



**UNIVERSITE DE BLIDA 1  
FACULTE DE TECHNOLOGIE  
DEPARTEMENT DE MECANIQUE**

Projet de Fin d'Etudes  
Pour l'obtention du Diplôme de Master ou Licence en  
Spécialité génie des matériaux

**Titre du Sujet : effet de TiO<sub>2</sub> nanoparticules dérivés de  
Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXènes sur les propriétés tribologique de la résine  
époxy**

**Promoteur : Dr. HADDAD Adel**

**CO-Promoteur : BERBER Messaoud**

**Réalisé par : BAHA Yacine**

**AINAS Salim**

**Promotion: 2022/2023**

## *Remerciements*

Nous remercions avant tout le Dieu de nous avoir gardés en bonne santé afin de mener à bien ce projet de fin d'étude. Nous remercions également nos familles pour les sacrifices qu'elles ont faits pour que nous terminions nos études.

Au terme de notre travail, nous tenons à remercier très sincèrement notre encadrant **Dr. M. Haddad** pour tous les conseils, supports et l'aide qui nous a apporté, afin de mener à bien ce travail dans les délais répartis.

Nous tenons à exprimer notre gratitude au doctorant **M. Berber**, qui a mis à notre disposition tous les documents nécessaires pour clôturer notre mémoire de fin d'étude et qui nous a orientés dans la bonne voie lors de la réalisation de ce travail. Ainsi que tous les jury qui ont accepté d'examiner ce modeste travail.

Nous remercions aussi tous les enseignants du département (Génie Mécanique) pour leurs aides et soutien qui ont servi à la réalisation de ce modeste travail. Nous tenons également à remercier l'ensemble des laborantins qui nous ont épaulé pour la partie de la caractérisation : la microscopie optique, la microdureté et les testes de tribologie.

Enfin, nos remerciements à tous nos amis, nos collègues qui nous ont soutenu et encouragé pour la réalisation de cet humble mémoire.

# Sommaire

Résume .....	9
Introduction générale .....	10
<b>CHAPITRE I partie I: Les phases MAX et MXènes .....</b>	<b>13</b>
1-Historique .....	14
1.2-Structure .....	14
1.2.1-Elements chimiques .....	14
1.3-liaisons des phases MAX .....	15
1.4-Techniques d'Élaboration .....	16
2-La transition des phases MAX au MXènes .....	17
3-Synthèse .....	18
4- Dégradation oxydative des MXènes et paramètres d'influence .....	20
<b>CHAPITRE I partie II : Composites et Polymères .....</b>	<b>24</b>
1-Les composites .....	25
2-Les avantages .....	25
3-Composition .....	25
3.1-Matrice .....	26
3.1.1-Polymère thermoplastique .....	26
3.1.2-Un polymère thermodurcissable.....	26
3.2-Renforts .....	26
4-Tribologie des polymères.....	27
5-Frottement des polymères .....	27

<b>6-Usure des polymères</b> .....	<b>29</b>
6.1-Usure abrasive .....	29
6.2-Usure adhésive .....	29
6.3-Usure par fatigue et délamination .....	30
6.4-Usure tribo-chimique .....	30
<b>7-Les paramètres qui influencent la tribologie des polymères.....</b>	<b>31</b>
7.1-Structure moléculaire .....	31
7.2-Transition vitreuse .....	31
7.3-Déformation élastique .....	31
7.4-Lubrification solide .....	31
7.5-Effets de charge .....	31
7.6-Compatibilité des polymères .....	31

## **CHAPITRE II : Partie expérimentale, élaboration et caractérisation**

<b>1-Introduction</b> .....	<b>33</b>
<b>2-Matériaux et méthodes</b> .....	<b>33</b>
2.1-Balance de précision .....	33
2.2-L'agitateur magnétique .....	34
2.3-Pompe à vide .....	34
2.4-Étuve .....	35
<b>3-Matière première</b> .....	<b>36</b>
3.1-Poudre C-TiO <sub>2</sub> .....	36
3.2-La résine époxy .....	36
<b>4-Fabrication des composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy</b> .....	<b>37</b>
4.1-Le polissage .....	38

4.2-Nettoyage des échantillons .....	39
5-Propriétés mécaniques des composites C-TiO <sub>2</sub> /Epoxy .....	40
5.1-Microdureté Vickers .....	40
5.2-Tests tribologiques .....	41
5.3-Profilomètre .....	43
5.4-Microscopie optique .....	44
5.4.1-Principe physique du microscope optique .....	45
5.4.2-Fonctionnement du microscope .....	46
<b>Chapitre III : Résultats et interprétation .....</b>	<b>47</b>
1-Introduction.....	48
2-Microdureté.....	48
3-Propriétés tribologiques.....	49
4-Microscope optique.....	53

# Listes des figures et tableaux

## Chapitre 1 / partie 1 :

Figure 1 : Eléments M, A et X constituant les phases MAX.....	14
Figure 2 : Représentation schématique de la structure des phases MAX.....	15
Figure 3 : Synthèse de MXène.....	19
Figure 4 : Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXènes.....	20
Figure 5 : Dégradation oxydative des MXènes.....	22

## Chapitre 1 / partie 2 :

Figure 6: Structure de composite. ....	25
Figure 7 : Type de matrices. ....	26
Figure 8 : Types de renforts.....	27
Figure 9 : Représentation des phénomènes inter faciaux .....	28
Figure 10 : Mécanisme d'usure abrasive.....	29
Figure 11 : Mécanisme d'usure adhésive.....	30
Figure 12 : Mécanisme d'usure par fatigue .....	30

## Chapitre 2

Figure 13 : balance de précision.....	33
---------------------------------------	----

<b>Figure14: agitateur magnétique .....</b>	<b>34</b>
<b>Figure 15 : Pompe à vide.....</b>	<b>35</b>
<b>Figure16 : étuve.....</b>	<b>35</b>
<b>Figure 17 : Poudre utilisée.....</b>	<b>36</b>
<b>Figure 18 : La résine époxy et le durcisseur.....</b>	<b>37</b>
<b>Figure 19 : Polisseuse électrique.....</b>	<b>39</b>
<b>Figure 20 : bain ultrasonique.....</b>	<b>39</b>
<b>Figure 21 : échantillons.....</b>	<b>40</b>
<b>Figure 22 : Duromètre Vickers.....</b>	<b>41</b>
<b>Figure 23: tribomètre (Anton paar) .....</b>	<b>42</b>
<b>Figure 24 : Roulement a butée “DPI 51107”.....</b>	<b>43</b>
<b>Figure 25 : Profilomètre .....</b>	<b>44</b>
<b>Figure 26 : microscope optique.....</b>	<b>44</b>
<b>Figure 27 : Principe physique du microscope optique .....</b>	<b>45</b>
<b>Chapitre 3 : Résultats et interprétation .....</b>	<b>47</b>
<b>Figure 28 : Histogramme de microdureté.....</b>	<b>49</b>
<b>Figure 29 : COF en fonction de la distance sous une charge de 5 N.....</b>	<b>50</b>
<b>Figure 30 : histogramme de la moyenne du COF sous charge de 5N.....</b>	<b>51</b>
<b>Figure 31 : COF en fonction de la distance sous une charge de 10N.....</b>	<b>52</b>
<b>Figure 32 : histogramme de la moyenne du COF sous charge de 10N.....</b>	<b>53</b>
<b>Figure 33 : images microscope optique des échantillons sous 5N .....</b>	<b>54</b>
<b>Figure 34 : images microscope optique des échantillons sous 10N.....</b>	<b>55</b>

<b>Figure 35 : la trace d'usure en fonction de profondeur et largeur 5N.....</b>	<b>54</b>
<b>Figure 36 : la trace d'usure en fonction de profondeur et largeur 10N.....</b>	<b>55</b>

## **Tableaux**

<b>Tableau 1 : Conditions d'obtention de différents MXènes par traitement HF.....</b>	<b>19</b>
<b>Tableau 2 : Les propriétés de la résine utilisée.....</b>	<b>37</b>
<b>Tableau 3 : Les quantités utilisées pour la synthèse.....</b>	<b>38</b>
<b>Tableau 4 : Conditions des essais tribologiques.....</b>	<b>42</b>
<b>Tableau 5 : la composition chimique de l'acier.....</b>	<b>43</b>
<b>Tableau 6 : moyenne des tests microdureté.....</b>	<b>48</b>

## **Résumé**

Les composites en résine époxy améliorés avec des nano-feuilles de C- TiO<sub>2</sub>, ont été fabriqués avec succès.

La structure et caractéristiques morphologiques de C-TiO<sub>2</sub> /époxy obtenu par homogénéisation ont été caractérisées par des tests tribologiques, microscopie optique, microdureté et profilomètre.

Les résultats ont démontré que les renforcements composites C-TiO<sub>2</sub>/époxy présentaient une amélioration marquée du comportement mécanique par rapport à l'époxy pur, en particulier pour l'amélioration de Dureté et de la résistance à l'usure avec des pourcentages bien déterminé pour réduire le coefficient de frottement.

## **Abstract**

Epoxy resin composites enhanced with C-TiO<sub>2</sub> nano-sheets have been successfully fabricated.

The structure and morphological characteristics of C-TiO<sub>2</sub> /epoxy obtained by homogenization were characterized by tribological tests, optical microscopy, microhardness and profilometer.

The results demonstrated that the C-TiO<sub>2</sub>/epoxy composite reinforcements exhibited a marked improvement in mechanical behavior compared to pure epoxy, in particular for the improvement in Hardness and wear resistance with well-determined percentages for reduce the coefficient of friction.



## INTRODUCTION GÉNÉRALE

Le développement de plus en plus rapide des produits mis sur le marché implique de disposer de solutions technologiques « sur étagères ». Par exemple, dans le domaine des matériaux polymères, leurs utilisations devenant de plus en plus variées, on trouve de nombreuses applications où ceux-ci sont utilisés dans des contacts tribologiques. De ce fait, il faut renforcer leurs capacités de résistance à l'usure, abaisser leurs niveaux de frottement dans ces contacts. Pour ce faire, il est courant de renforcer les polymères sous forme de composites dans lesquels on incorpore des particules de renfort ou des charges fonctionnelles.

Les travaux décrits ici aborderont exclusivement les composites à matrice organique (thermoplastiques) chargés de lubrifiants solides.

Une augmentation de la fiabilité des mécanismes couplés à une réduction de la consommation de l'énergie constituent un intérêt majeur que l'on peut porter à l'optimisation des propriétés en frottement et en usure dans les systèmes mécaniques. L'amélioration de ces performances peut en effet présenter un avantage économique et écologique considérable. Afin d'y parvenir, il est nécessaire de s'intéresser à la tribologie, cette science nouvelle qui traite du frottement, de l'usure et de la lubrification des solides en contact animés de mouvements relatifs. Les évolutions de ce domaine reposent sur le développement de nouveaux concepts de construction des systèmes mécaniques. Récemment, les études menées dans le domaine de la tribologie se sont focalisées sur la lubrification à l'aide de lubrifiants solides sous forme de poudre, incorporés dans des matériaux de structure.

Dans la conception de mécanismes devant présenter des caractéristiques minimum en termes de pertes par frottement et d'usure, les matériaux polymères chargés de lubrifiants solides peuvent constituer des solutions techniques à fort potentiel. Toutefois, l'insertion de ce type de charges dans la matrice polymère peut conduire à une réduction des caractéristiques mécaniques. Il convient donc de vérifier ce problème potentiel. Par ailleurs, pour permettre la réduction du frottement et de l'usure via l'incorporation de charges autolubrifiantes, il est également nécessaire de comprendre les mécanismes qui vont être mis en jeu dans les contacts par ces particules. En effet, le taux de charge et l'adhérence matrice/charges doivent assurément être optimisés par la compréhension de leur action au sein du contact et leur cheminement tribologique. Une fois cette compréhension acquise, il sera nécessaire de travailler sur le procédé d'élaboration lui-même afin que les caractéristiques du polymère chargé soient compatibles avec les mécanismes d'action des charges

dans le contact. Ce travail se propose donc de contribuer à l'amélioration des connaissances dans ces trois domaines.

Ce document est rédigé en trois chapitres, Le premier chapitre sera divisé en deux parties la première sera consacré à dresser un état de l'art, à l'aide des données bibliographiques, et sera focalisé sur les phases MAX et MXènes et la deuxième sera sur le domaine restreint des matériaux composites et polymères.

Dans le deuxième chapitre, nous décrirons les moyens expérimentaux et les matériaux de base de notre étude. Une attention particulière sera portée à l'élaboration des composites en matrice thermodurcissable /lubrifiant solide.

Le troisième chapitre sera consacré à l'étude du comportement tribologique des composites. Ce chapitre se proposera aussi d'identifier les mécanismes d'usure à partir des résultats de la courbe de frottement des tests de microdureté, de microscopie optique et profilomètre.

Enfin, une conclusion générale fournira une synthèse globale du travail réalisé, soulignera les résultats importants et dressera les perspectives de développement de ce sujet, envisageables à court et plus long terme.

# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

### **Partie 1: Des phases MAX aux MXènes**

# 1. Les phases MAX

Les phases MAX appartiennent à un groupe de matériaux découverts en 1960 par le groupe de recherche dirigée par Hans Nowotny [1]. Ce sont des carbures et nitrures ternaires dont les propriétés remarquables n'ont réellement été découvertes que trente ans plus tard, dans les années 90, par l'équipe du professeur M.W Barsoum de l'université de Drexel (Philadelphie) qui entreprit la synthèse et la caractérisation systématique d'un grand nombre de ces composés [2]. Depuis, cette thématique s'est largement développée à l'échelle internationale et porte aussi bien sur la synthèse, l'étude des propriétés, l'étude de la structure électronique, que sur la prédiction Adapté de [3] théorique de nouvelles phases MAX. Cette partie sera organisée de la manière suivante : en premier lieu, une présentation de la structure cristallographique des phases MAX sera réalisée, puis, dans un second temps, les différents procédés de synthèse seront décrits avant de finir par la description de la structure électronique.

## 1.2. Structure des phases MAX :

### 1.2.1. Élément chimique

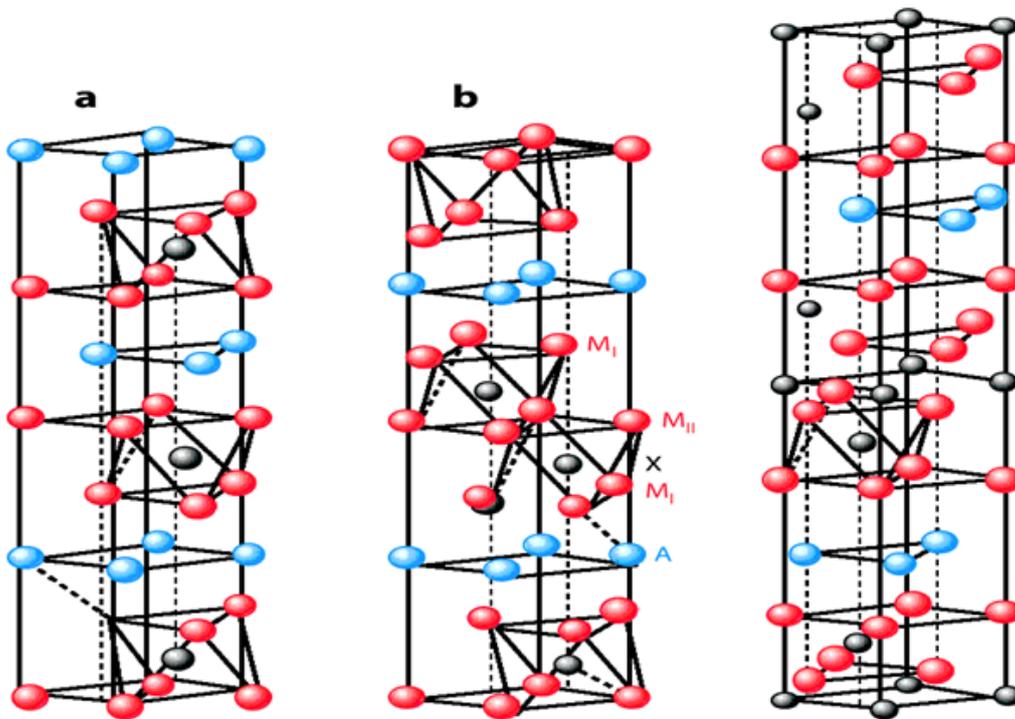
Les phases MAX présentent une formulation chimique de type  $M_{n+1}AX_n$  où M est un métal de transition, A un élément issu principalement des colonnes III.A et IV.A de la table de Mendeleïev et X représente soit le carbone soit l'azote (Figure 1).

