REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1
FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE MECANIQUE

Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de Master

Spécialité : Génie des matériaux

Sur le thème :

Effet du vieillissement des PMMA et l'influence du renfort MAX (Ti_2AlC) sur son comportement mécanique :Etude expérimentale

Présente par :

ELKINAI Loubna

KERROUCHI Moussa Amine

Encadré par :

Dr. RAMDOUM Sara

Co-promoteur :

Dr. BENAMOR Abd sabour

Année universitaire : 2024/2025

Remercîment

Je remercie tout d'abord ***ALLAH*** *de m'avoir prêté santé et volonté pour mener à terme ce projet de fin d'étude.*

Je tiens à remercier tout particulièrement mon encadrant, Madame ***RAMDOUM Sara*** *pour m'avoir initié à la recherche et de m'avoir proposé ce sujet passionnant et de m'avoir encadré tout le long de ces années d'études, merci d'avoir suivi ce travail avec grande disponibilité, de m'avoir fait bénéficier de son expérience et de m'avoir accordé une large liberté d'action pour mener ce travail dans d'excellentes conditions. Je leur suis reconnaissant de la confiance et de l'intérêt qu'elle a pu m'apporter durant ces années. Merci pour les discussions scientifiques.*

J'adresse des remerciements particuliers à mon Co-encadrant ***BENAMOR Abd Sabour*** *Monsieur* ***HADAD Adel*** *et Madame* ***BENAMOR Hiba*** *d'abord pour m'avoir guidé, encouragé et nourri de leurs grande compétence durant mon parcourt au sein du laboratoire (LERTI), merci pour les nombreuses discussions toujours enthousiastes que nous avons eues ensemble.*

Je remercie les membres de jury et toutes les personnes du laboratoire LERTI et CERTI qui ont participé, de près ou de loin, à ces travaux.

Dédicace

*Je dédie ce modeste travail À toute notre famille **ELKINAI** et **KERROUCHI** et notre ami.*

Liste de figures

Chapitre I :

Figures I.1 : schéma d'un polymère.

Figures I.2: Classification des polymères.

Figure I.3 : polymère linéaire

Figure I.4 : polymère ramifié

Figure I.5 : polymère réticulé

Figure I.6 : Différence entre homopolymère et copolymère

Figure I .7: Thermoplastique

Figure I .8: thermodurcissable

Figure I .9: Elastomères

Figure I.10 : Comportement des polymères

Figure I.11: Bandes de cisaillement et craquelures

Figure I.12 : Schématisation de la transition vitreuse d'un polymère

Figure I.13 : La structure du PMMA

Chapitre II :

Figure II.1 : Variation avec la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe

Figure II.2 : Schématisation d'une relaxation d'orientation

Figure II.3 : Courbe d'absorption ($t< t_0$) et désorption ($t> t_0$).

Figure II.4 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

Figure II.5 : Schématisation d'une relaxation d'orientation induite par pénétration d'un solvant.

Figure II.6 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires.

Figure II.7 : Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique

Figure II.8 : Représentation schématique des réticulations, polymère linéaire et tridimensionnel

Chapitre III :

Figure III.1 : Matériau composite

Figure III.2 : Types de matrice

Figure III.3 : Le rôle de l'interface sur la ténacité des composites : lorsqu'une fissure atteinte l'interface (a), elle est déviée (b).

Figure III.4 : Donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX.

F**igure III.5 :** présente la géométrie des trois types de phases MAX, soient M_2AX, M_3AX_2 et M_4AX_3

Figure III.6 : structure cristalline de Ti_2 AlC

Chapitre IV :

Figure IV.1 : structure chimique unitaire du PMMA

Figure IV.2 : Image représentant la machine de découpage LASER

Figure IV.3 : Plaque de PMMA

Figure IV.4 : la Géométrie des éprouvettes d'épaisseur 8mm et 3mm.

Figure IV.5 : l'éprouvette de traction.

Figure IV.6 : processus de vieillissement l'eau de mer -1-

Figure III.7 : processus de vieillissement l'eau de mer -2-

Figure IV.8 : Étuve de type MEMMERT

Figure IV.9 : PMMA sous forme de granulé

Figure IV.10 : Toluène extra pure

Figure IV.11 : la phase Ti2AlC se forme de poudre

Figure IV.12 : Acide stéarique

Figure IV.13 : Solution homogène

Figure IV.14 : Filtration de solution Ti_2 AlC

Figure IV.15 : balance électronique

Figure IV.16 : La dissolution du PMMA

Figure IV.17 : préparation du composite

Figure IV.18 : l'échantillon du composite PMMA/Ti_2 AlC

Figure IV.19 : les échantillons composites PMMA/Ti_2 AlC après polissage (A=5%, B=10%, C=15%, D=20%)

Figure IV.20 : Machine d'essai de traction MTS Criterion Model 45

Figure IV.21 : Déformation de l'éprouvette sous charge.

Figure IV.22: Schéma simplifié d'une partie de la machine d'essai à la traction.

Figure IV.23 : Micro-dureté VICKERS

Figure IV.24 : Principe de l'essai Vickers

Figure IV.25 : Pénétrateur de l'essai VICKERS

Figure IV.26 : schéma des quatre modes d'usure abrasive [71]

Figure IV.27 : Cisaillement des jonctions a l'interface et caractéristique de l'usure adhésive

Figure IV.28 : illustration de l'usure par fatigue

Figure IV.29: CSM Tribometer, Switzer land

Figure IV.30 : Principe de fonctionnement du tribomètre pion sur disque

Figure IV.31 : La microscopie optique

Chapitre V :

Figure V.1 : Comportement du PMMA en traction à température ambiante

Figure V.2 : Comportement du PMMA vieilli a l'eau de mer épaisseur 8mm

Figure V.3 : Variation force déplacement en fonction de l'épaisseur

Figure V.4 : Comportement du PMMA en traction à température de 100°C

Figure V.5 : Comportement du PMMA en traction à température de 140°C

Figure V.6 : La micro dureté de vieillissement a l'eau de mer

Figure V.7 : La micro dureté de vieillissement thermique

Figure V.8 : Les valeurs moyennes de La micro dureté VIVKERS

Figure V.9 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un PMMA

Figure V.10 : La piste d'usure Témoin

Figure V.11 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un vieillissement a l'eau de mer

Figure V.12 : la piste d'usure de l'échantillons vieilli dans l'eau de mer ((A) 2 Mois, (B) 4 Mois)

Figure V.13 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un vieillissement thermique 100°C

Figure V.14 : La piste d'usure de l'échantillons vieilli a 100C pendant 24h

Figure V.15 : La piste d'usure de l'échantillons vieilli a 100C pendant 96h

Figure V.16 : La piste d'usure de l'échantillons vieilli a 100C pendant 126h

Figure V.17 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un vieillissement thermique 140°C

Figure V.18 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour le composite PMMA/ Ti_2 AlC

Liste des tableaux

Chapitre I :

Tableau I.1 : éléments des polymères

Chapitre III :

Tableau III.1 : propriété mécanique typique de Ti_2AlC.

Chapitre IV :

Tableau IV.1 : Composition et posologies des différents composites réalisés

Chapitre V :

Tableau V.1 : Les valeurs de micro dureté de vieillissement a l'eau de mer

Tableau V.2 : Les valeurs de micro dureté de vieillissement thermique

Liste de figures

Liste des tableaux

Table des matières

Introduction générale……1

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

Introduction……..……..3

1. Définition d'un polymère……3
2. Composition des polymères……....4
3. Classification des polymères……...……5

3.1.Classification selon l'origine……5

3.2.Classification selon l'architecture……...…….5

3.3.Classification selon la structure chimique…….…….…….…….7

3.4.Classification selon le comportement physique…….……..……7

3.5.Classification selon le comportement thermique…….……8

4. La polymérisation……...……..10

4.1.Les réactions de polymérisation……..10

4.1.1. Polymérisation en chaine……11

4.1.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)……11

4.2.Degré de polymérisation (Dfn)……...12

5. Comportement des polymères……...12

5.1.Les paramètres influents……..…13

5.1.1. L'architecture du polymère…….....13

5.1.2. La formulation du polymère…….……....14

5.1.3. La mise en œuvre……...……...…..14

5.1.4. Les conditions d'utilisation……..……..……..14

5.2.Les propriétés mécaniques des polymères……...……...15

5.2.1. La limite élastique……...15

5.2.2. La viscoélasticité…….15

5.2.3. La plasticité des polymères……...…..16

5.2.4. Mécanisme de déformation plastique……..16

5.3.Propriétés thermiques des polymères……...……17

5.3.1. Transition de phase d'un polymère……...…...17

5.3.2. Transition vitreuse……...17

6. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)……...……17

6.1.Monomères constitutifs……...18

6.2.Propriétés du poly méthacrylate de méthyle……...……19

6.2.1. Propriétés physiques du PMMA…….19

6.2.2. Propriétés mécaniques du PMMA……...……...20

6.2.3. Propriétés thermiques……..20

6.2.4. Propriétés chimiques……...20

6.3.Les différents procèdes d'élaboration de PMMA……...……21

6.3.1. Injection……21

6.3.2. Extrusion…….....21

6.3.3. Thermoformage……...……21

6.3.4. Usinage……..……..21

6.3.5. Dissolution par voie de solvants organiques…….……..22

6.4. Utilisation de PMMA…….22

6.5. Les avantages et les inconvénients du plexiglas……..……..22

6.5.1. Avantages……22

6.5.2. Inconvénients……..23

7. Conclusion……23

CHAPITRE II : Vieillissement des polymères

Introduction……...25

1. Vieillissement des polymères……25

1.1. Vieillissement physique……25

1.1.1. Vieillissement sans transfert de masse…….26

1.1.1.1. Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie…...…….26

1.1.1.2. Vieillissement par Relaxation d'orientation……..27

1.1.1.3. Vieillissement par Post cristallisation……...…27

1.1.1.4. Vieillissement par chocs thermiques…….27

1.1.2. Vieillissement par absorption de solvant…….28

1.2. Vieillissement chimique……29

1.2.1. Vieillissement thermochimique……29

1.2.2. Vieillissement photochimique……..30

1.2.3. Vieillissement radiochimique……..……31

1.2.4. Vieillissement hydrolytique…….……31

1.2.5. Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique……..31

1.2.5.1. Réactions de coupure statistique du squelette macromoléculaire……..31

1.2.5.2. Réactions de dépolymérisation……..32

1.2.5.3. Réactions de réticulation……..32

1.2.5.4. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire……....32

2. Dégradation thermique des polymères……...33

2.1. Définition……...…….33

2.2. Processus de dégradation des polymères……..……...33

3. Choix les paramètres de vieillissement……...……..34

3.1. Choix des températures de vieillissement……..34

3.2. Vitesse de dégradation……34

4. Conclusion…….35

CHAPITRE III : Matériaux composites et les phases MAX (Ti_2 AlC)

Introduction ……37

1. Définition des composites…….37

2. Les constituants d'un matériau composite……..……...……...38

2.1. La matrice…….....39

2.1.1. La matrice thermodurcissable……...39

2.1.2. La matrice thermoplastique…….39

2.2. Le renfort…….…..40

3. Classement d'un matériau composite…….40

3.1. Composites à particules…….40

3.2. Composite à fibres……40

4. Les grandes familles de matériaux composites……41

5. Le rôle des interfaces……41

6. Généralité sur les phases $M_{n+1}AXn$……..……42

6.1. Composition chimique……..……42

6.2. Structure cristallographique……..……42

6.3. Propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation du Ti_2 AlC…….……43

7. Conclusion……44

CHAPITRE IV : Techniques et procédures expérimentales

Introduction……46

1. Matériau d'étude……..46

1.1. Description générale…….46

Partie N01 : vieillissement de polymère PMMA

1. Réalisation les éprouvettes……47

1.1.Découpage LASER…….47

2. Dispositif de vieillissement l'eau de mer……..49

3. Dispositif de vieillissement thermique……..……49

Partie N02 : Composite à base de PMMA

1. Déroulement de travail…….…….51

1.1.Approvisionnement en matières premières et équipements nécessaires……..51

1.2.Préparation de la poudre Ti_2 AlC modifiée par l'acide stéarique……..…52

1.3.Élaboration des échantillons……....53

1.3.1. Élaboration des composites à matrice PMMA renforcés par déférents pourcentage en Ti_2 AlC

……..…54

1.3.2. Dissolution de la matrice PMMA et moulage des composites…….....54

1.3.3. Préparation métallographique……...…..56

2. Détermination du comportement mécanique……...……56

2.1.Essai de traction…….…….56

2.1.1. Machine de traction……..…..56

2.1.2. Expression des résultats…….…….57

2.1.3. Exécution de l'essai…….……57

2.2.Microdureté Vickers…….…..…..59

2.3.Tribologie…….61

2.3.1. Les mécanismes d'usure…….…..…61

2.3.1.1.L'usure par abrasion……..…..…62

2.3.1.2. L'usure par adhésion…….……...….62

2.3.1.3.L'usure par fatigue…….…..…62

2.3.1.4.L'usure par réactions tribo-chimiques…….……..…63

2.3.2. Tribologie des polymères……63

2.3.3. Comportement tribologique (essai pion sur disque)……63

2.4.Microscopie optique…….……..……..65

Chapitre V : Résultats et discussion

1. Méthodologie…….……...67

2. Comportement du poly méthacrylate de méthyle…….67

2.1.Essai de traction……..…67

2.1.1. Etude le comportement du PMMA vierge……67

2.1.2. Etude de l'influence de l'eau de mer sur le comportement du PMMA……..68

2.1.3. Etude de l'influence de température sur le comportement du PMMA……69

2.2.Comportement micro dureté……...70

2.3.Comportement tribologique……72

2.3.1. Courbes de frottement……72

Conclusion générale……..…80

Bibliographie……..……81

Résumé

Ce mémoire de fin d'études porte sur l'étude du vieillissement du polymère PMMA ainsi que sur l'élaboration du composite PMMA/Ti_2AlC. Dans une première partie, des échantillons de PMMA vierge ont été soumis à des différents temps de vieillissement, suivis d'une caractérisation via des essais de traction, des tests tribologiques, de micro dureté et des observations par microscopie optique. Dans une seconde partie, des composites ont été élaborés en intégrant la phase Ti_2AlC à différents pourcentages dans la matrice PMMA. L'effet du renfort sur le comportement tribologique, la dureté et la microstructure a été étudié, afin d'évaluer l'influence du pourcentage de Ti_2AlC sur les performances globales du matériau.

Abstract

This final project focuses on the thermal aging behavior of PMMA polymer and the development of PMMA/Ti_2AlC composites. In the first part, PMMA samples were subjected to different aging durations, followed by characterization through tensile tests, tribological analysis, microhardness measurements, and optical microscopy. In the second part, composites were fabricated by incorporating the Ti_2AlC phase at various weight percentages into the PMMA matrix. The influence of the reinforcement on tribological behavior, hardness, and microstructure was studied to evaluate the effect of Ti_2AlC content on the overall performance of the material.

ملخص

تركز أطروحة الماستر هذه على دراسة تقدم بوليمر PMMA بالإضافة إلى تطوير مركب PMMA/Ti2AlC. في الجزء الأول، تم إخضاع عينات من مادة PMMA لأوقات تقدم مختلفة، تلا ذلك التوصيف عن طريق اختبارات الشد، واختبارات الاحتكاك، والصلابة الدقيقة والملاحظات بواسطة المجهر الضوئي. وفي الجزء الثاني، تم تطوير المواد المركبة من خلال دمج مرحلة Ti2AlC بنسب مختلفة في مادة PMMA. تمت دراسة الصلابة والبنية المجهرية لتقييم تأثير نسبة Ti2AlC على الأداء العام للمادة.

Introduction Générale

Introduction Générale

Les matériaux polymères occupant aujourd'hui une place prépondérante dans de nombreux secteurs industriels, notamment dans les domaines de l'aéronautique, de l'automobile, du biomédical et de l'électronique, en raison de leur légèreté, de leur facilité de mise en forme et de leur coût relativement faible. Parmi ces matériaux, le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) se distingue par ses excellentes propriétés optiques, sa transparence, sa stabilité dimensionnelle et sa résistance aux agents atmosphériques. Toutefois, comme tout polymère thermoplastique, le PMMA est sensible aux conditions environnementales, notamment à la température, ce qui peut altérer ses propriétés mécaniques et tribologiques au fil du temps.

Parallèlement, l'intégration de phases céramiques avancées, telles que les phases MAX et notamment le Ti_2AlC ouvre de nouvelles perspectives pour l'amélioration des propriétés des polymères. Ces phases combinent des caractéristiques métalliques (conductivité) et céramiques (résistance à l'oxydation, dureté), ce qui en fait des renforts prometteurs pour les matrices polymères

Ce mémoire est organisé selon 4 chapitres :

- Le premier chapitre présent généralité sur les polymères et le PMMA
- Le deuxième chapitre présent les vieillissements des polymères
- Le troisième chapitre résume les connaissances actuelles concernant les matériaux composites les phases MAX
- Quatrième chapitre sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation sur le PMMA vieilli et composite
- Cinquième chapitre c'est de présenter les résultats expérimentaux concernant les PMMA vieilli et le composite (PMMA/Ti2AlC) avec essai de traction et l'étude microstructurale par microscopie optique, micro dureté on a fini cette étude par l'essaie de tribologie.

CHAPITRE I : Généralités sur les polymères

Introduction

Ces dernières années les polymères sont devenus indispensable dans notre vie pratique, ils sont imposés dans tous les domaines de nos activités.

Le développement industriel actuel qui s'accompagne d'une augmentation très importante de la production des polymères doit aussi s'adapter aux besoins de la technologie moderne en termes de qualité et de respect de l'environnement.

Les premières pièces fabriquées en plastique sont à la base de cellulose et de caséine au milieu du XIXe siècle. Au milieu des années 1920, une importante découverte a contribué au développement des matières plastiques avec l'invention de la première résine synthétique, Bakélite posa la première pierre dans le domaine de la production en grande série de pièces en matière thermodurcissable.

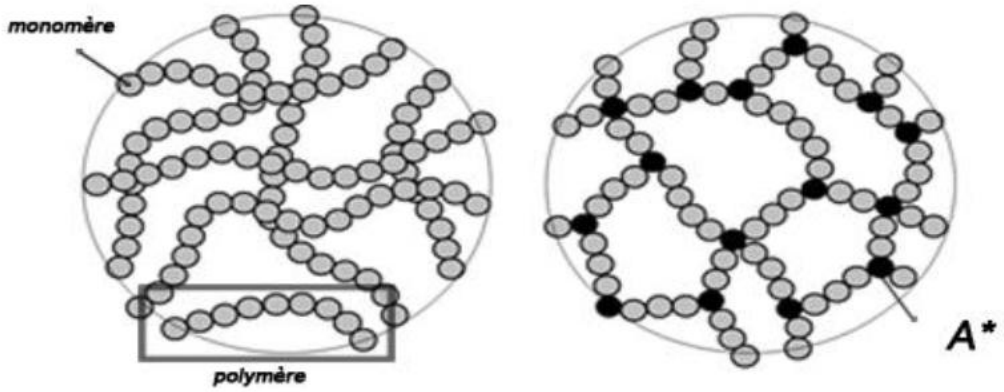
En 1926 un développement remarquable sur les thermoplastiques, grâce à les travaux du chimiste Allemand Staudinger. Celui qui y a dit, que les matières plastiques sont formées de longues chaînes moléculaires, appelées macromolécules. Ce concept constitue encore aujourd'hui la base scientifique de l'étude systématique des matières plastiques.

En 1950 une nouvelle impulsion importante est donnée le développement des matières plastiques avec la conversion d'une matière première. [1]

1. Définition d’un polymère

Un polymère est une grande molécule, organique, constituée d’unités fondamentales appelées monomères ou un motif monomère, tous reliés entre eux par des liaisons dites « covalentes ». Il peut être naturel ou obtenu par une modification chimique d’un polymère naturel, mais il peut aussi être entièrement synthétisé par voie chimique par une réaction dite de « polymérisation ». Ils peuvent être linéaires, ramifiés ou réticulés même en réseau. Le plus souvent, ils sont amorphes, parfois ils peuvent être partiellement cristallisés. [2]

Un polymère peut être schématisé par l'enchaînement covalent suivant, Dénommé chaîne macromoléculaire.



Figures I.1 : schéma d'un polymère. [3]

2. Composition des polymères

La grande majorité des polymères sont formés à partir de neuf éléments chimiques principaux qui sont : L'hydrogène, azote, oxygène, fluor, silicium, phosphore, soufre et le chlore.

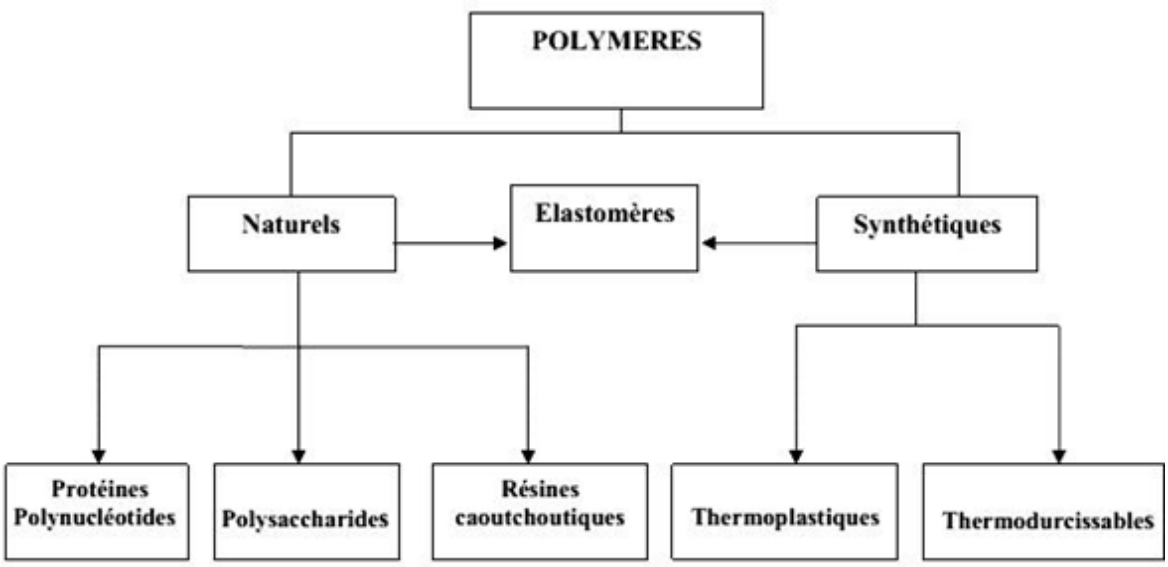
Le tableau suivant indique la masse atomique et le symbole de chaque ces éléments

Eléments	Masse atomique	Symbole
Hydrogène	1	H
Carbone	12	C
Azote	14	N
Fluor	19	O
Silicium	28	F
Soufre	32	SL
Phosphore	31	P
Chlore	35.5	CL

Tableau I.1 : éléments des polymères. [4]

3. Classification des polymères

Il existe plusieurs modes de classification des polymères et peuvent être classés selon divers critères, l'essentiel des familles de polymères est schématisé sur la figure ci-dessous :



Figures I.2: Classification des polymères. [5]

a. Classification selon l'origine

Les polymères classés selon l'origine peuvent être :

- Des polymères naturels : ce sont des composés organiques formant la matière vivante, comme les protéines, les acides nucléiques, la cellulose.
- Des polymères artificiels : obtenus par les modifications chimiques d'un polymère naturel de façon à transformer certaines de leurs propriétés, comme le méthyl cellulose.
- Des polymères synthétiques : Les molécules monomères qui permettent de les obtenir n'existent pas dans la nature. Cependant, on peut remarquer que les structures réalisées par synthèse sont souvent proches de celles des polymères naturels sont les élastomères, les fibres, les adhésifs. [6]

b. Classification selon l'architecture

On peut classer les polymères selon l'architecture en quatre types :

- **Polymères linéaires** :

On dit qu'un polymère est linéaire lorsque les unités monomères sont toujours placées les unes à la suite des autres, quelle que soit la conformation envisagée.[7]

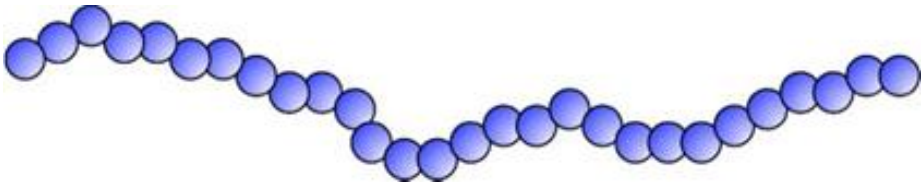


Figure I.3 : polymère linéaire

- **Polymère ramifié :**

On dit qu'un polymère est ramifié lorsque les macromolécules peuvent présenter des points de ramification. Les chaînes issues de ces points de ramification peuvent aussi être ramifiées.

