

UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Mécanique

THÈSE DE DOCTORAT

Spécialité : Génie des Matériaux

**Étude de comportement tribologique des
composites à base de polymères renforcés par
des céramiques ternaires et leurs dérivées
bidimensionnelles**

Par

BERBER Messaoud

Devant un Jury composé de:

TEMMAR Mustapha	Prof. à l'université de blida 1	Président
HADJI Youcef	MCA à l'université de Blida 1	Examineur
HAKEM Maamar	Maitre de recherche A au CRTI	Examineur
RAMDOUM Sara	MCA à l'université de Blida1	Examinatrice
BADJI Riad	Directeur de recherche CRTI	Directeur de thèse
HADDAD Adel	MCA à l'université de Blida1	Co-directeur de thèse

Blida, juillet 2025

Abstract

This thesis focuses on the study of the tribological behavior of polymer composites reinforced with ternary ceramics and their two-dimensional derivatives, used as functional fillers. Epoxy resin was selected as the polymer matrix, reinforced with Ti_3SiC_2 (MAX phase) and $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXene, derived from the MAX phase Ti_3AlC_2). Epoxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ composites were fabricated via in situ polymerization, while, Epoxy/ Ti_3SiC_2 composites were prepared using a solution blending method. The tribological behavior of the composites was investigated under dry sliding conditions at room temperature, using a 440C stainless steel ball as the counterpart.

The incorporation of only 0.2 wt.% $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ significantly improved the wear resistance of the epoxy resin by 91.16%. This improvement was primarily attributed to the strong interfacial adhesion between the filler and the matrix, resulting from surface modification and the wrinkled morphology of MXenes.

Epoxy/ Ti_3SiC_2 composites demonstrated self-lubricating behavior; notably, Epoxy/10 wt.% Ti_3SiC_2 composite achieving the lowest friction coefficient (0.29) and a negligible wear rate under the highest applied load of 10N. These enhancements were attributed to the uniform dispersion of Ti_3SiC_2 within the matrix and the formation of lubricating and protective films on the sliding surfaces.

This study highlights the potential of MAX phases and MXene fillers for developing high-performance tribological materials.

Keywords:

Polymer composites, epoxy resin, MAX phases, MXenes, Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, solid lubricant, friction, wear, tribology.

Résumé

Cette thèse porte sur l'étude du comportement tribologique de composites polymères renforcés par des céramiques ternaires et leurs dérivées bidimensionnelles, utilisés comme charges fonctionnelles. La résine époxy a été choisie comme matrice polymère, renforcée par du Ti_3SiC_2 (phase MAX) et du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (MXène, dérivée de la phase MAX Ti_3AlC_2). Les composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ont été fabriqués par polymérisation in situ, tandis que les composites époxy/ Ti_3SiC_2 ont été préparés par la méthode de mélange en solution. Le comportement tribologique des composites a été étudié dans des conditions de glissement à sec à température ambiante, en utilisant une bille en acier inoxydable 440C comme contrepartie.

L'incorporation de 0,2 % en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a considérablement amélioré la résistance à l'usure de la résine époxy de 91,16 %, principalement grâce à une forte adhésion interfaciale entre la charge et la matrice, résultant de la modification de surfaces des MXènes et sa morphologie plissée.

Les composites époxy/ Ti_3SiC_2 ont démontré un comportement auto-lubrifiant, en particulier, le composite époxy contenant 10 % en poids de Ti_3SiC_2 a affiché le coefficient de frottement le plus faible (0,29) et un taux d'usure négligeable sous la charge maximale appliquée de 10N. Ces améliorations sont attribuées à la dispersion uniforme du Ti_3SiC_2 dans la matrice et à la formation de films lubrifiants et protecteurs sur les surfaces de glissement. Cette étude met en évidence le potentiel des phases MAX et des MXènes pour le développement de matériaux de haute performance pour des applications tribologique.

Mots-clés

Composites polymères, résine époxy, phases MAX, MXènes, Ti_3SiC_2 , $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, lubrifiant solide, frottement, usure, tribologie.

ملخص

تركز هذه الأطروحة على دراسة السلوك الاحتكاكي لمركبات بوليمرية مدعمة بسيراميك ثلاثي المكونات (phase MAX) ومشتقاتها ثنائية الأبعاد، MXene، كمادة مألوفة وظيفية. تم اختيار راتنج الإيبوكسي كمصفوفة بوليمرية، وتم تقويتها عن طريق دمج جزيئات Ti_3SiC_2 (MAX Phase) و $Ti_3C_2T_x$ (MXene)، المشتق من MAX phase (Ti_3AlC_2) . تم تصنيع مركبات الإيبوكسي/ $Ti_3C_2T_x$ عبر عملية البلمرة في الموقع، بينما تم إعداد مركبات الإيبوكسي/ Ti_3SiC_2 باستخدام طريقة الخلط الميكانيكي. تم دراسة السلوك الاحتكاكي للمركبات في ظروف انزلاق جاف عند درجة حرارة الغرفة باستخدام الفولاذ المقاوم للصدأ C 440 كعنصر احتكاك.

أظهرت النتائج أن إضافة نسبة 0.2% من $Ti_3C_2T_x$ (بوزن المادة) أدى إلى تحسين كبير في مقاومة التآكل لراتنج الإيبوكسي بنسبة بلغت 91.16%، ويرجع ذلك بشكل أساسي إلى الالتصاق البيئي القوي بين المادة المألوفة والمصفوفة، الناتج عن تعديل السطح والمورفولوجيا المتجعدة لأوراق MXenes. كما أظهرت مركبات الإيبوكسي/ Ti_3SiC_2 سلوكًا ذاتي التشحيم، حيث حقق المركب الذي يحتوي على 10% من Ti_3SiC_2 (بوزن المادة) أدنى معامل احتكاك (0.29) ومعدل تآكل ضئيل تحت أعلى حمل مطبق قدره 10 نيوتن. هذه التحسينات أرجعت أساسًا إلى التوزيع المتجانس لـ Ti_3SiC_2 داخل المصفوفة وتشكيل طبقات تزييت وحماية على أسطح الانزلاق. تُبرز هذه الدراسة الإمكانيات الكبيرة لاستخدام Phase MAX و MXene في تطوير مواد احتكاكية عالية الأداء.

الكلمات المفتاحية

مركبات البوليمر، راتنج الإيبوكسي، MAX phase، MXenes، Ti_3SiC_2 ، $Ti_3C_2T_x$ ، مادة تشحيم صلبة، احتكاك، تآكل، علم الاحتكاك والتآكل.

Remerciement

Je remercie Allah, le Tout-Puissant, de m'avoir accordé la patience, la persévérance et la force nécessaires pour mener à bien cette thèse.

Je tiens à exprimer ma gratitude aux membres du jury de thèse, en particulier au Pr. Mustapha TEMMAR, qui m'a fait l'honneur de présider cette thèse. Je remercie les examinateurs et rapporteurs Dr. Youcef HADJI, Dr. Sara RAMDOUM, Dr. Maamar HAKEM pour le temps qu'ils ont consacré à l'analyse et à l'évaluation de ce travail.

Je souhaite adresser mes remerciements les plus profonds à mon directeur de thèse, Pr. Riad BADJI, pour son accompagnement, ses orientations et son appui constant au fil des ans. Je tiens aussi à remercier mon co-directeur, Dr. HADDAD Adel, pour sa présence constante, ses conseils avisés et son appui précieux qui ont grandement contribué à l'enrichissement de ma recherche.

Un remerciement particulier au Professeur Mohamed HADJI, directeur du laboratoire d'Études et Recherche en Technologie Industrielle, que je considère comme mon directeur de thèse pour son soutien, ses encouragements constants et sa générosité dans le partage de son expérience. Sa bienveillance et sa disponibilité ont grandement facilité l'avancement de mes travaux.

Je tiens également à remercier tout spécialement Dr. Nabil CHIKER, et Dr. Abdessabour BENAMOR, pour leur aide précieuse, leur bienveillance et leur collaboration tout au long de cette aventure scientifique.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mes collègues et amis, Dr. Hiba BENAMOR, ainsi que les doctorants Mohamed Islam BELLIZIM, Billel HAMZAoui, Salim KHELLOUF, et Ahmed AKHMOUM, avec qui j'ai partagé cette merveilleuse expérience. Leur soutien moral, nos discussions enrichissantes et leur camaraderie ont rendu ce parcours plus agréable et motivant.

Un immense merci à ma famille, pilier fondamental de mon parcours, pour leur patience et leurs encouragements constants. Leur présence a été une source de motivation inestimable.

Enfin, je tiens à remercier toutes les personnes, de près ou de loin, qui ont contribué à la réussite de ce travail, que ce soit par leur soutien moral, leurs conseils ou leur

encouragement. À vous tous, je vous adresse mes remerciements les plus sincères et ma profonde reconnaissance.

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I :	4
INTRODUCTION A LA TRIBOLOGIE DES POLYMERS.....	4
I.1 Introduction	4
I.2 Frottement des polymères	4
I.2.1 Surface de contact réelle.....	6
I.2.1.1 Composante d'adhésion.....	7
I.2.1.2 Composante de déformation	7
I.3 Usure des polymères	8
I.3.1 Usure abrasive	8
I.3.2 Usure adhésive.....	9
I.3.3 Usure par fatigue	10
I.4 Influence des paramètres extérieurs sur le frottement des polymères.....	11
I.4.1 Effet de la charge normale.....	11
I.4.2 Effet de la vitesse de glissement.....	12
I.4.3 Effet de la température	12
I.5 Processus de frottement et mécanismes de dissipation d'énergie	13
I.6 Limitations de l'utilisation des polymères pour des applications tribologiques ...	14
I.7 Les Résines époxy	15
I.7.1 Frottement et usure des résines époxy	16
I.7.2 Comportement en fatigue de contact de la résine époxy	19
I.7.3 Analyse in situ de la fissuration par fatigue de contact des résines époxy	21
I.7.4 Modification des propriétés tribologiques des résines époxy.....	23
I.7.4.1 Par modification chimique	23
I.7.4.2 Par l'incorporation de nouvelles phases.....	24
CHAPITRE II :	27
PHASES MAX ET MXÈNES DANS LA LUBRIFICATION SOLIDE.....	27
II.1 Description des phases MAX	27
II.1.1 Composition chimique et Structure cristallographique des phases MAX	27
II.1.2 Des phases MAX aux MXènes	29
II.2 Synthèse des MXènes	29
II.2.1 Exfoliation	29
II.2.2 Intercalation et délamination des MXènes.....	30
II.3 Propriétés mécaniques des phases MAX et des MXènes.....	33
II.3.1 Dureté Vickers et propriétés élastiques des phases MAX	33

II.3.2	Comportement non élastique et mécanisme d'endommagement des phases MAX	34
II.3.3	Comportement mécanique des MXènes	36
II.4	Effet lubrifiant des phases MAX et MXènes	37
II.4.1	Comportement tribologique des phases MAX et des MXènes à l'échelle microscopique.....	38
II.4.2	Comportement tribologique des phases MAX et des MXènes à l'échelle macroscopique	39
II.4.2.1	Les phases MAX et les MXènes comme additifs pour lubrifiants liquides.....	39
II.4.2.2	Les phases MAX et MXènes pour le renforcement des matrices métalliques	40
II.4.2.3	Les phases MAX et MXènes pour le renforcement de polymères.....	41
II.4.2.3.1	Composites polymères renforcés par des phases MAX	42
II.4.2.3.2	Composites époxy/ MXènes pour des applications tribologiques.....	46
CHAPITRE III :		51
MÉTHODES EXPÉRIMENTALES		51
III.1	Matériels et méthode	51
III.2	Choix de la matrice	51
III.3	Choix du Renfort.....	51
III.4	Élaboration des composites $Ti_3C_2T_x$ /Époxy.....	53
III.4.1	Produit chimique et matériels utilisés	54
III.4.2	Synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2	55
III.4.3	Synthèse du MXène $Ti_3C_2T_x$	55
III.4.4	Fabrication des composites Époxy/ $Ti_3C_2T_x$	56
III.5	Fabrication des composites Époxy/ Ti_3SiC_2	58
III.5.1	Produits et matériels utilisés	58
III.5.2	Procédure d'élaboration des composites Époxy/ Ti_3SiC_2	59
III.6	Techniques de Caractérisation	61
III.6.1	Calcul des densités et des fractions volumiques de porosité par la poussée d'Archimède.....	61
III.6.2	Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)	62
III.6.3	Analyse granulométrique LASER	63
III.6.4	Microscopie électronique à balayage (MEB)	63
III.6.5	Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX).....	64
III.6.6	Diffraction des rayons X (DRX).....	64
III.6.7	Microscope électronique en transmittance	64
III.6.8	Microscopie optique	65
III.6.9	Évaluation de la micro-dureté	65

III.6.10 Mesures rhéologiques des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂	65
III.6.11 Comportement tribologique des composites Époxy/Ti ₃ C ₂ T _x et Époxy/Ti ₃ SiC ₂	66
CHAPITRE IV	69
RÉSULTATS ET DISCUSSIONS	69
IV.1 COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COMPOSITES ÉPOXY/Ti ₃ C ₂ T _x	69
IV.1.1 Fonctionnalisation du Ti ₃ C ₂ T _x dans une suspension colloïdale de MTHPA.	69
IV.1.2 Microstructure des composites époxy/Ti ₃ C ₂ T _x	70
IV.1.3 Densités théoriques et expérimentales des composites époxy / Ti ₃ C ₂ T _x	72
IV.1.4 Microdureté des composites époxy/Ti ₃ C ₂ T _x	73
IV.1.5 Propriétés tribologiques des composites époxy/Ti ₃ C ₂ T _x	74
IV.1.6 Mécanismes d'usure des composites époxy/Ti ₃ C ₂ T _x	77
CONCLUSION.....	81
IV.2 COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COMPOSITES ÉPOXY/Ti ₃ SiC ₂	83
IV.2.1 Caractérisation de la résine époxy	83
IV.2.1.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)	83
IV.2.2 Caractérisation des poudres de la phases MAX Ti ₃ SiC ₂	86
IV.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) de Ti ₃ SiC ₂	86
IV.2.2.2 Analyse granulométrique LASER.....	87
IV.2.2.3 Microscopie électronique a balayage(MEB).....	87
IV.2.3 Comportement rhéologique du mélange Résine époxy /Ti ₃ SiC ₂	88
IV.2.3.1 Dispersion et stabilité de Ti ₃ SiC ₂ dans la resine époxy	88
IV.2.3.2 Effet de Ti ₃ SiC ₂ sur la viscosité de la résine époxy.....	89
IV.2.3.3 Propriétés rhéologiques du mélange époxy/Ti ₃ SiC ₂ en fonction de contrainte de cisaillement	90
IV.2.3.4 Comportement rhéologique du mélange résine Ti ₃ SiC ₂ en fonction de déformation.....	91
IV.2.4 Etudes microstructurale des composites Époxy/Ti ₃ SiC ₂	92
IV.2.4.1 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB).....	92
IV.2.4.2 Analyse DRX des composites époxy Ti ₃ SiC ₂	93
IV.2.4.3 Topographie de surface des composites Époxy/Ti ₃ SiC ₂	94
IV.2.5 Propriétés physique et mécanique des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂	95
IV.2.5.1 Fraction volumique de porosité et microdureté Vickers (Hv) des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂	95
IV.5.2.2 Microdureté Vickers (Hv) des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂	96
IV.2.6 Propriétés tribologiques des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂	97

IV.2.6.1	Comportement au frottement et à l'usure des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂	97
IV.2.6.2	Étude comparative des propriétés tribologiques des composites époxy renforcés par Ti ₃ SiC ₂ et de carbure de titane TiC.....	101
IV.2.6.2.1	Microstructure du composite époxy/TiC.....	101
IV.2.6.2.2	Comportement au frottement et à l'usure de l'EP0, ETiC10 et d'ETSC10	101
IV.2.6.2.3	Mécanismes d'usure	104
IV.2.6.2.4	Illustration schématique des mécanismes d'usure.....	110
CONCLUSION.....		112
CONCLUSION GÉNÉRALE		113
ANNEXES		115
ANNEXE 1		115
ANNEXE 2		116
LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVEATIONS		117
RÉFÉRENCES		119

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure I.1 : Le modèle à deux termes du processus de frottement et d'usure ...	6
Figure I.2 : Corrélation de Ratner-Lancaster pour l'abrasion .	9
Figure I.3 : Épaisseur du film transféré du PTFE en fonction de la durée de frottement (charge = 0,05 MPa, vitesse de glissement = 0,35 m/s).	10
Figure I.4 : Illustration schématique de l'usure par fatigue de surface typique sous l'effet de contraintes cycliques	11
Figure I.5 : Variation de la résistance au cisaillement par frottement en fonction de la température pour le frottement statique et cinétique, (a) Polymères amorphes : Δ , polystyrène ; O, PMMA ; $\square$, PVC. (b) Polymères semi-cristallins : $\blacktriangledown$, polypropylène ; $\blacktriangle$, PCTFE ; $\bullet$, TFE-HFP ; $\blacksquare$, PE basse densité ; x, PE haute densité ; +, PTFE (x, +, frottement statique uniquement), (c) Résumé des résultats à température ambiante pour tous les polymères ..	13
Figure I.6 : Schéma d'un modèle de processus de dissipation lors du frottement	14
Figure I.7 : Synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA).	16
Figure I.8 : (a) La variation du coefficient de frottement en fonction de la charge normale et (b) en fonction de la température sous une charge de 50 N. Les points représentent les valeurs du premier stage (période de rodage) et les triangles représentent les valeurs à l'état stableau (S-S).	17
Figure I.9 : Le spectre ESCA (XPS) du pion en époxy après que le coefficient de frottement a atteint l'état stableau a été atteint, montrant la présence de pics de fer.	17
Figure I.10 : Variation du coefficient d'usure v , coefficient de frottement μ et la température μ , (a-c) en fonction de pression nominale P à une vitesse de glissement de 13,3, 40, et 133 cm/s, (d-f) en fonction de la vitesse de glissement V à une pression nominale de 147, 324 and 491 N/cm ² .	18
Figure I.11 : Surface de l'époxy après glissement (MEB) : (a) $p = 147 \text{ N/cm}^2$, $V = 13,3 \text{ cm/s}$; (b) $p = 491 \text{ N/cm}^2$, $V = 40 \text{ cm/s}$. Surface de l'acier après glissement (optique) : (c) $p = 491 \text{ N/cm}^2$, $V = 4 \text{ cm/s}$; (d) $p = 147 \text{ N/cm}^2$, $V = 133 \text{ cm/s}$.	19
Figure I.12 : Usure par fatigue de la surface de résine époxy lors du glissement contre un cylindre en acier à une vitesse de (a) $v = 0,08 \text{ m/s}$, (b) $v = 36 \text{ cm/s}$, (c) propagation des fissures de fatigue dans la résine époxy à $v = 36 \text{ m/s}$.	21
Figure I.13 : Développement de fissures de fatigue dans un contact époxy/verre sous conditions de glissement sévère (1 Hz, amplitude de déplacement : $\pm 60 \mu\text{m}$). Les flèches blanches indiquent l'initiation et la propagation des fissures sur le bord du contact sous l'effet des contraintes de traction. La rigidité latérale du contact, K , est essentiellement une mesure de la réponse élastique du substrat époxy au sein de la zone de contact [50].	22
Figure I.14 : (a) Croissance des fissures de fatigue des résines époxy présentant différentes densités de réticulation. Les valeurs indiquent les rapports amine/époxy. (b) Comparaison entre les taux d'usure expérimentaux et prédits.	23
Figure I.15 : Images de visualisation in situ illustrant les dommages : a) dans un contact de fretting entre un réseau époxy DGEBA/DDM non modifié et une sphère en verre, et b) dans un contact similaire impliquant un réseau époxy DGEBA/DDM modifié par un dérivé de l'acétamide.	24
Figure I.16 : Structure cristalline du graphite	26
Figure II.1: (a -b) Nombre d'articles et de citations sur les phases MAX [81].	27
Figure II.2: (a) Éléments constitutifs et (b) Structures des différentes phases $M_{n+1}AX_n$	28
Figure II.3: Micrographies MEB de (a) particule de Ti_3AlC_2 , une phase MAX typique, (b) Ti_3C_2 MXène obtenu par exfoliation à l'HF de la phase Ti_3AlC_2 , (c) Ti_2C MXène, et (d) Ta_4C_3 MXène. Analyse XRD des phases MAX et des MXènes.	31

Figure II.4 : Représentation schématique de procédure de synthèse des MXènes [112]. ..	32
Figure II.5: Dureté Vickers de certaines phases MAX.	33
Figure II.6 : Comparaison des modules (a) de compressibilité B expérimentaux et théoriques (en rouge) et (b) de Young E (en bleu) de certaines phases MAX.	34
Figure II.7 : Cycles typiques contrainte-déformation réversibles en compression cyclique. (a) Ti_3SiC_2 (b) Ti_2AlC	35
Figure II.8 : Modes typiques de déformation et d'endommagement des cristaux de Ti_3SiC_2 : (a) glissement, (b) flambage, (c) fracture, (d) cintrage, et (e, f) délamination.	36
Figure II.9 : Les courbes contrainte-déformation calculées pour le MXène pur (a), ainsi que pour ceux avec les groupes fonctionnels (b) -O, (c) -OH et (d) -F, en fonction de la variation du module de Young de différents MXènes dans leurs états pur et fonctionnalisés.	37
Figure II.10 : Micrographies MEB (SE) de : (a) UHMWPE pur, (b) 5 % en volume de Ti_3SiC_2 -UHMWPE, (c) BSE de la même région, (d) 20 % en volume de Ti_3SiC_2 -UHMWPE, (e) 20 % en volume de Ti_3SiC_2 -UHMWPE (plus grand grossissement), (f) image BSE de la même région, (g) 35 % en volume de Ti_3SiC_2 -UHMWPE, (h) 35 % en volume de Ti_3SiC_2 -UHMWPE (plus grand grossissement), et (i) image BSE de la même région.	43
Figure II.11 : (A) Variation du coefficient de frottement et du taux d'usure des composites PAEK/ Ti_3SiC_2 en fonction de la concentration de renfort. (B) Graphique comparatif du coefficient de frottement et du taux d'usure de divers renforts céramiques et de Ti_3SiC_2 [156].	44
Figure II.12 ; (a) Schéma de préparation du Ti_2CT_x et des nanocomposites Ti_2CT_x/EP (b) Mécanismes de réaction et processus de polymérisation du DGEBA durci par le durcisseur EMI-2,4.....	47
Figure II.13 : (a-b) les courbes typiques du coefficient de frottement (COF) en fonction du temps de chaque échantillon sous des charges normales de 1 N et 5 N, respectivement. (c) Illustration schématique de la formation du tribofilme transféré du composite $Ti_3C_2T_x$ /époxy.	49
Figure III.1 : Image MEB montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2 , prise au cours de cette étude.	52
Figure III.2 ; Image MEB du MXène $Ti_3C_2T_x$ obtenue après exfoliation chimique du Ti_3AlC_2 dans de l'acide fluorhydrique (HF) à 40 % pendant 2 heures.	53
Figure III.3 : Processus de synthèse et de fonctionnalisation de $Ti_3C_2T_x$	57
Figure III.4 : Représentation schématique résume la méthode de synthèse de MXène ainsi que le processus de fabrication des nanocomposites époxy/ $Ti_3C_2T_x$	58
Figure III.5 : Structure chimique de bisphénol A et l'épichlorhydrin.	58
Figure III.6 : Processus de fabrication des composites Époxy/ Ti_3SiC_2	60
Figure III.7 : (a) Test tribologique à bille sur disque (b) Mesure du taux d'usure.	67
Figure IV.1 . Spectre FTIR de $Ti_3C_2T_x$ lavé à l'éthanol anhydre, de MTHPA pur et de $Ti_3C_2T_x$ dispersé dans MTHPA.	70
Figure IV.2 : (a) et (b) Images MET de $Ti_3C_2T_x$ -époxy, (c) Image MET à faible grossissement de $Ti_3C_2T_x$ dispersé dans la résine époxy, (d) Diffraction électronique en zone sélectionnée de $Ti_3C_2T_x$	71
Figure IV. 3 : Image MET des nanofeuilles de $Ti_3C_2T_x$ MXène dispersés dans la résine époxy	72
Figure IV.4 : (a) densités expérimentales et théoriques des composites $Ti_3C_2T_x$ -époxy (b) fraction volumique de porosité.	73
Figure IV.5 : La microdureté Vickers des composites avec différentes concentrations de W- $Ti_3C_2T_x$	74
Figure IV.6 : (a) Coefficient de frottement des composites époxy en fonction de la distance de glissement sous une charge de 5 N et une vitesse de glissement de 5 cm/s, (b) COF moyen,	

(c) taux d'usure, et (d) profil transversal des traces d'usure des composites époxy/W-Ti ₃ C ₂ T _x .	76
Figure IV.7 : Micrographies MEB de la surface usée de l'époxy pur sous une charge de 5N et une vitesse de glissement de 5 cm.s ⁻¹	77
Figure IV.8 : Micrographies MEB des surfaces usées (a) EP0.1, (b) EP0.2, (c) EP0.5, (d) EP1.0 sous une charge de 5N et une vitesse de glissement de 5cm.s ⁻¹	78
Figure IV.9 : Images de microscopie optique des traces d'usure des billes d'acier (a) EP0/440C et (b) EP0.2/440C.	79
Figure IV.10. : Cartographies élémentaires EDS des éléments Ti, Fe, O et C sur la trace d'usure du composite EP0.2, montrant la répartition du fer transféré depuis la bille en acier.	80
Figure IV.11 : Spectre IRTF de la résine époxy non durcie.	83
Figure IV.12 : Spectre IRTF de la résine époxy avant et après réticulation.	86
Figure IV. 13 : (a) Diffractogramme des rayons X (b) : analyse granulométrique LASER (d) : image MEB de Ti ₃ SiC ₂	88
Figure IV.14 : Stabilité de Ti ₃ SiC ₂ dans la résine époxy.	89
Figure IV.15 : Évolution de la viscosité en fonction de concentration en poids de Ti ₃ SiC ₂ .	90
Figure IV.16 : Courbes de viscosité de la résine époxy et des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂ en fonction de la concentration massique de Ti ₃ SiC ₂ .	91
Figure IV.17 : l'évolution de module de stockage G' et de perte G'' en fonction de déformation des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂ .	92
Figure IV. 8 : (a) Image MEB de la surface polie de l'ETSC5, (b-c) Cartographie EDS de la zone encadrée.	93
Figure IV.19 : Diffractogrammes des rayons X des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂ .	94
Figure IV.20 : Densités théoriques et expérimentales des composites, (b) Fraction volumique de porosité, (c) Photographie numérique des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂ .	96
Figure IV. 21 : Évolution de la microdureté Vickers des composites en fonction des concentrations en poids de Ti ₃ SiC ₂ .	97
Figure IV. 22 : Courbes de frottement, coefficient de frottement moyen et taux d'usure spécifique des composites époxy/Ti ₃ SiC ₂ sous une charge normale de (a-b) 5 N, (c-d) 7 N, et (e-f) 10 N.	99
Figure IV. 23 : microstructure de composite époxy renforcé par 10% en poids de TiC. .	102
Figure IV. 24 : (a-c) Courbes de frottement. (d-f) COF moyen et taux d'usure des composites et profils 2D des composites EP, ETiC et ETSC10 sous une charge normale de (g) 5 N, (h) 7 N, et (i) 10 N.	103
Figure IV.25: Profilomètre optique 3D (basé sur l'interférométrie) et images MEB (mode ES) des surfaces usées de EP et ETiC10 sous des charges appliquées de (a ₁ -a ₂ , d ₁ -d ₂) 5N, (b ₁ -b ₂ , e ₁ -e ₂) 7N et (c ₁ -c ₂ , f ₁ -f ₂) 10N.	105
Figure IV.26 : Cartographies élémentaires EDS des éléments O, Ti, C et Fe sur la trace d'usure du composite ETiC10.	107
Figure IV.27(a-d), (b-e) et (c-f) Images MEB des surfaces usées de l'ETSC10 et leur profilomètre optique 3D correspondant sous des charges de 5 N, 7 N et 10 N respectivement.	109
Figure IV. 28 : Image MEB à fort grossissement de la surface usée de l'ETSC10 sous 10 N, avec les spectres EDS correspondant aux flèches noires et au cadre rouge respectivement dans la Figure V. 27b-c.	110
Figure IV. 29 : Illustration schématique des mécanismes d'usure des composites à base d'époxy glissant contre une bille en acier 440C.	111

Tableau I.1 : Coefficient de frottement et taux d'usure de quelques polymères en frottement contre un disque en acier ($R_a = 134 \mu\text{m}$) avec les valeurs de la pression(p) x la vitesse (v). 6	6
Tableau II.2 : Différentes méthodes de synthèse utilisées pour obtenir des MXènes[113]. 32	32
Tableau III.3 : Propriétés de la résine E51..... 54	54
Tableau III. 4 : Caractéristiques physico-chimique du MTHPA. 55	55
Tableau III. 5 : Codifications des composites époxy/W- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ 56	56
Tableau III. 6 : Propriétés de la résine utilisée. 59	59
Tableau III. 7 : Désignations des composite fabriqués. 60	60
Tableau III. 8 : Paramètres du test tribologique..... 68	68
Tableau IV.1 : Résumé des résultats de l'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) de la surface usée du composite EP0.2..... 80	80
Tableau IV.2 : bandes d'absorption et leurs assignements chimiques correspondantes. ... 85	85
Tableau IV.3 : Résultat de l'analyse granulométrique LASER. 87	87
Tableau IV.4 : Résultats de mesure de la rugosité arithmétique moyenne (R_a) des composites époxy/ Ti_3SiC_2 composites..... 94	94
Tableau IV.5 : Résultats des tests tribologiques des composites époxy/ Ti_3SiC_2 98	98
Tableau IV.6 : Résumé des différents résultats du système tribologique époxy/lubrifiant solide. 100	100
Tableau IV.7 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement (μ) et des taux d'usure spécifiques (WRs) de EP, ETiC10 et ETSC10. 104	104

INTRODUCTION GENERALE

La tribologie est une discipline scientifique et technique qui englobe l'étude des phénomènes de frottement, de lubrification et d'usure. Ce domaine est de nature hautement interdisciplinaire et s'appuie sur plusieurs champs académiques, notamment la physique, la chimie, la science des matériaux et le génie mécanique [1]. Aujourd'hui, un intérêt croissant se manifeste pour la réduction du frottement et de l'usure, en raison de leur impact sur l'efficacité des systèmes mécaniques et sur l'économie de nombreux pays [2]. Par exemple, il a été estimé qu'environ 23 % de la consommation énergétique mondiale provient des contacts tribologiques [3].

Les systèmes mécaniques modernes nécessitent des matériaux légers, durables et performants pour répondre aux exigences croissantes en termes d'efficacité énergétique et de durabilité. Dans ce contexte, les polymères se positionnent comme des candidats prometteurs en raison de leur faible densité, de leur bonne stabilité chimique et de leurs propriétés mécaniques intéressantes [4], [5]. Cependant, leurs performances tribologiques limitées, marquées par une faible résistance à l'usure et des coefficients de frottement parfois élevés, entravent leur intégration dans des applications tribologiques exigeantes. La résine époxy se distingue comme l'un des polymères thermodurcissables les plus largement utilisés dans les industries de l'électronique, des adhésifs, du secteur maritime et de l'automobile. En raison de leur fragilité intrinsèque et de leur faible résistance à l'usure, les résines époxy pures présentent un coefficient de frottement élevé et une faible résistance à l'usure. Selon les études déjà publiées, l'amélioration de ses propriétés tribologiques est primordiale pour prolonger la durée de vie de ce matériau et le rendre apte à répondre aux exigences de certaines applications industrielles. L'introduction de nouvelles phases à l'échelle micro/nanométrique, telles que des poudres métalliques et céramiques, des oxydes minéraux et des lubrifiants solides, fait partie des approches couramment employées pour surmonter les limitations de la résine époxy dans les applications tribologiques [6]–[10]. Ces modifications ont prouvé non seulement leur capacité à réduire le coefficient de frottement et le taux d'usure dans diverses conditions de glissement, mais aussi à améliorer les propriétés mécaniques.

Dans ce contexte, la famille des phases MAX, des composés ternaires de formule générale $M_{n+1}AX_n$ (où M est un métal de transition, A un élément du groupe A (généralement des éléments des groupes XII A et XIV A), et X le carbone ou l'azote), s'est révélée particulièrement prometteuse. Ces matériaux se distinguent par leur combinaison unique de propriétés métalliques et céramiques. En tant que métaux, ils offrent une excellente conductivité thermique et électrique, une usinabilité aisée, une bonne tolérance aux dommages et une dureté modérée. En tant que céramiques, ils présentent une grande rigidité, une excellente résistance à la corrosion à haute température et une remarquable stabilité chimique [11].

En 2011, une nouvelle famille de matériaux bidimensionnels, connue sous le nom de MXènes, a été découverte. Leur méthode de synthèse repose sur la gravure sélective des couches A du précurseur de phase MAX. Les MXènes ont une formule chimique $M_{n+1}X_nT_x$, où $n = 1, 2$ ou 3 , et T_x désigne les terminaisons de surface (O, OH, F). Ces terminaisons se forment durant le processus de synthèse dans un milieu aqueux [12]. À ce jour, les MXènes sont largement utilisés dans diverses applications, telles que le stockage d'énergie, le blindage électromagnétique et la catalyse [13].

Les phases MAX et leurs dérivés 2D, comme Ti_3SiC_2 et $Ti_3C_2T_x$, sont prometteurs pour renforcer les polymères en raison de leurs propriétés autolubrifiantes et mécaniques. Leur ajout améliore les propriétés tribologiques des polymères [6], [14]–[19]. Cependant, des défis subsistent, comme la ségrégation du Ti_3SiC_2 à haute concentration dans les matrices thermoplastiques, ce qui affecte négativement les propriétés des composites. Bien que ce problème n'a pas été observé dans les polymères thermodurcissables, tels que les époxydes, l'utilisation du Ti_3SiC_2 reste encore limitée dans ces matrices [20], [21]. Dans le cas des MXènes, des études précédentes ont montré que le $Ti_3C_2T_x$ perd son hydrophilicité après séchage, rendant sa dispersion plus difficile. Cependant, il est essentiel d'améliorer la compatibilité entre ces matériaux et la matrice polymère pour garantir une dispersion uniforme et un transfert de charge efficace, même à faibles concentrations, assurant ainsi un bon compromis entre coût et efficacité.

L'objectif principal de cette thèse est d'explorer et d'optimiser l'incorporation de céramiques ternaires et de leurs dérivés bidimensionnels dans une matrice époxy, afin d'améliorer ses performances tribologiques. Pour ce faire, le Ti_3SiC_2 (phase MAX) et le $Ti_3C_2T_x$ (MXène, dérivé de la phase MAX Ti_3AlC_2), ont été choisis comme charges

fonctionnelles. Une attention particulière a été portée à la compatibilité renfort/matrice, dans le but d'optimiser l'utilisation de ces renforts à faibles concentrations. Le comportement tribologique des composites élaborés a été étudié en conditions de glissement à sec, permettant d'évaluer l'influence des charges sur la réduction du frottement et l'amélioration de la résistance à l'usure. Cette recherche met en évidence le potentiel des phases MAX et des MXènes pour le développement de composites époxy légers et à haute performance tribologique, adaptés aux applications industrielles.

Cette thèse est structurée en quatre chapitres principaux :

- Le chapitre I fournit une introduction générale à la tribologie en mettant l'accent sur les polymères. Les concepts fondamentaux du frottement et de l'usure des polymères, Une revue de littérature sur la résine époxy et ses limitations pour des applications tribologiques y est également présentée.
- Le deuxième chapitre de cette thèse est dédié à une revue de la littérature sur les phases MAX et leurs dérivés, les MXènes, en mettant en lumière leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Les applications potentielles des phases MAX et des MXènes en tant que renforts dans les polymères sont également abordées, avec un accent particulier sur leur capacité à améliorer les propriétés tribologiques des matrices polymères, tout en exposant les résultats des recherches antérieurs et actuelles.
- Le chapitre III décrit le matériel et les techniques expérimentales utilisées pour la synthèse des MXènes et la préparation des composites à base de résine époxy renforcée par des phases MAX et des MXènes. Il présente également les méthodes de caractérisation et les tests tribologiques effectués.
- Le dernier chapitre présente les résultats obtenus et leur interprétation. Les propriétés mécaniques et tribologiques des composites sont discutées en détail, mettant en évidence l'efficacité des phases $Ti_3C_2T_x$ et Ti_3SiC_2 dans l'amélioration des propriétés tribologiques de la résine époxy.

CHAPITRE I :

INTRODUCTION A LA TRIBOLOGIE DES POLYMERS

I.1 Introduction

La tribologie est l'étude des interactions entre les surfaces solides en mouvement relatif, et trouve son origine dans le mot grec "tribos" signifiant frottement. Elle englobe la science des deux surfaces solides en contact qui génèrent des effets tels que le frottement et l'usure lors de leur mouvement relatif, tout en tenant compte de l'impact de la lubrification entre elles. De plus, la tribologie est un domaine interfacial véritablement interdisciplinaire englobant la physique, la chimie, la mécanique, la thermodynamique et la science des matériaux des deux corps en interaction [22].

La tribologie des polymères est un domaine complexe car les polymères sont viscoélastiques et leurs propriétés varient dans le temps et sensibles aux conditions de fonctionnement et à l'environnement [3]. Néanmoins, ce domaine est fascinant car les polymères peuvent être modifiés, que ce soit en surface ou en volume, par divers procédés chimiques et physiques afin de répondre à des applications spécifiques.

I.2 Frottement des polymères

Le frottement entre deux surfaces est un phénomène dissipatif et thermodynamiquement irréversible car il en résulte une augmentation de l'entropie du système. Le frottement n'est pas une propriété intrinsèque des matériaux en contact mais plutôt une réponse du système face aux sollicitations imposées. Lorsque deux corps sont mis en contact sous une charge normale F_N , une force tangentielle F_T est nécessaire pour initier ou maintenir le glissement. Dans cette situation, les règles phénoménologiques suivantes ont été observées expérimentalement :

- Lorsque le mouvement relatif entre les corps en contact se produit, la force tangentielle F_T agit toujours dans une direction opposée à celle de la vitesse relative des surfaces.
- La force tangentielle F_T est proportionnelle à la force normale F_N .

$$F_T = \mu \times F_N \quad (\text{I.1})$$

- La force tangentielle est indépendante de la surface géométrique apparente de contact.

Le coefficient de frottement est donc peut être définie :

$$\mu = \frac{F_T}{F_N} \quad (\text{I.2})$$

Ces relations, connues sous le nom de "Lois d'Amontons-Coulomb" de frottement en glissement à sec, sont généralement utilisées comme des règles directrices simples dans les applications tribologiques [23],[24].

Les premières recherches sur la tribologie des polymères ont probablement débuté avec les études du frottement des caoutchoucs et des élastomères [25],[26]. Des études ultérieures sur d'autres types de polymères (thermodurcissables et thermoplastiques) ont contribué à l'élaboration du modèle à deux termes pour expliquer le frottement [27]. Selon ce modèle, la force de frottement découle des travaux interfaciaux et cohésifs réalisés à la surface du matériau polymère. Cette proposition s'appuie sur l'idée que la surface en contact est suffisamment rigide par rapport à la surface du polymère, et subit une déformation élastique minimale voire nulle. Une représentation schématisée du processus de dissipation d'énergie dans le modèle à deux termes est illustrée à la figure I.1.

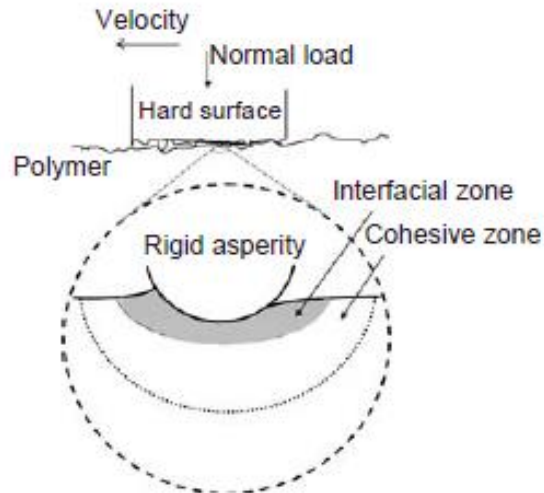


Figure I.1: Le modèle à deux termes du processus de frottement et d'usure [28].

Le travail de frottement à l'interface provient des interactions adhésives et dépend clairement de plusieurs facteurs, tels que la dureté du polymère, sa structure moléculaire, sa température de transition vitreuse, son degré de cristallinité, la rugosité de la surface de l'antagoniste, ainsi que des interactions chimico-électrostatiques entre cette dernière et le polymère. Le tableau I.1 résume le coefficient de frottement, le taux d'usure de quelques polymères, ainsi que le produit PV .

Tableau I.1 : Coefficient de frottement et taux d'usure de quelques polymères en frottement contre un disque en acier ($R_a = 134 \mu\text{m}$) avec les valeurs de la pression (p) $\times$ la vitesse (v).

Polymère	Coefficient de frottement	Taux d'usure ($\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m}$)	PV (Pa.ms^{-1})
PMMA	0,48	1315,9	145,560
PEEK	0,32	31,7	149,690
UHDPE	0,19	15,5	187,138
POM	0,32	168,2	149,590
Epoxy	0,45	3506,6	153,997

I.2.1 Surface de contact réelle

La topographie de surface a une grande influence dans la formation et les performances des contacts tribologiques [29]. Les surfaces de contacts tribologiques sont

recouvertes d'aspérités présentant une certaine distribution de hauteur qui se déforment élastiquement ou plastiquement sous une charge donnée. La somme des points de contact individuels donne la zone de contact réel, qui est généralement beaucoup plus petite que la zone de contact géométrique apparente.

Pour tous les matériaux, y compris les polymères, il existe deux composantes principales qui doivent être prises en compte lors de l'étude de frottement. La composante adhésive résulte des interactions entre les deux matériaux dans la zone interfaciale. La composante de déformation est, quant à elle, liée au comportement mécanique, et en particulier rhéologique, des matériaux en contact [30].

$$F_T = F_{\text{adhésion}} + F_{\text{déformation}} \quad (\text{I.3})$$

I.2.1.1 Composante d'adhésion

Est définie comme le cisaillement des jonctions adhésives formées à l'interface au niveau des aspérités antagonistes. Son origine est liée aux liaisons van der Waals, capillaires ou électrostatiques. Généralement, pendant le glissement, la création et la rupture des jonctions interfaciales sont influencées par la nature des zones de contact, la chimie de surface et les contraintes dans les couches de surface à des conditions de chargement données. En thermodynamiques l'énergie d'adhésion entre deux solides, noté W_{AB} est donnée par la formule suivante [31] :

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad (\text{I.4})$$

Où γ_A et γ_B sont les énergies de surface des matériaux A et B et γ_{AB} est l'énergie interfaciale du couple A-B [31]. Cette relation met en évidence que l'adhésion entre deux solides dépend à la fois des deux matériaux considérés séparément mais aussi de l'interface entre ces deux matériaux.

I.2.1.2 Composante de déformation

Est la composante de frottement la plus dominante dans l'usure abrasive. Elle est principalement liée aux propriétés mécaniques des matériaux en contact. Lorsque deux matériaux mis en contact, les aspérités de la surface la plus dure des deux matériaux en

contact sont supposées labourer la surface la plus molle [32] ; les aspérités de contrepartie dure pénètrent dans la surface souple du polymère, conduisant à une déformation élastique ou viscoélastique du polymère suivant les paramètres de chargement, la température, les paramètres de rugosité et les propriétés du matériau, tels que module de Young et la dureté Vickers [33].

Dans le cas du contact polymère/métal, le matériau est transféré du polymère vers le métal, ce qui conduit à la formation d'un film de transfert. Le coefficient de frottement se rapproche de celui observé dans le cas du contact polymère/polymère. Dans cette situation, la composante d'adhésion pour le polymère dépasse largement la composante de déformation en raison du film de transfert formé sur la surface métallique en contact [34]. Cependant, il est difficile d'étudier séparément les effets des deux composantes, et de nombreuses études ont montré qu'il est souvent suffisant de considérer que le frottement est simplement la somme des prédictions des deux termes : l'adhérence, F_a , et la déformation des aspérités, F_d [35].

I.3 Usure des polymères

L'usure, résultant du frottement dans un contact glissant, est définie comme la "perte progressive de matière à la surface d'un matériau due à une action mécanique"[36]. Ce phénomène naturel est complexe et imprévisible, impliquant divers mécanismes en interaction.

La classification des types d'usure dans les polymères reste un sujet de recherche ouvert. Les études précédentes montrent que l'usure des polymères peut être divisée en trois catégories principales : l'usure par adhérence, l'usure par abrasion et l'usure par fatigue de surface [37]–[39]. Il est important de souligner que ces types d'usure sont souvent liés entre eux et se produisent rarement de manière indépendante, ce qui rend leur distinction difficile. De plus, d'autres formes d'usure, comme l'usure corrosive, érosive ou par fretting, sont également reconnues par d'autres chercheurs.

I.3.1 Usure abrasive

L'effet de l'abrasion se produit lors de contacts physiques directs entre deux surfaces, où l'une des surfaces est plus dure que l'autre (abrasion à deux corps) ou bien lorsqu'on insère des particules dures dans le contact (abrasion à trois corps). Lorsqu'un mouvement tangentiel est imposé, la surface plus dure s'enfonce dans la surface plus tendre ce qui conduit à un enlèvement de matière grâce aux effets combinés de "micro-labourage", "micro-coupe" et

"micro fissuration". Les débris d'usure produits prennent généralement la forme de copeaux fines ou de flocons, similaires à ceux produits pendant l'usinage [40], [41].

Il existe une autre approche pour décrire l'usure par abrasion. D'après Lancaster et Ratner [38], la vitesse d'usure abrasive est proportionnelle à $1/\sigma_u \varepsilon_u$, où σ_u est la contrainte à la rupture et ε_u est la vitesse de déformation correspondante (voir Figure I.2).

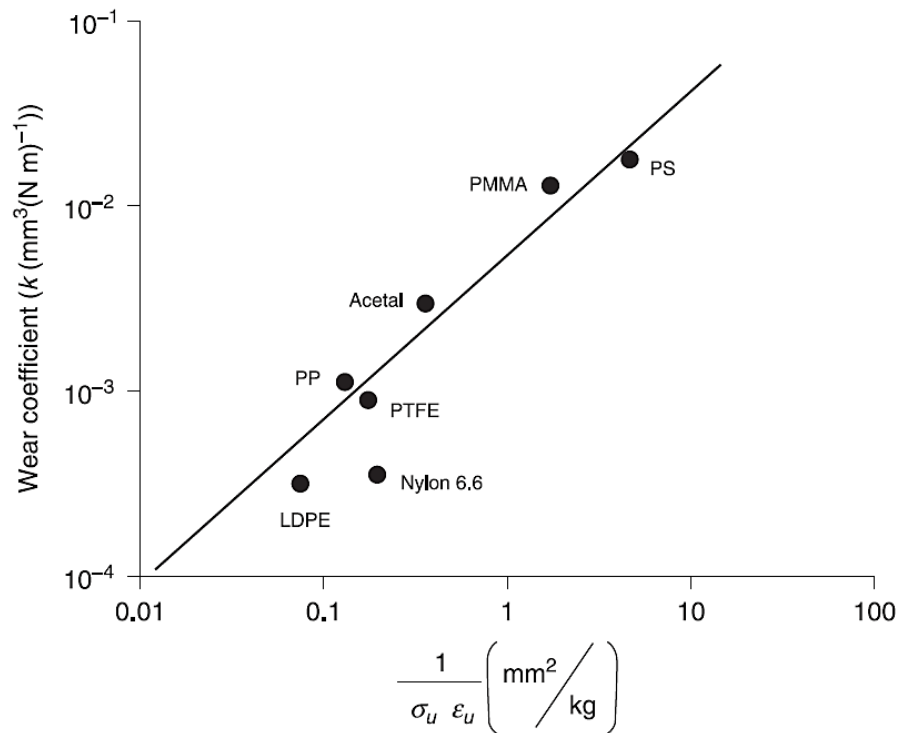


Figure I.2 : Corrélation de Ratner-Lancaster pour l'abrasion [38].

I.3.2 Usure adhésive

L'usure adhésive est la forme d'usure la plus courante dans l'usure d'un polymère lorsqu'il frotte de manière répétée sur la même piste d'usure contre une surface métallique lisse ou polymère. Ce mécanisme d'usure comprend la formation, la croissance, puis la rupture de jonctions adhésives.

Belyi et al. [42] ont souligné que le transfert de polymère est une caractéristique essentielle de l'usure adhésive des matériaux polymères. Sous certaines conditions, un film de transfert se forme pendant le frottement. En général, ce transfert se fait de la surface molle vers la surface plus dure. Il a été observé que l'usure est influencée par l'épaisseur et la stabilité du film de transfert sur la surface métallique antagoniste. Des études expérimentales

de frottement entre le PTFE et le PE ont montré que des flocons de très petite taille de PTFE sont transférés sur la surface en contact [42]. L'épaisseur du film transféré augmente progressivement avant de fluctuer autour d'une valeur moyenne. La taille et l'amplitude de ces fluctuations dépendent des conditions de test, telles que la charge appliquée et la vitesse de glissement (voir Figure I.3).

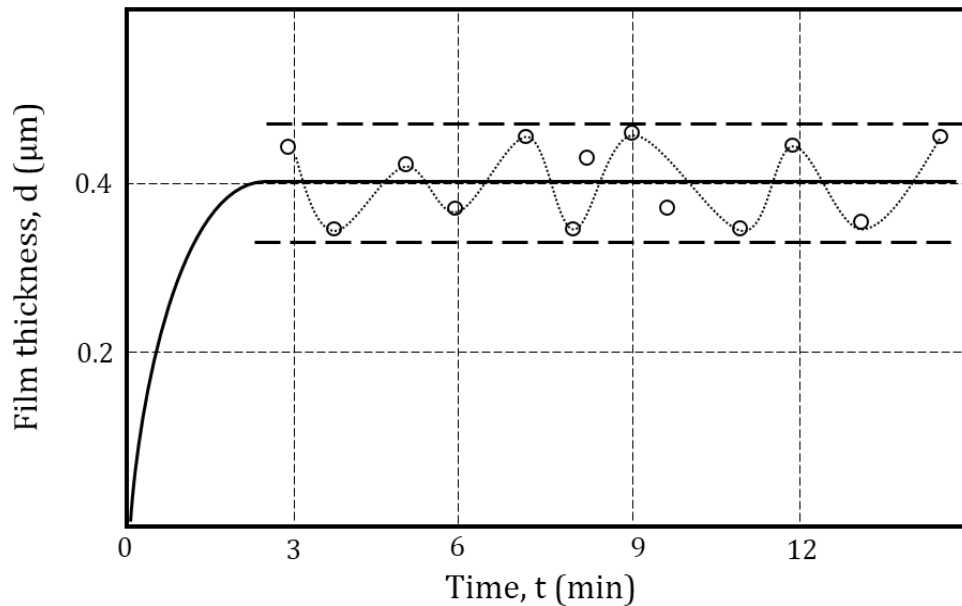


Figure I.3 : Épaisseur du film transféré du PTFE en fonction de la durée de frottement (charge = 0,05 MPa, vitesse de glissement = 0,35 m/s) [33].

I.3.3 Usure par fatigue

Lorsqu'un polymère est soumis à des contraintes mécaniques répétées, cela peut entraîner des modifications de sa microstructure susceptibles de provoquer d'importantes défaillances mécaniques importantes. De manière similaire, lors du frottement, des charges répétées peuvent induire des phénomènes de fatigue de surface, conduisant à la formation de particules d'usures. Les cycles répétés favorisent l'amorçage de fissures sous la surface du polymère, qui, sous l'effet de déformations ultérieures, peuvent se propager parallèlement à la surface. Ces fissures peuvent entraîner le détachement de débris sous l'effet du mouvement continu. La nouvelle surface du matériau est alors soumise au même chargement cyclique, ce qui engendre un processus progressif et accélère l'écaillage des fragments [43].

La nature de cycle de contraintes impliquées dans un processus de fatigue dépend des propriétés mécaniques du polymère en question. Les défauts en surface et en sous-

surface sont la principale cause de l'amorçage des fissures de fatigue en raison de la concentration de contraintes. Ces défauts se présentent sous forme de rayures, de fissures, de puits, d'impuretés, de vides et de cavités dans la région sous-surface. En raison des contraintes répétées, les fissures en surface et en sous-surface vont s'ouvrir et se propager progressivement, fusionner et converger en surface jusqu'à ce que les débris d'usure se détachent après un certain nombre de cycles de contrainte (Figure 1.8).

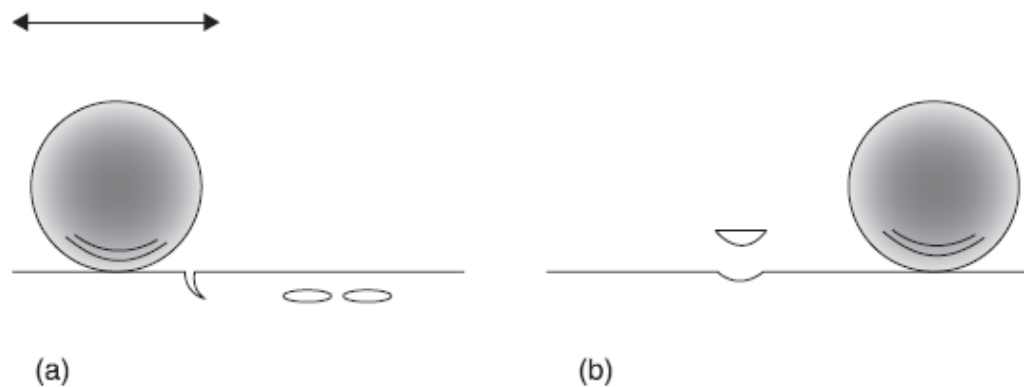


Figure I.4 : Illustration schématique de l'usure par fatigue de surface typique sous l'effet de contraintes cycliques [1].

I.4 Influence des paramètres extérieurs sur le frottement des polymères

Les polymères sont affectés par plusieurs facteurs liés au glissement et à leur environnement. Pour mieux comprendre leur comportement en matière de frottement et d'usure, il est important de bien relier les propriétés des matériaux aux conditions d'utilisation.

