



(72) MADELIN, BERTRAND, FR

(72) ALBERT, LUC, FR

(71) METALEUROP S.A., FR

(51) Int.Cl.⁷ H01M 4/16, H01M 4/73, H01M 4/68, C22C 11/06

(30) 1997/07/25 (97/09485) FR

(54) **PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE GRILLES
POSITIVES D'ACCUMULATEURS, ET GRILLE POSITIVE
OBTENUE SELON UN TEL PROCEDE**

(54) **METHOD FOR THE CONTINUOUS MANUFACTURE OF
POSITIVE BATTERY GRIDS AND POSITIVE GRIDS
OBTAINED BY SAID METHOD**

(57) L'invention concerne un procédé de fabrication en continu de grilles positives d'accumulateurs au plomb acide, qui comprend les étapes suivantes: a) on prépare un alliage de plomb qui comprend du calcium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,04 % et 0,12 %, de l'étain à une concentration relative en poids inférieure à 3 %, de l'aluminium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,001 % et 0,035 %, et du baryum, à une concentration relative en poids comprise entre 0,02 % et 0,1 %, b) on réalise une coulée continue dudit alliage de plomb, c) on traite mécaniquement ladite coulée continue d'alliage pour former lesdites grilles positives.

(57) The invention concerns a method for the continuous manufacture of acid lead positive battery grids, comprising the following steps: a) preparing a lead alloy containing calcium, at a relative concentration ranging between 0.04 wt.% and 0.12 wt.%, of tin at a relative concentration less than 3 wt.%, aluminium, at a relative concentration ranging between 0.001 wt.% and 0.035 wt.%, and barium, at a relative concentration ranging between 0.02 wt.% and 0.1 wt.%; b) carrying out a continuous casting of said lead alloy; c) mechanically treating said continuous alloy casting to form said positive grids.

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE
Bureau international

DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets ⁶ : H01M 4/16, 4/73, C22C 11/06, H01M 4/68	A1	(11) Numéro de publication internationale: WO 99/05732 (43) Date de publication internationale: 4 février 1999 (04.02.99)
--	-----------	---

(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR98/01643

(22) Date de dépôt international: 24 juillet 1998 (24.07.98)

(30) Données relatives à la priorité:
97/09485 25 juillet 1997 (25.07.97) FR

(71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): METALEUROPS S.A. [FR/FR]; Le Périple 1, 68, rue Roger Salengro, F-94120 Fontenay-sous-Bois (FR).

(72) Inventeurs; et
(75) Inventeurs/Déposants (US seulement): MADELIN, Bertrand [FR/FR]; Domaine des Gâtines, 8, rue Odilon Redon, F-78370 Plaisir (FR). ALBERT, Luc [FR/FR]; 13, rue de Bures, F-78990 Elancourt (FR).

(74) Mandataires: MARTIN, Jean-Jacques etc.; Cabinet Regimbeau, 26, avenue Kléber, F-75116 Paris (FR).

(81) Etats désignés: AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, CA, CH, CN, CU, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, GB, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MD, MG, MK, MN, MW, MX, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZW, brevet ARIPO (GH, GM, KE, LS, MW, SD, SZ, UG, ZW), brevet eurasiatique (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publiée*Avec rapport de recherche internationale.**Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si des modifications sont reçues.*

(54) Title: METHOD FOR THE CONTINUOUS MANUFACTURE OF POSITIVE BATTERY GRIDS AND POSITIVE GRIDS OBTAINED BY SAID METHOD

(54) Titre: PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE GRILLES POSITIVES D'ACCUMULATEURS, ET GRILLE POSITIVE OBTENUE SELON UN TEL PROCEDE

(57) Abstract

The invention concerns a method for the continuous manufacture of acid lead positive battery grids, comprising the following steps:

a) preparing a lead alloy containing calcium, at a relative concentration ranging between 0.04 wt.% and 0.12 wt.%, of tin at a relative concentration less than 3 wt.%, aluminium, at a relative concentration ranging between 0.001 wt.% and 0.035 wt.%, and barium, at a relative concentration ranging between 0.02 wt.% and 0.1 wt.%; b) carrying out a continuous casting of said lead alloy; c) mechanically treating said continuous alloy casting to form said positive grids.

(57) Abrégé

L'invention concerne un procédé de fabrication en continu de grilles positives d'accumulateurs au plomb acide, qui comprend les étapes suivantes: a) on prépare un alliage de plomb qui comprend du calcium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,04 % et 0,12 %, de l'étain à une concentration relative en poids inférieure à 3 %, de l'aluminium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,001 % et 0,035 %, et du baryum, à une concentration relative en poids comprise entre 0,02 % et 0,1 %, b) on réalise une coulée continue dudit alliage de plomb, c) on traite mécaniquement ladite coulée continue d'alliage pour former lesdites grilles positives.

PROCEDE DE FABRICATION EN CONTINU DE GRILLES POSITIVES
D'ACCUMULATEURS, ET GRILLE POSITIVE OBTENUE SELON UN TEL
PROCEDE

La présente invention concerne de manière générale
5 les grilles d'accumulateurs au plomb acide pour batteries
et plus particulièrement un procédé de fabrication en
continu de grilles positives.

Les évolutions récentes du design des véhicules
automobiles ont conduit à des modifications des
10 conditions d'aération des compartiments moteurs. En
conséquence, la température régnant sous le capot d'un
compartiment moteur d'un véhicule automobile, a
considérablement augmentée et est actuellement de l'ordre
de 50°C à 55°C. Parmi les composants du moteur qui
15 souffrent de cette élévation de température, la batterie
de démarrage dite « sans entretien » ou « à recombinaison
de gaz » est particulièrement affectée.

En effet, le passage de la température de 30°C à
55°C, accroît considérablement la cinétique des processus
20 de transformation à l'état solide des alliages notamment
de ceux constituant les grilles positives des
accumulateurs de batteries de démarrage, et donc la
cinétique de corrosion desdites grilles.

En outre, dans les batteries stationnaires
25 utilisées pour le stockage d'énergie dans des contrées
chaudes, et dans les ensembles de batteries montées de
manière très compacte les unes contre les autres, les
grilles positives d'accumulateurs sont soumises à
d'intenses contraintes mécaniques et chimiques (phénomène
30 de corrosion).

Ainsi, on recherche des alliages pour grilles
positives d'accumulateurs toujours de plus en plus
performants, en particulier présentant une bonne

résistance à la corrosion et des propriétés mécaniques élevées constantes dans le temps.

Pour les batteries décrites ci-dessus, il est dès lors de plus en plus exclu d'utiliser des grilles positives dites à l'antimoine, et ce sont les alliages de plomb - calcium - étain qui sont depuis plusieurs années utilisés pour réaliser de telles grilles.

La teneur en étain dans l'alliage de plomb conditionne à la fois la tenue à la corrosion de l'alliage et la conductivité de l'interface entre la grille métallique positive et la matière active (oxyde de plomb) qu'elle supporte. Cette dernière caractéristique est particulièrement recherchée dans le cas des batteries de démarrage qui tout au long de leur vie, connaissent des cycles de charge - décharge répétés de plus en plus profonds.

Le calcium confère au plomb des propriétés mécaniques très intéressantes.