Les différentes structures dépendent de la chimie de polymérisation mise en jeu et/ou du mode de synthèse. [7]

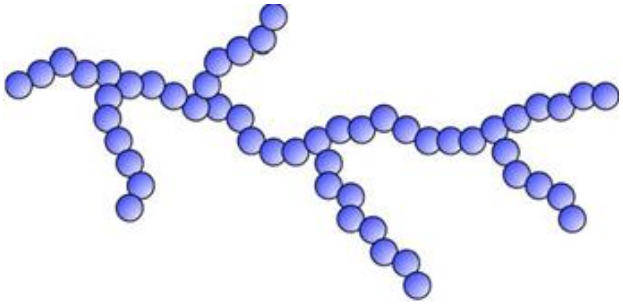


Figure I.4 : polymère ramifié

- **Polymères réticulés :**

L'introduction de liaisons covalentes entre chaînes de polymères linéaires ou ramifiés aboutit à la troisième famille, les polymères réticulés ou « crosslinked polymères ». Paul Flory a étudié le premier ces nouvelles architectures dès le début des années 1940. Elles définissent aujourd'hui le domaine communément appelé des thermodurcissables. Les résines époxy et les caoutchoucs sont des exemples de systèmes polymères réticulés.

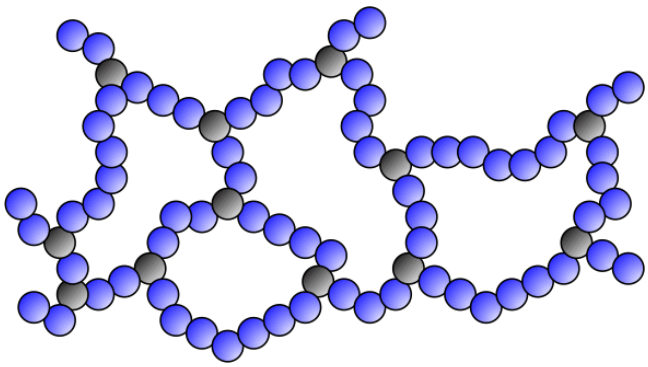


Figure I.5 : polymère réticulé

c. Classification selon la structure chimique

La structure chimique des motifs permet une classification des composés macromoléculaires en homopolymères et copolymères.

- **Homopolymères :** sont des polymères ayant un seul monomère utilisé.
- **Copolymères :** sont des polymères constitue de deux ou plus de monomères utilisés, on peut trouver copolymères statique, greffe, alterné et bloc. [8]

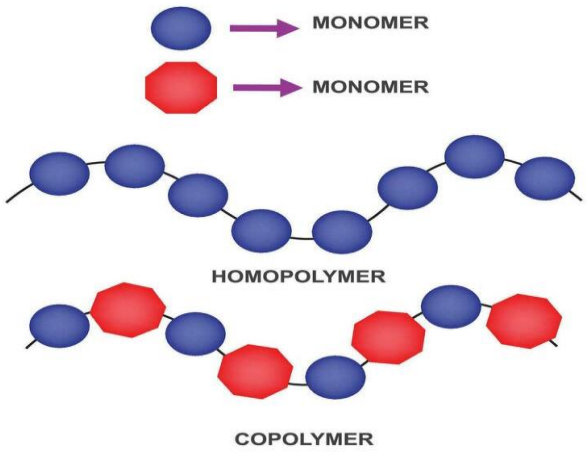


Figure I.6 : Différence entre homopolymère et copolymère. [8]

d. Classification selon le comportement physique

- **Amorphe** :

A l'état amorphe les atomes sont placés de est façon plus irrégulière dans lesquels on ne peut construire aucun réseau à distance. Sa structure inaccessible par les rayons X ou par la diffraction électronique, il est plus difficile à étudier.

Les matériaux amorphes comprennent en dehors des verres de nombreux polymères de poids moléculaire élevé, quelques composés inorganiques et un petit nombre d'éléments chimiques. [9]

- **Cristallin :**

L'état cristallin est caractérisé par l'existence d'un ordre à distance. Les chaînes ayant adopté une conformation régulière en zigzag plan ou en hélice, s'empaquettent de façon ordonnée et compacte. On connaît une grande diversité de formes cristallines mais la plus répandue est la lamelle.

Les polymères cristallisent lorsqu'ils ont une structure régulière. Comme il réside souvent des irrégularités (des ramifications par exemple), le polymère ne cristallise que partiellement. [10]

- **Semi cristallin :**

Les matières semi-cristallines ont une structure moléculaire hautement ordonnée, avec des points de fusion très précis. Elles ne ramollissent pas à mesure que la température augmente, mais restent dures jusqu'à ce qu'une certaine quantité de chaleur soit absorbée, puis se transforment rapidement en un liquide à basse viscosité. Elles ont une excellente résistance chimique. Les semi-cristallines renforcées ont des propriétés haute- températures bien meilleures, et conservent des niveaux de résistance et de rigidité. [11]

e. Classification selon le comportement thermique

Sur échelle de comportement thermique on trouve trois types des polymères qui sont :

- Les thermoplastiques.
- Les thermodurcissables.
- Les élastomères.

- **Polymères Thermoplastiques :**

D'un point de vue général, des polymères amorphes ou semi-cristallins, formés de macromolécules linéaires ou peu ramifiées. On qualifie ces chaînes d'insaturées au sens où elles sont susceptibles de polymérisation supplémentaire. Les thermoplastiques s'assouplissent à la chaleur, deviennent flexibles et malléables. En durcissant le refroidissement, ils sont recyclables thermoplastiques. Les liaisons des macromolécules de base sont des liaisons faibles, qui se cassent sous l'influence de la chaleur ou de fortes contraintes et permettent aux différentes chaînes de glisser les unes par rapport aux autres pour changer de forme. [12]

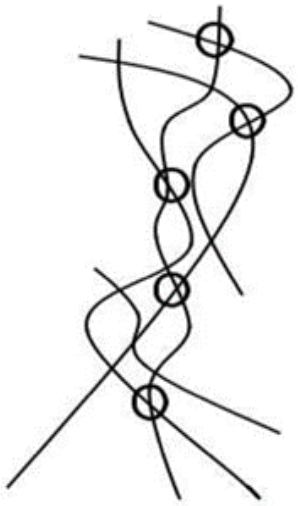


Figure I .7 : Thermoplastique

- **Polymères Thermodurcissables**

Les thermodurcissables sont des plastiques qui prennent une forme définitive au premier refroidissement. La réversibilité de forme est impossible car ils ne se ramollissent plus une fois qu'ils sont moulés. Sous de fortes températures, ils se dégradent et brûlent.

Les molécules de ces polymères sont organisées en de longues chaînes dans lesquelles un grand nombre de liaisons chimiques solides et tridimensionnelles ne peuvent pas être rompues et se renforcent quand le plastique est chauffé.

La matière thermodurcissable garde toujours sa forme en raison de ces liaisons croisées et des pontages très résistants qui empêchent tout glissement entre les chaines. [13]

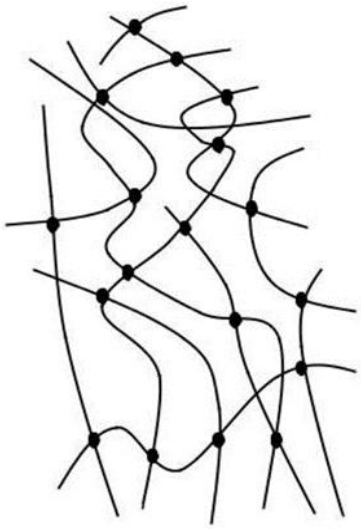


Figure I .8 : thermodurcissable

- **Elastomères**

Un élastomère est un matériau amorphe, à l'état de repos, il est formé de longues chaînes moléculaires qui sont en courant de recourber les unes sur les autres. Les molécules libres sont libres de bouger les unes par rapport aux autres et peuvent se déformer sous l'effet de contrainte. En effet, cet élément est utilisé dans la production de coussins, de certains isolants, de semelles de chaussures ou de pneus. [13]

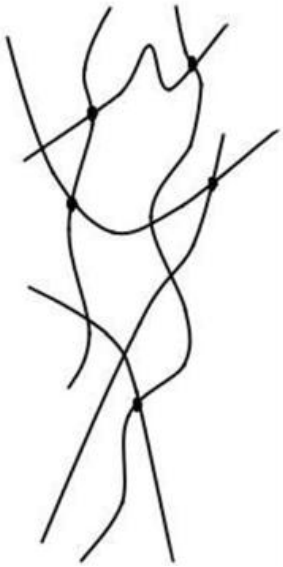


Figure I .9 : Elastomères

4. La polymérisation

La polymérisation c'est une réaction entre les monomères pour former un produit final appelé polymère. [14]

Cette polymérisation des monomères ne conduit pas forcément à un seul produit, grâce à la masse molaire d'un polymère et de la valeur de « n » qui n'est pas connue. [15]

Lorsque ce degré de polymérisation (DP) est inférieur à 30, on parle sur d'oligomère et s'il est supérieur à 30, on parle sur un polymère. [16]

4.1. Les réactions de polymérisation

4.1.1. Polymérisation en chaine

La caractéristique commune des réactions de polymérisation en chaîne, qui les distingue des polycondensations, est la formation de centres actifs (intermédiaires réactionnels) ne préexistant pas dans le monomère. Ces centres actifs ont une réactivité très

différente de celle des monomères. Ils fixent en général de nombreuses molécules de monomère, et la croissance du polymère s'effectue essentiellement par ces additions successives. [17]

La « chaîne cinétique » commence par l'élaboration du centre actif qui constitue le site d'amorçage, capable d'attaquer une première molécule de monomère. L'ensemble de ces deux événements constitue la réaction d'amorçage proprement dite. La molécule formée reste porteuse d'un centre actif de même nature et est donc capable d'attaquer une nouvelle molécule de monomère, et ainsi de suite. La chaîne cinétique se poursuit donc par un grand nombre de réactions de cette nature, dites réactions de propagation. Elle se termine par la destruction du centre actif, dite réaction d'arrêt ou de terminaison. La chaîne cinétique peut aussi être coupée par quelques réactions de transfert, où l'extrémité active se transfère de la chaîne macromoléculaire en croissance à une autre molécule, dite agent de transfert, qui devient à son tour active. [18]

Selon la nature du centre actif qui provoque l'addition des motifs successifs, on peut classer toute polymérisation en chaîne dans l'un des sous-groupes suivants :

- Polymérisation radicalaire ;
- Polymérisation anionique ;
- Polymérisation cationique ;
- Polymérisation par coordination (amorcée par des complexes des métaux de transition).

Dans le premier cas, le centre actif est un radical libre. Dans les trois derniers cas, l'extrémité active de la macromolécule peut être associée à un contre-ion ou bien à un complexe de coordination. C'est le dernier type de polymérisation qui, à présent, est le plus important sur le plan industriel. [19]

4.1.2. La polymérisation par étape (Polycondensation)

Les réactions de polycondensation sont des réactions par étapes : la macromolécule est construite suite aux réactions successives entre les groupements terminaux de molécules monomères. La poursuite du processus jusqu'à l'obtention d'un polymère peut avoir lieu par ajouts progressifs d'autres molécules monomères ou par réaction entre oligomères. Une des particularités de la polycondensation est l'élimination, au cours de la réaction d'un tiers constituant. Il s'agit le plus souvent de molécules d'eau ou d'alcool

Le nombre de groupes fonctionnels qui peuvent réagir pour donner le polycondensat est appelé fonctionnalité f. Il est bien évident qu'avec des composés monofonctionnels, on ne

peut pas obtenir de polymères, on obtient un composé normal. Pour que cela soit possible il faut que les monomères aient une fonctionnalité égale ou supérieure à 2

Lorsqu'un monomère ou un mélange de monomère possède une fonctionnalité moyenne égale à 2, on obtient des polymères linéaires thermoplastiques, fusibles et solubles dans les solvants organiques. Si la fonctionnalité moyenne est supérieure à 2, la polymérisation conduit à des structures d'abord ramifiées, puis réticulées, d'où la formation de réseaux tridimensionnels infinis. Chaque molécule de monomère de fonctionnalité supérieure à 2 génère un point de réticulation chimique reliant plusieurs chaines de polymères entre elles

4.2. Degré de polymérisation (Dfn)

On appelle degré de polymérisation le nombre moyen de motifs par chaine, il est caractérisé par la masse molaire du polymère M et la masse molaire du monomère M_o, alors on peut calculer le degré de polymérisation par la relation suivante [15]

$$Dfn=\frac{M}{M_o}$$

- **Dfn** : degré de polymérisation.
- **M** : masse molaire du polymère.
- **M_o** : masse molaire du monomère

5. Comportement des polymères

Le comportement mécanique des polymères est caractérisé par une très grande diversité apparente. En effet, pour les mêmes conditions d'utilisation, et d'un point de vue technologique, on peut trouver des polymères qui sont, soit rigides fragiles, soit ductiles, soit caoutchoutières. Ainsi, dans la famille des polymères, on peut retrouver un grand nombre de types de comportement : visco élastique, visco plastique, hyper élastique, durcissant, en dommageable.

Cette diversité se retrouve, pour un même polymère, si l'on fait varier certaines de ses caractéristiques, ou simplement ses conditions d'utilisation. Il peut être rigide fragile, ductile ou élastique etc.

Ceci ne veut pas dire que le comportement d'un polymère est variable, voire incontrôlé. Ce sont les paramètres contrôlant son comportement et les processus élémentaires envisageables qui sont nombreux. [20]

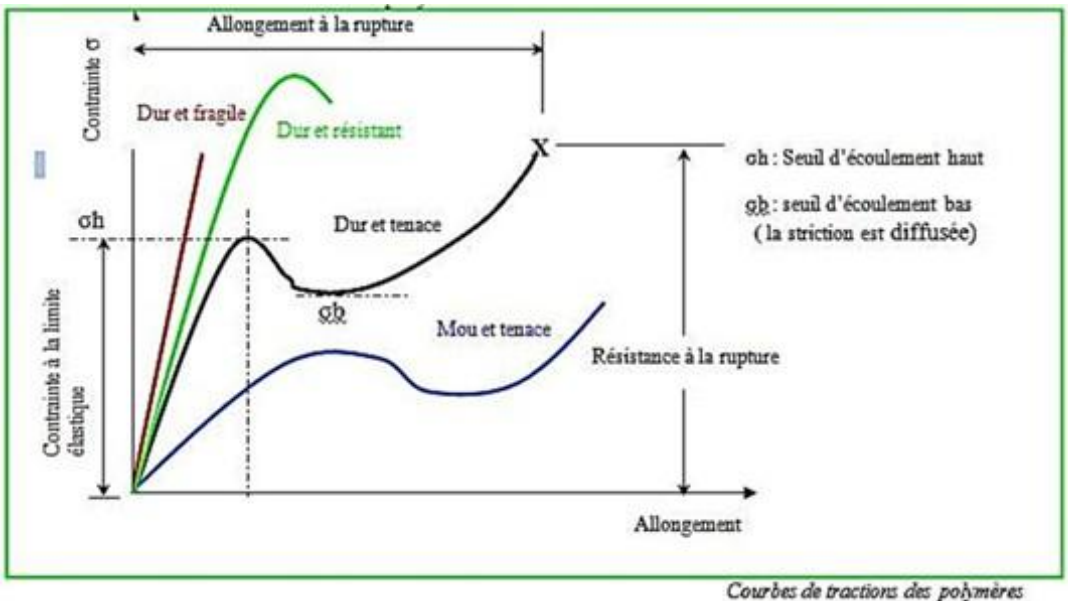


Figure I.10 : Comportement des polymères

5.1. Les paramètres influents

Les paramètres importants quant aux propriétés mécaniques des polymères peuvent être liés au polymère mais aussi aux conditions de mise en œuvre et aux conditions de sollicitation (sens, vitesse) ou d'environnement (température, pression, milieu environnant).

L'ingénieur doit donc, pour gérer les polymères et leur comportement, prendre l'habitude de S'informer au mieux sur les résines qu'il emploie, à savoir sur :

- L'architecture du polymère ;
- La formulation du polymère ;
- La mise en œuvre du matériau ;
- Les conditions d'utilisation.

De toute évidence tous ces paramètres ne sont pas tous indépendants puisque, dans une certaine mesure, la nature des chaînes conditionne leur organisation et leur comportement. [20]

5.1.1. L'architecture du polymère

La nature et le nombre de Co-monomères sont les premiers points à prendre en compte ; En effet, c'est le choix des monomères qui conditionne la souplesse des enchaînements covalents du squelette des chaînes et en partie leur cohésion, par les interactions physico chimiques inter chaînes que les substituants autorisent.

Il faut aussi prendre en compte la nature des chaînes ; leur tacticité, leur linéarité, le

taux et les longueurs de branchements, la nature des enchaînements des monomères (statistique, bloc, alterné) dans le cas des copolymères, la réticulation.

Enfin la longueur des chaînes conditionne leur capacité à développer des interactions « physiques », par exemple les enchevêtrements, qui interviennent dans la tenue mécanique du matériau final. [20]

5.1.2. La formulation du polymère

Un polymère industriel est toujours formulé, soit pour le stabiliser en cours de mise en œuvre, soit pour faciliter sa transformation, soit pour ajuster ses propriétés finales. Il convient donc d'essayer de connaître au mieux la nature et les taux d'additifs divers, d'éléments de mélanges et l'existence d'un agent de couplage entre phases. Il s'agit parfois d'un troisième polymère greffé qui stabilise plus ou moins la dispersion des phases et participe au transfert des contraintes d'une phase à l'autre. [20]

5.1.3. La mise en œuvre

La mise en œuvre peut modifier :

- L'architecture du matériau, c'est-à-dire : la nature des chaînes en provoquant des ramifications ou des réticulations ; la longueur des chaînes par dégradation.
- La formulation en consommant des additifs ;
- L'organisation des chaînes en induisant la microstructure : extension et orientation moléculaire ; cristallisation.
- L'organisation spatiale des constituants : répartition et orientations des charges. [20]

5.1.4. Les conditions d'utilisation

En toute généralité la réponse d'un polymère peut dépendre :

- Du type de sollicitation : traction, compression ou cisaillement ;
- De la température qui est un paramètre primordial que nous allons détailler ;
- De la vitesse de sollicitation qui est d'importance équivalente à celle de la température, il est important de le noter dès à présent ;
- De la pression (du moins à haute pression) ;
- Du taux de déformation, car la déformation se traduit par une évolution structurale et donc une évolution des propriétés ;
- Du passé thermomécanique, c'est à dire d'une éventuelle dégradation pendant la mise en œuvre

- De l'environnement. Dans certains cas le taux d'humidité peut changer le comportement des polymères hydrophiles ; Des hydrocarbures peuvent gonfler le matériau.

Tous les polymères ne sont pas sensibles dans les mêmes proportions à chacun de ces paramètres. Il convient donc de les traiter au cas par cas.

5.2. Les propriétés mécaniques des polymères

Les propriétés mécaniques décrivent le comportement des matériaux soumis à des sollicitations telles que pressions, étirement, frottement, cisaillement, chocs ou sous effets de la pesanteur.

Certains polymères sont appréciés pour leurs stabilités dimensionnelles, d'autres comme les élastomères pour leur élasticité qui leurs confèrent une excellente capacité d'absorption des chocs.

5.2.1. La limite élastique

Certains polymères ne représentent pas de limite élastique évidente, c'est le cas des polymères fragiles pour lesquels l'échantillon rompe au cours du stade viscoélastique, ou biens des élastomères caractérisés par leur comportement hyperélastique. [21]

Lorsqu'une limite élastique se produit, en général pour une déformation de l'ordre de quelques pour cents, elle se manifeste :

- Soit sous la forme d'un maximum local de la courbe représentant l'évolution de la contrainte vraie en fonction de la déformation vraie ;
- Soit sous la forme d'un brusque changement de sa pente.

5.2.2. La viscoélasticité

Les polymères sont des matériaux typiquement viscoélastiques : ils comportent une composante élastique, réversible conservative, doublée d'une composante visqueuse, Irréversible dissipative. [22]. Autrement dits ; le comportement d'un matériau viscoélastique linéaire est intermédiaire entre celui d'un solide élastique idéal symbolisé par un ressort de module E (ou G) et celui d'un liquide visqueux newtonien symbolisé par un amortisseur de viscosité η.

5.2.3. La plasticité des polymères

Après les déformations élastique et viscoélastique d'un polymère sollicité, il survient un comportement plastique dont il résulte ce qu'on appelle de l'endommagement. Au niveau macroscopique, les phénomènes de déformation plastique se traduisent principalement par l'apparition de bandes de cisaillement et/ou de craquelures. [23]

5.2.4. Mécanisme de déformation plastique

- **Les bandes de cisaillement**

Lorsque l'on déforme un matériau polymère par cisaillement, ce dernier peut réagir de deux manières différentes. La déformation se répartit soit de manière homogène, comme c'est le cas avec la plupart des polymères thermoplastiques, soit elle est fortement localisée et visible sous forme de fines bandes, appelées bandes de cisaillement (shear band en anglais). Leur épaisseur varie de quelques micromètres à un millimètre. [23]

- Les craquelures

Une craquelure est constituée majoritairement de vacuoles (zones de vide pouvant atteindre 30 à 40 % du volume total) et autour desquelles on observe des fibrilles (chaînes macromoléculaires orientées). Cette dernière est le fruit d'un processus de transformation d'énergie. En effet, les deux surfaces de part et d'autre de la craquelure emmagasinent des énergies de surface de rupture ; énergie auparavant stockée sous forme élastique dans le matériau. Donc les craquelures sont bénéfiques car elles absorbent l'énergie mécanique, renforçant ainsi le polymère et évitant parfois la rupture. [23]

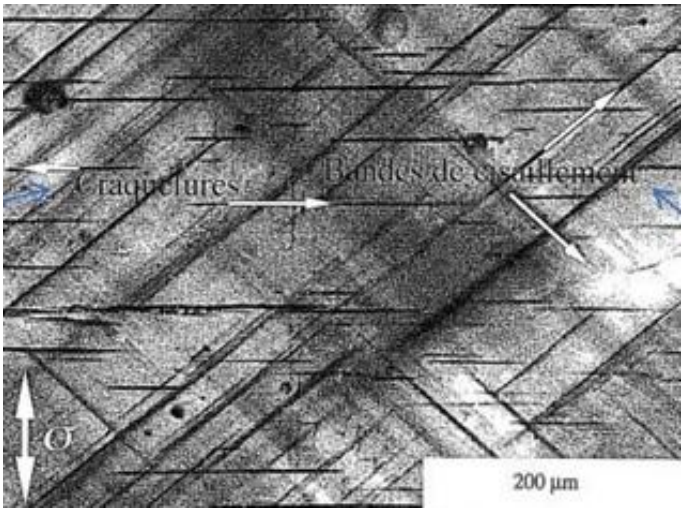


Figure I.11: Bandes de cisaillement et craquelures. [23]

5.3. Propriétés thermiques des polymères

Lorsqu'on parle de propriétés thermiques d'un polymère, on se réfère à la façon dont il réagit à une sollicitation. Ainsi, les propriétés thermiques décrivent le comportement du matériau vis- à-vis de la chaleur.

5.3.1. Transition de phase d'un polymère

On entend par transition un changement de comportement qui se traduit par des modifications structurales, et ce sous l'effet de la variation d'un paramètre extérieur. Dans notre cas, le paramètre peut être la température ou une sollicitation mécanique plus ou moins rapide

5.3.2. Transition vitreuse

Les polymères ont des propriétés viscoélastiques dépendantes de T°. Il existe une température dite de transition vitreuse (Tg).

