



Mécanismes de durcissement structural des alliages PbCaSrAg pour grilles de batteries (Structural hardening mechanisms of alloys PbCaSrAg for battery's grids)

E. Zantalla¹, Y. Ait yassine^{1*}, A. Aguzir¹, N. Selhaoui¹, L. Bouriden¹,
K. Azzaoui², A. Lamhamdi^{2,3}, M. El Hezzat⁴, A. Zarrouk⁵

¹Laboratoire de Thermodynamique et Énergétique, Faculté des Sciences, BP 8106. Agadir, Maroc

²Laboratory of Mineral Solid and Analytical Chemistry LMSAC, Department of Chemistry, Faculty of Sciences, Mohamed 1st University, P.O. Box 717, Oujda60000, Morocco

³National School of Applied Sciences Al Hoceima, Mohamed 1st University, P.O. Box 717, Oujda60000, Morocco

⁴Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux Vitreux et Cristallisés, Faculté des Sciences, Université Ibn Tofail, BP 133 Kenitra, Morocco.

⁵LC2AME, Faculty of Science, First Mohammed University, PO Box 717, 60 000 Oujda, Morocco.

Received 16 Jan 2016, Revised 23 Apr 2016, Accepted 27 Apr 2016

*Corresponding author. E-mail: aityassineyoussef@yahoo.fr; Tel: (+212668390539),

Abstract

The equilibration of supersaturated lead-calcium-strontium-silver alloys was studied for the time range from one minute to over a year, by different experimental methods: hardness measurements; microhardness measurements; optical and electron microscopy. Calcium content is 0.058% and, the content is Strontium 0.12% and silver contents are 0,07% and 0,3 weight %. Two structural states were considered: as-cast alloys; rehomogenised alloy. The explored temperatures were 20 and 80°C. This last temperature corresponds to the curing temperature of battery's grids and to the highest operating temperature. This study shows that mechanisms PbCaSrAg hardening alloys are similar to those of PbCaSr alloys, the influence of silver on the hardening of alloys PbCaSr results in amplification of the maximum hardness of about two units (2HV) and accelerated process of transformation hardening first responsible for aging and slowing those of the second stage.

Keywords: alloys, as-cast, rehomogenised, hardness, optical and electron microscopy.

Résumé

Le retour à l'équilibre des alliages PbCaSrAg sursaturés a été étudié pour des durées allant d'une minute à plus d'un an, par différentes techniques expérimentales : microscopie optique et électronique, dureté et microdureté. Deux états structuraux ont été considérés : alliage brut de coulée et alliage réhomogénéisé. La teneur en Ca est de 0,058 % (les % sont en poids comme dans tout ce travail) et la teneur en Sr est de 0,12% en poids. Les teneurs en Ag sont 0,07-0,3 %. Les températures explorées sont essentiellement 20 et 80°C. Cette dernière température est choisie parce qu'elle correspond à la température de mûrissage des plaques des batteries ainsi qu'à la température extrême de leur fonctionnement. La présente étude montre que les mécanismes de durcissement structural des alliages PbCaSrAg sont analogues à ceux des alliages exempts de l'argent, l'influence de l'argent sur le durcissement des alliages PbCaSr se traduit par une amplification de la dureté maximale d'environ deux unités (2HV) et une accélération des processus de la 1^{ère} transformation durcissante responsable du vieillissement et un ralentissement de ceux de la 2^{ème} étape.

Mots clés : alliages, brut de coulée, réhomogénéisé, dureté, microscopie optique et électronique.

1. Introduction

L'argent est de plus en plus utilisé dans les alliages pour batteries comme élément d'addition pour améliorer la stabilité des structures, notamment aux températures élevées. Dans les alliages de plomb recyclés, sa proportion est passée de 20 ppm en 1996 à 68 ppm en 2003, elle atteint 90 à 100 ppm masse en 2010 [1]. L'argent ségrège aux joints de grains et fixe la microstructure de fonderie en favorisant un mécanisme de vieillissement par précipitation continue au détriment du mécanisme discontinu par ancrage des fronts de transformation aux joints de grains. Un ajout de 10 à 70 ppm d'argent permet de ralentir d'un facteur deux les deux premières transformations discontinues [2]. L'ajout de taux d'argent plus élevés que 6000 ppm en masse permet de bloquer l'ensemble des réactions de précipitation [3]. Si l'argent en faibles teneurs (de l'ordre de la centaine de ppm masse) ne semble pas avoir d'influence sur la dureté, il améliore par contre la tenue au fluage [2,4,5]. En outre deux autres études ont été menées sur les alliages PbAg, la première effectuée par Mao et al [6, 7] qui ont observé une phase de structure à gros grains dans un alliage à 0,02% en poids de Ag, une seconde phase (riche en plomb) a été observée dans l'alliage Pb0,09%Ag qui apparaît principalement à l'intérieur du grain et le long des joints de grains. La deuxième étude a été faite par Gulyaev et al [8], ils ont montré que la dureté augmente avec la concentration en Ag. La structure de ces alliages dépend essentiellement de la teneur en Ag. Aussi, Le durcissement structural des alliages plomb-calcium-strontium [9] se fait en deux stades : le premier se fait par deux transformations durcissantes séparées dans le temps de type discontinues durcissantes et sans précipitation ; le second stade est une réaction de précipitation discontinue lamellaire de Pb_3Sr localisée au voisinage des joints de grains (Figure 1).

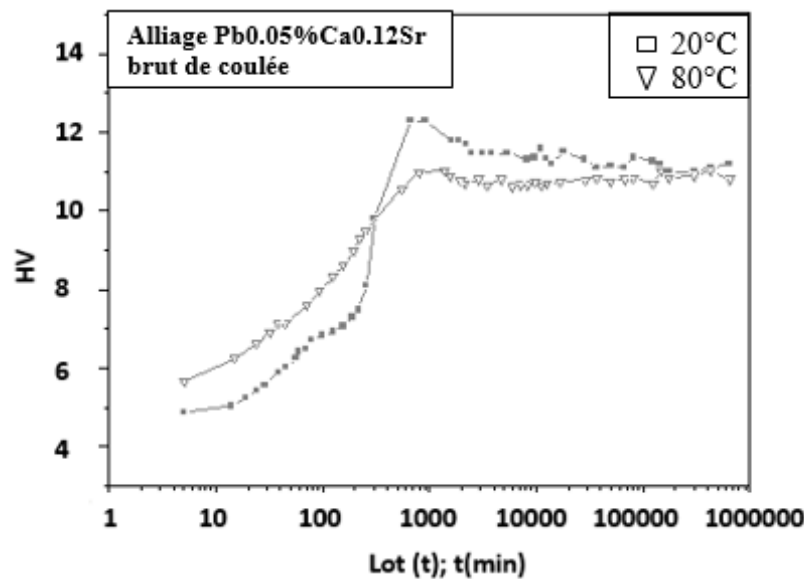


Figure 1: Evolution de la dureté en fonction du temps de l'alliage Pb-0,058%Ca-0,12%Sr brut de coulée trempé à l'eau aux températures ambiante et 80°C [9].

