

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ CHADLI BENDJEDID - EL TARF



جامعة الشاذلي بن جديد-الطارف

FACULTÉ DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE
DÉPARTEMENT DE PHYSIQUE

MÉMOIRE DE MASTER

DOMAINE : SCIENCE DE LA MATIÈRE

FILIÈRE : Physique

OPTION : Physique des Matériaux

Thème

*Elaboration et caractérisation des poudres de dioxyde de plomb
 PbO_2 .*

Présenté par :

M^{elle} BEN ACHOUR AWATEF

Dirigé par :

Dr. HOUAIDJI NAOUAL

Jury de soutenance :

Dr. Benaïssa Sihem	Présidente	MCB	Université - El Tarf
Dr. Houaidji Naoual	Rapporteuse	MCB	Université -El Tarf
Dr. Khadraoui Ahlam	Examinatrice	MCB	Université -El Tarf

Année Universitaire : 2025/2026

Remerciements

Avant toute chose, je remercie profondément ***ALLAH***, le Tout-Puissant, par la grâce de qui les bonnes œuvres s'accomplissent, de m'avoir guidée, soutenue et ouvert les portes du bien jusqu'à l'achèvement de ce travail.

Ce travail a été effectué au sein du Laboratoire de Physicochimie des Matériaux (LPCM), relevant de la Faculté des Sciences et de la Technologie de l'Université Chadli Bendjedid d'El-Tarf, plus précisément au sein de l'équipe de recherche n°2 spécialisée dans l'étude de la structure et du magnétisme des poudres sous la direction de madame **Pr. TEBIB Wassila**, professeur de l'Université Chadli Bendjedid El-Tarf.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à mon encadrante, **Dr. HOUAIDJI Naoual** MCB de l'université Chadli Bendjedid El-Tarf pour son encadrement précieux, ses orientations judicieuses, ainsi que pour le soutien, les encouragements et les conseils qu'elle m'a apportés tout au long de la réalisation de ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères remerciements et ma profonde gratitude à **Dr. BENAÏSSA Sihem**, MCB de l'Université Chadli Bendjedid d'El-Tarf, pour avoir accepté l'honneur de présider le jury de ce travail et pour avoir bien voulu diriger la commission de soutenance de ce mémoire.

Je remercie **Dr. KHADRAOUI Ahlam**, MCB de l'Université Chadli Bendjedid, pour avoir accepté d'examiner ce modeste travail

Je tiens à exprimer mes plus sincères remerciements et ma profonde gratitude à l'équipe du complexe d'El Hadjar, et plus particulièrement à Monsieur **CHOUAFFA Malek**, Monsieur **BERHAIR** et Monsieur **BAHLOULI Fares** du laboratoire central de la Direction Métallurgie Qualité-RTC, Département de Maintenance et de Spectrométrie, pour leur accueil chaleureux, leur accompagnement scientifique et leur précieuse aide.

Je remercie mes enseignants qui m'ont assuré les cours tout au long de mon parcours universitaire, pour leurs enseignements et leurs précieux conseils qui ont contribué à ma formation scientifique et académique.

M^{elle}. BENACHOUR Awatef

Dédicace

بِسْمِ اللَّهِ الرَّحْمَنِ الرَّحِيمِ (يَرْفَعُ اللَّهُ الَّذِينَ آمَنُوا مِنْكُمْ وَالَّذِينَ أُوتُوا الْعِلْمَ دَرَجَاتٍ)

Louange à Dieu Tout-Puissant qui m'a permis de mener à bien ce modeste travail.

Je dédie ce modeste travail :

À **moi-même**, pour avoir persévéré, résisté et surmonté les difficultés jusqu'à atteindre ce succès.

À **mes chers parents**, mon soutien inconditionnel et la lumière de mon chemin, qui ont été, après Dieu, la principale raison de ma réussite, grâce à leurs prières, leur amour et leur soutien constant. Qu'Allah les protège et leur accorde une longue vie.

À celui dont la présence dans ma vie a été une source de sérénité et un soutien sincère, qui m'a apporté amour et encouragement dans les moments les plus difficiles, et qui a été une source de force et de persévérance lorsque j'en avais le plus besoin.

À **mon frère**, irremplaçable, qui représente pour moi la sécurité, le soutien et un appui inébranlable.

À **mes sœurs**, qui ont toujours été une source de force et un refuge dans mes moments de faiblesse.

À **ma chère amie**, qui n'a pas été seulement une amie, mais une véritable sœur, toujours présente dans les moments de joie comme de difficulté, sans hésitation.

Et à tous ceux qui m'ont soutenue de près ou de loin, ne serait-ce que par un mot bienveillant ou une prière sincère.



Liste des Figures

Numéro	Titre de la figure	Page
Figure I.1	Classification des nanomatériaux selon ISO	5
Figure I.2	Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité	6
Figure I.3	Microstructure du VT22 ($Ti_5Al_5Mo_5V_{1,5}Cr$) après trempe	9
Figure I.4	Différentes approches et des méthodes des synthèses des nanoparticules	10
Figure I.5	Le plomb pur	12
Figure I.6	Diagramme de phase calculé pour le système Pb-O	14
Figure I.7	Schéma représentatif de la structure de α -PbO ₂	16
Figure I.8	Schéma représentatif de la structure de β -PbO ₂	17
Figure II.1	Schéma de principe du broyage à haute énergie	22
Figure II.2	Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D	24
Figure II.3	(a) Broyeur type Retsch PM 400. (b) Schéma de principe de fonctionnement.	26
Figure II.4	(a) Boîte à gant type Plas-LabsInc, sous atmosphère d'argon et (b) des outils de broyage.	27
Figure II.5	(a) diffractomètre Bruker-D8-Advance et (b) l'agrandissement de son goniomètre.	28
Figure II.6	Principe de la diffraction de rayons X	29
Figure II.7	Schéma de principe d'un goniomètre de DRX	30
Figure II.8	Différents types de particules émises lors de l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon	31
Figure II.9	Principe de fonctionnement du MEB	32
Figure II.10	Microscope électronique à balayage (MEB) de type Quanta 250-FEI équipé d'un détecteur à spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).	33
Figure III.1	Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange PbO ₂ en fonction du temps de broyage.	35
Figure III.2	Diffractogramme des rayons x de poudre PbO ₂ avant broyage	36

Liste des Figures

Figure III.3	Diffraction des rayons x de poudre PbO ₂ broyé pendant 5 h	36
Figure III.4	Diffraction des rayons x de poudre PbO ₂ broyé pendant 10 h	37
Figure III.5	Evolution des tailles moyennes des cristallites en fonction du temps de broyage	39
Figure III.6	Evolution des contraintes du poudre PbO ₂ en fonction du temps de broyage	40
Figure III.7	Evolution du paramètre de maille du poudre PbO ₂ en fonction de temps du broyage	41
Figure III.8	Evolution de la déviation relative du poudre PbO ₂ en fonction de temps du broyage	42
Figure III.9	Micrographies MEB de poudres de PbO ₂ en fonction du temps de broyage : (a) 0 h, (b) 5 h et (c) 10 h	44

Liste des Tableaux

N°	Titre du tableau	Page
Tableau I.1	Principales propriétés physiques du plomb	13
Tableau III.1	Largeur à mi-hauteur et taille moyenne de cristallite du poudre PbO ₂ en fonction du temps de broyage.	39
Tableau III.2	Paramètres cristallins de poudre obtenue après 0h.	40
Tableau III.3	Paramètres cristallins de poudre obtenue après 5h.	41
Tableau III.4	Paramètres cristallins de poudre obtenue après 10h.	41

Liste des symboles

Symbole	Définition	Unité / Remarque
a, b, c	Paramètres de maille cristalline	nanomètre (nm)
x_{Pb}	Fraction molaire en plomb	sans unité
Pb	Plomb	élément
O	Oxygène	élément
α	La phase alpha	sans unité
β	La phase beta	sans unité
fcc	Structure cubique à faces centrées .	sans unité
λ	Longueur d'onde du rayonnement utilisé.	nanomètre (nm)
h, k, l	Indices entiers des plans du réseau cristallin.	sans unité
d_{hkl}	Distance entre deux plans d'indices h, k et l	nanomètre (nm)
θ	Angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans (h k l).	degrés (°)
n	L'ordre de diffraction.	Nombre entier naturel
MEB	Microscope électronique à balayage	Technique d'analyse/observation de la surface
DRX	Diffraction des rayons X	Technique d'analyse structurale
2θ	Angle de diffraction (loi de Bragg)	degrés (°)
D	La taille du domaine diffractant	nanomètre (nm)
k	Un facteur de correction (ici $k = 0.9$),	sans unité
β	La largeur à mi-hauteur du pic principal de l'échantillon	radians ou degrés
θ	Position du pic principal	degrés (°)

Sommaire

Liste des Figures

Liste des Tableaux

Liste des Symboles

INTRODUCTION GENERALE.....	1
CHAPITRE I : ÉTUDE BIBLIOGRAPHIQUE	3
I.1. LES NANOMATERIAUX.....	4
I.1.1 Définition	4
I.1.2. Les familles de nanomatériaux	4
I.1.2.1. Les nano-objets	4
I.1.2.2. Les matériaux nanostructurés.....	5
I.1.3. Classification des nanomatériaux selon la dimension.....	6
I.1.4. Propriétés des nanomatériaux.....	7
I.1.4.1. Propriété physique	7
I.1.4.2. Propriétés mécaniques	8
I.1.4.3. Propriétés structurales.....	8
I.1.5. Fabrication des nanomatériaux.....	9
I.1.6. Applications des nanomatériaux.....	10
I.1.6.1. Les applications dans l'environnement	10
I.1.6.2. Les applications dans l'énergie	11
I.1.6.3. Les applications en optique non linéaire	11
I.2. ALLIAGE ÉTUDIÉ	11
I.2.1. Le plomb pur.....	11
I.2.2. Propriétés physique du plomb.....	12

Sommaire

I.2.3. Le dioxyde de plomb.....	13
I.2.4. Diagramme d'équilibre du système Pb-O.....	14
I.2.5. Structure de dioxyde de plomb.....	15
I.2.6. Les propriétés de dioxyde de plomb.....	17
I.3. Applications de dioxyde de plomb.....	18
I.4. Conclusion.....	19
CHAPITRE II : TECHNIQUES EXPERIMENTALES	20
II.1 BROYAGE MECANIQUE HAUTE ENERGIE	21
II.1.1 Définition.....	21
II.1.2 Principe du broyage.....	21
II.1.3. Paramètres du broyage.....	22
II.1.3.1. Nature des poudres.....	23
II.1.3.2. Le type de broyeurs.....	23
II.1.3.3. L'intensité de broyage.....	24
II.1.3.4. Temps de broyage.....	25
II.1.3.5. Température de broyage.....	25
II.1.3.6. Atmosphère de broyage.....	26
II.2. ELABORATION DES POUDRES DU DIOXYDE DE PLOMB.....	26
II.2.1. Condition d'élaboration.....	26
II.3. CARCTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES.....	28
II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	28
II.3.1.1. Conditions de mesure.....	28
II.3.1.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de rayons X.....	28
II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
II.3.2.1. Principe de fonctionnement.....	31

Sommaire

II.3.2.2. Instrumentation.....	32
II.3.2.3. EDX.....	32
II.3.2.4. Acquisition des micrographies.....	33
II.4. Conclusion.....	33
CHAPITRE III. RESULTATS ET INTERPRETATION.....	34
III.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X.....	35
III.1.1. Paramètres microstructuraux.....	38
III.1.1.1. Détermination de la Taille des cristallites.....	38
III.1.1.2. Détermination des contraintes.....	39
III.1.2. Paramètres structuraux.....	40
III.1.2.1. Détermination du paramètre cristallin.....	40
III.2. Étude morphologique.....	43
III.3. Conclusion.....	45
CONCLUSION GENERALE	46
BIBLIOGRAPHIE	
STAGE	
PRODUCTION SCIENTIFIQUE	

INTRODUCTION GENERALE

Introduction Générale

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont au cœur de nombreuses études et recherches grâce aux avancées des techniques de manipulation et de caractérisation. Ces progrès ont permis l'exploration et la manipulation de la matière à l'échelle atomique.

De nombreuses méthodes ont été développées pour prédire les propriétés des nanomatériaux, qui diffèrent des matériaux à l'état massif. Ce domaine de recherche en pleine expansion permet de découvrir des propriétés uniques à l'échelle atomique, facilitant la création de nouveaux matériaux pour diverses industries. Les études utilisent des approximations de la mécanique quantique pour explorer ces propriétés. Les applications couvrent des secteurs comme l'automobile, la santé, la chimie, et l'énergie. (Hamadouche Amira et al,2021).

Le plomb est un métal gris bleuté et matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications telque dans les batteries (85%), le bâtiment, et la radioprotection, tout en étant hautement toxique. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. (K. Maksymiuk et al., 2009).

L'objectif de ce travail de recherche est d'étudier le mécanisme d'élaboration et de transformation des poudres PbO_2 par broyage mécanique haute énergie, en mettant particulièrement l'accent sur l'influence du temps de broyage sur les propriétés structurales, microstructurales et morphologique.

Ce mémoire se compose d'une introduction générale suivie de trois chapitres.

Dans **le premier chapitre**, nous présenterons une synthèse bibliographique sur les nanomatériaux, incluant les méthodes d'élaboration et leurs propriétés, Ensuite, nous ferons une brève description du dioxyde de plomb et ses applications.

Le deuxième chapitre est consacré à la description des différentes étapes expérimentales d'élaboration du PbO_2 , ainsi les techniques de caractérisation notamment la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Ensuite, **le troisième chapitre** est dédié à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

Le travail se termine par **une conclusion générale** ainsi qu'une bibliographie.

CHAPITRE I

Etude Bibliographique

Dans ce chapitre nous allons présenter une synthèse bibliographique concernant les nanomatériaux, leur classification, leurs propriétés, les procédés de leur élaboration ainsi que généralités sur le dioxyde de plomb et leurs applications.

I.1. Les nanomatériaux

I.1.1. Définition

Le préfixe nano vient du grecque « Nanos » qui signifie « très petit », considéré comme une sous unité de mètre dès 1956 et correspond à un milliardième de mètre ($1 \text{ nm} = 10^{-9}\text{m}$) (Mark. R, et al., 2003).

Les nanomatériaux se définissent par le fait qu'ils sont constitués d'un assemblage de particules nanométriques, ils possèdent des propriétés particulières, grâce à une fraction très élevée d'atomes libres situés aux limites de leurs grains, et aussi à leurs taille et structures nanométriques, qui sont inférieures à 100 nm. C'est seul par l'utilisation du microscope atomique, la microscopie à transmission électronique ou par la diffraction de rayons X que la taille des grains dans la gamme de nanomatériaux peut être visualisée (Marcel. L et al., 2013).

I.1.2. Les familles de nanomatériaux

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux (figure I.1) qui sont : les nano-objets et les matériaux nanostructurés : (Canu. I. G., et al., 2015).

I.1.2.1. Les nano-objets

Ils sont des matériaux à deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique, entre 1 et 100 nm. Parmi les nano-objets, on distingue trois catégories:

- ✚ **Les nanoparticules ou particules ultra-fine (PUF)** ; qui désignent les nano-objets dont les trois dimensions externes sont à l'échelle nanométrique : nanoparticules de latex, d'oxyde de zinc, de fer et de cérium, d'alumine, etc..... (Bazin. H et al., 2007).
- ✚ **Les nano-fibres, nanotubes, nano-filaments ou nano-bâtonnets** ; qui désignent les nano-objets dont deux dimensions externes sont à l'échelle nanométrique et la troisième significativement supérieure : nanotubes de carbone, nano fibres de polyester etc. ces termes désignent des nano-objets longilignes de section comprise entre 1 et quelques dizaines de nanomètre et une longueur comprise entre 500 et 10000 nm Bazin Hervé:” Les nanoparticules: un enjeu majeur pour la santé au travail” edition rapport institute national de recherché et de la sécurité (INRS), 2007, P32.
- ✚ **Les nano-feuillets, nano-plats ou nano-plaquettes** ; qui définissent des nano-objets dont une dimension externe se situe à l'échelle nanométrique et les deux autres

dimensions sont significativement supérieures (nano-feuillets d'argile, nano-plaquettes de sélénure de cadmium, etc....).

I.1.2.2. Les matériaux nanostructurés

Ce sont des matériaux qui possèdent des structures internes ou des surfaces à l'échelle nanométrique. Plusieurs familles des nanostructures peuvent être distinguées, parmi lesquelles ;

- ❖ **Les agrégats agglomérats de nano-objets** ; ce sont Les nano-objets qui peuvent se présenter soit sous forme individuelle (c'est-à-dire sous forme de particules primaires) ou soit sous forme d'agrégats ou d'agglomérats dont la taille est sensiblement supérieure à 100 nm.
- ❖ **Les nano composites** ; sont composés pour tout ou partie de nano-objets qui leurs confèrent des propriétés améliorées ou spécifiques de la dimension nanométrique. Les nano-objets sont incorporés dans une matrice ou sur une surface afin d'apporter une nouvelle fonctionnalité ou modifier certaines propriétés mécaniques, magnétique, thermique, etc.
- ❖ **Les matériaux nanoporeux** ; ces matériaux possèdent des pores de taille nanométrique. Les aérogels de silice sont des matériaux nanoporeux qui présentent d'excellentes propriétés d'isolation thermique (Ricaurd. M, et al., 2012).