Si **T>Tg** le polymère est caoutchteux

Si **T<Tg** le polymère est vitreux

Il n'existe pas de rupture nette entre l'état vitreux et l'état caoutchouteux. La transition ne se fait pas brutalement mais sur une plage de température autour de Tg. **Figure.I.14**

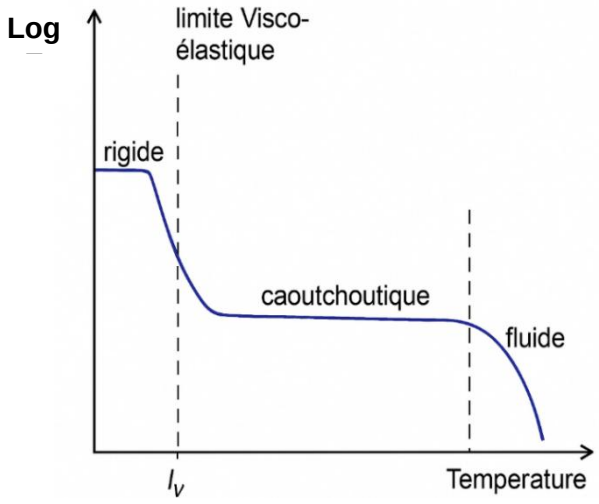


Figure I.12 : Schématisation de la transition vitreuse d'un polymère

6. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)

Le PMMA a été produit pour la première fois en 1933, par la société Röhm and Haas. Les plus grandes marques de PMMA sont Altuglas, Plexiglas et Daïkon.

Le PMMA est un polymère thermoplastique transparent, obtenu par la

polymérisation du monomère méthacrylate de méthyle, il est soluble dans un certain nombre de solvants. Sa transparence, son aspect visuel et sa résistance aux rayures font que le PMMA peut être considéré comme une alternative légère au verre. Il est parfois appelé verre acrylique.

Le livré sous différentes formes : plaques coulées, joncs, disques, bâtons, poudres et granulés à mouler par injection et extrusion, poudres pour peintures et vernis, émulsions, sirops, demi-produits extrudés. Sa formule chimique est :$(C_5\ O_2\ H_8\ )$ n.

Il peut remplacer le polycarbonate (PC) dans des applications qui nécessitent davantage de transparence, de résistance aux UV et ode résistance aux rayures. [24**]**

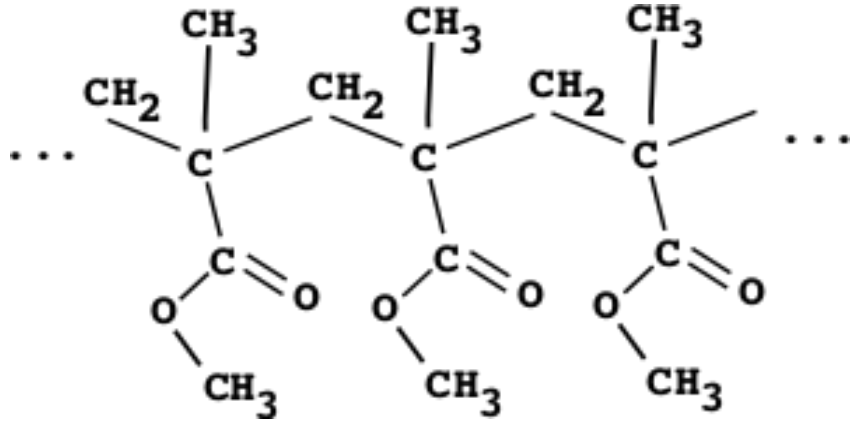


Figure I.13 : La structure du PMMA

6.1. Monomères constitutifs

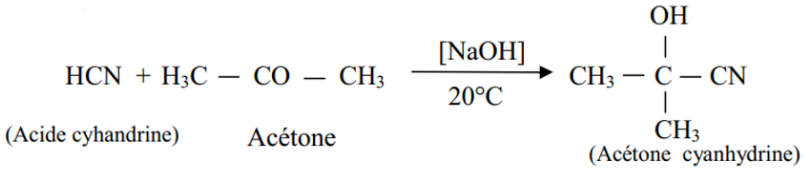
a. Méthacrylate de méthyle

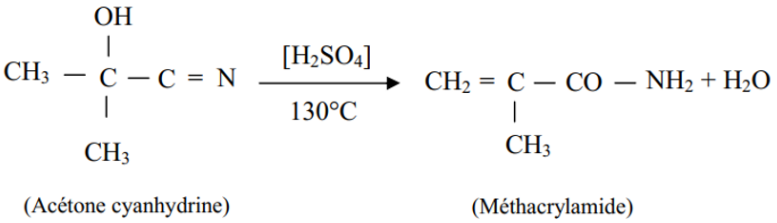
Le méthacrylate de méthyle (MMA) est le monomère principal des polymères méthacryliques. [9]

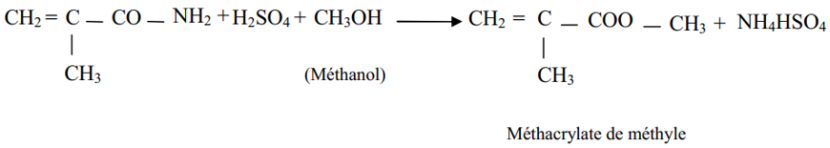
Il est préparé selon deux procédés principaux :

- Transformation de la cyanhydrine de l'acétone en milieu sulfurique en sulfate de méthacrylamide, puis estérification après hydrolyse en présence de méthanol ;
- Oxydation de l'isobutane en méthacroléine puis en méthacrylate de méthyle [25]

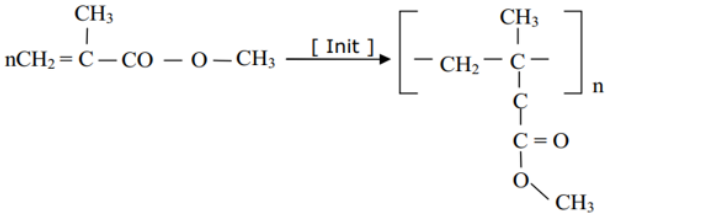
b. Les réactions chimiques pour produire le MMP sont [26] :

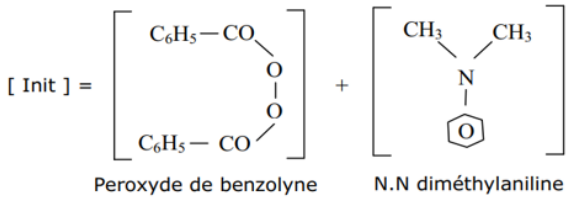






c. Les réactions chimiques pour produire le poly méthacrylate de méthyle [26] :





6.2.Propriétés du poly méthacrylate de méthyle

6.2.1. Propriétés physiques du PMMA

- Le PMMA est surtout connu pour ses propriétés optiques exceptionnelles. Ce polymère amorphe est d'une transparence remarquable, dans le visible 380 à 780 nm, l'absorption de lumière n'atteint que 50% pour une épaisseur de 3 mm [27]
- Le PMMA peut aisément se colorer y compris dans des teintes fumées pour vitrage [27].
- Le PMMA est hygroscopique : l'absorption d'eau en 24 h atteint 0,25% [27].

- Le PMMA a une densité de [28] :

✓ 1,195 à 0°C

✓ 1,190 à 20°C

✓ 1,188 à 25°C

- Le PMMA a d'excellentes résistances aux agents atmosphériques [29].

6.2.2. Propriétés mécaniques du PMMA

- Le PMMA est un polymère amorphe dont la température de transition vitreuse variée 110 à 135°C selon les produits, c'est à dire qu'à température ambiante il sera dur, rigide, cassant avec faible allongement [27].
- Fluage : son fluage est assez limité. Au-delà de contraintes critiques, le PMMA est sujet au fendillement (crazing). Ce phénomène est même accentué en présence d'agents agressifs (alcools, essences…) [27].
- Choc : la résistance au choc est relativement faible et le polymère est cassant [26].
- Dureté : le PMMA se raye et les entretiens répétés peuvent altérer la qualité de surface mais inversement il se polit très facilement [27].
- Son module d'élasticité en traction est de 7,7 à 13 Gpa [30].
- Sa contrainte de rupture en traction est de 65 à 77 Mpa [30].
- Son module de flexion est de 2,28 à 3,32 Gpa [30].
- Sa contrainte de la rupture en flexion 84 à 110 Mpa [30].
- Excellente tenue aux ultra-violets d'où une bonne résistance au vieillissement [31].

6.2.3. Propriétés thermiques

- Le PMMA est combustible et brûle lentement sans fumée excessive [27].
- La température maximale d'utilisation est faible < 80°C [27].
- La température de fusion est de 210 à 240°C [27].
- La température de transition vitreuse est 110 à 135°C [27].
- La température de résistance continue est de 85°C [27].
- La conductivité thermique : 0,19 W/ m.K [26].
- Le cœfficient de dilatation thermique : 0,7-0,8.10-4 K-1 [27].

6.2.4. Propriétés chimiques

- Le PMMA est insipide et sans odeur et reconnu pour ses qualités alimentaires [27].

- Jusqu'à 60°C, le PMMA résiste assez bien aux acides organiques et minéraux dilués ainsi qu'aux solutions alcalines diluées mais il est attaqué par les produits courants comme : l'acétone, l'alcool, le pétrole, le phénol, le carburant d'avion, le méthanol à. ;30%...etc. [27].
- Le PMMA peut être exposé à l'extérieur sans problème [32].
- Les résistances aux intempéries sont très bonnes [32].

6.3. Les différents procèdes d'élaboration de PMMA

6.3.1. Injection

C'est le procédé le plus employé, mais il demande quelques précautions particulières : une bonne régulation thermique des zones de chauffage, des précautions pour éviter les phénomènes d'électricité statique, une grande propreté des locaux et des équipements et une matière à mouler parfaitement sèche. Les pressions peuvent atteindre 1500 bars. Le risque de dégradation par dépolymérisation est grand avec départ du monomère allergène.

On évitera les surchauffes et les temps à hautes températures trop longs, on utilise 180°C pour les résines molles, et de 210 à 240°C pour les poudres et granulés.

6.3.2. Extrusion

Extrusion des poudres se fait à températures entre 160 à 220°C. Le refroidissement de l'objet extrudé en PMMA est assuré par de l'air froid et non par de l'eau, pour éviter tout choc thermique à la matière.

6.3.3. Thermoformage

Thermoformage des plaques coulées s'effectue dans des étuves à air chaud, à rayonnement infrarouge ou sous vide pour les plaques extrudées.

Le thermoformage s'effectue à températures entre 130 à 160°C

6.3.4. Usinage

Ce procédé est particulièrement aisé, puisque les machines habituelles de mécanique et de travail du bois sont utilisables. Il convient d'éviter un échauffement de la matière en cours d'usinage par une lubrification et un refroidissement localisé à l'aide d'eau pure.

6.3.5. Dissolution par voie de solvants organiques

Ce procédé consiste en la dissolution des granulés de PMMA dans un bain de solvant permettant l'obtention d'un solide cristallisé à la fin du processus d'évaporation du solvant.

6.4. Utilisation de PMMA

Le PMMA est utilisé dans de multiples domaines allant des loisirs au bâtiment et à l'aéronautique. Ses principales utilisations sont les suivantes [32] :

Les applications industrielles : Cadrans, hublots et capots de machines à laver, chaînes hifi, portes de fours à micro-ondes, les écrans de contrôle industriel, les synoptiques de contrôle du trafic routier et ferroviaire.

L'ameublement et décoration : Salons, tables, ébénisterie, escaliers, mobiliers hospitaliers, couveuses.

Le sanitaire : Baignoires, bacs à douche, lavabos (pièces thermoformées et colorées). Le bâtiment concernant tout particulièrement :

- Les parties transparentes des immeubles modernes (garde-corps de balcon, pare-soleil, brise vent).
- L'éclairage : dômes, couples, voûtes, survitrage.
- La réalisation de toitures, vérandas, parois de locaux industriels, pour lesquels on utilise le PMMA extrudé.
- Les loisirs : articles de publicité : enseignes, présentoirs, affiches…
- L'optique et l'électronique : Les fibres optiques (l'automobile, aviation, l'informatique, les connections industrielles). En optique, le PMMA est utilisé pour les lentilles, les épiscopes… L'électrotechnique : pour des applications telles que les condensateurs, enrobage de composants, supports divers.
- La médecine : il a une bonne comptabilité avec le tissu humain :
- Chirurgies cosmétiques pour réduire de manières permanentes des rides.
- Objectifs intraoculaires de rechange dans l'œil : verre de contact, lentilles. L'aéronautique : utilisé dans les verrières, hublots, capots d'avions.

6.5. Les avantages et les inconvénients du plexiglas

6.5.1. Avantages

Les avantages du plexiglas sont [27] :

- Transparence exceptionnelle,

- Bonne tenue aux ultra-violets,
- Surface brillante,
- Thermoformage aisé,
- Possibilité de coulée,
- Facile à coller,
- Excellentes propriétés optiques,
- Bonne résistance aux chocs.

6.7.2 Inconvénients

Les inconvénients du plexiglas Sèvont [27] :

- Cassant, fragile, rayable,
- Faible tenue en température limitée (80°C),
- Résistance chimique très moyenne,
- Fendillement sous charge possible,
- Faible résistance aux hydrocarbures et aux solvants,
- Inflammabilité,
- Attraction de poussières.

7. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons fait une synthèse bibliographique sur les polymères en générale et sur les thermoplastiques en particulier, leurs ampleurs et leurs larges gammes d'application, cependant ces matériaux sont complexes par leurs structures en comparaison avec les matériaux métalliques.

CHAPITRE II : Vieillissement des polymères

Introduction

Les polymères ont une large gamme d'applications, leur propriété intrinsèque leurs permettent de prendre toutes les formes, toutefois, ils sont plus ou moins aisément dégradable pendant leurs mises en forme et pendant leur durée de vie.

1. Vieillissement des polymères

On appelle vieillissement toute altération lente et irréversible des propriétés d'un matériau, résultant de son instabilité propre ou d'effets de l'environnement. Cette altération peut concerner la structure chimique des macromolécules ou des adjuvants (vieillissement chimique), la composition du matériau (pénétration ou départ de petites molécules), ou son état physique (taux de cristallinité, fraction de volume libre, contraintes internes, etc.). [33].

1.1 . Vieillissement physique

Nous conviendrons d'appeler vieillissement physique tout processus conduisant à une altération des propriétés d'utilisation du matériau sans qu'il y ait modification chimique de ce dernier. On reconnaîtra donc un vieillissement physique par l'absence de modifications de la structure chimique :

- **Soit à l'échelle moléculaire**

Par analyse élémentaire, par spectrométries IR, UV, RMN ;

- **Soit à l'échelle macromoléculaire**

Pas de modification de la distribution des masses moléculaires, ni de la densité de réticulation. Le vieillissement physique peut résulter :

- De modifications de la configuration spatiale des macromolécules (relaxations d'enthalpie, de volume, d'orientation, de contrainte ; cristallisation ;) ;
- De phénomènes de transport (pénétration de solvants, migration d'adjuvants) ;
- De phénomènes de surface (fissuration en milieu tensioactif)

1.1.1. Vieillissement sans transfert de masse

1.1.1.1.Vieillissement par relaxation de volume et d'enthalpie

Les variations de volume et d'enthalpie sont en fait deux aspects différents (mais parallèles) d'un même phénomène d'évolution de la configuration du réseau macromoléculaire à l'état vitreux. Lorsque, au cours de sa mise en œuvre, le polymère est refroidi, sa viscosité augmente brutalement lors du franchissement de la zone de transition vitreuse ; la mobilité moléculaire devient trop faible pour que le polymère adopte sa configuration d'équilibre, le matériau « se fige » avec un excès de volume et d'enthalpie. À une température pas trop basse au-dessous de *Tv,* la mobilité résiduelle va cependant permettre une évolution du matériau vers l'équilibre. Cette évolution est Appelée vieillissement par relaxation de volume (abrégé en VRV), dont les principales caractéristiques sont les suivantes :

Le VRV n'existe, par définition, qu'à l'état vitreux.

La vitesse de VRV devient nulle aux températures inférieures à, température juste au-dessous de, car a cette température, la mobilité locale qui est le "moteur" du vieillissement, devient négligeable.

Le VRV est auto ralentie puisque la vitesse d'évolution est directement fonction de la mobilité, elle-même liée à la fraction de volume libre qui diminue au cours du processus ;

Le VRV est un phénomène très général, qui se manifeste dans toutes les substances amorphes à l'état vitreux, du glucose au verre minéral ;

La vitesse et l'amplitude du VRV sont d'autant plus grandes que le polymère est initialement loin de l'équilibre, c'est-à-dire, essentiellement, qu'il a été refroidi rapidement à partir de l'état liquide ou caoutchoutière. [33]

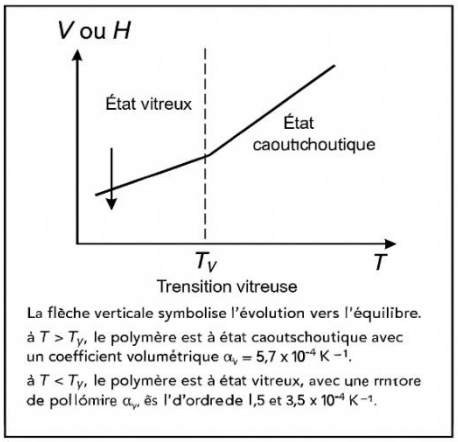


Figure II.1 : Variation avec la température du volume V ou de l'enthalpie H d'un polymère amorphe

1.1.1.2. Vieillissement par Relaxation d'orientation

Lorsque, au terme des opérations de mise en œuvre, les macromolécules sont « figées » dans une configuration orientée, elles tendent à revenir à l'équilibre (pelote isotrope) dès que les conditions permettront une certaine mobilité moléculaire (température voisine de Tg ou supérieure, plastification par un solvant, etc.) [33].

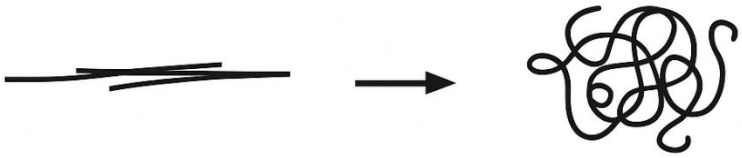


Figure II.2 : Schématisation d'une relaxation d'orientation

Sur le plan pratique, ce type de vieillissement se traduit essentiellement par des modifications dimensionnelles : on observe un retrait dans la direction d'orientation et un gonflement dans les directions perpendiculaires (si l'orientation est directionnelle).

On rencontre également des cas de vieillissements par relaxation de contrainte avec des caractéristiques très similaires, la conséquence principale étant une déformation des pièces, accélérée par une élévation de température. [33].

1.1.1.3. Vieillissement par Post cristallisation

Dans le cas d'un polymère semi-cristallin, on sait que le taux de cristallinité maximal n'est atteint qu'au terme de recuits prolongés. Le vieillissement thermique à une température comprise entre celle de fusion et celle de transition vitreuse (TF > T> Tv) d'un polymère mis en œuvre dans des conditions normales (c'est-à-dire ayant subi une trempe plus ou moins brutale) pourra, dans ce cas, se traduire par une augmentation du taux de cristallinité (Post cristallisation), avec des conséquences bien connues, en particulier sur l'augmentation de la contrainte au seuil d'écoulement et sur le retrait, la phase cristalline étant plus compacte que la phase amorphe. [33].

1.1.1.4. Vieillissement par chocs thermiques

Les matériaux polymères sont des isolants thermiques. Soumis à des variations rapides de température, ils vont donc subir des dilatations différentielles liées aux gradients de température dans l'épaisseur, ou à la coexistence de phases ayant des coefficients de dilatation très différents (composites à fibres de verre ou de carbone, polymères contenant des charges minérales, etc.). Le vieillissement « par chocs thermiques » résulte en fait d'un endommagement mécanique et peut être en principe prédit si l'on dispose des données

relatives à la diffusivité thermique, à la dilatation et à la loi de comportement mécanique du matériau dans l'intervalle de température étudié. [33].

1.1.2. Vieillissement par absorption de solvant

Lorsque l'environnement contient une espèce miscible au polymère, ce dernier l'absorbe jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimiques soit atteint. S'il s'agit d'une espèce peu soluble, ce qui est généralement le cas des gaz permanents (Oxygène, Hydrogène), les conséquences sont négligeables. Par contre, lorsqu'il s'agit d'une espèce relativement soluble (solvants, y compris l'eau), les effets sur le comportement mécanique peuvent être importants. [34].

La pénétration des solvants au sein d'un matériau est gouvernée par les lois de la diffusion qui peuvent prendre des expressions diverses (Fick, Langmuir,) et parfois complexes si le diffusant modifie la perméabilité de la matrice au fur et à mesure de sa pénétration (plastification, réaction chimique). Les principaux types de comportements observables sont résumés à **Figure II.3**

On distingue les cas suivants :

- La courbe 1 représente l'interaction physique pure, elle est réversible après du moins du point de vue gravimétrique et en considérant un polymère initialement insoluble dans le milieu considéré ;
- La courbe 2 correspond à la réaction chimique conduisant à une augmentation de la masse sèche, c'est l'exemple de la réaction d'addition ou la réaction d'hydrolyse ;
- La courbe 3 présente la réaction chimique conduisant à une diminution de la masse sèche du polymère, après une certaine durée de vieillissement [35]. On peut attribuer ce cas de figure à des dégradations physiques ou chimiques ou à une hydrolyse du matériau. Des groupements chimiques peuvent être arrachés des chaînes du polymère et être évacués dans le solvant, ce qui explique une perte de matière et une baisse de la masse globale [36].

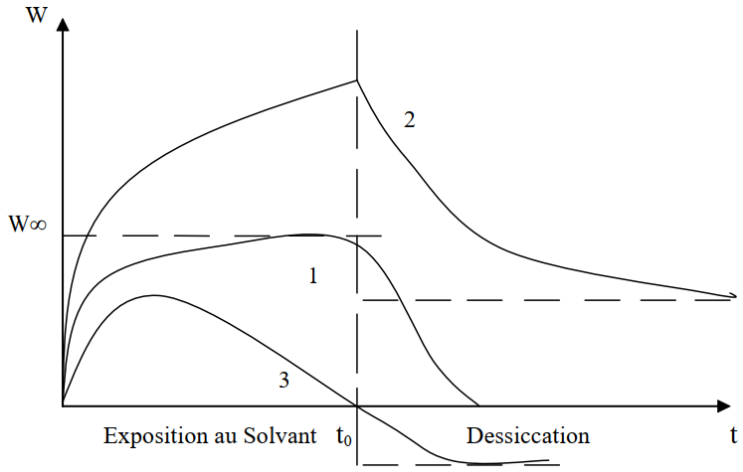


Figure II.3 : Courbe d'absorption ($t< t_0$) et désorption ($t> t_0$) [35].

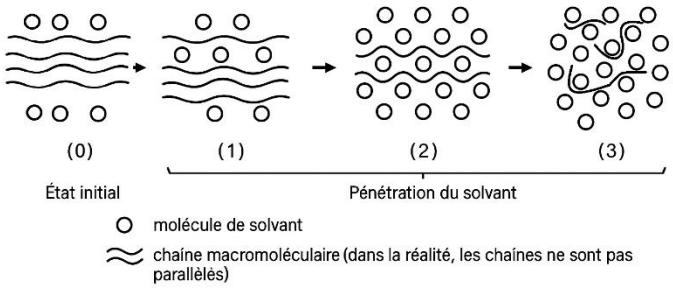


Figure II.4 : Schématisation de la pénétration d'un solvant dans un polymère

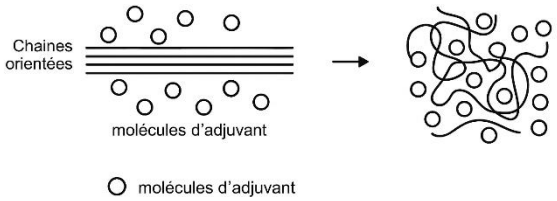


Figure II.5 : Schématisation d'une relaxation d'orientation induite par pénétration d'un solvant.

