(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 668 652**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **91 13427**

(51) Int Cl[5] : H 01 M 4/73

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt** : 30.10.91.

(30) **Priorité** : 31.10.90 IT 6785590.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** 30.04.92 Bulletin 92/18.

(56) **Liste des documents cités dans le rapport de recherche :** *Le rapport de recherche n'a pas été établi à la date de publication de la demande.*

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite: INDUSTRIE MAGNETI MARELLI S.P.A.* — IT.

(72) **Inventeur(s) :** Fossati Giuseppe et Lemorini Luciano.

(73) **Titulaire(s) :**

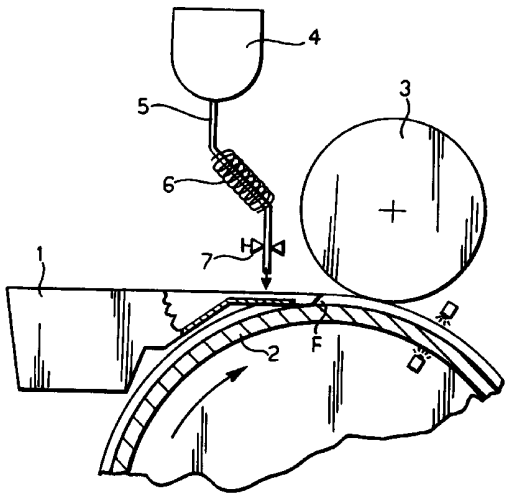
(74) **Mandataire :** Société de Protection des Inventions.

(54) Procédé de fabrication d'une grille pour électrodes d'accumulateur au plomb.

(57) Procédé de fabrication d'une grille pour électrodes d'accumulateur au plomb par découpe et étirage d'un ruban obtenu par le laminage d'un barreau coulé à partir d'un alliage de base plomb-calcium.

L'alliage enrichissant est maintenu à l'état fondu dans un four de coulée (4) d'où il est amené sous forme liquide par un conduit (5) qui est chauffé, par exemple, par une résistance électrique (6). Une vanne (7) est interposée sur le conduit (5).

La coulée donne un barreau d'une pièce présentant une portion formant noyau constituée substantiellement de l'alliage de base et une portion de surface enrichie présentant la composition de l'alliage enrichissant.



FR 2 668 652 - A1

PROCEDE DE FABRICATION D'UNE GRILLE POUR ELECTRODES D'ACCUMULATEUR AU PLOMB

La présente invention concerne un procédé de fabrication d'une grille pour électrodes d'accumulateur au plomb par découpe et étirage d'un ruban obtenu par le laminage d'un barreau coulé à partir d'un alliage de base plomb-calcium.

Il existe une tendance toujours croissante à utiliser des grilles fabriquées en un alliage au plomb contenant du calcium pour la production de l'accumulateur au plomb du fait des performances améliorées qui en résultent en comparaison des alliages plomb-antimoine conventionnels. L'expansion (étirage) des rubans laminés d'alliage plomb-calcium est nettement avantageuse du fait qu'elle permet de fabriquer des électrodes comme résultat d'un revêtement continu de la grille ainsi obtenue et qu'elle évite les opérations de coulée, coûteuses, difficiles et polluantes.

Toutefois, des électrodes positives basées sur un alliage plomb-calcium et fabriquées par ce procédé d'étirage présentent des inconvénients, en particulier dans les accumulateurs qui sont soumis à une décharge très importante puis à des périodes successives d'inactivité à l'état déchargé. Dans ces cas, une couche de passivation se crée à l'interface grille/matériau actif et ceci rend difficile de recharger l'accumulateur. Pour éviter ce problème, on a proposé d'ajouter un petit pourcentage d'étain (0,2-1% en poids) à un alliage plomb-calcium et ceci réduit considérablement le phénomène. On n'utilise pas de pourcentages plus importants, qui pourraient encore améliorer la situation, du fait du coût de l'additif et du fait que cela modifierait les caractéristiques

mécaniques du substrat qui doit permettre le processus d'expansion.

Selon un procédé proposé dans la demande de brevet EP-A-0 252189, le ruban d'alliage plomb-calcium constituant le substrat subit un co-laminage à froid avec une fine feuille d'un alliage au plomb riche en étain contenant de petits pourcentages d'autres métaux tels que de l'antimoine et de l'argent, après quoi la feuille ainsi co-laminée obtenue est expansée pour donner la grille.

