

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

N° 80 12603

(54) Perfectionnement aux alliages plomb-antimoine destinés à la réalisation des supports d'électrodes d'accumulateurs au plomb.

(51) Classification internationale (Int. Cl. ³). C 22 C 11/08; H 01 M 4/68.

(22) Date de dépôt..... 6 juin 1980.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée :

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 50 du 11-12-1981.

(71) Déposant : COMPAGNIE EUROPEENNE D'ACCUMULATEURS, société anonyme, résidant en France.

(72) Invention de : Gérard Dalibard et Nicole Viaud.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Michel Dalsace, SOSPI,
14-16, rue de la Baume, 75008 Paris.

Perfectionnement aux alliages plomb-antimoine destinés à la réalisation de support d'électrodes d'accumulateurs au plomb

L'invention concerne les alliages à base de plomb et d'antimoine contenant moins de 4% en poids d'antimoine, destinés à la réalisation
5 de supports pour électrodes d'accumulateurs au plomb.

Il est connu, notamment par le brevet japonais n° 37-5552 déposé le 25.8.60 par la Société Furukawa Battery Co Ltd d'introduire pour ces alliages une terre rare, plus précisément du cérium, pour améliorer l'affinage des grains et donc réduire les risques de fissuration
10 des supports.

Il est également connu, notamment par la demande de brevet français n° 78 21 502 déposé le 20 juillet 1978 par la Demanderesse d'introduire dans l'alliage plomb-antimoine non pas une terre rare, mais un mélange de terres rares, par exemple du Misch Metall, la
15 teneur globale en mélange de terres rares étant comprise entre 0,001 et 1%.

Cette caractéristique a pour effet que si l'on se place à la température de fabrication des supports d'électrodes, correspondant à la fusion de l'alliage dans un creuset, pour obtenir un affinage
20 équivalent, on doit travailler avec du cérium à une température avoisinant 500°C, alors qu'avec du Misch Metall on peut travailler à une température de l'ordre de 420°C.

A 420°C, on peut en effet introduire dans l'alliage plus de Misch Metall que de cérium et obtenir donc un meilleur affinage.

25 Autrement dit, pour permettre l'introduction d'une quantité plus importante de cérium, en vue d'obtenir la même valeur d'affinage qu'avec le Misch Metall à 420°C, il est nécessaire d'élever la température de fabrication des supports.

Or toute élévation de la température de fabrication conduit,
30 d'une part, à une augmentation de la consommation énergétique et, d'autre part, à un risque de détérioration de l'alliage par oxydation.

A 420°C, on a pu introduire dans l'alliage environ :

- 20 ppm (0,002%) de cérium, ou
- 50 ppm (0,005%) de lanthane, ou
- 35 - 50 ppm (0,005%) de praséodyne, ou
- 100 ppm (0,01%) de Misch Metall.

- 2 -

A cette température, avec le cérium, le lanthane et le praséodyne, on a obtenu un diamètre moyen des grains se situant entre 200 et 250 μ , alors qu'avec le Misch Metall, le diamètre moyen était de l'ordre de 130 μ .

5 Conformément à la présente invention on peut également introduire dans l'alliage plomb-antimoine mélange de terres rares, comportant en poids moins de 4% d'antimoine et de 0,001 à 1% de mélange de terres rares, du cuivre et éventuellement de l'arsenic et de l'étain.

Ainsi dans les alliages selon l'invention, la teneur en cuivre
10 est comprise entre 0,005% et 0,1% soit 50 g/tonne (50 ppm) et 1000 g/tonne (1000 ppm).

La teneur en arsenic est comprise entre 0 et 0,5%, celle en étain entre 0 et 0,8%.

On sait que dans un alliage plomb, antimoine, contenant éventuel-
15 lement de l'arsenic et de l'étain, l'introduction de cuivre permet d'affiner les grains et surtout de diminuer la corrosion intergranulaire.

C'est ainsi que pour un alliage comportant : 1,8% d'antimoine, 0,2% d'arsenic, 0,2% d'étain et 0,01% de cuivre (soit 100 ppm), le diamètre moyen des grains est de 300 μ .

20 Pour une température de fabrication des supports d'électrodes donnée, à 420°C, on n'a pu introduire dans l'alliage précédent que 14 ppm de cérium, ce qui a conduit à un diamètre moyen des grains d'environ 220 μ .

Par contre, on a pu introduire 100 ppm de Misch Metall, ce
25 qui a conduit à un diamètre moyen de grains d'environ 100 μ .

On constate donc que, pour une température de fabrication donnée, dans un alliage plomb, antimoine, cuivre, contenant éventuellement de l'arsenic et de l'étain, l'introduction d'une terre rare permet d'améliorer l'affinage et que lorsqu'on utilise un mélange de terres
30 rares, en particulier le Misch Metall, l'affinage est nettement amélioré, car la quantité de Misch Metall susceptible d'être introduite dans l'alliage à cette température est plus élevée.

Autrement dit, dans un alliage plomb, antimoine, cuivre, pour obtenir un affinage équivalent, avec le cérium, on serait obligé
35 d'utiliser une température de fabrication des supports de l'ordre

de 500°C, alors qu'avec le Misch Metall, cette température peut être de l'ordre de 420°C ; ceci conduit à une économie énergétique importante et à une diminution de la corrosion de l'alliage par oxydation.