I A																	VIII A				
1 H																	2 He				
3 Li	4 Be															5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	10 Ne
11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VIII B		I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl	18 Ar					
19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	36 Kr				
37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	54 Xe				
55 Cs	56 Ba	La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	86 Rn				
87 Fr	88 Ra	Ac																			
Lathanide	57 La	58 Ce	59 Pr	60 Nd	61 Pm	62 Sm	63 Eu	64 Gd	65 Tb	66 Dy	67 Ho	68 Er	69 Tm	70 Yb	71 Lu						
Actinide	89 Ac	90 Th	91 Pa	92 U	93 Np	94 Pu	95 Am	96 Cm	97 Bk	98 Cf	99 Es	100 Fm	101 Md	102 No	103 Lr						

Figure 1 : Eléments M, A et X constituants les phases MAX

On dénombre aujourd'hui plus de 70 phases MAX de compositions différentes. De plus, de nombreuses études portent sur la synthèse de solutions solides [4], visant à en modifier les propriétés, comme par exemple, induire du magnétisme [5], modifier les propriétés de transport [6]

ou modifier les coefficients de dilatation thermique [7]. Ces solutions solides sont possibles sur les trois éléments de la phase MAX et augmentent donc considérablement le nombre de phases MAX possibles.



**Figure 2** : Représentation schématique de la structure des phases MAX pour différentes séquences d'empilement ( $n=1, 2$  ou  $3$ ).

### 1.3. Les liaisons des phases MAX :

Tous comme les phases MX correspondantes aux phases MAX, on peut trouver les trois types de liaison interatomique dans ces dernières ; métalliques, ioniques, et covalentes.

#### 1.3.1. Liaison covalente :

Elle se manifeste dans les phases MAX par la liaison entre les atomes M et X, c'est la liaison la plus forte dans la structure des phases MAX. La liaison M-A dans la structure des phases MAX est aussi considérée comme covalente, mais elle est faible par rapport à la liaison M-X.

#### 1.3.2. Liaison ionique :

Il est clair que les liaisons dans les blocs MX ont un caractère covalent vu la faible différence d'électronégativité AX entre les éléments M, et X (liaison covalente prédominante pour  $AX < 1.7$  [8]). Par contre, on ne trouve jamais une céramique avec un caractère covalent à 100%. Donc il y a des liaisons ioniques dans le système M-X, et ce qu'était prouvé par Neckel [9]. Pour le TiC et le TiN.

### 1.3.3. Liaison métallique :

Cette liaison est représentée dans la structure des phases MAX par Md-Md. Vu la domination de la densité d'état au niveau de Fermi  $N(E_f)$  par les orbitales des atomes M dans les phases MAX. Cette dernière liaison est généralement la responsable de la bonne conductivité électrique de type métallique affichée par les phases MAX.

### 1.4. Techniques d'élaboration :

Contrairement aux métaux et aux polymères qui peuvent être moulés, forgés ou usinés, les céramiques sont en général difficiles à mettre en forme, seul le verre peut être fondu, ayant une température de fusion relativement faible, les matériaux comme l'argile peuvent également être facilement travaillés après un ajout d'eau qui les rend malléables. Il est possible de synthétiser les phases MAX sous plusieurs formes différentes : comme matériaux massif polycristallin ou monocristallin ou sous forme de films minces.

Les échantillons massifs polycristallins peuvent être obtenus par de nombreuses techniques parmi lesquelles on peut citer la technique HP pour 'Hot pressing' [10], la technique SPS pour 'Spark Plasma Sintering' [8], la technique PSHS pour 'Pressured-assisted Self-Propagating High temperature Synthesis' [9], la technique SC pour 'Slip Casting' [13] et enfin la technique HIP pour 'Hot Isostatic Pressing' [11]. Ces techniques donnent des matériaux très denses (i.e. avec une faible porosité) avec des tailles de grains de l'ordre du micron. La densité du matériau obtenu étant trop élevée pour pouvoir les réduire facilement en poudre par la suite.

D'autres techniques ont été utilisées comme la technique PS pour 'Pressureless Sintering'. Cette technique consiste à effectuer un recuit d'un mélange de poudres sous vide ou sous atmosphère neutre (argon) et ne nécessite pas l'application d'une pression pendant la synthèse. Le matériau obtenu est poreux (porosité  $> 30\%$ ) et donc facile à transformer en poudre. Les poudres obtenues par ce type de technique comportent généralement des impuretés et sont polycristallines.

D'autres techniques PVD sont utilisées pour la synthèse de films minces de phases MAX. C'est le cas par exemple de la méthode de dépôt par arc cathodique (cathodic arc deposition) qui a été utilisée pour la synthèse de  $Ti_2AlC_2$  [12]. Cette technique permet d'obtenir un taux d'ionisation des espèces déposées plus élevé que les dépôts magnétron (proche de 100%) et permet donc de réduire la température des dépôts (près de 200 °C pour  $Ti_2AlN$ ). Enfin, une dernière technique que l'on peut mentionner est la technique de dépôt par laser pulsé (pulsed laser deposition) utilisée par Phani et al. [13] pour la synthèse de  $Ti_3SiC_2$  avec trois cibles Ti-Si-C. Cette technique permet elle

aussi de réduire la température de dépôts car les espèces chimiques déposées sont plus énergétiques et présentent donc une mobilité accrue. Cependant, ces deux dernières techniques restent relativement peu utilisées à l'heure actuelle. D'autres techniques PVD utilisées pour les phases MAX sont rapportées dans la littérature mais ne seront pas présentées dans ce manuscrit. Le lecteur intéressé par la synthèse de films minces de phase MAX pourra se référer à la revue de P. Eklund. Avant de clore cette partie sur la synthèse de films minces, il est bon de mentionner les techniques dites indirectes. Les techniques PVD nécessitent, pour la plupart des phases MAX, des températures supérieures à 500 °C.

Les dépôts à hautes températures constituent un frein aux applications industrielles, tant par le coût des dépôts en température que par l'utilisation de substrats qui n'évoluent pas en température. Les techniques indirectes consistent à déposer, à température ambiante, un film de composition ajustée puis d'effectuer un recuit ex-situ pour obtenir la phase MAX. Ces approches sont très prometteuses et ont été utilisées avec succès sur plusieurs phases MAX [14–15]

## **2. La transition des phases MAX au MXènes**

Compte-tenu des considérations précédentes, il n'est pas étonnant de constater que les phases MAX puissent servir de précurseurs pour des systèmes 2D. C'est en 2011 que Naguib et al. [16] rapportent la synthèse d'un nouveau matériau 2D obtenu après l'immersion d'une poudre de  $Ti_3AlC_2$  dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) dosée à 50%. Ce traitement chimique a pour conséquence d'éliminer l'élément A de la phase MAX tout en préservant la structure des couches MX. Le résultat est un empilement de feuillets 2D de carbures de titane ( $Ti_3C_2$ ) passivés par des terminaisons de surface T résultant du traitement chimique. Ces terminaisons de surface peuvent être du type OH, O ou F. Ils baptisent cette nouvelle famille de matériaux MXène par analogie aux phases MAX et au graphène. La composition chimique générale de ces matériaux est  $Mn_{+1}X_nT_n$  et dans le cas du  $Ti_3AlC_2$ , le MXène correspondant est  $Ti_3C_2T_2$ . Devant la richesse de la famille des phases MAX et la possibilité de changer les terminaisons de surface, cette découverte met en évidence la possibilité d'obtenir une nouvelle famille de matériaux 2D très large disposant d'une flexibilité très importante en termes de compositions chimiques et de nanostructures (voir figure I.6). Depuis cette date, de nombreux MXènes ont été obtenus :  $Ti_2C$ ,  $Nb_2C$ ,  $V_2C$ ,  $Ti_3CN$  et  $Ta_4C_3$ , ainsi que des solutions solides sur le site M telles que,  $(Ti_{0.5}, Nb_{0.5})_2C$ ,  $(V_{0.5}, Cr_{0.5})_3C_2$ ,  $Mo_2TiC_2$ ,  $Mo_2Ti_2C_3$  et  $Cr_2TiC_2$  [17–18].

La transition des phases de MAX aux MXènes offre de nombreux avantages, notamment une conductivité thermique et électrique élevée, une résistance mécanique élevée, une légèreté, une transparence optique et une résistance à la corrosion. Ces propriétés font des MXènes un matériau

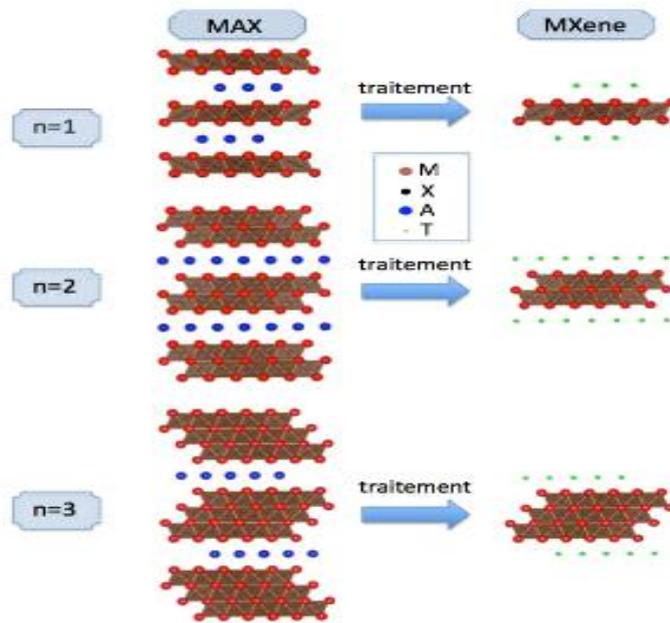
intéressant pour de nombreuses applications, telles que l'électronique, l'optique, la mécanique, l'énergie et la biomédecine.

L'objectif de cette partie est de présenter cette nouvelle classe de matériaux que constituent les MXénes, les principaux procédés de synthèse, et leurs propriétés.

### **3. Synthèse**

Le procédé utilisé à l'origine pour la synthèse de MXénes est une immersion de poudre de phase MAX dans une solution de HF concentrée pour éliminer l'élément A. Par la suite, d'autres traitements ont été utilisés afin d'améliorer la qualité des MXénes obtenus et de pallier l'utilisation de HF concentré dont la manipulation est complexe. Les échantillons obtenus sont des ensembles de feuillets, liés par des interactions faibles de type hydrogène ou Van Der Waals du fait de la présence des groupes de surface (Figure 3).

Les paramètres clés de la synthèse sont le temps de traitement, la concentration et la température. De plus, certains paramètres jouent un rôle très important indépendamment de la nature de la phase MAX, comme par exemple, la taille des particules. En effet, la taille des grains de poudre a une grande influence sur le temps de traitement. Il a par exemple été démontré que, dans le cas de  $V_2AlC$ , la réduction de la taille des particules permettait de réduire le temps de traitement HF de 90h à 8h [19]. Ainsi, la synthèse de MXéne par HF consiste à utiliser des poudres de taille homogène et à ajuster le temps de traitement ainsi que la concentration d'HF. L'ensemble des temps de traitement et des concentrations utilisées est présenté dans le (Figure 4), la taille des particules étant de l'ordre de quelques dizaines de micron et la température de synthèse de 30 à 80 °C.



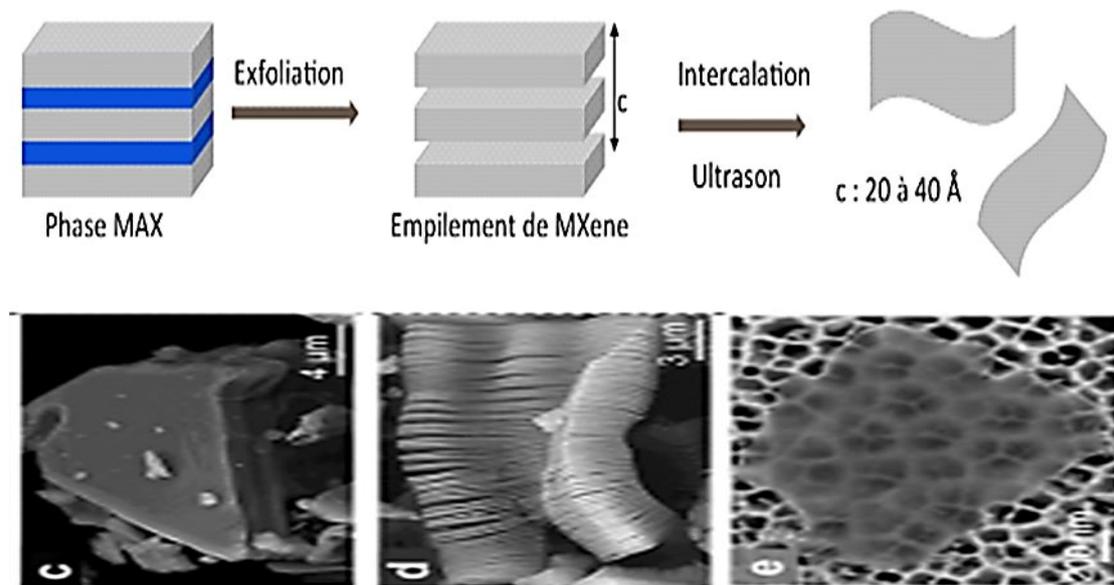
**Figure 3 :** Synthèse de MXéne à partir des phases MAX correspondantes : l'utilisation de phases MAX de différentes séquences d'empilement (n=1, 2 ou 3) permet de modifier l'épaisseur du feuillet 2D obtenu.

Comme on peut le voir, seuls les carbures de phase MAX peuvent être traités pour obtenir des MXénes et la recherche d'un procédé de synthèse permettant l'obtention de nitrures de MXéne est un sujet actif de recherche. Il est à noter cependant qu'il est possible d'obtenir des carbonitrures comme  $Ti_3CN$ .

**Tableau 1 :** Conditions d'obtention de différents MXénes par traitement HF

MXénes	%HF	Temps (H)
$Ti_2C$	10	10
$Ti_3C_2$	50	2
$Ta_4C_3$	50	72
$Ti_3CN$	30	18
$Nb_2C$	50	90
$V_2C$	50	90

Enfin, il est intéressant de noter qu'après traitement, il est possible d'insérer certaines molécules dans la structure afin d'augmenter la distance entre les feuillets (équivalent du paramètre  $c$  pour les phases MAX) puis de traiter ces feuillets ainsi obtenus par ultrasons afin de les séparer.