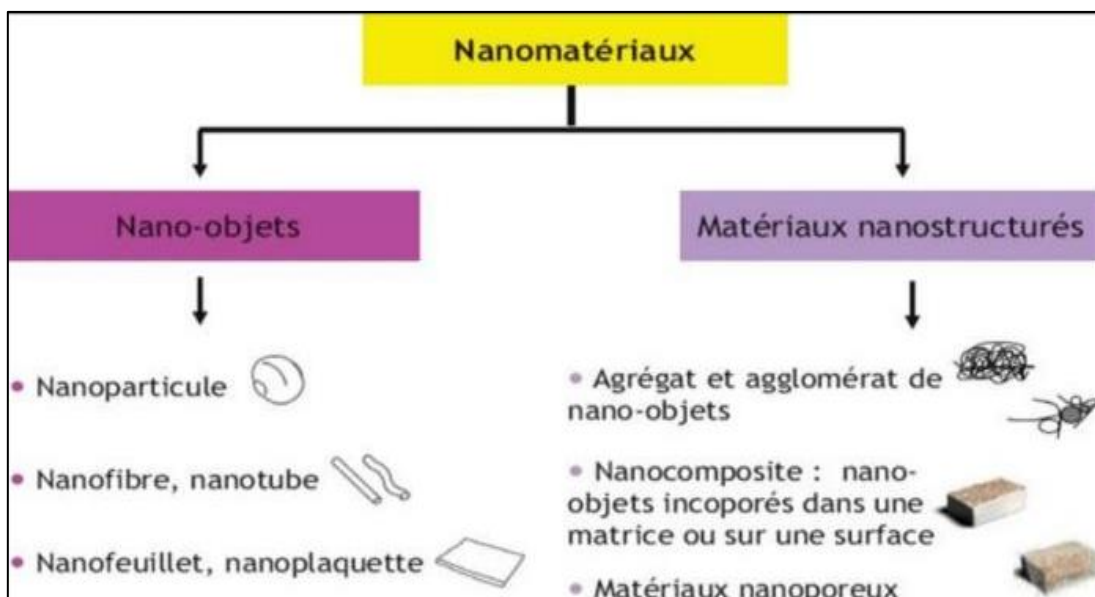
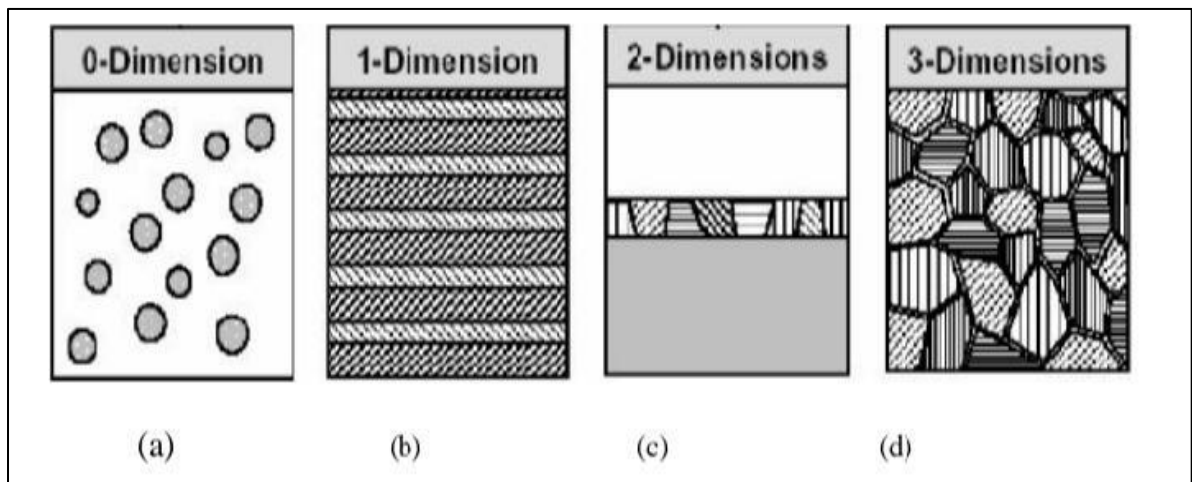


Figure I.1. Classification des nanomatériaux selon ISO (Canu. I et al., 2015)

I.1.3. Classification des nanomatériaux selon la dimension

Les nanomatériaux ont été classés, dans différentes catégories, selon la dimensionnalité (0-D, 1-D, 2-D et 3-D) (Ashby. M. F., et al., 2009).

- ✚ **Dimension 0 : Clusters d'atomes** : Cette classe de nanomatériaux recouvre les nanoparticules de dimension inférieures à la centaine de nanomètre.
- ✚ **Dimension 1 : Les fibres ultrafines, les nanotubes** : le diamètre de ces objets et de quelques dizaines de nanomètres pour une longueur atteignant désormais quelques millimètres.
- ✚ **Dimension 2 : Couche mince, et multicouches**: ce sont les dépotes en couche minces. Nous retrouvons dans cette catégorie les multicouches pour application électroniques mais également depuis une dizaine d'années, les revêtements pour applications mécaniques (résistance au frottement et /ou à l'abrasion).
- ✚ **Dimension 3** : les nanomatériaux massifs : Nous pourrions introduire dans cette classe tous les matériaux nanophasés qui sont constitués de grains mono ou polyphasés ayant une taille caractéristique entre 1 et 100 nm.



(a) nanoparticules ou amas d'atomes.

(b) multicouches constituées de couche d'épaisseur nanométrique.

(c) couches simples nanostructurées.

(d) matériaux nanocristallins ou nanostructurés à 3D.

Figure I.2. Les différentes classes de nanomatériaux en fonction de leur dimensionnalité

(Siegel. R. W. et al., 1990).

I.1.4. Propriétés des nanomatériaux

Les structures nanométriques permettent alors d'obtenir de nouveaux matériaux présentant des propriétés physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques particulières ou des combinaisons de propriétés originales, différant parfois des propriétés du même matériau à gros grains.

I.1.4.1. Propriété physique

L'analyse et le contrôle des phénomènes qui demeurent incompréhensibles à une échelle au-delà de 100 nm deviennent envisageables grâce à la réduction de la dimension des grains à des mesures correspondant aux tailles caractéristiques des défauts régissant certaines propriétés telles que les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains. L'existence d'une proportion significative d'atomes aux interfaces et le nombre d'atomes à la surface, (Figure I.3) qui s'accroît avec le raffinement des particules (R. Etchart-Salas, 2008) altère la structure des matériaux nanocristallins et toutes leurs propriétés physiques (M. Gherib, 2013).

❖ Expansion thermique

L'expansion thermique des matériaux nanocristallins dépasse celle des matériaux à grains micrométriques en raison du large volume interfacial existant dans les nanomatériaux. Effectivement, le calcul du coefficient thermique du Cu nanocristallin, dont la taille de grain est de 8 nm et qui a été élaboré par condensation sous gaz inerte, s'établit autour de $31 \cdot 10^{-2} \text{K}^{-1}$. Cette valeur représente le double de celle du cuivre monocristallin (G. Angelo, et al., 2007).

❖ Energies et diffusion

Les joints de grains régissent principalement les propriétés thermodynamiques et cinétiques des nanomatériaux. La diminution progressive de la taille des grains et l'augmentation de la région des joints de grains associés à l'expansion du réseau cristallin contribuent à l'augmentation de l'énergie libre du système. Les énergies d'activation de la diffusion au sein des nanocristaux sont approximativement trois fois inférieures à celles observées dans les cristaux de taille micrométrique. Par conséquent, en raison du mouvement important des joints, la croissance des grains se produit à des températures assez basses. Cependant, la présence d'impuretés freiner cette croissance en ancrant les joints, ce qui entraîne une diminution de leur énergie et de la force motrice thermodynamique associée à la croissance des grains (Y. H. Zhao, et al., (2001).

I.1.4.2. Propriétés mécaniques

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux décrivent leur comportement sous l'effet de différentes charges externes et de diverses conditions environnementales. De nombreuses études ont été consacrées à ce domaine, en se focalisant principalement sur l'amélioration des propriétés mécaniques par l'incorporation de nanoparticules dans des matrices conventionnelles. Toutefois, dans la majorité des cas, les matériaux obtenus sont des nanocomposites plutôt que des nanomatériaux purs. En revanche, les recherches portant exclusivement sur les propriétés mécaniques des nanomatériaux purs demeurent relativement limitées. Néanmoins, les travaux disponibles sur les nanomatériaux métalliques ont mis en évidence une amélioration significative de plusieurs paramètres mécaniques, tels que la dureté Vickers, la ténacité à la rupture, la résistance à la fracture et la résistance ultime à la traction, principalement attribuée à l'affinement des grains et aux effets de taille à l'échelle nanométrique (Y. Choa, et al., 2006).

I.1.4.3. Propriétés structurales

La structure atomique des nanomatériaux a été étudiée par plusieurs méthodes de caractérisation telles que la diffraction de rayons X, la microscopie électronique à transmission haute résolution et la diffraction de neutrons. La structure des cristaux nanométrique est formée d'un ensemble des grains cristallisé séparés par des joints des grains (figure I.3). La réduction de la taille des cristallites conduit à une augmentation importante de la fraction volumique des joints de grains. Par exemple pour des tailles des grains de 50 nm et 20 nm, la fraction volumique des joints du grain peut atteindre des valeurs de l'ordre de 6% et 14% respectivement.

Les joints de grains constituent des composantes essentielles des matériaux cristallins. Ils ont une importance considérable dans l'amélioration de différentes propriétés de nanomatériau.

Quand le nombre de dislocations est minimal, leur interaction est limitée, ce qui facilite la déformation plastique. Si le nombre de dislocations s'accroît, certains mouvements seront entravés, entraînant ainsi un durcissement par écrouissage. Ils freinent la propagation des plans de glissement d'un grain à l'autre, augmentant ainsi la résistance du matériau à la traction (un polycristal a donc une meilleure résistance à la traction qu'un monocristal). Outre ces aspects géométriques, la caractéristique essentielle des nanomatériaux est la proportion significative d'atomes située aux joints de grains à cause de :

- Le rapport surface/volume change comme l'inverse de la taille des grains ;
- La nature transverse des joints augmente pour les plus petites dimensions de grains (30 nm).

Dans le domaine nanométrique, on attribue généralement la plupart des modifications de propriétés au volume des grains.

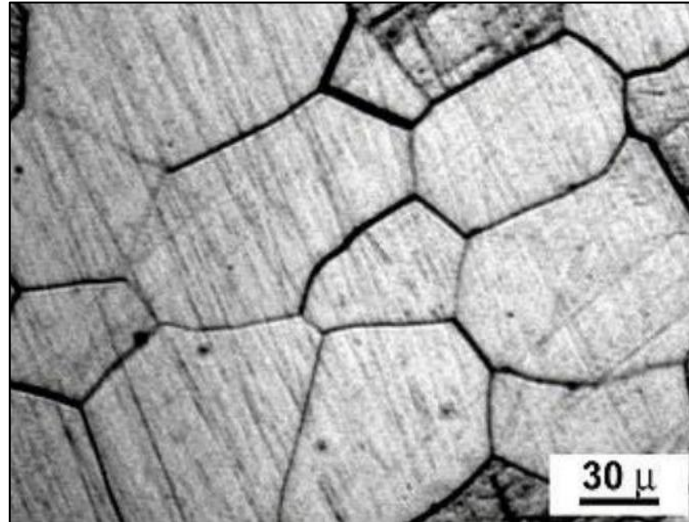


Figure I.3. Microstructure du VT22 (Ti₅Al₅Mo₅V_{1.5}Cr) après trempe (Galerie, 2002).

I.1.5. Fabrication des nanomatériaux

La fabrication des nano-objets nécessite des outils et des techniques permettant de structurer la matière au niveau atomique, moléculaire, voire supramoléculaire. Il y a deux voies pour la fabrication des nanomatériaux : La voie ascendante ou « bottom up » et la voie descendante ou « top down ». (Figure I. 4).

- ✚ **Les méthodes ascendantes** : ces méthodes permettent l'assemblage ou le positionnement des atomes ou des molécules de façon précise, et la fabrication de matériaux dont la structure est parfaitement maîtrisée. L'approche ascendante fait appel à des procédés d'élaboration physico-chimiques comme l'électrodéposition, la pulvérisation et la méthode sol-gel.
- ✚ **Les méthodes descendantes** : consistent en la miniaturisation des systèmes existants. Les structures sont, ainsi, graduellement sous dimensionnées jusqu'à atteindre des tailles nanométriques. Les méthodes « top down » sont essentiellement fondées sur

l'application de sollicitations mécaniques sévères tels que les chocs violents ou les déformations plastiques sévères. Parmi ces techniques, on cite le broyage mécanique haute énergie, la déformation à grande vitesse, etc (Galerie, 2002).



Figure I.4. Différentes approches et des méthodes des synthèses des nanoparticules (S. Kumari, et al., 2021. ; H. Remita, et al., 2024).

I.1.6. Applications des nanomatériaux

I.1.6.1. Les applications dans l'environnement

Les nanomatériaux offrent des opportunités significatives pour améliorer diverses technologies environnementales, notamment:

- Réduire les émissions de polluants atmosphériques.

- Traiter les effluents, en particulier par des méthodes telles que la photocatalyse, ainsi que purifier les gaz.
- Produire de l'eau ultrapure à partir de sources comme l'eau de mer.
- Les chercheurs se sont concentrés sur le développement de ces nanomatériaux, en visant notamment la création de membranes organiques nano-fonctionnelles, de catalyseurs, de filtres, de céramiques nanoporeuses et d'aérogels (K, C. Kim. et al., 2007).

I.1.6.2. Les applications dans l'énergie

Les nanomatériaux jouent un rôle crucial dans le domaine de l'énergie, avec plusieurs applications notables, notamment:

- Amélioration des performances des systèmes énergétiques.
- Création de matériaux pour le stockage de l'hydrogène, incluant les nanotubes de carbone.
- Avancement d'une nouvelle génération de cellules photovoltaïques.
- Développement de matériaux isolants plus performants pour une meilleure efficacité énergétique (X. Zhu, et al., 2007).

I.1.6.3. Les applications en optique non linéaire

L'Agence européenne des médicaments à usage humain (EMA) a été informée de l'utilisation de la nanotechnologie pour la production et l'application de structures caractérisées par des dimensions allant de l'échelle atomique (environ 0,2 nm) jusqu'à environ 100 nm. Ces nanomatériaux sont utilisés dans le traitement, la prévention des maladies ou le diagnostic médical (T. Okada, et al., 2004).

I.2. Alliage étudié

I.2.1. Le plomb pur

Le plomb se classe dans le tableau périodique avec le carbone, le silicium, le germanium, et l'étain dans le groupe IV. Il occupe la 82^{ème} case. Sa configuration électronique est la suivante: $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 4f^{14} 5d^{10} 6p^2$.

Le plomb est un métal gris bleuâtre, sa structure cristalline est cubique centrée ($a = 4.939$ Å). Il a une densité de 11.34, il est ductile, mou, il fond à 327.46 °C et sa température

Chapitre 1 : Etude bibliographique

d'ébullition avoisine le 1726.39 °C, le plomb résiste bien à la corrosion atmosphérique, une couche protectrice en oxyde insoluble protège le métal.

Le plomb est susceptible de prendre dans ses composés les valences +2, +3 et +4 ([Hand Book of Chemistry and physics, 1982](#)). La valence +1 quelque fois signalée (sous oxyde PbO_2 et ses dérivés, halogénures) n'a jamais été confirmée. Dans la littérature une grande attention a été donnée aux oxydes dont les formules stœchiométriques sont: PbO , Pb_3O_4 et PbO_2 . De nombreux auteurs ont signalé d'autres oxydes dans lesquels le degré d'oxydation se trouve compris entre +4 (PbO_2) et +8/3 (Pb_3O_4). Ces oxydes sont appelés les oxydes intermédiaires ou les métaplombates non stœchiométriques ([P. Garnier, et al., 1972](#)).



Figure I.5. Le plomb pur.

I.2.2. Propriétés physique du plomb

Le plomb est un métal gris bleuté et matériau connu depuis les romains, est encore de nos jours utilisé dans un grand nombre d'applications. Il est employé dans des secteurs tels que la mécanique, le nucléaire, les télécommunications, le stockage et le transport de l'énergie électrique. Les atouts de ce matériau sont sa température de fusion peu élevée (environ 327°C), sa stabilité sous irradiation, sa plasticité ainsi que son excellente résistance à la corrosion.

Le plomb possède une bonne conductivité thermique et électrique (sa résistivité est de 20.65 $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ à (20°C), par contre ses faibles caractéristiques mécaniques peuvent être un obstacle à son utilisation. Il devient alors nécessaire de lui ajouter certains éléments pour produire un durcissement structural. Le tableau I.1 représente les propriétés physiques principales du plomb permettant de mieux comprendre ses caractéristiques. ([K. Maksymiuk, et al., 2009](#)).

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Tableau I.1. Les propriétés physiques principales du plomb (K. Maksymiuk, et al., 2009).

