques comme le fluage). Plusieurs types d'actions sur les dislocations sont identifiés [REP02].

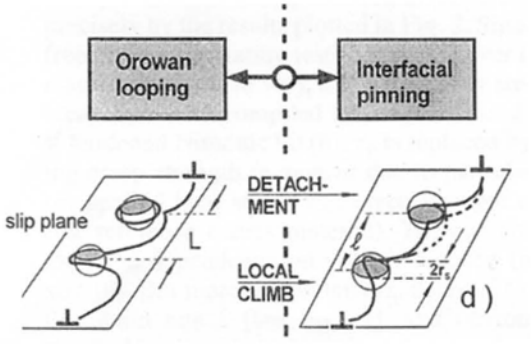


Figure 48 : Différents mécanismes d'action sur les dislocations [REP02]

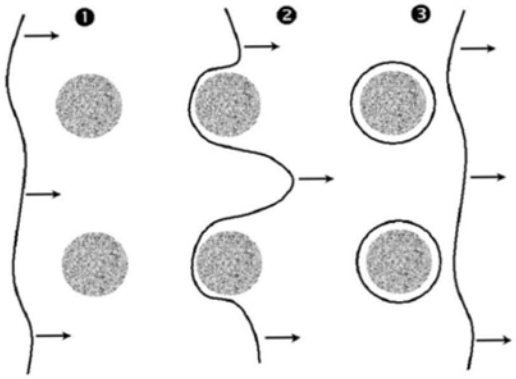


Figure 49 : Mécanisme d'Orowan pour le contournement des dislocations [CAR04]

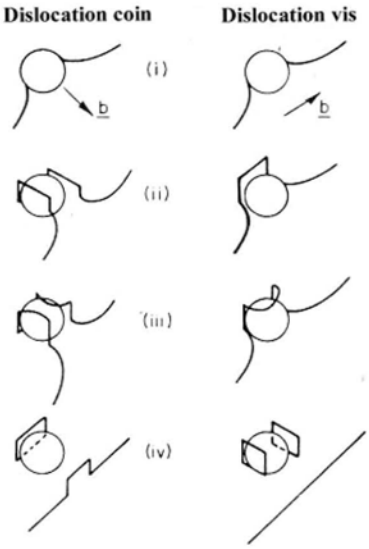


Figure 50 : Mécanisme de glissement pour les dislocations coin et vis [CAR04]

Le contournement des particules durcissantes (ou mécanisme d'Orowan, Figure 48Figure 49 etFigure 51) entraîne la formation successive de boucles de dislocation autour des particules. La dislocation rencontre une paire de particules et se courbe avant de les dépasser. La boucle de dislocation résiduelle autour de chaque particule freinera d'autant plus le mouvement des dislocations qui arriveront ultérieurement.

Si la température est plus élevée (ou la déformation plastique plus importante), la dislocation peut également être déviée par la particule, laissant une boucle non plus autour de la particule mais sur le coté. C'est le mécanisme de glissement des dislocations (Figure 48Figure 50 et Figure 51). Les contraintes créées par ces boucles sur les particules peuvent être relaxées par d'autres dislocations, les particules jouant ainsi le rôle de multiplicateur de dislocations.

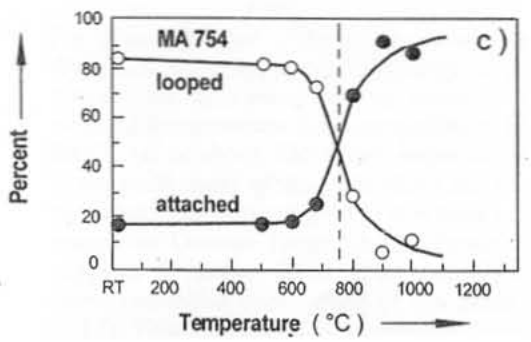


Figure 51 : Influence de la température sur le mécanisme de blocage de la dislocation [REP02]

1.2 Voies de synthèse

La synthèse des alliages de type ODS passe presque exclusivement par la synthèse de poudres métalliques et céramiques qui sont dans un premier temps mélangées, puis, dans un second temps pressées avant de subir un traitement thermique de consolidation (comme le frittage).

1.2.1 Voie physique

Il existe de nombreux moyens d'élaborer des poudres de tailles nanométriques, en particulier des poudres métalliques ou composites. Le plus répandu d'entre eux est sans doute la mécanosynthèse.

La mécanosynthèse a plusieurs applications [OSSO95] mais la principale d'entre elles reste la synthèse d'alliages par broyage de poudres. Son principe de fonctionnement repose sur la présence de nombreux chocs répétés entre les particules métalliques lors d'une phase de traitement dans une jarre. L'énergie transmise sous forme mécanique ou thermique à la poudre permet la synthèse d'alliage ou le mélange intime des constituants. Les termes anglophones de Mechanical Alloying (MA) [HEIL97] [ROMA00] [LUC02] [BES01], Mechanical (ou Ball) Milling (MM) [HEIL97] [KRAJ97] [GAR03] [MUN03] [HEIL02] sont employés. Différents inconvénients relatifs à l'emploi de cette technique sont souvent notés :

- les poudres collent parfois aux parois et aux billes dans le cas de la technique MA [HEIL97]
- l'addition d'agents de dispersion tels que l'acétone entraîne l'introduction dans le composite d'éléments indésirables comme le carbone qui conduit parfois à des phases secondaires (ex : TiC dans le cas du broyage d'une poudre de titane).

Lorsque la mécanosynthèse est utilisée pour élaborer des alliages in-situ, on parle alors de broyage réactif [GEAN02] [OSSO95] [GUI98] [BAL04]. Botta et al. [BOT01] atteint même la température nécéssaire à la SHS (Self Propagating High temperature Synthesis). On peut observer dans certains cas un abaissement de la température nécessaire à la

réaction [BOT01] car les poudres broyées sont plus réactives du fait de la présence de défauts et d'interfaces réactives [OSSO95]. Le broyage réactif est utilisé pour la synthèse de composites métal/céramique grâce à la réduction de l'oxyde métallique pour former la phase céramique [BOT01] [GEAN02] [OSSO95] [GUI98].

Généralement, la réduction de la taille des grains s'opère par une succession de soudages et de fractures [OSSO95]. Le paramètre de maille, quant à lui, augmente car la densité de défauts augmente au sein du matériau [OSSO95]. La réduction de la taille de grain dépend de l'énergie fournie à la poudre par le système de broyage [CHAM02]. Néanmoins, certains auteurs remarquent que la taille de grain réaugmente pour des temps de broyage prolongés [BAL04] [BES01].

Un système ductile/fragile (métal/oxyde par exemple) se comporte de la manière suivante [GUI98] : dans un premier temps, les particules ductiles s'aplatissent tandis que les particules d'oxyde se fracturent. Dans un deuxième temps, les particules d'oxyde pénètrent les particules ductiles et les agrégats obtenus sont inhomogènes tant en composition qu'en taille. Un équilibre s'établit alors entre fracture et soudure, conduisant à une uniformisation de composition et de taille. Des réactions entre métal et oxyde peuvent néanmoins se produire.

Le contrôle des réactions ou des chocs peut aussi se faire par des agents sous forme solide (notamment pour les réactions solide-solide), liquide ou bien encore gazeuse (contrôle de l'atmosphère de travail) [BOT01]. Les adjuvants liquides sont particulièrement utiles dans le cas des poudres ductiles pour lesquelles le phénomène de fracturation doit être privilégié par rapport à la soudure à froid [GUI98].

La température peut également jouer un rôle important dans le broyage de la poudre. En effet, on note localement une élévation de la température liée à la forte dissipation d'énergie lors des différents chocs [GUI98]. Comme vu plus haut, une température seuil pour obtenir un broyage réactif peut être observée. A l'inverse, il peut être nécessaire de refroidir la jarre afin de préserver les poudres ou bien simplement la taille de grains [HUA92]. Ainsi, le broyage peut être mené à très basse température dans un milieu de type azote liquide ou argon liquide.

Le « tartinage » des poudres sur les parois et les billes est parfois un problème [GEAN02], de même que l'usure des jarres et des parois lors des chocs avec des matériaux durs qui peuvent contaminer la poudre par des éléments indésirables. De plus, de gros agrégats peuvent se former lors du broyage.

D'autres méthodes physiques permettent l'obtention de matériaux à technologie ODS.

Certains auteurs utilisent la technique d'infiltration du métal liquide au sein d'une préforme de poudre [HAN00]. Ce procédé nécessite un fort taux volumique d'oxyde dans le composite et une bonne compatibilité des constituants.

Ces procédés sont souvent suivis de traitement thermomécanique de consolidation.

D'autres équipes s'attachent à une formation directe de nanopoudres à partir de procédés de fusion. Ainsi, la fusion cryogénique [CHAM02] [BIG93] permet-elle l'obtention de poudres avec un débit de production de l'ordre de plusieurs grammes par minute [BIG93]. Le procédé est le suivant : un flux d'azote ou d'argon liquide passe au-dessus d'un creuset contenant le métal en fusion. Une couche de caléfaction se forme, condensant les vapeurs de métal. Les particules nanométriques ainsi formées sont entraînées dans le flux. La granulométrie moyenne des particules formées est comprise entre 35 et 50 nm, l'utilisation d'argon permettant l'obtention de poudres plus fines [BIG93]. En raison des très hautes températures utilisées dans l'étude qui interdisent l'emploi d'un creuset réfractaire en usage direct, le métal est chauffé dans un creuset réfractaire par lévitation électromagnétique (Figure 52).

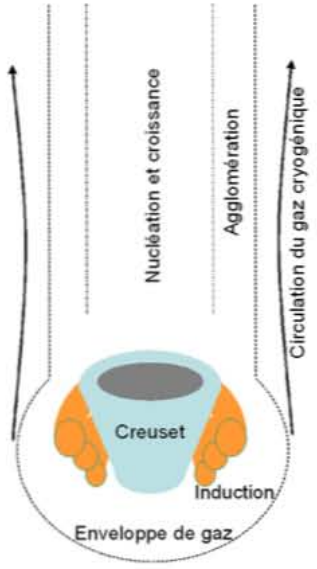


Figure 52 : Fusion cryogénique d'après [BIG93]

L'électro-explosion de fibres [Tepper, 2000 cité dans [BIL02]] permet l'obtention de poudres sphériques de diamètre moyen égal à 80 nm, de composition chimique homogène et contrôlée, présentant une forte oxydation de surface. D'autres auteurs [JIA98] signalent la possibilité de produire aussi des poudres nanométriques de plomb métallique par une décharge pulsée. Le principe est le suivant : un courant (10 kA) traverse brièvement (20 µs) un fil métallique placé dans une atmosphère définie. Le film se vaporise et la poudre obtenue est récoltée sur un filtre. La taille moyenne des particules est de l'ordre de 10 nm, mais les rendements semblent peu importants (5 mg/pulsation).

La pyrolyse laser d'un précurseur gazeux [DEZ02] est une voie d'élaboration possible pour élaborer des nanopoudres de tailles et de compositions contrôlées. Des ultrasons permettent d'obtenir un aérosol à partir d'un précurseur liquide. Cet aérosol pourra être pyrolysé seul ou dans un flux gazeux afin de former des nanoparticules. Il est également possible d'appliquer le laser sur une cible solide.

D'autres auteurs produisent des ODS in-situ. Devaux et al. [DEV97] produit ainsi par une technique de fusion par plasma arc des poudres nanocomposites BiSb-SiO_2. Sous flux de gaz neutre, un arc électrique est créé entre une cathode de tungstène thorié et une anode constituée du bain métallique en fusion. Une couronne de silice recouvre partiellement le

bain. Le plasma créé par l'arc électrique dissout la silice sous forme de radicaux dans le bain métallique. La recombinaison de la silice éjecte des poudres métalliques et de silice entraînées dans le flux gazeux. La poudre composite est récupérée sous atmosphère contrôlée sur une membrane.

Cette technique permet l'obtention d'une poudre fine aussi pure que peut l'être l'anode utilisée. Des composites métal/céramique sont obtenus très simplement sans mélange ultérieur.

1.2.2 Voie Chimique

Une poudre composite cuivre-aluminium peut être produite par voie chimique [LEE01] [LEE04]. Dans ce procédé, une solution aqueuse de $Cu(NO_3)_2(H_2O)_3$ et $Al(NO_3)_3(H_2O)_9$ dont les proportions sont ajustées suivant le produit désiré est séchée par atomisation afin d'obtenir une poudre de structure uniforme d'un diamètre compris entre 20 et 50 nm. Un traitement thermique de 30 minutes à 850°C conduit à l'élimination de l'eau et des composés organiques et fait apparaître les oxydes de cuivre et d'aluminium. Un traitement de réduction sous hydrogène d'une heure à 150°C ou d'une demi-heure à 200°C permet de supprimer les oxydes de cuivre.

Par la technique de l'oxydation interne [LAG00], on fait subir au métal fondu une croissance monocristalline par fusion de zone. Différents traitements thermiques sont ensuite mis en œuvre afin d'oxyder correctement le composite tout en conservant une taille nanométrique des oxydes.

La réduction d'halogénures de métal par l'hydrure de sodium a récemment été développée pour l'antimoine [DAI03] ou l'étain [BAL05]. Cette réaction conduite dans le THF permet d'obtenir des particules nanométriques de métal pur entourées d'une gangue d'alcoolate protecteur vis-à-vis de l'oxydation ou du frittage naturel.

Cette technique permet l'obtention d'une poudre fine contenant des particules métalliques pures de quelques nanomètres.

1.2.3 Elaboration d'alliages ODS à base de plomb

Un procédé de chimie douce a déjà été proposé dans la littérature pour produire un composite $Pb\text{-}Al_2O_3$ en quantité importante [TIL71]. Ces auteurs précipitent une solution aqueuse de $Pb(NO_3)_2$ et de $Al(NO_3)_3 9H_2O$ par une solution de $(NH_4)_2CO_3$ et de NH_4OH en contrôlant la valeur du pH. Selon ces auteurs, celle-ci doit être comprise entre 7 et 8. Après plusieurs lavages et filtrage, le produit est séché 15 heures à 120°C. On obtient ainsi $PbCO_3$ et de l'hydroxyde d'aluminium. La calcination 90 minutes à 450°C et de 30 à 45 minutes à 600°C conduit à la formation de PbO et Al_2O_3. La réduction de l'oxyde de plomb s'effectue à

300 ou 315°C, sous H_2, pendant 18 à 24h. Après pressage, le frittage se fait sous atmosphère d'hydrogène entre 300 et 315°C pendant 24h.

Un autre procédé avait été présenté quelques années plus tôt par Roberts [ROB64]. Cette voie consiste à brasser une poudre de plomb pur 6 heures à froid sous air afin d'obtenir une fine couche d'oxyde en surface de la poudre. Cette couche sera ensuite broyée et dispersée au sein du matériau par extrusion. Le chauffage de ce matériau à technologie ODS est proscrit.

Plus récemment, Balaz [BAL04] obtient du plomb lors du broyage réactif suivant :

$$PbS + Fe \rightarrow Pb + FeS \qquad \textit{Équation 13}$$

Il obtient ainsi un taux de conversion de 84% après une heure de broyage. Les particules obtenues ont un diamètre moyen d'une quinzaine de nanomètres, quoiqu'un temps de broyage plus long entraîne un fort grossissement des particules, qui atteignent alors des tailles comprises entre 60 et 150 nm.

Dans une étude récente menée au laboratoire [CAR04], des composites plomb-céramique ont été produits en mélangeant des poudres commerciales de plomb et de céramique. La couche d'oxyde superficielle recouvrant la poudre de plomb commerciale a été réduite préalablement à la mise en forme grâce à un traitement chimique par un mélange acide acétique / éthanol.

2 Synthèse de poudres : résultats

Dans le cadre du présent travail et pour faire suite aux travaux de Y. Cartigny, la synthèse de poudres s'est appuyée sur différentes techniques que l'on peut diviser en voies chimiques, voies physiques ou voies mécaniques. La mécanosynthèse (voie mécanique) n'a pas été utilisée dans la mesure où d'emblée, il semblait que la préparation de poudres à partir d'un matériau aussi ductile que le plomb nécessiterait une mise au point expérimentale ardue. La voie physique utilisée repose sur l'évaporation d'une cible de plomb suivie de la condensation de gouttelettes métalliques dans un flux gazeux. La fusion du bain et la vaporisation du métal sont assurées par un plasma d'arc. La voie chimique consiste quant à elle en la réduction d'un sel de plomb en milieu organique.

2.1 Préparation à partir de poudres commerciales

2.1.1 Plomb pur

La poudre commerciale est livrée avec une forte oxydation de surface, ainsi que l'a montré Yohann Cartigny [CAR04] sur la Figure 53. Il est donc nécessaire de réduire cette couche dommageable à la densification. Pour ce faire, un raffinage est pratiqué en mettant en œuvre un lavage « acide-réducteur » dont le protocole est décrit dans la thèse de Y. Cartigny [CAR04]. Celui-ci s'effectue par l'emploi d'une solution d'acide acétique (1 vol.) et d'éthanol (30 vol.) suivi d'un séchage sous vide secondaire (PO_2<10^{-6} bar). Cette opération permet d'obtenir une poudre exempte de seconde phase cristalline (Figure 54). La taille des cristallites est déterminée en appliquant au diffractogramme de rayons X la formule de Scherrer (Équation 14)

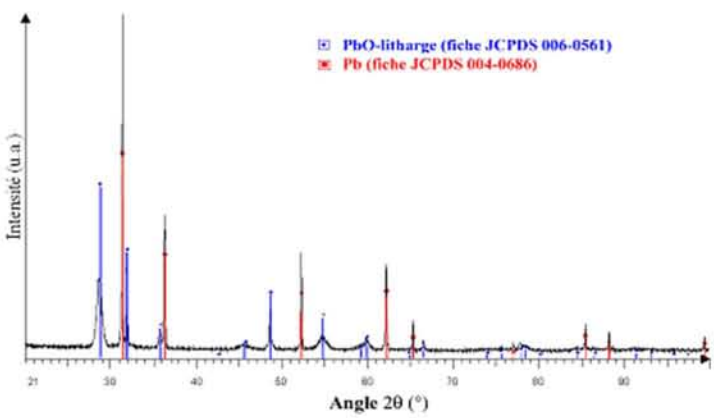


Figure 53 : Diffractogramme RX de la poudre commerciale brute [CAR04]

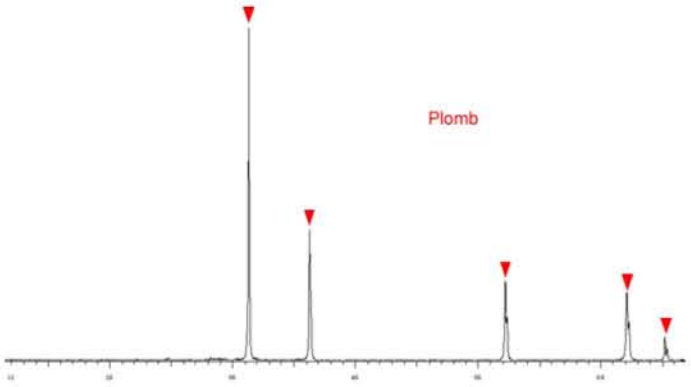


Figure 54 : Diffractogramme RX de la poudre commerciale raffinée

$$d = 0{,}91\lambda/\delta\theta\cos\theta \qquad \textit{Équation 14}$$

où d est taille des cristallites, λ la longueur d'onde (1,54056 Å pour le cuivre), $\delta\theta$ la largeur à mi-hauteur du pic, et θ l'angle de diffraction. Pour le plomb commercial raffiné, le calcul conduit à une valeur moyenne de 12,5 Å. L'analyse par granulométrie laser montre que cette poudre est caractérisée par une distribution unimodale, avec un pic centré sur 7,5 µm (Figure 55). On observe également la présence de particules plus fines (autour de 200 nm).

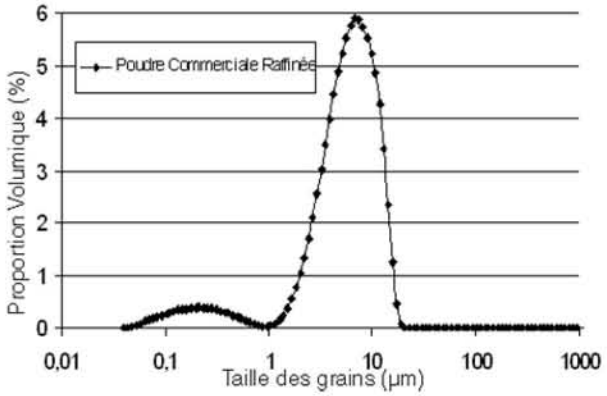


Figure 55 : Distribution granulométrique de la poudre commerciale raffinée

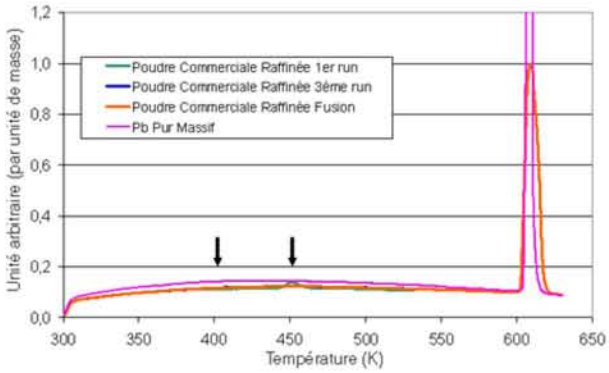


Figure 56 : Thermogrammes DSC de la poudre commerciale raffinée

Les différents cycles thermiques pratiqués au cours de l'analyse par calorimétrie différentielle (DSC) sont regroupés à la Figure 56. Le premier montre deux pics endothermiques situés respectivement à 400 et 450 K correspondant à l'évaporation/dégradation des produits de lavage résiduels. En l'occurrence, le premier correspond probablement à l'évaporation des dernières traces de solvant adsorbé à la surface des grains de plomb (T_{eb} acide acétique = 391,4 K) tandis que le second doit être associé à la dégradation des acétates de plomb (T_{fus} acétate de plomb (IV)=450,5 K). Ces processus endothermiques ne se manifestent plus fort logiquement au cours des cycles suivants. La fusion du plomb pulvérulent ainsi obtenu est mesurée à 600 K, valeur identique à celle du plomb massif. Par ailleurs, on peut signaler que la valeur intégrale du signal calorimétrique mesurée sur toute la gamme de températures est inférieure à celle déterminée à partir d'un cylindre de plomb massif qui présente une plus grande surface d'échange avec le creuset de mesure.

2.1.2 Composite plomb commercial raffiné / nano tubes de carbone

Des matériaux composites où le plomb serait associé à des nanotubes de carbone ont été envisagés. Leur fabrication a fait intervenir le mélange de la poudre de plomb précédente et de nanotubes de carbone (NTC) commerciaux (Nanotubes MultiParois réalisés par CVD avec comme précurseurs Fe_2O_3, MoO et $CHCCH_3$ gazeux) fournis aimablement par l'équipe Matériaux à Structure Carbonée du LCSM. Ceux-ci ont été introduits par deux voies :

- par broyage manuel au mortier permettant de casser les agglomérats de nanotubes et de les disperser dans la poudre (le mélange au turbula utilisé pour le mélange des céramiques [CAR04] n'aurait permis de disperser que des agglomérats)

- par dispersion des nanotubes dans le réactif de lavage « acide » avant de procéder à l'étape de raffinage des poudres de plomb.

2.1.2.1 Matériau obtenu par broyage

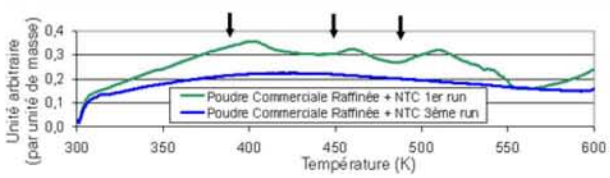


Figure 57 : Courbe DSC de la poudre commerciale raffinée et NTC :

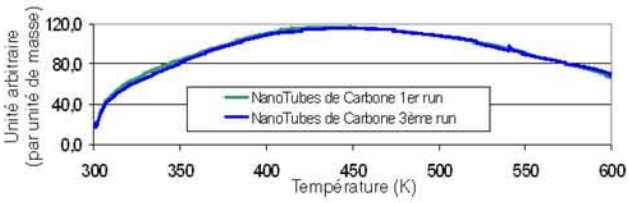


Figure 58 : Courbe DSC de Nanotubes de carbone

L'analyse DSC (Figure 57) montre, lors du premier passage, trois pics très importants qui ont disparu lors des passages suivants. Une fois encore, ces pics sont vraisemblablement dus à un mauvais séchage de la poudre de plomb. En effet, ils ne sont pas observés pour la poudre de plomb seule (Figure 56) ni pour les nanotubes de carbone seuls (Figure 58) et enfin, ils ont disparu du thermogramme relatif au 3ème cycle. Les trois pics endothermiques relevés sur la Figure 57 doivent être attribués comme précédemment aux résidus de lavage (T_{eb} acide acétique = 391,4 K, T_{fus} acétate de plomb (IV)=450,5 K et T_{eb} acétate de plomb (II)=473,5 K): Le troisième pic, pour le moment non attribué, pourrait être dû à une adsorption spécifique sur les tubes de carbone résultant du rinçage suivi d'un séchage imparfait.

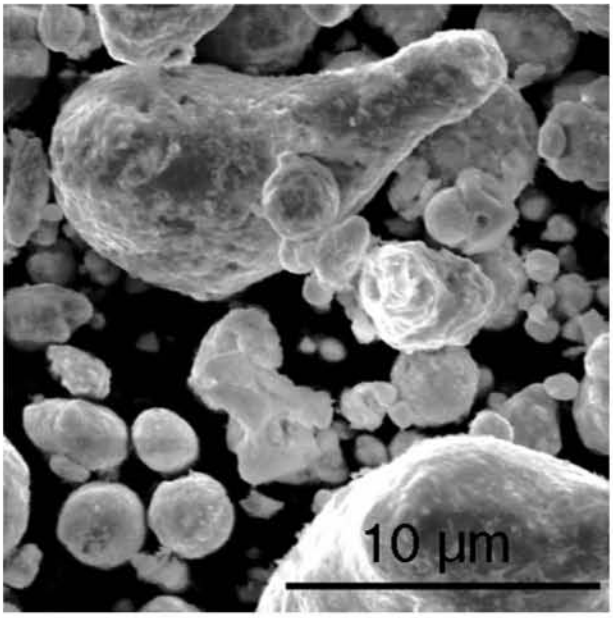


Figure 59 : Micrographie MEB : poudre commerciale raffinée

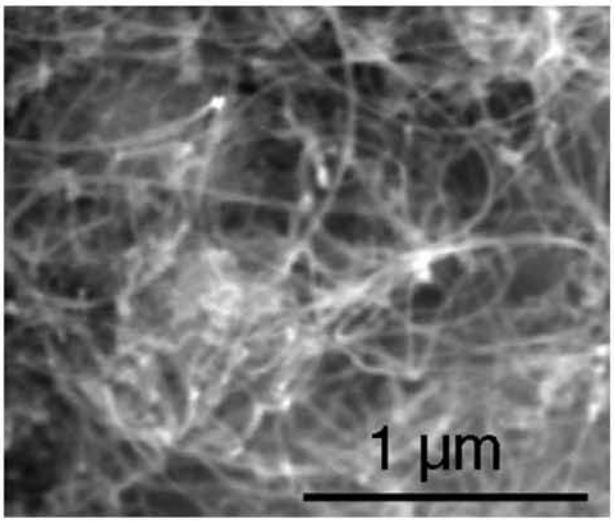


Figure 60 : Micrographie MEB : Nanotubes de Carbone

Le diffractogramme des rayons X (Figure 61) montre une poudre de plomb avec un faible taux de litharge (PbO), qui provient soit de l'oxyde natif qui n'aurait pas été complétement éliminé, soit de réactions lors du broyage, pourtant effectué en boite à gants, soit d'oxydation lors de la mesure. La taille des cristallites selon la formule de Scherrer (Équation 14) est de 12,9 Á. Les nanotubes de carbone sont en trop faible quantité pour produire un signal visible sur le diffractogramme de rayons X.

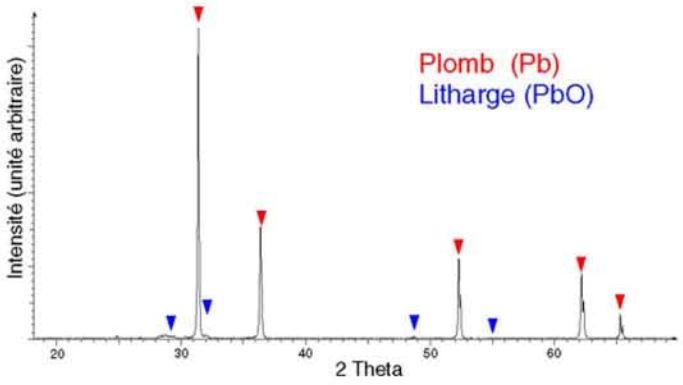


Figure 61 : Diffractogramme RX de la poudre commerciale raffinée et NTC broyée en mortier avec la poudre de plomb raffinée

2.1.2.2 Matériau obtenu par Dispersion dans l'acide acétique

Une autre technique de mélange est de disperser les nanotubes de carbone dans le solvant de nettoyage du plomb (CH_3COOH 1 Vol./EtOH 30 Vol.), afin de garantir un mélange intime en voie liquide des nanotubes dans la matrice de plomb.

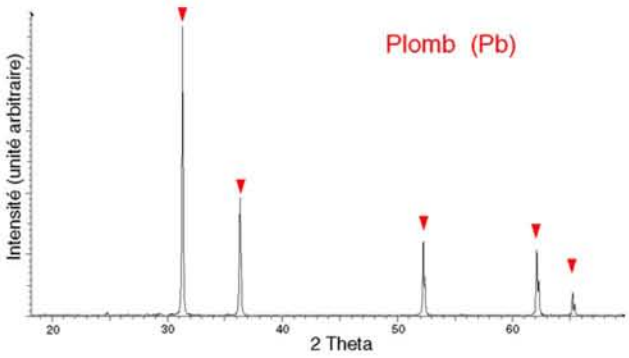


Figure 62 : Diffractogramme RX de la poudre commerciale raffinée et NTC dispersé dans le réactif de raffinage

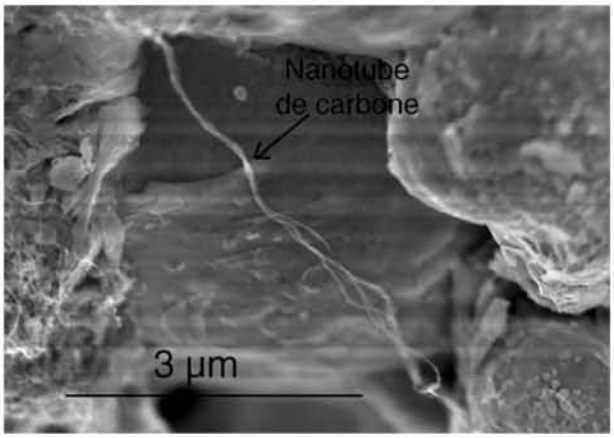


Figure 63 : Micrographie MEB-FEG : Nanotube de Carbone sur une poudre de plomb après dispersion des NTC dans le réactif de raffinage de la poudre de plomb

Le diffractogramme des rayons X (Figure 62) montre une poudre de plomb exempte de seconde phase cristallisée. La taille des cristallites selon la formule de Scherrer (Équation 14) est de 13,4 Á. On observe, sur la micrographie MEB-FEG (Figure 63), que les nanotubes de carbone sont présents sous forme de filament, et non de pelote, au contact des particules de plomb.

2.1.3 Bilan

La poudre obtenue par raffinage d'une poudre commerciale présente une seule phase cristallisée de plomb. Sa répartition granulométrique est monodisperse et très

resserrée autour de la valeur de 7,5 µm. Sa température de fusion est égale à 600K. La dispersion des nanotubes de carbone dans cette matrice de plomb est possible.

2.2 Préparation par voie Physique

2.2.1 Méthode et matériel

2.2.1.1 Principe

A l'aide d'un générateur de 1000 W, un arc électrique est créé entre une cathode (une pointe en tungstène thorié) et une anode-cible constituée du métal à vaporiser. Un plasma est ainsi généré par l'interaction d'un arc électrique avec des espèces gazeuses présentes au voisinage de la surface de l'anode.

Le processus de la "réaction arc-plasma-métal" (Figure 64) s'explique en fait par une différence de solubilité de l'hydrogène dans la zone du bain liquide qui se situe sous l'arc et celle qui n'y est pas. En raison de la température très élevée (de l'ordre de 10 000 K) dans l'arc, la majeure partie de l'hydrogène diatomique est dissociée (1). La pression partielle d'hydrogène atomique est ainsi extrêmement forte dans l'arc, et l'hydrogène se dissout (2) dans le métal liquide sous l'arc. En revanche, à l'extérieur de l'arc, les atomes d'hydrogène se recombinent sous forme d'hydrogène moléculaire, ce qui résulte en une pression partielle d'hydrogène atomique très faible. Le métal est donc simultanément en contact avec deux espèces d'hydrogène : l'une est de l'hydrogène atomique et l'autre de l'hydrogène moléculaire. Le fort gradient de pression partielle induit une grande différence de limite de solubilité de l'hydrogène atomique dans le métal liquide entre la zone située sous l'arc et celle qui n'y est pas. De forts mouvements de convection (3) existent dans le métal liquide. L'hydrogène atomique dissous dans le métal liquide dépasse ainsi sa limite de solubilité en s'éloignant de la zone située sous l'arc. L'hydrogène atomique en excès se recombine (4) alors en hydrogène moléculaire près de la surface du liquide à l'extérieur de l'arc. Le dégagement de chaleur émis par cette recombinaison catalyse l'évaporation. De plus, l'hydrogène moléculaire peu soluble est éjecté (5) du métal fondu en émettant des amas de matière. Le processus est identique pour la production de poudres composites mais, dans ce cas, c'est la silice qui se dissocie selon les réactions suivantes :

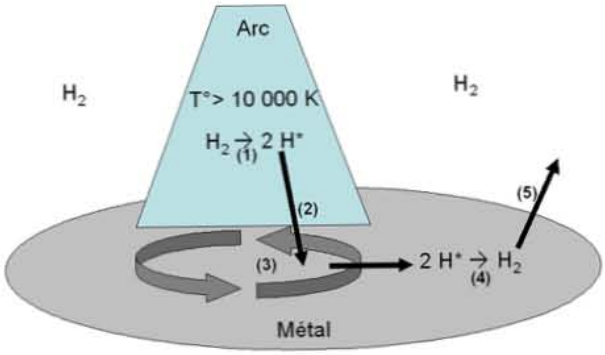


Figure 64 : Principe de la production de poudre par arc plasma [BRO00]

dans un premier temps, la silice se dissocie en monoxyde de silicium et dioxygène car la température dépasse 3192 K :

$$SiO2_{(s)} \rightarrow SiO_{(g)} + ½\ O_{2\ (g)} \qquad \textit{Équation 15}$$

ensuite, le dioxygène se dissocie à son tour car la température dépasse 3810 K :

$$½\ O_{2\ (g)} \rightarrow 2O_{(g)} \qquad \textit{Équation 16}$$

enfin, le monoxyde de silicium se dissocie à une température supérieure à 4730 K

$$SiO_{(g)} \rightarrow Si_{(g)} + O_{(g)} \qquad \textit{Équation 17}$$

2.2.1.2 Appareillage utilisé [BRO00]

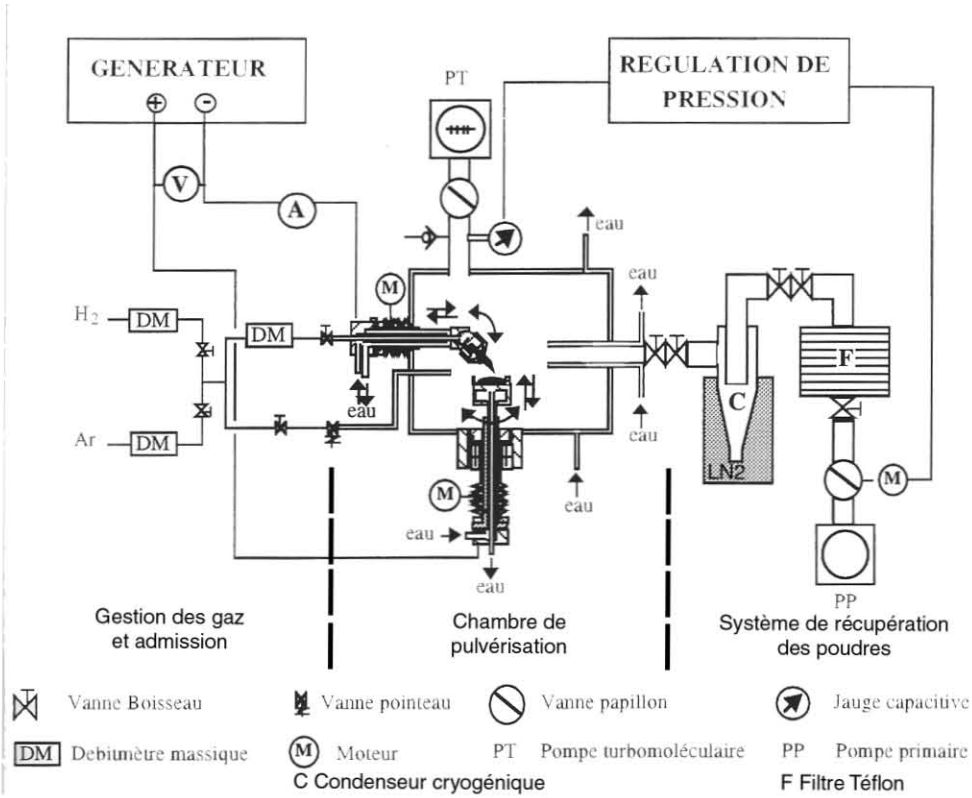


Figure 65 : Schéma de l'appareil de production de poudre par plasma d'arc d'après [BRO00]

Dans le schéma présenté à la Figure 65, l'enceinte est le four dans lequel se déroule la production de poudre. Cette enceinte en acier inoxydable de 30 cm de diamètre possède une double paroi afin de permettre la réfrigération. Elle est fermée à chaque extrémité par deux portes dans lesquelles sont aménagées des orifices constituant deux hublots au travers desquels on peut observer l'intérieur de l'enceinte.

L'anode, constituée d'un creuset conique en cuivre refroidi par circulation d'eau, est fixée verticalement sur l'enceinte. Elle est chemisée d'une coupelle en graphite destinée à accueillir le matériau à évaporer. La chemise accueille également une tige en graphite afin d'amorcer l'arc électrique.

La cathode est constituée d'une tige en tungstène thorié de 3 mm de diamètre, taillée en pointe. Le support de cathode est implanté horizontalement sur une des deux portes. Il

est lui aussi refroidi par circulation d'eau et est orientable afin de pouvoir régler l'angle anode - cathode. Il possède un débattement de 80° par rapport à la verticale. Le réglage de la distance anode - cathode est assuré par le déplacement vertical de l'anode (environ 5 cm), celle-ci étant également dotée d'une rotation possible d'environ 180° autour de son axe vertical. Les mouvements de translation des électrodes sont motorisés et commandés à distance pour faciliter leur manipulation simultanée. La rotation de l'anode est manuelle.

Un groupe de pompage turbomoléculaire permet de purger l'ensemble de l'installation. L'introduction de la majeure partie des gaz de plasma est effectuée au niveau de l'anode, tangentiellement à la coupelle en graphite, afin de favoriser l'extraction des poudres. Une partie des gaz plasmagènes est également introduite par la cathode de façon à limiter sa pollution par les poudres et limiter son érosion. Les débits gazeux sont contrôlés par des débitmètres massiques et régulés par des électrovannes commandées par un régulateur multi-voies. A la sortie du four, les poudres transportées par le flux gazeux traversent un condenseur refroidi à l'eau puis un condenseur cryogénique (C), refroidi à l'azote liquide, qui permet la trempe des gaz plasmagènes et arrête aussi une partie des poudres. Un filtre membranaire (F) en téflon dont le diamètre moyen des pores est de l'ordre de 0,2 µm est monté en aval du condenseur cryogénique afin de récupérer la poudre.

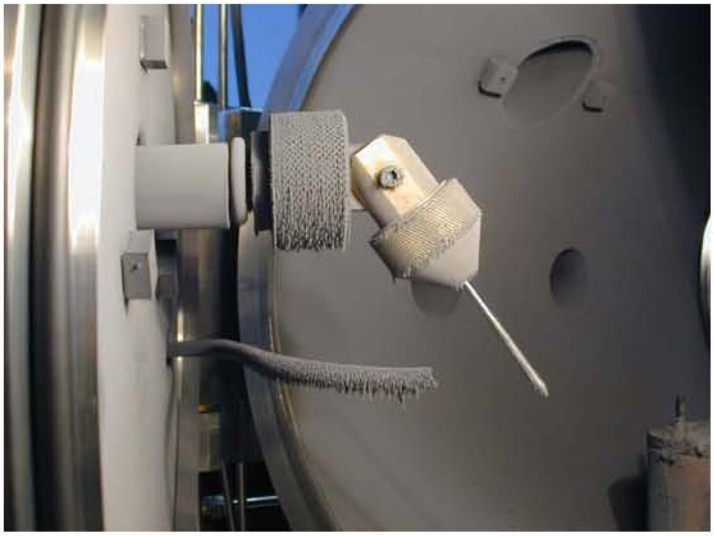


Figure 66 : Cathode après production



Figure 67 : Anode après production

L'ensemble a été conçu pour pouvoir fonctionner pour des débits gazeux inférieurs ou égaux à 40 $L.min^{-1}$. Afin de pouvoir réguler la pression d'enceinte, une vanne papillon règle la conductance de la canalisation en aval du filtre d'après les informations de pression données par une jauge penning montée sur le four. Les débits de gaz plasmagènes ainsi que les pressions de travail (comprises entre 1 bar et 1 mbar) sont maintenus constants dans le réacteur pendant toute la durée de l'expérience grâce à l'apport de pompes à palette. Le débit aspiré est commandé par une vanne papillon dont l'ouverture est régulée en

fonction de la pression dans l'enceinte, permettant ainsi de maintenir en théorie une pression constante dans le four.

En raison de leur très grande surface spécifique, les poudres ultrafines s'oxydent très rapidement au contact de l'air. La récupération des poudres doit donc nécessairement se faire sous atmosphère contrôlée. Pour cette raison, le condenseur cryogénique et le porte-filtre peuvent être désolidarisés du reste de l'appareillage et être introduits en boîte à gants pour permettre la manipulation des poudres sous atmosphère d'argon sec contrôlée ([O_2] < 1 ppm, [H_2O] < 20 ppm).

2.2.2 Manipulation

2.2.2.1 Préparation

La première étape est l'élaboration de l'anode métallique. Pour cela, des copeaux de plomb pur (99,999%, Goodfellow) décapés dans une solution d'acide acétique (1/3), lavés à l'eau et à l'éthanol puis soigneusement séchés sont introduits dans le creuset en graphite. Le vide est effectué dans l'enceinte dans laquelle une pression d'argon de 0,13 bar est ensuite maintenue. La fusion du métal (anode) est réalisée par formation d'un arc électrique avec la cathode. On veille à déplacer la cathode et faire tourner l'anode afin de permettre la fusion complète des copeaux de plomb.

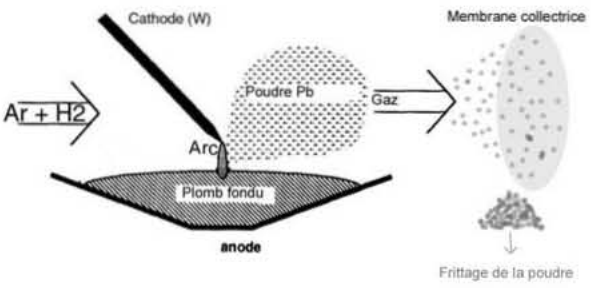


Figure 68 : élaboration de poudres de plomb pur d'après [BRO00]

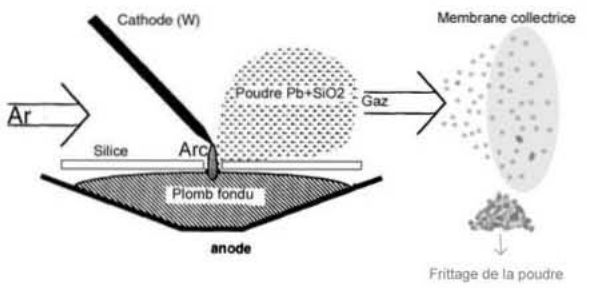


Figure 69 : élaboration de poudres composites Pb/SiO2 d'après [BRO00]

Pour une production de plomb pur, l'enceinte est de nouveau mise sous vide. Pour une production de poudre composite, on ouvre l'enceinte afin de placer au dessus du métal une plaque de silice (composée de morceaux de silice fondus et soudés ensemble) percée en son milieu (Figure 69). Le trou de la plaque est placé bien à la verticale de l'axe de rotation de l'anode, afin de maintenir un arc électrique durant les opérations de rotation ultérieures.

2.2.2.2 Production de la poudre

Préalablement à toute expérience, les débits gazeux et la pression de travail sont fixés. Puis, l'arc électrique est amorcé par contact entre la cathode et la tige de graphite. Le pied d'arc se déplace à la surface du métal par translation de la cathode. L'anode est alors

tournée d'un quart de tour afin que la tige de carbone ne gène pas l'évacuation de la poudre. A courant imposé, la tension de l'arc, qui correspond à la distance entre la cathode et le plomb, est contrôlée et corrigée au besoin par déplacement vertical de l'anode. Des déplacements de la cathode et des rotations de l'anode effectués de façon périodique permettent une consommation homogène du métal. Lors de la production de poudre composite, le pied d'arc doit recouvrir partiellement le bord de la plaque de silice afin de vaporiser cette dernière.

2.2.2.3 Collecte de la poudre

Après un balayage d'argon pur (AlphaGaz 1, Air Liquide) pendant quelques minutes, un vide primaire est maintenu dans l'enceinte par aspiration de la pompe à palette située en aval du filtre, afin d'aspirer une partie des poussières résiduelles. Le condenseur cryogénique et le filtre sont isolés par la fermeture des vannes à boisseau, démontés puis transportés en boite à gants, la poudre est ainsi conservée à l'abri de l'air tout au long de la manipulation. La poudre est récupérée à partir du filtre mais aussi du condenseur puis stockée sous atmosphère d'argon. Il faut néanmoins noter qu'une grande partie de la poudre reste dans l'enceinte, collée aux parois.

2.2.3 Plomb pur

Les différents paramètres de la production de poudres de plomb par plasma d'arc ont été choisis dans un premier temps sur la base des travaux de Frédéric Brochin [BRO00] relatifs à la production de poudres de bismuth. Les conditions initiales imposées sont les suivantes :

- la distance de travail entre l'anode et la cathode fixée à 5 mm s'avère optimale ; la géométrie de l'installation combinée à cette distance et à la pression dans l'enceinte fixe la différence de potentiel.
- le débit préconisé est de 10 à 12 $L.min^{-1}$ afin de conserver le contrôle de la production. La pression de travail ne doit pas être inférieure à 50 torrs, la pression préconisée est de 200 torrs.

Dans un deuxième temps, différentes distances de travail, débits des gaz et/ou intensités de travail ont été testés dans un souci d'optimisation et de meilleure adéquation avec la production de poudres de plomb.

2.2.3.1 Influence des conditions expérimentales

Les débits utilisés sont de 10 $L.min^{-1}$ pour l'argon, 2 $L.min^{-1}$ pour le dihydrogène avec un débit de 2 $L.min^{-1}$ à la cathode. Comme le montre la Figure 70, à tension fixée, le rendement horaire est plus important lorsque l'intensité est de 60 A. En effet, une intensité supérieure induit un flux de matière différent dans l'enceinte et un entraînement de la poudre vers le collecteur moins efficace. Des paquets de poudre irrécupérables viennent alors se

déposer autour du creuset ou bien sur les parois de l'enceinte. Pour une masse récupérée identique, il est donc préférable de travailler à 60 A plutôt qu'à 120 A. De même, on constate sur la Figure 71 que pour une intensité de 60 A, la production, la récupération et le rendement peuvent être beaucoup plus importants pour la tension de travail de 11-12 V, ce qui correspond à la distance de travail de 5 mm. On peut rappeler que cette distance est également optimale pour la production de bismuth [BRO00].

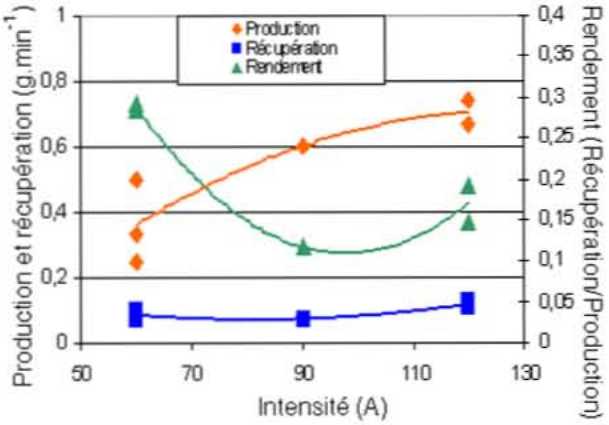


Figure 70 : Production de plomb pur pour différentes intensités à une tension de travail de 16,5 V

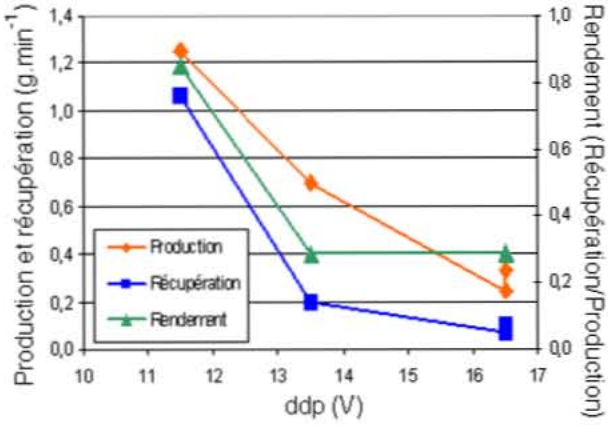


Figure 71 : Production de plomb pur pour différentes tensions à une intensité de travail de 60 A

Ainsi, on obtient pour ces conditions optimales une production de 1,25 g par minute sur lesquels on récupère 1 g par minute.

2.2.3.2 Morphologie et granulométrie

Les premières observations dès la récupération de la poudre montrent une poudre très agglomérée, qui se détache par plaque et forme un solide compact métallique composé de plomb pur comme le montre le spectre de diffraction des rayons X de la Figure 72. La taille des cristallites déduite de ces mesures (Équation 14) a une valeur moyenne de 11,2 Å. Les observations MEB (Figure 73, Figure 74, Figure 75 et Figure 76) confirment cette constatation : les jonctions entre particules et les petits agglomérats sont caractéristiques du préfrittage. On remarque effectivement la présence de particules très fines mais les plus gros agglomérats mesurent environ 10 µm.

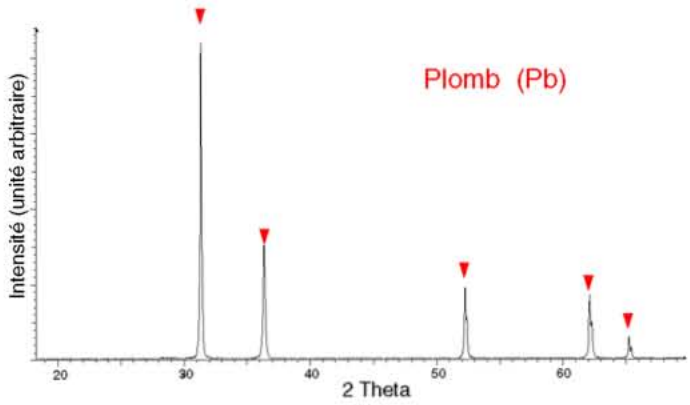


Figure 72 : Diffractogramme RX de la poudre de plomb préparée par voie physique.