I.4.1 Effet de la charge normale

Le comportement de frottement et d'usure des polymères varie en fonction de la charge normale appliquée. À des charges élevées, le ramollissement thermique du polymère et la déformation plastique des aspérités sont essentiels pour déterminer la zone de contact réelle. Des études expérimentales précédentes sur des polymères thermoplastiques ont montré qu'à des charges élevée (de 10 à 100 N). Le coefficient de frottement de certains polymères tel que le PTFE, PE, PVC, PMMA et le nylon est constant lorsqu'ils glissent contre une bille en acier [44]. A des charges relativement faibles (de 0.02 à 1 N), le coefficient de frottement et la charge appliquée ne sont pas proportionnels. C'est-à-dire, à mesure que la charge normale augmente, le coefficient de frottement diminue. Avec la

diminution de la charge, la déformation élastique des aspérités de surface devient prépondérante dans le processus de glissement, entraînant ainsi une augmentation du coefficient de frottement [45]. En d'autres termes, l'augmentation de la charge appliquée entraîne une transition du contact élastique au contact plastique, ce qui modifie le coefficient de frottement des polymères lors du glissement. Les données générales sur le comportement en matière de frottement de certains polymères, telles qu'indiquées dans la littérature, sont présentées dans le tableauau de l'annexe 1.

I.4.2 Effet de la vitesse de glissement

D'un point de vue théorique, la force de frottement ne dépend pas de la vitesse de glissement. Cela est valable si l'augmentation de la température est négligeable et si le comportement de la couche superficielle du polymère reste constant durant le processus de frottement.

À de faibles vitesses, la résistance visqueuse du polymère dans la zone de contact augmente avec l'augmentation de la vitesse. À des vitesses élevées, le polymère dans la zone de contact présente un comportement élastique ; par conséquent, la force de frottement dépend peu de la vitesse, voire diminue avec l'augmentation de celle-ci. Dans la plage de vitesses intermédiaires, les facteurs mentionnés précédemment sont en interaction, ce qui entraîne un pic sur la courbe de la force de frottement en fonction de la vitesse de glissement. La position de ce pic est influencée par les caractéristiques de relaxation du polymère [33], [46]. Lorsque la température de polymère lors du test tribologique approche de la température de transition vitreuse, on observe une forte dépendance du coefficient de frottement par rapport à la vitesse [3]. À des températures plus basses, il est presque indépendant de la vitesse [47]. Il est difficile de séparer les effets de la vitesse et de la température sur le frottement. Des exemples d'une grande diversité de résultats disponibles sont présentés dans le tableauau de l'annexe 2.

I.4.3 Effet de la température

Comme tous les matériaux viscoélastiques, les polymères sont particulièrement sensibles à l'échauffement causé par le frottement. La chaleur générée lors du frottement est due principalement à la déformation du polymère pendant son glissement sur les points de contact réels. De plus, la formation et le cisaillement des liaisons adhésives contribuent également à la génération de chaleur [1] .

Ludema et Tabor [48] ont observé que l'impact de la température sur le frottement des polymères peut souvent être analysé en fonction des propriétés mécaniques des matériaux mesurées à des températures spécifiques. Ils ont établi une corrélation entre le coefficient de frottement, la dureté et la résistance au cisaillement pour certains polymères [49], comme illustré dans la figure I.5. Toutefois, cette corrélation ne reste valable que lorsque la température n'a pas d'effet sur l'adhérence.

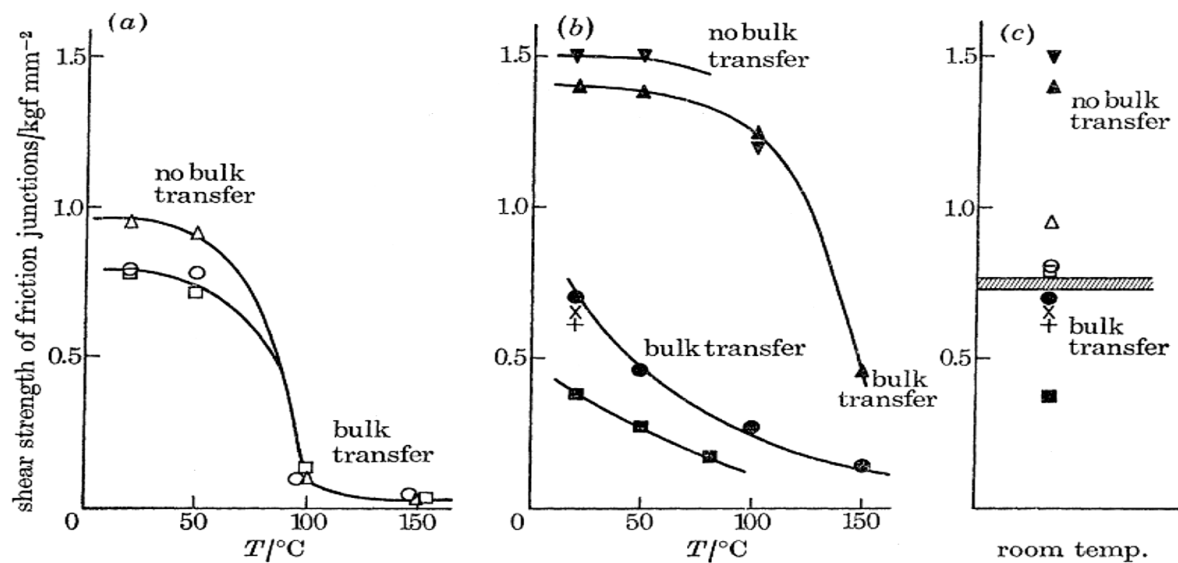


Figure I.5 : Variation de la résistance au cisaillement par frottement en fonction de la température pour le frottement statique et cinétique, (a) Polymères amorphes : Δ , polystyrène ; O, PMMA ; $\square$, PVC. (b) Polymères semi-cristallins : ∇ , polypropylène ; $\blacktriangle$, PCTFE ; $\bullet$, TFE-HFP ; $\blacksquare$, PE basse densité ; x, PE haute densité ; +, PTFE (x, +, frottement statique uniquement), (c) Résumé des résultats à température ambiante pour tous les polymères [49].

I.5 Processus de frottement et mécanismes de dissipation d'énergie

Le mécanisme de frottement des polymères a été étudié de manière indépendante, mais il se superpose souvent de manière complexe dans la plupart des situations tribologiques pratiques. Dans ce contexte, Briscoe [50] a développé un modèle de frottement comprenant deux termes non interactifs, regroupant les différentes étapes de dissipation d'énergie lors du frottement. Les processus partiels décrits dans le modèle de la Figure I.6 peuvent être définis comme suit :

(a) Le rainurage plastique, conduisant à la microdécoupe ;

- (b) Le rainurage viscoélastique provoquant des fissures de fatigue et des déchirures avec échauffement et dommages en sous-surface ;
- (c) Le vrai glissement interfacial : taux élevés et efficaces de déformation de surface et d'échauffement ; potentiel de dégradation chimique importante ;
- (d) Le cisaillement dans la zone interfaciale : rupture à l'intérieur du polymère et usure par transfert.

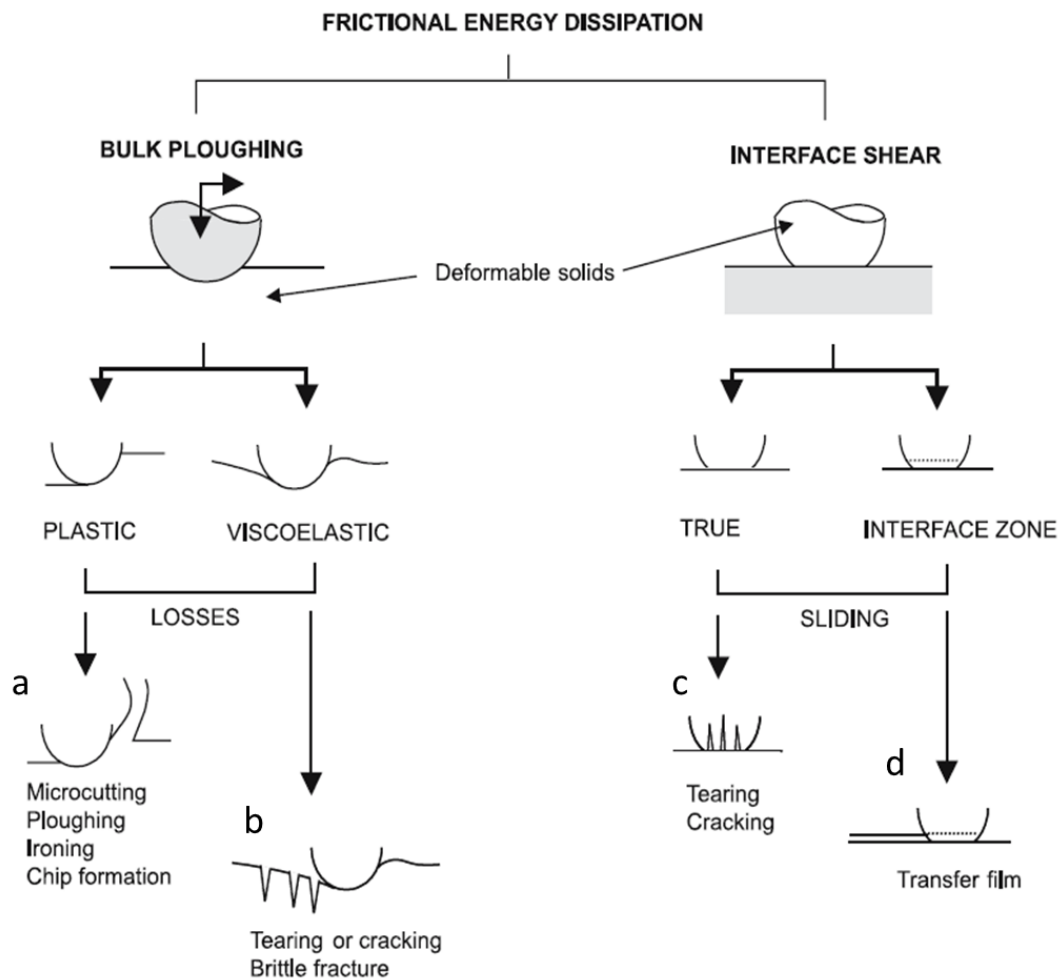


Figure I.6 : Schéma d'un modèle de processus de dissipation lors du frottement [50].

I.6 Limitations de l'utilisation des polymères pour des applications tribologiques

Les matériaux polymères présentent plusieurs avantages, tels qu'une autolubrification, une faible densité, une bonne résistance à l'oxydation, leur nature non toxique, ainsi qu'une facilité de mise en forme. Cependant, cela s'accompagne de certains désavantages qui

limitent leur utilisation en tant que composants pour des applications tribologiques [51], [52].

- Les polymères sont viscoélastiques et beaucoup plus susceptibles au fluage que les métaux.
- Les résistances ultimes et les modules sont sensiblement plus faibles, généralement d'un facteur de 10.
- Les coefficients de dilatation thermique sont relativement élevés, typiquement dix fois plus élevés que ceux de l'acier, ce qui peut poser des problèmes de stabilité dimensionnelle.
- Certains polymères absorbent facilement des fluides, y compris de l'eau de l'environnement (par exemple, les nylons), ce qui peut également affecter la stabilité dimensionnelle.
- Les conductivités thermiques sont très faibles, de l'ordre du centième de celle de l'acier, et la dissipation de la chaleur due au frottement est donc médiocre.
- Les températures limites associées à l'adoucissement, à la fusion, à l'oxydation et à la dégradation thermique sont toutes relativement basses.

I.7 Les Résines époxy

La résine époxy, mise au point en 1938 par Pierre Castan et commercialisée en 1946, est largement utilisée dans les revêtements protecteurs, les composites, le moulage et les adhésifs. Elle offre des avantages notables par rapport aux autres thermodurcissables, notamment des propriétés mécaniques supérieures, une faible rétraction après réticulation et une faible viscosité, ce qui permet son utilisation à température ambiante [53]. Cette polyvalence et ces propriétés en font un matériau promoteur pour de nombreuses applications industrielles notamment pour la fabrication des composites.

Les résines époxy sont définies comme des prépolymères à faible poids moléculaire, caractérisés par la présence de deux ou plusieurs anneaux oxirane ou groupes époxy dans leur structure moléculaire [54], [55]. La réticulation des résines époxy nécessite un traitement avec des agents de durcissement afin d'obtenir un réseau tridimensionnel infusibles et insolubles.

La résine époxy la plus courante, le DGEBA, est synthétisée à partir de bisphénol-A et d'épichlorhydrine dans un milieu alcalin, avec une réticulation finale nécessitant l'ajout d'une diamine ou d'un anhydride cyclique [56], [57].

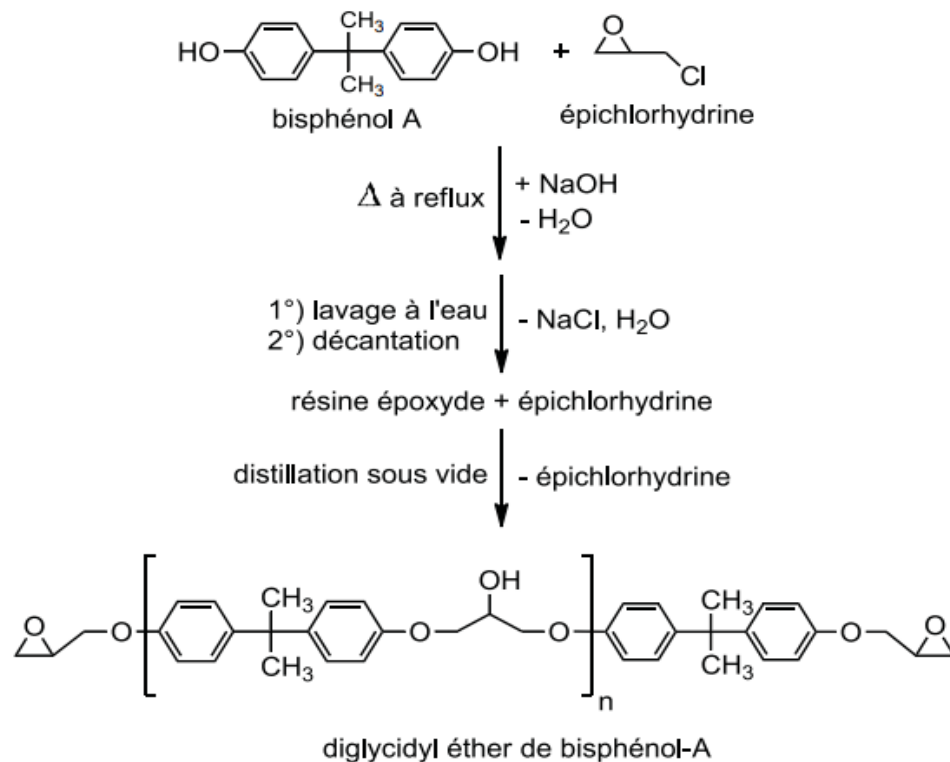


Figure I.7 : Synthèse du diglycidyl éther de bisphénol A (DGEBA) [56], [57].

I.7.1 Frottement et usure des résines époxy

En raison de leur forte réticulation et de leur fragilité, les résines époxy présentent un mauvais comportement tribologique dans des conditions extrêmes, ce qui limite leur utilisation dans des dispositifs à haute performance. Jusqu'à présent, aucune étude n'a rapporté l'utilisation des résines époxy pures, que ce soit sous forme massive ou en tant que revêtement, pour des applications tribologiques [58]–[61].

Elzner et al. [62] ont étudié pour la première fois le comportement tribologique du couple résine époxy/acier inoxydable sous différentes charges normales et températures. Ils ont déterminé que, pendant la période de rodage le coefficient de frottement de la résine époxy est faible (environ de 0,25). Cependant, à l'état stable, la valeur de coefficient de frottement s'élève à environ 0,8 (figure 1.8a). De plus, il a été démontré qu'à l'état stable, aucune corrélation n'existe entre le coefficient de frottement, la charge normale, et la température. En revanche, lors de la phase de rodage, lorsque la température dépasse la température de transition vitreuse, celle-ci ramollit et son coefficient de frottement augmente (figure I.8b).

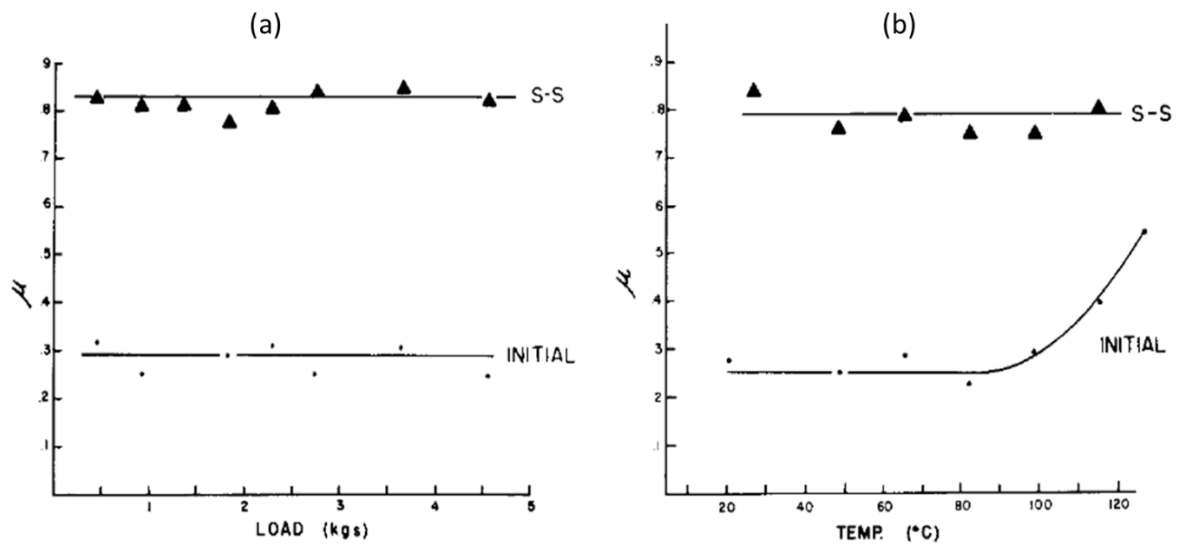


Figure I.8. (a) La variation du coefficient de frottement en fonction de la charge normale et (b) en fonction de la température sous une charge de 50 N. Les points représentent les valeurs du premier stage (période de rodage) et les triangles représentent les valeurs à l'état stableau (S-S) [62].

Les auteurs ont suggéré que le coefficient de frottement élevé observé à l'état stableau reflète le frottement des oxydes de fer entre eux, plutôt que celui de l'époxy contre le disque en acier. Cela s'explique par le fait que les particules d'usure se forment par oxydation de l'acier et sont transférées par adhésion à la surface usée de l'époxy.

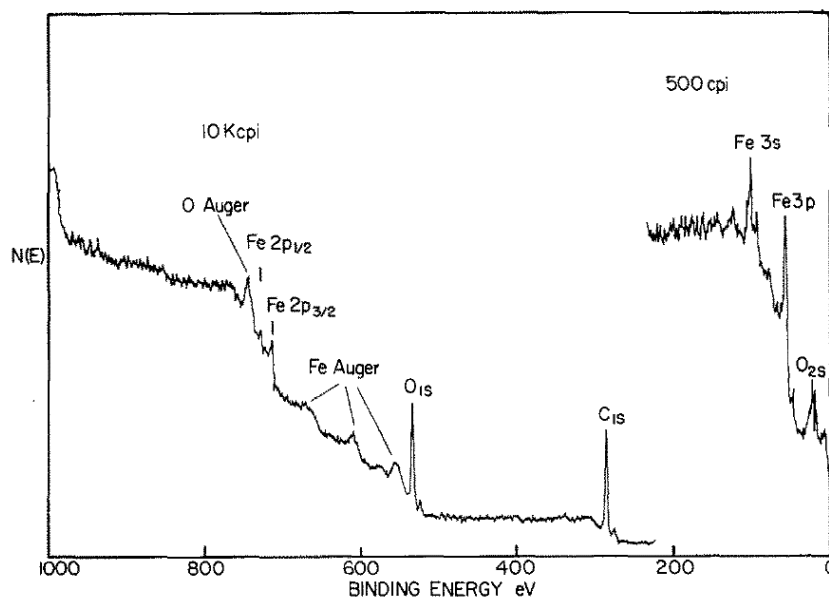


Figure I.9 : Le spectre ESCA (XPS) du pion en époxy après que le coefficient de frottement a atteint l'état stableau a été atteint, montrant la présence de pics de fer [62].

Dans une autre étude, Bassani et al. [63] ont examiné l'effet de la vitesse de glissement et de la pression nominale sur les propriétés tribologiques de la résine époxy glisse contre l'acier inoxydable dans des conditions de glissement à sec. Ils ont constaté que la pression nominale et la vitesse de glissement ont un effet significatif sur le coefficient d'usure, le coefficient de frottement et la température interfaciale du système tribologique.

Comme le montre la Figure I.10 (a-c), on observe qu'avec l'augmentation de la pression nominale P , le coefficient d'usure ν augmente, et ses valeurs maximales correspondent aux valeurs minimales de μ . Des observations similaires ont été faites avec l'augmentation de la vitesse de glissement V . La température interfaciale T_u a montré une tendance à augmenter avec l'augmentation de la pression nominale, sauf à des vitesses de glissement intermédiaires où T_u diminue dans la plage de charges où V est maximale et P est constant. Cette tendance générale apparaît avec la variation de V (Figure I.10 (d-f)).

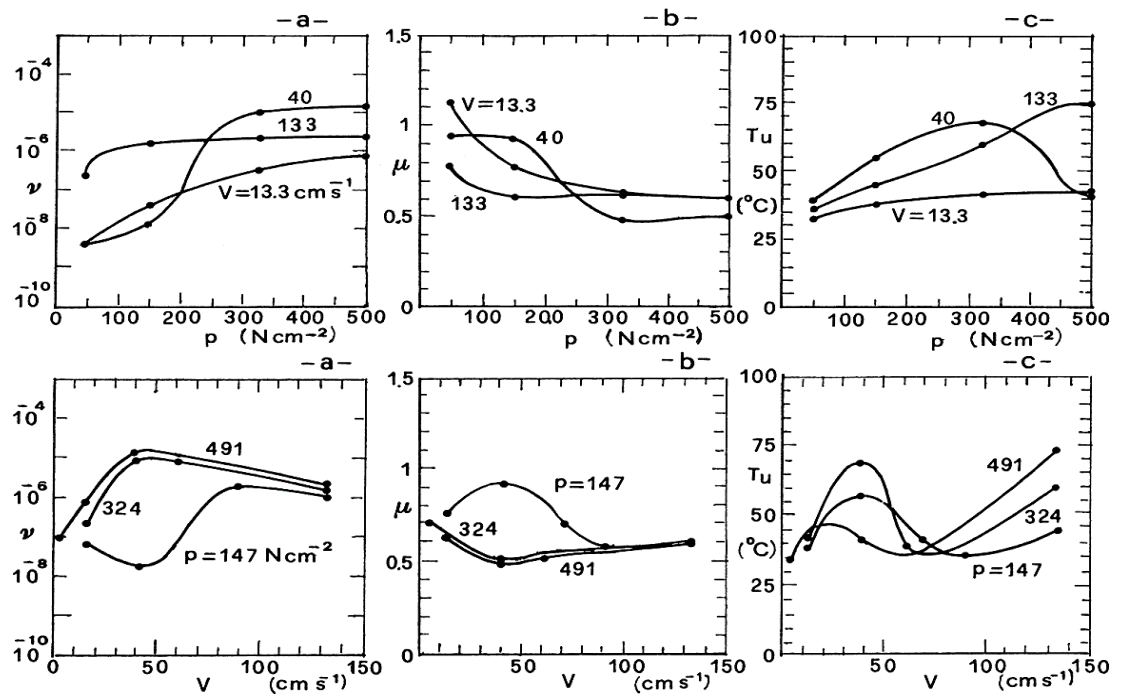


Figure I.10 : Variation du coefficient d'usure ν , coefficient de frottement μ et la température μ , (a-c) en fonction de pression nominale P à une vitesse de glissement de 13,3, 40, et 133 cm/s, (d-f) en fonction de la vitesse de glissement V à une pression nominale de 147, 324 and 491 N/cm² [63].

Il a également été constaté que le principal mécanisme d'usure de la résine époxy est le mécanisme d'usure par fatigue, comme le montre la micrographie MEB des traces d'usures de la résine époxy après les tests tribologiques (Figure I.11). De plus, l'usure par adhésion

s'est produite, influencée par l'effet combiné de la vitesse de glissement et de la pression normale.

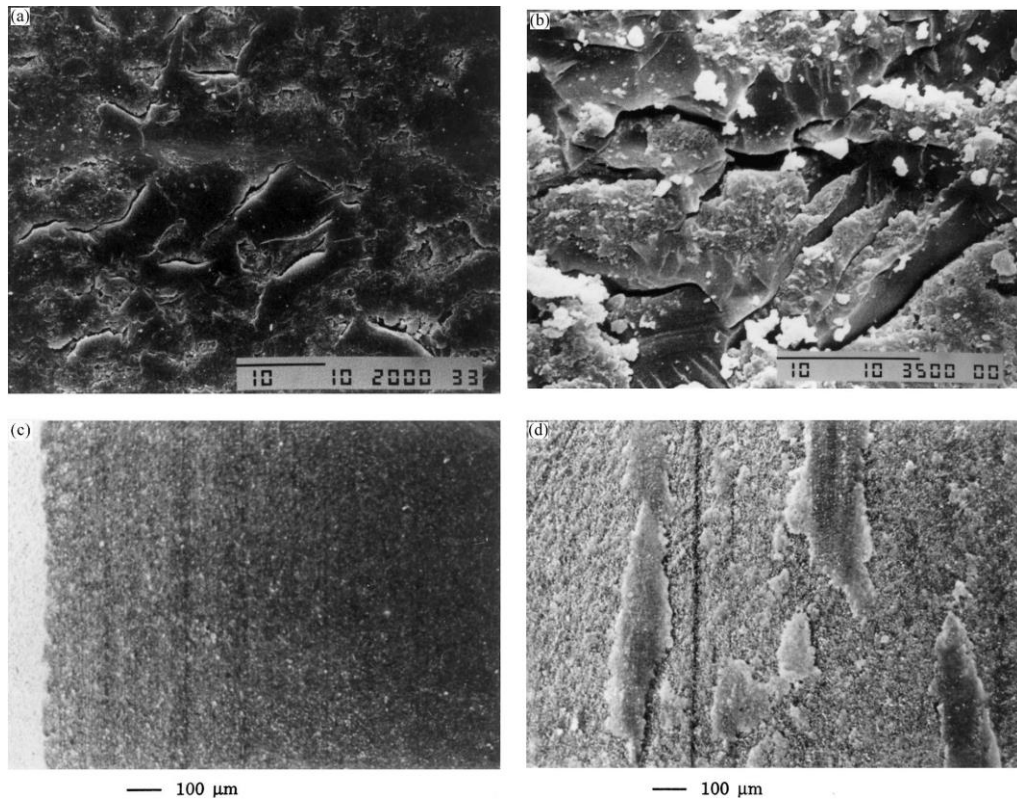


Figure I.11 : Surface de l'époxy après glissement (MEB) : (a) $P = 147 \text{ N/cm}^2$, $V = 13,3 \text{ cm/s}$; (b) $P = 491 \text{ N/cm}^2$, $V = 40 \text{ cm/s}$. Surface de l'acier après glissement (optique) : (c) $p = 491 \text{ N/cm}^2$, $V = 4 \text{ cm/s}$; (d) $P = 147 \text{ N/cm}^2$, $V = 133 \text{ cm/s}$ [63].

I.7.2 Comportement en fatigue de contact de la résine époxy

L'augmentation temporaire de la température au niveau des points de contact réels entre le polymère et les aspérités de la surface de contact en mouvement conduit à une augmentation de la mobilité des chaînes de macromolécules en favorisant la diminution des forces intramoléculaires et intermoléculaires. Lorsqu'on interrompt le contact entre un polymère et une aspérité de la contre-face, les liaisons rompues peuvent éventuellement se recombiner. Le rapport entre les processus de rupture et de recombinaison des liaisons dépend de l'amplitude des contraintes de traction. Avec l'augmentation des contraintes de contact, la rupture des liaisons devient prédominante. À mesure que le nombre de liaisons intermoléculaires rompues augmente pendant le frottement, les contraintes sur les liaisons adjacentes, moins sollicitées, augmentent, favorisant ainsi leur rupture. En conséquence, des micro-défauts apparaissent dans la structure du polymère. L'intensité de l'apparition de ces micro-défauts est régie par le rapport entre les probabilités de rupture et de recombinaison

des liaisons dans le polymère en cours de déformation, ainsi que par le type de liaisons impliquées. Sous l'effet de concentration des contraintes, la présence des défauts cause l'amorçage et la propagation des microfissures de fatigues [42], [46].

Des travaux expérimentaux précédents menées sur le frottement et l'usure des verres silicatés, des résines époxy et phénolique ont montrées que la propagation des microfissures de fatigue est cyclique, Après avoir atteint une certaine taille, la fissure peut maintenir sa stabilité de frottement. Au cours du temps, la répartition de la charge dans la zone de contact est altérée en raison des endommagements subis par les zones adjacentes du polymère ou d'autres facteurs. Si les contraintes à la pointe de la fissure atteignent un seuil critique, la fissure s'allonge rapidement. Juste après cette croissance de la fissure, une guérison de celle-ci peut se produire ; lors de sa prochaine propagation, la fissure suit une trajectoire différente de celle initiale. Cela favorise l'écaillage du polymère et la formation de débris d'usure. Par la suite, la longueur de la fissure reste stable tandis que les fissures adjacentes continuent de se propager. Ensuite, ce cycle de propagation de la fissure se répète [64], [65].

L'étude de Bogdanovic et al. [66] sur l'effet de la vitesse de glissement sur le mécanisme d'usure par fatigue de la résine époxy a révélé qu'à une faible vitesse de glissement ($v < 0,1$ m/s), au stade final, la fatigue du polymère résulte de l'action répétée des déformations de contact (Figure I.12a). La vitesse de glissement est insuffisante pour modifier les propriétés mécaniques des polymères. Dans ce cas, des fissures perpendiculaires à la direction de glissement ont été observées. De plus, la largeur de ces fissures dépend du coefficient de frottement. Lorsque la vitesse de glissement dépasse 20 m/s, l'échauffement par impulsions devient le facteur dominant influençant l'usure par fatigue, entraînant des réactions tribochimiques, accompagnées de la fragilisation du matériau et de la propagation des fissures. Ces fissures peuvent initialement se propager perpendiculairement à la direction de glissement, mais peuvent ensuite se tourner dans la direction opposée à la vitesse de glissement et croître parallèlement à la surface, entraînant la séparation des couches déformées du matériau de base (Figure I.12b). Une conclusion similaire sur la trajectoire de propagation des fissures dans le polymère est tirée de la Figure I.12c.

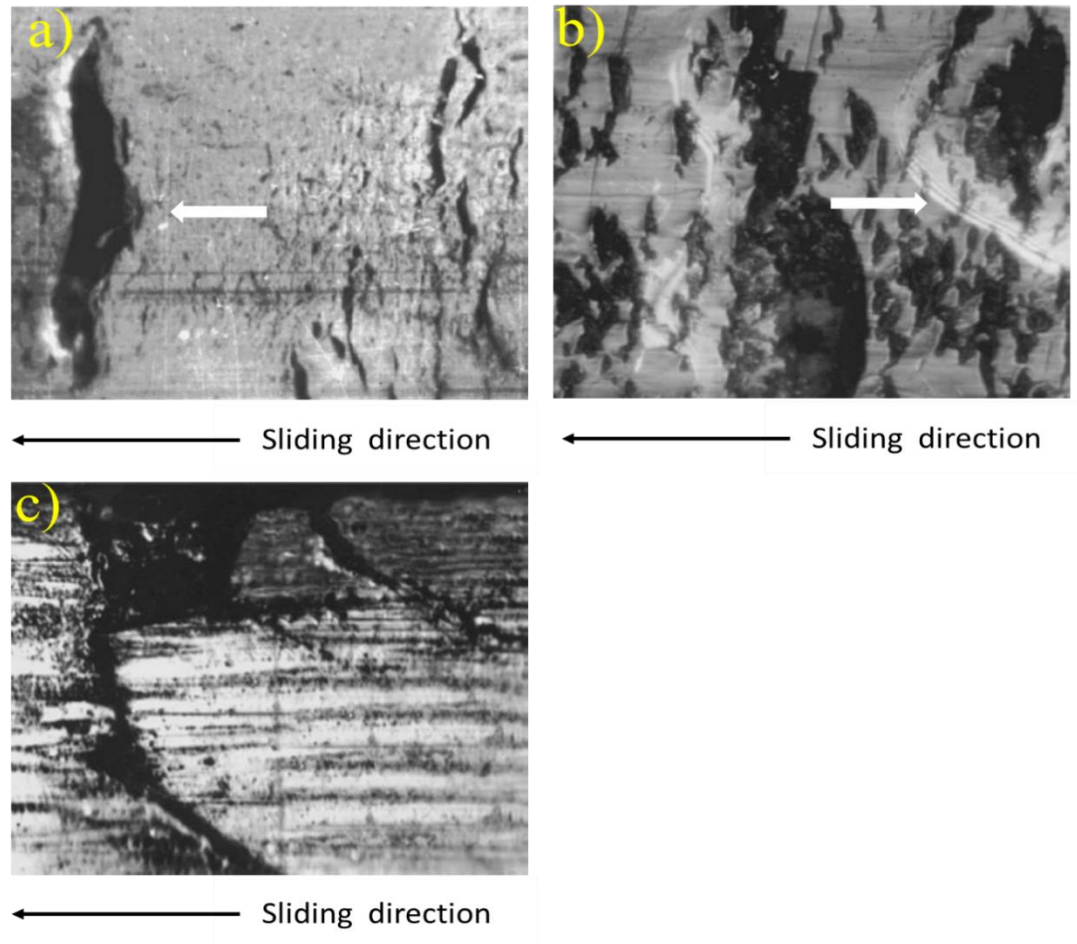


Figure I.12 : Usure par fatigue de la surface de résine époxy lors du glissement contre un cylindre en acier à une vitesse de (a) $v = 0,08$ m/s, (b) $v = 36$ cm/s, (c) propagation des fissures de fatigue dans la résine époxy à $v = 36$ m/s [66].

I.7.3 Analyse in situ de la fissuration par fatigue de contact des résines époxy

L'utilisation d'indenteurs transparents et/ou de matériaux polymères a démontré l'efficacité de la visualisation de contact in situ pour analyser la dynamique des processus de déformation et de rupture dans les contacts en glissement. Cette approche a également été récemment utilisée pour étudier l'initiation et la propagation des fissures dans des polymères amorphes fragiles soumis à des conditions de fatigue de contact. Des tests tribologiques utilisant des micromouvements oscillants de faible amplitude (entre 1 et 100 μm), appelés « fretting », permettent d'analyser le développement des fissures de fatigue de surface dans les polymères. Contrairement aux tests de glissement à grande amplitude, ces essais maintiennent la zone de contact presque stationnaire, simplifiant ainsi l'étude de développement des fissures [67],[68].

Dubourg et al. [69] ont étudié la fissuration par fatigue du système époxy DGEBA/diamine d'isophorone (IPD) en utilisant la technique de visualisation in-situ. Leur investigation confirme la faible résistance à la fatigue de la résine époxy dans des conditions de contact par glissement. De plus, la propagation des fissures est associée à une diminution de la rigidité en raison de l'adaptation supplémentaire au déplacement imposé, fournie par les mécanismes d'ouverture des fissures.

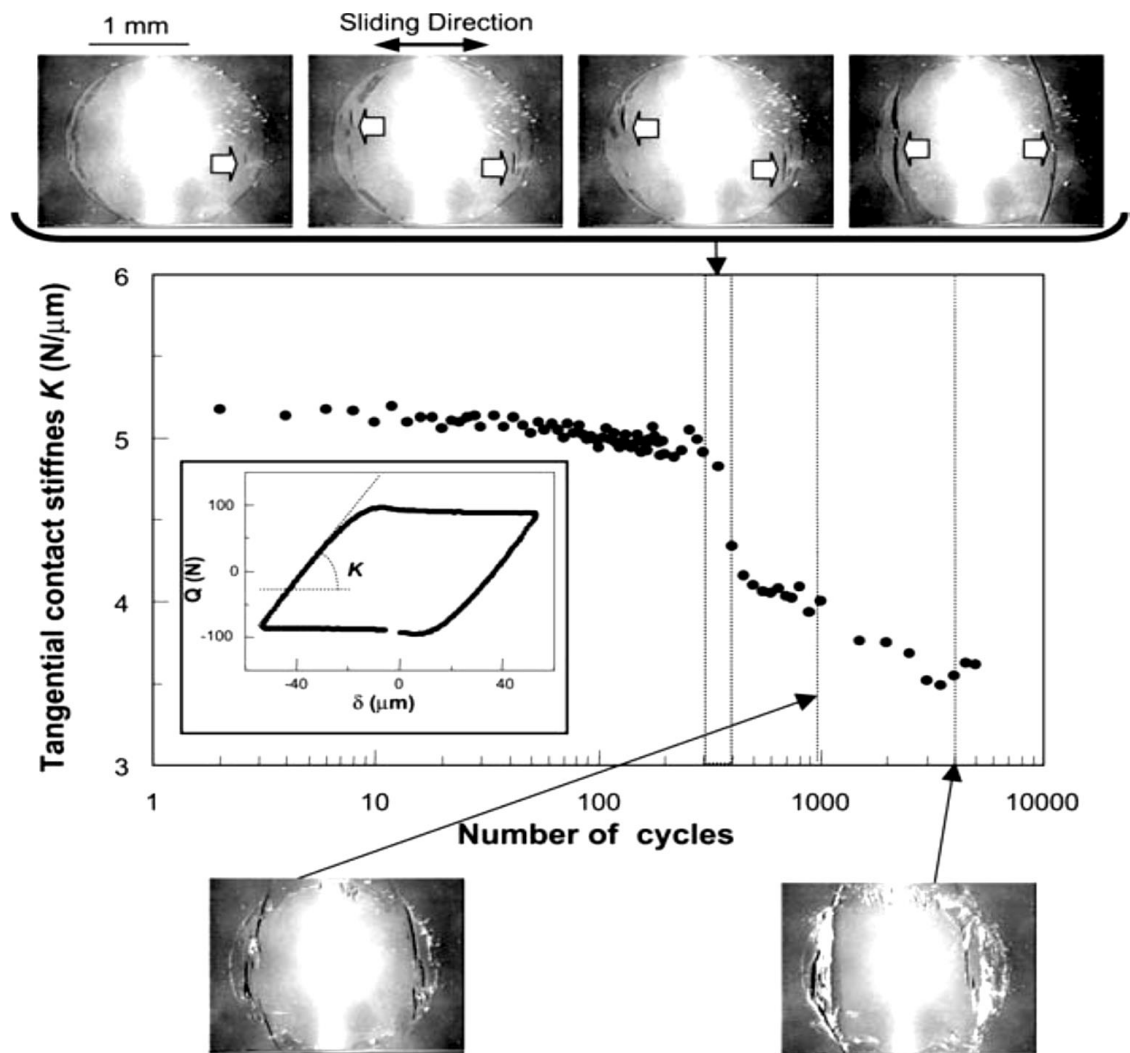


Figure I.13 : Développement de fissures de fatigue dans un contact époxy/verre sous conditions de glissement sévère (1 Hz, amplitude de déplacement : $\pm 60 \mu\text{m}$). Les flèches blanches indiquent l'initiation et la propagation des fissures sur le bord du contact sous l'effet des contraintes de traction. La rigidité latérale du contact, K , est essentiellement une mesure de la réponse élastique du substrat époxy au sein de la zone de contact [69].

Ces travaux de recherches révèlent que l'amélioration de la résistance à la fatigue des résines époxy peut optimiser leur comportement en usure, à condition que leur résistance mécanique soit suffisante pour gérer l'usure par adhésion. Pour atteindre ces propriétés optimales, il est essentiel de combiner une formulation appropriée, un durcissement adéquat, et un contrôle minutieux des défauts afin de réduire la sensibilité des couches sous-surface à la propagation des fissures.

I.7.4 Modification des propriétés tribologiques des résines époxy

I.7.4.1 Par modification chimique

Les résines époxy peuvent être modifiées en les mélangeant avec différents agents de durcissement ou diluants pour obtenir les propriétés souhaitées [70], [71]. La quantité d'agent de durcissement utilisée peut également influencer les propriétés de la résine époxy durcie [72].

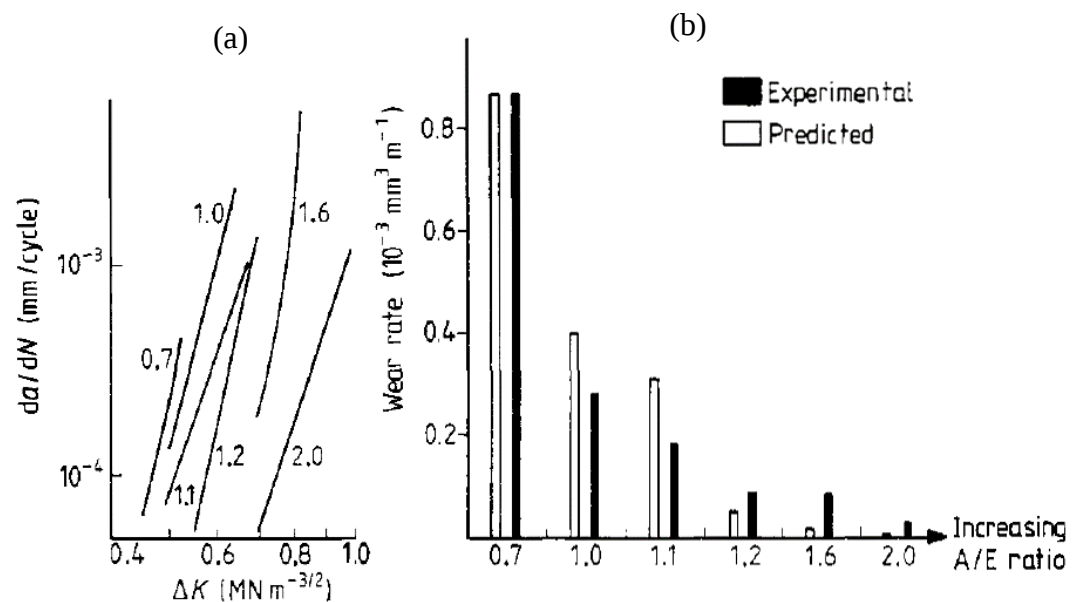


Figure I.14 : (a) Croissance des fissures de fatigue des résines époxy présentant différentes densités de réticulation. Les valeurs indiquent les rapports amine/époxy. (b) Comparaison entre les taux d'usure expérimentaux et prédits [73].

Les données rapportées par Kim et al. [73] sur la croissance des fissures de fatigue et le taux d'usure d'une résine époxy (à base de bisphénol-A) durcie avec différentes quantités de méthylènedianiline montrent que la réticulation et le taux de croissance des fissures tendent à diminuer progressivement à mesure que la proportion amine/époxy

augmente. Les tests tribologiques de la résine époxy durcie glissant contre de l'acier inoxydable ont également révélé un effet positif de la réduction de densité de réticulation sur la résistance à l'usure de la résine époxy, comme le montre la figure I.12b. Un accord très raisonnable entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites a été observé.

Dans une autre étude, le comportement en fatigue de contact d'une résine époxy DGEBA durcie avec diaminodiphénylméthane (DDM), avec et sans l'ajout d'un antiplastifiant (un dérivé de l'acétamide AM), a été étudié sous micromouvements à faible amplitude (fretting). Dans des conditions de sollicitation similaires, aucune fissure n'a été détectée dans le réseau DGEBA/DDM modifié jusqu'à 5×10^3 cycles, tandis qu'une propagation précoce des fissures a été observée dans le réseau non modifié. Malgré la légère dégradation de la résistance à l'usure observée dans la zone de contact (Fig. 21), le réseau époxy modifié avec l'additif peut être considéré comme non endommagé à la fin du test tribologique. Une légère diminution du coefficient de frottement a été observée dans le réseau époxy modifié (de 1,2 à 1,1) [74].

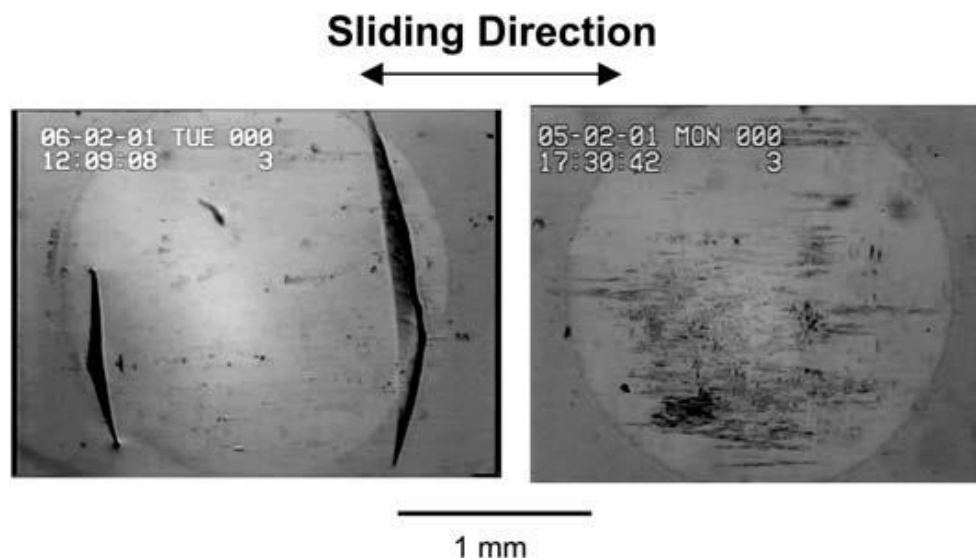


Figure I.15 : Images de visualisation in situ illustrant les dommages : a) dans un contact de fretting entre un réseau époxy DGEBA/DDM non modifié et une sphère en verre, et b) dans un contact similaire impliquant un réseau époxy DGEBA/DDM modifié par un dérivé de l'acétamide [74].

I.7.4.2 Par l'incorporation de nouvelles phases

Malgré les efforts visant à améliorer les propriétés tribologiques de la résine époxy par modification chimique, ces résines présentent un coefficient de frottement élevé et une faible résistance à l'usure comparativement à d'autres polymères, notamment les polymères thermoplastiques (voir tableau I.1), en raison de leur réseau de réticulation tridimensionnel

De nos jours, l'approche la plus couramment employée pour ajuster leur comportement tribologique consiste à incorporer de nouvelles phases dans la matrice époxy. De nombreux études ont été rapportés jusqu'à ce jour, montrant à quel point il est nécessaire de modifier les polymères en y incorporant d'autres phases [75]–[78]. Selon les besoins spécifiques, ces modifications peuvent soit augmenter, soit diminuer les coefficients de frottement.

Les charges peuvent être classées en deux types en fonction de leurs fonctions :

❖ Charges de renforcements

Les charges de renforcement, qui ont une résistance et un module plus élevés que la matrice, ce qui peut améliorer les propriétés mécaniques. Les fibres de verre, les fibres de carbone et les nanoparticules telles que Al_2O_3 , SiO_2 , ZnO , SiC et Cu , sont généralement utilisées comme charges de renforcement [79]–[83].

❖ Les charges lubrifiantes

Peuvent être décrites comme des matériaux fonctionnels ayant la capacité de réduire le frottement et d'améliorer la résistance à l'usure de la matrice. Ces matériaux ont généralement une structure cristalline en couches qui assure une faible résistance au cisaillement, minimisant ainsi le frottement (Figure 1.16). La résistance au cisaillement entre les couches cristallines est faible et crée un mécanisme de faible frottement par glissement des couches cristallines sous de faibles forces de cisaillement.

Des exemples de solides à structure en couches sont le disulfure de molybdène, le graphite, le nitrure de bore. Le PTFE, le graphène, le phosphore noir, l'or et le cuivre sont aussi généralement utilisés comme charges lubrifiantes [84]–[89]. Certaines charges de renforcement peuvent améliorer efficacement les propriétés de frottement des polymères tout en renforçant leurs propriétés mécaniques.

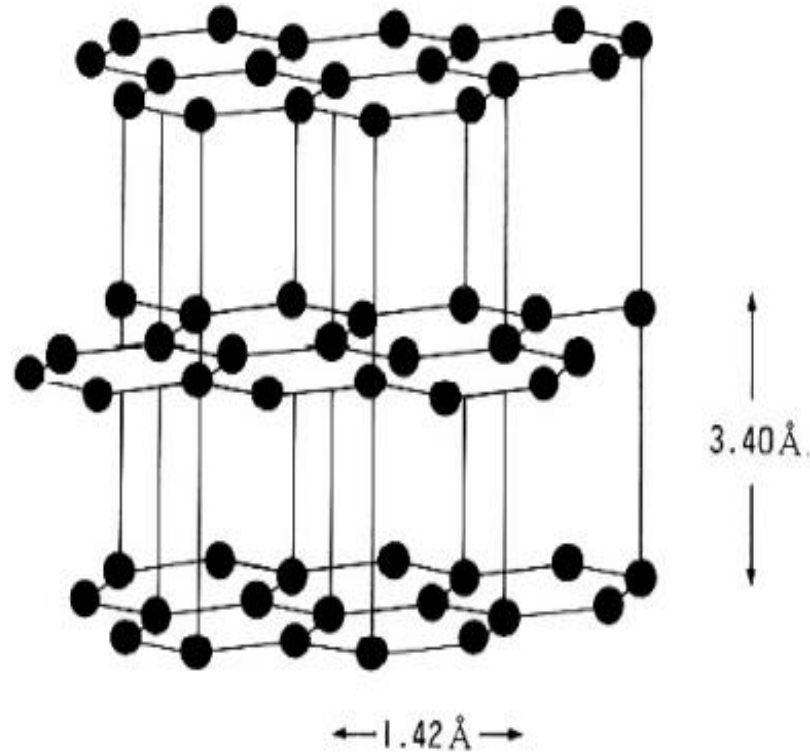


Figure I.16 : Structure cristalline du graphite [90].

Récemment, une nouvelle classe de céramiques nanolamillaires, appelées phases MAX, suscite un grand intérêt. Les phases MAX possèdent une formule générale $M_{n+1}AX_n$ où M est un métal de transition, A est un élément du groupe A, X est le carbone et/ou l'azote et l'indice n peut être égale à 1, 2, ou 3. La particularité des phases MAX réside dans leur combinaison de propriétés des métaux et des céramiques. Ces matériaux sont caractérisés ainsi par leur structure en couches similaire à celle du graphite et du MoS_2 , ce qui en fait un candidat prometteur pour la lubrification solide. Ce qui rend les phases MAX encore plus intéressantes, c'est le développement de méthodes de synthèse à faible coût et avec une production en masse, ainsi que leur capacité à être exfoliées en matériaux bidimensionnels aux propriétés étonnantes qui dépassent parfois celles des phases MAX elles-mêmes [11], [91]–[93].

Dans la suite du premier chapitre de cette thèse, nous présenterons une vue d'ensemble des phases MAX, en abordant leurs propriétés mécaniques et le processus de transformation en matériaux bidimensionnels appelés MXènes. Nous aborderons également la capacité d'autolubrification des phases MAX et des MXènes, ainsi qu'un état de l'art sur leur utilisation comme renforts dans les matrices polymères, notamment l'époxy.

CHAPITRE II :

PHASES MAX ET MXÈNES DANS LA LUBRIFICATION SOLIDE

II.1 Description des phases MAX

Les phases MAX constituent une nouvelle famille de nitrures et carbures ternaires, découvertes pour la première fois par M. Hans Nowotny et ses collègues à Vienne dans les années 1960, sous le nom de phases H [94]. À cette époque, cette nouvelle famille de matériaux comprenait plus de trente composés 211, tels que Ti_2AlC , V_2AlC , etc. Toutefois, ces matériaux n'ont pas attiré beaucoup d'attention à l'époque en raison de leur pureté insuffisante et de l'instabilité de leurs performances. Ce n'est qu'au cours des années 1990 que des phases MAX denses et monophasées ont été synthétisées par Barsoum et al. [95]–[97]. Depuis, cette famille a suscité un grand intérêt au sein de la communauté scientifique, et de nombreux groupes de recherche se sont concentrés sur la synthèse et le développement de nouveaux composés [98] (Figure II.1) .

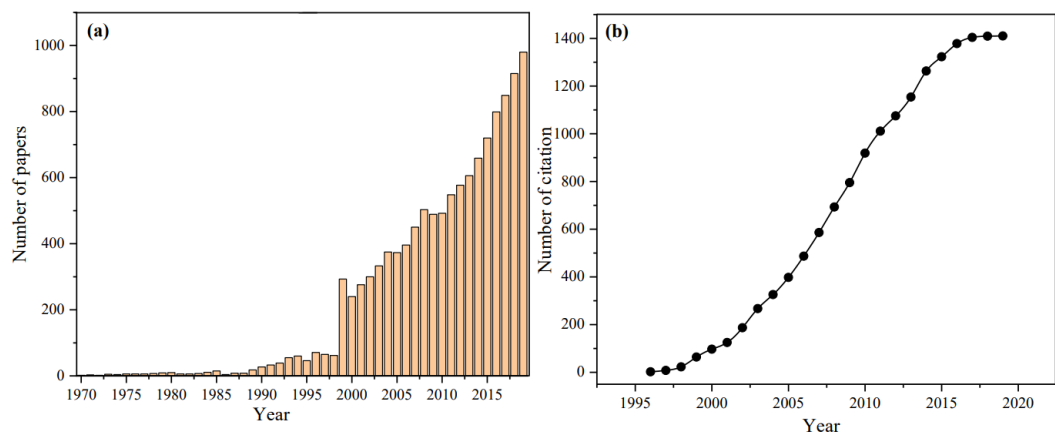


Figure II.1 : (a -b) Nombre d'articles et de citations sur les phases MAX [99].

II.1.1 Composition chimique et Structure cristallographique des phases MAX

Les phases MAX sont des composés lamellaires ayant une formule générale de $M_{n+1}AX_n$ (avec $n = 1$ à 3), où M est un métal de transition, A est un élément de groupe principal (principalement de la IIIA et de la IVA), et X est soit du carbone, soit de l'azote. La valeur de n , variant de 1 à 3 , permet de nommer les phases respectivement 211, 312 et 413 (Figure II.2a).