Propriété	Pb
Numéro atomique	82
Nombre d'isotopes naturels	4
Aspect	<ul style="list-style-type: none">▪ Gris terne▪ Ductile, mou, fragile et d'une faible conductivité électrique.▪ Se ternit à l'air humide mais est stable vis à vis de l'O₂ et H₂O.▪ Il existe 38 isotopes dont 4 sont stables dans la nature (Pb₂O₈, Pb₂O₇, Pb₂O₆, Pb₂O₄).
Point de fusion	327
Point d'ébullition (C)	1757
Densité (20 °C) (g/cm ³)	11.34
Résistivité électrique (μ Ω. cm)	20.65
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Coefficient de dilatation linéique (0-100°C) (K ⁻¹)	29,3. 10 ⁻⁶
Paramètre cristallin (nm)	a = 0,4950

I.2.3. Le dioxyde de plomb

C'est un oxyde de plomb dont la valence du plomb est +4, il se trouve sous deux formes allotropiques, la première est orthorhombique ou α -PbO₂, la deuxième est tétragonale ou β -PbO₂, il possède un pouvoir oxydant qui diminue fortement dans les milieux basiques, on l'obtient par voie électrochimique en oxydant le plomb en milieu acide sulfurique. Le bioxyde de plomb est un semi-conducteur de type-n. (F. Lappe, et al., 1962), avec une bande interdite de 1.5 eV. (W. Mindt, et al., 1969) a montré que la concentration des porteurs de charges pour α -PbO₂ est plus grande que celle pour β -PbO₂. Il en découle que la conductibilité spécifique de α -PbO₂ possède un ordre de grandeur plus grand que celui de la phase β .

PbO₂ est non stœchiométrique il présente un déficit en oxygène, cet écart à la stœchiométrie explique la coloration brune-noire du PbO₂, la faible stabilité thermique de PbO₂, qui se décompose en minium Pb₃O₄ ds 400 °C sous pression d'oxygène d'une atmosphère, explique le nombre restreint de plombâtes anhydres isolés (Hand Book of Chemistry and physics,1982).

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Les deux variétés α et β du dioxyde de plomb présentent des structures cristallographiques des propriétés différentes. Les grains de α - PbO_2 sont plus grand par rapport à ceux de β - PbO_2 , par contre la surface de β - PbO_2 est plus régulière et présente moins de reliefs que celle de la phase α . (P. Pascal, 1980).

I.2.4. Diagramme d'équilibre du système Pb-O

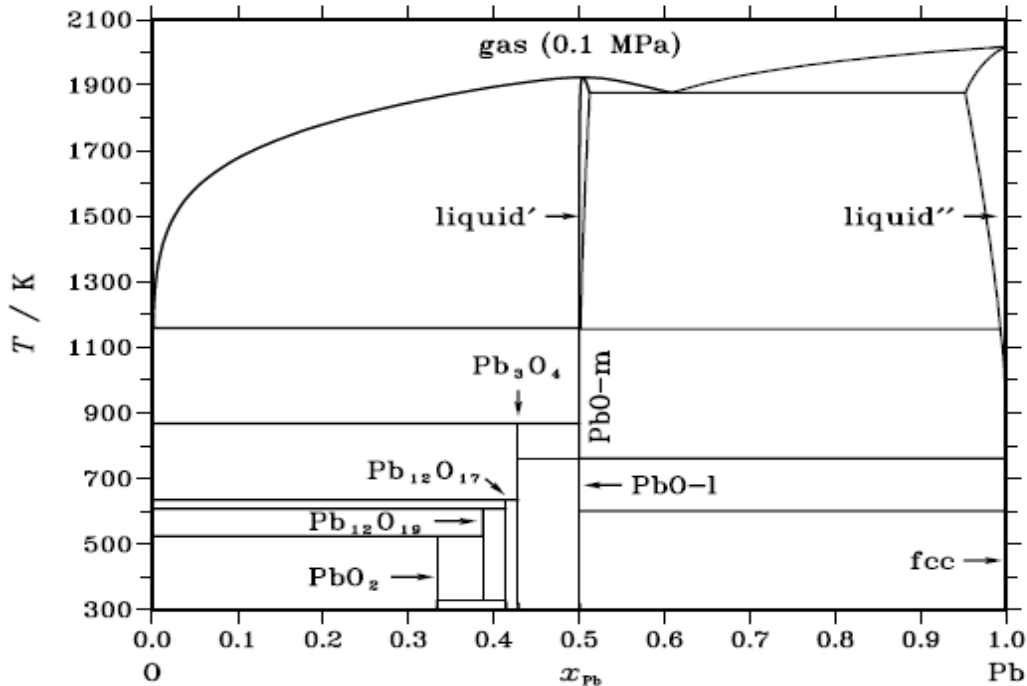


Figure I.6. Diagramme de phase calculé pour le système O-Pb. (H. Wriedt, 1988).

Le diagramme d'équilibre du système Pb-O (plomb-oxygène) à pression atmosphérique (0,1 MPa) illustre la stabilité thermodynamique des différentes phases solides, liquides et gazeuses en fonction de la température et de la composition (fraction molaire en plomb x_{Pb}).

Le système Pb-O se caractérise par l'existence de plusieurs oxydes intermédiaires correspondant à différents degrés d'oxydation du plomb (+2 et +4).

Le diagramme montre que la stabilité des phases dépend fortement de la température et de la pression partielle d'oxygène. À basse température et pour des compositions riches en oxygène ($x_{\text{Pb}} \approx 0,33$), la phase stable est le dioxyde de plomb PbO_2 , dans lequel le plomb est à l'état d'oxydation +4. Lorsque la température augmente, PbO_2 devient thermodynamiquement instable et se décompose en Pb_3O_4 (minium), puis en PbO avec libération d'oxygène. Cette évolution traduit une réduction progressive du plomb lorsque la température augmente (H. Wriedt, 1988).

Chapitre 1 : Etude bibliographique

Le composé Pb_3O_4 est un oxyde mixte ($2\text{PbO}\cdot\text{PbO}_2$) contenant à la fois Pb^{2+} et Pb^{4+} . Il est stable dans un domaine intermédiaire de température (environ 700-1100 K). Au-delà, il se transforme en monoxyde de plomb PbO (D. Risold, et al., 1998).

Le monoxyde de plomb PbO présente un polymorphisme solide :

- La phase PbO-l (litharge), de structure tétragonale, stable à basse température (jusqu'à environ 760-800 K).
- La phase PbO-m (massicot), de structure orthorhombique, stable à plus haute température.

Ces deux formes correspondent à une transition solide-solide sans changement de composition, uniquement structurale.

Dans des domaines étroits de composition apparaissent également des phases intermédiaires complexes telles que $\text{Pb}_{12}\text{O}_{17}$ et $\text{Pb}_{12}\text{O}_{19}$, stables dans des intervalles limités de température.

Du côté riche en plomb ($x_{\text{Pb}} \rightarrow 1$), la phase stable à basse température est le plomb métallique de structure cubique à faces centrées (fcc). Il fond vers 600 K pour donner un liquide riche en plomb.

À haute température (au-dessus de ~1800-2000 K), le système passe dans le domaine liquide puis gazeux. Le diagramme indique également une séparation en deux liquides (liquid' et liquid'') correspondant à des compositions différentes, ce qui traduit une miscibilité limitée dans l'état liquide.

Physiquement, ce diagramme met en évidence :

- La coexistence de plusieurs oxydes stables liés aux différents états d'oxydation du plomb.
- Une réduction progressive des oxydes riches en oxygène lorsque la température augmente.
- L'existence de transitions polymorphiques ($\text{PbO-l} \leftrightarrow \text{PbO-m}$).
- Des réactions invariantes (lignes horizontales) correspondant à des équilibres à trois phases

I.2.5. Structure de dioxyde de plomb

Le PbO_2 (dioxyde de plomb) cristallise principalement sous deux phases polymorphes $\alpha\text{-PbO}_2$ (orthorhombique) et $\beta\text{-PbO}_2$ (tétragonale, type rutile)

Phase $\alpha\text{-PbO}_2$ (orthorhombique)

La phase $\alpha\text{-PbO}_2$ cristallise dans le système **orthorhombique** et appartient au groupe d'espace **Pbcn**. Dans cette structure, chaque atome de plomb Pb^{4+} est coordonné à six atomes

d'oxygène, formant des octaèdres PbO_6 (figure I.7). Ces octaèdres sont légèrement distordus en raison des contraintes structurales et sont reliés entre eux par un partage à la fois d'arêtes et de sommets, ce qui confère à la structure une organisation tridimensionnelle complexe. La maille élémentaire se présente sous la forme d'un parallélépipède rectangle caractérisé par des paramètres de maille différents ($a \neq b \neq c$). Les atomes de plomb occupent des positions internes dans la maille, tandis que les ions O^{2-} entourent chaque atome de plomb pour constituer des octaèdres irréguliers. Ces octaèdres s'assemblent en chaînes disposées en zigzag à travers le cristal. Cette organisation rend la structure plus compacte et plus dense que celle de la phase β - PbO_2 dans certaines directions cristallographiques.

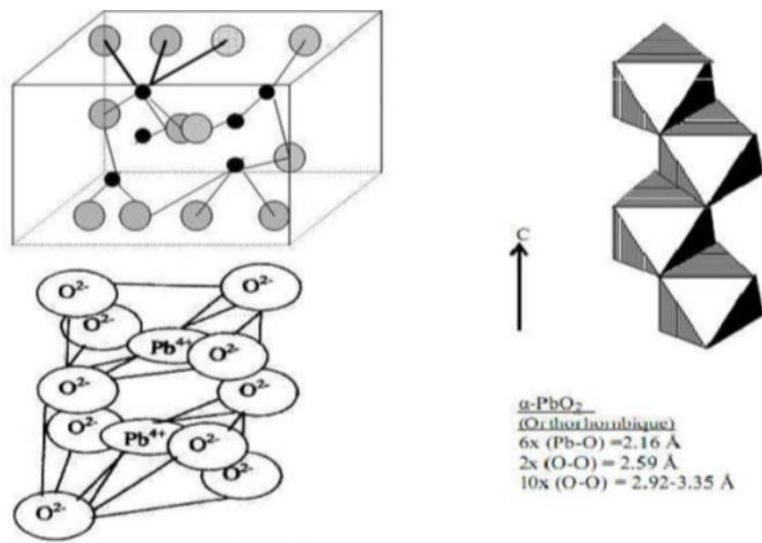


Figure I.7. Schéma représentatif de la structure de $\alpha\text{-PbO}_2$ (V. Arkel, R. Ferrar., 2015).

Phase $\beta\text{-PbO}_2$ (type rutile)

La phase $\beta\text{-PbO}_2$ cristallise dans le système **tétragonal** et appartient au groupe d'espace $\mathbf{P}_{42}/\mathbf{mmm}$. Sa structure est analogue à celle du Rutile (TiO_2). Dans cette phase, chaque atome de plomb Pb^{4+} est coordonné à six atomes d'oxygène, formant des octaèdres PbO_6 légèrement distordus (figure I.8). La maille élémentaire est quadratique, caractérisée par $a = b \neq c$. Les atomes de plomb occupent des positions centrales, notamment aux coordonnées (0,0,0) et (1/2,1/2,1/2), tandis que les atomes d'oxygène se situent à des positions internes organisées de manière à constituer les octaèdres autour du plomb. Ces octaèdres sont reliés par partage d'arêtes le long de l'axe c, formant des chaînes linéaires continues, et par partage de sommets

dans le plan ab, assurant la cohésion tridimensionnelle du réseau cristallin. Cette organisation confère à la phase β -PbO₂ une structure plus symétrique que celle de la phase α -PbO₂.

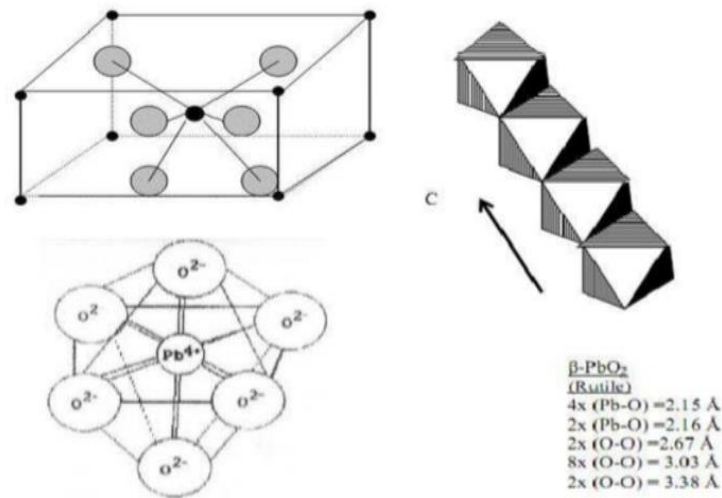


Figure I.8 Schéma représentatif de la structure de β -PbO₂ (V. Arkel, R. Ferrar., 2015).

I.2.6. Les propriétés de dioxyde de plomb

Le dioxyde de plomb (PbO₂) est un composé inorganique largement utilisé dans l'industrie électrochimique, notamment dans les accumulateurs au plomb-acide, en raison de son fort pouvoir oxydant, de sa stabilité relative en milieu acide et de ses propriétés électrochimiques remarquables. Ses propriétés sont étroitement liées à sa structure cristalline (formes α et β), à son état d'oxydation élevé (+4) et à sa morphologie. Le PbO₂ se distingue par des propriétés chimiques et physiques spécifiques telles que :

- ✚ Une forte capacité oxydante due à la présence du plomb à l'état d'oxydation +4.
- ✚ Une grande densité ($\approx 9,4$ g/cm³) et une structure cristalline compacte.
- ✚ Une insolubilité dans l'eau et une stabilité relative en milieu acide, ce qui favorise son utilisation dans les batteries.
- ✚ Une bonne conductivité électrique sous sa forme β , particulièrement adaptée aux applications électrochimiques.
- ✚ Une décomposition thermique conduisant à la formation de PbO et à la libération de dioxygène à température élevée.

Par ailleurs, le PbO₂ joue un rôle essentiel dans le fonctionnement des batteries au plomb-acide, où il constitue la matière active de l'électrode positive grâce à sa capacité à participer aux réactions d'oxydoréduction réversibles. Il est également employé comme agent oxydant en

synthèse chimique et dans certains procédés industriels. Toutefois, en raison de la toxicité du plomb et de ses composés, son utilisation nécessite des précautions strictes afin de limiter les risques environnementaux et sanitaires.

I.3. Applications de dioxyde de plomb

Les oxydes de plomb, notamment le dioxyde de plomb (PbO_2), sont des matériaux fonctionnels présentant des propriétés électrochimiques, optiques et structurales qui expliquent leur large utilisation industrielle et technologique. Leurs principales applications sont résumées ci-dessous ;

Batteries de stockage

Le PbO_2 constitue la matière active de l'électrode positive dans les batteries au plomb-acide. Sa capacité à participer à des réactions d'oxydoréduction réversibles assure un stockage efficace de l'énergie électrique, ce qui explique son utilisation massive dans les systèmes d'alimentation de secours et l'industrie (Pavlov. D, 2011).

Capteurs électrochimiques

Les nanoparticules d'oxyde de plomb sont utilisées pour la fabrication d'électrodes sélectives aux ions Pb^{2+} , présentant une réponse nernstienne sur une large gamme de concentrations et une bonne sélectivité vis-à-vis d'ions interférents (Li, X. et al., 2019).

Pigments anticorrosion

Les composés tels que le minium (Pb_3O_4) et la litharge (PbO) sont utilisés dans les peintures protectrices pour leurs propriétés anticorrosion, notamment dans les structures métalliques exposées aux environnements agressifs (G. P. Bierwagen., 1996).

Verres optiques et verres de protection

L'ajout d'oxydes de plomb dans les matrices vitreuses augmente l'indice de réfraction, la densité et la capacité d'absorption des rayonnements X, ce qui est exploité dans les verres optiques spéciaux et les écrans de protection radiologique (J. E. Shelby, 2005).

Stabilisants pour PVC

Les oxydes de plomb sont utilisés comme stabilisants thermiques dans le polychlorure de vinyle (PVC), améliorant sa résistance thermique et sa durabilité lors du traitement à haute température (W. V. Titow, 1984).

Céramiques et matériaux vitreux

Le PbO agit comme modificateur de réseau dans les verres boratés et silicatés, influençant la stabilité chimique et les propriétés optiques et thermiques des matériaux (R. M. et al. Almeida., 2003).

Applications biomédicales exploratoires (nanoparticules)

Certaines études ont montré que les nanoparticules d'oxyde de plomb peuvent présenter une activité cytotoxique contrôlée contre des lignées cellulaires cancéreuses, bien que leur toxicité nécessite une évaluation approfondie (Miri, A. et al., 2015).

I.4. Conclusion

Cette étude bibliographique montre la quantité de recherche effectuée sur les nanomatériaux. Ce premier chapitre était consacré, d'une part, à la définition des nanomatériaux, à leur classification, à leurs propriétés, ainsi qu'à leurs procédés de fabrication. D'autre part nous avons présenté le dioxyde de plomb, ses propriétés et ses nombreuses applications.

Chapitre II

Procédures Expérimentales

Dans ce chapitre seront présentées les différentes étapes expérimentales d'élaboration des poudre PbO_2 . Les techniques de caractérisation utilisées pour l'étude structurale, microstructurale, et morphologique seront également décrites, à savoir la diffraction des rayons X (DRX) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

II.1 BROYAGE MECANIQUE HAUTE ENERGIE

II.1.1 Définition

Le broyage mécanique haute énergie également appelé auparavant mécanosynthèse, cette technique a été développée accidentellement en 1986, par John Benjamin (Benjamin et al.,1970). Pour réaliser des dispersions d'oxydes dans des alliages de nickel dans le but de renforcer leurs propriétés mécaniques. A partir des années 80, cette technique fut utilisée pour réaliser des alliages amorphes (Koch et al.,1983) des solutions solides sursaturées constituées d'éléments immiscibles et des matériaux nanostructurés (Fecht et al.,1990). Les métaux ont été co broyés dans un broyeur fortement énergétique, produisant une poudre fine selon un mécanisme alterné de fractures et de soudures froides. Cette technologie a connu par la suite un essor considérable, non seulement du point de vue expérimental pour obtenir de nouveaux matériaux difficiles voire impossibles à obtenir par les méthodes traditionnelles telles que la solidification par fusion, le traitement plasma et le dépôt en phase vapeur (Gaffet et Bernard, 2002). Cette technique est un processus de broyage de poudres d'éléments permettant d'obtenir, par des chocs mécaniques successifs créés à l'intérieur de broyeurs, des poudres métalliques résultant de déformation plastiques sévères (Mbarek, 1996).