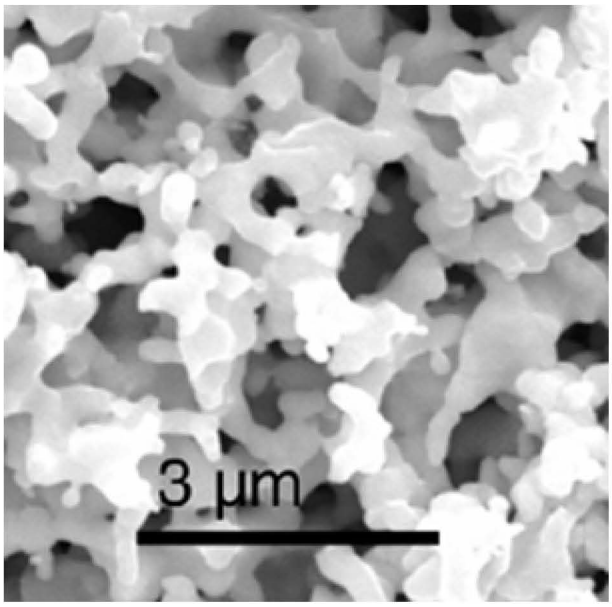


Figure 73 : Micrographie MEB de la poudre de plomb préparée par voie Physique : préfrittage

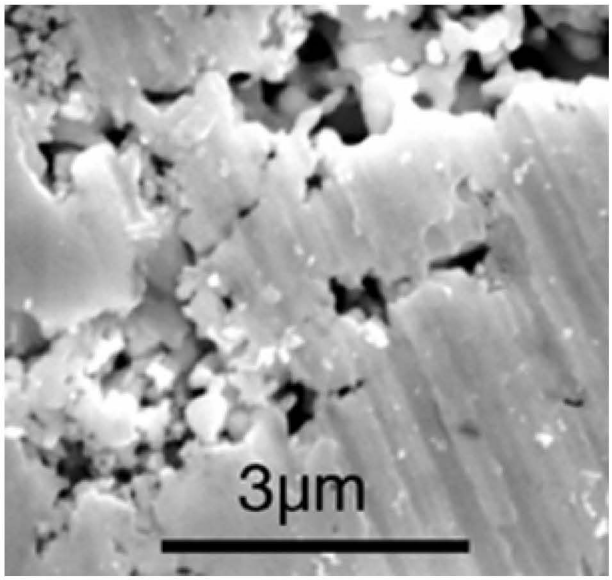


Figure 74 : Micrographie MEB de la poudre de plomb préparée par voie Physique : agglomérat observé lors de la récupération de la poudre

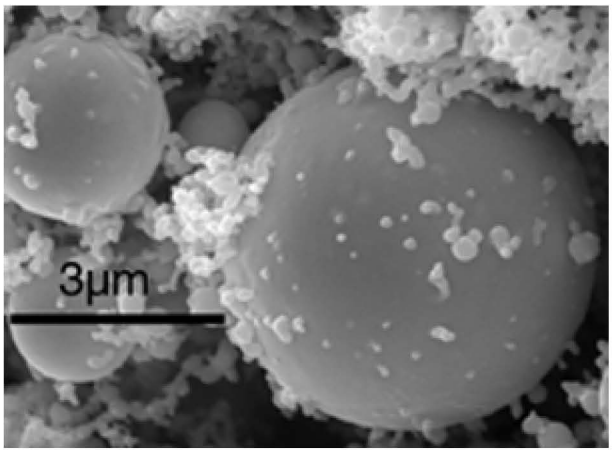


Figure 75 : Micrographie MEB. Voie physique pur : grosse particule

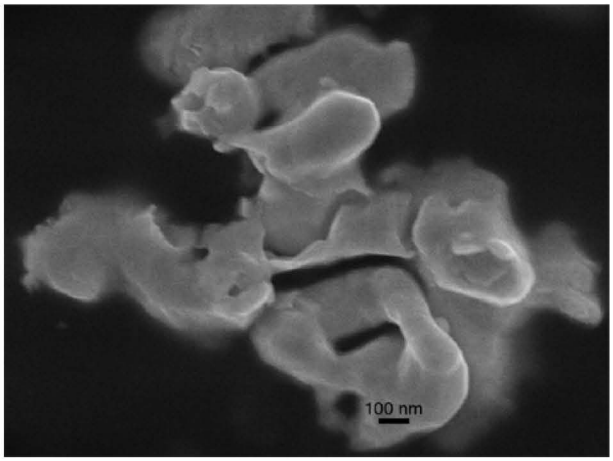


Figure 76 : Micrographie MEB-FEG. Voie physique pur : préfrittage

L'analyse granulométrique (Figure 77) montre un étalement des tailles de grain principalement entre 1 et 20 µm. Les petits grains sont peu représentés, sans doute en raison du préfrittage observé qui les rend indétectables par le granulomètre : seuls les agglomérats sont pris en compte, et non les particules constitutives. L'analyse DSC (Figure 78) ne montre pas de pic spécifique. La température de fusion observée est celle du plomb pur massif. La taille des grains ne semble pas avoir d'influence sur la température de fusion du plomb. En effet, comme le signale Ben David [TBD95], on peut s'attendre à ce que la taille nanométrique de cristallites métalliques conduise à une diminution de la température de fusion car ces nanoparticules présentent un rapport surface/volume très important. Or la fusion se produit plus tôt en surface. On peut donc supposer un frittage des particules de

plomb lors de la compaction, qui conduirait à un matériau dont la surface spécifique ne permet plus un abaissement notable de la température de fusion.

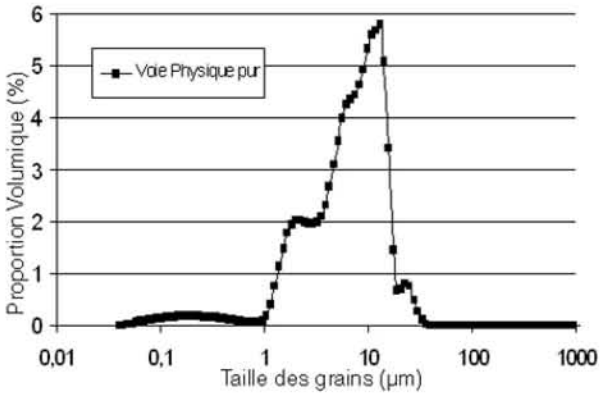


Figure 77 : Granulométrie de la poudre de plomb préparée par voie Physique:

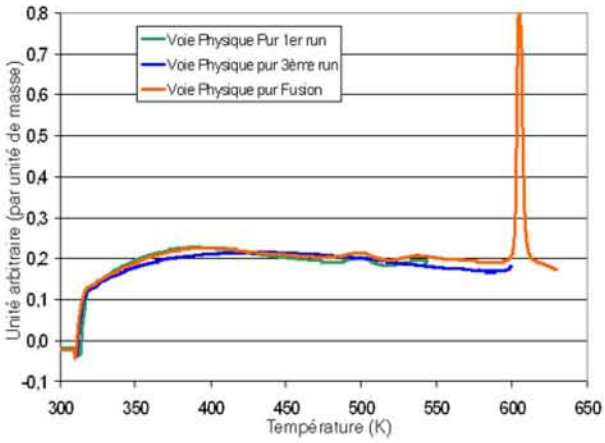


Figure 78 : Courbe DSC de la poudre de plomb préparée par voie Physique

2.2.4 Composite Plomb-Silice

Les travaux de Frédéric Brochin [BRO00] sur la synthèse par voie plasma d'arc de poudres composites Bi-SiO_2 a permis de fixer les paramètres permettant d'obtenir un pourcentage volumique de silice d'environ 2%. Les paramètres concernés étaient notamment la puissance de l'arc, le débit de gaz porteur ou les valeurs des tensions et des intensités. Une fois encore, différentes valeurs de ces paramètres ont été étudiés afin de parvenir à une production optimale de poudres composite plomb-silice.

2.2.4.1 Influence des conditions expérimentales

Le débit de gaz a été fixé à 10 $L.min^{-1}$ avec un débit de 2 $L.min^{-1}$ à la cathode. L'arc électrique est plus difficile à contrôler que dans le cas de la production de plomb pur du fait de la géométrie de l'ensemble. En effet, il est nécessaire de garder la cathode au dessus du disque de silice afin que l'arc puisse vaporiser cette dernière. De ce fait, la distance anode – cathode n'est plus un paramètre entièrement ajustable, ce qui implique que la tension de travail n'est plus contrôlée par l'opérateur. La Figure 79 montre que, pour la tension de travail de 16,5 V, correspondant à 5 mm, le meilleur rendement et la récupération optimale sont atteints pour 120 A. Une intensité supérieure pourrait s'avérer dommageable pour l'appareil, notamment par un mauvais contrôle de l'arc électrique. Par conséquent, l'intensité de travail a été fixée à la valeur la plus importante de 120 A et la tension de travail idéale est de 16,5 V environ. On constate sur la Figure 80 qu'une tension de travail inférieure entraîne une production bien plus faible.

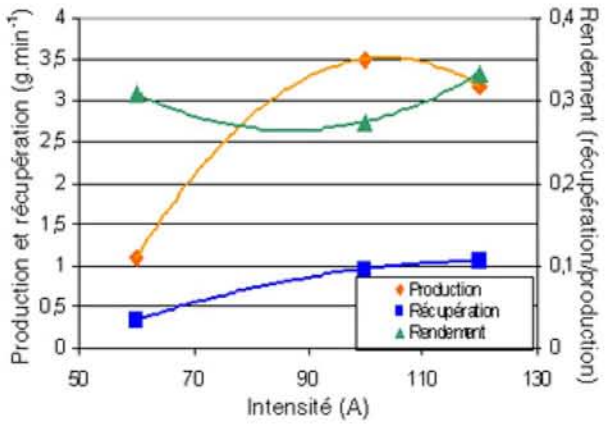


Figure 79 : Production de composite Plomb-Silice pour différentes intensités à une tension de travail de 16,5 V

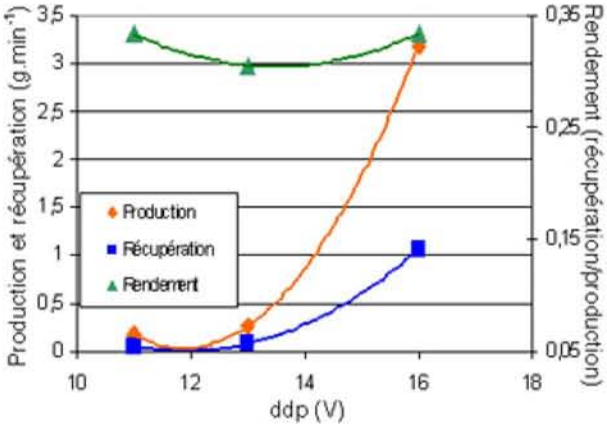


Figure 80 : Production de composite plomb-Silice pour différentes tensions à une intensité de travail de 120 A

On obtient un débit de production de 3 g.min^{-1}, ce qui est un peu inférieur à celui obtenu pour Bi-SiO_2 [BRO00], sur lesquels on récupère environ 1 g.min^{-1}.

2.2.4.2 Morphologie et granulométrie

Les premières observations montrent une répartition granulométrique plus fine que dans le cas de la poudre de plomb pur. On observe une absence de préfrittage ou d'agglomération. L'étude granulométrique (Figure 82) indique une répartition bimodale avec un premier pic centré sur 250nm et un second sur 2 µm. Les gros grains ou agglomérats (>10 µm) ne sont pas majoritaires comme c'est le cas pour la poudre de plomb pur.

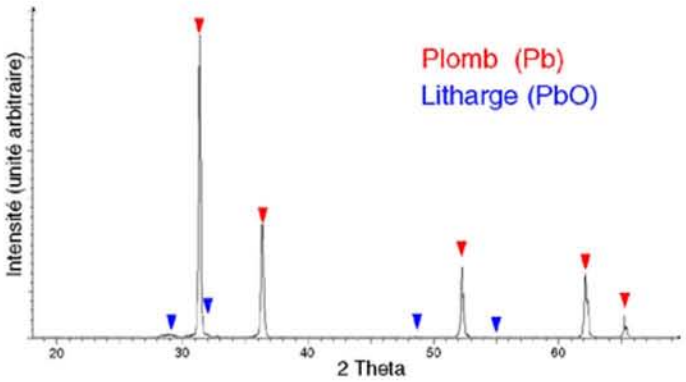


Figure 81 : Diffractogramme RX de la poudre composite Pb/SiO_2 préparée par voie physique

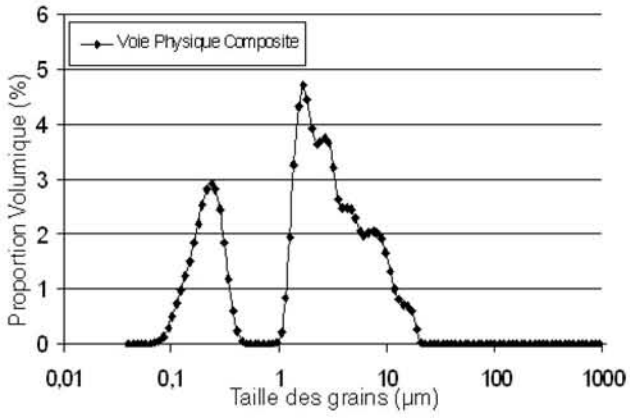


Figure 82 : Voie Physique composite : Granulométrie

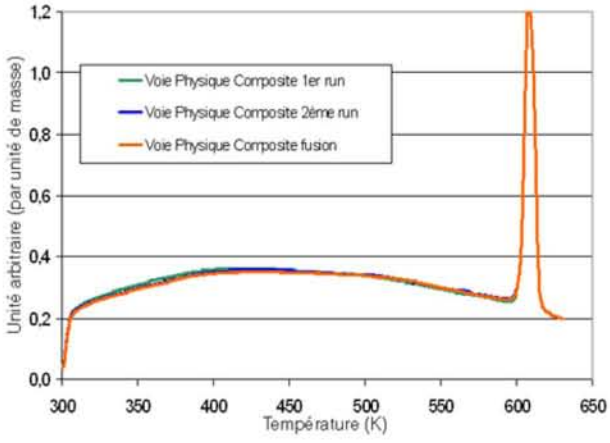


Figure 83 : Voie Physique composite : Courbe DSC

Ces résultats sont conformes à ceux obtenus par Frédéric Brochin [BRO00] dans le cas des composites Bi-SiO_2, avec une répartition bimodale et des poudres peu agglomérées. Les micrographies MEB (Figure 84 et Figure 85) montrent également la présence de très petites particules (quelques nanomètres) non décelées par le granulomètre. L'analyse par diffraction des rayons X révèle un taux d'oxyde de plomb cristallisé très faible, qui par ailleurs peut s'être formé après la synthèse, durant le transport de l'échantillon par exemple (Figure 81). La silice n'est pas non plus détectée, ce qui signifie qu'elle est présente en très petite quantité ou qu'elle n'est pas cristalline. Les calculs par la formule de Scherrer (Équation 14) donnent une taille moyenne de cristallites de 12 Å. Enfin, cette poudre composite montre un comportement identique à celui de la poudre commerciale raffinée au cours de l'analyse DSC (Figure 83).

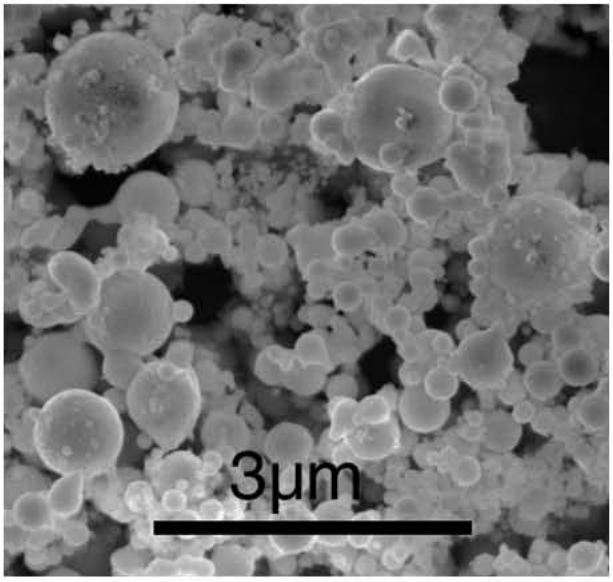


Figure 84 : Micrographie MEB de la poudre composite préparée par voie physique composite

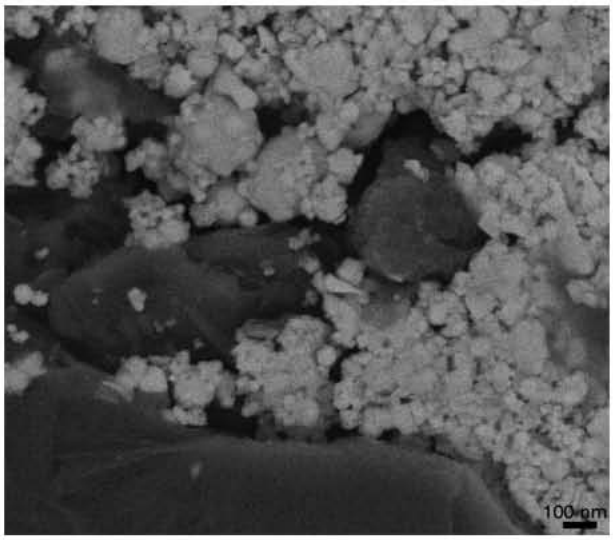


Figure 85 : Micrographie MEB de la poudre composite préparée par voie physique composite

2.2.5 Bilan

La synthèse de poudres de plomb par voie physique permet d'obtenir des poudres non oxydées mais présentant une granulométrie très dispersée dont la valeur supérieure n'excède pas 10 µm. Cette morphologie résulte du frittage partiel des poudres métalliques qui conduit à la formation d'agglomérats.

La production d'un composite plomb/silice ne conduit pas à ces agglomérats dont la formation est gênée par la présence de céramique qui empeche les particules métalliques de fritter. La poudre est bien dispersée et présente une répartition granulométrique bimodale centrée sur 2 µm et 250 nm.

2.3 Préparation par voie chimie douce

2.3.1 Principe et Matières premières

La synthèse de la poudre de plomb s'appuie sur la réduction d'un sel métallique ($PbBr_2$) par un réducteur fort sodé de type NaH. La réaction chimique présidant à la formation de poudre métallique est donnée par l'Équation 18 :

$$MX_z + z\ NaY / 2\ tBuONa \rightarrow M / 2\ tBuONa + z\ Y + z\ NaX \qquad \textit{Équation 18}$$

Dans le cas présent :

$$PbBr_2 + 2\ NaH / 2\ tBuONa \rightarrow Pb / 2\ tBuONa + H_2 + 2\ NaBr \qquad \textit{Équation 19}$$

Le plomb est stabilisé dans la poudre finale par l'alcoolate de manière à empêcher, notamment, l'agglomération des particules métalliques ou leur oxydation rapide [BAL04-2].

Les quantités stoechiométriques de la réaction sont (Équation 19) : 2 moles de t-BuOH (2-methyl-2-propanol ou alcool tertiobutylique, pureté > 99%, Aldrich, redistillé sur sodium au laboratoire), 4 moles de NaH (Fluka, 55-65% dans l'huile minérale) et une mole de $PbBr_2$ (98+, Aldrich). Afin de s'assurer que la réaction est complète, l'hydrure de sodium est introduit en léger excès (+5%). On ajoute environ 30 mL de solvant pour une millimole de $PbBr_2$. Le solvant utilisé est le TétraHydroFurane (THF) distillé et conservé sur sodium.

2.3.2 Mode opératoire

La verrerie doit être très sèche car l'hydrure de sodium réagit très violemment avec l'eau. La verrerie est donc stockée en étuve avant toute manipulation.

Sous hotte, un ballon tricol (ou quadricol) est équipé en entrée d'une ampoule de coulée et en sortie d'un réfrigérant à boule surmonté d'une colonne desséchante. Un balayage d'azote permet de travailler à l'abri de l'oxygène. Un bain d'huile amovible est placé sous le ballon. L'agitation mécanique est assurée par un barreau aimanté (Figure 86 et Figure 87).

L'hydrure de sodium étant conservé dans l'huile minérale, il est nécessaire de le faire décanter dans le TétraHydroFuranne après une agitation de 10 à 20 secondes. Le temps de décantation varie, selon la finesse de la poudre, entre 10 minutes et une nuit.

Après élimination du THF contenant l'huile minérale, on ajoute environ 100 mL de THF propre. Le ballon est chauffé au reflux sous agitation. On verse alors dans l'ampoule de coulée fermée les 4,40 g d'alcool (rapidement pesé car il capte facilement l'eau). Afin de verser la totalité de l'alcool, le flacon est rincé avec du THF. L'alcool pur commençant à cristalliser vers 25°C, il est placé dans l'ampoule de coulée peu avant son introduction dans le ballon (bien que la dilution par le THF permette de conserver l'alcool liquide dans l'ampoule de coulée isobare).

L'alcool, versé goutte à goutte, toujours sous agitation, produit un dégagement gazeux de H_2 lors de la formation de l'alcoolate. Le bain d'huile est retiré lorsque tout l'alcool est versé. Lorsque le bain est froid, on introduit 11,01 g de bromure de plomb avant de chauffer de nouveau le ballon pendant 3 heures à la température de 100°C. Après refroidissement, la solution est transférée dans un ballon par simple poussée de gaz puis le solvant est évaporé grâce à un évaporateur rotatif (Rotavap – R) équipé d'un système de circulation d'eau refroidie à 10°C (Minichiller, Huber) et d'un système de pompage (Laboxact, KNF). La poudre est collectée en boite à gants puis séchée sous vide secondaire dynamique en ampoule de verre.

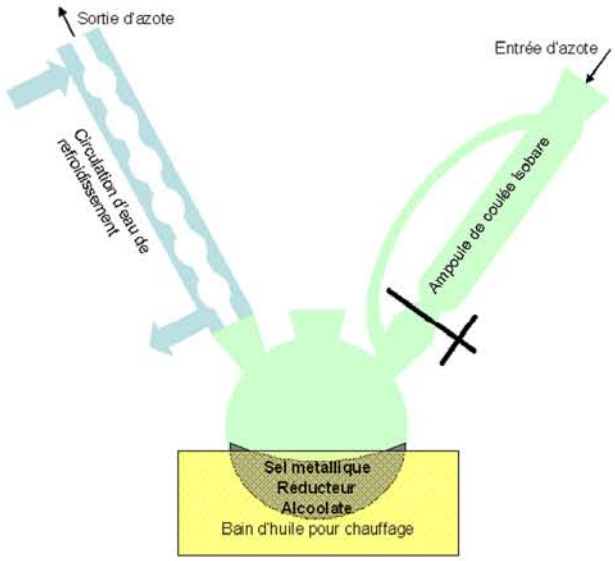


Figure 86 : Schéma du montage de production de poudre par voie chimique



Figure 87 : Photographie du montage

Nous obtenons une poudre grise, fine quoique présentant des agglomérats. Cette poudre est composée en théorie de 34,1% de plomb, 33,9% de NaBr, 31,7% d'alcoolate et de 0,3% de NaH massiques.

Remarques : Les quantités sont adaptables à des quantités plus importantes de réactif tels que 18,35 g de $PbBr_2$, 7,4 g d'alcool et 8,04 g de NaH dans l'huile minérale, permettant ainsi une production théorique de 10g de plomb par synthèse. La quantité de plomb produite par cette voie ne semble limitée que par la taille des réacteurs. Afin de réduire les risques liés à l'usage de réducteurs puissants, d'autres réducteurs moins forts ont été testés, tels que $NaBH_4$ comme réducteur combiné au citrate de sodium dihydraté comme alcoolate. Cette dernière réaction est conduite dans le méthanol.

2.3.3 Lavage de la poudre

Compte tenu de la composition du produit de synthèse (présence de plomb mais également des sels de sodium (alcoolate et bromure) et des traces d'hydrure de sodium), un raffinage par simple lavage s'avère nécessaire ; en effet, les produits secondaires (les sels) sont solubles dans des solvants polaires tels que l'acétonitrile ou même l'eau. Plusieurs protocoles de lavage ont été testés avec le montage suivant (Figure 88 et Figure 89), basé sur le protocole de purification des poudres de plomb commerciales décrit par Cartigny [CAR04].

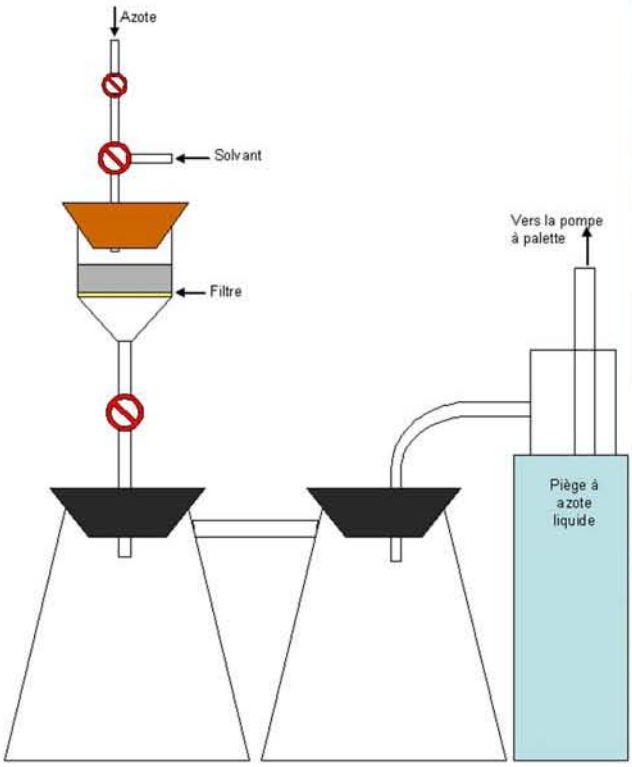
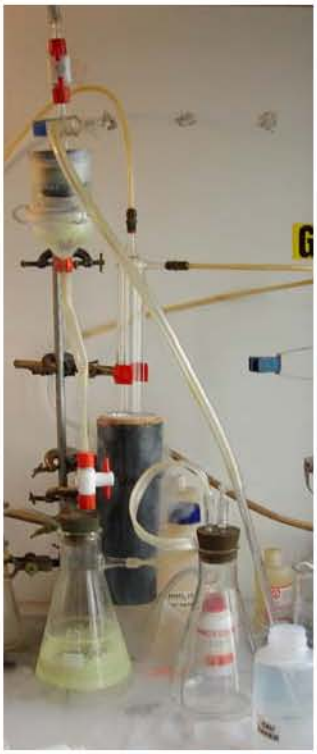


Figure 88 : Schéma du montage de lavage de poudre





Ci-dessus :

Filtre et bouchon équipé de sa vanne trois voies

A gauche :

Montage complet

Figure 89 : Photographies du montage

L'appareillage se compose de deux fioles à vide en série surmontées d'un filtre type Buchner équipé d'un filtre papier (cellulose, pores 2,5 µm, 180 s, Rotilabo). Le pompage est assuré par une pompe à palette. Afin de ne pas polluer cette dernière par les solvants, une série de barboteurs et un piège à azote liquide complètent le dispositif de pompage. Une vanne 3 voies surmonte le filtre Buchner : une voie constitue l'entrée vers le filtre, une seconde correspond à l'introduction d'azote et la troisième à une entrée de solvant. Il est donc possible d'effectuer des lavages avec plusieurs solvants successifs sans que ceux-ci ne se mélangent et sans que la poudre n'entre en contact avec l'air. Une vanne en téflon est placée entre le filtre et la fiole à vide. Ainsi, il est possible de vider la fiole ou de changer le piège à azote devenu plein sans remettre tout le système à l'air.

La poudre est mélangée par petite quantité au premier solvant dans un flacon bouché puis agitée et enfin versée sur le filtre. L'aspiration n'est déclenchée que lorsque la quantité de liquide est suffisante pour ne pas exposer la poudre lavée à l'air. La poudre mélangée au premier solvant est ajoutée petit à petit, puis le bouchon étanche est placé sur le filtre, l'entrée vers le filtre par la vanne trois voies étant fermée. Lorsque la poudre est sèche, un deuxième solvant peut être introduit. Un flux d'azote est préalablement envoyé vers l'entrée solvant afin de chasser l'air résiduel des canalisations et de dégazer le solvant par bullage. Ensuite, la courant d'azote est coupé et la vanne trois voies est ouverte petit à petit, afin d'éviter un afflux de solvant trop important. L'opération peut être répétée pour un troisième solvant.

Le lavage terminé, le filtre est isolé par la vanne trois voies et par la vanne inférieure avant d'être transféré dans une boite à gants. La poudre est récupérée avant d'être séchée en ampoule de verre sous vide secondaire dynamique.

2.3.4 Préparation de plomb pur à partir de NaH

La synthèse par voie chimique consistant à réduire dans un solvant organique des sels de métal a été étudiée notamment par Lavinia Balan [BAL05] pour des systèmes proches du plomb, comme l'étain. Les sels sont des halogénures de métal ($SnCl_2$) réduit par un réducteur puissant (NaH) en milieu THF en présence d'un alcoolate (tBuONa) élaboré in situ à partir de l'alcool correspondant. Notre démarche a consisté à utiliser à la place du chlorure d'étain un bromure de plomb ($PbBr_2$). Ce choix a tout simplement été motivé par le fait que le bromure de plomb $PbBr_2$ ($\Delta_{for}G°_{373K}$= -256,34 kJ.mol^{-1}) est moins stable que le chlorure de plomb $PbCl_2$ ($\Delta_{for}G°_{373K}$= -302,9 kJ.mol^{-1}) et qu'il est par conséquent plus réactif vis-à-vis du réducteur NaH d'une part, et le produit secondaire de la réaction NaBr ($\Delta_{for}G°_{373K}$= -345,9 kJ.mol^{-1}) est moins stable que NaCl ($\Delta_{for}G°_{373K}$= -377,3 kJ.mol^{-1}) et peut donc être éliminé plus facilement par lavage dans les solvants polaires d'autre part.

2.3.4.1 Poudre brute

La poudre obtenue après réduction par l'hydrure de sodium réducteur est grise et ne semble pas présenter d'agglomération.

Sur le diffractogramme des rayons X (Figure 90), on remarque la présence des pics du bromure de sodium et du plomb, dont la taille des cristallites calculée par la formule de Scherrer (Équation 14)

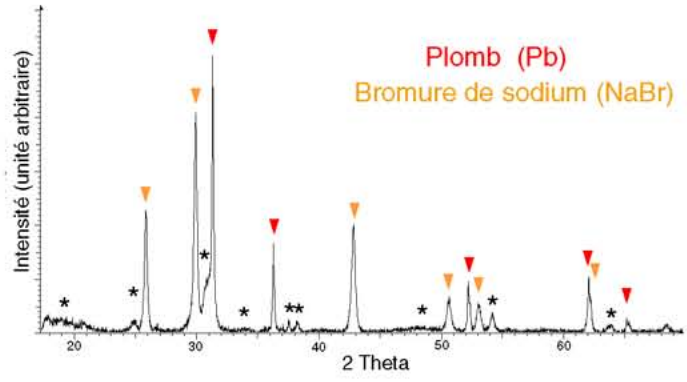


Figure 90 : Diffractogramme RX de la poudre de plomb préparée par voie chimique. Les pics marqués d'une étoile ne sont pas indexés et pourraient être attribués à un alcoolate ou à un oxybromure métallique.

est de 9 Å. La pseudo-bosse de diffusion (caractéristique des produits mal cristallisés) très étalée située entre 17 et 22° est probablement la signature de la présence de l'alcoolate métallique (de plomb et/ou de sodium) qui stabilise les grains nanométriques de plomb.

Une série de pics marqués d'une étoile n'a pas pu être indexée. Il est probable que le produit en question ne soit pas répertorié dans le fichier JCPDS mais toutefois, compte tenu des conditions réductrices du procédé de synthèse, il est difficilement envisageable d'attribuer ces pics de diffraction à un produit oxydé. Le travail d'indexation réalisé confirme effectivement qu'ils ne sont pas dus à la présence des composés définis existant dans le système pseudo-binaire PbO-$PbBr_2$ (Figure 91), ni même à celle de $PbBr_2$.

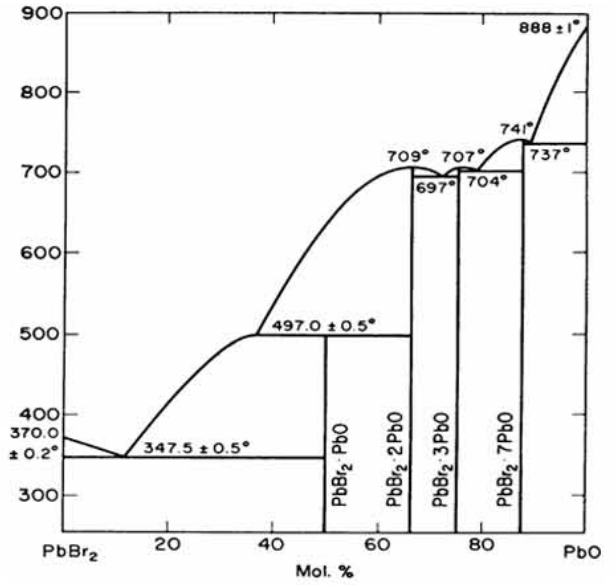


Figure 91 : diagramme pseudo-binaire PbO-$PbBr_2$

L.M. Knowles, "Thermal analysis of the system $PbBr_2$-PbO", J. Chem. Phys., 19 [9] 1128-1130 (1951)

L'analyse granulométrique (Figure 92) montre une distribution très hétérogène de la poudre, allant de 50 µm à quelques dizaines de nanomètres. Néanmoins, les micrographies MET (Figure 93) montrent des grains très fins dont la taille varie entre quelques nanomètres et quelques centaines de nanomètres. On constate que ces fines particules de plomb sont incluses dans une gangue d'alcoolate et de bromure de sodium (Figure 94), ce qui pourrait expliquer à la fois qu'elles ne soient pas détectées par granulométrie laser et la présence de très grosses particules qui seraient des agglomérats composites de cette nature. On peut signaler que ces faciès sont strictement comparables à ceux observés lors de l'élaboration de nanoparticules de bismuth [BAL04-2] ou d'étain [BAL05].

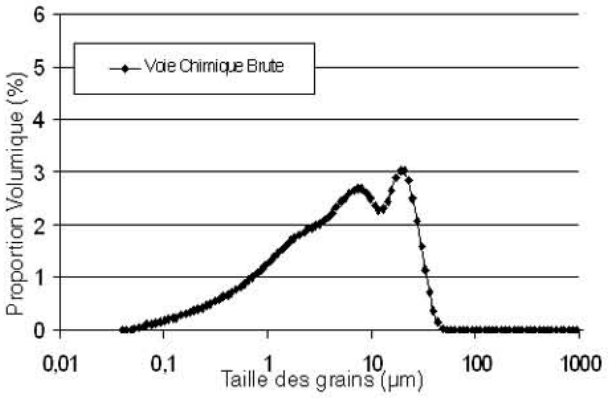


Figure 92 : Granulométrie de la poudre brute préparée par voie chimique

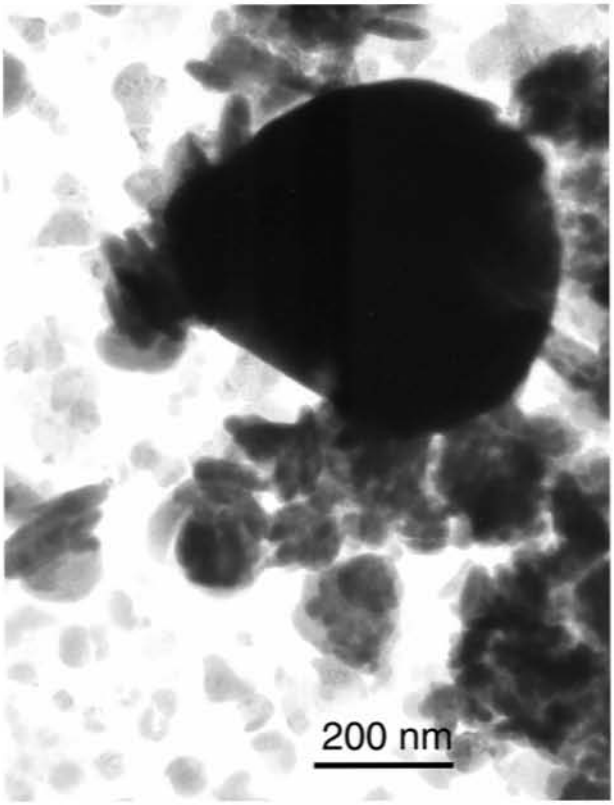


Figure 93 : Micrographie MET de la poudre brute élaborée par voie chimique:

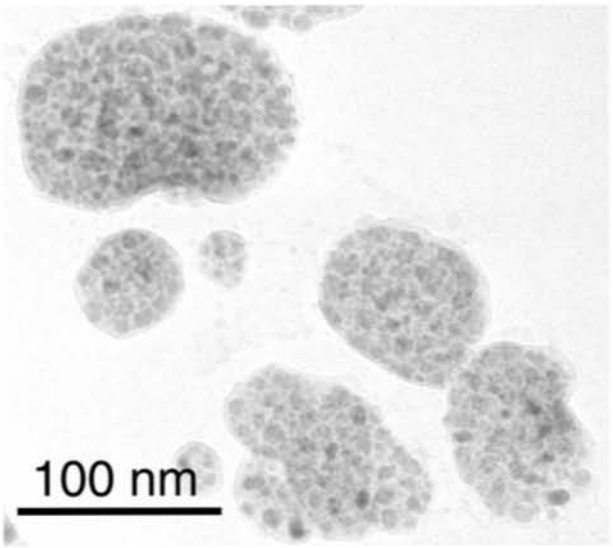


Figure 94 : Détail de la micrographie de la Figure 93

2.3.4.2 Lavages

Cet aspect a nécessité un développement spécifique dans la mesure où la littérature consultée est peu fournie. En effet, celle-ci fait surtout état de travaux relatifs à des systèmes métalliques dont la finalité ne requiert pas un lavage complet de la poudre avant son incorporation dans une matrice graphite. Dans un deuxième temps, il a donc été nécessaire d'optimiser la procédure de lavage en axant l'activité sur l'utilisation de solvants polaires tels que l'acétonitrile, l'éthanol et l'eau, de moment dipolaire respectif 3,92, 1,69 et 1,85 D, qui devraient solubiliser au mieux les sels présents dans la poudre.

2.3.4.2.1 Lavage par centrifugation/décantation

Le lavage de ces poudres se fait traditionnellement par centrifugation dans l'acétonitrile. Les bromures et l'alcoolate restent en suspension tandis que le plomb, plus lourd, reste au fond du godet.

Cette technique n'a pas apporté entière satisfaction pour deux raisons. Premièrement, il n'est possible de traiter qu'environ deux mmol de poudre par lavage alors que les quantités utilisées dans la présente étude peuvent atteindre 100 mmol. Ainsi, 50 passages se sont avérés nécessaires pour traiter de telles quantités.

Deuxièmement, il est apparu que le lavage à l'acétonitrile ne permettait pas l'élimination complète du bromure de sodium et de l'alcoolate (Figure 95). De plus, l'introduction du solvant est très exothermique et donc potentiellement problématique dans la mesure où les particules nanométriques de plomb pourraient coalescer et/ou s'oxyder dans la mesure où cette opération s'effectue à l'air.

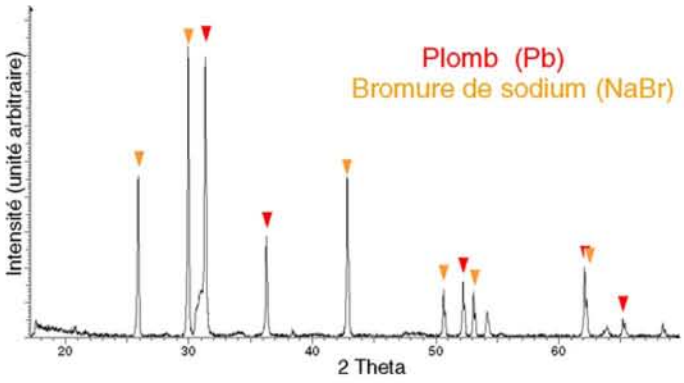


Figure 95 : Diffractogramme X de la poudre lavée à l'acétonitrile par centrifugation. Il subsiste la famille de raies non indexées de la Figure 90

L'analyse DSC de cette poudre (Figure 96) présente plusieurs pics endothermiques observés lors du premier passage. Ceux-ci peuvent être attribués à une succession de désorption/vaporisation ou de désorption/décomposition de résidus de synthèse. En effet, les températures d'ébullition des composés purs THF, acétonitrile et tert-butanol étant respectivement, 340,5, 354,75 et 355,9 K sont donc compatibles avec l'interprétation proposée. Les écarts de température constatés par rapport aux températures théoriques de transformation doivent être associés au fait que ces solvants sont physi- et/ou chimisorbés sur les particules de plomb.

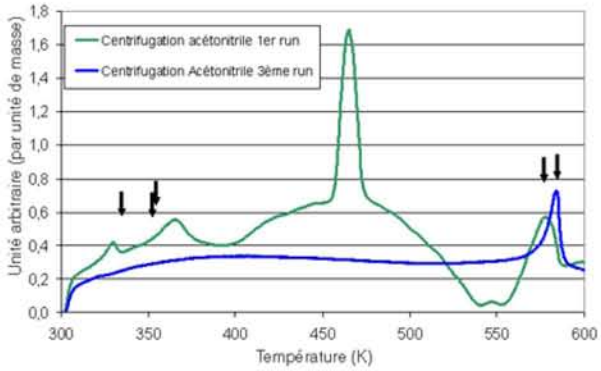


Figure 96 : Courbe DSC des poudres lavées à l'acétonitrile par centrifugation

Notons que le pic à 460 K n'a pas pu être attribué. Même si la nature exacte des processus reste incertaine, il est clairement mis en évidence que les pics associés à ces transformations disparaissent lors des passages suivants. De plus, l'apparition d'un pic endothermique entre 578 et 584 K qui ne semble pas se déplacer vers les températures les plus hautes à mesure que le nombre de cycles augmente, peut être attribuée à la fusion des nanoparticules de plomb insérées dans une gangue réfractaire. Celle-ci pourrait être constituée de bromure de sodium (T_f^{NaBr} = 928 K). Ainsi, il semblerait que cet essai calorimétrique mette en évidence, d'une part, la grande stabilité thermique des particules nanométriques de plomb et, d'autre part, la diminution de la température de fusion liée à la petite taille des particules, en accord avec les travaux de Ben David [TBD95]. Plus précisément, il s'agirait du pic de fusion des particules de plomb de 10 nm mises en évidence par les observations MET de la Figure 94.

2.3.4.2.2 Lavage par aspiration sur filtre

Lavage Acétonitrile-eau-acétonitrile

Le bromure de sodium est soluble dans l'eau. Un lavage à l'eau doit permettre d'éliminer NaBr. Comme il est exclu d'introduire directement de l'eau sur la poudre à cause de la présence résiduelle de NaH, le premier lavage se fait à l'acétonitrile, puis à l'eau et enfin à l'acétonitrile (*de façon à faciliter le séchage ultérieur*) afin d'éliminer toute trace de NaBr.

Le lavage se fait alors sur un verre fritté afin de pouvoir laver une grande quantité de poudre en une seule fois avec le même dispositif que celui décrit dans la thèse de Cartigny [CAR04]. L'introduction d'acétonitrile sur la poudre et d'eau dans l'acétonitrile sont exothermiques. On remarque lors de la seconde opération un changement de couleur de la poudre qui devient alors verte.

Le diffractogramme des rayons X (Figure 97), prouve que le plomb est toujours présent mais qu'il est associé à d'autres composés qui s'avèrent être les oxy-bromures de plomb annoncés par le diagramme de phases de la Figure 91 et l'hydrocérusite $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$. La formation des premiers, majoritairement PbO-$PbBr_2$, est probablement liée à l'échauffement occasionné par le lavage en présence d'oxydant (air et eau). Le second provient de réactions parasites liées sans doute à la présence de contaminants piégés dans les fibres de silice constituant le fritté filtrant.

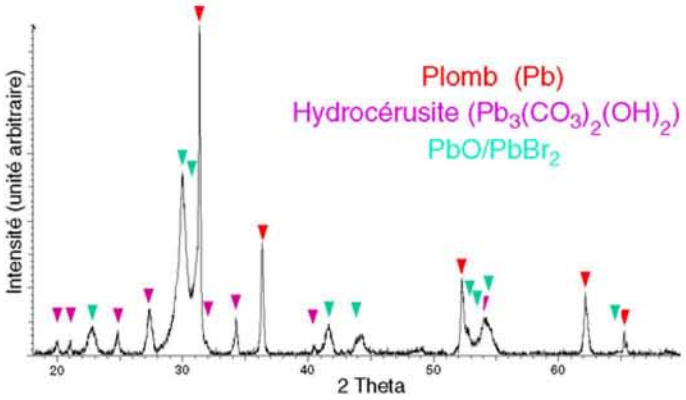


Figure 97 : Diffractogramme RX de la poudre lavée à l'acétonitrile-eau-acétonitrile sur verre fritté

Les passages en DSC ne montrent pas de pics particuliers (Figure 98) caractéristiques des résidus de lavage. ni même des oxy-bromures ou de l'hydro-cérusite nouvellement formés dans la mesure où la température de décomposition de ces composés n'est pas atteinte (774 K pour le moins stable des oxybromures ($PbO-PbBr_2$) et 673 K pour $Pb_3(CO_3)_2(OH)_2$)

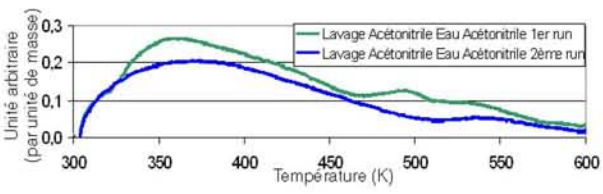


Figure 98 : Courbe DSC de la poudre lavée EtOH-H_2O-EtOH-CH_3CN

Lavage éthanol-eau-éthanol-acétonitrile

Afin de limiter l'échauffement provoqué par les introductions de l'acétonitrile sur la poudre et de l'eau dans l'acétonitrile, la procédure de lavage a été modifiée. Dans la nouvelle configuration, le lavage commence par l'introduction d'éthanol (96%). Un lavage à l'éthanol sépare également les lavages à l'eau et à l'acétonitrile. L'éthanol se substitue dans le système à l'alcoolate élaboré (tBuONa) lors de la synthèse pour former EtONa [BAL04-2].

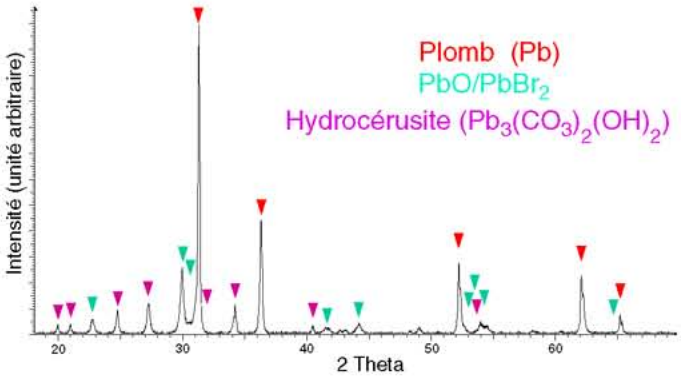


Figure 99 : Poudre lavée EtOH-H_2O-EtOH-CH_3CN sur verre fritté : Diffractogramme RX

Le diffractogramme des rayons X (Figure 99) révèle toujours la présence de l'hydrocérusite associé aux deux oxy-bromures de plomb majoritaires, 6PbO-$PbBr_2$ et PbO-$PbBr_2$, mais en quantité plus faible cette fois. Le plomb pur est toujours présent.

Enfin, afin d'écarter toute possibilité de réactions parasites pouvant entraîner la formation de carbonates a priori non désirés, et de trop grande quantités d'oxy-bromure, le filtre en silice frittée a été remplacé par un filtre en cellulose à usage unique. En effet, les résidus des différentes étapes des précédents lavages, comme par exemple les acétates et les carbonates de plomb, l'eau aérée, peuvent contribuer à la formation des espèces citées.

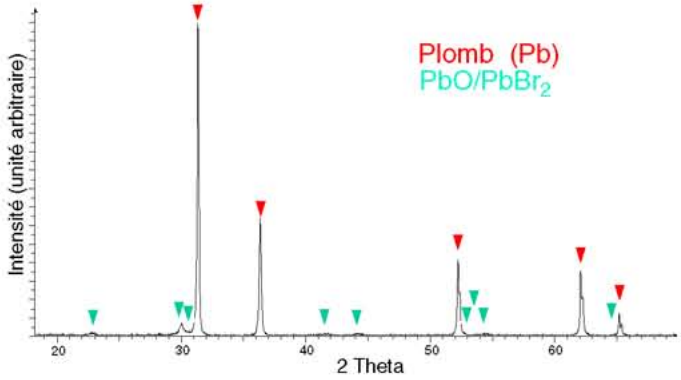


Figure 100 : Poudre lavée à EtOH-H_2O-EtOH-CH_3CN sur papier cellulose : Diffractogramme RX

Ce faisant, la poudre de plomb alors obtenue après filtration sur la membrane cellulosique est presque exempte de seconde phase cristallisée comme le montre le diffractogramme des rayons X (Figure 100). De plus, on remarque que les pics de diffraction du plomb sont plus fins, ce qui laisse présager d'une perte de la finesse des grains. Celle-ci résulte probablement d'une part de la perte des particules les plus petites au travers du filtre de cellulose (tamis de 2,5 µm) et d'autre part, de la coalescence plus aisée des particules de plomb occasionnée par le remplacement des butanolates par des éthanolates. En effet, ces espèces électronégatives par leur fonction alcool déprotonée stabilisent les particules

métalliques électropositives d'autant mieux que la chaîne aliphatique est longue : celle-ci produit ainsi un encombrement stérique important autour du nucléus métallique.

Le comportement en DSC de cette poudre ne montre pas de manifestations particulières en température (Figure 101) puisque le premier et le troisième passage sont identiques. De plus, la fusion du plomb est détectée à 600 K, un indice supplémentaire plaidant en faveur de la perte de la dimensionnalité nanométrique des particules au cours de la filtration.

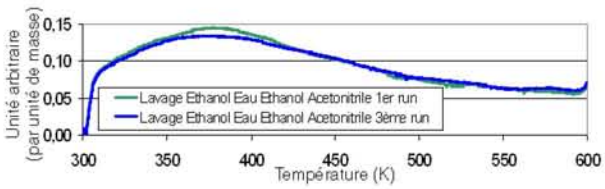


Figure 101 : poudre lavée EtOH-H_2O-EtOH-CH_3CN : Courbe DSC

Lavage éthanol-eau

L'expérience précédente a démontré que le bromure de sodium est soluble dans l'eau. La phase organique doit être soluble dans l'éthanol. C'est pourquoi le protocole de lavage a été simplifié pour ne conserver que la séquence éthanol-eau.