La solubilité du calcium dans la matrice de plomb est cependant conditionnée par la teneur en étain de l'alliage. Plus la teneur en étain est élevée, plus le calcium est insoluble à basse température. Pour de tels alliages de plomb au durcissement structural bien connu, face à une teneur en étain élevée, la teneur en calcium doit être fixée dans une gamme basse de concentration si on veut éviter l'apparition prématurée du phénomène de survieillissement. Le survieillissement, qui se développe aux joints de grains, se présente sous la forme de précipités $(\text{Pb}_{1-x}\text{Sn}_x)_3\text{Ca}$, et provoque une diminution des propriétés mécaniques de la zone affectée qui est sujette à une corrosion accélérée.

La teneur en étain étant fixée, elle détermine alors complètement la gamme des teneurs en calcium.

Les fabricants d'alliages plomb - calcium - étain ajoutent également une petite quantité d'aluminium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,001% et 0,035%, pour empêcher l'oxydation de l'alliage en fusion.

5 La tendance actuelle des industries manufacturières de batteries au plomb, est de privilégier la fabrication de grilles positives à l'aide de procédés d'élaboration en continu. Ces procédés d'élaboration de fabrication en continu sont plus productifs et permettent d'obtenir des
10 grilles de qualité constante.

Le principe de ces procédés de fabrication en continu de grilles positives est de réaliser une ébauche à partir d'une coulée continue d'alliage puis, de faire subir à cette ébauche une déformation mécanique plus ou
15 moins importante, soit lors d'une découpe et d'une expansion de l'ébauche soit lors d'un laminage pour réaliser les grilles positives à l'épaisseur désirée.

On entend ici par ébauche, le résultat de la solidification par refroidissement de la coulée
20 d'alliage.

Le choix de la teneur relativement basse en calcium, imposée par la teneur en étain, de l'alliage de plomb - calcium - étain utilisé pour la réalisation de grilles positives d'accumulateurs, a pour conséquence
25 l'obtention d'une taille de grain de plusieurs centaines de microns dans les coulées d'alliage réalisées dans une première phase d'un procédé de fabrication en continu de grilles, du type précité.

On constate alors que sur une épaisseur d'ébauche
30 de coulée de 1 millimètre, deux, voir maximum trois grains se sont développés dans l'épaisseur. Lorsqu'une telle ébauche de coulée d'alliage est soumise par la suite à un traitement mécanique soit lors d'une découpe -

expansion de la coulée - soit lors d'un laminage de cette dernière, l'alliage coulé à gros grains localise la déformation mécanique sur quelques rares joints de grains. En conséquence, il présente une plus faible
5 résistance à la corrosion et des caractéristiques mécaniques amoindries.

En effet, au même titre que l'élévation de la température, l'écrouissage (effet de la sollicitation mécanique de l'alliage) est un moteur du processus de
10 vieillissement et au delà du survieillissement de la microstructure dudit alliage.

Ainsi, lorsque de telles grilles positives en alliage de plomb réalisées selon un procédé connu de fabrication en continu, sont soumises aux conditions de
15 corrosion, elles développent une corrosion pénétrante aux joints de grains de l'alliage les constituant. Sous l'effet conjugué des contraintes générées par les produits de corrosion très volumineux et des sollicitations provenant de la matière active positive
20 (oxyde de plomb), la taille des grilles positives ainsi fabriquées s'accroît, détériorant progressivement le contact électrique entre les grilles et la matière active et pouvant conduire finalement au court-circuit de la batterie.

25 Lorsque l'ébauche issue de la coulée d'alliage plomb - calcium - étain est ultérieurement laminée, on observe alors que la structure de coulée est bouleversée. Les grains de cette structure sont affinés pour la plupart et orientés dans le sens du laminage. Il en
30 résulte alors une bien meilleure tenue à la corrosion.

Cependant, à l'examen de la microstructure de laminage, on observe que l'alliage est constitué d'une alternance de couches à grains fins ayant subis un

écrouissage important (zone de recristallisation) et des couches à gros grains, signatures de la microstructure de coulée.

5 L'expansion ultérieure de cette ébauche de coulée d'alliage laminée affecte alors différemment ces différentes zones et provoque localement des sites de survieillissement.

10 Il a d'ailleurs pu être constaté une chute dramatique des propriétés mécaniques et de tenue à la corrosion, après avoir fait vieillir, six mois à 60°C, des grilles positives constituées par un alliage de plomb (de composition : Ca = 0,075%, Sn = 1,2%, Al = 0,03%) issu d'un tel procédé de fabrication en continu.

15 Ainsi, il est clair que le traitement mécanique de l'ébauche coulée d'un alliage plomb - calcium - étain suivant un procédé de fabrication en continu de grilles positives, conduit à une microstructure altérée ou porteuse de sites de vieillissement prématuré, les telles grilles positives ainsi obtenues présentant une plus
20 faible résistance à la corrosion et des caractéristiques mécaniques amoindries.

Afin de pallier les inconvénients précités, la présente invention propose un nouveau procédé de fabrication en continu de grilles positives
25 d'accumulateurs au plomb acide, qui permet d'obtenir des grilles positives présentant une dureté élevée, une capacité à conserver des propriétés mécaniques de haut niveau, constantes au cours du temps, et une bonne résistance à la corrosion.

30 Plus particulièrement, le procédé de fabrication en continu conforme à l'invention comprend les étapes suivantes :

a) on prépare un alliage de plomb qui comprend du calcium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,04% et 0,12%, de l'étain à une concentration relative en poids inférieure à 3%, de l'aluminium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,001% et 0,035%, et du baryum, à une concentration relative en poids comprise entre 0,02% et 0,1%,

b) On réalise une ébauche à partir d'une coulée continue dudit alliage de plomb,

10 c) on traite mécaniquement ladite ébauche pour former lesdites grilles positives.

L'analyse fine de la microstructure de l'alliage constituant lesdites grilles positives obtenues selon le procédé conforme à l'invention, a permis de constater que 15 l'étain est rejeté dans l'espace intercellulaire à l'état de précipité du type $\text{Sn}_3\text{Ba}_{0,9}\text{Ca}_{0,1}$. Un tel précipité permet de stabiliser la microstructure de l'alliage. Il en résulte que le choix des concentrations en étain et en calcium pour l'alliage s'en trouve libéré. De plus hautes 20 teneurs en calcium peuvent être utilisables car dans un tel alliage de plomb - calcium - étain additionné de baryum, les hautes teneurs en calcium n'induisent pas une accélération du survieillissement de l'alliage. Les joints de grains restent d'une remarquable finesse lors 25 de tests de vieillissement à 60°C sur plusieurs milliers d'heures par exemple.

Il est alors possible selon l'invention de combiner adéquatement les concentrations relatives en poids respectives de l'étain (pour la tenue en corrosion), du 30 calcium (pour la finesse du grain) et de baryum pour obtenir une ébauche de coulée d'alliage présentant une finesse de grains désirée c'est à dire de petite taille et s'étendant uniformément dans toutes les directions.

Ainsi selon l'invention, on réalise des grilles positives de faible épaisseur, d'environ un millimètre, dans lesquelles de nombreux grains dans l'épaisseur sont cristallisés, de telles grilles étant alors moins sensibles à une corrosion fissurante.

