

Département de Génie Mécanique

MEMOIRE DE FIN D'ETUDE

En vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER

En Génie Mécanique

Option : Génie des Matériaux

Présenté par :

GHARBI Abd Nasser & RAMDANE CHIKOUCHE Asma

Thème

**ETUDE STRUCTURALE DES NANOPARTICULES $CO_{100-x}Ni_x$
OBTENUE PAR HYDROTHERMALE**

Devant le jury composé de :

Proposé & encadré par :

NOM et Prénom	Grade	Qualité
BENARIOUA Younes	Professeur	Président
HOCINE Mustapha	MCB	Encadreur
GHADBANE Tahar	MCB	Examineur

Année Universitaire : 2023/ 2024

N° d'ordre : GM//2024

Remerciements

*Je tiens à adresser mes remerciements aux personnes qui
m'ont aidé dans la réalisation de ce mémoire J'adresse mes sincères
Remerciements à tous les professeurs, intervenants et toutes les personnes
Qui par leurs paroles, leurs écrits, leurs conseils et leurs critiques ont
Guidé mes réflexions et ont accepté de me rencontrerait de répondre à mes
questions durant mes recherches.*

*J'aimerais exprimer ma gratitude à tous les chercheurs et spécialistes, trop
nombreux pour les citer, qui ont pris le temps de discuter de mon sujet.*

Chacun de ces échanges m'a aidé à faire avancer mon analyse.

*A toute personne ayant contribué de près Ou de loin à la réalisation de ce
mémoire*



Dédicaces

Je voudrais consacrer cet humble travail à :

A mes parents pour le soutien qu'ils m'ont apporté tout au long de ma vie études.

*À tous les membres de ma famille qui ne cessent d'être des exemples de
persévérance, de courage et de bravoure générosité.*

À mes amis qui m'ont toujours motivé et encouragé dans les périodes de doute

Et à mon encadreur, M. HOCINE Mustapha

*J'espère que tous ceux qui m'ont aidé, directement ou indirectement, trouveront ici
l'expression de ma gratitude.*

Merci

Asma



Dédicaces

Je dédie cet humble ouvrage à ma chère mère, qui a toujours été la raison de mon succès, ainsi qu'à mon père et à ma femme, qui m'ont encouragé à terminer ce mémoire.

A mes frères et sœurs. À toute ma grande famille, la famille Gharbi, ainsi qu'à mes neveux et sœurs.

A mes amis et proches, à tous mes professeurs du Département de Génie Mécanique de l'Université de M'silla.

À l'ensemble de la promotion Génie Mécanique 2023/2024.

Et à tous ceux qui m'ont aidé à devenir ce que je suis aujourd'hui

Abd Nasser



Listes des figures

Figure I.1: Les applications des nanomatériaux	11
Figure I.2: méthodes de synthèse de nanomatériaux.....	16
Figure I.3: Illustration en coupe d'un autoclave à chambre cylindrique.....	17
Figure I.4: Image d'autoclaves en acier inoxydable revêtus de téflon avec composants internes (en haut).....	17
Figure I.5: Schéma d'un dispositif pour la synthèse hydrothermale. Erreur ! Signet non défini.	
Fig I.6: Autoclave horizontal à ouverture frontale	19
Figure I.7: : Diffractogramme RX des poudres de Nickel. [11]	21
Figure I.8: : Diffractogrammes RX d'échantillons de Co.....	22
Figure I.9: : Représentation éclatée et compacte des structures (a) cubique faces centrées (CFC) et (b) hexagonale (HC).....	Erreur ! Signet non défini.
Fig II.1: La diffraction des rayons X	Erreur ! Signet non défini.
Fig II.2: Schéma de principe de la diffraction de rayons X.....	Erreur ! Signet non défini.
Fig II.3: Diffraction d'un faisceau de RX par une famille de plans (hkl). Erreur ! Signet non défini.	
Figure II.4: Représentation des largeurs intégrale (notée \square) et à mi-hauteur FWHM(notée $2\square$ ou H) d'un profil de raie. [45].	31
Figure II.5: Capture d'écran de WebPlotDigitizer montrant les points de données récupérés sur une parcelle via la détection automatique. [31].....	32
Figure II.6: Pour ouvrir le fichier image souhaité, accédez simplement à l'onglet "Fichier" et sélectionnez l'option "charger l'image".	32
Figure II.7: Sélectionnez l'image à l'aide du bouton "Choisir un fichier".	33
Figure II.8: Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y). [31] Comme le chiffre utilisé est un chiffre de force en fonction du temps, la première option est 2D (X-Y) Plot", appuyez donc sur le bouton "Align Axes". Ensuite, la fenêtre suivante apparaîtra.	33
Figure II.9: Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y).....	34
Figure II.10: Données numérisées au format CSV. Cela peut être trié, collé dans un fichier .. CSV ou représenté graphiquement dans Plotly. [31].....	34
Figure III.1. Produits utilisé dans la synthèse du CoNi par voie hydrothermale, (a) Chlorure de cobalt hexahydraté, (b) chlorure de nickel hexahydraté, (c) hydrate d'hydrazine, (d) NaOH. 26	
Figure III.2. Interface du programme WebPlotDigitizer	39
Figure III.3. Exportation les données sous forme d'un fichier numérique Excel CSV	40
Figure III.4. Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante d'échantillons $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ où α est la phase CFC et ϵ est la phase HC	41
Figure III.5. Représentation schématique de la texture d'une particule.....	41
Figure III.6. Exemple de calcul de paramètre de maille pour l'alliage $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$	42
Figure III.7 : Evolution du paramètre de maille, en fonction de pourcentage de cobalt	42
Figure III.8. Tracé des courbes W-H pour l'échantillon $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$	43
Figure III.9. Evolution de la taille des grains en fonction de pourcentage de cobalt	44

Listes des tableaux

Tableau I.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.....	12
Tableau I.2: Données sur les métaux purs Co et Ni	22
Tableau III.1. Les valeurs en % et pt.% des éléments Co et Ni et en gramme des précurseurs.	39
Tableau III.2. Donnée pour le tracé de la courbe W-H pour l'échantillon $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$	43

Sommaire

Introduction générale.....	1
CHAPITRE I : Généralités sur les Nanomatériaux	
I.1. Nanomatériaux	3
I.1.1 Nanoscience :	3
I.1.2. Nanotechnologie :	3
I.2.1 Automobile et aéronautique :	9
I.2.2. Electronique et communications	9
I.2.3. Chimie et matériaux	9
I.2.4. Pharmacie biomédical, biotechnologie et santé	9
I.2.5. Cosmétique.....	10
I.2.6. Environnement et écologie.....	10
I.2.7. Energie	10
I.2.8. Céramiques et matériaux de construction	11
I.2.9. Défense.....	11
I.3. Secteur manufacturier	11
I.3.1. Domaines d'application des nanomatériaux :	11
I.3.3. Approches « Botton up » et « Top down » :	13
I.4. La voie physique :	14
I.4.1. La voie chimique :	14
I.5. La méthode hydrothermale :	14
I.5.1. Avantages de la méthode hydrothermale.....	15
I.5.2. Contexte historique	16
I.5.3. Hydrothermale.....	16
I.5.4. Les synthèses hydrothermales	18
I.5.5 Paramètres influençant la synthèse hydrothermale :	19
I.5.6. Equipements utilisés :	19
I.6. Généralités sur les alliages nickel cobalt :	20
I.6.1. Le nickel :.....	20
I.6.2. Données sur les métaux purs Co et Ni	22
I.6.3. La structure cubique à faces centrées, CFC	23
I.7. Conclusion.....	23
CHAPITRE II : Techniques Expérimentales	
II.1. Introduction.....	Erreur ! Signet non défini.

II .2. Méthode hydrothermale de $\text{Co}_x \text{Ni}_{100-x}$ NPs.....	Erreur ! Signet non défini.
II.3. Diffraction des Rayons X – Généralités DRX.....	Erreur ! Signet non défini.
II.3.1. La diffraction des rayons X(DRX)	27
II.3.2. Le principe de la diffraction des rayons X :.....	27
II.3.3. Calcul du paramètre de maille	28
II.4. Les différents effets susceptibles d’entraîner un élargissement des pics de Bragg ..	28
II.4.1. Méthode de Williamson-Hall.....	29
(instrumentale)□	Erreur ! Signet non défini.
II.4.2. Méthode de Williamson-Hall.....	Erreur ! Signet non défini.
II.4.2.1. Calcul la taille des cristallites et des micro-contraintes	29
II.5. Traitement d’image par WebPlotDigitizer	31
II.5.1. Introduction.....	31
II.5.5. Traitement des données numérisées.....	34
CHAPITRE III : Résultats et interprétations	
III.1. Conditions de préparation du CoNi par voie hydrothermale.....	25
III.1.1. Précurseurs	25
III.1.2. Solvants	25
III.3. Calcule de pourcentage massique des éléments	38
III.3. Exportation des données.....	39
III.4. Analyse par diffraction des rayons X	40
III.5.1. Evolution du paramètre de maille en fonction de pourcentage de cobalt.....	42
III.5.2. Evolution de la taille des grains en fonction de pourcentage de cobalt.....	43
Conclusion générale.....	47
Références bibliographiques	48



INTRODUCTION

GENERALE

Introduction générale

Les nanomatériaux ont reçu beaucoup d'attention récemment parce qu'ils sont censés être utilisés dans diverses applications en raison de leurs excellentes et uniques propriétés optiques, électriques, magnétiques, catalytiques, biologiques ou mécaniques [1, 2]. Ces propriétés proviennent des nanostructures plus fine de ces matériaux, où la taille des grains est inférieure à 100 nm et environ 50 % du volume réel est constitué de joints de grains [1,3]. Les matériaux nanocristallins peuvent être fabriqués sous une grande variété de formes différentes : matériaux particulaires, stratifiés et massifs, en matériaux métalliques, céramiques, polymères, biologiques et composites [4].

L'obtention de ces matériaux nanocristallins a connu un véritable essor sans précédent, ils peuvent être obtenus par diverses techniques d'élaboration tel que par exemple : la méthode sol-gel, la condensation sous gaz inertes, le dépôt de plasma, le broyage mécanique à haute énergie et le procédé hydrothermal.

Cependant, par méthode hydrothermale, quelques études ont été publiées sur l'élaboration et les propriétés physiques du système CoNi. Il est bien connu que cette méthode est simple voie chimique qui consiste en un traitement sous basse pression et basse température (<250°C) de solutions ne contenant pas de solvants organiques. Ceci peut offrir la possibilité de contrôler la forme et taille des nanoparticules.

Les matériaux nanocristallins Co-Ni représentent un sujet d'intérêt croissant dans le domaine des matériaux magnétiques en raison de leurs propriétés physiques améliorées par rapport à celles des matériaux conventionnels cristallins, et offrent par conséquent une grande variété d'applications [5].

Les films Co-Ni sont largement utilisés dans les applications de protection et de revêtement décoratif, mais la majorité d'entre eux exigent une résistance à la corrosion et à la chaleur, notamment les turbines à gaz des avions, les centrales électriques à turbine à vapeur, les applications médicales, les systèmes d'énergie nucléaire, les industries chimiques et pétrochimiques. En outre, les films Co-Ni devraient présenter une plus grande résistance à la corrosion que les films Ni-Fe [6]

Le but de cette étude est de connaître le protocole d'élaboration des poudres de $\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$ et de faire une étude structurale d'une autre manière que celle étudié dans l'original [7].

Tandis que, les données brutes d'origine ne sont pas disponibles, les données numériques peuvent être extraites uniquement du graphique. La récupération des valeurs numériques exactes des données est généralement un processus fastidieux et sujet aux erreurs. Pour faciliter

cette tâche fastidieuse de récupération de données, de nombreux outils de numérisation ont été développés au fil des ans, mais cette tâche reste ardue et exposé aux erreurs. WebPlotDigitizer a été développé pour faciliter l'extraction de données facile et précise. Celui-ci est distribué gratuitement en tant que logiciel open source et depuis sa création en 2011 [8].

Dans ce travail de mémoire, nous nous sommes intéressés à l'étude des propriétés structurales, microstructurales des poudres nanostructurées ($\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$) élaboré par hydrothermale. Ce manuscrit est structuré en une introduction générale et trois chapitres. Le premier chapitre présente une étude bibliographique, assez générale sur les nanomatériaux et leurs méthodes d'élaborations. Un état de l'art sur les propriétés physiques des trois systèmes étudiés : les binaires Co-Ni est bien détaillé. Le deuxième chapitre est consacré à la description de la méthode d'élaboration, des échantillons ainsi qu'aux différentes techniques de caractérisations. Dans le troisième chapitre, nous présentons les résultats relatifs à l'étude de l'évolution structurale, des alliages ($\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$). Enfin, une conclusion générale résume les principaux résultats obtenus.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and a horizontal strip at the top, both with rounded ends and a slight shadow effect.

CHAPITRE I

Généralités sur les Nanomatériaux

Dans ce chapitre à caractère bibliographique, nous présentons de façon générale, une synthèse concernant les matériaux nanostructurés, leur classification et leurs principales propriétés spécifiques ainsi que, leurs nombreuses applications et les grandes approches d'élaboration des nanomatériaux. Ensuite, un petit aperçu sur les alliages nickel cobalt notamment le diagramme d'équilibre sera détaillé.

Les procédés de fabrication par différentes voies seront répertoriés notamment la voie chimique (méthode hydrothermale).

I.1. Nanomatériaux

I.1.1 Nanoscience :

La nanoscience est l'étude des phénomènes et du traitement des matériaux à l'échelle atomique, moléculaires et macromoléculaire où les propriétés diffèrent considérablement de celles à plus grande échelle. [1,2]

I.1.2. Nanotechnologie :

Les nanotechnologies sont un domaine d'étude et de développement multidisciplinaire basé sur la compréhension et la maîtrise de l'infiniment petit. Plus précisément, ils rassemblent toutes les méthodes qui permettent la synthèse, la manipulation et la caractérisation à l'échelle nanométrique de la matière. [2] La formalisation des idées et des méthodes des nanosciences – c'est-à-dire des disciplines visant à étudier et comprendre les propriétés matérielles aux niveaux atomiques et moléculaires – constitue les nanotechnologies. [3]

I.1.3. Les nanomatériaux :

Les nanotechnologies sont basées sur la compréhension et la maîtrise de la dimension infinie. Elles rassemblent toutes les méthodes utilisées pour produire, manipuler et caractériser la matière à l'échelle nanométrique [3], l'échelle à laquelle la matière acquiert de nouvelles caractéristiques.

Les caractéristiques (physiques, chimiques,...) favorisent l'amélioration des caractéristiques du matériau fabriqué. [4]

Les matériaux nanomatériaux comprennent au moins un paramètre de la microstructure est de l'ordre du nanomètre (inférieur à 100 nm). [5]

La limite à 100 nm repose sur le fait que dans un matériau massif, la fraction volumique des atomes dans les joints de grains devient non négligeable à partir de cette limite. [4,5]

Ainsi, la grande fraction des atomes d'un nanomatériau est présente dans les joints de grains, alors, les nanomatériaux représentent une classe de matériaux avec propriétés spécifiques par rapport à celles des matériaux conventionnels.

Les nanomatériaux peuvent se présenter sous forme de phases cristallines (monophasées ou polyphasées), quasi-cristallines ou amorphes. Les métaux, les céramiques, les polymères ou les composites peuvent également être utilisés. Différentes applications ont été explorées pour ces matériaux, telles que les revêtements résistants à la corrosion, les catalyseurs et les produits chimiques. Les convertisseurs, les têtes magnétiques d'enregistrement et de lecture, les couches géantes magnéto-résistantes, les éléments des micro-ordinateurs et également dans le domaine biomédical [8].

Il s'agit de matériaux composés de nano-objets qui ont des caractéristiques particulières à l'échelle nanométrique. Il existe différentes formes de nano-objets, telles que des particules, des fibres ou des tubes, des couches minces ou des composants structurels. L'unité d'information du monde des nanotechnologies est donc le nanomètre (nm). [9]

Le préfixe nano (du grec Nanos, qui signifie « nain ») est utilisé pour diviser une unité par le facteur [10].

. Un nanomètre équivaut donc à un milliardième de mètre ; en réalité, cela signifie une extrême petitesse, au point qu'une nanostructure doit être agrandie plus de 10 million de fois avant que nous puissions facilement observer ses détails minutieux à l'œil nu. [10] Plusieurs définitions du mot « nanomatériau » existent :

- En octobre 2011, la Commission européenne a présenté une définition du terme « nanomatériau » dans le cadre d'une recommandation. Un nanomatériau est un matériau naturel, accidentellement ou fabriqué, qui renferme des particules libres, qu'elles soient sous forme d'agrégat ou d'agglomérat, avec au moins 50 % des particules présentes dans la structure.

La distribution numérique en fonction de la taille présente une ou plusieurs dimensions externes allant de 1 nm à 100 nm. [10,11]

D'après la norme ISO TS 80004-1, un nanomatériau désigne un matériau dont au moins une dimension externe est à l'échelle nanométrique, c'est-à-dire située entre 1 et 100 nm, ou qui présente une structure interne ou une surface à l'échelle nanométrique. [12]

I.1.4. Structure et classification des nanomatériaux :

a Une des particularités essentielles des nanomatériaux réside dans le très élevé rapport atomique surface/volume. Les propriétés des matériaux conventionnels diffèrent de celles des matériaux conventionnels en raison de leur grande proportion d'atomes et de leurs tailles et formes fines. [13]

Les atomes dans les joints de grains sont très peu structurés, tandis que dans les matériaux à grains micrométriques, les atomes sont structurés selon une structure cristallographique bien définie. Dans un matériau nanocristallin de 10 nm, il y a environ $6 \times 10^{25}/m^3$ d'interfaces

orientées aléatoirement, ce qui signifie qu'une grande partie des atomes se trouve contenue dans ces interfaces.

En réduisant le diamètre des particules, la fraction volumique dans les joints de grains augmente, pouvant atteindre des valeurs de 50, 30 et 3% pour des tailles de grains de 5, 10 et 100 nm en moyenne, respectivement. [10]

Différentes recherches ont été menées sur les joints de grains afin de saisir et d'améliorer les différentes caractéristiques des matériaux. Cela a été accompli en contrôlant les interfaces présentes dans le matériau polycristallin et en augmentant la proportion d'interfaces dans le matériau en réduisant la taille des grains. [11]

En réduisant le diamètre des particules, la fraction volumique dans les joints de grains augmente, pouvant atteindre des valeurs de 50, 30 et 3% pour des tailles de grains de 5, 10 et 100 nm en moyenne. [15]

Différentes recherches ont été menées sur les joints de grains afin de saisir et d'améliorer les différentes caractéristiques des matériaux. Cela a été accompli en contrôlant les interfaces présentes dans le matériau polycristallin et en augmentant la proportion d'interfaces dans le matériau en réduisant la taille des grains. [12]

Les nanomatériaux peuvent être classés en quatre familles selon leurs formes d'utilisation :




- ✓ **Matériaux de dimension 0** : les clusters d'atomes sous forme dispersée, aléatoire ou organisée.
- ✓ **Matériaux de dimension 1** : matériaux avec une structure lamellaire comme les nanofils ou les nanotubes.
- ✓ **Matériaux de dimension 2** : matériaux sous forme de couche mince, comme dans les dépôts d'agrégats ou de revêtements épais obtenus par projection plasma ou voie électrochimique.
- ✓ **Matériaux de dimension 3** : matériaux sous forme compacte comme dans les céramiques et les métaux nanostructurés. [12,15]

I.1.5. Classification des nanomatériaux :

Il existe deux grandes familles de nanomatériaux

Les nano-objets, Les matériaux nanostructurés [3,12].




Les nano-objets sont des matériaux dont une ou deux ou trois dimensions externes se situent à l'échelle nanométrique c'est-à-dire approximativement entre 1 nm et 100 nm. [15] On distingue trois catégories de nano-objets :

-  -Les nanoparticules
-  -Les nano fibres, nanotubes, nano filaments ou nanobâtonnets
-  -Les nano feuillets, nanoplats ou nanoplaquettes. [11,13]

I.1.5.1. Les matériaux nanostructurés :

Les matériaux nanostructurés sont des nanomatériaux qui renferment une structure interne ou de surface à l'échelle nanométrique.