II.1.2 Principe du broyage

Le processus de broyage à haute énergie implique l'agitation vigoureuse d'une poudre et de billes à l'intérieur d'une enceinte étanche. Sous l'effet des collisions, les grains de poudre sont alternativement déformés plastiquement, fracturés et recollés les uns aux autres, conduisant à un mélange des différents constituants. La taille finale des agrégats de poudre est déterminée par le rapport entre les fréquences de fracture et de recollage. Ces trois phénomènes sont responsables de la formation d'une structure nanocristalline, comme illustré dans la (figure II.1) Au cours du processus de broyage, la poudre subit des déformations plastiques sévères, créant ainsi de nombreux défauts ponctuels tels que des lacunes et des atomes interstitiels, ainsi que des bandes de cisaillement contenant des réseaux de dislocations. (Fecht et al., 1992) et (Valdrè, G et al.,1999).

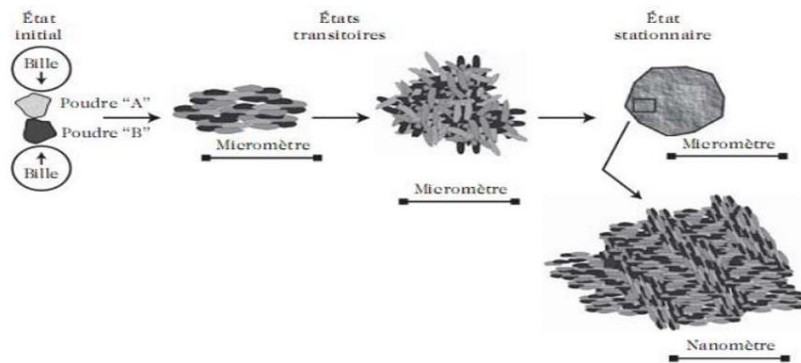


Figure II.1: Schéma de principe du broyage à haute énergie (Gaffet et al.,1999).

Pendant le processus de broyage, le taux de déformation plastique augmente énormément. Cela entraîne deux résultats principaux : premièrement, une augmentation notable de la dureté du matériau avec le temps de broyage.

Et deuxièmement, l'accumulation substantielle d'énergie (de l'ordre de 1 à quelques dizaines de kJ/mol), qui ne peut être libérée que lors de recuits post-broyage (Fecht et al., 1990). Une fois que la taille limite des grains est atteinte, le taux de déformation diminue légèrement à cause des recombinaisons des dislocations pendant la phase de désorientation des (sous) grains les uns par rapport aux autres, puis se stabilise (Zhao et al.,2001) et (Goodrich et al.,1996).

II.1.3. Paramètres du broyage

La mécanosynthèse présente le défi de prédire le produit final pour des conditions de broyage spécifiques. Dans la plupart des cas, il s'agit d'une approche empirique qui permet de comprendre l'influence des paramètres de broyage. Ce paragraphe commence par présenter les paramètres clés du broyage : la nature des poudres initiales, les caractéristiques du broyeur (type, taille et nombre des billes, intensité et durée du broyage, etc.), ainsi que l'atmosphère et la température pendant le broyage. (Gaffet et al.,1992).

II.1.3.1. Nature des poudres

La structure, la taille et la forme des particules de poudre du produit final sont fortement liées aux caractéristiques du mélange de poudres initiales, telles que la nature chimique, la miscibilité des éléments, la granulométrie ou la dureté dont va dépendre la déformation subie (élastique, plastique) et la composition du mélange initial. Ainsi, il est plus facile d'élaborer des alliages à partir des éléments de propriétés voisins plutôt qu'à partir des éléments de propriétés complètement différentes. (Gaffet et al. ;1992). Les mélanges de poudres initiales peuvent être classés en différents types : mélange de poudres ductiles-ductiles, mélange de poudres fragiles-fragiles et mélange de poudres ductiles fragiles. Dans ce dernier cas, le procédé de broyage implique la présence d'une phase métallique ductile et d'une phase fragile. (Benjamin, 1970). Lorsque la phase fragile est soluble dans la phase ductile, un alliage se forme entre les composants ductiles-fragiles, permettant ainsi d'atteindre une homogénéité chimique. Un exemple illustrant cette situation concerne les mélanges de zirconium pur avec des particules intermétalliques $NiZr_2$, comme observé par (Lee et Koch, 1988).

II.1.3.2. Le type de broyeurs

Le broyage agit par chocs et/ou par frottement des billes sur la poudre, suivant le type de broyeur utilisé (Gaffet et al.;1992). Le milieu dans lequel s'effectue le broyage peut influencer la nature du produit final, mais aussi sa taille. En général, des gaz inertes est utilisés (Ar, He) pour éliminer la contamination, mais aussi l'air, N_2 ou H_2 pour produire des nitrures, hydrures, oxydes, etc. (Schiffini et al., 1998). Il a été constaté que les gaz inertes peuvent créer des défauts dans les poudres finales, mais aussi qu'ils peuvent être « emprisonnés » dans les composées finales. La mécanosynthèse peut être réalisée en environnement sec (air, Ar, He, N_2 ou H_2) ou humide (des composés organiques peuvent être introduits par exemple dans l'atmosphère de gaz inerte) en fonction de la nature de l'atmosphère de broyage. La contamination constitue un défi majeur en mécanosynthèse car elle est présente de manière inhérente. Parmi les facteurs contribuant à la contamination des poudres, on compte l'atmosphère de broyage, les billes et les jarres. Le niveau de contamination dépend de l'énergie du broyeur, de la durée de broyage et de la température atteinte dans la jarre, comme mentionné par (Schiffini et al., 1998).

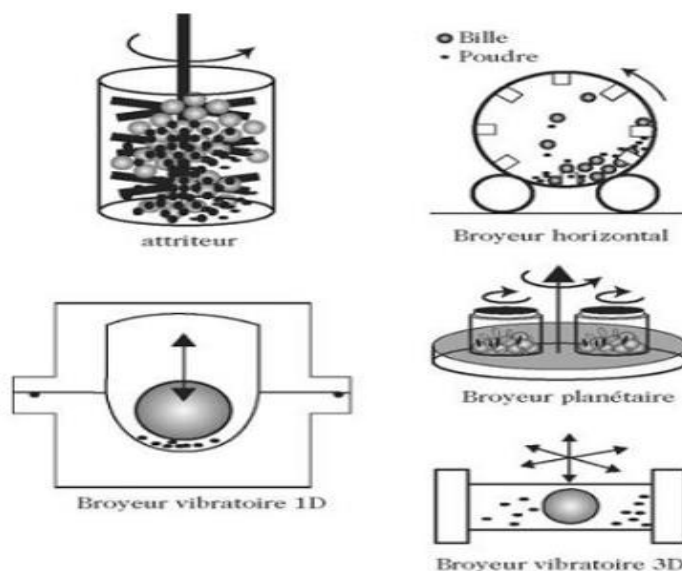


Figure II.2 : Différents types des broyeurs : attriteur, horizontale, planétaire et vibratoire de 1D et 3D (GHERIB et al.,2013).

Il dépend également des types de poudres broyées (fragile, ductile) et de la taille des particules. Les agents de contrôle du processus de broyage, généralement des produits organiques ajoutés en proportion de 1 à 5 % en masse aux poudres broyées, peuvent former des produits de contamination intégrés dans le composé final, comme souligné par (Schiffini et al., 1998). Lors du contact des billes avec la poudre, la majeure partie de l'énergie cinétique des billes transférée à la poudre se transforme aussitôt en chaleur. On assiste donc à une élévation locale de température à l'endroit des cisaillements : ils sont entretenus lorsque le broyage agit par frottement, ponctuels lorsque le broyage agit par choc (Gaffet et al.,1992).

II.1.3.3. L'intensité de broyage

L'intensité de broyage a été définie grâce à des études paramétriques réalisées sur deux types de broyeurs "instrumentés" (afin de pouvoir régler l'intensité de broyage), dans le cas où le broyage n'agit que par chocs. (Dans le cas où il agit par frottements, la cinématique du système est beaucoup plus compliquée.) Il s'agit, d'une part, de deux broyeurs planétaires, les "Pulverisette 5" et "Pulverisette 7", qui ont été rebaptisées G5 et G7 après avoir été instrumentées (Gaffet et al .;1992), d'autre part, d'un broyeur à vibrations verticales, la "Pulverisette " (Chang et al.,1985). Différents types de broyeurs sont utilisés, Fig. (II.2), ils diffèrent par leurs efficacités de broyage, leurs vitesses de broyage, l'efficacité du système de

Chapitre II : procédures expérimentales

refroidissement et de contrôle de l'atmosphère. Le principe est le même mais ce fait par agitation, vibration ou rotation en utilisant différents outils de broyage (avec bille ou batonnet) et position (Horizontale ou verticale). Cependant, une vitesse élevée peut entraîner le maintien des billes collées sur les parois sans agir sur la poudre, augmentant ainsi la température de la jarre, ce qui peut avoir un impact négatif sur le produit final, comme mentionné par (Schiffini et al., 1998).

II.1.3.4. Temps de broyage

Le temps de broyage est un paramètre très important, c'est le paramètre qui décrit l'intervalle de temps nécessaire pour obtenir le produit final (Gaffet et al., 2002), Il est choisi de façon qu'un état stationnaire entre les phénomènes de fracture et de soudage des particules de poudre soit atteint à la fin du processus. L'état stationnaire signifie que la composition de chaque particule est proche de celle du mélange des poudres de départ. (Gherib, 2013). Il faut noter que le broyage continu peut conduire à l'obtention d'un produit différent de celui obtenu pour un broyage avec des pauses. Les broyeurs planétaires type Restch PM, par exemple, sont jusqu'à 60% plus rapides par rapport aux broyeurs à billes traditionnels qui servent de référence.

II.1.3.5. Température de broyage

L'influence de la température de broyage sur le processus de formation du produit final. Il est très difficile de mesurer la température locale pendant le broyage, cependant on peut l'estimer en utilisant des modèles appropriés (R. C. Schwarz et al., 1986). Pendant le broyage, une augmentation de la température est observée en raison des contraintes de cisaillement considérables exercées.

Cette élévation de température conduit à une augmentation de la taille des cristallites, mais simultanément réduit leurs contraintes ainsi que la solubilité à l'état solide. Des variations de température ont été constatées entre les billes de broyage et la paroi du conteneur, ainsi qu'entre différents types de poudres broyées (ductiles, fragiles). Selon la composition du mélange final, différentes températures peuvent être préférées. Toutefois, la majorité des procédés de broyage mécanique à haute énergie sont menés à température ambiante. La température mesurée la plus élevée (180°C) a été atteinte lors du broyage d'un alliage Ni-Zr (Kobayashi et al., 1994). Cependant, dans certains cas, la température atteinte pourrait être supérieure à 1000°C, comme cela a été estimé dans le cas du broyage de l'hydroxyde d'aluminium (Tonec et al., 1994).

II.1.3.6. Atmosphère de broyage

L'une des limites du broyage mécanique réside dans le risque de contamination lié à l'atmosphère de broyage et/ou aux particules de matière qui peuvent être arrachées des outils de broyage au cours des chocs. Pour prévenir des réactions, telles que l'oxydation, de se produire, on utilise des outils de nature comparable à celle des mélanges à broyer. Les jarres doivent être scellées dans une boîte à gants sous atmosphère non réactive (Ar, He). Cependant, certains broyages sont réalisés sous une atmosphère de gaz non neutre (O_2 , N_2 , H_2 , etc.) pour faire réagir le matériau avec celle-ci ; on parle alors de "broyage réactif".

II.2. ELABORATION DES POUDRES DU DIOXYDE DE PLOMB

II.2.1. Condition d'élaboration

Les échantillons de poudres de PbO_2 (mass. %) ont été élaborés à partir d'une poudre de dioxyde de plomb par broyage mécanique haute énergie en utilisant un broyeur planétaire de type Resch PM400 (Figure II.3) au Laboratoire de Physico-Chimie des Matériaux (LPCM), cet équipement a été choisi pour sa capacité à effectuer un broyage intensif et très rapide, atteignant jusqu'à 26,8 fois l'accélération de la pesanteur, ce qui permet de réduire les particules à l'échelle nanométrique grâce aux effets d'impact et de friction. Le contrôle précis de l'énergie et de la vitesse de rotation assure des résultats fiables et reproductibles. De plus, cet appareil est spécialement conçu pour réaliser des expériences nécessitant des durées de broyage prolongées.

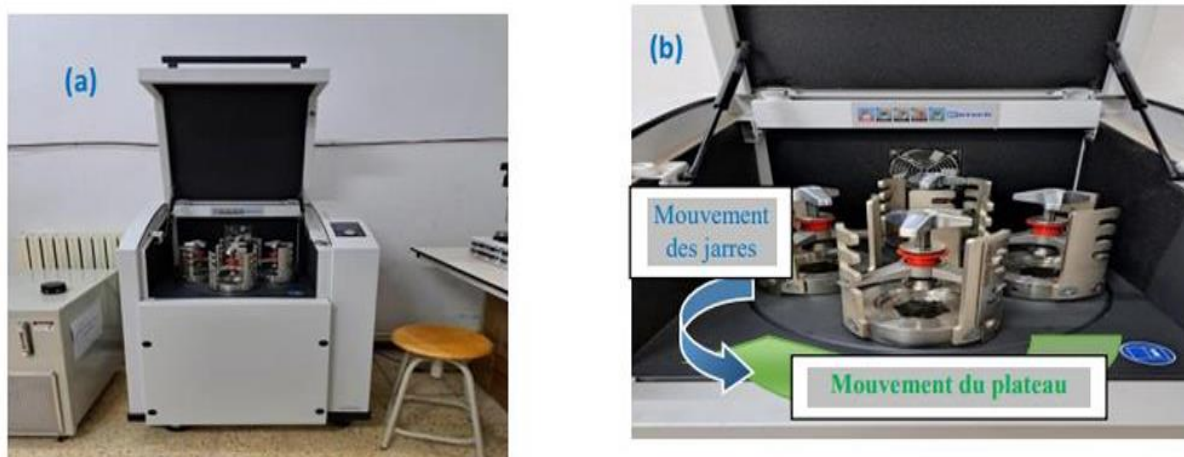


Figure II.3: (a) Broyeur type Retsch PM 400. (b) Schéma de principe de fonctionnement.

Chapitre II : procédures expérimentales

Pour éviter l'oxydation et la contamination des poudres, elles sont placées dans une jarre en acier hermétiquement fermée à l'intérieur d'une boîte à gants (Figure II.4). Cette jarre est ensuite solidement fixée sur le plateau du broyeur. Les opérations de broyage ont été réalisées pendant des durées variables, avec des arrêts de 15 minutes par heure de broyage pour éviter une élévation excessive de la température à l'intérieur des jarres, ce qui pourrait altérer les propriétés des matériaux.



Figure II.4 : (a) Boîte à gant type Plas-LabsInc, sous atmosphère d'argon et (b) des outils de broyage.

Le broyeur dispose d'une interface permettant la programmation des paramètres de broyage sélectionnés. Les réglages sont aisément effectués via un écran à commande ergonomique à bouton unique, avec la possibilité de mémoriser jusqu'à 10 programmes de broyage. La ventilation de la chambre de broyage et le démarrage se font automatiquement selon les paramètres programmés. En cas de panne de courant, une sécurité est prévue pour mémoriser le temps de fonctionnement restant. Le programme de broyage utilisé pour nos poudres est le suivant :

- Nombre de jarres utilisées : 1 jarre de 25 ml.
- Masse initiale de la poudre : 6 g de PbO_2 .
- Masse de la bille de broyage : 34 g.
- Rapport massique bille/poudre : 34/6.
- Vitesse de rotation : 350 tr/min.
- Temps d'arrêt : 30 min.
- Temps de traitement étudiés : 0 h, 5 h et 10 h.

II.3. CARCTÉRISATION DES POUDRES BROYÉES

Afin d'explorer les propriétés structurales, microstructurales et morphologiques des poudres nanostructurées PbO_2 , nous avons opté pour la diffraction des rayons X (DRX), la microscopie électronique à balayage (MEB) comme techniques de caractérisation.

II.3.1. La diffraction des rayons X (DRX)

II.3.1.1. Conditions de mesure

Les mesures de DRX ont été réalisées au laboratoire de physicochimie des matériaux à l'aide d'un diffractomètre de type Bruker-D8-Advance, (Figure II.5), dans la géométrie Bragg Brentano (θ - θ) avec un pas angulaire de $2\theta = 0.02^\circ$ en utilisant le rayonnement $\text{Cu-K}\alpha$ de longueur d'onde $\lambda_{\text{Cu}} = 0.15406 \text{ nm}$.