Les batteries commerciales utilisant du lithium métallique à la négative ont finalement rencontré très vite des problèmes de sécurité. Lors de la recharge, le dépôt de lithium à la surface de la négative provoque des effets non désirables. A commencer par une couche de passivation nommée SEI (Solid Electrolyte Interphase) composée de différents éléments, entre autres des oxydes, des carbonates ou encore des fluorures de lithium formée à l'interface lithium/électrolyte. [10] Elle s'accompagne d'une dégradation importante de ce dernier provoquant une perte de capacité et donc des performances en cyclage. Une augmentation de la température interne de la batterie est également observable. Le second effet indésirable est la croissance dendritique au cours du processus de charge de la cellule. Ces dendrites peuvent traverser le séparateur et ainsi atteindre la positive conduisant à un court-circuit du système [11]. L'accumulation de ces dendrites très réactives peut très vite engendrer un échauffement de la batterie pouvant induire son explosion.

Dans le but d'améliorer davantage les propriétés mécaniques des alliages PbCaSr, nous avons donc entrepris dans ce travail l'étude de l'influence des additions mineures de l'argent sur le durcissement structural des alliages PbCaSr pour la fabrication des accumulateurs au plomb de la nouvelle génération, dits sans entretien.

2. Conditions expérimentales

2.1. Préparation des alliages

Les alliages PbCaSrAg sont préparés à partir du plomb pur (99.99%) et de l'argent pur (99%) tandis que l'apport de calcium et de strontium s'effectue respectivement à partir des alliages mères Pb-0,135%Ca et Pb1%Sr, où le calcium pur est de qualité nucléaire (absence de magnésium et aluminium) et le strontium est de pureté 99%. Ces alliages mères sont approvisionnés par Minemet Recherche en France.

D'après les travaux les plus récents de Cartigny [12] (Figure 2) sur le diagramme de phase du système PbCa, l'équilibre du côté des fortes concentrations en plomb serait un péritectique à 328°C. La composition du liquide péritectique est d'environ 0,8% en poids de calcium. La solubilité du calcium dans le plomb est de l'ordre 0,1% en poids près de la température péritectique 328°C, alors qu'à la température ambiante le plomb ne dissout qu'environ 0,01% en poids de calcium.

Par ailleurs, le diagramme de phase du système PbSr [13] (Figure 3) dans la partie riche en plomb présente un palier eutectique à 324,5°C. La composition du liquide eutectique est d'environ 0,42% en poids de strontium. La limite de solubilité dans la phase α (Pb) à la température eutectique est de 0,14% en poids de Sr.

Le diagramme de phase du système PbAg [14] (Figure 4) présente un palier eutectique à 304°C, la composition du liquide eutectique est d'environ 2,4% en poids de l'Argent. La limite de solubilité de la phase α à la température eutectique est de 0,2% en poids de Ag et à la température ambiante de 0,002% en Ag [14].

A notre connaissance, concernant le diagramme d'équilibre de système PbCaSrAg aucune étude n'a été faite jusqu'à présent..

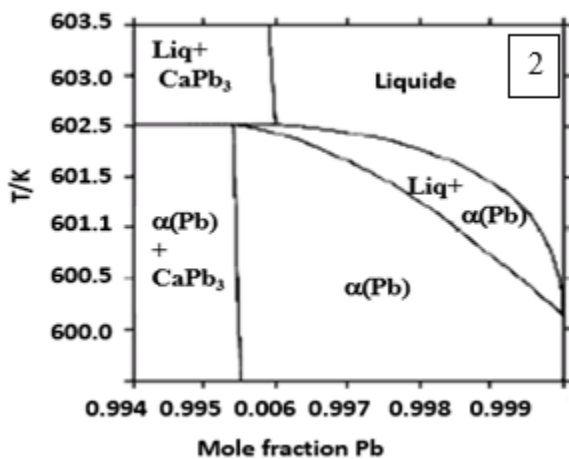


Figure 2: Détail du diagramme PbCa dans le domaine riche en plomb (Péritectique) [12]

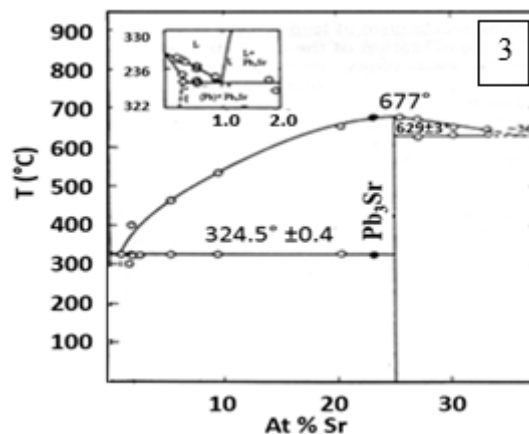


Figure 3: Diagramme d'équilibre PbSr domaine riche en plomb [13].

partir de ces diagrammes, nous avons donc choisi pour les solutés les compositions inférieures à la limite de solubilité en phase solide primaire (0,12% en poids de strontium et (0,058% en poids de calcium) et 0,07%-0,3% en poids de l'Argent. Le premier alliage PbCa0,058%Sr0,12%0,07%Ag à teneur faible de l'Argent, le deuxième alliage PbCa0,058%Sr0,12%0,3%Ag à teneur forte de l'Argent. Pour étudier l'état structural des alliages bruts de coulée, les alliages mères et le plomb et l'argent purs sont pris dans les proportions appropriées et sont ensuite introduits dans une ampoule de silice de 8 mm de diamètre, scellée sous vide secondaire. L'ensemble est porté à 500°C; après fusion on refroidit jusqu'au commencement de la solidification puis on trempe l'ensemble, l'alliage et le tube de silice à l'eau. Les échantillons sont ensuite étudiés directement. Pour la réhomogénéisation, on procède comme suit : le lingot de brut de coulée déjà vieilli est scié en plusieurs morceaux qui sont ensuite introduits dans des ampoules de silice scellées sous vide secondaire. L'ensemble, ampoule plus échantillons est maintenu à la température de 300°C pendant 2 h, puis trempé à l'eau.

2.2. Dureté

Les essais de la dureté sont effectués par la méthode de Vickers, à l'aide d'un duromètre (Digital Microhardness Tester FM), sous une charge de 2 Kgf. Chacune des mesures de la dureté présentées sur les figures relatives aux

résultats obtenus, correspond à la moyenne de cinq empreintes réparties sur une section plane correspondant à un plan diamétral ou perpendiculaire à l'axe de l'échantillon cylindrique. Les sections sont obtenues par sciage, abrasion mécanique puis polissage chimique.

2.3. Microdureté

Les essais de microdureté permettent de comparer la dureté des zones transformées et non transformées, pourvu que leurs surfaces soient nettement supérieures au diamètre de l'empreinte. Pour réaliser les essais de microdureté l'échantillon est préalablement poli puis attaqué chimiquement plusieurs fois pour faire distinguer les régions transformées des autres, surtout quand l'alliage est le siège d'une transformation discontinue. Pour les régions non transformées par la réaction discontinue, les empreintes sont pratiquées loin de la dernière position du front révélée lors de la dernière attaque chimique de l'échantillon. A titre de rappel, le microduromètre Vickers utilisé est automatisé, il est couplé à un microscope optique. Rappelons que la relation empirique $HV \approx 0,3R$ (MPa) peut être utilisée pour évaluer la charge de rupture (R) de ces alliages.