Cette famille de matériaux nanostructurés englobe plusieurs catégories parmi lesquelles nous distinguons :

-  -Les agrégats et agglomérats de nano-objets
 -  -Les nano-composites
 -  -Les matériaux nanoporeux
- Nanomatériaux manufacturés...etc. [3]

I.1.6. Propriétés des nanomatériaux :

Les structures nanométriques offrent ainsi la possibilité de créer de nouveaux matériaux qui possèdent des caractéristiques physiques, mécaniques, électriques, magnétiques, optiques et catalytiques spécifiques, ou des combinaisons de propriétés originales, qui peuvent parfois différer des caractéristiques du matériau.

Un matériau identique à une échelle différente [1].

I.1.6.1. Propriétés physiques :

La diminution de la taille des grains jusqu'à des dimensions similaires à celles des défauts qui régissent certaines propriétés telles que les dislocations, les jonctions triples et les joints de grains permet de mieux comprendre et maîtriser ces propriétés.

Phénomènes inexpliqués à des échelles dépassant 100 nm. La quantité d'atomes présente dans les interfaces entraîne une modification de la structure des matériaux nanocristallins et, par conséquent, de toutes leurs caractéristiques physiques [1].

I.1.6.2. Energies et diffusion :

Les nanomatériaux présentent principalement des caractéristiques thermodynamiques et cinétiques.

Les grains sont gouvernés par les joints. Les énergies de surface sont devenues plus importantes par rapport aux énergies de volume.

Les énergies d'activation de la diffusion sont près de trois fois plus faibles dans les nanocristaux que dans les cristaux micrométriques. Donc, en raison de la mobilité élevée des joints, la croissance des grains se produit à des températures relativement basses, mais la présence de grains est évidente.

Cette croissance est limitée par l'ancrage des joints, ce qui entraîne une diminution de leur énergie et de la force motrice thermodynamique de la croissance des grains. L'accroissement de la diffusivité peut avoir une influence importante sur les caractéristiques mécaniques. tels que la plasticité extrême, la capacité à doper efficacement les nanomatériaux à des températures différentes, et surtout la capacité à fabriquer des matériaux contenant des éléments immiscibles à des températures inférieures à celles nécessaires pour les matériaux à gros grains. Cela est causé par la hausse de la limite de solubilité en solide. On attribue souvent l'augmentation de la diffusivité à la porosité présente dans les échantillons consolidés [1].

I.1.6.3. L'expansion thermique :

Les matériaux nanocristallins ont un coefficient plus élevé que les matériaux à grains micrométriques en raison du volume interfacial élevé présent dans les nanomatériaux.

En réalité, la mesure du coefficient thermique du Cu nanocristallin, mesuré à une taille de 0.

Il y a environ $31 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ pour un grain de 8 nm préparé par condensation sous gaz inerte, ce qui représente deux fois la valeur du cuivre monocristallin. Dans le domaine de température 140-500 K, le coefficient d'expansion thermique du Ni nanocristallin électrodéposé est pratiquement identique à celui du nickel polycristallin. [13]

I.1.6.4. Propriétés mécaniques :

Les propriétés mécaniques des nanomatériaux peuvent être affectées par les jonctions triples, Les pores et les impuretés.

I.1.6.4.1. La dureté :

La diminution de la granulométrie a un impact significatif sur les caractéristiques mécaniques. On a constaté une augmentation de la dureté des nanomatériaux préparés par mécanosynthèse et électrodéposition. Pour les nanocristaux de cuivre et de palladium, Les grains préparés par condensation, dont les tailles fluctuent entre 3 et 50 nm, ont connu une augmentation de la dureté de 2 à 5 fois. [16]

I.1.6.4.2. La ductilité :

Les nanomatériaux sont intéressants car ils peuvent être utilisés avec une résistance mécanique et une ductilité élevées, ce qui ouvre des possibilités intéressantes en ce qui concerne la formabilité ou l'application sous contrainte. Pour lier ces deux caractéristiques, Il est nécessaire de modifier les propriétés microstructurales des matériaux préparés afin d'étudier l'impact de la nature des joints de grains sur la ductilité, ainsi que de répartir la taille des grains de manière bimodale, ce qui permet également de retarder l'apparition de la striction. [14]

I.1.6.4.3 Propriétés magnétiques :

Plusieurs facteurs influencent les propriétés magnétiques des solides cristallins, tels que la composition, la texture cristallographique, les contraintes internes, l'anisotropie de forme des grains et la répartition de leurs tailles. Un changement majeur s'est produit. Cette observation est observée dans le comportement magnétique des matériaux nanocristallins [10].

I.1.6.4.4. Propriétés optiques :

Les dimensions des nanoparticules sont inférieures à celles de la lumière visible (380 à 780 nm), ce qui améliore les caractéristiques optiques du matériau.

Un objet semi-conducteur ou métallique peut être réduit à l'échelle nanométrique, entraîne des changements significatifs dans sa réponse optique par rapport à celle du massif. Dans les nanostructures semi-conductrices, par exemple, le confinement électronique tridimensionnel entraîne des états électroniques discrets, ce qui entraîne des propriétés optiques particulières (voir figure I.5). [16]

I.1.6.4.5. Propriétés morphologiques et structurales :

Les caractéristiques structurales des matériaux peuvent varier en fonction de leur taille. Effectivement, le rapport surface-volume augmente et occupe une place prépondérante dans les caractéristiques impliquant des échanges à l'interface entre l'objet en question et son environnement.

En général, on observe une diminution du paramètre de maille à l'échelle nanométrique (c'est-à-dire une réduction des distances entre les atomes par rapport à celles du massif) et une transition de phase structurale. [14]

De la même manière, l'énergie de surface augmente et peut entraîner une modification de la structure cristallographique des particules afin de laisser le système dans un état énergétique plus favorable (c'est-à-dire avec une énergie surfacique plus faible). De cette manière, des métaux comme le molybdène, le tungstène ou La structure du tantale à l'état massif est cubique centré (cc) et les faces centrées (cfc) sont cubiques pour des tailles inférieures à une certaine taille critique. [16]

L'autre caractéristique de l'échelle nanométrique est que la surface totale des objets, ainsi que le rapport entre la surface et le volume des objets nanoparticulaires, vont entraîner une différence de réactivité par rapport à l'échelle macroscopique. La part des atomes directement liés

Les atomes présents à la surface d'un matériau sont bien plus nombreux que dans un centimètre cube de matière : « Dans un nanomètre cube, un atome sur 10 millions est présent à la surface, tandis qu'à l'échelle nanométrique, près de 80 % des atomes sont présents à la surface ». [14]

Dans le cas mentionné précédemment, la surface d'un cube d'un côté de 1 cm est de 6 cm², cependant, si on le divise en cubes de 1 nm de côté, la surface développée est de 60.10⁶ cm². Dans de nombreux comportements d'un objet, le rapport entre la surface et le volume ou le poids joue un rôle essentiel, y compris sa capacité à flotter et à se déplacer dans un liquide ou un gaz. [17]

I.2. Application des nanomatériaux

I.2.1 Automobile et aéronautique :

Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur plus, brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs, détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une Meilleure combustion ; pneumatiques plus durables et recyclables.

Les nanomatériaux font aussi l'objet de nombreuses recherches dans le secteur aéronautique et spatial afin, notamment, d'améliorer la performance et de diminuer le poids des matériaux, d'augmenter la durée de vie, de diminuer la consommation et d'améliorer la performance des moteurs. Pour atteindre ces objectifs, des recherches sont menées notamment pour améliorer les procédés de dépôt de surface sur pièces mécaniques et réaliser des Revêtements permettant une protection mécanique, contre la corrosion, contre les agressions Chimiques et constituant une barrière thermique.

I.2.2. Electronique et communications

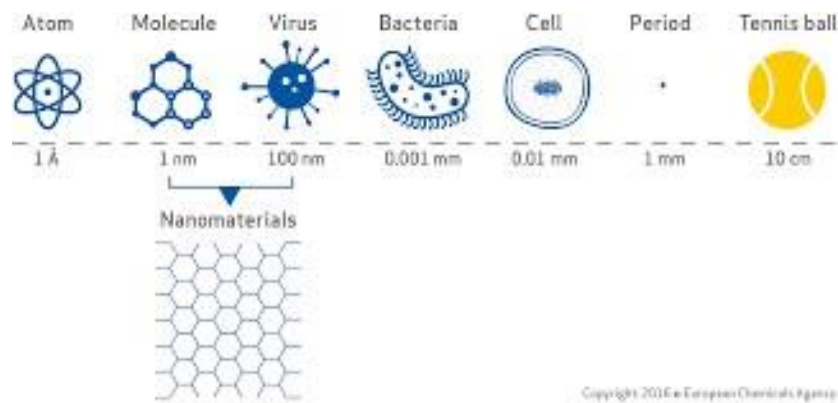
Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapide ; technologies sans fil ; Écrans plats.

I.2.3. Chimie et matériaux

Pigments ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; vitres antisalissure et autonettoyante ; textiles et revêtements antibactériens et ultra résistants ; membranes pour la séparation des matériaux (traitement de l'eau) ; couches ou multicouches Fonctionnelles : isolation thermique

I.2.4. Pharmacie biomédical, biotechnologie et santé

Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti allergènes ; Médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles Pour implants ; vaccins oraux ; régénération des os et des tissus ; kits d'autodiagnostic



En ce qui concerne les soins de santé, les nanomatériaux permettront de réaliser des moyens de Diagnostic miniaturisés implantés afin d'obtenir des diagnostics précoces, en chirurgie d'améliorer l'ingénierie tissulaire et des implants avec des revêtements améliorant la biocompatibilité et la bio activité, l'analyse d'ADN, la construction d'appareils d'ultra précision, des systèmes d'analyse et de positionnement, de meilleurs systèmes optiques, des bios puce à haute densité, la bio détection de pathogènes, la détection de protéines, etc.

I.2.5. Cosmétique

L'industrie cosmétique cherche à améliorer les propriétés des produits cosmétiques Telles que la tenue, la transparence, la brillance et les propriétés optiques. A cet effet, des études Portent notamment sur l'utilisation de nanoparticules en nano-dispersions et en microémulsions.

Plusieurs types d'applications sont développés par l'industrie cosmétique, notamment : Filtration des rayonnements ultraviolets ; tenue des crèmes solaires à l'eau ; adaptation à L'environnement par effet photochromique ; nouveaux effets visuels ; anti-âge de la Peau ; crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice plus abrasives ; maquillage et Notamment rouge à lèvres avec une meilleure tenue.

I.2.6. Environnement et écologie

Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultra pure à Partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; couches Non toxiques fonctionnelles de capteurs pour la dépollution environnementale ; récupération et Recyclage des ressources existantes ; analyseurs chimiques spécifiques.

I.2.7. Energie

Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; photosynthèse artificielle (énergie « verte ») ; Entreposage d'hydrogène combustible ; éclairage plus économique ; lasers à puits Quantique ; matériaux isolants plus efficaces. Les nanoparticules sont utilisées en tant que Supports de

catalyse dans l'industrie automobile, membranes céramiques, piles à combustibles, Photo catalyse, propulseurs et explosifs, revêtements anti-rayures, céramiques structurales et Revêtement par vaporisation thermique.

I.2.8. Céramiques et matériaux de construction

L'industrie des produits céramiques cherche à renforcer les céramiques en introduisant Des nano poudres comme les nanoparticules de nitrure de silicium qui permettent de renforcer l'alumine. L'industrie du bâtiment développe des capteurs miniaturisés qui seront intégrés dans L'habitat afin d'améliorer le confort et la sécurité. Des recherches sont en cours pour réaliser des Revêtements plus résistants ou présentant des propriétés antisalissure ou antidérapantes. D'autre part, dans le domaine du génie civil et des grands ouvrages, l'amélioration de La sûreté passe par le renforcement des matériaux de construction.

I.2.9. Défense

Détecteurs et correcteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes.

I.3. Secteur manufacturier

Ingénierie de précision pour la production de nouvelles générations de microscopes et D'instruments de mesure et de nouveaux outils pour manipuler la matière au niveau atomique.

I.3.1. Domaines d'application des nanomatériaux :

La nanotechnologie a connu une révolution qui a permet de résoudre beaucoup de problèmes de notre monde afin d'avoir une meilleure vie. Cette révolution a permis un développement industriel, ainsi que l'élaboration de nombreux systèmes de transformations et de productions. [2].

Le tableau ci-dessous illustre quelque domaines d'applications des nanomatériaux [12, 15]

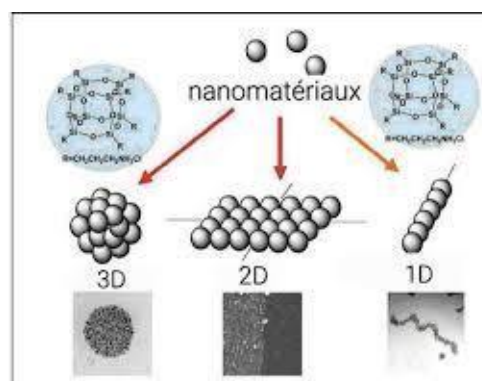


Figure I.1 : Les applications des nanomatériaux

Aujourd'hui, les nanomatériaux sont présents en masse dans des domaines divers et variés. Les paragraphes suivants présentent les principaux secteurs d'activités dans lesquels on retrouve les nanomatériaux ainsi que quelques exemples d'utilisation actuelle.

Tableau I.1 : Applications des nanotechnologies et des nanomatériaux en fonction des secteurs d'activité.

Secteurs d'activité	Exemples d'applications actuelles et potentielles
Automobile, aéronautique et aérospatial	Matériaux renforcés et plus légers ; peintures extérieures avec effets de couleur, plus brillantes, anti-rayures, anticorrosion et anti-salissures ; capteurs optimisant les performances des moteurs ; détecteurs de glace sur les ailes d'avion ; additifs pour diesel permettant une meilleure combustion pneumatiques plus durables et recyclables...
Electronique et communications	Mémoires à haute densité et processeurs miniaturisés ; cellules solaires ; bibliothèques électroniques de poche ; ordinateurs et jeux électroniques ultra-rapides ; technologies sans fil ; écrans plats...
Agroalimentaire	Emballages actifs ; additifs : colorants, antiagglomérants, émulsifiants...
Chimie et matériaux	Pigments ; charges ; poudres céramiques ; inhibiteurs de corrosion ; catalyseurs multifonctionnels ; textiles et revêtements antibactériens et ultrarésistants...
Construction	Ciments autonettoyants et antipollution, vitrages autonettoyants et anti-salissures ; peintures ; vernis ; colles ; mastics...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...
Énergie	Cellules photovoltaïques nouvelle génération ; nouveaux types de batteries ; fenêtres intelligentes ; matériaux isolants plus efficaces ; entreposage d'hydrogène combustible...
Environnement et écologie	Diminution des émissions de dioxyde de carbone ; production d'eau ultrapure à partir d'eau de mer ; pesticides et fertilisants plus efficaces et moins dommageables ; analyseurs chimiques spécifiques
Défense	Détecteurs d'agents chimiques et biologiques ; systèmes de surveillance miniaturisés ; systèmes de guidage plus précis ; textiles légers et qui se réparent d'eux-mêmes...

Pharmacie et santé	Médicaments et agents actifs ; surfaces adhésives médicales anti-allergènes ; médicaments sur mesure délivrés uniquement à des organes précis ; surfaces biocompatibles pour implants ; vaccins oraux ; imagerie médicale...
Cosmétique	Crèmes solaires transparentes ; pâtes à dentifrice abrasives ; maquillage avec une meilleure tenue...

I.3.2. Méthodes de production des nanomatériaux :

Selon les caractéristiques physiques désirées, il est essentiel de surveiller la taille, la forme et l'organisation des nanoobjets. On regroupe généralement les différentes méthodes d'élaboration de nano-objets en deux catégories (voir figure I.2) : l'approche top-down et l'approche Bottomup. Dans cette partie, nous exposons succinctement ces deux méthodes.

Et quelques-unes des techniques d'élaboration de nano-objets couramment employées en expliquant leurs particularités et leurs limites. [12,17]

I.3.3. Approches « Bottom up » et « Top down » :

Plusieurs méthodes sont utilisées pour produire des nanomatériaux. Dans cette optique, il est nécessaire de prendre en compte différents paramètres tels que la taille, la forme, la composition et le degré d'agglomération des particules pour les systèmes dispersés, ainsi que les grains pour les matériaux immenses.

On distingue deux grandes catégories d'approches : l'approche « Bottom up » et l'approche « top down ». Ces méthodes reposent sur des conversions de la matière à partir d'un état gazeux, d'un liquide supercritique ou d'un état solide. Ces transformations impliquent des principes chimiques et/ou physiques tels que des réactions chimiques, des changements de phase et des phénomènes de diffusion. Sollicitation mécanique, force d'adhésion et phénomène d'encombrement stérique (auto organisation) et le couplage de plusieurs phénomènes comme les transformations chimiques et l'auto arrangement (matériaux hybrides organique inorganique). Il existe également des techniques de contrôle direct de l'état nanométrique, c'est-à-dire une fabrication contrôlée de nano-objets par assemblage à l'échelle atomique grâce à des techniques utilisant les microscopes à force atomique ainsi que la fabrication de nano-objets ou de séries de nanoplots utilisant les techniques de la microélectronique : électro lithographie puis dépôt de matière par jet moléculaire. [18]

Les deux méthodes ont tendance à se rapprocher en ce qui concerne la taille des domaines nanométriques. Il semble que l'approche « bottom up » présente une plus grande variété de

matériaux, de configurations et de contrôles de l'état nanométrique (taille, dispersion de taille, etc.).

Localisation des molécules et des phases. La méthode « top down » offre la possibilité d'obtenir des quantités de matières plus élevées, mais le contrôle de l'état nanométrique est plus complexe (Dispersion de taille, défauts structuraux, phases hors équilibre). [55]

Les méthodes actuelles utilisées pour fabriquer des nano-objets sont divisées en deux grandes catégories :

Élaboration par voie physique

Élaboration par voie chimique

Élaboration par voie mécanique. [7]

I.4. La voie physique :

L'évaporation/condensation

L'ablation laser,

La décharge électrique,

Les flammes de combustion,

La pyrolyse laser,

Les micro-ondes,

La décomposition catalytique,

Les dépôts physiques en phase vapeur (PVD).

I.4.1. La voie chimique :

Les réactions en phase vapeur regroupées sous le terme de CVD (Chemical Vapor Déposition),

Les réactions en milieu liquide : Co-précipitation chimique, hydrolyse, etc.,

Les réactions en milieu solide,

Les fluides supercritiques avec réaction chimique,

Les techniques sol-gel [19]

I.4.2. La voie mécanique :

Le broyage à haute énergie ou mécano-synthèse,

La consolidation et la densification,

Les techniques de forte déformation : torsion, friction, laminage, etc. [10]

I.5. La méthode hydrothermale :

Les réactions hydrothermales apparaissent comme riches d'applications en chimie du solide et en sciences des matériaux. La préparation de nouvelles phases solides, la mise au point de procédés d'élaboration originaux de matériaux fonctionnels et la mise en forme de ceux-ci constituent trois grands secteurs riches de développements potentiels à moyen terme, tant pour

l'approfondissement des connaissances sur la formation des solides que pour répondre à des besoins spécifiques de l'industrie. Les réactions hydrothermales peuvent être définies comme des réactions ou des transformations de composés chimiques dans un système clos, en présence d'un solvant au-delà de sa température d'ébullition [15], d'une manière générale, elle est une technologie pour la cristallisation de matériaux directement à partir d'une solution aqueuse, et grâce à un contrôle approprié des variables thermodynamiques (température, pression, composition ...) [16]. Jusqu'à ces dernières années, les solvants les plus utilisés étaient les solutions aqueuses, d'où la dénomination usuelle de «synthèse hydrothermale». Le développement des solvants non aqueux, comme l'ammoniac liquide ou l'hydrazine, a conduit à choisir le nom générique de "réactions solvothermales"

I.5.1. Avantages de la méthode hydrothermale

La synthèse des matériaux à l'état solide par voie habituelle à des températures élevées, permet la formation de liaisons iono-covalentes fortes menant à des phases denses et thermodynamiquement stables. La méthode hydrothermale permet de former des réseaux en conservant les interactions faibles (liaisons hydrogènes, interactions de Van der Waals etc. qui sont impliquées dans l'auto assemblage des précurseurs moléculaires. On peut aussi contrôler par voie hydrothermale la morphologie et les dimensions des particules en utilisant des autoclaves spécifiques [17]. Le mélange homogène des précurseurs est obtenu en solution au niveau moléculaire de sorte que les matériaux à plusieurs composants pourront être formés à une température beaucoup plus basse qu'en conditions normales. La synthèse hydrothermale est une méthode de choix pour l'obtention de produit purs et bien cristallisés. L'eau est le solvant le plus largement étudié, spécifiquement en raison de la place de la synthèse hydrothermale dans les phénomènes géologiques qui se produisent dans la croûte terrestre, dans ce cas, la chimie des ions en solution est considérablement modifiée car les propriétés de l'eau sont influencées par la température et la pression.