Les phases MAX présentent une structure cristalline hexagonale (groupe d'espace P63/mmc). Les structures de base 211, 312 et 413 partagent une similitude : elles sont constituées d'octaèdres M_6X organisés en couches, où l'élément X occupe le centre des octaèdres, et ces couches sont intercalées par des couches contenant l'élément A (figure II.2b). On peut différencier entre les trois structures par le nombre de couches d'octaèdre M_6X séparant les couches A. Plus précisément, il y a deux couches dans les phases 211, trois dans les phases 312, quatre dans les phases 413, et cinq dans les phases 514. Certaines études théoriques et expérimental ont également mis en évidence des phases MAX d'ordre plus élevées tels que les phases 511, 615 et 716 [100]–[102] .

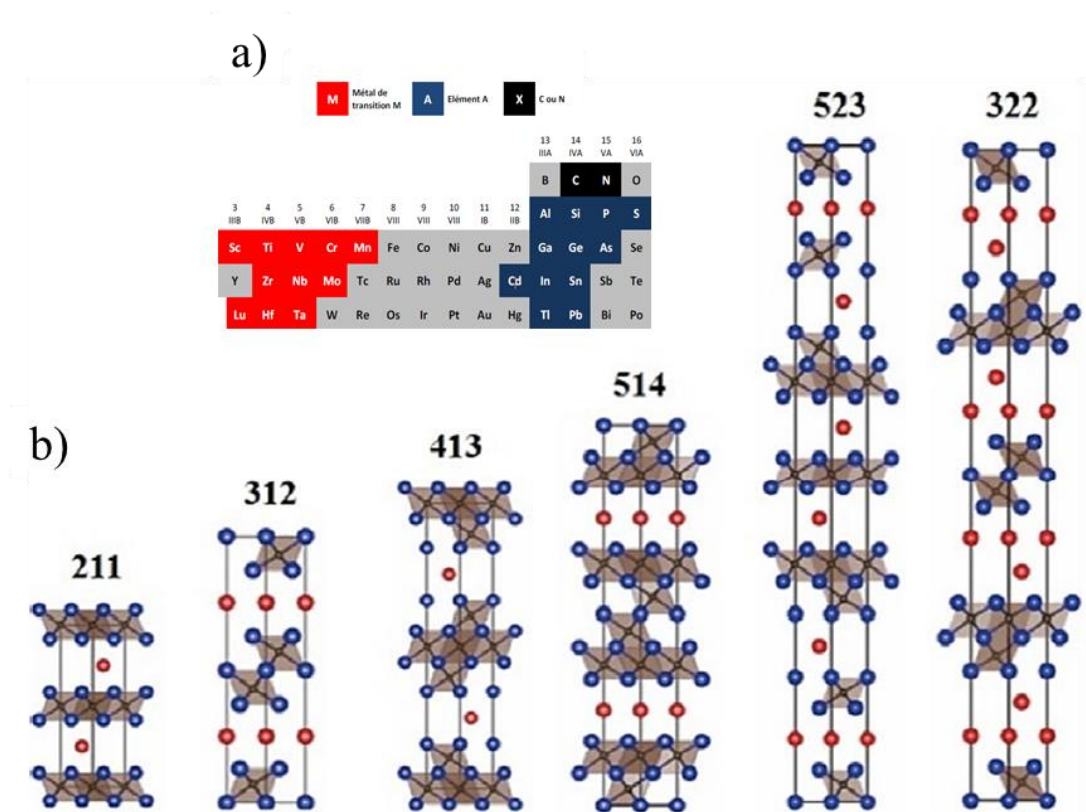


Figure II.2 : (a) Éléments constitutifs et (b) Structures des différentes phases $M_{n+1}AX_n$ [103].

Les phases MAX présentent une forte anisotropie structurale. La combinaison de cette anisotropie avec leur aspect lamellaire suggère que les mécanismes de déformation des phases MAX sont similaires à ceux des matériaux stratifiés comme le graphite [104]. Le paramètre de maille a est généralement de l'ordre de 3 Å, tandis que la valeur de c dépend

directement du nombre de couches (n) : par exemple, $c \sim 13 \text{ \AA}$ pour la phase 211, $c \sim 18 \text{ \AA}$ pour la phase 312, et $c \sim 23\text{-}24 \text{ \AA}$ pour la phase 413.

La raison principale de l'intérêt croissant pour les phases MAX réside dans leur ensemble de propriétés inhabituelles et parfois uniques qui peuvent être attribuées à leur liaison atomique et leur caractéristique structurales. Ces matériaux sont thermodynamiquement stables avec une consolidation exceptionnelle des propriétés métalliques et céramiques [105]. Comme leur carbures et nitrures binaires correspondants, les phases MAX présentent une rigidité élevée, sont de bons conducteurs électriques et thermiques, résistants aux attaques chimiques et ont un coefficient de dilatation relativement faible. Mécaniquement, elles sont caractérisées par leurs faible dureté (2-8 Gpa), usinables, résistant aux chocs thermiques, tolérants aux endommagements et ont une surface à faible frottement avec une bonne résistance à l'usure. De plus certains sont résistants à la fatigue, au fluage et à l'oxydation [104], [106] .

II.1.2 Des phases MAX aux MXènes

Depuis l'exfoliation du graphène[107],[108], un intérêt marqué s'est porté vers la recherche de nouveaux matériaux bidimensionnels en raison de leurs propriétés électroniques, mécaniques et optiques exceptionnelles. Une nouvelle famille de composés 2D, appelée "MXènes", a attiré l'attention de la communauté scientifique. Cet intérêt est motivé par leurs caractéristiques structurales et électroniques particulières, ouvrant ainsi la voie à de multiples applications potentielles [109].

Les MXènes sont des carbures, nitrures ou carbonitrures de métaux de transition, généralement obtenus par l'exfoliation des phases MAX. Les MXènes ont une formule générale $M_{n+1}X_nT_x$ ($n=1\text{--}3$), où M représente un métal de transition, X désigne le carbone et/ou l'azote, et T_x représente les terminaisons hydroxyles, oxygène ou fluor produit lors du processus de synthèse [110].

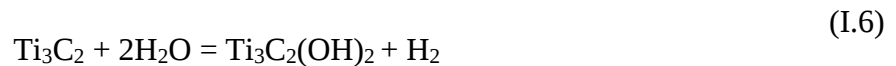
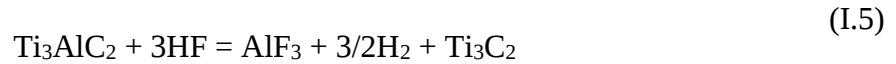
II.2 Synthèse des MXènes

II.2.1 Exfoliation

Naguib et al. [12] ont rapporté pour la première fois la synthèse du composé 2D $Ti_3C_2T_x$ par l'élimination de la couche A des phases MAX. Le procédé consiste à immerger des poudres de la phase MAX Ti_3AlC_2 dans une solution aqueuse contenant des ions fluorure, tels que l'acide fluorhydrique (HF) aqueux. L'attaque par l'HF élimine sélectivement la couche d'aluminium du Ti_3AlC_2 , car la liaison métallique entre le Ti et l'Al

est plus faible que la liaison covalente présente entre le Ti et le C. Le résultat est un empilement de feuillets de MXènes, appelé 'multicouche', liés entre eux par des liaisons hydrogène ou de van der Waals.

Les réactions chimiques impliquées dans l'élimination de l'aluminium peuvent être décrites comme suit :



Dans la réaction (1), l'aluminium (Al) est éliminé du Ti_3AlC_2 pour obtenir des feuilles 2D de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Dans les réactions (2) et (3), la formation des groupes fonctionnels $-\text{F}$ et/ou $-\text{OH}$ sur les surface du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en raison de l'énergie de surface élevée des feuilles 2D de Ti_3C_2 [92], [111].

II.2.2 Intercalation et délamination des MXènes

L'intercalation a pour objectif d'augmenter l'espacement entre les couches des MXènes pour faciliter la délamination, ainsi que de modifier leurs propriétés pour les adapter à certains domaines d'application. Différentes substances, telles que l'urée [112], le diméthylsulfoxyde (DMSO) [113], l'alkanolamine [114], le NH_4HF_2 [115], l'hydroxyde de tétrabutylammonium (TBAOH) [116], l'hydroxyde de tétraméthylammonium (TMAOH) [117], ont été utilisées comme agents d'intercalation. Après l'exfoliation et l'intercalation, une étape de délamination (par sonication ou agitation manuelle) permet de séparer les feuillets de MXènes.

La qualité de la phase MAX, la composition et la taille des particules, l'agent d'intercalation, la nature et la solution utilisées pour l'attaque chimique, ainsi que la température et le temps, sont les principaux facteurs pouvant affecter la synthèse des MXènes [118]–[120].

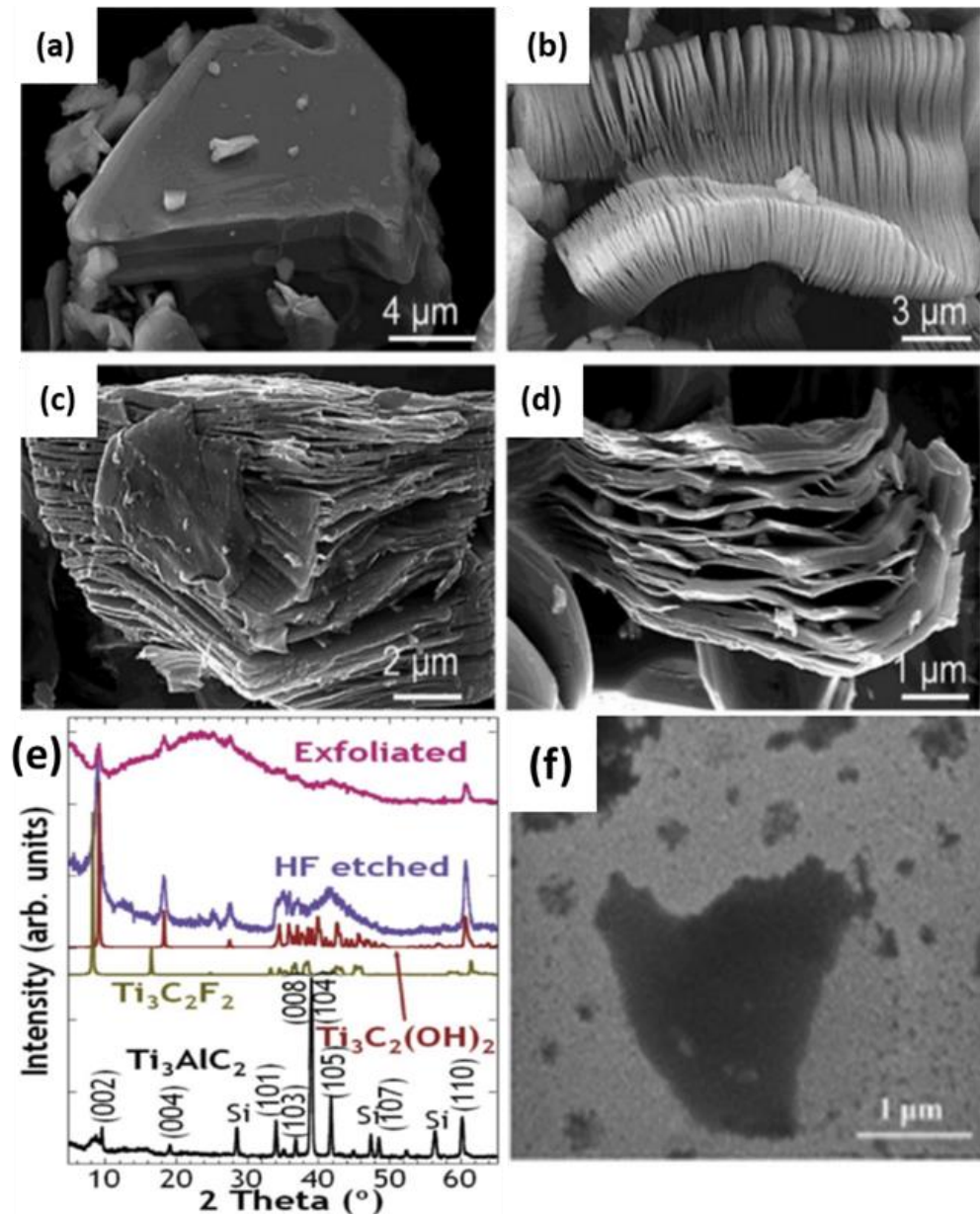


Figure II.3 : Micrographies MEB de (a) particule de Ti_3AlC_2 , une phase MAX typique, (b) Ti_3C_2 MXène obtenu par exfoliation à l'HF de la phase Ti_3AlC_2 , (c) Ti_2C MXène, et (d) Ta_4C_3 MXène. Analyse XRD des phases MAX et des MXènes [121].

L'utilisation de l'acide fluorhydrique (HF) pour la synthèse des MXènes est une méthode répandue et flexible, mais elle conserve son caractère agressif, avec des risques de toxicité élevés et des précautions de manipulation nécessaires. Cette approche peut également affecter la qualité des MXènes obtenues. Des méthodes de synthèse, moins dangereuses et à haut rendement, ont été introduites [122]–[128].

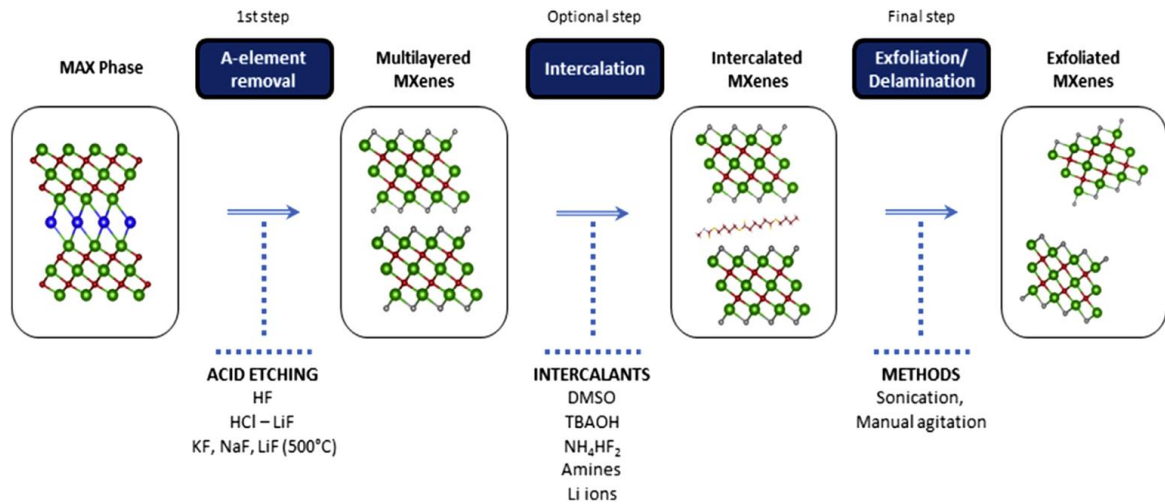


Figure II.4 : Représentation schématique de procédure de synthèse des MXènes [2].

Tableau II.2: Différentes méthodes de synthèse utilisées pour obtenir des MXènes [13].

Méthodes	Agent d'exfoliation	Température ($^\circ\text{C}$)
Acide fluoré	HF	Température ambiante – 55
	$\text{HF} + \text{H}_2\text{O}_2$	40
	$\text{LiF} + \text{HCl}$	35-55
	$\text{HCl} + (\text{Na, KF, NH}_4\text{F})$	30-60
	NH_4HF_2	Température ambiante
Sels fondus	LiF, NaF, KF	550
Hodrothermal	NaOH	270
	$\text{NaBF}_4, \text{HCl}$	180
Electrochimique	NaHCl/TMAOH	Température ambiante
	HCl	Température ambiante
Acide de lewis	ZnCl_2	550

II.3 Propriétés mécaniques des phases MAX et des MXènes

II.3.1 Dureté Vickers et propriétés élastiques des phases MAX

Les phases MAX sont connues pour leur dureté modérée, se situant entre celles des métaux et des céramiques. C'est pourquoi elles sont souvent appelées 'céramiques douces' par la communauté scientifique. Comme mentionné précédemment (Description des phases MAX), ces phases présentent une dureté Vickers comprise entre 2 et 8 GPa. La Figure I.5 montre la dureté Vickers de certaines phases MAX rapportées, en fonction de leur type de phase. Il est important de noter que la solution solide de Sn dans le Ti_2AlC a entraîné une diminution de 29,8 % de la dureté observée expérimentalement, ce qui semble en désaccord des conclusions théoriques mentionnées précédemment [129].

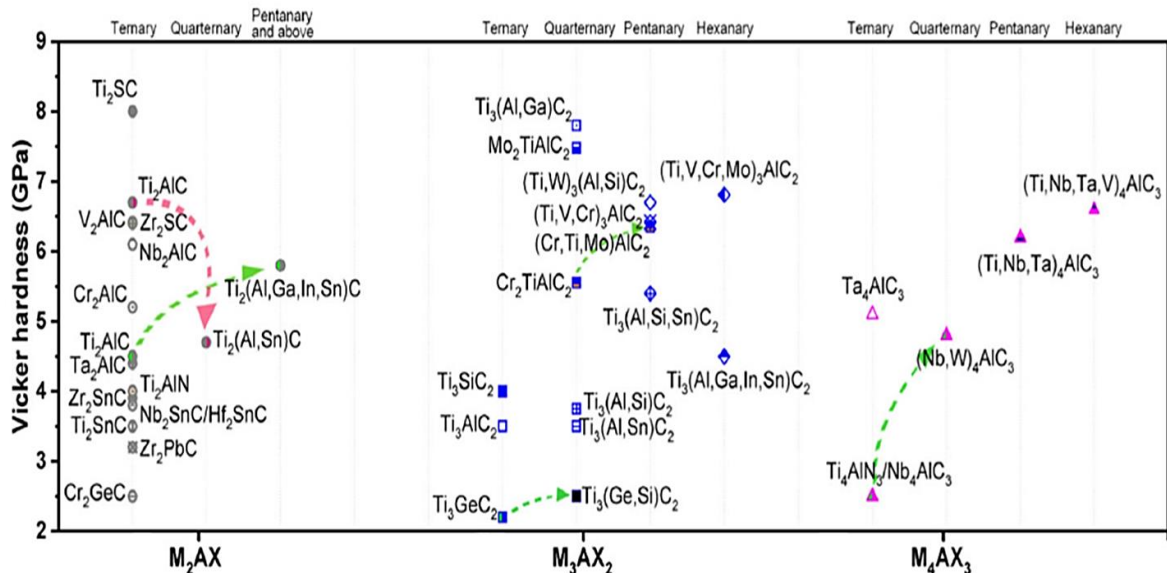


Figure II.5: Dureté Vickers de certaines phases MAX [130].

Les phases MAX présentent généralement une rigidité considérable. Compte tenu de la densité relativement faible de certaines phases MAX (4–5 g/cm³), leurs valeurs de rigidité peuvent être assez élevées (Figures II.6). Par exemple, la rigidité du Ti_3SiC_2 est comparable à celle du Si_3N_4 et environ trois fois supérieure à celle du titane. Les coefficients de Poisson pour toutes les phases MAX sont d'environ 0,2, ce qui est inférieur au 0,3 observé pour le titane et plus proche du 0,19 du TiC près de la stœchiométrie [104] .

Bien que présentant une grande rigidité, les phases MAX sont usinables avec des outils simples, ce qui rend ce matériau particulier. En général, les phases MAX contenant de

l'indium, du plomb ou de l'étain sont moins rigides que celles composées d'éléments A plus légers [11].

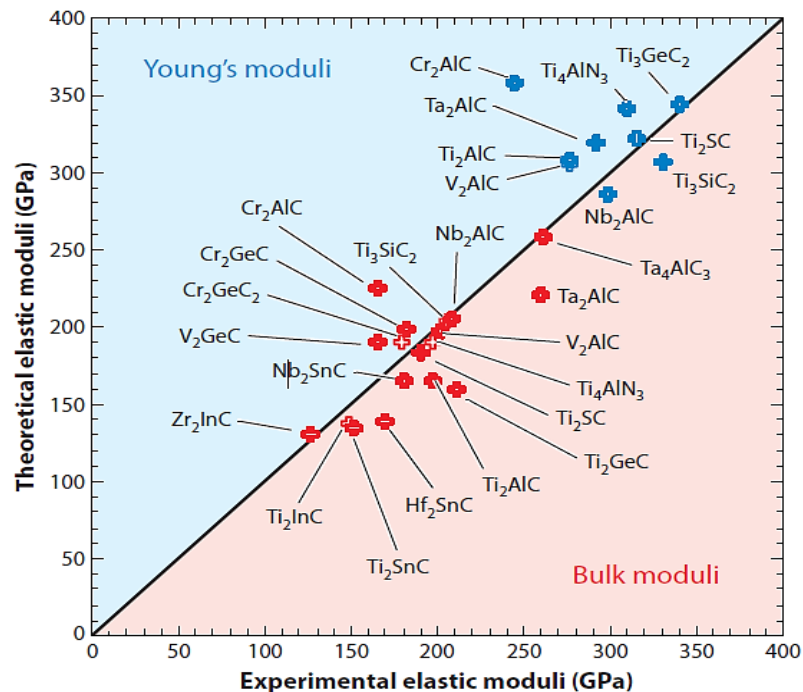


Figure II.6 : Comparaison des modules (a) de compressibilité B expérimentaux et théoriques (en rouge) et (b) de Young E (en bleu) de certaines phases MAX [11].

II.3.2 Comportement non élastique et mécanisme d'endommagement des phases MAX

L'aspect le plus fascinant des phases MAX est leur comportement élastique non linéaire et hystérétique, ce qui est inhabituel pour des matériaux à haute rigidité. Lors de chargements cycliques en compression [106] ou en traction [131], les phases MAX montrent des boucles hystérétiques spontanément réversibles, dont la forme et la taille dépendent fortement de la taille des grains (Figure II.7). Il a également été observé que le Ti_3AlC_2 poreux dissipe plus d'énergie par unité de volume sur une échelle absolue par cycle que son équivalent entièrement dense.

En raison de leur structure nanolamellaire unique, les systèmes de glissement indépendants dans les phases MAX sont limités. Il a été observé que la sollicitation uniaxiale sur la phase MAX induit des dislocations appartenant au système de glissement des plans basaux, entraînant la rupture préférentielle des liaisons M-A plus faibles [132]. Dans le cas

du Ti_3SiC_2 , des bandes de glissement parallèles au plan basal se forment lors de l'indentation (Figure II.8a) [133].

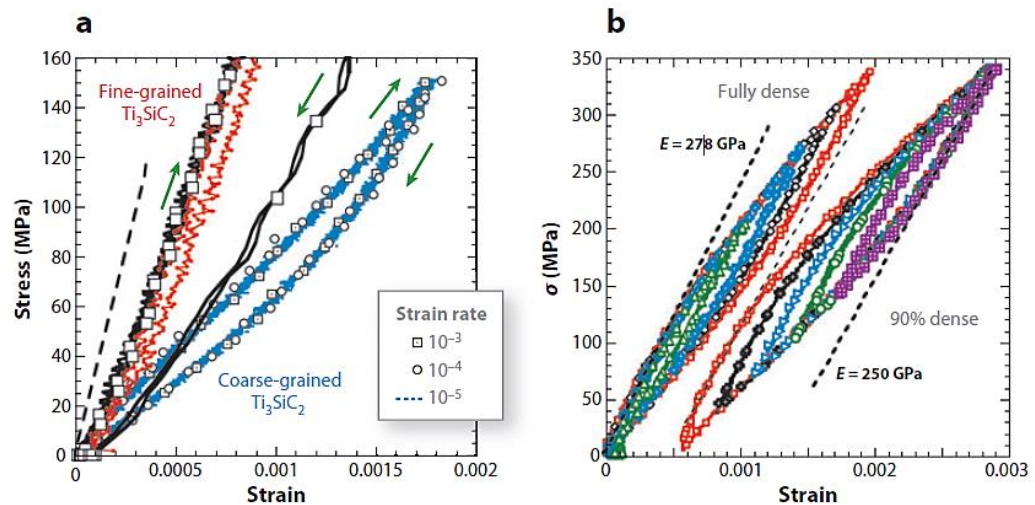


Figure II.7 : Cycles typiques contrainte-déformation réversibles en compression cyclique. (a) Ti_3SiC_2 (b) Ti_2AlC [134].

Lorsque la force est appliquée perpendiculairement au plan basal, un phénomène de flambage survient, accompagné d'un glissement (Figure II.8b). L'accumulation de ces dislocations génère des réseaux de dislocations au niveau du plan basal, entraînant ainsi une déformation de ce dernier. À mesure que la contrainte de traction augmente, une fracture se produit (Figure II.8c).

Radovic et al. [135] ont étudié les comportements mécaniques du Ti_3SiC_2 en fonction de la taille des grains à des températures de 1000 à 1200 °C, révélant un mécanisme de fluage par dislocation. Outre la fracture intragranulaire, les forces de compression engendrent la formation d'un mur de dislocations perpendiculaire au plan basal [132]. Initialement, la contrainte exercée parallèlement au plan basal provoque un phénomène de flambage le long des bandes de glissement dans un grain de Ti_3SiC_2 (Figure II.8d), ce qui conduit par la suite à une délamination (Figure II.8e-f) [136]. Les résultats obtenus sont directement liés à l'anisotropie plastique des phases MAX, qui engendre la formation de bandes de kink (kink bands) pendant la déformation. Ce mécanisme de déformation particulier des matériaux lamellaires peut avoir des conséquences importantes sur le comportement mécanique du matériaux, telles que la résistance, la ductilité et la ténacité du matériau, ainsi que son comportement sous chargement cyclique, la fatigue et d'autres propriétés mécaniques.

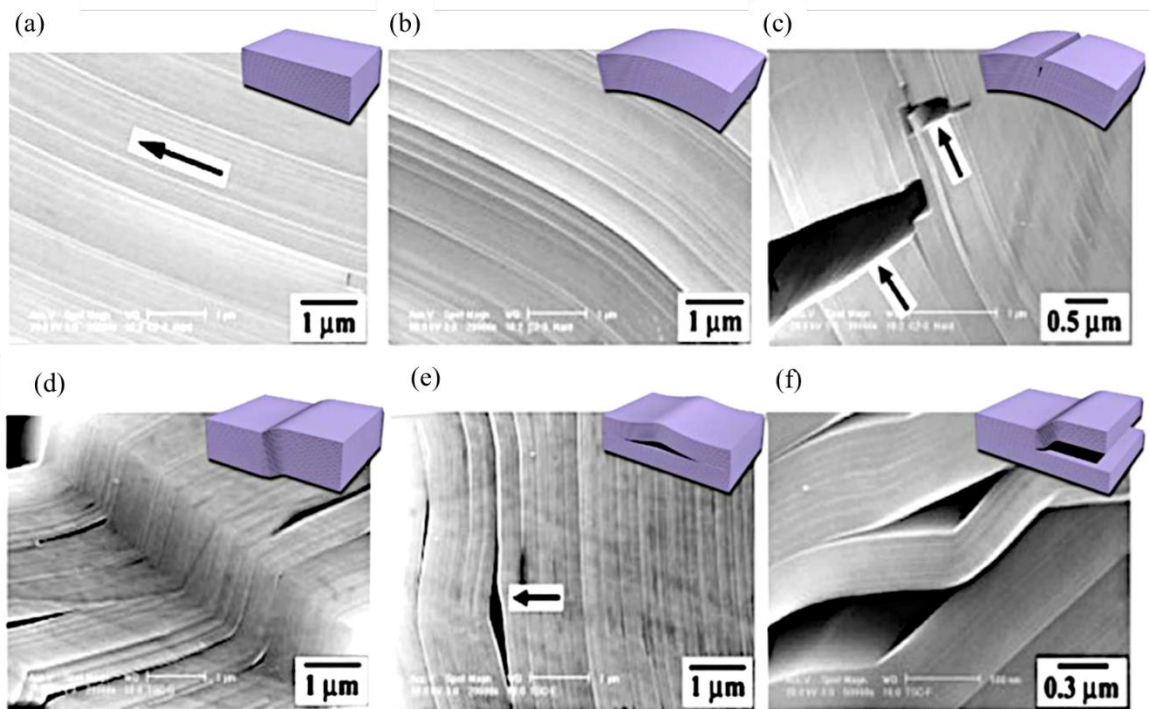


Figure II.8 : Modes typiques de déformation et d'endommagement des cristaux de Ti_3SiC_2 : (a) glissement, (b) flambage, (c) fracture, (d) cintrage, et (e, f) délamination [133].

II.3.3 Comportement mécanique des MXènes

Le comportement mécanique des feuillets de MXènes n'a pas encore été entièrement compris et étudié. Les travaux précédents ont démontré, à la fois théoriquement et expérimentalement, les propriétés mécaniques supérieures des MXènes. Kurtoglu et al. [137] ont étudié la première fois le comportement en torsion et en compression des feuillets de MXènes, en utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Un comportement métallique avec des modules de rigidité dépassant 600 GPa a été observé le long des plans basaux. En raison de la forte liaison M–X, la constante élastique des MXènes est d'au moins 40 % supérieure à celle des phases MAX correspondantes. De plus, la constante élastique et le module de Young du Ti_2C sont deux fois plus élevés que ceux du MoS_2 .

Le comportement contrainte-déformation des MXènes a également été étudié théoriquement par Guo et al. [138]. Ils ont constaté que le MXène Ti_2C peut supporter des déformations respectives de 9,5 %, 18 % et 17 % sous des contraintes de traction biaxiales et uniaxiales dans les directions x et y. Il a également été observé que ces valeurs de déformation, ainsi que le module de Young et la ténacité à la rupture, dépendent des terminaisons de surface des MXènes (Figure II.9).

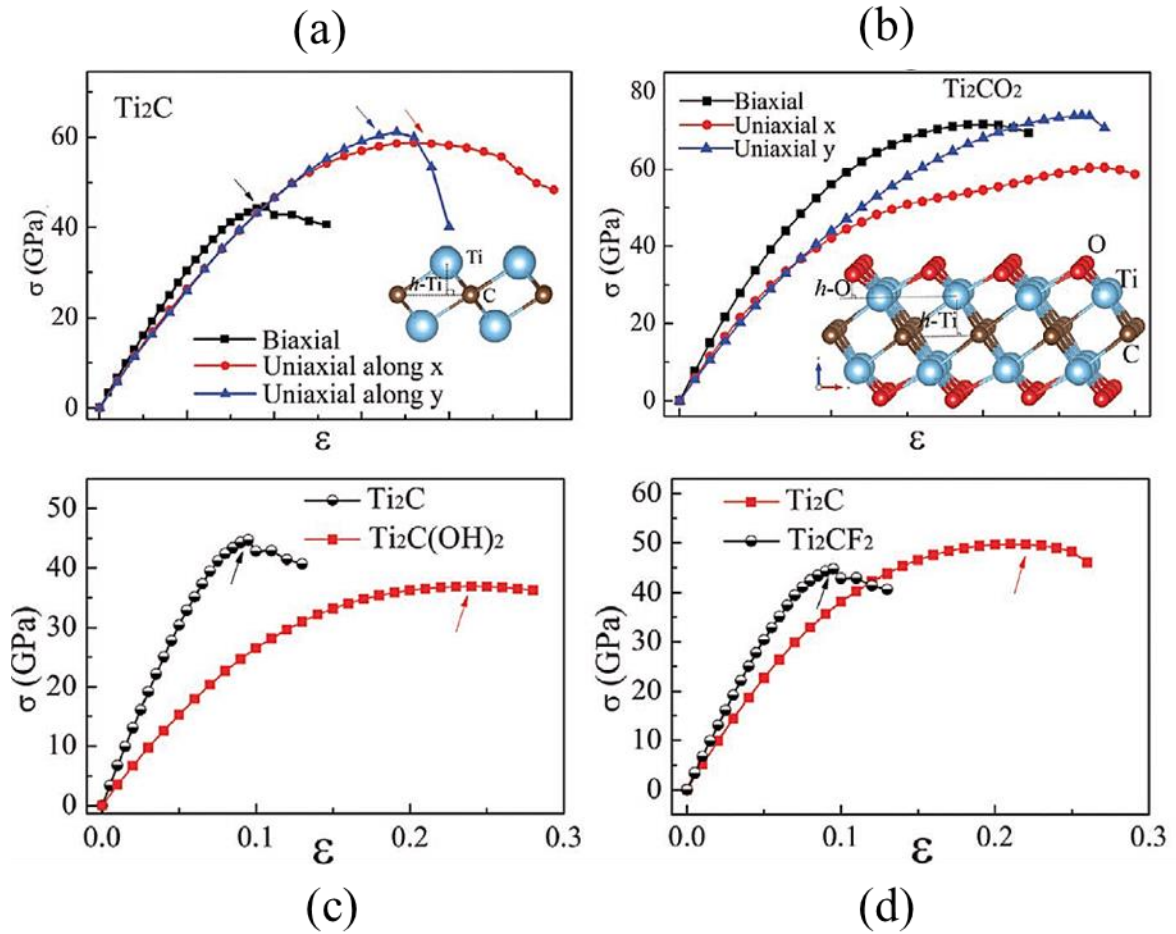


Figure II.9 : Les courbes contrainte-déformation calculées pour le MXène pur (a), ainsi que pour ceux avec les groupes fonctionnels (b) -O, (c) -OH et (d) -F, en fonction de la variation du module de Young de différents MXènes dans leurs états pur et fonctionnalisé [138].

Lapitov et al. [139] ont étudié expérimentalement, pour la première fois, les propriétés mécaniques du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ par nano-indentation à l'aide de la pointe d'un microscope à force atomique. Il a été observé que ce matériau présente une rigidité élevée avec un module de Young de $0,33 \pm 0,03$ TPa, surpassant ceux de l'oxyde de graphène (GO), du graphène réduit (RGO) et du MoS_2 . Les propriétés mécaniques des films minces à base de MXène ont également été étudiées.

II.4 Effet lubrifiant des phases MAX et MXènes

La tribologie est la science et l'ingénierie qui étudie les surfaces en interaction en mouvement relatif. Elle englobe l'étude et l'application des principes de frottement, de lubrification et d'usure. Ce domaine a suscité un intérêt croissant en raison de son impact considérable sur l'efficacité des systèmes mécaniques et sur l'économie de nombreux pays.

Afin d'améliorer la performance tribologique dans divers environnements, les matériaux ayant des propriétés intrinsèques de réduction du frottement et de la résistance à l'usure sont particulièrement recherchés. Parmi ces matériaux, les matériaux lamellaires, tels que le graphite et le MoS₂, sont largement utilisés dans les applications pratiques pour réduire le frottement et l'usure, notamment dans les situations où la lubrification par des lubrifiants liquides est inadéquate.

Outre leurs excellentes propriétés mécaniques, thermiques et électriques, la structure lamellaire des phases MAX et des MXènes leur confère un fort potentiel en tant que lubrifiants solides.

II.4.1 Comportement tribologique des phases MAX et des MXènes à l'échelle microscopique

La microscopie à force atomique (AFM) et la microscopie de force de friction (FFM) [59] sont les approches les plus couramment utilisées pour étudier le comportement tribologique à l'échelle microscopique des phases MAX et des MXènes en tant que lubrifiants solides.

Mihra et al. [140] ont étudié pour la première fois la capacité d'auto-lubrification de Ti₃SiC₂ en mesurant le coefficient de frottement des plans basaux de Ti₃SiC₂ à l'aide de la microscopie à force latérale. Le coefficient de frottement mesuré, est extrêmement faible, $\mu < 2-5 \times 10^{-3}$. Ces valeurs sont considérées comme parmi les plus faibles jamais rapportées. De plus, ces valeurs plus basses sont restées aussi faible jusqu'à 6 mois d'exposition atmosphérique. Dans une autre étude, Emmerlich et al. [141] ont évalué le comportement tribologique à l'échelle microscopique d'un film épitaxié de la phase MAX Ti₃SiC₂. Ils ont observé que le coefficient de frottement du Ti₃SiC₂ (0001) est faible ($\mu \sim 0,1$) sous des charges normales comprises entre 100 μ N et 0,24 N, et qu'il augmente jusqu'à 0,8 sous des charges élevées.

Comme pour leurs précurseurs, le comportement tribologique des MXènes à cette échelle reste relativement limité. Il a été rapporté que le Ti₃C₂ présente une force d'adhésion et un coefficient de frottement élevés sous des charges importantes, qui diminuent à haute température [142].

Zhou et al. [143] ont étudié le comportement d'adhésion et de frottement de Nb₂C en fonction de la pression et de la température. Les résultats ont révélé que la phase Nb₂C

présente un comportement similaire à celui du Ti_3C_2 , avec une corrélation positive avec la pression et négative avec la température.

L'effet des terminaisons de surface et de l'intercalation sur la force d'adhésion et le coefficient de frottement du Ti_3C_2 a également été examiné par Guan et al. [144]. Il a été observé que, lorsque l'hydrophilicité de Ti_3C_2 augmente, la force d'adhésion et le frottement augmentent également. En revanche, une hydrophobicité plus élevée a conduit à une réduction du coefficient de frottement. Cette étude explore l'influence des propriétés de surface sur le comportement en frottement des MXènes et fait référence à un meilleur contrôle de surfaces des MXènes pour des performances lubrifiantes optimales.

II.4.2 Comportement tribologique des phases MAX et des MXènes à l'échelle macroscopique

Les propriétés intrinsèques des phases MAX et des MXènes, ainsi que leurs caractéristiques microstructurales, en font des candidats prometteurs pour la lubrification solide. Ils peuvent être utilisés sous forme de revêtements, d'additifs pour les lubrifiants liquide ou comme agents de renforcement dans des composites à base de polymères ou de métaux.

II.4.2.1 Les phases MAX et les MXènes comme additifs pour lubrifiants liquides

Des études ont démontré que même une faible quantité de phases MAX ou MXènes peut significativement améliorer les propriétés antifriction et anti-usure des fluides contenant des phases MAX et des MXènes.

Zhang et al. [145] ont étudié l'effet du $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})$ sur les propriétés lubrifiantes de l'huile. Ils ont constaté que l'ajout de 1,0 % en poids de MXène à l'huile a conduit à une amélioration significative de ses propriétés tribologiques, grâce à la formation d'un tribofilm lubrifiant entre les surfaces en contact, empêchant le contact direct entre les surfaces en mouvement et réduisant ainsi les contraintes de cisaillement.

Dans une autre étude [146], les propriétés tribologiques d'une huile (PAO8) ont été améliorées grâce à l'ajout d'une concentration optimale de 1,0 % en poids de nanocomposites $\text{Ti}_3\text{C}_2/\text{TiO}_2$. À cette concentration, un tribofilm uniforme s'est formé dans la zone de contact, réduisant les contraintes de cisaillement et améliorant les conditions de glissement. En revanche, lorsque la concentration dépasse cette valeur, le coefficient de frottement augmente, probablement en raison de l'agglomération excessive des nanoparticules, ce qui limite la distribution efficace des particules lubrifiantes entre les surfaces en contact.

Davis et al. [147] ont étudié les propriétés anti-usure de l'huile moteur modifiée avec des nanoparticules de hBN, MoS₂ et Cr₂AlC. Les résultats montrent que les nanofluides offrent des performances tribologiques nettement supérieures par rapport à l'huile non modifiée. L'ajout de nanoparticules de Cr₂AlC a notamment permis d'améliorer la résistance du film lubrifiant d'huile. De plus, l'huile enrichie en Cr₂AlC a affiché un coefficient de frottement et une usure réduits par rapport aux huiles modifiées avec du hBN et du MoS₂, en raison de la formation d'un tribofilm particulièrement résistant.

Xue et al. [148] ont évalué les propriétés tribologiques de Ti₃AlC₂ en tant qu'additif dans une huile 100SN à l'aide d'un tribomètre bille-disque. Les résultats ont révélé que l'ajout de Ti₃AlC₂, à une concentration de 5 % en poids, a conduit à une réduction significative du frottement et une bonne résistance à l'usure. Sous des conditions déterminées, l'huile contenant 5% en poids de Ti₃AlC₂ a présenté de bonnes performances tribologiques sous une charge de 15 N. Ces améliorations tribologiques sont attribuées à la formation d'un tribofilm au cours du processus de frottement. En plus de ces études, l'effet de Ti₃SiC₂ et de Ti₂SnC en tant qu'additifs dans les huiles de base a également été évalué [149]–[151].

Contrairement aux MXènes, qui sont largement utilisés dans la formulation de lubrifiants liquides tels que les huiles, l'eau, les gels et les [152]–[158], les propriétés tribologiques des phases MAX utilisées comme additifs nécessitent encore des investigations approfondies.

II.4.2.2 Les phases MAX et MXènes pour le renforcement des matrices métalliques

Comme mentionné précédemment, les propriétés tribologiques remarquables des phases MAX et des MXènes ont suscité un intérêt croissant, favorisant leur intégration dans les composites à matrice métallique (CMM) pour renforcer leur résistance à l'usure. Par exemple, Shi et al. [159] ont étudié l'influence de Ti₃SiC₂ sur les propriétés tribologiques d'une matrice NiAl. Ils ont rapporté que l'incorporation de 10 % en poids de Ti₃SiC₂ dans la matrice a conduit à un coefficient de friction de 0,60 et à un taux d'usure de $5,45 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{Nm}^{-1}$. De plus, le mécanisme d'usure a été significativement influencé par l'ajout de Ti₃SiC₂.

Deng et al. [160] ont examiné les propriétés tribologiques de l'acier M50 chargé de différentes concentrations en poids de Ti₃SiC₂ à des températures variant de 25 à 450 °C. Les résultats ont montré que le composite contenant 10 % en poids de Ti₃SiC₂ a présenté de

meilleures propriétés tribologiques, notamment à 350 °C, grâce à la formation d'une couche lubrifiante lisse contenant Ti_3SiC_2 et des oxydes compactés à base de titane et de silicium.

Récemment, les phases Ti_3AlC_2 et Ti_3SiC_2 ont été utilisées pour la synthèse in situ de carbures de titane (TiC) dans diverses matrices métalliques telles que Ni, Fe et Cu, comme l'indiquent les études précédentes [161]–[163]. Ces études ont également montré que la phase TiC présente une mouillabilité supérieure et une affinité accrue avec les matrices métalliques, comparativement aux mêmes métaux renforcés par les phases MAX correspondantes. Par exemple, Chiker et al. [164], [161] ont observé que, lors du processus de frittage des phases Ti_3SiC_2 et Ti_3AlC_2 avec une matrice de nickel, les phases MAX se décomposent en nanoparticules de TiC et en phases secondaires. Ils ont rapporté qu'en plus des améliorations des propriétés tribologiques, les propriétés mécaniques des composites fabriqués ont également été considérablement améliorées.

Les investigations menées auparavant ont rapporté l'effet des MXènes sur les propriétés mécaniques et tribologiques des matrices métalliques. Cependant, ces études sont encore limitées. Hu et al. [165] ont étudié le comportement tribologique des composites $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /aluminium. Les échantillons ont été préparés par pressage à froid suivi d'une extrusion à chaud. Leur étude a révélé une réduction du coefficient de frottement, passant de 0,49 pour la matrice en aluminium pure à 0,2 pour le composite contenant 3% en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Ils ont constaté que l'ajout de MXène à la matrice en aluminium a considérablement réduit la déformation plastique pendant le frottement, ce qui a entraîné une diminution de frottement et d'usure.

Dans une autre étude, les propriétés microstructurales, mécaniques et tribologiques des composites Cuivre/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ont été examinées. Les résultats ont montré que, comme pour les phases MAX, une petite quantité du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ s'est décomposé en TiC lors du frittage. L'ajout de 3% en poids du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ au cuivre a amélioré la résistance à la traction de 16% par rapport à la matrice non chargée. De plus, l'incorporation de 15% en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a conduit à des propriétés tribologiques optimales, en raison de la formation d'un film lubrifiant sur la trace d'usure [166].

II.4.2.3 Les phases MAX et MXènes pour le renforcement de polymères

Les propriétés intrinsèques des phases MAX et leurs dérivés, les MXènes, les rendent idéaux pour le renforcement des polymères, permettant ainsi le développement de matériaux multifonctionnels innovants.

II.4.2.3.1 Composites polymères renforcés par des phases MAX

Malgré leurs propriétés exceptionnelles, l'utilisation des phases MAX comme renfort pour les polymères est rare. Jusqu'à présent, peu travaux de recherche ont été rapportées. Gupta et al. [167] ont introduit les composites à base de polymères renforcés par des phases MAX comme de nouveaux matériaux multifonctionnels. Ils ont rapporté que l'inclusion de particules de phases MAX dans des matrices thermoplastiques (comme le PEEK, l'UHMWPE et le PTFE) ainsi que dans des matrices thermodurcissables (comme l'époxy) a conduit à une amélioration considérable de leurs propriétés mécaniques et tribologiques. Cette avancée a conduit à la création du terme **MAXPOL** pour désigner cette nouvelle génération de composites résultant de la combinaison des phases MAX et des matrices polymères.

Ce groupe de recherche a rapporté pour la première fois l'effet des particules de Ti_3SiC_2 sur les propriétés microstructurales, mécaniques et tribologiques du polyéthylène à très haut poids moléculaire (UHMWPE). Les analyses microstructurales ont révélé qu'une distribution homogène des particules de Ti_3SiC_2 dans le polymère lorsque la concentration est de 5 % en volume. En revanche, à des concentrations plus élevées, ces particules ont tendance à se ségréguer, formant des interfaces riches en Ti_3SiC_2 dans de la matrice d'UHMWPE (Figure II.10) [17].

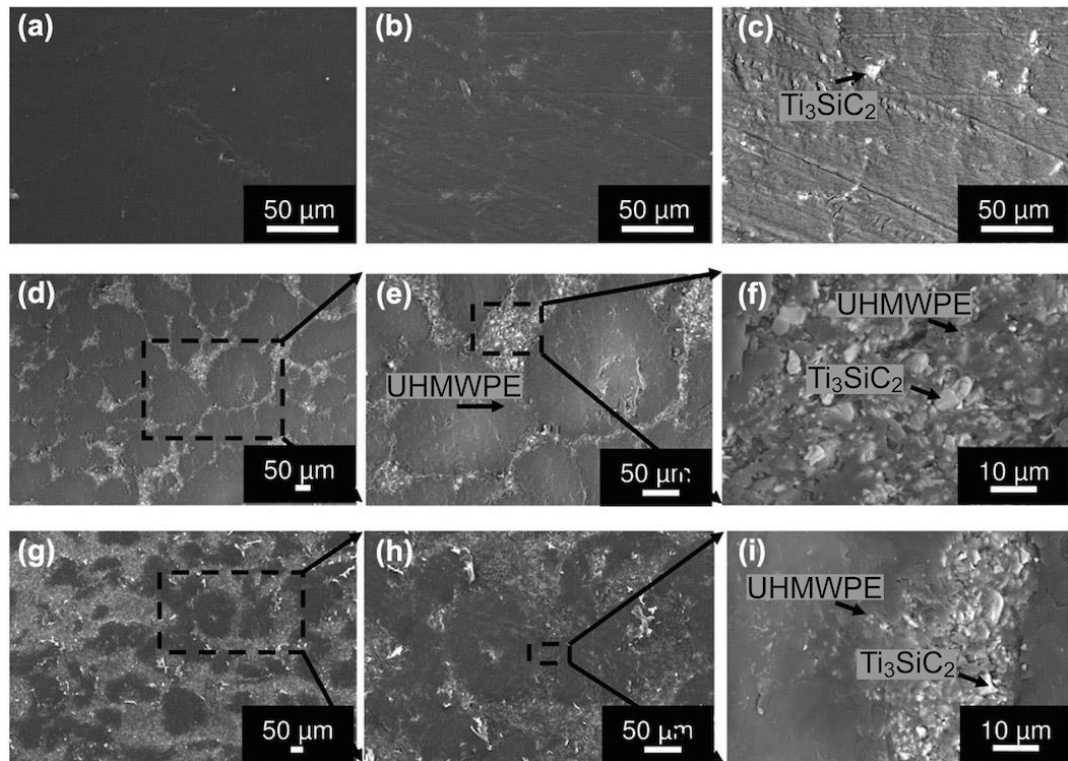


Figure II.10 : Micrographies MEB (SE) de : (a) UHMWPE pur, (b) 5 % en volume de Ti₃SiC₂-UHMWPE, (c) BSE de la même région, (d) 20 % en volume de Ti₃SiC₂-UHMWPE, (e) 20 % en volume de Ti₃SiC₂-UHMWPE (plus grand grossissement), (f) image BSE de la même région, (g) 35 % en volume de Ti₃SiC₂-UHMWPE, (h) 35 % en volume de Ti₃SiC₂-UHMWPE (plus grand grossissement), et (i) image BSE de la même région [17].

Ce phénomène a été attribué au démouillage des particules de Ti₃SiC₂ par le polymère, ce qui a conduit à leur ségrégation dans des régions riches en Ti₃SiC₂ au sein de la matrice. L'incorporation de particules de Ti₃SiC₂ dans l'UHMWPE a amélioré la résistance à la compression, la dureté des composites, ainsi que leurs propriétés tribologiques. Des résultats similaires ont été obtenus lors de l'incorporation de Ti₃SiC₂ dans d'autres matrices thermoplastiques telles que le polyétheréthércétone (PEEK) et le polylactide (PLA), démontrant les propriétés d'autolubrification de Ti₃SiC₂ [18], [19], [168].

Les études menées par Mahesh et al. [14] sur des composites à base de polyaryléthércétone (PAEK) renforcés par de faibles fractions volumiques de Ti₃SiC₂ (0,1 %, 0,2 %, 0,3 %) ont révélé des améliorations significatives des propriétés thermiques, mécaniques et tribologiques par rapport au PAEK non chargé. De plus, le Ti₃SiC₂ a démontré une supériorité par rapport à d'autres particules dures telles que SiC, SiO₂, ZrO₂, Si₃N₄ et le graphite, en termes d'amélioration des propriétés anti-usure du PAEK (Figure II.11).

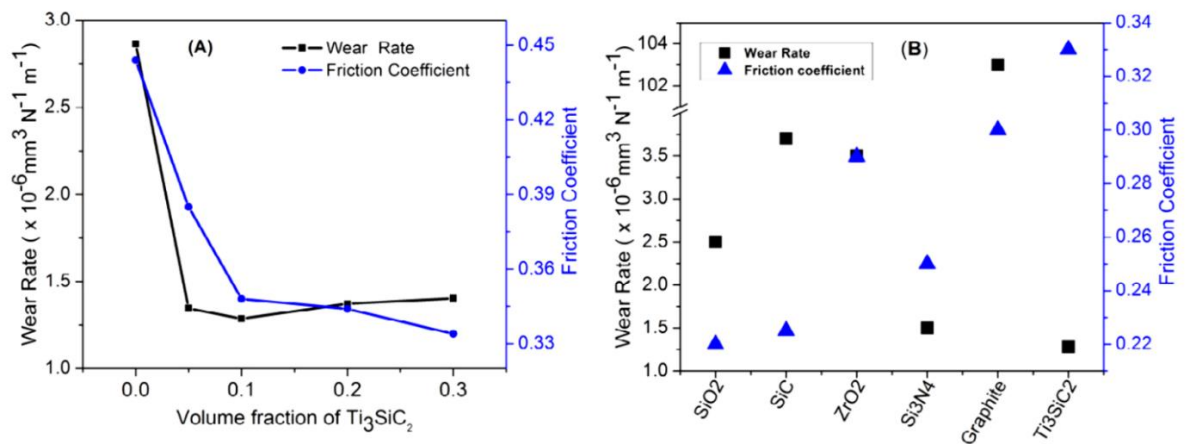


Figure II.11 : (A) Variation du coefficient de frottement et du taux d'usure des composites PAEK/ Ti_3SiC_2 en fonction de la concentration de renfort. (B) Graphique comparatif du coefficient de frottement et du taux d'usure de divers renforts céramiques et de Ti_3SiC_2 [14].

Les propriétés mécaniques et tribologiques du polytétrafluoroéthylène (PTFE) ont été modifiées par l'ajout de différentes concentrations en poids de Ti_3SiC_2 et de graphite (1, 2, 5 et 10 % en poids). Les composites Ti_3SiC_2 -PTFE ont montré des propriétés tribologiques améliorées par rapport au PTFE pur et aux composites graphite-PTFE. L'incorporation de Ti_3SiC_2 a entraîné une réduction du coefficient de frottement et du taux d'usure du PTFE. Par exemple, l'ajout de 1 % en poids de Ti_3SiC_2 a réduit le taux d'usure de 100 fois par rapport à la matrice non renforcées. Cette amélioration a été attribuée à la formation d'un tribofilm lubrifiant composé d'oxydes complexes, tels que TiO_2 , SiO_2 et Fe_2O_3 , à la surface de contact. Ce tribofilm a réduit l'abrasion causée par les aspérités dures de l'antagoniste métallique, offrant aux composites une meilleure résistance à l'usure [16].

Selon la littérature, les investigations menées jusqu'à présent ont principalement porté sur l'influence des phases MAX sur les propriétés des polymères thermoplastiques. À notre connaissance, peu d'études se sont penchées sur l'effet des phases MAX sur les propriétés mécaniques et tribologiques des polymères thermodurcissables. Gupta et al. [20] ont préparé, pour la première fois, des composites à base d'époxy renforcés par des fractions élevées en volume de particules de Ti_3SiC_2 (20,7 %, 32,6 % et 71,6 %). Le composite Ti_3SiC_2 -époxy à 32,6% en volume a présenté des performances mécaniques et tribologiques optimales par rapport aux autres composites. Il a été rapporté que l'amélioration des propriétés tribologiques des composites testés contre l'Inconel 718 ou l'alumine est due à la

formation d'un tribofilm lubrifiant de type III et IV, respectivement, suivant la classification de Gupta et Barsoum des tribofilms selon la source des triboréactions.

Jamshidi et al. [169] ont rapporté que l'inclusion de 0,75% en poids de Ti_3AlC_2 dans la résine époxy a entraîné une augmentation considérable de la dureté du composite (de 74%). À cette concentration, les propriétés tribologiques des composites ont été grandement améliorées. Le coefficient de frottement et le taux d'usure des composites ont été réduits d'environ 64,5 % et 6,88 fois respectivement par rapport à l'époxy pur. Ils ont attribué l'amélioration des propriétés tribologiques à l'amélioration des propriétés mécaniques du composite due à l'inclusion des particules de phase MAX dans la résine époxy, à la dissipation de la chaleur générée lors du frottement en raison des propriétés thermiques élevées de Ti_3AlC_2 , ainsi qu'à la structure en couches de Ti_3AlC_2 , similaire à celle du graphite, lui conférant ainsi une nature lubrifiante.