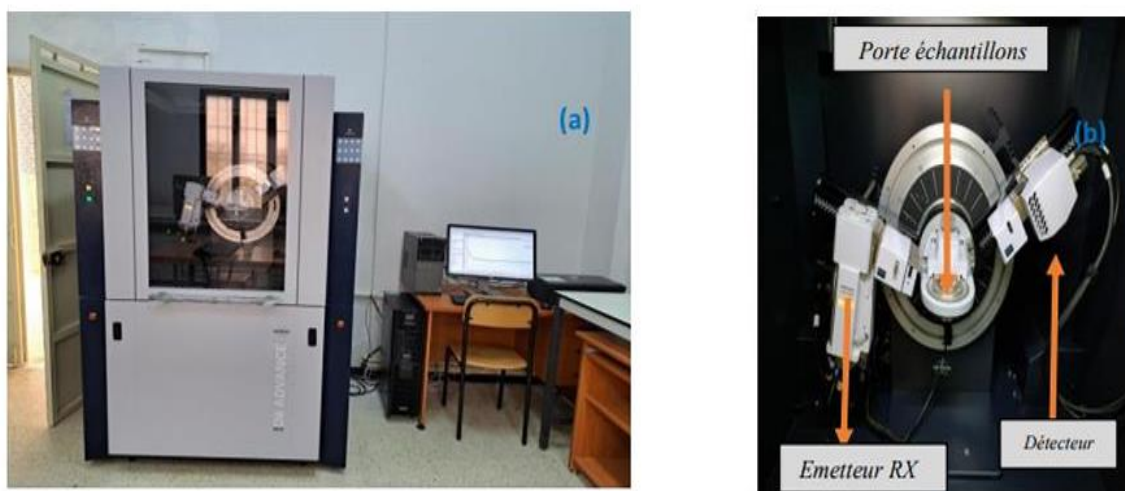


Figure II.5 : (a) diffractomètre Bruker-D8-Advance et (b) l'agrandissement de son goniomètre.

II.3.1.2. Principe de fonctionnement du diffractomètre de rayons X

La diffraction des rayons X est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Elle est particulièrement adaptée aux matériaux présentant un arrangement atomique ordonné et périodique, appelé état cristallin. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires désignés par des indices de Miller (h, k, l) (Lardé, 2004). Les rayons X, étant des ondes électromagnétiques, sont émis en direction de l'échantillon et interagissent avec le nuage d'électrons des atomes, provoquant leur oscillation. Cette interaction entraîne l'émission d'un nouveau rayonnement de même longueur d'onde et de même phase que le rayonnement incident, et ce dans toutes les directions de l'espace. Ce processus est appelé diffusion de type élastique, connue sous le nom de diffusion Rayleigh (Benoît, 2016). La position de chaque pic dans la figure de diffraction, c'est-à-dire l'angle de

Chapitre II : procédures expérimentales

diffraction, dépend de l'orientation et de la distance entre les plans réticulaires de la famille de plans diffractants. Cette relation entre l'angle de diffraction, la longueur d'onde et la distance interplanaire est décrite par la loi de Bragg (Lardé, 2004). Les rayonnements réémis par les différents atomes peuvent interférer de manière constructive (les ondes s'additionnent) ou destructive (annulation d'ondes), phénomène connu sous le nom de diffraction. Cette diffraction est plus facilement observable lorsque les longueurs d'onde des rayonnements utilisés sont du même ordre de grandeur que la distance séparant les entités observées. Dans le cas de la diffraction des rayons X, les distances inter-réticulaires (la distance entre deux plans atomiques dans un cristal), comme illustré à la (Figure II.6), sont de l'ordre de l'Angström, ce qui est du même ordre de grandeur que les longueurs d'onde des rayons X. (Benoît, 2016).

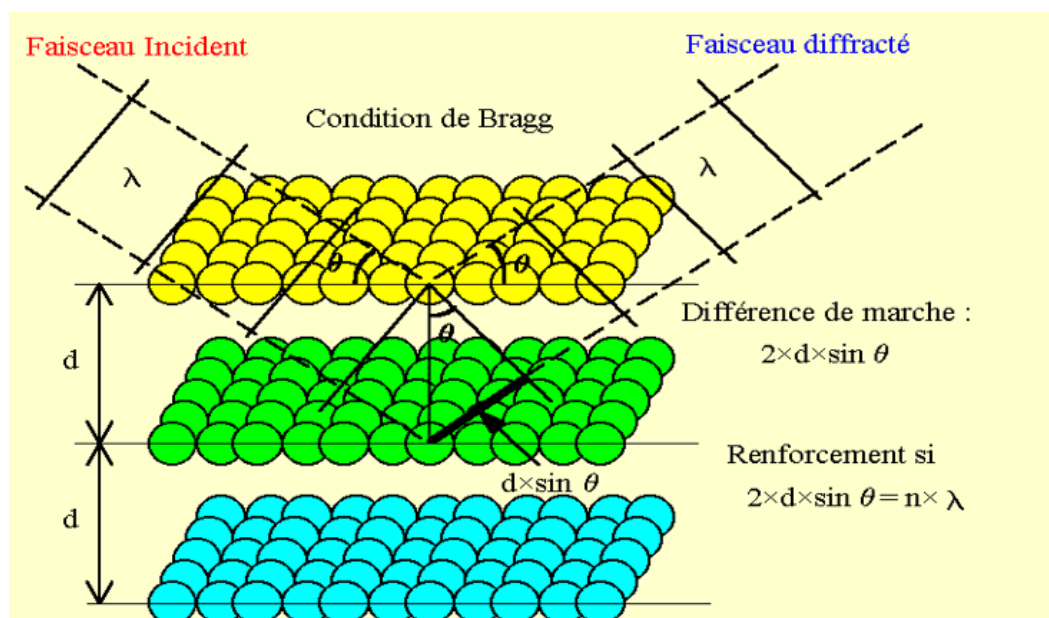


Figure II.6 : Principe de la diffraction de rayons X (Benoît, 2016).

Pour produire une interférence constructive, la différence de chemin parcouru par les rayons diffusés par différents plans atomiques doit être égale à un multiple de la longueur d'onde λ du rayonnement. Pour que la diffraction se produise, deux conditions doivent être satisfaites :

- Être dans les conditions de réflexion.
- L'angle d'incidence θ des rayons X sur l'échantillon doit satisfaire la relation de Bragg. (Benoît, 2016)

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda \dots\dots\dots(III.1)$$

Chapitre II : procédures expérimentales

Avec

λ : longueur d'onde du rayonnement utilisé.

h, k et l : indices entiers des plans du réseau cristallin.

d_{hkl} : distance entre deux plans d'indices h, k et l .

θ : angle entre le rayon incident et la surface de l'échantillon correspondant à une interférence constructive créée par les plans ($h k l$).

n : L'ordre de diffraction.

En variant l'angle d'incidence θ et l'angle d'émergence θ' de la même quantité, on obtient un diffractogramme caractéristique de l'échantillon en mode Bragg-Brentano. Le diagramme de diffraction des rayons X est alors obtenu à partir des données collectées par un détecteur, comme illustré à la (Figure II.7).

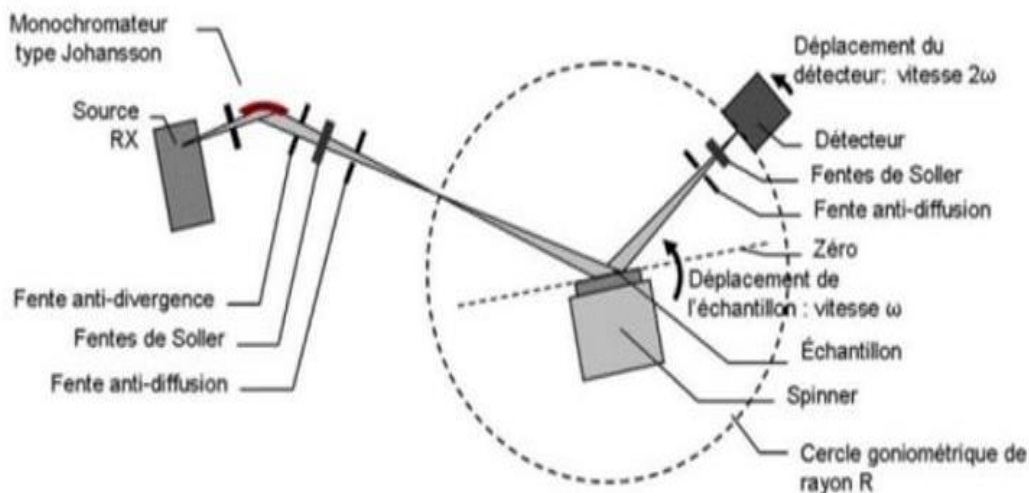


Figure II.7 : Schéma de principe d'un goniomètre de DRX (Benoît, 2016).

Pour chaque échantillon cristallin, des interférences constructives sont observées sous forme de « pics de diffraction ». Chaque phase cristalline génère des pics de diffraction dans des directions spécifiques, formant ainsi une signature distinctive qui permet son identification (Hamadouche, 2021). Les pics de diffraction peuvent être identifiés en les comparant avec les fiches des composés référencés dans une base de données, ou en utilisant des logiciels de calcul adaptés tels que le logiciel X'Pert HighScore Plus utilisé dans la présente étude, qui s'appuie sur la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour faire correspondre et attribuer avec précision les pics observés aux phases cristallographiques connues.

II.3.2. La microscopie électronique à balayage (MEB)

Cette technique a été utilisée pour étudier à la fois la morphologie de surface et la composition chimique des alliages préparés, grâce à une imagerie 3D offrant une résolution supérieure à celle de la microscopie optique traditionnelle.

II.3.2.1. Principe de fonctionnement

Le MEB est une technique de microscopie qui repose sur les interactions entre les électrons et la matière (figure II.8).

Un faisceau d'électrons, généré par une source et accéléré par un champ électrique (variant de 1 à 40 kV), est focalisé sur l'échantillon à analyser par des lentilles, puis balaye la surface de l'échantillon qui, en réponse, réémet des particules, du rayonnement et des électrons de différentes énergies. Des détecteurs permettent alors de les collecter et de les analyser afin de reconstruire une image de la surface.

Le MEB dispose de trois (03) types de détecteurs : un pour les électrons secondaires (SE), un autre pour les électrons rétrodiffusés (BE) et un troisième pour les photons X. Les électrons secondaires et rétrodiffusés sont utilisés pour produire des images. Les SE permettent de détecter la forme et la topographie de l'échantillon, tandis que les électrons rétrodiffusés fournissent le contraste en reflétant les éléments présents dans l'échantillon.

Les émissions non détectées sont soit dissipées sous forme de chaleur dans les parois de la chambre à échantillon, soit mises à la terre.

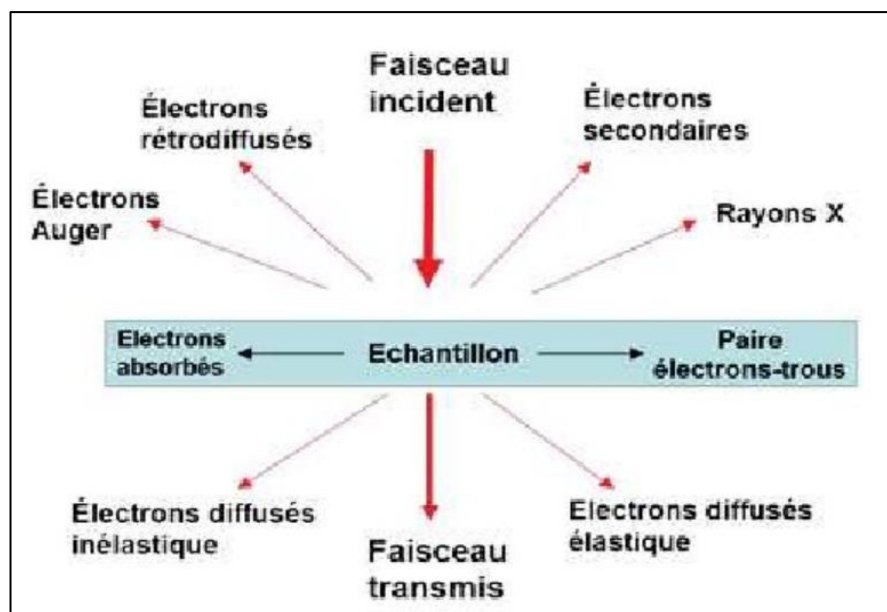


Figure II.8. Différents types de particules émises lors de l'interaction entre les électrons incidents et l'échantillon

II.3.2.2. Instrumentation

L'échantillon conducteur est placé dans le porte-échantillon à l'intérieur de la chambre du MEB. Une fois que cette chambre est mise sous vide, le canon à électrons du système est orienté vers la position appropriée.

Ensuite, un canon à électrons émet un faisceau d'électrons à haute énergie, qui traverse un ensemble de lentilles et d'ouvertures avant d'atteindre l'échantillon. Le faisceau d'électrons bombarde en continu l'échantillon à un endroit précis, provoquant l'émission d'électrons secondaires (ES) à la surface de l'échantillon. Ces ES sont ensuite détectés par un détecteur spécialisé. Le signal détecté est amplifié et transmis à un écran, générant une image tridimensionnelle (3D) de l'échantillon (figure II.9).

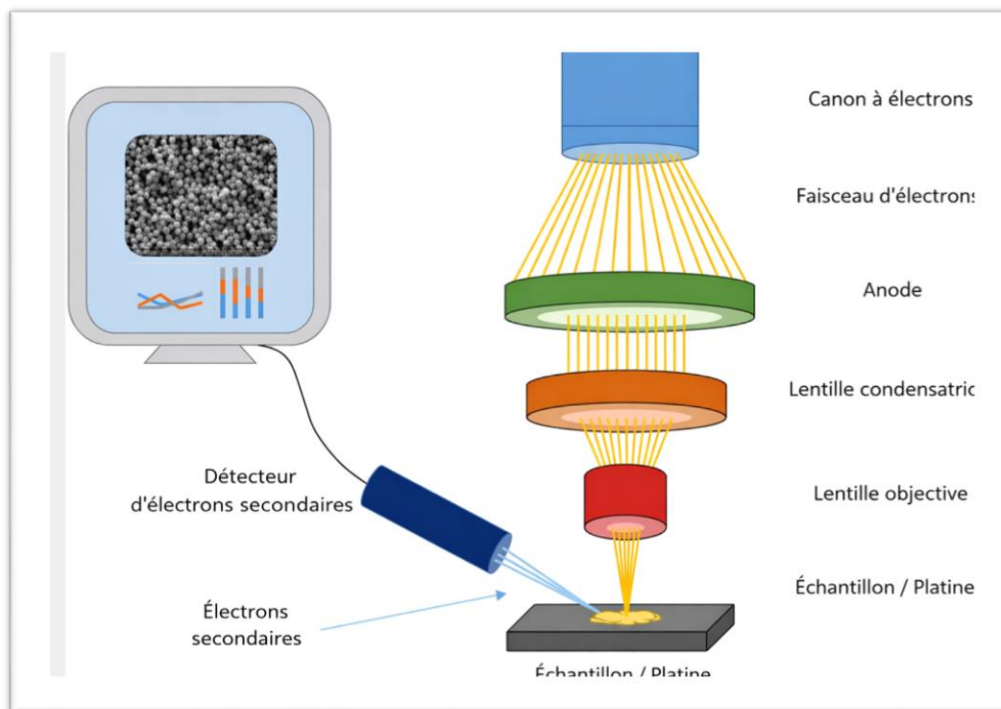


Figure II.9: Principe de fonctionnement du MEB.

II.3.2.3. EDX

Les photons X générés lors des interactions entre les électrons et la matière possèdent une énergie spécifique à chaque élément qui les a émis. Ces photons sont collectés et triés en fonction de leurs énergies (EDX) ou de leurs longueurs d'onde (WDS), afin d'obtenir des informations sur la composition des échantillons. La zone analysée de l'échantillon sera traversée par le faisceau. Un détecteur EDX mesurera l'énergie des photons émis dans le spectre électromagnétique des rayons X. Le spectre X obtenu est un histogramme du nombre d'impulsions en fonction de leur amplitude.

II.3.2.4. Acquisition des micrographies

Les échantillons d'alliages ont été caractérisés à l'aide d'un microscope Quanta 250-FEI (École nationale supérieure des mines et de la métallurgie d'Annaba) (figure II.10), fonctionnant avec une tension d'accélération pouvant atteindre 30 kV. Les échantillons ont été fixés sur un porte-échantillon à l'aide d'un adhésif double face ne provoquant pas de diffraction. La morphologie des poudres a été obtenue à l'aide d'images SE et BSE permettant de visualiser la surface des poudres. L'analyse de la composition chimique a été réalisée à l'aide d'un EDX associé au MEB.

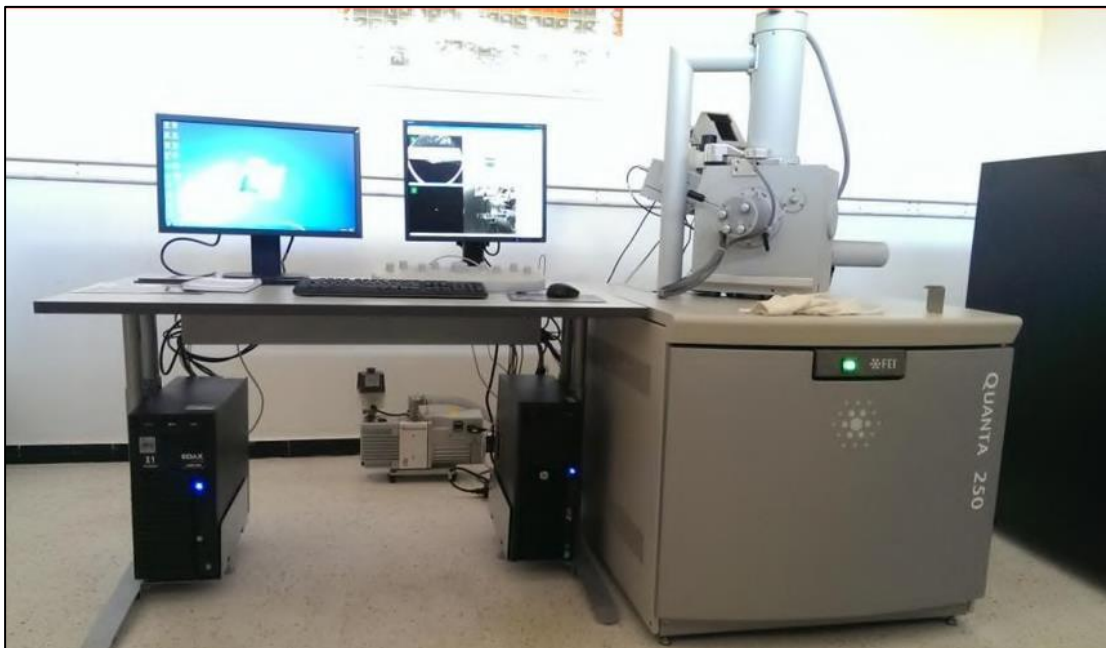


Figure II.10 : Microscope électronique à balayage (MEB) de type Quanta 250–FEI équipé d'un détecteur à spectroscopie à dispersion d'énergie (EDS).