Figure I.2 : méthodes de synthèse de nanomatériaux.

I.5.2. Contexte historique

On pense que Schafhäütl a rapporté les premiers résultats d'une réaction hydrothermale en laboratoire lorsqu'il a observé la formation de microcristaux de quartz à partir d'acide silicique en 1845. Quelques années plus tard, Bunsen a utilisé des tubes de baromètre en verre à paroi épaisse pour contenir des liquides à haute pression (100–150 bars). Dans ces tubes, il a refroidi des solutions ammoniacales de 200°C et 15 bars jusqu'à température ambiante pour produire des aiguilles cristallines de BaCO_3 et SrCO_3 . De Sénarmont est attribué en 1851 pour avoir introduit la synthèse hydrothermale sous sa forme moderne dans la science géologique. Il utilisait généralement des ampoules de verre scellées placées à l'intérieur de canons d'armes (partiellement remplis d'eau), qui étaient ensuite soudées et chauffées jusqu'à obtenir une lueur rouge terne. Vers 1900, environ 80 minéraux silicatés avaient été préparés de cette manière et cette méthode est encore utilisée dans les laboratoires du monde entier avec des appareils peut être moins élégants.

I.5.3. Hydrothermale

Synthèse hydrothermale, une méthode unique pour cristalliser des substances à partir de solutions aqueuses à haute température et à haute pression de vapeur ; également appelée « méthode hydrothermale ». Le terme « hydrothermale » est d'origine géologique.

La synthèse hydrothermale peut être définie comme une méthode de synthèse de monocristaux qui dépend de la solubilité des minéraux dans l'eau chaude sous haute pression. La croissance cristalline est réalisée dans un appareil constitué d'un récipient sous pression en acier appelé autoclave (voir Fig. 3 et 4), dans lequel les nutriments sont fournis avec l'eau. Un gradient

de température est maintenu entre les extrémités opposées de la chambre de croissance. À l'extrémité la plus chaude, le soluté nutritif se dissout, tandis qu'à l'extrémité la plus froide, il se dépose sur un cristal germe, faisant croître le cristal souhaité.

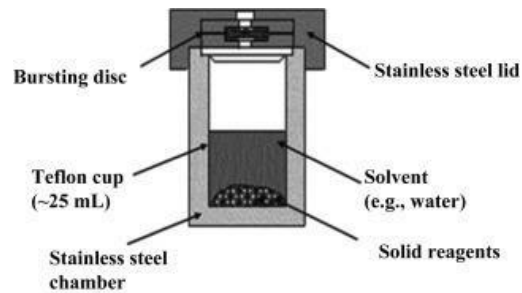


Figure I.3 : Illustration en coupe d'un autoclave à chambre cylindrique.

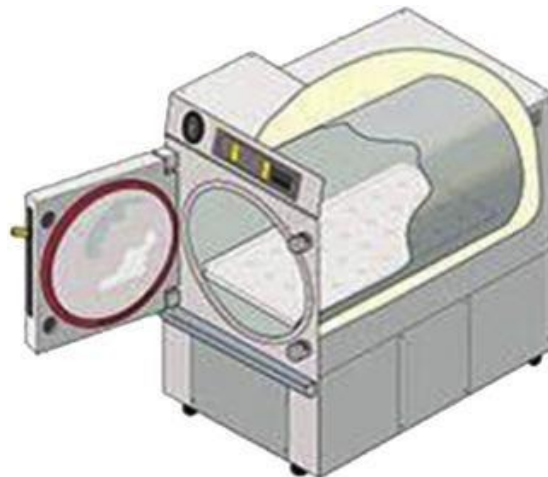


Figure I.4 : Image d'autoclaves en acier inoxydable revêtus de téflon avec composants internes (en haut).

La chambre en téflon est logée à l'intérieur de la chambre en acier inoxydable dans laquelle la réaction est effectuée. L'image du bas représente la chambre en acier inoxydable recouverte de téflon disponible dans le commerce.

I.5.4. Les synthèses hydrothermales

Les synthèses hydrothermales et solvothermiques sont des branches importantes de la synthèse inorganique. Les techniques hydrothermales et solvothermiques ne se limitent pas à la synthèse et à la croissance de matériaux conventionnels et avancés, mais prennent également une forme très large, couvrant plusieurs branches scientifiques interdisciplinaires et largement appliquées dans les domaines du traitement des déchets, imitant les processus géothermiques et biohydrothermaux. Dans ce chapitre, nous présentons les fondements des synthèses hydrothermales et solvothermiques et décrivons la synthèse hydrothermale de certains nouveaux matériaux, notamment les matériaux monocristaux, les zéolites et les matériaux microporeux associés, les conducteurs ioniques, les oxydes et fluorures complexes, les matériaux hybrides inorganiques-organiques, et nanomatériaux. La biochimie hydrothermale, le processus d'oxydation de l'eau supercritique, la technique et les méthodes hydrothermales ainsi que la synthèse ion thermique sont également abordés.

Les particules obtenues par les précédentes voies de synthèse peuvent subir un traitement supplémentaire en milieu hydrothermal, de manière à modifier par exemple la taille, la morphologie et la structure cristalline des particules. La synthèse hydrothermale met en jeu différents mécanismes :

- Un phénomène de dissolution-cristallisation qui assure le transport de matière
Via la solution : C'est le cas du mûrissement d'Ostwald qui entraîne la croissance secondaire des particules. Dans le cas où le précipité initial n'est pas la phase thermodynamiquement stable, un nouveau régime de nucléation (le plus souvent hétérogène) et de croissance se met en place et conduit à la nouvelle phase.
- Un réarrangement à l'état solide qui entraîne la réorganisation locale de la structure initiale, par exemple, comme la cristallisation d'une phase amorphe ou la déshydratation d'un hydroxyde.
- Une agrégation de particules primaires qui peut contribuer à abaisser l'énergie inter faciale et à accroître fortement la taille des particules finales. Ce dernier mécanisme est actuellement l'objet d'une controverse pour savoir s'il permet d'obtenir une dispersion mono disperse de particules. Ce problème est d'autant plus intéressant que l'agrégation peut être parfois ordonnée et conduire à la formation de monocristaux par élimination des joints de grains (liaison chimique entre les surfaces ou recristallisation des zones de joints).

Avantages de la méthode hydrothermale

-réactions rapides, temps de synthèse abaissés Augmentation de la vitesse de réaction grâce à une mobilité accrue importante sursaturation qui abaisse la solubilité des produits - pureté

- permet choix de la morphologie et taille des particules
- faible dispersion de taille des particules
- cristallinité
- possibilité d'obtenir des monocristaux
- facilement transposable vers de grandes échelles (industrie)

Inconvénients de la méthode hydrothermale

- nécessité d'autoclaves assez coûteux, recouverts de téflon

I.5.5 Paramètres influençant la synthèse hydrothermale :

- température
- pression
- vitesse d'agitation
- vitesse d'injection de la solution

Contrôle du pH pendant la synthèse par un échantillonnage de la solution et un ajout d'acide ou de base avec une pompe haute pression

I.5.6. Equipements utilisés :

Les équipements de cristallisation utilisés sont des autoclaves. Ceux-ci sont des cylindres d'habitude avec des murs épais d'acier avec une fermeture hermétique qui doit résister à des hautes températures et des pressions élevées pendant les périodes prolongées de temps. En outre, la matière d'autoclave doit être inerte en ce qui concerne le solvant. La fermeture est l'élément le plus important de l'autoclave. Beaucoup de designs ont été développés, le plus célèbre étant l'autoclave de Bridgman [18]



Figure I.5 : Autoclave horizontal à ouverture frontale

I.6. Généralités sur les alliages nickel cobalt :

I.6.1. Le nickel :

Dans l'environnement naturel, le nickel constitue entre 0,8 et 0,9 % de la croûte terrestre. Elle est d'un gris blanc, solide avec une cassure fibreuse. Il est souple, flexible. Parfois un peu grisâtre, avec une densité de 8,9. Il possède une masse atomique de 58,70 g.mol⁻¹.

. Sa température de fusion atteint 1455°C. Le Ni α hexagonale instable et le Ni β cubique face centrée sont deux variétés allotropiques qui sont les plus stables.

Souvent, ce corps cristallin de maille cubique est déjà brillant, il a un bel éclat brillant après avoir été polis. Il appartient à la catégorie des métaux non-ferreux et est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome. Il est résistant, ductile et malléable, notamment plus.

Aussi fragile que le cobalt. Selon les métallurgistes, le nickel présente des caractéristiques mécaniques similaires à celles du fer. Il se déforme et se développe en fils assez fins. Le nickel offre une excellente conductivité thermique et électrique. Il est à base de fer.

Le nickel est considéré comme un métal de transition, il présente deux structures cristallographiques distinctes.

- Une forme cubique avec des faces centrées qui reste stable jusqu'à la température de fusion $T_F=1450^\circ\text{C}$. Le paramètre de maille $a_{Ni} = 0.352 \text{ nm}$ et le groupe d'espace Fm-3m de cette phase sont les suivants : À température ambiante, il est ferromagnétique, mais devient paramagnétique lorsque la température de Curie T_c dépasse 368°C . Une structure compacte hexagonale (HC) de groupe d'espace P63/mmc. Celui-ci, la phase qui n'est pas présente dans la nature se manifeste à une température allant de 220 à 440°C en fonction de la vitesse de chauffage. Cette phase présente des paramètres de maille tels que : $a = 0.2622 \text{ nm}$ et $c = 0.4321 \text{ nm}$. Le Ni-HC présente un rapport c/a de 1.729, ce qui est 6 % supérieur à la valeur idéale de 1.633 pour une structure hexagonale compacte. [10]. En 2004, H. Niu et ses collègues produisent des nanostructures de Nickel par hydrothermie. Ils développent une forme cubique avec des faces centrées, avec une taille de cristallites autour de 25nm.

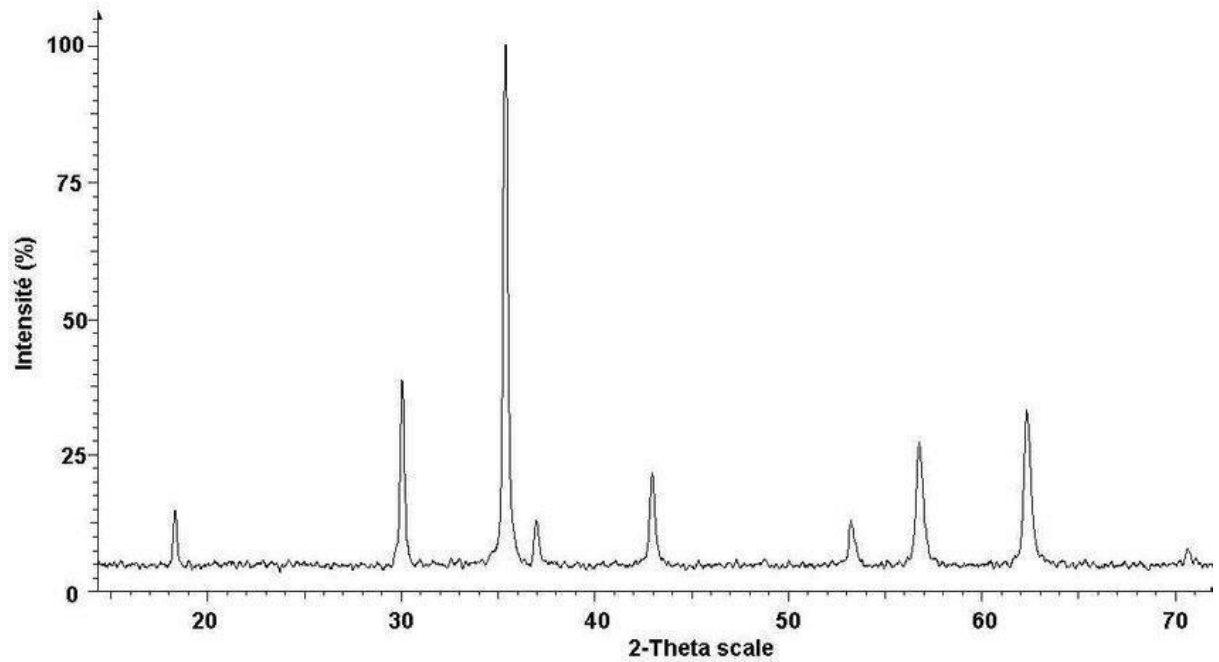


Figure I.6 : Diffractogramme RX des poudres de Nickel

I.6.2. Le cobalt :

Le deuxième élément du huitième groupe secondaire est le cobalt de structure électronique $[Ar] 4s^2 3d^7$, ce métal de transition appartient au groupe du fer. Les caractéristiques physiques du corps simple cobalt sont assez similaires à celles du fer et du nickel. Sur le plan de la chimie, le fer est moins réactif. Le cobalt fait également partie du groupe 9, comprenant les trois premiers éléments Co, Rh et Ir.

Le cobalt est relativement stable, avec une densité variant de 8,8 à 8,9 à 25°C et une dureté de 5,5. Celui-ci est plus rigide et plus fragile que le fer. Cependant, le métal pur présente une dureté et une flexibilité adéquates pour pouvoir être fabriqué, laminé à chaud et à froid, ainsi que étiré en fil.

Deux espèces allotropiques de cobalt existent. Le $Co\alpha$ est un cristal de maille hexagonale avec des paramètres $a=2,507^{\circ}A$ et $c=4,069^{\circ}A$. Il présente une densité allant de 8,9 à 20°C et est le plus stable à température ambiante. En revanche, le $Co\beta$ de maille cubique face centrée présente des paramètres $a=3,544^{\circ}A$, qui sont moins compacts et beaucoup moins stables en dessous de 400°C. [10]

Les RX présentent une structure polycristalline hexagonale compacte avec une orientation privilégiée. (Figure I.7).

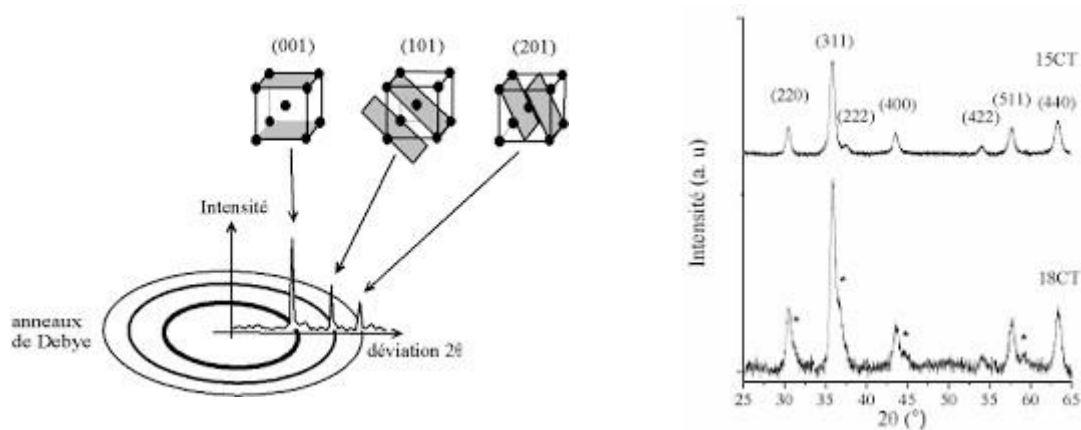


Figure I.7 : Diffractogrammes des RX de Co.

I.6.3. Données sur les métaux purs Co et Ni

Dans la classification périodique des éléments le Ni et le Co se trouvent dans des positions successives impliquant des propriétés physiques et chimiques très ressemblantes (tableau I.2).

Tableau I.2 : Données sur les métaux purs Co et Ni

	Cobalt	Nickel
Solubilité	dans HCl + H_2O_2	dans HNO_3 , HCl + H_2O_2
Point de fusion (°C)	1495	1455
Point d'ébullition (°C)	2927	2913
Rayon métallique(Å)	1.26	1.24
Température de curie (°C)	1115	350
Numéro atomique	27	28
Couleur	Blanc argenté, reflet gris	Blanc argenté, reflet gris
Configuration électronique	[Ar] 3d7 4s2	[Ar] 3d8 4s2
Masse molaire (g/mol)	58.93	58.70
Masse volumique (g/ml)	8.9	8.9
Résistivité électrique ($\mu\Omega\text{cm}$)	6.24 (20 °C)	6.84 (20 °C)
Structure cristalline à 25°C	HC	CFC
Comportement magnétique	ferromagnétique	ferromagnétique
Température de Curie (°C)	1121	361
Module de Young (GPa)	209	200
Conductivité thermique (W/(m.K))	100	90.9

I.6.4. Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co :

Nishizawa et Ishida ont développé le diagramme de phases de l'alliage binaire $\text{Ni}_x\text{Co}_{1-x}$ en 1983. Il est illustré dans Figure I.8. En toutes proportions, les alliages Ni-Co constituent une solution solide de substitution, ce qui signifie qu'aucun composé intermétallique ne se forme, peu importe la proportion. la structure de l'alliage. Dans les années 60/70, cependant, l'existence du composé CoNi_3 a été évoquée. Enfin, les anomalies observées (en particulier lors de mesures de résistivité électrique) pour la composition Ni-25Co sont sans doute causées par un ordre à courte distance, qui, s'il existe, est très faible selon les mesures de Thompson par la technique de Mössbauer. [12]

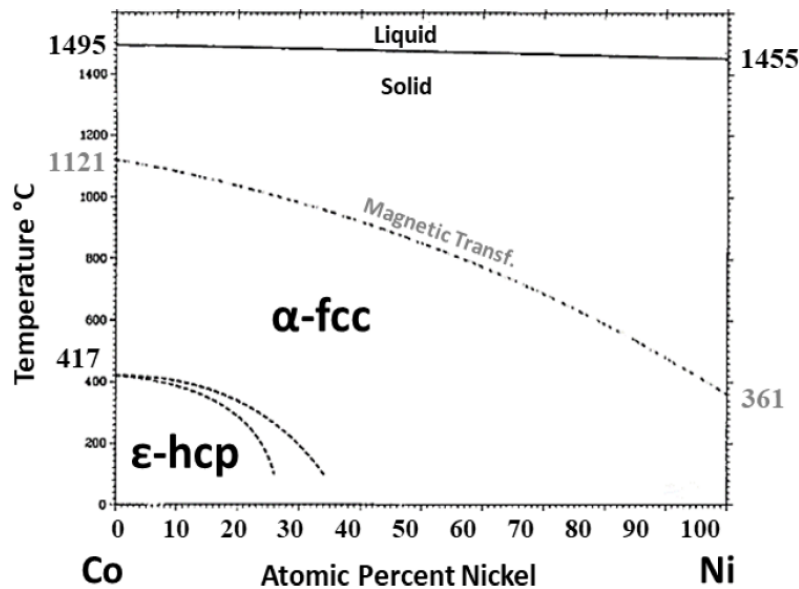


Figure I.8. Diagramme de phases des alliages binaires Ni-Co.