**Figure 4 :** Procédé de synthèse de feuillets uniques de MXènes

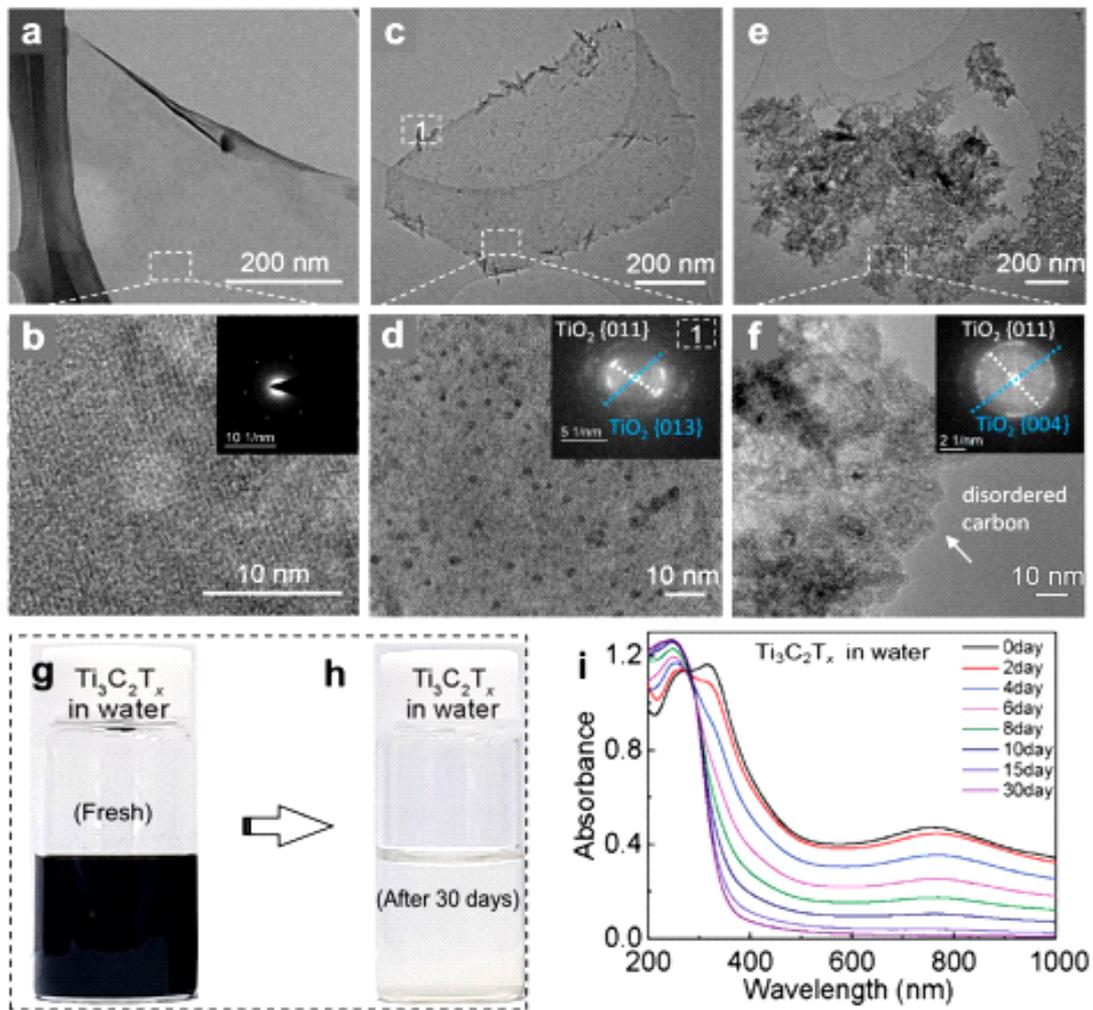
Le résultat est souvent un empilement de quelques feuillets mais il est possible d'obtenir, par cette technique, des feuillets uniques d'une dizaine d'angström d'épaisseurs [20]. Le diméthylsulfoxyde (DMSO) en insertion donne généralement de bons résultats. Le principe de synthèse peut donc être résumé comme sur la (Figure 4).

#### **4. Dégradation oxydative des MXènes et paramètres d'influence**

Les propriétés intrinsèques des MXènes, y compris la conductivité électrique de type métal, sont déterminées non seulement par le type et la composition des constituants M et X des MXènes [21], mais également par de nombreux autres facteurs, notamment la densité des défauts [22], taille des flocons [23], groupes fonctionnels de surface des flocons de MXène synthétisés et type d'intercalant [24, 25]. Ces facteurs affectent directement la cinétique d'oxydation des MXènes synthétisés. Par conséquent, la dégradation oxydative des MXènes est contrôlée non seulement par les paramètres de synthèse, notamment la qualité de la phase MAX parente [26, 27], les conditions de gravure chimique telles que le type et la concentration des agents de gravure acides [28], et les ultrasons et

post- traitements de gravure [29, 30], mais aussi par des environnements de stockage tels que les supports de stockage [31–32], la température [33], le pH [34] et les concentrations de dispersion [33–35].

La synthèse de gravure chimique dure entraîne inévitablement des flocons de MXène défectueux, qui sont les sites clés des réactions d'oxydation et alimentent la dégradation des MXènes. Zhang et al. [33] ont observé que les flocons de MXène frais synthétisés présentaient des bords très nets avec une surface nette (Figure 5.a, b). Le vieillissement des dispersions aqueuses aérées de MXène a initié l'oxydation des flocons de MXène, en partant des bords, où des cristaux de  $\text{TiO}_2$  ont été observés sous forme de branches (Figure 5.c). La (Figure 5.d) montre l'image de microscopie électronique à transmission (TEM) haute résolution des flocons de MXène où l'oxydation peut être clairement observée. L'image de la transformée de Fourier rapide (FFT) dans l'encart de la (Figure 5.d) confirme que les espèces en forme de branche qui poussent sur les bords sont des cristaux de  $\text{TiO}_2$ . À ceci stade, les flocons de MXène ont conservé leur morphologie 2D, impliquant des réactions d'oxydation partielle. Cependant, un vieillissement supplémentaire de la dispersion de MXène (Figure 5.e, f) provoque l'agglomération d'atomes de carbone, entraînant des zones riches en carbone amorphe et en  $\text{TiO}_2$ , ce qui indique une dispersion de MXène entièrement oxydée. À ce stade, la morphologie en feuille des flocons de MXène a été convertie en nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  agglomérés. Après oxydation complète, la dispersion noir verdâtre de  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$  MXène frais est devenue une couleur blanchâtre trouble, en raison de la formation de nanocristaux de  $\text{TiO}_2$  (Figure 5.g, h). Le spectre d'absorption UV-vis est largement utilisé pour analyser le degré d'oxydation dans MXènes car chaque MXène a ses propres pics d'absorption caractéristiques à une certaine longueur d'onde [29].

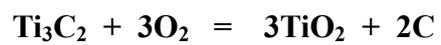


**Figure 5 :** **a** images TEM d'un MXéne vieilles à l'air libre pendant 7 jours et **e** 30 jours, respectivement. **b**, **d**, **f** Les images TEM haute résolution de **a**, **c**, **e**; respectivement. **b** est le diagramme de diffraction électronique dans la zone sélectionnée (SAED) correspondant, et ceux dans **d**, **f** sont les modèles FFT correspondants. **g**, **h** Photographies de  $Ti_3C_2T_x$  MXéne frais dans l'eau, et de la dispersion de  $Ti_3C_2T_x$  MXéne vieilli dans l'eau après 30 jours à l'air libre, montrant une couleur blanchâtre opaque due à l'oxydation. **i** Spectres d'absorbance UV-visible du  $Ti_3C_2T_x$  vierge dans l'eau recueillie sur une période de un mois.

Kim et al. [32] ont étudié les spectres UV-vis de la dispersion de  $Ti_3C_2T_x$  MXéne dans de l'eau stockée pendant un mois (Figure 5.i). Le MXéne  $Ti_3C_2T_x$  frais (couleur noir verdâtre) a montré deux pics caractéristiques à des longueurs d'onde de 320 et 760 nm. L'intensité du deuxième pic (à 760 nm) a progressivement diminué avec l'augmentation du temps de stockage et a complètement diminué après 15 jours. Cela a indiqué la progression progressive de l'oxydation de la dispersion de MXéne, qui a été confirmée par un pic émergent de  $TiO_2$  à environ 250 nm. Les atomes de Ti dans les couches de MXéne sont oxydés pour former des nanoparticules de  $TiO_2$ , tandis que les atomes de C dans les couches de MXéne s'agglomèrent et développent une structure de carbone amorphe.

La formation de nanocristaux de TiO<sub>2</sub> et de carbone amorphe s'explique par l'équation suivante [41]

:





# **Chapitre I**

## **Synthèse bibliographique**

**Partie 2 : Matériaux composites et tribologie des  
polymères**

## 1. Un composite

Un matériau composite est constitué de l'assemblage de deux matériaux ou plus de natures différentes. Se complétant et permettant d'aboutir à un matériau hétérogène dont l'ensemble des performances est supérieur à celui des composants pris séparément. Le principal intérêt de l'utilisation des matériaux composites provient de ses excellentes caractéristiques. Ils disposent d'atouts importants par rapport aux matériaux traditionnels.

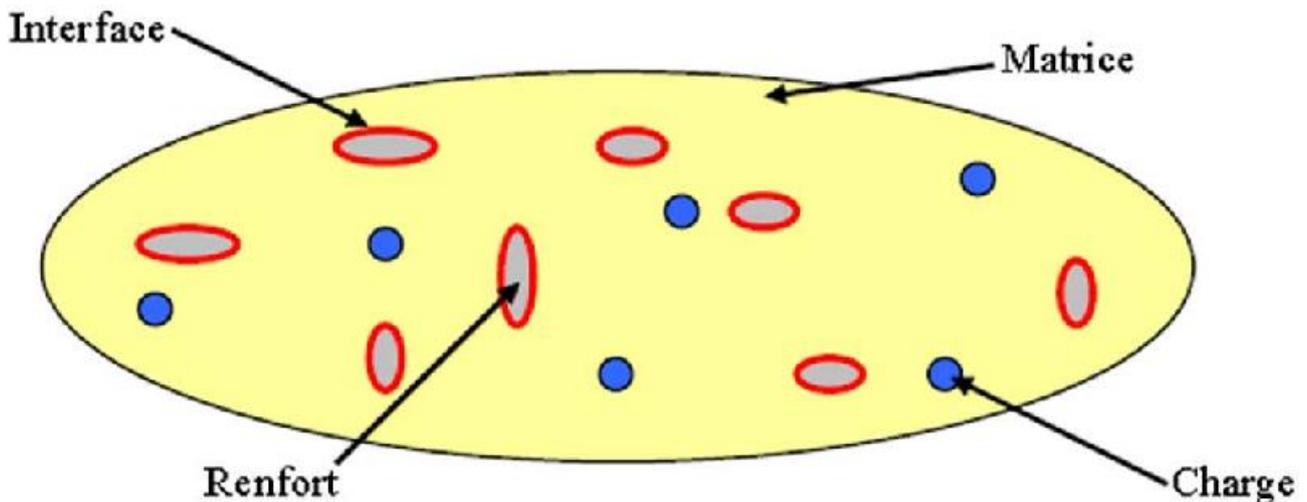


Figure 6: Structure de composite.

## 2. Avantages

Ils apportent de nombreux avantages fonctionnels:

- Légèreté
- Grande résistance à la fatigue
- Liberté de formes
- Maintenance réduite
- Faible vieillissement sous l'action de l'humidité, de la chaleur, de la corrosion.
- Insensibles aux produits chimiques sauf les décapants de peinture qui attaquent les résines.
- Une bonne isolation électrique.
- Leur faible taux d'utilisation vient de leur coût.

Bien qu'il existe différentes sortes de matériaux composites (comme par exemple, le béton, la boue, le contreplaqué...), ce terme s'adresse plus particulièrement aux pièces plastiques constituées d'une matrice polymère et d'un élément renforçant de type fibreux tel que défini dans la figure suivante.

## 3. Composition

Les matériaux composites, tels qu'ils sont définis dans le cadre de cette étude, sont principalement constitués :

### 3.1. Matrice: Peut-être:

**3.1.1. Un polymère thermoplastique (TP) :** est au départ sous la forme de granulés, de poudre ou de plaque avant d'être chauffées pour la transformation finale. (Matière fusible, chaînes non liées entre elles).

**3.1.2. Un polymère thermodurcissable (TD) :** se présente sous la forme d'un liquide visqueux (résine) ou de poudre. (Matière infusible, chaînes liées entre elles.)

Le schéma suivant montre les types de matrices.

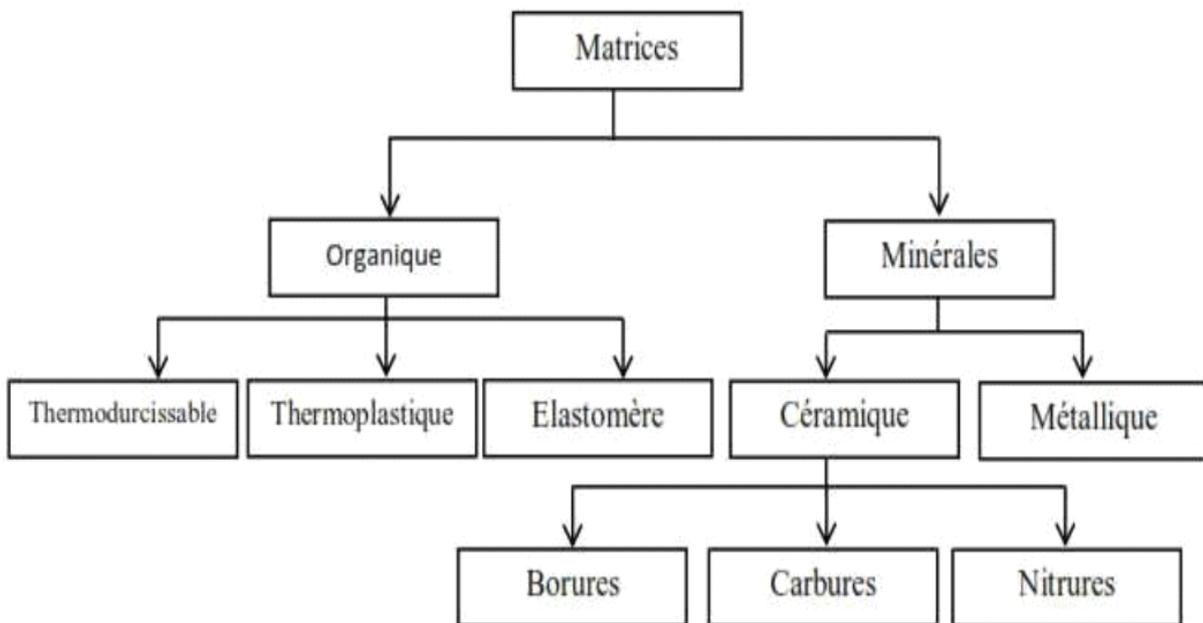
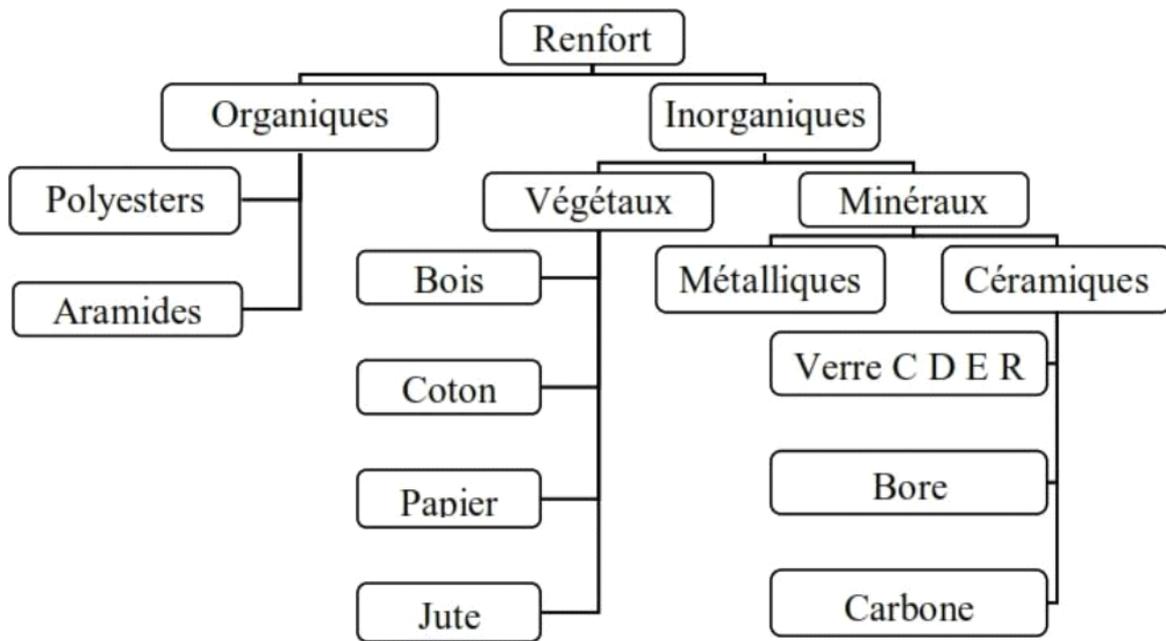


Figure 7 : Type de matrices.

### 3.2. Renfort :

Constitué de fibres, généralement de verre, de carbone, d'aramide ou de fibres naturelles (lin, chanvre, sisal), ils améliorent les caractéristiques mécaniques de rigidité :

- Les fibres courtes peuvent être soit séparées, soit agglomérées sous forme de mats.
- Les fibres continues peuvent être non travaillées (sous forme de mats) ou travaillées (tissées, tressées) pour obtenir des structures complexes telles que les toiles ou le taffetas.