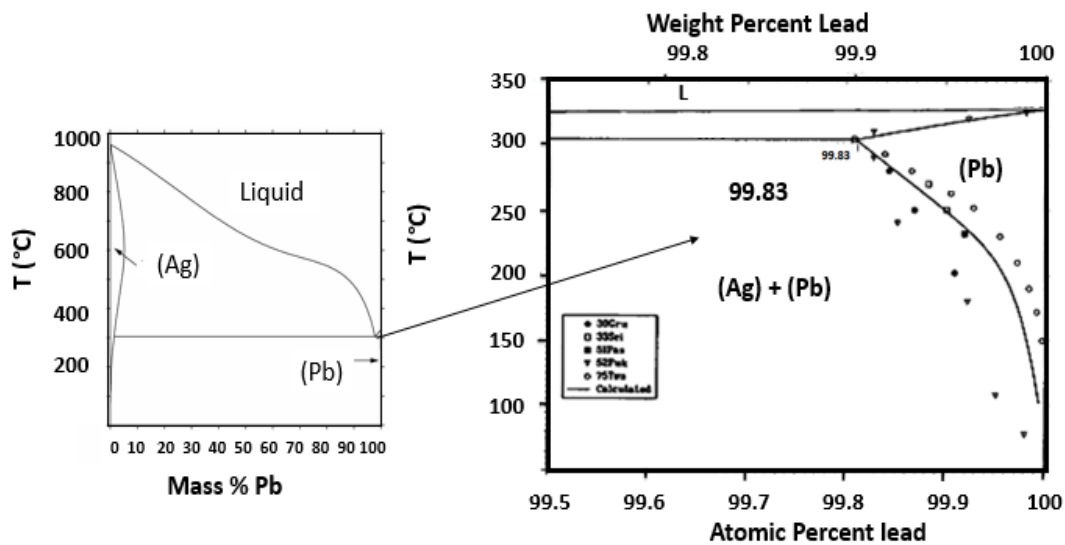


Figure 4 : Diagramme de phases de l'alliage binaire PbAg [14].

2.4. Métallographie quantitative

L'examen métallographique consiste à étudier la structure de ces alliages afin de tenir compte des hétérogénéités structurales prévisibles. Les solutions solides trempées sursaturées des alliages de plomb vieillissent de la température ambiante par des mécanismes de transformations continues ou discontinues, et pour observer ces transformations aux microscopes optique ou électronique à balayage, les échantillons doivent subir une préparation préalable : prélèvement des échantillons du lingot, puis polissage mécanique par abrasion. Ensuite l'échantillon est poli chimiquement, pour enlever la couche écrouie laissée par le polissage mécanique, les alliages PbCaSrAg se polissent par une simple immersion de l'échantillon dans une solution chimique composée d'une part de l'eau oxygénée H₂O₂ à 30% et de trois parts d'acide acétique glacial CH₃COOH et enfin on termine par la technique des attaques chimiques à répétition pour mettre en évidence les déplacements des joints de grains, dans nos alliages. On utilise comme réactif d'attaque, une solution de molybdate d'ammonium (10 g) et d'acide citrique (250 g) et d'eau en quantité suffisante pour faire un litre [15,16].

2.5. Les températures de maintien

Le plan d'expérience prévoit des températures de vieillissement correspondant à différentes configurations de stockage ou de mûrissage des plaques des batteries. La température de vieillissement de stockage des batteries est la température ambiante estimée à 20°C. La température de mûrissage des plaques des batteries ou la température extrême de leur fonctionnement est estimée à 80°C. Pour les échantillons maintenus à 80°C, nous opérons comme suit : les échantillons sont introduits dans une étuve maintenue à une température de 80°C durant toute la durée de l'expérience. Après un intervalle de temps choisi, l'échantillon est sorti de l'étuve et nous effectuons nos mesures ou nos observations, puis l'échantillon est réintroduit de nouveau dans l'étuve.

3. Résultats et discussion

3.1. Mécanismes de durcissement structural de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% faiblement chargé en argent

La Figure 5 présente les courbes de l'évolution de la dureté de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag 0,07% en fonction du temps pour l'alliage de PbCa0,058%Sr0,12%Ag 0,07% pour les températures de vieillissement 20 et 80°C. La dureté initiale de la structure de trempe est d'environ 8 HV ce qui montre que l'alliage est partiellement transformé lors du refroidissement. Cette 1^{ère} transformation s'achève au bout d'environ une heure de maintien à 20°C. La dureté reste alors stable à environ 9,5HV pour augmenter de nouveau après environ 5 heures de maintien à 20°C.

L'augmentation de la dureté se poursuit ensuite régulièrement pour culminer à environ 13HV au bout d'environ 2 jours et demi de maintien à 20°C. La dureté reste ensuite stable autour de cette valeur maximale même après un an et demi de maintien à cette température et sans que le survieillissement survienne encore.

A la température 80°C, la cinétique des transformations durcissantes est accélérée. En effet, la valeur de 10 HV est obtenue au bout de 20 min seulement de maintien à 80°C. La dureté reste ensuite stable à cette valeur jusqu'à 2 heures de maintien à cette température. La dureté continue ensuite à augmenter sans arrêt pour culminer seulement à une dureté maximale de 12,3 HV. Comparativement aux maintiens à 20°C, la faible valeur de la dureté maximale à 80°C est due à l'adoucissement engendré par le survieillissement qui a déjà démarré avant que le vieillissement s'achève. La dureté reste ensuite stable à cette valeur même jusqu'après un an et demi de maintien à cette température.

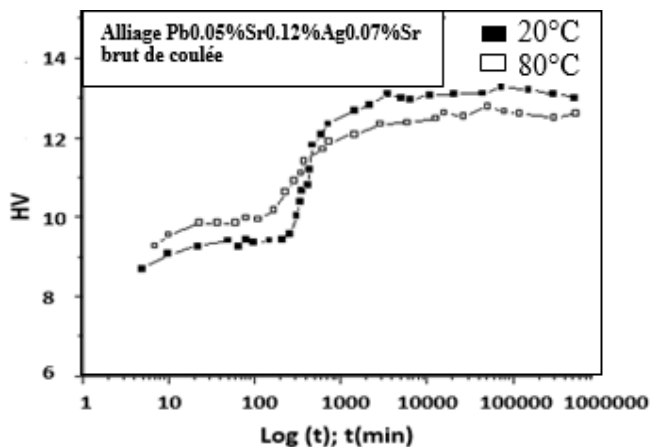


Figure 5: Evolution de la dureté en fonction du temps de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% brut de coulée trempé à l'eau aux températures ambiante et 80°C



Figure 6 : Structure de la trempe de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% trempé à l'eau marquée par des zones transformées par la 1ère transformation discontinue.