I.7. Conclusion

Les nanomatériaux sont étudiés très largement, et ils sont devenus désormais une réalité Industrielle avec des enjeux économiques très importants. Un nombre de phénomènes physiques liés à la Prédominance des surfaces, à des effets de confinement quantique et au contrôle de topologies complexes À l'échelle nanométrique donne des clés pour un contrôle accru de propriétés à usages très variés.

Ce chapitre a fourni une introduction à la grande variété de nanomatériaux qui peuvent être Synthétisés, les différentes techniques de synthèse et a fourni des exemples de certaines applications (Environnement, Energie, Textile, Chimie et matériaux, Cosmétiques, Santé, Automobile, Aéronautique et Spatial, Electronique et communications, Verre et articles en verre, Céramiques et matériaux de Construction et Nanotubes de carbone...) qui tirent parti de leurs caractéristiques extraordinaires.

A decorative graphic of a scroll with a black outline and a light gray shadow, positioned horizontally across the middle of the page. The scroll is unrolled, with the top and bottom edges curved inward. The text is centered within the scroll's frame.

CHAPITRE II

Techniques Expérimentales

II.1. Conditions de préparation du CoNi par voie hydrothermale

La synthèse hydrothermale est une technique polyvalente pour préparer divers nanomatériaux, y compris les alliages ou composés CoNi (cobalt-nickel). Voici un aperçu des conditions de préparation généralement impliquées.

II.1.1. Précurseurs

Source de cobalt : Le Chlorure de cobalt hexahydraté ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de cobalt hexahydraté ($\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou d'autres sels de cobalt solubles dans l'eau sont couramment utilisés.

Source de nickel : Le chlorure de nickel hexahydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), le nitrate de nickel hexahydraté ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) ou d'autres sels de nickel solubles dans l'eau sont des choix courants.

Stœchiométrie : Le rapport des précurseurs Co et Ni déterminera la composition finale du matériau CoNi. Vous pouvez ajuster ce rapport en fonction de vos propriétés souhaitées.

II.1.2. Solvants

Eau : Le solvant le plus courant pour la synthèse hydrothermale.

Alcools (par exemple, éthanol, méthanol) : Parfois utilisés en combinaison avec l'eau pour modifier la cinétique de réaction ou la solubilité des précurseurs.

II.1.3. Agents complexant :

L'hydrate d'hydrazine ($\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$) : C'est un liquide incolore utilisé principalement comme agent de traitement des eaux de chaudière (vu ses propriétés réductrices) et comme intermédiaire de synthèse.

L'hydrazine peut former des complexes avec les ions métalliques en solution, ce qui peut affecter leur solubilité et leur réactivité. Cette capacité complexante peut être utile pour contrôler la croissance cristalline et la morphologie des nanostructures.

La formation de complexes peut aider à stabiliser les précurseurs métalliques en solution, empêchant leur précipitation prématurée et favorisant une synthèse homogène.

L'hydrazine peut agir comme agent réducteur, permettant la réduction d'ions métalliques à des états d'oxydation inférieurs. Cela peut être particulièrement utile pour la synthèse de nanomatériaux métalliques à partir de précurseurs oxydés.

L'hydroxyde de sodium (NaOH) : L'hydroxyde de sodium est une base forte qui augmente le pH du milieu réactionnel. Cette augmentation du pH peut avoir plusieurs effets importants : Il

peut former des complexes avec certains ions métalliques en solution, ce qui peut affecter leur solubilité, leur réactivité et la morphologie des produits finaux.

Augmentation de la solubilité des précurseurs, ce qui favorise leur dissolution dans le solvant hydrothermal et leur disponibilité pour la réaction.

Contrôle de la croissance cristalline pour former de nanostructures avec des tailles et des morphologies contrôlées.

II.1.4. Grandeurs physiques

Température : Varie généralement de 100°C à 300°C. Des températures plus élevées favorisent généralement des vitesses de réaction et une croissance cristalline plus rapides. Cependant, des températures excessivement élevées peuvent conduire à des formations de phases indésirables.

Pression : L'autoclave utilisé pour la synthèse hydrothermale peut supporter des pressions supérieures à la pression de vapeur du solvant à la température de réaction. Cela crée un environnement scellé où le solvant reste à l'état liquide.

Temps de réaction : Les temps de réaction peuvent varier de quelques heures à plusieurs jours. Des temps de réaction plus longs peuvent favoriser des tailles de particules plus grandes et une meilleure cristallinité.

II.1.5. Considérations supplémentaires :

pH : Le pH initial du mélange réactionnel peut influencer la morphologie et la phase cristalline du produit final.

Vitesse de chauffage : La vitesse d'augmentation de la température peut affecter la taille et l'uniformité des particules.

Vitesse de refroidissement : La vitesse de refroidissement après la réaction peut influencer la microstructure et les propriétés finales.

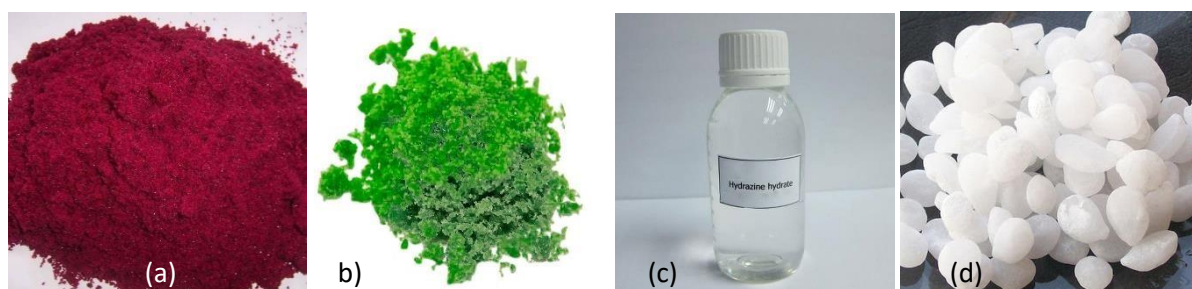


Figure II.1. Produits utilisés dans la synthèse du CoNi par voie hydrothermale, (a) Chlorure de cobalt hexahydraté, (b) chlorure de nickel hexahydraté, (c) hydrate d'hydrazine, (d) NaOH

II.2. La diffraction des rayons (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une méthode utilisée pour identifier la nature et la structure des matériaux cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des matériaux présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement ordonné et périodique des atomes qui les constituent. Dans ces matériaux, les atomes s'organisent en plans réticulaires qui sont désignés par les indices (h,k,l) appelés indices de Miller. [16] Les changements structuraux et microstructuraux des mélanges de poudres broyées peuvent être suivis par la diffraction des rayons X. Ces changements proviennent de l'affinement des tailles des grains où on remarque l'élargissement des pics diffractés et de la formation d'une solution solide de substitution ou d'insertion par diffusion qui peut être détectés par le décalage des pics de Bragg ; ou bien, la formation des nouvelles phases qui se manifestent, sur les diffractogrammes des rayons X.

II.2.1. Le principe de la diffraction des rayons X :

Les rayons X, qui ont des longueurs d'onde inférieures à 1nm, permettent d'observer ces phénomènes de diffraction par les cristaux. Ainsi, en éclairant un cristal avec un faisceau de rayons X, (figure. II.2), on obtient une figure de diffraction constituée de pics caractéristiques des plans réticulaires diffractant. La position de chaque pic, c'est-à-dire l'angle de diffraction θ , dépend de l'orientation et de la distance réticulaire de la famille de plans diffractant, cet angle vérifie la relation de Bragg :

$$2.d(hkl). \sin\theta = n.\lambda \quad (1)$$

Où $d(hkl)$ est la distance interréticulaire (distance entre deux plan successifs de la même famille d'indices (hkl)), θ est l'angle d'incidence des rayons X sur la surface du matériau étudié, n un nombre entier représentant l'ordre de la réflexion et λ la longueur d'onde du faisceau de rayons X (de l'ordre des distances interatomiques). [15]

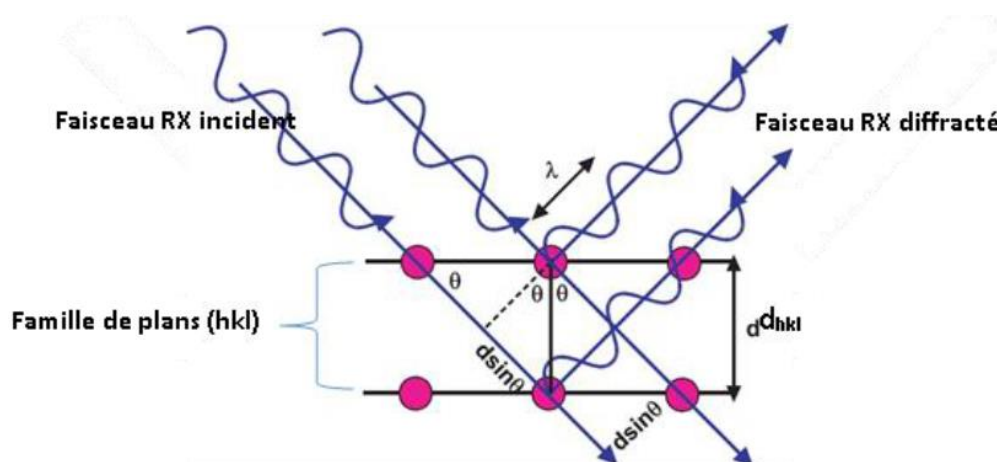


Figure II.2. Diffraction d'un faisceau de RX par une famille de plans (hkl)

II.2.2. Calcul du paramètre de maille

A chaque pic correspond un angle de diffraction, donc une distance inter-plane d dans l'espace réciproque. Ces plans parallèles sont indexés par trois coordonnées (h,k,l) dans l'espace défini par les axes cristallographiques. Pour les symétries cubiques, la relation reliant les distances inter réticulaires des plans (hkl) aux paramètres de maille cristallographiques est la suivante :

$$d(hkl) = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}}$$

$$a = d_{hkl} \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}$$

d h k l : Distance réticulaire.

a : paramètre de maille.

La combinaison de cette relation avec l'équation de Bragg donne (1) et (2) [15] :

$$d_{hkl} = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} = \frac{a}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \Rightarrow a = \frac{n\lambda\sqrt{h^2+k^2+l^2}}{2\sin\theta}$$

II.2.3. Les différents effets d'entraîner un élargissement des pics de Bragg

Dans un spectre de diffraction des rayons X, l'élargissement propre des raies de diffraction d'un matériau provient principalement d'un effet de taille et d'un effet de microdistorsions (contraintes internes). L'effet de taille provient du fait que le cristal a des dimensions finies. La triple périodicité du réseau n'est plus respectée, les raies ne sont plus infiniment étroites et la distribution de l'intensité ne peut plus être une distribution de Dirac. Dans le cas des microdistorsions, c'est une variation des distances interréticulaires qui est la cause de l'élargissement. A ces effets d'élargissement propres aux matériaux s'ajoutent ceux de l'instrument. La fonction globale h du profil d'une raie de diffraction peut donc être décrite comme une convolution des différentes sources d'élargissement propre à l'échantillon (f) et à l'instrument (g). **h expérimental = f taille * f distorsion * g instrument (4)**

Comme le montre l'équation (4), la détermination de la valeur réelle de la taille des cristallites nécessite la séparation des différentes contributions à l'élargissement des raies de diffraction et donc une déconvolution de la fonction expérimentale h . Sur la figure (II.3) nous montrons schématiquement les différentes causes susceptibles d'élargir les raies de diffractions des rayons X. [15] En général, la détermination de la contribution à l'élargissement due à l'instrument s'effectue en faisant une expérience de diffraction des rayons X sur un échantillon de référence qui doit idéalement présenter les caractéristiques suivantes : - être chimiquement et structuralement bien caractérisé,

II.2.4. Méthode de Williamson-Hall

L'hypothèse de base de cette méthode est que les profils de raies de diffraction X sont ajustés par une fonction de Lorentz qui permet d'appliquer la propriété d'additivité des largeurs des pics. Cette méthode permet d'avoir une estimation conjointe de la taille des cristallites et des microdistorsions. Dans cette méthode, Williamson et Hall ont proposé la formule suivante :

$$\beta * L = \frac{1}{\langle D \rangle} + \epsilon * d * \quad (6)$$

Où : $\beta * L$ est la largeur en coordonnées réduites égale à $\frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$, β , représente la largeur

Intégrale physique (vraie) qui est égale à [β (observée) - β (instrumentale)],

$d * = 2. \sin \theta / \lambda$ (*Distance inter - réticulaire en coordonnées réduites*)

ϵ : *taux de microdistorsions*. [16] P

Pour extraire simultanément la valeur de la taille des grains et des microdistorsions, Il faut Donc tracer l'évolution de $\beta * L = \frac{\beta \cos \theta}{\lambda}$ en fonction de $d * = \frac{2. \sin \theta}{\lambda}$ $2. \sin \theta / \lambda$ pour tous les pics de diffraction du spectre. [16]

L'extrapolation à l'aide d'une droite du diagramme de Williamson et Hall permet d'obtenir d'une part l'ordonnée à l'origine Correspondant à l'inverse de la taille moyenne des cristallites, $1/ D$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microdistorsions ϵ (%).

II.2.5. Calcul la taille des cristallites et des micro-contraintes

L'analyse du profil radiologique est un outil simple et puissant pour estimer la taille des cristallites et le réseau. Parmi les méthodes utilisées pour estimer la taille des cristallites et la déformation du réseau, L'analyse de Williamson-Hall (W-H) est une méthode simplifiée de largeur intégrale où à la fois, l'élargissement induit par la taille et l'élargissement induit par la déformation sont déconvolués en considérant la largeur du pic comme une fonction de 2θ . [15]

Dans la présente étude, l'analyse W-H est utilisée pour estimer la taille des cristallites et la déformation du réseau. Bien que l'analyse de profil aux rayons X soit une méthode moyenne, elle occupe toujours une place incontournable pour la détermination de la taille des cristallites.

La taille moyenne des cristaux se calcul en utilisant la méthode de Scherrer suivante :

$$\langle D \rangle (nm) = \frac{K. \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (7)$$

Où D est taille cristalline, K est le facteur de forme (0,94), et λ = longueur d'onde du rayonnement $CuK\alpha$. β est la largeur à mi-hauteur : elle représente la distance angulaire entre deux points. La droite horizontale passant par la moitié de l'intensité maximale coupe le profil

en deux points. Cette distance entre ces deux points est connue sous le nom de largeur à mi-hauteur et-elle noté aussi FWHM (Full of With at Half Maximum). [16]

Les effets de micro-contraintes proviennent des défauts de réseau, de l'inhomogénéité de composition dans les solutions solides et des contraintes extérieures qui produisent des déformations cristallines non uniformes. Il en résulte des variations de la moyenne des distances réticulaires d_{hkl} . La déformation induite dans les poudres en raison de l'imperfection et de la distorsion des cristaux a été calculée à l'aide de la formule : $\varepsilon = \frac{\beta}{4 \cdot \tan \theta}$ (8)

A partir des équations (7) et (8), il a été confirmé que la largeur du pic de la taille des cristallites varie en $1/\cos \theta$ et la déformation varie en $\tan \theta$. [16] En supposant que les contributions de la taille des particules et de la déformation à l'élargissement de la raie sont indépendantes l'une de l'autre, la largeur de raie observée est simplement la somme des équations (5) et (7)

$$\beta = \frac{K\lambda}{D \cos \theta} + 4\varepsilon \tan \theta \quad (8)$$

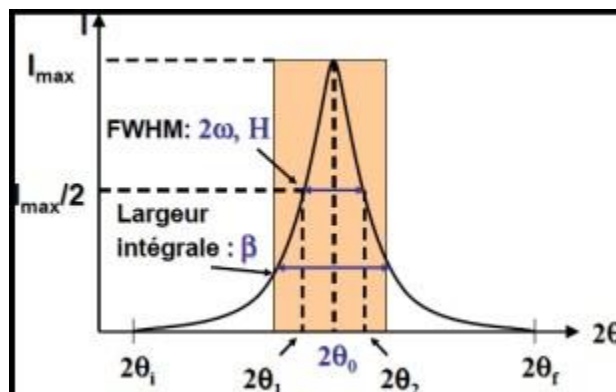
Par réarrangement des deux parties de l'équation (8) on aura :

$$\beta \cos \theta = \frac{K\lambda}{D} + 4 \sin \theta \quad (9)$$

L'équation (9) ci-dessus est l'équation de W-H. Un graphique est tracé avec $4\sin\theta$ le long de l'axe des x et $\beta\cos\theta$ le long de l'axe des y pour les nanoparticules de Co-Ni. À partir de l'ajustement linéaire des données, la taille des cristallites est estimée à partir de l'ordonnée à l'origine, et la déformation ε , à partir de la pente de l'ajustement. On suppose que la déformation est uniforme dans toutes les directions cristallographiques, considérant ainsi la nature isotrope du cristal, où les propriétés sont indépendantes de la direction dans laquelle elles sont mesurées.

$$\beta = [\beta_{2 \text{ mesuré}} - \beta_{2 \text{ instrumental}}] 1/2 \quad (10)$$

L'élargissement des pics de diffraction observé sur le spectre du Si standard ($\beta_{\text{instrumental}}$) est alors seulement dû à l'appareillage (sans effet de la taille des grains ni des contraintes). Cet élargissement instrumental sera éliminé en premier lors de traitement des spectres HighScore Plus. [16]



par le logiciel

Figure II.3 : Représentation des largeurs intégrale (notée β) et à mi-hauteur FWHM (notée 2ω ou H) d'un profil de raie.

II.3. Traitement d'image par WebPlotDigitizer

II.3.1. Introduction

Une grande quantité de données techniques n'est disponible que sous forme de tracés et d'images. Dans ces images, il est facile de visualiser la relation entre les variables impliquées, mais la récupération des valeurs numériques exactes des données est généralement un processus fastidieux et sujet aux erreurs. Pour faciliter cette tâche fastidieuse de récupération de données, de nombreux outils de numérisation ont été développés au fil des ans, mais cette tâche reste ardue et sujette aux erreurs. Les plaintes courantes avec les outils existants sont les suivantes :

- Fonctionnalités limitées, ne prenant souvent en charge que quelques types de tracés spécifiques.
- Compatible uniquement avec certains systèmes d'exploitation spécifiques.
- Difficile à utiliser ou sujet aux erreurs.
- N'est plus maintenu par le développeur d'origine.
- Source fermée ou aucune liberté de modifier le code En raison des limitations ci-dessus avec les outils de numérisation actuels, WebPlotDigitizer a été développé pour faciliter l'extraction de données facile et précise à partir d'une variété de types de parcelles.

Ce programme a été construit à l'aide de HTML5 ce qui lui permet de s'exécuter dans les navigateurs Web les plus courants et ne nécessite pas d'être installé par l'utilisateur (des versions de bureau sont également disponibles pour une utilisation hors ligne) Celui-ci est distribué gratuitement en tant que logiciel open source et depuis sa création en 2011 cet outil a gagné des milliers d'utilisateurs et a été cité dans de nombreux articles publiés Une capture d'écran d'une session typique du logiciel est illustrée à la figure II.4. [8]

II.3.2. Manuel d'utilisation : Ce manuel d'utilisation décrit les différentes fonctionnalités du logiciel et vise à aider l'utilisateur à utiliser efficacement le logiciel.