1.1. Vieillissement chimique

Il correspond à tout phénomène impliquant une modification chimique du matériau sous l'influence de son environnement d'usage. Dans la pratique ce vieillissement se superpose la plus souvent au vieillissement physique, et les deux phénomènes interfèrent.

1.1.2. Vieillissement thermochimique

On appel vieillissement thermochimique tout vieillissement chimique en atmosphère inerte ou dans l'air, dont la cinétique dépend essentiellement d'un paramètre externe : la température. Sur le plan pratique, on peut distinguer les cas suivants :

- **Dégradation à température très élevée : pyrolyse**

Ces cas, en pratique, ne sont rencontrés qu'accidentellement et relèvent en général du domaine de la combustion.

- **Dégradation à l'état liquide**

Les polymères industriels sont souvent relativement instables dans les conditions où est réalisée leur mise en œuvre (extrusion, injection, etc.). On peut distinguer les processus de dégradation purement anaérobies des processus d'oxydation se produisant essentiellement dans les machines de transformation au voisinage des zones d'alimentation et, éventuellement, des filières. Les températures de transformation constituent souvent un compromis entre l'exigence d'une fluidité élevée et la nécessité d'éviter une dégradation thermique très rapide. Même sans conséquences immédiates sur les propriétés physiques, une dégradation thermique limitée pendant la mise en œuvre peut avoir une grande influence sur le comportement ultérieur à long terme (consommation de stabilisant, création de nouvelles irrégularités structurales, etc.) [37].

- **Vieillissement dans les conditions d'utilisation**

C'est le cas le plus difficile à traiter en pratique, car il s'agit de processus extrêmement lents nécessitant, pour leur étude, le recours à des essais de vieillissement accéléré (avec les problèmes de représentativité des conditions opératoires), et souvent susceptibles de se combiner au vieillissement physique. Dans ce domaine, les processus d'oxydation ont souvent un rôle prédominant et l'on est en présence d'hétérogénéités à plusieurs échelles : morphologique et macroscopique. [38].

1.1.3. Vieillissement photochimique

L'acte primaire de tout processus photochimique est l'absorption d'un photon par le milieu. Cette absorption va porter l'espèce absorbante A à l'état excité [A]*, c'est-à-dire ayant un niveau électronique d'énergie élevée, donc conférant à la molécule une certaine réactivité qu'elle n'a pas dans l'état fondamental. On peut écrire ce processus :

$$A + h\nu \rightarrow [A]^*$$

- **hν** : énergie de photon.

Ceci conduit à distinguer deux familles de polymères :

- Ceux dont le motif structural régulier n'absorbe pas dans l'UV solaire **(λ > 300 nm),**

Dans ce cas, les problèmes de vieillissement photochimique sont exclusivement liés à l'existence

d'irrégularités structurales et d'impuretés absorbantes (variant fortement avec les conditions de polymérisation et de mise en œuvre), capables de photosensibiliser le polymère. Cette photosensibilisation ne peut être importante, compte tenu de la faible concentration des espèces réactives, que si ces dernières amorcent des processus en chaîne autoentretenus, ce qui est le cas de la photo-oxydation

- Ceux dont le motif structural régulier absorbe dans l'UV solaire, généralement à l'extrême limite : **(300 nm ≤ λ ≤ 330 nm).**

Dans ce cas, on peut s'attendre à l'existence d'une photochimie duale, liée à la coexistence de processus impliquant le motif monomère et de processus photosensibilisés par les impuretés et les irrégularités structurales. L'absorption se traduit par une atténuation de l'intensité lumineuse traversant l'échantillon. [38].

1.1.4. Vieillissement radiochimique

Par des radiations ionisantes de forte énergie (X, α, β, γ, neutrons). D'autres types de vieillissement chimique peuvent exister. On peut citer par exemple le vieillissement en milieu réactif, le vieillissement biochimique, le vieillissement sous contrainte mécanique conduisant à des coupures de chaines (mécanochimique), etc. [39]

1.1.5. Vieillissement hydrolytique

S'accompagnant d'une hydrolyse, entraîne des coupures statistiques des chaînes macromoléculaires du polymère, d'où une altération, à terme, des propriétés mécaniques. La réaction est généralement très lenteç

ç à température ambiante, la vitesse de l'action chimique élémentaire étant elle-même faible et le processus étant le plus souvent contrôlé par la diffusion (également lente) de l'eau dans le matériau. [39]

1.2.4. Les processus communs à tous les types de vieillissement chimique

1.2.4.1. Réactions de coupure statistique du squelette macromoléculaire

Une grande variété de mécanismes chimiques peut conduire à des coupures « statistiques », C'est-à-dire réparties de façon aléatoire sur les chaînes macromoléculaires. [40].

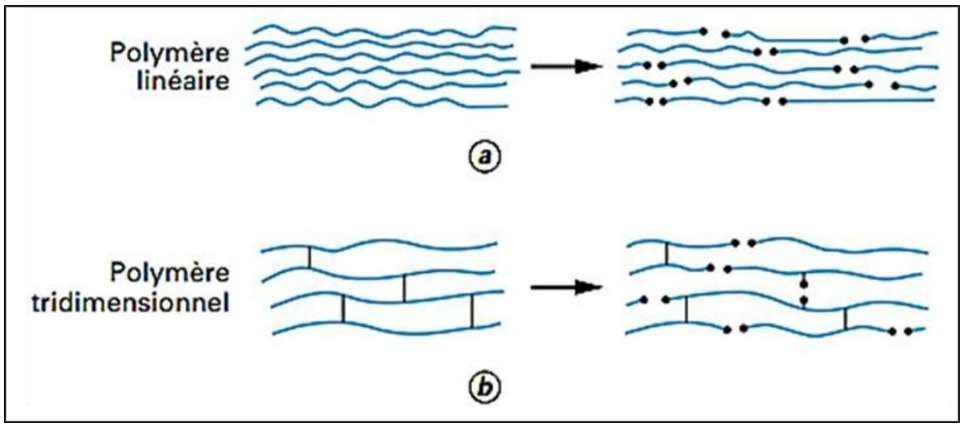


Figure II.6 : Processus de coupure statistique des squelettes macromoléculaires. [40].

1.2.4.2. Réactions de dépolymérisation

Les réactions de dépolymérisation sont, comme leur nom l'indique, l'inverse des réactions de polymérisation. Elles font donc intervenir une élimination séquentielle de molécules de monomère, à partir d'un site particulièrement instable préexistant (par exemple extrémité de chaîne), ou résultant d'une coupure statistique. [40].

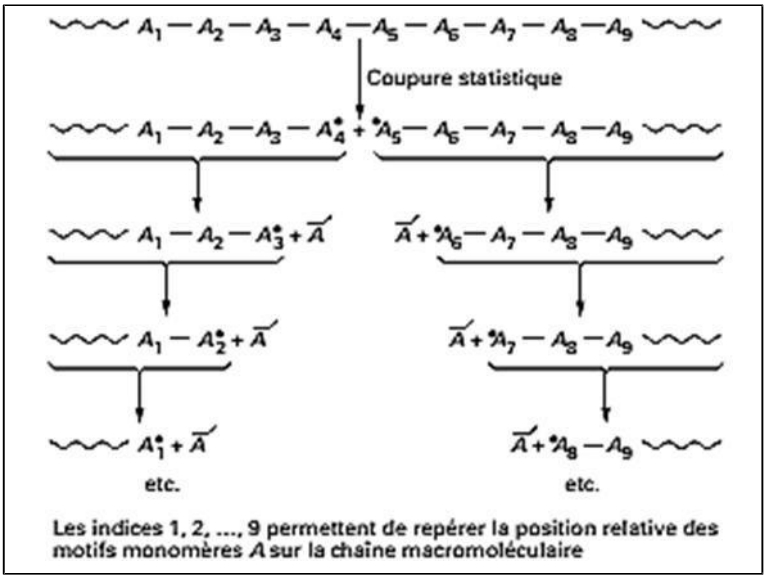


Figure II.7 : Réaction de dépolymérisation amorcée par coupure statistique

1.2.4.3. Réactions de réticulation

Elle correspond au processus inverse de la coupure statistique des chaines. Il se traduit par une augmentation de la masse moléculaire à cause de la création d'une seule grande chaine à partir de deux chaines de polymère.

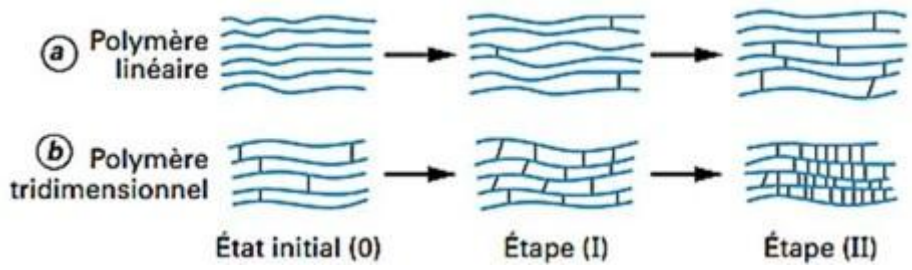


Figure II.8 : Représentation schématique des réticulations, polymère linéaire et tridimensionnel

1.2.4.4. Les réactions conservant le squelette macromoléculaire

Pour des taux d'avancement relativement faibles, ces réactions n'ont pratiquement aucun effet sur les propriétés mécaniques, mais peuvent affecter d'autres propriétés des polymères, essentiellement les propriétés électriques et optiques. Ce type de réactions se produit essentiellement au niveau des groupements latéraux par leur modification, l'élimination et la formation de doubles liaisons ou par cyclisation intramoléculaire.

2. Dégradation thermique des polymères

Les études du comportement thermique des polymères, particulièrement leur dégradation thermique, sont d'une importance capital inséparable de leurs transformations et de leurs applications. La dégradation thermique revient à l'évolution de la structure chimique liée à l'exposition des polymères à des températures élevées conduisant souvent à la diminution de la masse moléculaire et au dégagement de produits gazeux à faible poids moléculaire [41].

2.1.Définition

Le vieillissement thermique est une détérioration irréversible des caractéristiques d'un système isolant. Ces changements mettent l'isolant en risque prématuré dans le temps. Le vieillissement est donc lié à la fonction de l'isolant qui est différemment affecté selon les conditions d'utilisation. L'isolant subira différents niveaux de vieillissement selon l'influence de facteurs multiples tels que la température, la contrainte électrique, le milieu ambiant [41].

2.2.Processus de dégradation des polymères

Ces processus sont nombreux. Les travaux de B. Fallou [42] permettent de les regrouper :

a. Oxydation

En présence d'air, il se produit un processus d'oxydation. Cette oxydation a pour

conséquence la formation de produits acides qui augmentent la conductivité ainsi que la rupture de chaînes qui est responsable de l'augmentation de la charge à la rupture.

b. Réticulation

Le processus d'oxydation s'accompagne généralement d'un effet de réticulation et de pontage entre de chaînes voisines qui réduit la souplesse de l'isolant, le rendant ainsi cassant.

c. Réaction de dépolymérisation

Des réactions de dépolymérisation peuvent prendre naissance même en l'absence d'oxygène. L'évaporation de produits de scission de plus bas poids moléculaire a une double conséquence : d'une part un rétrécissement du matériau et d'autre part la formation de produits volatils susceptibles d'être à l'origine de décharges partielles dans les isolants à haute tension.

a. Autres mécanismes

Aux mécanismes que nous venons de citer peuvent s'ajouter d'autre effets que l'on peut considérer comme secondaires. Parmi ces effets, nous pouvons citer les cas suivants : une hydrolyse et une incompatibilité chimique entre deux constituants ou un aléatoire dû à la présence de solvants insuffisamment évacués.

3. Choix les paramètres de vieillissement

3.1. Choix des températures de vieillissement

La norme C.E.I.216-1 fixe un minimum de 3 températures différentes chacune de la plus voisine de 20 ^{0}C et tel que le critère de dégradation soit atteint [43] :

- En un temps inférieur à 100 h pour la température la plus élevée.
- En un temps inférieur à 5 000 h pour la température la plus basse.

3.2. Vitesse de dégradation

Dans un domaine expérimental restreint, on peut considérer que la vitesse de dégradation V des polymères varie avec la température de vieillissement T selon la loi d'Arrhenius. Cette vitesse est donnée par la relation suivante [44] :

$$V = V_0 \text{Exp (-E/RT)} \qquad \text{(II.4)}$$

- **E** : Energie d'activation du phénomène,
- **R** : Constante des gaz parfaits,
- **V0** : Constante,
- **T** : Température absolue.

La vitesse de dégradation est aussi donnée [44] :

$$Ln = -A/T + B \qquad (II.5)$$

- **A, B** : Constantes caractéristique du polymère,
- **T** : Température absolue.

La dégradation est d'autant plus rapide que la température est élevée.

CHAPITRE III : Matériaux composites et les phases MAX (Ti_2AlC)

Introduction

Les matériaux composites suscitent un intérêt croissant de la part de nombreux secteurs industriels, et leur emploi tend à se généraliser : le transport aérien, l'industrie nautique, ferroviaire, spatiale, le bâtiment, les sports et loisirs fourmillent eux aussi de nouvelles applications. [45] Cet engouement s'explique principalement par la faible masse volumique des composites qui, par ailleurs, possèdent des propriétés physico-chimiques intéressantes (mécaniques, mais également thermiques, chimiques...). [45] Ces matériaux ont une production annuelle dépassant 10 milliards de tonnes et un marché ne cessant de grandir aux environs de 5 à 10% par année. [46]

Cependant, pour le concepteur, l'arrivée de ces nouveaux matériaux représente un changement important, qui impacte profondément la conception et la réalisation des produits industriels. Pour bien prendre la mesure de ce changement, il est essentiel de comprendre ce que sont exactement les composites, et comment sont obtenues leurs propriétés. [47]

1. Définition des composites

Les matériaux composites sont généralement des matériaux solides, constitués à l'échelle microscopique par l'association de deux ou plusieurs matériaux aux caractéristiques complémentaires. Cette association leur confère, à l'échelle macroscopique, un ensemble de propriétés physiques, que chacun des constituants pris isolément ne possède pas. Ces propriétés sont liées aux propriétés des matériaux qui les constituent, à leur distribution géométrique et à leurs interactions mutuelles. [48]

Un matériau composite consiste, dans le cas le plus général, d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. Dans le cas de plusieurs phases discontinues de natures différents, le composite est dit hybride**.** La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue et appelée la matrice. La phase discontinue et appelée le renfort ou matériau renforçant.

Le renfort qui peut être des charges renforçant, mais le plus souvent sous forme fibreuse ou filamentaire, assure l'essentiel des propriétés mécaniques. La matrice joue le rôle de liant afin de protéger le renfort des agressions environnementales, de le maintenir dans sa position initiale et d'assurer la transmission des efforts. Entre le renfort et la matrice, existe une zone de liaison appelée interface. Un matériau composite est la

plupart du temps hétérogène et anisotrope (dont les propriétés mécaniques dépendent de la direction). [49]

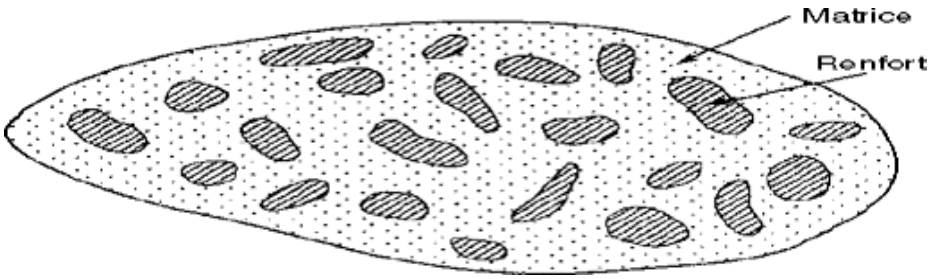


Figure III.1 : Matériau composite [47]

2. Les constituants d'un matériau composite

Un matériau composite consiste dans le cas le plus générale d'une ou plusieurs phases discontinues réparties dans une phase continue. La phase discontinue est habituellement plus dure avec des propriétés mécaniques supérieures à celles de la phase continue. La phase continue appelle matrice et la phase discontinue appelle renfort ou matériau renforçant. [50]

2.1.La matrice

La matrice est constituée de résine mélangée, pour améliorer ses caractéristiques, à une charge qui facilite aussi la mise en œuvre et diminue le coût de la production. Le mélange est considéré mécaniquement comme une phase homogène, et nous obtenons ainsi un matériau composite formé d'un renfort et d'une matrice. Le rôle de la matrice est d'assurer le lien entre les fibres et de transmettre les sollicitations. Elle assure la résistance du matériau dans le sens transverse du renfort, ainsi qu'une protection physico-chimique des fibres contre les agents nocifs de l'environnement. De plus elle conditionne directement la tenue thermique, et la résistance à la compression et au cisaillement inter-laminaire.

Les résines utilisées doivent être assez déformables et doivent présenter une bonne compatibilité avec les fibres. Elles doivent également avoir une masse volumique faible de manière à conserver au matériau composite des caractéristiques mécaniques spécifiques élevées La classification des types de matrices couramment rencontrées est donnée sur **Figure III.2**. [51]

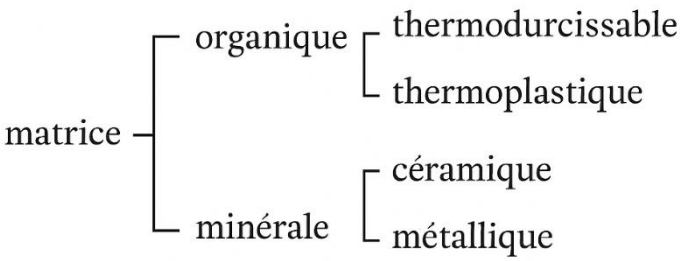


Figure.III.2 : Types de matrice. [51]

Dans notre travail on s'intéresse aux composites à matrice organique, qu'on peut classer en deux grandes familles : les thermoplastiques et les thermodurcissables

2.1.1. La matrice thermodurcissable

Les polymères thermodurcissables sont constitués d'un réseau tridimensionnel de macromolécules. Ils sont obtenus à partir de monomères polyfonctionnels par polycondensation ou polyaddition. Les monomères réagissent entre eux ou avec de petites molécules servent de liant. [52]

Les thermodurcissables se solidifient de manière irréversible lorsqu'ils sont chauffés. Ils ne peuvent pas être remodelés plus tard par un nouveau chauffage. Les thermodurcissables sont habituellement des polymères tridimensionnels dans lesquels le taux de réticulation entre les chaînes est très important une fois qu'ils sont durcis par la chaleur. Les réticulations restreignent les mouvements des chaînes et mènent à un matériau rigide, solide et résistant. Ils sont principalement utilisés dans l'industrie automobile et les constructions. Ils servent également créer des jouets, des vernis, des coques de bateau et des colles. **[**53]

2.1.2. La matrice thermoplastique

Les thermoplastiques se présentent sous forme de chaîne linéaires ou branchées qui ne sont liées entre elles que par des liaisons faibles (Van der Waals ou hydrogène). Il faut les chauffer pour les mettre en forme et les refroidir pour les fixer. Cette opération est réversible. Elles ont des faibles propriétés mécaniques ; un renforcement par l'incorporation de charge leurs confère une tenue thermique et mécaniques améliorée et une bonne stabilité dimensionnelle. [54]

Les matrices thermoplastiques les plus courantes sont le poly (chlorure de vinyle que

l'on trouve dans les colles et adhésifs, le polyéthylène donc ce sert pour fabriquer les jouets, les bouteilles de shampoing ou les sacs de supermarchés, le polypropylène pour les boites alimentaires ou les revêtements de sols, le polystyrène qui intervient dans les meubles, emballage, la construction. [55]

2.2.Le renfort

Armature, squelette, il assure la tenue mécanique (résistance à la traction et rigidité). Souvent de nature filamentaire (des fibres organiques ou inorganiques). [45]

3. Classement d'un matériau composite

Suivant la forme et la nature des constituants il est possible de classer les matériaux composites. En effet, en fonction de la forme nous trouvons deux grandes classes : les composites à particules et à fibres [48].

3.1.Composites à particules

Un matériau composite est dit à particules quand son renfort se trouve sous forme de particules ne possédant pas de dimension privilégiée. Elles sont généralement utilisées pour améliorer des caractéristiques telles que la rigidité de la matrice, la résistance à l'abrasion ou la tenue en température. Elles sont aussi souvent employées pour diminuer le coût du matériau. [48].

4. Les grandes familles de matériaux composites

Il est d'usage de classer les composites par la nature de leur matrice, pour deux raisons : la matrice assure toutes les fonctions autres que la tenue mécanique, et conditionne le choix du procédé de mise en forme. On distingue habituellement trois familles [63] :

- Les composites à matrice organique (CMO),
- Les composites à matrice céramique (CMC),
- Les composites à matrice métallique (CMM).

Chacune de ces familles possède des propriétés différentes et pour chacune d'entre elles, différents types de renforts sont employés. [63]

5. Le rôle des interfaces

Les composites étant des matériaux hétérogènes, ils possèdent des *interfaces*, c'est-à-dire des surfaces de contact entre la matrice et le renfort. Tant que le composite est intact, les

deux constituants adhèrent parfaitement l'un à l'autre, et l'interface ne joue donc aucun rôle particulier. Cependant, l'interface joue un rôle important lorsque le composite subit des dégradations mécaniques et commence à se fissurer suite à une surcharge, à la fatigue... [45]

En effet, les interfaces ont la propriété de dévier *les fissures :* lorsqu'une fissure se propage dans la matrice et atteint l'interface (**Figure IV.3(a)**), elle ne traverse généralement pas cette dernière et les renforts ne sont donc pas endommagés. Au lieu de cela, la fissure change de direction et suit l'interface (**Figure IV.3(b)**). En d'autres termes, au lieu d'une rupture brutale, on observe plutôt une décohésion, c'est-à-dire un décollement progressif entre les renforts et la matrice. L'interface joue donc le rôle de fusible et rend les composites plus ductiles et plus tenaces, c'est-à-dire plus résistants à la rupture, que leurs constituants élémentaires. [59]

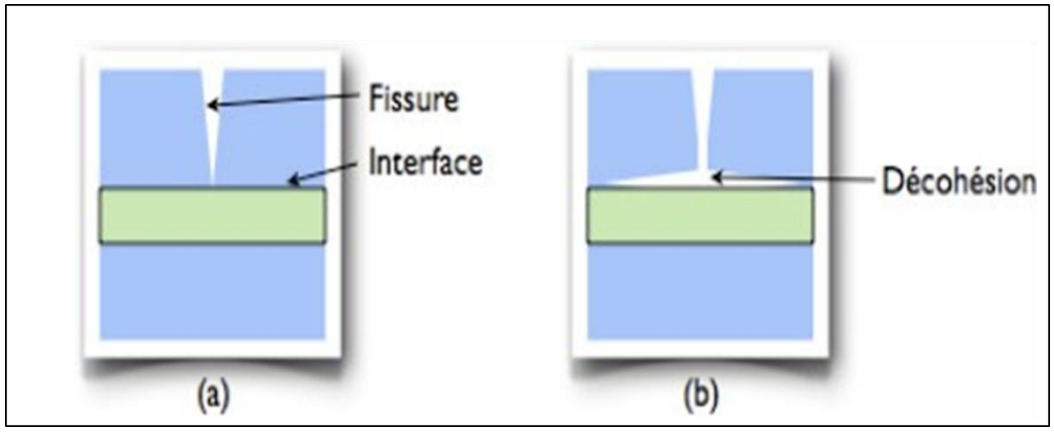


Figure III.3 : Le rôle de l'interface sur la ténacité des composites : lorsqu'une fissure atteinte l'interface (a), elle est déviée (b). [45]

6. Généralité sur les phases $M_{n+1}AX_n$

Les phases MAX**,** découvertes dans les années 60 parmi les phases de Hägg (ou phases H), sont des carbures et nitrures ternaires de formule générale Mn+1AXn, où *M* est un métal de transition, *A* un élément des groupes IIIA ou IVA, et *X* le carbone ou l'azote. Bien qu'identifiées tôt, leurs propriétés physico-chimiques n'ont été étudiées en détail que récemment, notamment grâce aux travaux du professeur Michel Barsoum. Ces matériaux se distinguent par leur structure nano lamellaire et leur dualité métal-céramique : ils sont rigides, conducteurs, réfractaires, résistants à l'oxydation et aux chocs thermiques, tout en restant usinables à température ambiante.