**Figure 8 :** Types de renforts

#### 4. Tribologie des polymères

La tribologie est la science qui s'intéresse à l'ensemble des phénomènes relatifs aux corps en contact qui se déplacent l'un par rapport à l'autre. Les trois principaux aspects qui représentent la tribologie sont : le frottement qui est un phénomène traduisant la résistance d'un matériau à un déplacement imposé, l'usure qui se manifeste par une dégradation des surfaces et une perte de matière et la lubrification qui consiste, usuellement, à mettre un fluide entre les corps en contact. De ce fait, la tribologie représente une science pluridisciplinaire faisant intervenir des notions de mécanique, de physicochimie et de science des matériaux en général. La tribologie a débuté au début du vingtième siècle par l'étude des volumes, en utilisant des concepts de la mécanique et avec l'établissement des lois de comportement. Les recherches dans le domaine de la tribologie se sont tournées, au milieu du vingtième siècle, vers l'état des surfaces à travers la physique des surfaces. Récemment, ces études s'intéressent à la dynamique des interfaces et au rôle fondamental que présentent les éléments interfaciaux dans un contact. D'une manière générale, la prédiction des phénomènes intervenants au frottement est délicate vue qu'ils ne décrivent pas des propriétés intrinsèques des matériaux. Le frottement et l'usure étant deux phénomènes distincts, on peut concevoir des systèmes à faible usure avec un frottement élevé (freins) ou bien à forte usure avec un frottement faible (usinage).

#### 5. Frottement des polymères

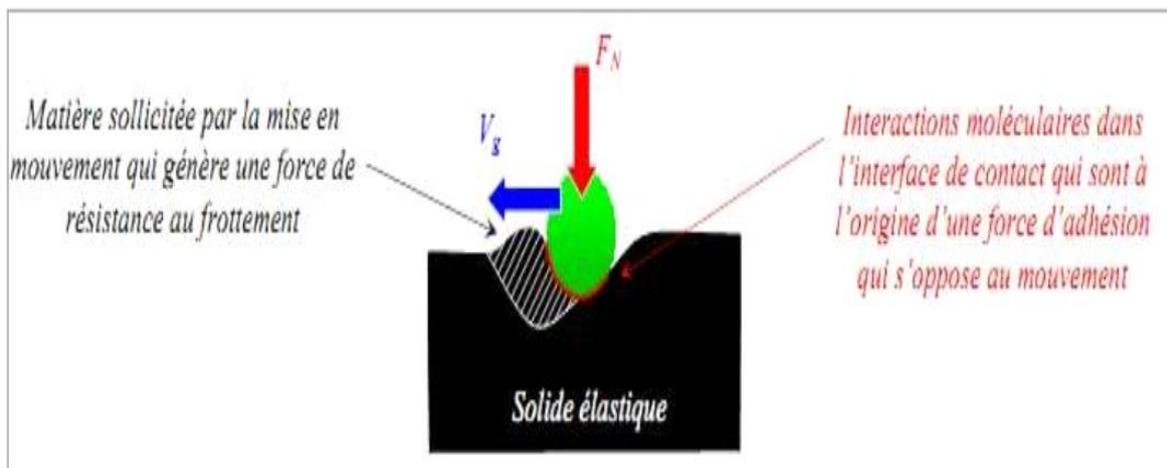
Le frottement traduit l'ensemble des phénomènes pouvant apparaître dans les zones superficielles des solides en contact en mouvement relatif.

La définition du coefficient de frottement  $\mu = F/N$  a été donnée par Amontons où  $F$  représente la force tangentielle et  $N$  la force normale. Ce coefficient n'est pas une propriété intrinsèque du matériau mais il décrit l'état de l'ensemble du système tribologique.

Le coefficient de frottement résulte, en fait, de la somme des deux coefficients de frottement dynamique  $\mu_d$  et statique  $\mu_s$ . Le coefficient de frottement dynamique représente la force nécessaire au déplacement. Alors que, le coefficient de frottement statique représente l'adhérence ainsi que la force nécessaire à la rupture des jonctions créées entre les deux corps en contact. En effet, chacune des surfaces de contact possède sa propre morphologie et des microcontacts sont mis en jeu par les aspérités des surfaces situés au niveau de l'aire de contact réelle. Selon la théorie de (Tabor et Bowden), celle-ci n'est qu'une faible partie de l'aire de contact apparente [42]. D'une manière générale, la force de frottement  $F_T$  produite à une vitesse de glissement  $V_g$  (Figure 9) est effectuée par deux contributions et s'écrit de la manière suivante [43]:

$F_T = F_{\text{Déformation}} + F_{\text{Adhésion}}$  (3) - une force de déformation  $F_{\text{Déformation}}$  relative à la mise en mouvement. Une déformation élastique est générée dans les solides en mouvement et provoque une résistance supplémentaire au déplacement.

- une force d'adhésion  $F_{\text{Adhésion}}$  relative aux interactions des molécules à courte portée dans les deux surfaces antagonistes



**Figure 9 :** Représentation des phénomènes inter faciaux mettant en jeu les efforts de frottement dans le cas d'un contact avec une sphère rigide sur un substrat élastique à un effort normal  $F_N$  et à une vitesse de glissement  $V_g$  (Deleau, 2009)

## 6. Usure des polymères:

L'usure est définie comme étant la perte de matière produite à la surface d'un solide provoqué par un contact en mouvement avec la surface d'un autre solide. L'usure existe en différents types de mécanismes. Les plus connus chez les polymères (Petitet, 2003) sont :

### 6.1. L'usure abrasive :

Elle se manifeste suite à une différence de dureté entre les deux surfaces en contact, ou bien lorsqu'on insère des particules dures dans le contact. De ce fait, une déformation plastique du matériau le plus tendre est provoquée par les aspérités de la surface la plus dure. Le mouvement tangentiel produit un effet de labourage ainsi que l'arrachement du matériau le plus tendre dans le contact ce qui engendre la formation des rayures en surface et le dégagement de débris. (Figure10)

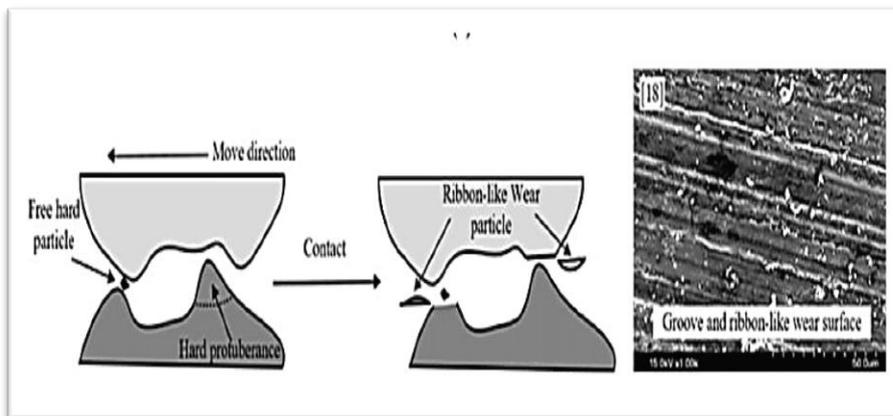
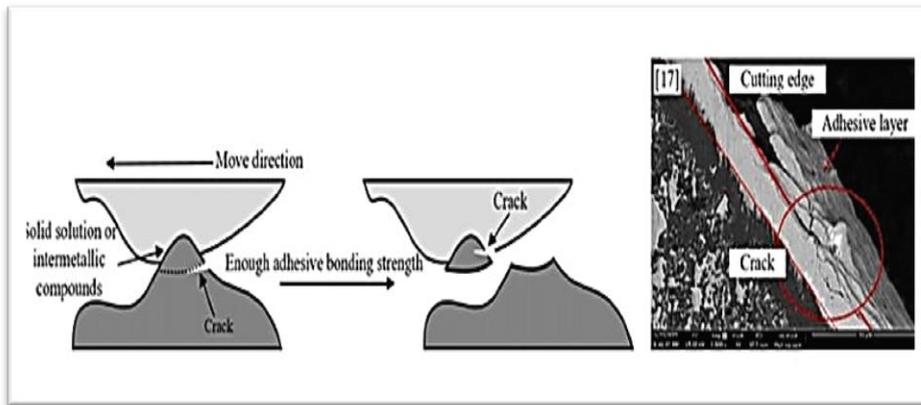


Figure 10 : Mécanisme d'usure abrasive

### 6.2. L'usure adhésive :

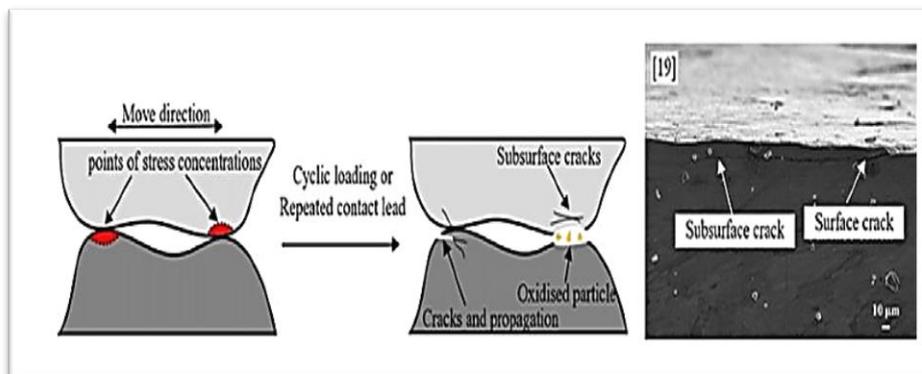
Ce mode d'usure est provoqué par la rupture par cisaillement. En effet, des jonctions ou microsoudures sont instantanément formées au cours du frottement entre les aspérités de chacune des deux surfaces. Les fortes pressions de contact provoquent la dissipation de l'énergie sous forme thermique et le développement de ces microsoudures très localisées. (Figure 11)



**Figure 11 : Mécanisme d'usure adhésive**

### 6.3. L'usure par fatigue et délamination :

L'amorçement et la propagation des fissures de fatigue engendrent l'enlèvement de fragments entiers de matériaux. Ce phénomène se produit en surface lorsque coefficient de frottement est très élevé ou en sous-couche lorsqu' il est faible. (Figure 12)



**Figure 12 : Mécanisme d'usure par fatigue**

### 6.4. L'usure tribo-chimique (tribo-corrosion) :

La présence d'un agent corrosif provoque l'attaque chimique des surfaces et l'enlèvement par frottement des produits de réaction qui y sont formés. L'agent corrosif peut provenir soit de l'altération chimique (hydrolyse, oxydation, interaction d'additifs, décomposition thermique, etc.) du liquide de refroidissement ou du lubrifiant des moteurs par exemple, qui produit des composés organiques à fonction acide, soit de l'atmosphère environnante (humidité, acides, gaz de combustion, air salin, etc.).

## **7. Les paramètres qui influencent la tribologie des polymères :**

- 7.1. Structure moléculaire :** La structure moléculaire du polymère, telle que la longueur de la chaîne polymère, la présence de groupes latéraux ou de branches, peut affecter les propriétés tribologiques. Par exemple, des chaînes polymères plus longues peuvent améliorer la résistance à l'usure.
- 7.2. Transition vitreuse :** La température de transition vitreuse d'un polymère, qui est la température à laquelle il passe d'un état vitreux à un état caoutchouteux, peut influencer la tribologie. Les polymères caoutchouteux peuvent avoir une meilleure capacité d'adaptation aux surfaces en contact, réduisant ainsi le frottement et l'usure.
- 7.3. Compatibilité des polymères :** Lorsque deux polymères différents sont en contact, leur compatibilité peut influencer leur comportement tribologique. Une bonne compatibilité peut réduire le frottement et l'usure, tandis qu'une mauvaise compatibilité peut entraîner une détérioration des propriétés tribologiques.
- 7.4. Lubrification solide :** Certains polymères peuvent présenter des propriétés d'autolubrification, ce qui signifie qu'ils peuvent agir comme des lubrifiants solides entre les surfaces en contact. Ces polymères peuvent réduire le frottement et l'usure sans nécessiter l'utilisation de lubrifiants externes.
- 7.5. Effets de charge :** L'incorporation de charges ou d'additifs dans les polymères peut influencer la tribologie. Par exemple, l'ajout de particules solides comme les nanoparticules peut améliorer les propriétés tribologiques en renforçant les surfaces en contact.
- 7.6. Déformation élastique :** Les polymères peuvent présenter une déformation élastique significative lorsqu'ils sont soumis à des charges ou des contraintes. Cette déformation élastique peut aider à réduire le frottement et à absorber l'énergie, améliorant ainsi les propriétés tribologiques.



# **CHAPITRE II : Partie Expérimentale**

## 1. Introduction

Ce chapitre présente en détail la méthodologie et les procédures expérimentales mises en œuvre dans le cadre de cette étude. L'objectif de ce chapitre est de fournir une description claire et concise des activités expérimentales qui ont été réalisées pour collecter les données nécessaires à l'analyse et à la validation des hypothèses de recherche. Dans un premier temps, les équipements et les instruments utilisés sont présentés, ainsi que leur principe de fonctionnement. Ensuite, la sélection et la préparation des échantillons sont décrites en détail, en mettant l'accent sur les critères de choix et les méthodes de préparation spécifiques. Par la suite, les différents paramètres expérimentaux tels que les conditions environnementales, les variables contrôlées et les techniques de mesure sont expliqués en détail.

## 2. Matériaux et méthodes

### 2.1. Balance de précision

La pesée de laboratoire est une étape cruciale pour garantir des mesures précises et fiables dans le domaine scientifique. Elle consiste à mesurer avec précision la masse d'un échantillon ou d'une substance, ce qui permet d'obtenir des données essentielles pour les calculs et les interprétations scientifiques. Les avancées technologiques dans le domaine des balances de laboratoire ont considérablement amélioré la précision et la fiabilité des mesures, mais il est tout aussi important de suivre les bonnes pratiques de pesée et de respecter les conditions nécessaires pour obtenir des résultats de haute qualité.



Figure 13 : balance de précision

## 2.2. L'agitateur magnétique

L'agitateur magnétique est un équipement largement utilisé dans les laboratoires de chimie et de biologie pour mélanger des liquides de manière efficace et homogène, ainsi qu'à son contrôle précis de la vitesse. Il se compose généralement d'une plaque chauffante avec un aimant rotatif intégré en dessous de la surface de travail. Lorsque l'on place une barre d'agitation magnétique dans le liquide à mélanger et qu'elle est soumise à un champ magnétique, elle commence à tourner, créant ainsi un mouvement de vortex qui permet un mélange efficace. Il facilite les expériences scientifiques et contribue à des résultats de haute qualité. Que ce soit pour le mélange de réactifs, la dissolution de solides ou d'autres applications, l'agitateur magnétique offre une solution fiable et efficace pour les besoins de mélange en laboratoire. Dans cette étude un agitateur magnétique de marque "SNIJDERS" a été utilisé pour casser les agglomérats et pour une distribution homogène de la poudre C-TiO<sub>2</sub> dans la résine époxy.



**Figure14:** agitateur magnétique utilisé pour la dispersion de C-TiO<sub>2</sub> dans la résine époxy.

## 2.3. Pompe à vide

La pompe à vide est un appareil essentiel qui permet de créer et de maintenir des conditions de vide dans de nombreuses applications industrielles et scientifiques, la pompe à vide fonctionne en créant une différence de pression entre l'intérieur du système et l'extérieur. Cela est généralement réalisé en utilisant un rotor ou un piston pour aspirer l'air ou le gaz, puis en le chassant hors du système. Certains types de pompes à vide utilisent également des principes tels que la condensation, la sorption ou l'évaporation pour éliminer les molécules de gaz indésirables.



**Figure 15** : Pompe à vide

## 2.4. Étuve

L'étuve de laboratoire est un équipement essentiel qui fournit un environnement de température contrôlée pour diverses applications scientifiques, l'étuve de laboratoire est composée d'une chambre intérieure où les échantillons ou les substances à étudier sont placés, et d'un système de chauffage et de régulation de la température. La température peut être réglée avec précision et maintenue de manière constante, généralement dans une plage allant de quelques degrés Celsius à plusieurs centaines de degrés Celsius, en fonction des besoins de l'expérience.



**Figure16** : étuve

### 3. Matière première

#### 3.1. Poudre C-TiO<sub>2</sub> :

Dans notre étude, la poudre de C-TiO<sub>2</sub> (Figure 17) utilisée comme renfort a été obtenue en récupérant les résidus de Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx/Ti<sub>2</sub>CTx MXène oxydé, synthétisé au sein du laboratoire d'étude et de recherche en technologie industrielle LERTI. Le Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>Tx/Ti<sub>2</sub>CTx MXène a été synthétisé en éliminant l'élément A de la phase MAX Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>/Ti<sub>2</sub>AlC. En résumé, la phase MAX a été immergée dans une solution d'acide fluorhydrique (HF) concentrée à 40% et agitée à température ambiante pendant 2 heures. Ensuite, le mélange obtenu a été rincé, filtré et placé dans une étuve pendant 12 heures.



