

## INFLUENCE DE LA CONCENTRATION EN TELLURE SUR LE MECANISME DE DURCISSEMENT STRUCTURAL DE L'ALLIAGE PLOMB-TELLURE POUR LES GRILLES DE BATTERIE

Abdellah AGUIZIR, Elhassan ZANTALLA , Youssef AIT YASSINE, Najim SELHAOUI, Lahcen BOUIRDEN

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

**Abstract – Influence of the concentration of tellurium in the hardening mechanism of the lead-tellurium alloys for battery grids.** This work is dedicated to the influence of the concentration of tellurium on structural hardening mechanisms binary alloys PbTe, in the following amounts by weight Pb0,003wt%Te; Pb0,005wt%Te and Pb0,0062wt%Te that leads to solid solutions supersaturated in Tellurium .The equilibration of supersaturated alloys has been followed by different techniques, the hardness, microhardness measurements, optical , electron microscopy and microanalysis EDAX . Two structural states are considered: as-cast alloys and réhomogénéization. The explored temperatures are 20° and 80°C The aging of lead-tellurium alloys is characterized by a continuous precipitation and discontinuous transformation. As for their overaging they are concerned by a discontinuous lamellar precipitation localized around the grain boundaries, we note that the maximum hardness obtained does not exceed 8 Hv whatever the structural state of the alloy studied.

**Résumé –** Ce travail est consacré à l'influence de la teneur en tellure sur les mécanismes de durcissement structural des alliages binaires PbTe: avec les teneurs suivantes en poids (Pb0,003wt% Te; Pb0,005wt% Te et Pb0,0062wt%Te ). L'évolution de la structure de trempe de chacun de ces alliages vers son état d'équilibre a été suivie par différentes techniques : la dureté, la microdureté, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la microanalyse EDAX. Deux états structuraux sont envisagés: alliages bruts de coulées et réhomogénéisés. Les températures explorées sont 20 et 80°C. Quelle que soit la teneur en tellure ces alliages leur vieillissement se caractérise par une précipitation continue et une transformation discontinue. Après survieillissement ils sont le siège d'une précipitation discontinue lamellaire adoucissante localisée aux voisinages des joints de grains. Dans ce cas on note que la dureté maximale obtenue ne dépasse pas 8 Hv quel que soit l'état structural de l'alliage étudié

### 1. INTRODUCTION

Rappelons que le durcissement structural de l'alliage Pb0,005wt%Te qui est détaillé dans note première étude de A.Aguizir et all [1] , montre que son vieillissement est caractérisé par une précipitation continue et une transformation discontinue. Quant à son survieillissement, il est marqué par une réaction discontinue avec précipitation lamellaire du composé PbTe à partir des

fins précipités durcissant. La dureté maximale obtenue reste faible, elle ne dépasse pas 8 Hv, quel que soit l'état structural de l'alliage.

Notre travail a donc pour but de compléter cette étude par une analyse comparative des propriétés mécaniques de cet alliage avec des teneurs faibles, moyennes et fortes en Tellure suivantes (0,003wt% ; 0,005wt% et 0,0062wt% ) surtout à la température 20 et 80°C pour l'état structural rehomogénéisé et à 80°C pour l'état brut de coulée sous réserve que l'étude à 20°C est déjà présentée dans l'article de A. Aguzir et al [1]

Il s'agit donc de caractériser l'influence de la concentration en tellure sur les mécanismes de durcissement structural des solutions solides sursaturées des alliages Plomb-Tellure. Ce qui correspond donc à une étude systématique des processus de vieillissement et de survieillessement de ces alliages par différentes techniques : la dureté, la microdureté, la microscopie optique, la microscopie électronique à balayage et la microanalyse EDAX.

## 2. CONDITIONS EXPERIMENTALES

### 2.1. Préparation des alliages

Les alliages sont préparés à partir des métaux purs : Plomb (99.99%) (Sigma-Aldrich) et de Tellure 99.99% (Merck).

La limite de solubilité du tellure dans la phase primaire de l'alliage PbTe est très faible, elle est inférieure ou égale à 0.0062wt Te à 600.06 K [2]. Par contre la limite de solubilité du tellure à la température ambiante reste encore inconnue. En effet, nous avons donc choisi, pour les alliages étudiés, des compositions inférieures ou égales à la limite de solubilité en phase solide primaire : 0,003% et 0,005% ,0.0062% en poids de Tellure.