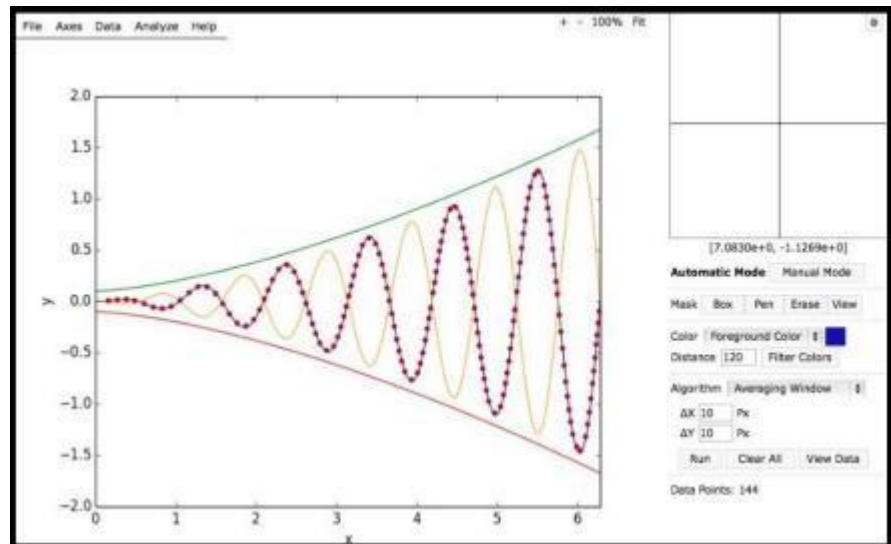


Figure II.4 : Capture d'écran de WebPlotDigitizer montrant les points de données récupérés sur une parcelle via la détection automatique

II.3.3. Formats d'images pris en charge :

WebPlotDigitizer s'appuie sur les formats d'image pris en charge par l'élément canvas HTML5. La plupart des navigateurs prennent en charge les formats d'image courants tels que JPEG, PNG, BMP et GIF. Étant donné que la prise en charge d'un format d'image dépend du navigateur utilisé pour accéder au logiciel, veuillez-vous reporter au manuel de votre navigateur pour plus de détails. [8]

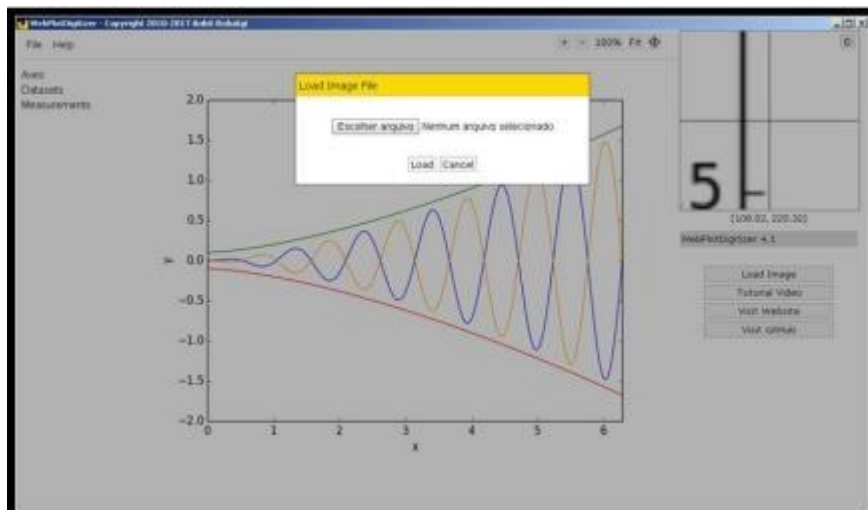


Figure II.5 : Pour ouvrir le fichier image souhaité, accédez simplement à l'onglet "Fichier" et sélectionnez l'option "charger l'image".

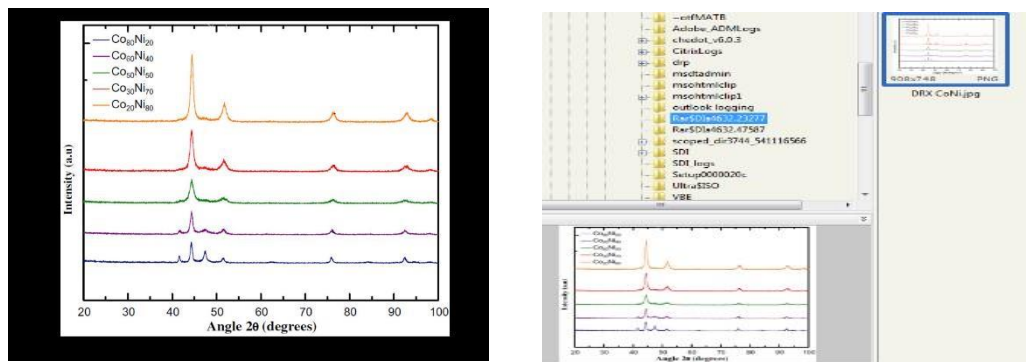


Figure II.6 : Sélectionnez l'image à l'aide du bouton "Choisir un fichier".

II.3.4. Axes de calibrage :

Après avoir chargé l'image souhaitée, vous devez spécifier le type d'axes utilisé dans le tracé. Cette étape est nécessaire pour que le logiciel mappe correctement les pixels de l'image aux valeurs de données correspondantes dans l'image. Selon le type de tracé, vous devrez sélectionner quelques points connus sur les axes. En cliquant sur l'élément de menu Axes → Calibrate Axes, le menu illustré à la figure II.15 devrait s'afficher. [8]

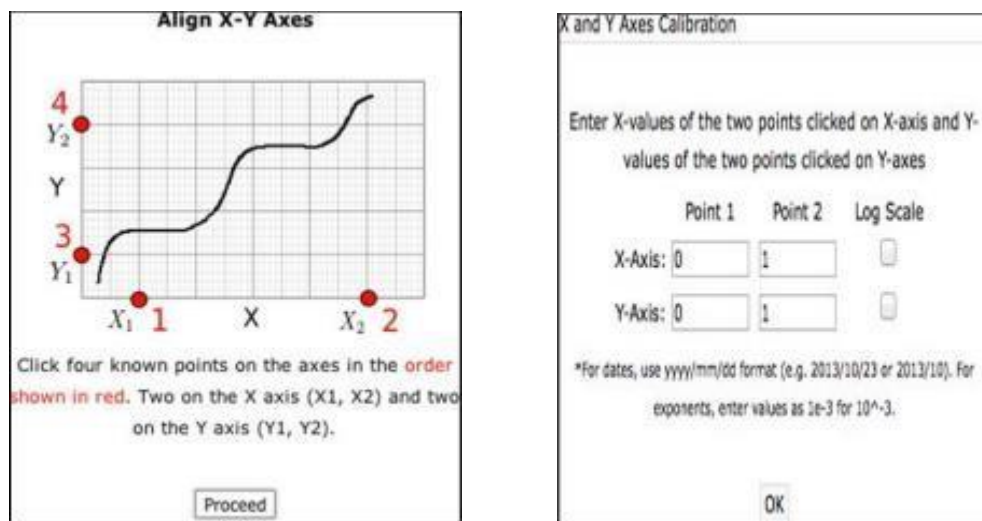


Figure II.7 : Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y). [31] Comme le chiffre utilisé est un chiffre de force en fonction du temps, la première option est "2D (X-Y) Plot", appuyez donc sur le bouton "Align Axes". Ensuite, la fenêtre suivante apparaîtra.

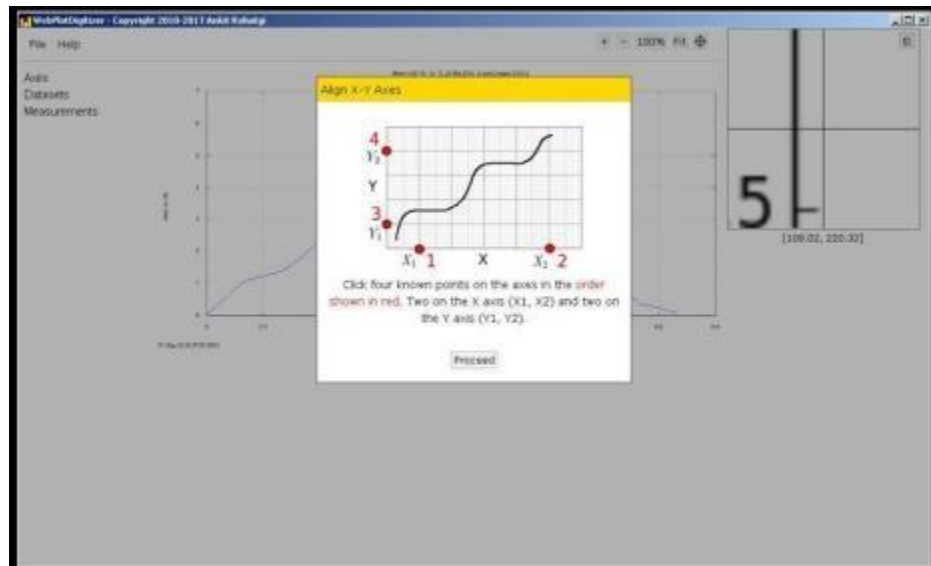


Figure II.8 : Étalonnage d'un tracé 2D (X-Y)..

II.3.5. Traitement des données numérisées

Une fois que les points de données requis sont marqués sur l'image en utilisant le mode manuel, le mode automatique ou une combinaison des deux, les valeurs numérisées peuvent être vues en cliquant sur le bouton Afficher les données. Cela présente une fenêtre contextuelle comme illustré à la Figure II.17. Ici, les valeurs numérisées peuvent être triées par variable ou par ordre de distance entre les points (Nearest Neighbor). Les valeurs peuvent également être copiées et utilisées dans des logiciels d'analyse de données courants. [8]

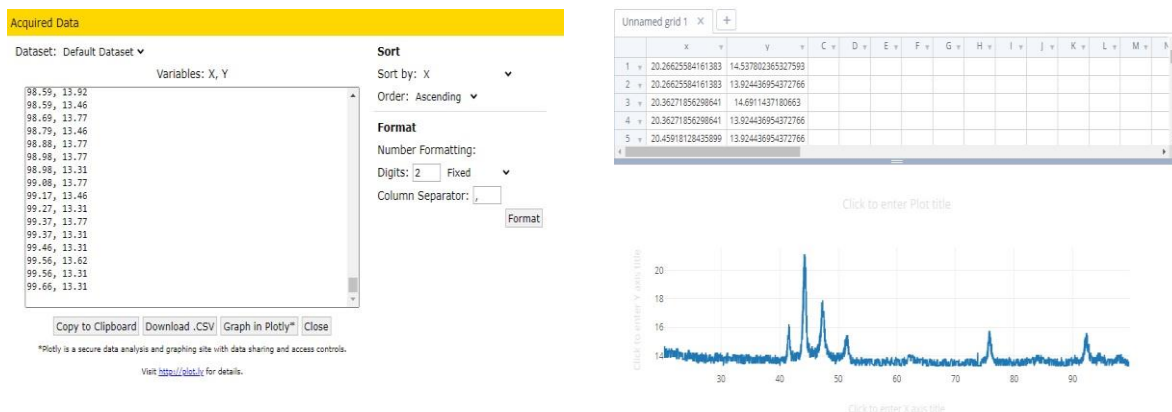


Figure II.9 : Données numérisées au format CSV. Cela peut être trié, collé dans un fichier CSV ou représenté graphiquement dans Plotly.

II.3.6. Exporter vers un fichier CSV :

Les fichiers au format CSV (Comma-Separated Values) sont de simples fichiers texte contenant des données tabulaires. Chaque ligne de ligne correspond à une ligne de tableau et

les valeurs des colonnes sont séparées par un caractère ou une chaîne (généralement juste une virgule). En raison de sa simplicité, le format CSV est pris en charge dans la plupart des logiciels d'analyse de données comme Microsoft Excel, Matlab, etc. Pour enregistrer les valeurs de WebPlotDigitizer dans un fichier CSV, il vous suffit d'ouvrir votre éditeur de texte préféré (par exemple, le Bloc-notes sous Microsoft Windows) et de copier-coller les valeurs affichées. Dans la fenêtre contextuelle des résultats. Enregistrez le fichier avec une extension de fichier CSV. Vous pouvez maintenant utiliser ce fichier dans votre logiciel d'analyse de données préféré. [8]

A decorative graphic of a scroll with a black outline and rounded corners. The scroll is partially unrolled, with the top and bottom edges curving upwards. The text is centered within the scroll.

CHAPITRE III
Résultats et
interprétations

III.1. Synthèse de CoNi

Cette expérience de référence est basée sur les travaux de A. Bensouilah et al [14], L'expérience consiste à faire croître des poudres de $\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$ dans les conditions expérimentales suivantes : 0,5 g de chlorure de cobalt hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) est dissous dans 11,5 ml de solution éthanol/eau (3:1) et 0,5 g de chlorure de nickel hydraté ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) sont ajoutés à la solution éthanol/eau (3:1).

Ensuite, 7,5 ml d'hydrate d'hydrazine $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85,5%) contenant 3 g de NaOH sont ajoutés goutte à goutte à la solution précédente sous agitation magnétique.

L'hydrate d'hydrazine est le composé chimique de formule $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Il contient 85,5 % d'hydrazine en masse et 14,5 % d'eau.

Des précipités noirs baignant dans une solution de couleur blanche ont été obtenus. La solution est maintenue sous agitation pendant 20 minutes. La solution est finalement transférée dans une bouteille en verre ; la bouteille est scellée et placée dans le four à 100 °C pendant 2 h. Après recuit, la poudre noir magnétique est collecté avec un barreau magnétique rincé plusieurs fois avec de l'eau et de l'éthanol et séché à l'air à 40 °C pendant 4h.

Une série de cinq échantillons de compositions différentes $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 20, 30, 50, 60$ et 80) a été préparée selon le processus détaillé précédemment.

Les conditions de préparation spécifiques pour CoNi par synthèse hydrothermale dépendront des propriétés souhaitées du matériau final, telles que la taille des particules, la morphologie, la composition et la cristallinité. L'expérimentation et l'optimisation sont souvent nécessaires pour obtenir le produit cible.

III.2. Calcule de pourcentage massique des éléments

La formule de base pour évaluer le pourcentage massique d'un alliage donné en pourcent atomique est la suivante : (Co_xNi_y)

$$\text{pt.}\% \text{ Co} = x \cdot \text{MCo} / (x \cdot \text{MCo} + y \cdot \text{MNi})$$

$$\text{pt.}\% \text{ Ni} = y \cdot \text{MNi} / (x \cdot \text{MCo} + y \cdot \text{MNi})$$

Sachant que, MCo et MNi sont les masses atomiques de Cobalt et Nickel respectivement. On donne : MCo = 58.93g/mol MNi = 58.69g/mol

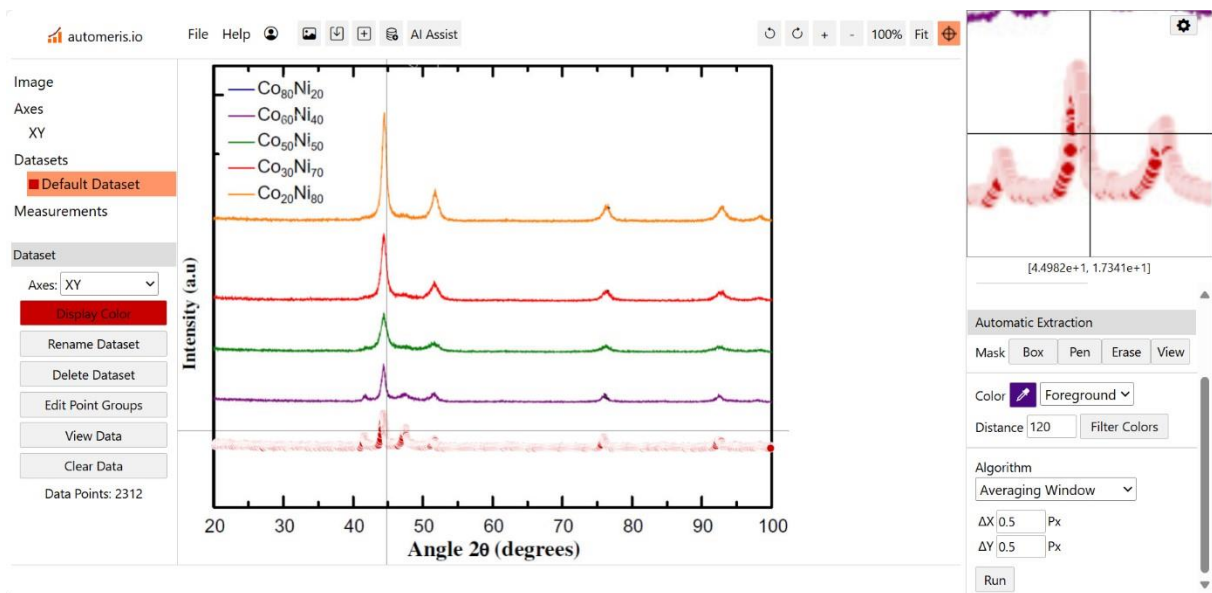
Les valeurs obtenues par cette formule sont données pourcentage massique, pour une quantité de 10g de précurseurs, on multiplie le pourcentage massique par 10 (tableau III.1).

Tableau III.1. Les valeurs en % et pt.% des éléments Co et Ni et en gramme des précurseurs.

Echantillon	pt.% Co	pt.% Ni	Masse CoCl ₂ •6H ₂ O (g)	Masse NiCl ₂ •6H ₂ O (g)
Co20Ni80	0,200653751	0,799346249	2	8
Co30Ni70	0,300857697	0,699142303	3	7
Co50Ni50	0,501020235	0,498979765	5	5
Co60Ni40	0,600979026	0,399020974	6	4
Co80Ni20	0,800652152	0,199347848	8	2

III.3. Exportation des données

Au cours de cette étude scientifique, nous avons choisi la prise de deux photos issues de la recherche scientifique original [] Dans cette étude, nous avons faire analyse de l'image DRX à l'aide d'un programme WebPlotDigitizer et exporter les données sous forme d'un fichier numérique Excel CSV, pour faire des études structurales par la méthode de Williamson-Hall.

**Figure III.1.** Interface du programme WebPlotDigitizer

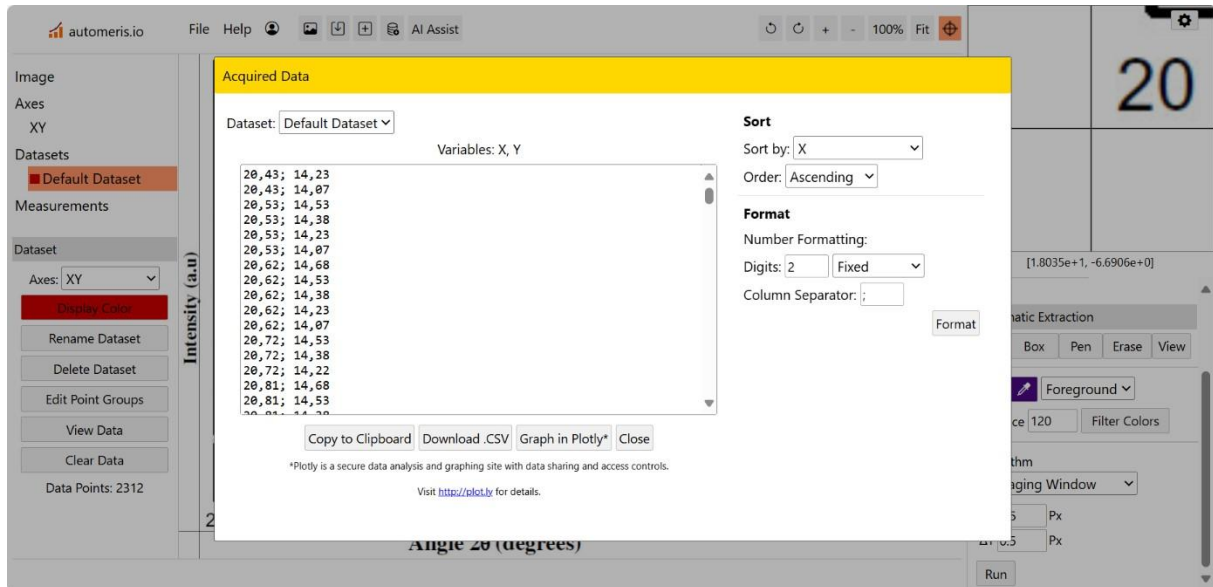


Figure III.2. Exportation les données sous forme d'un fichier numérique Excel CSV

III.4. Analyse par diffraction des rayons X

Tous les échantillons tels que préparés ont été caractérisés à température ambiante avec un diffractomètre Panalytical X-Pert Pro équipé d'un rayonnement $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). La plage angulaire de balayage dans 2θ était de 10° à 100° avec un pas de $0,02^\circ$.