En outre, La microstructure de l'ébauche issue de la coulée continue d'alliage de plomb réalisée selon l'invention, supporte sans s'altérer dans le temps (survieillissement), le traitement mécanique pour la mise en forme définitive desdites grilles positives. En effet, il a été constaté une absence de transformation de la microstructure de coulée sous l'effet conjugué de la température, de l'écrouissage et du temps, qui confère aux grilles positives une tenue à la corrosion améliorée.

Le processus de corrosion desdites grilles positives se développe de manière uniforme sur les grains de l'alliage au lieu d'attaquer préférentiellement les joints de grains. A perte de poids identique, les grilles positives obtenues selon le procédé conforme à l'invention, qui contiennent du baryum, conservent mieux leurs caractéristiques mécaniques et leurs dimensions que les grilles positives de l'état de la technique qui sont dépourvues de baryum.

Selon un mode de réalisation du procédé selon l'invention, à l'étape a) on prépare un alliage de plomb dont la concentration relative en poids de calcium est comprise entre 0,05% et 0,11%, la concentration relative en poids d'étain est comprise entre 0,5% et 2,5% et la concentration relative en poids de l'aluminium est comprise entre 0,0016% et 0,025%.

Préférentiellement, conformément au procédé selon l'invention, à l'étape a) on prépare un alliage de plomb qui comprend une concentration relative en poids de

calcium égale environ à 0,11% et une concentration relative en poids de baryum égale environ à 0,084%.

Un tel alliage présente une structure de grains encore plus fine et stable dans le temps.

5 Selon un mode de réalisation du procédé conforme à l'invention, à l'étape b) on forme une bande d'alliage dont l'épaisseur correspond à l'épaisseur de grilles visée et à l'étape c) on déploie ladite bande d'alliage en une suite de grilles positives.

10 Selon une variante du procédé conforme à la présente invention, à l'étape b) on forme des grilles épaisses et à l'étape c) on lamine lesdites grilles à l'épaisseur désirée.

15 Selon une autre variante du procédé conforme à l'invention, à l'étape b) on forme une bande d'alliage épaisse et à l'étape c) on lamine ladite bande d'alliage à l'épaisseur désirée puis on déploie ladite bande laminée en une suite de grilles positives.

20 La présente invention propose également des grilles positives d'accumulateurs au plomb acide fabriquées selon le procédé précité.

25 D'autres aspects, et avantages de la présente invention apparaîtront mieux à la lecture de la description détaillée suivante, faite en référence aux dessins annexés, sur lesquels :

- La figure 1 montre la microstructure d'alliage d'une grille positive d'accumulateur obtenue selon un procédé de fabrication en continu de l'état de la technique, vue en coupes transversales et
30 longitudinales,
- La figure 2 montre la microstructure d'alliage d'une grille positive vue en coupe transversale et

horizontale, obtenue selon le procédé de fabrication en continu conforme à la présente invention,

- La figure 3 illustre le comportement en corrosion de deux alliages, un premier exempt de baryum et un
5 deuxième comprenant du baryum (préparé lors de l'étape a) du procédé selon l'invention),

- La figure 4 montre deux microstructures de deux grilles positives d'alliage de plomb avec et sans baryum, obtenues par coulée en continu d'une bande
10 d'alliage, laminage et expansion de la bande d'alliage laminée,

- La figure 5 montre la microstructure d'alliage d'une grille positive obtenue selon une variante préférentielle du procédé conforme à l'invention.

15 Les alliages sont préparés de la façon suivante :

On utilise comme alliages de base des alliages commerciaux de seconde fusion. La composition relative en poids de ces alliages est indiquée dans les tableaux I et II. On ajoute du plomb dit doux (de première fusion)
20 quand il faut diluer la teneur des éléments contenus dans les alliages commerciaux. Sa composition est donnée dans le tableau III. On ajoute également des alliages-mères Pb-19% Sn, Pb-0,4% Ba et Pb-0,14% Ca-0,13% Ba suivant les cas.

25 Les matériaux décrits en références aux figures 1, 2, 3 ont été coulés pour former une bande à l'épaisseur désirée puis déployée. Le métal en fusion était maintenu à 400°C et la température du tambour de coulée était fixée à 40°C. La vitesse de coulée fut de 15 m/min et
30 l'épaisseur du feuillard était de 1mm.

Les matériaux décrits aux figures 4 et 5 ont été coulés en bande de 7 mm d'épaisseur et une vitesse de

refroidissement de 40°C/s à partir d'un alliage fondu à 450°C.

La figure 1 montre des coupes transversales et horizontales d'une grille positive d'un alliage de plomb contenant en concentration relative en poids, 0,069% de calcium, 1,24% d'étain et 0,0016% d'aluminium. Cette grille est obtenue selon un procédé de l'état de la technique en continu à partir d'un alliage de plomb exempt de baryum, par réalisation d'une coulée continue d'une bande dudit alliage à l'épaisseur désirée et expansion de la bande sous la forme de suite de grilles.

Les coupes représentées ont été réalisées sur un matériau non vieilli. On peut constater que le réactif de révélation de la microstructure d'alliage de cette grille a attaqué préférentiellement de nombreux grains, signe d'un vieillissement prématuré de la structure. On peut noter également que dans l'angle des deux brins, la microstructure de l'alliage de la grille est typique d'un matériau recristallisé sous l'effet d'un travail mécanique subi. Cette zone de la grille est nettement plus sensible à la révélation et sera donc aussi plus sujette à la corrosion lorsque la grille sera en service.

La figure 2 montre des coupes transversale (microstructure du dessus) et horizontale (microstructure du dessous) d'un alliage d'une grille positive d'accumulateur réalisée selon le procédé conforme à l'invention, et constituée plus particulièrement d'un alliage de plomb qui contient en concentration relative en poids, 0,071% de calcium, 1,22% d'étain et 0,002% d'aluminium ainsi que 0,04% de baryum. La grille est obtenue plus particulièrement par la formation d'une coulée continue dudit alliage de plomb précité pour former une bande à l'épaisseur désirée. Puis on a déployé

sous la forme d'une suite de grilles la bande d'alliage obtenue lors de la coulée continue.

On constate sur la figure 2 que la microstructure d'alliage de la grille a complètement conservée sa structure de coulée, signe de l'absence complète de vieillissement à l'issue du traitement mécanique de la coulée. Un tel alliage présentera alors une résistance à la corrosion accrue ainsi que des bonnes propriétés mécaniques constantes dans le temps.

La figure 3 montre des faciès de corrosion d'alliage de deux grilles positives, la première grille positive (faciès du dessus) est obtenue selon un procédé de l'état de la technique et est constituée par un alliage de plomb - calcium - étain - aluminium exempt de baryum ($\text{Ca} = 0,05\%$, $\text{Sn} = 0,65\%$, $\text{Al} = 0,004\%$) et la deuxième grille (faciès du dessous) est obtenue selon le procédé conforme à l'invention à partir d'un alliage de plomb comprenant les mêmes concentrations relatives en poids en calcium, étain et aluminium et un ajout de baryum à une concentration relative en poids de $0,028\%$.

Après cinq jours, à 50°C , au potentiel de 1,45 Volt par rapport à l'électrode au sulfate de mercure, le faciès de corrosion de l'alliage sans baryum constituant la grille positive de l'état de la technique, est nettement de type intergranulaire alors que pour la seconde grille positive obtenue selon le procédé conforme à l'invention, la corrosion de l'alliage est uniforme. On notera, en ce qui concerne la grille obtenue selon le procédé conforme à l'invention, l'affinement de la taille des grains de l'alliage.