II.4. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons introduit quelques notions, principe et paramètres de control concernant le broyage mécanique. Les conditions d'élaborations ont été clairement définies pour une meilleure compréhension des résultats obtenues par broyage. Afin de mieux étudier de l'évolution des propriétés structurales, microstructurales et morphologique des poudres broyées, nous avons ainsi développé dans ce chapitre une brève revue des techniques utilisées pour leur caractérisation des poudres à savoir la DRX, et MEB

Les résultats obtenus dans le cadre de cette étude sont présentés et analysés dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Résultats et discussions

Ce chapitre est consacré à l'analyse des résultats de caractérisation structurale, microstructurale et morphologique des poudres de PbO_2 . Ces poudres ont été synthétisées par broyage mécanique haute énergie pendant différentes durées : 0 h, 5 h et 10 h. La caractérisation structurale a été réalisée par diffraction des rayons X (DRX). Une analyse détaillée des profils de diffraction a été menée à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, qui s'appuie sur la base de données JCPDS, afin de déterminer les paramètres de maille, la taille des cristallites et les microdéformations. La caractérisation morphologique a été effectuée par microscopie électronique à balayage (MEB), permettant d'observer l'évolution de la taille, de la forme et de l'agglomération des particules en fonction du temps de broyage. Globalement, ces analyses visent à mieux comprendre les effets de la durée de broyage sur la structure et la morphologie des poudres synthétisées.

III. Résultats et interprétation

III.1. Analyse des diffractogrammes de rayons X

Les diffractogrammes de rayons X des poudres PbO_2 ont été analysés à l'aide du programme Origin Pro 9. Le programme permet de contrôler les paramètres structuraux et microstructuraux du mélange (taille des cristallites, taux de micro-contrainte). La superposition des spectres de diffraction des poudres broyées pendant 0, 5 et 10 heures est illustrée dans la figure III.1.

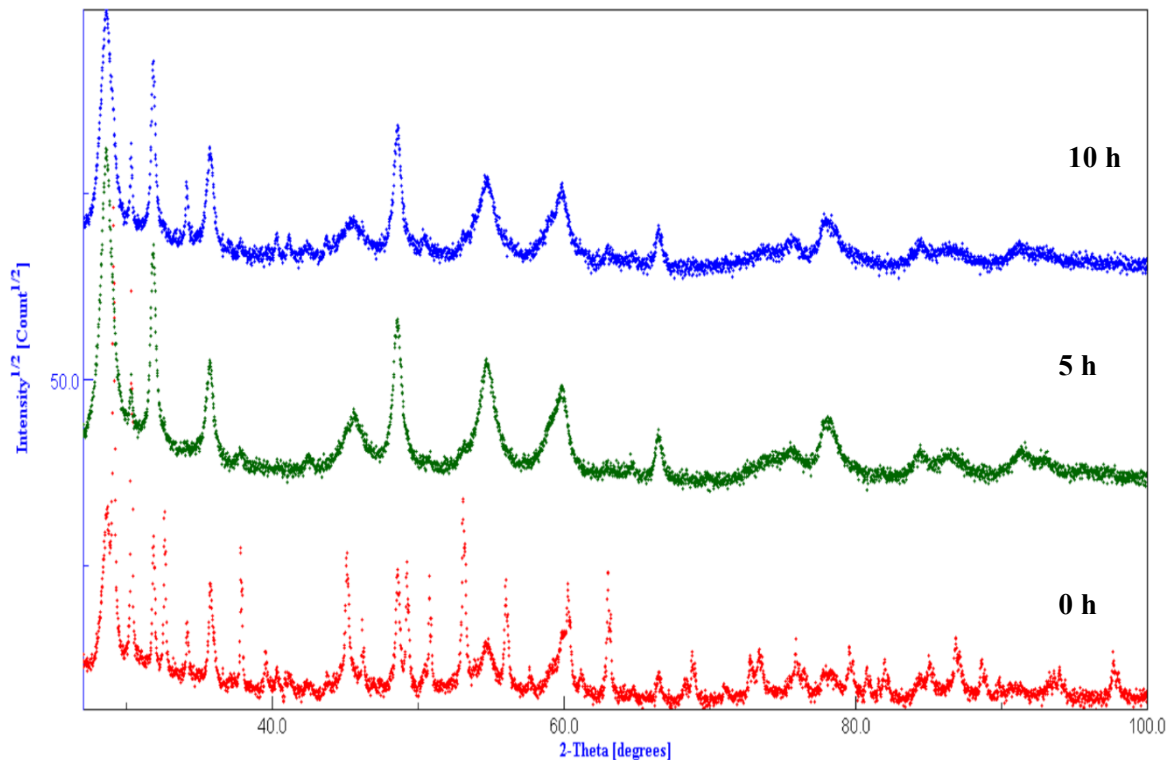


Figure III.1. Évolution des diffractogrammes de rayons X du mélange PbO_2 en fonction du temps de broyage.

La figure III.1 présente les diffractogrammes de rayons X des poudres avant et après broyage qui sont, à première vue, semblent similaires où ils montrent un chevauchement d'un nombre significatif de pics de diffraction avec des formes lorentziens. Pendant 5 h et 10 h de broyage, l'effet de la déformation plastique sévère est mis en évidence clairement par la diminution de l'intensité des pics de diffraction et leurs faibles élargissements. Ceci est dû à la réduction de la taille des grains jusqu'à l'échelle nanométrique et l'augmentation du taux de microdéformations. Cullity, B. D., et Stock, S. R. (2001).

Chapitre III : Résultats et discussions

Les figure III.2, figure III.3 et figure III.4 montrent les diffractogrammes de rayons X des poudres broyées pendant 0 h, 5 h et 10 h.

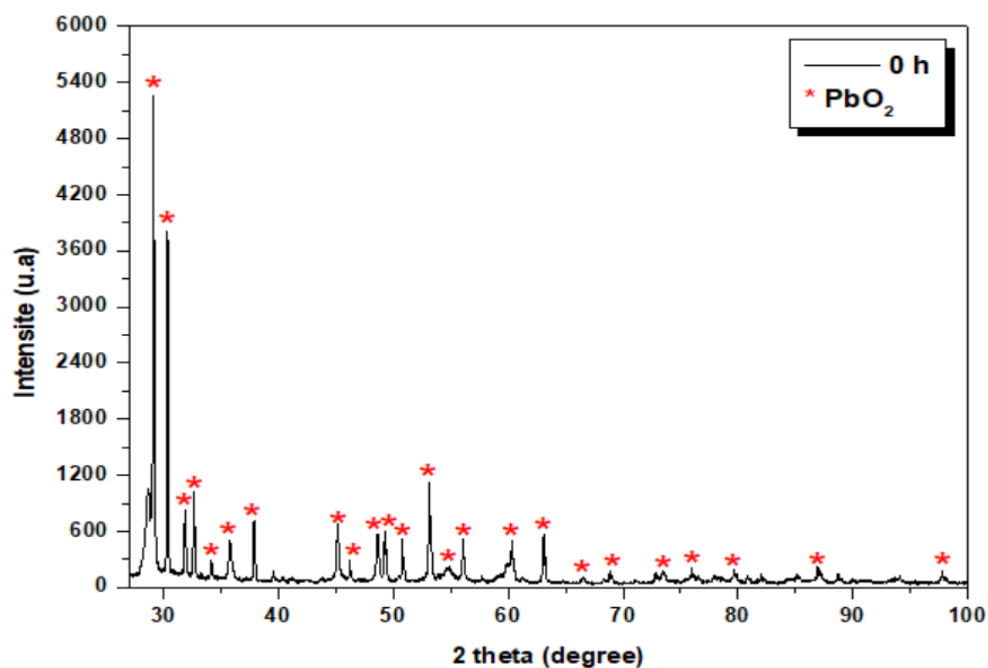


Figure III.2. Diffractogramme des rayons x de poudre PbO₂ avant broyage.

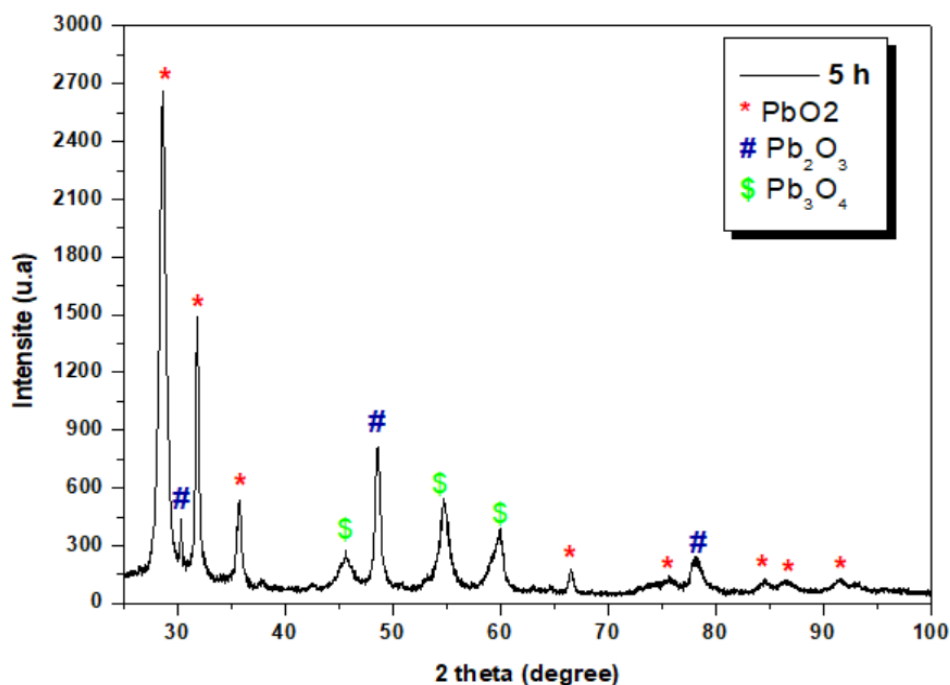


Figure III.3. Diffractogramme des rayons x de poudre PbO₂ broyé pendant 5 h.

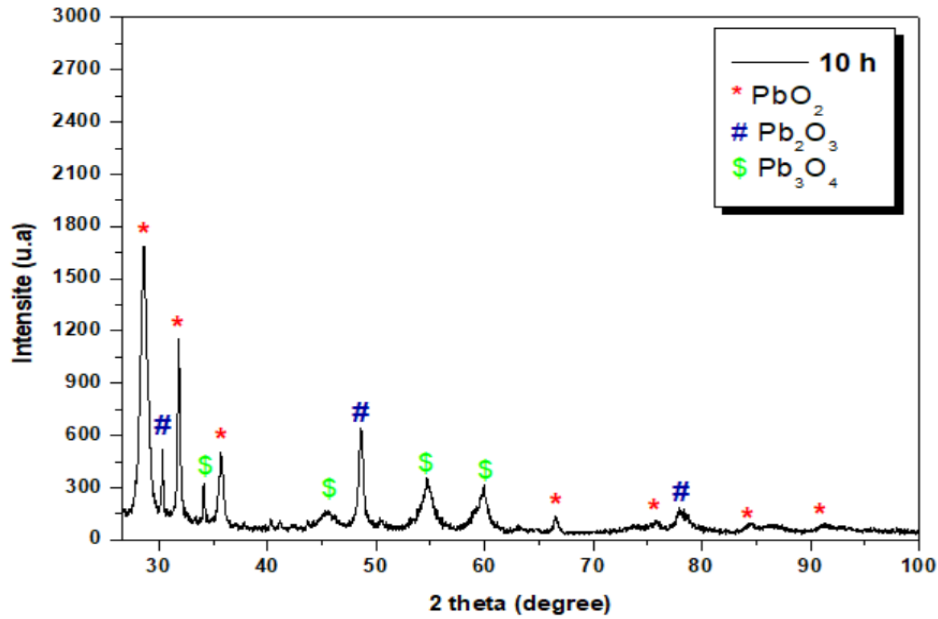


Figure III.4. Diffractogramme des rayons x de poudre PbO₂ broyé pendant 10 h

L'analyse des diffractogrammes de rayons X montre que les principaux pics de diffraction correspondent majoritairement à la phase β -PbO₂, indiquant que cette phase reste dominante avant et après le broyage mécanique haute énergie. Toutefois, l'intensité relative des pics diminue progressivement avec l'augmentation du temps de broyage, traduisant une dégradation de l'ordre cristallin et une augmentation du désordre structural.

L'identification et l'indexation des pics de diffraction ont été réalisées à l'aide du logiciel X'Pert HighScore Plus, qui s'appuie sur la base de données JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) pour faire correspondre et attribuer avec précision les pics observés aux phases cristallographiques connues.

Les pics de diffraction observés aux valeurs 2θ de 28.57°, 30.69°, 32.03°, 32.65°, 34.17°, 35.92°, 37.87°, 45.04°, 48.54°, 53.31°, 55.92°, 60.28°, 63.32°, 66.81°, 68.77°, 73.77°, 76.17°, 79.86°, 86.81° et 98.13° sont attribués au système tétragonale du PbO₂ et sont indexés aux plans cristallographiques (111), (020), (002), (012), (021), (200), (102), (022), (122), (131), (113), (132), (123), (302), (004), (114), (024), (204), (143), et (134), respectivement, avec un groupe d'espace Pbcn.

Après 5 h de broyage, un élargissement notable des pics est observé, accompagné d'une légère diminution de leur intensité. Ces modifications indiquent une réduction de la taille des cristallites et une augmentation des contraintes internes dues à une forte déformation plastique (Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001)). Les pics du PbO₂ deviennent moins diffus, et

Chapitre III : Résultats et discussions

on remarque une apparition des nouveaux pics de diffraction aux valeurs 2θ de 30.32° , 48.70° et 78.06° qui sont attribués au système monoclinique du Pb_2O_3 et sont indexés aux plans cristallographiques (012), (11 $\bar{4}$) et (214) avec un groupe d'espace P21/a, et aussi des pics de diffraction aux valeurs 2θ de 34.17° , 45.74° , 54.77° et 59.97° qui sont attribués au système tétragonale du Pb_3O_4 et sont indexés aux plans cristallographiques (202), (420), (422) et (440) avec un groupe d'espace Pbcn.

Pour 10 h de broyage, les pics de diffraction de Pb_2O_3 et Pb_3O_4 continuent de s'élargir et leur intensité diminue suggérant une augmentation de la densité des défauts cristallins.

Kumar, R., et al. (2025).

L'élargissement significatif des pics observé pour les échantillons broyés pendant 5 h et 10 h suggère une réduction importante de la taille des cristallites, accompagnée d'une augmentation des micro-contraintes internes. Par ailleurs, le léger décalage des pics de diffraction vers les faibles angles indique une distorsion du réseau cristallin, probablement induite par l'accumulation de contraintes internes générées par le broyage mécanique haute énergie. Des observations similaires ont été rapportées par Gleiter, H., (1989).

III.1.1. Paramètres microstructuraux

III.1.1.1. Détermination de la Taille des cristallites

La largeur à mi-hauteur a été appliquée pour déterminer la taille des grains dans la formule de Debye-Scherrer sur le pic (111) le plus intense, cette méthode étant souvent utilisée dans la littérature.

$$D = \frac{0.9\lambda_x}{\beta \cos\theta} = \frac{0.9}{\beta^*} \dots\dots\dots (I)$$

Avec :

D : La taille du domaine diffractant,

k : Un facteur de correction (ici $k = 0.9$),

λ : La longueur d'onde utilisée (ici $\lambda = 0.15406$ nm),

β : La largeur à mi-hauteur du pic principal de l'échantillon et,

θ : Position du pic principal.

Le tableau III. 1 représente la largeur à mi-hauteur et la taille moyenne des cristallites du poudre PbO_2 en fonction du temps de broyage.

On remarque que la taille moyenne des cristallites décroît de 84,27 à 18,83 nm pour les temps du broyage 0h et 10h. Un comportement analogue a été observé dans les alliages

Chapitre III : Résultats et discussions

obtenus par mécano-synthèse. Farahbakhsh et al ont observé une diminution de la taille des grains après 5 h de broyage. Iman Farahbakhsh, (2011).

Tableau III.1. Largeur à mi-hauteur et taille moyenne de cristallite du poudre PbO₂ en fonction du temps de broyage.

Temps (h)	β (rad)	D (nm)
0	0.0017	84.27
5	0.0031	46.15
10	0,0075	18.83

La diminution de la taille des cristallites en fonction du temps durant le broyage mécanique peut être expliquée par la présence d'une forte densité de défaut à cause de la déformation plastique importante et les phénomènes répétés de fractures et de soudage, les tailles des cristallites sont réduites considérablement comme illustré dans figure III.5.