Vaisakh et al. [21] ont étudié l'effet d'une nouvelle nanostructure de Ti_3SiC_2 sur les propriétés thermiques, mécaniques et tribologiques de l'époxy. Ils ont observé que la température de décomposition de l'époxy a augmenté de 366 °C à 550 °C pour la matrice époxy chargée de 30 % en poids de Ti_3SiC_2 . De plus, la résistance à la compression, la flexion, la microdureté et le module des composites ont respectivement été améliorés de 70 %, 26 %, 44 % et 40 %. Une amélioration considérable des propriétés tribologiques de la résine époxy a également été révélée, grâce à la formation d'un tribofilm lubrifiant, formé par la tribo-oxydation des nanofeuilles de Ti_3SiC_2 en dioxyde de titane et de silicium.

L'ensemble de ces travaux a démontré que les phases MAX peuvent effectivement servir comme un renfort fonctionnel, offrant aux matrices polymères une multifonctionnalité exceptionnelle qui les met à la demande industrielle pour une variété de domaines d'application.

Composites à base de polymères renforcés par des MXènes

Un grand intérêt est porté à l'utilisation des MXènes comme renforts des polymères afin d'améliorer leurs propriétés tribologiques. Contrairement à leurs précurseurs, les phases MAX, les MXènes présentent à leur surface des groupements fonctionnels abondants, ce qui leur confère une excellente affinité avec les matrices polymères. Cela permet aux MXènes de se disperser facilement dans les matrices polymériques pour former des composites uniformes et stables. De nombreux chercheurs ont étudié l'effet des MXènes, notamment le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, sur les propriétés mécaniques et tribologiques des polymères [15], [170]–[172].

Pour des raisons de brièveté, nous nous concentrons sur les travaux menés sur des polymères thermodurcissables, notamment l'époxy.

II.4.2.3.2 Composites époxy/ MXènes pour des applications tribologiques

Comme mentionné précédemment dans le chapitre I de cette thèse, la fragilité élevée et la faible ténacité des résines époxy peuvent limiter leurs applications tribologiques. Les recherches se sont concentrées sur l'amélioration des propriétés de lubrification de la résine époxy afin de prolonger la durée de vie du matériau lors du glissement et de l'adapter à certaines applications industrielles. Aujourd'hui, les matériaux 2D sont largement utilisés comme phases secondaires pour améliorer les propriétés tribologiques des résines époxy, [84], [86], [173]–[175]. Parmi ces matériaux, les MXènes ont suscité un intérêt particulier. Ce qui rend les MXènes particuliers, ce ne sont pas seulement leurs excellentes propriétés, mais aussi leur compatibilité avec les polymères, notamment les résines époxy, grâce à leurs groupes fonctionnels abondants en surface. À ce jour, de nombreuses études ont été publiées sur les propriétés tribologiques des nanocomposites MXènes /époxy, que ce soit sous forme massive ou en tant que revêtements.

Zhang et al. [176] ont étudié le comportement tribologique des composites Ti_2C /époxy. Dans cette étude, ils ont montré que les couches de MXènes ont été intercalées et exfoliées par les chaînes moléculaires de l'époxy au cours du processus de synthèse des composites. Ainsi, des boucles ont été ouvertes par les groupes époxy, et les terminaisons –OH de MXènes ont été intégrées au processus de reticulation, conduisant ainsi à une excellente adhésion interfaciale MXènes/époxy (Figure II.12). Par conséquent, les propriétés mécaniques et tribologiques des nanocomposites ont été considérablement améliorées par rapport à l'époxy pur.

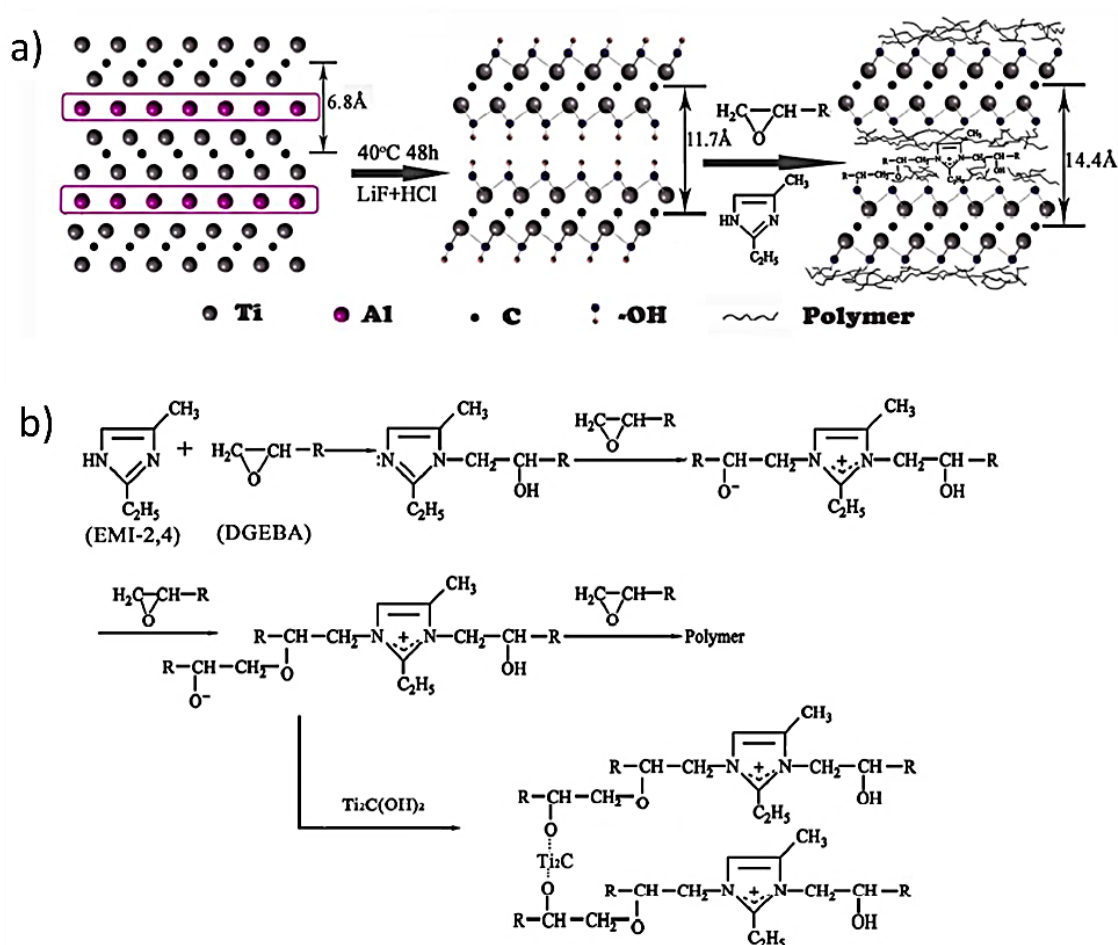


Figure II.12. (a) Schéma de préparation du Ti_2CT_x et des nanocomposites $\text{Ti}_2\text{CT}_x/\text{EP}$ (b) Mécanismes de réaction et processus de polymérisation du DGEBA durci par le durcisseur EMI-2,4 [176].

Dans une étude récente, Xu et al. [177] ont examiné l'effet de l'incorporation de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ à des concentrations de 0,25%, 0,5%, 1,0% et 2,0% en poids sur les propriétés thermomécaniques et tribologiques de la matrice époxy. Les investigations ont montré que les propriétés tribologiques des nanocomposites ont été optimisées à une concentration de 1 % en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. À cette concentration, le coefficient de frottement a été réduit de 0,90 à 0,65, et le taux d'usure a été amélioré de 72%.

Guo et al. [178] ont utilisé des nanofibres de carbone pour préparer des nanofeuillets 3D de Ti_3C_2 en utilisant une méthode de lyophilisation. Le MXène ainsi préparé a ensuite été incorporé dans une résine époxy avec différentes fractions massiques (0,5 %, 1 %, 2 % et 3 %). Il a été constaté que le composite contenant seulement 1% en poids de nanofeuillets 3D de Ti_3C_2 a montré une réduction significative du frottement, avec un taux d'usure réduit de 76,3% par rapport à l'époxy pur.

Zhang et al. [179] ont exploré les propriétés tribologiques des composites époxy renforcés avec du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ modifié en surface par des nanoparticules de TiO_2 . Le composite $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2$ a été synthétisé par croissance de nanoparticules du TiO_2 à la surface de Ti_3C_2 . Les meilleures améliorations des propriétés tribologiques ont été observées à une concentration de 0,5% en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{-TiO}_2$ avec une densité moyenne de TiO_2 de 0,5 mol de solution précurseur du TiO_2 . Le coefficient de frottement et le taux d'usure ont été réduits de 1,02 à 0,76 et de $15,02 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N.m}$ à $1,75 \times 10^{-14} \text{ m}^3/\text{N.m}$, respectivement.

Guo et al. [180] ont étudié les propriétés tribologiques des composites à base d'époxy renforcés avec des nanoparticules d' Al_2O_3 (0D) et des feuillets de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (2D) sous lubrification liquide. Le composite hybride $3\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{EP}$ a atteint une superlubrification grâce à l'effet synergique entre les particules dures d' Al_2O_3 et le lubrifiant solide Ti_3C_2 . La présence de Ti_3C_2 a contribué à la formation d'un film lubrifiant qui a efficacement séparé les surfaces de contact avec une épaisseur d'environ 100 nm sous les régimes de lubrification limite et mixte, aboutissant à un coefficient de frottement et une usure extrêmement faibles.

Les matériaux polymères, comme le polytétrafluoroéthylène (PTFE) et l'époxy (EP) [101-103], présentent généralement une bonne résistance aux acides, aux alcalis et à la corrosion. Dans la production industrielle, les revêtements polymères sont largement utilisés pour protéger les métaux contre la corrosion et ainsi améliorer la durée de vie mécanique. Cependant, leur frottement élevé limite encore leur développement.

Yan et al. [181] ont préparé des revêtements à base d'époxy renforcés par $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ fonctionnalisés avec des amines. Ils ont rapporté que la présence de groupements fonctionnels d'amines à la surface a facilité la dispersion de MXènes dans la matrice époxy, conduisant ainsi à une excellente adhésion interfaciale MXène-époxy. Les propriétés tribologiques du revêtement ont été améliorées par l'incorporation de 0,5 % en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ fonctionnalisé. Le coefficient de frottement a été réduit de 34,13 % tandis que le taux d'usure a été réduit de 72,74 %, démontrant sa supériorité par rapport aux revêtements époxy renforcés par des MXènes non fonctionnalisés. Ils ont associé ces améliorations à l'excellente dispersion et à la compatibilité du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ amino-fonctionnalisé dans la matrice inorganique, ainsi qu'aux propriétés intrinsèques du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ telles qu'une rigidité élevée et sa nature autolubrifiante. Outre les propriétés tribologiques, les revêtements ont montré une bonne résistance à l'oxydation.

Le comportement tribologique des composites à base d'époxy avec des concentrations élevées en MXènes a également été étudié par Du et al. [182]. Avec une teneur optimisée de 70 % en poids de MXènes, le composite a montré un coefficient de frottement (COF) réduit de manière significative, soit environ 34 % inférieur à celui de l'époxy pur. Il a été rapporté que l'époxy peut agir comme un liant fonctionnel, jouant un rôle crucial dans la formation d'un tribofilm stable avec une bonne adhésion et des performances de lubrification. Les courbes de frottement et le mécanisme de formation du film de transfert sont illustrés dans la figure II.13.

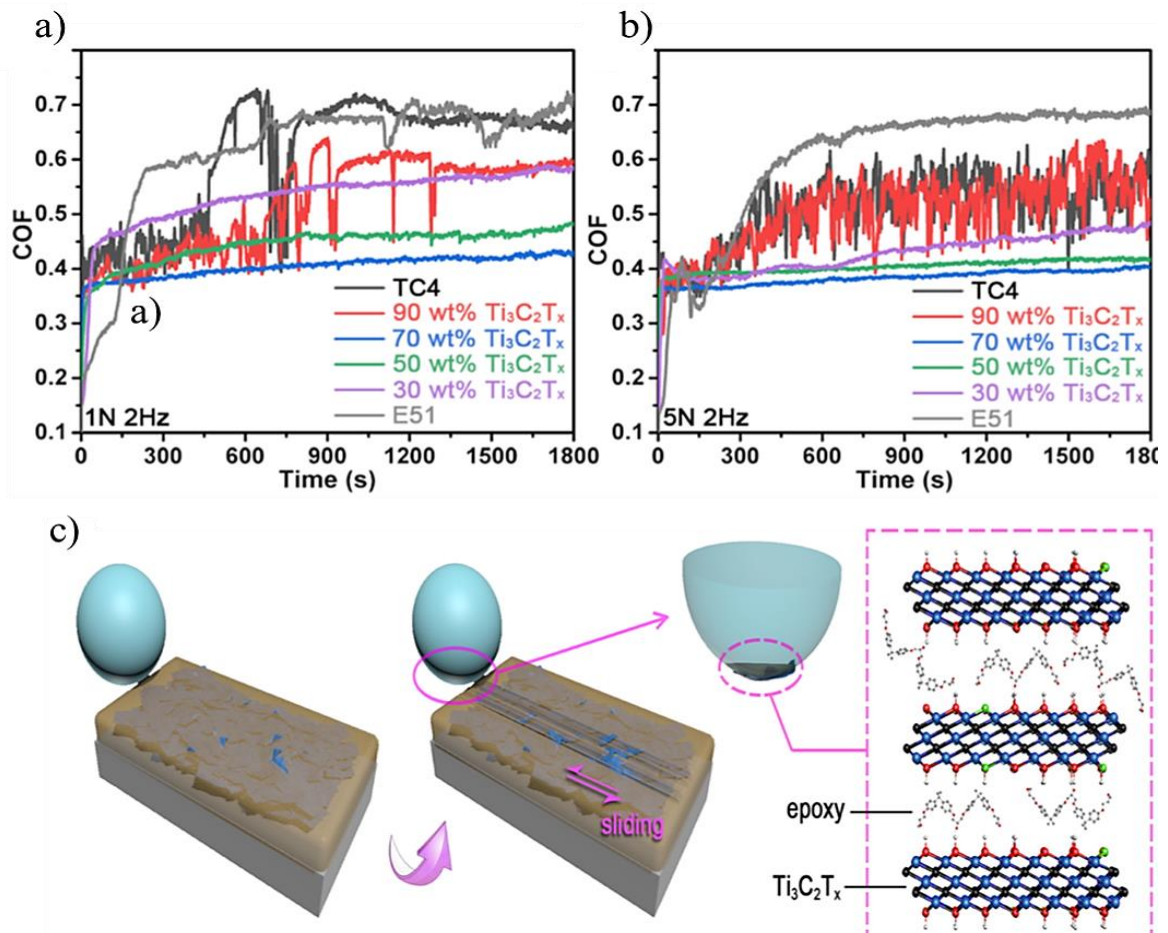


Figure II.13 : (a-b) les courbes typiques du coefficient de frottement (COF) en fonction du temps de chaque échantillon sous des charges normales de 1 N et 5 N, respectivement. (c) Illustration schématique de la formation du tribofilm transféré du composite $Ti_3C_2T_x$ /époxy [183].

Cai et al. [184] ont préparé un composite hétérostructuré $Ti_3C_2T_x$ MXène@MgAl-LDH et ont étudié ses performances en termes de résistance à la corrosion et à l'usure dans une matrice époxy. Cette combinaison a améliorée à la fois la dispersibilité dans l'époxy et les propriétés tribologiques du composite. Les composites ont montré une excellente

dispersibilité dans la matrice, formant une suspension époxy stable pendant 160 jours. De plus, le revêtement a présenté une bonne résistance à la corrosion et à l'usure. Ces performances sont attribuées à l'effet synergique des MXènes ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) et de la structure en couches du MgAl-LDH.

Au-delà des LDH, le graphène a également été combiné avec le Ti_3C_2 pour préparer un nouveau revêtement nanocomposite à base d'époxy [185]. Les composites ont ensuite été appliqués par pulvérisation sur un substrat en aluminium et testés contre Al_2O_3 et Si_3N_4 sous différentes conditions de glissement (glissement à sec et lubrifié avec une solution de NaCl à 3,5 % en poids). Les revêtements nanocomposites ont montré une excellente réduction du frottement et une résistance à l'usure élevée dans toutes les conditions, grâce à l'effet combiné du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et du graphène. De plus, les revêtements testés contre le Si_3N_4 ont montré une bonne résistance à la corrosion après le test de frottement.

Des travaux de recherche récents ont également montré que l'intégration des MXènes dans les résines époxy entraîne des améliorations significatives des propriétés du matériau, offrant au polymère une multifonctionnalité et élargissant ainsi ses applications industrielles [186]–[188] .

CHAPITRE III : MÉTHODES EXPÉRIMENTALES

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

III.1 Matériels et méthode

III.2 Choix de la matrice

Dans cette étude, la résine époxy a été utilisée comme matrice pour la fabrication des composites. Ce choix repose sur ses caractéristiques exceptionnelles, telles qu'une faible rétractabilité, une rigidité élevée, une bonne résistance chimique et à la corrosion, une excellente adhérence, des performances thermomécaniques élevées ainsi qu'une facilité de mise en œuvre. De plus, elle possède la capacité de se lier efficacement à divers matériaux, notamment le verre, le bois, les plastiques, les céramiques et les métaux.

La résine époxy utilisée pour la fabrication des composites est une résine époxy multi-usage à base de bisphénol A.

III.3 Choix du Renfort

- Le Ti_3SiC_2

Le choix du Ti_3SiC_2 comme renfort est basé sur sa combinaison distinctive des propriétés des métaux et des céramiques, telles qu'une faible densité, une bonne conductivité électrique et thermique, une facilité d'usinage, ainsi que son excellente résistance à la corrosion. Au-delà de ces caractéristiques, le Ti_3SiC_2 présente également une structure en couches similaire au graphite (voir figure III.1), ce qui en fait un candidat prometteur pour des applications en tant que lubrifiant solide. Les lubrifiants solides qui sont actuellement identifiés peuvent parfois afficher des coefficients de friction extrêmement bas, de l'ordre de 5×10^{-3} , dans des conditions spécifiquement contrôlées. Toutefois, il est rare que ces

coefficients de friction soient inférieurs à 0,05 dans un environnement de service réel. Selon la littérature, les investigations consacrées au comportement mécanique de Ti_3SiC_2 ont montré que le matériau présente des plans de clivage en raison de sa structure lamellaire en couches. Des valeurs de coefficient de frottement très bas ont été enregistrées sur ces faces de clivage, confirmant ainsi la capacité d'autolubrification de ce matériau [11].

Les propriétés inhabituelles du Ti_3SiC_2 en font un choix idéal pour le renforcement des polymères, notamment lorsque des matériaux multifonctionnels sont fortement requis.

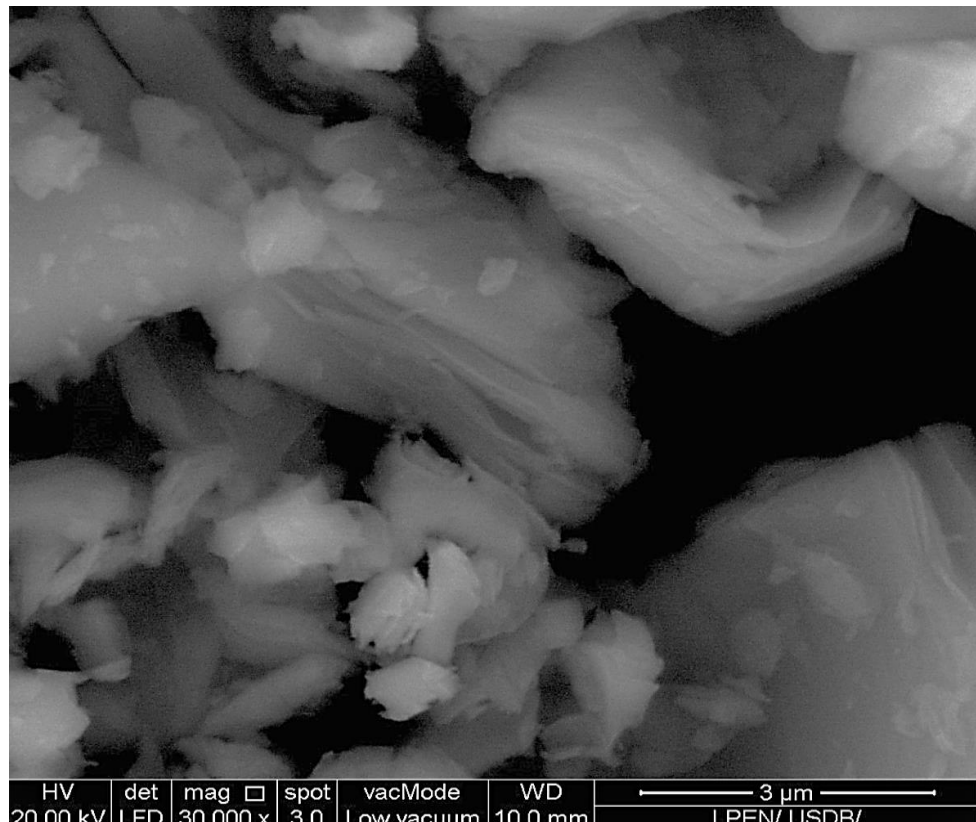


Figure III.1 : Image MEB montrant la structure lamellaire du Ti_3SiC_2 , prise au cours de cette étude.

- Le MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

Les composites renforcés par des nanomatériaux bidimensionnels suscitent un intérêt croissant en tribologie en raison de l'amélioration de leurs propriétés mécaniques et de leur résistance supérieure à la corrosion. Cela se traduit par une réduction du frottement et une prolongation de la durée de vie utile résultante. Lors de la conception de composites, il est essentiel de prêter une attention particulière à la compatibilité structurale et chimique de la matrice et de la phase de renforcement sélectionnée. Comme mentionné précédemment dans

le chapitre I, la présence de groupements fonctionnels à la surface des MXènes leur confère une excellente adhésion interfaciale avec les matrices polymères, facilitant ainsi le transfert de contrainte de la matrice plus souple vers le renfort rigide, ce qui entraîne une amélioration des propriétés mécaniques du matériau composite. Le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a montré des propriétés mécaniques élevées ainsi qu'une excellente affinité chimique avec la matrice polymère. De plus, leur potentiel en tant que matériau lubrifiant solide en fait un candidat prometteur pour le renforcement des polymères pour des applications tribologiques. La figure III.2 représente la structure du MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, après exfoliation chimique de la phase MAX Ti_3AlC_2 .

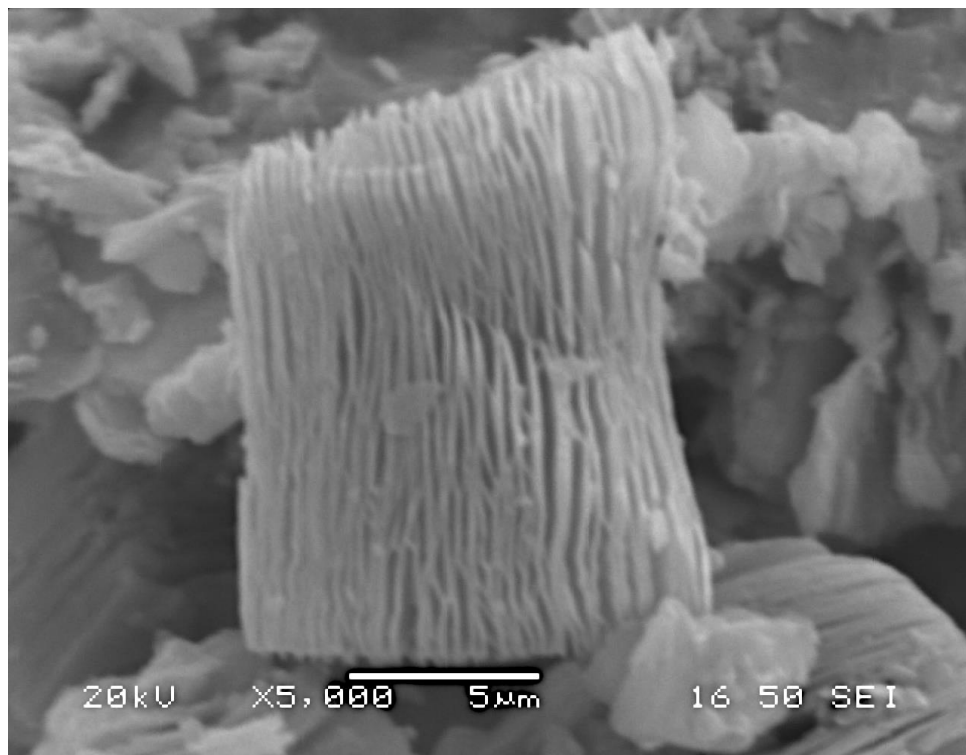


Figure III.2 : Image MEB du MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_2$ obtenue après exfoliation chimique du Ti_3AlC_2 dans de l'acide fluorhydrique (HF) à 40 % pendant 2 heures.

III.4 Élaboration des composites $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ /Époxy

Les composites époxy/ MXène étudiés ont été élaborés au sein de Collège de mécanique et de matériaux, Université de Hohai, Nanjing 211100, Chine. La synthèse des poudres de Ti_3AlC_2 , l'exfoliation de Ti_3AlC_2 en $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ainsi que la fabrication des composites seront expliquées en détails.

III.4.1 Produit chimique et matériels utilisés

La résine époxy E-51 (éther diglycidyle de bisphénol-A) avec un poids époxyde équivalent de 182 à 192 g/équival a été utilisée comme matrice. Les caractéristiques qualitatives de la résine époxy sont présentées dans le Tableau III.3. L'anhydride méthyltétrahydrophthalique (MTHPA) a été utilisé comme agent de durcissement pour l'époxy. Les caractéristiques physico-chimiques qualitatives du durcisseur sont présentées dans le tableau III.4. Pour accélérer la réaction de réticulation de la résine époxy, 2,4,6-Tris(diméthylaminométhyl) phénol a été utilisé. Le $Ti_3C_2T_x$ a été synthétisé via exfoliation chimique par voie humide du Ti_3AlC_2 dans un mélange de fluorure de lithium (LiF) et d'acide chlorhydrique (HCl). Les détails de la synthèse du $Ti_3C_2T_x$ et de son précurseur, le Ti_3AlC_2 , seront présentés dans la section suivante.

Tableau III.3: Propriétés de la résine E51.

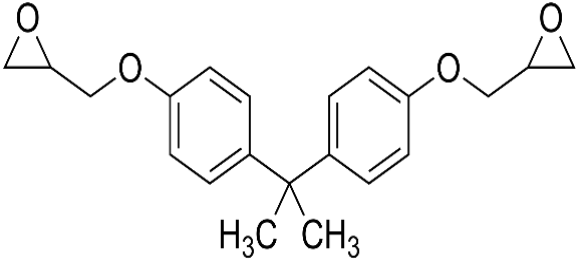
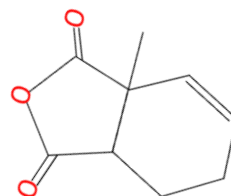
Caractéristique de la résine E51	Formule / valeur
Formule chimique	
Densité à 25°C (g/cm ³)	~1.23
Viscosité à 25°C (mPa.s)	1200 -15 00
Poids époxyde équivalent(g/eq)	182~192

Tableau III. 4: Caractéristiques physico-chimique du MTHPA.

Caractéristiques de MTHPA	Formule/valeur
Formule Chimique	
Densité à 25°C (g/cm ³)	1.195
Viscosité à 25°C (mPa.s)	350-500

III.4.2 Synthèse de la phase MAX Ti_3AlC_2

Les poudres de Ti_3AlC_2 ont été préparés par frittage sans pression. Pour ce faire, des poudres de Ti, d'Al et de TiC ont été mélangés selon un rapport molaire de 1,2 :1,1 :1,8. Environ 200g du mélange de poudres ont ensuite été pré-compactés dans une matrice en acier à 30 Mpa , puis chauffés dans un four tubulaire à 1350 °C avec un taux de chauffage de 10 °C/min sous atmosphère contrôlé (Argon) . Après une heure de maintien à cette température, le Ti_3AlC_2 partiellement fritté (poreux) a été broyé à l'aide d'une perceuse, puis tamisé pour obtenir des particules de moins de 44 μm .

III.4.3 Synthèse du MXène $Ti_3C_2T_x$

Pour la synthèse du MXène $Ti_3C_2T_x$ utilisé comme renfort dans cette étude, 1 g de poudre de Ti_3AlC_2 a été ajouté à un mélange de fluorure de lithium LiF (1 g) et d'acide chlorhydrique HCl (12 M). Le mélange a ensuite été maintenu sous agitation pendant 24 heures à une température de 40 °C afin d'éliminer la couche d'aluminium de la phase MAX Ti_3AlC_2 . L'empilement de feuillets de MXène obtenues (E- Ti_3AlC_2) ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau ionisée, puis centrifugées à 3500 rpm (5 minutes pour chaque cycle) jusqu'à ce que le pH soit inférieur à 6. Le processus de lavage a été répété en utilisant de l'éthanol anhydre à la place de l'eau, suivi d'une étape de séchage pour faire évaporer l'éthanol anhydre résiduel. Ensuite, une étape de délamination a été effectuée en mélangeant les poudres

résultantes de E-Ti₃C₂T_x obtenues avec 15 ml de méthyltétrahydrophthalique anhydride (MTHPA) et en les soumettant à une sonication à température ambiante sous argon pulsé, suivie d'une centrifugation pendant 1 heure à 3500 rpm. La solution colloïdale de MTHPA contenant principalement le Ti₃C₂T_x délaminé a été filtrée à l'aide de membranes de microfiltration, puis rincée, séchée sous vide et pesée. La solution colloïdale MTHPA-Ti₃C₂T_x délaminés et le MTHPA ont été utilisés comme durcisseurs pour la fabrication des composites époxy/Ti₃C₂T_x. La délamination du Ti₃C₂T_x dans le MTHPA a conduit à une auto- du MXène par le MTHPA. La figure III.3 illustre le processus de greffage des molécules de MTHPA sur la surface du MXène Ti₃C₂T_x.

III.4.4 Fabrication des composites Époxy/Ti₃C₂T_x

Les composites époxy/ Ti₃C₂T_x ont été fabriqués par in situ-polymérisation. Tout d'abord, la résine époxy E-51 a été placée dans une étuve à 80 °C pour réduire sa viscosité. Ensuite, le MTHPA-Ti₃C₂T_x a été introduit à l'aide de la suspension colloïdale résultante de l'opération de microfiltration avec différentes concentrations en masse (0,1%, 0,2%, 0,5% et 1%). Cette suspension colloïdale a été utilisée comme durcisseur, compensant les quantités manquantes par le MTHPA. La résine époxy, la suspension colloïdale, le MTHPA et le DMP-30 (utilisé pour accélérer le durcissement) ont tous été mélangés par sonication dans un bain-marie à 80 °C, suivi d'une opération de dégazage sous vide pour éliminer les bulles d'air. Enfin, le mélange a été versé dans un moule en PTFE, puis durci dans une étuve à 90 °C pendant 1 heure et à 110 °C pendant 4 heures respectivement. La composition et les codifications des composites Époxy/Ti₃C₂T_x sont données dans le tableau IV.3.

Tableau III. 5: Codifications des composites époxy/Ti₃C₂T_x.

Échantillon	Code
Époxy pur	EP0
Époxy + 0.1 wt. % Ti ₃ C ₂ T _x	EP0.1
Époxy + 0.2wt. % Ti ₃ C ₂ T _x	EP0.2
Époxy + 0.5wt. % Ti ₃ C ₂ T _x	EP0.5
Époxy + 1.0 wt. % Ti ₃ C ₂ T _x	EP1.0

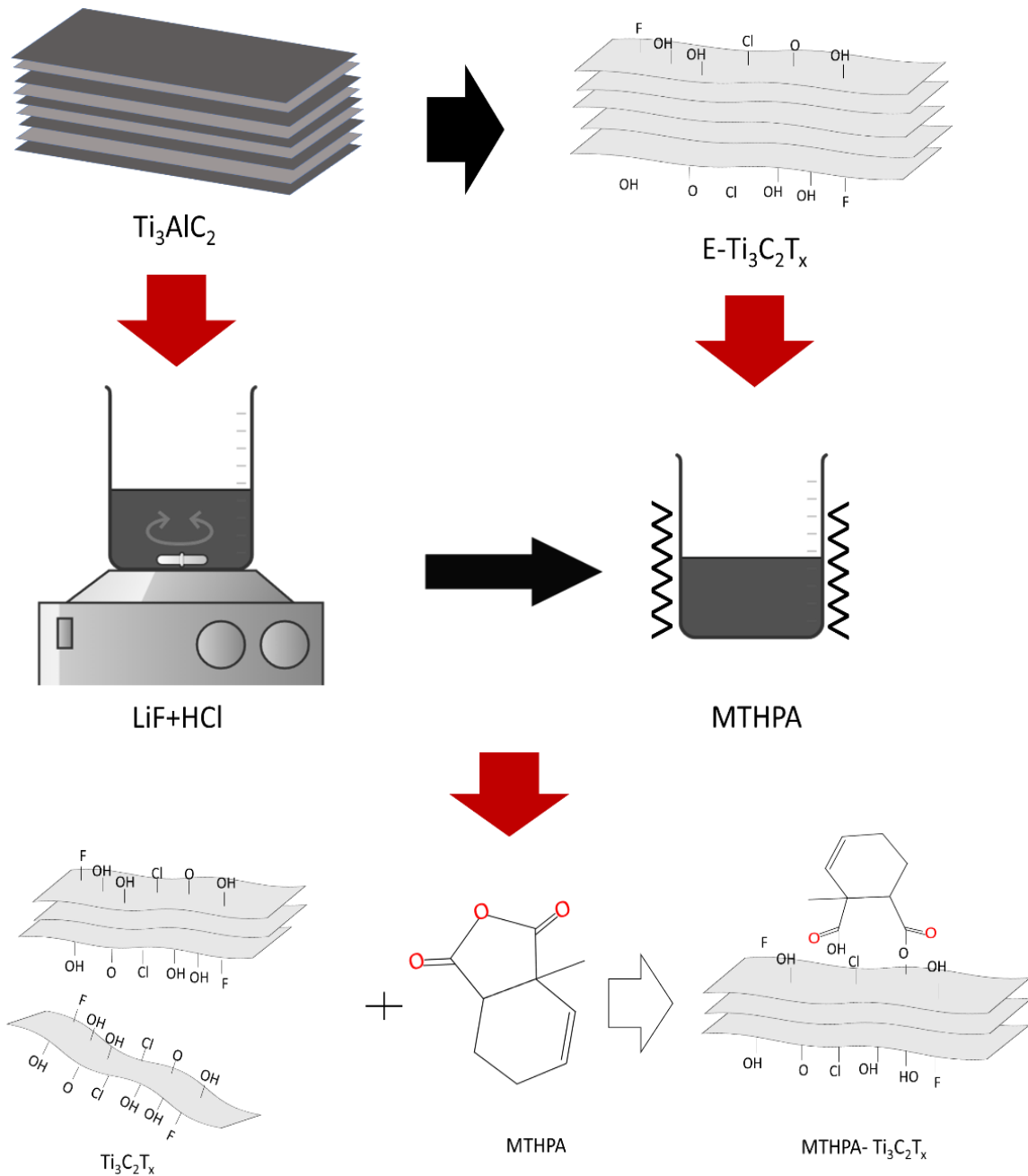


Figure III.3 : Processus de synthèse et de fonctionnalisation de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

Le processus de fabrication des nanocomposites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ est représenté dans la Figure III.4.

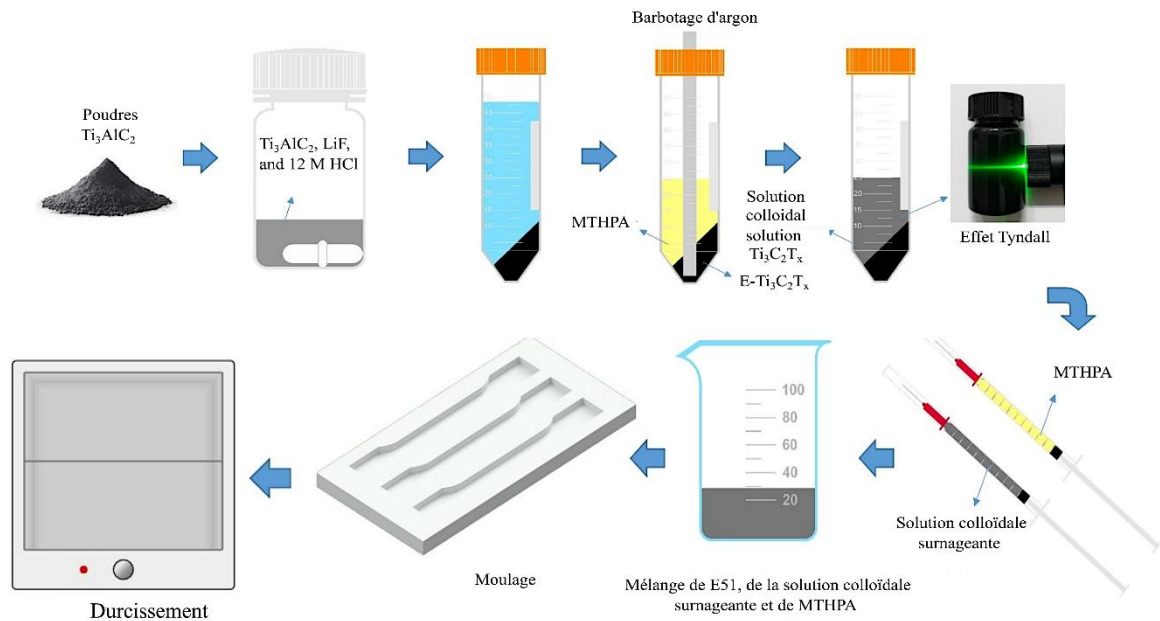


Figure III.4 : Représentation schématique résume la méthode de synthèse de MXène ainsi que le processus de fabrication des nanocomposites époxy/Ti₃C₂T_x.

III.5 Fabrication des composites Époxy/Ti₃SiC₂.

III.5.1 Produits et matériels utilisés

La résine époxy utilisée pour la fabrication des composites époxy/Ti₃SiC₂ est une résine époxy multi-usage à base de bisphénol A et d'épichlorohydrine (Sika Dur), fournie par l'entreprise SIKA. Le produit est composé de deux composants, A et B (résine + durcisseur), à mélanger pour obtenir un matériau solide et dur. La structure chimique de la résine époxy est montrée dans la figure III.5.

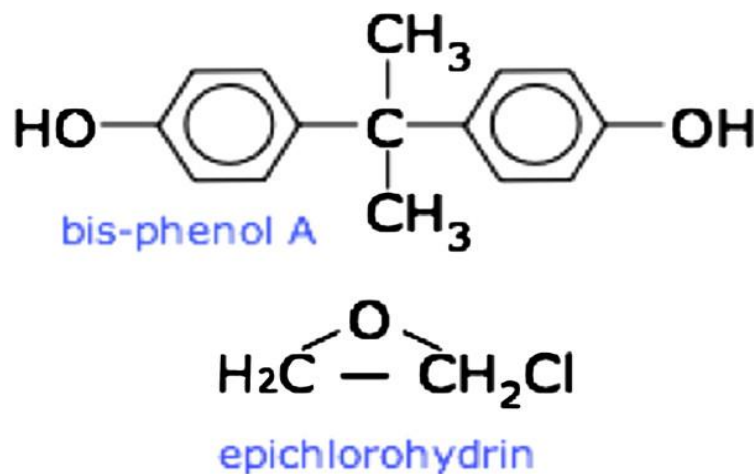


Figure III. 5 : Structure chimique de bisphénol A et l'épichlorhydrin. Les caractéristiques techniques du produit tels que les propriétés physico-chimique et mécanique sont illustrées dans le tableauau suivant.

Tableau III.6: Propriétés de la résine utilisée.

Base chimique	Résine époxyde	
Aspect/couleur	Composant A (résine)	Liquide, transparent
	Composant B (durcisseur)	Liquide, brunâtre Transparent
Densité	Composant A	~1.16 g/cm ³
	Composant B	~1,02 g/cm ³
	Composant A+B	~ 1.16 g
Dureté shore D	~83	
Resistance en compression	~55 N/mm ³	
Resistance a la flexion	~15 N/mm ³	
Proportion du mélange	Composant A : composant B 75 :25	

III.5.2 Procédure d'élaboration des composites Époxy/Ti₃SiC₂

La méthode de préparation des composites à base de polymères a un effet significatif sur la qualité et les propriétés du produit final. Dans cette étude, une méthode simple et efficace a été utilisée pour fabriquer des composites époxy-Ti₃SiC₂, impliquant le mélange des matières premières et le dégazage en une seule étape. Tout d'abord, de la résine époxy a été ajoutée dans un bécher en verre et placée sur un agitateur magnétique préchauffée à une température de 60 °C pour réduire sa viscosité. Ensuite, de la poudre MAX de Ti₃SiC₂ a été ajoutée à la résine époxy avec différents rapports de masse (1 %, 5 % et 10 %). Le mélange a été vigoureusement agité pendant 2 heures pour casser tout agglomérat et assurer la bonne dispersion de la poudre MAX de Ti₃SiC₂ dans la matrice. Les bulles d'air formées pendant le processus de mélange ont été proprement éliminées en contrôlant la vitesse d'agitation. Ensuite, le durcisseur époxy a été ajouté au mélange et agité continuellement pendant quelques minutes, ensuite le mélange a été versé dans un moule en silicone et placé dans le four pour durcir à +35°C pendant 24 heures. Les composites époxy avec différentes

concentrations en poids de Ti_3SiC_2 (0 %, 1 %, 5 % et 10 %) ont été désignés respectivement par EP, ETSC1, ETSC5 et ETSC10 comme indiqué dans le tableau III.5. Le processus de fabrication des composites époxy est illustré dans la III.6.

Tableau III.7: Désignations des composite fabriqués.

Échantillons	Code
Époxy pur	EP
Époxy +1.0 wt. % Ti_3SiC_2	ETSC1
Époxy + 5.0 wt% Ti_3SiC_2	ETSC5
Époxy + 10. wt% Ti_3SiC_2	ETSC10

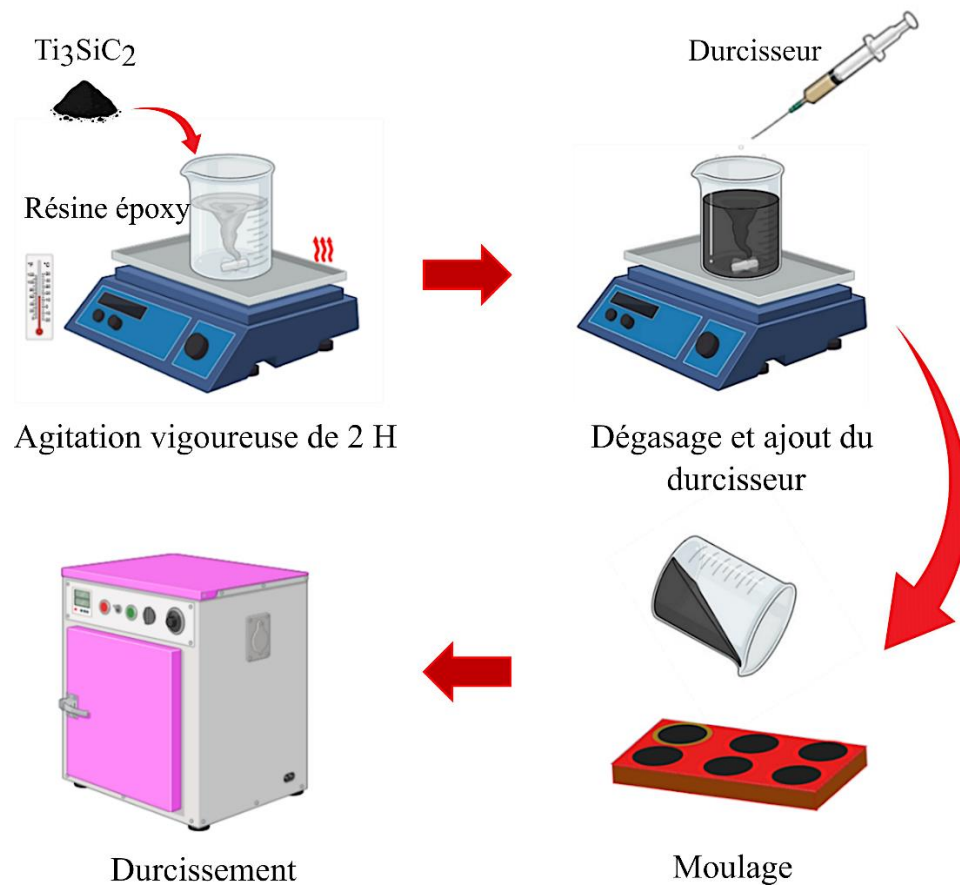


Figure III.6 : Processus de fabrication des composites Époxy/ Ti_3SiC_2 .
Pour comparaison, des composites contenant 10 % en poids de carbure de titane (TiC) ont été fabriqués selon la même procédure et désignés sous la référence ETiC10.

III.6 Techniques de Caractérisation

III.6.1 Calcul des densités et des fractions volumiques de porosité par la poussée d'Archimède

La densité représente une caractéristique essentielle des matériaux solides. Dans le cas des échantillons plastiques, cette densité peut subir des variations suite à des changements de cristallinité, à la perte de plastifiants, à l'absorption de solvants, et d'autres facteurs. Par ailleurs, différentes zones d'un échantillon peuvent présenter des variations de densité en raison de disparités de cristallinité, de porosité, et de composition, comprenant divers types de résine, de plastifiant, de charges, etc.

Les pores ont une influence cruciale sur les propriétés finales du matériau composites. La présence de porosité entraîne généralement une détérioration de propriété importante telles que le modules d'élasticité, la résistance à la rupture, la dureté, ainsi que la conductivité électrique et thermique. Cependant, l'amélioration significative du contrôle de porosité dans les matériaux composite à base de polymère permet d'obtenir des produits finaux de haute qualité pour une large gamme d'application.

Pour calculer le taux de porosité présent dans les composites fabriqués, il est nécessaire de déterminer à la fois la densité théorique et la densité expérimentale. Conformément à la norme ASTM D792, la densité expérimentale des composites a été déterminée en utilisant une balance électronique à plateau unique. Cette technique est adaptée aux matériaux plastiques non affectés par l'eau, lorsque l'eau est utilisée comme liquide d'émersion.

Chaque échantillon est pesé à l'air, puis dans l'eau distillée. La densité expérimentale est déterminée selon la relation suivante :

$$\rho_{exp} = \frac{\rho_w \times m_a}{m_a - m_w} \quad (IV. 1)$$

ρ_{exp} : densité expérimentale.

ρ_w : densité de l'eau distillée.

m_a : masse de l'échantillon à l'air.

m_w : masse de l'échantillons immergé dans l'eau.

La densité théorique ρ_{Th} a été estimée en utilisant l'équation suivante :

$$\rho_{Th} = \frac{1}{\left(\frac{w_r}{\rho_r} + \frac{w_m}{\rho_m}\right)} \quad (IV. 2)$$

w_r : concentration en poids du renfort.

ρ_r : densité théorique du renfort.

w_m : concentration en poids de la matrice.

ρ_m : densité théorique de la matrice.

La fraction volumique de porosité peut être calculée en utilisant l'équation suivante :

$$P_f = (\rho_{Th} - \rho_{exp}) / \rho_{Th} \quad (IV. 3)$$

III.6.2 Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Les informations sur les groupes fonctionnels de S-Ti₃C₂T_x dispersé dans le MTHPA ont été caractérisées par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR, Thermo Scientific IS5, États-Unis) après filtration par aspiration à l'aide d'une membrane de microfiltration en PTFE.

La résine époxy utilisée pour la fabrication des composites époxy/Ti₃SiC₂ a été caractérisée par un spectromètre IR (FTIR-8900-SHIMADZU, Kyoto, Japan). La résine a été déposée sur une pastille de bromure de potassium (KBr), préparée par compression de poudre de KBr sous haute pression. Cette pastille sert de support transparent pour l'analyse infrarouge. L'échantillon a ensuite été placé dans le spectromètre infrarouge. La collecte des spectres a été réalisée dans la plage de nombres d'onde de 4500 à 400 cm⁻¹, avec une résolution spectrale de 4 cm⁻¹. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit, chaque spectre a été obtenu en accumulant 32 scans. L'acquisition a été effectuée en mode transmission, permettant ainsi d'analyser les caractéristiques d'absorption spécifiques de la résine époxy.

Le spectre obtenu permet d'identifier les groupes fonctionnels présents dans la résine époxy, confirmant ainsi sa structure chimique et sa nature.

III.6.3 Analyse granulométrique LASER

La taille des particules du renforcement composite a un effet significatif sur les propriétés physiques, mécaniques, rhéologiques et tribologiques. Il est donc essentiel d'analyser la distribution granulométrique des particules utilisées. Pour cette investigation, un granulomètre laser HORIBA LA- 960 A a été utilisé. L'échantillon a été dispersé dans de l'eau distillée avec l'ajout d'un agent dispersant, tel que le Hexamétaphosphate de sodium, pour éviter l'agglomération des particules et assurer une dispersion uniforme. L'échantillon a ensuite été désaggloméré par ultrasons afin d'assurer une bonne dispersion des particules. L'analyse a été réalisée dans une plage de tailles allant de 0,01 à 100 μm . Les données d'analyse ont été recueillies et tracées à l'aide du logiciel OriginLab. Les points caractéristiques $D_v(10)$, $D_v(50)$ et $D_v(90)$ ont été déterminés, fournissant une vue d'ensemble détaillée de la distribution granulométrique des particules.

III.6.4 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est une méthode largement utilisée pour examiner la surface d'un échantillon. En passant à travers plusieurs lentilles électromagnétiques, un faisceau d'électrons produit par un canon à électrons est dirigé vers l'échantillon, entraînant une interaction. Ce faisceau pénètre dans la matière sur une courte distance, induisant la production d'électrons secondaires et rétrodiffusés. Ces électrons sont ensuite captés par des détecteurs. Une image est générée en fonction de l'intensité du courant électrique collecté à chaque point de la surface, permettant ainsi d'obtenir la topographie de l'échantillon.

Cette technique a été utilisée pour observer la morphologie des poudres utilisées comme renfort, la microstructure des composites fabriqués ainsi que les traces d'usure après les tests tribologiques. Les images ont été prises par un microscope électronique à balayage QUANTA FEG 250 (Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyse Physico-Chimique, CRAPC), et QUANTA 600 (Laboratoire de Physique Fondamentale et Appliquée, Université de Blida 1). Afin de prévenir l'accumulation de charges électriques induite par le faisceau primaire et pour faciliter une émission plus importante d'électrons, les échantillons $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x/\text{époxy}$ sont revêtus d'une fine couche d'Au-Pd. Cela permet de conférer une conductivité électrique aux échantillons. Les composites $\text{Ti}_3\text{SiC}_2/\text{époxy}$,

époxy/TiC et la poudre de Ti_3SiC_2 ont été observés en mode vide partiel (low vacuum) afin de réduire les effets des charges induites, sans recourir au recouvrement des échantillons d'une couche de revêtement conducteur.

III.6.5 Spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX)

Dans notre étude, le microscope électronique à balayage (MEB) utilisé est couplé à un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS). Cette technique est employée pour analyser la surface des échantillons fabriqués ainsi que la composition chimique du tribofilm formé sur la trace d'usure lors du test tribologique.

III.6.6 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X (DRX) est une technique d'analyse fondamentale des matériaux, permettant de révéler des informations sur les phases micro et polycristallines. Elle est applicable à une vaste gamme de matériaux tels que les métaux, les céramiques, les roches, les polymères, etc., qui sont composés d'un nombre relativement important de cristaux avec des orientations non préférentielles. La méthode de la diffraction des rayons X repose sur le principe de diffraction induit par la matière lorsqu'elle est exposée à un faisceau de rayons X. Lorsque la structure de la matière est cristalline et ordonnée, elle génère des interférences qui se manifestent sous la forme d'un motif de diffraction caractéristique. L'analyse de cette interaction entre le faisceau de rayons X et la matière permet d'obtenir des informations précises sur les dimensions et l'orientation du réseau cristallin.

Un diffractomètre PANalytical (X'Pert3 Powder) a été utilisé pour effectuer une analyse par rayons X (DRX) afin de déterminer la composition chimique de la poudre commerciale de Ti_3SiC_2 (Maxthal 321) telle que reçue ainsi que des composites à base d'époxy, en utilisant un rayonnement $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). La plage de balayage était de 5 à 100° , avec un pas de $0,002^\circ$ et un temps d'exposition de 2 secondes par pas (2s/pas). L'intensité du courant et la tension appliquée aux bornes du tube ont été réglées à 45 kV et 40 A, respectivement.

III.6.7 Microscope électronique en transmission

La technique de la microscopie électronique en transmission (TEM), largement utilisée, se révèle être un outil puissant pour l'analyse de la taille, de la cristallinité, de la phase et des surfaces exposées des matériaux. Contrairement à la microscopie électronique à balayage (SEM), la TEM utilise des électrons générés à partir d'une tension plus élevée, permettant ainsi une résolution considérablement supérieure. Cette technique est

couramment utilisée pour la caractérisation des nanoparticules ainsi que pour l'étude microstructurale des nano-composites.

La microscopie électronique en transmission offre une capacité de visualisation et d'analyse hautement précise, incluant des techniques telles que la diffraction électronique sur zone sélectionnée (SAED), qui permet une étude encore plus approfondie de la structure cristalline à l'échelle atomique. Notamment, un microscope électronique en transmission TEM (HITACHI HT-7700, JPN) a été utilisé pour observer la structure cristalline de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et la microstructure des nano-composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

III.6.8 Microscopie optique

Un microscope optique canon 500 (Laboratoire D'Études et Recherche en Technologie Industrielle, Université de Blida 1) a été utilisé pour observer les traces d'usure présente sur la bille ainsi que le film de transfère. Afin d'obtenir des informations sur la topographie des surfaces des composites et les traces d'usure après les tests tribologiques, des images optiques ont été prise avec un microscope de surface en 3D (Profilomètre Interférométrique Automatique) à haute résolution de profilage de surface de marque BRUKER, Contour GT-K (Plateau Technique d'Analyse Physico-chimiques de L'USTHB).