Selon un autre procédé proposé dans la demande de brevet italien No. IT 68005-A/88, on dépose une fine couche de revêtement, constituée par un alliage au plomb contenant de petits pourcentages d'éléments tels que de l'étain, de l'antimoine, de l'argent, du thalliun, du zinc et du cuivre, sur la grille expansée par des techniques de dépôt chimique ou électrochimique en bain galvanique ou par pulvérisation cathodique ou pulvérisation à l'air de métal fondu.

Toutefois, les deux procédés mentionnés ci-dessus sont coûteux, du fait qu'ils nécessitent une opération supplémentaire telle qu'un laminage ou un revêtement après expansion.

Pour éviter les problèmes et le coût élevé des procédés connus, la présente invention offre un procédé du type indiqué dans le préambule de la présente invention, procédé caractérisé par le fait qu'il comporte l'étape consistant à amener un flux d'un alliage liquide enrichissant, en couche fine, sur au moins l'une des surfaces du flux de l'alliage de base plomb-calcium liquide pendant la coulée de façon que la coulée donne un barreau d'une pièce présentant une portion formant noyau constituée substantiellement de l'alliage de base et une portion

de surface enrichie présentant la composition de l'alliage enrichissant.

Puis, on lamine le barreau ainsi obtenu pour obtenir la dimension et l'épaisseur désirées pour la fabrication d'une grille puis on le découpe et on l'étire; cette dernière opération étant en particulier facilitée par la présence d'un noyau qui est résistant aux contraintes mécaniques.

L'alliage de base est un alliage plomb-calcium sans antimoine contenant de 0,05 à 0,1 % en poids de calcium mais qui contient éventuellement de petits pourcentages d'étain, généralement de l'ordre de 0,1 à 1 % en poids.

L'alliage enrichissant est un alliage au plomb contenant de petits pourcentages de métaux choisis dans le groupe constitué de l'étain, de l'antimoine et de l'argent. L'alliage enrichissant peut contenir une proportion de 1 à 50% en poids, de préférence de 2 à 8% en poids, d'étain, de 0,1 à 10% en poids d'antimoine et de 0,05 à 0,5% en poids d'argent (si on l'utilise).

Les avantages et les caractéristiques du procédé conforme à l'invention ressortiront mieux de la description qui suit faite en référence aux dessins joints sur lesquels:

- la figure 1 est une vue schématique représentant le procédé de coulée de l'alliage de base et de l'alliage enrichissant, et
- la figure 2 est un schéma d'un détail de la figure 1, à échelle agrandie.

Sur les dessins, le creuset d'un dispositif de coulée continue de type connu est désigné par le repère 1 et il amène un flux F d'un alliage de base dans l'espace existant entre une roue de coulée 2 et un rouleau qui lui fait face schématiquement désigné par le repère 3.

L'alliage enrichissant est maintenu à l'état fondu dans un four de coulée 4 d'où il est amené sous forme liquide par un conduit 5 qui est chauffé, par exemple, par une résistance électrique 6. Une vanne 7 est interposée sur le conduit 5 et régule le flux d'alliage enrichissant en fonction de la vitesse de la roue de coulée 2. L'alliage enrichissant est amené sur le flux de coulée de l'alliage de base, de préférence, sur les deux surfaces de cet alliage de base, par des buses d'étalement disposées aux positions 8 et 9 près de la surface et près de la base de l'embouchure du creuset 6, respectivement.

Un barreau P est ainsi obtenu et il présente un noyau PA constitué de l'alliage de base et des portions de surface PS dont la composition correspond sensiblement à celle de l'alliage enrichissant.

On régule le flux de l'alliage enrichissant de façon à obtenir deux portions de surface enrichies dont les épaisseurs sont dans le rapport d'environ 1 à 10 avec celle de la portion formant le noyau.

Puis, on lamine à froid le barreau ainsi obtenu pour obtenir un ruban, typiquement d'une épaisseur d'environ 1mm, pour l'utiliser dans la fabrication des grilles d'électrode par découpe et étirage.

Les grilles fabriquées par le procédé de l'invention et utilisées comme électrodes positives pour les accumulateurs au plomb donnent des résultats équivalents à ceux obtenus par des rubans co-laminés en ce qui concerne leurs caractéristiques de recharge après une décharge importante et des périodes prolongées d'inactivité à l'état déchargé.

Les grilles fabriquées par le procédé de l'invention et les accumulateurs au plomb comprenant les électrodes sont considérés comme constituant

l'objet de la présente invention.