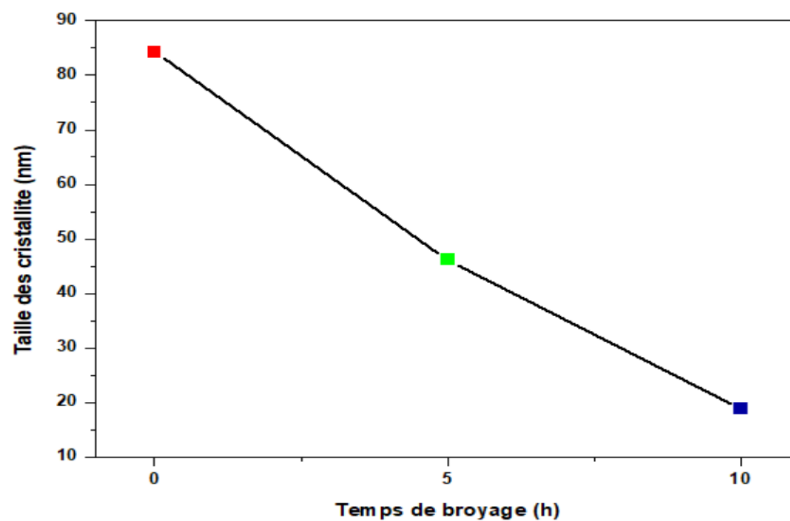


Figure III.5. Evolution des tailles moyennes des cristallites en fonction du temps de broyage.

III.1.1.2. Détermination des contraintes

Les contraintes sont les force interne à la matière, si ces forces induisent des déformations de la maille cristalline, elles vont faire varier les distances interreticulaires d et donc décaler la position des pics, si l'on mesure le décalage des pics, on peut donc déduire l'état de contrainte de nos poudres. Le signe de ce paramètre indique la nature compressive (négative) ou bien extensive (positive) de la contrainte et avec une relation entre la taille moyenne.

Chapitre III : Résultats et discussions

Le taux de microdéformations, a été calculé en utilisant la formule de la tangente et qui est donnée par la relation suivante :

$$e (\%) = \frac{\beta}{4 \operatorname{tg} \theta} \dots\dots\dots (II)$$

Avec :

β : La largeur à mi-hauteur (FWHM) du pic principal de l'échantillon.

Comme montre la figure III.6 la contrainte augmente avec l'évolution du temps de broyage. Elle varie de façon inverse que la taille des cristallites.

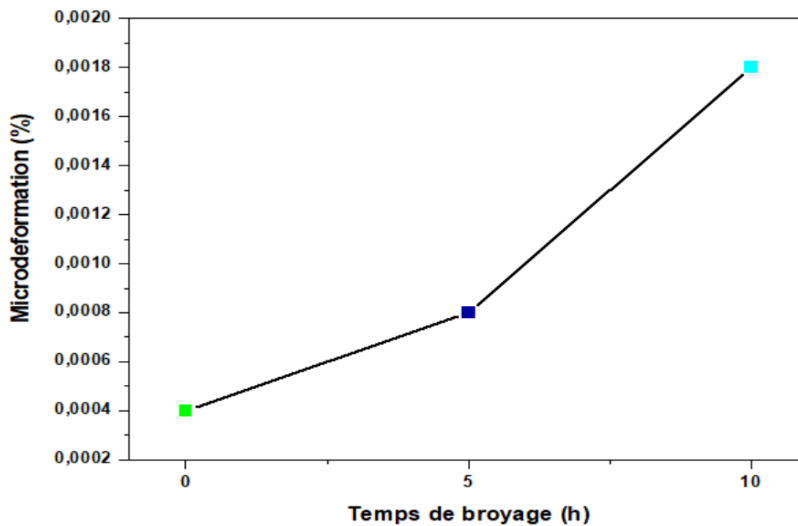


Figure III.6. Evolution des contraintes du poudre PbO₂ on fonction du temps de broyage.

III.1.2. Paramètres structuraux

III.1.2.1. Détermination du paramètre cristallin

Le tableau III.2, tableau III.3 et tableau III.4 montrent les valeurs des paramètres cristallins, a , de poudre PbO₂ obtenues pendant 0 h, 5 h et 10 h.

D'après les tableaux, on remarque que les valeurs obtenues sont très proches que celle du PbO₂ pur. Pour les poudres obtenues pendant 5 h et 10 h, la faible augmentation du paramètre cristallin peut attribuer à la diffusion du O dans le Pb (figure III.7).

Le paramètre de maille dans un système tétragonal est estimé suivant la relation III

$$a = \frac{\lambda}{2 \sin \theta} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2} \dots\dots\dots (III)$$

Chapitre III : Résultats et discussions

Tableau III.2. Paramètres cristallins de poudre obtenue après 0h.

(hkl)	a (nm)	a _{moy} (nm)	a ₀ (nm)
(111)	0.4966	0.4958	0.4937
(020)	0.4948		
(002)	0.4961		

Tableau III.3. Paramètres cristallins de poudre obtenue après 5h.

(hkl)	a (nm)	a _{moy} (nm)	a ₀ (nm)
(111)	0.4967	0.4974	0.4938
(020)	0.4978		
(002)	0.4977		

Tableau III.4. Paramètres cristallins de poudre obtenue après 10h.

(hkl)	a (nm)	a _{moy} (nm)	a ₀ (nm)
(111)	0.5098	0.5064	0.4938
(020)	0.5016		
(002)	0.5080		

L'augmentation du paramètre cristallin avec le temps de broyage dépend de la variation des distances interatomiques dues aux contraintes internes et autres défauts introduits suite aux phénomènes répétés de fracture et de soudage des particules de poudre durant le broyage mécanique haute énergie. Au-delà de 5 h de broyage, l'augmentation du paramètre a jusqu'à 0,5064 nm peut être expliquée par l'enrichissement en oxygène du réseau cristallin du plomb où les atomes de O occupent des sites substitutionnels.

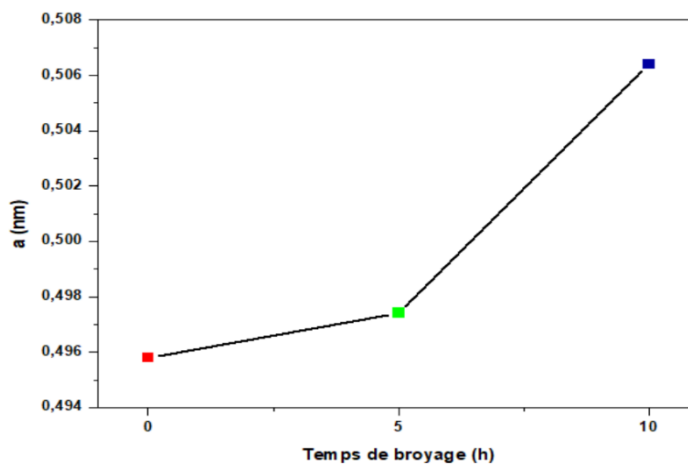


Figure III.7. Evolution du paramètre de maille du poudre PbO₂ en fonction de temps du broyage.

Chapitre III : Résultats et discussions

La déviation relative du réseau cristallin par expansion ou contraction de la maille peut être estimée à partir de la relation suivante :

$$\Delta a = (a - a_0) / a_0 \dots\dots\dots (III)$$

Où a est le paramètre cristallin après un certain temps de broyage et a_0 est celui d'un cristal parfait obtenu à partir des fiches JCPDS.

L'évolution de la déviation relative en fonction du temps de broyage (figure III.8) révèle une augmentation de 0,004 à 0,025. L'expansion du paramètre cristallin peut être liée à la diminution de la taille des grains suite à la déformation plastique au cours de broyage. Donc, plus la taille des grains est petite, plus la distorsion du réseau cristallin est significative. Les défauts cristallins et l'augmentation du nombre de joint de grain peuvent induire des distorsions du réseau cristallin. La distorsion sera plus élevée dans les cristallites nanométriques.

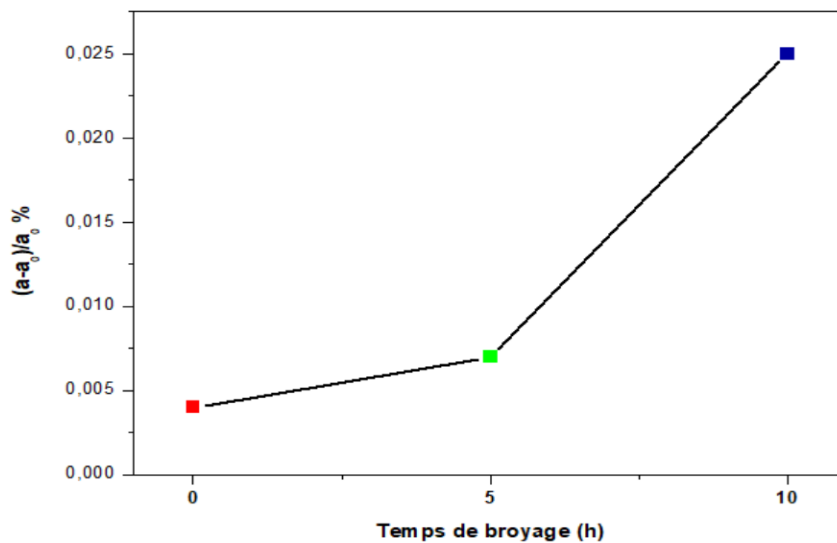


Figure III.8. Evolution de la déviation relative du poudre PbO₂ en fonction de temps du broyage.

III.2. Étude morphologique

La figure III.9 présente des images de microscopie électronique à balayage (MEB) de poudres de PbO_2 soumises à un broyage mécanique haute énergie pendant (a) 0 h, (b) 5 h, et (c) 10 h.

Dans l'état initial (0h de broyage), la poudre de PbO_2 présente des particules relativement grossières et bien cristallisées. Les grains possèdent généralement une morphologie angulaire et compacte, avec des surfaces relativement rugueuses. Les particules apparaissent distinctes les unes des autres et la distribution granulométrique reste relativement large. L'absence de fines particules indique que la poudre n'a pas encore subi de transformation mécanique significative. [C. Suryanarayana, \(2001\)](#).

Après 5 h de broyage, les premières modifications morphologiques deviennent visibles et plus prononcées. Les particules présentent une taille nettement réduite et une morphologie plus irrégulière et fragmentée. Les collisions répétées induisent une accumulation de défauts cristallins, tels que des dislocations et des microcontraintes, qui favorisent la fragmentation continue des grains. Par ailleurs, l'augmentation de l'énergie mécanique introduite dans le système peut provoquer une réorganisation structurale locale, facilitant l'apparition de nouvelles phases d'oxydes de plomb telles que Pb_2O_3 et Pb_3O_4 , comme observé dans les analyses de diffraction des rayons X. [E. Gaffet et al., \(1995\)](#).

Lorsque le temps de broyage atteint 10 h, la poudre présente une microstructure fortement raffinée constituée de particules très fines et souvent agglomérées. Les grains deviennent difficilement distinguables individuellement en raison de leur petite taille et de leur forte interaction. La morphologie globale tend vers une structure plus compacte et homogène, caractéristique des poudres soumises à un broyage mécanique intensif. À ce stade, la densité de défauts cristallins est élevée et les contraintes internes accumulées favorisent la désorganisation partielle du réseau cristallin ainsi que la stabilisation de phases secondaires. [L. Takacs, \(2002\)](#).

Cette évolution morphologique met en évidence l'efficacité du broyage mécanique à haute énergie pour réduire la taille des particules, augmenter la surface spécifique et induire des transformations structurales dans les poudres de PbO_2 . Ces modifications microstructurales créent des conditions favorables à la formation de nouvelles phases et à l'amélioration de la réactivité des poudres lors des étapes ultérieures de traitement thermique ou de consolidation. [P. Balaz, \(2008\)](#).

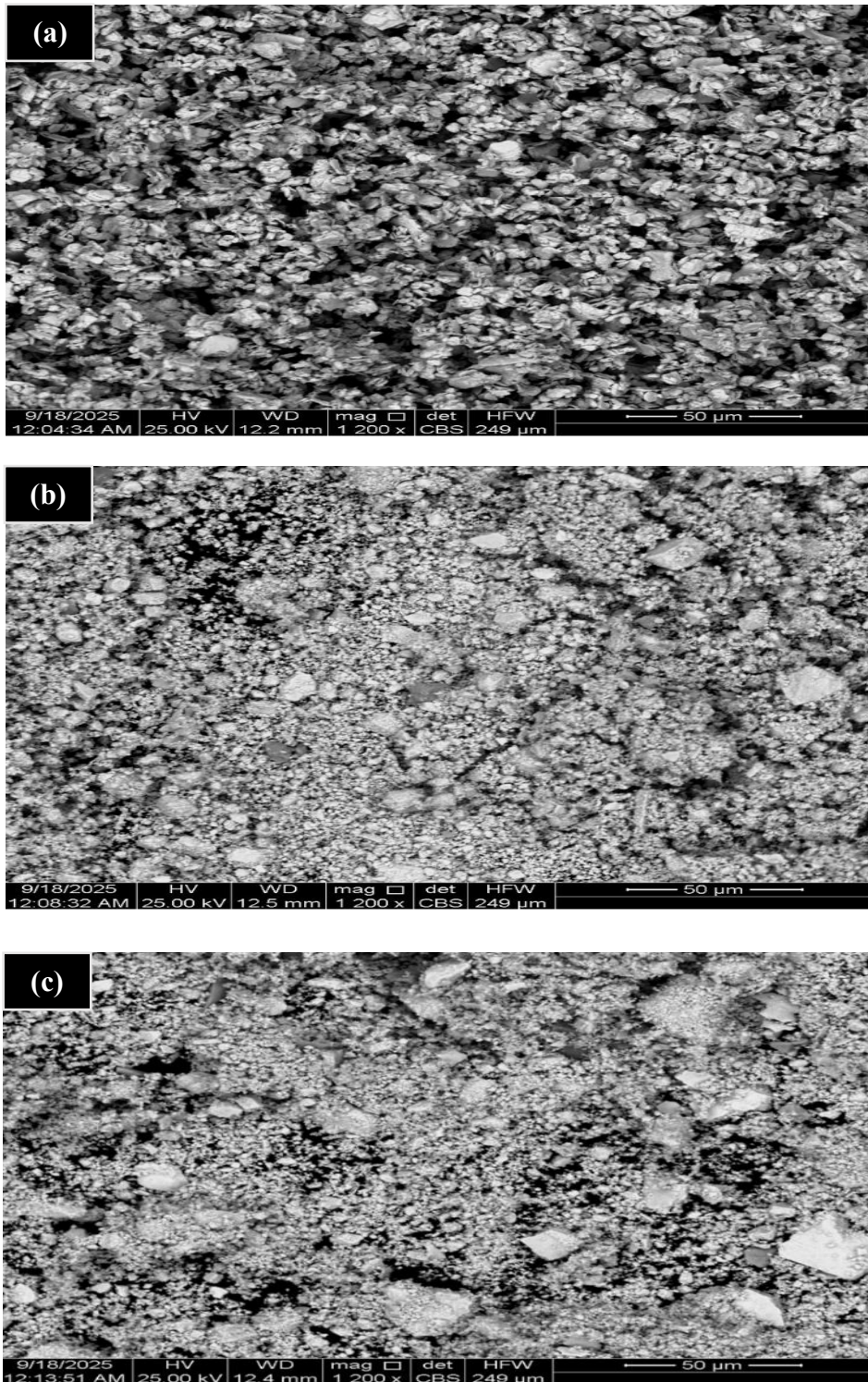


Figure III.9. Micrographies MEB de poudres de PbO_2 en fonction du temps de broyage : (a) 0 h, (b) 5 h et (c) 10 h.

Chapitre III : Résultats et discussions

III.3. Conclusion

La synthèse des poudres de PbO₂ nanostructurées a été réalisée avec succès à l'aide du broyeur planétaire Retsh PM400 à une vitesse de 350 rpm, pour des durées de broyage allant de 5 à 10 heures. Les poudres obtenues ont été caractérisées par diffraction des rayons X (DRX) et microscopie électronique à balayage (MEB). Ces techniques ont permis une analyse détaillée de la structure cristalline et de l'évolution morphologique des poudres, fournissant des informations essentielles sur leur intégrité structurale et leur fonctionnalité potentielle pour des applications futures.

Les résultats de la diffraction des rayons X ont révélé une réduction progressive de la taille des cristallites, une augmentation de la microdéformation, et une augmentation du paramètre de maille et de déviation relative du réseau cristallin.

Les observations par microscopie électronique à balayage confirment ces résultats en mettant en évidence une transformation morphologique importante des poudres.

CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

L'étude des poudres de PbO_2 soumises à un broyage mécanique haute énergie a permis de mettre en évidence des modifications significatives de leurs propriétés structurales, microstructurales et morphologiques en fonction du temps de broyage.

L'analyse des diffractogrammes de rayons X a montré que la phase $\beta\text{-PbO}_2$ demeure dominante, mais qu'elle subit une dégradation progressive de son ordre cristallin avec l'augmentation du temps de broyage. L'élargissement des pics et la diminution de leur intensité traduisent une réduction importante de la taille des cristallites ainsi qu'une augmentation des micro contraintes internes. De plus, l'apparition de nouvelles phases secondaires telles que Pb_2O_3 et Pb_3O_4 confirme que le broyage mécanique induit des transformations structurales et chimiques au sein du matériau.