La figure III.4 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$. Des modèles raffinés montrent que les poudres de CoNi sont bien cristallisées et qu'aucun pic dû aux impuretés comme l'hydroxyde de nickel ou l'hydroxyde de cobalt n'est détecté.

L'analyse des profils de pics de diffraction permet de caractériser les imperfections structurales et microstructurales induites par le processus d'hydrothermal. En effet, il existe deux phases, cubique à faces centrées (CFC) et hexagonal compacte (HC).

Pour une teneur élevée en Co, à savoir $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ et $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, les poudres de CoNi présentent à la fois les phases CFC et HC, tandis que celles à teneur plus élevée en Ni (c'est-à-dire $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$ et $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$) ne présentent que la phase CFC. L'existence d'une structure HC pour les alliages CoNi est causée par la quantité élevée de Co dans ce système CoNi

Tous les pics contenus dans les cinq diffractogrammes sont fins et intenses indiquant une bonne qualité cristalline des alliages de CoNi obtenus.

Aussi, on constate une petite variation de la largeur à mi-hauteur des raies de diffraction entre les cinq échantillons. Cette variation s'explique en général par deux effets : la taille des

crystallites ou les déformations ϵ du réseau cristallin dues à d'éventuelles contraintes. La taille moyenne des cristallites (correspondant à la taille des grains formant la particule : figure III.5) ainsi que les microdéformations ont été estimées à partir :

- * de la formule de Scherrer qui permet de calculer l'effet de taille seulement.
- * des diagrammes de Williamson-Hall qui permettent la séparation des contributions des tailles de grains ainsi que les microcontraintes à l'élargissement des pics. En effet, les microcontraintes ϵ dues aux pressions appliquées entre les joints de grains, produiront des distorsions cristallines non uniformes et modifieront ainsi les distances inter-réticulaires d_{hkl} du réseau cristallin.

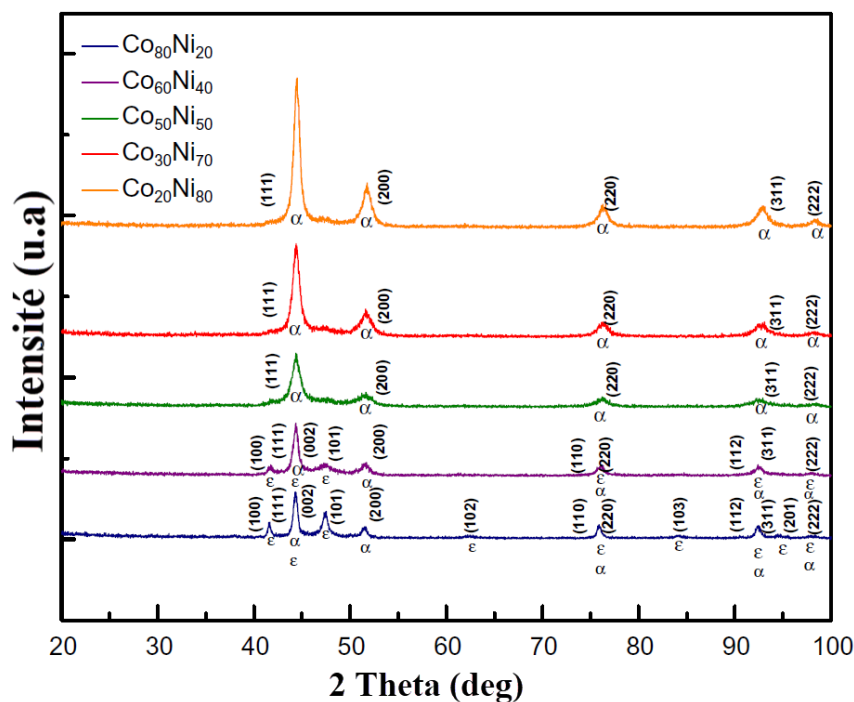


Figure III.3. Diagrammes de diffraction des rayons X à température ambiante d'échantillons Co_xNi_{100-x} où α est la phase CFC et ϵ est la phase HC

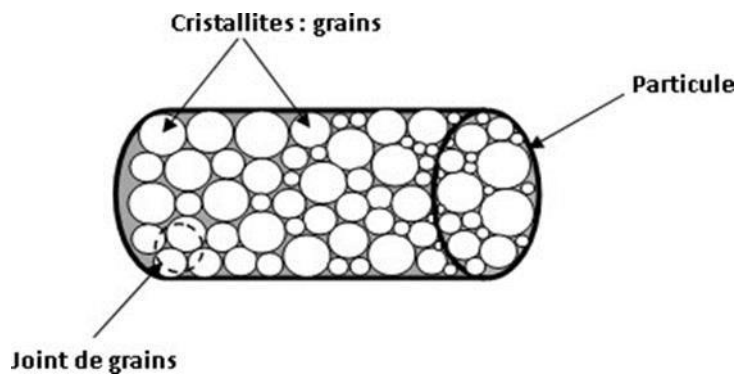


Figure III.4. Représentation schématique de la texture d'une particule

III.5. Calcul des paramètres cristallographiques

III.5.1. Evolution du paramètre de maille en fonction de pourcentage de cobalt

L'analyse des pics de diffraction peut conduire au calcul du paramètre de maille en utilisant les relations de Bragg : $2 \cdot d_{(hkl)} \cdot \sin \theta = n \cdot \lambda$ (1)

Où n est un nombre entier positif appelé ordre de la diffraction

λ Longueur d'onde

(hkl) famille de plans cristallins définis par leur distance interréticulaire $d_{(hkl)}$.

Pour calculer le paramètres de maille $a = d_{(hkl)} \sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}$

La figure III.5 montre un exemple de calcul de a .

	h	k	l	2 Theta(deg)	Theta (rad)	Lamda (A°)	d (A°)	a(A°)	average a (A°)	
		1	1	1	44,33282	0,38687684	1,5418	2,04321294	3,53894861	3,533353963
		2	0	0	51,65067	0,45073713	1,5418	1,76962442	3,53924885	
Co20Ni80		2	2	0	76,3333	0,66613371	1,5418	1,24751018	3,52849163	
		3	1	1	92,93341	0,81099699	1,5418	1,06334813	3,52672675	

Figure III.5. Exemple de calcul de paramètre de maille pour l'alliage Co₂₀Ni₈₀

Pour la phase cubique à faces centrées (cfc), le paramètre de maille, a (nm), augmente avec l'augmentation de la teneur en Co. En effet, sa valeur passe de 3,5333A° pour l'échantillon à plus faible teneur en cobalt (Co₂₀Ni₈₀) jusqu'à 3,5472A° pour l'échantillon à plus forte teneur en cobalt (Co₈₀Ni₂₀). Les augmentations du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en Co confirment clairement la formation d'un alliage CoNi.

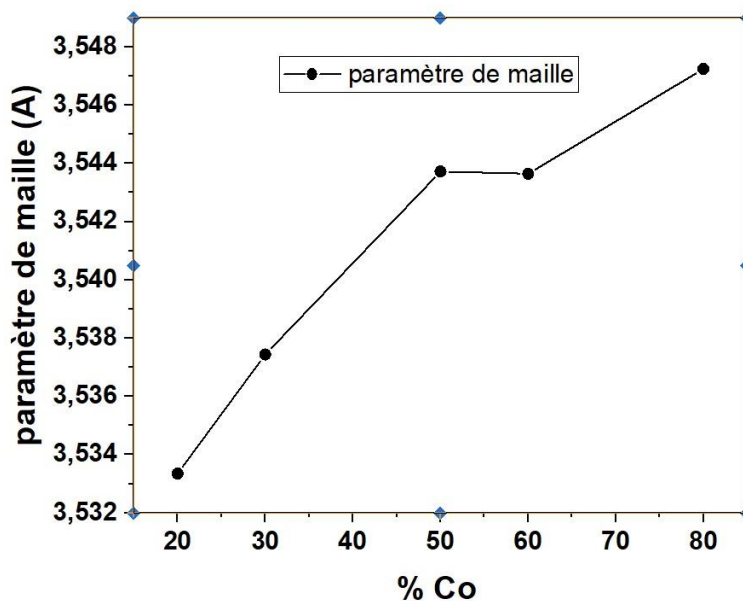


Figure III.6. Evolution du paramètre de maille, en fonction de pourcentage de cobalt

III.5.2. Evolution de la taille des grains en fonction de pourcentage de cobalt

Le traçage des courbes qui présente la taille des grains et la microcontrainte passe par le traçage des courbes de Williamson-Hall. Pour cela, nous allons tracer $(4\sin\theta)$ sur l'axe des x et $(B.\cos\theta)$ sur l'axe des y. Nous aurons besoin des données suivantes (exemple $Co_{20}Ni_{80}$) pour faire le tracé Williamson- Hall (Tableau III.1). Les valeurs de $B.\cos\theta$ et $4\sin\theta$ doit être en radians. Sur la figure III.8, nous présentons des exemples de présentation du diagramme de Williamson-Hall ($B.\cos\theta$ en onction de $4\sin\theta$). Un fit linéaire nous a permis d'avoir d'une part l'ordonné à l'origine correspondant à l'inverse de la taille des grains $1/D$ (nm), et d'autre part la pente qui est proportionnelle aux taux de microcontrainte ϵ (%) (Figure III.8).

Tableau III.2. Donnée pour le tracé de la courbe W-H pour l'échantillon $Co_{20}Ni_{80}$

N° du pic	2θ (degré)	FWHM (Bt) (degré)	4 sin θ (θ en rad)	βt cos θ (rad)
1	44,33282	0,84447	1,509191699	0,013649467
2	51,65067	1,24066	1,742516636	0,019490975
3	76,3333	1,1429	2,471803476	0,015682954
4	92,93341	1,31137	2,899896963	0,015764515
5	98,4197	0,80347	3,028429509	0,009161221

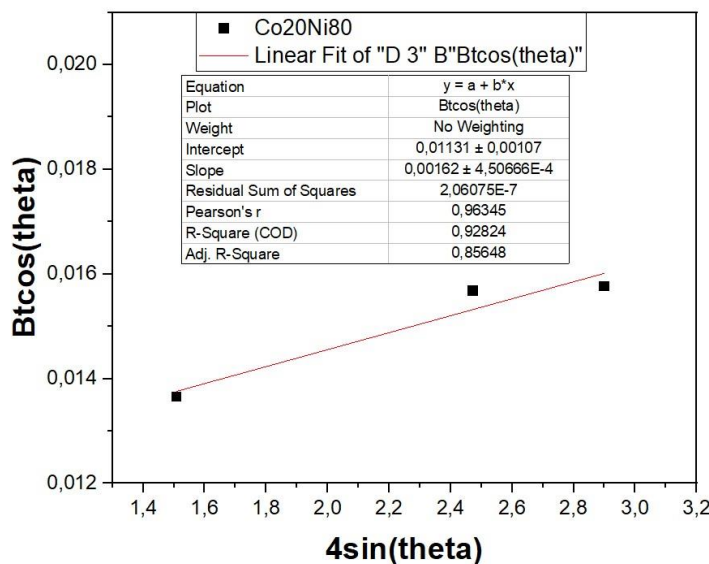


Figure III.7. Tracé des courbes W-H pour l'échantillon $Co_{20}Ni_{80}$

A partir de la courbe ci-dessous on peut constater que la taille des grains diminue jusqu'à la valeur de 6,03 nm pour l'échantillon $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, puis elle remonte de nouveau pour atteindre la valeur 23,6 nm pour l'échantillon $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$.

De plus, pour toutes les compositions, les valeurs obtenues de $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ se situent dans une échelle nanométrique indiquant le caractère nanostructuré des poudres de CoNi élaborées. La valeur de la microdéformation obtenue par la méthode Williamson-Hall est généralement faible (0,16% pour l'échantillon $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$) pour plusieurs raisons principales :

1. Croissance cristalline lente et contrôlée à des températures et des pressions modérées. Ce processus favorise la formation de cristaux bien définis avec des défauts cristallins minimes, ce qui se traduit par une faible microdéformation. 2- Absence de broyage ou de contraintes mécaniques

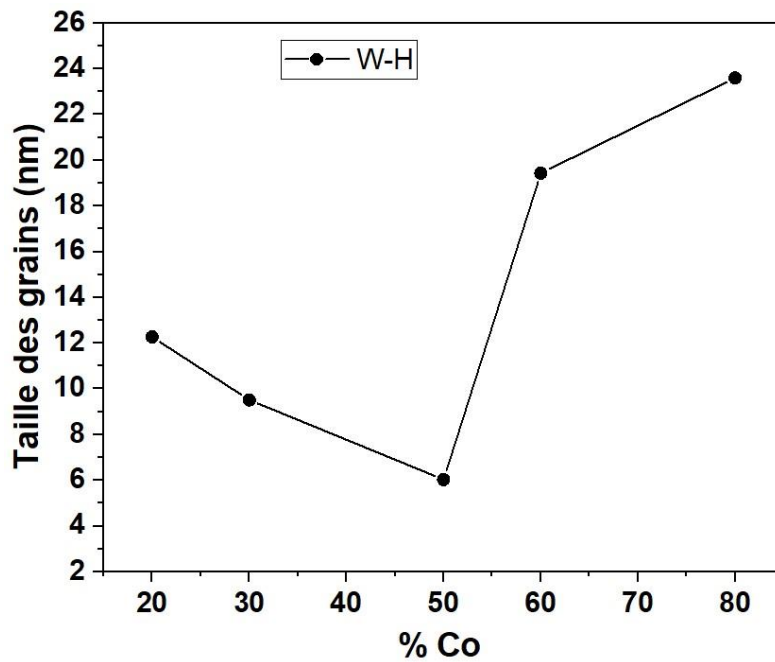


Figure III.8. Evolution de la taille des grains en fonction de pourcentage de cobalt

A decorative graphic of a scroll with a black outline and grey shading on the rolled-up ends, framing the text.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Conclusion générale

Cette étude nous a permis à l'occasion de l'aborder et d'élargir nos connaissances dans le domaine d'élaboration des nanomatériaux, à savoir la procédé hydrothermale, ce dernier existe depuis longtemps, sa contrainte est toujours lié aux contrôle précis des paramètres de réaction, tels que la température, la pression, le temps de réaction et le pH, pour obtenir les produits souhaités. La mise à l'échelle de la synthèse hydrothermale à partir de petites quantités de laboratoire à des niveaux de production industriels peut être difficile.

Malgré ces contraintes, la synthèse hydrothermale reste une méthode précieuse pour la synthèse de nanomatériaux avec des propriétés uniques et contrôlées.

En optimisant les conditions de réaction, en sélectionnant soigneusement les réactifs et les additifs, et en mettant en œuvre des protocoles de sécurité appropriés, les chercheurs peuvent surmonter ces défis et produire des nanomatériaux de haute qualité pour diverses applications.

Cette étude est basée sur des données extraire d'une publication sur les poudres CoNi nanostructurées préparées par la synthèse hydrothermale.

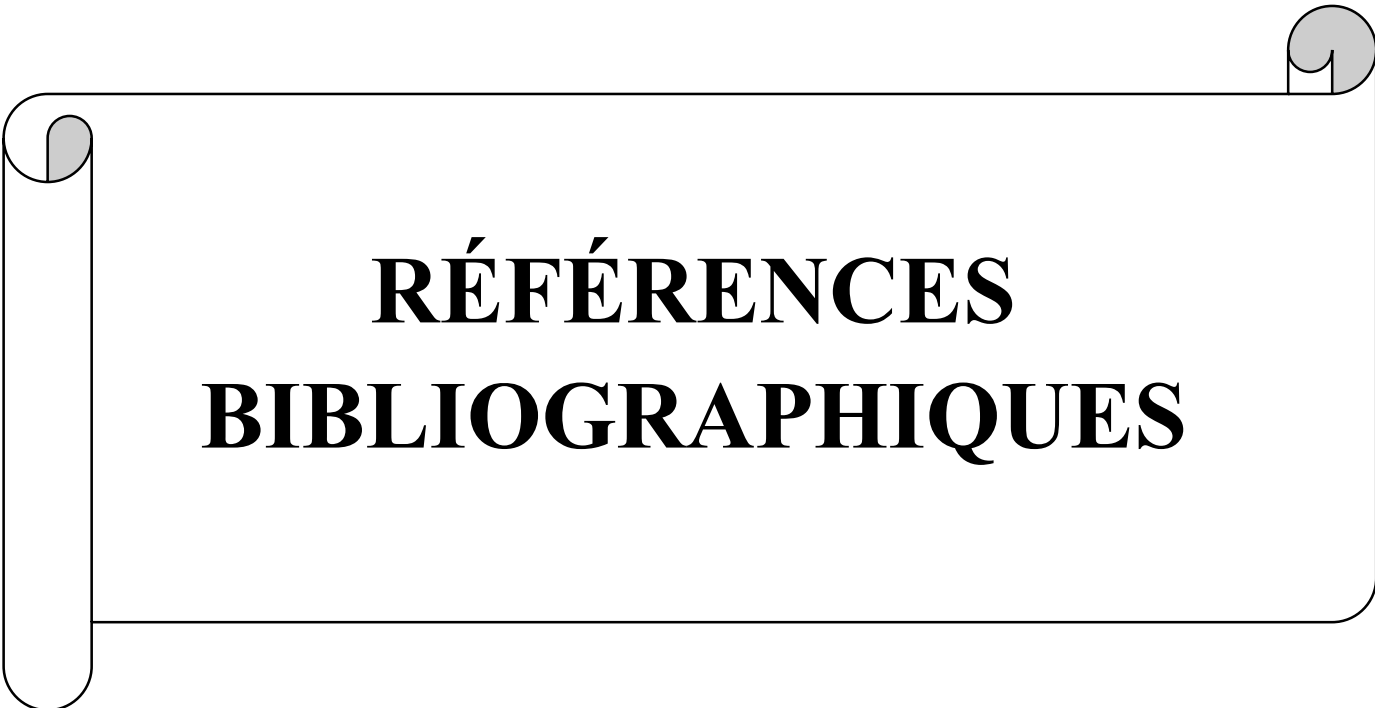
Certaines tâches de recherche nécessitent l'extraction de points de données à partir des graphes. A l'aide de WebPlotDigitizer, nous avons cherché à savoir si les données extraites correspondent aux descriptions numériques du graphique que l'auteur original peut avoir présentées dans des tableaux ou texte.

A partir des spectres de diffraction des rayons X, nous avons mis en évidence un changement de structure cristalline par rapport à la phase cubique à faces centrés (cfc) pour une faible teneur en Co à un mélange de phases cubique à faces centrés (cfc) et hexagonale compacte (hc) pour une teneur élevée en Co.

La taille moyenne des cristallites est d'environ 24 nm pour tous les échantillons. La croissance cristalline lente et contrôlée à des températures et des pressions modérées conduit inévitablement à des faibles valeurs de microcontraintes.

L'augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en Co confirment clairement la formation d'un alliage CoNi.

Ces résultats suggèrent que les chercheurs peuvent utiliser les données extraites avec un degré élevé de confiance qu'ils sont presque identiques aux données originales.

A decorative border resembling a scroll, with a vertical strip on the left and rounded corners on the right. The text is centered within this scroll.