REVENDICATIONS

1. Procédé de fabrication d'une grille pour électrodes d'accumulateur au plomb par découpe et étirage d'un ruban obtenu par le laminage d'un barreau (P) coulé à partir d'un alliage de base plomb-calcium, procédé caractérisé par le fait qu'il comporte l'étape constitant à amener un flux (F) d'un alliage liquide enrichissant, en couche fine, sur au moins l'une des surfaces du flux de l'alliage de base liquide pendant la coulée de façon que la coulée donne un barreau d'une pièce présentant une portion formant noyau constituée substantiellement de l'alliage de base et une portion de surface enrichie présentant la composition de l'alliage enrichissant.

2. Procédé selon la revendication 1, caractérisé par le fait que l'alliage de base est un alliage plomb-calcium contenant de 0,05 à 0,1% en poids de calcium.

3. Procédé selon la revendication 2, caractérisé par le fait que l'alliage de base contient également de 0,1 à 1% en poids d'étain.

4. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'alliage enrichissant est un alliage au plomb contenant de 1 à 50% en poids d'étain.

5. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé par le fait que l'alliage enrichissant est un alliage plomb-antimoine contenant de 0,1 à 10% en poids d'antimoine.

6. Procédé selon la revendication 4 ou la revendication 5, caractérisé par le fait que l'alliage enrichissant contient de 0,05 à 0,5% en poids d'argent.

7. Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé par le fait que l'on

amène l'alliage enrichissant sur les deux surfaces du flux de coulée de l'alliage de base.

8. Grille d'électrode pour accumulateurs caractérisée en ce qu'elle est fabriquée par un procédé conforme à l'une quelconque des revendications 1 à 7.

9. Accumulateur au plomb présentant des électrodes positives caractérisé en ce qu'il comporte des grilles fabriquées selon le procédé de l'une quelconque des revendications 1 à 7.

FIG. 1

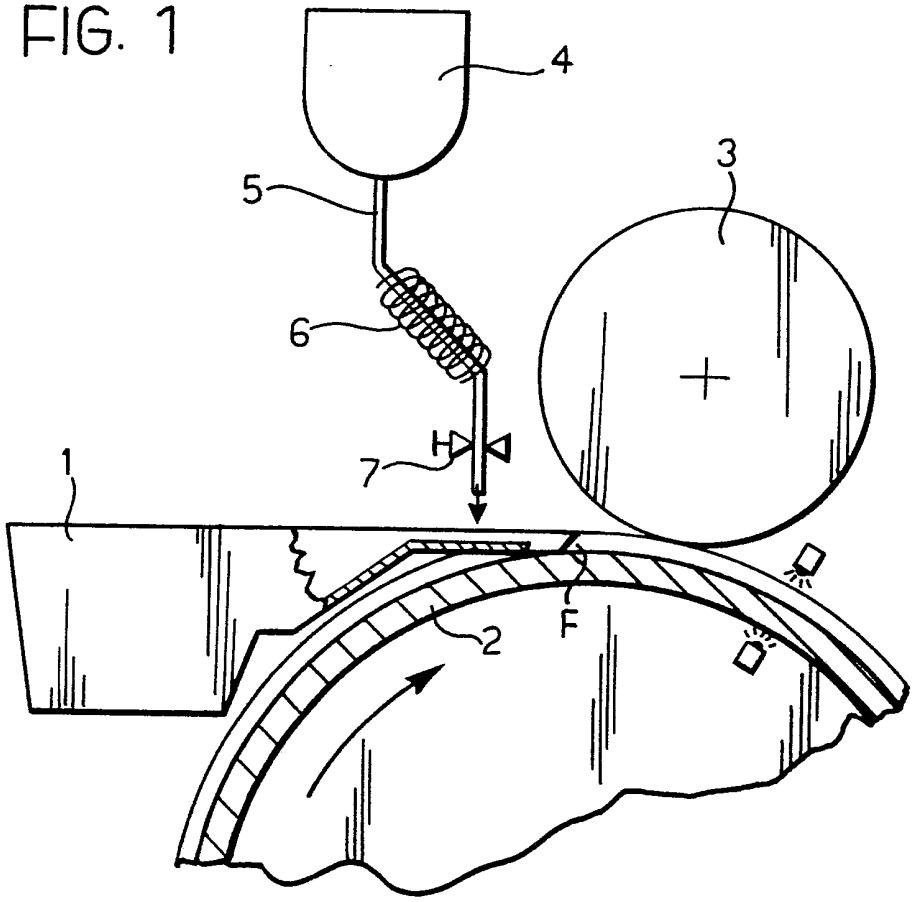


FIG. 2