La figure 4 montre le changement de microstructure entre une grille positive d'un alliage de plomb (contenant en concentration relative en poids $\text{Ca}=0,076\%$,

Sn=0,7% et Al=0,025%) sans baryum (microstructure du dessus), qui a été de manière classique coulé en continu, laminé et déployé et une grille positive d'alliage de plomb obtenue selon l'invention (microstructure du dessous), par la réalisation d'une ébauche de coulée continue d'alliage de plomb (Ca=0,076%, Sn=0,7% et Al=0,025%) additionné de baryum pour former une bande épaisse, laminage de la bande épaisse à l'épaisseur voulue et expansion de cette bande sous la forme d'une suite de grilles. On notera l'effet très affinant de l'apport de 0,08% de baryum sur la microstructure de l'alliage qui constitue la grille positive obtenue selon l'invention.

La figure 5 illustre qu'une structure de grains d'alliage de plomb (contenant une concentration relative en poids d'étain égale à environ 0,7 %) encore plus fine et stable dans le temps (vieillissement de 10 000 heures à 60°), s'obtient selon l'invention sous l'effet combiné du choix d'une teneur élevée en calcium Ca = 0,11% (concentration relative en poids) et de l'ajout de baryum Ba = 0,0843% concentration relative en poids).

Exemples

25 Exemple 1.

Les performances mécaniques des matériaux des figures 1 et 2 ont été caractérisées par mesure de la dureté Vickers sous 2 kg, soit directement après expansion en grille, soit après quelques milliers d'heures à 60°C.

Tableau IV

Dureté en fonction du temps et de l'ajout de baryum

Durée de vieillissement	Alliage sans Ba	Alliage avec Ba
72 h	19 Hv	22 Hv
1000 h	16.7 Hv	21 Hv
4000 h	15.6 Hv	21 Hv

- 5 On constate non seulement la diminution de la dureté du matériau non dopé en baryum mais encore le niveau de caractéristiques mécaniques plus élevé de ce dernier sans altération au cours du temps.

Exemple 2.

- 10 Les matériaux, montrés à la figure 3 ont été suivis pour leur performance mécanique juste après leur élaboration et après leur avoir fait subir une étape de vieillissement de 192 heures à 60°C et des essais de corrosion de 120 heures à 50°C. La mesure de dureté est
- 15 réalisée à l'aide d'un microduromètre (charge de 25 grammes), sous microscope, afin de mesurer la dureté des zones surveillées.

Tableau V

Mesure de la microdureté d'alliage dopé ou non en baryum

20

Alliage sans baryum		Alliage avec baryum	
Zone non vieillie	Zone vieillie	Zone non vieillie	Zone un peu affectée
15.3 Hv	11.3 Hv	18.5 Hv	19.7 Hv
21.9 Hv	11 Hv	19.7 Hv	19.7 Hv
20.1 Hv	12.9 Hv	20.1 Hv	16.5 Hv
	11.3 Hv	21 Hv	24.5 Hv
			21 Hv
moyenne 19.1Hv	Moyenne 11.6Hv	Moyenne 19.8Hv	Moyenne 20.3Hv

On constate l'étonnante conservation des performances de l'alliage avec baryum et de la microstructure qui ne souffre pas de survieillissement.

5 Exemple 3.

Des ébauches de 7mm d'épaisseur ont été coulées puis laminées avec un facteur d'écrouissage de 68%. A titre de comparaison un alliage de coulée et laminage industriels selon l'état de la technique est décrit également. Le tableau VI suivant donne l'évolution de la dureté dans le temps à 60°C.

Alliage A Ca=0.073%, Sn=1.23%, Al=0.0091%

15 Alliage B Ca=0.09%, Sn=1.27%, Al=0.025%, Ba=0.026% (matériau de laboratoire)

Alliage C Ca=0.076%, Sn=1.19%, Al=0.0167% (matériau industriel)

Tableau VI

20 Evolution de la dureté en fonction du temps

Durée de vieillissement	Alliage A	Alliage B	Alliage C
46 h	19.7	22.9	19
480 h	17.2	22.6	18.5
2300 h	15.6	20.7	17
3300 h	14.5	19	14

On observe que les conditions de coulée et de laminage réalisé en laboratoire sont bien corroborées par les résultats de l'alliage C. L'ajout du baryum dans une ébauche destinée à être écrouie par laminage ne subit pas d'altération de ses caractéristiques microstructurales

sous l'effet conjugué de la température et de
l'écrouissement appliqué.

Tableau I
Composition d'un des alliages commerciaux de base

Elément	Teneur minimale	Teneur maximale		
Argent	-	0.0050	Ag	(%)
Bismuth	-	0.0300	Bi	(%)
Arsenic	-	0.0020	As	(%)
Cadmium	-	0.0010	Cd	(%)
Cuivre	-	0.0050	Cu	(%)
Nickel	-	0.0020	Ni	(%)
Antimoine	-	0.0010	Sb	(%)
Etain	-	0.0500	Sn	(%)
Zinc	-	0.0010	Zn	(%)
Tellure	-	0.0010	Te	(%)
Selenium	-		Se	(%)
Soufre	-		S	(%)
Calcium	0.1000	0.1400	Ca	(%)
Aluminium	0.0150	0.0250	Al	(%)
Sodium	-		Na	(%)
Magnesium	-		Mg	(%)
Fer	-	0.0050	Fe	(%)
Cobalt	-		Co	(%)

Tableau II
Composition d'un des alliages commerciaux de base

Elément	Teneur minimale	Teneur Maximale		
Argent	-	0.0040	Ag	(%)
Bismuth	-	0.0180	Bi	(%)
Arsenic	-	0.0030	As	(%)
Cadmium	-	0.0010	Cd	(%)
Cuivre	-	0.0005	Cu	(%)
Nickel	-	0.0020	Ni	(%)
Antimoine	-	0.0010	Sb	(%)
Etain	0.5500	0.6500	Sn	(%)
Zinc	-	0.010	Zn	(%)
Tellure	-	0.0010	Te	(%)
Sélénium	-		Se	(%)
Soufre	-		S	(%)
Calcium	0.1000	0.1200	Ca	(%)
Aluminium	0.0100	0.0200	Al	(%)
Sodium	-		Na	(%)
Magnésium	-		Mg	(%)
Fer	-	0.0005	Fe	(%)
Cobalt	-		Co	(%)

Tableau III
Composition du plomb dit doux de première fusion

Elément	Teneur Minimale	Teneur Maximale		
Argent	-	0.0010	Ag	(%)
Bismuth	-	0.0100	Bi	(%)
Arsenic	-	0.0001	As	(%)
Cadmium	-	0.0003	Cd	(%)
Antimoine	-	0.0003	Sb	(%)
Etain	-	0.0003	Sn	(%)
Zinc	-	0.0010	Zn	(%)
Cuivre	-	0.0010	Cu	(%)
Fer	-	0.0010	Fe	(%)

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication en continu de grilles
5 positives d'accumulateurs au plomb acide, caractérisé en ce qu'il comprend les étapes suivantes :

- a) on prépare un alliage de plomb qui comprend du calcium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,04% et 0,12%, de l'étain à une concentration relative
10 en poids inférieure à 3%, de l'aluminium, à une concentration relative en poids comprise entre 0,001% et 0,035%, et du baryum, à une concentration relative en poids comprise entre 0,02% et 0,1%,
b) on réalise une ébauche à partir d'une coulée continue
15 dudit alliage de plomb,
c) on traite mécaniquement ladite ébauche pour former lesdites grilles positives.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce qu'à l'étape a) on prépare un alliage de plomb dont
20 la concentration relative en poids de calcium est comprise entre 0,05% et 0,11%, la concentration relative en poids d'étain est comprise entre 0,5% et 2,5% et la concentration relative en poids d'aluminium est comprise entre 0,0016% et 0,025%.