III.6.9 Évaluation de la micro-dureté

La dureté joue un rôle crucial sur les propriétés tribologique des composites à base de polymères. Dans notre étude, nous avons utilisé un micro-duromètre Vickers de marque INNOVATEST. Un pénétrateur en diamant de forme pyramidale, avec un angle de sommet de 136 degrés, a été enfoncé dans les composites en appliquant une charge de 5N pendant 10 secondes. La dureté de chaque échantillon a été calculée en prenant la moyenne de cinq mesures effectuées. Les tests de micro-dureté ont été menés au Laboratoire d'Étude et de Recherche en Technologie Industrielle de l'Université de Blida1.

III.6.10 Mesures rhéologiques des composites époxy/ Ti_3SiC_2

L'analyse rhéologique de la résine époxy est essentielle pour l'optimisation et le contrôle du processus de mise en œuvre des composites à base d'époxy. Le comportement rhéologique des résines époxy chargées de nano- ou microparticules est particulièrement complexe, car il est directement influencé par la taille, la forme et la concentration des particules, ainsi que par les interactions entre les particules elles-mêmes et celles entre les particules et la matrice.

Les propriétés rhéologiques (viscosité et propriétés viscoélastiques) des composites époxy/Ti₃SiC₂ non durcis ont été évaluées à l'aide d'un rhéomètre à plaques parallèles (Anton Paar MCR). La viscosité de la résine époxy non durcie et la résine chargée de Ti₃SiC₂ a été mesurée en faisant augmenter progressivement les contraintes de cisaillement, allant de 0,001 à 1000 s⁻¹.

III.6.11 Comportement tribologique des composites Époxy/Ti₃C₂T_x et Époxy/Ti₃SiC₂

L'Étude de comportement tribologique des composites T₃C₂T_xÉpoxy/T₃C₂T_x et Époxy/Ti₃SiC₂ a été effectuée au sein du laboratoire d'études et recherche en technologie industrielle, université de Blida1. Un tribomètre de configuration pion sur disque (Anton paar TBR3) a été utilisé.

L'utilisation principale de cet appareil réside dans la détermination du coefficient de frottement des matériaux. Lors de la méthode du frottement sur disque, il est indispensable d'avoir une paire d'échantillons. Le premier est un pion avec une extrémité, positionnée perpendiculairement par rapport à l'autre matériau d'échantillon. Généralement, la broche (le pion) est une bille maintenue rigide. La machine d'essai fait tourner le disque autour du centre. Ainsi, le chemin de glissement (dans les deux cas) est une piste de forme circulaire sur la surface du disque, comme illustré dans la Figure III.7a. Pendant le test, le capteur de forces tangentielles, générées lors du déplacement du pion (antagoniste) sur le disque (échantillon à tester), nous permet de mesurer en continu le coefficient de friction, qui est le rapport entre la force tangentielle (F_t) et la force normale (F_N).

$$\mu = F_t / F_N \quad (\text{IV. 4})$$

μ représente le coefficient de friction, F_t désigne les forces tangentielle et F_N représente la force normale.

Dans cette étude, les composites à base d'époxy ont été frottés contre une bille en acier 440C d'une dureté de 58 HRC et d'un diamètre de 6 mm à température ambiante, sur une distance de glissement de 500 mètres. Avant les tests tribologiques, les composites ont été polis à l'aide d'un papier abrasif 1200-4000, utilisant une polisseuse semi-automatique. Les composites à base d'époxy ainsi que l'antagoniste ont été nettoyés avec de l'éthanol dans un bain ultrasonique.

Les paramètres opératoires des tribo-systèmes Époxy/Ti₃C₂T_x et Époxy/Ti₃SiC₂ sont résumés dans le tableau III.8.

Le taux d'usure (W_R) a été quantifié en divisant le volume de matériau enlevé (V) par le produit de la charge normale appliquée F_N et de la distance de glissement L (Figure III.7b).

$$W_R = V/F_N.L \quad (\text{IV. 4})$$

Un profilomètre 2D (Taylor Hobson) a été utilisé pour mesurer la profondeur des traces d'usure. Le volume de matériau enlevé a été calculé en multipliant la surface en 2D par la circonférence de la trace d'usure.

$$V = S \times 2\pi r \quad (\text{IV. 4})$$

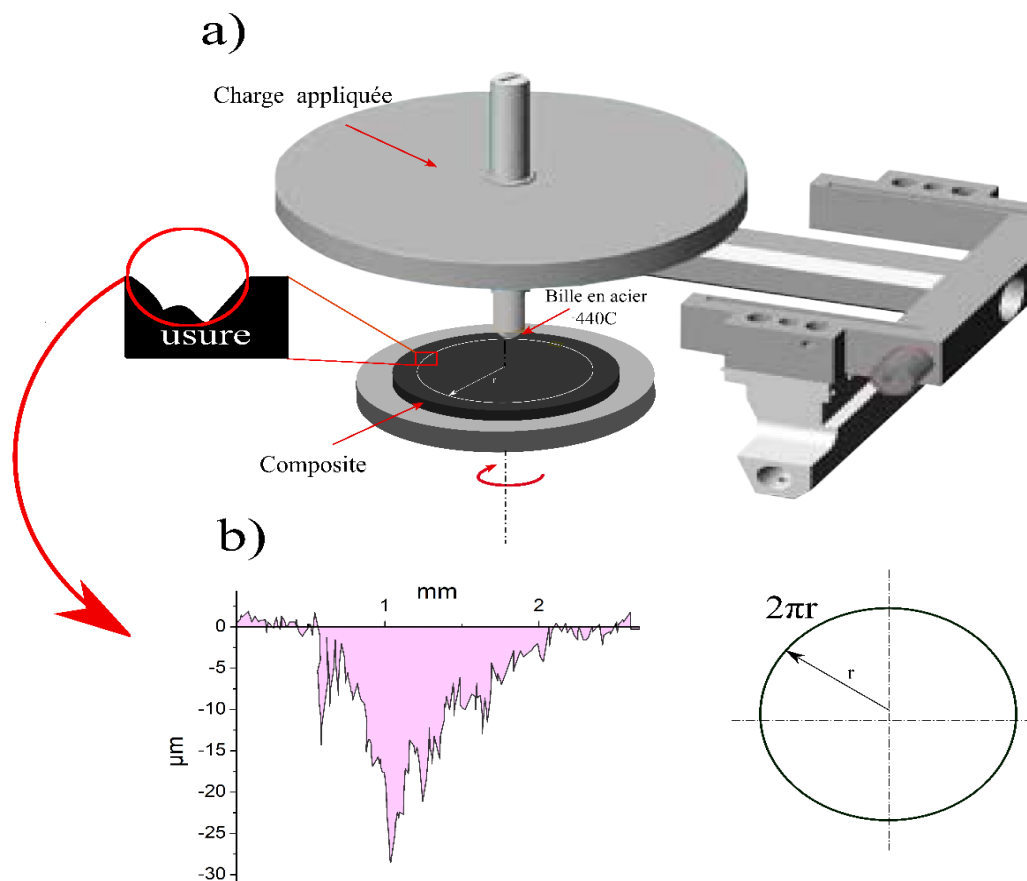


Figure III.7 : (a) Test tribologique à bille sur disque (b) Mesure du taux d'usure.

Tableau III.8 : Paramètres du test tribologique.

Composites/paramètres	Époxy/Ti₃C₂T_x	Époxy/Ti₃SiC₂
Charge appliquée (N)	5	5, 7 et 10
Vitesse de glissement (cm/s)	5	40
Distance (m)	500	500
Température (°C)	23°C	23°C
Humidité (%)	60 ± 15	60 ± 15
Antagoniste	440C	440C

CHAPITRE IV

RÉSULTATS ET DISCUSSIONS

Le présent chapitre se consacre à l'analyse des résultats obtenus au cours de cette étude, ainsi qu'à la discussion des implications et des conclusions qui en découlent. Structuré en deux parties distinctes, ce chapitre examine les résultats expérimentaux de l'étude du comportement tribologique des composites à base d'époxy renforcés par $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et Ti_3SiC_2 .

Dans la première partie, nous explorons l'effet de la modification de surface de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ par le greffage de molécules de MTHPA sur sa structure, ainsi que son impact sur la dispersion et la distribution dans la matrice époxy. Nous examinons également les propriétés tribologiques des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ contre une bille en acier 440C.

La deuxième partie est consacrée à une étude détaillée des propriétés rhéologiques, microstructurales, et tribologiques des composites époxy renforcés par Ti_3SiC_2 . Nous mettons en évidence les caractéristiques essentielles de ce matériau et son influence sur les performances tribologiques de la matrice époxy. Nous visons ainsi à démontrer son efficacité comparativement à d'autres renforts notamment les particules dures de carbure de titane TiC .

IV.1 COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COMPOSITES ÉPOXY/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

IV.1.1 Fonctionnalisation du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dans une suspension colloïdale de MTHPA

La spectroscopie IRTF a été utilisée pour analyser les groupes fonctionnels de surface du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dispersé dans le MTHPA, comme montré dans la Figure IV.1. Les pics d'absorption révèlent la présence de groupes hydroxyles à 3417 cm^{-1} et 1617 cm^{-1} , associés aux hydroxyles alcooliques adsorbés ou à de l'eau fortement coordonné dans l'échantillon de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ [189]. Le groupe carbonyle, caractéristique du MTHPA, apparaît à 1845 cm^{-1} et 1770 cm^{-1} [190], [191]. D'autres groupes fonctionnels du MTHPA, comme les groupes $-\text{CH}_2$ et $\text{C}-\text{H}$ ($2970 - 2870\text{ cm}^{-1}$) [190], $\delta\text{ C}-\text{H}$ ($1420 - 1440\text{ cm}^{-1}$) [192], et $\text{O}-\text{C}-\text{O}$ (1215 cm^{-1}) [190] sont également présents.

Le MTHPA- $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ présente un nouveau pic à 1700 cm^{-1} et un large pic autour de 3000 cm^{-1} , indiquant un groupe carboxyle [193], [194]. Les pics d'absorption caractéristiques des groupes $-\text{OH}$, observés à 3417 cm^{-1} et 1617 cm^{-1} , ont disparu, ce qui suggère que les anneaux anhydres du MTHPA réagissent avec les groupes $-\text{OH}$ présents à

la surface du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, conduisant à la formation d'un groupe acide carboxylique et à l'établissement de liaisons chimiques.

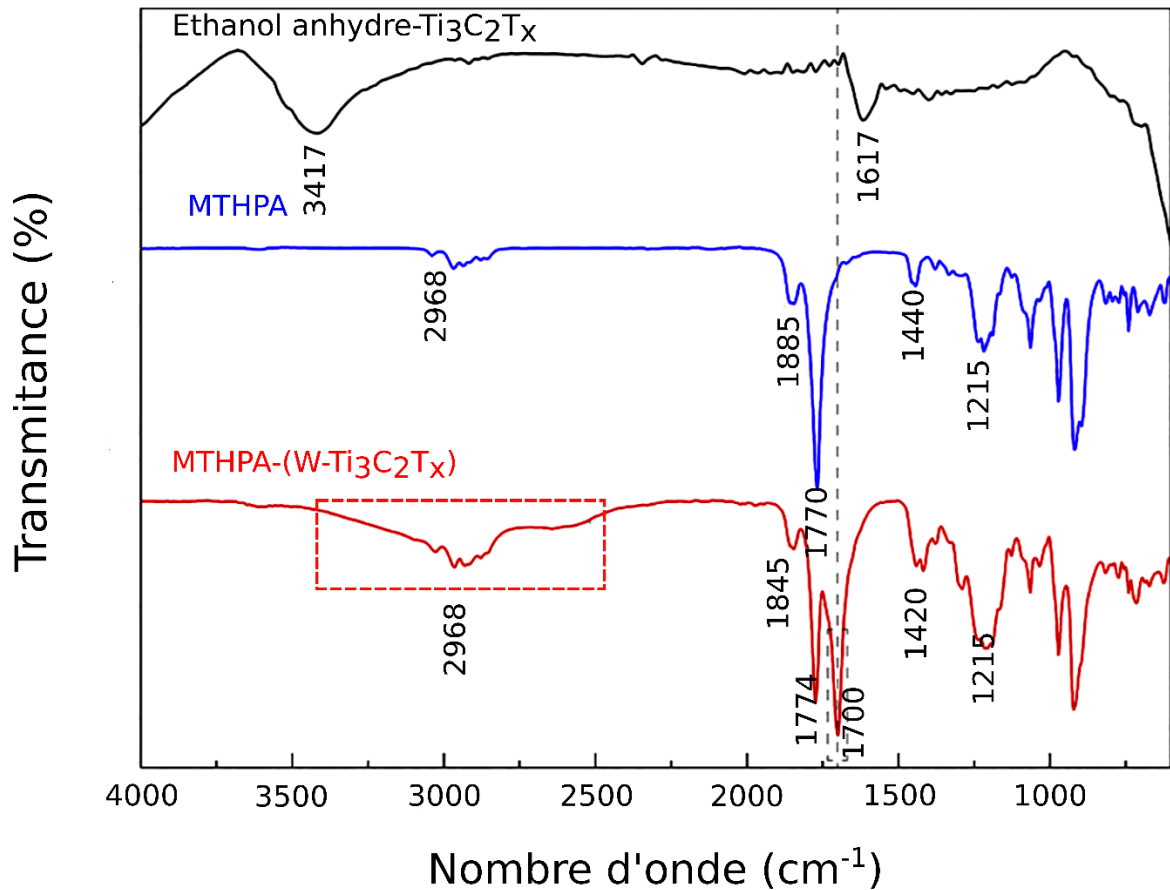


Figure IV.1 : Spectre IRTF de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ lavé à l'éthanol anhydre, de MTHPA pur et de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dispersé dans MTHPA.

IV.1.2 Microstructure des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

La bonne compatibilité entre le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et l'époxy est traduite en une dispersion efficace et une distribution uniforme du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dans la matrice époxy, comme illustré dans les images MET de la Figure IV.2(a-b). Cela confirme la réussite de la synthèse des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. De plus, l'image MET à faible grossissement (Figure IV.2c) indique que le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a été dispersé dans l'époxy sous forme de nano-feuillets uniques ou sous forme d'un empilement de feuillets dont le nombre ne dépasse pas cinq. La diffraction électronique de zone sélectionnée (Figure IV.2d) montre clairement la structure hexagonale typique du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, démontrant que son incorporation dans la matrice polymère ne modifie pas sa structure originale.

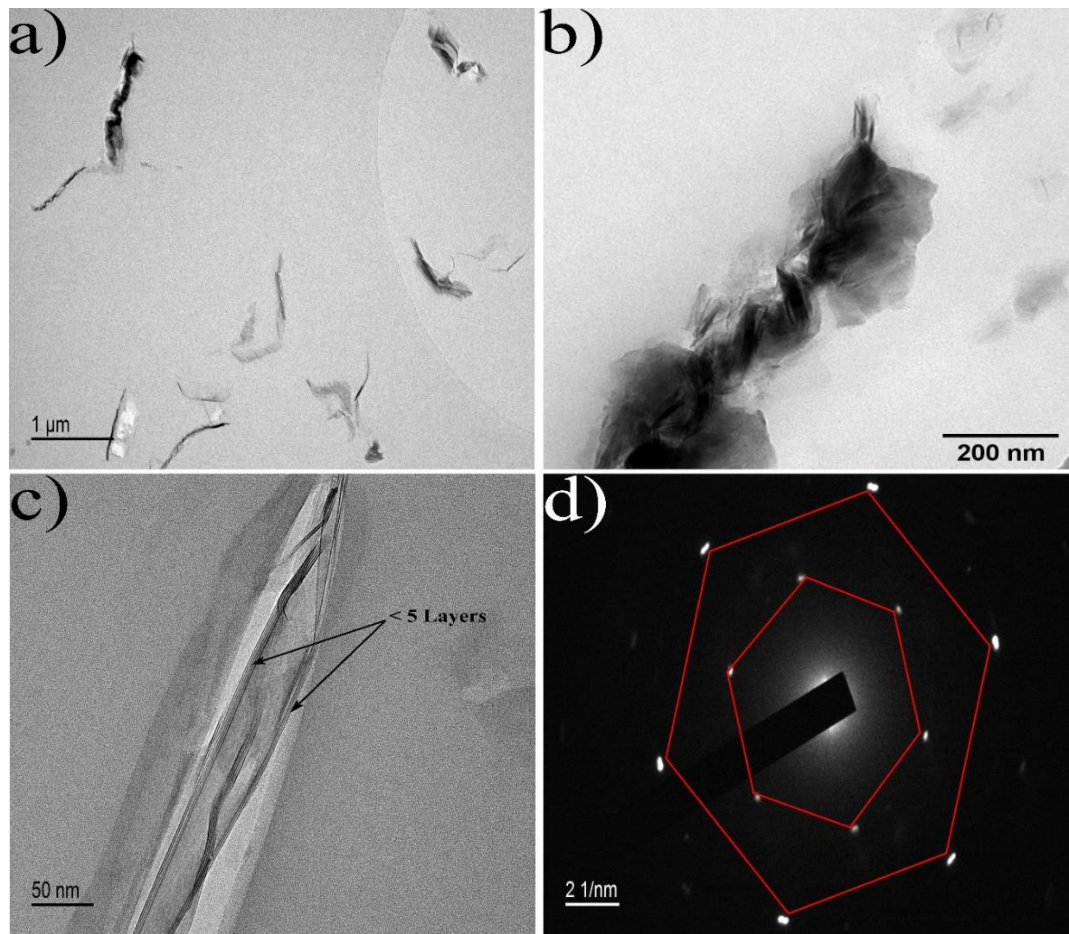


Figure IV.2 : (a) et (b) Images MET de époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, (c) Image MET à faible grossissement de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dispersé dans la résine époxy, (d) Diffraction électronique en zone sélectionnée de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

En outre, le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ présente une structure froissée (ridée) comme illustré dans la Figure IV.3. Des rides spontanées et incontrôlables peuvent se former lors de la fabrication de matériaux en 2D, et le MXène ne fait exception à cette règle. La formation de rides est étroitement liée à la présence du groupe fonctionnel $-\text{OH}$ et à la délamination de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dans l'eau. Ici, l'auto-fonctionnalisation du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ pendant le processus de délamination en MTHPA peut augmenter l'interaction entre les feuilles de MXène adjacentes, et la formation de rides devient plus significative [195]–[198]. La morphologie rugueuse du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ conduit à une excellente adhésion interfaciale entre le renfort et la matrice, ce qui influence les propriétés du matériau composite.

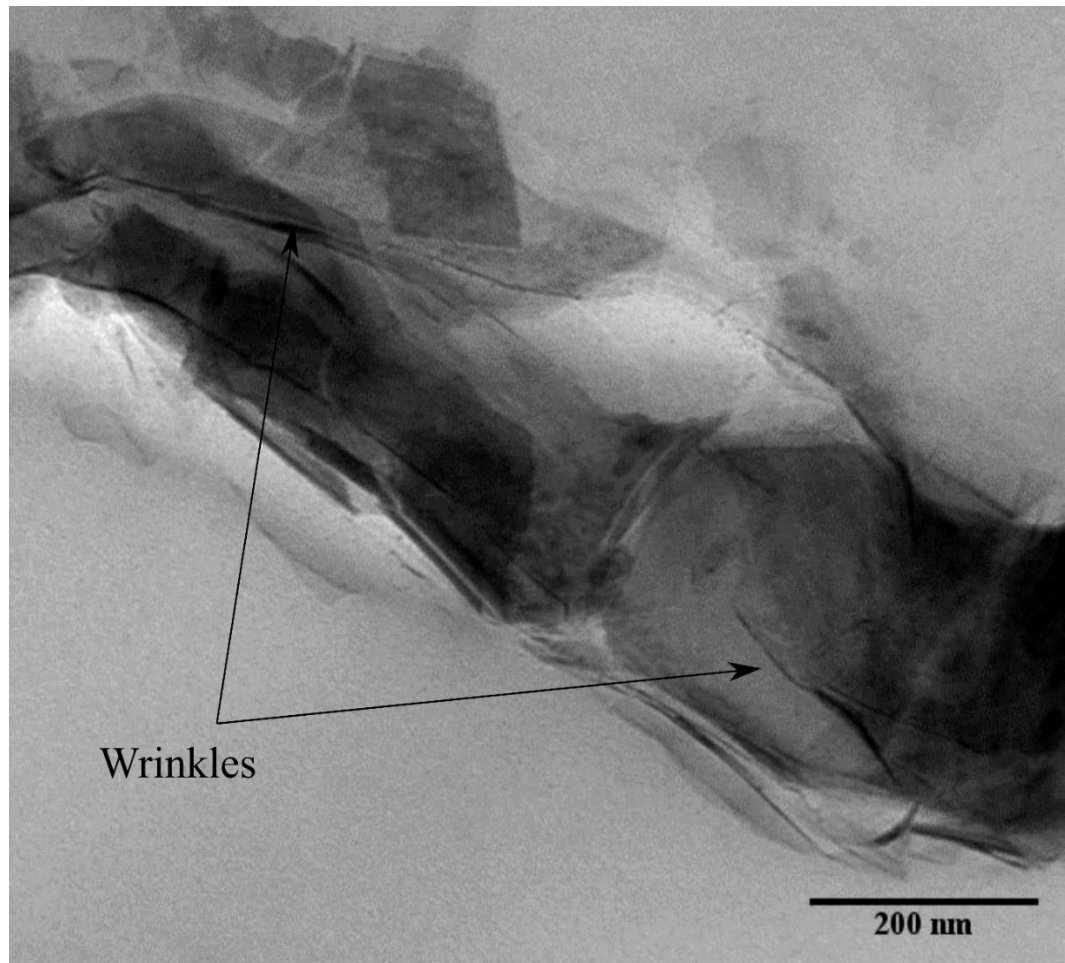


Figure IV.3 : Image MET des nanofeuillets du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dispersés dans la résine époxy.

IV.1.3 Densités théoriques et expérimentales des composites époxy / $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

L'évaluation de la qualité des composites par de nombreux chercheurs implique souvent de se référer à leur fraction volumique de porosité. Une fraction volumique de porosité plus faible indiquant généralement une qualité de composite supérieure [82]. Pour évaluer la qualité des composites étudiés, nous avons déterminé leur fraction de porosité P_v , qui résulte de la présence de bulles d'air formées lors des processus de fabrication, en utilisant à la fois des données des densités théoriques et expérimentales calculées. Comme illustré dans la figure IV.4a, La densité théorique a connu une augmentation de 0,87%, tandis qu'une augmentation de 0,62% a été enregistrée pour la densité expérimentale. Ces résultats indiquent que l'introduction de faibles concentrations de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dans la matrice époxy a préservé la légèreté du polymère, un attribut fortement recherché dans les composites avancés [199],[200].

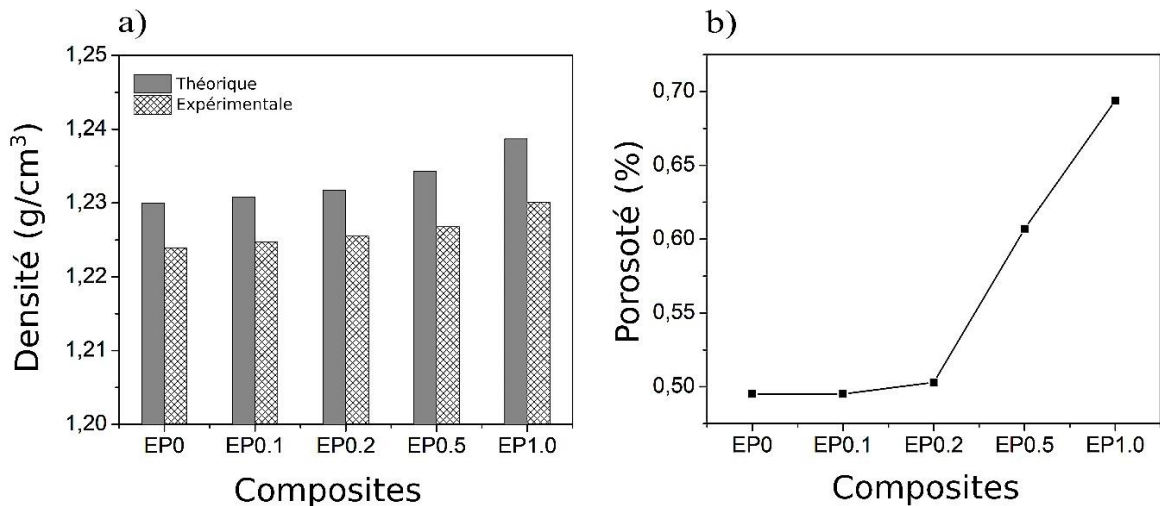


Figure IV.4 : (a) densités expérimentales et théoriques des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ (b) fraction volumique de porosité.

À partir de la figure V.4b, on peut observer que la fraction volumique de porosité augmente avec l'augmentation de la concentration du renfort dans la matrice époxy. Les valeurs extrêmement basses obtenues confirment la haute qualité des composites fabriqués, où aucune valeur n'excède 0,7%. En se basant sur ce résultat, il est à noter que la modification de surface du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ n'a pas perturbé l'interaction entre les chaînes moléculaires de l'époxy, sauf pour le renforcement de l'adhésion interfacial entre le renfort et la matrice.

IV.1.4 Microdureté des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$

La figure IV.5 montre la microdureté Vickers des composite époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ en fonction de la teneur en $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Les résultats indiquent que la dureté diminue de 28 à 20 Hv lorsque la quantité de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ augmente de 0 à 0,5 % en poids [176]. La diminution de la dureté peut être attribuée à plusieurs facteurs. Premièrement, la consommation de l'agent de durcissement par les groupes fonctionnels du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ affaiblit la structure réticulée de la résine époxy en réduisant sa densité, ce qui entraîne une diminution de la dureté. Deuxièmement, la modification de surface du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ peut entraîner un déséquilibre stœchiométrique et conduit à la formation des réseaux de réticulation incomplets, ce qui facilite le mouvement entre les chaînes moléculaires adjacentes d'époxy [201]–[203]. Par ailleurs, l'augmentation de la quantité de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ jusqu'à 0,5 % en poids introduit davantage de défauts structuraux (y compris les réseaux de réticulation incomplets et de la porosité), ce qui contribue également à la détérioration de la dureté du composite. Cependant, l'augmentation de la teneur en MXène au-delà de 0,5 % en poids a entraîné une légère

augmentation de la dureté du composite. Ce comportement a déjà été observé par Zhang et al. [176] lorsque du Ti_2CT_x multicouche a été incorporé dans une matrice époxy. Ils ont constaté qu'à mesure que la teneur en MXène augmente, la dureté diminue initialement mais s'améliore par la suite avec l'augmentation continue de la teneur en Ti_2CT_x . Ce phénomène est attribué au rôle de la teneur accrue en MXène dans le support de la charge et l'inhibition de la déformation face aux contraintes externes. Dans une autre étude, l'amélioration de la dureté des composites polymères a été associée à la réduction de la mobilité des chaînes moléculaires du polymère, due à la présence de nano-renforcements [204]. Par conséquent, nous suggérons que ces deux phénomènes contribuent collectivement à l'augmentation des valeurs de microdureté au-delà de 0,5 % en poids.

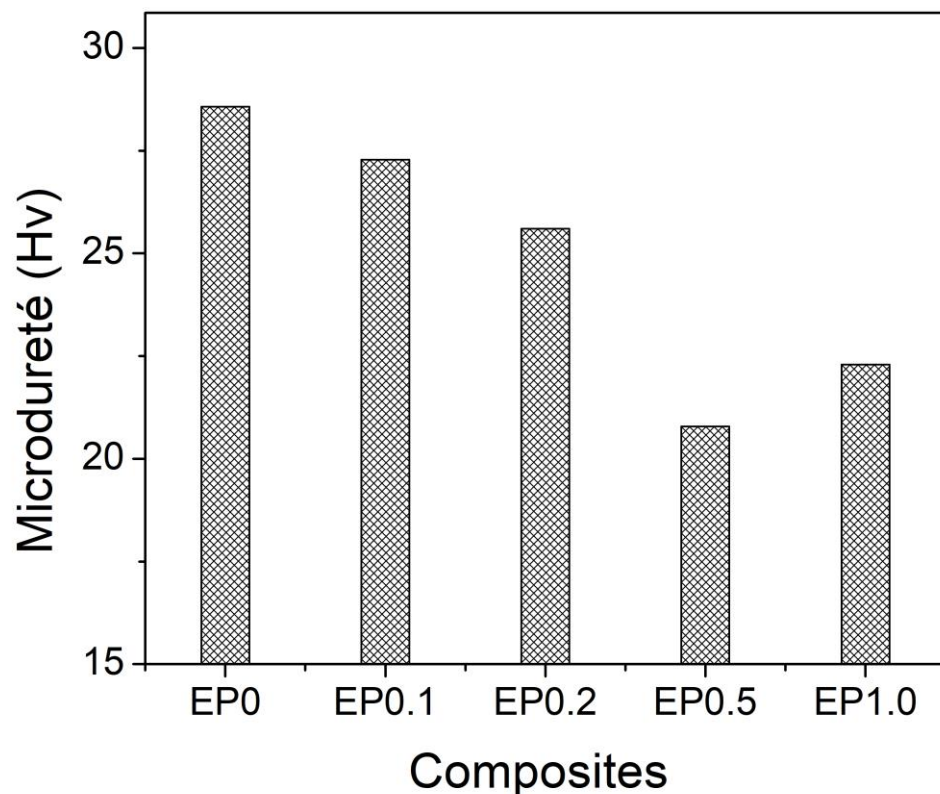


Figure IV.5 : La microdureté Vickers des composites avec différentes concentrations de $Ti_3C_2T_x$.

IV.1.5 Propriétés tribologiques des composites époxy/ $Ti_3C_2T_x$

La variation du coefficient de frottement des composites époxy en fonction de la distance de glissement, sous une charge de 5N, est présentée dans la figure IV.6a. L'époxy pur et les composites chargés de différentes concentrations en poids de $Ti_3C_2T_x$ ont présenté

un comportement similaire dans ces conditions. Le coefficient de frottement augmente rapidement dans la phase transitoire et tend à se stabiliser à mesure que la distance de glissement augmente.

Les valeurs moyennes du coefficient de frottement des composites époxy en fonction de la teneur en MXènes sont présentées dans la figure IV.6b. Le coefficient de frottement de l'époxy est de 0,65. L'ajout de 0,1 % en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a donné la valeur la plus élevée de coefficient de frottement ($\mu=0,79$). En raison de la diminution de la dureté due à l'incorporation de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, la zone de contact entre les deux surfaces en interaction a augmenté, conduisant à une augmentation considérable du coefficient de frottement. À cette concentration, la quantité de MXène était trop faible pour former un film lubrifiant suffisant, capable de réduire le contact entre les surfaces en contact. Cependant, le coefficient de frottement diminue légèrement avec l'augmentation de la teneur en $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ de 0,2 % à 1 % en poids. Cela est dû à la distribution de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sur la surface usée du composite et à son transfert à la bille en acier pendant le frottement, ce qui crée un film lubrifiant. Ce dernier réduit les contraintes de cisaillement et empêche le contact direct entre les surfaces en frottement, ce qui entraîne une diminution du coefficient de frottement [15], [205]. L'augmentation légère du coefficient de frottement pour l'EP1.0 s'explique par l'agglomération de MXène, ce qui est en accord avec les résultats des études précédentes [206], [207].

Le taux d'usure de l'époxy et des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sont présentés dans la figure IV.6c. Les composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ ont montré une résistance à l'usure améliorée par rapport à l'époxy pur. Cela montre l'effet positif du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ sur les performances anti-usure de la matrice époxy. Parmi les composites, EP0.2 révèle le taux d'usure le plus faible ($3,17 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) par rapport à l'époxy pur ($3,88 \times 10^{-4} \text{ mm}^3 \cdot \text{N}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$) avec l'addition de seulement 0,2 % en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

Malgré la réduction de la dureté des composites, l'époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a présenté des propriétés tribologiques améliorées, ce qui s'aligne avec les études précédentes sur des composites à base de polymères [176], [208]. Cette amélioration est principalement due aux propriétés lubrifiantes intrinsèques du $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, qui contribuent à une meilleure résistance à l'usure malgré la diminution enregistrée de la dureté. Une résistance optimale à l'usure est obtenue à 0,2 % en poids de MXène, car cette concentration offre un équilibre entre dureté et une dispersion adéquate dans la matrice époxy. Bien que l'EP0.1 présente la dureté la plus

élevée, sa faible teneur en MXène ne permet pas de renforcer efficacement la matrice ni de prévenir l'usure. En revanche, des concentrations supérieures à 0,2 % en poids entraînent une agglomération du MXène, conduisant à une distribution inégale qui réduit son efficacité en termes de résistance à l'usure. Cela explique l'augmentation du taux d'usure au-delà de EP0.2, malgré l'absence de corrélation claire avec les variations de dureté et de porosité. L'obtention de bonnes propriétés tribologiques nécessite une concentration optimale et une dispersion appropriée du MXène dans la matrice époxy, une tendance fréquemment observée dans le cas des composites à base de polymères renforcés par des nanoparticules 2D [209]–[211].

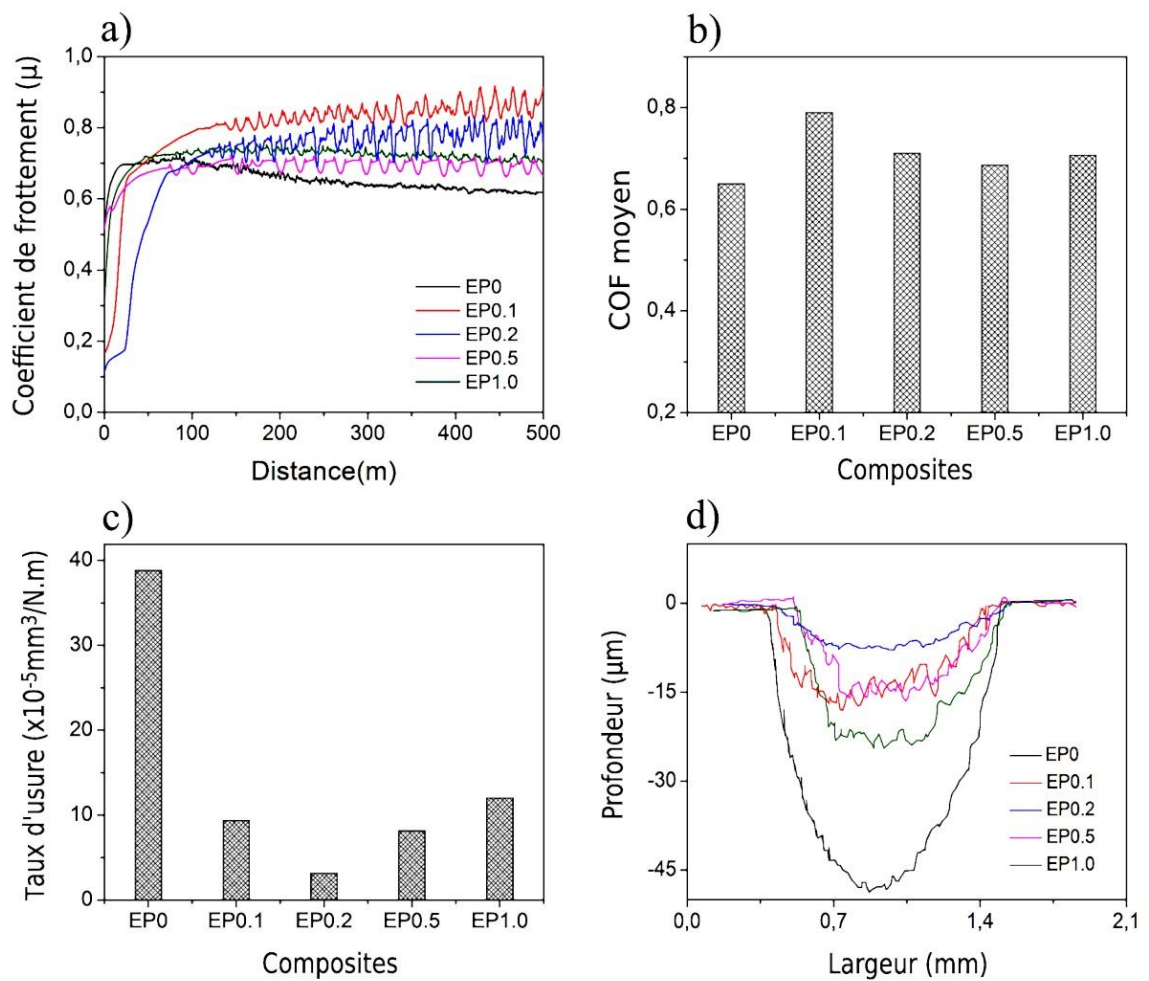


Figure IV.6 : (a) Coefficient de frottement des composites époxy en fonction de la distance de glissement sous une charge de 5 N et une vitesse de glissement de 5 cm/s, (b) COF moyen, (c) taux d'usure, et (d) profil transversal des traces d'usure des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$.

Les profils 2D des traces d'usure, illustrés dans la Figure IV.6d, confirment que les composites époxy présentent une meilleure résistance à l'usure par rapport à l'époxy pur. Les traces d'usure des composites semblent moins profondes et plus étroites en comparaison avec celle de l'époxy pur.

IV.1.6 Mécanismes d'usure des composites époxy/Ti₃C₂T_x

Pour identifier le mécanisme d'usure de l'époxy et des composites époxy/Ti₃C₂T_x, les surfaces usées ont été observées au microscope électronique à balayage (MEB), comme l'illustrent les figures IV.7-8. La figure IV.7 montre des fissures larges et profondes sur la surface usée de l'époxy, ce qui confirme ses faibles propriétés tribologiques. Cela n'est pas surprenant, étant donné que l'époxy a un module d'élasticité relativement faible et une grande fragilité. Lors de frottement contre des antagonistes durs, la concentration des contraintes entraîne l'apparition et la propagation rapides de fissures, suggérant un mécanisme d'usure par fatigue [63], [173], [212].

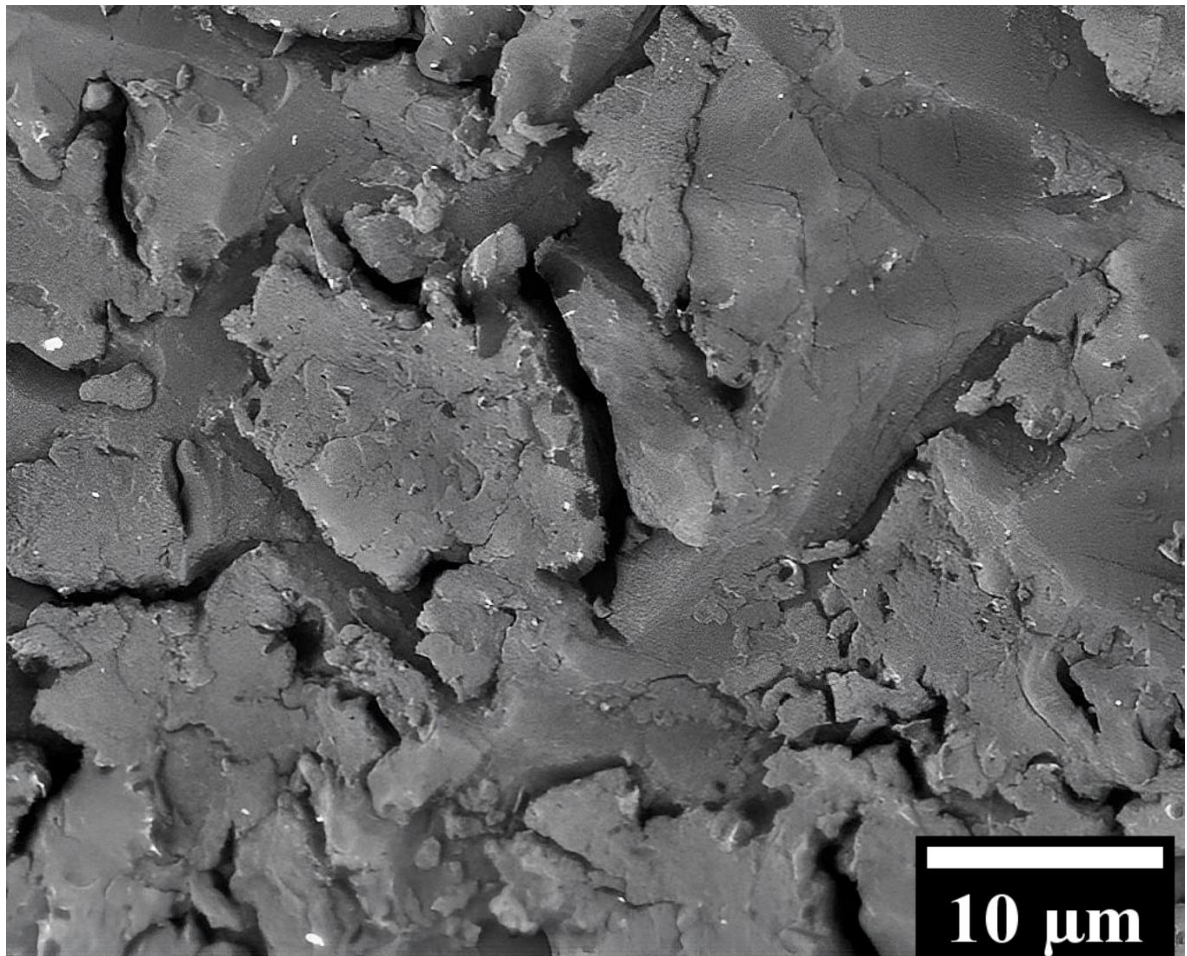


Figure IV.7 : Micrographies MEB de la surface usée de l'époxy pur sous une charge de 5N et une vitesse de glissement de 5 cm.s⁻¹.

L'ajout de différentes teneurs massiques de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ dans l'époxy a entraîné une réduction significative des fissures par rapport à l'époxy pur, comme le montre la figure IV.8(a-d). L'excellente adhésion interfaciale entre le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ et l'époxy a facilité le transfert des contraintes vers la charge, limitant la formation de fissures et empêchant leur propagation. Cette transformation suggère un changement dans le mécanisme d'usure des composites époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, passant d'une usure sévère par fatigue (EP0) à une usure par fatigue légère. À teneur élevée en MXènes, les composites ont montré un nombre relativement plus élevé de fissures sur la surface usée, ce qui peut être principalement attribué à l'agglomération. La formation d'agglomérats crée des sites de concentration de contraintes localisées qui favorisent la nucléation et la propagation de fissures sous chargement cyclique [173].

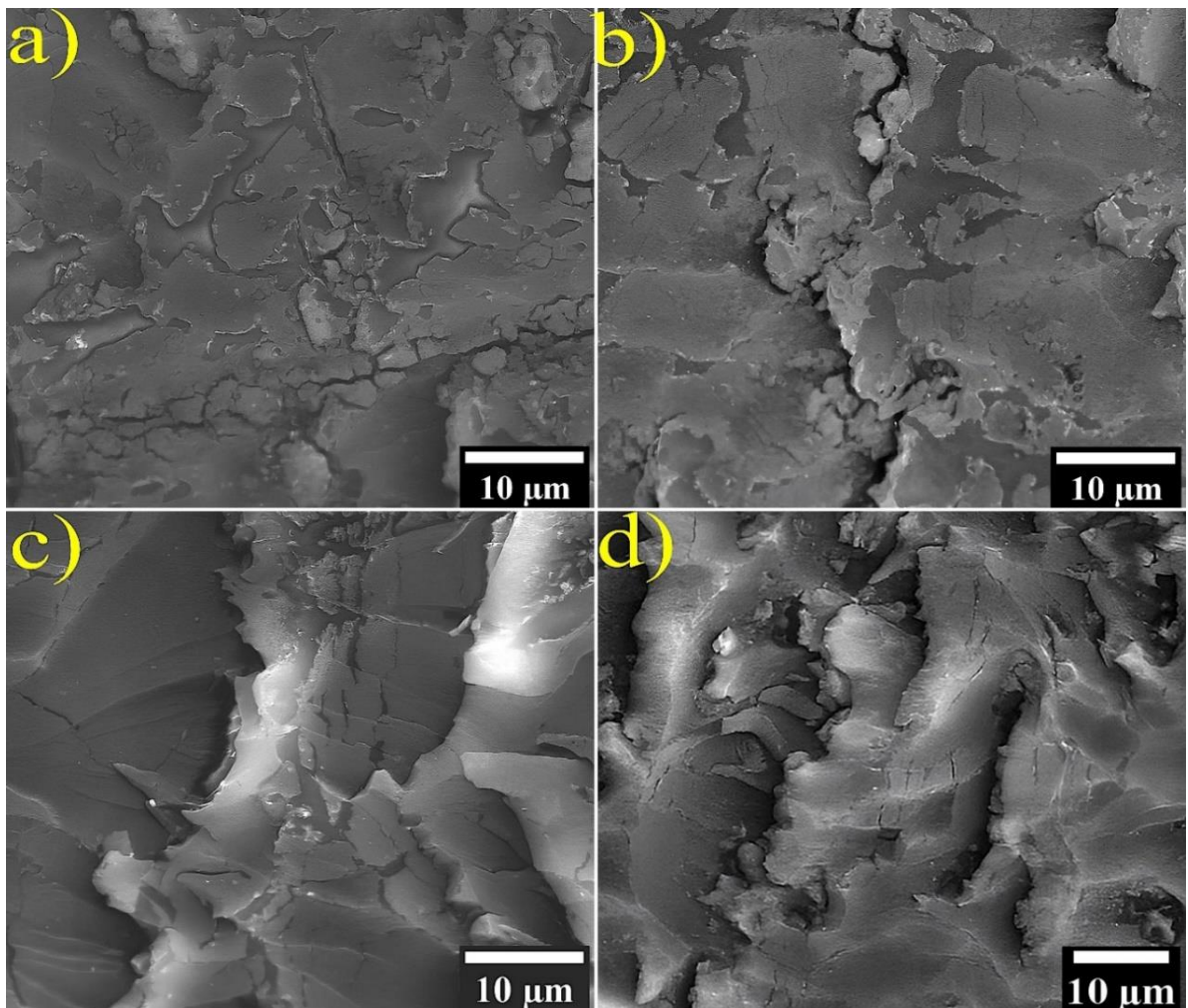


Figure IV. 8 : Micrographies MEB des surfaces usées (a) EP0.1, (b) EP0.2, (c) EP0.5, (d) EP1.0 sous une charge de 5N et une vitesse de glissement de 5cm.s^{-1} .

Lors de frottement entre l'EP0.2 et la bille en acier inoxydable 440C, les débris d'usure ont présenté une couleur marron à l'état stableau. Par conséquent, les traces d'usure de la bille d'acier ont été analysées à l'aide d'un microscope optique. Comme l'illustre la Figure IV.9(a-b), les traces d'usure des billes présentent des formes différentes. La traces d'usure linéaire observée sur la bille glissant contre l'EP0 (Figure IV.9a) indique un contact léger entre les surfaces en frottement. En revanche, la trace d'usure de la paire de frottement EP0.2/bille est circulaire et présente de nombreuses rayures (Figure IV.9b). La couleur marron indique la formation d'oxyde de fer, favorisée par les conditions d'essai en air, ainsi que le transfert de matière de la bille d'acier vers la surface usée du composite [62].

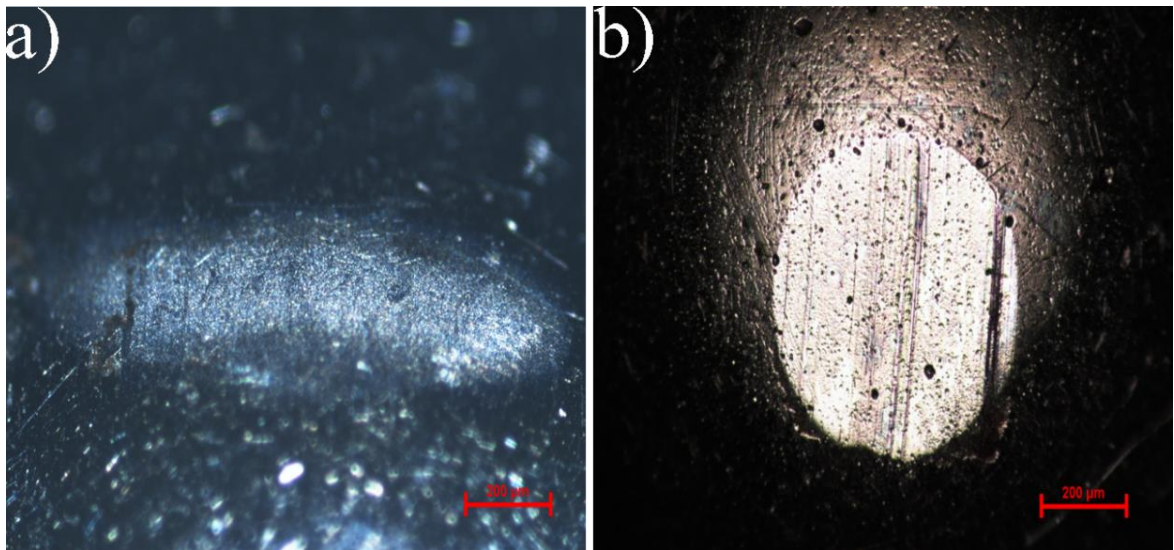


Figure IV.9 : Images de microscopie optique des traces d'usure des billes d'acier (a) EP0/440C et (b) EP0.2/440C.

L'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) de la surface usée de l'EP0.2 a révélé la présence de titane (Ti) et de carbone (C), correspondant au (Ti_3C_2) , ainsi que de fer (Fe) et d'oxygène (O). La détection de Fe prouve que du matériau provenant de la surface métallique (bille en acier) s'est transféré sur la surface du composite et s'est oxydé en présence d'oxygène. Les résultats détaillés de l'analyse EDS sont présentés dans le tableau IV.9.

Tableau IV.9: Résumé des résultats de l'analyse par spectroscopie de dispersion d'énergie (EDS) de la surface usée du composite EP0.2.

Element	C	O	Ti	Fe
Atomic %	94,06	4,76	0.32	0,86

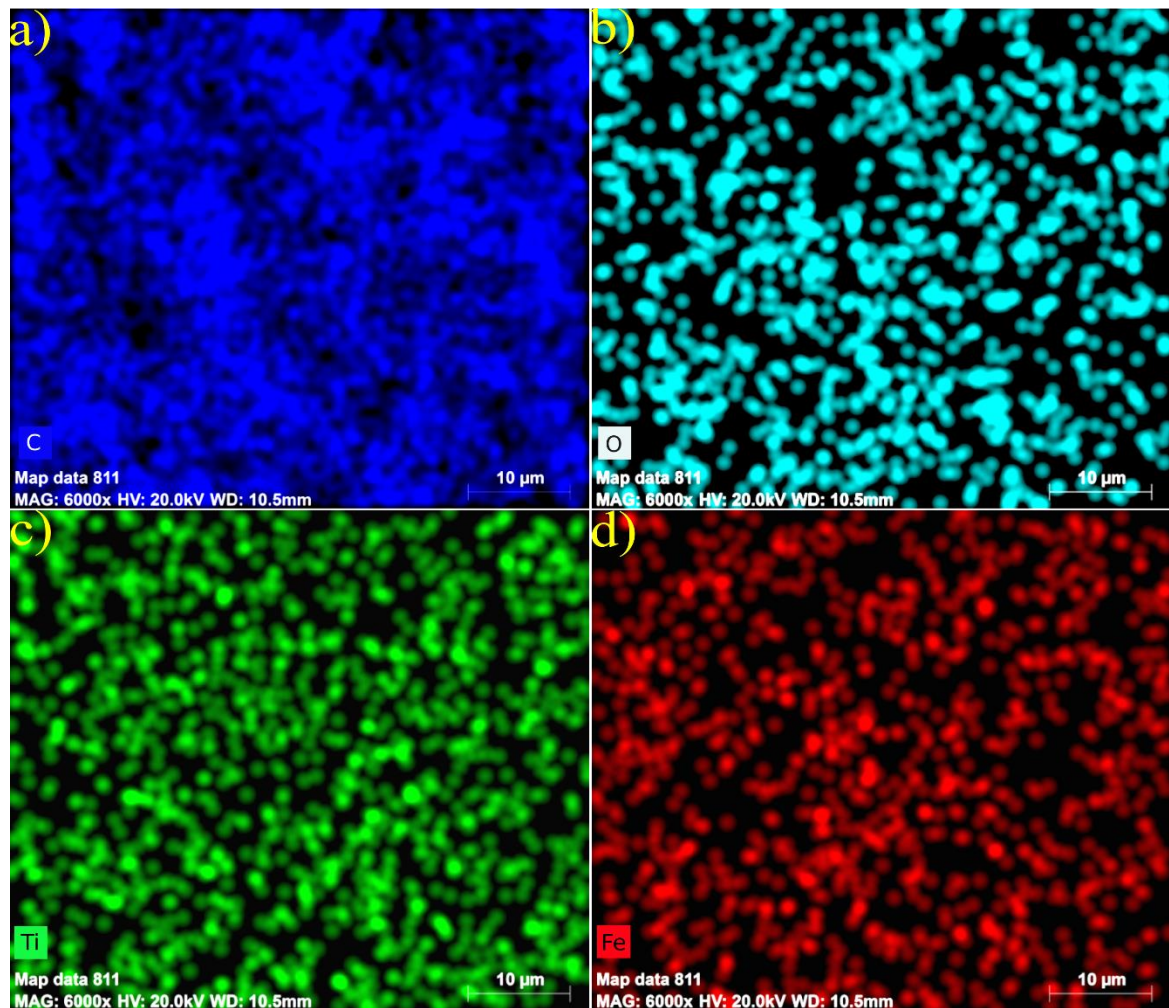


Figure IV.10 : Cartographies élémentaires EDS des éléments Ti, Fe, O et C sur la trace d'usure du composite EP0.2, montrant la répartition du fer transféré depuis la bille en acier.