Pour étudier l'état structural des alliages bruts de coulées, les métaux : le plomb pur et le tellure 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 550°C; après fusion on refroidit jusqu'au commencement de la solidification puis on trempe l'ensemble, l'alliage et le tube de silice sont trempés à l'eau. Les échantillons sont ensuite étudiés directement.

Pour réobtenir de nouveau une structure sursaturée et à partir des alliages bruts de coulées déjà vieillis. On procède à la réhomogénéisation, 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 280°C pendant 2 h, puis trempé à l'eau.

### 2.2. Caractérisation des alliages

#### 2.2.1. Dureté

Les essais de dureté sont effectués par la méthode Vickers, à l'aide d'un duromètre (Digital Microhardness Tester FM) sous une charge de 2 Kgf. Chaque mesure correspond à la moyenne de cinq empreintes réparties sur une section plane perpendiculaire à l'axe de l'échantillon cylindrique. Les sections sont obtenues par sciage et abrasion mécanique avec arrosage d'eau pour éliminer tout risque d'échauffement de l'échantillon, puis polissage chimique. Pour nos mesures de dureté, l'incertitude estimée est d'environ  $\pm 0.5$  Hv.

#### 2.2.2. 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.

### 2.2.3. 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 dès la température ambiante par des mécanismes de transformations continues et/ou discontinues. Pour observer donc ces transformations aux microscopes optique ou électronique à balayage, les échantillons doivent subir des préparations préalables : prélèvement des échantillons du lingot, puis polissage mécanique par abrasion. Ensuite les échantillons sont polis chimiquement, pour enlever la couche écrouie laissée par le polissage mécanique. En effet, les alliages PbTe se polissent chimiquement par une simple immersion de l'échantillon dans une solution chimique composée d'une part de l'eau oxygénée  $H_2O_2$  à 30% et de trois part d'acide acétique glacial  $CH_3COOH$ . Enfin, pour révéler la microstructure des échantillons, on procède ensuite par la technique des attaques chimiques à répétition pour mettre en évidence les déplacements des joints de grains quand les transformations discontinues ont lieu. Dans nos alliages, on utilise comme réactif d'attaque, une solution de molybdate d'ammonium (100 g) et d'acide citrique (250 g) et d'eau en quantité suffisante pour faire un litre [3,4].

### 2.2.4. Les températures de maintien

La température de vieillissement et 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.

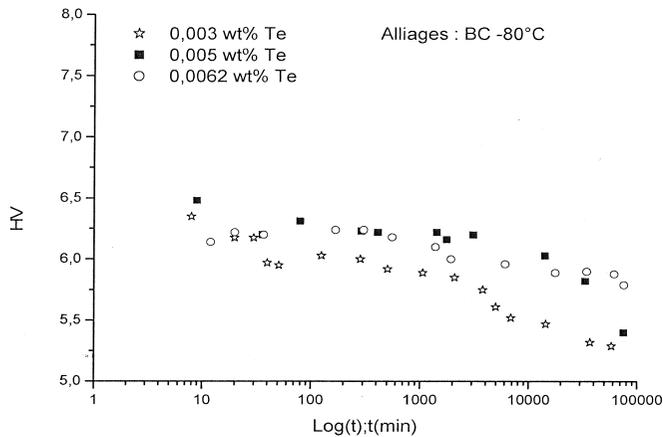
## 3. RESULTATS ET DISCUSSION

### 3.1. Etude des alliages PbTe bruts de coulées à 20 et 80°C

3.1.1. Influence de la concentration en Tellure à la température de 20°C. Rappelons que l'étude comparative des courbes de la dureté en fonction du temps à 20°C, relatives respectivement aux alliages Pb0.003%Te, Pb0.005%Te et Pb0.0062%Te décrite par A.Aguizir et all [1] montre qu'au fur et à mesure que la teneur en tellure augmente la cinétique du survieillissement s'accélère. En effet, à forte teneur en Tellure (0,0062wt%Te), la concomitance des transformations durcissantes et la précipitation discontinue lamellaire adoucissante fait baisser le maximum de la dureté atteint.