**RÉFÉRENCES
BIBLIOGRAPHIQUES**

Références bibliographiques

- [1] M. Ghers. Cours nanomatériaux (Semestre 2 Master Chimie-Physique). Université Badji Mokhtar-ANNABA. Année Universitaire 2019-2020.
- [2] M. Ricau, W. Olivier. Les nanomatériaux, Définition, risques toxicologiques, caractérisation de l' exposition professionnelle et mesure de prévention ; INRS, Ed 6050, 2012].
- [3] D. Vollath, Nanomaterials, An introduction to synthesis, properties and application, Wiley-VCH, Weinheim, 2008.
- [4] A.I. Gusev, A.A. Rempel, Nanocrystalline materials, Cambridge international science publishing, 2004.
- [5] C.C. Koch, Nanostructured Materials, 2nd ed., William Andrew, USA, 2007.
- [6]. E. Gomez, J. Ramirez, E. Vallés, Electrodeposition of Co-Ni alloys. J. Appl. Electrochem. 28 (1998) 71
- [7]. N. Loudjani, N. Bensebaa, L. Dekhil, S. Alleg, J.J. Sunol, Structural and magnetic properties of Co₅₀Ni₅₀ powder mixtures, J. Mag. Mat. 323 (2011) 3063-3070
- [8]. Ankit Rohatgi. WebPlotDigitizer User Manual Version 4.6. November 22, 2022.
- [9]. A. BENSOUILAH. Université des sciences et de la technologie Houari Boumediene U.S.T.H.B Synthèse et propriétés magnétiques des nanostructures hiérarchiques de CoNi. Diplôme de doctorat 3ème cycle (LMD) spécialité physique des matériaux. Le 12/12/2017.
- [10]. C.C. Koch, Nanostructured Materials Processing, Second ed., 2006. North Carolina, USA.
- [11]. LiY-D., LiL-Q., LiaoH-W., WangH-R.: Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction, J. Mat. Chem., 4, 2675-2677, (1999)
- [12]. NishizawaT., Ishidak.: The (Cobalt-Nickel) System, Bull. Alloy. Phase. Diagr., 4, 387-390, (1983)
- [13] A. ALILI, A BELHOUT. Université Mohamed Boudiaf - M'SILA. Synthèse des nanomatériaux d'oxydes métallique par la méthode solvothermale. Diplôme Master Académique. 2019/2020.
- [14] R. MAKHLOUFI, Cours de Radiocristallographie chapitre III : Méthodes de diffraction sur poudres. Univ-BISKRA.
- [15]. Suryanarayana C., Norton M-G.: X-Ray diffraction a practical approach, Springer Science Business Media, New York, (1998)
- [16]. Gravereau P.: Introduction à la pratique de la diffraction des rayons-X par les poudres, ICMCB-CNRS, Université Bordeaux 1, (2012)

Résumé

Ce mémoire est consacré à l'étude structurale des poudres de $\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 20, 30, 50, 60,$ et 80) obtenu par la méthode hydrothermale. A l'aide de WebPlotDigitizer, nous avons pu extraire les données d'un travail original et les utiliser dans notre étude. L'étude structurale a montré un passage d'une structure CFC pour les poudres à faible teneur en cobalt à un mélange de structure CFC et HC pour les poudres à forte teneur en cobalt. La taille nanométrique des cristallites confirme l'obtention de nanostructures et leur croissance lente et contrôlée à des températures et des pressions modérées conduit inévitablement à des faibles valeurs de microcontraintes. L'augmentation du paramètre de maille avec l'augmentation de la teneur en Co confirment clairement la formation d'un alliage CoNi.

Abstract

This thesis is devoted to the structural study of $\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$ powders ($x = 20, 30, 50, 60,$ and 80) obtained by the hydrothermal method. Using WebPlotDigitizer, we were able to extract data from an original work and use them in our study. The structural study showed a transition from a CFC structure for low-cobalt powders to a mixture of CFC and HC structures for high-cobalt powders. The nanometric size of the crystallites confirms that nanostructures are obtained, and their slow, controlled growth at moderate temperatures and pressures inevitably leads to low microstress values. The increase in lattice parameter with increasing Co content clearly confirms the formation of a CoNi alloy.

المخلص

خُصّصت هذه الأطروحة للدراسة الهيكلية لمساحيق $\text{Co}_{100-x}\text{Ni}_x$ ($x = 20$ و 30 و 50 و 60 و 80) التي تم الحصول عليها بالطريقة الحرارية المائية. باستخدام WebPlotDigitizer، تمكنا من استخراج البيانات من عمل أصلي واستخدامها في دراستنا. أظهرت الدراسة الهيكلية انتقالاً من بنية CFC للمساحيق ذات المحتوى المنخفض من الكوبالت إلى خليط من بنية CFC و HC للمساحيق ذات المحتوى العالي من الكوبالت. يؤكد الحجم النانومتري للبلورات أنه تم الحصول على البنى النانوية ونموها البطيء والمضبوط في درجات حرارة وضغوط معتدلة يؤدي حتماً إلى قيم إجهاد دقيق منخفضة. تؤكد الزيادة في معامل الشبكة مع زيادة محتوى Co بوضوح تكوين سبيكة CoNi.

ANEX

Structure, Microstructure and Magnetic Properties of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ Powders Synthesized by Hydrothermal Method

A. Bensouilah¹ · A. Guittoum² · M. Hemmous² · A. Bouremana¹ · B. Rahal² · C. Yavru³ · R. M. Öksüzoglu³ · M. Kechouane¹

Received: 25 July 2016 / Accepted: 24 February 2017
© Springer Science+Business Media New York 2017

Abstract Pure NiCo nanoparticles with different compositions were synthesized by hydrothermal route at 100 °C during 2 h. From x-ray diffraction analysis, we have shown that the structure varies from face-centered cubic (FCC) phase to a mixture of FCC and hexagonal close-packed (HCP) phases depending on the composition. For all $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ powders, the microstructural analysis reveals an anisotropic crystallite size with a nanometric scale. The powder morphology looks like agglomerates of CoNi that drastically change their shape depending on the Co concentration, from an agglomeration of quasi spherical nanoparticles ($\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ and $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$) to submicrospheres self-assembled by nanoplatelets ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) and finally, to a dendritic morphology ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$). Magnetic measurements show that $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ exhibit a soft ferromagnetic with a saturation magnetization, which increases with increasing Co concentration. The coercive field, H_c , decreases firstly from 199 Oe ($\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$) to a minimum value of 175 Oe ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$) then it increases to reach a maximum of 280 Oe ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$). The high values of H_c can be attributed to the magneto-crystalline anisotropy due to presence of HCP phase and to the shape anisotropy induced by the changes in the form of nanoparticles.

Keywords CoNi powder · Nanomaterials · Structure · Microstructure · Magnetic properties

1 Introduction

In recent years, a great interest has been devoted to magnetic nanostructures especially alloys of transitional metals like Fe, Co, and Ni. These ferromagnetic nanostructure metals are of interest due to their various applications in catalytic systems [1], ferrofluids [2], microwave absorbance [3], magnetic recording, and magnetic-based sensors [4]. Nanosized ferromagnetic particles have characteristics that are rather dissimilar from those of the corresponding bulk magnets [5], in addition to the fact that nanoparticles of binary systems have magnetic characteristics, which vary with the composition and morphology.

CoNi is considered as a very attractive system due to its magnetic, catalytic, and mechanical properties compared to the elemental Co and Ni metals. At a nanoscale state, it has been proven that these properties change drastically depending on the morphology of particles that is intimately related to the method of elaboration. For those reasons, different methods have been used to obtain nanoparticles of CoNi such as, the sol-gel approach [6], the electro deposition process [7], the micro emulsion method [8], and the polyol process [9].

Many works have been performed on CoNi elaborated by different methods. For example, N. Gálvez et al. [10] used a bio-inspired approach to synthesize 0D bimetallic CoNi nanoparticles with different compositions ($\text{Co}_{75}\text{Ni}_{25}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, and $\text{Co}_{25}\text{Ni}_{75}$); they found that magnetic properties (coercivity H_c , blocking temperature T_B) vary with the variation of the composition. Y. Zhang et al. [11] studied the effects of surfactant and reducing agent on the

✉ A. Guittoum
aguittoum@gmail.com

¹ LPM, Faculty of Physics, USTHB, BP 32, El-Alia, Bab Ezzouar, Algiers, Algeria

² Nuclear Research Centre of Algiers, 02 Bd Frantz Fanon, BP 399, Alger-Gare, Algiers, Algeria

³ Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Engineering, Anadolu University, 26470 Eskişehir, Turkey

morphology and size of CoNi nanoparticles elaborated by surfactant assistant-solvothermal route at 200 °C during 2 h. The authors obtained pure NiCo submicrospherical chains exhibiting a ferromagnetic behavior. Also, H. Li et al. [12] elaborated by chemical reduction process, at 180 °C during 3 h, ferromagnetic nanoleaves of CoNi alloy with homogenous distribution of Ni and Co elements in the microstructure.

However, by hydrothermal method, a few studies have been published on the elaboration and physical properties of CoNi system. It is well known that this method is a simple chemical route which offers the ability to control the shape and size of nanoparticles. This can be achieved only by varying the synthesis parameters like solution concentration, annealing time, or surfactant agent. Usually, with this chemical method, a high temperature and/or a long annealing time are used to produce pure CoNi nanostructures with different shapes. For example, the work of S. Pan et al. [13], who synthesized, at 120 °C during 12 h, chain-like CoNi hierarchical structures via hydrothermal route without surfactants or external magnetic fields. Y.D. Li et al. [14] synthesized, at 150 °C during 3 h, ultrafine quasi-spherical powders of pure nickel-cobalt alloy. Also, MY. Ghotbi et al. [15] synthesized CoNi alloy from reductive hydrothermal treatment of CoNi hydroxide at 90 °C during 3 h using precipitant agent.

From the above cited studies, we have evidenced a lack of detailed studies on CoNi compounds obtained by hydrothermal method. Hence, the idea of performing a more complete research work on CoNi system has been initiated. So, in this work, we specially focus on the synthesis of $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$

nanostructures at relatively low annealing temperature and time (100 °C for only 2 h) without using surfactant. The effect of Co concentration on the structural, microstructural, and magnetic properties will be studied. In the first section, we started with the structural analysis with x-ray diffraction, its aims to determine the crystallographic state, the phase composition in each samples, and the crystallographic parameters (lattice parameter a , average crystallite size $\langle D \rangle$). The second section will be devoted to energy-dispersive x-ray analysis (EDX) for the determination of cobalt and Nickel percentage and also scanning electron microscopy (SEM) images for the determination of samples morphologies. Finally, in the last section, we will discuss the magnetic measurements obtained by vibrating sample magnetometer.

2 Experiments

2.1 Synthesis of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$

The experiments were carried out using cobalt chloride and nickel chloridehexahydrate precursors. All chemical reagents were used as received without any further purification. In a classic synthesis of the binary alloy CoNi, 0.5 g of $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 11 ml $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and 0.5 g are solved in 11.5 ml of ethanol/water solution (3:1). After that, 7.5 ml of hydrazine hydrate $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (85.5%) containing 3 g of NaOH is added drop wise to the previous solution under stirring. We observe after few-minute formation of a black fluffy powder in the bottom of the beaker, the solution is

Fig. 1 Room temperature x-ray diffraction patterns of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ samples where α is the FCC phase and ϵ is the HCP phase

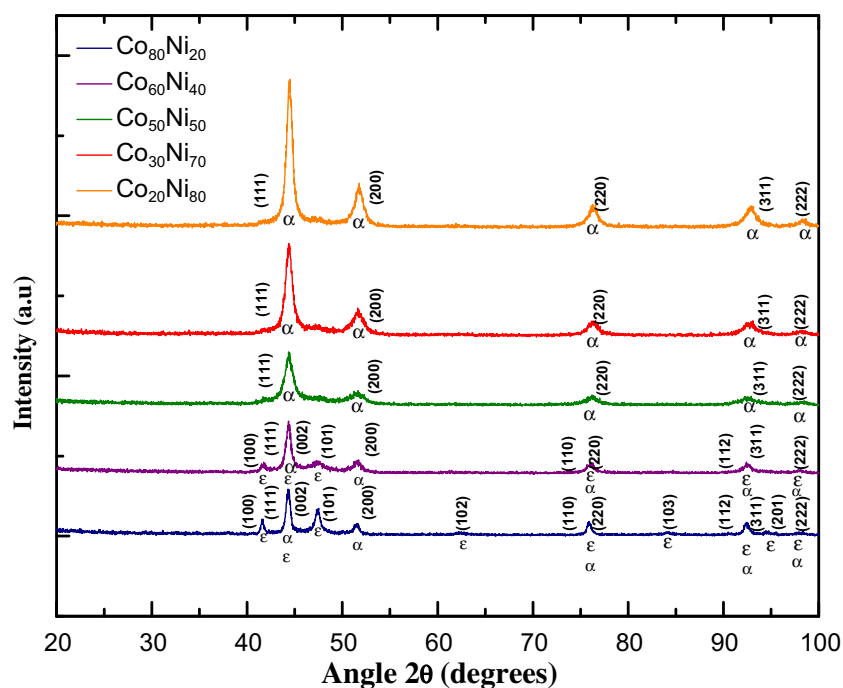
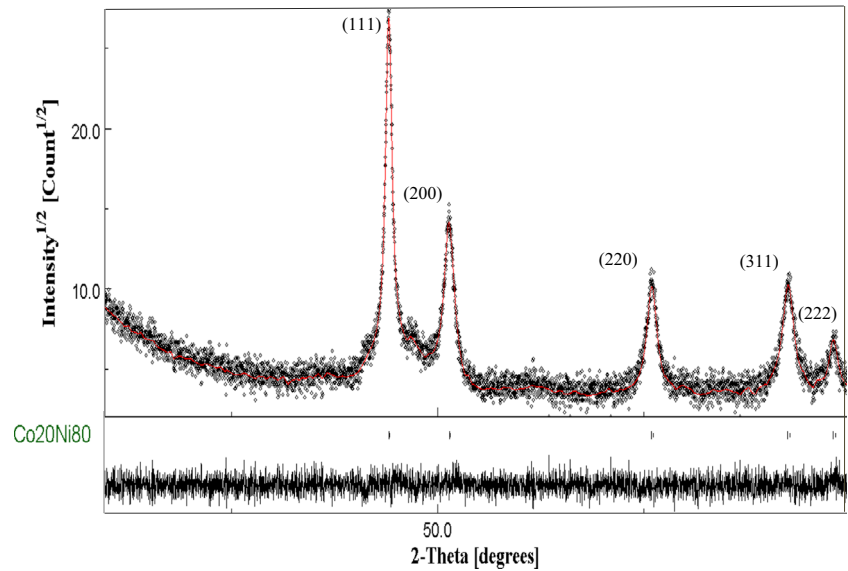


Fig. 2 Example of Rietveld refinement for $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, observed (dots) and calculated (solid line). The vertical bars indicate the position of the Bragg reflections. The observed-calculated difference is depicted at the bottom of the figure



maintained under stirring for 20 min. The solution is finally transferred to a glass bottle; the bottle is sealed and placed in the oven at 100 °C for 2 h. After annealing, the magnetic black fluffy is collected with a magnetic rod rinsed several times with water and ethanol and dried in air at 40 °C for 4 h. A series of five samples with different compositions $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ ($x = 20, 30, 50, 60$ and 80) was prepared according to the previously detailed process.

2.2 Characterizations

All samples as prepared were characterized at room temperature with a Panalytical X-Pert Pro diffractometer equipped with a $\text{Cu K}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The scanning angular range in 2θ was from 10° to 100° with steps of 0.02° . Mean values of the structural parameters (crystallite size $\langle D \rangle$ calculated according to Popa anisotropic model for the higher intensity peaks and lattice parameter a , were obtained from the full-profile refinement of the XRD patterns by the Materials Analysis Using Diffraction (MAUD) software based on Rietveld method [16–19].

The morphology evolution and elemental composition were studied with a Zeiss supra50 VP scanning electron microscope equipped with energy-dispersive x-ray spectroscopy (EDX). Magnetic characterization at room temperature was carried out by a vibrating sample magnetometer (VSM) model EV9 with a magnetic field between ± 22 kOe. Up to 450 experimental points were collected for each $M(H)$ loop.

3 Results

3.1 Structural Analysis

Figure 1 shows the x-ray diffraction (XRD) patterns of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ samples. All patterns were fitted with Rietveld method using Maud program. Figure 2 presents an example of a full-profile fit of XRD pattern corresponding to $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ sample. Refined patterns show that CoNi powders are well crystallized and no peaks due to the impurities like nickel hydroxide or cobalt hydroxide are detected.

Table 1 Values of lattice parameters, $a(\text{\AA})$, c/a , and average crystallite size, $\langle D \rangle$ (nm), of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ samples obtained from the Rietveld refinement of the XRD patterns

	a (Å)	c/a	$\langle D \rangle_{\text{hkl}}$ (nm)					(GOF) ²
			hkl FCC		hkl HCP			
			(111)	(200)	(100)	(002)	(101)	
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$	3.5466	1.6244	27.7	12.7	38	52.3	14.2	1.02
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$	3.5459	1.6316	12.8	7	14	31.8	4.6	1.05
$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$	3.5464	–	7.5	3.8	–	–	–	1.05
$\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$	3.5371	–	10.4	5.6	–	–	–	1.05
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$	3.5326	–	12.8	7	–	–	–	1.08

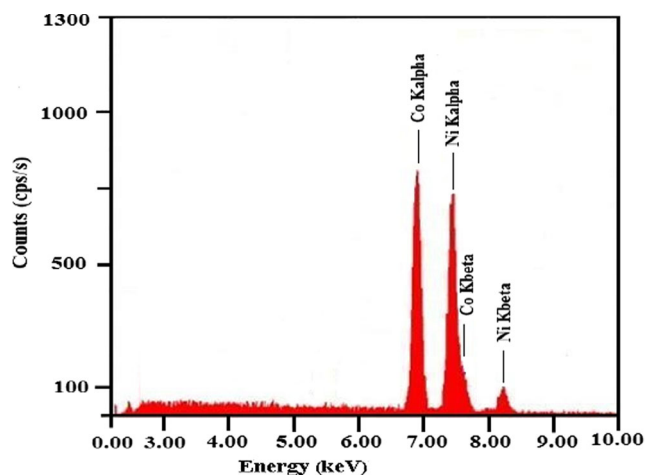


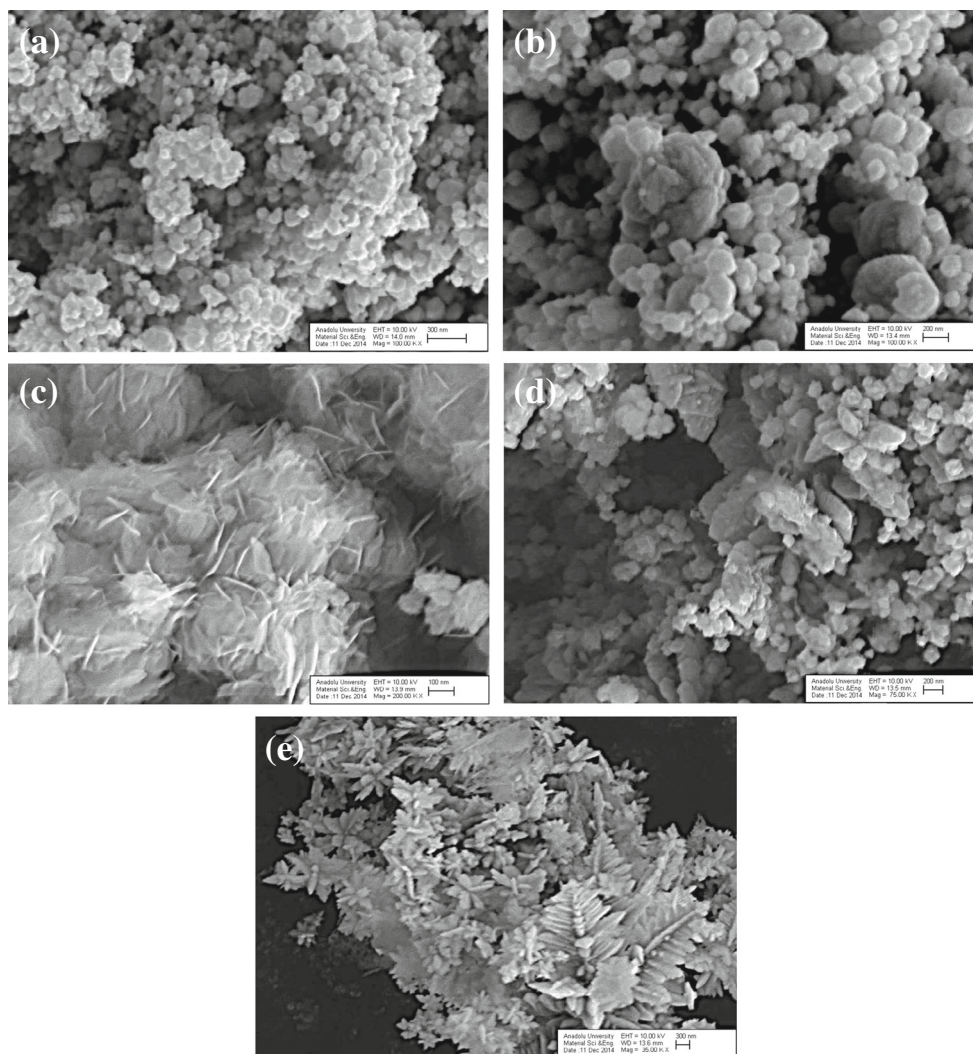
Fig. 3 Example of EDX spectrum for $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ sample

We conclude that the reduction reaction was completely achieved and samples are pure bimetallic $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ alloys. The patterns have been indexed as a mixture of

face-centered cubic (FCC) and hexagonal close-packed (HCP) phases. For high Co content, namely $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ and $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$, the CoNi powders exhibit both FCC and HCP phases, while those with higher Ni content (i.e., $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, and $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$) exhibit only FCC phase. The existence of HCP structure for CoNi alloys is caused by the high Co amount in this system CoNi [20].