6.1.Composition chimique

Les phases Max tirent leur nom de leur composition chimique. Elles ont pour formule générale Mn+1AXn (ou n=1, 2 ou 3) [51] ou M est un métal de transition, A est un élément du groupe A du

tableau périodique, X est le carbone et/ou l'azote. Suivant la valeur de n, les phases Max sont dénommées phase 211 (n=1), 312(n=2), 413 (n=3). **Figure III.4** rappelle les différents éléments pouvant être présents dans les phases MAX

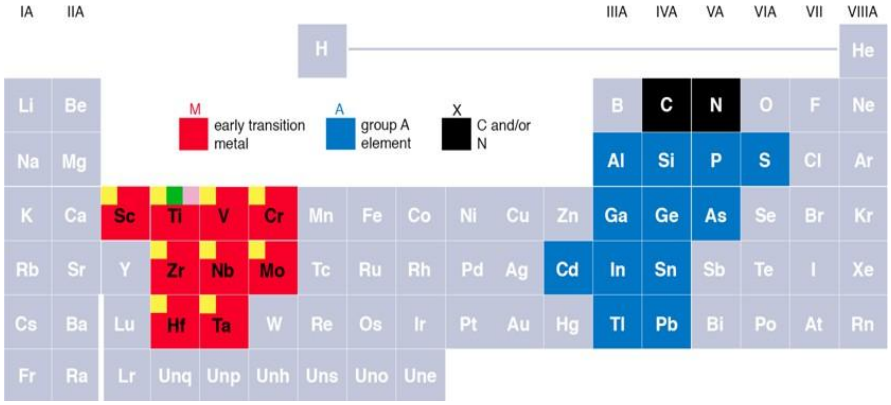


Figure III.4 : Donne un aperçu de la localisation des éléments constitutifs des phases MAX.

6.2.Structure cristallographique

Les phases MAX présentent une structure hexagonale, Les mailles hexagonales des phases MAX 211, 312, 413 sont formées d'octaèdres M_6X organisés en couches entre les quelles sont intercalées des couches de l'élément A. Les trois mailles se différencient par le nombre de couches d'octaèdres M_6X séparent ses couches d'élément A : On a deux couches d'octaèdres M_6X pour les phases 211, trois pour les phases 312, et quatre pour les phases 413. Les structures cristallographiques caractérisant les phases MAX sont présentées sur **Figure III.5** [59].

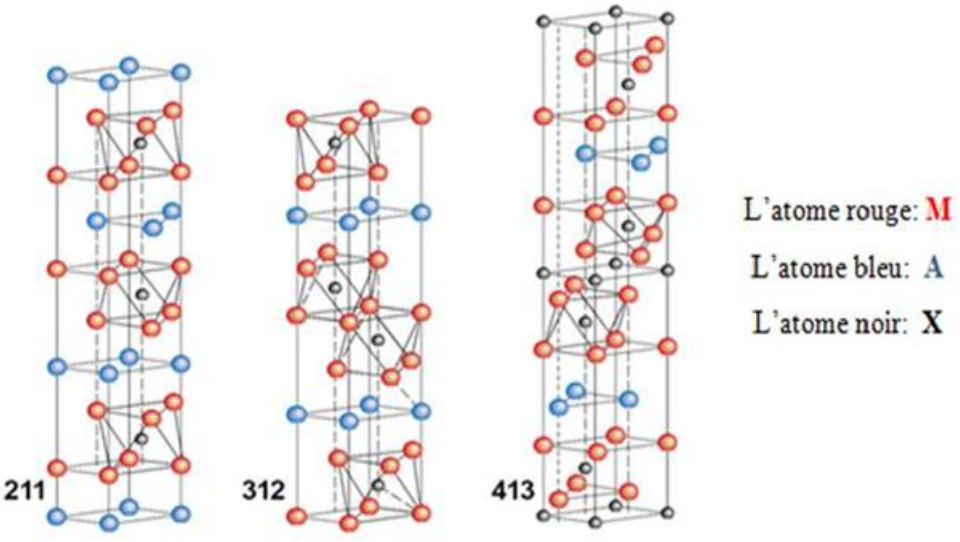


Figure III. 5 : présente la géométrie des trois types de phases MAX, soient M_2AX, M_3AX_2 et M_4AX_3 [60].

6.3.Propriétés mécaniques et résistance à l'oxydation du Ti_2AlC

Parmi les phases MAX, le Ti_2AlC constitue un excellent choix pour les applications structurales à haute température. En 1963, W. Jeitschko et al. ont découvert que cette phase MAX possède une structure hexagonale avec des paramètres de maille de a = 0,304 nm et c = 1,360 nm [60]. La structure cristalline du Ti_2AlC est illustrée à **Figure III.6**.

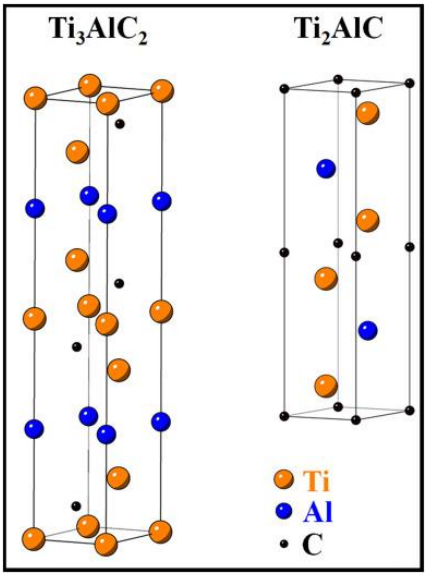


Figure III.6 : structure cristalline de Ti_2AlC [61].

La dureté Vickers (GPa)	Résistance à la flexion (MPa)	Résistance à la compression (MPa)	Densité relative (%)	Résistance à la rupture ($MPa \cdot m^{1/2}$)
4.5 [59], 2.8 [62]	275 [62]	763 [62], 540 [59]	94.2[62]	6.5 [62]

Tableau III.1 : propriété mécanique typique de Ti_2AlC.

Le Ti_2 AlC, comme les autres phases MAX, bien qu'il soit élastiquement rigide, reste usinable et capable de dissiper une quantité significative d'énergie mécanique lors de sollicitations cycliques, même à température ambiante [63]. Sa rigidité relative est remarquable par rapport à d'autres matériaux, en raison de sa faible densité. En outre, bien que le Ti_2 AlC et plusieurs autres phases MAX présentent une transition fragile-ductile entre 1000 et 1100 °C, leur rigidité ne dépend que très peu de la température [60]. Par exemple, le module de cisaillement du Ti_2 AlC reste à environ 88 % de sa valeur à température ambiante même à 1000 °C [60].

Une autre caractéristique essentielle de toutes les phases MAX, y compris le Ti_2 AlC, est la présence d'un grand nombre de dislocations mobiles dans les plans basaux, ce qui explique pourquoi ces matériaux sont tolérants aux dommages et résistants à la rupture [64]. Ces dislocations basales existent, glissent et se multiplient dans les phases MAX, mais elles restent confinées au plan basal

CHAPITRE IV : Techniques et procédures expérimentales

Introduction

Notre méthodologie de travail est divisée en deux parties et chaque parétien plusieurs étapes, tout d'abord, nous avons étudié le comportement de notre matériau a l'état vierge sous les effets de vieillissement a l'eau de mer et thermique accéléré. La deuxième partie a fait sur le comportement mécanique de composite à base de PMMA, différents essais ont été effectué afin d'évaluer notre matériau : essais de traction, tribologie et micro-dureté.

2. Matériau étudié

Le matériau utilisé pour ce projet est le Poly méthacrylate de méthyle réf IG840, sous forme de feuille extrudée de 8 mm d'épaisseur et des éprouvettes de 3 mm et sous forme granule, sa structure chimique est représentée par la **Figure IV.1.**

Le PMMA présente des caractéristiques intéressantes notamment une température de transition vitreuse de l'ordre de 110°C, sa dureté KNOOP étant d'environ 23HK, une forte résistance au choc et une bonne tenue thermique et une excellente transparence.

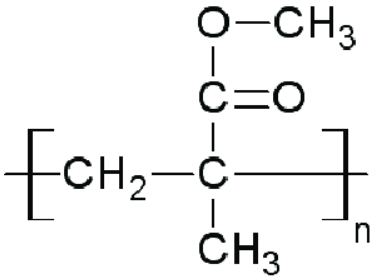


Figure IV.1 : structure chimique unitaire du PMMA

2.1.Description générale

Il est souvent nommé "acrylique" - bien que ce terme recouvre en fait une grande famille de polymères chimiquement apparentés. Le PMMA est un thermoplastique amorphe, transparent et sans couleur qui est dur et rigide mais fragile et sensible à l'entaillage. Il a une bonne résistance à l'abrasion et aux U.V. et une excellente transparence optique mais une résistance médiocre aux basses températures, à la fatigue et aux solvants. Bien que combustible, la quantité de fumée qu'il émet est faible.

Dans ses qualités courantes, le PMMA peut être fabriqué par extrusion ou par injection. On utilise également la coulée de monomères qui permet d'atteindre des masses moléculaires bien plus élevée avec des propriétés améliorées. [65]

Partie N01 : vieillissement de polymère PMMA

Dans cette partie est consacré à la présentation des méthodes expérimentale utilisée au cours de ce travail. Tout d'abord, on décrit la méthode utilisée pour réaliser les éprouvettes de PMMA, et le vieillissement thermique et vieillissement a l'eau de mer.

2. Réalisation les éprouvettes

La géométrie des éprouvettes spécifiée dans la norme **NF EN ISO 527-2,** est illustrée en Figure III.3, ces dernières ont été usinées par découpeuse Laser, à partir de feuille de PMMA extrudée **Figure IV.3.**

1.1. Découpage LASER

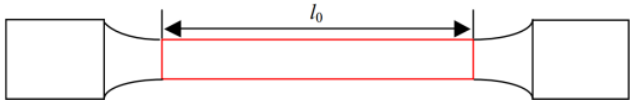
La machine de découpage laser est de marque RAYJET **Figure IV.2**, Pilotée avec un logiciel de dessin nommé COREL DRAW, la manipulation de ce logiciel et simple, il suffit juste de dessiner les formes des éprouvettes et introduire leurs cotations, ensuite, cette machine découpe les éprouvettes avec une très grande précision, la vérification se fait avec un pied à coulisse et elle est plus que convaincante.

Figure IV.2 : Image représentant la machine de découpage LASER

En utilisant le découpage laser pour des plaques de polymère PMMA d'une épaisseur de 8 mm Cette méthode permet d'obtenir des bords nets et précis, sans contact mécanique, garantissant une finition propre et homogène adaptée aux exigences de mes projets.

Figure IV.3 : Plaque de PMMA

- Les dimensions :
  - Epaisseur : 8 mm
  - Longueur (l) : 190 mm
  - Largeur (L) : 40 mm
  - l_0 : 90 mm
  - L_0 : 20 mm



- Les dimensions :
  - Epaisseur : 3 mm
  - Longueur (l) : 150 mm
  - Largeur (L) : 30 mm
  - l_0 : 80 mm
  - L_0 : 10 mm

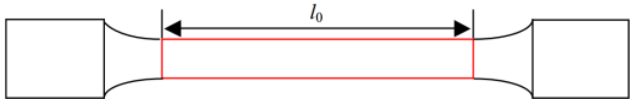


Figure IV.4 : la Géométrie des éprouvettes d'épaisseur 8mm et 3mm.

Figure IV.5 : l'éprouvette de traction.

3. Dispositif de vieillissement l'eau de mer

Afin de réaliser un vieillissement de l'eau de mer, des éprouvettes de polymère PMMA d'épaisseurs 3 mm et 8 mm ont été plongés dans un bain d'eau de mer à température ambiante permettant ainsi d'évaluer sur de longues durées l'impact du milieu marin sur la stabilité chimique et mécanique du matériau. L'exposition a été réalisée sur deux durées, 2 mois et 4 mois. L'eau de mer, riche en ions et en composés organiques, favorise des réactions d'hydrolyse et d'altération progressive du PMMA. Après immersion, les éprouvettes ont été analysés pour déterminer l'impact sur les propriétés mécaniques.

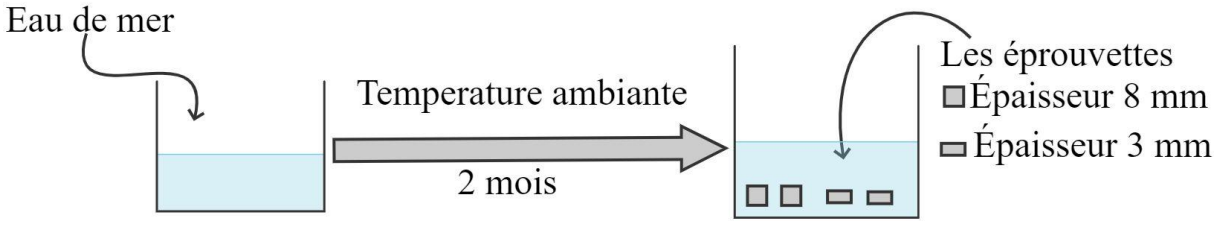


Figure IV.6 : processus de vieillissement l'eau de mer -1-

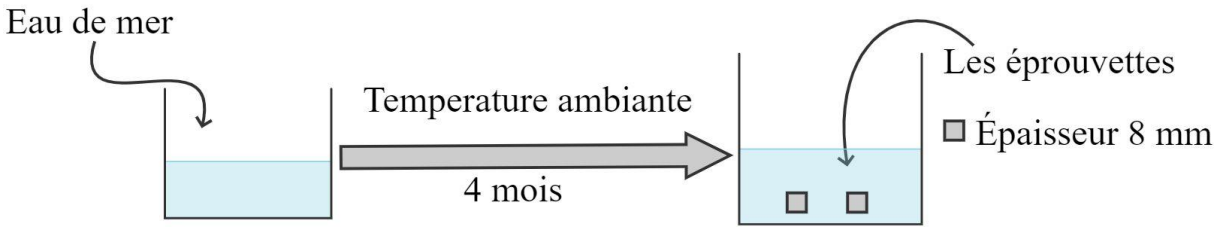


Figure III.7 : processus de vieillissement l'eau de mer -2-

4. Dispositif de vieillissement thermique

Pour effectuer un vieillissement thermique accéléré, nous avons utilisé une étuve de type MEMMERT, fonctionnant sous atmosphère contrôlé, donc on peut effectuer des traitements thermiques a température régulée. Au-delà on parlera plutôt du four. L'étuve est équipée d'un chauffage électrique et d'un système de ventilation.

Nous avons déposé les éprouvettes dans l'étuve, au moment du prélèvement en évite une diminution de température de maintien. Les caractéristiques du traitement sont les suivantes :

- Vitesse du chauffage est de l'ordre de 2°C/mn
- Maintien des éprouvettes 100°C et 140°C pendant de différentes durées (24h,

96h, 126h)

- Un refroidissement a air

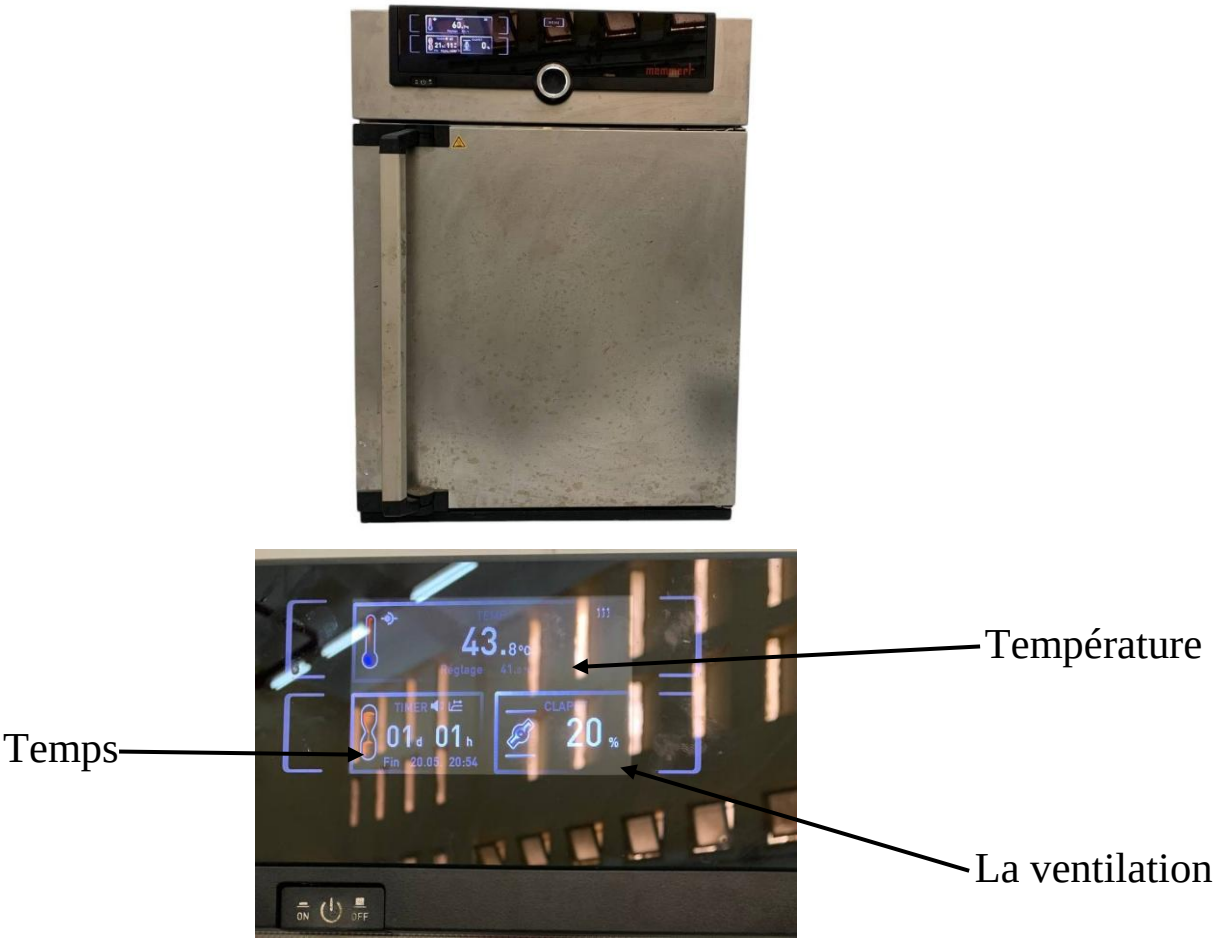


Figure IV.8 : Étuve de type MEMMERT

Partie N02 : Composite à base de PMMA

Dans cette partie est consacré à la présentation des méthodes expérimentale utilisée au cours de ce travail. Tout d'abord, on décrit la méthode utilisée pour la synthèse des composites PMMA/Ti_2 AlC.

1. Déroulement de travail

Afin de réaliser notre travail nous avons suivi les étapes suivantes :

1.1. Approvisionnement en matières premières et équipements nécessaires

Afin d'entamer nos travaux nous avons eu besoin des matières suivantes :

- **Le poly méthacrylate de méthyle (PMMA) :** Sous forme de granulés utiliser dans notre composite comme étant une matrice

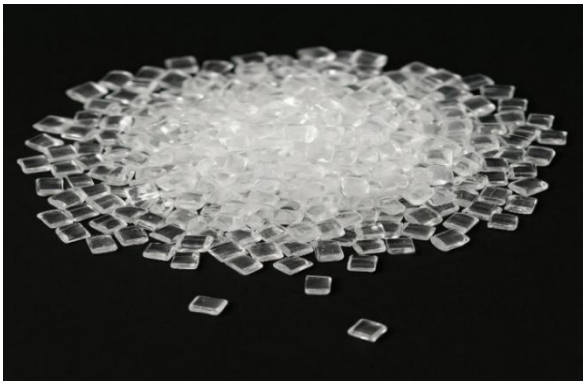


Figure IV.9 : PMMA sous forme de granulés

- **Toluène extra pure :** Ayant le rôle du solvant des granulés de PMMA

Figure IV.10 : Toluène extra pure

- **La phase MAX (Ti2AlC) :** Dans notre travail le phase (Ti_2 AlC) représente le renfort du composite (PMMA/Ti_2 AlC)

Figure IV.11 : la phase Ti2AlC se forme de poudre

- **Acide stéarique :** joue plusieurs rôles intéressants dans les systèmes composites, surtout quand on manipule des poudres comme le Ti_2 AlC dans une matrice polymère

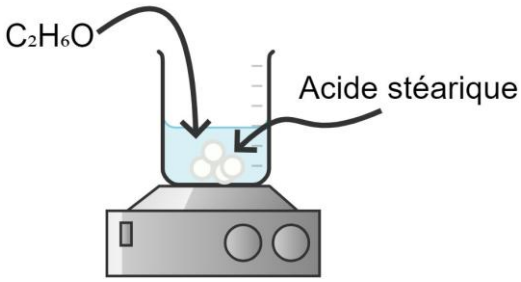
Figure IV.12 : Acide stéarique

- **Récipients pour la préparation des échantillons :** Pour atteindre notre premier objectif qui consistait en l'élaboration de différents échantillons (PMMA/Ti_2 AlC) nous avons eu besoin de récipients en verre, d'une part pour le bain de dissolution de la matrice (PMMA) et d'une autre part pour le moulage des composites.

1.2. Préparation de la poudre Ti_2 AlC modifiée par l'acide stéarique

La modification de surface de la phase MAX (Ti_2 AlC) a été réalisée selon les étapes suivantes :

a. **Préparation de la solution de modification :** Une quantité d'acide stéarique a été introduite dans un récipient contenant de l'éthanol. Le mélange a été agité à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 heures afin d'assurer une bonne dissolution et l'activation de l'acide stéarique. À la fin de cette étape, une solution mousseuse a été observée, indiquant la formation probable de micelles ou d'une émulsion stable.



b. **Ajout de la phase MAX (Ti_2AlC) :** La poudre de Ti_2AlC a été introduite progressivement dans la solution d'acide stéarique sous agitation continue. Le mélange a été maintenu en agitation magnétique afin d'assurer une solution homogène

Figure IV.13 : Solution homogène

c. **Filtration et lavage :** La solution obtenue a été filtrée à plusieurs fois à l'aide de l'éthanol pour éliminer l'excès d'acide stéarique non fixé sur la surface des particules.

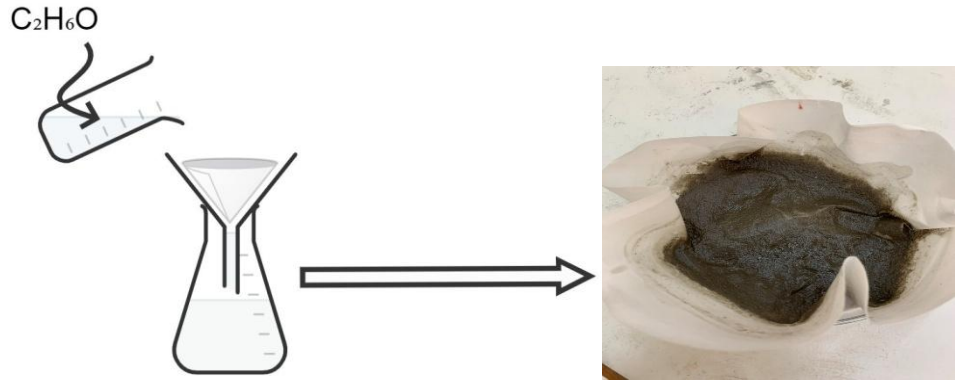


Figure IV.14 : Filtration de solution Ti_2AlC

d. **Séchage :** La poudre filtrée a été placée dans une étuve a 40C afin d'assurer un séchage complet, garantissant l'élimination de tout solvant résiduel.

1.3. Élaboration des échantillons

L'objectif principale de notre travail est de réaliser un composite à matrice de PMMA renforcé par la phase Ti_2 AlC à différents pourcentages en masse (5%, 10%, 15%, 20%).