Figure 17 : Poudre utilisée

#### 3.2. La résine époxy

La résine utilisée pour la fabrication des composites a été délivrée par l'entreprise GRANITEX, commercialisé sous le nom **MEDAPOXY STR.**

Les propriétés de la résine utilisée sont données dans le tableau suivant :

**Tableau 2 : Les propriétés de la résine utilisée**

Densité (ISO758)	1,1± 0,05
Viscosité NF T76-102	11000 Mpa.S à 25 °C
DPU (NFP18810)	1h 15mn à 20 °C et 65% HR
Temps de durcissement à 20 °C et 65% HR	Hors poisse : 6H
Hors poisse	Dur : 16H
Rc (NA 427)	>70 Mpa
Rf (NA 234)	>25 Mpa
Adhérence sur béton (NFP18858)	>3 Mpa
Durée de mise en service	10j à 20°C
Rapport de mélange	Elément A : 1 Elément B : 0.66



**Figure 18 : La résine époxy et le durcisseur**

#### **4. Fabrication des composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy**

Tout d'abord, la résine époxy et les différentes concentrations en poids de C-TiO<sub>2</sub> (0.25% et 0.5% et 0.75% et 1%) ont été mélangés puis mis sous agitation vigoureuse à une température de 80°C pendant 2h pour casser les agglomérats et assurer la dispersion homogène des particules de C-TiO<sub>2</sub> dans la résine époxy. Le mélange été dégazé à l'aide d'une pompe à vide. Ensuite, l'agent de durcissement a été ajouté au mélange à un rapport stœchiométrique de 1 :066 et mélanger mécaniquement jusqu'à l'apparence de changement de viscosité de faible à élever. Après cela, le mélange est versé immédiatement dans des moules en PTFE et placé dans une étuve à 80°C pendant 24h. Les échantillons obtenus avec des concentrations en poids de 0.25%, 0.5%, 0.75% et 1% (C-TiO<sub>2</sub>) sont nommés ECTO0.25, ECTO0.5, ECTO0.75 et ECTO1.0 respectivement. Le matériel utilisé lors de fabrication des composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy a été décrit dans la section précédente.

**Tableau 3** : Les quantités utilisées pour la synthèse

Quantité de la poudre	Quantité de la résine époxy
0.25%	99.75%
0.5%	99.50%
0.75%	99.25%
1.0%	99%

#### 4.1. Le polissage

Dans cette étape, après le démoulage des échantillons, ces derniers ont été polis à l'aide d'un papier abrasif de P600, suivi d'un papier abrasif de P1200. Cette procédure de polissage a été réalisée dans le but d'assurer la planéité des échantillons et de réduire la période de rodage. Le papier abrasif de P600 a été utilisé initialement pour éliminer les imperfections et les aspérités de la surface des échantillons, tandis que le papier abrasif de P1200 a permis d'affiner davantage la surface, la rendant lisse et uniforme.



**Figure 19 : Polisseuse électrique**

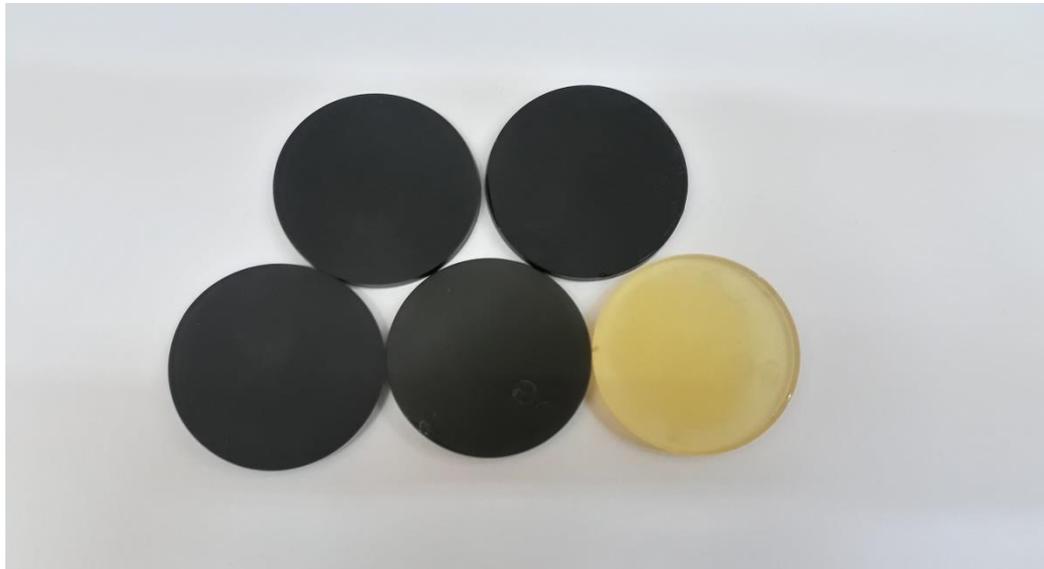
## **4.2. Nettoyage des échantillons**

Avant chaque test tribologique, les paires de frottement (composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy et bille) ont été nettoyés à l'éthanol à l'aide d'un bain ultrasonique de marque "ISOLAB". Cette étape de nettoyage était essentielle pour éliminer toute contamination ou résidu qui aurait pu affecter les résultats des tests tribologique.



**Figure 20 : bain ultrasonique**

Échantillons après nettoyage ultra sonore prêt pour les tests :



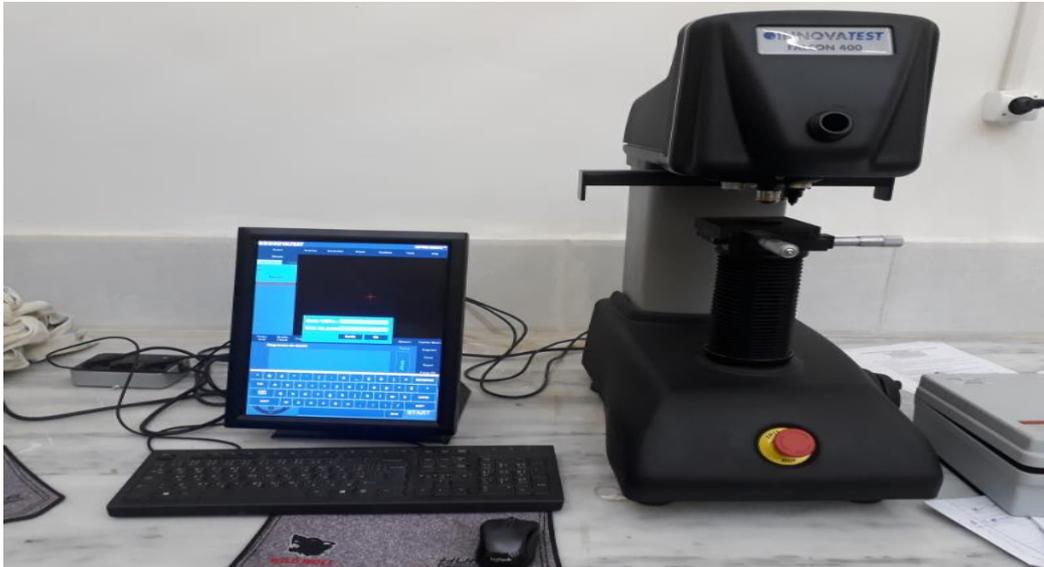
**Figure 21 : échantillons fini**

## **5. Propriétés mécaniques des composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy**

### **5.1. Microdureté Vickers**

La microdureté Vickers est une méthode de mesure de la dureté d'un matériau à une échelle microscopique. Elle est largement utilisée dans les domaines de la science des matériaux, de l'ingénierie et de la métallurgie pour évaluer la résistance d'un matériau à la déformation plastique et à l'indentation. La technique de microdureté Vickers implique l'utilisation d'un pénétrateur en forme de losange à pointe carrée qui est enfoncé dans la surface du matériau avec une force précise. La taille de l'empreinte résultante est ensuite mesurée à l'aide d'un microscope optique ou électronique, ce qui permet de déterminer la dureté du matériau. La microdureté Vickers offre une résolution élevée et peut être utilisée pour caractériser des matériaux très durs ou très minces. Elle permet également d'effectuer des mesures sur des échantillons de petite taille ou des zones spécifiques d'un matériau.

La dureté du matériau a une grande influence sur les propriétés tribologique de ce dernier. Dans notre étude, un microduromètre (INNOVATEST) a été utilisé pour déterminer la dureté des composites C-TiO<sub>2</sub>/époxy. Une série de mesure (5 mesures) a été effectuée en appliquant une charge de 500gramme force pendant 10 seconde. La dureté des échantillons est la moyenne des 5 mesures réalisées pour chaque échantillon.



**Figure 22 : Duromètre Vickers**

## **5.2. Tests tribologiques :**

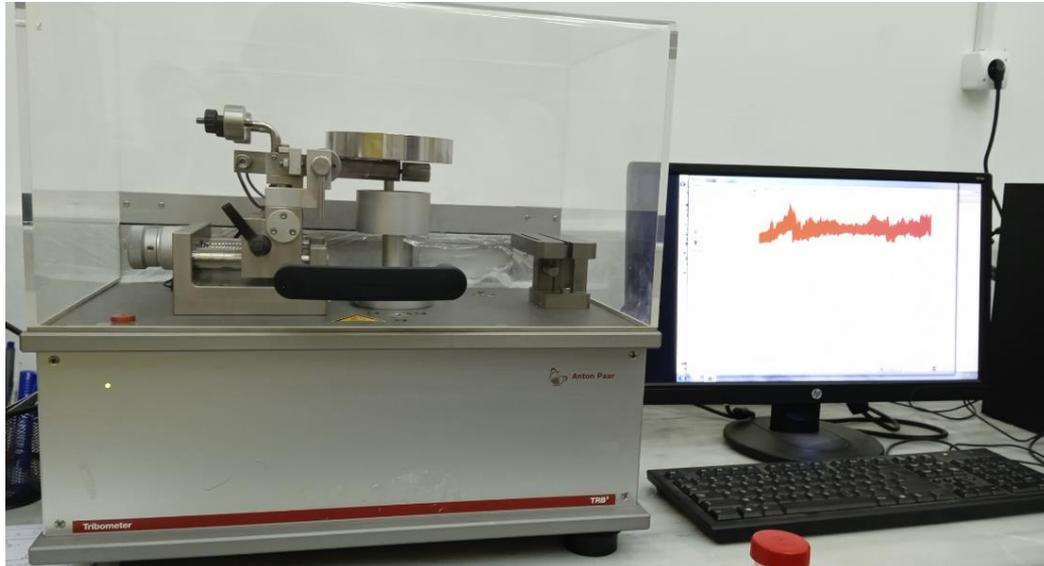
Le tribomètre ou tribotester est un appareil qui est utilisé pour simuler le frottement et l'usure à l'interface entre les surfaces dans un mouvement relatif dans des conditions contrôlées, Il joue un rôle crucial dans le domaine de la tribologie.

La tribologie englobe divers aspects tels que le frottement, la lubrification et l'usure, qui sont des considérations essentielles dans la conception et l'optimisation des performances des systèmes mécaniques. Il fournit des informations précieuses sur les performances, la durabilité et l'efficacité de différents matériaux et lubrifiants, aidant au développement de traitements de surface, de revêtements et de techniques de lubrification améliorés.

Les tests tribologiques ont été effectués au sein du laboratoire d'étude et recherche en technologie industrielle LERTI, université de blidal à l'aide d'un tribomètre rotatif (bille sur disque).

Notre travail consiste à réaliser des tests tribologiques sur différents échantillons en utilisant une bille en acier 440C, sous différentes conditions. Après avoir soigneusement nettoyé les échantillons, nous les plaçons sur le tribomètre à bille et disque. Les composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy ont été frottés contre une bille en acier 440C, d'une dureté de 60±2 HRC, pendant une distance de 500 m, ce qui

correspond approximativement à 20 minutes, avec une charge de 5 N et une vitesse de glissement de 40 cm/s. Ces essais nous ont permis de déterminer empiriquement la valeur du coefficient de frottement ( $\mu$ )



**Figure 23** : tribomètre (Anton paar)

Les paramètres opératoires et les conditions du test sont donnés dans le tableau suivant :

**Tableau 4** : Conditions des essais tribologiques.

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>
Vitesse de glissement (cm/s)	40
Charges normales (N)	5, 10
Longueur de glissement (m)	500
Atmosphère	Air
Température (°C)	23,6
Humidité (%)	52,9

Le tableau suivant donne la composition chimique de la bille utilisé comme antagoniste :

**Tableau 5** : la composition chimique de l'acier

Elément	Carbone	Molybdène	Chrome
Pourcentage	0.95% à 120%	0.4% à 0.8%	16% à 18%



**Figure 24** : Roulement a butée “DPI 51107”

### 5.3. Profilomètre

Le profilomètre est un instrument de mesure utilisé pour évaluer la topographie et les caractéristiques de surface d'un objet. Il est couramment utilisé dans les domaines de la métrologie, de l'ingénierie, de la fabrication et de la recherche. Le profilomètre fonctionne en faisant passer une sonde ou un stylet sur la surface de l'objet à mesurer. Le stylet suit les contours de la surface et enregistre les variations de hauteur à mesure qu'il se déplace. Ces données sont ensuite analysées pour obtenir des informations précises sur les profils de surface, tels que la rugosité, les creux, les bosses, les ondulations et d'autres caractéristiques géométriques. Dans cette étude un profilomètre de marque a été utilisé pour calculer le taux d'usure. Le taux d'usure a été calculé selon la formule suivante :

$$WR = V/F.D$$

D'où :

V : volume

F : charge appliquée

D ; distance parcourue

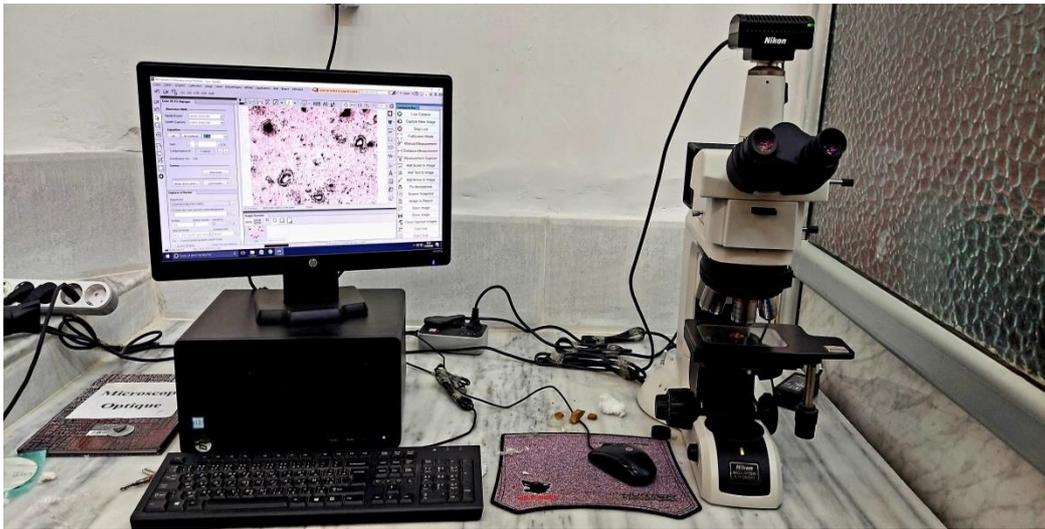
Afin de définir les mécanismes d'usure, les traces d'usure ont été analysées par un microscope optique.



**Figure 25 : profilomètre**

#### **5.4. Microscopie optique**

Le microscope est un instrument optique permettant d'observer des objets très minces (qui peuvent être traversés par la lumière) en les grossissant (32 à 1000 X). L'objet à observer appelé préparation est entre une lame et une lamelle de verre.



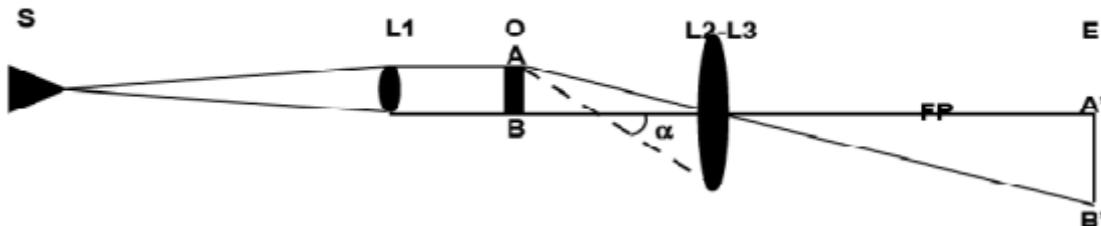
**Figure 26 : microscope optique**

### 5.4.1. Principe physique du microscope optique

La préparation est éclairée par une lampe. Les molécules à observer vont interagir avec la lumière de plusieurs façons :

- soit en absorbant certaines longueurs d'onde de la lumière. C'est la microscopie en lumière directe.
- soit en provoquant un déphasage des différents rayons lumineux. C'est la microscopie en contraste de phase.
- soit en émettant de la lumière à une autre longueur d'onde que celle d'origine. C'est la microscopie à fluorescence.