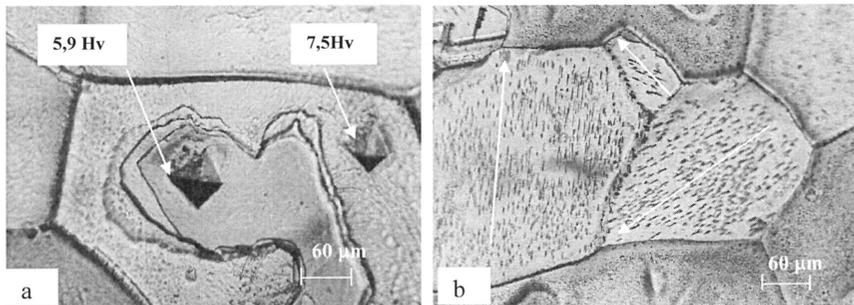
3.1.2. Influence de la concentration en Tellure à la température de 80°C. A la température 80°C, la cinétique de survieillissement est plus accélérée aux faibles qu'aux fortes teneurs en Tellure. On note en plus, que la phase de vieillissement de ces alliages dans leur totalité quelle que soit leur

teneur en Tellure (0,003wt%Te; 0,005wt%Te et 0,0062wt%Te) est faite au cours du refroidissement de l'alliage. Notons que le maximum de la dureté atteint est de 6,5Hv (*figure 1*).



**Figure 1.** Evolution de la dureté en fonction du temps à la température 80°C de l'alliage Pb-Te brut de coulée pour les compositions massiques en Tellure de 0,003%; 0,005%, et 0,0062%

Les observations microscopiques des alliages à fortes teneurs en Tellure (0,0062wt%Te) vieillies respectivement à 2,25 et 37 jours à la température 80°C, montrent que le vieillissement de ces alliages est caractérisé par les déplacements des fronts de la transformation discontinue. Les mesures de la microdureté pratiquées sur ces alliages, montrent que les zones transformées par cette dernière sont moins dures (5,9Hv) que les autres zones transformées (7,5Hv) qui sont le siège d'une précipitation continue (*figure 2a*).



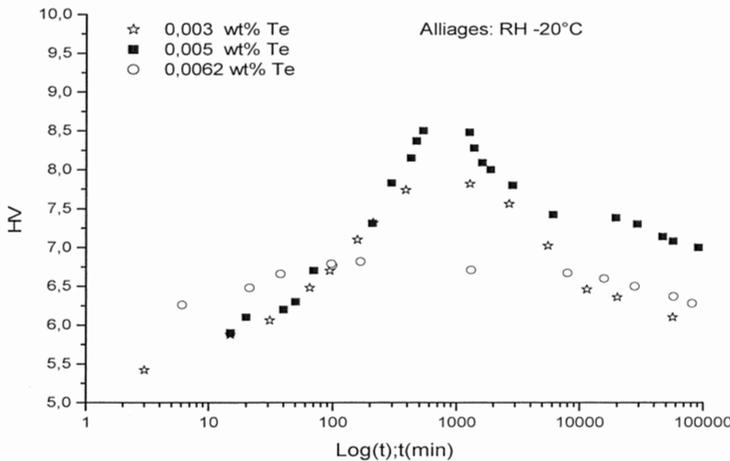
**Figure 2.** L'alliage Pb0,0062wt%Te brut de coulée à 80°C

- Fronts de la transformation discontinue et empreintes de microdureté (alliage vieilli 2.5 jours) et attaqué chimiquement après trempe.
- Visualisation des précipités lamellaires localisés aux voisinages des joints de grains et leurs directions d'un grain à l'autre (alliage vieilli 37 jours)(flèche)

Pour des maintiens prolongés dans le temps, les observations microscopiques montrent que ces alliages sont le siège d'une précipitation discontinue qui se manifeste par la présence des précipités lamellaires qui sont orientés dans des directions bien définies au sein d'un grain en changeant leur orientation d'un grain à l'autre (figure 2b).

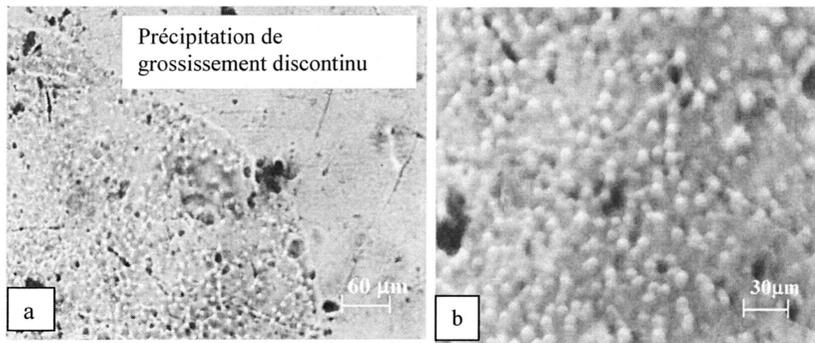
### 3.2. Etude des alliages PbTe réhomogénéisés à 20 et 80°C