Les observations au microscope optique de la structure de trempe de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% brut de coulée à 20°C montrent une structure de solidification qui se manifeste par l'apparition d'une structure dendritique de fonderie avec une forte ségrégation des solutés aux joints et sous-joints de grains au moment de la solidification (Figure 6) qui présente des zones transformées partiellement par la 1^{ère} transformation discontinue.

Les observations métallographiques sur cet alliage montrent des colonies de précipités sous forme d'auréoles qui sont localisées au niveau des joints de grains (Figure 7) et qui proviennent probablement du liquide eutectique PbAg. A l'échelle de la microscopie optique nous avons suivi l'évolution de la structure de trempe de l'alliage brut de coulée vieilli qui est partiellement transformée lors du refroidissement par la transformation discontinue durcissante. Les premiers temps de vieillissement sont caractérisés par la suite de la 1^{ère} transformation discontinue qui s'amorce souvent aux quelques joints de grains de la matrice sursaturée et qui amène la dureté de 6 à 9,5 HV. Ceci est en bon accord avec les courbes de la dureté qui ne présentent aucune période d'incubation. Le fait que la germination soit confinée aux joints de grains, qui ont certainement de très faibles énergies d'activation, entraîne une vitesse très grande de la germination, ce qui permet une saturation immédiate des sites. Tout semble indiquer que la germination a déjà eu lieu et la transformation se déroule

après, avec une vitesse de germination nulle. Seule la croissance des germes par avancement des interfaces se manifeste encore. Grâce à la technique des attaques chimiques à répétitions nous avons pu mettre en évidence les déplacements des fronts réactionnels de cette transformation discontinue.

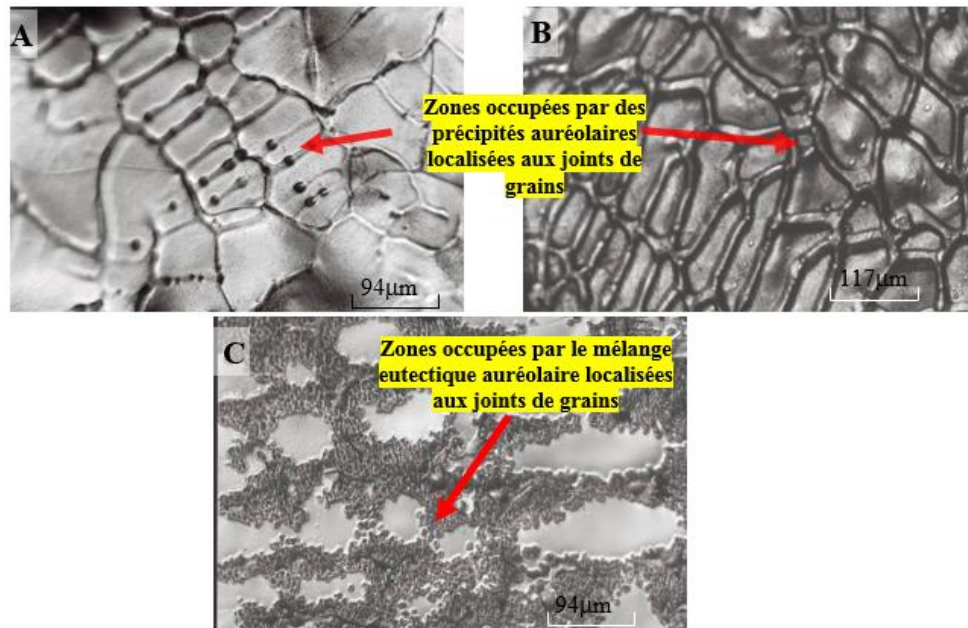


Figure 7: Visualisation des précipités sous forme d'auréoles localisés aux joints de grains de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07%. A) maintenu 15 min à 20°C, B) maintenu 10 min à 80°C et C) Visualisation des zones du mélange eutectique localisées aux joints de grains après 1h de traitement à 80°C.

En effet, la Figure 8 montre un exemple de l'avancement des joints de grains dans l'alliage brut de coulée poli juste après la trempe et attaqué chimiquement 5 fois espacés dans le temps de $\Delta t=10$ min. Ce type de transformation discontinue sans précipitation a été déjà observé dans le cas des alliages PbCaSr [9], et dans le cas des alliages PbCa [2, 17, 18] par Bouirden et al et dans le cas des alliages PbSr [19,20] par Nabli et al.

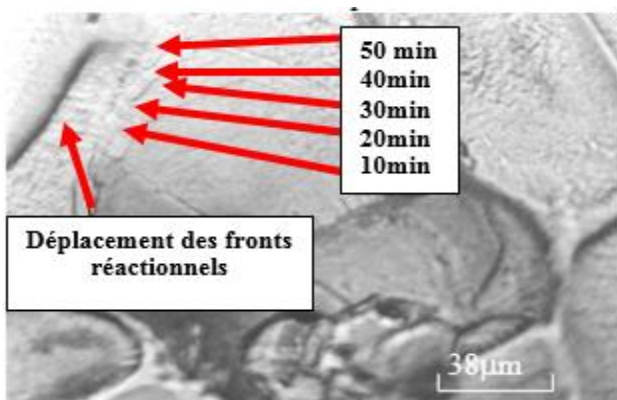


Fig 8: Visualisation des déplacements des joints de grains après 5 attaques chimiques successives d'intervalle $\Delta t=10$ min, de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% à 20°C.

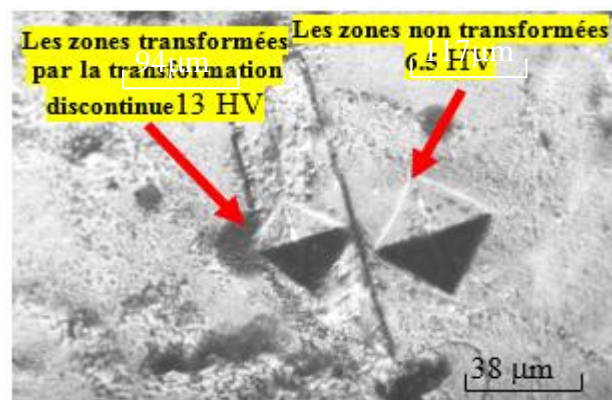


Fig 9: Alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% brut de coulée. Visualisation des empreintes de la microdureté, après 4h de traitement à 20°C.

Les différentes observations microscopiques à 20°C, montrent que la cinétique de cette 1^{ère} réaction discontinue est de plus en plus lente et qui s'achève au bout de 5 h. Par ailleurs, les mesures de la microdureté effectuées dans les zones transformées par cette réaction discontinue et non transformées (Figure 9), montrent que ces dernières sont moins dures (~6,5 HV) que les précédentes (~13 HV). Par ailleurs, nous avons constaté que cette transformation discontinue est partielle et reste incomplète.