Les cartographies élémentaires correspondant aux éléments Ti, Fe, O et C issues de la Figure IV.8b (trace d'usure d'EP0.2) sont présentées dans la Figure IV.9. L'analyse par cartographie EDS confirme la présence de fer (Fe) réparti sur la surface de la trace d'usure du composite (Figure IV.10d), ce qui suggère un transfert de matériau de la bille en acier vers la surface du composite pendant le frottement. La distribution homogène de Fe sur l'ensemble de la surface d'usure indique que le phénomène de transfert est généralisé plutôt que localisé, indiquant un contact intense et prolongé entre les deux surfaces en interaction.

Bien que l'EP0.2 présente une dureté de surface inférieure à celle de l'EP0, une usure accrue a été observée sur la bille en acier en contact avec l'EP0.2. Le MXène $Ti_3C_2T_x$ possède une rigidité exceptionnelle, avec des valeurs théoriques et expérimentales du module de Young de 502 GPa et 333 ± 33 GPa (484 ± 13 GPa dans une étude récente), respectivement. Ces valeurs surpassent celles des métaux et de certains matériaux bidimensionnels tels que l'oxyde de graphène, le graphène réduit et le disulfure de molybdène [213], [139]. Par conséquent, l'ajout d'une concentration appropriée de $Ti_3C_2T_x$ a significativement amélioré les propriétés mécaniques du composite époxy, comme le montrent les travaux existants [214]. Cela explique pourquoi l'usure sur la surface de contact est plus importante. De plus, la forte liaison interfaciale entre le renfort et la matrice empêche l'extraction facile de $Ti_3C_2T_x$ sous la charge normale appliquée. En conséquence, la rigidité élevée de $Ti_3C_2T_x$ induit des contraintes plus importantes sur la bille en acier lors du frottement, ce qui entraîne une usure importante de cette dernière.

A des concentrations plus élevées de $Ti_3C_2T_x$ ($>0,2$ % en poids), l'agglomération devient plus prononcée. Cette agglomération affaiblit l'interaction charge/matrice, facilitant le détachement du $Ti_3C_2T_x$ pendant le frottement. Par ailleurs, l'agglomération a un impact négatif sur la résistance à l'usure. De plus, elle compromet le transfert de charge entre la matrice et les charges de $Ti_3C_2T_x$, entraînant une augmentation du taux d'usure.

L'amélioration des propriétés tribologiques des composites époxy a été attribuée aux facteurs suivants : la distribution homogène du $Ti_3C_2T_x$ et l'excellente adhésion interfaciale entre les MXènes et l'époxy résultant de la fonctionnalisation, les liaisons chimiques fortes hydroxyle/époxy et la présence de groupes fonctionnels d'oxygène [173], [215]. De plus, un autre paramètre important a joué un rôle clé dans l'amélioration de la résistance à l'usure, à savoir la nature froissée du MXène. La présence des rides à la surface du $Ti_3C_2T_x$ améliore les propriétés tribologiques et l'interverrouillage mécanique, ce qui est bénéfique pour améliorer l'adhésion interfaciale MXènes/époxy [216]–[218].

CONCLUSION

Les propriétés tribologiques des composites époxy/ $Ti_3C_2T_x$ en contact avec l'acier inoxydable 440C sous une charge normale de 5 N ont été étudiées. Les principaux résultats peuvent être résumés comme suit :

- L'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier a révélé que la délamination du $Ti_3C_2T_x$ dans l'agent de durcissement entraîne une auto-

fonctionnalisation du $Ti_3C_2T_x$. Les cycles anhydrides du MTHPA réagissent avec les groupes hydroxyle ($-OH$) présents à la surface du $Ti_3C_2T_x$, formant ainsi des groupes acides carboxyliques et établissant des liaisons chimiques.

- L'ajout de MXène $Ti_3C_2T_x$ dans la matrice époxy diminue légèrement la microdureté de surface des composites.
- L'incorporation de 0,1 % en poids de MXènes a entraîné une augmentation du coefficient de frottement à 0,79. Cependant, le coefficient de frottement diminue avec l'augmentation de la teneur en $Ti_3C_2T_x$ de 0,2 à 1 % en poids.
- Il a été observé que la dispersion uniforme des MXènes dans l'époxy (grâce à la morphologie ridée des MXènes) et la forte liaison chimique à l'interface MXènes/époxy ont conduit à une amélioration remarquable des propriétés d'usure (de 91,82 %) du composite à une faible teneur en MXène $Ti_3C_2T_x$ (seulement 0,2 % en poids).
- L'introduction de $Ti_3C_2T_x$ dans l'époxy a amélioré sa capacité à supporter des charges, notamment sous une charge normale de 5 N, et a réduit les contraintes de cisaillement générées lors du frottement.

IV.2 COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE DES COMPOSITES ÉPOXY/Ti₃SiC₂

IV.2.1 Caractérisation de la résine époxy

IV.2.1.1 Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (IRTF)

Comme mentionné dans le chapitre III, la résine utilisée pour la fabrication des composites époxy Ti₃SiC₂ est une résine époxyde à base de bisphénol A (DEGBA). La caractérisation des résines époxydes dépasse la simple identification des anneaux oxiranes, car de nombreuses résines époxy présentent des structures et des degrés de polymérisation variés. Il est donc essentiel de confirmer la nature de la résine utilisée dans cette étude.

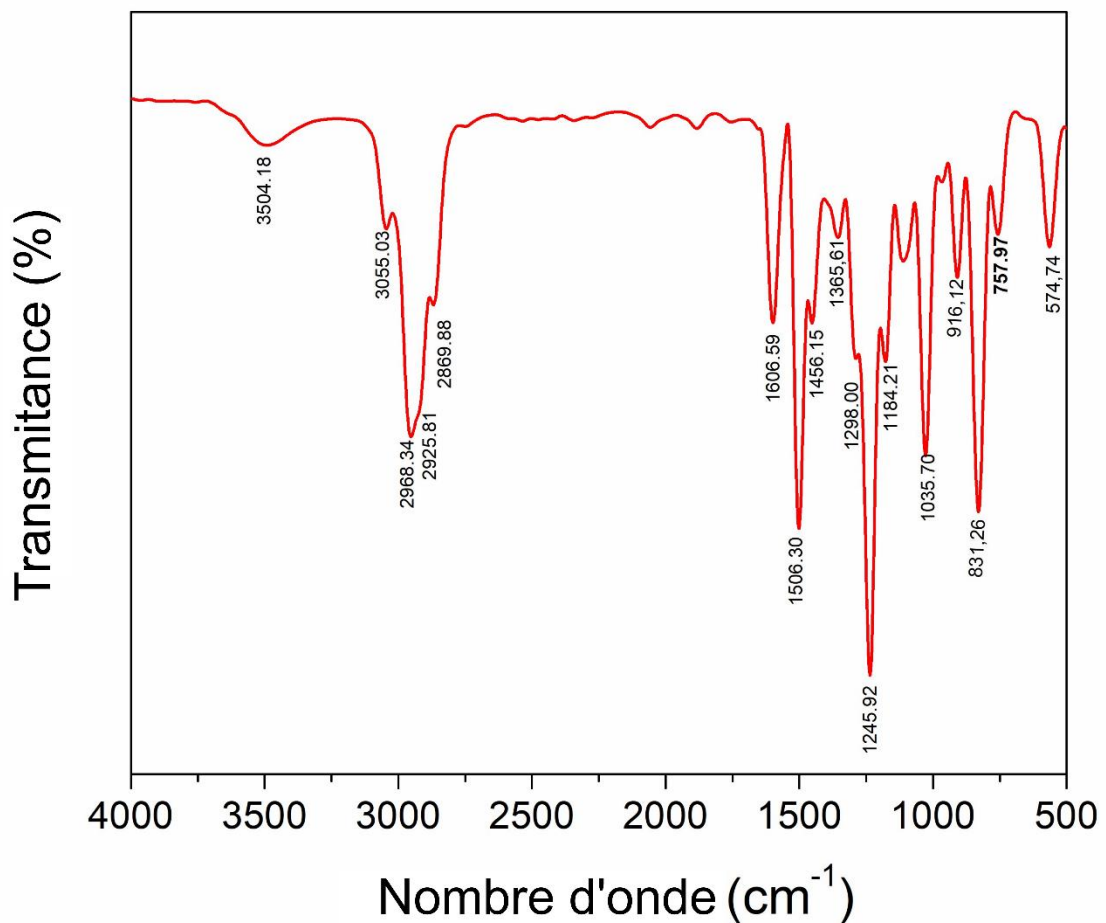


Figure IV.11 : Spectre IRTF de la résine époxy non durcie.

La figure IV.11 illustre le spectre infrarouge de la résine époxy utilisée non durcie. Les bandes d'absorption observées dans le spectre IRTF et leurs attributions chimiques

correspondantes sont présentées dans le tableau IV.1. La bande à $916,12\text{ cm}^{-1}$ est attribuée aux vibrations de l'anneau époxyde (pic caractéristique). Tandis que l'élongation O-H du groupe oxirane terminal est observée à $3055,04\text{ cm}^{-1}$. La bande large observée à $3504,18\text{ cm}^{-1}$ correspond à l'élongation O-H des groupes hydroxyles, suggérant la présence d'espèces de haut poids moléculaire ou de dimères. Les bandes observées à $2964,38\text{ cm}^{-1}$, $2925,81\text{ cm}^{-1}$ et $2869,88\text{ cm}^{-1}$ sont attribuées à l'élongation asymétrique C-H du groupe $-\text{CH}_3$, l'élongation asymétrique du groupe $-\text{CH}_2$, et à l'élongation symétrique C-H du groupe $-\text{CH}_3$, respectivement. Des bandes d'absorption ont été également observées à $1606,81\text{ cm}^{-1}$, $1581,52\text{ cm}^{-1}$ et $1506,30\text{ cm}^{-1}$, associées aux vibrations d'élongation C-C des cycles aromatiques. Le spectre montre aussi une bande d'absorption correspondante aux vibrations de déformation asymétrique $-\text{CH}_2$. Les bandes d'absorption apparaissant à $1245,92\text{ cm}^{-1}$, $1184,21\text{ cm}^{-1}$ et $1132,31\text{ cm}^{-1}$ sont associées aux vibrations d'élongation aromatique asymétrique C-O et à l'élongation aromatique symétrique C-O, respectivement. Les pics observés entre 1000 cm^{-1} et 1110 cm^{-1} sont attribués à la liaison éther. En se basant sur les résultats de l'analyse IRTF, les bandes d'absorption observées dans le spectre correspondent à la résine diglycidyléther de bisphénol A [219], [220].

Tableau IV.10: bandes d'absorption et leurs assignements chimiques correspondantes.

Bandes (cm ⁻¹)	Assignements
3504.18	Vibration d'élongation O-H du groupe oxirane terminal
3055.034	Vibration d'élongation O-H des groupes hydroxyles
2964.386	Vibration d'élongation asymétrique C-H du groupe CH ₃
2925.812	Vibration d'élongation asymétrique C-H du groupe CH ₂
2869.881	Vibration d'élongation symétrique C-H du groupe CH ₃
1606.593	
1581.52	Vibrations d'élongation C-C des cycles aromatiques
1506.302	
1456,156	Vibration de déformation C-H du groupe CH ₂
1384.795	Vibration de déformation symétrique C-H du groupe CH ₃
1361.65	Vibration d'élongation C-O
1298.004	Vibration de déformation dans le plan C-H
1245,929 et	Vibration d'élongation asymétrique C-O des cycles aromatiques
1184,211	
1132.137	Vibration d'élongation symétrique C-O des cycles aromatiques
1107.064,	Vibrations associées à la liaison éther
1085.849,	
1035.703, et	
1012.559	
916.1245	Anneau époxyde
831.2625	Vibration de déformation C-H hors du plan des cycles aromatiques
757.9725	Balancement CH ₂
	Fréquence caractéristique de C ₆ H ₄ X ₂ -para (où X représente tout groupe fonctionnel).
460-580	

La réticulation de la résine époxy résulte d'une réaction entre le groupement époxy (oxirane) et l'agent de durcissement (durcisseur). Le durcissement se produit de manière continue à proximité du point de réaction initial, car la température de ce point augmente en

raison de la chaleur générée par la réaction. Cette élévation locale de température entraîne la formation d'une structure réticulée localisée dans la résine époxy durcie.

La figure IV.12 montre le spectre IRTF de la résine époxy durcie et non durcie. Il est à noter que les bandes d'absorption et leurs attributions chimiques observées dans le spectre IRTF de la résine époxy non réticulée coïncident parfaitement avec celles de la résine époxy réticulée. Le remplacement dans la structure annulaire peut être évalué par la disparition du pic caractéristique de l'anneau époxyde à $916,14\text{ cm}^{-1}$ dans la résine non durcie. Cela signifie une réaction entre l'époxy et les groupes amines dans l'agent de durcissement [221], [222].

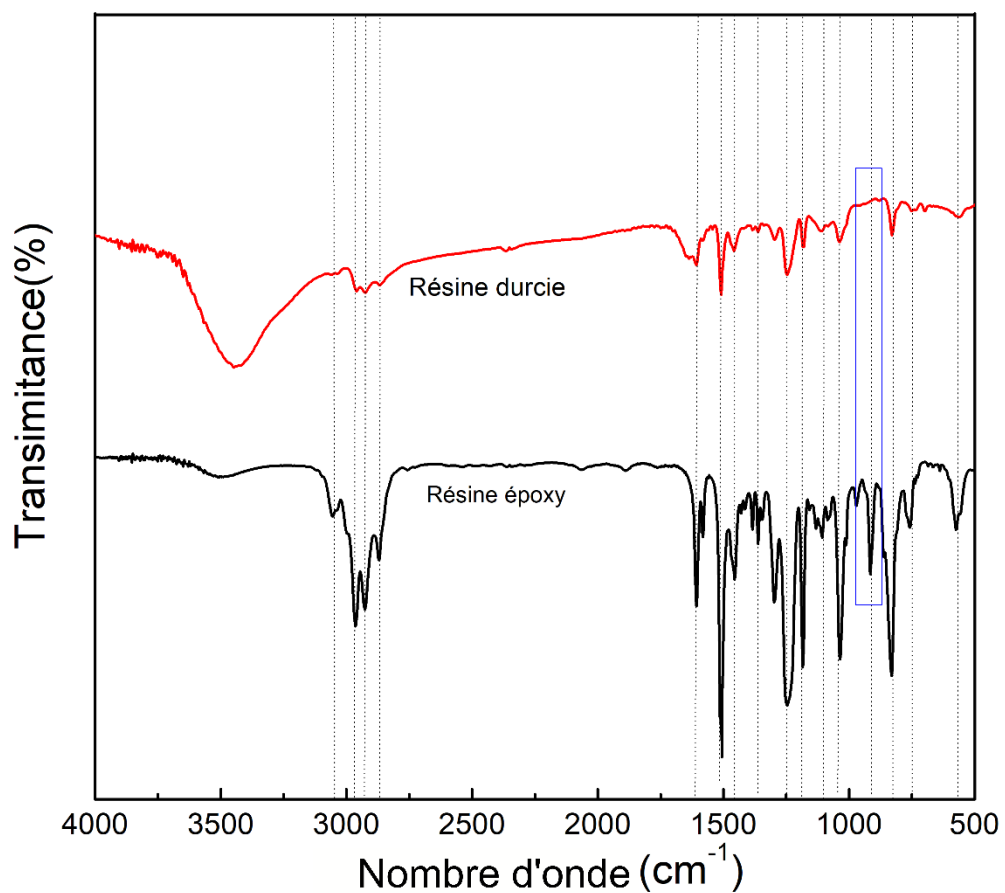


Figure IV.12 : Spectre IRTF de la résine époxy avant et après réticulation.

IV.2.2 Caractérisation des poudres de la phases MAX Ti_3SiC_2

IV.2.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) de Ti_3SiC_2

La figure IV.13a montre le diffractogramme DRX de la poudre commerciale de Ti_3SiC_2 (Mathal 312). On peut clairement voir que le Ti_3SiC_2 représente la phase majoritaire. Un faible pic de diffraction correspondant à la phase TiC est observé dans le

diffractogramme DRX du Ti_3SiC_2 , ce qui est un phénomène courant. Comme arapporté dans des travaux précédents, la présence de TiC dans le diffractogramme DRX de la poudre synthétisée est généralement liée au TiC non réagi ou à la décomposition du Ti_3SiC_2 à haute température pendant le processus de synthèse [223], [224].

IV.2.2.2 Analyse granulométrique LASER

La distribution granulométrique de poudres Ti_3SiC_2 est illustrée dans la figure V.13b. Les résultats de l'analyse sont présentés sous forme d'histogrammes montrant la distribution de taille (μm) en fonction de fréquence (%). Les tailles de particules sont réparties symétriquement autour du pic maximal relatif à la taille de particules la plus représentée dans lechantillon ($6,77 \mu\text{m}$). Une concentration importante de particules de taille moyenne est suggérée par la distribution autour de cette valeur, avec une fréquence décroissante pour les particules de tailles plus petites et plus grandes. La courbe cumulative passante (bleu) atteint 100% à environ $15 \mu\text{m}$, indiquant que les particules de Ti_3SiC_2 présentent une taille inférieure ou égale à cette valeur.

Les point caractéristique D10, D50, et D90 ont été ainsi déterminé et présenté dans le tableauau V.3.

Tableauau IV.11: Résultat de l'analyse granulométrique LASER.

Point caractéristique	D10	D50	D90
Taille (μm)	3,35	5,86	9,63

- D10 est la taille en dessous de laquelle se trouve 10% des particules.
- D50 est la taille en dessous de laquelle se trouve 50 % des particules.
- D90 est la taille en dessous de laquelle se trouve 90% des particules.

IV.2.2.3 Microspcopicie électrotronique a balayage(MEB)

À l'échelle microscopique, les phases MAX révèlent une structure lamellaire en couche similaire à celle du graphite et mettent en évidence les propriétés uniques du matériau. L'observation par microscope électronique à balayage (MEB) de poudre de Ti_3SiC_2 (figure IV.13c) montre que le matériau présente une forme irrégulière avec une

hétérogénéité granulaire, allant de 2,5 à 15 μm , comme déterminée par analyse granulométrique LASER, tout en préservant sa nature caractéristique nanolamellaire des phases MAX [225].

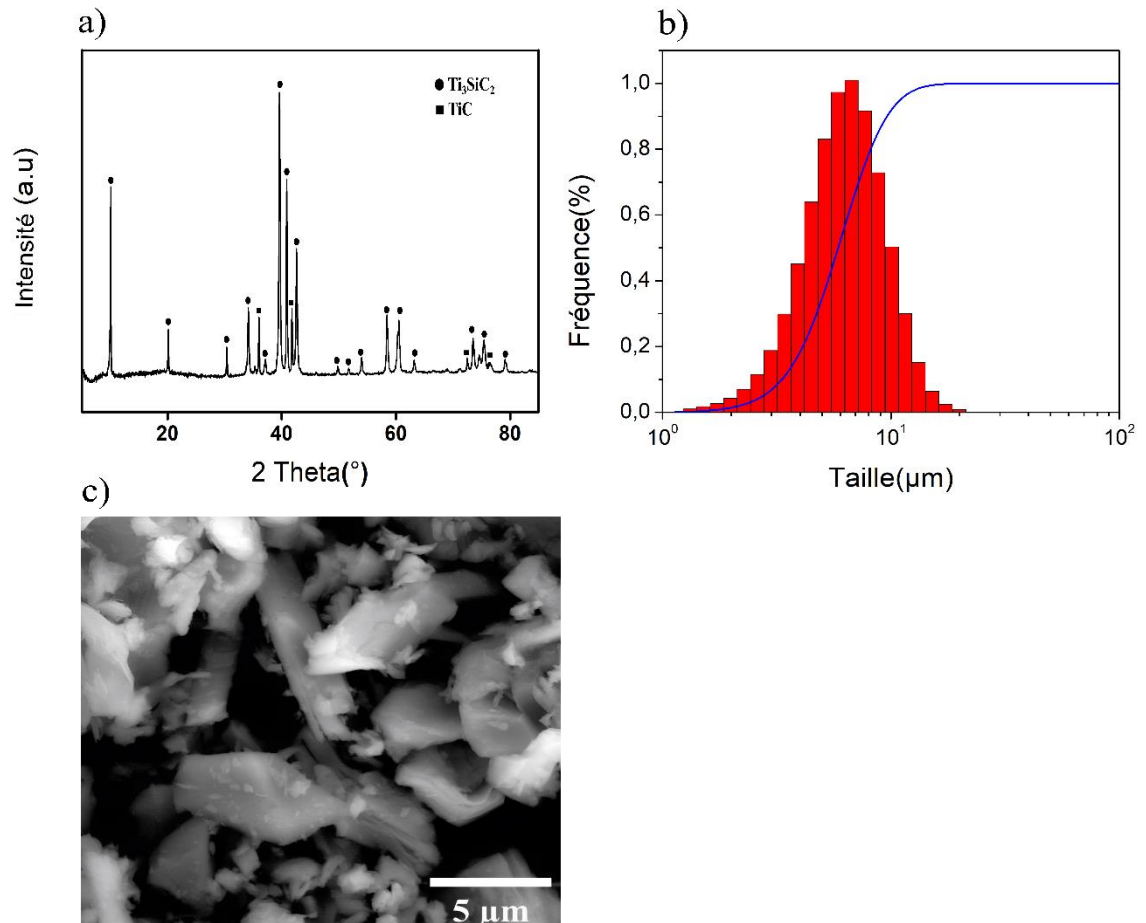


Figure IV. 13 : (a) Diffractogramme des rayons X (b) : analyse granulométrique LASER (d) : image MEB de Ti_3SiC_2

IV.2.3 Comportement rhéologique du mélange Résine époxy / Ti_3SiC_2

IV.2.3.1 Dispersion et stabilité de Ti_3SiC_2 dans la résine époxy

Pour cette investigation, une concentration de 10 % en poids de Ti_3SiC_2 a été dispersée dans la résine époxy par agitation vigoureuse. Le mélange a ensuite été stocké dans un flacon de 10 ml pendant des durées variables, comprise entre 30 minutes et 1 h 30, comme illustré dans la Figure IV.14. Il est important de noter qu'après 1 h 30 de stockage, aucune trace de sédimentation du Ti_3SiC_2 n'a été observée. Cela est essentiellement dû à l'excellente compatibilité chimique entre la résine époxy et le Ti_3SiC_2 , comme l'ont rapporté Vaisakh et al. [21]. L'excellente dispersibilité du Ti_3SiC_2 dans la résine époxy facilite énormément le

processus de fabrication de composites époxy/ Ti_3SiC_2 . Par conséquent, des méthodes de fabrication simples peuvent être utilisées pour produire des composites époxy/ Ti_3SiC_2 de haute qualité.

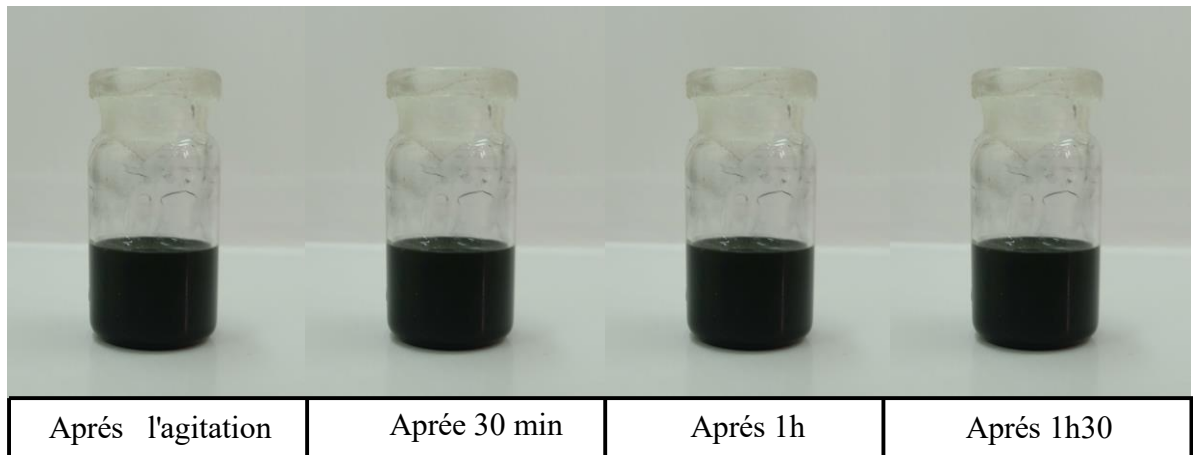


Figure IV. 14 : Stabilité de Ti_3SiC_2 dans la résine époxy.

IV.2.3.2 Effet de Ti_3SiC_2 sur la viscosité de la résine époxy

La viscosité d'une suspension joue un rôle déterminant dans son comportement pendant la mise en œuvre. Une viscosité élevée peut compliquer le processus, entraîner des inclusions d'air et restreindre le mouillage adéquat. La Figure IV.15 montre l'évolution de la viscosité du mélange époxy/ Ti_3SiC_2 en fonction de la concentration en poids de Ti_3SiC_2 . On observe clairement que la viscosité de la résine époxy augmente avec la concentration en Ti_3SiC_2 , passant de 2400 Pa·s pour la résine époxy pure à 2600 Pa·s la résine contenant 10 % en poids de Ti_3SiC_2 . Cette valeur reste relativement faible ou comparable à celles de certaines résines époxy industrielles pures, utilisées pour les revêtements anticorrosion ou dans la fabrication de composites pour des applications marines et aéronautiques [226], [227].

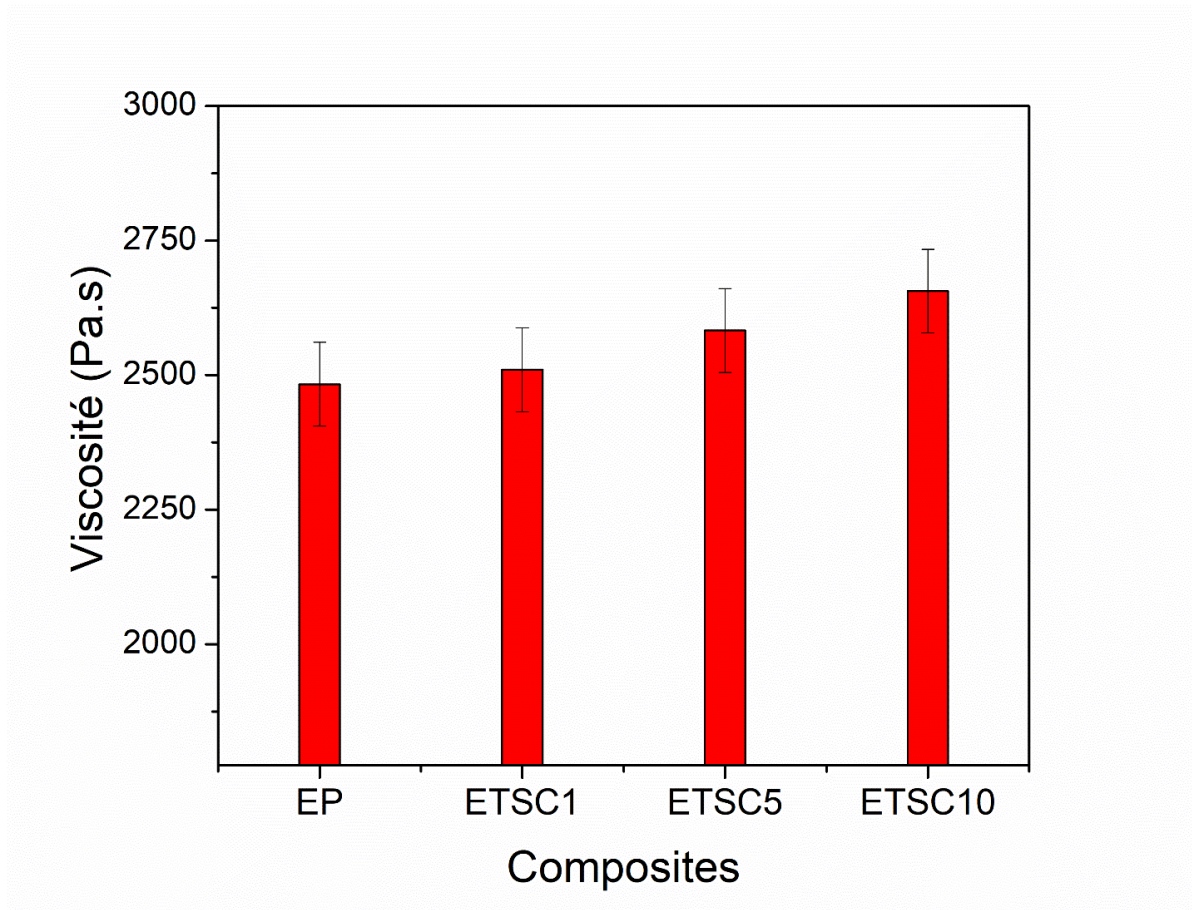


Figure IV. 15 : Évolution de la viscosité en fonction de concentration en poids de Ti_3SiC_2 .

IV.2.3.3 Propriétés rhéologiques du mélange époxy/ Ti_3SiC_2 en fonction de contrainte de cisaillement

L'évolution de la viscosité de la résine époxy pure et des composites époxy/ Ti_3SiC_2 en fonction du taux de cisaillement est illustrée dans la Figure IV.16. La résine époxy pure a montré un comportement newtonien, caractérisé par une viscosité constante indépendamment des variations du taux de cisaillement. Ce comportement a également été observé dans des recherches précédentes [228]–[230]. Un comportement similaire a été observé pour le mélange contenant une faible fraction massique de Ti_3SiC_2 (1 % et 5 %). A des concentrations élevées de Ti_3SiC_2 , le mélange devient non-newtonien et présente un comportement de fluide pseudoplastique (réduction de viscosité avec l'augmentation du taux de cisaillement). Il est important de souligner que le comportement rhéologique de la résine époxy non durcie est crucial pour des applications telles que l'injection à travers des buses, en particulier pour l'impression 3D et le revêtement de substrats. Par conséquent, un comportement non-newtonien des composites à base d'époxy est favorable pour la mise en œuvre [231].

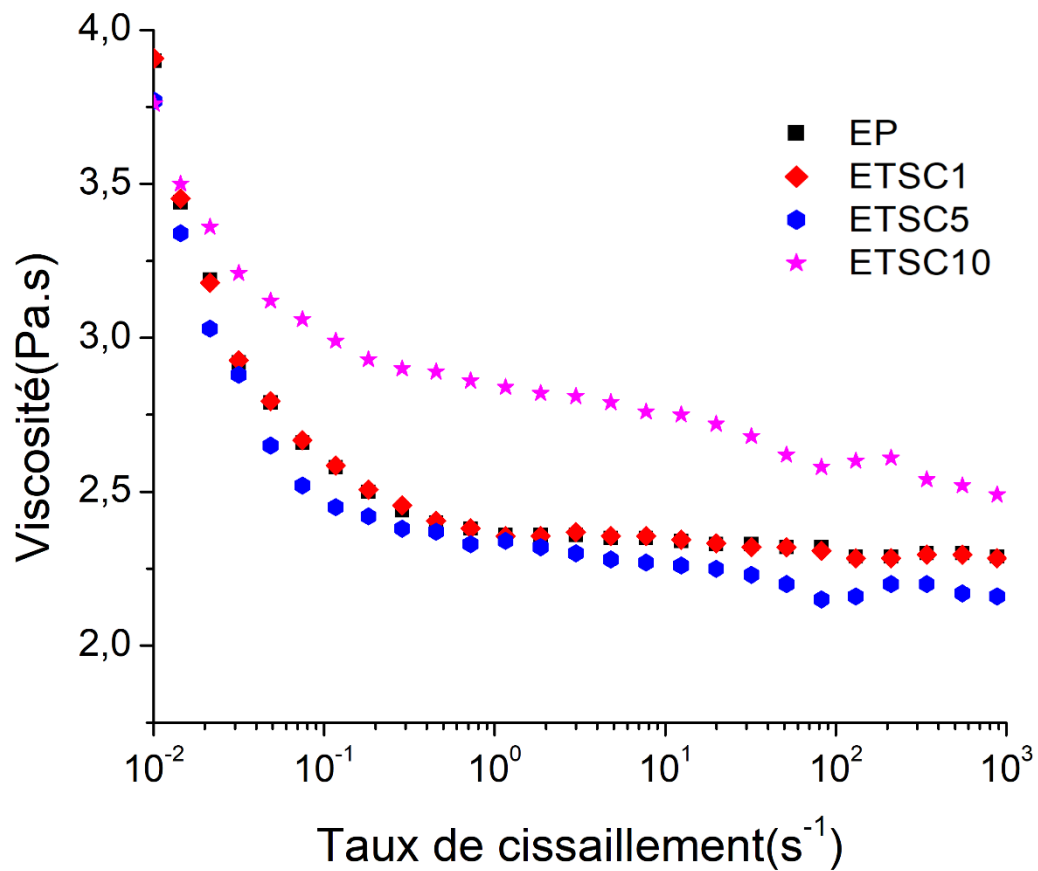


Figure IV. 16. Courbes de viscosité de la résine époxy et des composites époxy/Ti₃SiC₂ en fonction de la concentration massique de Ti₃SiC₂.

III.2.3.4 Comportement rhéologique du mélange résine Ti₃SiC₂ en fonction de déformation

Les caractéristiques viscoélastiques englobent le module de stockage (G') et le module de perte (G''), reflétant les propriétés de solide élastique et de liquide visqueux des composites époxy/Ti₃SiC₂. Comme illustré dans la Figure IV.17(a-d), la résine époxy et les composites époxy/Ti₃SiC₂ présentent un comportement similaire avec une légère augmentation du module de stockage, notamment à des concentrations élevées de Ti₃SiC₂.

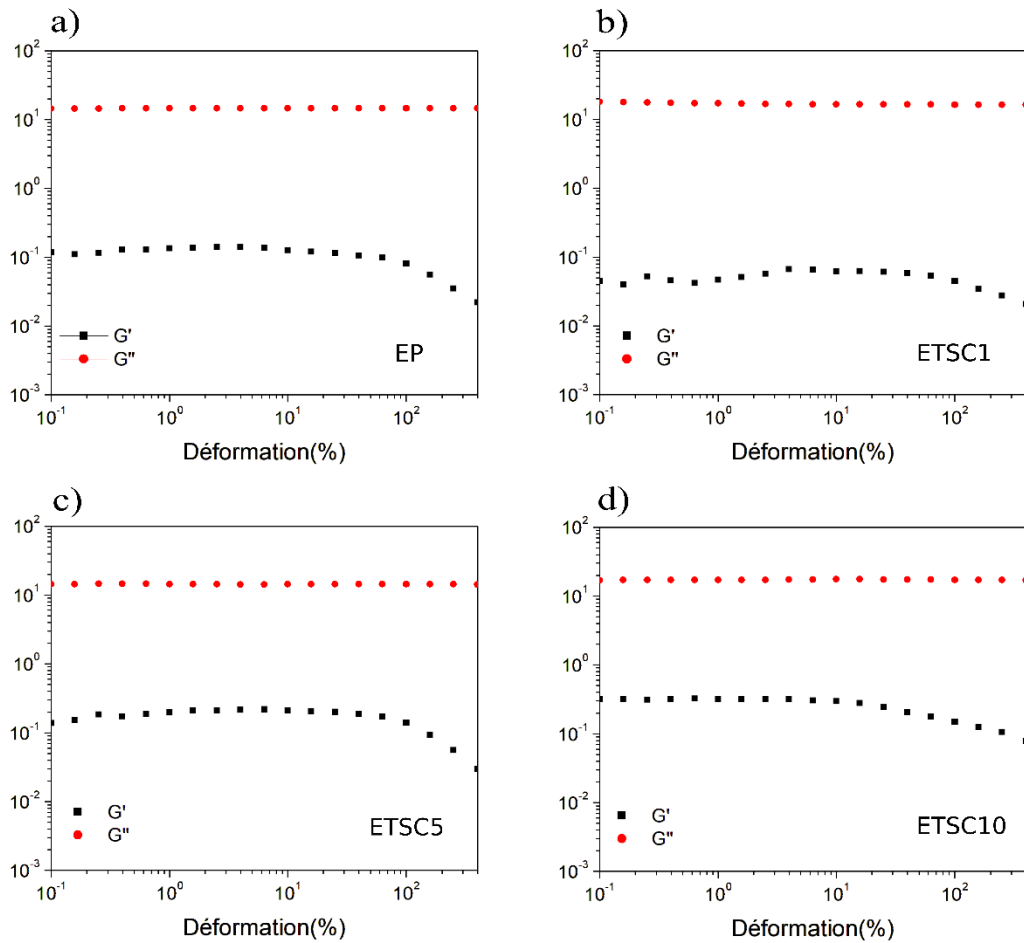


Figure IV. 17 : Évolution de module de stockage G' et de perte G'' en fonction de déformation des composites époxy/ Ti_3SiC_2 .

À faible déformation, les modules de stockage et de perte restent constants, ce qui signifie un comportement viscoélastique linéaire. À des déformations élevées (supérieures à 10 %), le module de stockage de tous les échantillons entre dans une région non linéaire, où la réponse du matériau n'est plus proportionnelle à la déformation appliquée. Il est à noter que l'échantillon ETSC10 (Figure IV.17d) a montré un régime viscoélastique linéaire plus court en comparaison avec les autres échantillons.

IV.2.4 Etudes microstructurale des composites Époxy/ Ti_3SiC_2

IV.2.4.1 Observation par microscopie électronique à balayage (MEB)

La Figure IV.18.a présente une micrographie MEB de la surface polie de l'échantillon ETSC5, révélant une dispersion homogène des particules de Ti_3SiC_2 au sein de la matrice époxy. La cartographie EDS de la zone entourée en noir confirme l'excellente répartition des

éléments de Ti_3SiC_2 (Ti, Si, C) dans la matrice (Figures IV18. (b-d), ce qui confirme l'excellente compatibilité chimique entre le Ti_3SiC_2 et la matrice époxy [21].

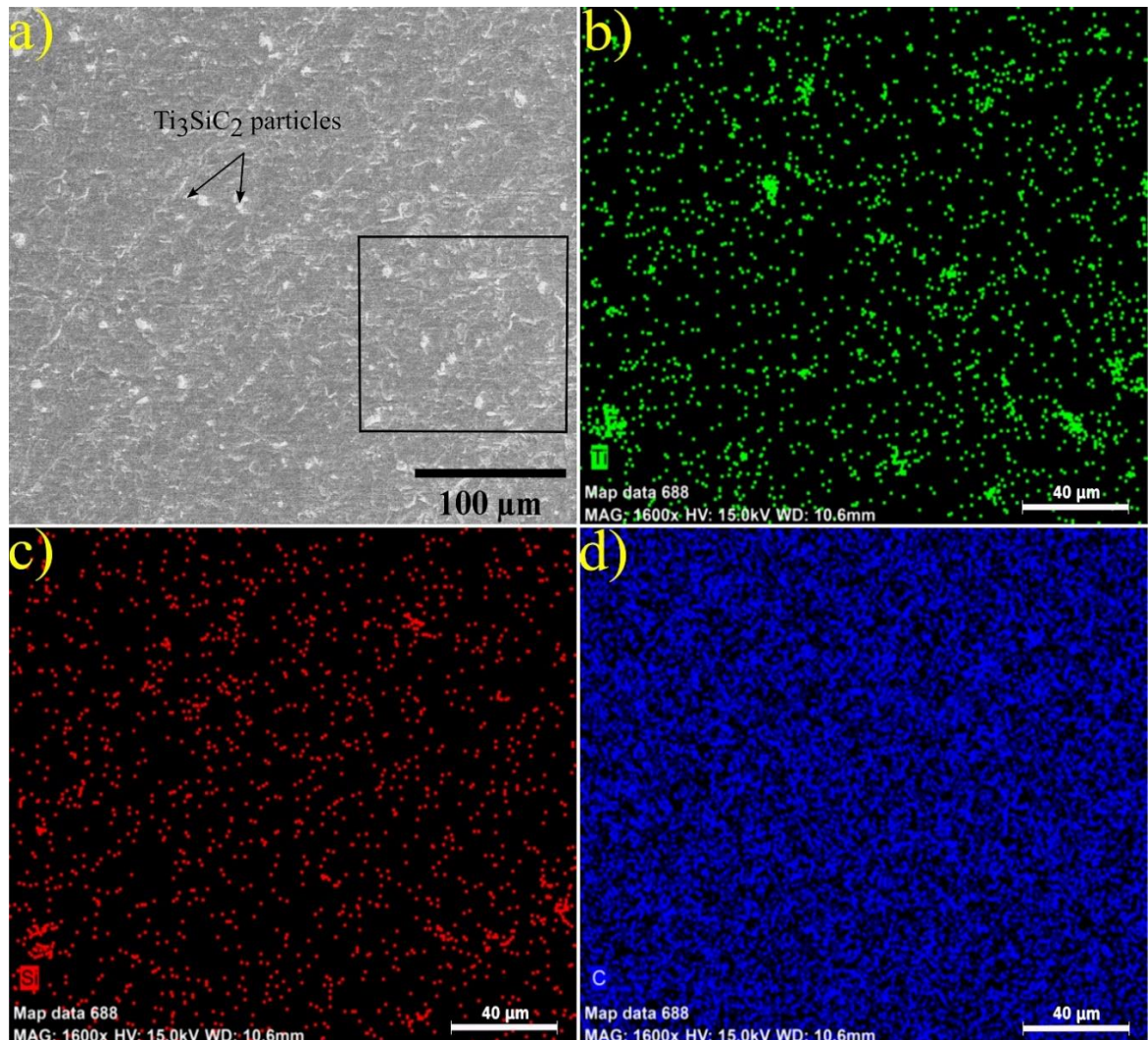


Figure IV. 18 : (a) Image MEB de la surface polie de l'ETSC5, (b-c) Cartographie EDS de la zone encadrée.

IV.2.4.2 Analyse DRX des composites époxy Ti_3SiC_2

La Figure IV.19 présente les diffractogrammes DRX de l'époxy pure et des composites époxy/ Ti_3SiC_2 avec différentes concentrations de renfort. L'époxy pure exhibe un large pic à $2\theta = 18,49^\circ$, caractéristique de sa phase amorphe [232]. Ce pic est également observable dans tous les échantillons époxy/ Ti_3SiC_2 . Les pics spécifiques de Ti_3SiC_2 commencent à apparaître dans le composite contenant 1,0 % en poids de Ti_3SiC_2 , et leur intensité devient plus importante avec l'augmentation des concentrations de charge.

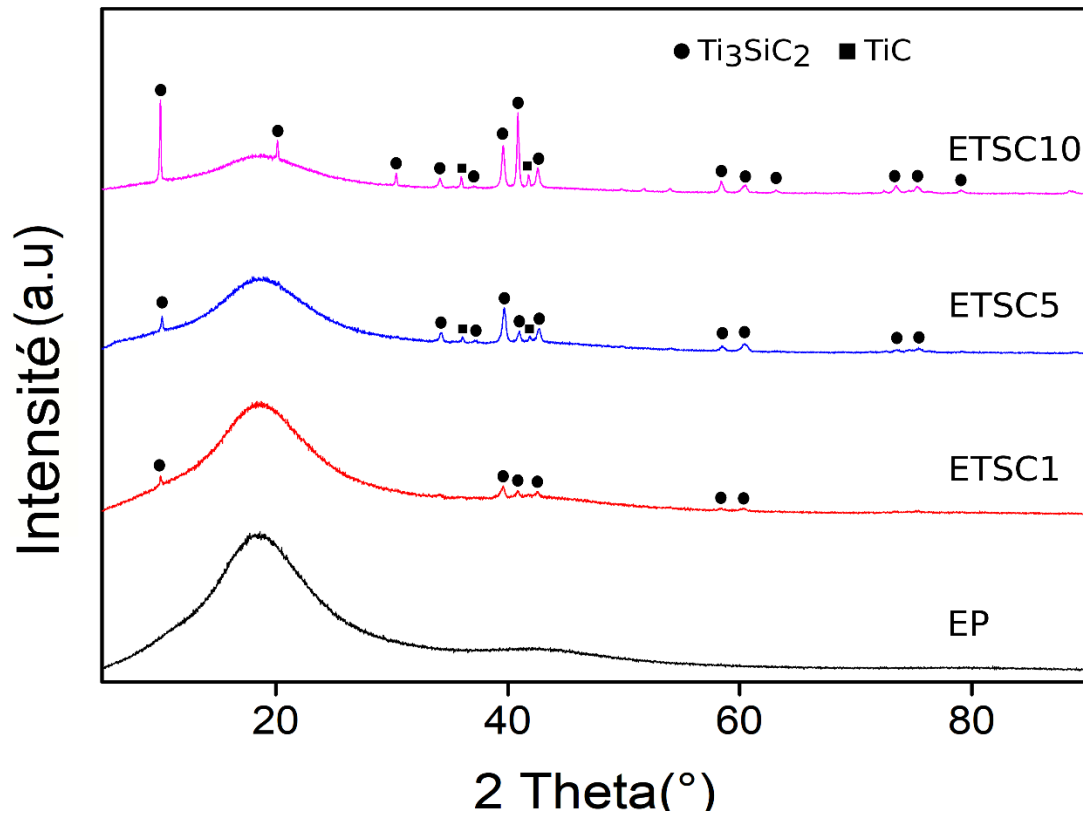


Figure IV. 19 : Diffractogrammes des rayons X des composites époxy/ Ti_3SiC_2 .

IV.2.4.3 Topographie de surface des composites Époxy/ Ti_3SiC_2

La rugosité des surfaces polies des composites époxy/ Ti_3SiC_2 a été évaluée à l'aide d'un profilomètre 2D en mesurant le paramètre R_a (Rugosité arithmétique moyenne) de chaque échantillon. Les résultats obtenus sont illustrés dans le tableau IV.4.

Tableau IV.12: Résultats de mesure de la rugosité arithmétique moyenne (R_a) des composites époxy/ Ti_3SiC_2 .

Échantillon	R_a
EP	1.4
ETSC1	0.7
ETSC5	0.5
ETSC10	0.4

Il est possible de constater que la résine époxy pure présente la rugosité de surface la plus élevée. À mesure que la concentration de Ti_3SiC_2 augmente, les surfaces des composites

époxy deviennent plus lisses après polissage. Ces résultats ont été confirmés lors de l'examen des surfaces des composites à l'aide d'un microscope 3D dans le cadre de l'étude tribologique. Un phénomène similaire a été observé lorsque des feuillets de graphène ont été incorporés dans la résine époxy [233]. La réduction de la rugosité de surface a été liée à l'augmentation de la rigidité des composites, ce qui entraîne une élimination plus facile des aspérités de surface.

IV.2.5 Propriétés physique et mécanique des composites époxy/Ti₃SiC₂

IV.2.5.1 Fraction volumique de porosité et microdureté Vickers (Hv) des composites époxy/Ti₃SiC₂.

La Figure IV.20a montre une photographie numérique des composites fabriqués. La couleur et la texture uniformes témoignent d'une dispersion efficace du renfort, tandis que l'absence de défauts visibles, tels que des fissures, des vides ou des bulles, suggère une polymérisation optimale et une forte adhérence entre le renfort et la matrice. Pour confirmer ces observations visuelles, les densités théoriques et expérimentales ont également été calculées.

Les courbes de densité représentées dans la Figure IV.20a indiquent une augmentation des densités théoriques et expérimentales à mesure que la teneur en charge augmente dans la matrice. La légère déviation observée entre les valeurs calculées et expérimentales suggère l'existence de vides et de pores formés pendant le processus de fabrication des composites. Il est largement reconnu qu'une faible fraction volumique de porosité est indicative de composites de haute qualité. La Figure V.20b montre qu'à mesure que la teneur en Ti₃SiC₂ augmente, la fraction volumique de porosité augmente également. Néanmoins, cette fraction est restée faible (inférieure à 5 %), ce qui est considéré comme acceptable et ne devrait pas affecter les propriétés des composites époxy/Ti₃SiC₂ [234]. Le faible niveau de porosité valide la simplicité et la praticité de cette approche pour la fabrication de composites de haute qualité (Figure IV.20a).

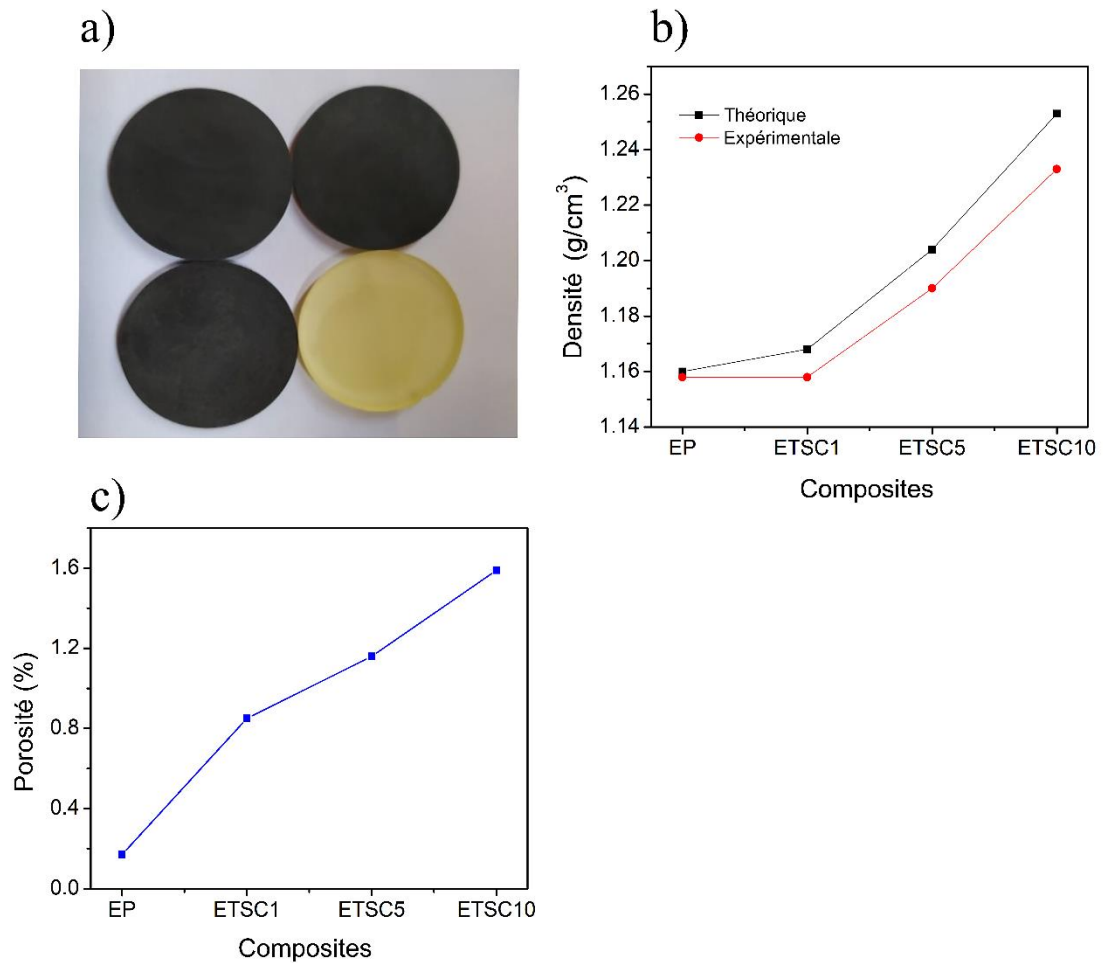


Figure IV.20 : Densités théoriques et expérimentales des composites, (b) Fraction volumique de porosité, (c) Photographie numérique des composites époxy/ Ti_3SiC_2 .

IV.5.2.2 Microdureté Vickers (Hv) des composites époxy/ Ti_3SiC_2 .

La Figure IV.21 illustre la variation de la microdureté des composites à base d'époxy en fonction de la concentration massique de Ti_3SiC_2 . On observe que la dureté augmente avec l'incorporation de Ti_3SiC_2 dans la matrice époxy. L'époxy pur présente la plus faible valeur de microdureté (17,44 Hv), qui atteint environ 22,79 Hv pour l'ETSC10, soit une amélioration de 30,67 %. Le Ti_3SiC_2 présente une dureté Vickers varie de 2-8 GPa [235]. Il a été rapporté dans la littérature que l'incorporation de Ti_3SiC_2 dans des matrices polymères entraîne une amélioration de la dureté [14], [16], [20]. De plus, une dispersion adéquate du Ti_3SiC_2 dans la matrice époxy a entraîné une diminution de l'espacement entre les particules de Ti_3SiC_2 . Cependant, lors des mesures de microdureté, les particules de Ti_3SiC_2 entrent en contact les unes avec les autres, formant une barrière contre la force appliquée. Ainsi, à mesure que la concentration en Ti_3SiC_2 augmente, la résistance à la pénétration augmente

également. Ces résultats s'alignent avec les résultats de recherches mentionnées précédemment [236],[237].

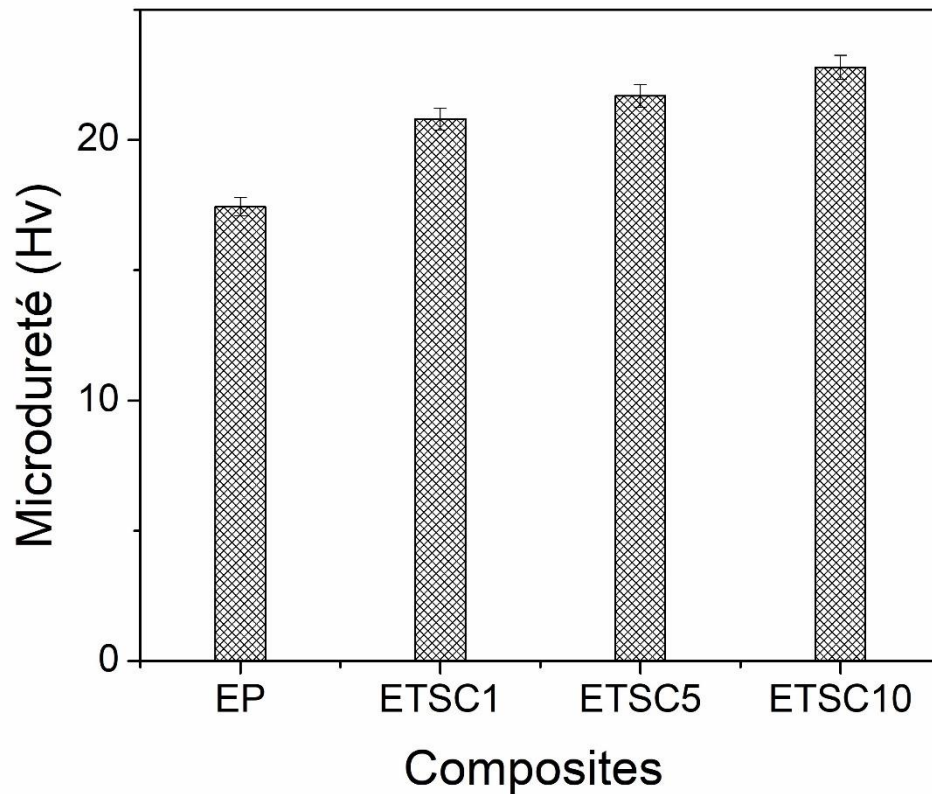


Figure IV.21 : Évolution de la microdureté Vickers des composites en fonction des concentrations en poids de Ti_3SiC_2 .