1.3.1. Élaboration des composites à matrice PMMA renforcés par déférents pourcentage en Ti_2AlC

Comme renfort à notre matrice notre choix s'est porté sur la phase Ti_2AlC pour des raisons Résistance, durabilité et performance**.**

A l'aide d'une balance électronique, nous avons préparé différentes quantités de PMMA et de Ti_2AlC selon la composition des différents composites à réaliser suivant le tableau suivant :

Compositions / **Composites**	**PMMA**	**Ti_2AlC**
Composite (A)	9,5 g	5% = 0.5 g
Composite (B)	9 g	10% = 1 g
Composite (C)	8,5 g	15% = 1.5 g
Composite (D)	8 g	20% = 2 g

Tableau IV.1 : Composition et posologies des différents composites réalisés

Figure IV.15 : balance électronique

1.3.2. Dissolution de la matrice PMMA et moulage des composites

Afin de réaliser nos mélanges PMMA/Ti_2AlC, le premier pas entretenu était la dissolution de la matrice en suivant le même mode opératoire précédemment décrit.

Pour cette étape nous avons préparé un récipient pour chaque matrice de chaque composite ainsi dire 4 récipients en verre dans lesquels on a versé 10g de granulés de PMMA, suivie du solvant utilisé (toluène) 100ml. Les récipients fermés afin

d’empêcher.

Les récipients ont été placés dans un agitateur magnétique à température ambiante pendant 24 heures afin d'assurer une dissolution homogène du PMMA. Une fois le PMMA dissous (état de fusion), la température a été augmentée jusqu'à 50°C afin d’accélérer l’évaporation du solvant. Ensuite, nous avons ajouté la phase Ti_2AlC, avec des proportions respectives de 5 %, 10 %, 15 % et 20 %. Les mélanges ont été placé une nouvelle fois dans un agitateur magnétique afin d'assurer une homogénéisation optimale entre le PMMA et le Ti_2AlC. A la fin, nous avons versé les solutions PMMA/Ti_2AlC dans un moule en silicone de forme cylindrique et laissé sécher a l’ambiante, et changer de forme, d’un état liquide visqueux à un état solide dense.

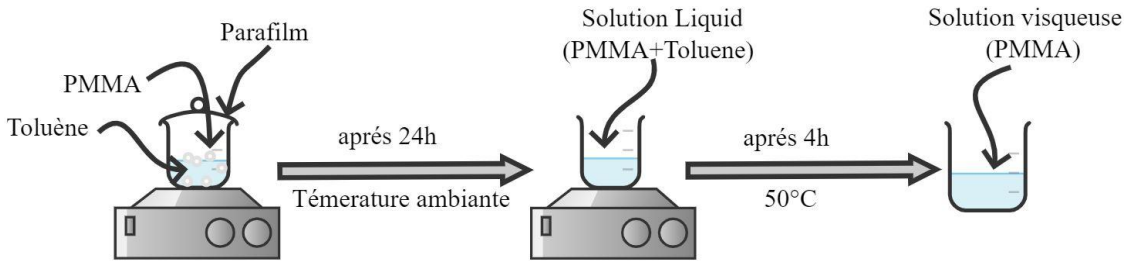


Figure IV.16 : La dissolution du PMMA

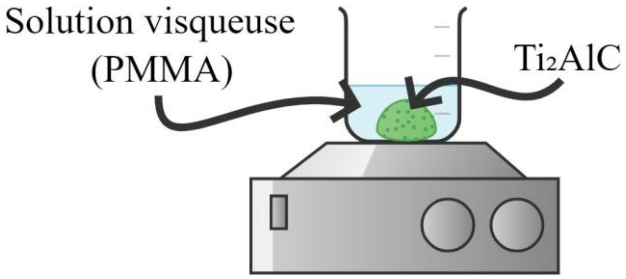


Figure IV.17 : préparation du composite

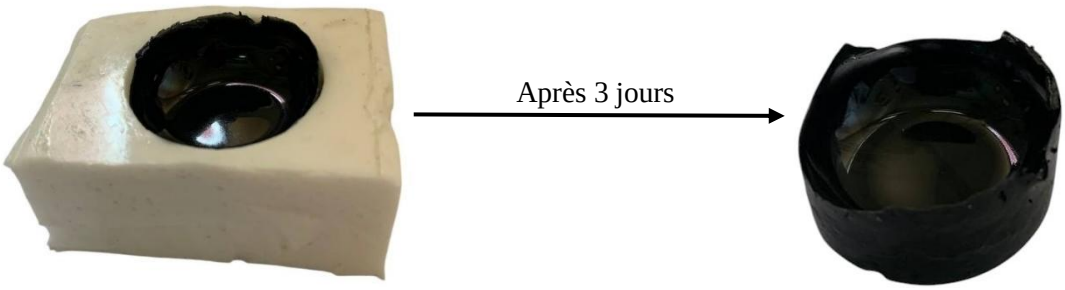


Figure IV.18 : l’échantillon du composite PMMA/Ti_2 AlC

Figure IV.19 : les échantillons composites PMMA/Ti_2 AlC (A=5%, B=10%, C=15%, D=20%)

1.3.3. Préparation métallographique

Le polissage a été réalisé manuellement sur un papier abrasif de 600, 800,1000,1500,2000. Enfin, une finition a été effectuée avec de l'alumine d'une granulométrie de 4μm pour une finition mécanique et tribologique et avec la Cire P5 Wax pour une surface plus homogène et visuellement raffinée.

2. Détermination du comportement mécanique

L'étude expérimentale du comportement instantané jusqu'à la rupture s'effectue le plus souvent en appliquant à une éprouvette une déformation à vitesse constante, pour différents types de sollicitations telles que traction, flexion, compression ou cisaillement, et en enregistrant la courbe force-déformations. Ces quatre comportements peuvent être étudiés avec le même ensemble expérimental appelé machine de traction ou dynamomètre, décrit dans la norme **NF EN ISO 527-2**.

2.1. Essai de traction

Parmi tous les essais mécaniques, l'essai de traction est certainement l'essai le plus fondamental. Il sert à déterminer les principales caractéristiques mécaniques telles que la limite élastique, la résistance à la rupture, l'allongement après rupture et le coefficient de striction. Avec de l'équipement adéquat on peut également mesurer le module d'élasticité et le coefficient de Poisson. Son exécution est facile et les résultats obtenus servent à dimensionner toutes sortes des pièces allant d'un pignon microscopique jusqu'à la structure métallique d'un grand hall. Dans l'industrie pour les contrôles périodiques servant à surveiller la qualité des alliages, des polymères et des céramiques. Dans la recherche on l'applique pour la caractérisation de nouveaux matériaux. [68]

2.1.1. Machine de traction

Une machine de traction (ou machine d'essais mécaniques ou encore machine d'essais

universelle) est un appareil de laboratoire utilisé pour réaliser divers essais mécaniques, en général normalisés, sur des éprouvettes ou des pièces de matériau ayant éventuellement subi un vieillissement.

Une machine de traction classique est équipée d'un capteur de force interchangeable, fixé sur la traverse mobile ou sur la traverse basse, d'un capteur de déplacement, de deux attaches (mors) mobiles idéalement auto-serrantes pour réaliser un essai de traction et d'un enregistreur graphique.

Figure IV.20 : Machine d'essai de traction MTS Criterion Model 45

2.1.2. Expression des résultats

Les courbes (force F −allongement ΔL) fournies par la machine peuvent être transformées en courbes (contraintes σ − allongements relatifs ε) en se rapportant à la section initiale S_0 et à la longueur de référence L_0 de l'éprouvette avant essai. Par la suite ces dernières peuvent se transformer en courbes (contraintes σ − allongements ε) vraies, c'est-à-dire en se rapportant à La section instantanée S(t)

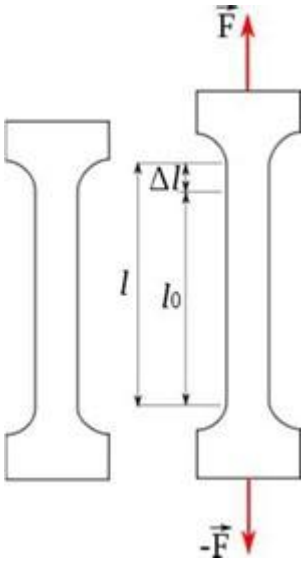


Figure IV.21 : Déformation de l'éprouvette sous charge.

2.1.3. Exécution de l'essai

a. L'éprouvette est placée dans la machine d'essai (les têtes de serrage) : l'une des têtes est fixée dans une mâchoire fixe et l'autre dans une mâchoire mobile.

b. Mettez l'affichage à zéro : éprouvette au repos F=0, allongement=0.

c. Démarrer l'essai : la machine fournit un effort de traction F variable dont l'action s'exerce jusqu'à la rupture de l'éprouvette :

- On tire sur l'éprouvette avec une force F1 qui entraine un allongement e1.
- On supprime l'effort et l'allongement disparait (cas on nous sommes encore dans le domaine élastique du matériau)
- On tire avec une Force plus importante F2 qui entraine un allongement e3
- On supprime la force F2, mais l'éprouvette ne retrouve pas son état initial. (Nous avons dépassé le seuil d'élasticité et sommes entré dans le domaine plastique.). Il reste un allongement e2.
- On exerce à nouveau un effort de traction supplémentaire plus important que l'effort F2. Après avoir atteint un maximum, la force décroit et l'éprouvette s'amincit en un endroit (zone de striction), puis il y a rupture

d. Récupérez l'éprouvette.

Des appareils de mesures installés sur la machine permettent de connaitre à chaque instant l'effort appliqué F sur l'éprouvette et la variation de longueur **ΔL=L-Lo** de cette éprouvette. F est mesuré par un indicateur de force et ΔL correspondante est mesurée par un

extensomètre mécanique.

L’essai de traction a été faite au niveau de centre de recherche en technologie industrielles (CRTI).

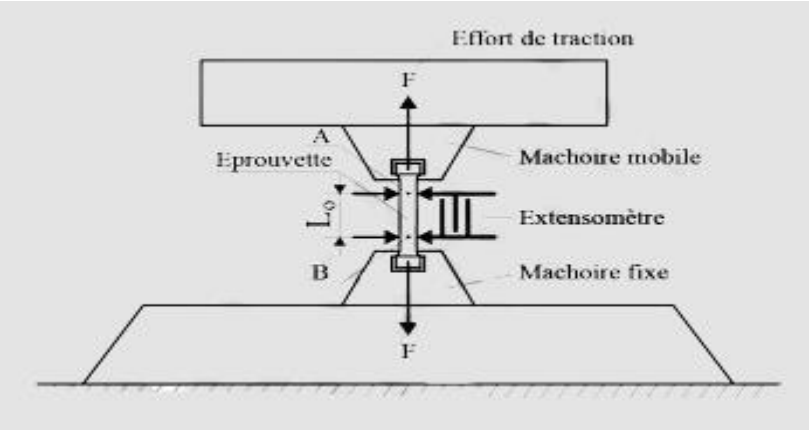
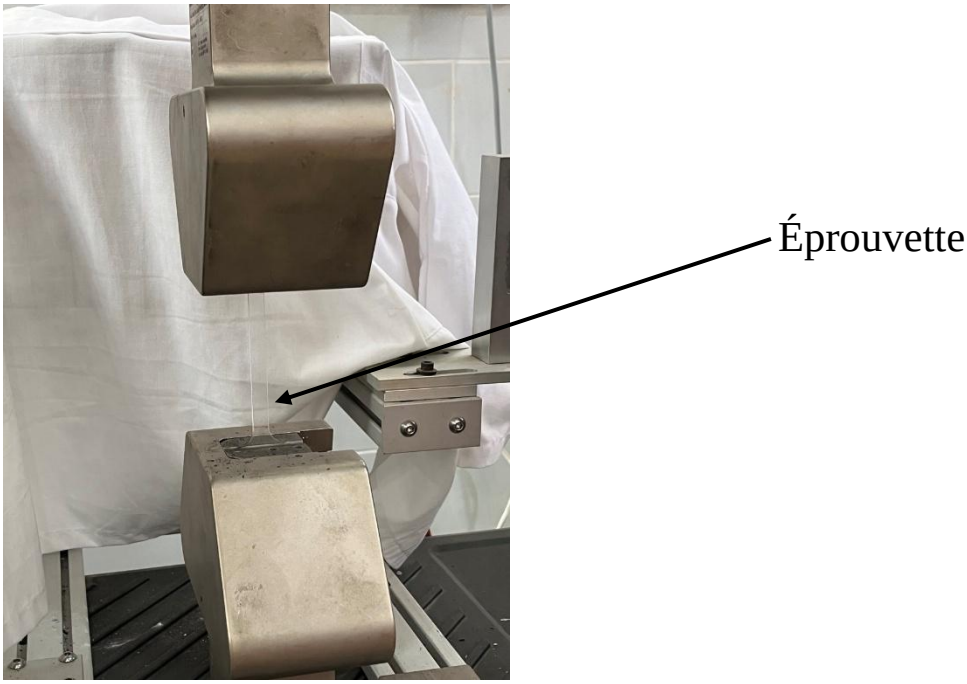


Figure IV.22 : Schéma simplifie d’une partie de la machine d’essai a` la traction.



2.2. Micro dureté Vickers

La dureté d'un matériau c’est la résistance qu'oppose une surface de l'échantillon à la pénétration d'un poinçon, s’il résiste bien alors il est dit dur, La dureté se mesure sur différentes échelles selon le type de matériau considéré.

On utilise généralement des essais de rebondissement ou de pénétration pour caractériser la dureté des métaux, des matières plastiques et des élastomères. Ces essais ont l'avantage d'être plus simples à réaliser et de donner des résultats reproductibles. Il

existe une grande variété d'essais de dureté possibles.

L’essai consiste à déterminer la résistance d’un matériau à une force de pénétration.

Le pénétrateur peut être de géométrie sphérique, conique ou pyramidale selon le type de dureté à mesurer (Brinell, Rockwell ou Vickers).

Ces contrôles ne font intervenir ni mouvement, ni de choc pour la mesure, ils sont dits donc statique.

La réalisation de mesure de dureté exige certaines précautions, et cela, quel que soit la méthode d'essai choisit :

- Opérer sur une surface plane et polie
- La charge doit être appliquée perpendiculairement à la surface et sans choc

Comme notre université dispose que du micro dureté de marque ZWICK, nous avons procédé à l’essai de micro dureté Vickers.

L’essai de la MICRODURETE VICKERS consiste à imprimer dans la pièce à essayer un pénétrateur en forme de pyramide droite, à base carrée, d’angle au sommet 136°, sous une charge F, et à mesurer la diagonale d de l’empreinte laissée sur la surface après enlèvement de la charge **Figure IV.22.**

L’essai de la MICRODURETE VICKERS a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).

Figure IV.23 : Micro-dureté VICKERS

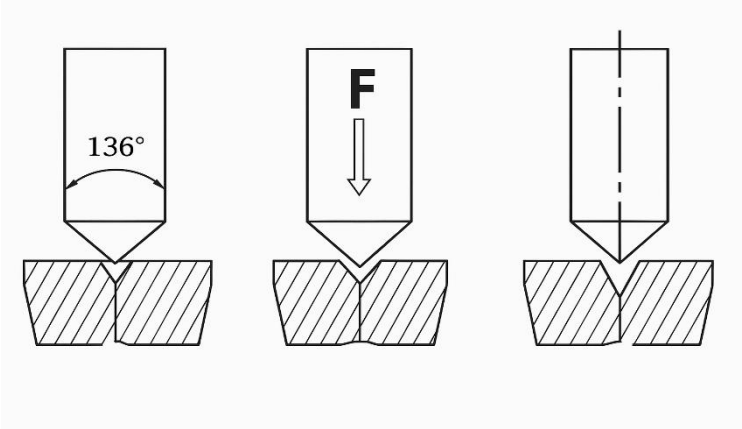


Figure IV.24 : Principe de l'essai Vickers

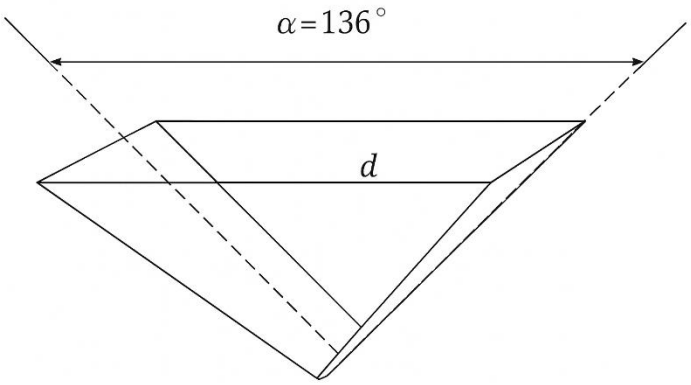


Figure IV.25 : Pénétrateur de l'essai VICKERS

2.3. Tribologie

La tribologie est une discipline regroupant sciences et technologies s'intéressant aux interactions entre surfaces en contact. Elle traite des problèmes de contact, de frottement, d'usure et de lubrification. [69].

2.3.1. Les mécanismes d'usure

L'usure est un processus complexe, qui correspond à l'endommagement des surfaces en contact. Elle peut être une détérioration physique, une attaque chimique selon l'environnement dans lequel le matériau se trouve et dépend aussi de ses propriétés. Elle peut être générée par plusieurs mécanismes physiques, chimiques ou mécaniques indépendantes ou non. Quatre modes d'usure différents sont couramment proposés [70, 71, 72] :

2.3.1.1.L’usure par abrasion

Initialement, il est a pensé que l'usure par abrasion par grains ayant été détachés de l'une des deux surfaces ou aspérités dures, ressemblait au processus de coupe sur les machines-outils. Toutefois, l'examen microscopique a révélé que cette aspérité peut dégrader la surface du solide selon différents mécanismes présentés sur **Figure IV.25**. La sévérité du contact dépend des propriétés et de la géométrie des matériaux en contact [73]. La nature de l'usure abrasive est précisée par le mode d'acheminement de l'aspérité dans le contact soit l'aspérité est fixée à l'une des surfaces, et l'on parle alors d'abrasion à deux corps, soit l'aspérité est mobile par rapport aux deux surfaces, et l'on parle alors d'abrasion à trois corps.

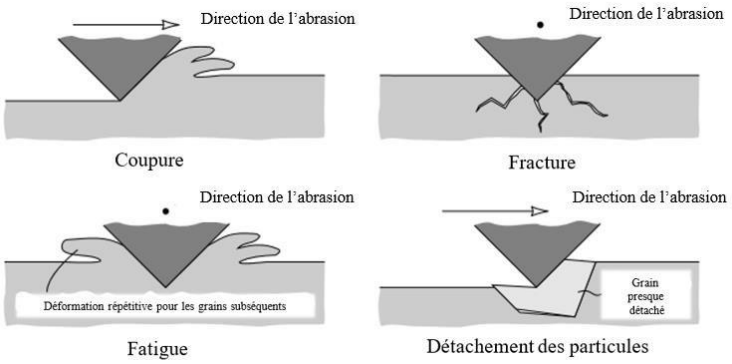


Figure IV.26 : schéma des quatre modes d’usure abrasive [71]

2.3.1.2. L'usure par adhésion

Elle se caractérise par la formation des micros jonctions (micro soudures) au niveau des contacts entre les surfaces flottantes. Dans le cas de jonctions faibles, le cisaillement se produit à l'interface (Figure transféré sur le matériau le plus dur). Lorsque les jonctions sont fortes, la rupture se produit au sein du matériau le plus mou qui est transféré sur le matériau le plus dur **Figure IV.25**

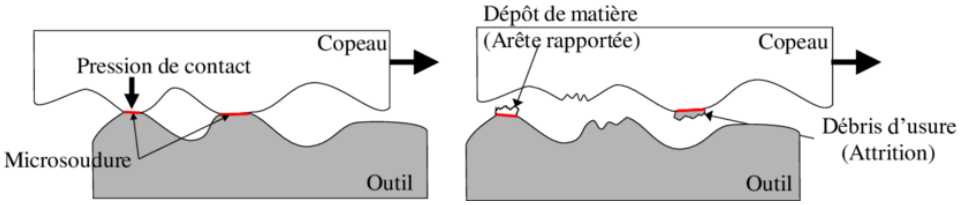


Figure IV.27 : Cisaillement des jonctions a l’interface et caractéristique de l’usure adhésive [75].

2.3.1.3.L’usure par fatigue

Elle est liée à l'action d'un mouvement cyclique et à la capacité des matériaux à

absorber les énergies de déformation et les contraintes thermiques générées par frottement. L'usure par fatigue se manifeste par des fissures, des écailles et des changements de la structure métallurgique **Figure IV.26**

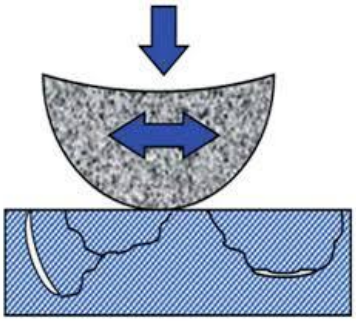


Figure IV.28 : illustration de l'usure par fatigue

2.3.1.4. L'usure par réactions tribo-chimiques

C'est un système à trois composantes, où interviennent la réactivité chimique entre les surfaces, la réactivité chimique avec le milieu environnant (lubrifiant ...) et la réactivité physico - chimique avec les débris, Dans de nombreux cas de réactions tribochimiques, un film protecteur (tribofilm) est généré sur les surfaces flottantes. Un film protecteur constitué de phosphates se forme sur les surfaces par réactions tribo-chimiques entre l'oxyde de fer natif et les éléments de décomposition de l'additif [76]

2.3.2. Tribologie des polymères

C'est un phénomène complexe défini comme une perte de substance au niveau de contact entre les deux matériaux du couple de frottement, relevant de deux mécanismes :

- La dégradation du polymère provoquant une altération de ses propriétés physicochimiques, et donc une diminution de sa résistance mécanique au frottement.
- Une perte de substance par action mécanique sans altération des propriétés physicochimiques.

2.3.3. Comportement tribologique (essai pion sur disque)

L'essai d'usure a été réalisé à l'aide d'un tribomètre pion-disque l'air ambiant Au sein de laboratoire des matériaux à de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1). À l'aide d'un tribomètre de type (CSM instrument) **Figure.IV.27**.

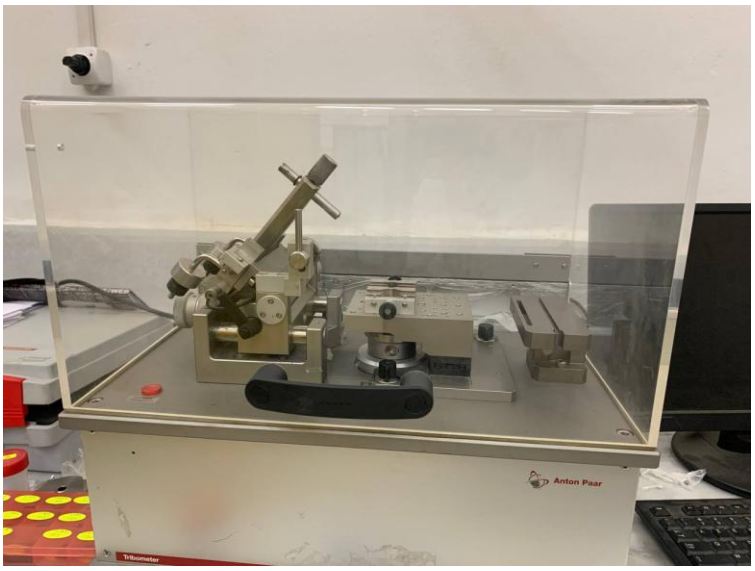


Figure IV.29: CSM Tribometre, Switzer land

Ses caractéristiques sont les suivants :

- Gamme de force : 1- 60 N.
- Vitesse linéaire : 0.3 - 500 t/min

Un échantillon (disque, plaque) subit un mouvement rotatif ou alternatif tout en étant mis en contact avec un pion stationnaire sur lequel une charge de compression axiale est appliquée. Le principe consiste simplement à Le pion se déplace d'avant en arrière sur une trajectoire linéaire ou oscillante, sans rotation du disque. **Figure IV.28.**

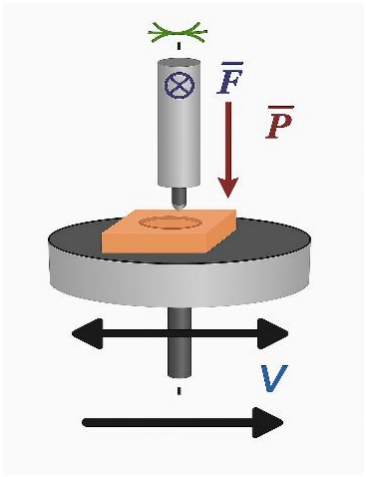


Figure IV.30 : Principe de fonctionnement du tribomètre pion sur disque

Le disque est entrainé à l'aide d'un moteur électrique et le pion est se déplace d'avant en arrière sur une trajectoire linéaire ou oscillante. La force normale ainsi que la force de frottement sont mesurées à l'aide de capteurs.