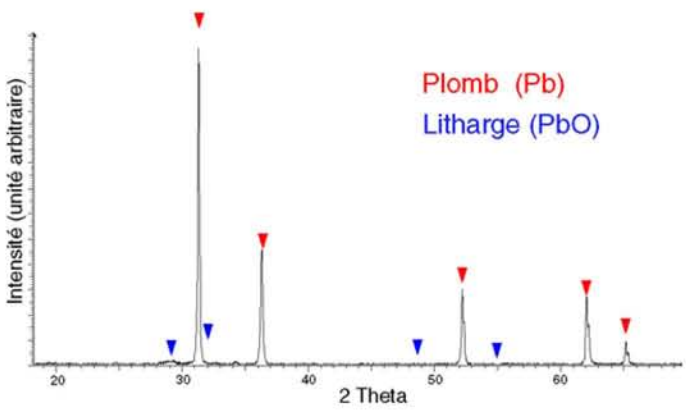


Figure 102 : Poudre lavée à l'éthanol-eau sur papier cellulose : Diffractogramme RX

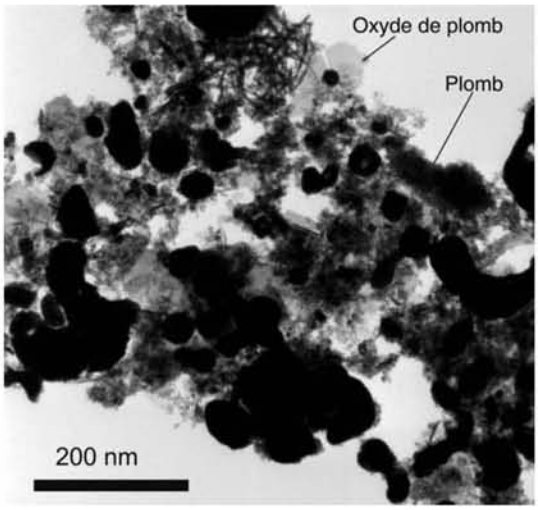


Figure 103 : Micrographie MET de la poudre lavée à l'éthanol-eau sur papier cellulose

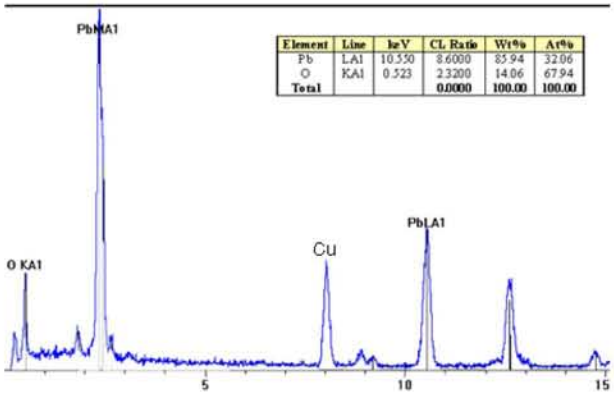


Figure 104 : Spectre EDX de la Figure 103 caractéristique de PbO_2

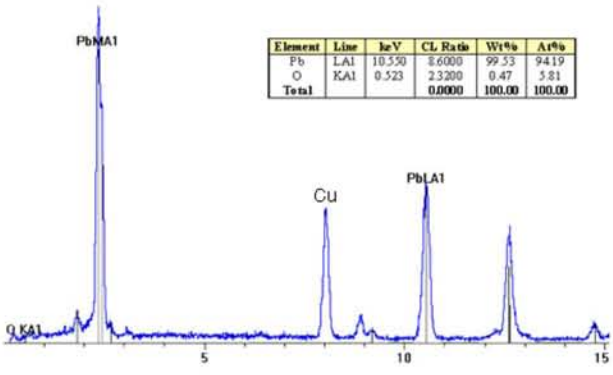


Figure 105 : Spectre EDX de la Figure 103 : Pb

La poudre de plomb pur obtenue par ce protocole simplifié est également presque exempte de seconde phase cristallisée (Figure 102). Comme précédemment, on peut supposer que les petites particules ont coalescé ou ont été perdues lors de la filtration.

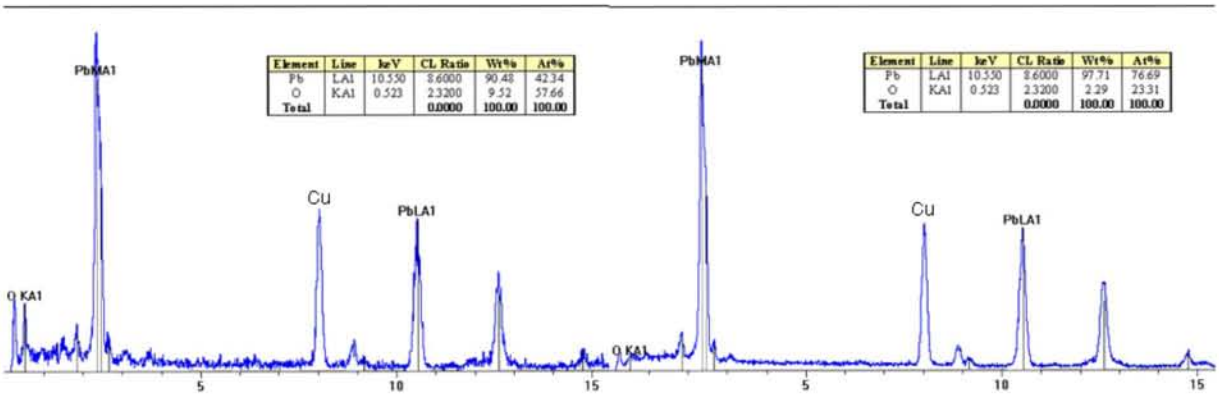


Figure 106 : Spectres EDX de la zone oxydée Pb_3O_4 (à gauche) et Pb/PbO (à droite)

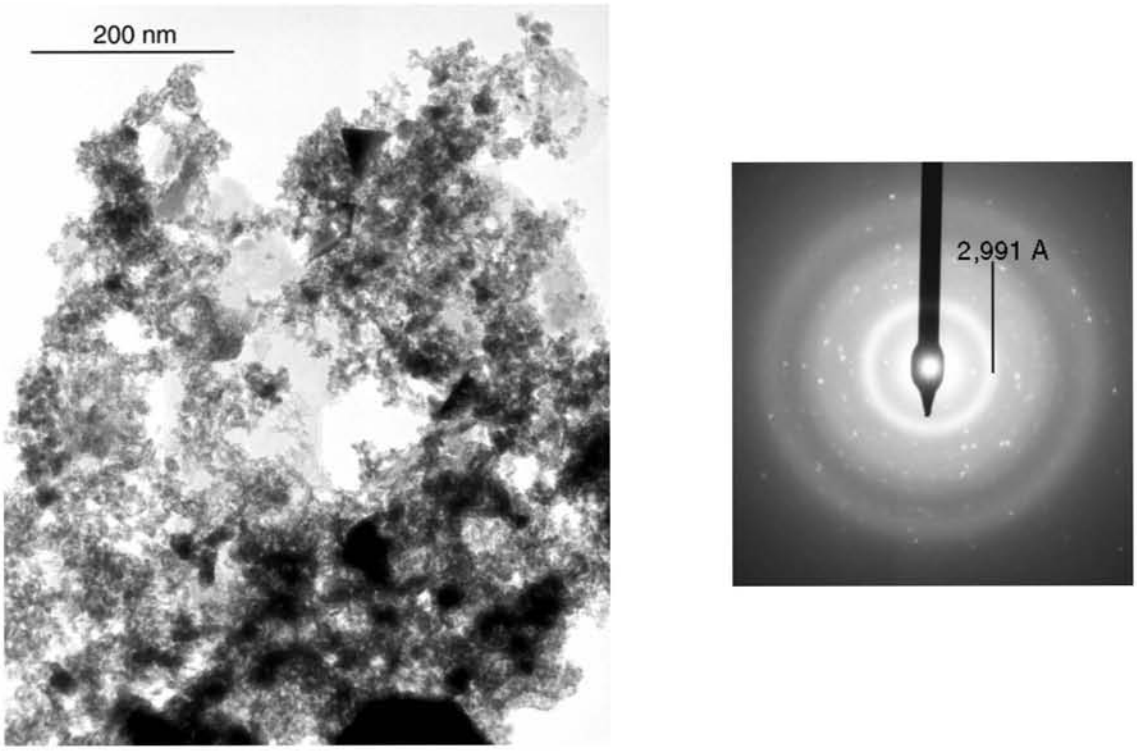


Figure 107 : Micrographie MET : zone oxydée et cliché de diffraction

L'analyse des clichés MET (Figure 103) montre la présence d'oxyde de plomb cristallisé (PbO_2 selon les résultats EDX de la Figure 104) en quantité non négligeable. Ces particules d'oxydes sont petites et sous forme de plaquettes, contrairement aux particules de plomb pur (Figure 105) qui peuvent atteindre des tailles de plusieurs centaines de nanomètres et qui sont sphériques. A noter que cet oxyde n'apparaît pas sur les clichés de diffraction des rayons X (Figure 102). La taille des cristallites donnée par la formule de Scherrer (Équation 14) est de 10,2 Å. La présence d'oxyde n'est pas dommageable pour l'étude car il peut servir de renfort dans le matériau massif. De plus, on note aussi la

présence de composés oxydés où seul le plomb est associé à l'ion oxyde et dans lequel le nombre d'oxydation du plomb n'est pas défini précisément (Figure 106). Dans ce cas, il s'agit de très petites particules, de faible cristallinité. A ce stade, on ne peut pas écarter l'existence de composés oxobromés probablement instables sous le faisceau du microscope (MET) et pouvant être à l'origine d'analyses chimiques par EDX peu précises. Le cliché de diffraction électronique reporté à la Figure 107) semble conforter cette interprétation car la raie forte observée à 2,99 Å est spécifique des composés oxobromés ($PbO/PbBr_2$ et $6PbO/PbBr_2$).

L'analyse granulométrique (Figure 108) montre que la taille de grains maximale est de 10 µm, à peine inférieure à celle du plomb commercial raffiné suivant le protocole de Cartigny [CAR04], mais la poudre possède également une population de petits grains beaucoup plus importante que la poudre commerciale avec une répartition étalée sur deux ordres de grandeur, de 100 nm à 15 µm. Cette caractéristique devrait être bénéfique lors de l'étape de compaction à froid car elle devrait permettre d'optimiser la densité des compacts. Comme précédemment, l'absence des petites particules observées au MET doit être due à leur agglomération. Les agglomérats résultants sont alors comptabilisés comme des grains de taille supérieure.

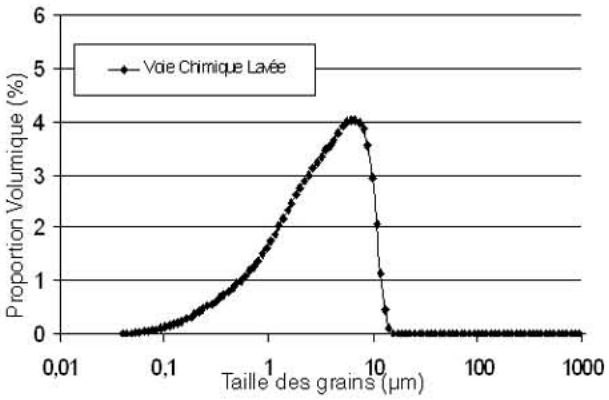


Figure 108 : Granulométrie de la poudre préparée par voie Chimique et lavée

Enfin, dans le but d'obtenir une poudre de plomb contenant une quantité de particules oxydées aussi faible que possible, un lavage à l'acide acétique dilué dans l'éthanol (1/30) déjà utilisé pour raffiner le plomb commercial peut être employé.

On observe alors un cliché de diffraction des rayons X exempt d'oxyde cristallisé (Figure 109). Ce passage à la solution de raffinage est devenu systématique afin de simplifier les opérations de lavage. La poudre ainsi lavée présente le même comportement qu'une poudre commerciale raffinée lors des essais de DSC (Figure 110), avec un pic à 390K qui est attribué au départ de l'acide acétique et un pic à 570 K attribué à la fusion de nanoparticules libres de plomb. Ces particules coalesçant, le pic de fusion n'est plus visible lors des passages suivants. Le pic vers 500 K n'a pas été attribué.

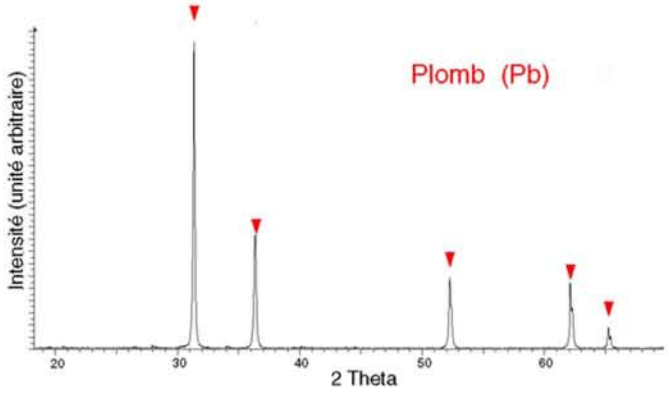


Figure 109 : Poudre lavée à l'éthanol-eau-acide acétique dilué dans l'éthanol (1/30) : Diffractogramme RX

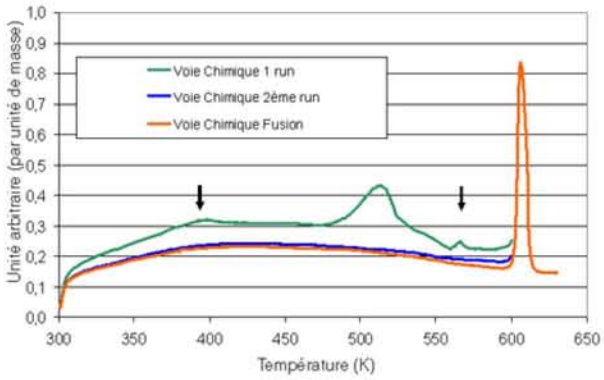


Figure 110 : Voie Chimique lavée : Courbe DSC

2.3.5 Bilan

La synthèse de poudre de plomb par voie chimique est possible en utilisant $PbBr_2$ comme précurseur et NaH comme réducteur. Le milieu de travail est le tétrahydofurane (THF) et l'alcoolate stabilisateur est le terbutanolate de sodium (tBuONa). Le lavage de la poudre à l'éthanol, puis à l'eau et, enfin, à l'acide acétique conduit à une poudre de plomb contenant des particules d'oxyde de plomb. Cette poudre possède une répartition granulométrique très large, dont la taille des grains n'est pas supérieure à 10 µm, avec une proportion relativement importante de grains de taille inférieure à 1 µm.

3 Conclusion et perspectives

On trouvera dans le tableau ci-dessous le résumé des résultats des différentes synthèses de poudre.

Méthode de synthèse	Avantages	Inconvénients
Lavage de poudres commerciales	Disponibilité des matières premières Simplicité de la mise en œuvre Renfort naturel par oxyde Quantités productibles élevées	Granulométrie élevée Répartition du renfort artificiel non contrôlée
Voie physique	Pureté de la poudre Granulométrie bimodale Sphéricité des particules Renfort contrôlable	Nécessité d'un plasma d'arc Limitation de la production
Voie chimique	Simplicité de la mise en œuvre Quantités productibles élevées Renfort naturel par oxyde Large distribution granulométrique (remarque : peut entrainer une croissance granulaire exagérée en fin de frittage)	Taux de renfort non contrôlé

La poudre idéale est de granulométrie fine et possède une distribution bimodale afin de permettre une compaction optimale. Elle contient une grande proportion de plomb pur et un renfort céramique ou oxyde. Les poudres qui répondent à ces caractéristiques sont indiquées ci-dessous.

- La poudre composite Pb/SiO_2 élaborée par voie physique : la répartition est parfaitement bimodale et le renfort oxyde est contrôlé.

- La poudre élaborée par voie chimique à partir de bromure de plomb réduit par l'hydrure de sodium et lavée à l'éthanol et à l'eau : cette poudre contient une certaine quantité d'oxyde non détecté au rayons X mais parfaitement visible au MEB et au MET. Cette poudre présente donc des nanoparticules de plomb et un renfort oxyde.

- La poudre élaborée par mélange de poudre commerciale raffinée présente encore une couche d'oxyde native en surface qui permet d'accentuer le renfort intergranulaire. De plus, il est possible d'y incorporer un renfort céramique, notamment des nanotubes de carbone, lors de l'opération de lavage.

Enfin, l'étude granulométrique des poudres par diffraction des rayons X a montré que les diverses techniques de préparation conduisent à la même longueur de cohérence des cristallites : aucun élargissement des pics de diffraction n'est mis en évidence (tableau ci-dessous). Par conséquent, il était inutile d'affiner davantage le traitement des spectres de diffraction dans le but de corréler l'éventuel élargissement des raies de diffraction aux tailles mesurées par MET.

	Plomb commercial raffiné	Plomb pur préparé par plasma d'arc (voie physique)	Plomb-SiO_2 pur préparé par plasma d'arc (voie physique)	Plomb préparé par voie chimique
Granulométrie des poudres	7,5 µm (fine = 200 nm)	1 à 35 µm (Agglomérats)	100 nm à 20 µm	10 nm à 15 µm
Taille des cristallites (selon Scherrer)	12,5 Å	11,2 Å	12 Å	10,2 Å après lavage

ELABORATION DE MATERIAUX MASSIFS MISE EN FORME ET CARACTERISATIONS PHYSICO-CHIMIQUES

Les grilles des batteries acides au plomb doivent répondre à certains critères liés aux contraintes d'utilisation. Ainsi, elles doivent être résistante à la corrosion en milieu acide sulfurique et résister au fluage sous l'action de leur propre poids afin que leur déformation reste faible pour ne pas entraîner de perte d'adhésion de la matière active ni de rupture de la grille.

Dans un premier temps les travaux récents qui ont défini les matériaux de référence tant sous forme d'alliage traditionnel coulé [BOUth03] que de matériau élaboré par métallurgie des poudres [CAR04] seront rappelés.

Dans un deuxième temps, les conditions de mise en forme employées seront précisées et les propriétés physiques des matériaux compacts élaborés, comme la dureté ou les résistances au fluage et à la corrosion, seront discutées.

1 Revue bibliographique

1.1 Compaction et Frittage

1.1.1 L'étape de mise en forme à froid

L'obtention d'un matériau massif comprend généralement une consolidation, c'est-à-dire l'agglomération des particules de poudre et une phase de densification dans laquelle la porosité est réduite, généralement par chauffage. Ces deux phases peuvent être indépendantes ou bien conduites simultanément.

1.1.1.1 Quelques généralités [TIJ3382] [TIJ3380]

L'étape de compaction s'accompagne d'une densification de l'empilement granulaire. Cette opération ne respecte pas l'intégrité des particules. La densification dépend de la pression exercée sur la poudre. La variation de masse volumique du compact peut être divisée en plusieurs étapes successives : le réarrangement des particules, la fragmentation qui est une déformation plastique des particules, le réarrangement de ces fragments et la déformation élastique du compact.

L'influence de la charge externe dépend du type de chargement, de la géométrie de l'ensemble et de la microstructure de la poudre [IPM93]. Plusieurs mécanismes de densifications sont répertoriés [IPM93] : la densification par déformation plastique ou fluage (power law creep) qui s'accompagne d'un mouvement de dislocations entre le centre du joint de grains et la surface externe du col formé entre les particules métalliques, la densification par diffusion d'atomes selon un gradient de lacunes ou de contraintes (dues aux rayons de

courbure) entre les mêmes zones (diffusional creep) qui sera détaillée dans les mécanismes du frittage.

Par ailleurs, le glissement aux joints de grains (ou mécanisme de densification par fluage) intervient pour les forts taux de déformation par mouvement relatif des grains. La poudre idéale ne présente pas d'impureté de surface, présente une morphologie équiaxe, une taille submicronique, une distribution resserrée et les agglomérats possèdent une bonne coulabilité.

1.1.1.2 Les procédés

1.1.1.2.1 Le laminage et l'extrusion

Le laminage est d'un coût faible, peut être étanche aux poussières et permet de monter jusqu'à la température de 1000°C pour des poudres métalliques. En revanche, il introduit des défauts d'aspect, un échauffement du produit et une hétérogénéité entre la surface et le cœur. Il est possible d'utiliser le gavage pour l'alimentation de la machine (pour des pressions comprises entre 0,1 et 1 MPa). La masse volumique sera fonction de la largeur de la gorge (l'espace entre les cylindres) du fait de l'augmentation de pression induite par un rétrécissement de cette gorge. D'une manière générale, la pression croit avec la pression de gavage et le diamètre des cylindres.

Le procédé d'extrusion fait appel aux mécanismes abordés en rhéologie des poudres car il exploite le cisaillement des poudres. On distingue quatre familles de comportement : la pseudoplasticité, la viscoélasticité (élasticité puis comportement liquide par relaxation), la rhéofluidisation et le rhéoépaississement (poudres rhéopectes ou thermoplastiques). La rhéologie est contrôlée par les différentes zones de l'extrudeuse. Les compacts obtenus nécessitent généralement un post-traitement (séchage, refroidissement, élimination des additifs,…). L'avantage principal de l'extrusion est la variété de diamètres précis disponibles et la possibilité de faire des profilés continus. En revanche, la pression est dépendante de la rhéologie du matériau, l'extrudé nécessite parfois une consolidation, et il possède souvent des défauts de surface.

Ces étapes interviennent parfois après les étapes de consolidation et de densification [LEE04] [LANG02].Le produit massif obtenu peut subir une recristallisation lorsqu'il est traité à chaud par laminage ou extrusion [EST99].

1.1.1.2.2 Le pressage

La mise en forme de la poudre peut être effectuée par pressage. La pression exercée peut dépasser 500 MPa. Différents modes de liaison entre les particules métalliques peuvent intervenir : les forces intermoléculaires, les couches adsorbées, la liaison solide par fusion locale au point de contact, les accrochages mécaniques ou la création par rupture de nouvelles aires de contact réactives. La masse volumique croît avec la pression, la

lubrification externe (à l'interface matrice/poudre) mais décroît avec l'épaisseur et la section du compact.

Les différents procédés utilisés sont le pressage uniaxial [HEIL97] [HEIL02] (compactage à cylindre, pastillage ou compression) et le pressage isostatique (on parle alors de Hot Isostatique Pressing, HIP, lorsque le pressage est conduit à chaud) [LUC02].

Sans liant, les matériaux fragiles se tassent avec difficulté et l'évacuation de l'air occlus est lente, ce qui allonge le temps d'opération. Le pressage uniaxial induit une distribution inhomogène de la charge dans le comprimé. L'homogénéisation est difficile lorsqu'il n'y a pas d'écoulement macroscopique.

La compression uniaxiale (ou pastillage) peut se pratiquer à froid. La vitesse de pastillage influe sur la compaction. En effet, lorsque cette vitesse est trop importante, l'air interstitiel résiduel ne peut pas s'échapper, la masse volumique reste faible en général (pas de réarrangement), la relaxation élastique est importante, l'aire de contact entre les particules diminue et les tensions internes augmentent. Par conséquent, l'influence du pastillage sur la solidité du produit dépend des caractéristiques initiales de la poudre.

Le pressage isostatique n'introduit pas d'hétérogénéité (au contraire du pressage uniaxial). Le taux de densification est élevé, ce qui permet, dans certains cas, d'éviter les lubrifiants et les liants.

Certains auteurs [LANG02] [CHAM02] [YAM03] [LEE04] compriment dans un premier temps la poudre à froid jusqu'à un taux de densification variable, puis ils recuisent, généralement sous hydrogène en vue de réduire la couche d'oxyde qui peut s'être formée [LANG02], afin de densifier le matériau par frittage. D'autres auteurs [HEIL97] [HEIL02] [LUC02] [GUI98] [YAM03] emploient la technique de pressage à chaud, qui implique que les opérations de consolidation et de densification se font simultanément, généralement sous vide. Cette opération est souvent suivie d'un recuit afin de relaxer les contraintes introduites par le pressage [HEIL02].

L'étape de densification peut également prendre la forme d'une compression dynamique [YAM03] ou d'un forgeage par compression répétée de la poudre [SHIN93].

1.1.2 Frittage en phase solide

1.1.2.1 Définition et forces motrices

Le frittage est un procédé activé thermiquement, irréversible, sans fusion complète et qui entraîne le « soudage » des particules élémentaires ou agglomérats. Différents processus peuvent intervenir. On peut observer la fusion/solidification d'un composant mineur ou la migration d'atomes entre grains (à partir de 0,6 T_f). La porosité est maîtrisée et

la résistance mécanique à chaud augmente. La microstructure est bien contrôlée et homogène. Ce procédé reste malgré tout en général empirique

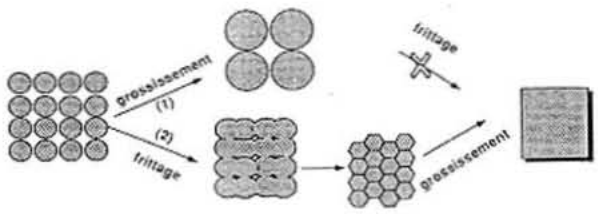


Figure 111 : Mécanismes de réduction de l'énergie superficielle par croissance ou frittage [CAR04]

Le frittage est défini [BER93] comme le développement de liaisons entre les grains d'un milieu pulvérulent ou d'un aggloméré par la diffusion d'atomes ou de molécules sous l'action de contraintes superficielles ou de la température. Cette définition suppose qu'il n'y ait jamais fusion totale de l'échantillon. Le frittage a pour force motrice l'excès d'énergie superficielle du milieu poreux par rapport au matériau massif. Comme l'énergie superficielle est le produit de la tension interfaciale par la surface, la diminution de l'énergie libre passe par la réduction de la surface spécifique [IPM93] [TIJ3380] ou par le développement d'interface moins énergétique (passage d'une interface solide-gaz à une interface solide-solide). Cette diminution peut se faire de différentes manières, c'est pourquoi on observe la compétition entre le phénomène de grossissement de grain et celui du soudage des grains, qui est le frittage proprement dit [BER93].

1.1.2.2 Etapes du frittage

Les différentes étapes de frittage s'accompagnent généralement de changements de volume [BER93] [IPM93] (Figure 112). Si le système contient des matières volatiles, leur évaporation du milieu induit un premier retrait. Dans un deuxième temps, l'élévation de température entraîne une augmentation du volume par dilatation thermique (avec cristallisation ou transformation allotropique éventuelles) [TIJ3380]. Ensuite viennent les processus de densification, donc de diminution de volume. Comme pour l'étape de compaction, cela débute par le réarrangement des agglomérats ou des particules. Notons que ce réarrangement est peu important en l'absence de phase liquide et qu'il dépend de la dureté des agglomérats (plus les particules sont dures, moins le réarrangement sera important, ce qui peut aller jusqu'à une inhibition du frittage) [BER93].

Ensuite, la formation de ponts entre les grains se fait par diffusion de matière. Ces déplacements peuvent se faire à partir de la surface par évaporation/condensation, par diffusion superficielle ou par diffusion en volume (minoritaire) [BER93]. On peut n'observer qu'une croissance des cols par diffusion en volume, les centres des grains restent alors immobiles et la densité constante. La matière peut aussi provenir du joint de grains. Ce processus est en général majoritaire grâce au coefficient de diffusion plus élevé des espèces

le long du joint de grains [BER93]. La matière peut traverser le joint de grains (diffusion de Coble), passer par l'intérieur de grain (diffusion de Nabarro-Herring) ou utiliser le déplacement des dislocations. Dans le cas où la matière provient du joint de grains, les centres de gravité des grains se rapprochent et l'on observe un retrait (Figure 113). Notons que les grains doivent glisser afin de s'adapter à ce retrait et que cette étape peut être limitante [BER93].

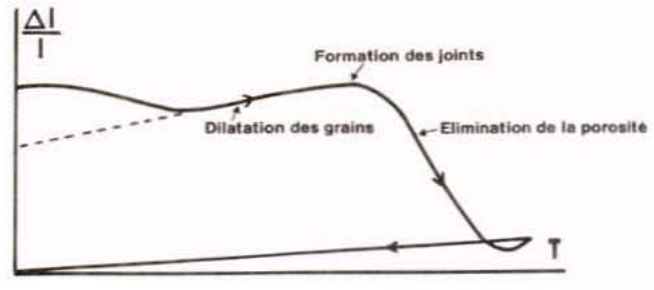


Figure 112 : Courbe dilatométrique d'une céramique en cours de frittage [BER93]

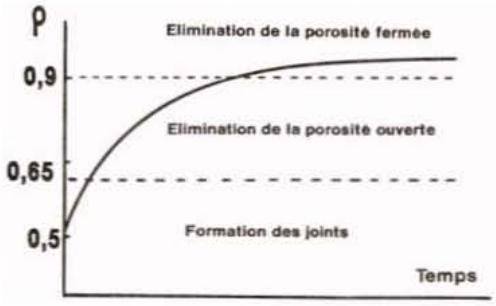


Figure 113 : Densité d'une céramique en cours de frittage [BER93]

Ces processus conduisent à la formation d'un squelette granulaire avec des pores ouverts. Les pores ouverts diminuent de volume par apport de matière provenant du volume d'un des grains voisins ou des joints de grains pour finir par former la porosité fermée. Cette étape est modélisée par un modèle géométrique d'empilement de grains et de pores nommé cuboctaèdre de Kelvin [COB61-1].

Lors de l'étape d'élimination de la porosité fermée et s'il n'y a pas de grossissement de grains, la loi qui régit l'élimination des pores est linéaire selon le temps et repose sur la diffusion en volume [COB61-2]. En réalité, en fin de frittage, le grossissement de grains concurrence de plus en plus fortement l'élimination des pores. De plus, une croissance trop rapide entraîne les pores situés aux joints de grains vers l'intérieur des grains, ce qui les rend plus difficiles à éliminer. Le frittage sous vide entraîne une meilleure densification car il n'existe alors pas de pression interne (dans les pores) qui viendrait contrecarrer l'action de la force motrice [BER93]. L'élimination des pores se fait aussi par pression capillaire due à la tension superficielle $\sigma=2\gamma/r_{pore}$ [IPM93].

Les lacunes permettent la disparition des pores principalement par annihilation aux joints de grains. Il est donc nécessaire, pour une bonne densification, de conserver les joints de grains qui restent le principal débouché des lacunes. On contrôlera donc la croissance des grains afin de garder une proportion suffisante de joints de grains au cours de la densification. Le gaz contenu dans les pores ne pourra être évacué que par diffusion. Cette diffusion ne sera possible que si le gaz à éliminer est soluble dans la matrice solide [TIJ3380].

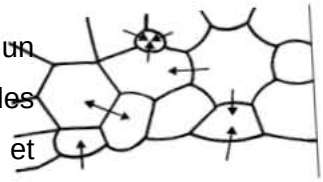


Figure 114 : Disparition des petits grains au profit des plus gros [CAR04]

Si on n'observe pas de soudage des grains mais un grossissement des gros (concaves, en tension) au détriment des petits (convexes, en compression), on obtient alors des grains et des pores plus gros, donc un changement d'échelle de la microstructure (Figure 114). Ce phénomène est néfaste à la densification par la création de gros pores et la disparition des joints de grains [BER93]. Les différences de gradient chimique des surfaces concaves (en dépression par rapport à une surface plane [TIJ3380]) et convexes expliquent que les petits grains disparaissent au profit des gros grains: en effet, du fait de la forme des joints de grains la matière migre des zones en compression (petits grains) vers les zones en tension (gros grains) [BER93]. La croissance des grains peut être ralentie par introduction de corps étrangers qui vont bloquer le déplacement des joints de grains, par création d'une phase vitreuse non réactive, par diminution de la taille des particules, par réduction des paliers de cuisson ou par refroidissements brefs et rapides pour augmenter la nucléation [TIJ3380].

L'élévation de température, si elle se poursuit alors, entraîne de nouveau une dilatation thermique classique des matériaux tandis que le retour à une température plus basse permet une diminution de volume. Ces différentes étapes ne sont pas nécessairement successives mais peuvent être simultanées.

1.1.2.3 Rôle des paramètres expérimentaux

La granulométrie et la répartition granulométrique influencent beaucoup les mécanismes de frittage. En effet, la diffusion superficielle, qui n'entraîne pas de retrait, est favorisée par une faible granulométrie, ainsi que par de basses températures de traitement [BER93]. Ainsi, le cuivre fritte à 600°C par diffusion en volume si r>10 µm et par diffusion superficielle si r<10 µm [BER93].

De même, le temps de frittage est diminué par l'emploi d'une plus faible granulométrie sur la base de la loi de Herring (Équation 20) :

$$(t_1/t_2) = (r_1/r_2)^m \qquad \textit{Équation 20}$$

où t_i sont les temps de frittage pour les différentes granulométries, r les rayons des grains et m un coefficient qui dépend du type de diffusion. Ce coefficient vaut 3 pour une diffusion en volume et 4 pour une diffusion aux joints de grains [BER93]. De plus, pour des nanopoudres, le retrait est plus important (et ceci à une température plus faible que pour les poudres micrométriques) [BIG93] et le contrôle de la structure peut se faire à l'échelle de la dizaine de nanomètres [CHAM02]

La répartition granulométrique permet une meilleure densification à cru [BER93] notamment par intercalation des fines [IPM93]. Toutefois, l'inhomogénéité des tailles de

grains entraîne une inhomogénéité des températures, mécanismes et vitesses de frittage des grains, et donc un frittage différentiel qui peut mener jusqu'à la formation de fissures.

La vitesse de frittage peut être augmentée par une élévation de température, par la présence d'une atmosphère réactive, par l'introduction d'agents dopants (cations de valence différente par rapport au cation « hôte » pour les céramiques ioniques par exemple), par suppression des impuretés dans les particules pour augmenter l'énergie de surface, par création d'une phase vitreuse ou par pressage à chaud [TIJ3380]. L'atmosphère peut être catalyseur de diffusion superficielle, par exemple H_2O pour MgO et TiO_2 [BER93] ou bien peut permettre d'évacuer les gaz contenus dans les pores. Ainsi, le frittage sous hydrogène permet de limiter la présence d'oxygène occlus et, par conséquent, de porosités fermées dans le matériau [JOU84].

Si on fritte un mélange constitué de particules A et B, le retrait du composite dépendra de l'interdiffusion entre les matières A et B. Si il y a peu d'interdiffusion, le retrait sera plus faible que celui de chaque matériau pris séparément, si les atomes ont même mobilité, le retrait peut être supérieur à celui de chaque constituant et si les atomes ont des mobilités différentes, une particule grossira aux dépens de l'autre (effet Kirkendall).

1.2 Application au plomb et à ses alliages

1.2.1 Influence de la granulométrie des poudres de plomb

Plus les particules métalliques sont petites, plus leur température de fusion est abaissée [QI05], notamment du fait de la grande proportion d'atomes en surface de ces particules. Pour une particule sphérique, on obtient la relation $T_{fusNano}=T_{fusSolide}$ (1-2d/D), où $T_{fusSolide}$ est la température de fusion du solide, d est le diamètre de l'atome et D le diamètre de la particule. Ainsi, Ben David et al. [TBD95] ont établi une courbe de température de fusion en fonction de la taille des particules de plomb stabilisées dans la silice afin de se prémunir des phénomènes de coalescence.

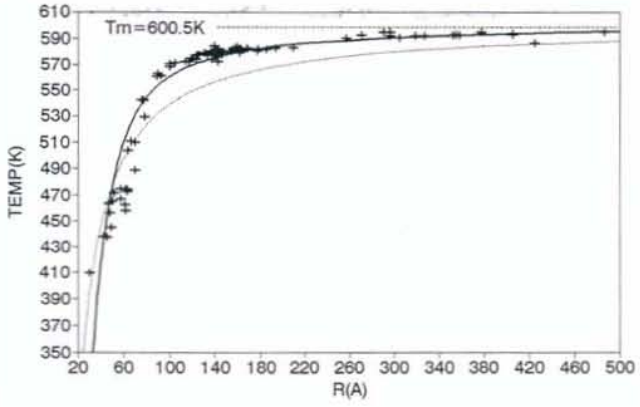


Figure 115 : Influence de la taille des grains sur la température de fusion [TBD95]

1.2.2 Influence de l'atmosphère de compaction et conséquence sur le taux d'oxyde

Il est admis que la couche superficielle d'oxyde en surface des particules de plomb empêche la densification lors du frittage sous charge (P = 17,5 MPa, T = 270-300°C, 5 heures, sous vide) [HIG78]. Les phénomènes de transport de surface sont alors dominants.

Si le frittage est conduit sous hydrogène, la couche d'oxyde est supprimée et on observe une densification. La microstructure est différente suivant que le frittage est conduit à 280 ou 290°C. A ces hautes températures, on observe la fermeture de la porosité et la croissance des cols. Le taux maximum de densification est de 85%. Une température de frittage de 150°C (0,7 T_f) est également évoquée dans la littérature pour des poudres micrométriques de plomb [GEI99].

On peut également chercher à retirer la couche d'oxyde par un traitement chimique [KIN80]. La poudre est désoxydée par l'acide chlorhydrique 1,6N pendant 20 s avant d'être lavée au glycérol puis au méthanol. La poudre est séchée et compactée sous une charge de 14 MPa pendant une minute afin de limiter le piégeage du solvant. Le frittage est mené à 200°C dans le glycérol (ou sous vide) sous une charge de 50 MPa et conduit à un taux de densification de 90%.

1.2.3 Influence de la charge appliquée au cours du frittage

Les travaux récents de Cartigny et Al. [CAR07-2] ont montré que l'obtention d'une densification optimale d'une poudre de plomb micrométrique sans croissance anormale des grains ne pouvait se faire que par l'application contrôlée de la charge et de la température lors du frittage.

Pour déterminer ces conditions, cet auteur s'est attaché à étudier le comportement de poudres commerciales de plomb raffiné et de poudres composites constituées de plomb et de céramiques respectivement SiO_2, Y_2O_3, SiC et TiO_2, cette dernière présentant les meilleures caractéristiques. Leur caractérisation après compaction à froid et traitements thermomécaniques sous diverses conditions a été réalisée par métallographie, densimétrie, granulométrie et mesure de dureté.

Concernant les poudres de plomb raffiné, cet auteur a montré que le frittage naturel réalisé au cours d'une montée en température de 0 à 285°C s'accompagne d'une dédensification du compact. Il relève une diminution de 3% de la densité de la pièce, observe une porosité importante (Figure 116) ainsi qu'une absence de retrait sur la courbe dilatométrique (Figure 117).

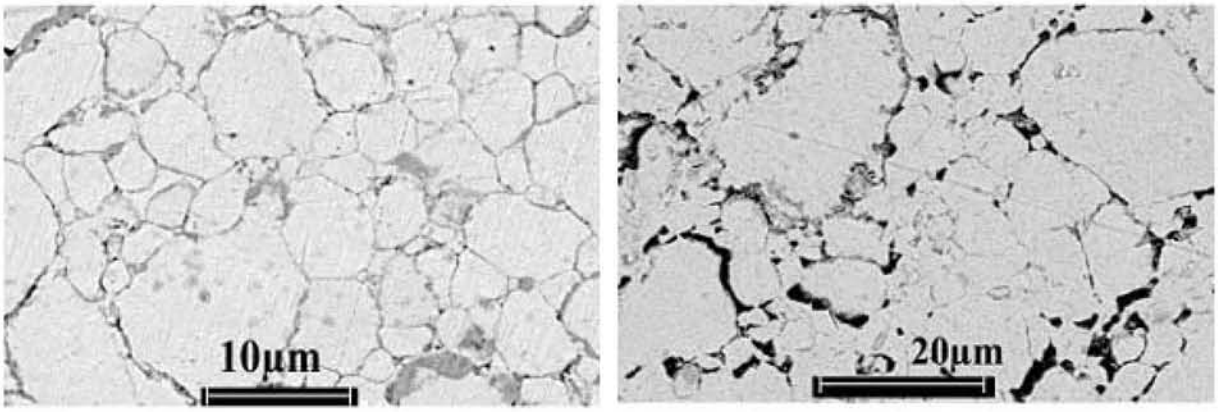


Figure 116 : Micrographies optiques des échantillons de plomb pur compacté à froid (a) et après l'essai dilatométrique (b) [CAR04].

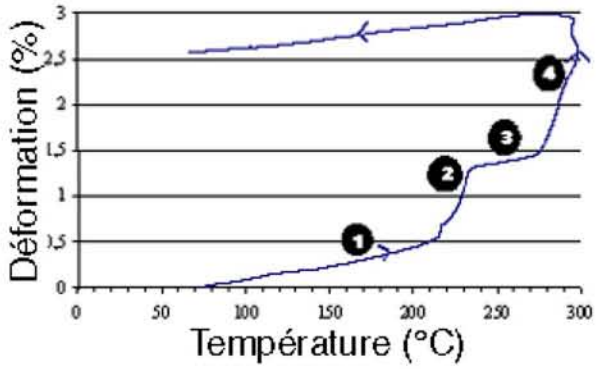


Figure 117 : Analyse dilatométrique pour un échantillon de poudre de plomb pur pré-compactée à froid (T_{max}=284,8°C) [CAR04].

Pour pallier cet effet néfaste, l'emploi d'une charge extérieure a été éffectué. Les résultats obtenus ont montré que l'application d'une contrainte sur la pièce en température accélère non seulement les mécanismes traditionnels de frittage, mais active également la déformation plastique dont l'action a été décisive pour la densification et la mise en forme (Figure 118). Il en a déduit une valeur optimale fixée à 220 MPa qu'il convient d'appliquer par paliers au cours de la montée en température (Figure 119).

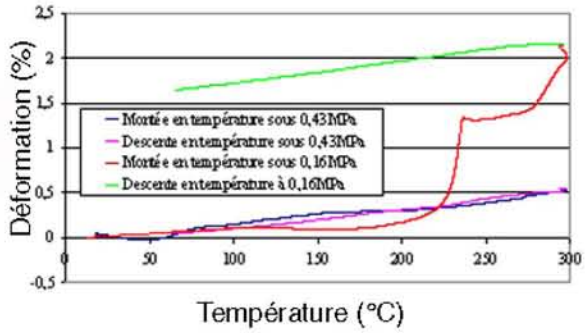


Figure 118 Tests dilatométriques sous une charge de0,43MPa et 0,16MPa pour un échantillon de plomb pur pré-compacté à froid (P=220MPa) [CAR04].

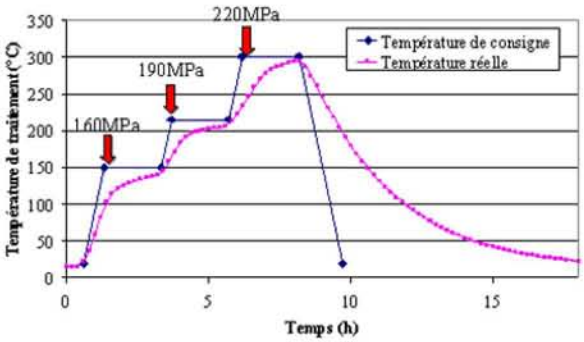


Figure 119 : Protocole de frittage sous charge optimisé pour une poudre de plomb pur [CAR04]

Concernant les poudres composites de plomb/TiO_2, Y. Cartigny a montré l'effet bénéfique dû à la présence aux joints de grains de particules céramiques qui servent d'obstacles au mouvement de ceux-ci en stabilisant la microstructure, et notamment en limitant la croissance granulaire même en condition de frittage naturel (Figure 120).

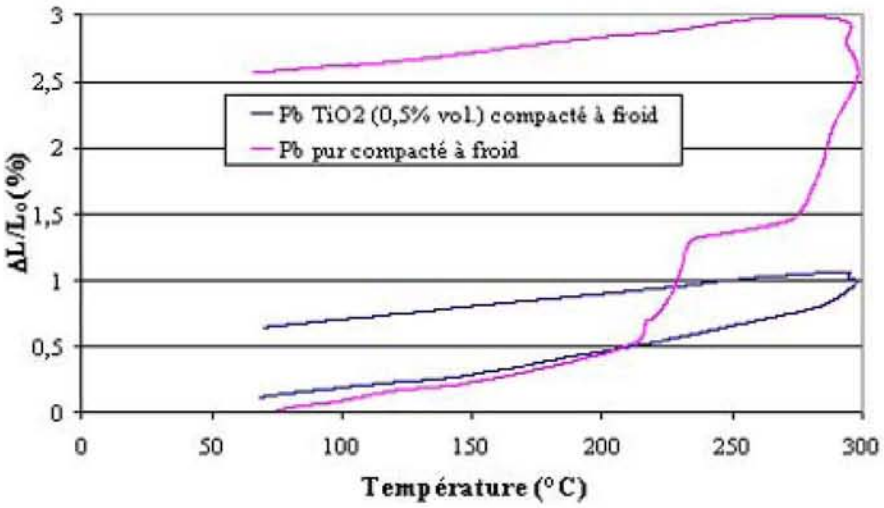


Figure 120 : Effet d'un ajout de 0,5% en volume de TiO_2 sur le comportement dilatométrique d'un compact de plomb pur entre la température ambiante et 300°C [CAR04].

Enfin, les mesures de porosité ouverte menées par pycnométrie à hélium sur des composites obtenus par frittage sous charge et pour différentes nuances de renforts ont montré que (Figure 121) :

- l'ajout de dioxyde de titane au plomb pur, à des proportions qui peuvent atteindre 3% en volume, ne génère pas de porosité ouverte ;

- à l'inverse, la présence de silice entraîne une augmentation significative de la porosité ouverte probablement due à la présence d'agglomérats grossiers de silice dans la poudre initiale ;

- l'apport d'yttrine ne semble pas modifier le taux de porosité du fritté.

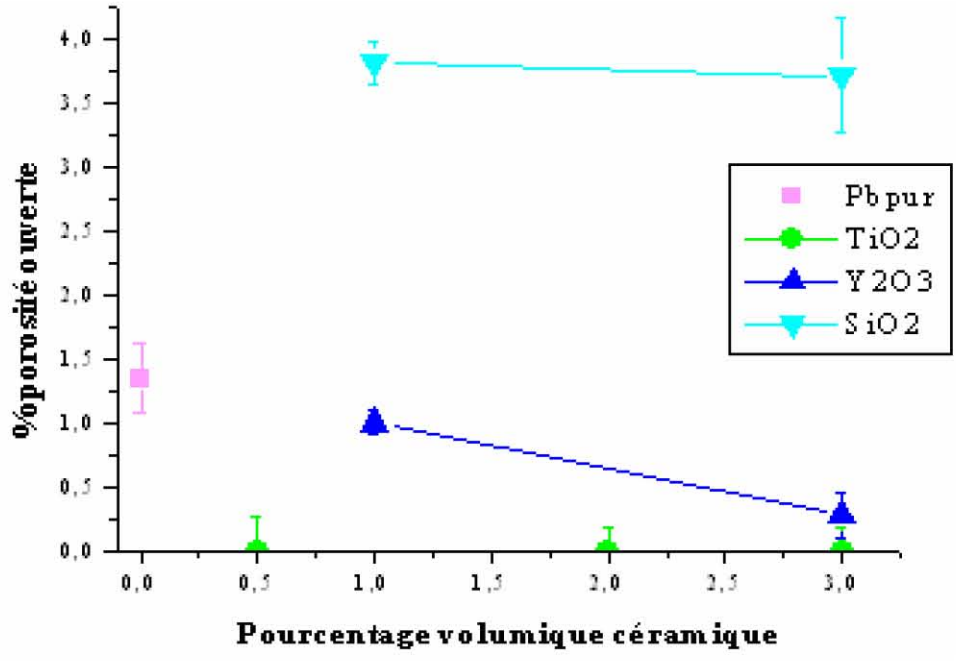


Figure 121 : Evolution de la porosité ouverte des composites plomb-céramique en fonction de la fraction volumique de renfort [CAR04].

1.3 Bilan et orientation suivie pour la compaction des poudres

A la lumière des informations bibliographiques recensées ci-dessus, il semble que plusieurs voies de frittage peuvent être envisagées. Cependant, en vue de poursuivre les travaux du laboratoire et pour faire suite aux travaux de Y. Cartigny, il semble judicieux d'appliquer ses conditions de densification optimisées spécifiquement pour les poudres à base de plomb aux nouveaux matériaux pulvérulents élaborés au cours du présent travail et décrits au chapitre précédent. De plus, une attention particulière doit être portée à l'étude du système composite Plomb-Silice qui semble prometteur, contrairement aux matériaux de même type étudiés par Y. Cartigny, dans la mesure où la caractérisation des composés pulvérulents a montré que la silice n'y est pas agglomérée.

2 Elaboration des matériaux massifs et caractérisations : résultats

La procédure utilisée pour réaliser les matériaux massifs de forme cylindrique est décrite au chapitre « matériels et méthodes ». On peut rappeler les deux étapes principales :

- une compaction uniaxiale à froid sous une charge de 220MPa pratiquée sous vide primaire (10^{-3} atm) ;
- un frittage sous charge réalisé par paliers de température et pression atteignant la température maximum de 290°C et la pression de 220 MPa.

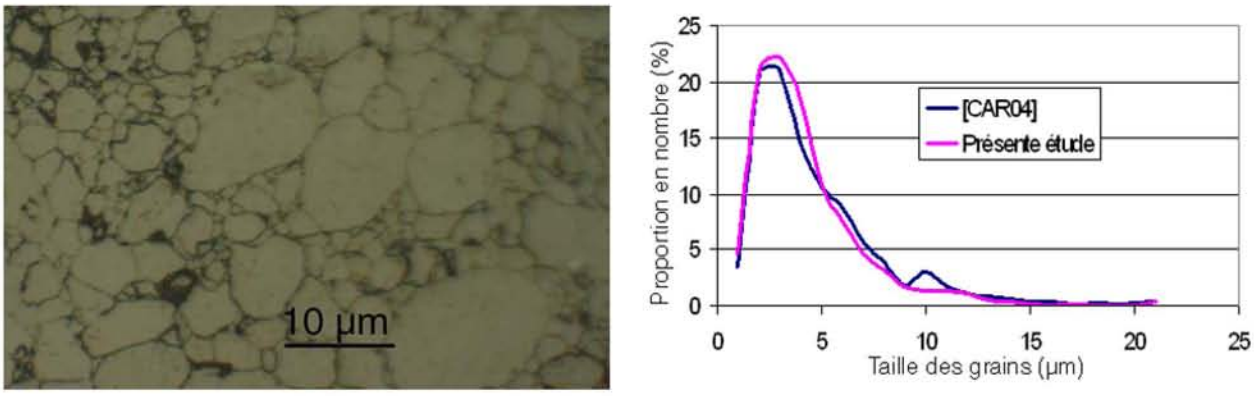
Les taux de densification issus des mesures de densité géométrique des matériaux après chacune de ces deux étapes principales ont été mesurés chaque fois que le nombre d'échantillons le permettait. Les tests de fluage ont été réalisés à 80°C sous une contrainte de compression de 1,15 MPa pour simuler les conditions extrêmes rencontrées par les batteries automobiles, application principale visée par cette étude.

2.1 Poudre commerciale raffinée

2.1.1 Mise en forme et dureté

Après compaction à froid, la densité du matériau a été mesurée et elle est de l'ordre de 96,3%. La microstructure des matériaux a été également caractérisée par l'évaluation de la distribution granulométrique (Figure 122). Celle-ci est sensiblement identique à celle des poudres traitées pat Y. Cartigny [CAR04]. On peut noter que le diamètre moyen adopté par la majorité des grains est centré sur 4 µm et qu'il pourrait exister une diminution de la proportion de la famille granulaire de 10µm de diamètre par rapport aux poudres de Cartigny (3% à 10 µm).

Après compaction chaud, le taux de densification est de l'ordre de 97% et la dureté moyenne l'ordre de 12 Hv_2.



a. *b.*

Figure 122 : a) microstructure des poudres commerciales raffinées compactées à froid ; b) distribution granulométrique

L'essai dilatométrique permet de mettre en évidence la dédensification du compact de poudre commerciale au cours du cycle thermique et semble se singulariser de celui de Y. Cartigny (Figure 117) en ne présentant qu'une étape de dilatation excessive (α = $72.10^{-6}K^{-1}$)

(Figure 123). L'emploi optimum de cette poudre dans le but de réaliser des matériaux massifs nécessite donc la mise en œuvre d'une montée en température modérée (Tmax = 290°C) associée à l'application progressive d'une pression, comme c'était le cas de la poudre du même type utilisée par Cartigny. La Figure 124 donne une illustration de l'effet d'un traitement de compaction partiel mais optimum sur ce type de poudre. A l'issue du cycle complet (T_{max}=290°C et P_{max}=220 MPa), la densité du compact atteint 97% tandis que sa microstructure ne révèle pas de grossissement particulier des grains (Figure 125).

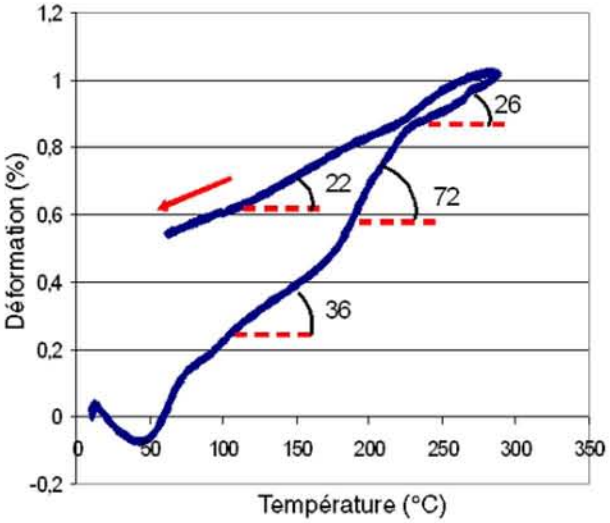


Figure 123 : Poudre commerciale raffinée : Courbe dilatométrique réalisée sous une charge de 0,01 MPa.