IV.2.6 Propriétés tribologiques des composites époxy/ Ti_3SiC_2

VII.2.6.1 Comportement au frottement et à l'usure des composites époxy/ Ti_3SiC_2

Les courbes de frottement des composites à base d'époxy en fonction de la distance parcourue sous différentes charges normales sont représentées dans la Figure IV.22. On observe que l'époxy pure présente systématiquement un coefficient de frottement plus élevé sous diverses charges appliquées. Cependant, les valeurs moyennes de coefficient de frottement montrent une dépendance à la charge appliquée. En effet, le coefficient de frottement diminue à mesure que la charge augmente, ce qui est en accord avec des études antérieures [77],[76]. Le coefficient de frottement moyen de l'époxy pur a été mesuré à 0,58, 0,55 et 0,52 sous des charges normales respectives de 5N, 7N et 10N (Figure IV.22b, d et f).

Par rapport à l'époxy pur, les composites époxy ont montré un coefficient de frottement plus faible et une tendance similaire concernant la dépendance du coefficient de frottement à la charge normale appliquée. À l'exception de l'ETSC1, qui a affiché un coefficient de frottement instable caractérisé par des fluctuations cycliques (augmentations et diminutions), notamment sous des charges normales de 5N et 7N, les autres composites époxy (ETSC5 et ETSC10) ont démontré un comportement stable. Une réduction significative du coefficient de frottement a été obtenue en incorporant 10 % en poids de Ti_3SiC_2 dans la matrice époxy. Les valeurs moyennes du coefficient de frottement ont été mesurées à 0,44, 0,33 et 0,29, représentant des réductions de 17 %, 27 % et 43 % respectivement, sous des charges de 5N, 7N et 10N, en comparaison avec l'époxy pure. Ces résultats démontrent le comportement autolubrifiant des composites à base d'époxy amélioré par l'incorporation de particules de Ti_3SiC_2 .

Tableau IV.13 : Résultats des tests tribologiques des composites époxy/ Ti_3SiC_2 .

Échantillons	5N		7N		10N	
	μ	$\text{WR}_s(\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m})$	μ	$\text{WR}_s(\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m})$	μ	$\text{WR}_s(\times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m})$
EP	0,58	96,64	0,55	164,63	0,52	215,47
ETSC1	0,46	27,57	0,49	52,26	0,44	66,07
ETSC5	0,53	27,96	0,48	54,09	0,45	61,65
ETSC10	0,44	Négligeable	0,33	Négligeable	0,29	Négligeable

Les histogrammes du taux d'usure (Figure IV.24b-f) illustrent l'amélioration significative de la résistance à l'usure après l'incorporation de particules de Ti_3SiC_2 dans la résine époxy. Les composites époxy/ Ti_3SiC_2 ont montré un taux d'usure plus faible par rapport à l'époxy pure. Notamment, l'incorporation de seulement 1 % en poids de Ti_3SiC_2 dans l'époxy a entraîné une réduction de plus de trois fois du taux d'usure par rapport à la matrice non renforcée. L'excellente résistance à l'usure a été particulièrement évidente pour l'ETSC10. Le taux d'usure spécifique a diminué de $96,39 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m}$, $164,63 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m}$, et $215,47 \times 10^{-6} \text{mm}^3/\text{N.m}$ sous des charges normales de 5N, 7N et 10N respectivement pour l'époxy pure. Cependant, le taux d'usure spécifique d'ETSC10 n'a pas pu être quantifié. Une amélioration comparable de l'usure a été observée par Gupta et al. [20]

après l'incorporation d'une fraction volumique élevée de particules de Ti_3SiC_2 MAX dans une matrice époxy. Les résultats des tests tribologiques sont présentés dans le tableau IV.5.

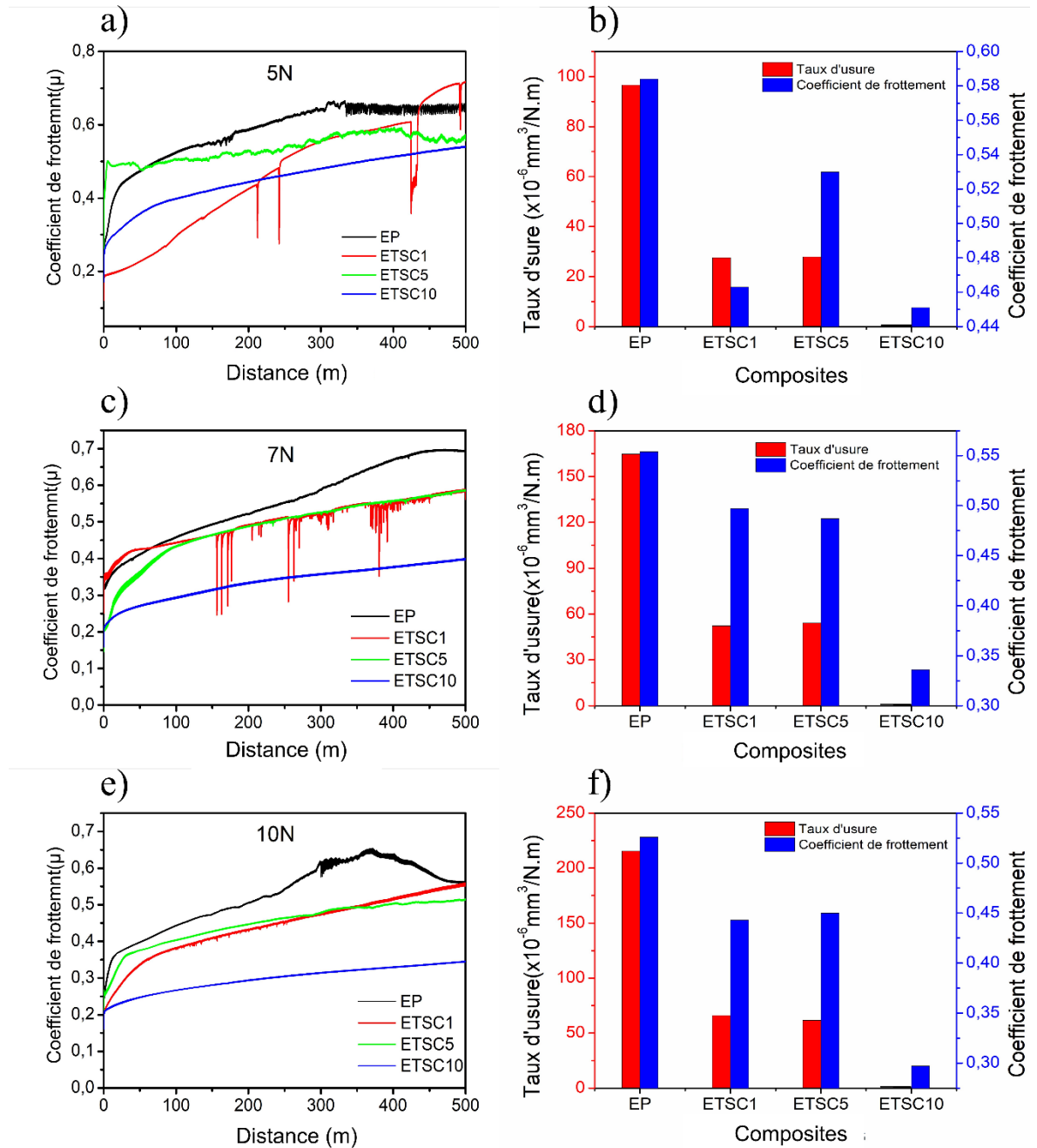


Figure IV.22 : Courbes de frottement, coefficient de frottement moyen et taux d'usure spécifique des composites époxy/ Ti_3SiC_2 sous une charge normale de (a-b) 5 N, (c-d) 7 N, et (e-f) 10 N.

L'effet des différents additifs (lubrifiant solide) sur les propriétés tribologiques de la résine époxy est illustré dans le tableau IV.6. Ce qui distingue la tribologie des polymères

de celle des métaux et des céramiques, c'est le fait que les polymères sont très sensibles aux paramètres du tribosystème. Par conséquent, il est difficile de comparer ces résultats. Cependant, on peut constater que l'ajout de différents renforts à la résine époxy entraîne une réduction significative du frottement et de l'usure. En tenant compte les paramètres du tribosystème, nous observons clairement la supériorité de l'introduction d'une faible fraction massique de Ti_3SiC_2 dans l'amélioration des propriétés antifriction et anti-usure de la résine époxy, mettant en valeur les résultats obtenus dans notre travail.

Antagoniste	Contrepartie	Renfort	Conditions	W_R ($\text{mm}^3/\text{N.m}$)	μ	réf
Disque en Inconel	Époxy/ Ti_3SiC_2	32% en volume de Ti_3SiC_2	Pion sur disque, 5N, et 50cm/s	Négligeable	0.42	[20]
Disque en Alumine				$4,4 \times 10^{-5}$	0.48	
Bille 100Cr6	Époxy/graphite (revêtement)	10% en poids de Graphite	Bille sur plat (alternatif), 1Hz, et 10N	Réduit par 83%	0.42	[238]
Bille GCr15	Époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ MXène	30%-90% en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$	Bille sur plat, 4mm/s, 1N et 5N	NA	0.42	[182]
				$1,2 \times 10^{-4}$	0.39	
Bille GCr15	Époxy/ NbSe_2	10%-30 en poids de NbSe_2	Bille sur disque, 0.033m/s, 10N-30N	$1,48 \times 10^{-7}$	0.062	[209]
Ce travail	Époxy/ Ti_3SiC_2	1%-10% en poids	Bille sur disque,	Négligeable	0.44	
			40cm/s,		0.33	
			5N, 7N, et 10N		0.29	

Tableau IV.14: Résumé des différents résultats du système tribologique époxy/lubrifiant solide.

L'amélioration substantielle des propriétés tribologiques de l'époxy peut être attribuée à plusieurs facteurs, notamment la capacité d'autolubrification du Ti_3SiC_2 et l'excellente compatibilité chimique entre les particules de Ti_3SiC_2 et la matrice époxy. De plus, le renforcement de la matrice époxy permet aux composites époxy/ Ti_3SiC_2 de supporter des contraintes de cisaillement élevées et de réduire la déformation plastique, conduisant ainsi à une résistance à l'usure supérieure [18],[239]. Des observations supplémentaires seront détaillées dans les sections suivantes.

IV.2.6.2 Étude comparative des propriétés tribologiques des composites époxy renforcés par Ti_3SiC_2 et de carbure de titane TiC

Le carbure binaire (TiC) a démontré un potentiel prometteur en tant que charge pour améliorer les propriétés mécaniques et tribologiques des polymères[240], [241]. Compte tenu des similitudes entre les carbures et nitrures ternaires (phases MAX) et leurs phases binaires, il est particulièrement crucial de comparer le TiC et le Ti_3SiC_2 afin d'évaluer leur efficacité dans la réduction du frottement et de l'usure de la résine époxy. Pour cette étude, 10 % en poids de particules de TiC ont été incorporés dans la matrice époxy en utilisant la même méthode de synthèse décrite dans la section II.5.2. Le composite époxy-TiC a été désigné sous le code ETiC10.

IV.2.6.2.1 Microstructure du composite époxy/TiC

Les micrographies MEB de la figure IV.23 montrent la microstructure du composite époxy-TiC. On observe que les particules de TiC sont bien dispersées dans la matrice époxy. Aucun pore ni fissure n'est visible, confirmant ainsi que le composite époxy/TiC a été élaboré avec succès. Les images MEB à fort grossissement ont révélé que les particules de TiC présentent une faible adhésion interfaciale avec la matrice époxy. Ce phénomène peut s'expliquer par la faible énergie de surface du TiC, rendant difficile l'adhésion avec des polymères à haute énergie de surface, tels que l'époxy [242],[243]. Par conséquent, une modification de surface des particules de TiC peut être nécessaire.

IV.2.6.2.2 Comportement au frottement et à l'usure de l'EP0, ETiC10 et d'ETSC10

La figure IV.24 illustre le comportement au frottement de l'époxy pur, ainsi que des composites ETSC10 et ETiC10, sous différentes charges normales (5N, 7N et 10N). Les

composites époxy-TiC ont présenté un régime permanent (steady state) avec des fluctuations notables, notamment sous les charges de 5N et 7N (Figure V.24.a, b). Sous une charge plus élevée (10N), le coefficient de frottement présente un comportement similaire à celui observé à des charges plus faibles. À mesure que la distance augmente le coefficient de frottement tend à se stabiliser à une valeur supérieure, avec des fluctuations significativement réduites (Figure IV.24c). Les composites ETSC10 et ETiC10 ont démontré des propriétés antifriction améliorées par rapport à l'époxy pur, à l'exception de l'ETiC10 sous une charge de 10N. notamment, le Ti_3SiC_2 a montré un avantage significatif sur le TiC dans la réduction du coefficient de la résine époxy (figure IV.24d-f).

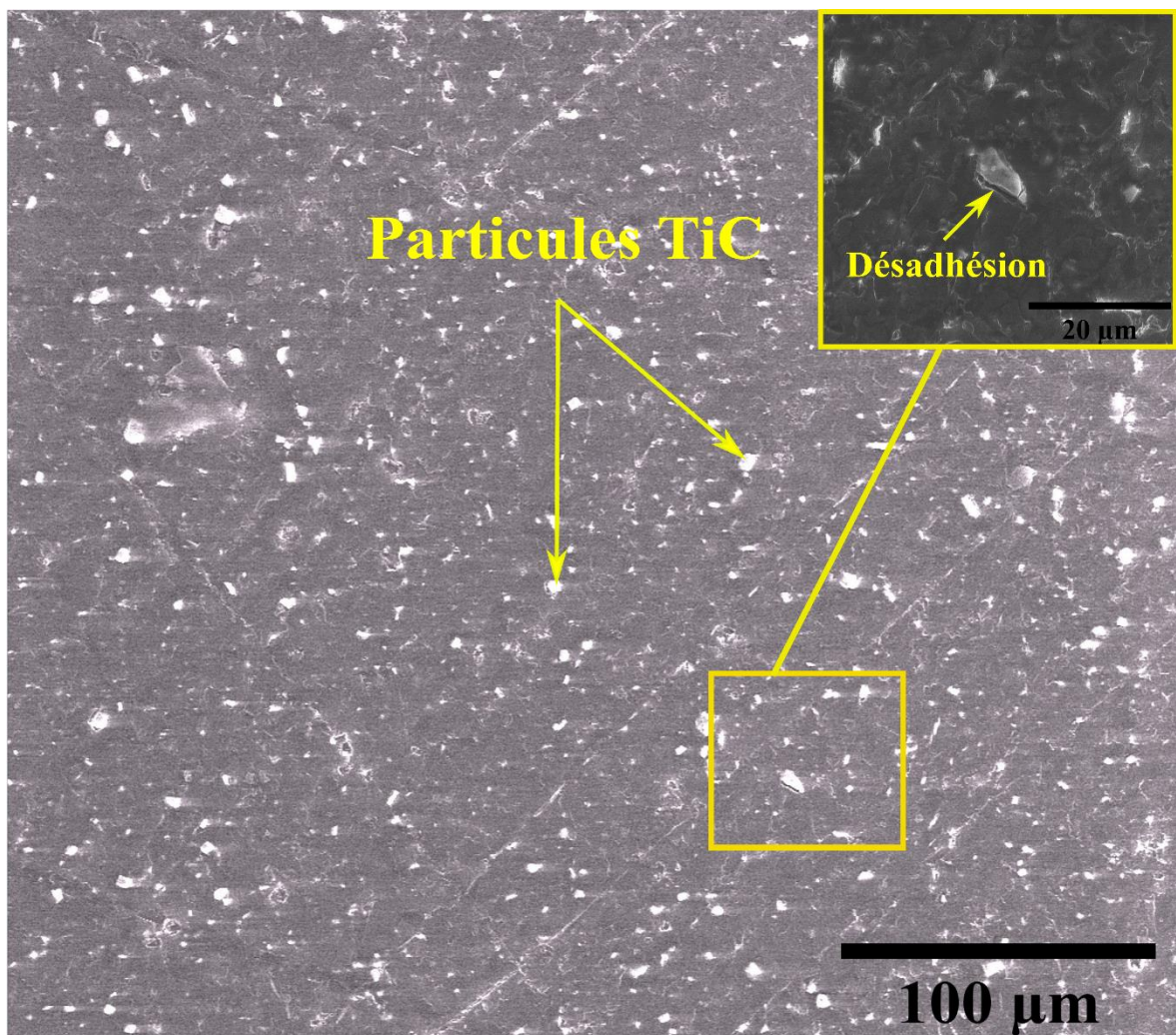


Figure IV.23 : Microstructure du composite époxy renforcé par 10 % en poids de TiC.

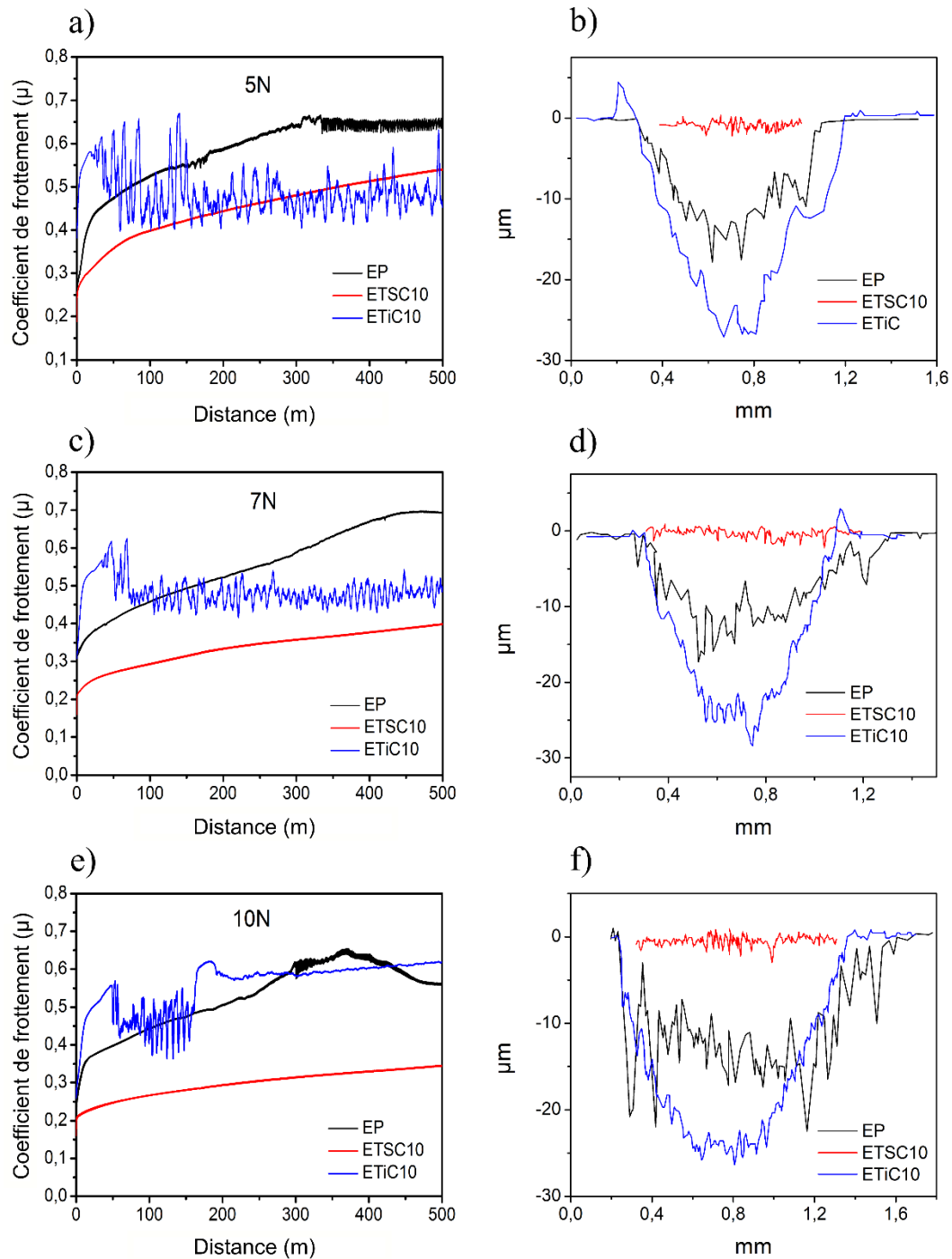


Figure IV.24 : (a-c) Courbes de frottement. (d-f) COF moyen et taux d'usure des composites et profils 2D des composites EP, ETiC et ETSC10 sous une charge normale de (g) 5 N, (h) 7 N, et (i) 10 N.

Les valeurs moyennes du coefficient de frottement et les taux d'usure spécifiques de l'EP, ETSC10 et ETiC10 sont résumés dans le tableau IV.7. Il a été observé que le taux d'usure spécifique de l'ETiC10 est nettement plus élevé que ceux de l'EP et de l'ETSC10, sous toutes les charges appliquées.

Tableau IV.15 : Valeurs moyennes du coefficient de frottement (μ) et des taux d'usure spécifiques (WR_s) de EP, ETiC10 et ETSC10.

Échantillons	5N		7N		10N	
	μ	$WR_s (\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m})$	μ	$WR_s (\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m})$	μ	$WR_s (\times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{N.m})$
EP	0,58	96,39	0,55	164,63	0,52	215,47
ETiC10	0,48	249,60	0,48	353,64	0,58	427,67
ETSC10	0,44	Négligeable	0,33	Négligeable	0,29	Négligeable

Les profils 2D des traces d'usure de l'ETiC10 dans la figure IV.24(g-i) apparaissent significativement plus large et plus profonds que ceux de l'EP et de l'ETSC10, confirmant ainsi ses performances anti-usure inférieures. Il a été constaté que les particules de TiC présentent une compatibilité chimique médiocre avec la matrice époxy. En conséquence, pendant le processus de frottement, ces particules dures se détachent, s'insèrent entre les surfaces de frottement et agissent comme un troisième corps abrasif, entraînant un taux d'usure plus élevé.

IV.2.6.2.3 Mécanismes d'usure

Afin de comprendre le comportement à l'usure des composites à base d'époxy, les traces d'usure de chaque échantillon ont été examinées au MEB et observées à l'aide d'un profilomètre optique 3D. Comme le montrent les Figures IV.25(a₁-c₁), des fissures substantielles et profondes, perpendiculaires à la direction de glissement, sont évidentes sur la surface usée de l'époxy pur. La résine époxy, avec sa structure moléculaire réticulée, est intrinsèquement fragile. Sous des sollicitations cycliques, cette fragilité favorise l'initiation et la propagation des fissures. De plus, des débris d'usure écrasés et des couches de transfert ont été observés, indiquant une usure adhésive due au ramollissement thermique de la surface du polymère pendant le processus de frottement. Cependant, en plus de l'usure par fatigue, l'usure par adhésion a également affecté les substrats. Avec l'augmentation de la charge normale, le nombre de fissures s'amplifie et la formation de couches de transfert

devient significative, entraînant des dommages importants au matériau et confirmant la faible résistance à l'usure de la résine époxy [77],[63].

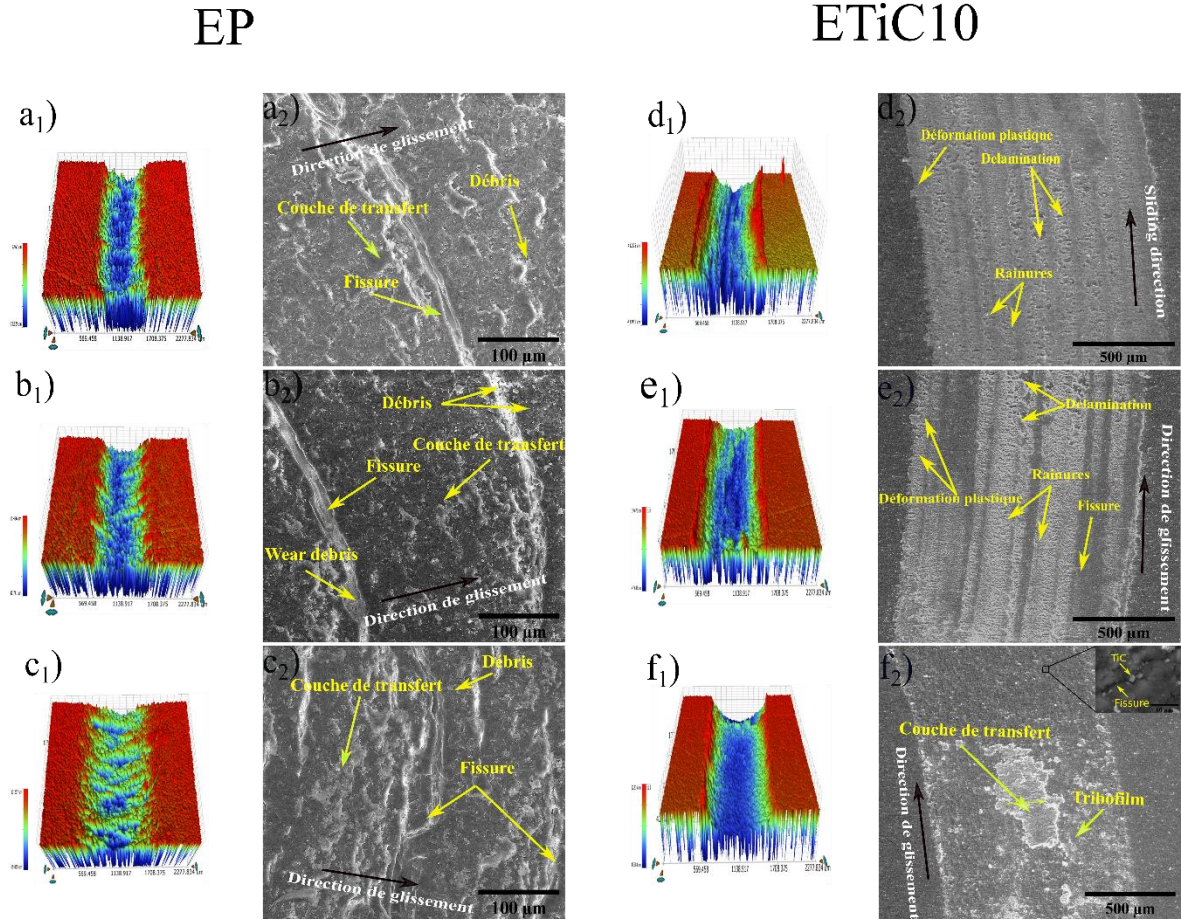


Figure IV.25 : Profilomètre optique 3D (basé sur l'interférométrie) et images MEB (mode ES) des surfaces usées de EP et ETiC10 sous des charges appliquées de (a₁-a₂, d₁-d₂) 5N, (b₁-b₂, e₁-e₂) 7N et (c₁-c₂, f₁-f₂) 10N.

Dans le cas du composite époxy-TiC, l'usure abrasive est le mécanisme prédominant sous de faibles charges normales (5N et 7N). Des rainures, des signes de délamination et des fissures sont observés sur les surfaces usées de l'ETiC10, comme le montre la figure IV.25(d₁-e₂). Les particules abrasives de TiC, piégées entre les surfaces en mouvement, peuvent se déplacer librement et pénétrer la surface du composite, entraînant des dommages importants et un taux d'usure élevé [244],[245]. Cela peut également contribuer aux fluctuations du comportement au frottement (Figure IV.23a-c). Il est évident qu'avec l'augmentation de la charge normale, la surface usée de l'ETiC10 devient relativement lisse, sans signes visibles d'effet abrasif (Figure IV.25f₁-f₂). En raison de la différence significative

de dureté entre le TiC et l'acier [246], les particules dures de TiC ont provoqué une usure sur la bille en acier, entraînant un transfert de matériau entre les premiers corps. Ce processus a conduit à la formation d'un tribofilm robuste sur la surface du composite, atténuant efficacement l'effet de l'usure abrasive par troisième corps. De plus, des couches de transfert et des fissures ont été observées sur la trace d'usure de l'ETiC10, indiquant une transition du mécanisme d'usure abrasive vers un mécanisme combinant adhésion et fatigue. L'analyse EDS confirme que le tribofilm formé pourrait être composé d'oxydes complexes de fer et de titane, tels que le TiO_2 et le Fe_2O_3 (figure IV.26).

Les surfaces usées de l'ETSC10, illustrées dans la figure IV.26, apparaissent plus lisses, confirmant l'effet lubrifiant du Ti_3SiC_2 et mettant en évidence la haute résistance à l'usure du composite époxy/ Ti_3SiC_2 (Figure IV.26a-f). Sous une charge normale de 5N (Figure IV.24a), le composite présente significativement moins de fissures. Avec l'augmentation de la charge normale, les fissures disparaissent complètement, et des débris d'usure écrasés apparaissent sur la surface usée de l'ETSC10 (Figure IV.26b). À des charges plus élevées (10N), la surface usée de l'ETSC10 est entièrement recouverte par un film comprimé (Figure IV.26c). La chaleur générée au cours de frottement induit un ramollissement thermique de la surface du composite, entraînant une légère usure adhésive. Ce processus s'accompagne d'une réduction significative du coefficient de frottement et du taux d'usure. Les images MEB à fort grossissement de la surface usée de l'ETSC10 sont montrées dans la figure IV.27a. On observe que le film comprimé formé sur la surface de glissement contient de fines particules de Ti_3SiC_2 , comme le confirme la spectroscopie à dispersion d'énergie des rayons X (EDS) (Figure IV.27b). Même dans la région du film comprimé, mise en évidence par le rectangle rouge dans la figure, où les particules fines ne sont pas visibles, la présence des éléments carbone, silicium et titane est révélée par la spectroscopie EDS (Figure IV.27c).

Lorsque les polymères glissent contre un antagoniste métallique ou polymérique, le transfert de matériau favorise le développement d'un film de transfert sur la surface de l'antagoniste, influençant significativement les propriétés tribologiques du système métal/polymère ou polymère/polymère. La formation d'un film de transfert entraîne une réduction notable du frottement et de l'usure. En revanche, la dégradation des propriétés antifriction et anti-usure est liée à la perte de ce film de transfert [247]. De nombreuses études suggèrent que l'incorporation des charges dans les matrices polymères améliore la stabilité et adhésion du film de transfert sur la surface métallique,

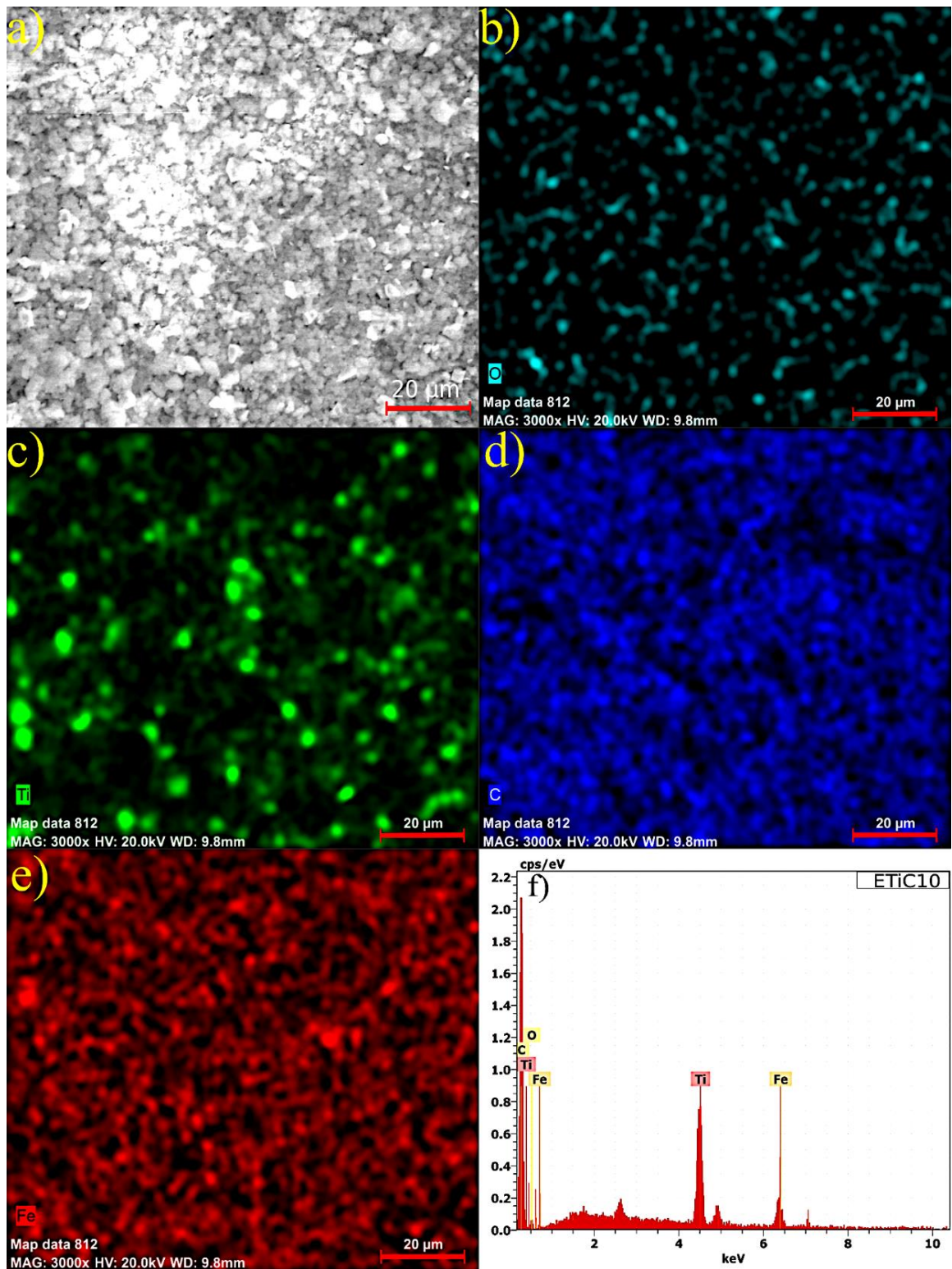


Figure IV.26 : Cartographies élémentaires EDS des éléments O, Ti, C et Fe sur la trace d'usure du composite ETiC10.

entraînant une amélioration significative des propriétés tribologiques [248]–[250]. Par exemple, l'ajout de graphite ou de CuS dans le PTFE réduit son taux d'usure d'un facteur de 80 à 100 fois [251].

En accord avec les investigations précédentes, le Ti_3SiC_2 a démontré sa capacité à améliorer l'adhérence et la stabilité du film de transfert lorsque des polymères frottent contre une contrepartie métallique [16]. Nous suggérons ici que l'usure adhésive légère favorise la formation d'un film comprimé sur la surface usée du composite, et facilitant ainsi le transfert du composite époxy/ Ti_3SiC_2 vers la bille en acier. Grâce à sa structure lamellaire et à son excellente compatibilité avec la résine époxy, le Ti_3SiC_2 peut se mélanger efficacement avec les couches d'époxy compactées, conférant au film de transfert une adhérence et stabilité remarquables sur la bille en acier [252]. Cela protège le composite époxy/ Ti_3SiC_2 des aspérités dures de la bille en acier, entraînant un contact composite/composite (auto-appairage) plutôt qu'un contact acier-composite. Comme précédemment rapporté, les polymères renforcés par le Ti_3SiC_2 présentent, dans des conditions d'auto-appairage une réduction significative du frottement et des propriétés d'usure améliorées[18],[253]. La présence du film compacté sur la surface usée du composite joue un rôle essentiel en favorisant un mouvement fluide entre les surfaces en contact. Par conséquent, à mesure que ce film devient continu, une réduction optimale du frottement est obtenue [254].

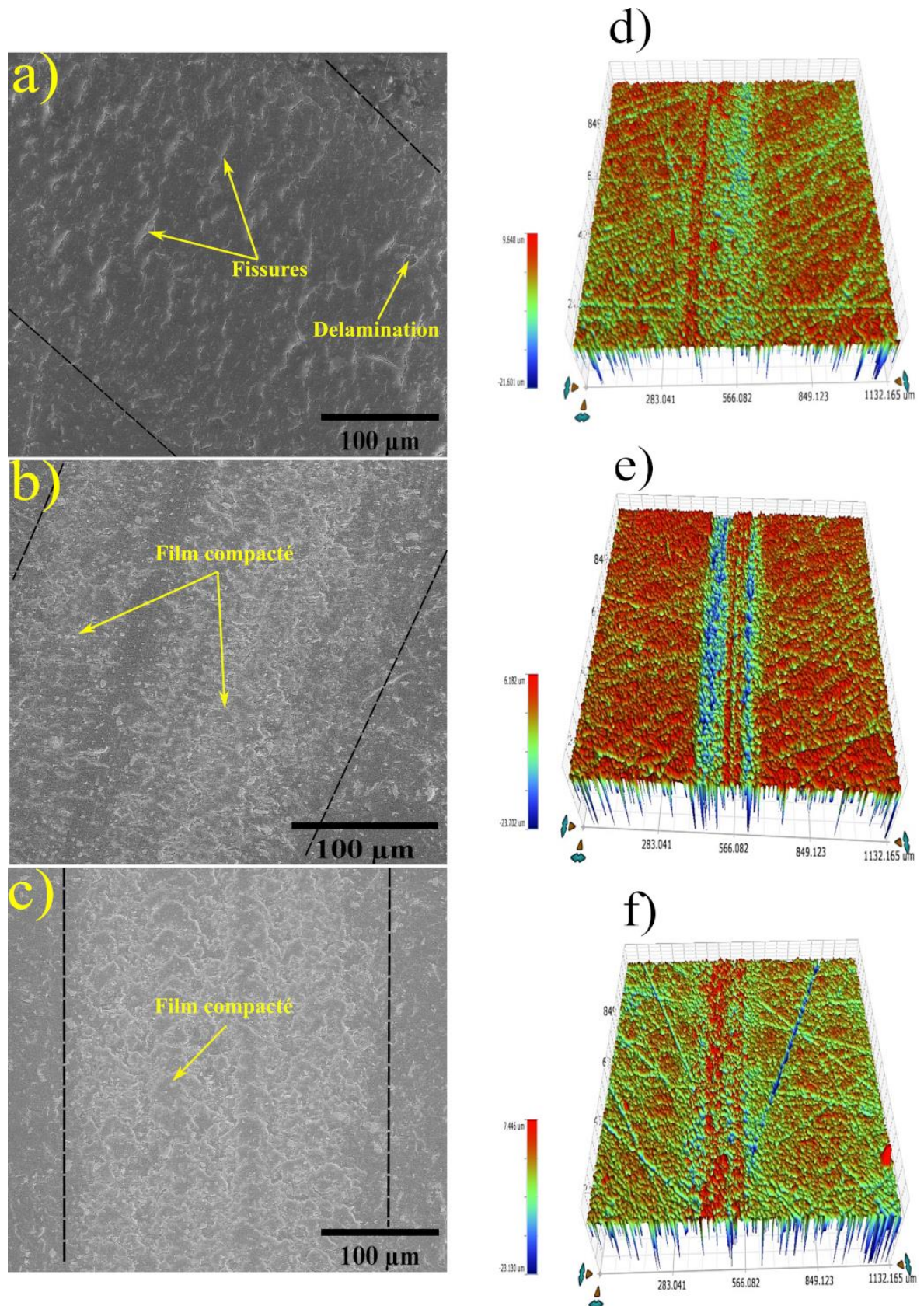


Figure IV.27 : (a-d), (b-e) et (c-f) Images MEB des surfaces usées de l'ETSC10 et leur profilomètre optique 3D correspondant sous des charges de 5 N, 7 N et 10 N respectivement.

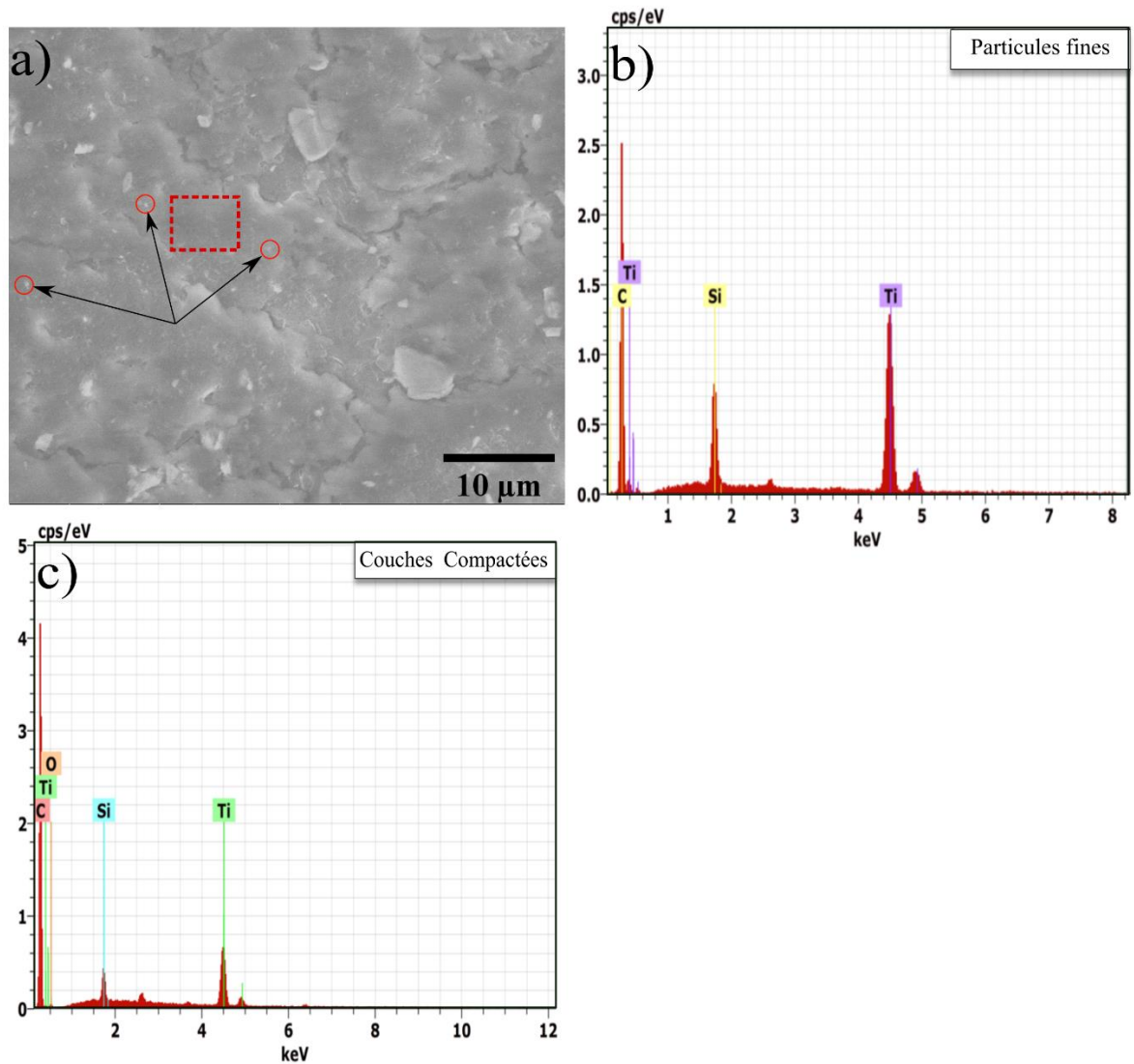


Figure IV.28 : Image MEB à fort grossissement de la surface usée de l'ETSC10 sous 10 N, avec les spectres EDS correspondant aux flèches noires et au cadre rouge respectivement dans la Figure V. 27b-c.

IV.2.6.2.4 Illustration schématique des mécanismes d'usure

Les mécanismes d'usure des composites à base d'époxy sont schématiquement illustrés dans la Figure IV.2. Contrairement au composite époxy/Ti₃SiC₂ (Figure IV26.c), l'époxy pur, en raison de sa structure réticulée tridimensionnelle, ne parvient généralement pas à développer un film de transfert stable au lorsqu'il est mis en contact avec des contreparties métalliques (Figure IV.28a). Cependant, l'usure résulte du chargement cyclique et de la formation suivie du détachement du film de transfert au niveau de la contrepartie métallique [63],[255]. Dans le cas des composites époxy/TiC (Figure IV.28b), la faible adhésion interfaciale entre les particules de TiC et la matrice époxy associée à leur forte

abrasivité, entraîne une altération significative de la surface métallique et une dégradation notable des propriétés tribologiques de la matrice époxy. Ces observations confirment l'incompatibilité du système tribologique époxy-TiC/acier [234].

Les photographies numériques présentées dans la Figure IV.29 illustrent la remarquable résistance à l'usure de composite époxy renforcé avec 10 % en poids de Ti_3SiC_2 . Les traces d'usure de composite sont quasiment invisibles à l'œil nu. En revanche, l'époxy pur et le composite ETiC10 affichent une résistance à l'usure nettement inférieure, avec des traces d'usure bien plus prononcées.

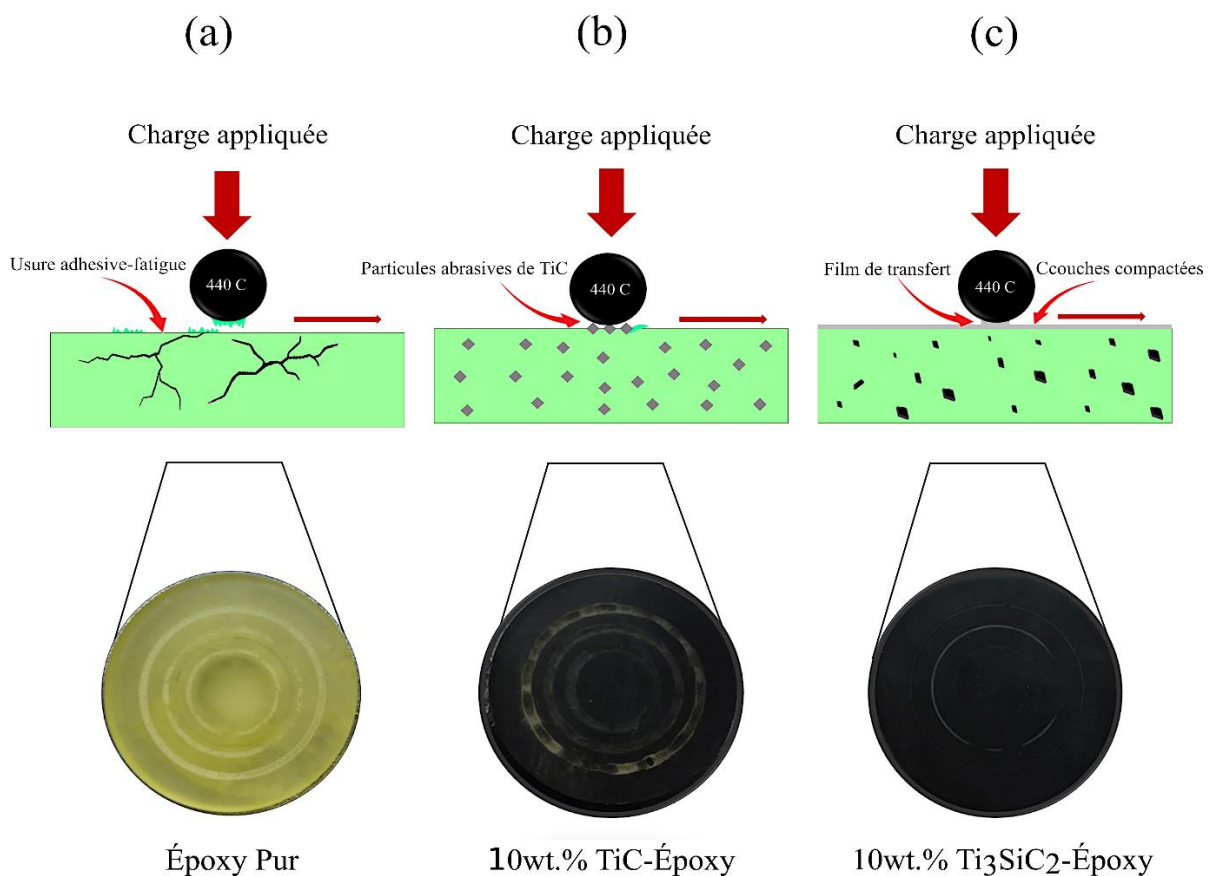


Figure IV.29 : Illustration schématique des mécanismes d'usure des composites à base d'époxy glissant contre une bille en acier 440C.

CONCLUSION

Des composites époxy/ Ti_3SiC_2 ont été fabriqués avec succès, et leurs propriétés tribologiques ont été étudiées. Les principales conclusions sont les suivantes :

- L'incorporation de Ti_3SiC_2 dans la matrice époxy n'a pas significativement affecté sa viscosité.
- Les analyses rhéologiques indiquent qu'à faible concentration en Ti_3SiC_2 (1 % et 5 % en poids), les composites présentent un comportement non newtonien similaire à celui de la résine époxy pure. Cependant, à des concentrations plus élevées (10% de Ti_3SiC_2), les composites exhibent un comportement pseudoplastique, caractérisé par une diminution de la viscosité apparente sous l'effet d'un cisaillement accru.
- La dispersion uniforme des particules de Ti_3SiC_2 dans la résine époxy démontre la forte cohésion entre le renfort et la matrice ainsi que la viabilité de la méthode de synthèse utilisée.
- L'incorporation de 10 % en poids de Ti_3SiC_2 dans l'époxy a entraîné une augmentation de la dureté de 30,67 %.
- Les composites époxy/ Ti_3SiC_2 ont démontré d'excellentes propriétés tribologiques. Par exemple, l'incorporation de seulement 1 % en poids a entraîné une réduction du taux d'usure de plus de trois fois.
- Le composite ETSC10 présente une excellente réduction du frottement et du taux d'usure, le coefficient de frottement ayant diminué de 43 %, et le taux d'usure n'a pas pu être quantifié.
- Les particules dures de TiC ont montré une faible compatibilité chimique avec la résine époxy, entraînant de faibles propriétés tribologiques.
- En plus de sa capacité d'auto-lubrification, le Ti_3SiC_2 peut bien se mélanger avec les couches de transfert, favorisant ainsi le développement d'un film de transfert sur la surface métallique opposée, ce qui a conduit à d'excellentes performances tribologiques.

Ces résultats mettent en évidence le potentiel de la phase MAX Ti_3SiC_2 en tant que renforcement hautement efficace pour les applications tribologiques à base d'époxy.

CONCLUSION GÉNÉRALE

Cette étude a démontré que l'incorporation de phases MAX (Ti_3SiC_2) et de MXène ($\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$) dans une matrice époxy améliore significativement ses propriétés tribologiques. Ces charges fonctionnelles se sont révélées efficaces pour le renforcement du polymère, grâce à leur bonne dispersion homogène dans la matrice époxy et à leur compatibilité favorable avec la résine. L'analyse des microstructures, des propriétés mécaniques et du comportement tribologique a confirmé la contribution déterminante de ces renforts à l'amélioration des performances globales du composite.

Pour les composites époxy renforcés par des MXènes $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ bidimensionnels, les résultats ont révélé que le $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$ a démontré une excellente dispersion au sein de la matrice grâce à la modification de sa surface par MTHPA. Une légère diminution de la dureté en raison des défauts structuraux introduits lors du processus de fabrication des nanocomposites et à la consommation de l'agent de durcissement de l'époxy par les MXènes, ce qui a affecté la densité du réseau de réticulation de l'époxy. Cependant, la résistance à l'usure des composites époxy a été considérablement améliorée par l'incorporation de seulement 0,2 % en poids de $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$. Cette amélioration est principalement attribuée à l'excellente adhésion interfaciale à l'interface époxy/ $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, facilitée par l'autofonctionnalisation des MXènes lors de leur délamination dans l'agent durcissant de l'époxy et par la présence de groupes fonctionnels hydroxyle sur les feuillets de MXènes. De plus, la nature froissée des MXènes fabriqués a favorisé un verrouillage mécanique entre la charge et la matrice, contribuant à une résistance exceptionnelle à l'usure.

Contrairement au MXène $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x$, le Ti_3SiC_2 a révélé une excellente compatibilité avec la résine époxy sans nécessiter de traitement ou modification de surface. L'incorporation de 10 % en poids de Ti_3SiC_2 dans l'époxy a entraîné une augmentation de la dureté de 30,67 %. Par ailleurs, même à faibles concentrations, l'ajout de Ti_3SiC_2 a significativement amélioré les propriétés mécaniques et tribologiques de la résine époxy. L'ensemble des composites époxy/ Ti_3SiC_2 fabriqués ont présenté un comportement autolubrifiant. L'incorporation de seulement 1 % en masse de Ti_3SiC_2 a permis d'augmenter la résistance à l'usure de la résine époxy de plus de trois fois. Les meilleures performances tribologiques ont été obtenues avec 10 % en masse de Ti_3SiC_2 , où le coefficient de frottement a été réduit de 43 %, et le taux d'usure est devenu négligeable par rapport à l'époxy pure. Ces améliorations résultent de la

cohérence exceptionnelle entre les phases MAX Ti_3SiC_2 et la matrice époxy, ainsi que de la structure en couches du Ti_3SiC_2 . La charge s'est intégrée efficacement à l'époxy, favorisant le développement de films antifriction et anti-usure sur les surfaces en contact.