Les paramètres suivants ont été choisis :

- L’essai se déroule sous air ambiant.
- Vitesse : 10 cm/s
- Charge : 5N
- Profil : sinusoïdal
- Amplitude complète : 6,00 [mm]
- Fréquence : 5,31 [Hz]
- Taux d’acquisition : 70,00 [Hz]

2.4. Microscopie optique

La microscopie est une technique utilisée pour inspecter les échantillons au niveau Microstructurale. Pour se faire, on a utilisé un microscope optique de type Nikon Eclipse LV150N équipé d’une caméra connectée à un ordinateur et permettant d’enregistrer la micrographie observée.

La microscopie optique a été faite au niveau de laboratoire études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (université de Blida 1).

Figure IV.31 : Microscopie optique

Chapitre V : Résultats et discussion

1. Méthodologie

Tout d'abord, nous réalisons des essais de traction, micro dureté et tribologie sur des éprouvettes vierges afin d'évaluer leurs comportements mécaniques, et de pesée pour les comparer avec des éprouvettes vieillis.

Ensuite, nous allons exposer les éprouvettes à une température constante soit 100°C et 140°C pendant (24h, 96h, 126h) et à l'eau de mer pendant (2 mois et 4 mois) pendant lesquelles nous allons réaliser des essais de traction, micro dureté, ainsi que la pesée afin d'évaluer le comportement mécanique de notre matériau

A la fin, nous allons élabore un composite PMMA/Ti2AlC lesquelles nous allons réaliser essai de tribologie, micro dureté.

2. Comportement du poly méthacrylate de méthyle

2.1. Essai de traction

2.1.1. Etude le comportement du PMMA vierge

La figure suivante a été déduite par un essai de traction avec une vitesse de 2mm/min à température ambiante et déférente épaisseur 3mm et 8mm.

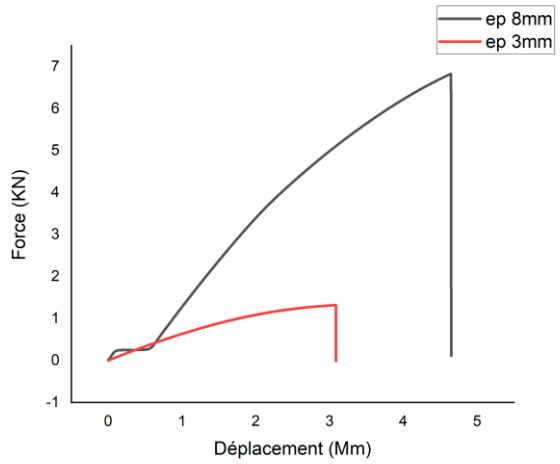


Figure V.1 : Comportement du PMMA en traction à température ambiante

- Les courbes montrent que le PMMA d'épaisseur 8 mm résiste mieux à la charge, avec une contrainte plus élevée pour une même déformation. En revanche, le PMMA de 3 mm est plus souple, atteignant plus vite sa limite mécanique. Cela reflète l'influence directe de l'épaisseur sur la rigidité du polymère

2.1.2. Etude de l'influence de l'eau de mer sur le comportement du PMMA

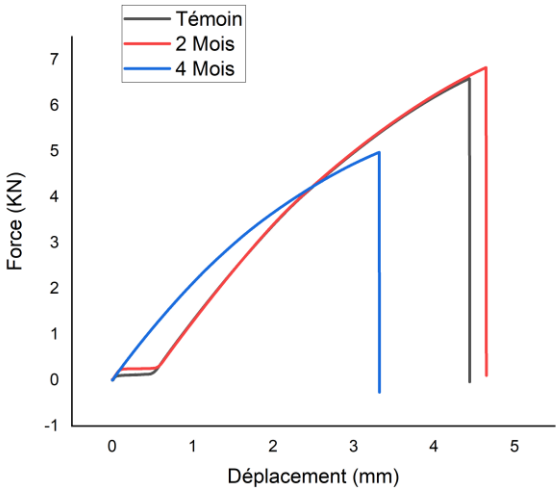


Figure V.2 : Comportement du PMMA vieilli a l'eau de mer épaisseur 8mm

- On remarque que la courbe du témoin présente une résistance maximale d'environ 6,9 kN pour un déplacement de 4,7 mm Après 2 mois de vieillissement, la résistance reste proche (6,7 kN) avec un comportement similaire. En revanche, après 4 mois, la résistance chute à environ 5 kN, et la rupture intervient plus tôt (à 3,3 mm).
- Ainsi, le vieillissement affecte négativement le comportement mécanique du matériau, en diminuant sa capacité à supporter la charge et en le rendant plus cassant au fil du temps.

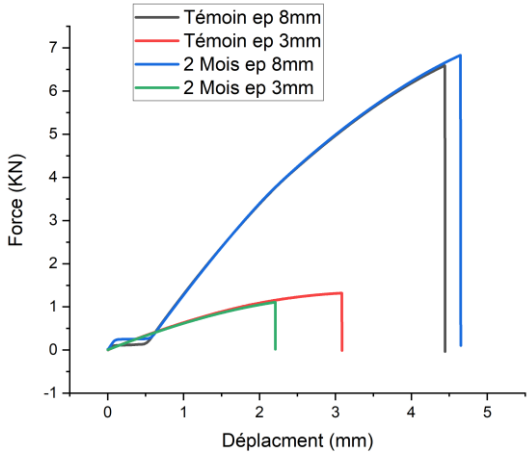


Figure V.3 : Variation force déplacement en fonction de l'épaisseur

- Influence du temps de vieillissement (à épaisseur constante – 8 mm) Après 2 mois, l'échantillon de PMMA conserve une bonne résistance mécanique avec une force maximale relativement élevée. Cependant, après 4 mois, on observe une nette diminution de cette résistance, traduisant une dégradation progressive du réseau polymère due à une absorption prolongée d'eau de mer. Cela se manifeste par une réduction de la force maximale et un allongement plus rapide.
- Influence de l'épaisseur (à temps constant – 2 mois) À durée de vieillissement égale, le PMMA de 8 mm présente une meilleure résistance mécanique que celui de 3 mm, ce qui est attendu.

2.1.3. Etude de l'influence de température sur le comportement du PMMA

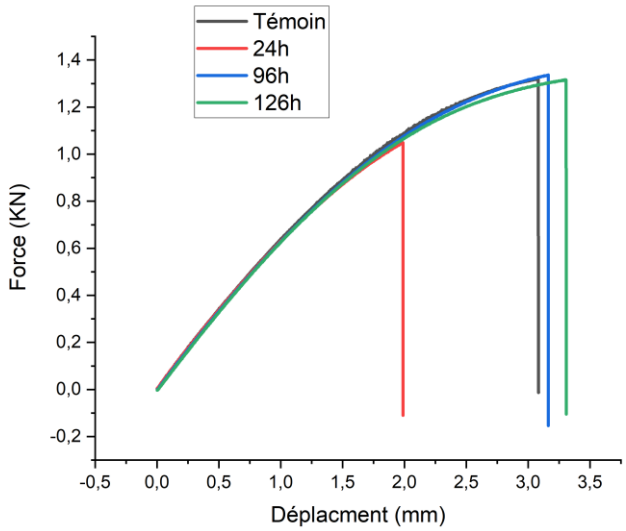


Figure V.4 : Comportement du PMMA en traction à température de 100°C

- Que la température de 100 °C reste inférieure à la température de transition vitreuse du PMMA, elle induit une mobilité moléculaire croissante dès les premières 24 h d'exposition. À ce stade, on observe une rupture partielle des liaisons notamment dans les zones amorphes, créant un état transitoire de fragilité structurale**.** Cette instabilité explique une rupture brutale lors de l'essai de traction, le PMMA peut présenter une résistance mécanique inférieure à celle observée après 4 jours en raison d'un état transitoire lié à des phénomènes de relaxation ou de réarrangement moléculaire. Initialement, certaines contraintes internes ou défauts réduisent ses performances, mais avec un vieillissement plus long, la structure se stabilise temporairement, améliorant la résistance avant une dégradation plus progressive à long terme. Par ailleurs, des variations expérimentales ou des conditions de test différentes peuvent aussi expliquer

ces différences. À partir de 96 h et 126 h, la prolongation du traitement thermique engendre une fragmentation progressive des chaînes longues, sans fusion, mais avec une relaxation structurale mesurable. Cela résultat à une plastification thermique lente, traduite mécaniquement par une baisse de la force maximale mais une augmentation de la capacité d'allongement, révélant un comportement plus ductile du matériau.

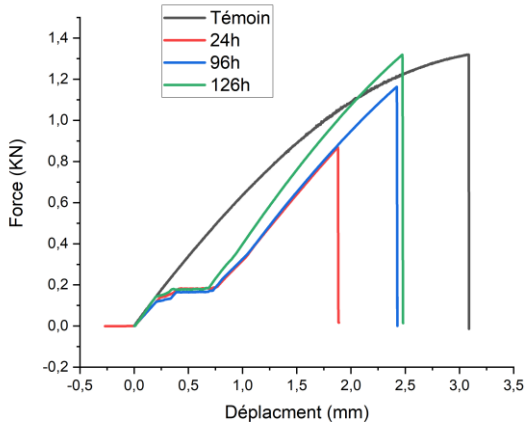


Figure V.5 : Comportement du PMMA en traction à température de 140°C

- Le PMMA chauffé à 140 °C subit une transition vitreuse complète, entraînant une mobilité libre des chaînes macromoléculaires, une perte de rigidité, et une fragilité accrue par rupture de liaisons. Ce sont ces phénomènes qui expliquent pourquoi, dans ton essai de traction, les échantillons à 24h, 96h et 126h cassent avant le témoin : ils sont dans un état mécaniquement affaibli mais plus ductile, typique d'un vieillissement thermique post-Tg**.**

2.2. Comportement micro dureté

	1	2	3	4	5	HV Moyenne
Témoin	15.08	15.15	15.65	15.5	15.4	12.226
Vieilli 2 Mois	15.75	16	16.08	16.02	16.13	15.99
Vieilli 4 Mois	16.3	16.1	16.2	16.5	16.6	16.22

Tableau V.1 : Les valeurs de micro dureté de vieillissement a l'eau de mer

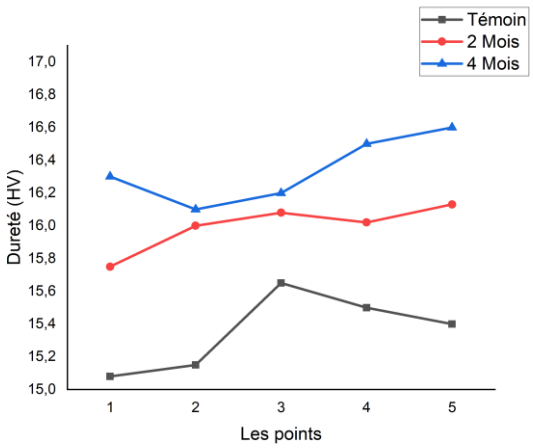


Figure V.6 : La micro dureté de vieillissement a l'eau de mer

- Cristallisation ou dépôt de sels minéraux L'eau de mer est riche en ions (Na^+ , Cl^- , Mg^{2+} , $Ça^{2+}$). Une exposition prolongée peut entraîner des dépôts salins ou minéraux à la surface du polymère, durcissant localement la zone testée. Réarrangement moléculaire en surface Le PMMA peut subir une réorganisation de ses chaînes en surface sous l'effet de l'humidité et des ions cela peut densifier localement la structure et augmenter la résistance à la pénétration**.**

	1	2	3	4	5	HV Moyenne
Témoin	15.08	15.15	15.65	15.5	15.4	12.226
24h	16.8	17.03	18.28	18.43	18.03	17.714
96h	17.88	18.02	18.12	18.5	18.92	18.288
126h	20.23	20.79	27.64	25.55	29.09	24.66

Tableau V.2 : Les valeurs de micro dureté de vieillissement thermique

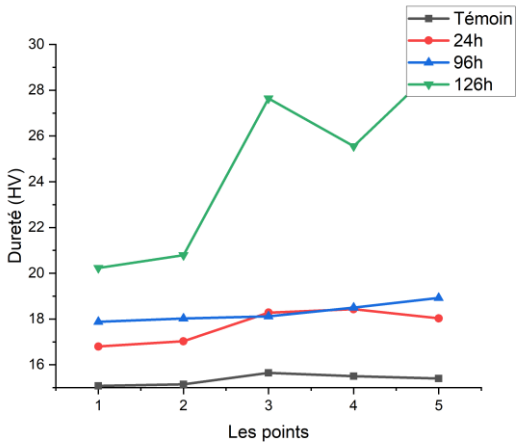


Figure V.7 : La micro dureté de vieillissement thermique 100°C

- L'augmentation de la micro dureté à 100 °C traduit un durcissement superficiel thermique surtout lorsqu'elle reste inférieure ou proche de la Tg. > Elle modifie la mobilité des chaînes en surface, provoque des réorganisations, voire des pertes de flexibilité, ce qui augmente la résistance locale à l'empreinte

Figure V.8 : Les valeurs moyennes de La micro dureté VIVKERS

2.3.Comportement tribologique

2.3.1. Courbes de frottement

En représente les courbes du coefficient de friction (COF) en fonction de la distance parcourue pour une charge de 5N contre une bille en aciers (100C6**),**

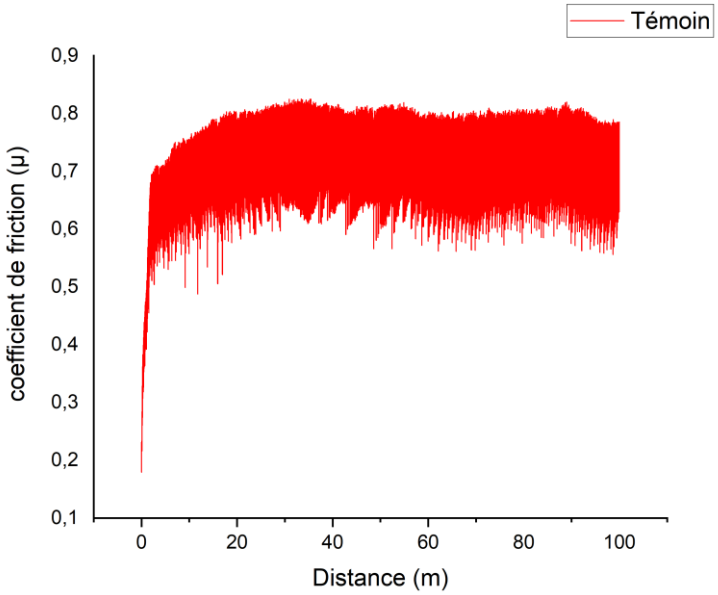


Figure V.9 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un PMMA

❖ **Expertise de la piste d'usure**

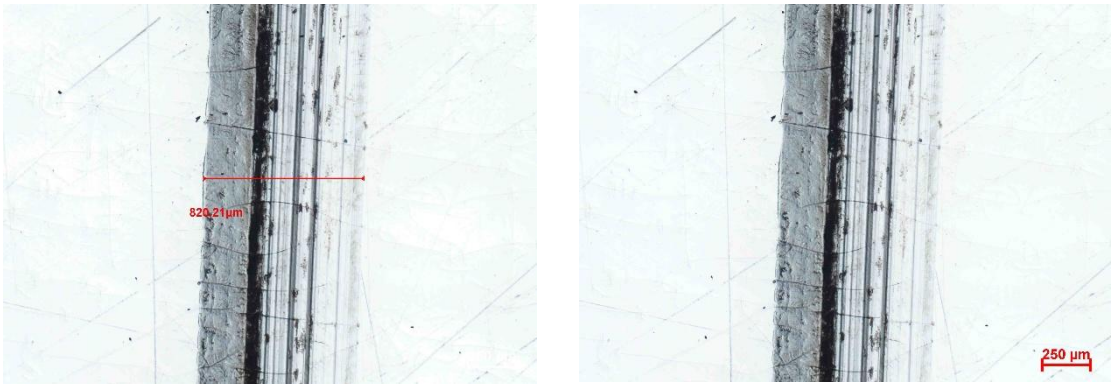


Figure V.10 : La piste d'usure Témoin

➢ La figure V.4 Présente l'observation au microscope optique la bande d'usure est large avec des striures de l'échantillon Témoin dominant le mécanisme abrasions avec de largeur 820,21 um et grossissement 250 μm.

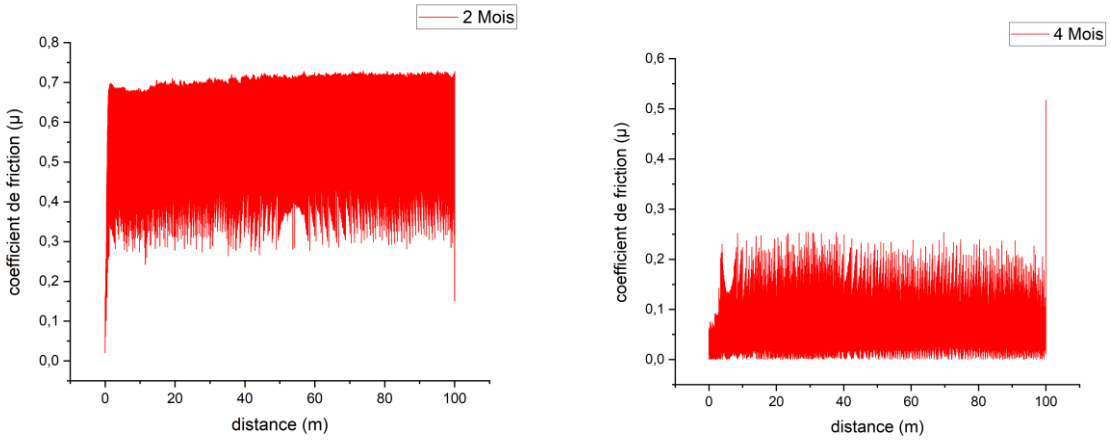


Figure V.11 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un vieillissement a l'eau de mer

➢ La figure IV.9 le vieillissement en eau de mer (2 Mois et 4 Mois) a bien réduit le COF, probablement en modifiant la structure superficielle du PMMA et en diminuant l'adhérence au contact acier/polymère, La diminution du frottement après 4 mois

d'immersion est due à une modification naturelle de la surface du PMMA (film ionique, lissage, migration), même sans ajout externe

❖ **Expertise de la piste d'usure**

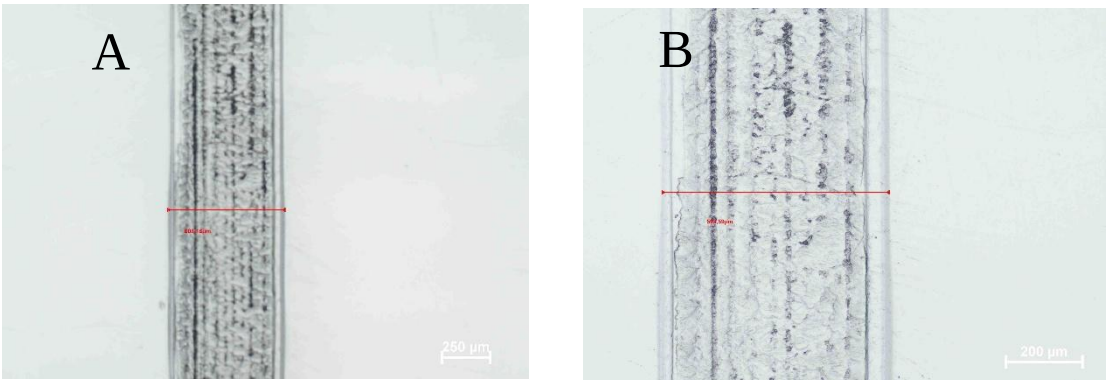
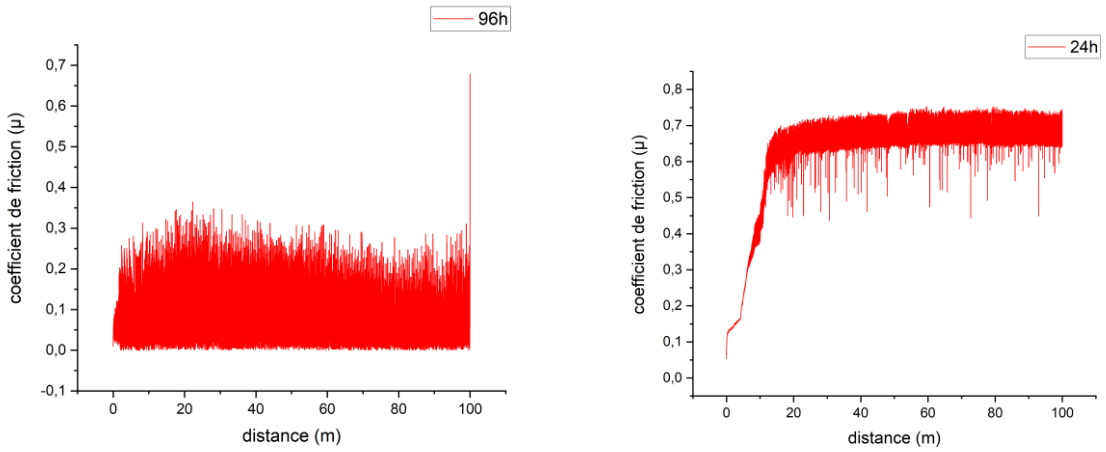


Figure V.12 : la piste d'usure de l'échantillons vieilli dans l'eau de mer ((A) 2 Mois, (B) 4 Mois)

➢ La figure V.5 reprisant L'observation au microscope optique la texture irrégulière et la présence de sillons fins et de Présence des zones d'arrachement irrégulières et microfissures dans l'échantillon (A) alors le mécanisme dominant est abrasions et fatigue avec largeur d'usure dans la durée de 2 Mois est 608,16μm et pour la piste d'usure (B) en remarque frottement modéré et un amorçage de fissures alors le mécanisme dominant est abrasions et Début d'usure par fatigue avec largeur de 593,59 μm.