La flèche rouge indique le sens d'évolution de la température.

Les valeurs réelles sont les coefficients de dilatation au facteur 10^{-6} près.

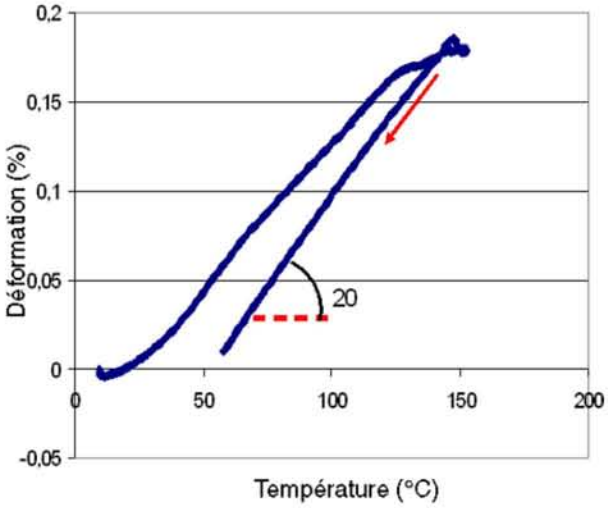
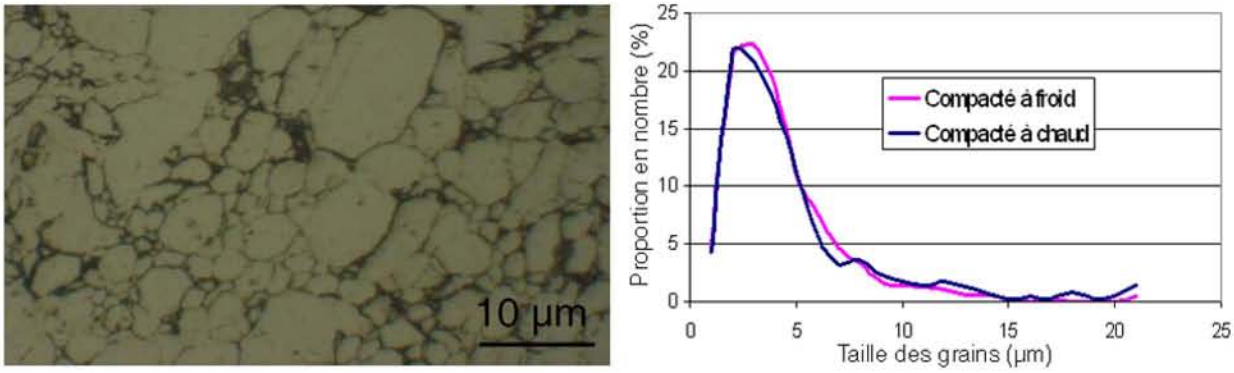


Figure 124 : Poudre commerciale raffinée : Courbe dilatométrique réalisée sous une charge de 0,29 MPa.

La flèche rouge indique le sens d'évolution de la température.

Les valeurs réelles sont les coefficients de dilatation au facteur 10^{-6} près.



a. *b.*

Figure 125 :a) Microstructure de la poudre commerciale raffinée et compactée à chaud (290°C sous 220 MPa) b) granulométrie

2.1.2 Evolution de la dureté

L'évolution de la dureté des échantillons de poudres de plomb commerciales raffinées compactées à chaud a été étudiée sur une période de près de deux ans. Aucune variation sensible n'a été observée (Figure 126) : elle reste fixée aux alentours de 12,5 Hv_2 soit 1,5 point supérieur à celle des matériaux du même type élaborés par Y. Cartigny [CAR04].

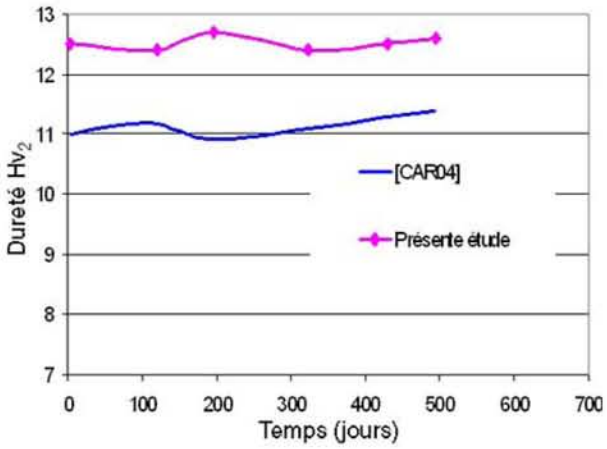


Figure 126 : Evolution de la dureté d'un échantillon à base de poudre commerciale raffinée et compactée à chaud [CAR04]

2.1.3 Comportement en condition de fluage (1,15 MPa et 80°C)

L'échantillon élaboré à partir de poudres commerciales raffinées compactées à chaud possède une vitesse de fluage secondaire de $1{,}48.10^{-10}$ s^{-1} (Figure 127). Sa comparaison à la valeur obtenue par Yohann Cartigny [CAR04] dans les mêmes conditions ($2{,}36.10^{-10}s^{-1}$) montre que le nouveau matériau offrirait une résistance améliorée de 40% à cette sollicitation typique de l'application batterie envisagée. De plus, la dureté du compact après fluage, soit après un maintien à chaud et sous contrainte, est passée de 12,5 à 13,4 Hv_2.

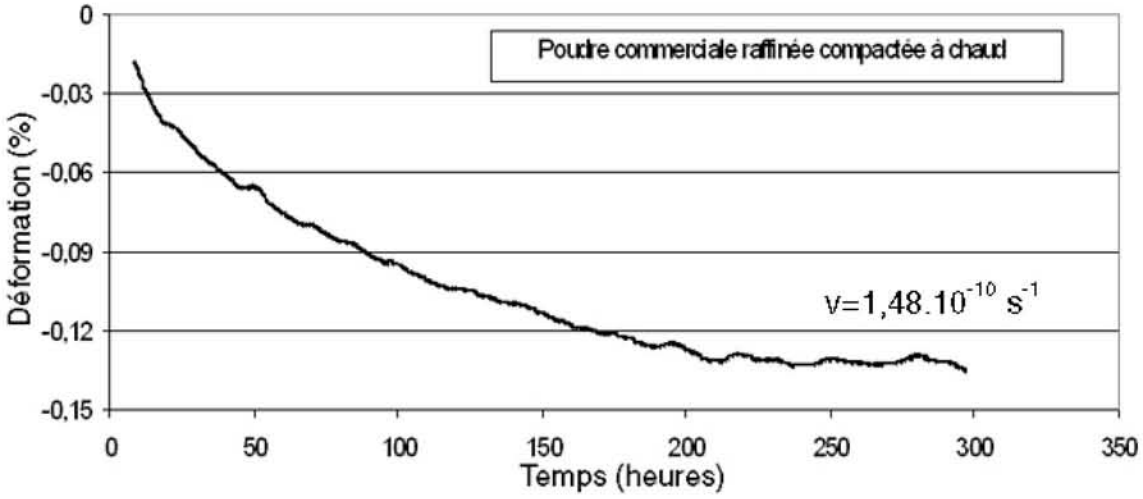


Figure 127 : Fluage sous une contrainte de 1,15 MPa à 80°C d'un échantillon de poudre de plomb commerciale raffinée, compactée à chaud

2.2 Composite poudre de Plomb-NanoTube de Carbone (NTC)

2.2.1 Matériau composite obtenu par mélange mécanique

Le mélange des nanotubes de carbone et de la poudre de plomb commerciale lavée a été réalisé par broyage dans un mortier en agate.

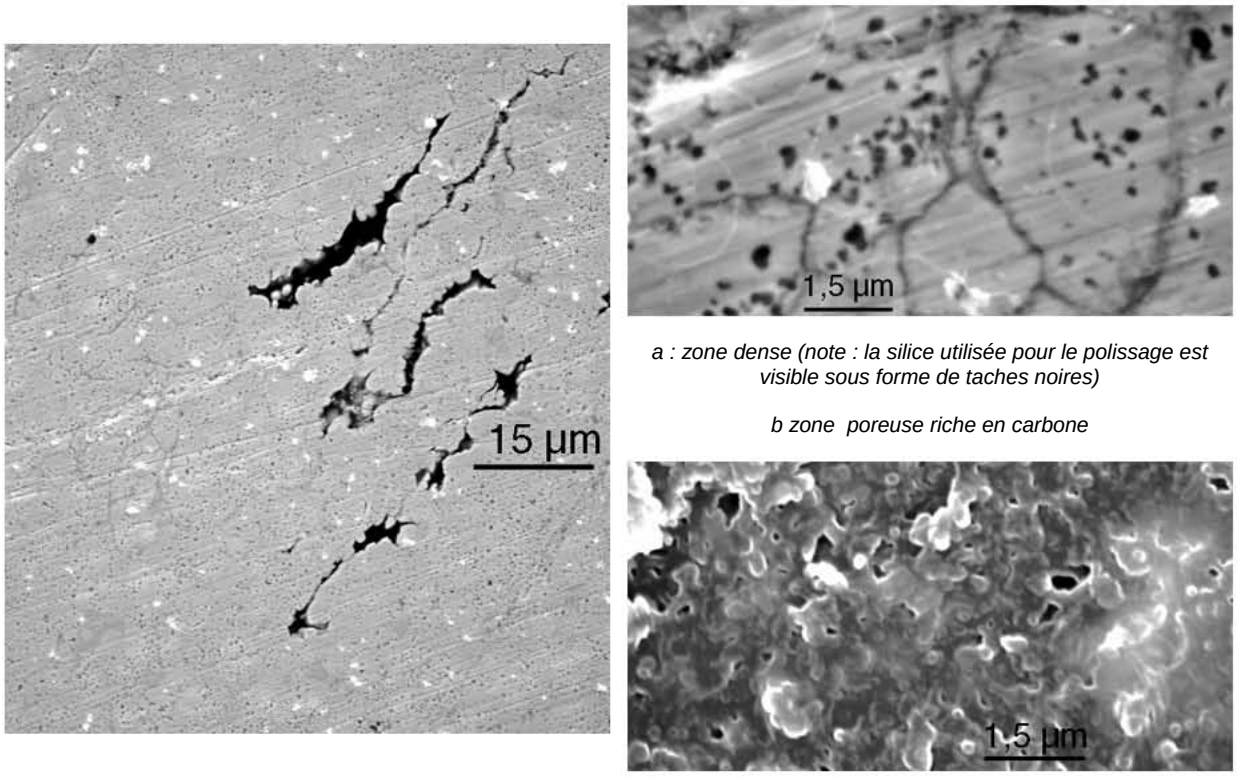
2.2.1.1 Mise en forme et dureté

La faible quantité de précurseurs n'a pas permis de multiplier le nombre d'échantillons et il n'a pas été possible de mesurer la densité du compact à froid. Après compaction à chaud, le taux de densification n'atteint que 96,5% mais la dureté est augmentée jusqu'à 14 Hv_2. Les analyses microstructurales révèlent l'existence de deux faciès particuliers (Figure 128) :

- des zones denses dont la proportion a été estimée par analyses d'images à 85% surfacique ;

- des zones présentant de vastes pores pouvant être assimilés à des fissures et dont la proportion surfacique est donc de 15%.

Ces pores sont plus riches en carbone que le reste de l'échantillon, montrant ainsi que la répartition des nanotubes de carbone ne s'est pas faite de façon homogène au sein de la matrice. Néanmoins, ceci ne semble pas avoir affecté la dureté du matériau.



a : zone dense (note : la silice utilisée pour le polissage est visible sous forme de taches noires)

b zone poreuse riche en carbone

Figure 128 : Micrographie MEB de la poudre commerciale lavée alliée au NTC ; a) détail de la zone dense, b) détail de la zone poreuse

2.2.1.2 Comportement en fluage

La vitesse de fluage secondaire est égale à $1{,}34.10^{-10}$ s^{-1} (Figure 129). Elle est sensiblement inférieure (9%) à celle obtenue d'un échantillon sans nanotubes de carbone.

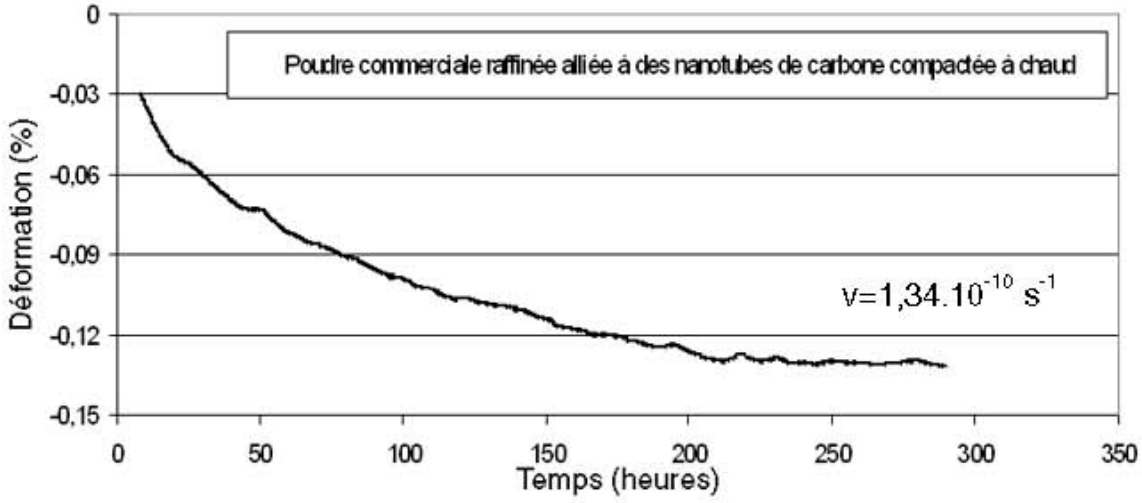


Figure 129 : Fluage sous une contrainte de 1,15 MPa à 80°C d'un échantillon de poudre composite de plomb commerciale raffinée alliée à des nanotubes de carbone, compactée à chaud

2.2.2 Matériaux composites obtenus par mélange dans l'éthanol

La nouvelle procédure de mélange des deux constituants du matériau composite a permis d'améliorer la densification à froid l'amenant à 97%. La microstructure révèle effectivement que la proportion de zones poreuses a diminué au profit des zones denses qui représentent maintenant 97% de la surface analysée. Toutefois, cette optimisation de la compacité ne semble avoir aucune incidence sur la dureté qui reste égale à 14 HV_2.

2.3 Voie Physique pure

2.3.1 Mise en forme et dureté

Bien que la poudre de plomb pur élaborée par voie physique soit pré-agglomérée et pré-frittée, la compaction à froid conduit tout de même à des densités très importantes de l'ordre de 98 et 99% qui confèrent au compact des caractéristiques physiques très proches de celles du plomb pur. Ainsi, sa dureté ne dépasse pas 6 Hv_2. Le coefficient de dilatation du compact est en revanche supérieur à celui du plomb pur élaboré par fusion et également supérieur à celui du compact obtenu à partir des poudres commerciales raffinées (Figure 130 et Figure 131).

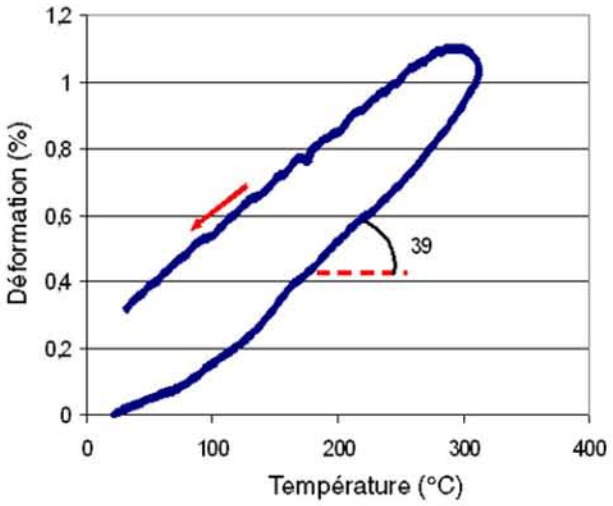


Figure 130 : Courbe dilatométrique réalisée sous une charge de 0,01 MPa sur un compact réalisé à partir de poudres de Pb pur élaborées par voie Physique

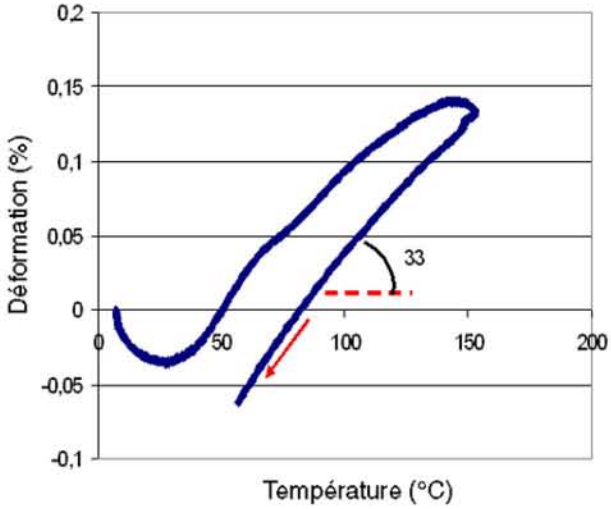
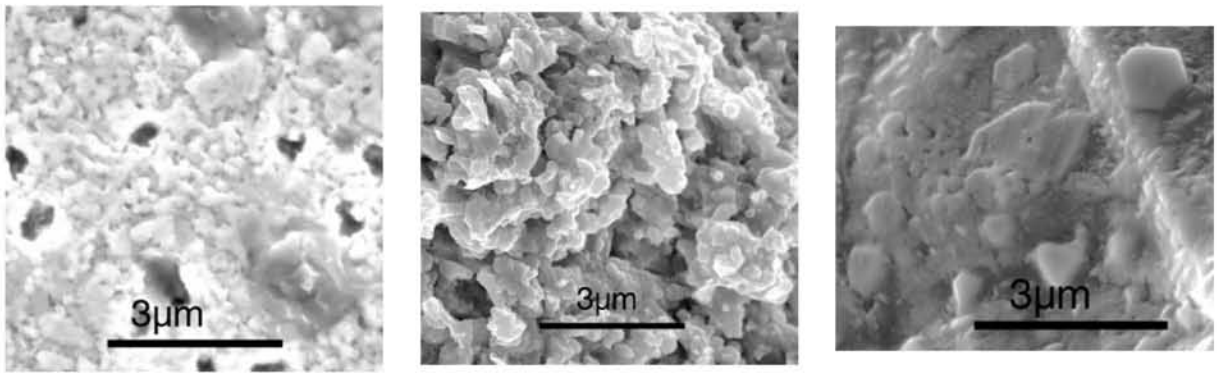


Figure 131 : Courbe dilatométrique réalisée sous une charge de 0,29 MPa sur un compact réalisé à partir de poudres de Pb pur élaborées par voie Physique

Les opérations de recuit sous vide provoquent un léger grossissement de la taille moyenne des grains que l'on peut estimer de façon approchée comme suit (Figure 132) : évolution de $\phi=171_{25°C}$ nm à $\phi=214_{150°C}$ nm puis $\phi=730_{252°C}$ nm. Aucune augmentation de la densité ni même de la dureté n'est associée à ces transformations. On peut signaler que le conditionnement de l'échantillon pour l'observation microstructurale a conduit à pratiquer un microclivage à la surface des compacts et a permis de révéler l'extrême ductilité de ces matériaux qui empêchait de réaliser une fracture nette.



a. *b.* *c.*

Figure 132 : observation d'une fracture pratiquée sur des compacts de poudres de plomb pur élaborées par voie physique réalisés a) à froid, b)après recuit de 1h à 150 °C, c) après recuit de 1h à 252 °C

2.3.2 Comportement en condition de fluage

Le matériau obtenu par le traitement de frittage sous charge type à partir de ces poudres élaborées par voie physique possède une vitesse de fluage secondaire égale à $9{,}19.10^{-10}$ s^{-1} (Figure 133), très supérieure à toutes celles évoquées jusqu'à présent et d'à peine 35% inférieure à celle mesurée par Cartigny [CAR04] sur un échantillon de plomb pur fondu-coulé ($1{,}4.10^{-9}$ s^{-1}).

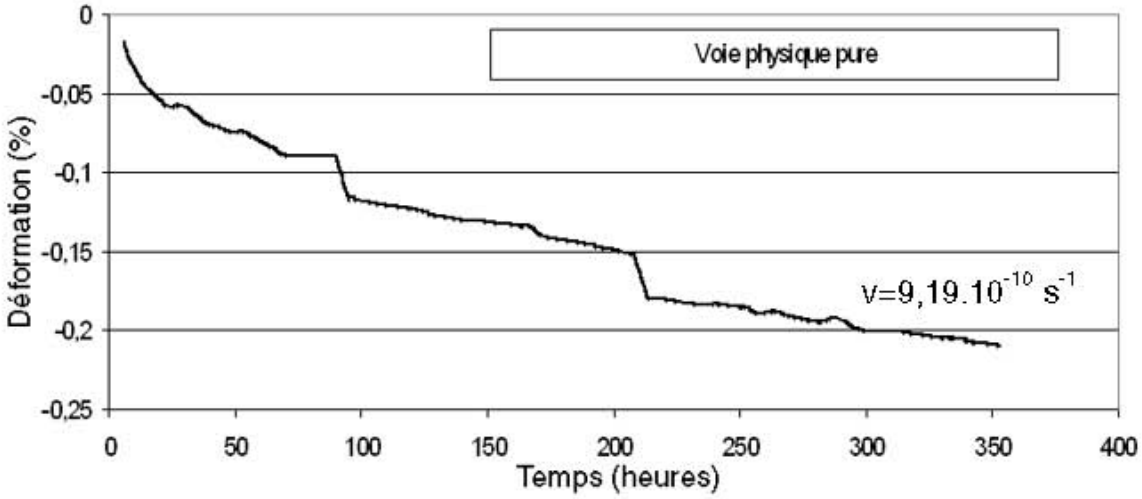


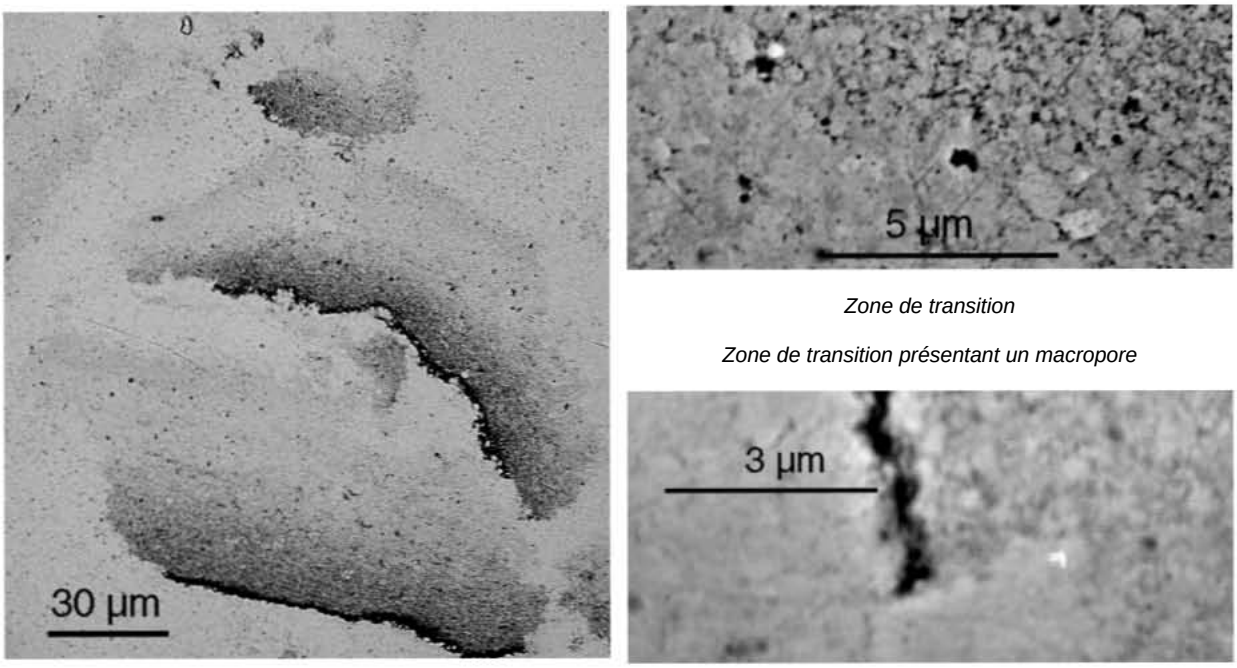
Figure 133 : Fluage sous une contrainte de 1,15 MPa à 80°C d'un échantillon de poudre de plomb pur obtenue par voie physique, compactée à chaud

2.4 Voie Physique Composite Pb/SiO_2

2.4.1 Mise en forme et morphologie

Les matériaux obtenus après compaction ont une microstructure particulière présentant comme les systèmes composites à nanotubes de carbone deux faciès différents : l'un représenté par des zones denses (95% de la surface et extrapolé au volume) et l'autre contenant des fissures débouchant en surface (5% de la surface) (Figure 134).

Les mesures de la densité géométrique s'avèrent perturbées par cette morphologie et conduisent ainsi à un ensemble de valeurs allant de 93 à 98,5 % de la densité théorique du plomb. En fait, les analyses microstructurales systématiques réalisées par MET des compacts soumis à la mesure de densité révèlent que les matériaux les moins denses contiennent plus de dispersoïdes SiO_2. Ceux-ci apparaissent plus fréquemment lors de l'exploration des lames minces (évidemment cette appréciation n'est que qualitative et devrait être quantifiée à l'avenir). Ainsi, il semble raisonnable de corréler le taux de dispersoïdes à celui des zones poreuses et de les associer aux valeurs de densités : les matériaux les moins denses contiennent probablement les plus forts taux de renfort de SiO_2.



Zone de transition

Zone de transition présentant un macropore

Figure 134 : Vue générale de la surface d'un compact préparé à partir d'une poudre composite Pb/SiO_2, élaborée par voie physique

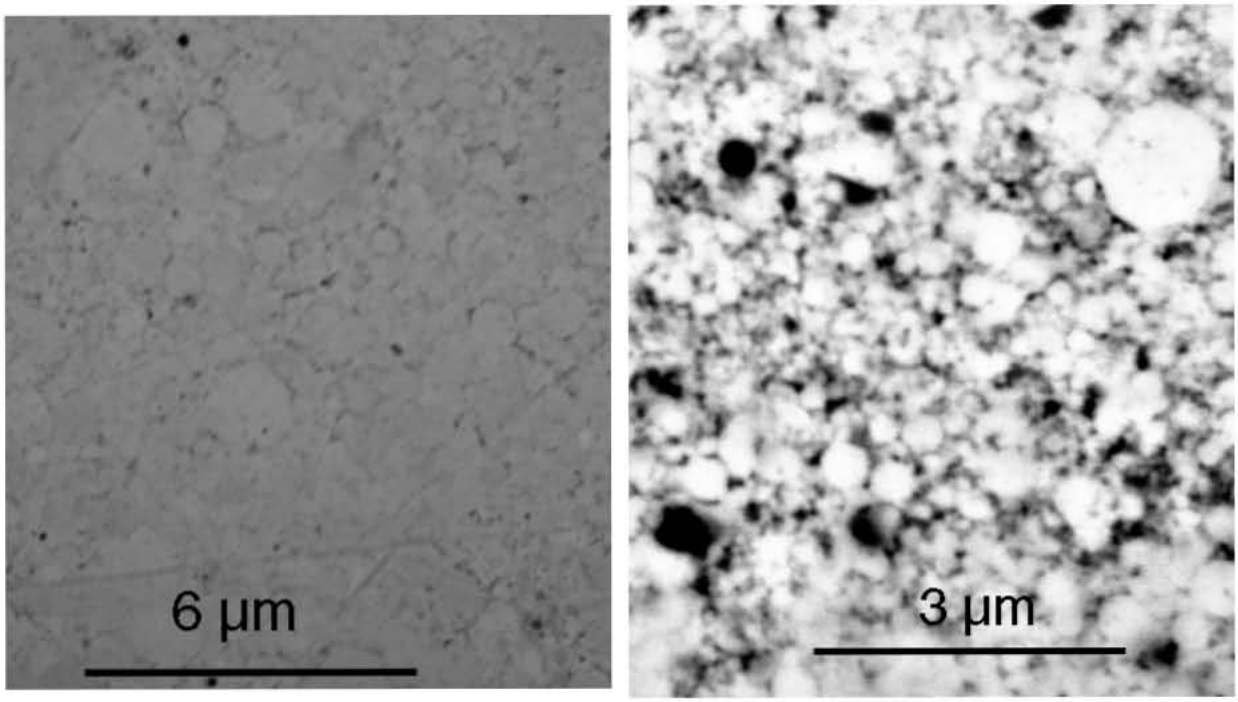


Figure 135 : Vue de la surface d'un compact préparé à partir d'une poudre composite Pb/SiO_2, élaborée par voie physique a) zone dense, b) zone poreuse

Il ne semble pas y avoir de différence de composition chimique entre les zones denses et poreuses, les deux étant constituées de plomb et de silice (Figure 135). La transition de l'une à l'autre peut ne pas être sensiblement marquée ou au contraire, présenter un macropore (Figure 134).

Par ailleurs, la silice détectée par MET est amorphe et se présente sous forme sphérique aux joints de grains du plomb (Figure 136).

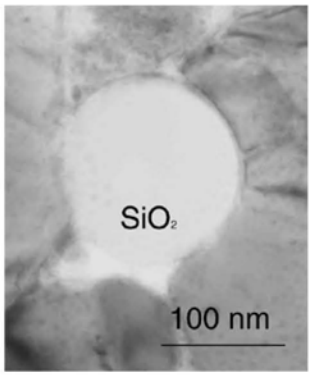


Figure 136 : Particule de silice amorphe détectée par MET

2.4.2 Evolution de la dureté

L'ensemble de ces compacts se caractérise par une dureté comparable relativement élevée atteignant 15Hv_2 et qui n'évolue pas dans le temps (Figure 137).

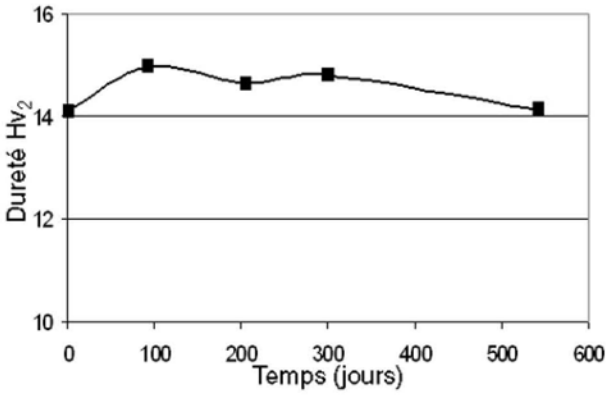


Figure 137 : Evolution de la dureté d'un échantillon de poudre composite obtenue par voie physique et compactée à chaud

2.4.3 Comportement en fluage

Seuls les matériaux les plus denses ont été testés en fluage. Leur vitesse de déformation dans le stade stationnaire atteint la valeur de $8{,}00.10^{-11}$ s^{-1} (Figure 138), près de 2 fois plus faible que celle obtenue pour le matériau à base de poudre commerciale raffinée.

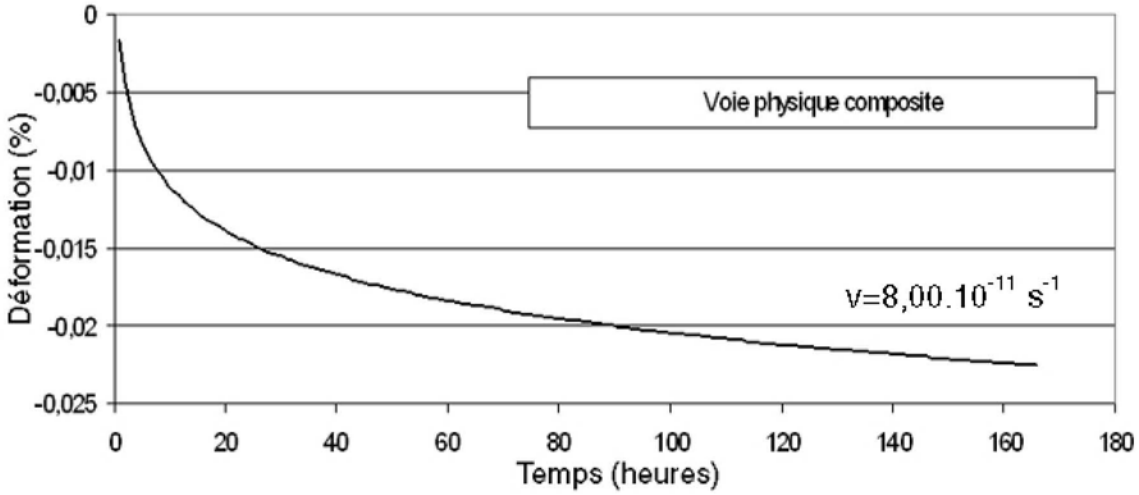


Figure 138 : Fluage sous une contrainte de 1,15 MPa à 80°C d'un échantillon de poudre composite de plomb et de silice obtenue par voie physique, compactée à chaud

2.5 Voie chimique

2.5.1 Mise en forme et dureté

La compaction à froid des poudres de plomb élaborées par voie chimique conduit à des densités faibles, de l'ordre de 63,4%. La dureté obtenue est étonnamment très élevée avec plus de 50 Hv_2. A ce stade il convient de rappeler que ces poudres sont des matériaux composites constituées de plomb et de céramiques particulières, les oxybromures de plomb (Figure 139), dont les points de fusion sont élevés comme doivent l'être probablement leurs propriétés mécaniques.

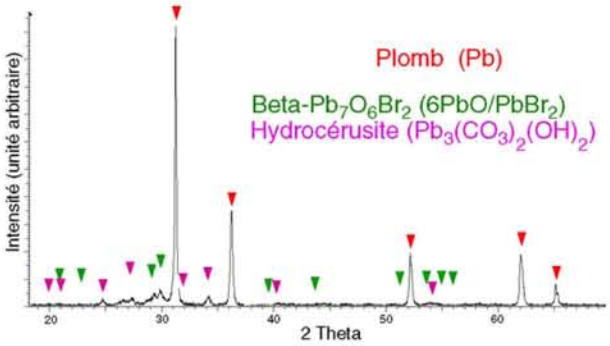
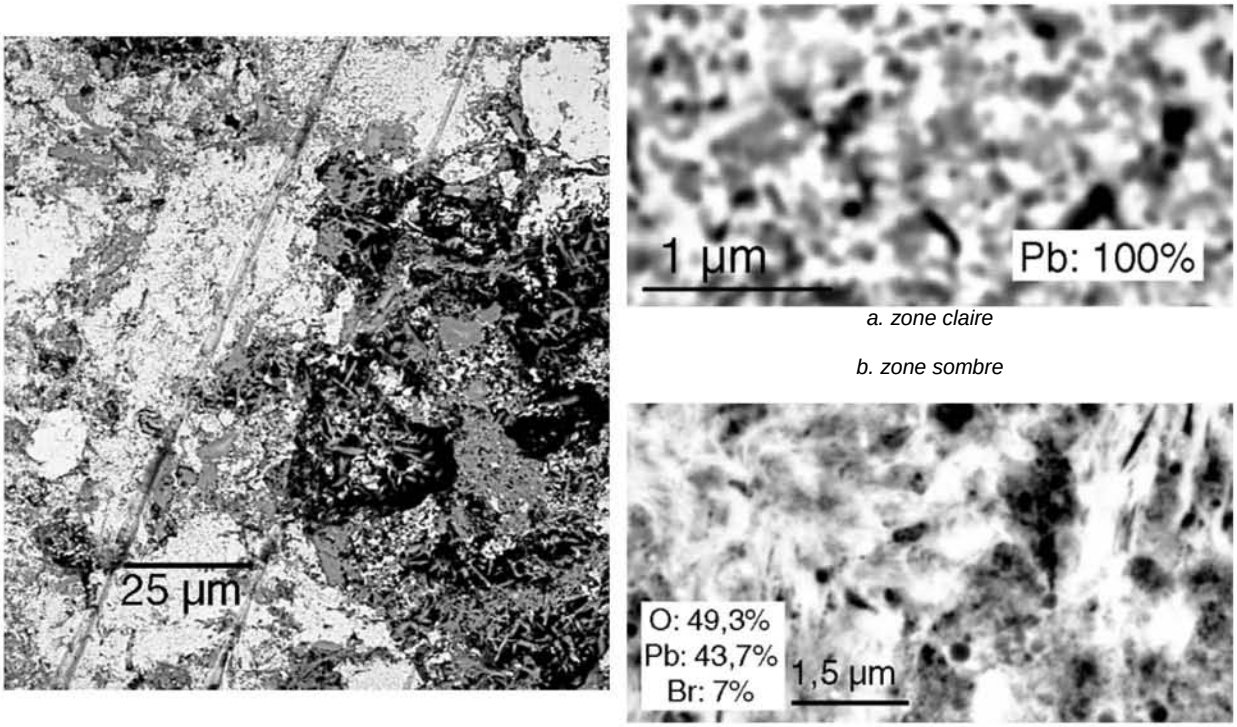


Figure 139 : Diffractogramme des RX du compact réalisé à froid à partir des poudres de plomb élaborées par voie chimique



a. zone claire

b. zone sombre

Figure 140 : Vue générale du compact réalisé à froid à partir de poudres de plomb élaborée par voie Chimique. A) zone claire, dense, b) zone sombre, poreuse

L'étude microstructurale met en évidence l'assemblage biphasé du matériau (Figure 140) contenant des zones claires denses et des zones foncées plus poreuses. Les zones claires sont composées exclusivement de plomb (Figure 140.a) où sont détectées les petites particules observées au MET sur les poudres précurseurs. La faible densité mesurée doit être associée au frittage partiel qui s'est produit lors de la compaction à froid : le matériau présente une légère porosité. Les zones sombres sont fortement oxydées et composées en

grande partie de plomb (Figure 140 b). Le brome est particulièrement présent dans ces zones peu denses et dans lesquelles des phases aciculaires sont révélées.

L'analyse dilatométrique de cette poudre « composite » compactée à froid montre une contraction de l'échantillon à partir de 450 K qui doit être corrélée d'une part à la perte de masse observée en ATG (Figure 141) et d'autre part aux manifestations endothermiques observées lors des analyses DSC de la poudre compactée à froid. Ces dernières ont déjà été mises en évidence lors de la caractérisation des poudres élaborées par voie chimique et sont signalées au chapitre ELABORATION DE MATERIAUX PULVERULENTS.

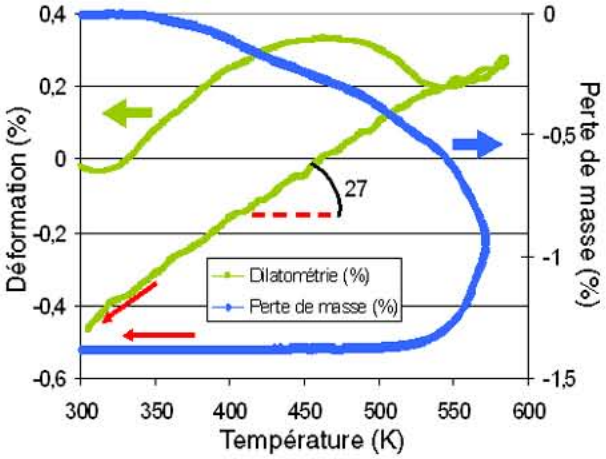


Figure 141 : Courbes dilatométrique et thermogravimétrique du compact réalisé à froid à partir de poudres de plomb élaborées par voie Chimique (charge 0,01 MPa)

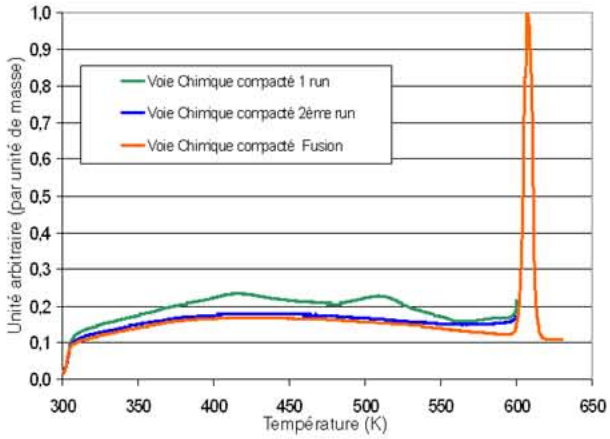
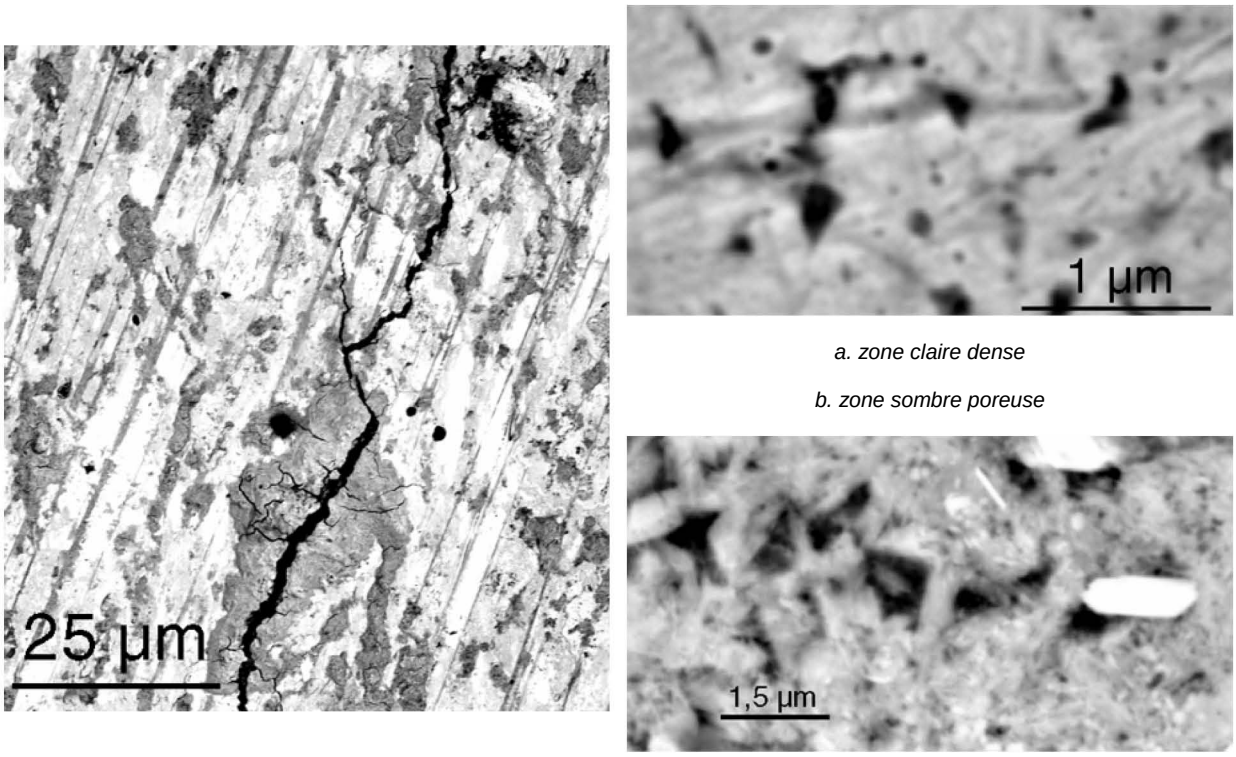


Figure 142 : Courbe DSC du compact réalisé à froid à partir de poudres de plomb élaborées par voie Chimique

La microstructure des échantillons caractérisés après traitement thermique (Figure 143) montre toujours l'existence des deux types de zones caractéristiques, composées pour l'une de plomb (Figure 143a) et pour l'autre d'oxybromures de plomb (Figure 143b), avec toutefois une réduction de la proportion de ces dernières associée à la densification des premières riches en plomb et à la croissance des oxydes.

La compaction à chaud menée sous vide suivant le cycle préalablement mis au point pour les poudres commerciales conduit à un échantillon plus dense que celui compacté à froid (74%) et tout aussi dur.



a. zone claire dense

b. zone sombre poreuse

Figure 143 : Vue générale du compact réalisé à froid à partir de poudres de plomb élaborée par voie Chimique et traité thermiquement ; a) zone claire, dense, b) zone sombre, poreuse

2.5.2 Comportement en fluage

La vitesse de fluage secondaire est de $4{,}67.10^{-11}$ s^{-1} (Figure 144), plus de 3 fois inférieure à celle obtenue pour le matériau à base de poudre commerciale raffinée.

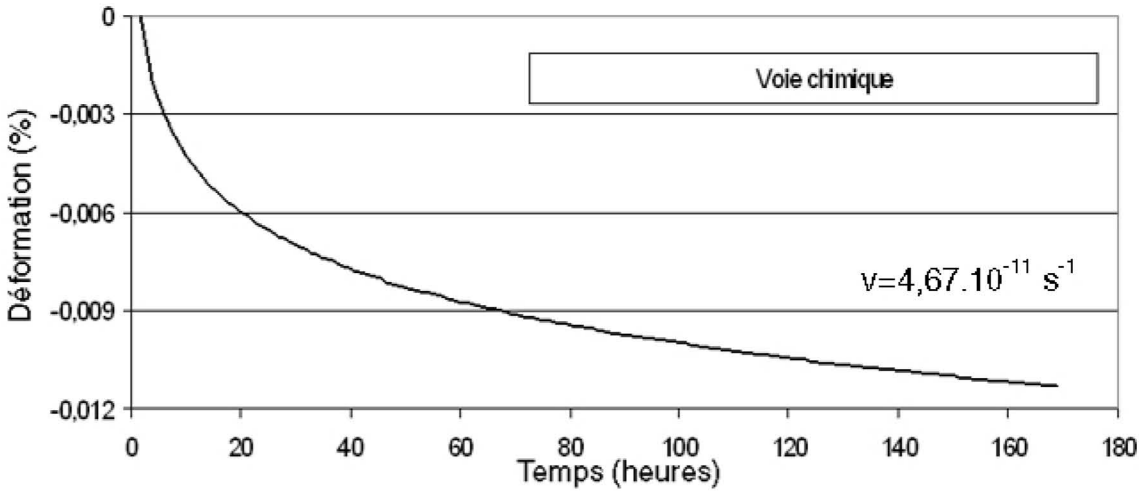


Figure 144 : Fluage sous une contrainte de 1,15 MPa à 80°C d'un échantillon de poudre de plomb obtenue par voie chimique, compactée à chaud

2.6 Résistance à la corrosion

2.7 Référence PbCaSn

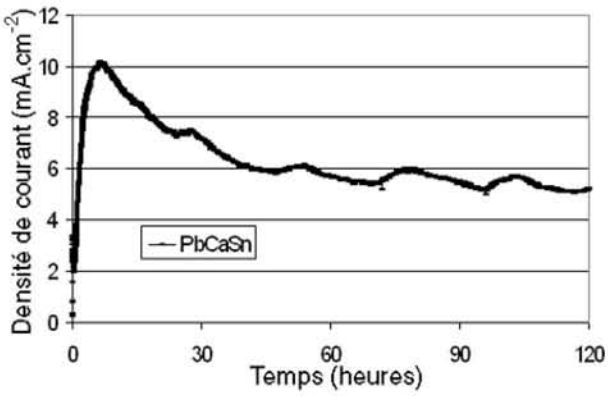


Figure 145 : Mesure de densité de courant au cours d'un essai de corrosion de PbCaSn en conditions de surcharge.

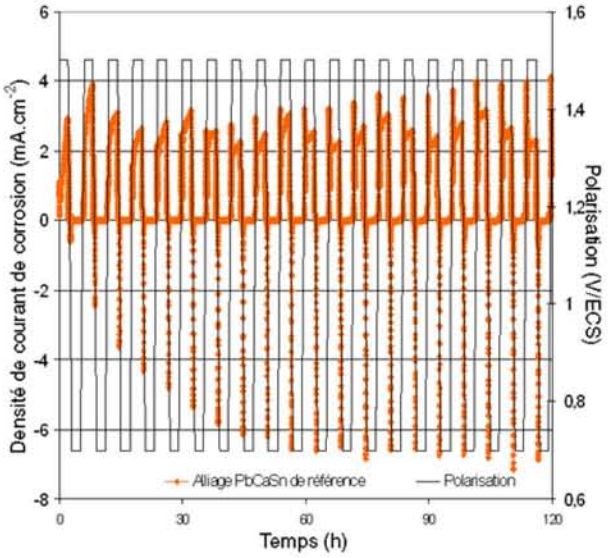


Figure 146 : Mesure de densité de courant au cours d'un essai de corrosion de PbCaSn en conditions de cyclage.

L'alliage plomb-calcium-étain utilisé comme référence est celui qui, selon G. Bourguignon [BOUth03], présente le meilleur comportement en terme de tenue mécanique et de tenue à la corrosion en milieu acide sulfrique concentré. C'est l'alliage $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ coulé, trempé et revenu 2h à 90°C.

La courbe de suivi de la densité de courant au cours d'un essai de corrosion en conditions de surcharge (5 jours à 1,5 V/ECS dans H_2SO_4 5M) montre un pic de corrosion au bout des 12 premières heures (Figure 145). Par la suite, le courant se stabilise à une valeur d'environ 6 $mA.cm^{-2}$. Les petites vagues correspondent à la corrosion (phase montante) puis au décrochage de la couche superficielle. Ce décrochage offre à l'acide une nouvelle surface à corroder, ce qui explique le caractère cyclique de cette courbe. La perte de masse mesurée pour cet essai est de 9,8 $mg.cm^{-2}$. La couche d'oxydation présente un gradient croissant du degré d'oxydation du plomb entre le substrat et la surface (Figure 147). La corrosion se fait préférentiellement aux joints de grains (Figure 148).

La courbe de suivi de la densité de courant de corrosion en conditions de cyclage pour un alliage PbCaSn de référence montre une densité de courant toujours inférieure à 4$mA.cm^{-2}$, et plutôt voisine en moyenne de 3 $mA.cm^{-2}$. On remarque que la zone de montée progressive du courant qui existait pour les premières étapes du cycle n'a plus cours en fin de cycle.