Le microscope photonique utilise un flux ondulatoire de particules (FP) non chargées, les photons, au travers d'un système de lentilles (L1, L2 et L3) de manière à former d'un objet (O) à étudier (AB) une image agrandie (A'B') sur un écran E



### Figure 27 : Principe physique du microscope optique

**S** : source de lumière

**L1** : lentille condensatrice

**O** : objet à étudier de dimension AB

**a** : Demi-angle d'ouverture de l'objectif

**L2, L3** : respectivement l'objectif et l'oculaire

**FP** : faisceau de particule

**E** : écran permettant de voir l'image A'B' obtenue de l'objet O à étudier.

#### 5.4.2. Fonctionnement du microscope

La plupart des cellules sont très petites pour être observées à l'œil nu. Le microscope optique permet d'obtenir des grossissements de l'ordre de 1000. Dans le cadre de la microscopie optique classique, la préparation à observer est déposée sur la platine du microscope. Posée sur une plaquette de verre appelée porte objet ou lame et couverte d'un couvre objet ou lamelle, la préparation est maintenue en place par deux pinces ou valets. La lumière fournie par une lampe ou miroir, est concentrée par le condensateur avant de traverser l'objet. La lumière transmise est captée par l'un des objectifs du microscope. Ces objectifs sont montés sur une pièce tournante appelée tourelle revolver. Finalement l'image agrandie par l'objectif parcourt le tube porte oculaire est encore magnifiée par l'oculaire sur lequel l'observateur pose son œil. Le grossissement de l'oculaire multiplié par celui de l'objectif fournit le grandissement total de l'image par le microscope. La mise au point s'effectue à l'aide d'une ou plusieurs vis de réglages : vis macro métrique pour le réglage grossier et la vis micrométrique pour le réglage fin.



# **Chapitre III : Résultats et interprétation**

## 1. Introduction

Après l'élaboration et caractérisation des composites (époxy/C-TiO<sub>2</sub>), nous portons et Discutons dans ce chapitre les différents résultats microstructurales et de tribologie de nos échantillons.

## 2. Microdureté

On a effectué une série de 5 testes de microdureté Vickers sur chaque échantillon, le logiciel accompagné avec la machine permet de calculer la microdureté.

On a calculé la moyenne de chaque'un, est sont donné dans le tableau ci-dessous :

**Tableau 6 : moyenne des tests microdureté**

Echantillon	Microdureté
0% C-TiO <sub>2</sub>	8.48 Hv <sub>0.5</sub>
0.25% C-TiO <sub>2</sub> /Epoxy	12.03 Hv <sub>0.5</sub>
0.50% C-TiO <sub>2</sub> /Epoxy	12.78 Hv <sub>0.5</sub>
0.75% C-TiO <sub>2</sub> /Epoxy	11.38 Hv <sub>0.5</sub>

Les particules de C-TiO<sub>2</sub> sont généralement plus dures que la résine époxy, ce qui signifie qu'elles peuvent contribuer à renforcer le matériau composite. Lorsque les particules de C-TiO<sub>2</sub> sont dispersées dans la résine époxy, elles agissent comme des obstacles aux déformations et à l'indentation, ce qui augmente la résistance du matériau à la pénétration de l'indenteur lors du test de microdureté 12.78 Hv<sub>0.5</sub>.

Les particules de C-TiO<sub>2</sub> ajoutées à la matrice époxy peuvent former une interface solide avec la matrice, ce qui améliore la transmission de la contrainte et renforce le matériau. Une concentration de 0,5% peut favoriser une meilleure interaction entre les particules de TiO<sub>2</sub> et la matrice époxy, conduisant à une meilleure résistance à l'indentation mesurée par la microdureté Vickers. C'est probablement qu'une meilleure dispersion des nanoparticules dans les nano composites pourrait apporter une amélioration sur les propriétés.

Dans le cas de l'excès, les nanoparticules ont une surface spécifique inhabituelle cela peut restreindre la mobilité des chaînes de la résine époxy liquide à proximité des particules, ces chaînes

perdent une partie de leur mobilité. Par conséquent, les nanoparticules ont interrompu la liaison croisée entre la résine époxy et l'agent de durcissement.

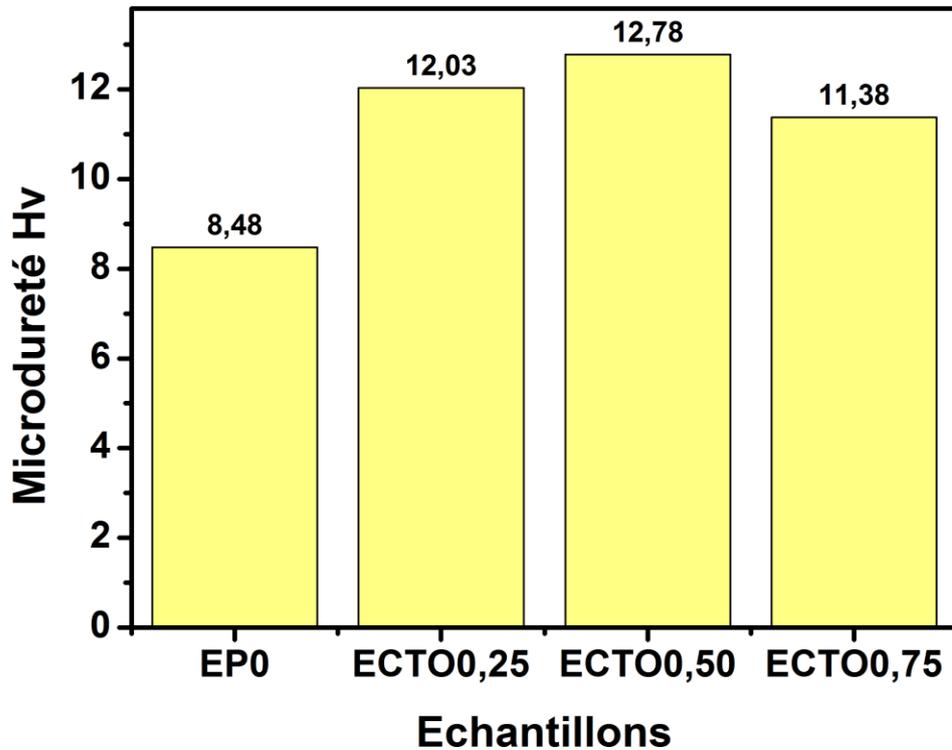
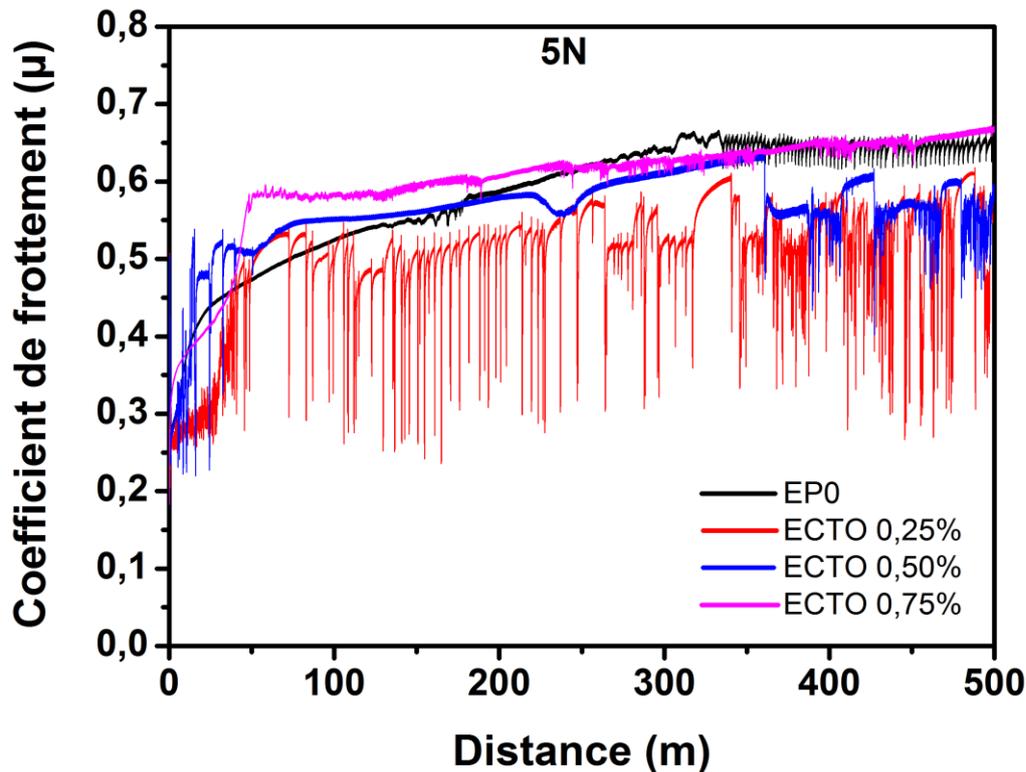


Figure 28 : Histogramme de microdureté

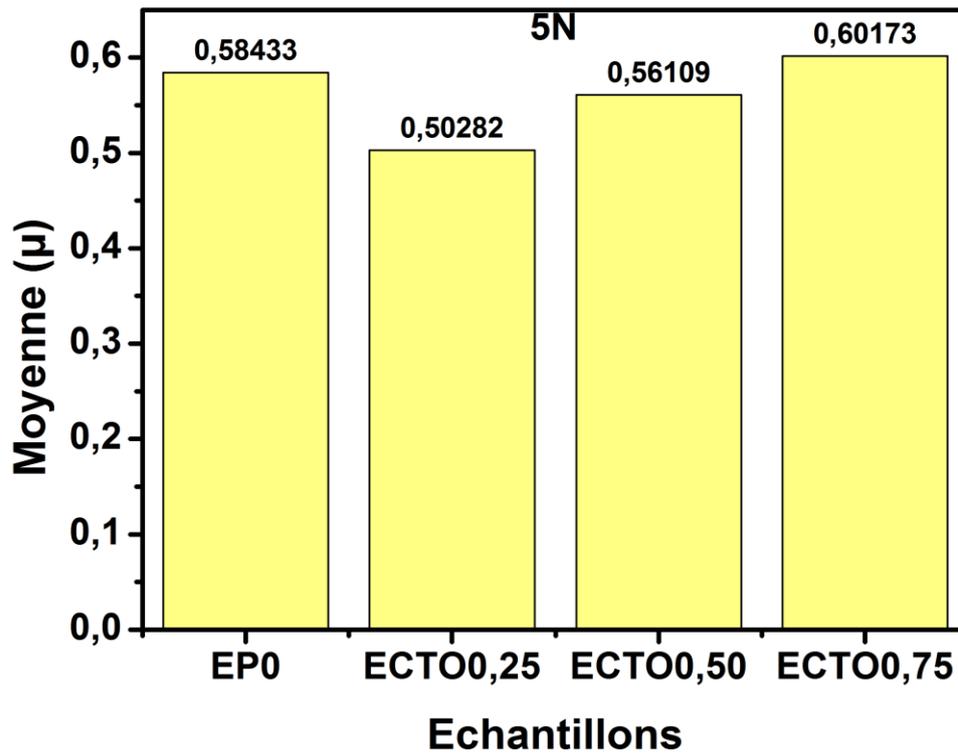
### 3. Propriétés tribologiques

Afin de connaître l'effet de renforcement et de réduction de frottement de C-TiO<sub>2</sub> dans l'Epoxy, le coefficient de frottement (COF) et taux d'usure de l'EP pur et de son composite ont été examinés.



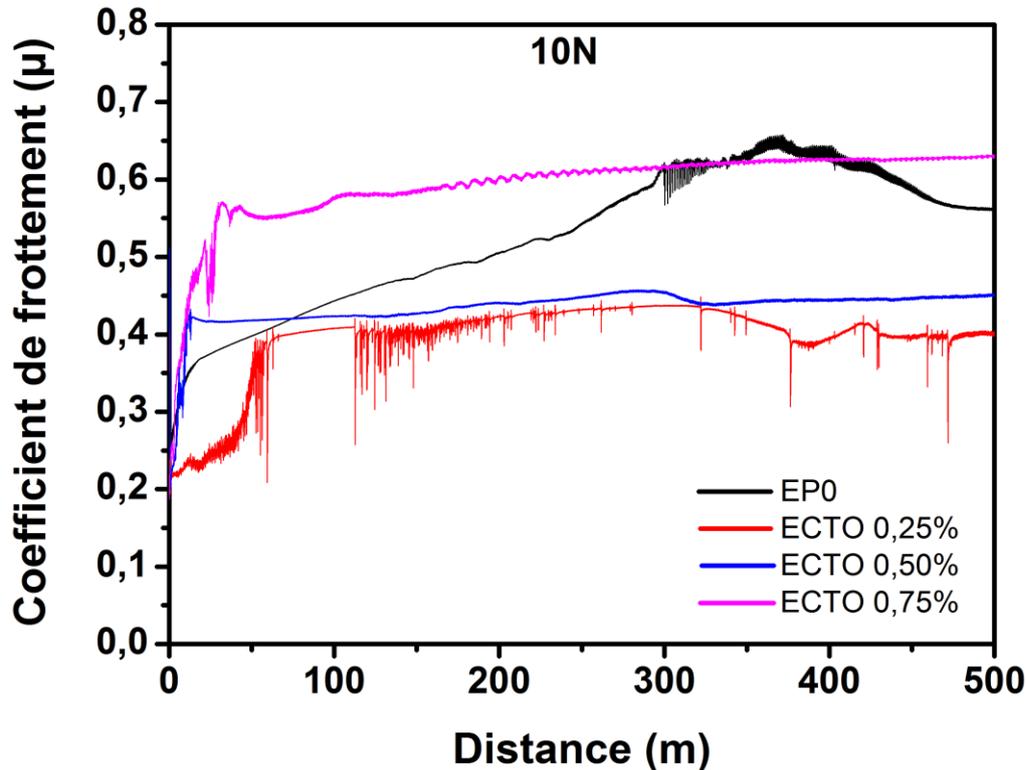
**Figure 29** : COF en fonction de la distance sous une charge de 5 N

La figure 29 montre la variation de coefficient de frottement des composites en fonction de la distance sous une charge de 5N à une vitesse de glissement de 40cms. À partir de la Figure, on a pu constater que le COF d'EP était supérieur à celui des composite ECTIO.25 et ECTO0.5, ce qui signifie que l'époxy pur avait un mauvais comportement tribologique, Avec l'ajout d'une concentration de 0.25% en poids le coefficient de frottement du composite a été légèrement réduit, en lequel le C-TiO<sub>2</sub> a montré une bonne capacité lubrifiante. De plus, en se basant sur les résultats précédents montrés sur la figure 28. L'amélioration de micro dureté du composite a réduit la surface du contact entre les deux antagoniste bille / composite, par conséquent une diminution du COF a été enregistré. Une augmentation des valeurs de coefficient de frottement a été observé dans les cas des composites qui contiennent des concentrations élevées de C-TiO<sub>2</sub> (0.5 % et 0.75%). Cela peut être expliqué par l'agglomération du renfort dans la matrice. Les valeurs moyennes du COF des échantillons (EP0 / ECTO 0.25 / ECTO 0.50 / ECTO 0.75) sont respectivement (0.58 / 0.50 / 0.56 / 0.60), représenté sur la figure 30.



**Figure 30** : histogramme de la moyenne du COF sous charge de 5N

Un autre test sur les échantillons sous une charge de 10N a une vitesse de glissement de 40cm/s.



**Figure 31** : COF en fonction de la distance sous une charge de 10 N

L'évolution du coefficient de frottement du composite C-TiO<sub>2</sub> /époxy sous une charge de 10 N est représenté par la figure 31. D'après ce résultat on peut clairement observer la réduction significative du coefficient de frottement des composites C-TiO<sub>2</sub> époxy en comparaison au résultat obtenu sous une charge de 5 N.