From the refinement of XRD patterns, we have extracted the mean values of lattice parameter, a (nm), and crystallites size, $\langle D(\text{nm}) \rangle$, for each composition. The quality of fitting was verified from the goodness of fit which should be near to the unity. The obtained results are mentioned in Table 1. For the pure FCC phase, the lattice parameter, a (nm), increases with increasing Co content. Indeed, its value changes from 3.5326 nm for the sample with lower cobalt content ($\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$) until 3.5466 nm for the sample with higher cobalt content ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$). The increases of the lattice parameter with increasing Co content clearly confirms the formation of CoNi alloy [6].

Fig. 4 SEM images of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ samples collected at different magnifications. **a–e** Images correspond to samples $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$, $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$, $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, $\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$ and $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$, respectively



Concerning the crystallite size, $\langle D \text{ (nm)} \rangle$, we remark that for the same composition, the crystallite size change for each direction. For the direction (111) with the highest intensity, the calculated values for the FCC phase show a decrease with increasing Co amount (from 12.8 nm for $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ to 7.5 nm for $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) then increases to reach a maximum value of 27.7 nm for $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$. The same evolution of $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ is also noted for the HCP phase. All other orientation crystallite size follows the same evolution. Moreover, for all compositions, the obtained values of $\langle D \text{ (nm)} \rangle$ are within a nanometer scale indicating the nanostructured character of elaborated CoNi powders.

3.2 Elemental Composition and Morphology

Energy-dispersive x-ray analysis (EDX) experiments have been performed on all CoNi samples. Figure 3 show an example of EDX spectrum for $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ powder. It is clearly seen that only the peaks of Ni and Co are observed. This result corroborates the one obtained from Rietveld

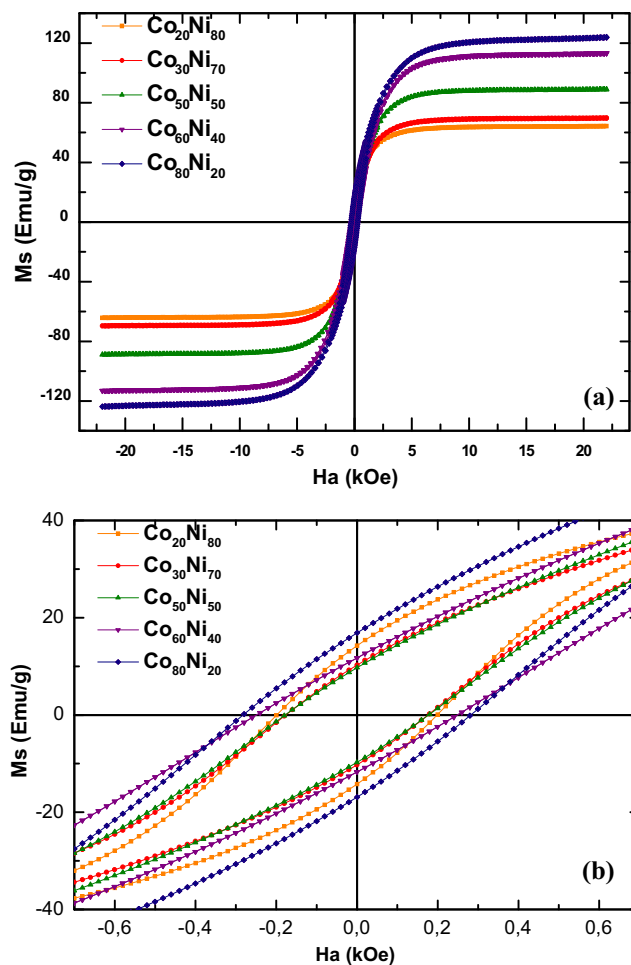


Fig. 5 a Room temperature hysteresis loops for $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ samples. b Zoom of the low applied magnetic field region

refinement (see Section 3.1) concerning the purity of CoNi powders. For this sample, the atomic percentage (at%) of Co and Ni are 49.69 and 50.31%, respectively, which are not far from the nominal salt content in the departure solution.

The evolution of the morphology for CoNi powders was investigated with scanning electron microscopy (SEM). The SEM images for CoNi samples taken at different magnifications are shown in Fig. 4. It is clearly seen that different morphologies are observed when the Co concentration changes. Indeed, for the samples with the lowest Co amounts ($\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ and $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$), the particles are presented as an agglomeration of quasi spherical nanoparticles presenting a rough surface and a diameter less than 100 nm. The same observation was noted by P. Toneguzzo et al. [21] in the case of $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ prepared by polyol process. Such agglomerations may be caused by the strong magnetic interaction between the Co and the Ni nanoparticles [22, 23]. For $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$, the particles are microspheres self-assembled by nanoplatelets. Similar morphology for the same composition but with a different synthesis method was obtained by H. Li et al. [12] in the case of $\text{Co}_{49}\text{Ni}_{51}$ elaborated by complexant-assisted wet-chemical reduction process and also by P. Saravanan et al. [9]. For the higher amount of Cobalt ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$), a dendritic morphology appears and every dendrite is composed of a main trunk and many parallel rod-like branches on the right and left sides of the trunk.

3.3 Magnetic Properties

The magnetic properties were investigated by using a vibrating sample magnetometer (VSM). Figure 5 shows the magnetization versus the applied magnetic field for all samples. All the $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ powders show a ferromagnetic behavior at room temperature [24]. From the hysteresis loops, we have computed the values of saturation magnetization, M_s , and coercivity, H_c .

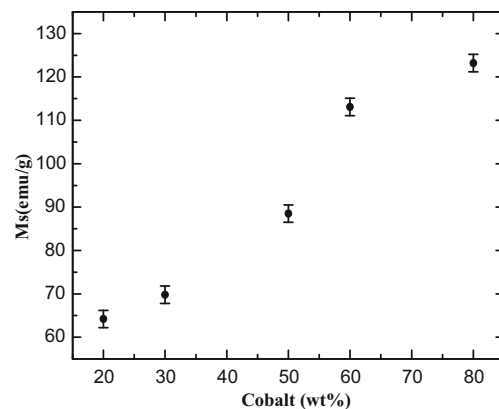


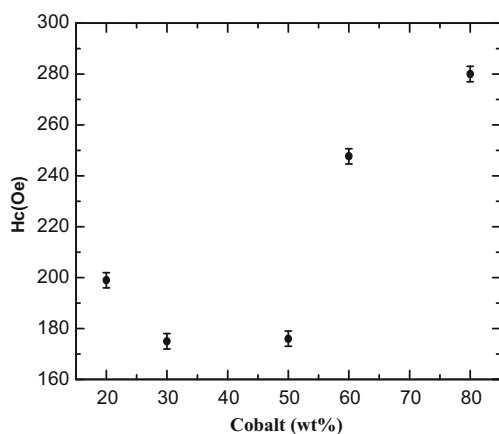
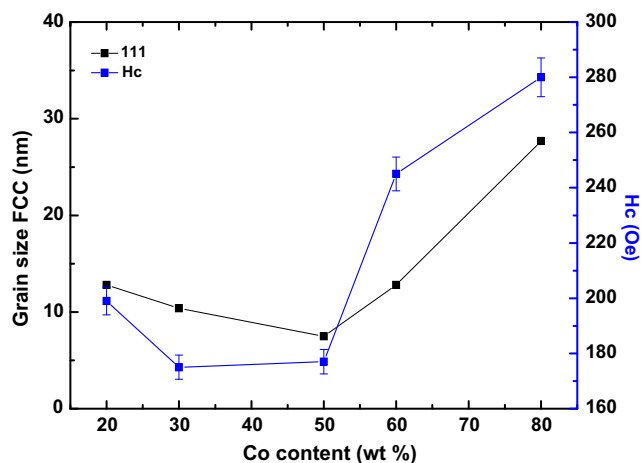
Fig. 6 Evolution of saturation magnetization M_s as a function of cobalt content

Table 2 Values of saturation magnetization, M_s , and coercive field, H_c , for $\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ samples

	M_s bulk (emu/g)	M_s Exp (emu/g)	H_c (Oe)
$\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$	76	64.2	199
$\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$	86.7	69.8	175
$\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$	108.2	88.5	176
$\text{Co}_{60}\text{Ni}_{40}$	119	113.1	247
$\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$	140.5	123.2	280

The evolution of M_s versus Co content is presented on Fig. 6. We observe that M_s increases with increasing Co content from 64.2 emu/g for $\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ to 123.2 emu/g for $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$. As it is well known that for CoNi bimetallic system, the value of M_s is between Co bulk (162 emu/g) and Ni bulk (54.4 emu/g). Hence, when increasing Co content, more atoms of Co are introduced and contributed to the enhancement of M_s values [21]. Moreover, the obtained values of M_s are lower than the bulk one (Table 2). These lower values of M_s can be attributed to nanosized character of CoNi particles [25] and also to a probable surface oxidation of nanoparticles [26].

Figure 7 presents the evolution of H_c as a function of Co content. The different obtained values of H_c are also shown on Table 2. It is clear that H_c decreases firstly from 199 Oe ($\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$) to a minimum value of 175 Oe ($\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$) then it increases to reach a maximum of 280 Oe ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$). Figure 8 indicates a significant correlation between H_c values and mean grains size in dependence of Co content; the H_c values increases (decreases) with increasing (decreasing) grain size. On the other side, the higher (lower) values of H_c corresponding to higher (lower) Co content may be partially induced by the presence of HCP phase which exhibit a high magnetocrystalline anisotropy [27]. The obtained values of H_c are somewhat higher than those published by many authors for CoNi powders having the same compositions but elaborated with different methods.

**Fig. 7** Evolution of coercive field H_c versus cobalt content**Fig. 8** Evolution of coercive field H_c and particle size in FCC [111] with cobalt content

For example, G.V. Kurlyandskaya et al. [3] obtained, by polyolprocess, nanoscale $\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$ powders with H_c equal to 40 Oe. Also, submicron-scale $\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$ having $H_c = 108.23$ Oe with a spherical morphology had been obtained by X.M. Liu et al. [28]. The enhancement of H_c can also be caused by the surface oxidation of the Co or Ni in nanoparticles due to the exchange bias effect existing at the interface between the ferromagnetic Ni or Co and antiferromagnetic NiO or CoO [29]. This results in a shift of $M-H$ curve in the negative field direction, which is not observed in our samples and can be excluded. In our case, the high values of H_c can be attributed to the magneto-crystalline anisotropy due to presence of HCP phase and also to the shape anisotropy induced by the changes in the form of nanoparticles [30].

4 Summary

$\text{Co}_x\text{Ni}_{100-x}$ powders have been successfully synthesized by hydrothermal process at low temperature. From x-ray diffraction spectra, we have evidenced a change of crystalline structure from pure FCC phase for low Co content to a mixture of FCC and HCP phases for high Co content. The average crystallite size is around 20 nm for all the samples. The morphology of the CoNi powders evolves from an agglomeration of quasi-spherical nanoparticles ($\text{Co}_{20}\text{Ni}_{80}$ and $\text{Co}_{30}\text{Ni}_{70}$) to microspheres self-assembled by nanoplatelets ($\text{Co}_{50}\text{Ni}_{50}$) and then to a dendritic morphology ($\text{Co}_{80}\text{Ni}_{20}$). Therefore, the shape and morphology of the powders together with the nanoparticles average size depend on the Co content. Finally, the samples exhibit a ferromagnetic behavior, with a saturation magnetization, which increases with increasing Co concentration and a coercive field that is intimately dependent on the morphology of the powder samples.

References

- Ahmed, J., Sharma, S., Ramanujachary, V.K., Lofland, E.S., Ganguli, K.A.: Microemulsion-mediated synthesis of cobalt (pure FCC and hexagonal phases) and cobalt–nickel alloy nanoparticles. *J. Coll. Int. Sci.* **336**, 814–819 (2009)
- Panday, S., Daniel, S.S.B., Jeevanandam, P.: Synthesis of nanocrystalline Co–Ni alloys by precursor approach and studies on their magnetic properties. *J. Magn. Magn. Mater.* **323**, 2271–2280 (2011)
- Kurlyandskaya, V.G., Bhagat, M.S., Luna, C., Vazquez, M.: Microwave absorption of nanoscale CoNi powders. *J. App. Phys.* **99**, 104308 (2006)
- Soumare, Y., Piquemal, Y.J., Maurer, T., Ott, F., Chaboussant, G., Falqui, A., Viau, G.: Oriented magnetic nanowires with high coercivity. *J. Mater. Chem.* **18**, 5696–5702 (2008)
- Respaud, M., Broto, M.J., Rakoto, H., Fert, R.A., Thomas, L., Barbara, B., Verelst, M., Snoeck, E., Lecante, P., Mosset, A., Osuna, J., Ould Ely, T., Amiens, C., Chaudret, B.: Surface effects on the magnetic properties of ultrafine cobalt particles. *Phys. Rev. B.* **57**, 2925–2935 (1998)
- Mattei, G., de Julian Fernandez, C., Mazzoldi, P., Sada, C., De, G., Battaglin, G., Sangregorio, C., Gatteschi, D.: Synthesis, structure, and magnetic properties of Co, Ni, and Co–Ni alloy nanocluster-doped SiO₂ films by sol-gel processing. *J. Mater. Chem.* **14**, 3440–3447 (2002)
- Wang, L., Gao, Y., Xue, Q., Liu, H., Xu, T.: Microstructure and tribological properties of electrodeposited Ni–Co alloy deposits. *Appl. Surf. Sci.* **242**, 326–332 (2005)
- Wen, M., Liu-Yan, Q., Wang, F.Y., Zhu, Z.Y., Wu, S.Q.: Positive microemulsion synthesis and magnetic property of amorphous multicomponent Co, Ni, and Cu-based alloy nanoparticles. *Coll. Surf. A.* **318**, 238–244 (2008)
- Saravanan, P., Jose, A.T., Thomas, N.P., Kulkarni, U.G.: Submicron particles of Co, Ni and Co–Ni alloys. *Bull. Mater. Sci.* **24**, 515–521 (2001)
- Gálvez, N., Valero, E., Ceolin, M., Trasobares, S., López-Haro, M., Calvino, J.J., Domínguez-Vera, M.J.: A bioinspired approach to the synthesis of bimetallic CoNi nanoparticles. *Inorg. Chem.* **49**, 1705–1711 (2010)
- Zhang, Y., Or, W.S., Zhang, Z.: Synthesis, structure and magnetic properties of CoNi submicrospherical chains. *AMPC* **1**, 7–13 (2011)
- Li, H., Liao, J., Feng, Y., Yu, S., Zhang, X., Jin, Z.: Controlled synthesis of three dimensional CoNi microstructures composed of single crystal CoNi nanoleaves. *Cryst. Eng. Comm.* **14**, 2974 (2012)
- Pan, S., An, Z., Zhang, J., Song, G.: Synthesis and hierarchical assembly of CoNi flowery particles. *Mater. Chem. Phys.* **124**, 342–346 (2010)
- Li, D.Y., Li, Q.L., Liao, W.H., Wang, R.H.: Preparation of pure nickel, cobalt, nickel-cobalt and nickel-copper alloys by hydrothermal reduction. *J. Mater. Chem.* **9**, 2675–2677 (1999)
- Ghotbi, Y.M., Jolagah, A., Afrasiabi, A.H.: Nickel–cobalt alloy nanosheets obtained from reductive hydrothermal-treatment of nickel–cobalt hydroxide carbonate. *Mater. Res. Bull.* **47**, 631634 (2012)
- Bouremena, A., Guittoum, A., Hemmous, M., Martínez-Blanco, D., Gorria, P., Blanco, A.J., Benrekaa, N.: Microstructure, morphology and magnetic properties of Ni nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *Mat. Chem. Phys.* **160**, 435–439 (2015)
- Lutterotti, L., Matthies, S., Wenk, R.H.: IUCr: Newsletter of the CPD **21**, 14 (1999). <http://www.ing.unitn.it/maud/>
- Rietveld, M.H.: A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.* **22**, 65 (1969)
- Young, A.R.: *The Rietveld Method*. Oxford University Press/IUCr Oxford (1993)
- Nishizawa, T., Ishida, K.: The Co–Ni (cobalt-nickel) system. *Bull. Alloy. Phase. Diag.* **4**, 390–395 (1983)
- Toneguzzo, Ph., Viau, G., Acher, O., Guillet, F., Bruneton, E., Fievet-Vincent, F., Fievet, F.: CoNi and FeCoNi fine particles prepared by the polyol process: physico-chemical characterization and dynamic magnetic properties. *J. Mater. Sci.* **35**, 3767–3784 (2000)
- Jayakumar, D.O., Salunke, G.H., Tyagi, K.A.: Synthesis and characterization of stoichiometric NiCo nanoparticles dispersible in both aqueous and non-aqueous media. *Solid State. Commun.* **149**, 1769–1771 (2009)
- Li, H., Jin, Z., Song, H., Liao, S.: Synthesis of Co submicrospheres self-assembled by Co nanosheets via a complexant-assisted hydrothermal approach. *J. Magn. Magn. Mater.* **322**, 30–35 (2010)
- Dresco, A.P., Zaitsev, S.V., Gambino, J.R., Chu, B.: Langmuir, preparation and properties of magnetite and polymer magnetite nanoparticles **15**, 1945–1951 (1999)
- Lanje, S.A., Sharma, J.S., Pode, B.R.: Magnetic and electrical properties of nickel nanoparticles prepared by hydrazine reduction method. *Arch. Phys. Res.* **1**, 49–56 (2010)
- Hinotsu, T., Jeyadevan, B., Chinnasamy, N.C., Shinoda, K., Tohji, K.: Size and structure control of magnetic nanoparticles by using a modified polyolprocess. *J. App. Phys.* **95**, 7477 (2004)
- Hui, R.S., Wu, M., Ge, S., Yan, D., Zhang, D.Y., Xiao, D.T., Yacaman, J.M., Miki-Yoshida, M., Hines, A.W., Budnick, I.J.: Synthesis and characterization of structure controlled nanocobalt particles. *Mater. Res. Soc.* **755**, DD5201–205 (2003)
- Liu, M.X., Fu, Y.S., Huang, J.C.: Fabrication and characterization of spherical Co/Ni alloy particles. *Mat. Lett.* **59**, 3791–3794 (2005)
- Nogués, J., Ivan, K.: Schuller, exchange bias. *J. Magn. Magn. Mater.* **192**, 203–232 (1999)
- Nie, D., Xu, C., Chen, H., Wang, Y., Li, J., Liu, Y.: Chain-like CoNi alloy microstructures fabricated by a PVP-assisted solvothermal process. *Mat. Lett.* **131**, 306–309 (2014)