L'avantage du Misch Metall est également observé par rapport
5 au soufre ; en effet, pour introduire 50 ppm de soufre dans un alliage plomb, antimoine, cuivre, il serait nécessaire d'utiliser une température de réalisation des supports supérieure à 460°C.

Ces résultats sont mis en évidence sur le graphique de la figure unique annexée, relatif à un alliage au plomb comportant 1,8% d'antimoine,
10 0,2% d'arsenic et 0,2% d'étain.

En abscisses, on a porté la teneur en cuivre en g/tonne ou ppm, en ordonnées le diamètre moyen des grains en microns.

La courbe (A) est relative à l'introduction de cuivre seul.

On voit par exemple que pour 200 ppm de cuivre, le diamètre
15 des grains est de l'ordre de 220 μ , pour 400 ppm 135 μ et pour 600 ppm 85 μ .

La courbe (B) est relative à l'introduction de cuivre et de 100 ppm de Misch Metall. On peut constater que le diamètre moyen des grains se situe aux environs de 80 à 100 μ , quelle que soit la quantité de cuivre ajoutée et en particulier lorsque cette dernière
20 est inférieure à 200 ppm.

Ainsi, lorsque la teneur en cuivre est de 0,01%, soit 100 g/tonne, en l'absence de Misch Metall, le diamètre moyen des grains est d'environ 300 μ , alors qu'il est de 100 μ lorsqu'on ajoute 100 ppm de Misch Metall.

25 La courbe (C) est relative à l'introduction de cuivre et de 50 g/tonne de soufre. On peut constater dans ce cas qu'on n'obtient des résultats équivalents au Misch Metall qu'en élevant la teneur en cuivre.

De plus, on a constaté que dans un alliage plomb-antimoine-
30 cuivre l'introduction de Misch Metall permet d'améliorer de 10 à 50%, suivant les conditions de coulée, la résistance à la corrosion du support en surcharge et au cyclage. Cette résistance à la corrosion est mesurée, de manière connue en soi, par l'observation de la perte de poids ainsi que par l'examen microscopique de la décohésion du
35 support.

- 4 -

On a ainsi testé les alliages suivants sur éprouvettes :

a/ Pb, Sb 1,8%, As 0,2%, Sn 0,2%, Cu 400 ppm

b/ Pb, Sb 1,8%, As 0,2%, Sn 0,2%, Cu 400 ppm, Misch Metall 93 ppm

Les conditions d'expérimentation étaient les suivantes :

- 5 L'éprouvette est plongée dans H_2SO_4 , de densité $d : 1,26$ à $25^\circ C$, puis est soumise à un potentiel variant en dents de scie de $0,6V$ à $1,6V$ par rapport à l'électrode au sulfate de mercure, soit $1,25V$ à $2,25V$ par rapport à l'électrode à hydrogène, à la vitesse de $10mV/s$.

On enregistre le courant pendant le balayage de potentiel.

- 10 La corrosion de l'échantillon se déduit de la différence entre la quantité d'électricité nécessaire pour former PbO_2 et celle correspondant à la réduction $PbO_2 \rightarrow PbSO_4$.

Au 25ème cycle, on a enregistré, pour l'alliage a) une corrosion de $0,19 \text{ mg/cm}^2$ et pour l'alliage b) $0,10 \text{ mg/cm}^2$, soit environ 50%

- 15 De plus, le dégagement d'oxygène au 25ème cycle à $1,6V$ correspond à un courant de 20 mA/cm^2 pour l'alliage a), et 14 mA/cm^2 pour l'alliage b).

Le Misch Metall est donc avantageux à la fois pour la corrosion et pour le dégagement d'oxygène.

- 20 L'invention a bien entendu également pour objet les supports d'électrodes constitués par les alliages précédemment définis, les électrodes comportant de tels support et les accumulateurs au plomb comprenant ces électrodes.

REVENDEICATIONS

- 1/ Alliage à base de plomb et d'antimoine contenant moins de 4% en poids d'antimoine, destiné à la préparation de supports pour électrodes d'accumulateurs au plomb, contenant du cuivre et un mélange de terres
- 5 rares, la teneur en cuivre étant comprise entre 0,005 et 0,1%, celle en mélange de terres rares étant comprise entre 0,001 et 0,1%.
- 2/ Alliage selon la revendication 1, dans lequel le mélange de terres rares est constitué par du Misch Metall.
- 3/ Alliage selon la revendication 2, dans lequel la teneur en cuivre
- 10 est comprise entre 0,005 et 0,02%, celle en Misch Metall étant de l'ordre de 0,01%.
- 4/ Alliage selon l'une des revendications précédentes contenant en outre de l'arsenic, dont la teneur est inférieure à 0,5%.
- 5/ Alliage selon l'une des revendications précédentes contenant en
- 15 outre de l'étain, dont la teneur est inférieure à 0,8%.
- 6/ Supports pour électrodes constitués par un alliage selon l'une des revendications 1 à 5.
- 7/ Electrodes comportant des supports selon la revendication 6.
- 8/ Accumulateurs comportant des électrodes selon la revendication 7.

1/1