25 3. Procédé selon l'une des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'à l'étape a) on prépare un alliage de plomb qui comprend une concentration relative en poids de calcium égale environ à 0,11% et une concentration relative en poids de baryum égale environ à 0,084%.

30 4. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à l'étape b) on forme une bande d'alliage dont l'épaisseur correspond à l'épaisseur de

grille visée et à l'étape c) on déploie ladite bande d'alliage en une suite de grilles positives.

5. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à l'étape b) on forme des grilles épaisses et à l'étape c) on lamine lesdites grilles à l'épaisseur désirée.

6. Procédé selon l'une des revendications 1 à 3, caractérisé en ce qu'à l'étape b) on forme une bande d'alliage épaisse et à l'étape c) on lamine ladite bande d'alliage à l'épaisseur désirée puis on déploie ladite bande laminée en une suite de grilles positives.

7. Grille positive d'accumulateur au plomb acide, caractérisée en ce qu'elle est fabriquée conformément au procédé selon l'une des revendications 1 à 6.

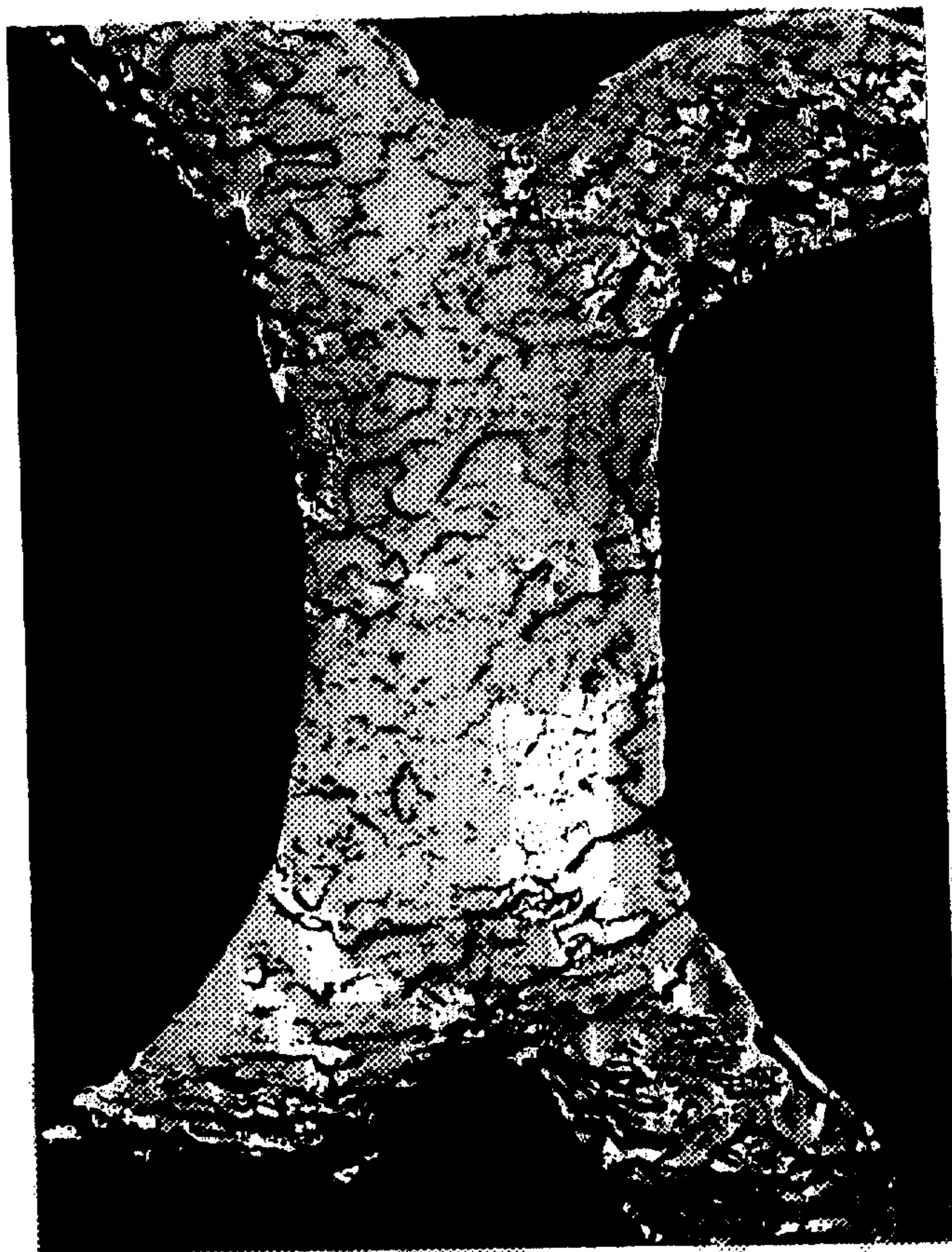


FIG. 1A



FIG. 1B

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)