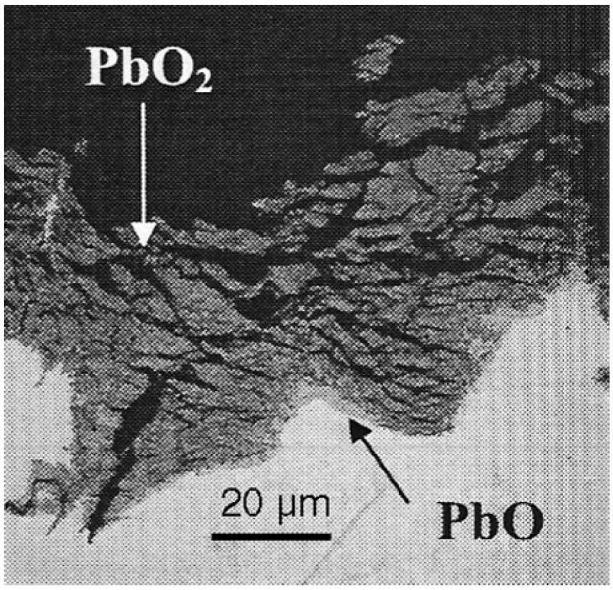


Figure 147 : Faciès de corrosion d'un alliage $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ trempé et revenu 2h à 90°C en conditions de surcharge [BOUth03] : Répartition de l'oxydation

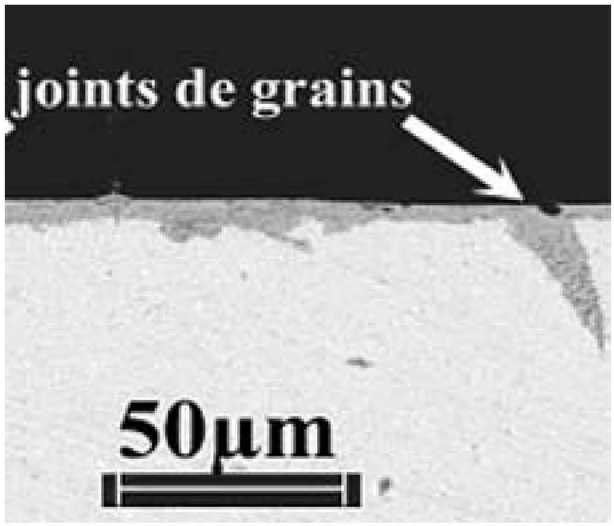


Figure 148 : Faciès de corrosion d'un alliage $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ trempé et revenu 2h à 90°C en conditions de surcharge [CAR04] : Corrosion aux joints de grains

On constate que les couches de corrosion en conditions de cyclage présentent deux faciès, l'une plutôt compacte à la surface de l'échantillon (Figure 149) et l'autre plus poreuse (Figure 150). La morphologie des couches de corrosion décrite par Gwenaëlle Bourguignon [BOUth03] montre une première couche compacte et des couches superficielles poreuses. On remarque également des pénétrations sur une dizaine de micromètres de la couche de corrosion.

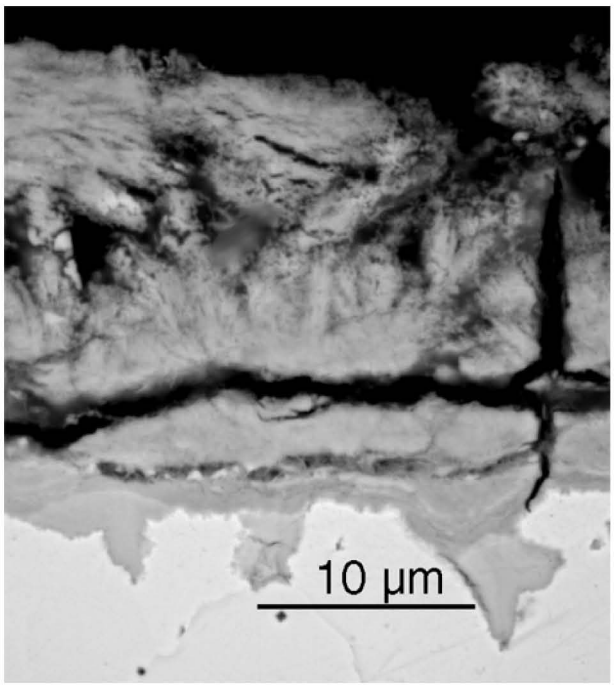


Figure 149 : Corrosion en cyclage de l'alliage de référence

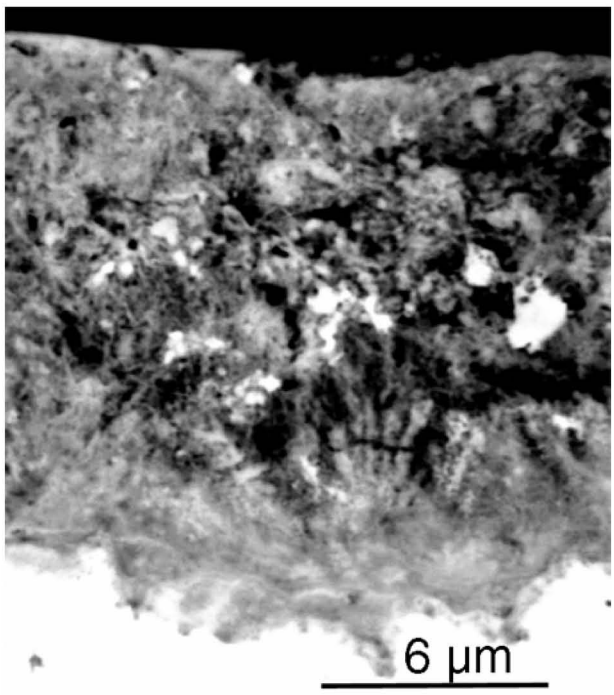


Figure 150 : Corrosion en cyclage de l'alliage de référence

2.8 Poudre commerciale : Corrosion en conditions de surcharge

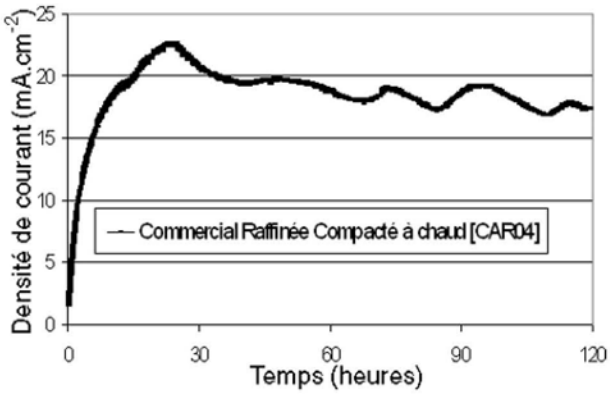


Figure 151 : Echantillon à base de poudre commerciale raffinée et compactée à chaud en conditions de surcharge [CAR04] : Courbe de suivi de la densité de courant

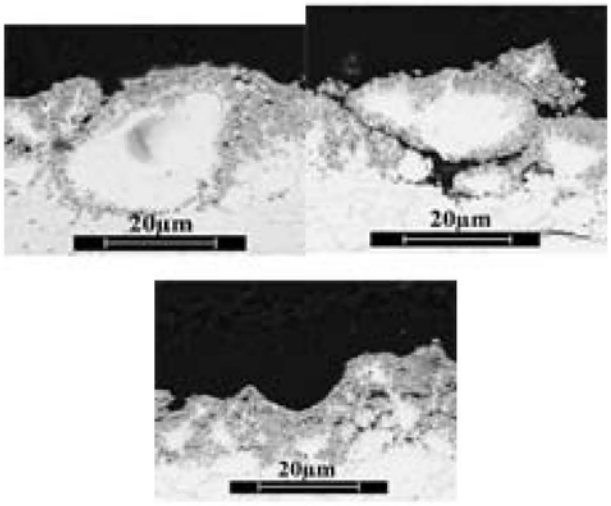


Figure 152 : Echantillon à base de poudre commerciale raffinée et compactée à chaud en conditions de surcharge [CAR04] : Etapes de corrosion intergranulaire menant au déchaussement des grains

La corrosion des échantillons à base de poudres commerciales raffinées compactées à chaud a été étudiée par Yohann Cartigny [CAR04]. Celui-ci observe une forte densité de courant avec des pics de décrochement des couches de corrosion marqués (Figure 151) Ces forts pics sont dus aux étapes particulières de la corrosion de ces alliages. En effet, l'électrolyte s'infiltre aux joints de grains et corrodent le pourtour des grains. Ceux-ci finissent par se déchausser, offrant une nouvelle surface à corroder (Figure 152). La plus grande proportion de joints de grains présents dans ces échantillons, ainsi que la porosité résiduelle inhérente au mode d'élaboration aggravent donc fortement le phénomène de corrosion inter granulaire observé pour l'alliage de référence. La perte de masse mesurée dans notre étude dépasse les 130mg.cm^{-2}.

2.9 Voie physique composite Pb/SiO_2 : Comportement en condition de surcharge

Les échantillons obtenus par voie physique présente une forte densité de courant de corrosion en condition de surcharge, de 5 à 10 fois celle de la référence $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ trempé et revenu 2h à 90°C (Figure 153). Cela était prévisible du fait de la forte proportion surfacique des joints de grains et de l'existence de zones poreuses. Sur les micrographies MEB, on observe, comme pour la poudre commerciale raffinée, des zones d'où des grains semblent avoir été arrachés (Figure 154). La corrosion des grains est très profonde et se déroule en premier lieu aux joints de grains (Figure 155).

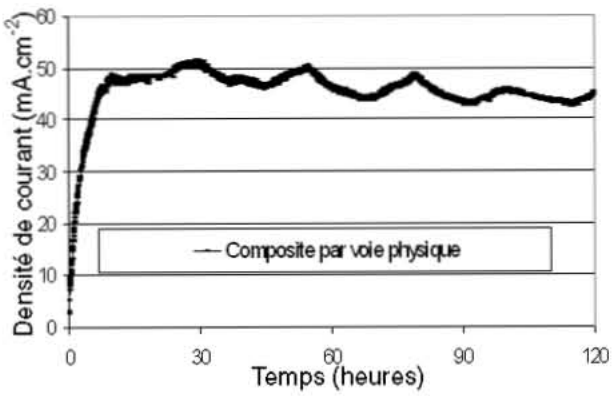


Figure 153 : Poudre composite obtenue par voie physique et compactée à chaud : suivi de la densité de courant de corrosion en conditions de surcharge

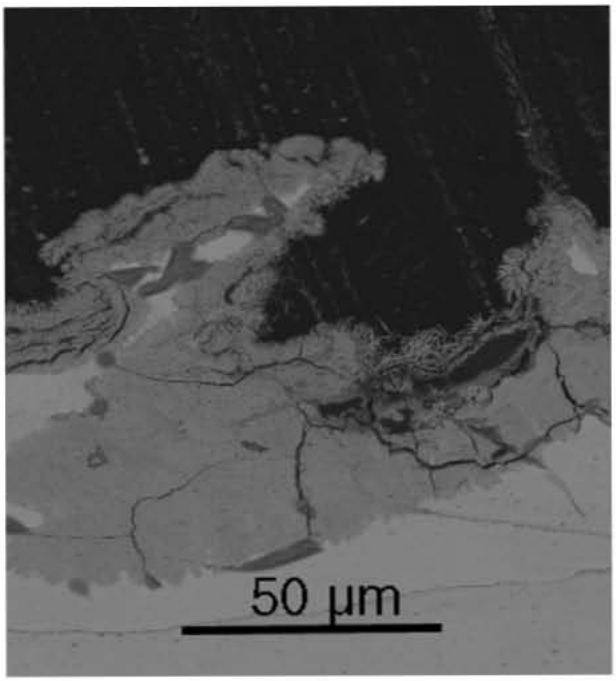


Figure 154 : Micrographie MEB : Voie physique composite corrodé en condition de surcharge, arrachement d'un grain

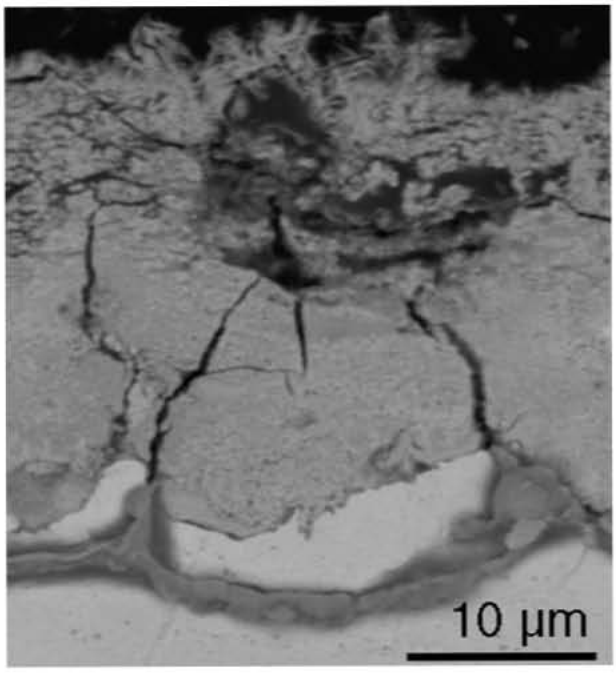


Figure 155 : Micrographie MEB : Voie physique composite corrodé en condition de surcharge, corrosion d'un grain.

2.10 Conclusion partielle : Résistance à la corrosion

Le comportement en corrosion pâtit de la structure même de ces matériaux à base de poudre qui possèdent une grande proportion surfacique de joints de grains qui sont des chemins préférentiels de corrosion. Leur résistance vis-à-vis de la corrosion en milieu acide sulfurique est bien inférieure à celle de l'alliage de référence.

Le comportement en corrosion de tous les matériaux obtenus par métallurgie des poudres n'a pas été testé mais le caractère poreux de ceux-ci entraînera à coup sur une dégradation rapide du matériau, comme cela a été le cas pour les deux échantillons testés.

3 Discussion

L'ensemble des caractéristiques numériques déterminées au cours de ce travail ainsi que les grandeurs de référence obtenues par Y. Cartigny [CAR04] sont regroupés dans le Tableau 7. Il apparaît clairement que le matériau élaboré à partir des poudres obtenues par voie chimique se démarque de ses homologues. Sa dureté est supérieure à celles des autres matériaux étudiés et particulièrement inattendue voire exceptionnelle pour un alliage à base de plomb. Dans le même temps, sa résistance au fluage est plus importante que celle de ses homologues composites et sa densité est relativement médiocre.

Une autre image instantanée donnée par ce tableau est l'absence d'intérêt de la métallurgie des poudres en regard de l'amélioration attendue des propriétés mécaniques du plomb.

	Pb commercial raffiné	NTC + Pb commercial raffiné	Pb préparé par voie physique	Pb+SiO_2 préparé par voie physique	Pb préparé par voie chimique	Pb commercial raffiné de référence [CAR04]
densification après compactage à froid (%)	96,3	-	99,3		63,4	97
densification après compactage à 290°C (%)	97	Broyage 96,5 Dispersion 96,8	99,3	93 à 98,5	74	97
Dureté après compactage à froid	12	-	6	15	40	-
Dureté après compactage à 290°C	12,5	14	6	15	50	11
Dureté après fluage à 80°C	13,4	13,6	6	15	52	-
Vitesse de fluage ($v.10^{11}$ s^{-1})	14,6	13,4	91,9	8,00	4,67	23,6

Tableau 7 : récapitulatif des principales données numériques

L'analyse plus fine de ces résultats permet de proposer la synthèse suivante.

- Concernant les matériaux massifs élaborés à partir des ***poudres de plomb commerciales*** : leurs propriétés sont tributaires de la granulométrie et du taux d'oxydation des poudres précurseurs, deux caractéristiques qui s'avèrent différentes de celles des poudres traitées par Cartigny et donc incontrôlables par l'élaborateur. La constance reste la présence d'oxydes de plomb qui d'une part bloquent les joints de grains au cours de la synthèse par compaction à chaud et limitent ainsi la croissance exagérée des grains métalliques qui parallèlement conduit à la dédensification des compacts. D'autre part, ces oxydes jouent le rôle de renforts naturels dans le matériau final où ils présentent de surcroît des relations de cohérence optimales avec la matrice métallique dans la mesure où leur croissance s'est produite par diffusion en phase solide sur ou dans les grains de poudres précurseurs. Les propriétés mécaniques semblent être améliorées comparativement au matériau homologue de référence avec notamment une meilleure résistance au fluage sous contrainte de compression : la vitesse de déformation en régime stationnaire est atténuée de 40%. La dureté, stable sur plus de deux ans, est également augmentée de 1,5 point par rapport à la référence mais est de loin inférieure à celle du meilleur alliage de fonderie PbCaSn (Figure 156). Ces points positifs doivent être attribués au taux d'oxydes probablement supérieur à celui du matériau de référence puisque la granulométrie des deux poudres précurseurs est identique. Enfin, le procédé de frittage de ce type de poudre doit effectivement être réalisé en asservissant la température et la contrainte pour éviter la dédensification des compacts liée à la tendance marquée à la coalescence/grossissement des grains métalliques lors du traitement thermique. Vu la variabilité des caractéristiques des poudres commerciales, les paramètres du procédé doivent être redéfinis pour chaque arrivage

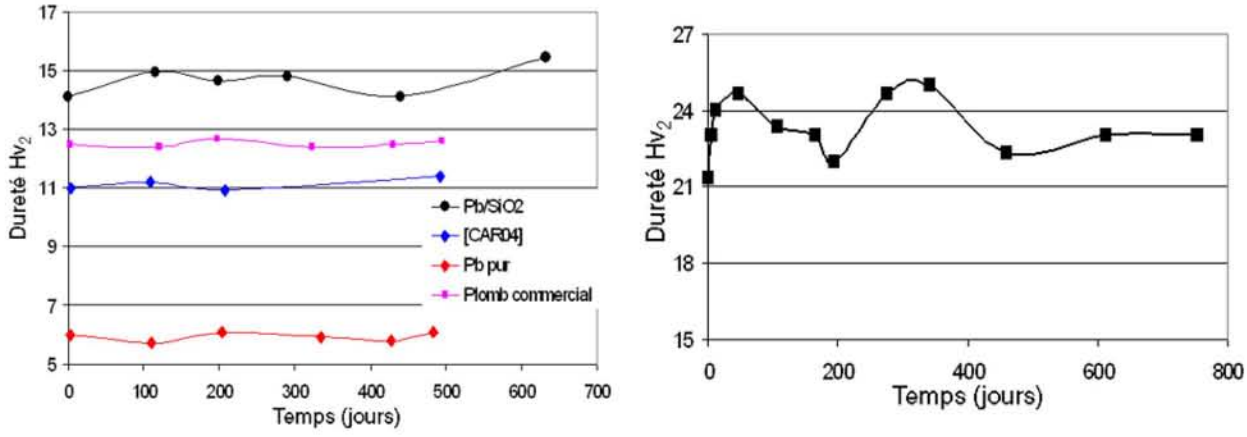


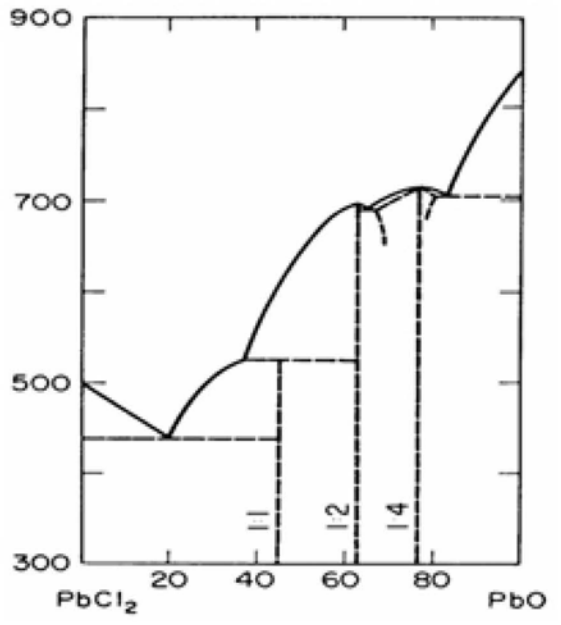
Figure 156 : Gauche : Récapitulatif des duretés mesurées au cours d'une période de deux ans. Droite : Evolution de la dureté pour un alliage $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ trempé et revenu 2h à 90°C [BOUth03]

Concernant le compact de ***poudres composite Pb-NTC*** : ses propriétés mécaniques et la densification semblent être améliorées grâce à la dispersion homogène des NTC dans le plomb, rendue possible par l'emploi d'éthanol. Cependant, il subsiste encore trop de zones

(7% en surface) comportant de larges fissures qui ne permettent d'améliorer que de 9% les vitesses de fluage des compacts de plomb pur commercial raffiné. Ces premiers essais mettent en évidence l'efficacité de nanotubes en tant que renforts mais nécessitent d'être approfondis par la caractérisation de l'interface plomb-NTC, du taux optimum de NTC,…

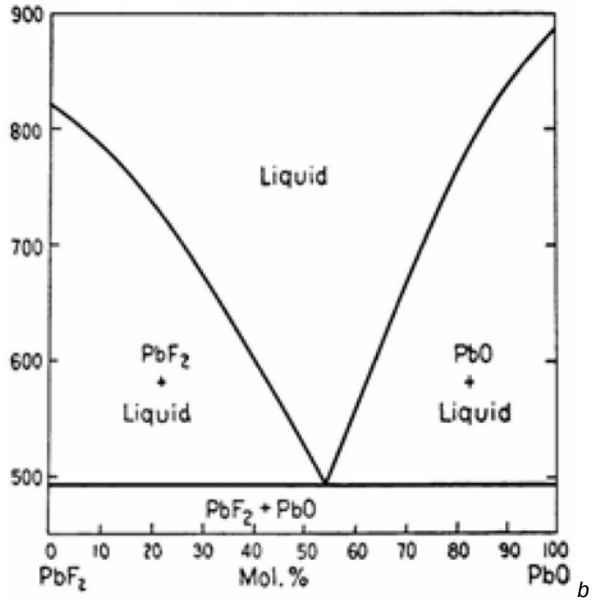
Concernant le compact de poudres de ***plomb pur préparées par voie physique*** : ses propriétés sont sensiblement les mêmes que celles du métal pur élaboré par fusion. Ceci est cohérent avec le fait que la poudre précurseur est particulièrement pure et par conséquent, seuls les joints de grains peuvent avoir un effet durcissant. En accord avec la loi de HALL-PETCH, leur efficacité est d'autant plus marquée que leur nombre est important. Or, il s'avère que la poudre précurseur est pré-frittée à l'issue de son élaboration et par conséquent, la compaction à froid conduit déjà à une densité maximale tandis que le traitement thermique permet le soudage et la coalescence de gros grains de plomb pur. Dans ce cas, les cristallites nanométriques constituant les agrégats pré-frittés n'apportent aucun gain appréciable du point de vue des propriétés mécaniques et contribuent peut-être même à l'effet inverse en multipliant les sites de recristallisation (soit d'initiation des processus d'adoucissement).

Concernant les compacts préparés à partir des ***poudres composi*tes, Pb+SiO_2** et ***Pb+(PbO-$PbBr_2$)+(6PbO-$PbBr_2$)*** : ils constituent, comme les compacts fabriqués à partir des poudres de plomb commerciales, les systèmes potentiellement intéressants. La dispersion homogène du renfort céramique introduit en proportion optimum dans la poudre de plomb est garante des meilleures propriétés mécaniques à condition que la compaction permette d'atteindre la densité la plus haute possible. La réunion de ces conditions est permise par l'emploi d'un procédé de co-élaboration des poudres métalliques et des poudres céramiques. C'est notamment le cas des procédés par plasma d'arc et par voie chimique. Le premier mériterait quelques développements supplémentaires pour pouvoir contrôler le taux de silice et atteindre la densité la plus élevée. Le second est surtout intéressant pour la composition des renforts et leurs relations de cohérence avec les grains de plomb qu'il permet de d'obtenir. En effet, si on considère les systèmes Pb-O-X (X=F, Cl, Br, I), il est intéressant de remarquer que les oxyhalogénures de plomb ne peuvent être obtenus qu'avec le chlore et le brome (les iodures sont trop instables et sont totalement déplacés par les oxydes et, inversement, les fluorures sont probablement trop stables pour se combiner avec les oxydes selon les relations suivantes : $2PbF_2 + O_{2(g)} = 2PbO + 2F_{2(g)}$ $\Delta_{for}G°_{373K}$ = 869 kJ.mol^{-1} et $2PbI_2 + O_{2(g)} = 2PbO + 2I_{2(g)}$ $\Delta_{for}G°_{373K}$= -16 kJ.mol^{-1}) (Figure 157). De plus, ils sont stoechiométriques, relativement réfractaires (stables jusqu'à 700°C en moyenne) et, compte tenu de leur composition mixte, peuvent conduire à des relations d'épitaxie telles que leur adhérence à la surface des grains plomb soit optimale. Ils peuvent alors assurer la cohésion idéale des joints de grains des matériaux compactés.



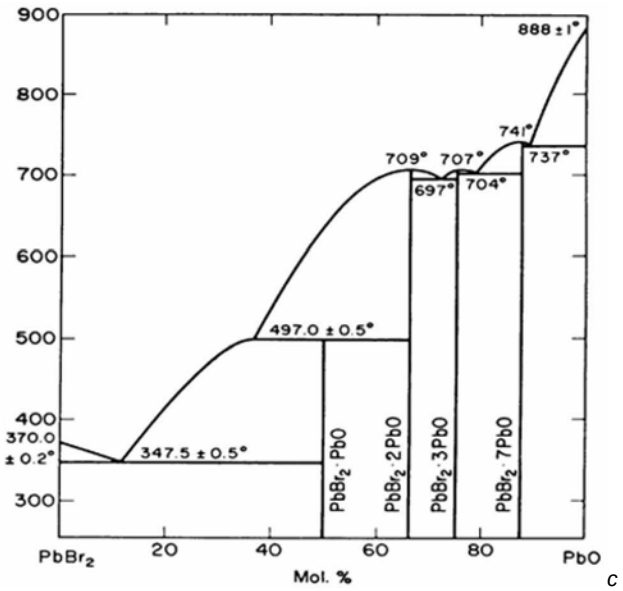
a

R. Ruer. “About lead oxychloride”, Z. Anorg. Chem., 49 [4] 365-383 (1906)



b

C. Sandonnini, « About the oxyhalide of Lead”, Atti Accad. Naz. Lincei, Cl. Sci.Fis., Mat. Nat., Rend., 23 [Ser. 5, Pt. 1] 962-964 (1914).



c

L.M. Knowles, “Thermal analysis of the system $PbBr_2$-PbO”, J. Chem. Phys., 19 [9] 1128-1130 (1951)

Figure 157 : diagrammes pseudo-binaires ClOPb (a), FOPb (b) BrOPb (c)

A ce stade du développement du procédé de synthèse, il est possible d’obtenir des matériaux massifs à base de plomb qui possèdent des propriétés exceptionnelles avec une dureté de 52 Hv_2. Cependant, la densité est insuffisante et affecte probablement de façon défavorable les caractéristiques en fluage. En effet, avec une telle dureté, il est inattendu de constater que la vitesse de fluage ne soit pas inférieure à celle mesurée, même si elle est inférieure de 4 fois à celle du matériau de référence, alors que les meilleurs composites Pb/TiO_2 élaborés pas Yohann Cartigny [CAR04] à partir de poudres commerciales ont des vitesses de fluage 30 fois inférieures à celle du matériaux de référence. Il est probable que

ceci résulte d'une trop forte quantité de renfort qu'il est donc impératif de maîtriser. En l'état, il serait intéressant de procéder à une augmentation de la température de frittage pour tenter d'atteindre la densité optimale. De plus, la vitesse de fluage obtenue en compression n'est pas affectée de façon notable par la présence de fissures, alors que l'on peut s'attendre, lorsque le matériau est soumis à des contriantes en tension, à une action déletere de ces fissures.

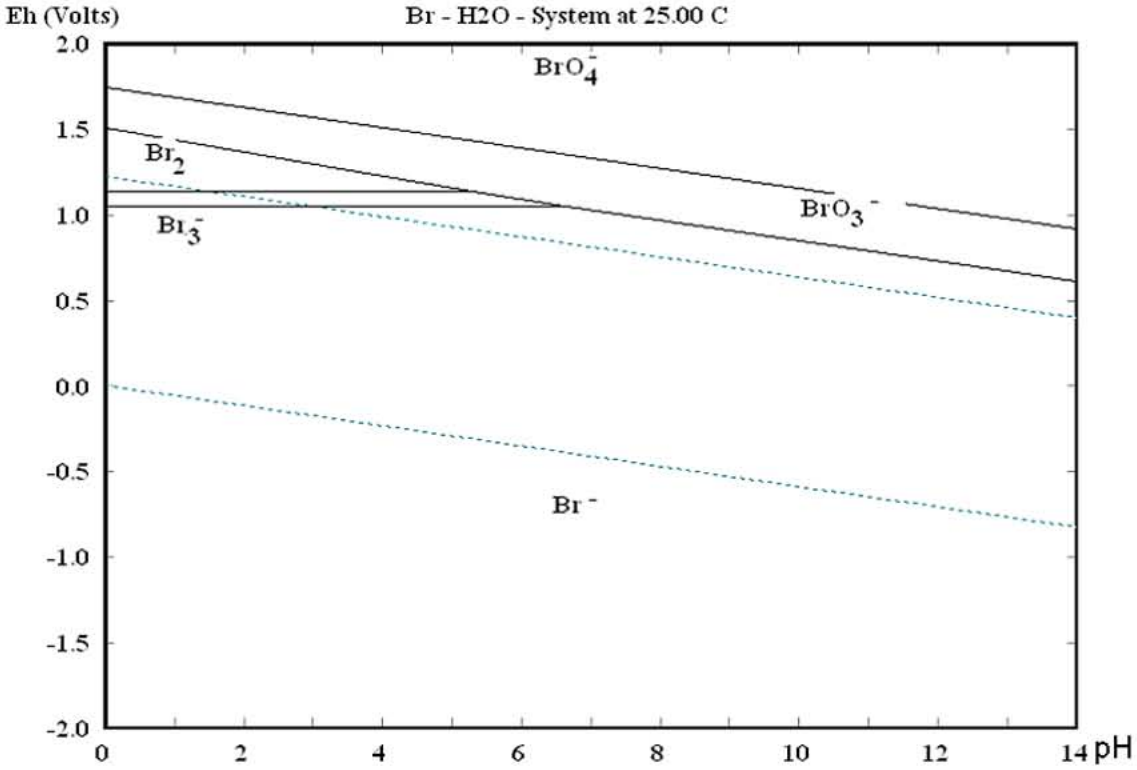


Figure 158 : Diagramme potentiel-pH des espèces bromées. Les forts potentiels associés aux milieux acides stabilisent le dibrome Br_2 liquide à température ambiante.

Cependant, la mise en oeuvre de tels systèmes ternaires est soumise aux plus grandes réserves eu égard aux propriétés chimiques requises pour une application potentielle en batterie acide. En effet, les électrodes positives sont soumises périodiquement à des variations de potentiels positifs de 2,1 V, 1,7 V et 1,3 V qui pourraient induire les passages périodiques des formes dibrome (Br_2) à bromure (Br-) en accord avec le diagramme potentiel-pH donné à la Figure 158. Ceci serait catastrophique pour l'intégrité du matériau puisque le dibrome est liquide à la température d'utilisation des batteries. L'étude électrochimique des oxybromures de plomb s'avère nécessaire et pourrait être conduite simplement en utilisant des électrodes de pâte de graphite dans laquelle les poudres d'oxybromures de plomb seraient introduites [BES00].

Pour conclure sur l'aspect relatif aux propriétés mécaniques des matériaux compactés, il faut signaler que la dureté de certains compacts augmente après l'essai de fluage : elle est passée de 12,5 à 13,4 Hv_2. Dans ces cas, la déformation consécutive à ce maintien de 350 heures à 80°C sous une contrainte de 1,15 MPa produit un écrouissage

efficace lié à la dispersion des oxydes. Ceci est remarquable, dans la mesure où ce mode de durcissement est généralement inopérant sur le plomb et ses alliages exempts de renforts comme le signale P. Steyer [STE97]. Il conduit même à des effets inverses en activant l'adoucissement par recristallisation ou par l'amorçage prématuré du survieillissement. En restant dans ce registre, on peut signaler que les transformations structurales adoucissantes dont les alliages PbCaSn sont le siège permanent, n'affectent pas les matériaux de plomb pur ou plomb-composite synthétisés ici. En effet, ces systèmes sont en équilibre et leur microstructure comme leurs caractéristiques mécaniques sont donc stables au cours du temps. En conséquence, les fluctuations de dureté de l'ordre de 25% observées dans le cas de l'alliage de référence $PbCa_{0,08}Sn_2$ n'affectent pas l'ensemble des matériaux compactés (Figure 156). Enfin concernant la résistance à la corrosion de ce type de matériau, il convient d'abord de signaler que le test pratiqué pour évaluer cette propriété est particulièrement discriminant car il reproduit bien les conditions d'utilisation des électrodes de batteries et par conséquent, il est très agressif. Il s'avère que la plus grande faiblesse des matériaux ainsi synthétisés est leur perméabilité à l'électrolytique due à leur plus ou moins grande porosité. Cette caractéristique doit être directement corrélée à la densité géométrique des composés, ce qui conduit à la conclusion suivante : les matériaux les plus denses, notamment ceux synthétisés à partir des poudres obtenues par voie physiques, devraient être les plus résistants mais malheureusement, ce sont également ceux qui présentent les plus faibles propriétés mécaniques. Il est clair qu'un compromis doit être recherché afin d'aboutir à l'optimum des caractéristiques mécanique et chimique.

4 Conclusion

Les propriétés des matériaux compactés peuvent être regroupées dans le tableau suivant :

Matériau	Propriétés physiques	Propriétés chimiques
Alliage $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ trempé et revenu 2h à 90°C	Dureté élevée mais instable dans le temps Vitesse de fluage secondaire : $1,9.10^{-10}$ s^{-1}[CAR04]	Bonne résistance à la corrosion en milieu acide sulfurique Corrosion intergranulaire
Poudre commerciale raffinée	Densité : 97% Dureté stable dans le temps (environ 12 Hv_2) Vitesse de fluage secondaire : $1,48.10^{-10}$ s^{-1} (cette étude) ou $2,75.10^{-10}$ s^{-1}[CAR04]	Mauvaise résistance à la corrosion en milieu acide sulfurique
Voie physique pure	Densité : 98-99% Dureté très faible Vitesse de fluage secondaire : $9,19.10^{-10}$ s^{-1}	Non testée

Voie chimique	Densité : 74% Dureté très importante (>50Hv_2) Vitesse de fluage secondaire : $4{,}67.10^{-11}$ s^{-1}	Non testée
Mélange de poudres commerciales (raffinée et nanotube de carbone)	Densité : 96,5% Dureté comparable à celle du plomb commercial seul (environ 14 Hv_2) Vitesse de fluage secondaire : $1{,}34.10^{-10}$ s^{-1}	Non testée
Voie physique composite	Densité : 97% Dureté stable dans le temps (environ 15 Hv_2) Vitesse de fluage secondaire : $8{,}00.10^{-11}$ s^{-1}	Mauvaise résistance à la corrosion en milieu acide sulfurique

Dans la représentation *Dureté vs masse volumique* permettant d'envisager l'allègement des structures embarquées et surtout la mise en oeuvre de plus faibles quantités de plomb, potentiellement toxique, on peut remarquer la supériorité des matériaux compactés à partir des poudres préparées par voie chimique (Figure 159). Il sera nécessaire de reconsidérer ce classement après optimisation de la densification de ce système composite. Il n'a pas été remarqué de différence de comportement au fluage entre ces échantillons et l'alliage de référence. En revanche, ce serait sans doute le cas pour des temps de tests plus long pour lesquels les transformations microstructurales adoucissantes seraient très importantes pour l'alliage. La grande faiblesse des échantillons élaborés par métallurgie des poudres est leur résistance à la corrosion. Un dépôt électrolytique de plomb permettrait d'améliorer cette propriété, qui est une propriété de surface, sans détériorer la stabilité des comportements mécaniques, qui sont une propriété de la structure du noyau.

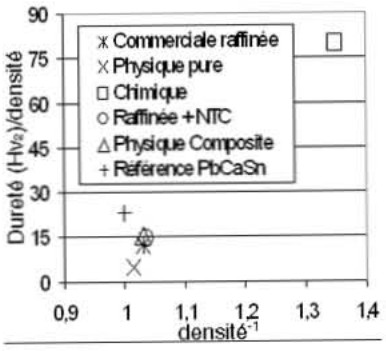


Figure 159 : Rapport dureté/densité en fonction de l'inverse de la densité pour les matériaux à base de plomb potentiellement utilisables dans les applications batterie acide

PROTECTION CONTRE LA CORROSION

Les échantillons élaborés par métallurgie des poudres, s'ils affichent des propriétés mécaniques en volumes intéressantes, pêchent par leur faible résistance à la corrosion. Pour pallier cet inconvénient, la réalisation de dépôts résistants à la corrosion en milieu acide sulfurique doit être envisagée. Ceci conduirait à l'élaboration d'un nouveau matériau « composite » constitué ***d'une partie massive*** supportant les efforts mécaniques grâce au choix optimum de sa composition et de sa microstructure et d'une ***partie superficielle de fine épaisseur*** assurant la résistance chimique sans pour autant posséder un haut niveau de résistance mécanique.

En parallèle, une amélioration de la résistance à la corrosion des alliages actuellement utilisés dans les batteries acides pourrait également faire appel à un procédé de dépôt afin de fonctionnaliser la surface. En effet, l'un des phénomènes limitant la longévité des électrodes actuelles est la décohésion de la matière active du substrat, qui entraîne une perte de la conductivité électronique et donc une perte de la capacité électrique de la batterie. Une étude récente menée au laboratoire [BOUth03] a montré que la présence d'un oxyde mixte approprié à l'interface entre l'alliage et la couche de corrosion peut améliorer la tenue de l'alliage en milieu acide sulfurique concentré.

1 Aperçu bibliographique sur les revêtements résistants à la corrosion sulfurique

1.1 Dépôts électrolytiques

Les dépôts de plomb à faible teneur en étain sont utilisés pour leurs propriétés de protection contre la corrosion en milieu sulfurique [ROC95]. Ces dépôts sont réalisés par la voie électrolytique. Comme les couples oxydants/réducteurs Pb/Pb^{2+} et Sn/Sn^{2+} ont des potentiels très proches (-0,126 V et -0,136 V), la composition chimique du dépôt reflétera celle du bain.

De nombreux sels peuvent être utilisés pour le dépôt de plomb ou plomb-étain par voie électrochimique. Les plus utilisés sont les fluoborates [ROC95] [SUB66] [PET00-2] [HIR86] [CEL90] [WIE70] [WAR04], mais Rocca [ROC95] et Warlimont [WAR04] emploient également des methylsulfonates (MSN) de plomb et d'étain.

1.1.1 Préparation des substrats

Avant dépôt, les substrats métalliques à base de plomb sont polis, lavés et dégraissés. Le dégraissage est assuré par le trichloréthylène pendant 30 s, avant un rinçage à l'eau pure. Le décapage se fait soit avec un mélange HBF_4 8% et H_2O_2, soit avec un mélange d'acide acétique et d'H_2O_2 pendant 30 s, avant un rinçage par HBF_4 afin d'éviter de

contaminer le bain [ROC95]. Dans le cas où on utilise des électrodes de carbone, celles-ci sont juste conditionnées 60 s à 0 V [PET00].

Les compositions des bains varient beaucoup selon les auteurs et les usages. Cependant, de nombreux auteurs utilisent des additifs [ROC95] [PET00-2] [SUB66] [HIR86] [CEL90] [WIE70] qui ont comme effets d'affiner les grains et de limiter les stries sur le dépôt [WIE70], de limiter la turbidité du bain et d'éviter l'oxydation préférentielle de certains ions, notamment Sn^{2+} [ROC95]. Certains sont même choisis car, partiellement solubles dans le bain, ils forment une couche adsorbée sur la cathode et peuvent ainsi être parfois codéposés [JOB97]. Petersson fait buller de l'azote dans le bain avant et pendant le dépôt [PET00-2] et introduit de l'étain pur afin d'éviter l'oxydation de Sn^{2+} [PET00].

Les conditions de dépôts électrochimiques de plomb et d'alliages Pb-Sn sont résumées dans le tableau ci-dessous :

Référence	Type de dépôt	Pb^{2+} $g.L^{-1}$	Sn^{2+} $g.L^{-1}$	HBF_4 (equ) $g.L^{-1}$	H_3BO_3 $g.L^{-1}$	Additif $g.L^{-1}$	Densité de courant $A.dm^{-2}$
ROC95	Pb-Sn5%	45	2	50	12,5	peptone 2,5	1 à 4
ROC95	Pb-Sn5%	90	4	100	25	peptone 5	1 à 4
HIR86	Pb40-Sn60	26,3	56,3	99,8	26,3	peptone 5,3	3 à 4,5
CEL90	Pb40-Sn60	26,3	56,3	99,8	26,3	peptone 5,3	2 à 10
WIE70	Pb-Sn2%	250	5	30	30	lignosulfonate de sodium 2 coumarine 1	2,7 à 5,4
WIE70	Pb	250	-	20 à 30	30	lignosulfonate de sodium 2 coumarine 1	2,7 à 5,4
SUB66	Pb-Sn1 à 9%	175,6	9,798	40		glue et résorcinol taux variables	1,8 à 5,4
JOB97	Pb	130	-	100	20	variables	2 à 8

Tableau 8 : Différents bains utilisés pour le dépôt électrolytique à partir de fluoborates de plomb ou de plomb-étain

1.1.2 Conditions expérimentales

La densité de courant optimale est située, pour un bain concentré, à 3 $A.dm^{-2}$ [ROC95]. Cette densité de courant ne doit pas être inférieure à 2 $A.dm^{-2}$ pour obtenir une structure fine et homogène [CEL90]. L'augmentation de la densité de courant permet d'augmenter le taux d'étain dans le dépôt [CEL90] [ROC95] et de réduire la taille des grains du dépôt [ROC95].

Le potentiel lors de la réaction d'électrodépôt peut être suivi grâce à une électrode de référence à double jonction Ag/AgCl (197 mV/SHE), le compartiment interne étant rempli d'une solution saturée en AgCl et KCl et le compartiment extérieur d'une solution HBF_4 1M [JOB97] [PET00-2].

La température et le pH sont généralement considérés comme des paramètres mineurs [ROC95]. Toutefois, Jobst [JOB97] signale que le lignosulfonate de sodium n'est pas stable en milieu très acide et précipite. Le pH doit donc être ajusté à 1,5. Tous les auteurs insistent sur la nécessité d'une agitation.

1.1.3 Caractéristiques des dépôts

Selon [PET00-2], la réduction de Sn^{2+} seul est contrôlée par la diffusion dans tous les cas et celle de Pb^{2+} seul est contrôlée par la diffusion en l'absence d'additifs et par le transfert de charge en présence de peptone. Le nombre de sites de nucléation augmenterait avec le potentiel. L'alliage Pb-Sn semble se déposer couche après couche. Le plomb empêche l'étain de se déposer sur l'étain [PET00-2] tandis que l'étain faciliterait le dépôt de plomb [PET00-2] et affinerait les grains du dépôt [ROC95].

Certains auteurs signalent la possibilité de codéposer des particules céramiques afin de renforcer le dépôt telles que des particules de SiC [CEL90], PbO, Al_2O_3 ou TiO_2 [WIE70]. Le taux de ces renforts au sein du dépôt dépend largement de la densité de courant utilisée [CEL90].

Un protocole original est celui utilisé par Kamenev [KAM01] pour recouvrir des électrodes de cuivre utilisées dans les batteries au plomb. Ce procédé consiste en la déposition dans un premier temps d'une fine couche d'étain par une solution de chlorures/fluorures. Un recuit à 250°C pendant 10 s est ensuite appliqué afin d'assurer la bonne adhérence du dépôt et permettre le dépôt du plomb.

Warlimont et al. [WAR04] utilisent le dépôt électrolytique afin de produire des grilles de batterie acide. Après avoir formé un noyau de PbSnCu, ils déposent, par des bains successifs de fluoborates ou d'acide methylsulfonique du plomb ou des alliages de plomb. L'épaisseur déposée varie entre 0,2 et 1 mm. La microstructure est à la fois radiale à cause de la méthode de dépôt électrolytique et en couches dues aux variations de concentration de l'étain. En effet, les variations de densité de courant et les interruptions dans le processus de dépôt lors des changements de bain entraînent une distribution périodique de l'étain dans le dépôt, ce qui confère, selon les auteurs, cette bonne résistance à la corrosion. L'adhérence des couches de corrosion est assurée par la composition des couches externes (PbSb par exemple) et le contrôle de la rugosité lors du processus d'électrodépôt.

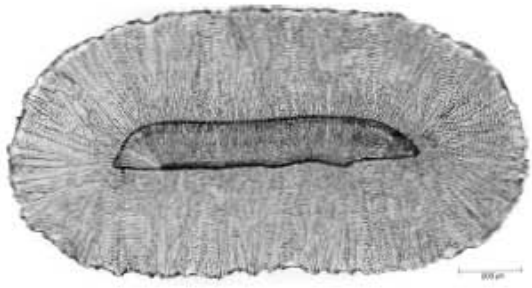


Figure 160 : Morphologie d'un codépot de plomb et d'étain sur un noyau de PbSnCu [WAR04]

1.2 Revêtements d'oxydes

1.2.1 Principe

L'action bénéfique d'un élément actif sur les propriétés protectrices des produits d'oxydation dans les systèmes substrat/couche de corrosion est connue depuis longtemps. On peut citer notamment l'action de l'yttrium dans les alliages Chromine et Alumine formeurs

constituant les turbines aéronautiques [VIL89]. Sept mécanismes potentiellement actifs sont attribués à ces éléments. Cependant, parmi ceux-ci, deux sont fréquemment signalés par les chercheurs du domaine de « l'oxydation à haute température » ; il s'agit d'une part du processus de « pegging » ou d'ancrage de la couche superficielle, et d'autre part de l'action de dopage de la conductivité ionique. Concernant le premier aspect, la formation d'un oxyde mixte entre le substrat et la couche de corrosion, permettrait grâce à des relations d'épitaxie favorables d'accommoder les contraintes, d'ancrer la couche de corrosion et de piéger les lacunes. Concernant le deuxième mécanisme, il est nécessaire de faire appel à la chimie des oxydes non-stoechimétriques (notation de Kröger et Vinck [CAS93]) et de remarquer que l'élément actif peut avoir un degré d'oxydation différent de celui de l'élément principal du substrat. De ce fait, il pourrait accentuer ou à l'inverse diminuer la concentration du défaut majoritaire caractéristique des oxydes produits par corrosion. Ceux-ci sont généralement des composés non stoechiométriques doués de propriétés semi-conductrices, n ou p, dont l'intensité peut être modulée par l'introduction d'un atome étranger, l'élément actif en l'occurrence, jouant le rôle de dopant. Un premier cas de figure serait celui où la concentration de défauts augmenterait, l'oxygène ($O_i^{''}$) interstitiel dans PbO_{1+x} par exemple, conduisant à une augmentation de la conductivité ionique et par conséquent, à une augmentation de la vitesse de croissance de l'oxyde concerné. Evidemment, le cas inverse serait celui d'un dopant qui diminuerait la concentration de défauts et donc celle de la vitesse de croissance de l'oxyde.

Dans le cas des alliages de plomb, ces deux effets ont été observés en présence d'étain et leur manifestation est fonction de la teneur en cet élément actif et se produit aux joints de grains des oxydes [ROC99]. Ainsi, pour les teneurs inférieures à 1%, ils se traduisent par l'expression exclusive de l'effet dopant conduisant à une augmentation de la vitesse de croissance de PbO. Pour les teneurs supérieures et comprises entre 1 et 2%, des oxydes mixtes de plomb et d'étain précipitent dans la couche d'oxyde. Leur composition est Pb_2SnO_4, compatible avec le composé défini existant dans le diagramme de phases pseudobinaires SnO_2-PbO (Figure 161) et dont l'analyse mössbauer prouve que l'étain est au degré d'oxydation IV. De plus, ces oxydes sont localisés aux joints de grains et bloquent le chemin de diffusion privilégié de l'ion oxyde et ainsi, contrarie la croissance de PbO. Ce dernier effet s'amplifie à un point tel que la croissance de PbO est totalement inhibée pour les teneurs en étain supérieures à 2% (Figure 162) [ROC99] [BOUth03].

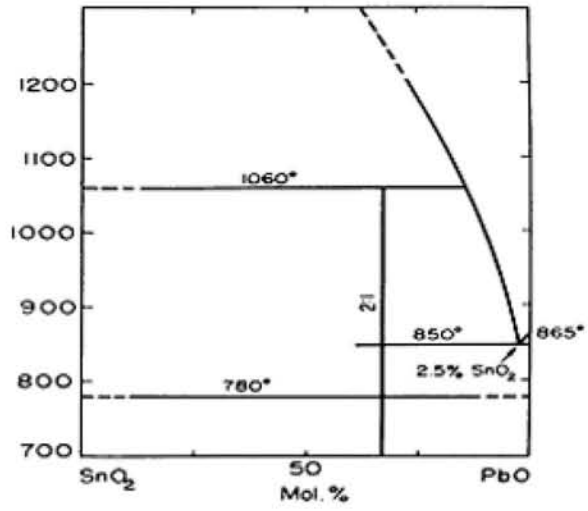


Figure 161 : diagramme de phase Pseudo-binaire SnO_2-PbO

"Physicochemical study of the reaction of lead oxide with the oxides of antimony and tin", G. G. URAZOV, E. I. SPERANSKAYA, Z. F. GULYANITSKAYA, Zh. Neorg. Kihm., 1 [6] 1413-1417 (1956)

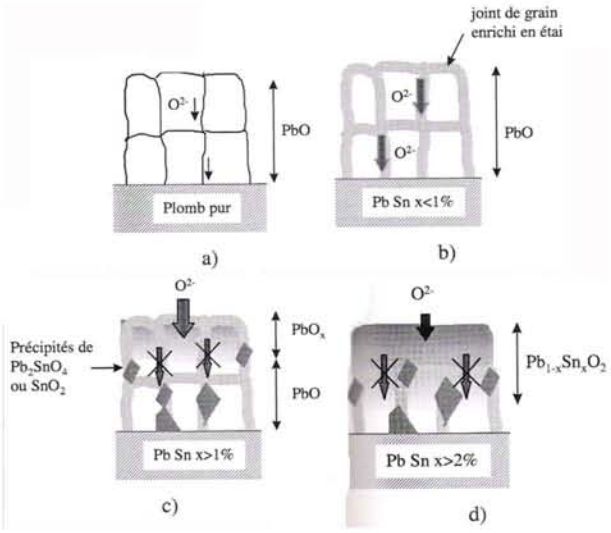


Figure 162 : Effet de la teneur en Sn sur la croissance de PbO selon E. Rocca [ROC99]

a) Pb pur. b) Pb-Sn<1% : dopage aux joints de grains. c) Pb-Sn>1% : ralentissement de la diffusion par précipitation de Pb_2SnO_4. d) Pb-Sn>2% : formation d'une couche riche en Sn^{IV} et Pb^{IV} ($Pb_{1-x}Sn_xO_2$)

Il convient de signaler que l'étain est dissous dans l'acide sulfurique au cours de la corrosion, ce qui implique qu'un apport régulier par diffusion à partir du substrat est nécessaire [ROC99].

L'addition à ces alliages d'une faible teneur de lanthane ou de cérium modifie également les processus diffusionnels aux joints de grains et participe au meilleur ancrage de la couche de corrosion, probablement par la formation d'un oxyde ternaire PbLaSnO dans le cas du lanthane [BOUth03].

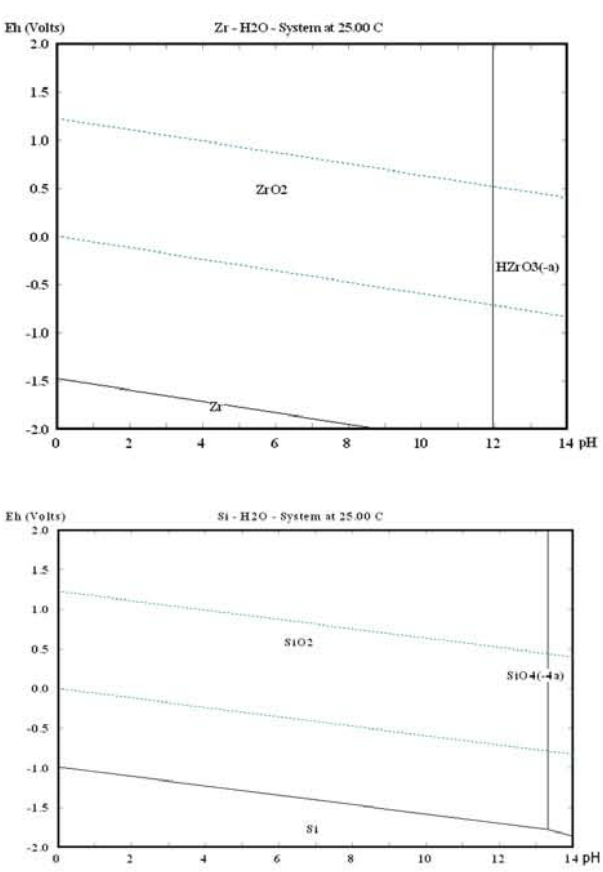
1.2.2 Revêtements d'éléments actifs sous forme d'oxyde : dépôts CVD de SiO_2

L'application de revêtement d'épaisseur nanométrique contenant des dispersoïdes de Y_2O_3, CeO_2, HfO_2,… devrait permettre d'améliorer l'adhérence des couches de corrosion formées dans les conditions de surcharge à l'interface collecteur/matière active. Du fait de leur faible épaisseur, ces revêtements devraient être intrinsèquement très adhérents au substrat. De plus, eu égard à leur porosité ainsi qu'à leurs éventuelles imperfections de recouvrement, ils devraient imposer une rugosité superficielle qui devrait conduire à un bon ancrage mécanique des oxydes. Le choix de la céramique entrant dans la composition du dépôt repose sur l'un ou/et l'autre critères suivants :

- l'inertie chimique vis-à-vis du milieu électrolytique constitué d'acide sulfurique concentré, comme ce devrait être le cas de ZrO_2, SnO_2, SiO_2 (Figure 163)

- la compatibilité chimique avec les couches de corrosion formées notamment lors de la recharge de la batterie ; cette compatibilité a de bonnes chances d'être

obtenue dans le cas où des oxydes mixtes comme $PbSiO_3$, Pb_2SnO_4 et $PbSn_2O_5$ sont susceptibles de se former lors du cycle charge/décharge de la batterie (Figure 161, Figure 164).