Les composites C-TiO<sub>2</sub> des ECT 0.25 et ECT 0.5 ont montré le coefficient de frottement le plus faible en comparaison avec l'EP 0. Tandis ce que, une augmentation du COF a été remarquée pour le composite ECTO 0.75. Les valeurs moyennes des COF des composites sont (0.52/ 0.39 / 0.43 / 0.59) Respectivement démontré sur la figure 32.

La diminution du coefficient de frottement observé à des faibles concentrations du renfort est due à l'amélioration des propriétés mécaniques (la microdureté) ainsi qu'à l'effet synergique des particules de TiO<sub>2</sub> et les propriétés lubrifiantes du carbone.

Au cours du processus de frottement, les particules de TiO<sub>2</sub> et du Carbone détachées peuvent être distribuées sur la surface usée du composite et contribuent à la formation d'un tribofilm lubrifiant ce qui a minimisé le contact direct entre les deux antagonistes (bille /échantillon) en réduisant le COF

et augmentant la capacité du chargement du matériau composite

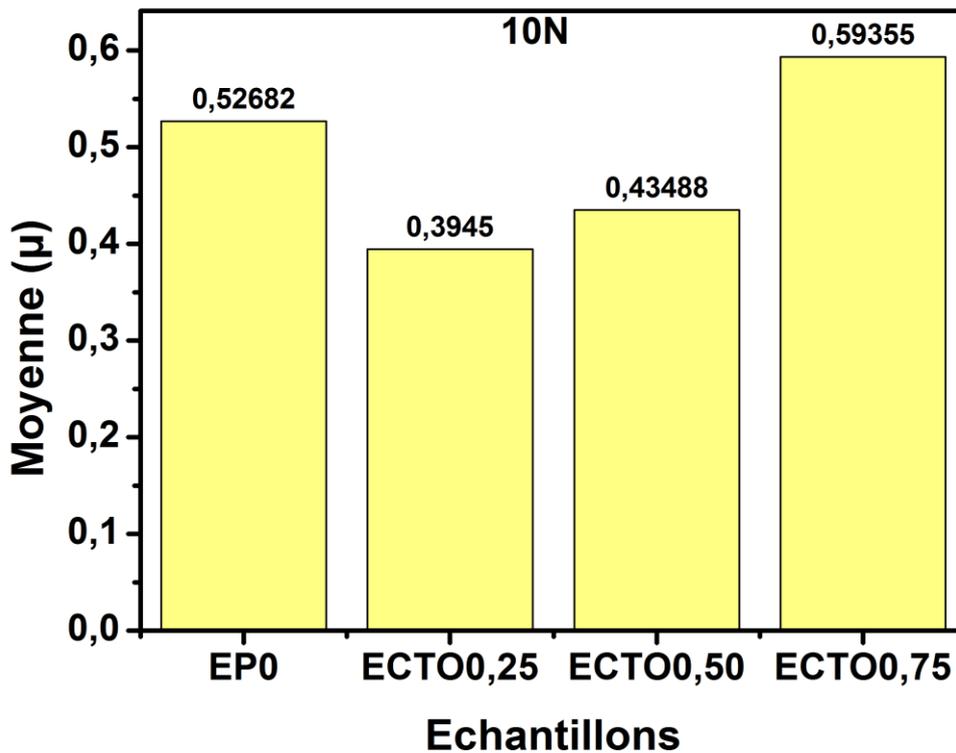
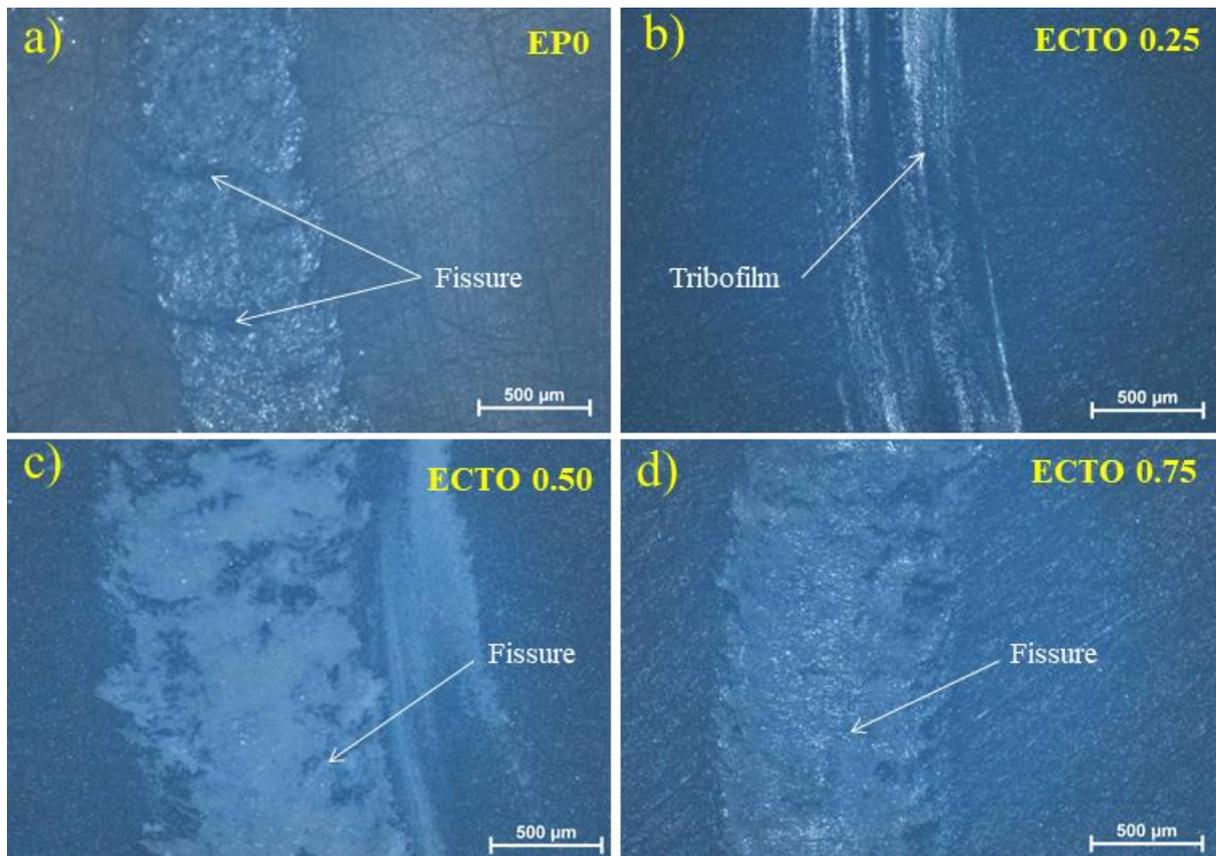


Figure 32 : histogramme de la moyenne du COF sous charge de 10N

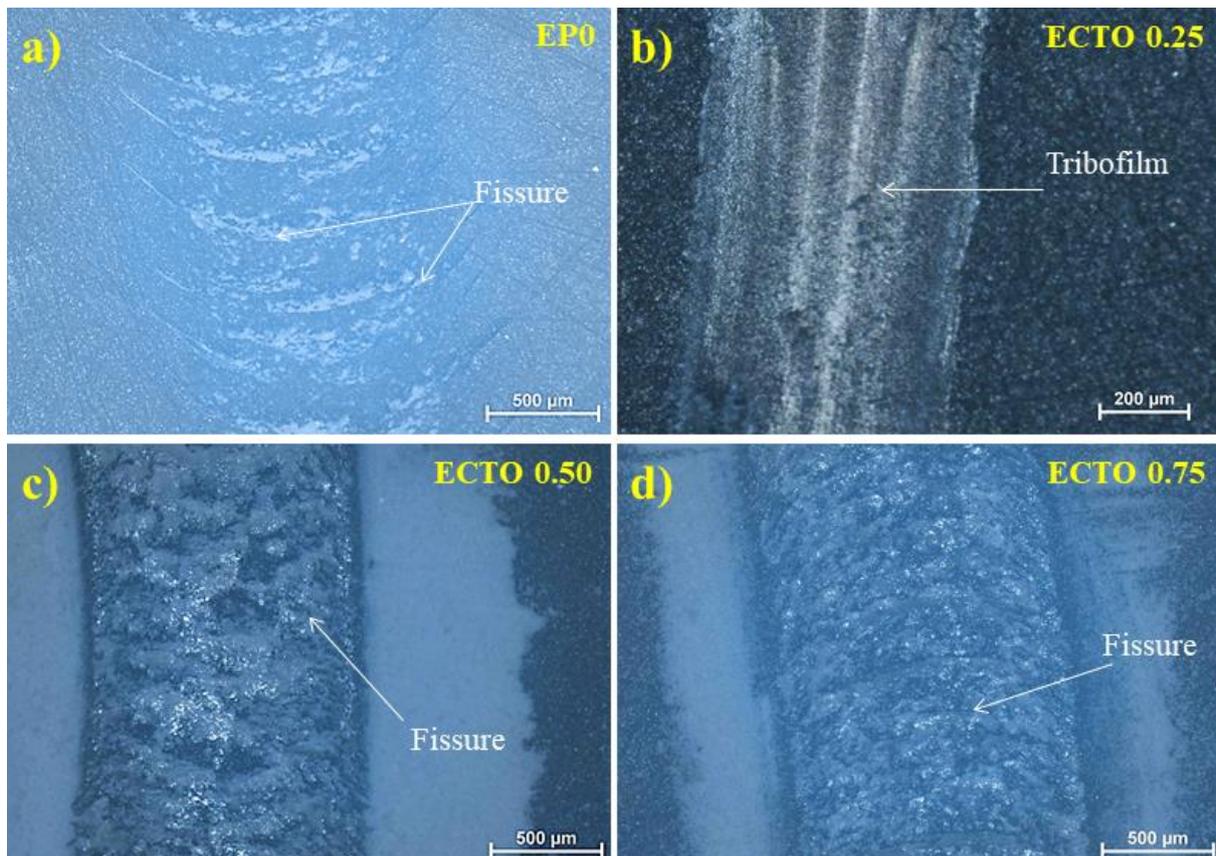
#### 4. Microscope optique

Pour une compréhension profonde du comportement tribologiques des composites C-TiO<sub>2</sub>/Epoxy, les traces d'usures ont été examinées à l'aide d'un microscope optique. Les images des surfaces usées des échantillons avec différents teneurs en C-TiO<sub>2</sub> Sont illustrés à la figure 33. La trace d'usure de l'époxy pur est caractérisée par des fissures larges et profondes en suggérant l'usure par fatigue. De plus des débris écrasés ont été observées sur la surface usée, par conséquent, l'usure adhésive est présente. Il a été indiqué que ECTO 0.25 présentait une meilleure capacité de réduction du frottement à cause de l'apparition d'un tribofim qui a empêché le contact direct entre les deux antagonistes et en diminuant les contraintes de cisaillement, et avec une meilleure résistance à la déformation. Pour les charges élevés ECTO 0.50 et ECTO 0.75 les mécanismes d'usure par fatigue et par adhésion se reprend d'une manière plus importante.



**Figure 33** : images microscope optique des échantillons sous 5N de charge

Dans la figure 34 des images du microscope optique des traces d'usure des échantillons sous la charge de 10N, on remarque des fissures profondes sur l'époxy pur et ECTO 0.50 et ECTO 0.75, et l'élargissement du tribofilm sur l'ECTO 0.25 par rapport à celui de 5N. On peut conclure que les débris compactés, attachés sur la surface de glissement peut protéger le matériau et réduire l'usure dans une certaine mesure. A des concentrations plus élevées, les particules de C-TiO<sub>2</sub> peuvent agir comme des abrasifs plutôt que comme des lubrifiants. Au lieu de réduire le frottement entre les surfaces en contact, les particules abrasives peuvent provoquer une usure accrue des matériaux en contact, ce qui entraîne une augmentation de la trace d'usure cet acte peut-être à cause de la surcharge ou l'agglomération qui par conséquent peut entraîner une distribution non uniforme des particules dans la matrice époxy, ce qui affaiblit les propriétés tribologiques du matériau composite. En conséquence, une augmentation de la trace d'usure peut être observée. En addition la chaleur générée par le frottement peut être absorbé par les particules des carbones incorporés dans la matrice.



**Figure 34** : images microscope optique des échantillons sous 10N de charge

Le taux d'usure est calculé en utilisant la formule suivante:

$$W_R = V/F.D \text{ [mm}^3/\text{N.m]}$$

Ou W, v, D, F représentant taux d'usure, volume, distance parcourue, la charge normal,

Respectivement

**V= Air de la trace x 2.P.r**

**r= Rayon de la trace pour 5N=7mm et pour 10N= 14mm**

**p=3.14**

**F= charge appliquée [N] = 5N/ 10N**

D= distance [m] = 500m

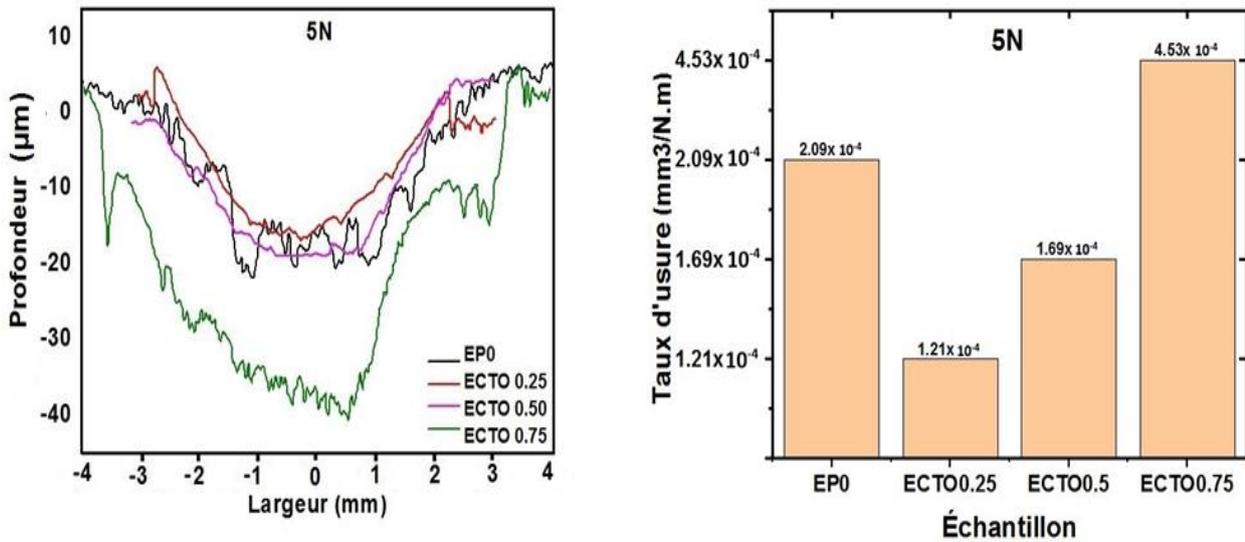
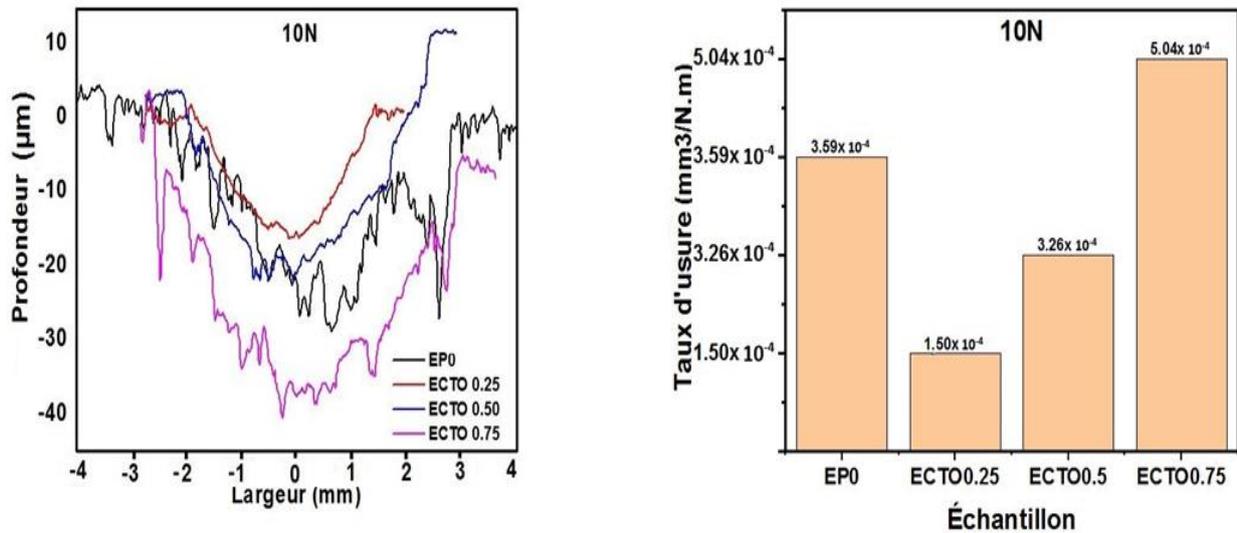


Figure 35 : la trace d'usure en fonction de profondeur et largeur / histogramme du taux d'usure 5N.