FIG. 1C

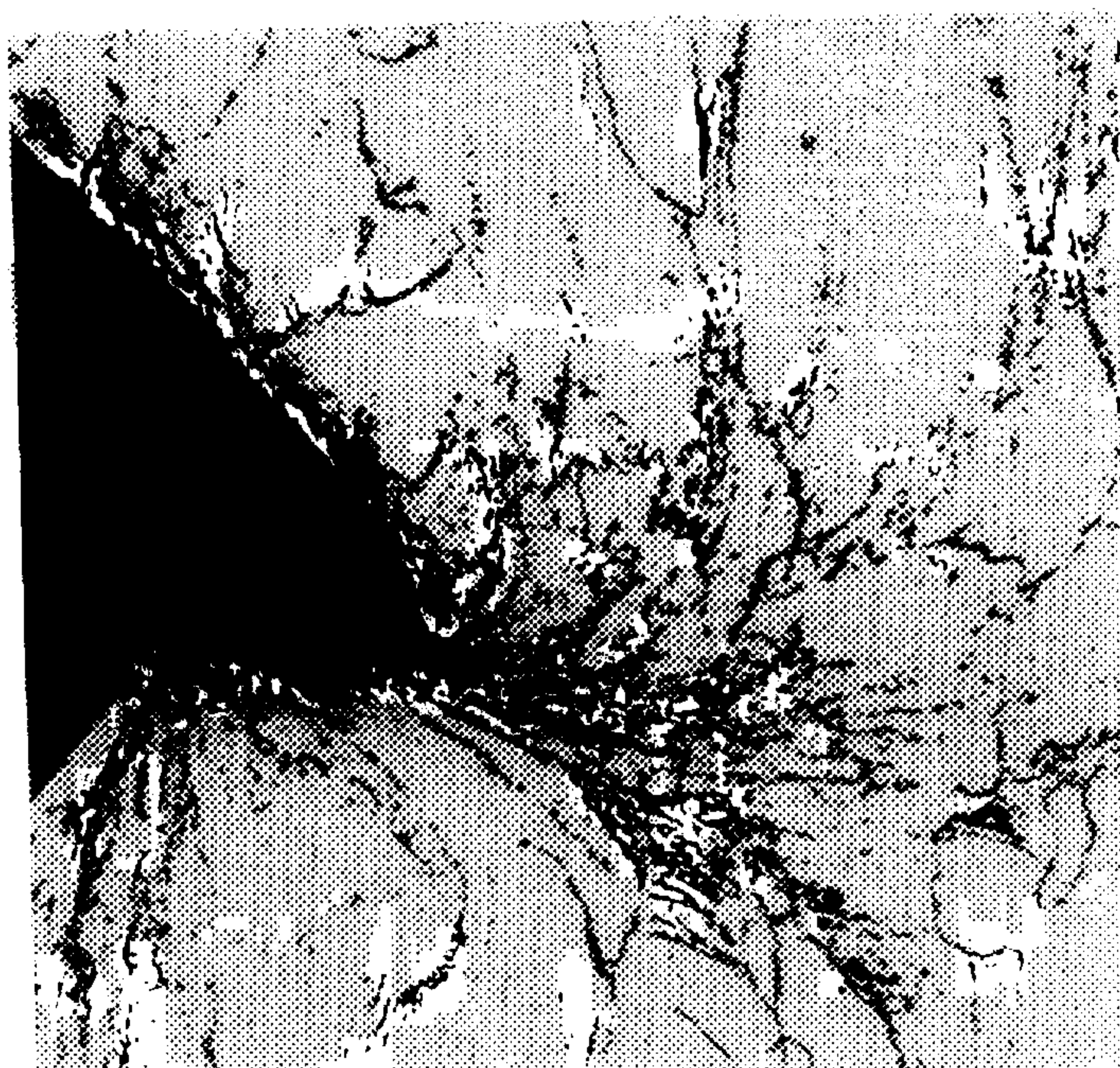


FIG. 1D

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

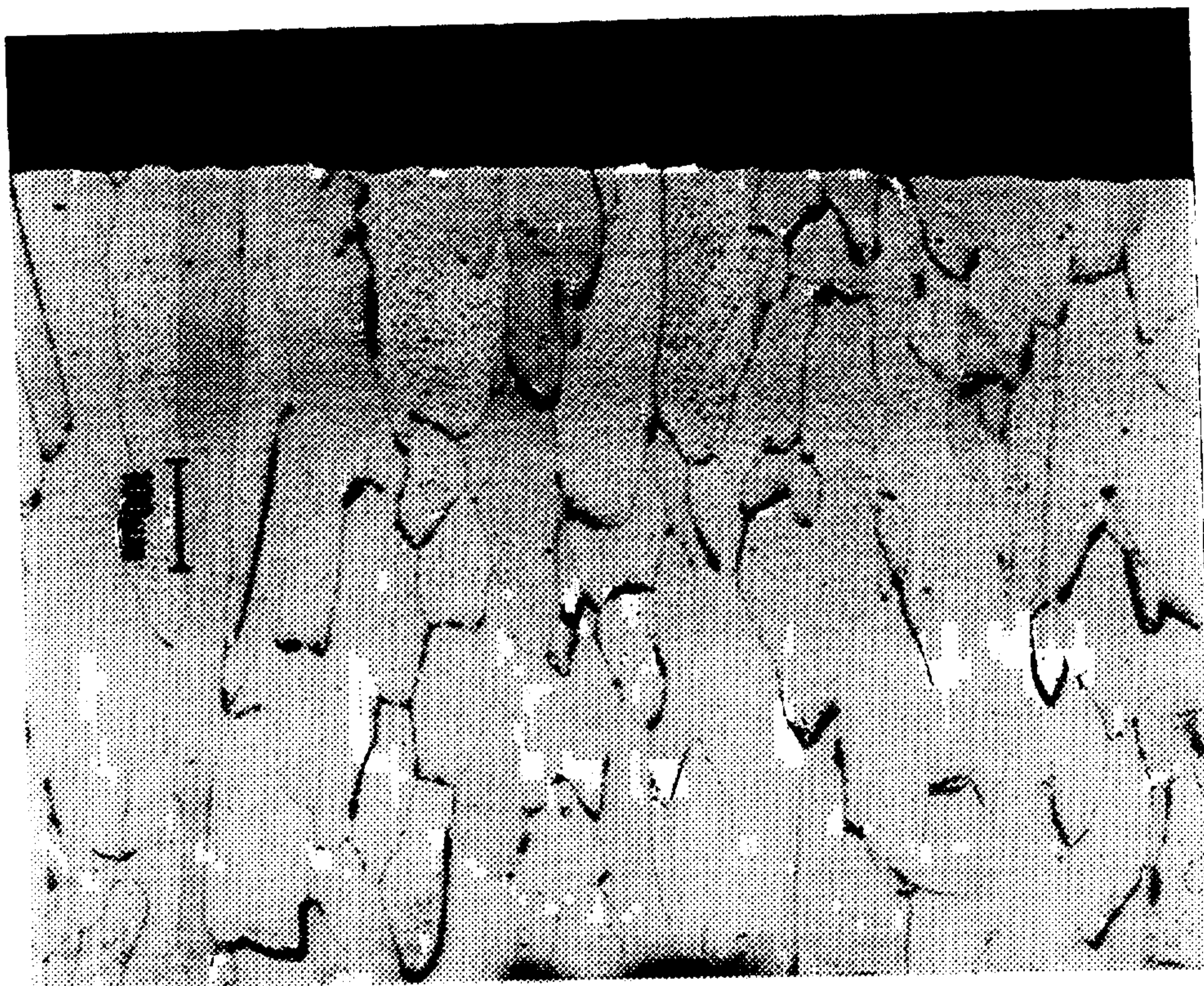