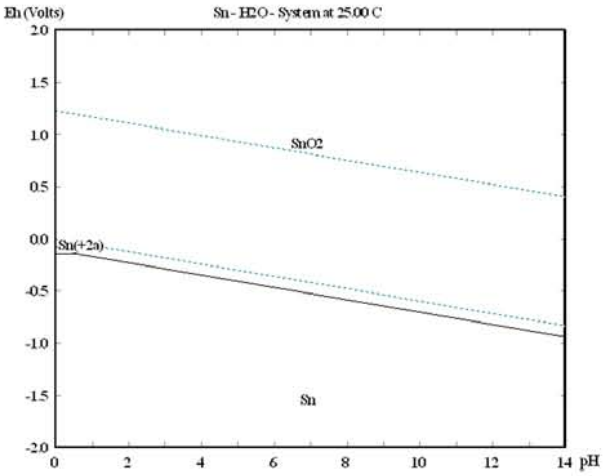


Figure 163 :

Diagrammes potentiel-pH tracés à 298 K pour le zirconium, l'étain et le silicium.

Les domaines de stabilité de tous Les oxydes supérieurs contiennent celui de l'eau

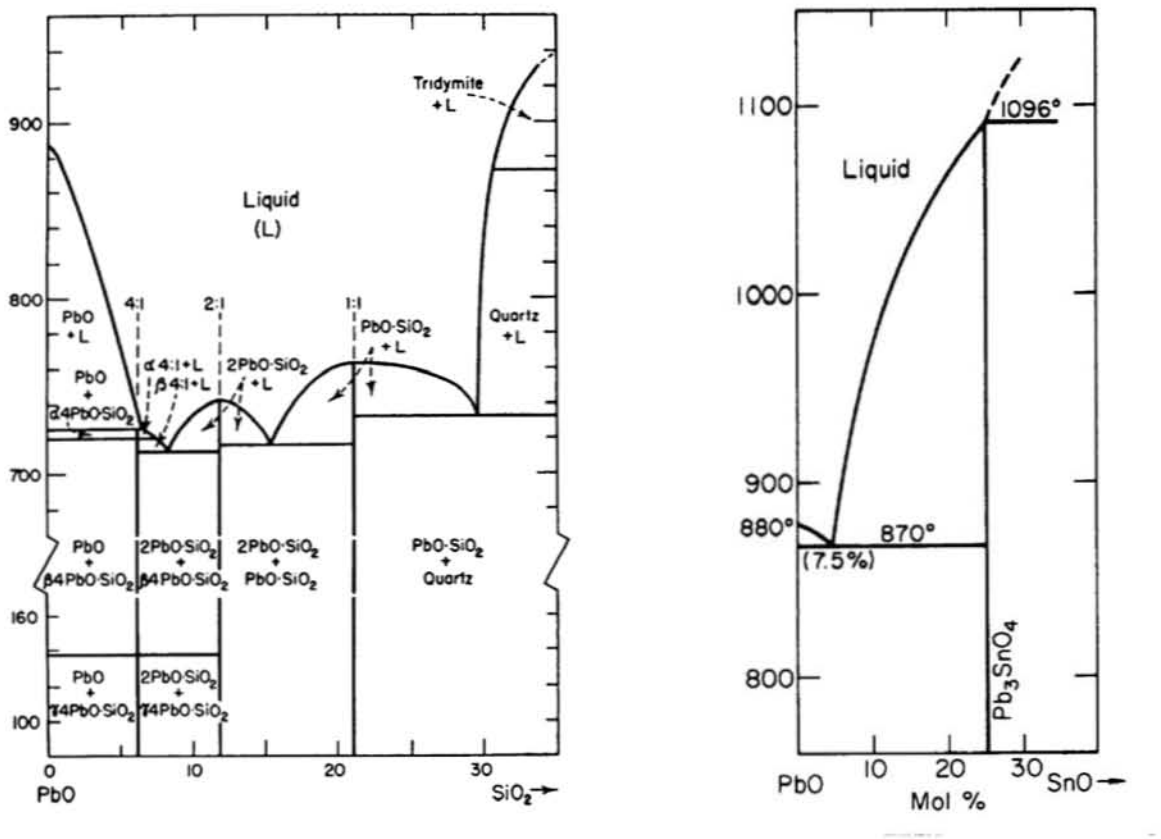


Figure 164 : diagrammes de phases pseudo-binaires PbO-SiO_2 et PbO-SnO

"The system PbO-SiO_2", R. F. GELLER. A. S. CREAMER, E.N. BUNTG., J. Res. Natl. Bur. Stand (U.S.). 13 [2] 237-244 (1934)

"PbO-SnO and GeO_2-SnO_2 systems", J. FOURNIER, R. KOHLMULLER, Bull. Soc. Chim. Fr., No. 12, 4283-4286 (1970).

Certains systèmes tels que silicium-oxygène et étain–silicium-oxygène semblent très intéressants car ils pourraient conduire à des couches biphasées nanostructurées constituées de la céramique et du métal ou du semi-métal non oxydés [RIN98][RINth99][RIN99][ANAS00]. Dans ces cas, la conduction électrique requise pour un matériau d'électrode ne devrait pas être perturbée.

Dans le cadre de cette partie bibliographique qui n'a pas vocation d'être exhaustive, nous nous intéresserons principalement au dépôt de silice sachant que :

- le dépôt de zircone est largement employé et la littérature qui s'y rattache est très vaste,
- le dépôt d'oxyde d'étain peut évidemment être réalisé de diverses façons mais la plus simple serait d'avoir recours à une première étape de dépôt électrolytique de l'étain métallique (sous-chapitre 1.1) suivi d'une oxydation anodique par exemple.

Les dépôts de silice sont potentiellement réalisables par la voie Chemical Vapour Deposition (CVD), et plus précisément assistée par plasma (PECVD, ou PACVD) [REG96] [GOU04] [PEC06].

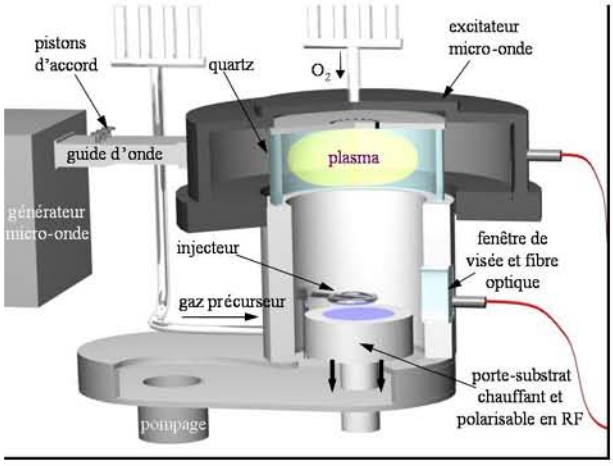


Figure 165 : Appareil de dépôt CVD assisté par plasma (Pascal TRISTANT, correspondance privée)

Un dépôt de type CVD (Chemical Vapour Deposition) est possible à « basse » température [REG96]. Cette opération peut être optimisée par la création d'un plasma à l'aide de micro-ondes [REG96] [GOU04]. Ainsi, de fines couches de SiO_2 à partir de silane [REG96] ou de SiO_x à partir de HDMSO [GOU04] peuvent être obtenues. Les paramètres tels que le rapport entre le débit de dioxygène et celui de gaz précurseur, la température de dépôt, la puissance des micro-ondes, le temps de dépôt sont contrôlés afin d'obtenir la couche recherchée. La présence d'hydrogène, notamment au travers de liaisons Si-OH (ou H_2O) a été détectée dans de tels dépôts [REG96]. On note également la présence résiduelle de carbone pour des précurseurs carbonés [PEC06].

Il est également possible de déposer de fines couches à partir de l'ablation laser d'une cible solide [DAU06]. La stœchiométrie du dépôt dépend de la composition de la cible et de la température de travail. Pour conclure cette partie, on peut signaler qu'un dépôt de silice d'une épaisseur de 600 nm sur un substrat d'acier permet de diminuer de façon très importante le courant de corrosion [PEC06].

1.3 Bilan et orientation suivie pour la protection des matériaux compactés

Devant le mauvais comportement des matériaux en milieu électrolytique acide des matériaux compactés, le recours aux dépôts de plomb-étain ou de plomb pur peut être une solution simple à ce problème lié à la faible compacité des composés. En effet, la surface de l'échantillon compacté serait protégée et le matériau conserverait globalement ses propriétés mécaniques tout en acquérant une résistance à la corrosion électrochimique [ROC95].

En parallèle, une amélioration de la résistance à la corrosion de ces compacts revêtus ainsi que des alliages actuellement utilisés dans les batteries acides pourrait également être obtenue en mettant en œuvre un procédé de dépôt « d'éléments actifs ». En effet, on peut rappeler que l'un des phénomènes limitant la longévité des électrodes actuelles est la décohésion de la matière active du substrat, qui entraîne une perte de la conductivité électronique et donc une perte de la capacité électrique de la batterie. Le rôle bénéfique des « éléments actifs » sur l'adhérence des couches d'oxyde pourrait être exploité. Cette idée est confortée par une étude récente menée au laboratoire [BOUth03] qui

a montré que la présence d'un oxyde mixte approprié à l'interface entre l'alliage et la couche de corrosion peut améliorer la tenue de l'alliage en milieu acide sulfurique concentré.

La suite de ce travail a donc été focalisée sur le développement de revêtements métalliques à base de plomb et d'étain mais également et surtout sur l'élaboration de revêtements de SiO_2 en fine épaisseur. Pour évaluer précisément les effets des céramiques superficielles dans le processus de corrosion électrochimique, les revêtements ont été réalisés sur des substrats témoins en alliage PbCaSn dont on connaît le comportement intrinsèque à la corrosion électrochimique en milieu H_2SO_4.

Nous avons donc déposé par voie PECVD, décrite dans le chapitre des techniques expérimentales, une couche de SiO_2 en surface du substrat PbCaSn de référence avant l'immersion en milieu acide sulfurique.

2 Résultats

2.1 Revêtements de plomb ou de ses alliages

2.1.1 Dépôt eutectique Plomb-Etain

Les dépôts de Plomb-Etain ont donc été envisagés car ces deux éléments sont protecteurs vis-à-vis de la corrosion par l'acide sulfurique. Une première étude de ce type de dépôt par immersion dans un bain de plomb-étain fondu a été réalisée.

2.1.1.1 Dépôts par immersion

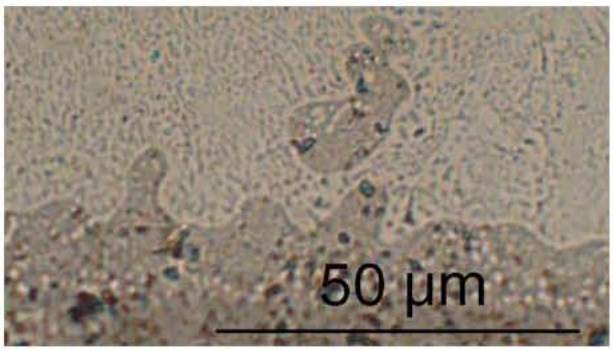


Figure 166 : Dépôt PbSn obtenu par immersion dans un eutectique PbSn à 600°C

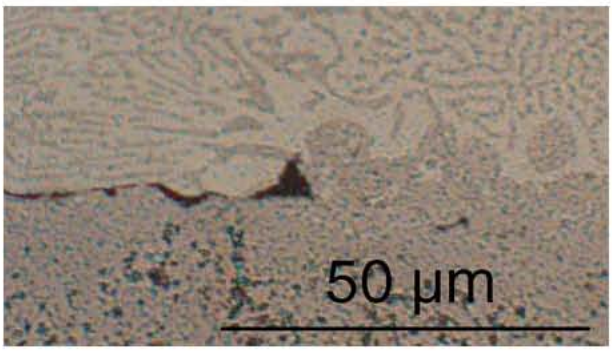


Figure 167 : Dépôt PbSn obtenu par immersion dans un eutectique PbSn à 300°C

Les dépôts par immersion ont été réalisés en plongeant des échantillons de plomb frittés dans un bain d'eutectique plomb-étain dont la température de fusion (183°C) inférieure à celle du plomb permet de plonger l'échantillon compacté dans le bain liquide sans risquer sa fusion. La fusion du bain a été réalisée sous argon dans un four à moufle et le dépôt a été réalisé à la sorti du four, après avoir retiré la pellicule de laitier en surface.

Lorsque le bain est chaud (environ 600°C), on constate à l'œil nu qu'il mouille mal le fritté car des zones ne sont pas recouvertes. Les micrographies des zones revêtues montrent un dépôt homogène adhérent au substrat (Figure 166). Une fusion locale du

substrat n'est pas à exclure, car on observe une perte de la surface de polissage des échantillons frittés. On retrouve d'ailleurs des particules de substrat dans le dépôt. Afin d'améliorer l'adhésion, le dépôt a été réalisé à une température plus faible, lorsque le liquide est moins fluide. On remarque que le dépôt est toujours hétérogène mais pas parfaitement adhérent au substrat (Figure 167).

Afin d'éviter ces défauts, la technique des dépôts électrolytique a été choisie.

2.1.1.2 Dépôts électrolytiques

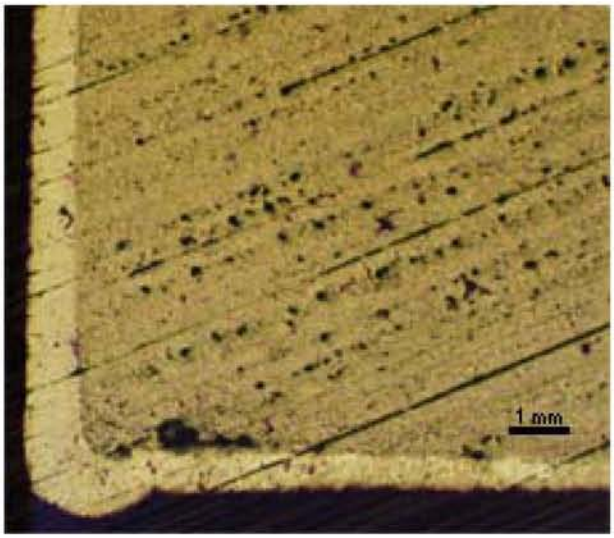


Figure 168 : Dépôt électrolytique de PbSn (4A)

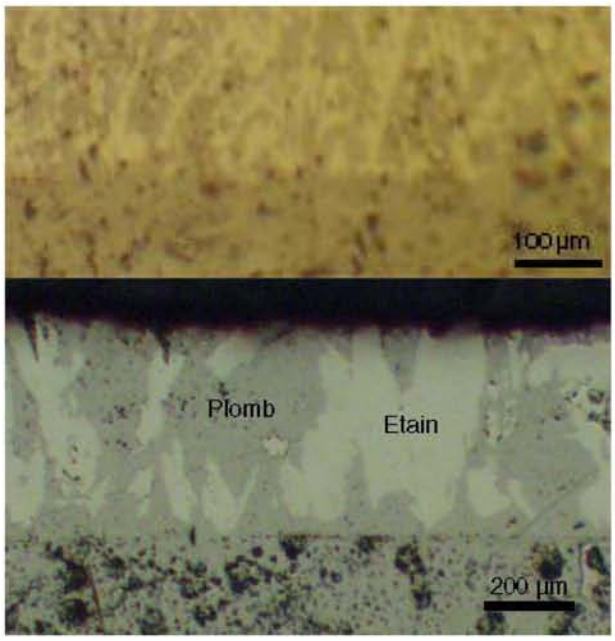
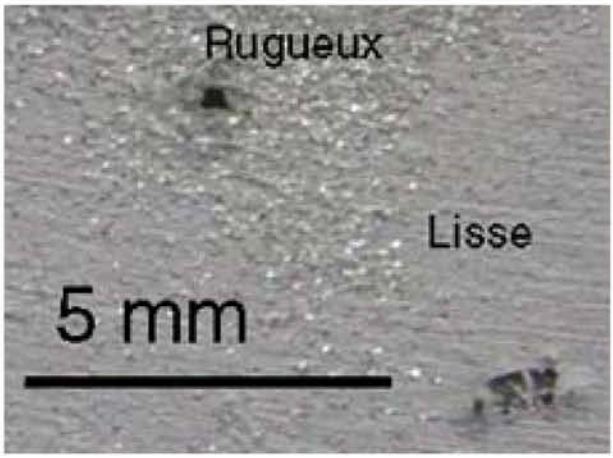


Figure 169 : Détails de la Figure 168

Rugueux →



Lisse →

Figure 170 : Dépôt électrolytique de PbSn (4A) en surface

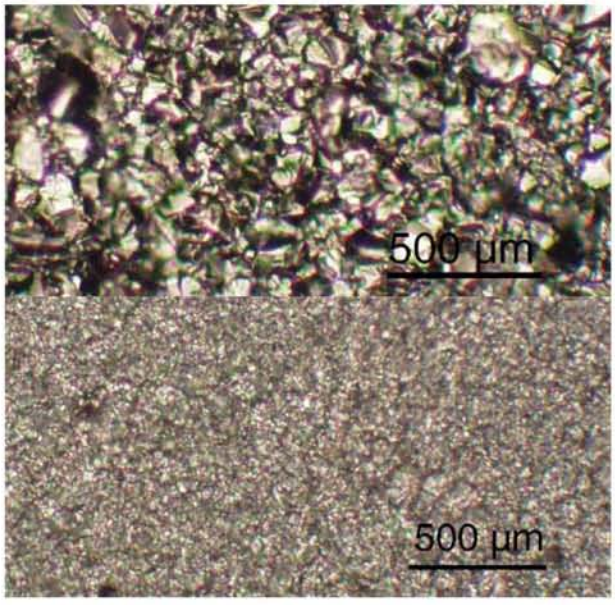


Figure 171 : Détails de la Figure 170

Le bain de dépôt électrolytique a été réalisé en mélangeant une solution commerciale de fluoborate d'étain (Aldrich) et une solution préparée de fluoborate de plomb (c.f. chapitre des Techniques Expérimentales) afin d'obtenir la composition de l'eutectique préalablement utilisé. La densité de courant de dépôt a été imposée à 4 $A.dm^{-2}$. En effet, un ampérage plus important entraîne des problèmes d'adhésion au substrat.

On remarque sur la Figure 168 que le dépôt est homogène et parfaitement adhérent au substrat. L'amélioration de l'adhérence est confirmée par la Figure 169 haut qui ne présente pas d'espace entre le dépôt et le substrat, comme c'était le cas lors des dépôts réalisés par immersion. Néanmoins, on peut observer sur la Figure 169 que le plomb et l'étain ne sont pas toujours répartis de façon homogène dans le dépôt et que de larges zones constituées d'élément pur sont présentes. Ceci peut entraîner une corrosion préférentielle du dépôt par corrosion galvanique entre le plomb et l'étain.

Les observations de surface (Figure 170), révèlent, outre la présence de défauts d'adhérence localisés, deux zones distinctes de rugosité différente. Un agrandissement (Figure 171) permet d'observer que les zones lisses sont constituées de grains plus fins que ceux de la zone rugueuse. Cette différence de croissance cristalline, observée sur tous les échantillons revêtus par un alliage plomb-étain électrolytique, n'a pas pu être corrélée à une différence d'aspect de surface du substrat.

2.1.1.3 Corrosion en conditions de surcharge

La courbe représentant la densité de courant de corrosion en surcharge en fonction du temps montre effectivement une meilleure protection lors des premières heures de test. En revanche, la corrosion s'avère catastrophique après deux jours à 1,5 V dans H_2SO_4 5M. Le dépôt a été détruit lors du test, formant une solution hétérogène dans la cellule. On remarque que la courbe de polarisation présente, après deux jours de test, l'allure des courbes de polarisation caractéristiques des échantillons élaborés à partir de poudres, même si les valeurs du courant sont moins importantes. On peut donc supposer qu'à partir de ce moment, le dépôt a été totalement dissout dans le bain.

La destruction des échantillons ainsi testés n'a évidemment pas permis de pratiquer les mesures de perte de masse et l'étude micrographique. En effet, le dépôt a été dissous par l'acide sulfurique, ne laissant qu'une pâte qui a été emportée lors du lavage à l'eau.

Les dépôts d'eutectique Plomb-Etain ont donc été abandonnés.

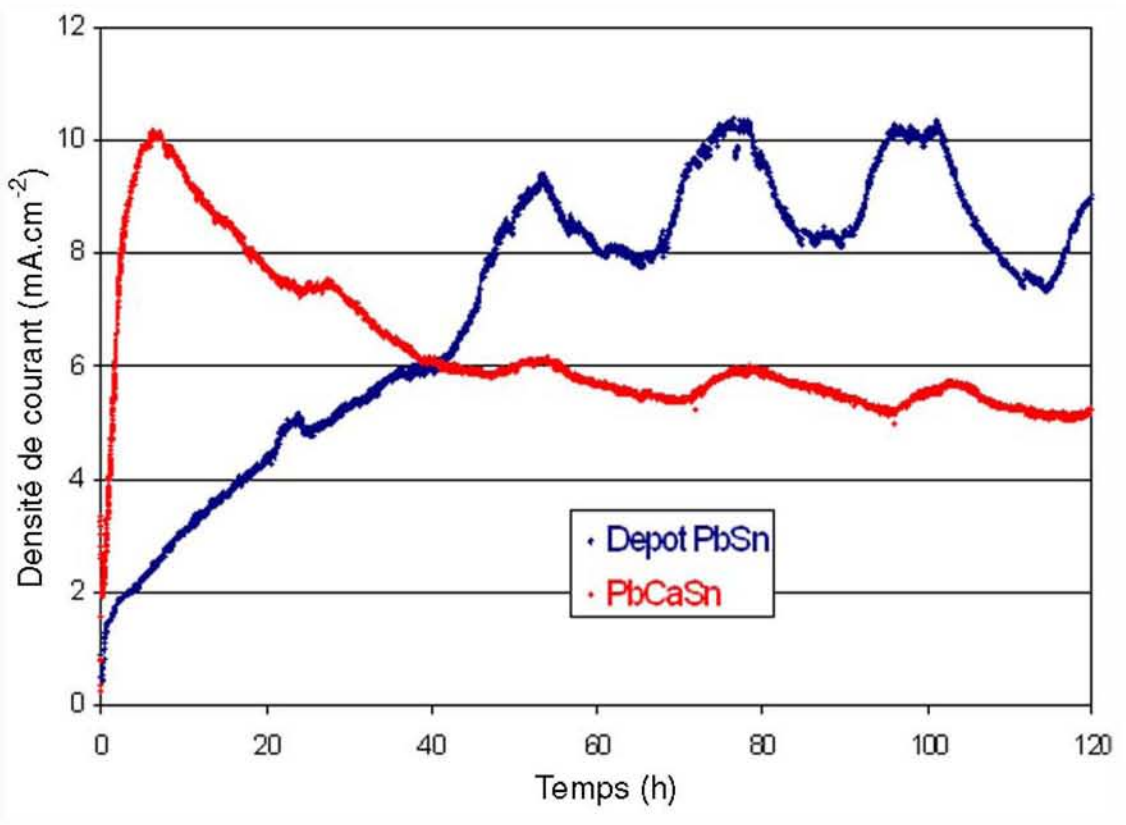


Figure 172 : Densités de courant en condition de surcharge pour des dépôts de PbSn. Conditions : polarisation à 1,5 V pendant 5 jours

2.1.2 Dépôts électrolytiques de plomb pur

Le plomb est connu pour sa grande résistance à la corrosion en milieu acide sulfurique [ROC99], c'est pourquoi il est un parfait candidat pour la protection des matériaux élaborés à base de poudres dont la porosité interdit l'emploi direct en tant que matériaux d'électrode.

2.1.2.1 Influence de la densité de courant

La densité de courant ne doit pas être trop importante. En effet, un essai réalisé à la densité maximale de courant préconisée par la littérature présente une morphologie de dépôt peu adaptée à l'usage de protection contre la corrosion (Figure 173).

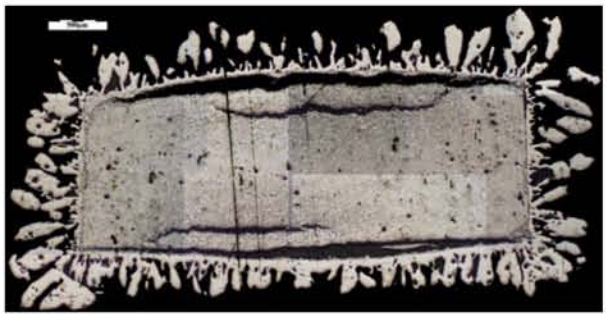


Figure 173 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 8 A.dm^{-2}

On remarque que les fortes contraintes engendrées par le dépôt ont induit une destruction du substrat (Figure 173) lors de l'opération de recuit qui a suivi.

Une intensité moins importante ($2A.dm^{-2} < I < 3A.dm^{-2}$) permet de déposer une couche homogène compacte de plomb sur des échantillons de poudre commerciale raffinée compactée (Figure 174). On remarque que cette couche peut atteindre 60µm sans entraîner de fissuration catastrophique du substrat comme observé sur la Figure 173. En revanche, la tenue en corrosion de ces échantillons s'est révélée très insuffisante (Figure 175). Il a donc été décidé de les recuire sous vide afin d'homogénéiser la structure du dépôt, d'améliorer son adhérence au substrat par diffusion atomique et de relaxer les contraintes de croissance et celles liées à l'introduction éventuelle d'hydrogène.

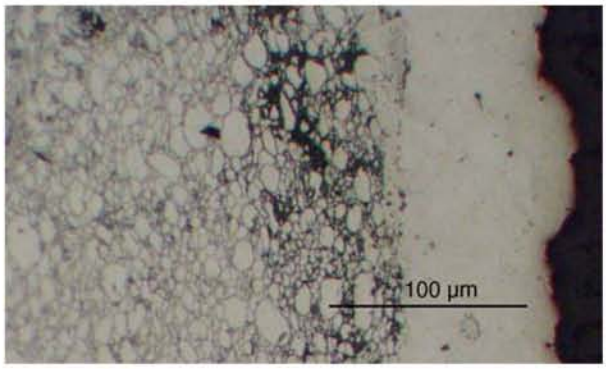


Figure 174 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 3 $A.dm^{-2}$

Les échantillons revêtus ont été placés sous vide en ampoules de verre scellées. Un premier recuit de 6h à la température de 80°C a montré que les contraintes engendrées par le dépôt, probablement dues à l'insertion de l'hydrogène formé durant le processus cathodique, entraînaient la destruction de l'échantillon, que celui-ci ait été revêtu avec une densité de 2 ou de 3 $A.dm^{-2}$ (Figure 176 et Figure 177). Ces dépôts ne sont donc pas utilisables pour la protection contre la corrosion des échantillons de plomb compacté. Pour résoudre ce problème, il a été décidé d'utiliser une densité de courant de dépôt moindre afin de réduire *in fine* les contraintes résiduelles.

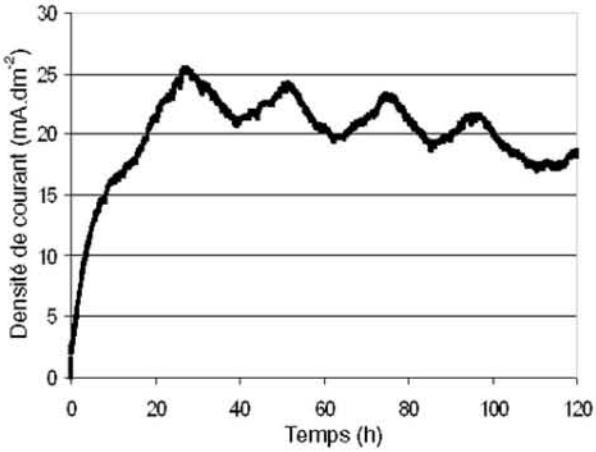


Figure 175 : Densité de courant en condition de surcharge pour un échantillon revêtu à 2 $A.dm^{-2}$

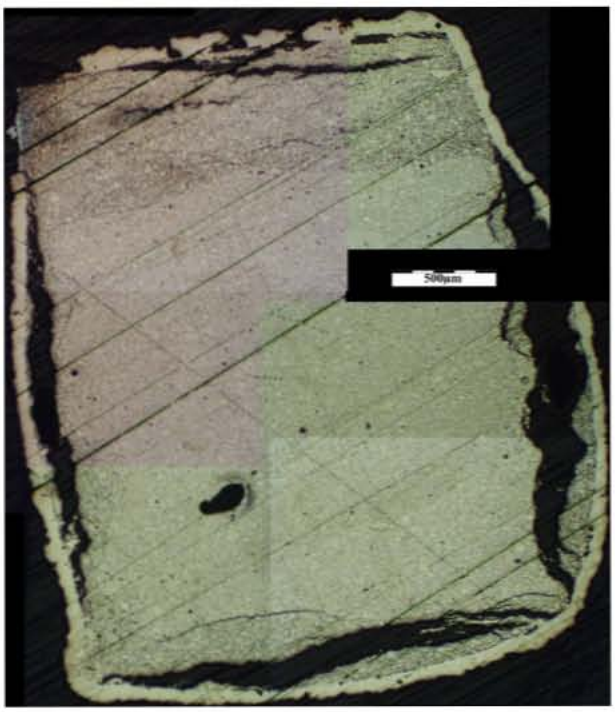


Figure 176 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 3 A.dm^{-2} et recuit 6 h à 80°C



Figure 177 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 2 A.dm^{-2} et recuit 6 h à 80°C

2.1.2.2 Influence de la température de recuit

Une densité de courant de 1 A.dm^{-2} a donc été employée pour la réalisation de nouveaux dépôts. Ceux-ci sont homogènes et compacts (Figure 178). Au vu des résultats obtenus avec les dépôts réalisés sous 2 et 3 A.dm^{-2}, un recuit a été effectué sans test de corrosion préalable sur le dépôt non recuit. Le premier recuit sous vide réalisé à 80°C (Figure 179) montre que le dépôt ne semble pas avoir été modifié par le traitement thermique. Néanmoins, les résultats du test de corrosion en cyclage n'ont pas été satisfaisants et ont conduit à réaliser un second recuit sous vide à la température de 110°C (Figure 180). Celui-ci ne semble également pas modifier le revêtement mais en revanche, semblerait induire une réduction de la porosité du substrat sous-jacent. De plus, il n'occasionne pas de rupture du substrat ou du dépôt.

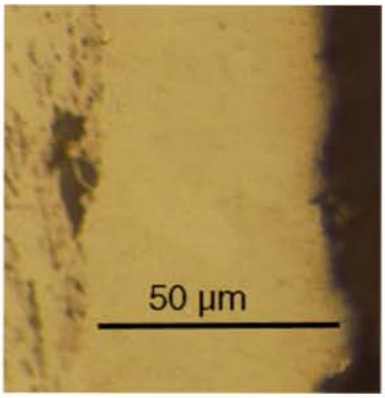


Figure 178 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 1 A.dm^{-2}

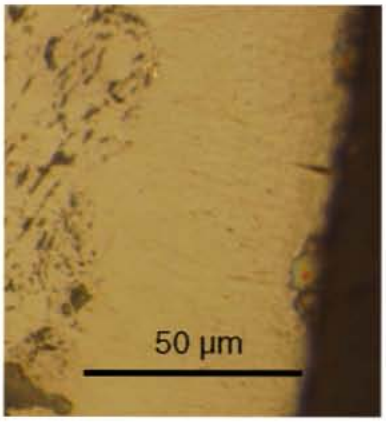


Figure 179 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 1 A.dm^{-2} et recuit 80°C

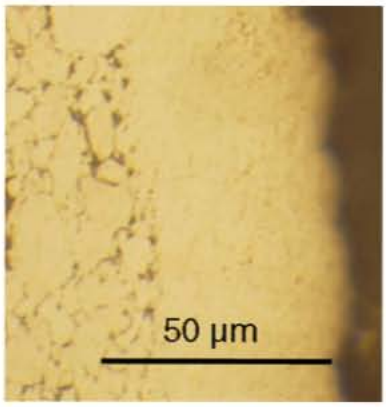


Figure 180 : Dépôt électrolytique de Pb réalisé sous 1 A.dm^{-2} et recuit 110°C

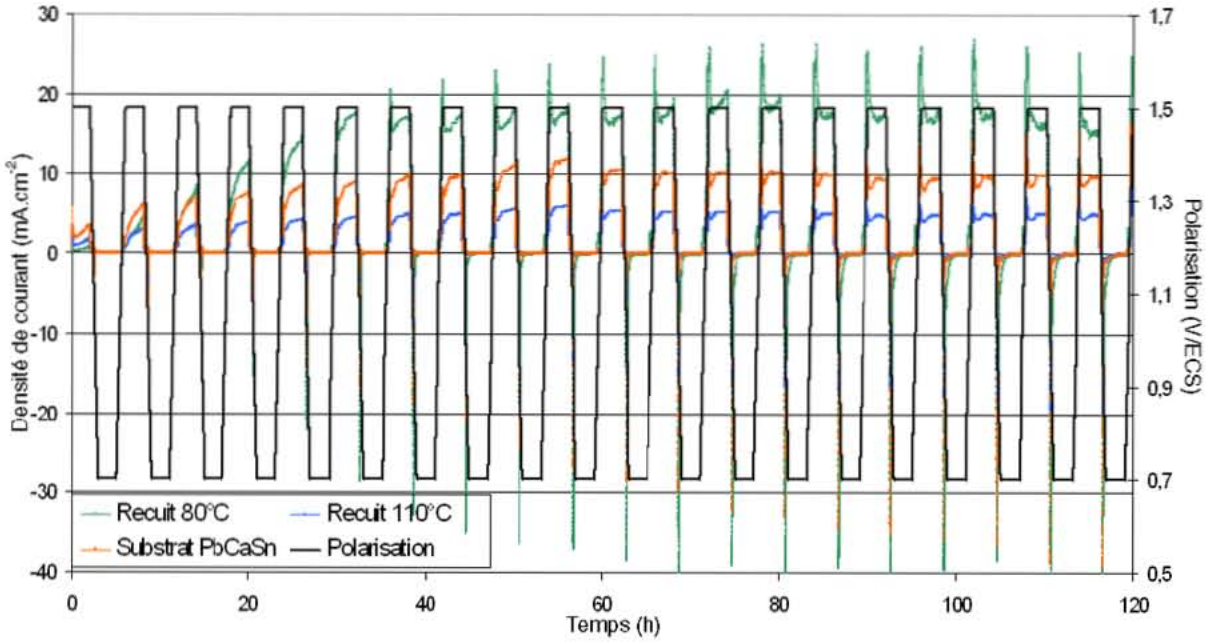


Figure 181 : Densités de courant en condition de cyclage pour des dépôts de plomb recuits

Le test cyclique de corrosion (Figure 181) montre que le dépôt électrolytique de plomb recuit à 80°C se corrode plus rapidement dès le 3ème cycle pour atteindre des densités de courant près de deux fois plus importantes que pour la référence $PbCa_{0,08\%}Sn_{2\%}$. En revanche, le phénomène est inverse pour le dépôt recuit à 110°C. Celui-ci montre, dès le 3ème cycle, une densité de courant de corrosion deux fois inférieure à celle de la référence PbCaSn. Ces résultats sont en accord avec la mesure des pertes de masse (Tableau 9) après corrosion. On constate que la perte de masse est très importante pour le dépôt recuit à 80°C.

Type de dépôt	Perte de masse (mg.cm^{-2})
Référence (PbCaSn)	20,8
Dépôt recuit à 80°C	147,2
Dépôt recuit à 110°C	16,8

Tableau 9 : Pertes de masse des échantillons revêtus de plomb et recuits testés en cyclage-corrosion (5 jours)

Analyses EDX :

A : $PbSO_4$

B : mélange de PbO et $PbSO_4$

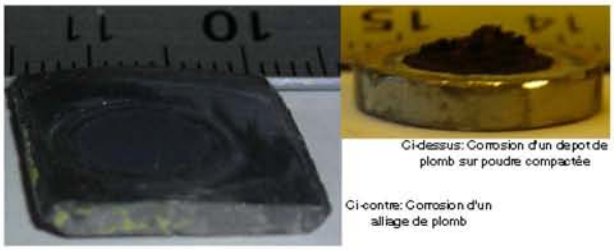


Figure 182 : Dépôt de Pb pur recuit à 80°C : Vues générales des couches de corrosion et analyses EDX de la Figure 183

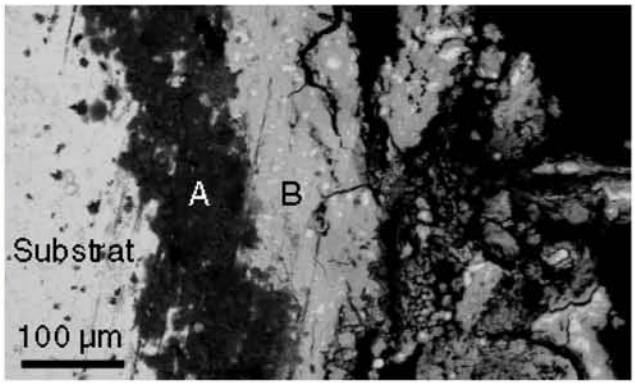


Figure 183 : Dépôt de Pb pur recuit à 80°C : Couches de corrosion en cyclage d'un compact revêtu par du plomb

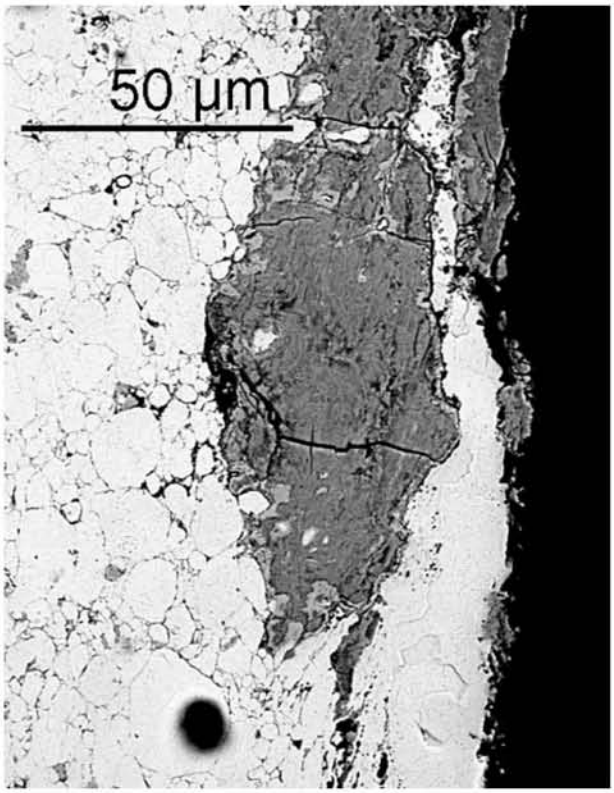


Figure 184 : Dépôt de Pb pur recuit à 80°C : Corrosion en cyclage de dépôt de plomb : pénétration sous le dépôt (densité de courant de dépôt : 1 A.dm^{-2})

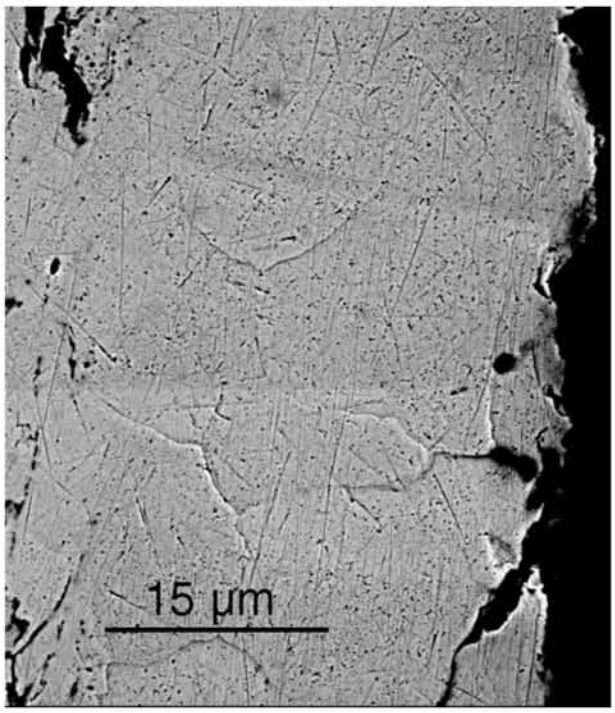


Figure 185 : Dépôt de Pb pur recuit à 80°C : porosité du dépôt (densité de courant de dépôt : 1 A.dm^{-2})

Pour l'échantillon recuit à 80°C, la couche de corrosion avant dissolution présente une morphologie très inhabituelle si on la compare à une couche classiquement obtenue lors de cet essai (Figure 182). Le faciès de corrosion observé au MEB montre deux couches compactes entre la couche poreuse superficielle et le substrat (Figure 183). Il s'agit de $PbSO_4$ et PbO. L'ordre d'apparition de ces couches n'est pas conforme à ce qui est habituellement observé, notamment par Bourguignon [BOUth03]. En effet, elle a montré que la couche d'oxyde de plomb (PbO) est située entre le substrat et la couche de $PbSO_4$ alors que les Figure 183 et Figure 182 font apparaître un ordre inverse. De plus, la couche contenant l'oxyde de plomb présente encore des phases de plomb pur. Toutes ces

caractéristiques morphologiques tendent à montrer que le revêtement n'est pas parfaitement adhérent au substrat, donnant la possibilité à l'électrolyte de pénétrer localement sous le dépôt. Des fluctuations locales de pH, liées au confinement de la solution et conduisant à son acidification, empêchent la formation de PbO mais favorisent celle de $PbSO_4$ suite à un processus d'attaque chimique : $Pb + 2H^+ + SO_4^{2-} = PbSO_4 + H_2(g)$ (Figure 184). De plus, ce processus pourrait même être initié par la porosité résiduelle du dépôt de plomb électrolytique recuit à 80°C, mise en évidence par la Figure 185.

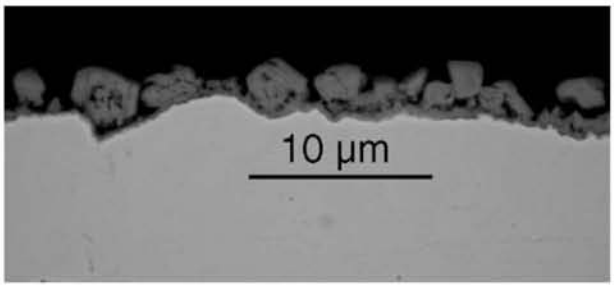


Figure 186 : Dépôt recuit à 110°C : Corrosion en cyclage de dépôt de plomb

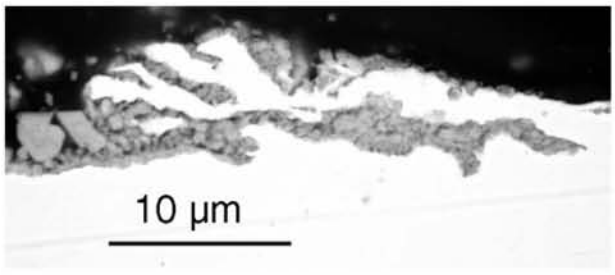


Figure 187 : Dépôt recuit à 110°C : Corrosion en cyclage de dépôt de plomb : pénétration locale sous le dépôt

Les dépôts recuits à 110°C présentent un faciès de corrosion plus uniforme lié à la meilleure compacité ainsi qu'à la meilleure adhérence du revêtement de plomb. Celui-ci est illustré par la Figure 186 . La succession des couches est conforme à celle signalée par G. Bourguignon : un liseré interne continu de PbO surmonté de $PbO_2\alpha$ et $PbSO_4$. Quelques rares pénétrations locales de produits de corrosion sous le dépôt sont observées (Figure 187). Elles sont de faible étendue ne traversant pas la couche de plomb déposé. De plus, l'intensité de la corrosion semble beaucoup moins importante que celle du substrat de référence PbCaSn.

2.1.2.3 Comportement en condition de fluage

Sous une pression de 1,15 MPa à la température de 80°C, un échantillon élaboré à partir de poudre commerciale raffinée compactée à chaud et revêtu de plomb électrolytique ($1A.dm^{-2}$, recuit à 80°C) possède une vitesse de fluage secondaire de $1{,}73.10^{-10}$ s^{-1} (Figure 189), un peu supérieure à celle de l'échantillon non revêtu ($1{,}48.10^{-10}$ s^{-1}). En revanche, il n'a pas été observé de décollement de la couche déposée (Figure 188).

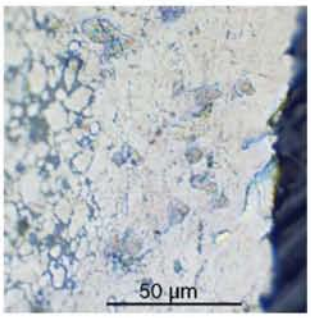


Figure 188 : Morphologie après fluage (1,15 MPa, 80°C) d'un revêtement de plomb électrolytique ($1A.dm^{-2}$ recuit à 80°C) déposé sur une poudre commerciale raffinée compactée à chaud

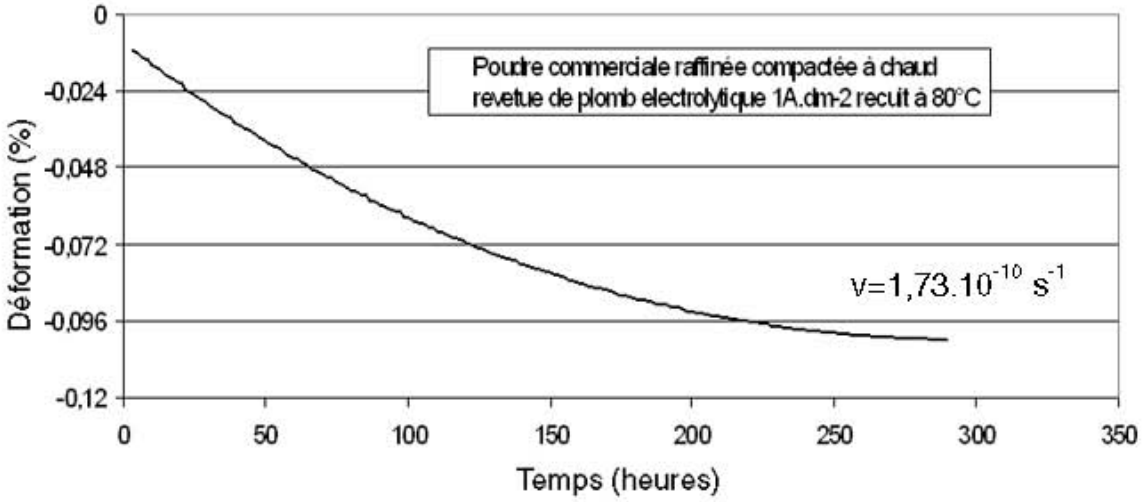


Figure 189 : Fluage sous une contrainte de 1,15 MPa à 80°C de poudre commerciale raffinée compactée à chaud et revêtue de plomb électrolytique 1 A.dm^{-2} recuit à 80°C

2.1.3 Conclusion partielle : dépôts électrolytiques :

Les dépôts de plomb électrolytique réalisés avec une densité de courant de 1 A.dm^{-2} et recuits sous vide à 110°C semblent les plus aptes à protéger de la corrosion dans l'acide sulfurique les échantillons massifs obtenus par compactage de poudres. Un recuit des revêtements à une température inférieure ne conduit pas à des résistances à la corrosion optimales. En effet, la température la plus haute active les processus diffusionnels en phase solide qui confèrent au dépôt de plomb une meilleure compacité, une meilleure adhérence et favorise le dégazage de l'hydrogène inclus cathodiquement. Les contraintes de dépôt sont relaxées par migration des défauts. De plus, une densité de courant de dépôt supérieure semble entraîner des contraintes, de croissance et d'inclusion de H_2, trop importantes pour garantir l'intégrité de l'échantillon. Enfin, sous sollicitation mécanique, le dépôt ne s'écaille pas lors d'un test de fluage mené à 80°C sous une contrainte de 1,15 MPa.

2.2 Amélioration par dépôt d'éléments actifs

Une fine couche de silice de quelques centaines de nanomètres a été élaborée afin d'ancrer la matière active lors de la corrosion de l'alliage. Plusieurs types de dépôts ont été réalisés. D'une part, les revêtements issus du précurseur HMDSO (hexa-methyldisiloxane $(CH_3)_3$-Si-O-Si-$(CH_3)_3$) et élaborés par l'équipe du LSGS (Nancy), d'autre part ceux dérivant du silane (SiH_4), précurseur utilisé par l'équipe du SPCTS (Limoges). De plus, un prétraitement consistant en un bombardement d'ions hydrogène a été appliqué à certains échantillons par l'équipe du SPCTS afin de débarrasser la surface de traces éventuelles d'oxydes ou de composés organiques adsorbés.

2.2.1 Caractérisation morphologique des dépôts

2.2.1.1 Echantillons prétraités

Comme le montre l'étude métallographique des d'échantillons revêtus (élaboration SPCTS, 200 nm), les grains de silice se présentent sous la forme de sphères formant un dépôt poreux mais réparti de façon homogène sur le substrat (Figure 190). Les grains peuvent avoir une taille de quelques centaines de nanomètres (Figure 191) et ne sont pas agglomérés.

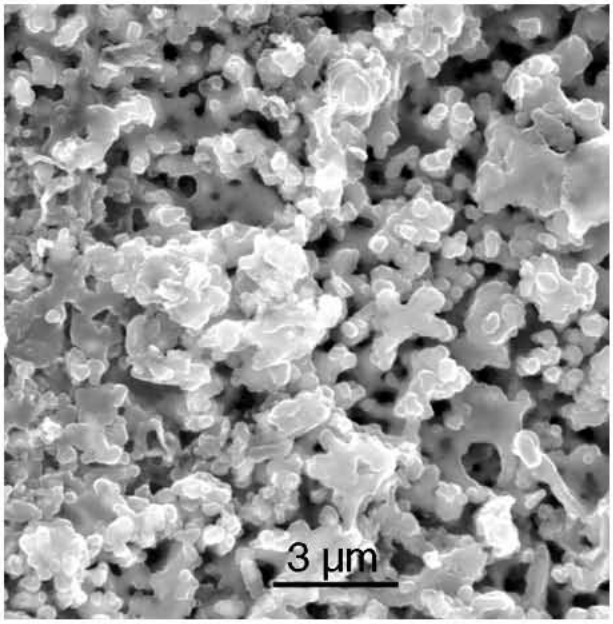


Figure 190 : Micrographie MEB : surface d'un dépôt de silice après prétraitement par bombardement d'ions hydrogène

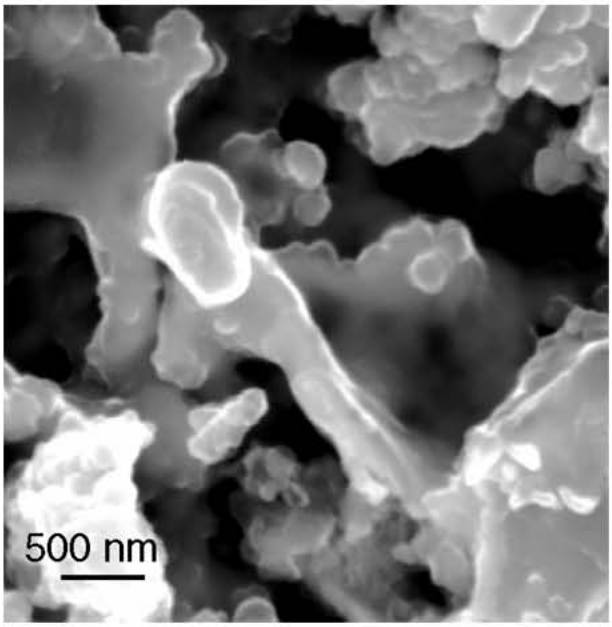


Figure 191 : Micrographie MEB : surface d'un dépôt de silice après prétraitement par bombardement d'ions hydrogène, détail

Le prétraitement semble avoir affecté profondément le substrat. En effet, on remarque sur les micrographies MEB d'échantillons revêtus (SPCTS, 200nm) incisés à l'aide d'un bistouri (Figure 192) une zone qui ne présente pas la même morphologie que le substrat malgré une composition chimique identique. Cette zone a probablement été fondue lors de l'opération de prétraitement, effaçant la microstructure caractéristique du traitement classique « trempé et revenu» ainsi que la rugosité liée au polissage par le carbure de silicium de grade 1200.