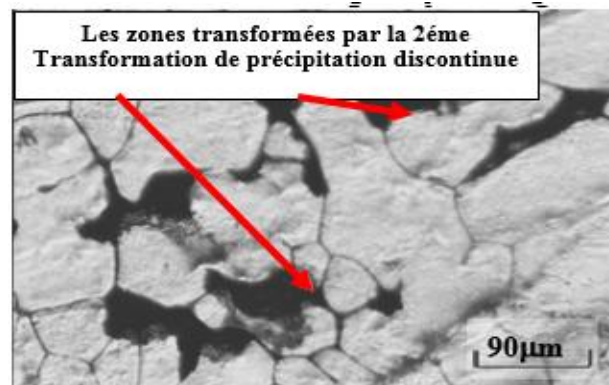


Figure 10: Alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% brut de coulée maintenu 10 jours à 20°C. Visualisation au microscope optique des zones transformées par la 2ème transformation de précipitation discontinue.

Pour des maintiens prolongés à la température ambiante la [Figure 10](#) montre les zones transformées par le grossissement discontinu qui est responsable de survieillissement et qui se manifeste par un mécanisme de réaction discontinue avec précipitation lamellaire grossière et incomplète. En général, cette réaction est caractérisée par une texture lamellaire localisée au voisinage des joints de grains.

La force motrice de cette précipitation discontinue lamellaire provient probablement du reste de la sursaturation bien que cette dernière soit partiellement réduite par la transformation discontinue et reste insuffisante pour la déclencher dans l'ensemble du grain et reste seulement localisée aux voisinages des joints de grains. Cette deuxième réaction discontinue est d'abord durcissante (précipités fins) puis adoucissante (précipités lamellaires grossiers).

Par ailleurs, les observations au microscope électronique à balayage ([Figure 11a](#)) montrent une apparition très limitée des précipités grossiers localisés au voisinage de quelques joints de grains ce qui est en bon accord avec les courbes de dureté où le survieillissement n'entraîne qu'un très léger adoucissement. Ces précipités grossiers ont été analysés qualitativement par l'EDAX ([Spectre 11b](#)). Ces analyses mettent en évidence la présence simultanée de Pb et Sr et Ag et l'absence du calcium, ce qui montre que le calcium ségrège au centre du grain.

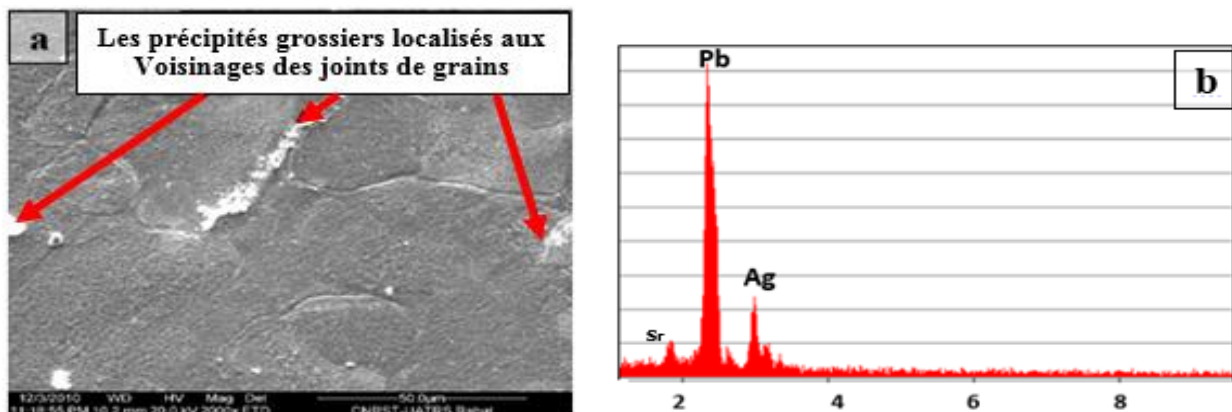


Figure 11 : Alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% brut de coulée trempé à l'eau et vieilli un an et demi à 20°C. (a) Visualisation par le MEB : des précipités grossières. (b) Spectre des microanalyses qualitatives obtenu par l'EDAX sur les précipités grossiers.

3.2. Influence de la concentration de l'argent: étude de l'alliage fortement chargé en Ag ; alliage (PbCa0,058%Sr0,12%0,3%Ag)

La [Figure 12](#) montre l'évolution de la dureté en fonction de temps de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% maintenu aux températures ambiante et 80°C. L'étude comparative des courbes de duretés de la figure 10 et celles de la [Figure 5](#) relatives à l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% montre que les mécanismes de leur durcissement structural sont identiques mais la cinétique des transformations durcissantes semble être accélérée dans le cas des de l'alliage à forte teneur en argent.

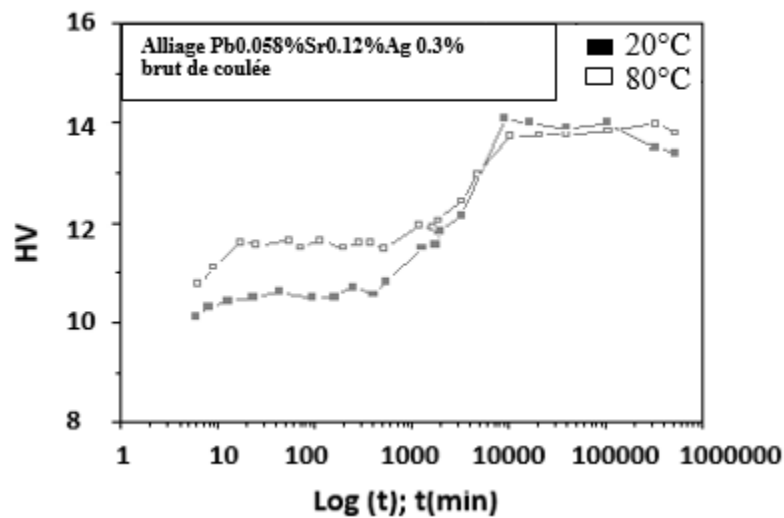


Figure 12: Evolution de la dureté en fonction du temps de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% brut de coulée trempé à l'eau aux températures ambiante et 80°C.

L'effet des ajouts mineurs de l'argent se traduit par une accélération des processus de la 1^{ère} transformation discontinue durcissante responsable du vieillissement et un ralentissement de ceux de sa 2^{ème} étape. En effet, à 20°C et à forte teneur en argent (0,3% en poids), la 2^{ème} transformation durcissante ne démarre qu'au bout d'environ 400 min au lieu de 300 min seulement pour la faible teneur en argent (0,07%).

Cette 2^{ème} transformation culmine la dureté à une valeur maximale à environ 14 HV, obtenue au bout de 6 jours de maintien au lieu de 2 jours seulement dans le cas des alliages à faible teneur en argent (0,07%). En outre, en présence de l'argent, les valeurs de la dureté finale mesurées (après un an et demi de maintien à 20°C) de ces alliages PbCa0,058%Sr0,12%*x*%Ag (*x*=0,07%;0,3%) est liée aussi essentiellement à leur degré de sursaturation en Ag, elle est de 13 HV et de 13,5 HV respectivement.

A 80°C, les transformations sont activées thermiquement pour les deux alliages, mais leurs cinétiques permettent cependant de faire les mêmes remarques qu'à la température ambiante concernant l'influence de la concentration de l'argent sur les processus de vieillissement et de survieillissement de ces alliages.