FIG. 2A

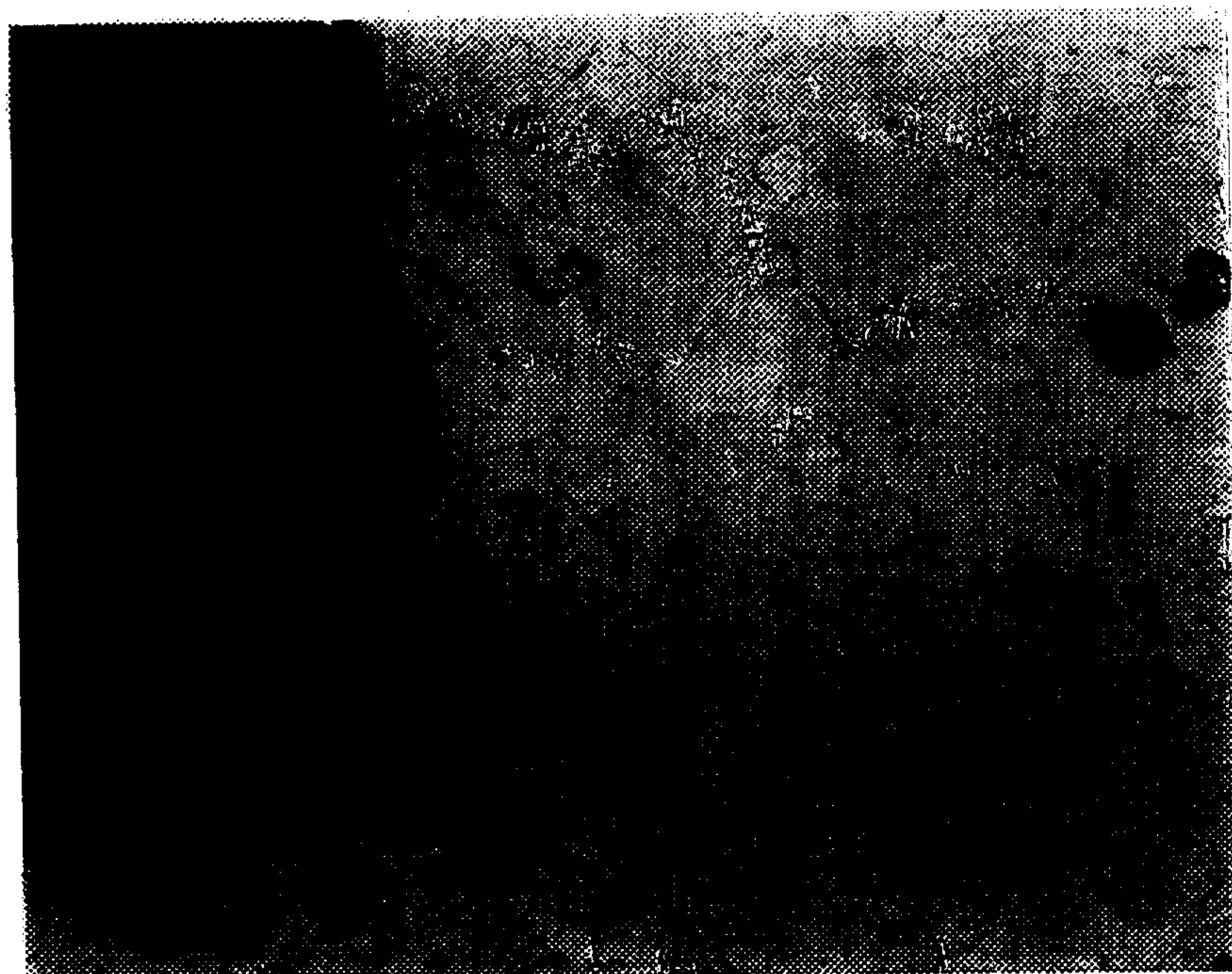


FIG. 2B

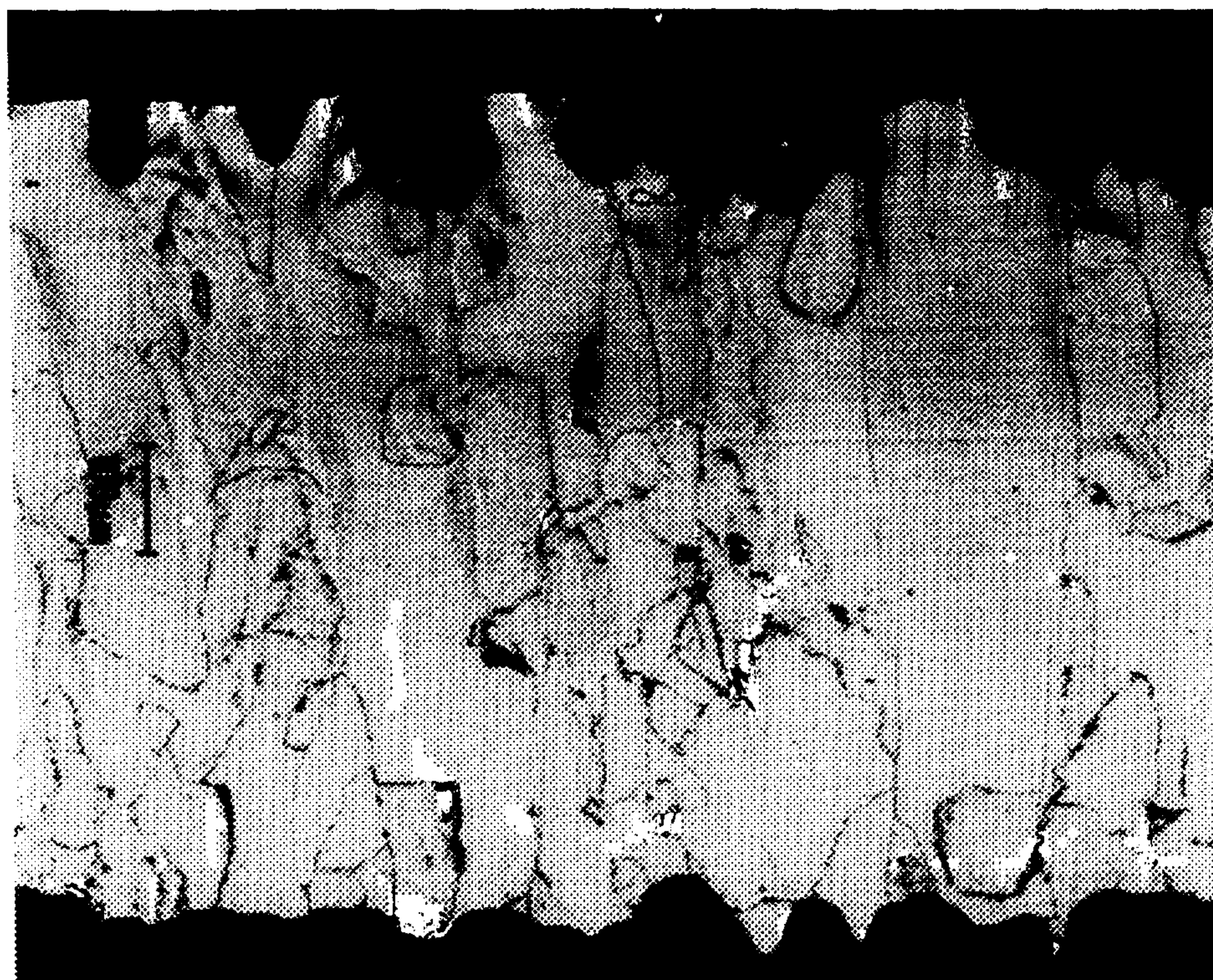


FIG. 3A