3.2.1. Influence de la concentration en Tellure à la température de 20°C. L'évolution de la dureté à l'état rehomogénéisé à 20°C en fonction de la concentration en Tellure pour les compositions massiques suivantes : 0,003%Te, 0,005%Te et 0,0062%Te (figure 3) montre que la cinétique du vieillissement des alliages Pb0,003wt%Te et Pb0,005wt%Te est la même. Par contre, le survieillissement de l'alliage Pb0,005wt%Te semble retardé dans le temps par rapport à l'alliage Pb0,003wt%Te, vu la réduction importante des sites de la transformation discontinue dans ce dernier alliage. A fortes teneurs voisines de la limite de solubilité du Tellure (0,0062wt%Te), le maximum de dureté enregistre une valeur très faible par rapport à ceux des alliages à faibles compositions, suite à l'apparition d'une nouvelle précipitation de grossissement discontinu qui ne se manifeste pas dans les alliages à faible saturation en Tellure (figure 4).



**Figure 3.** Influence de la concentration en Tellure sur la dureté en fonction du temps, à la température 20°C de l'alliage Pb-Te réhomogénéisé pour les compositions massiques en Tellure (0,003% Te ; 0,005%Te et 0,0062%Te)

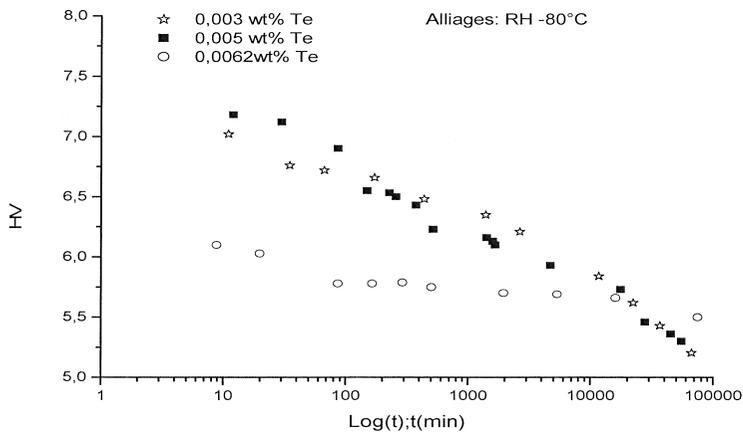
3.2.2. Influence de la concentration en Tellure à la température de 80°C. A 80°C, la cinétique des transformations durcissantes est activée thermiquement et ceci quelle que soit la teneur en Tellure (figure 5). En effet, le vieillissement est presque achevé au cours du refroidissement et la dureté maximale obtenue est relativement faible par rapport au vieillissement à 20°C. Elle varie de 7,3 à 6Hv quand la teneur en Tellure varie de 0,003 à 0,0062wt%.



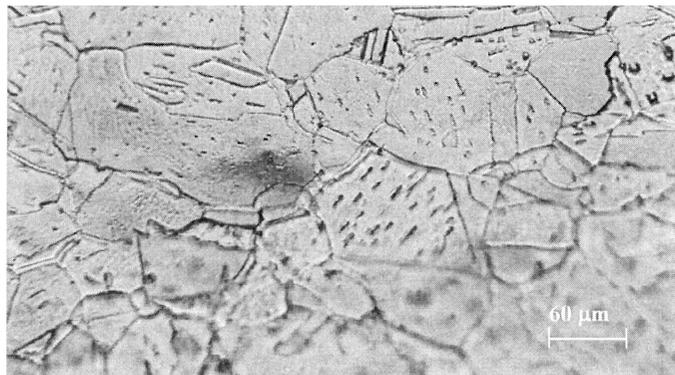
**Figure 4.** L'alliage Pb0,0062wt%Te réhomogénéisé et vieilli 36 jours à 20°C

- Visualisation de la précipitation de grossissement discontinu
- Zoom sur les précipités de la figure (a)

Pour de fortes teneurs voisines de la limite de solubilité du Tellure (0,0062wt%Te), le survieillissement enregistre une faible valeur de la dureté qui est de 5,75Hv dès les premières heures de vieillissement à 80°C. Ceci est dû au phénomène de coalescence qui est activé thermiquement et qui permet d'obtenir des gros précipités lamellaires (*figure 6*).