Figure 13 : Visualisation des déplacements des joints de grains dans l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% maintenu à 80°C après 3 attaques chimiques successives après la trempe : $\Delta t=10$ min.

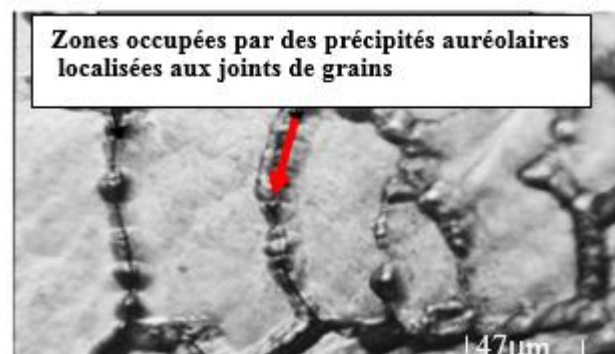


Figure 14: Visualisation des précipités sous forme d'auréoles localisées aux joints de grains de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% maintenu à 20°C.

Aussi, nous remarquons pour le vieillissement à 80°C que les zones occupées par le mélange eutectique sont plus larges (Fig.15) et présentent pour des temps de maintien prolongés la formation particulière de dendrites arborescentes plus marquées. Ces dernières retardent un peu le survieillissement dans le temps à 80°C. Les essais de la microdureté pratiqués sur ces dendrites arborescentes et leur voisinage (Fig. 15c) donnent des valeurs d'environ 12 à 12,5 HV respectivement, ce qui est conforme à la courbe de la dureté à 80°C.

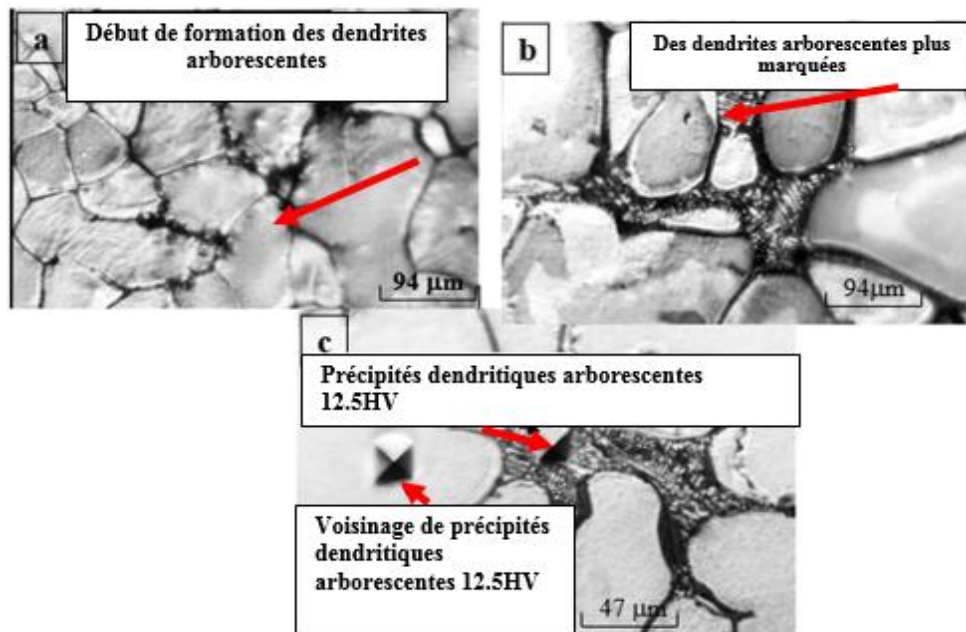


Figure 15: Visualisation des zones occupées par le mélange eutectique localisées aux joints de grains de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% maintenu à 80°C. (a) Début de formation des dendrites arborescentes, (b) Des dendrites arborescentes plus marquées et (c) Les essais de la microdureté pratiqués sur les précipités dendritiques arborescents et leur voisinage.

Par ailleurs, pour des alliages à fortes teneurs en argent et quel que soit la température de maintien, nous remarquons que le vieillissement n'entraîne qu'un léger adoucissement des alliages vieillis (environ 0,5 HV) et la dureté semble ensuite se stabiliser à environ 13 HV pour des maintiens prolongés dans le temps. Les observations au microscope optique et les mesures de la microdureté pratiquées sur l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% montrent que les mécanismes de durcissement structural sont identiques au cas de l'alliage à faible teneur en Ag. La 1^{ère} réaction est une transformation discontinue durcissante accélérée (Fig. 13) qui se fait partiellement lors du refroidissement ce qui traduit la dureté initiale de la trempe qui est de l'ordre de 9 HV. La 2^{ème} transformation est une réaction de précipitation discontinue lamellaire localisée aux voisinages des joints de grains. Cette seconde réaction est d'abord durcissante (précipités fins) puis faiblement adoucissante (précipités grossiers) conformément à la Figure 12 des variations de la dureté.

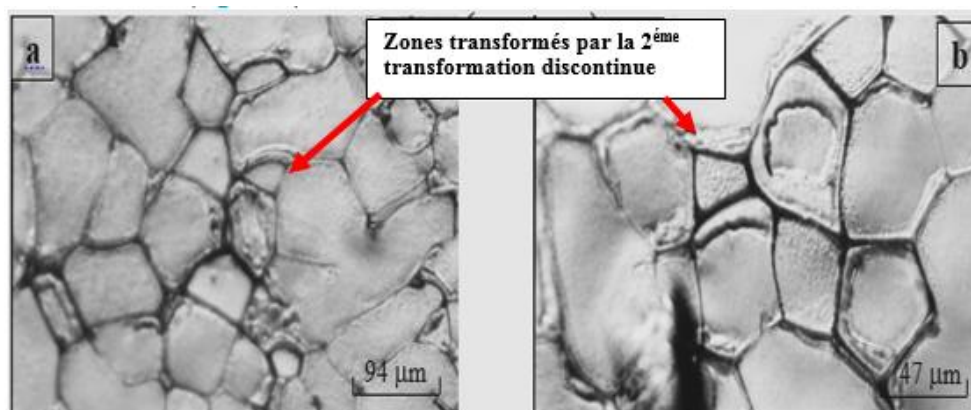


Figure 16 : Alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% brut de coulée maintenu 2 jours à 80°C. Visualisation au microscope optique des zones transformées par la 2^{ème} transformation discontinue.

Par ailleurs, le vieillissement à 20°C est caractérisé par une réaction de précipitation sous forme des auréoles qui proviennent du mélange eutectique PbAg (Fig. 14). Pour des temps de maintien assez longs (quelques jours) à la température 80°C, la Figure 16 montre les zones transformées par la 2^{ème} transformation de précipitation discontinue qui est d'abord durcissante puis

adoucissante. Les observations métallographiques et les empreintes de la microdureté montent que le survieillissement de l'alliage brut de coulée PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% est régi par une précipitation discontinue adoucissante (Figure 17).