L'étude quantitative des paramètres microstructuraux a révélé une diminution notable de la taille des cristallites, passant de 84,27 nm à 18,83 nm après 10 heures de broyage, accompagnée d'une augmentation des contraintes internes. Cette évolution est directement liée aux mécanismes de déformation plastique sévère, de fracture et de soudage à froid qui caractérisent le broyage mécanique. Par ailleurs, l'augmentation du paramètre de maille et de la déviation relative du réseau cristallin indique une distorsion progressive de la structure cristalline, résultant de l'accumulation de défauts et de l'enrichissement local en oxygène.

Les observations par microscopie électronique à balayage confirment ces résultats en mettant en évidence une transformation morphologique importante des poudres. Les particules initialement grossières et bien définies évoluent vers des structures fines, fragmentées et fortement agglomérées après un broyage prolongé. Cette évolution s'accompagne d'une augmentation de la surface spécifique et d'une homogénéisation de la microstructure.

Le broyage mécanique à haute énergie s'avère être une méthode efficace pour affiner la taille des cristallites, introduire des défauts structuraux et induire des transformations de phase dans les poudres de PbO_2 . Ces modifications améliorent potentiellement la réactivité et les propriétés physico-chimiques du matériau, ce qui ouvre des perspectives intéressantes pour son utilisation dans diverses applications, notamment dans les domaines électrochimiques et énergétiques.

Conclusion générale

Ainsi, les poudres de PbO_2 nanostructurées obtenues présentent un fort potentiel d'application, notamment dans le domaine des batteries au plomb-acide où PbO_2 joue un rôle essentiel comme matériau actif de l'électrode positive. De plus, grâce à leur grande surface spécifique et à leur activité électrochimique élevée, ces matériaux sont particulièrement prometteurs pour les applications en électrocatalyse, notamment dans les procédés d'oxydation avancée pour le traitement des eaux polluées. Ils peuvent également être utilisés dans les capteurs électrochimiques et dans certains dispositifs énergétiques, où leurs propriétés structurales optimisées favorisent les performances globales.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

A

- Almeida, R. M. et al. (2003). Structure and crystallization control in lead borate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 325, 87-95.
- Angelo, G., Gonzalez, J., & Ochoa, J. (2007). *Journal of Alloys and Compounds*, 434–435, 348.
- Ashby, M. F., Ferreira, P. J., & Schodek, D. L. (2009). Nanomaterials: Classes and Fundamentals. In *Nanomaterials, Nanotechnologies and Design* (pp. 177–197).

B

- Bazin Hervé: "Les nanoparticules: un enjeu majeur pour la santé au travail" édition rapport institut national de recherche et de la sécurité (INRS), 2007, P32.
- Benjamin J.S, *Metall. Trans. 1* (1970), 2943 <https://doi.org/10.1007/BF03037835>
- Benoît. Jean, Denis. Thèse de Doctorat. Étude de l'influence d'éléments d'addition sur les propriétés de stockage de l'hydrogène dans le système Ti-V-Fe. Chimie théorique et/ou physique. Université Paris-Est, 2016
- Bierwagen, G. P. (1996). Lead-containing pigments in corrosion protection. *Progress in Organic Coatings*, 28, 43-51.

C

- Cullity, B. D., & Stock, S. R. (2001). *Elements of X-ray Diffraction*. 3rd Edition, Prentice Hall).
- C. Suryanarayana, *Mechanical Alloying and Milling*, *Progress in Materials Science*, 46 (2001) 1-184.
- Canu, I. G., et al. (2015). Proposition d'une méthode de repérage des postes de travail potentiellement exposant aux nano-objets. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 76(4), 329–336.
- Canu, I. G., et al. (2015). Proposition d'une méthode de repérage des postes de travail potentiellement exposant aux nano-objets. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement*, 76(4), 329–336.

Références bibliographiques

- Chang, L.L., & Giessen, B.C. (Eds.). (1985). *Synthetic Modulated Structures*. Orlando, FL : Academic Press
- Cullity, B.D., ET Stock, S.R. (2001). *Element of X-ray Diffraction*. 3rd Edition, Prentice Hall.

-

D

- D. Risold, J.-I. Nagata, RO Suzuki : *J. Phase Equilibria*19(1998) 213–233

E

- E. Gaffet et al., *Mechanically induced phase transformations in materials*, *Materials Science and Engineering A*, 204 (1995) 1-7.
- Etchart-Salas, R., & Bergaya, B. (2008). L'enjeu des nanomatériaux. *La Lettre du pneumologue*, 11(5), 178–183

F

- F. Lappe, *J. Phys. Chem. Solids.*, 23 (1962) 1563
- Fecht, H. J. (1992). Synthesis and properties of nanocrystalline metals and alloys prepared by mechanical attrition. *Nanostructured Materials*, 1(2), 125-130.
- Fecht, H. J., Hellstern, E., Fu, Z., & Johnson, W. L. (1990). Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*, 21, 2333-2337.
- Fecht, H. J., Hellstern, E., Fu, Z., & Johnson, W. L. (1990). Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*, 21, 2333-2337
<https://doi.org/10.1007/BF02646980>
<https://doi.org/10.1007/BF02646980>
[https://doi.org/10.1016/0965-9773\(92\)90064-5](https://doi.org/10.1016/0965-9773(92)90064-5)

G

- G. J. Thomas, R. W. Siegel and J. A. Eastman, *Scr. Metall. Mater.* 24 201 (1990).
- Gaffet Eric., Bernard F., mechanically activated powder metallurgy processing: a versatile way towards nanomaterials synthesis, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 2002, 27 (6), pp. 47-59.
[https://doi.org/10.1016/S0151-9107\(02\)90014-0](https://doi.org/10.1016/S0151-9107(02)90014-0)

Références bibliographiques

- Gaffet, E., & Yousfi, L. (1992, January). Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling. In Materials Science Forum (Vol. 88, pp. 51-58). Trans Tech Publications Ltd.<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.51>
- Gaffet, E., & Yousfi, L. (1992, January). Crystal to non-equilibrium phase transition induced by ball-milling. In Materials Science Forum (Vol. 88, pp. 51-58). Trans Tech Publications Ltd.<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.88-90.51>
- Galerne. (2002). Matériaux nanostructurés. Université Blaise Pascal, Chambon, 8–13 septembre.
- Galerne. (2002). Matériaux nanostructurés. Université Blaise Pascal, Chambon, 8–13 septembre.
- Gherib, M. (2013). Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- Gherib, M. (2013). Thèse de Doctorat, Université Badji Mokhtar, Annaba.
- Goodrich, D. M., & Atzmon, M. (1996, July). Microstructural evolution in ball-milled iron powder. In Materials Science Forum (Vol. 225, pp. 223-228). Trans Tech Publications Ltd.<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.225-227.223>

H

- H. Gleiter, "Nanocrystalline materials," Progress in Materials Science, vol. 33, pp. 223-315, 1989.
- HA Wriedt : Diagrammes de phase des alliages9(1988) 106–127.
- Hamadouche Amira (2021) (Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés nanométriques)
- Hamadouche Amira (2021) (Propriétés structurales, électroniques et magnétiques des composés nanométriques)
- Hand Book of Chemistry and physics Ed. 62 et 63 (1982) New york.<https://fr.wikipedia.org/wiki/Plomb>.

I

- Iman Farahbakhsh, Alireza Zakeri, Palavesamuthu Manikandan, Kazuyuki Hokamoto. Applied Surface Science 257 (2011) 2830–2837.

Références bibliographiques

K

- K. Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, Chemistry of Lead, University of Warsaw, Warsaw, Poland. (2009) 7623771.
- K.Maksymiuk, J. Stroka, Z. Galus, Chemistry of Lead, University of Warsaw, Warsaw, Poland. (2009) 7623771.
- Kim K-C., E-K. Kim, Y-S Kim, Superlattices and Microstructures. Vol. 42 (2007) 246–250 <https://doi.org/10.1016/j.spmi.2007.04.062>
- Kobayashi K.F, N. Tachibana and P. H. Shingu, J. Mater. Sci. 25 (1994), 3149.
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of “amorphous”Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. Applied Physics Letters, 43(11), 1017-1019.<https://doi.org/10.1063/1.94213>
- Koch, C. C., Cavin, O. B., McKamey, C. G., & Scarbrough, J. O. (1983). Preparation of “amorphous”Ni₆₀Nb₄₀ by mechanical alloying. Applied Physics Letters, 43(11), 1017-1019.<https://doi.org/10.1063/1.94213>
- Kumar, R., et al. (2025). *The structural, electronic and vibrational properties of PbO₂ using density functional theory. Materials Letters*, 389, 138385. DOI : 10.1016/j.matlet.2025.138385.
- Kumari, S., & Sarkar, L.J.J. (2021). A review on nanoparticles: Structure, classification, synthesis & applications. Journal of Scientific Research, 65(8), 42–46.

L

- L. Takacs, *Self-sustaining reactions induced by ball milling*, Progress in Materials Science, 47 (2002) 355-414.
- Lardé R. Thèse de Doctorat, Université Paris 7, France, 2004
- Li, X. et al. (2019). Microwave-assisted synthesis of PbO nanoparticles and their application in Pb²⁺ selective electrodes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 848, 113305.

Références bibliographiques

M

- Marcel Lahmani et Francelyne Marano Et Philippe Houdy « Les nanosciences 4 : les nanotoxicologie et nanoéthique » édition Belin (2013), p 2.ed.
- Mark Ratner et Daniel Ratner « Les nanotechnologies: La révolution de demain » (2003) édition Campuspress (2003), p 7.
- Miri, A. et al. (2015). Synthesis and cytotoxic evaluation of PbO nanoparticles on Neuro2A cancer cells. *Materials Science and Engineering C*, 56, 145-152.

O

- Okada.T. b.h. agung y. nakata, t. okada✉ b. h. agung y. nakata. (2004). ZnO nano-rods synthesized by nano-particle-assisted pulsed-laser deposition. *Applied Physics A – Materials Science & Processing*, <https://doi.org/10.1007/s00339-004-2797-5>

P

- P. Baláž, *Mechanochemistry in Nanoscience and Minerals Engineering*, Springer, 2008.
- P. Garnier, G. Calvarin et D. Weigel Extrait du journal de chimie physique, 11 (1972) 1711.
- P. Pascal, Nouveau traité chimie de chimie minérale, Tome VII, ed., Masson 1980.

R

- Ricaurd. M, Witschger. O, les nano-matériaux, Définitions, risques toxicologiques, caractérisation de l'exposition professionnelle et mesures de prévention, Revues, Institut national de recherche et de sécurité, 2012, 1-52.

S

- Schiffini L. and Cocco G, J. *Non-Cryst. Solids*, 239, 1998. 383
[https://doi.org/10.1016/S0022-3093\(98\)00550-X](https://doi.org/10.1016/S0022-3093(98)00550-X)
- Schwarz, R. B., & Koch, C. C. (1986). Formation of amorphous alloys by the mechanical alloying of crystalline powders of pure metals and powders of

Références bibliographiques

intermetallics. *Applied Physics Letters*, 49(3), 146-148.

<https://doi.org/10.1063/1.97206>

- Shelby, J. E. (2005). *Introduction to Glass Science and Technology*. Royal Society of Chemistry.

T

- Titow, W. V. (1984). *PVC Technology*. Springer.

V

- V. Arkel, R. Ferrar, *Cristallographie des Métaux*, Tome III, (2015).
- Valdrè, G., Botton, G. A., & Brown, L. M. (1999). High spatial resolution PEELS characterization of FeAl nanograins prepared by mechanical alloying. *Acta materialia*, 47(7), 2303-2311. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00066-X)
- Valdrè, G., G.A. Botton and L.M. Brown, *Acta Mater.* 47 (7) (1999), 2303 [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00066-X](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00066-X)

W

- W. Mindt, *J. Electrochem. Soc.*, 116 (1969) 1076

Z

- Zhao Y.H., H.W. sheng and K. Lu, *Acta Mater.* 49 (2001), 365. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00310-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00310-4).
- Zhao Y.H., H.W. sheng and K. Lu, *Acta Mater.* 49 (2001), 365. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00310-4](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00310-4)
- Zhu, X., Yuri, I., Gan, X., Suzuki, I., & Li, G. (2007). Electrochemical study of the effect of nano-zinc oxide on microperoxidase and its application to more sensitive hydrogen peroxide biosensor preparation. *Biosensors and Bioelectronics*, 22(8), 1600-1604. <https://doi.org/10.1016/j.bios.2006.07.007>

Attestation de Stage

Je, soussigné(e) (le responsable de stage) : Taibi Amel

Que l'étudiant(e) : Ben Achour Awatef né(e) le 04/10/2002 à Bouhadjar

Inscrit(e) à (l'université, centre universitaire, école) : Université Chadli Bendjedid - El Tarf

A effectué un stage de fin de formation dans la filière : Physique des Matériaux

A (l'établissement, administration...) : Algerian Solbs 1 DMF

Durant la période de 05/04/2026 à 05/10/2026

Fait à Amaba le 05/05/2026

Le Responsable de l'établissement de
l'enseignement ou de la formation supérieur

Le Responsable de l'établissement ou
l'administration d'accueil

Cette attestation est délivrée pour servir et faire valoir ce que de droit





People's Democratic Republic of Algeria
Ministry of Higher Education and Scientific Research
Ahmed ZABANA University – Relizane
Faculty of Science and Technology
Department of Civil Engineering and Public Works



Certificate of participation

National Seminar On Renewable Materials And Energy May 2, 2026

This Certificate is A Proudly Presented To:

BENACHOUR Awatef

Recognition and appreciation of research contributions presented in the paper entitled:

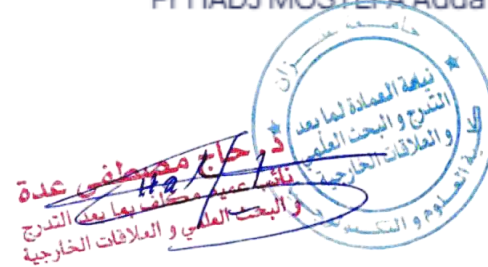
« **Elaboration and Characterisation of Lead Dioxide Powders PbO₂** »

Co-Author : **N.Houaidji**

Chairwoman
Dr ABDELHAK Zohra



Vice Dean of Faculty
Pr HADJ MOSTEFA Adda



Date of Issue May 2, 2026

Résumé

Ce travail a pour objectif d'étudier l'effet du temps de broyage sur les propriétés structurales et microstructurales de dioxyde de plomb (PbO_2). Les poudres de PbO_2 ont été broyées dans d'un broyeur planétaire type Retsch PM 400 pendant trois temps différents : 0 h, 5 h et 10 h.

L'analyse par diffraction des rayons X montre que la phase β - PbO_2 reste majoritaire, mais que le broyage mécanique provoque une dégradation progressive de sa structure cristalline. Cette évolution se traduit par une diminution de la taille des cristallites, une augmentation des contraintes internes et l'apparition de phases secondaires (Pb_2O_3 et Pb_3O_4), indiquant des transformations structurales et chimiques. Après 10 heures de broyage, la taille des cristallites diminue fortement de 84,27 nm à 18,83 nm. Les observations en microscopie électronique révèlent également une transformation morphologique des poudres, devenant plus fines, fragmentées et agglomérées, avec une surface spécifique plus élevée et une microstructure plus homogène.

Mots-clés : nanomatériaux, PbO_2 , broyage mécanique à haute énergie, DRX, MEB.

Abstract

This work aims to investigate the effect of milling time on the structural and microstructural properties of lead dioxide (PbO_2). PbO_2 powders were milled using a Retsch PM 400 planetary ball mill for three different durations : 0 h, 5 h, and 10 h.

X-ray diffraction analysis shows that the β - PbO_2 phase remains predominant; however, mechanical milling causes a progressive degradation of its crystalline structure. This evolution is reflected by a reduction in crystallite size, an increase in internal strains, and the appearance of secondary phases (Pb_2O_3 and Pb_3O_4), indicating structural and chemical transformations. After 10 hours of milling, the crystallite size decreases significantly from 84.27 nm to 18.83 nm. Scanning electron microscopy observations also reveal a major morphological transformation of the powders, which become finer, fragmented, and highly agglomerated, with a higher specific surface area and a more homogeneous microstructure.

Keywords : nanomaterials, PbO_2 , high-energy mechanical milling, XRD, SEM.

المخلص

يهدف هذا العمل إلى دراسة تأثير زمن الطحن على الخصائص البنوية والمجهرية لثاني أكسيد الرصاص (PbO_2). تم طحن مساحيق PbO_2 باستعمال طاحونة كروية كوكبية من نوع Retsch PM 400 خلال ثلاث فترات زمنية مختلفة: 0 ساعة، 5 ساعات، و10 ساعات.

أظهرت تحاليل حيود الأشعة السينية أن الطور β - PbO_2 يبقى الطور السائد، إلا أن الطحن الميكانيكي يؤدي إلى تدهور تدريجي في البنية البلورية. ويتجلى هذا التطور في انخفاض حجم البلورات النانوية وازدياد الإجهادات الداخلية، وظهور أطوار ثانوية مثل Pb_2O_3 و Pb_3O_4 ، مما يدل على حدوث تحولات بنوية وكيميائية. بعد 10 ساعات من الطحن، انخفض حجم البلورات بشكل ملحوظ من 84.27 نانومتر إلى 18.83 نانومتر. كما كشفت ملاحظات المجهر الإلكتروني الماسح عن تحول مورفولوجي مهم للمساحيق، حيث أصبحت أدق وأكثر تفككاً وتكتلاً، مع زيادة في المساحة السطحية النوعية وتجانس أكبر في البنية المجهرية.

الكلمات المفتاحية: المواد النانوية، PbO_2 ، الطحن الميكانيكي عالي الطاقة، حيود الأشعة السينية (XRD)، المجهر الإلكتروني الماسح (SEM)