**Figure 5.** Influence de la concentration en Tellure sur la dureté en fonction du temps, à la température 80°C de l'alliage Pb-Te réhomogénéisé pour les compositions massiques en Tellure de ( 0,003%Te ; 0,005%Te et 0,0062% Te.)

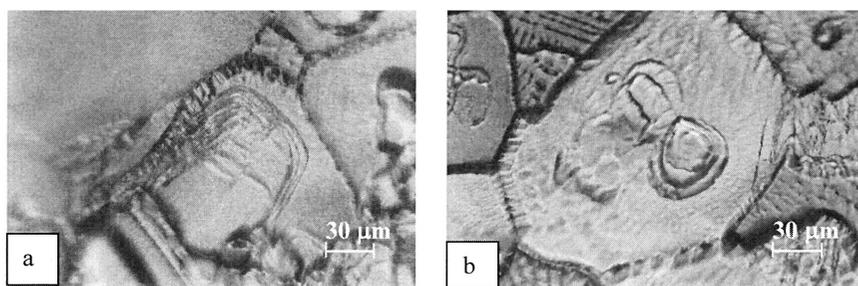


**Figure 6 :** Visualisation des précipités lamellaires au sein de l'alliage  $Pb_{0,0062}wt\%Te$  réhomogénéisé vieilli 36 jours à la température  $80^{\circ}C$ .

### 3.3. L'initiation et la croissance de la transformation discontinue au sein de de l'alliage Pb-Te.

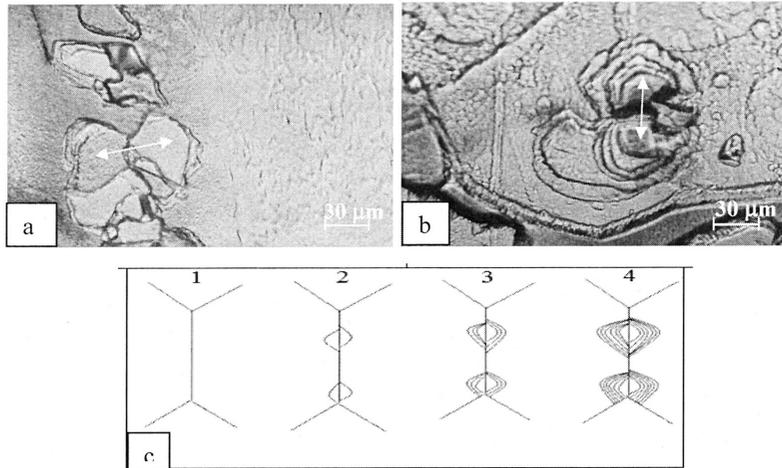
Les micrographies ci-après montrent que la transformation discontinue durcissante au sein des alliages Pb-Te à faibles teneurs en Tellure peut s'initier sur un seul site, qu'elle soit au centre, sur les joints de grain (*figure 7*) ou bien encore de part et d'autre du même joint de grain (*figures 8a et 8b*). Ces dernières figures montrent un exemple typique de la progression des fronts dans deux directions et ayant pris naissance sur un même joint de grain après plusieurs attaques chimiques successives des alliages bruts de coulées  $Pb_{0,005}wt\%Te$  à  $20^{\circ}C$  et  $Pb_{0,0062}wt\%Te$  à  $80^{\circ}C$ . Ce mécanisme est schématisé sur la *figure 8c*.

Un autre mécanisme de croissance de la transformation discontinue dans deux directions en "S" est présenté dans la *figure 9* Les fronts de transformation ont en général une forme qui épouse celle du joint de grain, mais on note une forme particulière qui est en puzzling (*figure 10*).



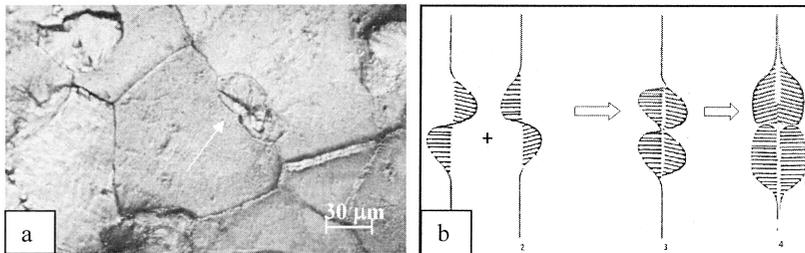
**Figure 7 :** Visualisation des fronts de la transformation discontinue de l'alliage brut de coulée  $Pb_{0,005}wt\%Te$  à  $80^{\circ}C$  :

- Initiation de la transformation au joint du grain après des attaques chimiques successives à 25min, 35min, 1h, 3h, 4h15min, 7h et 7h40min après trempe
- Initiation de la transformation au centre du grain après des attaques chimiques successives à 25min, 35min, 1h, 3h après trempe.