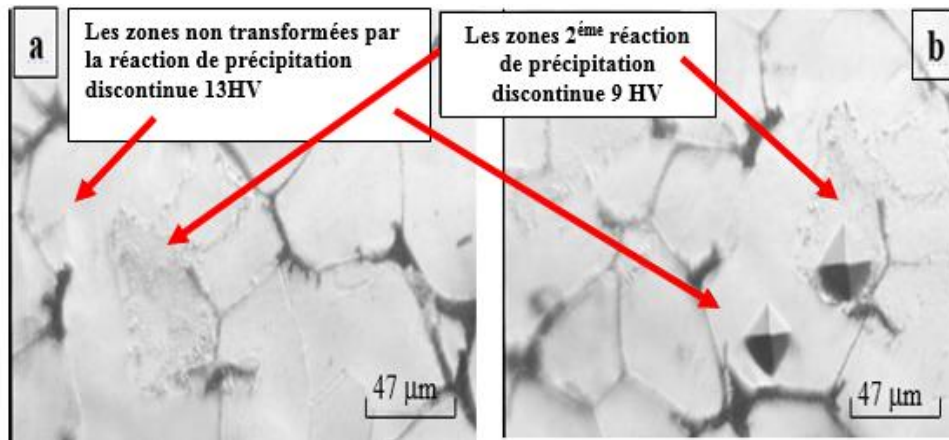


Figure 17: Alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,3% brut de coulée vieilli 10 mois à 20°C : a) Visualisation des zones transformées par la précipitation discontinue adoucissante, b) Empreintes de mesure de la microdureté

3.3. Influence de la réhomogénéisation (étude de l'alliage réhomogénéisé PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07%)

La Figure 18 montre l'évolution de la dureté en fonction de temps de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% maintenu aux températures ambiante et 80°C. L'étude comparative des courbes de duretés de la figure 18 et celles de la Figure 5 relatives à l'alliage brut de coulée montre que les mécanismes de leur durcissement structural sont identiques mais la cinétique des transformations durcissantes semble retardée dans le cas des alliages exempts de cellules de ségrégation.

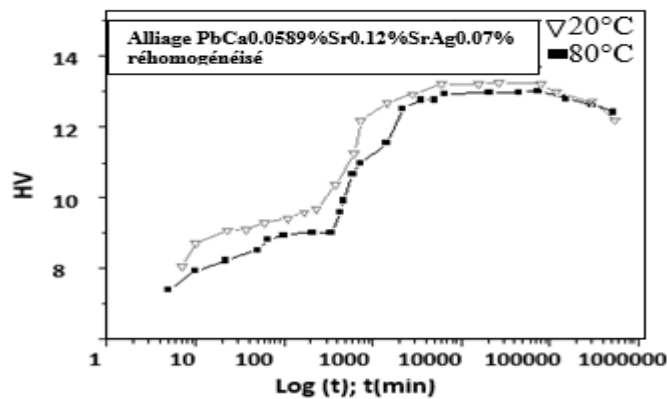


Figure 18: Alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% réhomogénéisé puis trempé à l'eau. Evolution de la dureté en fonction du temps à 20 et 80°C.

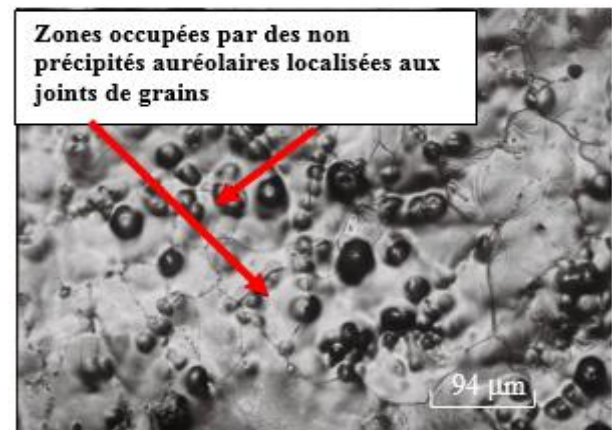


Figure 19: Structure de la trempe de l'alliage PbCa0,058%Sr0,12%Ag0,07% réhomogénéisé trempé à l'eau parquée par la présence des zones de mélange eutectique qui ne sont pas dissoutes par le traitement de réhomogénéisation.

Les observations métallographiques de la structure de la trempe montrent l'existence d'auréoles (colonies) qui sont localisées aux voisinages des joints de grains comme dans le cas des alliages bruts de coulée (Fig. 19). Par ailleurs nous remarquons que les zones occupées par le mélange eutectique sont élargies avec le temps (Fig. 20 a- b). Les essais de la microdureté pratiqués sur ces zones et leur voisinage (figure 20 c) donnent des valeurs d'environ 8,5 et 7 HV respectivement. Les propriétés mécaniques obtenues par les solutions solides de nos alliages PbCaSrAg sont identique à ceux des alliages de plomb PbCdBi [21], PbCdBiSn [20], PbSbAl [22] et PbCdBiMg [23, 24] pour les grilles de batteries.

