

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

②

N° 80 12602

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

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). 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, Nicole Viaud et Pierre Mirebeau.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

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

Perfectionnement aux alliages plomb-calcium destinés à la réalisation des supports d'électrodes d'accumulateurs au plomb

La présente invention concerne les alliages à base de plomb et de calcium destinés à la réalisation des supports d'électrodes
5 d'accumulateurs au plomb.

Il est déjà connu, notamment par le brevet anglais n° 793 083 déposé le 26 Avril 1956 par la Société The Chloride Electrical Storage Company Limited, d'introduire dans ces alliages des petites quantités d'une terre rare, telle que le cérium par exemple, de manière à diminuer
10 la dimension des grains dans l'alliage.

Le cérium peut être ajouté soit directement, soit sous forme d'un mélange de terres rares, tel que le Misch Metall par exemple.

Plus précisément, dans le brevet précité, il est indiqué que la teneur en cérium ou en Misch Metall dans l'alliage plomb-calcium
15 doit être comprise entre 0,01 et 0,1% autrement dit entre 100 g/tonne (100 ppm) et 1000 g/tonne (1000 ppm).

Toutefois, la Demanderesse a constaté que, pour pouvoir introduire une telle quantité de cérium ou de Misch Métall, il était nécessaire de porter le four des machines de fonderie à une température supérieure
20 à 420°C.

Or, à partir de 420°C, il se produit une oxydation préjudiciable du calcium.

La présente invention permet notamment de remédier à cet inconvénient.

25 Elle a pour objet un alliage plomb-calcium destiné à la réalisation des supports d'électrodes d'accumulateurs au plomb dans lequel la teneur en calcium est supérieure à 0,05%, caractérisé par le fait que ledit alliage comporte en outre un mélange de terres rares, la teneur globale en terres rares étant comprise entre 30 et 95 ppm.

30 Avantagement, ce mélange de terres rares est constitué par du Misch Metall, comprenant un mélange de cérium, de lanthane, de néodyme et de praséodyne, par exemple 50% de cérium, 25% de lanthane, 20% de néodyme et 5% de praséodyne.

Le mélange de terres rares, tel que le Misch Metall, permet
35 à ces teneurs un affinage satisfaisant des grains de l'alliage à une température de fabrication du support inférieure à 420°C ; il augmente par ailleurs notablement la résistance et la corrosion.

- 2 -

A titre d'exemple, on a mesuré le taux de corrosion de grilles en cyclage formées par des alliages plomb-calcium à 0,06 et 0,12% de calcium. La perte de poids de la grille est diminuée de moitié en présence de 73 ppm de Misch Metall.

5 Les conditions d'expérimentation étaient les suivantes :

- densité de l'acide sulfurique 1,26 à 25°C
- densité de courant 3,2 mA/cm²
- le courant est anodique pendant 2 mn et cathodique pendant 1 mn.
- température d'essai 40° C

10 On note aussi une diminution importante de la décohésion de la grille.

Par ailleurs après une certaine période de cyclage sur batterie, alors que 40% des grilles plomb-calcium classiques à 0,06% sont cassés au niveau des cadres, toutes les grilles conformes à l'invention
15 en plomb-calcium-Misch Metall sont entières.

De plus, il est possible de prévoir dans l'alliage conforme à l'invention une teneur en calcium supérieure à celle généralement utilisée, ce qui contribue à l'amélioration des propriétés mécaniques dudit support.

20 On peut ainsi utiliser une teneur en calcium supérieure à 0,1% et qui peut même atteindre 0,18%.

Un avantage de l'utilisation de l'alliage conforme à l'invention est que, permettant de fabriquer les supports d'électrodes à une température inférieure à celle généralement utilisée, il conduit
25 bien évidemment à une économie d'énergie.

L'invention est également applicable aux alliages plomb-calcium contenant de l'étain, la teneur en étain étant comprise entre 0,05 et 1%, et/ou de l'aluminium, la teneur en aluminium étant comprise entre 0,001 et 0,03%.

30 L'addition d'étain a pour effet connu d'améliorer la coulabilité de l'alliage.

L'addition d'aluminium a pour effet de protéger, au moment de la coulée, l'alliage de l'oxydation.

35 On peut toutefois constater qu'à ces teneurs, en règle générale, les ajouts d'aluminium ne se retrouvent pas dans le support.

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

REVENDEICATIONS

- 1/ Alliage plomb-calcium destiné à la fabrication des supports d'élec-
trodes d'accumulateurs au plomb dans lequel la teneur en calcium
est supérieure à 0,05, caractérisé par le fait que ledit alliage
5 comprend en outre un mélange de terres rares, la teneur globale en
terres rares étant comprise entre 0,003 et 0,0095%.
- 2/ Alliage selon la revendication 1, caractérisé par le fait que
ledit mélange de terres rares est constitué par du Misch Metall.
- 3/ Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
10 par le fait que la teneur en calcium est supérieure à 0,1%.
- 4/ Alliage selon la revendication 3, caractérisé par le fait que
la teneur en calcium est inférieure à 0,18%
- 5/ Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
par le fait qu'il comporte de l'étain, la teneur en étain étant comprise
15 entre 0,05 et 1%.
- 6/ Alliage selon l'une des revendications précédentes, caractérisé
par le fait qu'il comporte de l'aluminium, la teneur en aluminium
étant comprise entre 0,001 et 0,03%.
- 7/ Supports pour électrodes constitués par un alliage selon l'une
20 des revendications 1 à 6.
- 8/ Electrodes comportant des supports selon la revendication 7.
- 9/ Accumulateurs au plomb comportant des électrodes selon la reven-
dication 8.