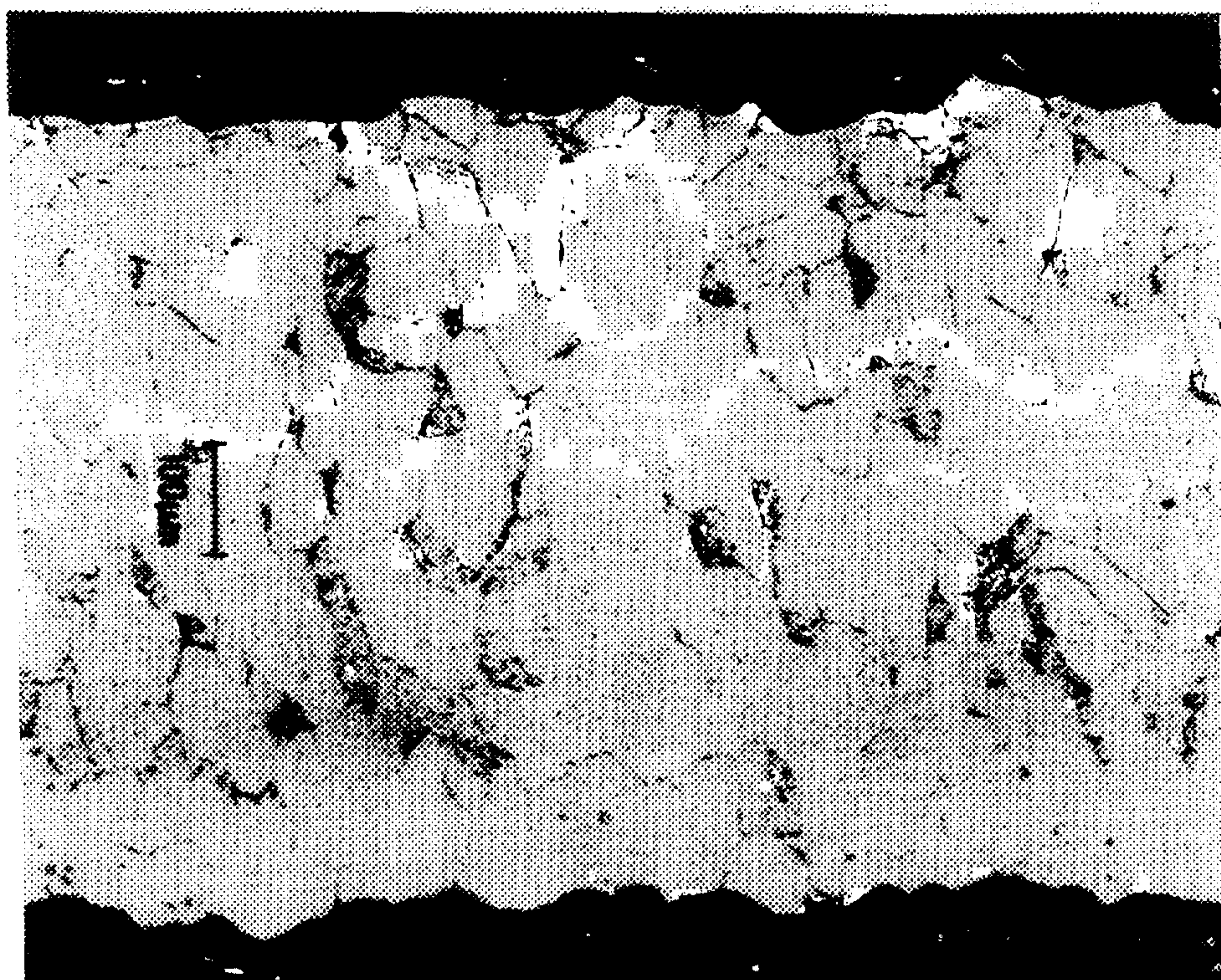


FIG. 3B

FEUILLE DE REMPLACEMENT (REGLE 26)

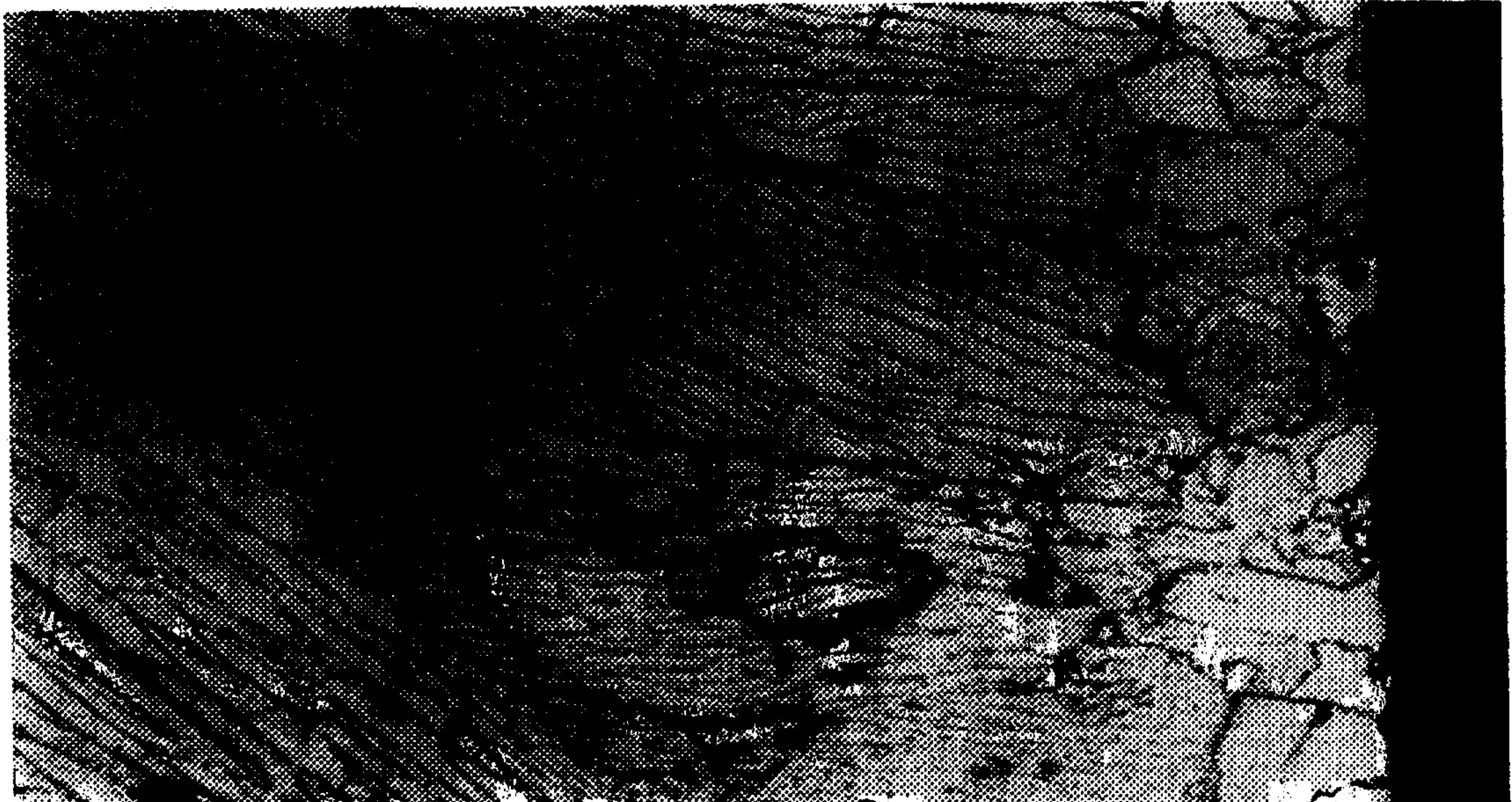


FIG. 4A



FIG. 4B



FIG. 5