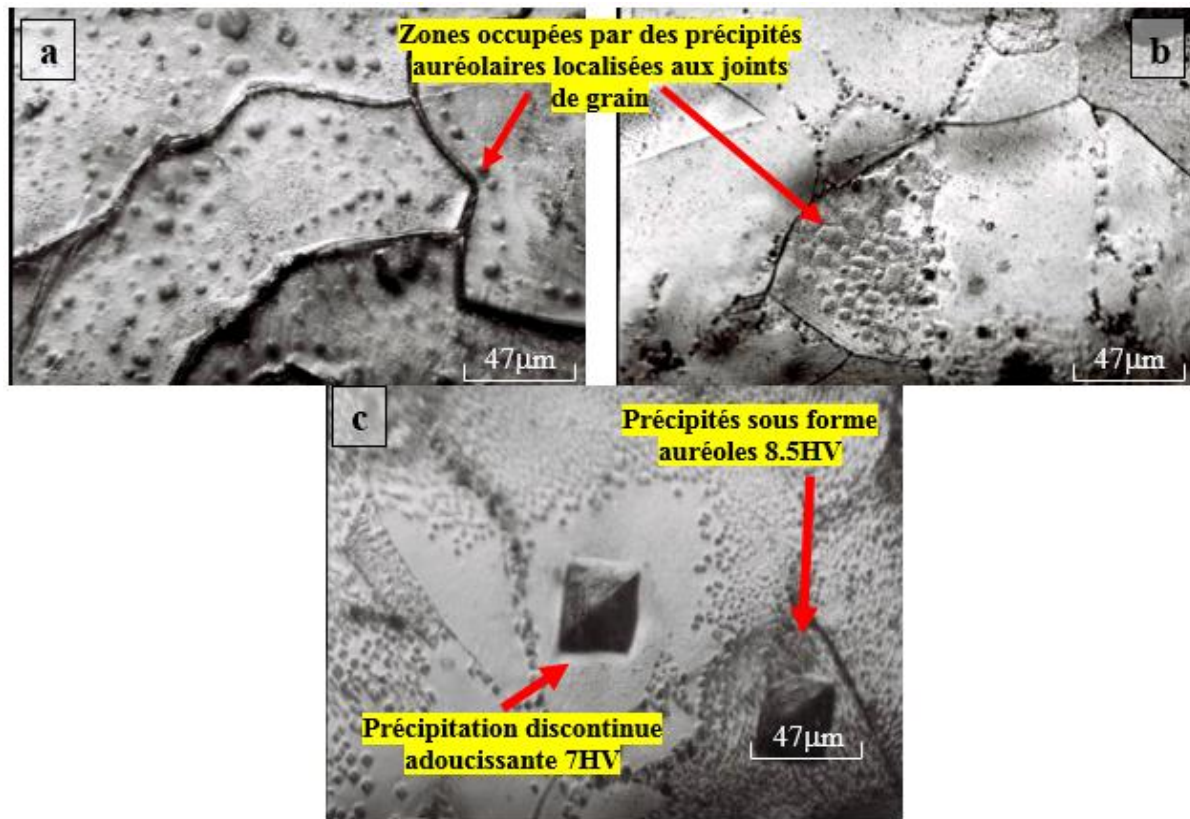


Figure 20: Visualisation des précipités sous forme d'auréoles localisées aux joints de grain de l'alliage réhomogénéisé PbCa_{0,058%}Sr_{0,12%}Ag_{0,07%}. a) : vieilli 10 min à 20°C, (b) : vieilli une heure à 20°C et (c) : Les essais de la microdureté pratiqués sur les précipités sous forme d'auréoles.

4. Conclusion

Comparativement aux alliages PbCa_{0,058%}Sr_{0,12%}. Les mécanismes de durcissement structural des alliages PbCaSrAg sont analogues à ceux des alliages exempts de l'argent. L'évolution de la structure de trempe des alliages PbCaSrAg vers l'état d'équilibre se fait en deux stades dont les forces motrices proviennent principalement de la sursaturation de la matrice en solutés :

Le premier stade se fait par deux transformations durcissantes: la 1^{ère} est une réaction qui commence au cours du refroidissement et qui s'initie aux joints de grains où dans les sous joints dendritiques dans le cas des alliages bruts de coulée. Cette réaction est durcissante et se fait par l'avancement des fronts réactionnels. Sa cinétique est de plus en plus lente, et permet d'obtenir une dureté d'environ 9HV. La 2^{ème} transformation durcissante prend naissance tardivement après l'autre et elle permet d'atteindre une valeur de dureté maximale d'environ 13,5HV. La phase ultime de cette 2^{ème} transformation se manifeste par l'apparition de précipités fins localisés aux voisinages des joints de grains.

Le deuxième stade est une réaction de précipitation discontinue lamellaire. Cette deuxième réaction discontinue est d'abord durcissante puis adoucissante (précipités lamellaires grossiers). Les microanalyses qualitatives par l'EDAX sur ces précipités montrent la présence simultanée du plomb, strontium et l'argent et l'absence du calcium. Cette réaction entraîne un léger adoucissement.

Les processus du durcissement structural sont identiques quelque soit l'état structural de l'alliage. Cependant, pour l'alliage réhomogénéisé la cinétique des transformations régissant les mécanismes de son durcissement structural est très lente. Ceci est dû essentiellement à la réduction des sites d'amorçage des transformations durcissantes à savoir les cellules dendritiques observées dans les alliages bruts de coulée,

Par ailleurs, l'influence de l'argent sur le durcissement des alliages PbCaSr se traduit par une amplification de la dureté maximale d'environ deux unités (2HV), une accélération des processus de la 1^{ère} transformation durcissante responsable du vieillissement et un ralentissement de ceux de la 2^{ème} étape. Par ailleurs, au fur et mesure que la concentration en argent augmente, le volume des zones du mélange eutectique PbAg s'élargit.

References

1. Rand D.A.J., Boden D.P., Lakshmi C.S., Nelson R.F., Prengaman R.D., *Journal of Power Sources*. 107 (2002) 280-300.
2. Bouirden L., Hilger J.P., Hertz J., *Journal of power sources*. 33 (1991) 27-50.
3. Kelly D.E., " The influence of ternary additions on the kinetics of discontinuous precipitation of lead-calcium alloys ", Thesis Ph.D. Université de Waterloo, Ontario Canada. (1985).
4. Prengaman R.D., *Journal of power source*. 78 (1999) 123-129.
5. Fouache S., Chabrol A., Fossati G., Bassini M., Sainz M.J., Atkins L., *Journal of power sources*. 78 (1999) 12-22.
6. Mao G.W., Larson J.G., Rao P., *Journal of the institute of metals*. 97 (1969) 343-350.
7. Mao G.W., Larson J.G., Rao P., *Metallography*. (1969) 399-423.
8. Gulyaev, Sinter BB, Splavov, *Metallurgiya, Moscow*. (1984) 44.
9. Zantalla E., Ait Yassine Y., Aguzir A., Selhaoui N., Bouirden L., *Annales de Chimie Science des Matériaux*. 34(5) (2009) 297-311.
10. Bieker G., Bieker P. M., M. Winter, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 17 (2015) 8670– 8679.
11. Guilmin R., Lepretre J-C., *University of Grenoble Alpes. Thesis* (2016).
12. Cartigny Y., Fiorani J.M., Maître A., Vilasi M., *Thermochimica Acta*. 414 (2004) 197-202.
13. Marshall D., Chang Y.A., *Met. Trans*, 15 (1984) 43.
14. Karakaya I., Thompson W.T., *Bulletin of Alloys Phase Diagrams*. 9 (1987) 144-152.
15. Hilger J.P., Boulahrouf A., *Metallography*. (1990) 159-167.
16. *Metals Handbook 7*, 8^{ème} édition, A.S.M. éditeur. (1973) 297-134.
17. Bouirden L., *Thèse Université de Nancy I*, (1990).
18. Hilger J.P., Bouirden L., *Journal of Alloys and Compounds*. 236 (1996) 224-228.
19. Nabli H., Hilger J.P., *Annales de Chimie, Sciences des Matériaux*. 21 (1996) 33-47.
20. Nabli H., *Thèse de l'Université Ibn Zohr, Agadir Maroc*. P34/97 (1997).
21. Saissi S., Marbough K., Larouech M., Temraoui Y., Saad E., Zerrouk L., Manoun B., Ait Yassine Y., Bouirden L., *Journal of Science and Arts*. 4(29) (2014) 331-346.
22. Saissi S., Marbough K., Zerrouk L., Ibnlfassi A., Jourani A., Ait Yassine Y., Bouirden L., Rattal M., Saad E. *Journal of Science and Arts*, 1(30) (2015) 73-88.
23. Marbough K., Saissi S., Larouech M., Ait Yassine Y., Kaddami M., Zerrouk L., Ibnlfassi A., Saad E. *Journal of Science and Arts*, 3(32) (2015) 257-268.
24. Saissi S., Marbough K., Sabir F., Ben lenda O., Elhamzi S., Zerrouk L., Ibnlfassi A., Ait Yassine Y., Saad E. *Journal of Science and Arts*, 4(33) (2015) 363-377.

(2016); <http://www.jmaterenvironsci.com>