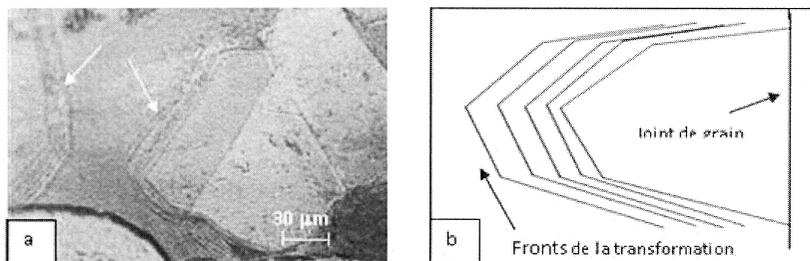
**Figure 8 :** Croissance de la transformation discontinue dans deux directions à partir d'un seul joint de grain des alliages bruts de coulées après des attaques successives.

- a) Pb0,005wt%Te vieilli à 20°C.
- b) Pb 0,0062wt%Te vieilli à 80°C
- c) Schéma décrivant le mécanisme de croissance dans deux directions (de part et d'autre du joint de grain) de la transformation discontinue.



**Figure 9 :** Croissance de la transformation discontinue dans deux directions en "S" à partir d'un seul joint de grain de l'alliage brut de coulée. Pb 0,005wt%Te vieilli à la température 20°C

- a) Micrographie de l'alliage
- b) Schéma du processus de la transformation en double front par le mécanisme en "S"



**Figure 10 :** Déplacements des fronts de la transformation discontinue

- a) Forme des fronts en puzzeling de l'alliage Pb0,005wt% Te brut coulée vieilli à 20°C
- b) Vu schématique de la forme en « puzzeling »

#### 4. CONCLUSION

L'influence de la concentration en Tellure concernant le mécanisme de durcissement structural du point de vue les étapes de vieillissement et de survieillessement on note qu'il est similaire à celle décrite pour l'alliage de base Pb0,005wt%Te [1] .

Pour des maintiens prolongés, ces alliages (avec des teneurs de 0,003wt%Te ; 0,005wt%Te et 0,0062wt%Te) sont le siège d'une précipitation discontinue lamellaire adoucissante localisée aux voisinages des joints de grains et la cinétique du survieillessement s'accélère en fonction de la teneur en tellure.

En outre, la réhomogénéisation élimine les cellules de ségrégation et réduit les sites de transformations ce qui retarde les cinétiques des transformations.

Quelle que soit la valeur de la teneur en Tellure, les niveaux de la dureté maximale obtenus sont faibles et ne dépassent pas un durcissement de 8Hv. Ceci montre, que contrairement aux cas des alliages PbCa et PbCaSn[5,6,7 ] utilisés actuellement dans l'industrie des accumulateurs au Plomb, Finalement on conclue que les alliages Pb-Te ne peuvent pas offrir aux grilles de batterie une meilleure résistance mécanique.

#### 5. REFERENCES

- [1] A.Aguizir, E. Zantalla, Y. Ait Yassine et al., Ann. Chim-Sci. Mat. 36 (2011) 99-110.
- [2] U.Kattner, H.LLukas and G.Petzow ,CALPHAD XIII,N°.2,pp.103-116,1986.
- [3] J.P. Hilger, A. Boulahrouf, Mater. Charact. 24 (1990) 159-167.
- [4] Metals Handbook, 8<sup>ème</sup> édition, A.S.M, 7 (1973) 297-304.
- [5] L. Bouirden, Thèse de Doctorat d'Etat. Uuniversité de Nancy France (1990).
- [6] L. Bouirden, J.P. Hilger, J. Hertz, J. Power sources 33 (1991) 27-50.
- [7] J. P. Hilger, L. Bouirden, J. Alloy Compd. 236 (1996) 224-228.

(Article reçu le 29/11/2016, sous forme définitive le 22/12/2016.