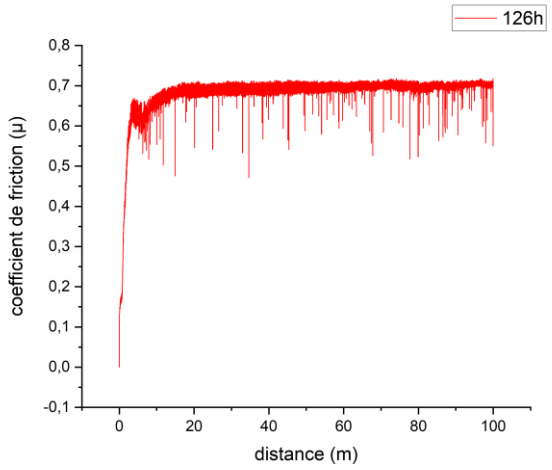


Figure V.13 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un vieillissement thermique 100°C

- La figure IV.10 pour le vieillissement thermique (24h,96h,126h**)** influence clairement le comportement tribologique du composite, Une exposition courte (24h) et très longue (126h) semble favoriser un frottement élevé et stable, Une durée intermédiaire (96h) entraîne une baisse notable du coefficient de frottement, accompagnée d'une instabilité, suggérant une période critique de transition ou de dégradation partielle**.**

❖ **Expertise de la piste d'usure**

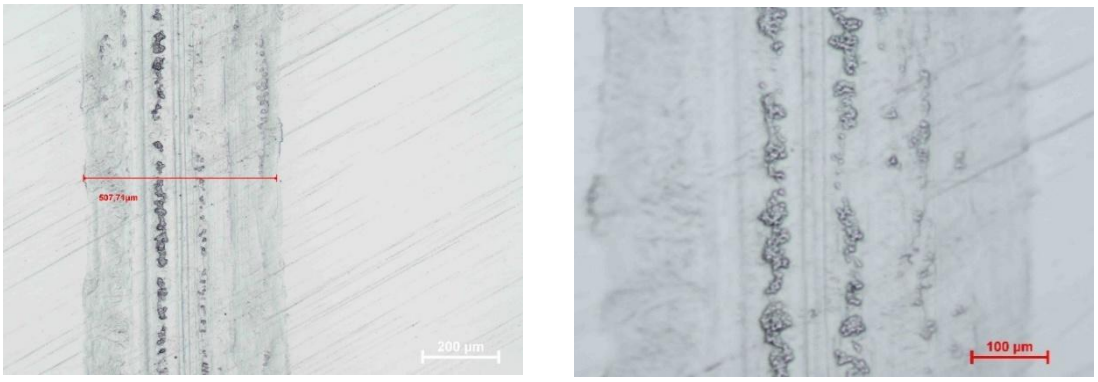


Figure V.14 : La piste d'usure de l'échantillons vieilli a 100C pendant 24h

- La figure V.6 reprisant L'observation au microscope optique le mécanisme usure entre une bille d'acier et la surface est abrasion a deux corps (usure par déplacement de matière) avec largeur de 507,71μm

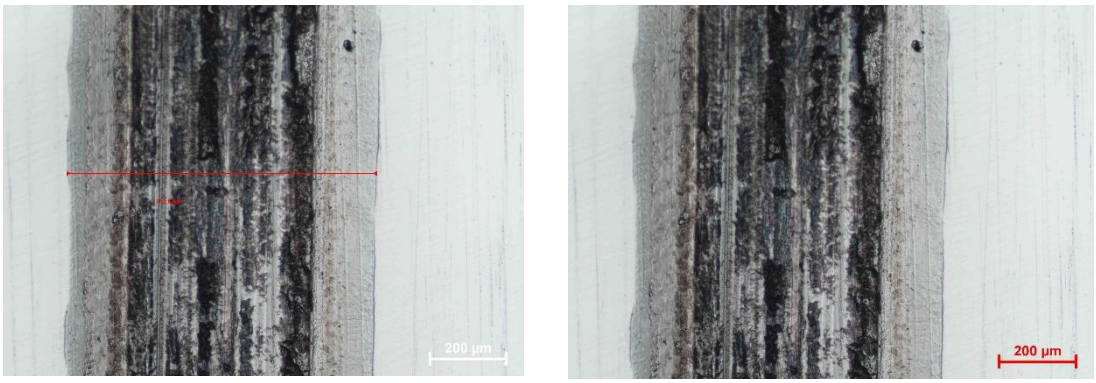


Figure V.15 : La piste d'usure de l'échantillons vieilli a 100C pendant 96h

- La figure V.7 reprisant L'observation au microscope optique une usure régulière alors le mécanisme abrasion avec largeur 811,83 μm.

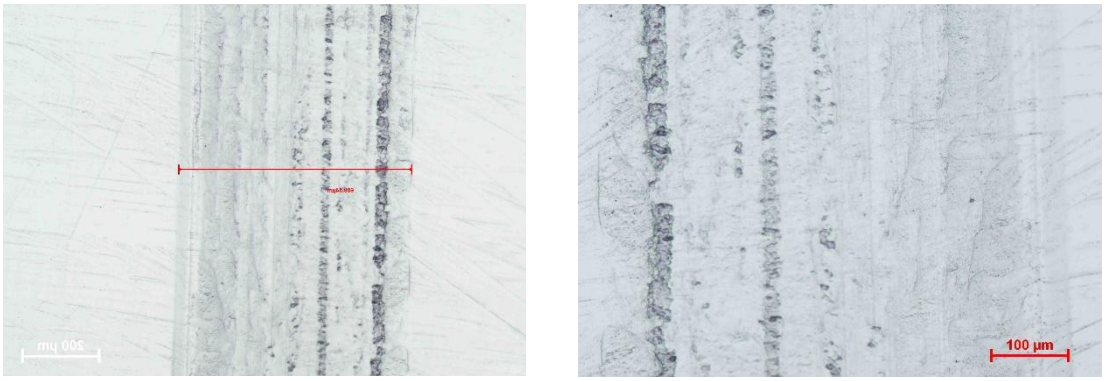
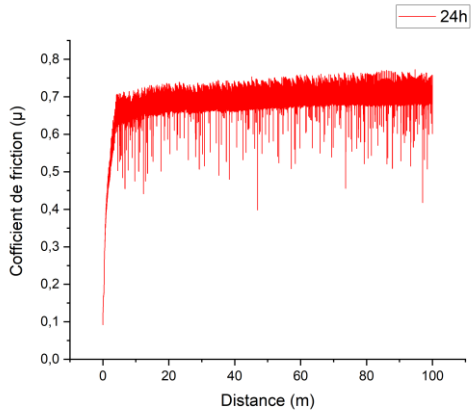


Figure V.16 : La piste d'usure de l'échantillons vieilli a 100C pendant 126h

- La figure V.8 reprisant L'observation au microscope optique des traces d'usure c'est le mécanisme abrasif a deux corps avec largeur 608,54μm.



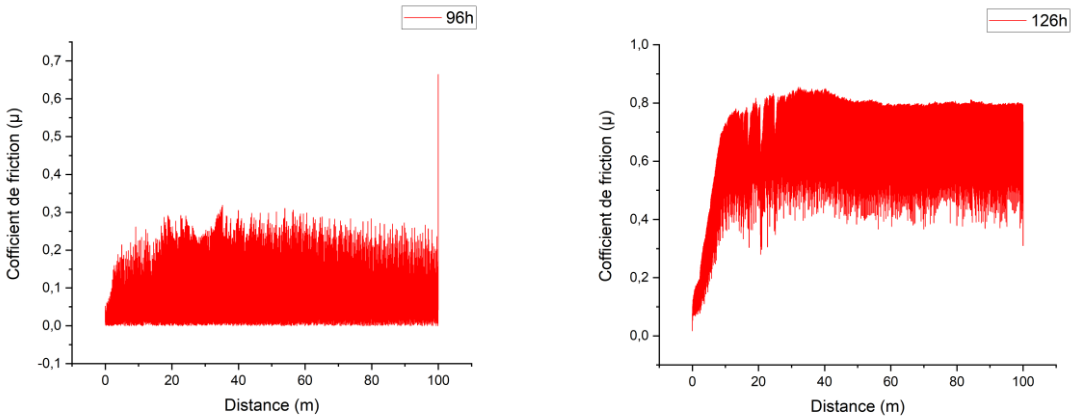
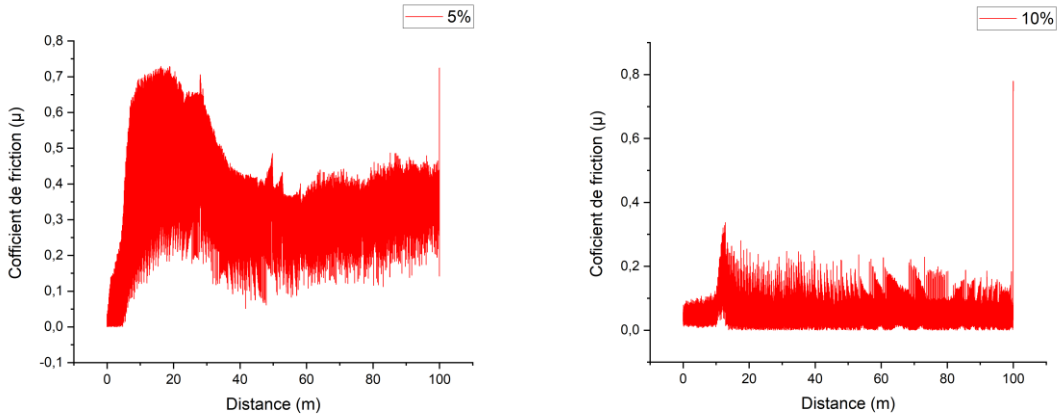


Figure V.17 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour un vieillissement thermique 140°C

- À 24h on observe des signes précoces de plastification et un film de transfert en formation, mais ils ne sont pas encore assez stables pour optimiser le contact tribologique. C'est à partir de 96h que le système atteint une vraie maturité tribologique, avant que la dégradation n'altère tout à 126h



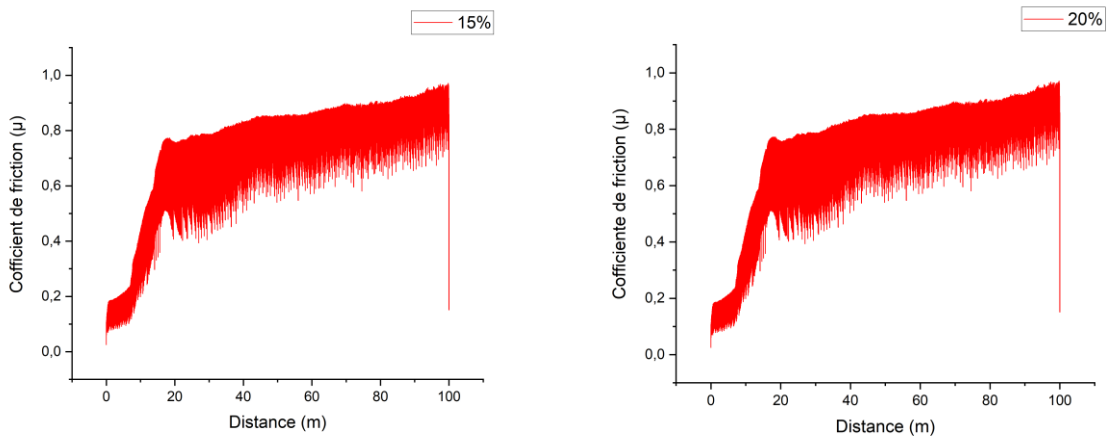


Figure V.18 : variation de coefficient de frottement en fonction de la distance sous une charge de 5N à une de la vitesse de 10cm/s pour le composite PMMA/ Ti_2AlC

➢ Comportement de chaque courbe

- 5 % Ti_2AlC :

Phase initiale (0–20 m) : μ augmente rapidement de ~0.1 à ~0.6.

Phase stabilisée (20–100 m) : fluctuations entre 0.3 et 0.6.

Interprétation : faible taux de charge, peu de renfort tribologique. Le frottement augmente rapidement par usure de surface. Le comportement est instable.

- 10 % Ti_2AlC :

Phase initiale : μ monte à ~0.3, puis reste relativement stable.

Phase stabilisée : fluctuations faibles entre 0.1 et 0.3.

Interprétation : amélioration nette. La charge de 10 % agit comme lubrifiant solide**,** réduisant l'adhérence et stabilisant le frottement. C'est un comportement optimal pour la stabilité tribologique.

- 15 % Ti_2AlC :

Phase initiale : μ grimpe brutalement à ~0.8.

Phase stabilisée : reste élevé entre 0.6 et 0.8.

Interprétation : Le frottement augmente à cause de la rugosité induite par les particules mal dispersées ou en saillie.

- 20 % Ti_2AlC :

Phase initiale : μ atteint ~0.9 très rapidement.

Phase stabilisée : reste élevé entre 0.7 et 0.9.

Interprétation : comportement tribologique dégradé. Une instabilité du film de transfert, et une augmentation de la rugosité de contact.

- Le coefficient de frottement diminue avec l'ajout modéré de Ti_2AlC (jusqu'à 10 %), grâce à un effet lubrifiant et une meilleure stabilité de surface. > En revanche, au-delà de 15 **%**, l'effet inverse apparaît : le frottement augmente à cause d'une mauvaise dispersion ou d'un excès de particules rigides.

Conclusion générale

Les résultats obtenus montrent :

L'influence de la température sur le vieillissement du PMMA révèle des phénomènes complexes. À 100 °C, inférieure à la température de transition vitreuse (Tg), une mobilité moléculaire accrue provoque une rupture partielle des liaisons dans les zones amorphes, engendrant un état transitoire de fragilité structurale. Un vieillissement prolongé induit une plastification thermique lente, avec une baisse de la résistance maximale mais une augmentation de la ductilité. À 140 °C, au-delà de la Tg, le polymère subit une transition vitreuse complète, entraînant une perte de rigidité et une fragilité accrue, ce qui se traduit par des ruptures plus précoces malgré une certaine ductilité.

Sur le plan tribologique, le vieillissement en eau de mer tend à réduire le coefficient de frottement (COF), probablement par modification de la surface du PMMA, réduisant l'adhérence au contact acier/polymère. Le vieillissement thermique, quant à lui, modifie le COF de manière non linéaire selon la durée d'exposition, avec des phases de frottement élevé et stable alternant avec des périodes d'instabilité, reflétant des transitions dans la structure superficielle.

L'ajout du renfort MAX Ti2AlC dans le PMMA influence fortement ses propriétés tribologiques. Une charge modérée de 10% Ti2AlC améliore nettement la stabilité du frottement et réduit le COF grâce à un effet lubrifiant solide, tandis qu'au-delà de 15%, l'effet devient difficile, avec une augmentation du frottement liée à une mauvaise dispersion des particules et une rugosité accrue. Ce comportement souligne l'importance d'un dosage optimal du renfort pour maximiser les performances mécaniques et tribologiques du composite.

En dernier, cette étude démontre que le vieillissement du PMMA est fortement conditionné par l'environnement (eau de mer, température) et que l'incorporation judicieuse de renforts MAX (Ti2AlC) peut améliorer ses propriétés, notamment tribologiques, à condition de maîtriser la concentration et la dispersion des particules. Ces résultats ouvrent des perspectives pour le développement de composites PMMA renforcés, plus durables et adaptés à des applications exigeantes en milieu marin ou à haute température.

Références Bibliographique

1. Bessi,assia étude des propriétés thermique et caractérisation des mélanges à base de polystyrène, thesis masters. Université biskra.2004

2. Université Médicale Virtuelle Francophone 2009-2010

3. G.W. Ehrenstein et F. Montagne, *Matériaux polymères. Structure, propriétés et applications*, Hermès, Paris (2000)

4. « Étude de la diffusion de l'irganox 1076 dans un polymère recyclé à base de PEHD » UNIVERSITE ABDERRAHMANE MIRA – BEJAIA/FACULTE DE TECHNOLOGIE DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES (2008)

5. Nora GUEMAZ, « Préparation Et Etude De La Stabilité Thermique Des Polyuréthanes », Université Ferhat Abbas Sétif, Mai 2012.

6. C. Oudet, *« Polymères-Structures et Propriétés-Introduction »*, Masson, Paris (1994)

7. G. Odian, *« La polymérisation. Principes et applications »*, traduction française par E. Franta, Polytechnica, Paris (1994)

8. J. Rault, *« Les polymères solides. Amorphes, élastomères, semi-cristallins »*, Cépaduès Editions, Toulouse (2002)

9. « METHODES D'ANALYSEDES COMPOSES AMORPHES » Axe "Génie des Procédés", centre SPIN, Ecole des Mines de Saint-Etienne.

10. Annexe : Définitions structure des polymères et taux de cristallinité/ Cédric LUSSEAU - Jean-Loup PRENSIER/ Edité le 01/01/2004.

11. Laurent Gornet. Généralités sur les matériaux composites. Engineering school. 2008. <cel00470296v1>

12. Mlle BOUZIDI Lydia et Mlle CHANOUNE Saadia Université A. MIRA – BEJAIA /Faculté de Technologie /Département de Génie des Procédés

13. CAMPUS® fiche technique / PLEXIGLAS® 8N-PMMA /Evonik industries AG

14. Les matériaux composites dans l'industrie des sports et loisirs/ Congrès RFIS, juin 2005

15. Physique-chimie. STIDD-STL. Matériaux polymère

16. Poly méthacrylate de méthyle (PMMA)- Aspects économiques/Auteur(s) : Françoise PARDOS/ 10janv.2013

17. Hatem BEN ROMDHANE, « Synthèse des macromolécules » Université Pierre et Marie Curie (Paris VI), janvier 2008.

18. Guyot. A, « Polymérisation ». Techniques de l'ingénieur, Edition 2010.

19. Michel FONTANILLE, **«** Polymérisation **»** Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, Doc. A 3 040, Février 2003.

20. N. BILLON, « Matériaux pour l'ingénieur », Chapitre XVII : Comportement Mécanique Des Polymères

21. Rabah FERHOUM, « étude expérimentale et modélisation numérique du comportement mécanique du PEHD à l'état vierge et après vieillissement thermique », Université Mouloud MAMMERI, Tizi Ouzou, 2010

22. Cyril JEUNET, « Viscoélasticité Des Polymères », Ecole polytechnique fédérale de Lausanne, 2010.

23. J. Lecomte-Becker**, «** Physique Des Matériaux : Partie Polymères », Chapitre 8, Propriétés mécaniques, 2010.

24. site wap: www.arcane-industries.fr

25. J. Verdu, Action de l'eau sur les plastiques, AM 3151, Techniques de l'Ingénieur, 2000.

26. D. W. Krevellen, Properties of polymers, Elsevier, pp. 420-425, 1976.

27. A. C. Loos, G. S. Springer, Moisture absorption of graphite-Epoxy composition

immersed in liquids and in humid air, Journal of Applied Polymer Science, Vol. 13, pp. 131, 1979.

28. C. E. Browing, The mechanism of elevated temperature property losses in high performance structural epoxy resin matrix after exposure to high humidity environments, Polymer Engineering and Science, Vol, 18 $N^0$01, pp. 16-24, 1978.

29. E. L. Mckgue, J. D. Reynolds, J. E. halkias, Swelling and glass transition relations for epoxy matrix in humid environments, Journal of Applied Polymers Science, Vol, pp. 1643- 57, 1978.

30. M. Varma, Die makromol, chimie, pp. 130-261, 1969.

31. P. Bonniau, A. R. Bunsell, A comporative study of water absorption theories applied to glass epoxy composite, Journal of Applied Polymer Sciences, Vol, pp. 872, 1981.

32. S. Gazit, Dimentional changes in glass filled epoxy a result of absorption of atmospheric moisture, Journal of Applied Polymer Sciences, Vol, pp. 3547-58, 1978.

33. Jacques VERDU**, «** Vieillissement physique des plastiques », Techniques de l'ingénieur, traité Plastiques et Composites, Doc. **A 3150**, Février 2003.

34. B. Dewimille, Vieillissement hygrothermique d'un matériau composite fibre de verre résine époxyde, Thèse de Doctorat ENSMP, Juillet 1981.

35. J. Mercier, Prise en compte du vieillissement et de l'endommagement dans le dimensionnement de structures en matériaux composites, Thèse de doctorat, Ecole des mines de Paris, 2006

36. J. Verdu, Vieillissement des plastiques, Edition AFNOR, Paris, 1984.

37. Jacques VERDU, « Différents types de vieillissement chimique des plastiques »,

Techniques de l'ingénieur, Doc. AM 3 152 - 1, Février 2003

38. Jacques VERDU "Différents types de vieillissement chimique des plastiques" technique de l'ingénieur AM3152

39. Jacques VERDU**, «** Vieillissement chimique des plastiques : aspects généraux »,

40. Commission Electrotechnique internationale comité d'étude n063, systèmes d'isolation, Évaluation de l'endurance électrique des systèmes d'isolation électrique, procédure d'évaluation basée sur des distributions de valeurs extrêmes, 1989.

41. B. Fallou, Caractéristiques des isolants solides, méthode de mesure, valeurs et significations Techniques de l'ingénieur, D 214 et D 215, 1970

42. CEI 216-1, Méthode générales pour la détermination des propriétés d'endurance thermique, des indices de températures et des profils d'endurance thermique, édition 1974

43. J. Carlier : L'endurance thermique des isolants et systèmes d'isolation. Incidences dans la construction des matériels. Classification thermique des systèmes d'isolation des machines électriques de grande puissance, RGE N0 7/8, pp. 467-469, 1975.

44. Site internet, « Sciences de l'Ingénieur - Matériaux composites et structures composites»http://www.si.enscachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id

45. Site internet : http://www.planetoscope.com/electronique/1320-production-mondiale-demateriaux-composites.html

46. J. Renard, « Elaboration, microstructure et comportement des matériaux composites à matrice polymère », Hermès Sciences Publications, Cachan, (2005)

47. 47J.M. Berthelot, « Matériaux composites, comportement et analyse des structures», Edition TEC & DOC, Cachan, (1999)

48. SHEN, ZHENGYAN.« Elaboration, caractérisation et nouvelle architecture de matériaux composites Al/plaquettes de carbone pour des applications thermiques ». Diss. Bordeaux, (2020).

49. RINGUETTE, BENOÎT.« Matériaux composites à base de fibres de chanvre ». (2011).

50. ROKBI, MANSOUR.« Comportement à la rupture et caractérisation mécanique de composites polyester fibres de verre ». Diss. Université de M'Sila-Mohamed Boudiaf, (2001).

51. DANIEL GAY, « Matériaux Composites 4éme Edition », Hermès, (2009).

52. MIAH, MOHAMMAD JULHASH, MUBARAK A. KHAN, and RUHUL A. KHAN.« Fabrication and characterization of jute fiber reinforced low density polyethylene based composites: effects of chemical treatment ». Journal of Scientific Research 3.2 (2011).

53. RAGOUBI, MOHAMED,«Contribution à l'amélioration de la compatibilité interfaciale fibres naturelles / matrice thermoplastique via un traitement sous décharge couronne», thèse de doctorat, Université Henri Poincaré Nancy I, (2010).

54. AGGARWAL, PANKAJ K. "Influence of maleated polystyrene on the mechanical properties of bio-based fibers-polystyrene composites." Journal of the Indian Academy of Wood Science 8.2, (2011).

55. BERTHELOT, JEAN.M.« Matériaux composites: comportement mécanique et analyse des structures». Editions Tec & Doc,(2005).

56. Site web « Sciences de l'Ingénieur - Les grandes familles de matériaux composites

»,http://www.si.ens-cachan.fr/accueil_V2.php?page=affiche_ressource&id

57. M.W. Barhoum and T. El-Raghy, *American Scientist*, 2001, **89,** 334-343

58. M.W. Barsoum, *Progress in Solid State Chemistry*, 2000, **28,** 201-281

59. M.W. Barsoum, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, eds. K.H.J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, NY, 2006, 11, 1-11

60. W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, *Monatshefte Fur Chemie*, 1963, **94**, 672.

61. https://www.google.com/search?sca_esv=c00251c694cd13aa&sxsrf=AE3TifOU0nzS3hVX8LpoXbRu4nuk9ySTZw:1750245032214&q=Crystal+structure+of+Ti2AlC&udm=2&fbs=AIIjpHx4nJjfGojPVHhEACUHPiMQ_pbg5bWizQs3A_kIenjtcpTTqBUdyVgzq0c3_k8z34EAuM72an33lMW6RWde9ePJpwNFtZw3UQvFloZy04_0a7Y_s9Q2prhO8GUp_-RabNr5rSZ9AdpA4VO4X1nKrz9IwSM5Dw3Ua2AAoBf4fL2b1Qbd1Zqsu1eNOActDxzSeM1kZWvhvVAA1iOzozO9MczT3vu2g&sa=X&ved=2ahUKEwjA2Kjr6vqNAxXMXKQEHWwnLsQQtKgLegQIGRAB&biw=1536&bih=730&dpr=1.25#vhid=QHySzzHpTPquoM&vssid=mosaic

62. M.W. Barsoum, M. Ali, and T. El-Raghy, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 2000, **31**, 1857-1865

63. A.G. Zhou and M.W. Barsoum, *Journal of Alloys and Compounds*, 2010, **498**, 62-70

64. P. Finkel, M.W. Barsoum, and T. El-Raghy, *Journal of Applied Physics*, 2000, **87**, 1701-1703.

65. M.W. Barsoum, *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*, eds. K.H.J. Buschow, Elsevier, Amsterdam, NY, 2004, 11, 1-16