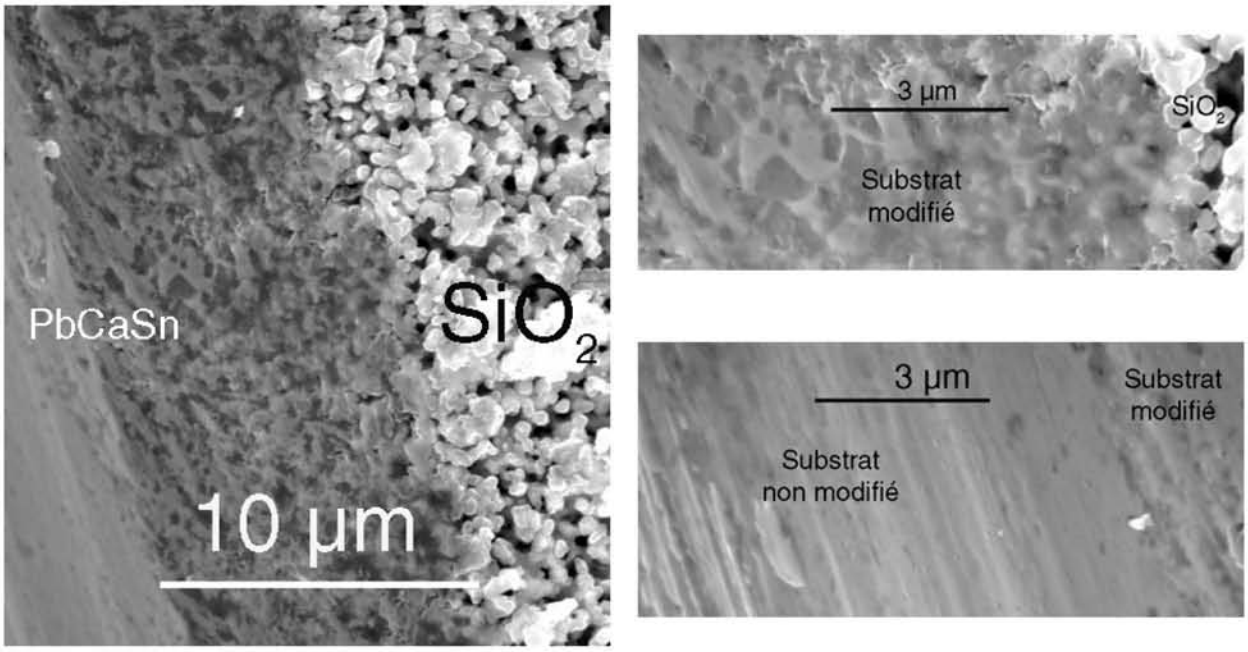


Figure 192 : Micrographie MEB de la fracture : dépôt de silice après prétraitement par bombardement d'ions hydrogène

Les mesures de microdureté corroborent les observations précédentes : la partie sous-jacente au revêtement qui a subi le traitement de décapage par bombardement d'ions hydrogène est adoucie par rapport au cœur du substrat (Figure 193).

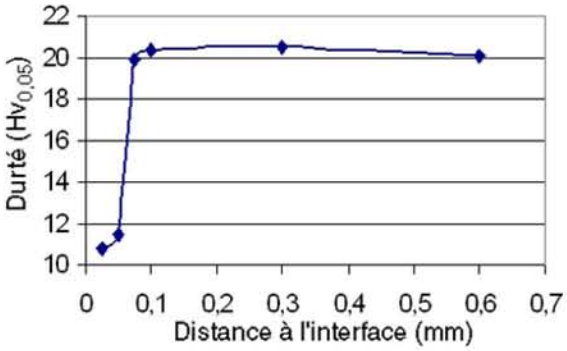


Figure 193 : Profil de dureté d'un échantillon revêtu par SiO_2 après prétraitement

2.2.1.2 Echantillons non traités

Comme le montrent les micrographies MEB d'échantillons revêtus (élaboration SPCTS, 1000 nm) incisés à l'aide d'un bistouri, la couche de silice est couvrante et se présente sous forme de plaques qui semblent suivre les raies de polissage (Figure 194 et Figure 197). Les plaques présentent des nodules et semblent se chevaucher par endroit (Figure 195 et Figure 196).

La couche de silice est couvrante mais peut être fragile, comme le montre l'absence d'une partie de la plaque en bordure de l'incision sur la Figure 197. En revanche, le dépôt ne semble pas avoir affecté le substrat, contrairement au cas de l'échantillon prétraité.

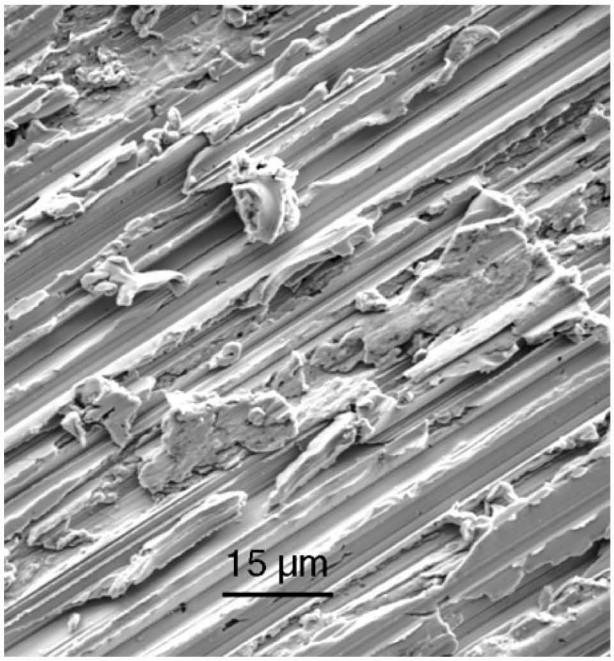


Figure 194 : Micrographie MEB : surface d'un dépôt de silice sans prétraitement

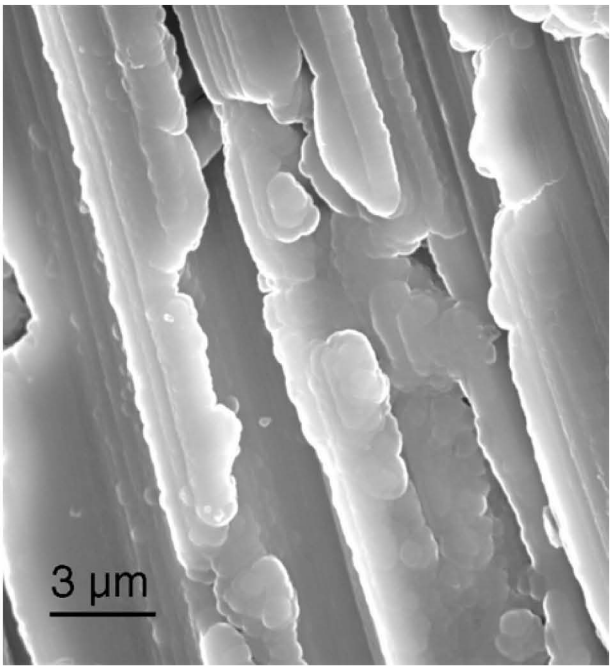


Figure 195 : Micrographie MEB : surface d'un dépôt de silice sans prétraitement, détail

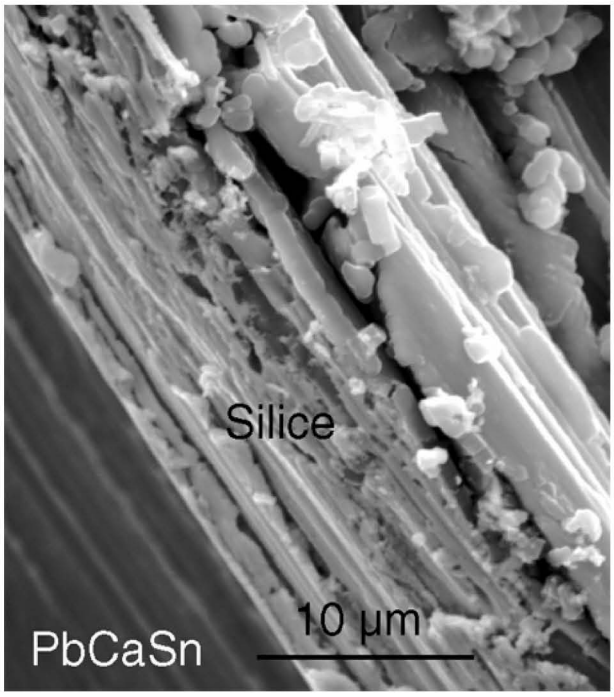


Figure 196 : Micrographie MEB en fracture : dépôt de silice sans prétraitement, incision parallèle au polissage

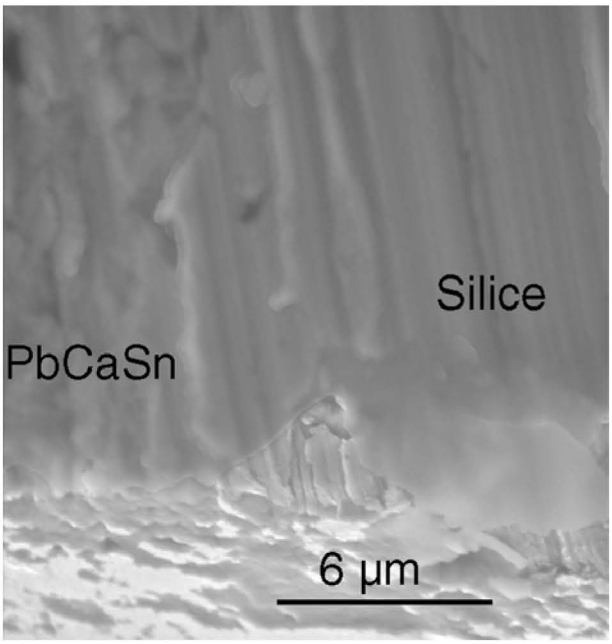


Figure 197 : Micrographie MEB en fracture : dépôt de silice sans prétraitement, incision perpendiculaire au polissage

Une fois encore, ceci est corroboré par la mesure de dureté du substrat sous le dépôt de silice. Elle reste égale à une valeur relativement constante (à la précision de mesure près) de l'ordre de 20 Hv_2 caractéristique de cet alliage (Figure 198).

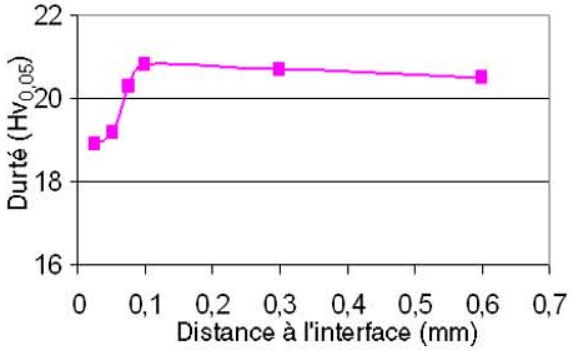


Figure 198 : Profil de dureté d'un échantillon revêtu par SiO_2 sans prétraitement

2.2.2 Etude électrochimique préalable des alliages PbCaSn revêtus de SiO_2

Cette caractérisation a été réalisée de façon à évaluer les effets de la présence de SiO_2 superficiel. Aussi, l'étude voltampérométrique a été réalisée sur les revêtements les plus épais déposés sur des substrats qui n'ont pas subi de remaniement de leur microstucture suite au traitement de revêtement. Tous les potentiels annoncés dans la suite de l'exposé seront référencés par rapport à l'électrode mercure-sulfate mercureux ($E^o_{Hg/Hg2SO4}$ = 0,622 V/ENH).

Les polarisations dynamiques réalisées entre le potentiel d'abandon et +2 V (Figure 199) montrent un nette influence du revêtement céramique. En effet, si le potentiel d'abandon est le même pour le substrat nu et le substrat revêtu, on n'observe pas de pic d'activation d'oxydation du plomb ($Pb \rightarrow PbSO_4$,PbO [ROC99] [BOUth03]) à -0,9 V, ni même l'oxydation à 1,25 V ($Pb^{II} \rightarrow PbO_2$ [BOUth03]) dans le cas de l'alliage revêtu. De plus, le mur d'oxydation du solvant produisant du dioxygène ($H_2O \rightarrow O_2$), qui intervient pour le substrat nu à 1,45 V est décalé vers de plus hauts potentiels.

Ces résultats laissent présager d'une amélioration de la résistance à la corrosion de tels alliages. En effet, la polarisation à 1,5 V ne serait alors pas soumise à une forte production d'oxygène, ce qui permettrait une diminution du courant global et une moindre action mécanique du dégagement d'oxygène sur l'arrachement des couches de corrosion.

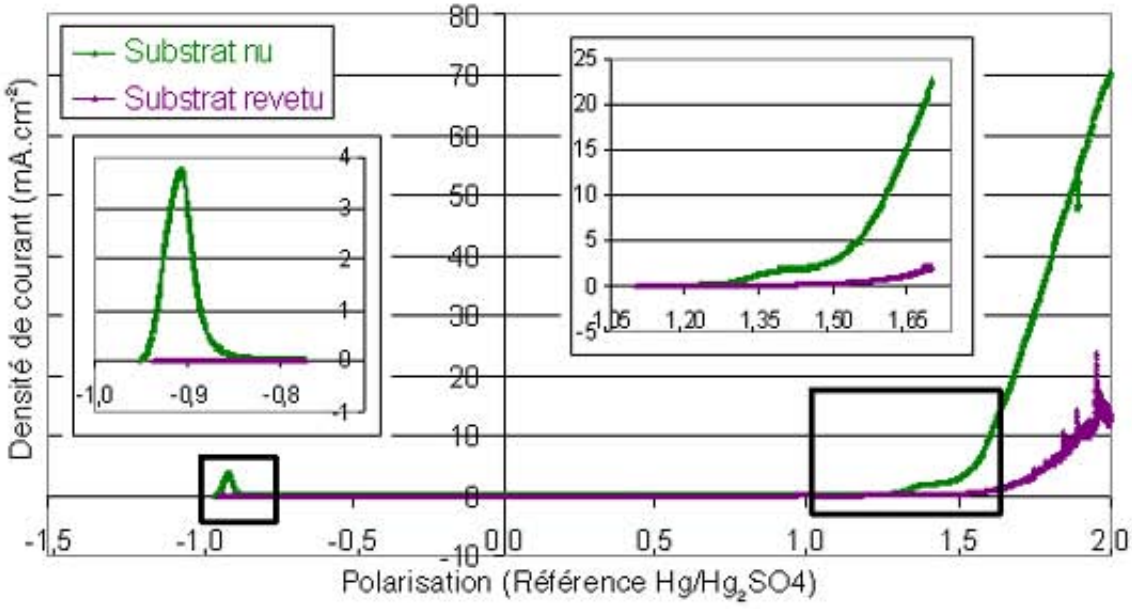


Figure 199 : Courbes de voltampérométrie tracées depuis le potentiel d'abandon jusqu'à 2 V par rapport à Hg/Hg_2SO_4 pour le substrat nu et un substrat revêtu de SiO_2.

Les courbes de voltampérométrie cyclique correspondant en un balayage anodique de -1,8 à 2 V suivi d'un balayage retour jusqu'à -1,8 V montrent que le dépôt inhibe fortement la corrosion du substrat lors des premiers cycles (Figure 200 et Figure 201).

Au cours des balayages en potentiels, la couche de silice semble se dégrader sous l'effet des sollicitations électrochimiques sévères conduisant à une réponse électrochimique de plus en plus caractéristique du substrat nu. Au début du test, soit à des potentiels cathodiques de l'ordre de -1,8 V, le mur de réduction du solvant sur la surface silicée semble être reporté vers des valeurs plus négatives par rapport à celles qui caractérisent le substrat (-1,45 V). Au cours de ce passage cathodique, l'hydrogène produit doit probablement conduire à la détérioration de la couche de silice qui perd ainsi un peu de son pouvoir protecteur évoqué ci-dessus.

En conséquence, lors du passage à -0,9 V et dès le premier cycle, le pic d'oxydation du substrat sous-jacent est visible. Aux plus forts potentiels, le premier cycle ne laisse toujours pas apparaître la vague d'oxydation de $Pb^{+II} \rightarrow Pb^{+IV}$ à environ 0,9 V, probablement parce que la quantité de Pb^{+II} formé est trop faible, et se caractérise par un signal bruité au niveau du mur d'oxydation de l'eau. Cette manifestation indique que la couche de silice se désagrège sans doute sous l'effet du dégagement de dioxygène. L'ensemble de ces éléments caractéristiques de processus électrochimiques se retrouve sur les courbes relatives aux cycles suivants, 2,3 et 4ème cycles, et leur manifestation est amplifiée (Figure 200 et Figure 201) :

- l'oxydation du substrat est amplifiée et celle de Pb^{+II} est nettement visible,

- le mur d'oxydation du solvant est définitivement positionné à des potentiels anodiques inférieurs (1,4 V).

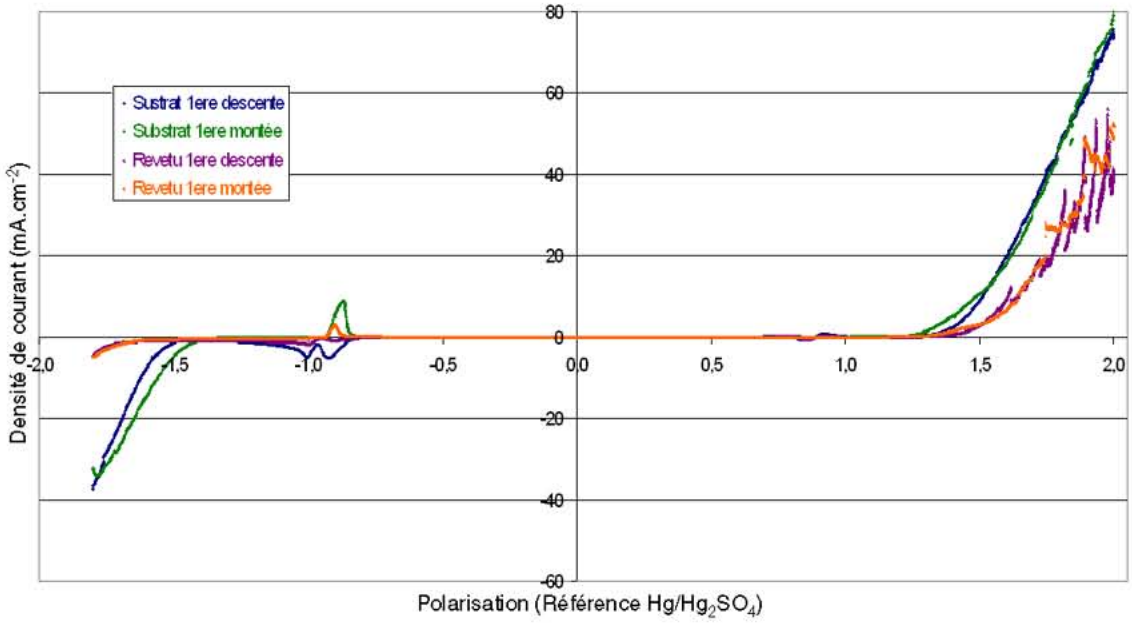


Figure 200 : Mesure du courant lors du premier cycle de voltampérométrie cyclique entre 2 V et -1,8 V (par rapport à Hg/Hg_2SO_4) pour le substrat et un échantillon revêtu.

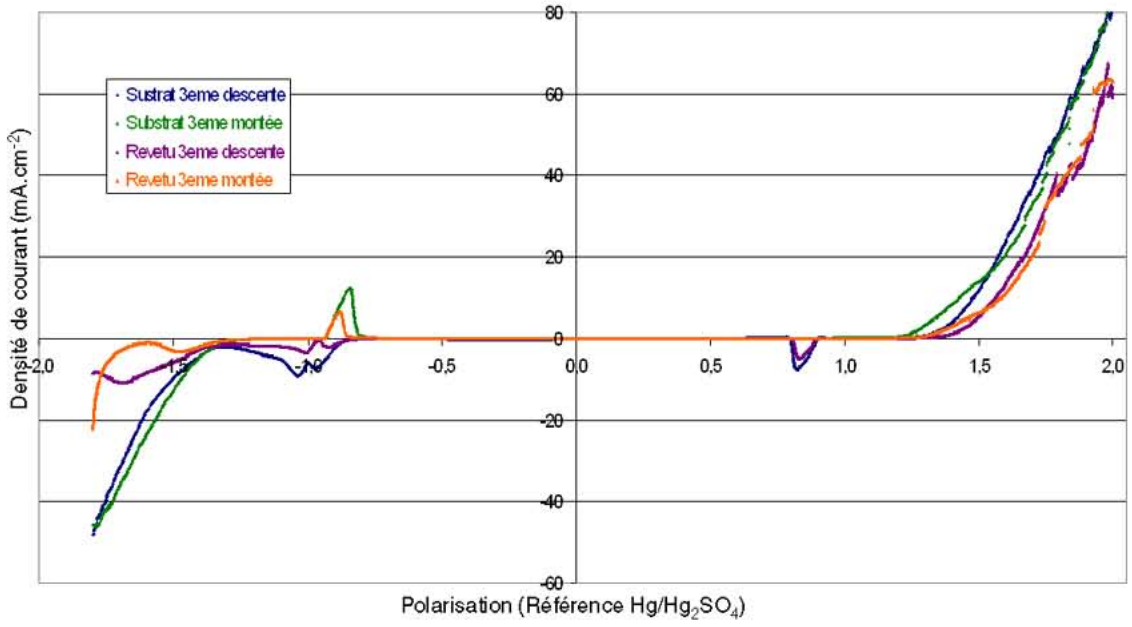


Figure 201 : Mesure du courant lors du troisième cycle de voltampérométrie cyclique entre 2 V et -1,8 V (par rapport à Hg/Hg_2SO_4) pour le substrat et un échantillon revêtu.

2.2.3 Corrosion des alliages PbCaSn revêtus de SiO_2 testés en conditions de surcharge

2.2.3.1 Echantillons prétraités

Les échantillons prétraités avant revêtement présentent une forte densité de courant de corrosion après une journée à 1,5 V dans H_2SO_4 5M (Figure 202). Les courbes représentant la variation de densité de courant de corrosion en fonction du temps présentent une série de pics faisant penser à une croissance des produits de corrosion, puis à leur arrachement. Cet arrachement permet à l'acide d'attaquer une nouvelle surface, ce qui implique une nouvelle croissance des produits de corrosion avant un nouvel arrachement. Ce comportement est proche de celui d'un échantillon élaboré à partir de poudre, même si le courant de corrosion est moins important. On observe néanmoins qu'en début de test, la densité de courant de corrosion est d'autant plus faible que le dépôt est épais. Après une journée de test, la densité de courant de corrosion semble augmenter mais sa valeur absolue ne peut pas être prise en considération car la surface réellement exposée au test après chaque arrachement n'est pas connue. Les mesures de perte de masse sont similaires pour tous les échantillons prétraités et sont dans tous les cas beaucoup plus importantes que celles caractéristiques du substrat de référence.

Type de dépôt	Perte de masse ($mg.cm^{-2}$)
Substrat (PbCaSn)	9,8
50 (SPCTS)	17,4
200 (SPCTS)	17,8
200 (LSGS)	16,8

Tableau 10 : Pertes de masse des échantillons revêtus après prétraitement testés en condition de surcharge-corrosion (5 jours)

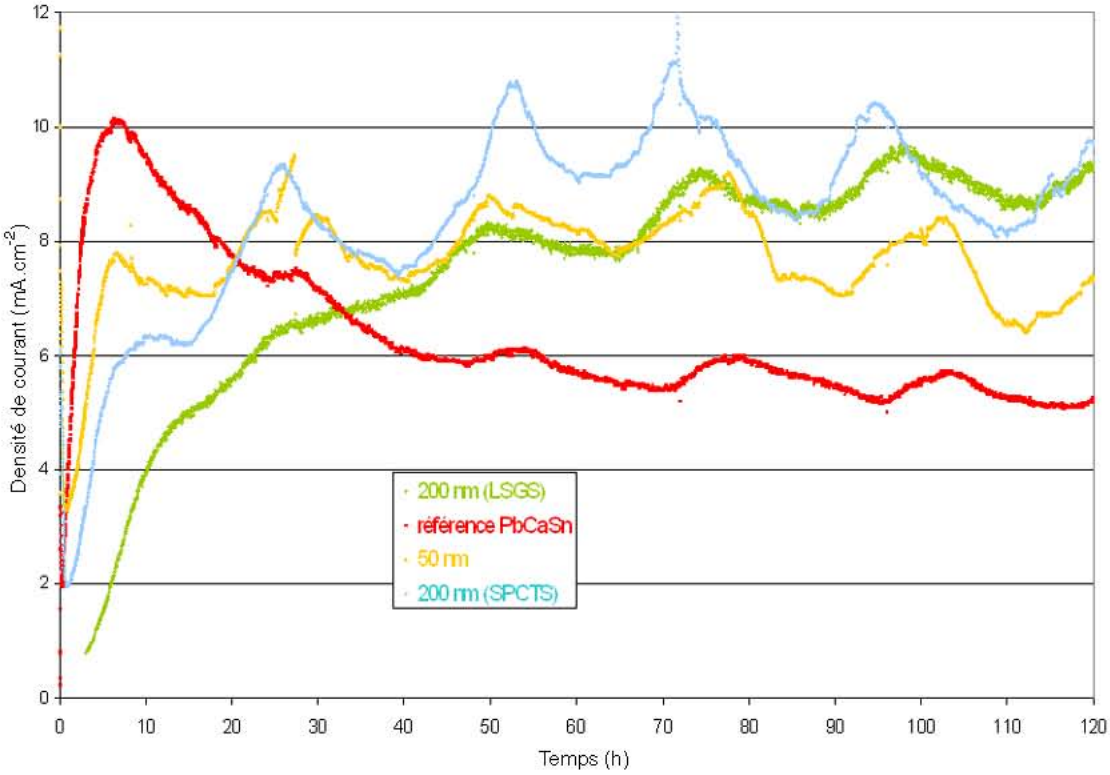


Figure 202 : Densités de courant en condition de surcharge pour des dépôts élaborés avec prétraitement

2.2.3.2 Echantillons non prétraités

Le comportement électrochimique en condition de surcharge est proche de celui de l'alliage de référence (Figure 203). On observe une montée de la densité de courant de corrosion au cours de la première demi-journée, puis ce courant se stabilise ou même baisse pour le substrat ou les revêtements les plus épais. Le courant de corrosion est plus faible pour les échantillons revêtus lors de la première journée de test, ce qui montre le caractère protecteur du dépôt de silice. Il semble y avoir une corrélation entre l'épaisseur déposée et la valeur du courant de corrosion. En effet, les plus faibles densités de courant de corrosion sont observées pour les échantillons les plus épais. Comme dans le cas des dépôts réalisés avec prétraitement, le comportement bénéfique des dépôts ne semble plus avoir d'effet après ces premières 24 heures hormis pour le revêtement le plus épais (100 nm). Les valeurs des courants de corrosion des échantillons revêtus sont comparables à celle du substrat mais on peut toutefois signaler, en accord également avec les valeurs de perte de masse (Tableau 11), le meilleur comportement sur le long terme du revêtement de 100 nm.

Type de dépôt	Perte de masse ($mg.cm^{-2}$)
Substrat (PbCaSn)	9,8
50 nm	14,4
50-80 nm	11,8
100 nm	8,3

Tableau 11 : Pertes de masse pour la corrosion en surcharge des échantillons revêtus sans prétraitement (5 jours)

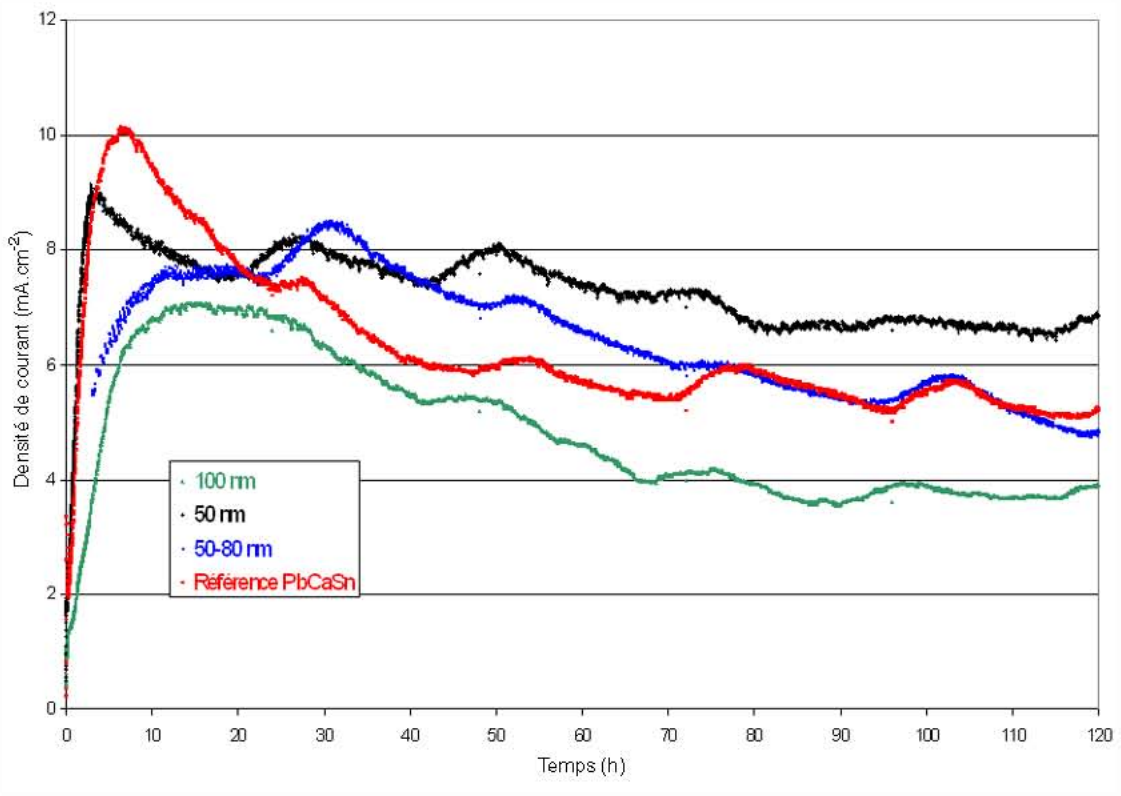


Figure 203 : Densités de courant en condition de surcharge pour des dépôts élaborés sans prétraitement

Les couches de corrosion des échantillons revêtus (Figure 205Figure 206) présentent le même aspect que celui des oxydes se développant sur le substrat (Figure 204) : une interface substrat/couche de corrosion compacte et une morphologie très poreuse en feuillets à la surface. La couche de corrosion formée sur le substrat revêtu est néanmoins moins épaisse (une quinzaine de microns) que celle obtenue sur le substrat nu (une quarantaine de microns). La présence de $PbSiO_3$ n'a pas été observée à l'interface. On remarquera que la corrosion est, comme pour le substrat étudié par G. Bourguignon [BOUth03], principalement intergranulaire (Figure 207), avec la présence de chemins de corrosion très marqués (Figure 206).

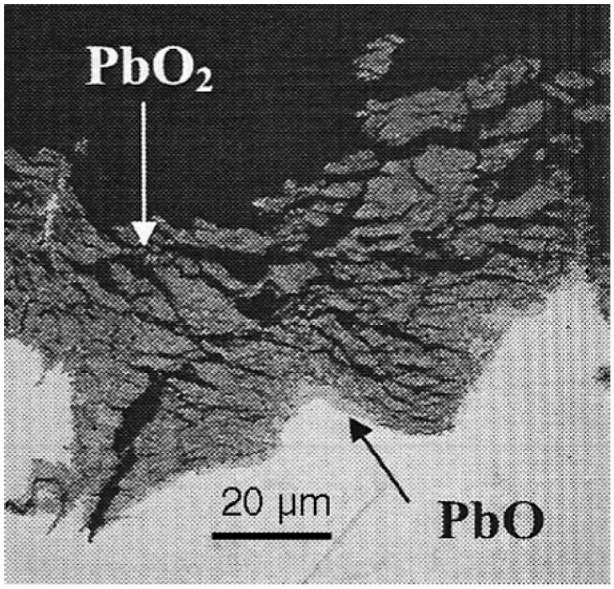


Figure 204 : Corrosion en surcharge du substrat [BOUth03]

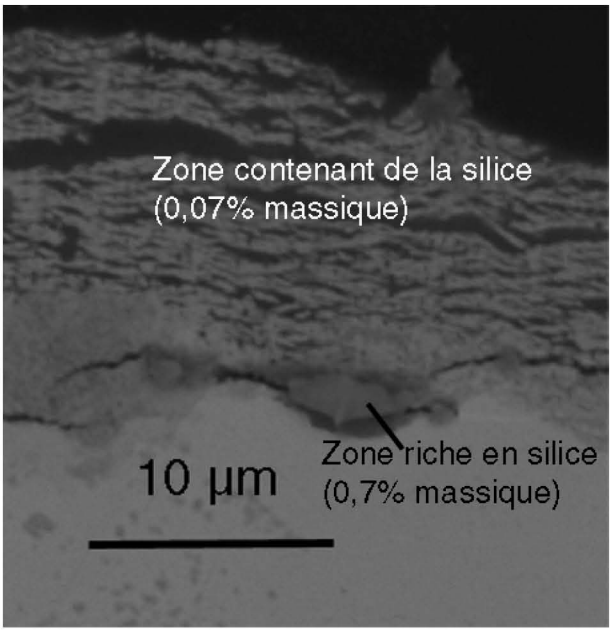


Figure 205 : Corrosion en surcharge d'un échantillon revêtu par CVD (50 nm)

Les analyses par microsonde (Figure 205 et Figure 206) montrent que la silice se concentre principalement dans les zones sombres à l'interface du substrat et de la couche de corrosion et semble ancrer les produits de corrosion.

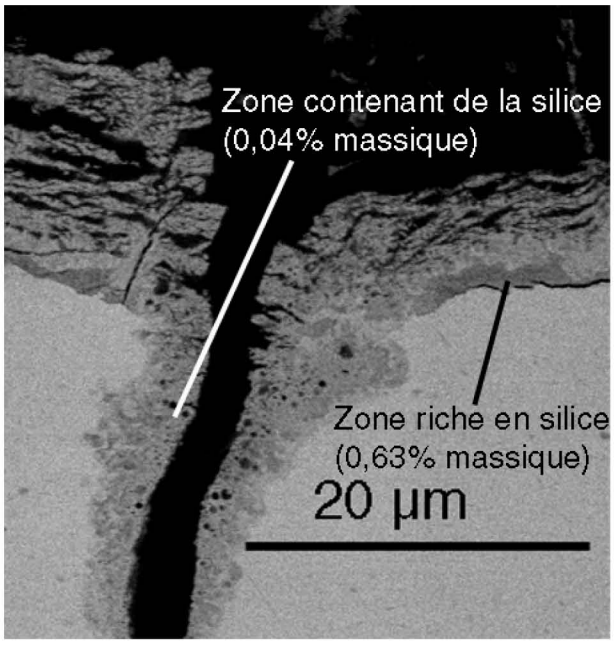


Figure 206 : Corrosion en surcharge d'un échantillon revêtu par CVD (50 nm), présence d'une « cheminée »

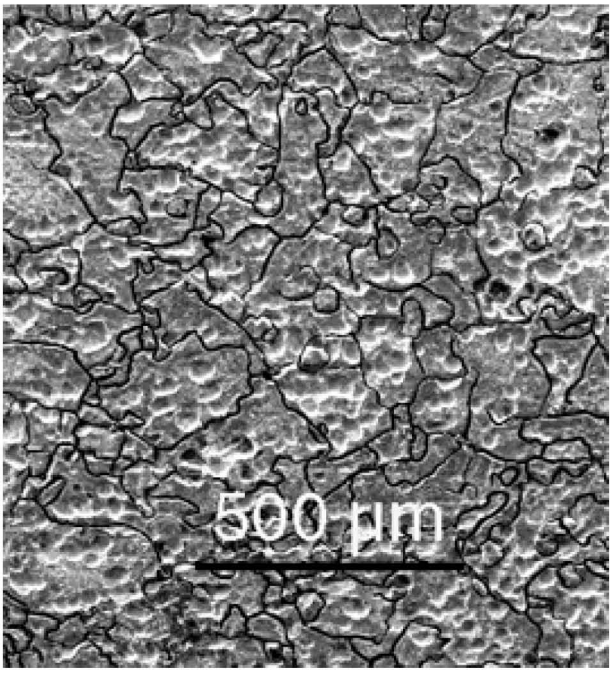


Figure 207 : Corrosion en surcharge d'un échantillon revêtu par CVD, état de la surface après attaque de perte de masse

2.2.3.3 Corrosion en condition de cyclage

La série de dépôts CVD utilisée pour étudier le comportement électrochimique des revêtements en condition de surcharge a été réalisée par le SPCTS de Limoges. Des

épaisseurs de 100, 200, 300 et 1000 nm ont été visées. Les densités de courant de corrosion des échantillons revêtus sont une fois encore inférieures à celles de l'alliage PbCaSn de référence, notamment lors des premiers instants.

A partir du troisième cycle (Figure 208), le revêtement d'une épaisseur de 1000 nm perd son efficacité et affiche une densité de courant de corrosion bien supérieure à celle du substrat. Les valeurs des courants de corrosion se stabilisent à partir du neuvième cycle (Figure 209). On remarque également que la densité de courant de corrosion de l'échantillon revêtu par un micron de silice rejoint celle du substrat en fin de test (Figure 210).

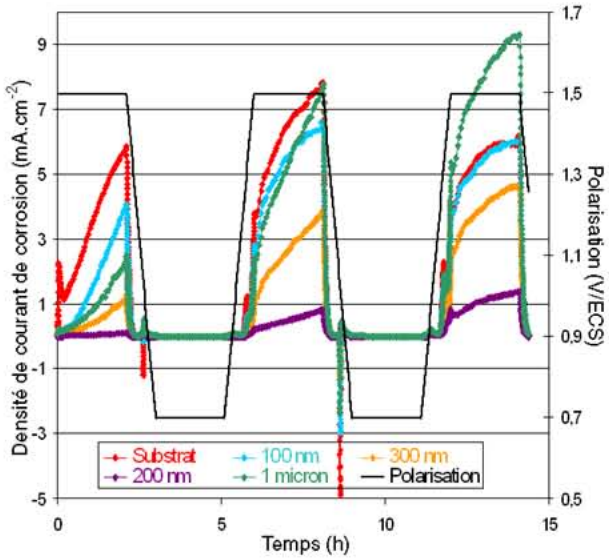


Figure 208 : Corrosion en cyclage : cycles 1, 2 et 3

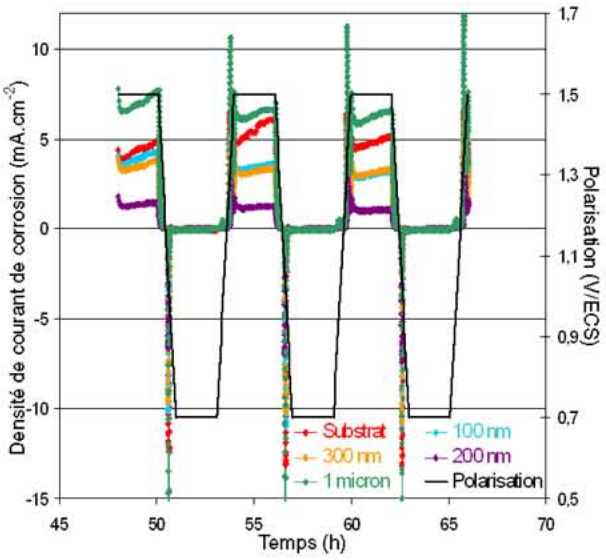


Figure 209 : Corrosion en cyclage : cycles 9, 10 et 11

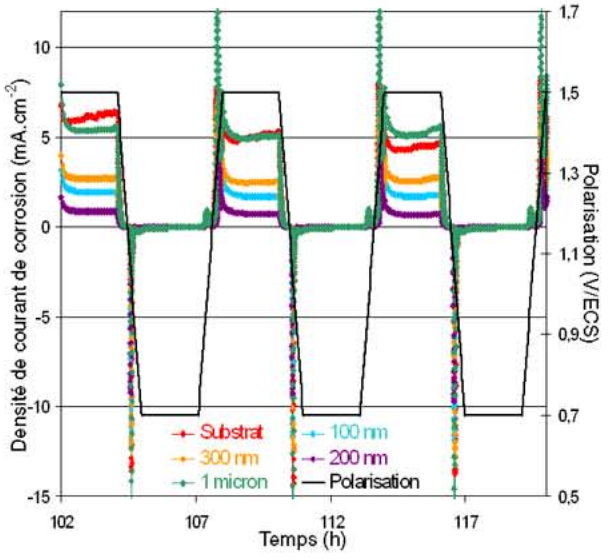


Figure 210 : Corrosion en cyclage : cycles 18, 19 et 20

Type de dépôt	Perte de masse ($mg.cm^{-2}$)
Substrat (PbCaSn)	20,8
200	17,2
300	16,4
1000	28

Tableau 12 : Pertes de masse pour la corrosion en cyclage des échantillons revêtus par SiO_2

Ces données sont en accord avec les mesures de perte de masse réalisées à l'issue du test (Tableau 12). Les valeurs montrent que les revêtements d'une épaisseur de 300 nm

protègent efficacement le substrat de PbCaSn et qu'en revanche, les revêtements d'au moins 1000nm ont un effet inverse.

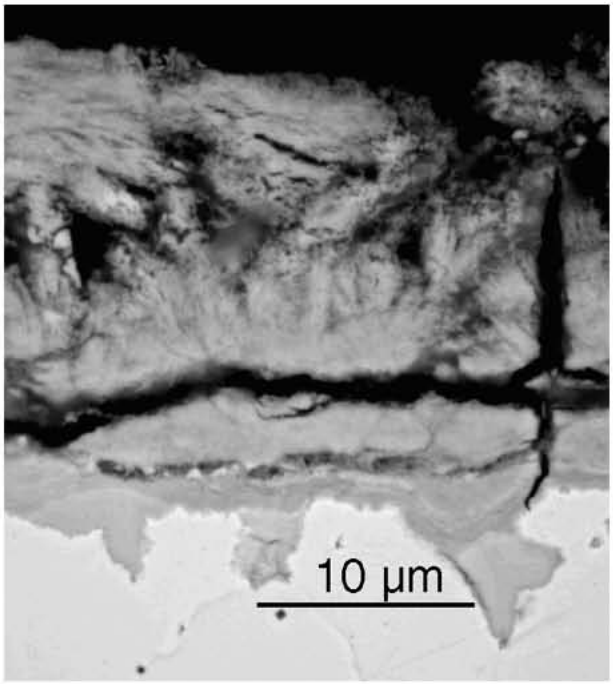


Figure 211 : Corrosion du substrat en conditions de cyclage

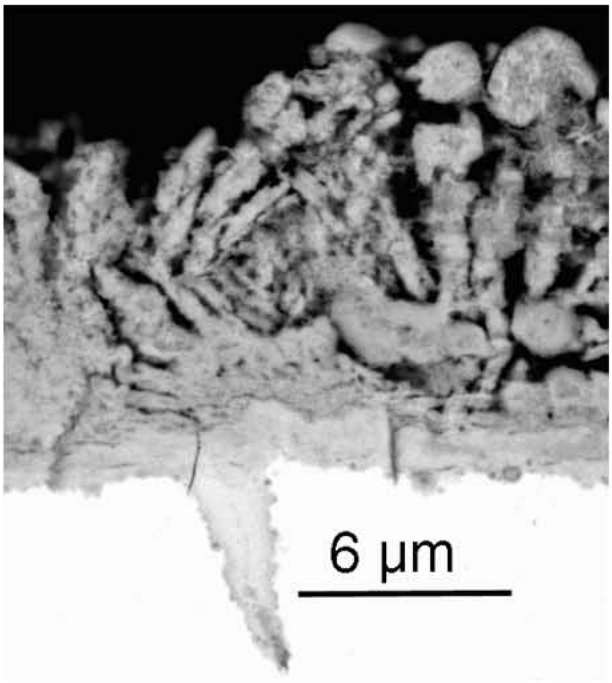


Figure 212 : Corrosion d'échantillons revêtus par CVD (100 nm)en conditions de cyclage

En ce qui concerne la morphologie des produits de corrosion, que l'alliage soit revêtu ou non, on retrouve les faciès des couches de corrosion décrits par Gwenaëlle Bourguignon [BOUth03] : une première couche compacte à l'interface alliage/oxydes et des couches superficielles poreuses (Figure 211 et Figure 212). On remarque également des pénétrations de la couche de corrosion dans le substrat. Notons que l'épaisseur de la couche de corrosion dans le cas des échantillons revêtus semble plus faible que celle du substrat nu, ce qui est cohérent avec les pertes de masse et les enregistrements des densités de courant de corrosion.

La silice est localisée de façon beaucoup moins nette que dans le cas des tests en surcharge. En effet, plusieurs cas ont été observés. Elle peut se trouver (Figure 213 et Figure 214) :

- à la surface des produits de corrosion dans le cas des couches compactes mais n'a pas été observée à la surface des couches poreuses,
- à l'interface couche de corrosion/substrat,
- dans la zone intermédiaire dans la couche de corrosion.

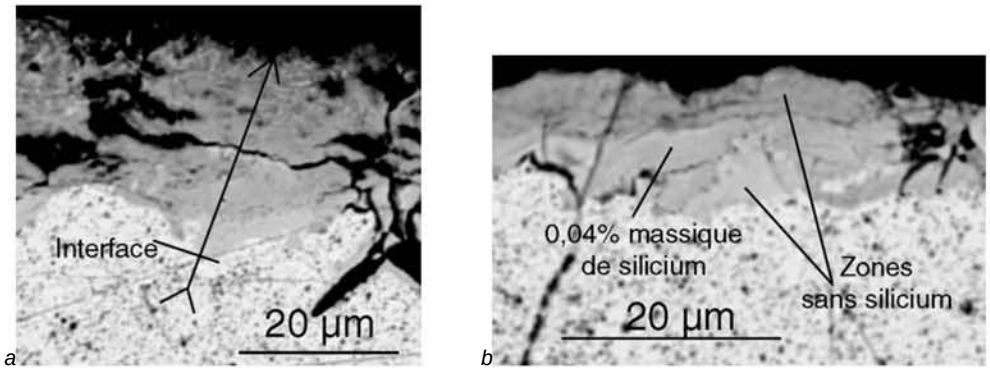


Figure 213 : Micrographies microsonde de couches de corrosion d'un substrat revêtu testé en conditions de cyclage.

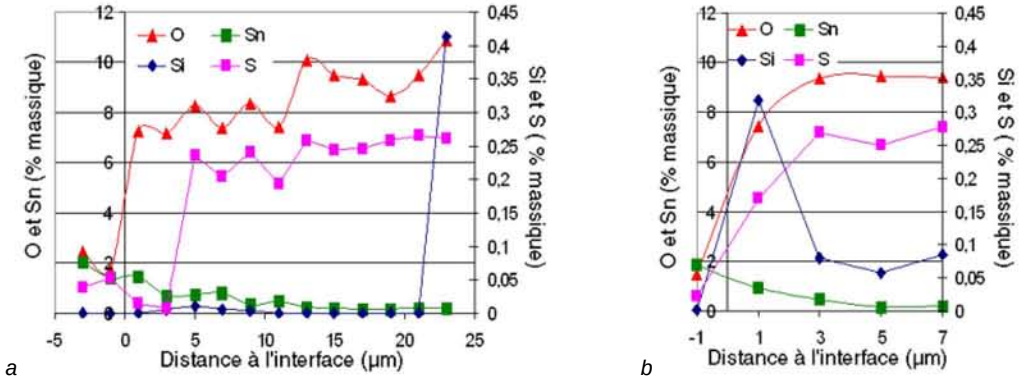


Figure 214 : Différents profils élémentaires dans les couches de corrosion cyclées (a : profil de la micrographie 54a et b : profil de la micrographie 54b

Ces différents cas de figure ne sont pas représentatifs d'un mécanisme de corrosion particulier mais sont simplement la manifestation de processus de corrosion qui se déroulent aux endroits où le revêtement de silice est le plus fragile, ou encore le moins couvrant et donc sensibles à la sollicitation mécanique liée au cyclage électrochimique.

2.2.4 Conclusion partielle sur les dépôts de silice

Les dépôts qui ont subi un prétraitement sont moins efficaces en protection contre la corrosion que le substrat nu. Cela peut être dû à la modification morphologique induite par l'opération de prétraitement. En effet, celle-ci semble entraîner une fusion locale en surface et donc entraîner localement un retour de l'échantillon à un état non vieilli dommageable à sa tenue en corrosion [BOUth03]. Cet inconvénient pourrait être supprimé par l'emploi de plomb pur, qui pourrait être déposé électrolytiquement par exemple, car il ne subit pas de transformations microstructurales telles que celles observées dans l'alliage PbCaSn. Ainsi, la fusion locale ne serait pas dommageable à la bonne tenue en corrosion du matériau, elle pourrait même conduire à homogénéiser un dépôt électrolytique.

Les échantillons revêtus sans prétraitement présentent en condition de surcharge des densités de courant de corrosion proches de celle du substrat et plus faibles dès que l'épaisseur du dépôt atteint 100 nm. Les qualités des dépôts de silice semblent être plus manifestes lors des premières heures de test.

En condition de cyclage, il n'a pas été établi de corrélation nette entre l'épaisseur du dépôt et les densités de courant de corrosion enregistrées. Il semblerait toutefois qu'une épaisseur trop forte soit dommageable à la bonne tenue de l'alliage en corrosion. C'est le cas des revêtements de 1000 nm. Le compromis entre mesure des pertes de masse et mesure du courant de corrosion est atteint pour les dépôts de 200 à 300 nm d'épaisseur qui se comportent mieux que le substrat au regard de ces deux paramètres.

3 Discussion

La mise en œuvre des matériaux compactés au cours de ce travail nécessite impérativement le passage par une étape d'imprégnation ou plutôt de colmatage de la porosité s'il s'agit de fabriquer des électrodes de batterie acide. Compte tenu de leur composition, le recours à un procédé de « trempé » dans une solution métallique à base de plomb à bas point de fusion s'est imposée dans un premier temps pour sa simplicité de mise en œuvre. Evidemment, la solution basée sur l'eutectique Pb-Sn a été testée en premier lieu pour tirer profit :

- du très bas point de fusion de système comparé à d'autres potentiellement utilisables en « milieu batterie », comme le système plomb-antimoine par exemple (Figure 215),
- de la fluidité du liquide et espérer colmater au mieux les cavités de taille et de géométrie variables du substrat,
- des processus diffusionnels rapides afin d'obtenir un accrochage chimique du revêtement de bonne qualité,
- de l'amélioration des propriétés électrochimiques liée à la présence d'étain.