Les résultats ont montré que l'addition de 0.25% de C-TiO<sub>2</sub> a causé une réduction importante du coefficient de friction et du taux d'usure par rapport à d'autres échantillons en marquant une réduction de 57.89 %. Une concentration optimale est nécessaire pour améliorer les résultats tribologiques de notre composite.

Notre étude démontre et confirme que l'ajout d'une concentration de 0.25 de C-TiO<sub>2</sub> conduit à une réduction du frottement [1.21x10<sup>-4</sup> et 1.5x10<sup>-4</sup>], par rapport à EP0 [2.09 x10<sup>-4</sup> et 3.59 x10<sup>-4</sup>], créant ainsi une couche protectrice entre les surfaces de contact. Cette dernière contribue à minimiser le contact direct entre les surfaces, réduisant ainsi le frottement et réduire significativement le taux d'usure. En général, une concentration adéquate de C-TiO<sub>2</sub> a conduit à une réduction plus importante de la friction et de l'usure.



**Figure 36:** la trace d'usure en fonction de profondeur et largeur / histogramme du taux d'usure 10N.

L'évolution du taux d'usure du composite C-TiO<sub>2</sub>/époxy sous une charge de 10 N est représenté dans la figure. D'après ce résultat on peut clairement observer une légère augmentation du taux d'usure des composites C-TiO<sub>2</sub>/époxy en comparaison au résultat obtenu sous une charge de 5 N mais qui reste tout de même optimal avec une réduction de 41.78 % par rapport à l'EP0.

La formation d'un tribofilm lubrifiant à minimiser le contact direct entre les deux antagonistes (bille /échantillon) en réduisant le taux d'usure et augmentant la capacité de chargement du matériau composite.

## 5. CONCLUSIONS

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement et les propriétés tribologique du composite C-TiO<sub>2</sub>/ époxy. L'élaboration du composite a été fait au niveau du laboratoire d'études et de Recherche en Technologie Industrielle LERTI - Université de Blida 1. L'étude tribologique dans notre cas consiste à faire des essais par la méthode de la bille sur disque en utilisant une bille en acier 440 C.

Les tests ont été mesurée sur un tribomètre bille sur disque

- L'ajout du C-TiO<sub>2</sub> augmente la résistance du matériau à la pénétration de l'indenteur lors du test de microdureté 12.78 Hv.
- Le comportement tribologique a donné un coefficient de frottement qui varie entre [0,39 – 0,50].
- Le taux d'usure des échantillons varie entre [ $1.21 \times 10^{-4}$  et  $1.5 \times 10^{-4}$ ].

L'échantillon testé avec l'ajout de 0.25% Du C-TiO<sub>2</sub> comme donné de bons résultats du taux d'usure

- En conclusion, l'époxy et son renforcement composites améliorés via C-TiO<sub>2</sub> a été fabriqués et des séries de caractérisation ont été utilisé pour examiner leurs propriétés de frottement et d'usure. Le renforcement composite affiche une promotion remarquable des performances mécaniques, en particulier pour l'amélioration de la dureté. La résistance à l'usure. Et l'ajout du C-TiO<sub>2</sub> a pu fournir une réduction du frottement par la formation d'un tribofilm qui joue le rôle d'un lubrifiant solide entre les deux antagonistes.

De plus, les composites C-TiO<sub>2</sub>/EP ont manifesté un excellent comportement anti-usure attribués à la charge de TiO<sub>2</sub> et la réduction de l'effet autolubrifiant et élargir son domaine d'application comme un composant anti frottement et anti usure.



## Références bibliographiques :

- [1]. B. Pecz, L. Toth, M.A. di Forte-Poisson, and J. Vacas. *Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> formed in annealed Al/Ti contacts to p-type SiC*. Applied Surface Science 206(1 - 4), 8 – 11 (2003). 107
- [2]. Z. Wang, S. Tsukimoto, M. Saito, and Y. Ikuhara. *SiC / Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> interface : Atomic structure, energetics, and bonding*. Phys. Rev. B 79, 045318 Jan (2009). 107
- [3]. C. Høglund, M. Beckers, N. Schell, J.V. Borany, J. Birch, and L. Hultman. *Topotaxial growth of Ti<sub>2</sub>AlN by solid state reaction in AlN/Ti(0001) multilayer thin film*. Applied Physics Letters 90(17) (2007). 107
- [4]. M. Gao, S. Tsukimoto, S.H. Goss, S.P. Tumakha, T. Onishi, M. Murakami, and L.J. Brillson. *Role of interface layers and localized states in TiAl-based ohmic contacts to p-type 4H-SiC*. Journal of Electronic Materials 36(4), 277–284 (2007). 107
- [5]. T. Abi-Tannous, M. Soueidan, G. Ferro, M. Lazar, B. Toury, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, J. Penuelas, and D. Planson. *Parametric investigation of the formation of epitaxial Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> on 4H-SiC from Al-Ti annealing*. Applied Surface Science 347, 186 – 192 (2015). 107
- [6]. C.J. Lu, A.V. Davydov, D. Josell, and L.A. Bendersky. *Interfacial reactions of Ti/n - GaN contacts at elevated temperature*. Journal of Applied Physics 94, 245 (2003). 107
- [7]. P.O.A. Persson, J. Rosen, D.R. McKenzie, M.M.M. Bilek, and C. Høglund. *A solid phase reaction between TiC<sub>x</sub> thin films and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> substrates*. Journal of Applied Physics 103(6) (2008). 107
- [8]. R. Grieseler, T. Kups, M. Wilke, M. Hopfeld, and P. Schaaf. *Formation of Ti<sub>2</sub>AlN nanolaminate films by multilayer-deposition and subsequent rapid thermal annealing*. Materials Letters 82, 74 – 77 (2012). 107
- [9]. V. Dolique, M. Jaouen, T. Cabioch, F. Pailloux, P. Guerin, and V. Pelosin. *Formation of (Ti, Al)<sub>n</sub>/Ti<sub>2</sub>AlN multilayers after annealing of TiN/TiAl(N) multilayers deposited by ion beam sputtering*. Journal of Applied Physics 103(8), 083527 (2008). 107
- [10]. M. Beckers, F. Eriksson, J. Lauridsen, C. Baecht, J. Jensen, and L. Hultman. *Formation of basal plane fiber-textured Ti<sub>2</sub>AlN films on amorphous substrates*. Physica Status Solidi Rapid Research Letters 4(5-6), 121–123 (2010). 107[18] V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, and J. Colligon. *Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C*. Vacuum 93, 56 – 59 (2013). 107
- [11]. V. Vishnyakov, J. Lu, P. Eklund, L. Hultman, and J. Colligon. *Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub>-formation during Ti-C-Si multilayer deposition by magnetron sputtering at 650 C*. Vacuum 93, 56 – 59 (2013). 107[53] M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K.M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M.W. Barsoum. *New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-Ion batteries*. Journal of the American Chemical Society 135(43), 15966–15969 (2013). 16, 17, 20
- [12]. J. Rosen, L. Ryves, P.O.A Persson, and M.M.M. Bilek. *Deposition of epitaxial Ti<sub>2</sub>AlC thin films by pulsed cathodic arc*. J. App. Phys. 101, 56101 (2007). 12
- [13]. A.R. Phani, J.E. Krzanowski, and J.J. Nainaparampil. *Structural and mechanical*

*properties of TiC and Ti-Si-C films deposited by pulsed laser deposition.* Journal of Vacuum Science & Technology, A : Vacuum, Surfaces, and Films 19, 2252 (2001). [12](#)

**[14].** T. Abi-Tannous, M. Soueidan, G. Ferro, M. Lazar, B. Toury, M.F. Beaufort, J.F. Barbot, J. Penuelas, and D. Planson. *Parametric investigation of the formation of epitaxial Ti<sub>3</sub>SiC<sub>2</sub> on 4H-SiC from Al-Ti annealing.* Applied Surface Science 347, 186 – 192 (2015). [13](#)

**[15].** A. Abdulkadhim, M.T. Baben, T. Takahashi, V. Schnabel, M. Hans, C. Polzer, P. Polcik, and J.M. Schneider. *Crystallization kinetics of amorphous Cr<sub>2</sub>AlC thin films.* Surface and Coatings Technology 206(4), 599 – 603 (2011). Carbon-Based Nanostructured Coatings and Composite Films. [13](#)

**[16].** M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub>. Adv. Mater. 23(37), 4248–4253 (2011)

**[17].** F. Xia, J. Lao, R. Yu, X. Sang, J. Luo, Y. Li, J. Wu, Ambient oxidation of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub> MXene initialized by atomic defects. Nanoscale 11(48), 23330–23337 (2019)

**[18].** M. Shekhirev, C.E. Shuck, A. Sarycheva, Y. Gogotsi, Characterization of MXenes at Every Step, from Their Precursors to Single Flakes and Assembled Films. Prog. Mater. Sci. 12, 100757 (2020)

**[19].** M. Naguib, J. Halim, J. Lu, K.M. Cook, L. Hultman, Y. Gogotsi, and M.W. Barsoum. *New two-dimensional niobium and vanadium carbides as promising materials for Li-Ion batteries.* Journal of the American Chemical Society 135(43), 15966–15969 (2013). [16](#), [17](#), [20](#)

**[20].** M. Naguib, V.N. Mochalin, M.W. Barsoum, and Y. Gogotsi. *25th anniversary article : MXenes : A new family of two-dimensional materials.* Advanced Materials 26(7), 992–1005 (2014). [18](#), [19](#), [20](#), [23](#)

**[21].** M. Han, K. Maleski, C.E. Shuck, Y. Yang, J.T. Glazar, A.C. Foucher, K. Hantanasirisakul, A. Sarycheva, N.C. Frey, S.J. May, V.B. Shenoy, E.A. Stach, Y. Gogotsi,

**[22].** X. Sang, Y. Xie, M.-W. Lin, M. Alhabeab, K.L. Van Aken, Y. Gogotsi, P.R. Kent, K. Xiao, R.R. Unocic, Atomic Defects in Monolayer Titanium Carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>) MXene. ACS Nano 10(10), 9193–9200 (2016)

**[23].** K. Maleski, C.E. Ren, M.-Q. Zhao, B. Anasori, Y. Gogotsi, Size-dependent physical and electrochemical properties of two-dimensional MXene Flakes. ACS Appl. Mater. Interfaces 10(29), 24491–24498 (2018)

**[24].** J.L. Hart, K. Hantanasirisakul, A.C. Lang, B. Anasori, D. Pinto, Y. Pivak, J.T. van Omme, S.J. May, Y. Gogotsi, M.L. Taheri, Control of MXenes' electronic properties through termination and intercalation. Nat. Commun. 10(1), 522 (2019)

**[25].** G. Berdiyrov, Effect of surface functionalization on the electronic transport properties of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>

MXene. *Europhys. Lett.* 111(6), 67002 (2015)

**[26].** M. Tyler, M. Kathleen, G. Adam, S. Asisa, A. Mark, F. Alexandre, H. Kanit, S. Eric, G. Yury: Modified MAX Phase Synthesis for Environmentally Stable and Highly Conductive Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>  
MXene, 2020;12:89

**[27].** C.E. Shuck, M. Han, K. Maleski, K. Hantanasirisakul, S.J. Kim, J. Choi, W.E. Reil, Y. Gogotsi, Effect of Ti<sub>3</sub>AlC<sub>2</sub> MAX Phase on Structure and Properties of Resultant Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub>  
MXene. *ACS Appl. Nano Mater.* 2(6), 3368–3376 (2019)

**[28].** A. Lipatov, M. Alhabeab, M.R. Lukatskaya, A. Boson, Y. Gogotsi, A. Sinitskii, Effect of synthesis on quality, electronic properties and environmental stability of individual monolayer Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>  
MXene Flakes. *Adv. Electron. Mater.* 2(12), 1600255 (2016)

**[29].** M. Alhabeab, K. Maleski, B. Anasori, P. Lelyukh, L. Clark, S. Sin, Y. Gogotsi, Guidelines for synthesis and processing of two-dimensional titanium carbide (Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene). *Chem. Mater.* 29(18), 7633–7644 (2017)

**[30].** M. Malaki, A. Maleki, R.S. Varma, MXenes and ultrasonication. *J. Mater. Chem. A* 7(18), 10843–10857 (2019)

**[31].** S. Huang, V.N. Mochalin, Hydrolysis of 2D transition-metal carbides (MXenes) in colloidal solutions. *Inorg. Chem.* 58(3), 1958–1966 (2019)

**[32].** D. Kim, T.Y. Ko, H. Kim, G.H. Lee, S. Cho, C.M. Koo, Nonpolar Organic Dispersion of 2D Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> MXene Flakes via Simultaneous Interfacial Chemical Grafting and Phase Transfer Method. *ACS Nano* 12, 88 (2019)

**[33].** C.J. Zhang, S. Pinilla, N. McEvoy, C.P. Cullen, B. Anasori, E. Long, S.-H. Park, A.S. Seral-Ascaso, A. Shmeliov, D. Krishnan, Oxidation stability of colloidal two-dimensional titanium carbides (MXenes). *Chem. Mater.* 29(11), 4848–4856 (2017)

**[34].** X. Zhao, A. Vashisth, J.W. Blivin, Z. Tan, D.E. Holta, V. Kotasthane, S.A. Shah, T. Habib, S. Liu, J.L. Lutkenhaus, pH, Nanosheet Concentration, and Antioxidant Affect the Oxidation of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> and Ti<sub>2</sub>CT<sub>x</sub>  
MXene Dispersions. *Adv. Mater. Interfaces* 7(20), 2000845 (2020)

**[35].** Y. Chae, S.J. Kim, S.-Y. Cho, J. Choi, K. Maleski, B.-J. Lee, H.-T. Jung, Y. Gogotsi, Y. Lee, C.W. Ahn, An investigation into the factors governing the oxidation of two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>  
MXene. *Nanoscale* 11(17), 8387–8393 (2019)

**[36].** M. Naguib, M. Kurtoglu, V. Presser, J. Lu, J. Niu, M. Heon, L. Hultman, Y. Gogotsi, M.W. Barsoum, Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation

of  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .

Adv. Mater. 23(37), 4248–4253 (2011)

**[37]**. K.S. Novoselov, A.K. Geim, S.V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S.V. Dubonos, I.V. Grigorieva, A.A. Firsov, Electric field effect in atomically thin carbon films. Science 306(5696), 666–669 (2004)

**[38]**. S.P. Koenig, R.A. Doganov, H. Schmidt, A. Castro Neto, B. Özyilmaz, Electric field effect in ultrathin black phosphorus. Appl. Phys. Lett. 104(10), 103106 (2014)

**[39]**. O. Mashtalir, M. Naguib, V.N. Mochalin, Y. Dall’Agnese, M. Heon, M.W. Barsoum, Y. Gogotsi, Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides. Nat. Commun. 4, 1716 (2013)

**[40]**. H. Lin, X. Wang, L. Yu, Y. Chen, J. Shi, Two-dimensional ultrathin MXene ceramic nanosheets for photothermal conversion. Nano Lett. 17(1), 384–391 (2017)

**[41]**. F. Xia, J. Lao, R. Yu, X. Sang, J. Luo, Y. Li, J. Wu, Ambient oxidation of  $\text{Ti}_3\text{C}_2$  MXene initialized by atomic defects. Nanoscale 11(48), 23330–23337 (2019)

**[42]**. Bowden F. P., Tabor D., The friction and lubrication of solids, London, Clarendon Press, 1950.

**[43]**. Deleau F., Comportement tribologique et vibro acoustique d’un contact élastomère/verre Contribution à la compréhension de l’essuyage Application aux systèmes automobiles d’essuie-glace, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2009.

**[44]**. Petitet G., Contribution à la compréhension des mécanismes élémentaires d’usure douce des élastomères chargés réticulés, Thèse de doctorat, Université de Lyon, 2003.