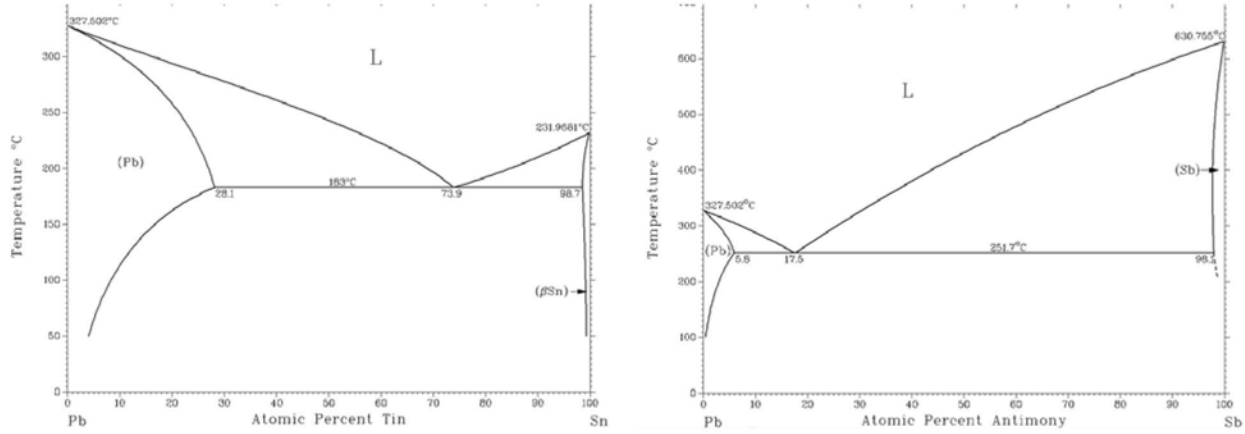


Figure 215 : diagramme de phases binaires Pb-Sn et Pb-Sb [MAS90]

La qualité des revêtements ainsi préparés s'est avérée médiocre du fait de défauts de mouillage de la surface du compact qu'il n'a pas été possible de pallier simplement en modifiant la température de dépôt.

L'application d'un procédé en deux étapes faisant intervenir un dépôt électrolytique suivi d'un recuit a été envisagée et a pu être réalisée. En effet, la quasi-égalité des potentiels standard de Nernst des couples Pb^{2+}/Pb et Sn^{2+}/Sn, respectivement -0,136 V/ENH et -0,126 V/ENH, est compatible avec la mise en œuvre d'un co-dépôt d'étain et de plomb. Celui-ci a bien été obtenu mais de façon inattendue, l'individualisation des deux métaux est telle que de grandes étendues surfaciques sont constituées alternativement d'étain et de plomb purs. Comme le montre la Figure 169, le développement de gros cristaux basaltiques s'est produit, imposé par des conditions de germination qu'il conviendrait de maîtriser pour optimiser la composition de l'électrolytique par l'addition de tensioactifs appropriés. Le recuit n'a pas été pratiqué car il aurait nécessité 4000 heures de maintien à une température proche de la température de fusion de l'étain, soit 232°C, pour homogénéiser les cristaux basaltiques d'étain [BRO80] de 400 µm d'épaisseur.

En l'état, les revêtements de composition eutectique PbSn ne se sont pas révélés opérants pour assurer une protection contre la corrosion. Soit ils ne sont pas couvrants, cas des dépôts élaborés par immersion dans l'eutectique fondu, soit ils sont inhomogènes, cas des dépôts électrolytiques. Pour ces derniers, la microstructure évoquée peut être responsable de la corrosion aggravée qui a été constatée en condition de surcharge car :

- elle peut induire un couplage galvanique défavorable à une bonne résistance, comme c'était le cas signalé par Steyer [STE97] des matrices d'alliage de PbCaSn sursaturées en étain juste après trempe et celle sur-vieillie appauvrie en Sn.

- elle conduit sûrement à la croissance de PbO_2 et de SnO_2 à l'aplomb de chaque zone générant ainsi des interfaces perméables à l'électrolyte acide dans la mesure où il n'existe pas de solution solide ni même de relation structurale entre les deux oxydes. ($PbO_2\alpha$ orthorhombique (a = 0,4977 nm b = 0,5948 nm c =0,5444 nm) et SnO_2 (rutile) tétragonal (a = 0,4737 nm c =0,3185 nm).

Ceci étant, le rôle bénéfique de l'étain sur les propriétés électrochimiques et mécaniques des alliages d'électrodes est indéniable [ROC99][BOUth03]. Son incorporation à plus faible concentration (de l'ordre de 2% massique) dans les revêtements électrolytiques suivie d'un recuit devrait être tentée car elle ne devrait pas conduire aux inhomogénéités microstructurales signalées précédemment. De plus, si tel devait être le cas, compte tenu de la faible concentration d'étain visée, un recuit de courte durée devrait être efficace pour rétablir l'homogénéité.

Pour contourner cet écueil, les dépôts électrolytiques de plomb sur un substrat à base de poudres compactées (donc poreux) ont été élaborés avec succès en employant un courant de dépôt plus faible que celui trouvé dans la littérature pour un substrat massif, à savoir 1 $A.dm^{-2}$ contre un minimum de 2 $A.dm^{-2}$. En effet, un courant plus important détériore

les substrats poreux probablement à cause de l'hydrogène piégé dans son volume suite à la réduction des protons de l'électrolyte acide qui peut pénétrer profondément dans le substrat poreux.

Un recuit s'avère nécessaire afin de garantir la protection contre la corrosion en milieu acide sulfurique. En effet, lors des tests de surcharge, l'échantillon revêtu a montré une densité de courant de corrosion élevée. Le recuit réalisé sous vide à 80°C pendant 6h semble moins efficace que celui réalisé à 110°C. Lors du test de cyclage, on constate que l'augmentation de la température de recuit (de 80°C à 110°C pour une durée fixée à 6 h) entraîne les diminutions de la densité de courant de corrosion et de la perte de masse après retrait des produits de corrosion liées à la désorption du dihydrogène inclus et à l'augmentation de la compacité du substrat dans sa partie superficielle. Ces résultats sont confirmés par la morphologie des couches de corrosion. Le dépôt de plomb électrolytique recuit à 110°C présente une corrosion très faible. La morphologie des couches de corrosion rappelle celle obtenue par Rocca [ROC99] ou Bourguignon [BOUth03] pour des polarisations à +0,7 V, à savoir des cristaux prismatiques qui semblent se détacher du substrat. En revanche, les couches successives d'oxydes et de sulfates attendues ne sont pas observées.

Les revêtements de silice obtenus par PECVD se divisent en deux groupes : ceux qui ont été réalisés après prétraitement de nettoyage ionique de la surface du substrat et ceux qui n'ont pas subi ce prétraitement. Les premiers se présentent sous forme d'une couche non compacte, reposant sur un substrat qui au vu des mesures de dureté semble avoir été modifié par le prétraitement. En effet, on constate que la zone affectée a une morphologie différente et une dureté moindre que celles du cœur du substrat. Celle-là pourrait avoir été fondue en surface, et donc avoir retrouvé un état non « trempé-vieilli », avec effacement de la microstructure, dont le comportement mécanique n'est pas stable, alors que la structure « trempée-vieillie » lui assurait de bonnes résistances mécanique et chimique. Cet état différent expliquerait que la tenue en corrosion de ces échantillons est bien inférieure à celle du substrat (PbCaSn trempé puis vieilli), comme on a pu le mesurer. Cette situation a déjà été rencontrée par Steyer et étudiée par Bourguignon [BOUth03] qui a montré que la perte de masse et le volume de gaz dégagé (O_2), donc la densité de courant de corrosion, est plus importante lorsque l'alliage n'a pas été vieilli.

Les revêtements de silice sur des substrats n'ayant pas fait l'objet d'un bombardement ionique préliminaire se présentent sous forme d'une plaque couvrante alors que le substrat ne semble pas avoir été affecté par une élévation de température lors du procédé de dépôt. On constate que, comme ce qui avait été observé par Pech et al. [PEC06] en solution de NaCl, le potentiel d'abandon en solution sulfurique n'est pas modifié mais le

courant de corrosion est très nettement abaissé. De même, le « mur d'oxydation de l'eau » est déplacé vers des potentiels supérieurs et l'oxydation ($Pb^{II} \rightarrow PbO_2$) à +1,25 V n'est pas détectée. Ce comportement explique l'abaissement global de la densité de courant de corrosion observé pour ces échantillons revêtus en début de test de surcharge, voire tout au long du test pour les échantillons revêtus d'au moins 100 à 300 nm de SiO_2. La couche de corrosion obtenue est plus dense et comporte des phases silicées compactes à la frontière entre la couche d'oxyde de plomb et le substrat. Parallèlement, les valeurs de perte de masse sont moins importantes dans le cas d'échantillons revêtus. Cette tendance s'inverse pour une épaisseur critique, qui n'a pas pu être déterminée exactement mais qui est inférieure à 1 µm, et pour laquelle la technique CVD ne permet pas d'assurer l'adhésion.

G. Bourguignon [BOUth03] avait obtenu des résultats similaires en étudiant des alliages dont la composition contenait du cérium ou du lanthane. Les produits de corrosion croissant en conditions de surcharge présentaient également une couche compacte de PbO à l'interface alliage/couche d'oxyde et le « mur » d'oxydation du solvant était également déplacé vers les hauts potentiels comparativement à l'alliage de référence PbCaSn. L'effet dopant du silicium, comme celui du lanthane ou du cérium, doit être retenu pour expliquer la croissance d'un couche compacte de l'oxyde non stoechimétrique PbO_{1+x} dont le défaut majoritaire est l'excès d'anion interstitiel. En effet, l'équilibre de défauts selon la notation de Kröger [CAS93] :

$$SiO_2 = Si^{\bullet\bullet} + O_O + O_i'' \qquad \textit{Équation 21}$$

montre que l'introduction dans le réseau de PbO d'un cation étranger de degré d'oxydation supérieur à celui du plomb, comme Si^{4+}, La^{3+} ou Ce^{4+}, conduit à une augmentation de la quantité de défauts majoritaires, soit une augmentation de l'espèce diffusante qui permet par conséquent, d'augmenter la vitesse de croissance de l'oxyde et de faciliter ainsi l'édification d'une couche compacte. De plus, celle-ci se trouve souvent située à l'aplomb de nodules ou de liserés discontinus de SiO_2 (Figure 205 et Figure 206) qui ne manque pas de rappeler le rôle de pegging qui est souvent attribué aux éléments actifs comme l'yttrium, le cérium, le lanthane,… Toutefois, même si des composés oxygénés contenant plomb et silicium ont bien été observés à la microsonde électronique, il convient de signaler que les oxydes mixtes répertoriés dans la littérature n'ont pas été détectés (Figure 164).

Finalement, l'action de SiO_2 contribue à améliorer la résistance à la corrosion du matériau de référence. Par conséquent, son application sur du plomb pur déposé électrolytiquement sur des compacts durcis par la dispersion de SiO_2 ou de $PbO\text{-}PbBr_2$ devraient conduire aux mêmes effets bénéfiques et pourrait peut-être se substituer au rôle de l'étain. Du point de vue du recyclage du matériau d'électrode en fin de vie, la simplicité du

système laisse envisager un traitement également simplifié permettant une séparation facile du plomb et de la silice, limitant le nombre d'opérations chimiques, la pollution et le coût.

4 Conclusion générale sur les revêtements

Pour les échantillons élaborés par métallurgie des poudres, les dépôts les plus protecteurs contre la corrosion en milieu acide sulfurique sont les dépôts électrolytiques de plomb réalisés avec une densité de courant de 1 $A.dm^{-2}$ et recuit sous vide à 110°C. Une densité de courant plus importante entraîne la décohésion du matériau composite obtenu tandis qu'une température de recuit plus basse ne conduit pas à un dépôt protecteur vis-à-vis de la corrosion.

Le tenue en corrosion de l'alliage de référence $PbCa_{0,08\%mass.}Sn_{2\%mass.}$ trempé et revenu 2 h à 90°C est améliorée lorsque celui-ci est revêtu d'un dépôt de silice réalisé par PECVD sans prétraitement préalable. En effet, la profonde modification morphologique induite lors du prétraitement conduit à une chute de la résistance à la corrosion. Ceci est dû à la structure même du substrat qui ne doit plus présenté le caractère « vieilli » recherché lors de son élaboration.

CONCLUSION ET PERSPECTIVES

L'étude liminaire a montré la difficulté de contrôler les qualités chimiques et mécaniques du plomb de seconde fusion aux vues des modifications importantes induites par un apport en faible quantité d'éléments d'alliage et en particulier le cuivre, le bismuth et l'argent. Or l'introduction d'éléments d'alliage, notamment le calcium et l'étain, est actuellement indispensable afin d'assurer aux grilles d'alliage de plomb obtenues par fusion et coulée une bonne tenue mécanique, le plomb ayant, par exemple, une très faible résistance au fluage. C'est pourquoi la voie d'un durcissement par dispersion d'oxydes non miscibles dans le plomb pur (technique O.D.S.) a été étudiée. Cette voie empruntant dans la plupart des cas la métallurgie des poudres, le travail a consisté principalement en l'élaboration de poudres de plomb pur renforcées par une dispersion d'oxydes puis à tester leurs propriétés mécaniques.

Les trois voies d'élaboration retenues ont été l'utilisation de poudres commerciales travaillées pour répondre à nos besoins, la co-pulvérisation d'une cible de plomb pur et d'un disque de silice par un plasma d'arc et la réduction de sels de plomb en milieu organique.

Les poudres commerciales, dont l'utilisation a été initiée par les travaux de Yohann Cartigny, présentent avant traitement une oxydation de surface très importante. Si la présence d'oxyde permet d'améliorer le comportement mécanique, il convient d'en limiter le taux. Ainsi, ces poudres ont été raffinées par un lavage à l'acide acétique dilué dans l'éthanol (1/30) sur un papier filtre cellulosique. L'utilisation de ce filtre à la place du verre fritté employé par Yohann Cartigny a conduit à une poudre ne présentant pas d'oxyde cristallisé dont la granulométrie est centrée sur 7,5 µm, même si une population de poudre non négligeable apparaît autour de 200 nm. Cette poudre, une fois compactée, présente une compaction d'environ 97% et une dureté de 12,5 Hv_2, légèrement supérieure à celle obtenue par Yohann Cartigny, et la vitesse de fluage de ce matériau est également plus satisfaisante, avec un gain de 40%. Ces meilleures propriétés sont sans doute dues à une population de grains plus fine et à un taux d'oxyde un peu plus important.

Les composites réalisés à partir de poudres commerciales l'ont été par addition de nanotubes de carbone. Ces nanotubes ont été introduits soit par broyage, soit, de façon plus fine, par dispersion dans le solvant de raffinage de la poudre de plomb afin de « défaire » les pelotes de nanotubes. Les nanotubes se retrouvent en surface des particules de poudre de plomb avant le compactage. Ces matériaux sont légèrement moins denses que ceux élaborés à partir de poudres seules (96,5%), mais ils sont un peu plus durs (14 Hv_2) et présentent une résistance au fluage un peu supérieure (amélioration d'environ 10%).

La poudre de plomb pure obtenue par pulvérisation assistée par plasma d'arc se révèle trop pure pour notre usage. En effet, dès l'élaboration, les particules de plomb s'agglomèrent et frittent, conduisant à un matériau dont les caractéristiques sont très proches de celle du plomb pur coulé, à savoir une dureté très faible (6 Hv_2) et une résistance au fluage médiocre, et ceci malgré la présence de très petites particules (quelques dizaines de nanomètres) qui ne suffisent pas à assurer au matériau un comportement mécanique satisfaisant. Notons néanmoins que les conditions optimales de production ont été définies comme un arc électrique de 60 A et 11,5 V avec un débit gazeux de 10 $L.min^{-1}$ pour l'argon et 2 $L.min^{-1}$ pour l'hydrogène.

La poudre composite Pb/SiO_2 élaborée grâce à cette même méthode de pulvérisation assistée par plasma d'arc présente des caractéristiques bien plus intéressantes. En effet, les particules, parfois de très petite taille, ne sont pas agglomérées et sont bien sphériques. La silice est également sphérique, amorphe, et affiche une taille d'une centaine de nanomètres environ. Les conditions optimales de production de cette poudre consistent en un arc électrique de 16,5 V et 120 A avec un débit gazeux de 10 $L.min^{-1}$ d'argon. Le matériau obtenu après compaction à chaud affiche une densité comparable à celle des poudres commerciales raffinées compactées à chaud mais la dureté est augmentée jusqu'à 15 Hv_2. De même, la vitesse de fluage est divisée par deux malgré l'hétérogénéité du matériau qui présente des macropores dus à de la poudre localement mal agglomérée. Néanmoins, la silice est présente dans tout le matériau aux joints de grains, ce qui assure les bonnes propriétés mécaniques sus-citées.

Les poudres élaborées par voie de réduction de sels de plomb en milieu organique sont plus délicates à synthétiser, mais les propriétés mécaniques obtenues sont en contrepartie bien meilleures que celles de la référence. La synthèse comporte deux étapes principales : premièrement la réduction de $PbBr_2$ par NaH qui se fait dans le THF en présence de tert-butanol et dans un second temps le lavage de cette poudre brute, qui contient encore des alcoolates et des sels comme le bromure de sodium. Ce lavage se fait sous gaz neutre par passage successif sur la poudre d'éthanol, d'eau et de réactif réducteur des oxydes de plomb tels que le mélange acide acétique/éthanol (1/30) déjà utilisé pour raffiner les poudres commerciales. La poudre ainsi obtenue présente des composés mal cristallisés contenant du brome, de l'oxygène et du plomb. Après compaction à chaud, ces oxybromures semblent croître et confèrent au matériau une densité faible (74%) mais une dureté exceptionnelle (>50 Hv_2) et une résistance au fluage multipliée par 4 par rapport aux poudres de plomb commercial raffinées. La diminution de la vitesse de fluage est sans doute limitée par la présence de fissures au travers du matériau, fissures vraisemblablement dues au départ de solvant auparavant piégé dans les oxybromures amorphes et à la différence probable de cœfficients de dilatation entre le plomb pur et la phase durcissante.

Ces matériaux à base de poudre présentent tous une porosité résiduelle importante et une grande proportion de joints de grains. Les tests de corrosion en surcharge pratiqués sur la poudre commerciale et le composite Pb/SiO_2 ont montré que ces caractéristiques sont préjudiciables à une bonne résistance électrochimique.

		Poudres commerciales raffinées	Poudres commerciales raffinées + NTC	Plomb pur par plasma d'arc	Plomb/SiO_2 par plasma d'arc	Poudres obtenues par voie chimique
Granulométrie	Laser	7,5 µm (fines 200 nm)	c.f. poudres commerciales	1 à 35 µm	100 nm à 20 µm	10 nm à 1 5µm
	Taille de cristallites	12,5 Å	13,4 Å	11,2 Å	12 Å	10,2 Å
Présence de renfort		Sous forme d'oxyde natif	Sous forme d'oxyde natif et de nanotubes de carbone	Non	Particules sphériques de silice amorphe	Oxybromures de plomb
Densité (par rapport au plomb coulé)		97%	96,5%	98-99%	97%	74%
Dureté (Hv_2)	A l'élaboration	12	14	6	15	52
	Evolution	Stable dans le temps et après le fluage	Stable avec le recuit en température (80 ou 110°C)	Stable dans le temps et après le fluage	Stable dans le temps et après le fluage	Stable avec le recuit en température (80 ou 110°C)
Vitesse de fluage secondaire		$1,48.10^{-10}$ s^{-1}	$1,34.10^{-10}$ s^{-1}	$9,19.10^{-10}$ s^{-1}	$8,00.10^{-11}$ s^{-1}	$4,67.10^{-11}$ s^{-1}
Points forts		Disponibilité de la matière première Propriétés mécaniques améliorées par rapport à l'alliage PbCaSn	Propriétés mécaniques améliorées par rapport aux poudres commerciales seules	Poudre très pure	Propriétés mécaniques améliorées par rapport aux poudres commerciales	Propriétés mécaniques très fortement améliorées par rapport aux poudres commerciales Faible densité
Points faibles		Porosité résiduelle importante donc corrosion accélérée	Porosité importante (corrosion non testée)	Propriétés mécaniques proches de celles du plomb pur coulé	Méthode de production limitative en quantité Porosité résiduelle importante donc corrosion accélérée	Méthode de production contraignante Porosité résiduelle importante Présence de composés bromés éventuellement solubles en milieu H_2SO_4

Le tableau récapitulatif ci-dessus montre que les poudres élaborées par voie chimique semblent les plus adaptées à notre usage, tant du point de vue de la dureté que de la résistance au fluage. De plus, sa faible densité est un atout pour les systèmes embarqués dont le poids peut s'avérer rédhibitoire. Néanmoins, les mécanismes de formation des oxybromures et ceux qui permettent leur croissance ne sont pas bien définis. Leur compréhension, ainsi que celle des relations d'épitaxie qui pourraient exister entre la matrice et l'oxyde, permettrait sans doute de contrôler la quantité de renfort dans le composite et de connaître avec exactitude le mécanisme qui entraîne une évolution si importante des propriétés mécaniques.

Les mauvaises résistances à la corrosion électrochimique en milieu acide sulfurique constatées pour les échantillons à base de poudre ont conduit à revêtir ceux-ci par un dépôt électrolytique de plomb pur. Les conditions du dépôt sont légèrement différentes de celles recommandées (1 $A.dm^{-2}$ dans notre étude contre 2 $A.dm^{-2}$ au minimum dans la littérature), sans doute à cause de la grande surface de contact entre l'électrolyte et le matériau poreux. En effet, aux fortes densités de courant de dépôt, on observe une dégradation mécanique du substrat, attribuée aux contraintes liées à la production d'hydrogène cathodique et à la pénétration du substrat par l'électrolyte. Ces dépôts électrolytiques nécessitent un recuit afin de les homogénéiser et de réduire les contraintes liées à leur croissance. Un recuit à 80°C est insuffisant, alors qu'un recuit à 110°C permet au dépôt de remplir sa fonction protectrice, notamment lors des tests de cyclage en milieu acide sulfurique concentré.

La résistance à la corrosion peut également être améliorée par un dépôt d'oxyde en surface afin de former des oxydes mixtes permettant d'ancrer les produits de corrosion. Le dépôt a été élaboré par CVD, sans aucun traitement préalable de nettoyage de la surface du métal par bombardement d'hydrogène afin de ne pas modifier le substrat par fusion superficielle, ce qui entraîne une moindre résistance à la corrosion par retour de l'alliage à un état non vieilli. La couche est alors couvrante et se présente sous forme de plaques. Ainsi, comme cela avait été observé sur le fer, ce dépôt de silice d'une épaisseur comprise entre 100 nm et 1µm (cette dernière valeur étant déjà trop importante) est bénéfique lors de la corrosion. A noter que les dépôts d'une épaisseur trop importante doivent vraisemblablement subir un arrachement, ce qui explique l'absence d'action bénéfique de ces dépôts épais. Pour les revêtements d'épaisseur comprise entre 100 et 300 nm, une phase silicée située à l'interface entre la couche de corrosion/substrat, notamment en conditions de surcharge, entraîne la diminution du courant de corrosion tout au long du test et de la perte de masse (donc de la quantité d'oxyde) en fin de test. Les compositions exactes des oxydes mixtes, ainsi que leur mode de cristallisation, n'ont pas été identifiés même si on ne peut pas affirmer ne pas avoir observé les oxydes $PbSiO_3$ prévus par le

diagramme de phases. Ces données permettraient de préciser le mécanisme d'ancrage de la couche de corrosion par l'oxyde mixte dans notre cas.

Finalement, les différents résultats de ce travail pourraient être regroupés afin de réaliser un composite à base de plomb apte à remplacer les alliages actuellement employés dans les batteries acides. Ce composite aurait comme cœur la poudre élaborée par voie chimique compactée à chaud et présenterait en surface un dépôt électrolytique de plomb revêtu d'une fine couche de silice obtenue par PECVD. Un tel composite allierait les performances mécaniques du cœur à la résistance électrochimique du revêtement. De plus, le retraitement d'un tel matériau par simple fusion serait possible puisque les composés employés comme renforts (SiO_2, $PbBr_2$) et leurs produits de corrosion ($PbSiO_3$, $PbO/PbBr_2$) ont des températures de fusion et des densités très différentes de celle du plomb, ce qui permettrait d'envisager une récupération sélective des constituants.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

ANAS00 M.ANAS, C.BELLOUARD and M.VERGNAT, J. Appl. Phys., 88 (2000) 6075-6077

BAL04 "Mechanochemical synthesis of metal sulphide nanocomposites", P. BALAZ, E. GODOCIKOVA, W.S. CHOI, B.S. KIM, Congrès Nano2004, Wiesbaden, 2004

BAL04-2 "A new synthesis of ultrafine nanometre-sized bismuth particles", Lavinia BALAN, Raphaël SCHNEIDER, Denis BILLAUD, Yves FORT et Jaafar GHANBAJA, Nanotechnology 15 (2004) 940–944

BAL05 "Novel low-temperature synthesis of tin(0) nanoparticles", Lavinia BALAN, Raphael SCHNEIDER, Denis BILLAUD, Jaafar GHANBAJA, Materials Letters 59 (2005) 1080-1084

BER93 "Chimie-physique du frittage", Didier BERNACHE-ASSOLANT (coordonateur), Editions HERMES, collection FORCERAM, Paris, 1993, ISBN 2-86601-343-3

BES00 "Preparation of Bi1−xSbx films by electrodeposition", F. Besse, C. Boulanger and J.M. Lecuire, Journal of Applied Electrochemistry, 30 (3), 2000, 385-392

BES01 "Dispersion strengthened Al-Al4C3 Material prepared by mechanical alloying", M. BESTERCI, G. JANGG, M. SLESAR, J. ZRNIK, Powder Metallurgy Progress, Vol.1 (2001), No1, 59-69

BIG93 "Preparation and properties of nanocristalline powders obtained by cryogenic melting", J. BIGOT, Ann. Chim. Fr., 1993, 18, 369-378

BIL02 "Elaboration de matériaux nanocristallins par Compaction Isostatique à Chaud (CIC) : application à l'aluminium", Sébastien BILLARD, Guy DIRRAS, Jean-Pierre FONDERE, Brigitte BACROIX, Congrès Matériaux 2002

BOT01 "Nanostructured composites obtained by reactive milling", W.J. BOTTA F., R. TOMASI, E.M.J.A. PALLONE, A.R. YAVARI, scripta materialia, 44 (2001) 1735-1740

BOU03 "Electrochemical study in sulphuric acid of the hardening L12 phases of Pb-Ca-Sn alloys", G. BOURGUIGNON, A. MAITRE, E. ROCCA, J. STEINMETZ, L. TORCHEUX, Journal of Power Sources 113 (2003) 301-306

BOU90 "Transformation continues et discontinues dans les alliages de plomb microalliés au calcium et au calcium étain pour batteries d'accumulateurs.", Lahcen BOUIRDEN, Thèse UHP-Nancy 1, 1990

BOU91 L. BOUIRDEN, J.P. HILGER, J. HERTZ, J. Power Sources, 33 (1991) 27

BOUth03 "Amélioration du comportement electrochimique des batteries plomb-acide à usage photovoltaique", Gwenaelle BOURGUIGNON, Thèse UHP-Nancy 1, 2003

BRO00 "Nanocomposites bismuth-silice. Elaboration, caractérisation microstructurale et propriétés de transport", Frédéric BROCHIN, thèse INPL, Janvier 2000

BRO80 BROWN, A.M., ASHBY M.F., Acta. Metall. 28 (1980) 1085-1101

CAL76 T.W. CALDWELL, U.S. SOKOLOV, J. Electrochem. Soc., 123, n)7 (1976) 972

CAR04 " Les alliages à base de plomb pour batteries acides", Yohann CARTIGNY, Thèse UHP-Nancy I, novembre 2004

CAR07-1 ”The PbCaSn System : Experimental investigations for x(Ca)≤0.25 composition and thermodynamic modelling”, Yohann CARTIGNY, Johann RAVAUX, Lionel ARANDa, Jean-Marc FIORANI, Alexandre MAITRE, Miochel VILASI, Journal of Power Sources, Volume 172, Issue 2, 25 October 2007, Pages 925-932

CAR07-2 « Pb-based composites materials for grid of acid battery », Materials Chemistry and Physics, Vol 103, Issues 2-3, 15 june 2007, pp 270-277

CAS93 « Chimie Inorganique », André CASALOT et André DURUPTHY, Cours de 2e cycle, Hachette supérieur, 193, I.S.B.N. : 2.01.01.7973.0.

CEL90 "Electrodeposited composites Tin-Lead Coatings", J.P. CELIS, J.R. ROOS, A. PIERKARSKA, Trans. Inst. Metal Finish., 1990, 68 (4), 124-128

CHAM02 "Préparation de nanocomposites par mélange de nanopoudres", Yannick CHAMPION, Elisabeth CHASSAING, Junxian ZHANG, Cécilie DUHAMEL, Johan MOULIN, Frédéric MAZALEYRAT, Congrès Matériaux 2002

COB61-1 B.L. COBLE, Journal of Applied Physics, 32 (1961) 787-792.

COB61-2 B.L. COBLE, Journal of Applied Physics 32 (1961) 793-799.

DAI03 "Nanometric antimony powder synthesis by activated alkaline hydride reduction of antimony pentachloride", A. DAILLY, R. SCHNEIDER, D. BILLAUD, Y. FORT, J. GHANBAJA, Journal of Nanoparticle research 5:389-393, 2003

DAU06 "Temperature-dependant growth of PbTe pulsed laser deposited films on various substrates", A. DAUSCHER, M. DINESCU, O.M. BOFFOUE, A. JACQUOT, B. LENOIR, Thin solid Films 497 (2006) 170-176

DEM04 " Caractérisation de plomb et d’alliages de plomb anciens pour vitraux", Hugues DEMANGE, Alexandre MAITRE, Michel VILASI, Rapport interne du Laboratoire de Chimie du Solide Minéral (2004)

DEV97 "Production of ultrafine powders of Bi-Sb solid solution", X. DEVAUX, F. BROCHIN, A. DAUSCHER, B. LENOIR, R. MARTIN-LOPEZ, H. SCHERRER, S. SCHERRER, NanoStructured Materials, Vol. 8, No 2, pp. 137-147, 1997 / "Study of BiSb-SiO2 nanocomposite powders produced by an arc plasma processing", F. BROCHIN, X. DEVAUX, J. GHANBAJA, H. SCHERRER, NanoStructured Materials, Vol. 11, No 1, pp. 1-8, 1999

DEZ02 "Laser synthesis of silicon carbonitride nanopowders; structure and thermal stability", R. DEZ, F. TENEGAL, C. REYNAUD, M. MAYNE, X. ARMAND, N. HERLIN-BOIME, Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) 2969-2979

EGA95 "Alliage Plomb-Calcium-Etain pour batteries," EL GACHCHAM AMRANI Abdellatif, Thèse UHP-Nancy 1, 1995

EST99 "Creep properties of an oxide dispersion strengthened nickel-base alloy: the effect of grain orientation and grain aspect ratio", Yuri ESTRIN, Martin HEILMAIER, Gemma DREW, Materials Science and Engineering A 272 (1999) 163-173

GAR03 "High temperature structural coarsening of an ODS FeAl intermetallic", C. GARCA OCA, M.A. MUNOZ-MORRIS, D.G. MORRIS, Intermetallics 11 (2000) 425-434

GEAN02 "Relation entre la microstructure, l'état mécanique et la fissuration de cermets alumine chrome élaborés à partir de poudres nanocomposites", Guillaume GEANDIER, Thèse INPL, 2002

GEI99 "Constitutive behaviour of metal powder during hot forming. Part I : Experimental investigation with lead powder as a simulation material", Christian GEINDREAU, Didier BOUVARD, Pierre DOREMUS, Eur. J. Mech. A/solids 18 (1999) 581-596

GEO03 Amand GEORGE, cours de DEA Ecole Doctorale EMMA, INPL/UHP-Nancy1, 2003

GOU04 "OES and FTIR diagnostics of HMDSO/O2 gas mixtures for SiOx deposition assisted by RF plasma", M. GOUJON, T. BELMONTE, G. HENRION, Surface and Coatings Technology 188-189 (2004) 756-761

GUI98 "Elaboration et caractérisation de cermet alumine-métal à partir de poudres obtenues par mécanosynthèse", Jean-Louis GUICHARD, Thèse INPL, 1998 / "Alumina-Chromium cermets by hot-pressing of nanocomposite powders", J.L. GUICHARD, O. TILLEMENT, A. MOCELLIN, Journal of European Ceramic Society 18 (1998) 1743-1752

HAN00 "Microstructure and mechanical properties of magnesium containing high volume fractions of yttria dispersoids", B.Q. HAN, D.C. DUNAND, Material Science and Engineering A277 (2000) 297-304

HEIL02 "Superposition of grains size and dispersion strengthening in ODS L12-(Al,Cr)3Ti", Martin HEILMAIER, H. SAAGE, K.J. MIRPURI, J. ECKERT, L. SCHULTZ, P. SINGH, Material Science and Engineering A329-331 (2002) 106-111

HEIL97 "Formation of ODS L12-(Al,Cr)3Ti by mechanical alloying", M. HEILMAIER, H. SAAGE, J. ECKERT, Materials Science and Engineering A239-240 (1997) 652-657

HER96 J. HERTZ, C. FORNASIERI, J.P. HILGER, M. NOTIN, J. Power Sources, 46 (1996) 1675

HIG78 "Influence of surface oxide layer on sintering process of lead", P.K. HIGGINS, Z.A. MUNIR, Powder Metallurgy, 1978, No. 4

HIL93 J.P.HILGER, "*Transformations structurales dans les alliages de plomb*". Cours de formation intensive de courte durée (COMETT), (1993)

HIL96 "New representation of the hardening processes of lead alloys by transformation-time-temperature (TTT) diagrams", J.P. HILGER, L. BOUIRDEN, Journal of Alloys and Compounds 236 (1996) 224-228

HIR86 "Tin-Lead, Lead and Tin Plating", S. HIRSCH, Metal Finishing Guidebook and Directory'86, ISSN 0026-0576

HUA92 "In-situ synthesis of particle dispersed nanocrystalline NiAl by cryomilling", Benlih HUANG, J. VALLONE, C.F. KLEIN, M.J. LUTON, Material Research Society Symp. Proc. Vol. 273. 1992, 171-176

IPM93 "Introduction to Powder Metallurgy", F. THÜMMLER, R. OBERASCHER, Institute of Materials, London, 1993, ISBN 0-901716-26-X

ITK92 V.P. Itkin, C.B. Alcock, Journal of Phase Equilibria, 13 (1992) 162

JIA98 "Pulsed wire discharge for nanosize powder synthesis", Weihua JIANG, Kiyoshi YATSUI, IEEE Transactions on Plasma Science (1998), 26 (5), 1498-1501

JOB97 "Hardening and Smoothing effects of Lignin Sulfonates on the Electrodepostion of Lead", K. JOBST, A. GRAHL, W. GRUNER, H. WARLIMONT, Journal of aplied Electrochemistry 27 (1997) 455-461

JOU84 "Traité des céramiques et matériaux minéraux", C.A. JOUENNE, Editions SEPTIMA, Paris, 1984

KAM01 "Protective properties of lead coating with thin tin sublayer for copper current leads of negative electrodes in lead acid batteries", Yu. B. KAMENEV, M.V. LUSHINA, A.V. KISELEVICH, A.I. RUSIN, E.I. OSTAPENKO, Russian Journal of Applied Chemistry, Vol. 74

KEL86 "The influence of ternary additions on the kinetics of discontinuous precipitation on lead-calcium alloys", David Earlen KELLY, Ph. D. Thesis, University of Waterloo, Canada (1986)

KIN80 "Sintering of chemically preconditioned lead powder", H.M. KINDY, A.T. WAHBY, Z.Y. KOUTNOUYAN, M.F. SALEM, H.D. MERCHANT, Science of Sintering, Vol. 12, No. 2, pp 107-108

KIT05 "L'histoire secrète du plomb", Jamie Lincoln KITMAN, édition Allia, Paris, 2005, ISBN 2-84485-187-8

KRAJ97 "Mechanical properties and interphase boundary composition of ferritic steels strengthened by yttrium and titanium disperse oxides", A.V. KRAJNIKOV, A.N. DEMIDIK, H.M. ORTNER, Material Science and Engineering A234-236 (1997) 357-360

LAG00 "Superposition of solid solution and oxide dispersion strengthening in the system CuAu-SiO2", U. LAGERPUSCH, E. NEMBACH, Scripta Materialia 42 (2000) 615-619

LANG02 "Le cuivre nanocristallin par métallurgie des poudres - Etude de la microstructure", Cyril LANGLOIS, Martin HYTCH, Patrick LANGLOIS, Yannick CHAMPION, Congrès Matériaux 2002, Tours, 21-25 octobre 2002

LEE01 "Synthesis of Cu-Al2O3 nano composite powder", D.W. LEE, G.H. HA, B.K. KIM, Scripta Materialia 44 (2001) 2137-2140

LEE04 "Nanostructured Cu-Al2O3 composite produced by thermochemical process for electrode

application", D.W. LEE, B.K. KIM, Materials Letters 58 (2004) 378-383

LUC02 "Mechanical tests on two batches of oxide dispersion strengthened RAFM stell (EUROFER97)", E. LUCON, Fusion Engineering and Design 61-62 (2002) 683-689

MAI03 "Aging and overaging processes in Pb-0,08%Ca-x%Sn alloys using transmission electron microscopy and differential scanning calorimetry", A. MAITRE, G. BOURGUIGNON, J.M. FIORANI, J. STEINMETZ, J. GHANBAJA, P. LAILLER, Materials Science and Engineering A340 (2003) 103-113

MAR73 M. MARTINEZ-RIPOLL, A. HAASE and G. BRAUER, Acta Crystallogr. B, 30 (8), 2004-2006 (1973)

MAS90 « Binary Alloy Phase Diagrams », Thaddeus B. MASSALSKI, second edition, ASM International, 1990, I.S.B.N.: 0-87170-403-X

MUN03 "Microstructure and room temperature strength of Fe-40Al containing nanocrystalline oxide particles", M.A. MUNOZ-MORRIS, C. GARCA OCA, D.G. MORRIS, Acta Materialia 51 (2003) 5187-5197

MYE74 M. MYERS, H.R. Van HANDLE, C.R. Di MARTINI, Journal of electrochemical Society (1974) 1526-2530

OSSO95 "Elaboration de nanocomposites alumine-metal (Fe,Cr,Ni) par mecanosynthèse", Dominique OSSO, Thèse INPL, 1995

PEC06 "Analyse du comportement protecteur vis-à-vis de la corrosion humide de revêtements CVD base SiOx. Influence de la nature passivable du substrat", D. PECH, P. STEYER, A-S. LOIR, J-C. SANCHEZ-LOPEZ, J-P. MILLET, Matériaux 2006, 13-17 Novembre 2006, Dijon

PER03 "Elaboration et caractérisation d'alliages PbCa. Influence d'éléments d'addition sur leur durcissement structural", Mickael PERIGAUD, Rapport de stage de DESS, UHP-Nancy 1-CEA/DAM Valduc-Université de Limoges, septembre 2003

PER99 "Le Plomb et ses alliages", Aurélie PEROT, DRT Génie des Matériaux, Rapport de pré-projet, 1999, UHP-Nancy 1-CEA Valduc-Uni. Evry Val d'Essonne

PET00 "Oxidation of Electrodeposited Lead-Tin Alloys in 5M H2SO4", I. PETERSSON, E. AHLBERG, Journal of Power Sources, 91 (2000), 143-149

PET00-2 "Kinetics of the Electrodeposition of Pb-Sn alloys Part I. At Glassy Carbon Electrodes", I. PETERSSON, E. AHLBERG, Journal of Electroanalytical Chemistry 485 (2000) 166-177

PRE93 R.D. PRENGAMAN, " Metallurgy of recycled lead for recombinant batteries ", Journal of Power Sources, Vol. 42, pp 25-33, (1993)

PRED67 B. PREDEL, W. SCHWERMANN, Z. Metallkd, 58 (1967) 553

QI05 "Size effect on melting temperature of nanosolids", W.H. QI, Physica B 368 (2005) 46-50

REG96 "Remote microwave plasma-enhanced chemical vapour deposition of insulating coatings (SiO2) on metallic substrates : film properties", C. REGNIER, P. TRISTANT, J. DESMAISON, Surface and Coatings Technology 80 (1996) 18-22

REP02 "On the dispersion strenthening mechanisms in ODS materials", Bernd REPPICH, Zeitschrift für Metallkunde 93 (2002) 7

RIN98 H.RINNERT, M.VERGNAT, G.MARCHAL and A.BURNEAU, Appl. Phys. Lett., 72 (1998) 3157-3159

RIN99 H.RINNERT, M.VERGNAT, G.MARCHAL and A.BURNEAU, Journal of Luminescence, 80 (1999) 445-448

RINth99 H.RINNERT: Thèse de l'Université de Nancy 1, 1999

ROB64 "Extruded Lead strengthened by dispersed oxide", David H. ROBERTS (Associated Electrical Industries Ltd), 1964, Brevet no GB 970259 date: 16/02/1964 application GB date 21/05/1962

ROC99 “Passivation du plomb pur et de ses alliages en milieu sulfurique et atmosphérique”, Emmanuel ROCCA, Thèse de l’Université Henri Poincaré-Nancy 1, 1999

ROC95 Emmanuel ROCCA, rapport de maîtrise, UHP, 1995

ROMA00 "Development of an oxide dispersion strengthened, reduced-activation steel for fusion energy", G.R. ROMANOSKI, L.L. SNEAD, R.L. KLUEH, D.T. HOELZER, Journal of Nuclear Materials 283-287 (2000) 642-646

ROSS06 "Etude et compréhension des mécanisme de vieillissement des alliages de Plomb-Calcium", Frédéric ROSSI, Thèse ENSAM Cluny, décembre 2006

ROSSI06 "Vieillissement des alliages plomb-calcium", F. ROSSI, LAMBERTIN, DELFAUT-DURUT, A. MAITRE, M. VILASI, Matériaux 2006, 13-17 Novembre 2006, Dijon,

SHIN93 "Nano-structure formation by repeated compressive plastic deformation", P.H. SHINGU, K.N. ISHIHARA, N. YAMAMOTO, K. YASUNA, Ann. Chim. Fr., 1993, 18, 387-394

SHUR65 E. SHURMANN, A. KAUNE, Z. Metallkd, 56 (1965) 575.

STE97 "Influence des éléments d'alliage sur les propriétés mécaniques, la resisance à la corrosion et la passivation de grilles positives des batteries au plomb destinées au vehicule electrique", Philippe STEYER, Thèse UHP-Nancy 1, 1997

SUB66 "Electrodeposition of Lead-Tin alloy for Use as Anodes", R. SUBRAMANIAN, S. RAMACHANDRAN, Metal Finishing, April 1996, 53-56

TBD95 "Solid-liquid transition in ultra-fine lead particles", T. Ben DAVID, Y. LEREAH, G. DEUTSCHER, R. KOFMAN, P. CHEYSSAC, Philosophical Magazine A, 1995, Vol. 71, No. 5, 1135-1143

TIJ3380 CASTEL Bernard, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J 3 380

TIJ3382 CASTEL Bernard, Techniques de l'Ingénieur, Traité Génie des Procédés, J 3 382

TIL71 "Dispersion strengthening of lead by coprecipitation", M.M. TILMAN, R.L. CROSBY, D.H. DESY, U.S., Bur. Mines, Rep. Invest (1971), (RI 7570)

TIM510 "Plomb et alliages de plomb", Jean-Louis CAILLERIE, François WILMOTTE, Techniques de l'ingénieur, Traité Matériaux Métalliques, M 510

VIL89 " Etude de l'oxydation et de la corrosion à haute température des phases constitutives d'un alliage NiCoCrAlYTa" Michel VILASI, Thèse de l'Université Henri Poincaré-Nancy 1, 1989

WAR04 "Technical and economic advantages of making lead-acid battery grids by continuous electroforming", H. WARLIMONT, T. HOFMANN, Journal of Power Sources 133 (2004) 14-24

WIE70 "Strengthening of Electrodeposited Lead and Lead Alloys I. Process Development", H.J. WIESNER, W.P. FREY, R.R. VANDERVOORT, E.L. RAYMOND, Plating, April 1970, 358-361

WIN78 "Comportement anodique du plomb et milieu sulfurique", René WINAD, Métallurgie XVIII - 2 – 1978

WON00 "Cancer mortality study of employees at lead battery plants and lead smelters, 1947-1995", Otto WONG, Fran HARRIS, American Journal of Industrial Medicine 38:255-270 (2000)

YAM03 "Formation of metal-TiNTiC nanocomposites powders by mechanical alloying and their consolidation", T. YAMASAKI, Y.J. ZHENG, Y. OGINO, M. TERASAWA, T. MITAMURA, T. FUKAMI, Materials Science and Engineering A350 (2003) 168-172

ZHO96 "Evaluation of lead-alcium-tin-aluminium grid alloys for valve-regulated lead/acid batteries",S. ZHONG, H.K. LIU, S.X. DOU, M. SKYLLAS-KAZACOS, Journal of Power Sources, 59 (1-2), pp 123-129, (1996).

RESUME / SUMMARY

Titre de la thèse : Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanocomposites plomb-céramique pour batteries acides.

Les grilles des batteries acides au plomb sont traditionnellement réalisées dans un alliage de plomb-calcium-étain sujet à des transformations microstructurales qui conduisent à une détérioration des propriétés mécaniques et chimiques de la grille. Ces travaux portent sur de nouveaux matériaux destinés à remplacer les alliages actuellement utilisés afin de prolonger la vie des batteries et de faciliter leur retraitement, ces deux contributions étant bénéfiques d'un point de vue industriel et environnemental.

La première partie de l'étude montre l'étendue des difficultés rencontrées du fait de la présence d'éléments d'alliage dans le plomb de seconde fusion.

Les nouveaux matériaux proposés dans la deuxième partie sont constitués d'une matrice de plomb contenant une faible proportion de céramique afin de renforcer le matériau par technologie ODS en s'appuyant sur la métallurgie des poudres.

Différentes méthodes ont été employées pour la synthèse de poudre. Une voie de mélanges de poudres commerciales préparées, une voie physique par pulvérisation à l'aide d'un plasma d'arc et une voie de réduction chimique d'un sel de plomb.

Les duretés sont stables dans le temps et atteignent deux fois celle de l'alliage de référence, tandis que les vitesses de fluage secondaires sont divisées jusqu'à quatre par rapport à ce même alliage. En revanche, la tenue en corrosion affiche un caractère catastrophique avec des déchaussements de grains.

Des dépôts électrochimiques de plomb à partir d'un bain de fluoborate ont été proposés pour pallier cette mauvaise tenue en corrosion, avec succès. De la même façon, des dépôts de silice par PECVD ont permis l'amélioration de la tenue en corrosion de l'alliage de référence.

Thesis title: Elaboration and physico-chemical characterisation of lead/ceramic based nanocomposites for acid battery use

The lead alloys generally employed as electrode substrates of lead acid battery are Pb-Ca-Sn. The microstructural evolutions lead to the depreciation of mechanical and chemical properties. This work deals with new materials in order to replace Pb-Ca-Sn alloys. The battery-life extension and recycling improvement are advantageous for industrial and environment.

First part of this study shows deleterious effects of secondary elements in recycled lead alloys.

New materials synthesised in this work are lead based composites reinforced with small amount of ceramic in order to improve mechanical properties by ODS technology, starting from powder metallurgy.

Several methods have been used to obtain powder: the first one is the mixing of commercial powders specially prepared, the second one is the evaporation under an arc plasma and the third one uses the reduction of lead salts in organic solvent.

Hardness values are more stable and reached two times the one of reference alloy. In the same time, secondary creep rates are divided until four comparing to the reference. Nevertheless, corrosion resistance is poor due to porosity and large part of grain boundaries which conduct to grain removal during the experiment.

In order to improve this chemical resistance, lead layers are electrodeposed from fluoborates bath. In the same way, fine layers of silica obtained by PECVD improve corrosion behaviour of Pb-Ca-Sn alloys.

Nancy-Université

Université Henri Poincaré

Monsieur **BOURGOIN Xavier**

DOCTORAT DE L'UNIVERSITE HENRI POINCARE, NANCY 1

en PHYSIQUE & CHIMIE DE LA MATIERE & DES MATERIAUX

VU, APPROUVÉ ET PERMIS D'IMPRIMER

Nancy, le 8/10/2007

Le Président de l'Université

UNIVERSITÉ HENRI POINCARÉ NANCY 1 LE PRESIDENT

J.P. FINANCE

Université Henri Poincaré, Nancy I
24-30 rue Lionnois - B.P. 3069 - 54013 NANCY Cédex
Tél. : 03 83 68 20 00 - Fax : 03 83 68 21 00

Elaboration et caractérisation physico-chimique de nanocomposites plomb-céramique pour batteries acides.

Les grilles des batteries acides au plomb sont traditionnellement réalisées dans un alliage de plomb-calcium-étain sujet à des transformations microstructurales qui conduisent à une détérioration des propriétés mécaniques et chimiques de la grille. Ces travaux portent sur de nouveaux matériaux destinés à remplacer les alliages actuellement utilisés afin de prolonger la vie des batteries et de faciliter leur retraitement, ces deux contributions étant bénéfiques d'un point de vue industriel et environnemental.

La première partie de l'étude montre l'étendue des difficultés rencontrées du fait de la présence d'éléments d'alliage dans le plomb de seconde fusion.

Les nouveaux matériaux proposés dans la deuxième partie sont constitués d'une matrice de plomb contenant une faible proportion de céramique afin de renforcer le matériau par technologie ODS en s'appuyant sur la métallurgie des poudres.

Différentes méthodes ont été employées pour la synthèse de poudre. Une voie de mélanges de poudres commerciales préparées, une voie physique par pulvérisation à l'aide d'un plasma d'arc et une voie de réduction chimique d'un sel de plomb.

Les duretés sont stables dans le temps et atteignent deux fois celle de l'alliage de référence, tandis que les vitesses de fluage secondaires sont divisées jusqu'à quatre par rapport à ce même alliage. En revanche, la tenue en corrosion affiche un caractère catastrophique avec des déchaussements de grains.

Des dépôts électrochimiques de plomb à partir d'un bain de fluoborate ont été proposés pour pallier cette mauvaise tenue en corrosion, avec succès. De la même façon, des dépôts de silice par PECVD ont permis l'amélioration de la tenue en corrosion de l'alliage de référence.

MOTS CLES : Alliages de plomb, Métallurgie des poudres, Alliages composites ODS plomb-céramique, Résistance au fluage, Dépôts electrolytiquede plomb, Dépôts PECVD de SiO_2, Corrosion en milieu acide sulfurique.

Elaboration and physico-chemical characterisation of lead/ceramic based nanocomposites for acid battery use

The lead alloys generally employed as electrode substrates of lead acid battery are Pb-Ca-Sn. The microstructural evolutions lead to the depreciation of mechanical and chemical properties. This work deals with new materials in order to replace Pb-Ca-Sn alloys. The battery-life extension and recycling improvement are advantageous for industrial and environment.

First part of this study shows deleterious effects of secondary elements in recycled lead alloys.

New materials synthesised in this work are lead based composites reinforced with small amount of ceramic in order to improve mechanical properties by ODS technology, starting from powder metallurgy.

Several methods have been used to obtain powder: the first one is the mixing of commercial powders specially prepared, the second one is the evaporation under an arc plasma and the third one uses the reduction of lead salts in organic solvent.

Hardness values are more stable and reached two times the one of reference alloy. In the same time, secondary creep rates are divided until four comparing to the reference. Nevertheless, corrosion resistance is poor due to porosity and large part of grain boundaries which conduct to grain removal during the experiment.

In order to improve this chemical resistance, lead layers are electrodeposed from fluoborates bath. In the same way, fine layers of silica obtained by PECVD improve corrosion behaviour of Pb-Ca-Sn alloy

KEYWORDS: Lead alloys, Powder metallurgy, ODS lead-ceramic composites, Creep resistance, Electrodeposited lead layers, SiO_2 PECVD, Sulfuric acid corrosion.