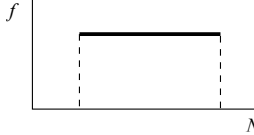
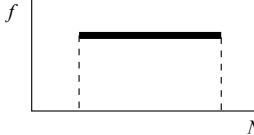
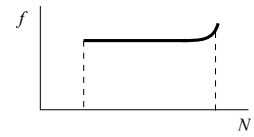
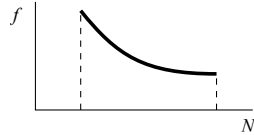
Bien que les phases MAX, en tant que céramiques ternaires, partagent certaines similitudes avec leurs carbures binaires correspondants, l'étude comparative des propriétés tribologiques des composites époxy/ Ti_3SiC_2 et époxy/ TiC a mis en évidence l'efficacité et la supériorité du Ti_3SiC_2 dans la réduction du frottement et l'amélioration de la résistance à l'usure de la résine époxy par rapport au carbure de titane (TiC). L'incorporation de TiC , en raison de sa forte abrasivité et de sa faible compatibilité avec l'époxy, a entraîné une réduction drastique de la résistance à l'usure. À l'inverse, le Ti_3SiC_2 a non seulement amélioré les performances tribologiques, mais également renforcé les propriétés mécaniques de la résine époxy.

Cette étude met en évidence l'efficacité des phases MAX et des MXènes en tant que charges fonctionnelles pour réduire le frottement et l'usure dans les composites à base de polymères. Ces résultats suggèrent des pistes potentielles pour le développement de matériaux performants adaptés aux dispositifs industriels et aux applications fonctionnelles.

ANNEXES

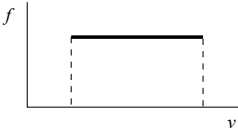
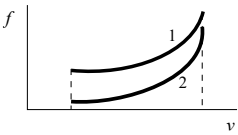
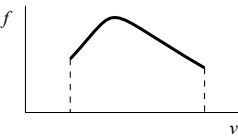
ANNEXE 1

Effet de la charge appliquée lors de glissement sur le coefficient de frottement de certains polymères :

Matériaux/Charge appliquées	Représentation graphique
2-15N Acier-Polymère (PTFE, PFCE, PVC, PVDC, PE)	
10-40N Acier-Polymère (PTFE, PC, PMMA, PE)	
10-100N Acier-Polymère (PTFE, Nylon, PE)	
Théorique Acier-caoutchouc	

ANNEXE 2

Effet de vitesse de glissement sur le coefficient de frottement de certains polymères :

Matériaux/Vitesse de glissement	Représentation graphique
0,01-1,0 cm/s Acier-Polymère (PTFE, PC, PMMA, PE)	
0,1-10 cm/s Acier-Polymère (1- Nylon, 2-PTFE)	
10 ⁻⁵ -10 cm/s Acier-Polymère (PTFE)	

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVEATIONS

μ : COF (coefficient de frottement)

F_T : Force tangentiel

F_N : Force normale

$A_{\text{adhésion}}$: composante d'adhésion

$F_{\text{déformation}}$: composante de déformation

W_{AB} : l'énergie d'adhésion entre deux solides

σ_u : la contrainte à la rupture

ε_u : la vitesse de déformation

m : mètre

cm : centimètre

N : Newton

PMMA : Polyméthacrylate de méthyle (Polymethyl methacrylate)

PEEK: Polyétheréthercétone (Polyether ether ketone)

POM: Polyoxyméthylène (Polyoxymethylene)

PP: Polypropylène (Polypropylene)

PS: Polystyrène (Polystyrene)

PTFE: Polytétrafluoroéthylène (Polytetrafluoroethylene)

PE: Polyéthylène (Polyethylene)

PVC: Polychlorure de vinyle (Polyvinyl chloride)

PAEK: Polyaryléthercétone (Polyaryletherketone)

UHMWPE : Polyéthylène de masse molaire très élevée (Ultra-high-molecular-weight polyethylene)

EP: Résine époxy (Epoxy resin)

DGEBA : Diglycidyl éther de bisphénol A

MTHPA : Anhydride méthyltétrahydrophthalique

K : La rigidité latérale du contact

DDM : Diaminodiphénylméthane

MoS₂ : disulfure de molybdène (Molybdenum disulfide)

HF : acide fluorhydrique (Fluorure d'hydrogène)

PAO8 : Polyalphaolefin 8 (Polyalphaoléfine 8)

hBN : Nitrure de bore hexagonal (hexagonal Boron Nitride)

LDH : Hydroxyde double lamellaire (Layered Double Hydroxide)

GO: Oxyde de graphène (Graphene Oxide)

AFM : Microscopie à Force Atomique (Atomic Force Microscopy)

MEB : Microscopie électronique à balayage (Scanning Electron Microscopy)

MET: Microscopie électronique en transmission (Transmission Electron Microscopy)

IRTF: Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

DRX: Diffraction des rayons X (X-ray Diffraction)

EDS: Spectroscopie à dispersion d'énergie (Energy Dispersive Spectroscopy)

ρ_{exp} : Densité expérimentale

ρ_{Th} : Densité théorique

P_f : Fraction volumique de porosité

W_R : Wear rate (Taux d'usure)

Ra : Rugosité arithmétique moyenne

G' : Module de stockage

G'' : Module de perte

Tribofilm: Tribological film (Film tribologique).

RÉFÉRENCES

- [1] A. Abdelbary, “Wear of Polymers and Composites,” 2015.
- [2] R. M. Ronchi, J. T. Arantes, and S. F. Santos, “Synthesis, structure, properties and applications of MXenes: Current status and perspectives,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 15, pp. 18167–18188, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.06.114.
- [3] K. Friedrich, “Polymer composites for tribological applications,” *Adv. Ind. Eng. Polym. Res.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–39, 2018, doi: 10.1016/j.aiepr.2018.05.001.
- [4] I. O. Oladele, T. F. Omotosho, and A. A. Adediran, “Polymer-Based Composites: An Indispensable Material for Present and Future Applications,” *Int. J. Polym. Sci.*, vol. 2020, 2020, doi: 10.1155/2020/8834518.
- [5] H. Zhang, Z. Zhang, and K. Friedrich, “Effect of fiber length on the wear resistance of short carbon fiber reinforced epoxy composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 67, no. 2, pp. 222–230, 2007, doi: 10.1016/j.compscitech.2006.08.001.
- [6] M. Berber *et al.*, “Wear and friction behavior of wrinkled-Ti₃C₂Tx /epoxy composites,” <https://doi.org/10.1177/00219983241292770>, Oct. 2024, doi: 10.1177/00219983241292770.
- [7] J. nian Yang, Y. xuan Xu, S. bin Nie, X. song Feng, and L. Jiang, “Effect of organic-modified nickel phyllosilicates on the tribological, mechanical and thermal properties of epoxy composites,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 14, pp. 692–702, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.06.101.
- [8] H. Aghamohammadi, A. Heidarpour, R. Jamshidi, and O. Bayat, “Tribological behavior of epoxy composites filled with nanodiamond and Ti₃AlC₂ [sbnd]TiC particles: A comparative study,” *Ceram. Int.*, vol. 45, no. 7, pp. 9106–9113, 2019, doi: 10.1016/j.ceramint.2019.01.249.
- [9] Y. Zhu, L. Sun, M. Li, H. Wang, and N. Bao, “A Novel Sweating-Lubricating

- Epoxy Composite Coating Filled with Ionic Liquid-Incorporated Hollow Silica Microspheres,” *Tribol. Trans.*, vol. 62, no. 2, pp. 145–153, Mar. 2019, doi: 10.1080/10402004.2018.1447716.
- [10] G. Pan, Q. Guo, J. Ding, W. Zhang, and X. Wang, “Tribological behaviors of graphite/epoxy two-phase composite coatings,” *Tribol. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 1318–1325, 2010, doi: 10.1016/j.triboint.2009.12.068.
- [11] M. W. Barsoum, “MAX phases : properties of machinable ternary carbides and nitrides,” p. 421, 2013.
- [12] M. Naguib *et al.*, “Two-dimensional nanocrystals produced by exfoliation of Ti₃AlC₂,” *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 37, pp. 4248–4253, Oct. 2011, doi: 10.1002/ADMA.201102306.
- [13] L. Verger, V. Natu, M. Carey, and M. W. Barsoum, “MXenes: An Introduction of Their Synthesis, Select Properties, and Applications,” *Trends Chem.*, vol. 1, no. 7, pp. 656–669, Oct. 2019, doi: 10.1016/J.TRECHM.2019.04.006.
- [14] K. V Mahesh, S. Balanand, R. Raimond, A. P. Mohamed, and S. Ananthakumar, “Polyaryletherketone Polymer Nanocomposite Engineered with Nanolaminated,” *J. Mater.*, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.06.034.
- [15] H. Zhang *et al.*, “Preparation, mechanical and anti-friction performance of MXene/polymer composites,” *Mater. Des.*, vol. 92, pp. 682–689, 2016, doi: 10.1016/j.matdes.2015.12.084.
- [16] J. Xu, H. Yan, and D. Gu, “Friction and wear behavior of polytetrafluoroethene composites filled with Ti₃SiC₂,” *Mater. Des.*, vol. 61, no. April, pp. 270–274, 2014, doi: 10.1016/j.matdes.2014.04.069.
- [17] S. Gupta and M. F. Riyad, “Synthesis and tribological behavior of novel UHMWPE-Ti₃SiC₂ composites,” *Polym. Compos.*, vol. 39, no. 1, pp. 254–262, Jan. 2018, doi: 10.1002/PC.23925.
- [18] S. Ghosh, R. Dunnigan, and S. Gupta, “Synthesis and tribological behavior of novel wear-resistant PEEK – Ti₃SiC₂ composites,” vol. 0, no. 0, pp. 1–7, 2016, doi: 10.1177/1350650116648868.
- [19] S. Javaid, M. Dey, N. Kaabouch, and S. Gupta, “On the potential of

- polyetheretherketone matrix composites reinforced with ternary nanolaminates for tribological and biomedical applications,” no. April 2020, 2021, doi: 10.1002/app.49980.
- [20] S. Gupta, T. Hammann, R. Johnson, and M. F. Riyad, “Tribological behavior of novel Ti_3SiC_2 (natural nanolaminates)-reinforced epoxy composites during dry sliding,” *Tribol. Trans.*, vol. 58, no. 3, pp. 560–566, 2015, doi: 10.1080/10402004.2014.996308.
- [21] S. S. Vaisakh, K. V. Mahesh, S. Balanand, and Metz, “MAX phase ternary carbide derived 2-D ceramic nanostructures [CDCN] as chemically interactive functional fillers for damage tolerant epoxy polymer nanocomposites,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 21, pp. 16521–16531, Feb. 2015, doi: 10.1039/C4RA16518G.
- [22] G. Salomon, “Application of Systems Thinking to Tribology,” *ASLE Trans.*, vol. 17, no. 4, pp. 295–299, 1974, doi: 10.1080/05698197408981469.
- [23] F. K. Ko, *Friction of polymer solutions*, vol. 11, no. 5. 1968. doi: 10.1016/0043-1648(68)90674-1.
- [24] J. N. Israelachvili, “Friction and Lubrication Forces,” *Intermol. Surf. Forces*, pp. 469–499, 2011, doi: 10.1016/B978-0-12-375182-9.10018-1.
- [25] R. T. Spurr, “The friction of polymers,” *Wear*, vol. 79, no. 3, pp. 301–310, Jul. 1982, doi: 10.1016/0043-1648(82)90320-9.
- [26] J. A. Greenwood and D. Tabor, “The Friction of Hard Sliders on Lubricated Rubber: The Importance of Deformation Losses,” *Proc. Phys. Soc.*, vol. 71, no. 6, p. 989, Jun. 1958, doi: 10.1088/0370-1328/71/6/312.
- [27] B. Briscoe, “Wear of polymers: an essay on fundamental aspects,” *Tribol. Int.*, vol. 14, no. 4, pp. 231–243, Aug. 1981, doi: 10.1016/0301-679X(81)90050-5.
- [28] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, “Wear of polymers,” *Proc. Inst. Mech. Eng. Part J J. Eng. Tribol.*, vol. 216, no. 6, pp. 401–413, Jun. 2002, doi: 10.1243/135065002762355325.
- [29] T. R. . Thomas, “Rough surfaces,” p. 278, 1999, Accessed: Sep. 21, 2024. [Online]. Available: <https://search.worldcat.org/title/40981497>

- [30] R. Bocquet *et al.*, “Contribution de l’adhésion et de la déformation dans le frottement des surfaces textiles”, Accessed: Sep. 21, 2024. [Online]. Available: <https://hal.science/hal-03422505>
- [31] E. Darque-Ceretti and E. Felder, “Adhésion et adhérence,” p. 388, 2003.
- [32] F. P. (Frank P. 1903-1968 Bowden, *Friction : an introduction to tribology / by F.P. Bowden and D. Tabor*. Heinemann, 1974.
- [33] N. K. Myshkin and A. V. Kovalev, “Adhesion and friction of polymers,” *Polym. Tribol.*, pp. 3–37, Jan. 2009, doi: 10.1142/9781848162044_0001.
- [34] B. J. Briscoe and S. K. Sinha, “Tribological applications of polymers and their composites: Past, present and future prospects,” *Tribol. Interface Eng. Ser.*, vol. 55, pp. 1–14, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1572-3364(08)55001-4.
- [35] G. . Allen and J. C. . Bevington, “Comprehensive polymer science : the synthesis, characterization, reactions & applications of polymers,” 1989.
- [36] *Glossary of terms and definitions in the field of friction, wear and lubrication - tribology*. in O.E.C.D. Publications. Paris : Organisation for Economic Co-Operation and Development, 1969. Accessed: Sep. 21, 2024. [Online]. Available: <https://www.econbiz.de/Record/glossary-of-terms-and-definitions-in-the-field-of-friction-wear-and-lubrication-tribology/10000596055>
- [37] V. A. Belyl, A. I. Sviridyonok, V. A. Smurugov, and V. V. Nevzorov, “Adhesive Wear of Polymers,” *J. Lubr. Technol.*, vol. 99, no. 4, pp. 396–400, Oct. 1977, doi: 10.1115/1.3453232.
- [38] J. K. Lancaster, “Abrasive wear of polymers,” *Wear*, vol. 14, no. 4, pp. 223–239, Oct. 1969, doi: 10.1016/0043-1648(69)90047-7.
- [39] L. S. Schadler, L. C. Brinson, and W. G. Sawyer, “Polymer nanocomposites: A small part of the story,” *JOM*, vol. 59, no. 3, pp. 53–60, Mar. 2007, doi: 10.1007/S11837-007-0040-5.
- [40] Z. Cheng *et al.*, “Flow behavior characterization of biomass Feedstocks,” *Powder Technol.*, vol. 387, pp. 156–180, Jul. 2021, doi: 10.1016/j.powtec.2021.04.004.
- [41] I. D. Marinescu, W. B. Rowe, B. Dimitrov, and I. Inasaki, “Loose Abrasive

- Processes,” *Tribol. Abras. Mach. Process.*, pp. 499–530, 2004, doi: 10.1016/B978-081551490-9.50014-1.
- [42] V. A. . Bely, A. I. . Sviridenok, and M. I. . Petrokovets, “Friction and Wear in Polymer-Based Materials,” p. 426, 2014.
- [43] K. Friedrich, “Friction and Wear of Polymer Composites,” p. 478, 2014.
- [44] K. V. Shooter and D. Tabor, “The Frictional Properties of Plastics,” *Proc. Phys. Soc. Sect. B*, vol. 65, no. 9, p. 661, Sep. 1952, doi: 10.1088/0370-1301/65/9/302.
- [45] B. L. Rees, “Some Frictional Properties of Nylon Tow,” *J. Text. Inst. Trans.*, vol. 49, no. 6, pp. T305–T308, Jun. 1958, doi: 10.1080/19447025808662440/ASSET//CMS/ASSET/17CD574C-5D0E-4608-9AE6-951919C24962/19447025808662440.FP.PNG.
- [46] N. K. Myshkin, S. S. Pesetskii, and A. Y. Grigoriev, “Polymer tribology: Current state and applications,” *Tribol. Ind.*, vol. 37, no. 3, pp. 284–290, 2015.
- [47] G. V. Vinogradov, G. M. Bartenev, A. I. El’kin, and V. K. Mikhaylov, “Effect of temperature on friction and adhesion of crystalline polymers,” *Wear*, vol. 16, no. 3, pp. 213–219, 1970, doi: 10.1016/0043-1648(70)90229-2.
- [48] K. C. Ludema and D. Tabor, “The friction and visco-elastic properties of polymeric solids,” *Wear*, vol. 9, no. 5, pp. 329–348, Sep. 1966, doi: 10.1016/0043-1648(66)90018-4.
- [49] C. Pooley and D. Tabor, “Friction and molecular structure: the behaviour of some thermoplastics,” *Proc. R. Soc. London. A. Math. Phys. Sci.*, vol. 329, no. 1578, pp. 251–274, Aug. 1972, doi: 10.1098/RSPA.1972.0112.
- [50] K. L. Mittal, Ed., “Physicochemical Aspects of Polymer Surfaces,” 1983, doi: 10.1007/978-1-4615-7584-9.
- [51] D. C. Evans and J. K. Lancaster, “The Wear of Polymers,” vol. 13, pp. 85–139, Jan. 1979, doi: 10.1016/S0161-9160(13)70066-8.
- [52] L. Deleanu, M. Botan, C. Georgescu, L. Deleanu, M. Botan, and C. Georgescu, “Tribological Behavior of Polymers and Polymer Composites,” *Tribol. Mater. Manuf. - Wear, Frict. Lubr.*, Nov. 2020, doi: 10.5772/INTECHOPEN.94264.

- [53] H. L. Lee and K. Neville, "Handbook of Epoxy Resins," 1967.
- [54] T. Takeichi and N. Furukawa, 5.25 - *Epoxy Resins and Phenol-Formaldehyde Resins*, vol. 1–10, no. 2. Elsevier B.V., 2012. doi: 10.1016/B978-0-444-53349-4.00157-6.
- [55] F. L. Jin, X. Li, and S. J. Park, "Synthesis and application of epoxy resins: A review," *J. Ind. Eng. Chem.*, vol. 29, pp. 1–11, Sep. 2015, doi: 10.1016/J.JIEC.2015.03.026.
- [56] M. Goosey, M. Roth, T. Kainmüller, and W. Seiz, "Epoxide Resins and Their Formulation," *Plast for Electron*, pp. 83–129, 1999, doi: 10.1007/978-94-017-2700-6_4.
- [57] S. Pradhan, P. Pandey, S. Mohanty, and S. K. Nayak, "Insight on the Chemistry of Epoxy and Its Curing for Coating Applications: A Detailed Investigation and Future Perspectives," *Polym. - Plast. Technol. Eng.*, vol. 55, no. 8, pp. 862–877, 2016, doi: 10.1080/03602559.2015.1103269.
- [58] M. D. Kiran *et al.*, "Tribological properties of CNT-filled epoxy-carbon fabric composites: Optimization and modelling by machine learning," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 28, pp. 2582–2601, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.JMRT.2023.12.175.
- [59] A. N. Solodov *et al.*, "Tribological properties of an epoxy polymer containing a magnetically oriented graphene oxide/iron oxide nanoparticle composite," *Diam. Relat. Mater.*, vol. 138, p. 110211, Oct. 2023, doi: 10.1016/J.DIAMOND.2023.110211.
- [60] M. Singh, S. Dodla, and R. K. Gautam, "Mechanical and tribological properties of CNTs coated aramid fiber-reinforced epoxy composites," *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.*, vol. 179, p. 108061, Apr. 2024, doi: 10.1016/J.COMPOSITESA.2024.108061.
- [61] M. Fernandes, J. Souza, A. L. Santos, P. Medeiros, M. Bomio, and M. Costa, "Synthesis of polymeric microcapsules filled with castor oil to enhance tribological properties in epoxy resin," <https://doi.org/10.1177/00219983241276932>, Aug. 2024, doi: 10.1177/00219983241276932.
- [62] Z. Eliezer, C. J. Schulz, and J. W. Barlow, "Friction and wear properties of an

- epoxy-steel system,” *Wear*, vol. 46, no. 2, pp. 397–403, 1978, doi: 10.1016/0043-1648(78)90043-1.
- [63] R. Bassani, G. Levita, M. Meozzi, and G. Palla, “Friction and wear of epoxy resin on inox steel : remarks on the influence of velocity , load and induced thermal state,” vol. 247, pp. 125–132, 2001.
- [64] P. N. Bogdanovich, D. A. Bliznets, and D. V. Tkachuk, “Features of wear of brittle inorganic materials during friction and abrasive machining,” *J. Frict. Wear*, vol. 30, no. 1, pp. 33–40, 2009, doi: 10.3103/S1068366609010061.
- [65] Q. J. W. Y.-W. Chung, *The DMT Theory of adhesion. In Encyclopedia of Tribology*, vol. 150, no. 1–2. 2013.
- [66] P. N. Bogdanovich and D. V. Tkachuk, “Polymer Fatigue,” *Encycl. Tribol.*, pp. 2578–2585, 2013, doi: 10.1007/978-0-387-92897-5_818.
- [67] H. Zhang, K. Sadeghipour, G. B.- Wear, and undefined 1999, “Numerical study of polymer surface wear caused by sliding contact,” *ElsevierHQ Zhang, K Sade. G BaranWear, 1999•Elsevier*, Accessed: Oct. 14, 2024. [Online]. Available: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0043164898003044>
- [68] K. Sadeghipour, G. Baran, H. Zhang, and W. Wu, “Modeling of Fatigue Crack Propagation During Sliding Wear of Polymers,” *J. Eng. Mater. Technol.*, vol. 125, no. 2, pp. 97–106, Apr. 2003, doi: 10.1115/1.1543967.
- [69] A. Chateauminois and M. C. Baietto-Dubourg, “Fracture of Glassy Polymers Within Sliding Contacts,” *Adv. Polym. Sci.*, vol. 188, pp. 153–193, 2005, doi: 10.1007/B136979.
- [70] C. Zhao, G. Zhang, and L. Zhao, “Effect of Curing Agent and Temperature on the Rheological Behavior of Epoxy Resin Systems,” *Mol. 2012, Vol. 17, Pages 8587-8594*, vol. 17, no. 7, pp. 8587–8594, Jul. 2012, doi: 10.3390/MOLECULES17078587.
- [71] T. Kamon and H. Furukawa, “Curing mechanisms and mechanical properties of cured epoxy resins,” pp. 173–202, 1986, doi: 10.1007/3-540-16423-5_15.
- [72] Z. Fadlurrahman, D. Alandro, G. N. C. Santos, and M. A. Muflikhun, “Mechanical and chemical properties of matrix composite: Curing agent ratio, degassing process,

- and filler effect perspectives,” *J. Eng. Res.*, vol. 11, no. 4, pp. 488–497, 2023, doi: 10.1016/j.jer.2023.100120.
- [73] S. L. Kim, M. D. Skibo, J. A. Manson, R. W. Hertzberg, and J. Janiszewski, “Tensile, impact and fatigue behavior of an amine-cured epoxy resin,” *Polym. Eng. Sci.*, vol. 18, no. 14, pp. 1093–1100, Nov. 1978, doi: 10.1002/PEN.760181410.
- [74] J. F. Lamethe, P. Sergot, A. Chateauminois, and B. J. Briscoe, “Contact fatigue behaviour of glassy polymers with improved toughness under fretting wear conditions,” *Wear*, vol. 255, no. 1–6, pp. 758–765, 2003, doi: 10.1016/S0043-1648(03)00169-8.
- [75] R. Wazalwar, M. Sahu, and A. M. Raichur, “Mechanical properties of aerospace epoxy composites reinforced with 2D nano-fillers: current status and road to industrialization,” *Nanoscale Adv.*, vol. 3, no. 10, p. 2741, May 2021, doi: 10.1039/D1NA00050K.
- [76] N. W. Khun, D. W. Sun, M. X. Huang, J. L. Yang, and C. Y. Yue, “Wear resistant epoxy composites with diisocyanate-based self-healing functionality,” *Wear*, vol. 313, no. 1–2, pp. 19–28, 2014, doi: 10.1016/j.wear.2014.02.011.
- [77] H. Xia, J. Li, K. Wang, X. Hou, and T. Yang, “Superior wear resistance of epoxy composite with highly dispersed graphene spheres,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 5, no. 1, pp. 173–183, 2022, doi: 10.1007/s42114-021-00259-4.
- [78] A. E. Al-kawaz, N. H. Al-Mutairi, and Z. K. M. Alobad, “Tribological behavior of epoxy/nano-clay nanocomposites used as a floor coating,” *J. Adhes. Sci. Technol.*, 2024, doi: 10.1080/01694243.2024.2373148.
- [79] D. Bazrgari, F. Moztarzadeh, A. A. Sabbagh-Alvani, M. Rasoulianboroujeni, M. Tahriri, and L. Tayebi, “Mechanical properties and tribological performance of epoxy/Al₂O₃ nanocomposite,” *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 1, pp. 1220–1224, 2018, doi: 10.1016/j.ceramint.2017.10.068.
- [80] K. Bharadwaja, S. srinivasa rao, and T. Baburao, “Epoxy/SiO₂ nanocomposite mechanical properties and tribological performance,” *Mater. Today Proc.*, vol. 62, pp. 1712–1716, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.MATPR.2021.12.172.
- [81] C. Sánchez-Rodríguez, R. Pamies, J. Sanes, F. J. Carrión-Vilches, and M. D.

- Bermúdez, “Bio-based materials in tribology: New salicylate ionic liquid+ZnO nanolubricant of PLA and PLA nanocomposite,” *Tribol. Int.*, vol. 198, p. 109868, Oct. 2024, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2024.109868.
- [82] A. Satapathy, A. Kumar Jha, S. Mantry, S. K. Singh, and A. Patnaik, “Processing and Characterization of Jute-Epoxy Composites Reinforced with SiC Derived from Rice Husk,” <http://dx.doi.org/10.1177/0731684409341757>, vol. 29, no. 18, pp. 2869–2878, Sep. 2009, doi: 10.1177/0731684409341757.
- [83] A. Shahrokh and M. M. Seyyed Fakhrebadi, “Effects of copper nanoparticles on elastic and thermal properties of conductive polymer nanocomposites,” *Mech. Mater.*, vol. 160, p. 103958, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.MECHMAT.2021.103958.
- [84] R. K. Upadhyay and A. Kumar, “Epoxy-graphene-MoS₂ composites with improved tribological behavior under dry sliding contact,” *Tribol. Int.*, vol. 130, no. June 2018, pp. 106–118, 2019, doi: 10.1016/j.triboint.2018.09.016.
- [85] J. Somberg, G. Gonçalves, and N. Emami, “Graphene oxide versus graphite and chemically expanded graphite as solid lubricant in ultrahigh molecular weight polyethylene composites,” *Tribol. Int.*, vol. 187, p. 108643, Sep. 2023, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2023.108643.
- [86] J. Chen, B. Chen, J. Li, X. Tong, H. Zhao, and L. Wang, “Enhancement of mechanical and wear resistance performance in hexagonal boron nitride-reinforced epoxy nanocomposites,” *Polym. Int.*, vol. 66, no. 5, pp. 659–664, 2017, doi: 10.1002/pi.5296.
- [87] J. N. Panda, J. Bijwe, and R. K. Pandey, “Particulate PTFE as a super-efficient secondary solid lubricant in PAEK composites for exceptional performance in adhesive wear mode,” *Compos. Part C Open Access*, vol. 4, p. 100110, Mar. 2021, doi: 10.1016/J.JCOMC.2021.100110.
- [88] G. Tang, F. Su, X. Liu, Z. Liang, T. Zou, and P. K. Chu, “Origin of superlubricity promoted by black phosphorus dotted with gold nanoparticles,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 613, p. 156030, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.APSUSC.2022.156030.
- [89] X. Fu, S. Guo, Y. Wan, C. Zheng, Q. Li, and B. Liu, “Superlubricity of TiN coating using glycerol with the addition of Cu nanoparticles,” *Tribol. Int.*, vol. 181, p. 108327, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2023.108327.

- [90] S. Hironaka, "Boundary Lubrication and Lubricants," *Three Bond Tech. News*, 1984.
- [91] A. Dash, Y. J. Sohn, R. Vaßen, O. Guillon, and J. Gonzalez-Julian, "Synthesis of Ti₃SiC₂ MAX phase powder by a molten salt shielded synthesis (MS3) method in air," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 39, no. 13, pp. 3651–3659, 2019, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.011.
- [92] P. Bärmann *et al.*, "Scalable Synthesis of MAX Phase Precursors toward Titanium-Based MXenes for Lithium-Ion Batteries," *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 13, no. 22, pp. 26074–26083, 2021, doi: 10.1021/acsami.1c05889.
- [93] A. Zhou, Y. Liu, S. Li, and X. Wang, "From structural ceramics to 2D materials with multi-applications : A review on the development from MAX phases to MXenes," vol. 10, no. 6, pp. 1194–1242, 2021.
- [94] W. Jeitschko, H. Nowotny, and F. Benesovsky, "Ti₂AlN, eine stickstoffhaltige H-Phase," *Monatshefte für Chemie*, vol. 94, no. 6, pp. 1198–1200, Nov. 1963, doi: 10.1007/BF00905710/METRICS.
- [95] M. W. Barsoum and T. El-Raghy, "Synthesis and characterization of a remarkable ceramic: Ti₃SiC₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 7, pp. 1953–1956, 1996, doi: 10.1111/J.1151-2916.1996.TB08018.X.
- [96] M. W. Barsoum, "The MN+1AXN phases: A new class of solids: Thermodynamically stable nanolaminates," *Prog. Solid State Chem.*, vol. 28, no. 1–4, pp. 201–281, Jan. 2000, doi: 10.1016/S0079-6786(00)00006-6.
- [97] N. V. Tzenov and M. W. Barsoum, "Synthesis and Characterization of Ti₃AlC₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 83, no. 4, pp. 825–832, Apr. 2000, doi: 10.1111/J.1151-2916.2000.TB01281.X.
- [98] M. Dahlgqvist, M. W. Barsoum, and J. Rosen, "MAX phases – Past, present, and future," *Mater. Today*, vol. 72, pp. 1–24, Jan. 2024, doi: 10.1016/J.MATTOD.2023.11.010.
- [99] L. Fu and W. Xia, "MAX Phases as Nanolaminate Materials: Chemical Composition, Microstructure, Synthesis, Properties, and Applications," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 23, no. 4, p. 2001191, Apr. 2021, doi: 10.1002/ADEM.202001191.

- [100] L. Zheng, J. Wang, X. Lu, F. Li, J. Wang, and Y. Zhou, “(Ti_{0.5}Nb_{0.5})₅AlC₄ : A New-Layered Compound Belonging to MAX Phases,” *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 93, no. 10, pp. 3068–3071, Oct. 2010, doi: 10.1111/J.1551-2916.2010.04056.X.
- [101] Q. Xu *et al.*, “Theoretical prediction, synthesis, and crystal structure determination of new MAX phase compound V₂SnC,” *J. Adv. Ceram.*, vol. 9, no. 4, pp. 481–492, Aug. 2020, doi: 10.1007/S40145-020-0391-8/METRICS.
- [102] J. Zhang, B. Liu, J. Y. Wang, and Y. C. Zhou, “Low-temperature instability of Ti₂SnC: A combined transmission electron microscopy, differential scanning calorimetry, and x-ray diffraction investigations,” *J. Mater. Res.*, vol. 24, no. 1, pp. 39–49, Jan. 2009, doi: 10.1557/JMR.2009.0012.
- [103] H. Zhang, T. Hu, X. Wang, and Y. Zhou, “Structural defects in MAX phases and their derivative MXenes: A look forward,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 38, pp. 205–220, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.JMST.2019.03.049.
- [104] M. Barsoum and M. Radovic, “Elastic and Mechanical Properties of the MAX Phases,” no. July, 2011, doi: 10.1146/annurev-matsci-062910-100448.
- [105] M. Sokol, V. Natsu, S. Kota, and M. W. Barsoum, “On the Chemical Diversity of the MAX Phases,” *Trends Cogn. Sci.*, vol. 1, no. 2, pp. 210–223, doi: 10.1016/j.trechm.2019.02.016.
- [106] J. Gonzalez-julian, “Processing of MAX phases : From synthesis to applications,” no. September 2020, pp. 659–690, 2021, doi: 10.1111/jace.17544.
- [107] K. Novoselov, A. Geim, S. Morozov, D. J.- science, and undefined 2004, “Electric field effect in atomically thin carbon films,” *Sci. Novoselov, AK Geim, SV Morozov, D Jiang, Y Zhang, SV Dubonos, IV Grigorievascience, 2004•science.org*, vol. 306, no. 5696, pp. 666–669, Oct. 2010, doi: 10.1126/science.1102896.
- [108] V. B. Mbayachi, E. Ndayiragije, T. Sammani, S. Taj, E. R. Mbuta, and A. ullah khan, “Graphene synthesis, characterization and its applications: A review,” *Results Chem.*, vol. 3, p. 100163, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.RECHEM.2021.100163.
- [109] Y. C. Lin *et al.*, “Recent Advances in 2D Material Theory, Synthesis, Properties, and Applications,” *ACS Nano*, vol. 17, no. 11, pp. 9694–9747, Jun. 2023, doi: 10.1021/ACSNANO.2C12759/ASSET/IMAGES/MEDIUM/NN2C12759_0026.GIF

- [110] K. R. G. Lim, M. Shekhirev, B. C. Wyatt, B. Anasori, Y. Gogotsi, and Z. W. Seh, “Fundamentals of MXene synthesis,” *Nat. Synth.* 2022 18, vol. 1, no. 8, pp. 601–614, Aug. 2022, doi: 10.1038/s44160-022-00104-6.
- [111] T. A. Oyehan *et al.*, “MXenes: Synthesis, properties, and applications for sustainable energy and environment,” *Appl. Mater. Today*, vol. 35, p. 101993, Dec. 2023, doi: 10.1016/J.APMT.2023.101993.
- [112] O. Mashtalir *et al.*, “Intercalation and delamination of layered carbides and carbonitrides,” *Nat. Commun.* 2013 41, vol. 4, no. 1, pp. 1–7, Apr. 2013, doi: 10.1038/ncomms2664.
- [113] G. Lv, J. Wang, Z. Shi, and L. Fan, “Intercalation and delamination of two-dimensional MXene (Ti₃C₂T_x) and application in sodium-ion batteries,” *Mater. Lett.*, vol. 219, pp. 45–50, May 2018, doi: 10.1016/J.MATLET.2018.02.016.
- [114] Z. Wang, Y. Guo, Q. Zhang, Z. Li, Y. Zhao, and H. Wang, “Alkanolamine intercalation assisted liquid phase exfoliation of titanium carbide MXene nanosheets for highly efficient photocatalytic CO₂ reduction,” *J. Mol. Liq.*, vol. 367, p. 120578, Dec. 2022, doi: 10.1016/J.MOLLIQ.2022.120578.
- [115] A. Feng *et al.*, “Fabrication and thermal stability of NH₄HF₂-etched Ti₃C₂ MXene,” *Ceram. Int.*, vol. 43, no. 8, pp. 6322–6328, Jun. 2017, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2017.02.039.
- [116] L. Liu *et al.*, “Exfoliation and Delamination of Ti₃C₂T_x MXene Prepared via Molten Salt Etching Route,” *ACS Nano*, vol. 16, no. 1, pp. 111–118, Jan. 2022, doi: 10.1021/ACSNANO.1C08498.
- [117] Q. Li, M. Liu, B. Zhong, W. Zhang, Z. Jia, and D. Jia, “Tetramethylammonium hydroxide modified MXene as a functional nanofiller for electrical and thermal conductive rubber composites,” *Compos. Commun.*, vol. 34, p. 101249, Oct. 2022, doi: 10.1016/J.COCO.2022.101249.
- [118] M. Alhabeb *et al.*, “Guidelines for Synthesis and Processing of Two-Dimensional Titanium Carbide (Ti₃C₂T_x MXene),” *Chem. Mater.*, vol. 29, no. 18, pp. 7633–7644, Sep. 2017, doi:

10.1021/ACS.CHEMMATER.7B02847/SUPPL_FILE/CM7B02847_SI_002.MP4.

- [119] M. S. Mohseni-Salehi, E. Taheri-Nassaj, A. Babaei, A. S. Ghazvini, and M. Soleimanzade, "Effect of temperature and atmosphere on V2AlC etching for V2CTx MXenes synthesis used as anode for Li-ion storage systems," *J. Energy Storage*, vol. 66, p. 107462, Aug. 2023, doi: 10.1016/J.EST.2023.107462.
- [120] L. ; Zhang *et al.*, "Influencing Factors on Synthesis and Properties of MXene: A Review," *Process. 2022, Vol. 10, Page 1744*, vol. 10, no. 9, p. 1744, Sep. 2022, doi: 10.3390/PR10091744.
- [121] O. Salim, K. A. Mahmoud, K. K. Pant, and R. K. Joshi, "Introduction to MXenes : synthesis and characteristics," *Mater. Today Chem.*, vol. 14, p. 100191, 2019, doi: 10.1016/j.mtchem.2019.08.010.
- [122] M. Alhabeb *et al.*, "Selective Etching of Silicon from Ti3SiC2 (MAX) To Obtain 2D Titanium Carbide (MXene)," *Angew. Chemie Int. Ed.*, vol. 57, no. 19, pp. 5444–5448, May 2018, doi: 10.1002/ANIE.201802232.
- [123] T. Zhang *et al.*, "Synthesis of two-dimensional Ti3C2Tx MXene using HCl+LiF etchant: Enhanced exfoliation and delamination," *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 818–826, Feb. 2017, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2016.10.127.
- [124] Y. Guo, S. Jin, L. Wang, Q. Xia, and A. Zhou, "Rapid preparation of Mo2CTx MXene by hydrothermal etching in ammonium hydrogen fluoride solution," *J. Alloys Compd.*, vol. 998, p. 175009, Sep. 2024, doi: 10.1016/J.JALLCOM.2024.175009.
- [125] C. Peng *et al.*, "A hydrothermal etching route to synthesis of 2D MXene (Ti3C2, Nb2C): Enhanced exfoliation and improved adsorption performance," *Ceram. Int.*, vol. 44, no. 15, pp. 18886–18893, Oct. 2018, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2018.07.124.
- [126] Y. Guo *et al.*, "Synthesis of Mo2C MXene with high electrochemical performance by alkali hydrothermal etching," *J. Adv. Ceram.*, vol. 12, no. 10, pp. 1889–1901, Oct. 2023, doi: 10.26599/JAC.2023.9220795.
- [127] L. Liu *et al.*, "In Situ Synthesis of MXene with Tunable Morphology by Electrochemical Etching of MAX Phase Prepared in Molten Salt," *Adv. Energy*

- Mater.*, vol. 13, no. 7, p. 2203805, Feb. 2023, doi: 10.1002/AENM.202203805.
- [128] M. Li *et al.*, “Element Replacement Approach by Reaction with Lewis Acidic Molten Salts to Synthesize Nanolaminated MAX Phases and MXenes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 141, no. 11, pp. 4730–4737, Mar. 2019, doi: 10.1021/JACS.9B00574/SUPPL_FILE/JA9B00574_SI_001.DOCX.
- [129] L. Cai *et al.*, “The synthesis and mechanical properties of high pure Ti₂Al(Sn)C solid solution,” *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 15, no. 5, pp. 1212–1221, Sep. 2018, doi: 10.1111/IJAC.12902.
- [130] H. Yu *et al.*, “Mapping the structure and chemical composition of MAX phase ceramics for their high-temperature tribological behaviors,” *Carbon Energy*, vol. 6, no. 11, Nov. 2024, doi: 10.1002/CEY2.597’)).
- [131] M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, S. M. Wiederhorn, and W. E. Luecke, “Effect of temperature, strain rate and grain size on the mechanical response of Ti₃SiC₂ in tension,” *Acta Mater.*, vol. 50, no. 6, pp. 1297–1306, Apr. 2002, doi: 10.1016/S1359-6454(01)00424-4.
- [132] M. W. Barsoum, L. Farber, and T. El-Raghy, “Dislocations, kink bands, and room-temperature plasticity of Ti₃SiC₂,” *Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci.*, vol. 30, no. 7, pp. 1727–1738, 1999, doi: 10.1007/S11661-999-0172-Z/METRICS.
- [133] Z. F. Zhang, Z. M. Sun, H. Zhang, and H. Hashimoto, “Micron-scale Deformation and Damage Mechanisms of Ti₃SiC₂ Crystals Induced by Indentation,” *Adv. Eng. Mater.*, vol. 6, no. 12, pp. 980–983, Dec. 2004, doi: 10.1002/ADEM.200400071.
- [134] A. G. Zhou, M. W. Barsoum, S. Basu, S. R. Kalidindi, and T. El-Raghy, “Incipient and regular kink bands in fully dense and 10 vol.% porous Ti₂AlC,” *Acta Mater.*, vol. 54, no. 6, pp. 1631–1639, Apr. 2006, doi: 10.1016/J.ACTAMAT.2005.11.035.
- [135] M. Radovic, M. W. Barsoum, T. El-Raghy, and S. M. Wiederhorn, “Tensile creep of coarse-grained Ti₃SiC₂ in the 1000–1200 °C temperature range,” *J. Alloys Compd.*, vol. 361, no. 1–2, pp. 299–312, Oct. 2003, doi: 10.1016/S0925-8388(03)00435-3.
- [136] Y. Zhou and Z. Sun, “Micro-scale plastic deformation of polycrystalline Ti₃SiC₂ under room-temperature compression,” *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 21, no. 8, pp.

- 1007–1011, Aug. 2001, doi: 10.1016/S0955-2219(00)00310-1.
- [137] M. Kurtoglu, M. Naguib, Y. Gogotsi, M. B.-M. Communications, and undefined 2012, “First principles study of two-dimensional early transition metal carbides,” *Springer*, vol. 2, no. 4, pp. 133–137, Oct. 2012, doi: 10.1557/mrc.2012.25.
- [138] Z. Guo, J. Zhou, C. Si, and Z. Sun, “Flexible two-dimensional Ti_nC_n ($n = 1, 2$ and 3) and their functionalized MXenes predicted by density functional theories,” *Phys. Chem. Chem. Phys.*, vol. 17, no. 23, pp. 15348–15354, Jun. 2015, doi: 10.1039/C5CP00775E.
- [139] A. Lipatov *et al.*, “Elastic properties of 2D $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ MXene monolayers and bilayers,” 2018.
- [140] S. Myhra, J. W. B. Summers, and E. H. Kisi, “ Ti_3SiC_2 —A layered ceramic exhibiting ultra-low friction,” *Mater. Lett.*, vol. 39, no. 1, pp. 6–11, Apr. 1999, doi: 10.1016/S0167-577X(98)00206-7.
- [141] J. Emmerlich, G. Gassner, P. Eklund, H. Högberg, and L. Hultman, “Micro and macroscale tribological behavior of epitaxial Ti_3SiC_2 thin films,” *Wear*, vol. 264, no. 11–12, pp. 914–919, May 2008, doi: 10.1016/J.WEAR.2007.06.013.
- [142] Y. Guo, X. Zhou, D. Wang, X. Xu, and Q. Xu, “Nanomechanical Properties of Ti_3C_2 Mxene,” *Langmuir*, vol. 35, no. 45, pp. 14481–14485, Nov. 2019, doi: 10.1021/ACS.LANGMUIR.9B02619.
- [143] X. Zhou, Y. Guo, D. Wang, and Q. Xu, “Nano friction and adhesion properties on Ti_3C_2 and Nb_2C MXene studied by AFM,” *Tribol. Int.*, vol. 153, p. 106646, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2020.106646.
- [144] Y. Guan, M. Zhang, J. Qin, X. Ma, C. Li, and J. Tang, “Hydrophilicity-Dependent Distinct Frictional Behaviors of Different Modified MXene Nanosheets,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 124, no. 25, pp. 13664–13671, Jun. 2020, doi: 10.1021/ACS.JPCC.0C01551/SUPPL_FILE/JP0C01551_SI_001.PDF.
- [145] X. Zhang *et al.*, “Preparation and tribological properties of $\text{Ti}_3\text{C}_2(\text{OH})_2$ nanosheets as additives in base oil,” *RSC Adv.*, vol. 5, no. 4, pp. 2762–2767, Dec. 2014, doi: 10.1039/C4RA13800G.
- [146] M. Xue *et al.*, “Preparation of $\text{TiO}_2/\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$ hybrid nanocomposites and their

- tribological properties as base oil lubricant additives,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 8, pp. 4312–4319, Jan. 2017, doi: 10.1039/C6RA27653A.
- [147] D. Davis, A. F. Shah, B. B. Panigrahi, and S. Singh, “Effect of Cr₂AlC nanolamella addition on tribological properties of 5W-30 engine oil,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 493, pp. 1098–1105, Nov. 2019, doi: 10.1016/J.APSUSC.2019.07.097.
- [148] M. Xue, H. Tang, and C. S. Li, “Preparation and tribological behaviour of laminated Ti₃AlC₂ crystals as additive in base oil,” *Adv. Appl. Ceram.*, vol. 113, no. 4, pp. 245–250, 2014, doi: 10.1179/1743676114Y.0000000154.
- [149] Q. Wu, C. Li, and H. Tang, “Synthesis and tribological properties of laminated Ti₃SiC₂ crystals,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 45, no. 8, pp. 851–855, Aug. 2010, doi: 10.1002/CRAT.201000246.
- [150] Q. Wu, H. Tang, C. Li, X. Yang, H. Song, and K. Chen, “Synthesis and tribological properties of hexagonal titanium silicon carbide crystals,” *Cryst. Res. Technol.*, vol. 46, no. 2, pp. 178–182, Feb. 2011, doi: 10.1002/CRAT.201000496.
- [151] S. Wang *et al.*, “The Synthesis of Cu-Coated Ti₂SnC Ceramic and Its Tribological Behaviors as a Lubricant Additive,” *Lubr. 2023, Vol. 11, Page 318*, vol. 11, no. 8, p. 318, Jul. 2023, doi: 10.3390/LUBRICANTS11080318.
- [152] W. Ma *et al.*, “Ti₃C₂T_x MXenes – An effective and long-storable oil lubricant additive,” *Tribol. Int.*, vol. 180, p. 108273, Feb. 2023, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2023.108273.
- [153] G. Boidi, J. C. João, F. J. Profito, and A. Rosenkranz, “Ti₃C₂T_x MXene Nanosheets as Lubricant Additives to Lower Friction under High Loads, Sliding Ratios, and Elevated Temperatures,” *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 729–737, Jan. 2023, doi: 10.1021/ACSANM.2C05033/SUPPL_FILE/AN2C05033_SI_001.PDF.
- [154] J. Guo *et al.*, “Fluoropolymer grafted Ti₃C₂T_x MXene as an efficient lubricant additive for fluorine-containing lubricating oil,” *Tribol. Int.*, vol. 170, p. 107500, Jun. 2022, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2022.107500.
- [155] H. A. Zaharin *et al.*, “Tribological, Oxidation and Thermal Analysis of Advanced Microwave–Hydrothermal Synthesised Ti₃C₂T_x MXene as Additives in Outboard Engine Oil,” *Lubr. 2023, Vol. 11, Page 264*, vol. 11, no. 6, p. 264, Jun. 2023, doi:

10.3390/LUBRICANTS11060264.

- [156] H. T. Nguyen and K. H. Chung, “Assessment of Tribological Properties of Ti₃C₂ as a Water-Based Lubricant Additive,” *Mater.* 2020, Vol. 13, Page 5545, vol. 13, no. 23, p. 5545, Dec. 2020, doi: 10.3390/MA13235545.
- [157] J. Guo, C. Zeng, P. Wu, G. Liu, F. Zhou, and W. Liu, “Surface-Functionalized Ti₃C₂TxMXene as a Kind of Efficient Lubricating Additive for Supramolecular Gel,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 14, no. 46, pp. 52566–52573, Nov. 2022, doi: 10.1021/ACSAMI.2C17729/SUPPL_FILE/AM2C17729_SI_001.PDF.
- [158] W. Ma *et al.*, “Effect of Ti₃C₂Tx MXenes on tribological and rheological properties of greases,” *Tribol. Int.*, vol. 191, p. 109137, Mar. 2024, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2023.109137.
- [159] X. Shi *et al.*, “Friction and wear behavior of NiAl-10wt%Ti₃SiC₂ composites,” *Wear*, vol. 303, no. 1–2, pp. 9–20, 2013, doi: 10.1016/j.wear.2013.02.013.
- [160] X. Deng *et al.*, “Effect of Ti₃SiC₂ on Tribological Properties of M50 Matrix Self-Lubricating Composites from 25 to 450 °C,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 26, no. 9, pp. 4595–4604, Sep. 2017, doi: 10.1007/S11665-017-2908-Z/METRICS.
- [161] N. Chiker *et al.*, “Pressureless sintering and tribological properties of in-situ TiC-Ni₃(Al,Ti)/Ni(Al,Ti) composites,” *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, vol. 98, no. November 2020, p. 105559, 2021, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2021.105559.
- [162] W. Wang *et al.*, “Preparation and mechanical properties of in situ TiC_x-Ni (Si, Ti) alloy composites,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 616, pp. 214–218, Oct. 2014, doi: 10.1016/J.MSEA.2014.08.020.
- [163] C. Lei *et al.*, “Thermal shock behavior of co-continuous TiC_x-Cu cermets in air and anaerobic environment,” *Ceram. Int.*, vol. 47, no. 12, pp. 16422–16431, Jun. 2021, doi: 10.1016/J.CERAMINT.2020.10.246.
- [164] N. Chiker *et al.*, “Microstructure and Tribological Behavior of In Situ TiC-Ni(Si,Ti) Composites Elaborated from Ni and Ti₃SiC₂ Powders,” *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 29, no. 3, pp. 1995–2005, Mar. 2020, doi: 10.1007/S11665-020-04710-3/METRICS.
- [165] J. Hu, S. Li, J. Zhang, Q. Chang, W. Yu, and Y. Zhou, “Mechanical properties and

- frictional resistance of Al composites reinforced with Ti₃C₂T_x MXene,” *Chinese Chem. Lett.*, vol. 31, no. 4, pp. 996–999, Apr. 2020, doi: 10.1016/J.CCLET.2019.09.004.
- [166] J. Jia, Z. Hou, N. He, L. Cai, and J. Hui, “Fabrication, microstructure and properties of Ti₃C₂T_x MXene nanosheets reinforced Cu composites,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 23, pp. 503–514, Mar. 2023, doi: 10.1016/J.JMRT.2022.12.189.
- [167] S. Gupta, M. F. Riyad, S. Ghosh, and R. Dunnigan, “Novel solid-lubricant materials for multifunctional applications,” no. September, 2016, doi: 10.2417/spepro.006444.
- [168] K. Hall, “Synthesis and characterization of novel polymer matrix composites reinforced with max phases (Ti₃ SiC₂ , Ti₃ AlC₂ , and Cr₂ AlC) or MoAlB by fused deposition modeling,” no. April, pp. 144–154, 2019, doi: 10.1002/ces2.10020.
- [169] R. Jamshidi and A. Heidarpour, “Improvement in the mechanical and tribological behavior of epoxy matrix with the inclusion of synthesized Ti₃ AlC₂ MAX particles,” 2019, doi: 10.1177/0021998319848140.
- [170] L. Xue *et al.*, “Achieving the ultra-low friction and wear rate of PEEK-PTFE composites by Ti₃C₂T_x MXene reinforcement,” *Tribol. Int.*, vol. 199, p. 110030, Nov. 2024, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2024.110030.
- [171] D. He *et al.*, “Tribological properties of Ti₃C₂T_x MXene reinforced interpenetrating polymers network coating,” *Tribol. Int.*, vol. 163, p. 107196, Nov. 2021, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2021.107196.
- [172] Y. Zhang, C. Si, Z. Zhang, L. Li, X. Fan, and M. Zhu, “Hierarchical design of microcapsules-based epoxy resin coating enhanced with Ti₃C₂T_x for improving thermal, tribological, anti-corrosive performance,” *Carbon N. Y.*, vol. 228, p. 119379, Sep. 2024, doi: 10.1016/J.CARBON.2024.119379.
- [173] T. Bao, Z. Wang, Y. Zhao, Y. Wang, and X. Yi, “Improving tribological performance of epoxy composite by reinforcing with polyetheramine-functionalized graphene oxide,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 12, pp. 1516–1529, 2021, doi: 10.1016/J.JMRT.2021.03.091.
- [174] B. Qi *et al.*, “Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing graphene oxide and liquid crystalline epoxy,” *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 2, pp. 326–

- 333, 2014, doi: 10.1007/S12221-014-0326-5.
- [175] Y. He *et al.*, “Construction of 3D structured MXene-h-BN hybrid via thiol-ene click chemistry to enhance thermal and tribological properties of fabric composites,” *Tribol. Int.*, vol. 193, p. 109341, May 2024, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2024.109341.
- [176] H. Zhang *et al.*, “Effects of 2-D transition metal carbide Ti₂CT:X on properties of epoxy composites,” *RSC Adv.*, vol. 6, no. 90, pp. 87341–87352, 2016, doi: 10.1039/c6ra14560d.
- [177] Z. Xu *et al.*, “Investigation on Tribological and Thermo-Mechanical Properties of Ti₃C₂Nanosheets/Epoxy Nanocomposites,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 43, pp. 29184–29191, Nov. 2021, doi: 10.1021/ACSOMEGA.1C04620/ASSET/IMAGES/LARGE/AO1C04620_0007.JPEG.
- [178] F. Meng *et al.*, “Excellent tribological properties of epoxy—Ti₃C₂ with three-dimensional nanosheets composites,” *Friction*, vol. 9, no. 4, pp. 734–746, Aug. 2021, doi: 10.1007/S40544-020-0368-1/METRICS.
- [179] Y. Zhang *et al.*, “Tribological and Thermo-Mechanical Properties of TiO₂ Nanodot-Decorated Ti₃C₂/Epoxy Nanocomposites,” *Mater. 2021, Vol. 14, Page 2509*, vol. 14, no. 10, p. 2509, May 2021, doi: 10.3390/MA14102509.
- [180] L. Guo, Y. Zhang, G. Zhang, Q. Wang, and T. Wang, “MXene-Al₂O₃ synergize to reduce friction and wear on epoxy-steel contacts lubricated with ultra-low sulfur diesel,” *Tribol. Int.*, vol. 153, p. 106588, 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2020.106588.
- [181] H. Yan, M. Cai, W. Li, X. Fan, and M. Zhu, “Amino-functionalized Ti₃C₂Tx with anti-corrosive/wear function for waterborne epoxy coating,” *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 54, pp. 144–159, 2020, doi: 10.1016/j.jmst.2020.05.002.
- [182] C. Du *et al.*, “Tribology International Probing the lubricative behaviors of a high MXene-content epoxy-based composite under dry sliding,” *Tribol. Int.*, vol. 165, no. October 2021, p. 107314, 2022, doi: 10.1016/j.triboint.2021.107314.
- [183] C. F. Du *et al.*, “Probing the lubricative behaviors of a high MXene-content epoxy-based composite under dry sliding,” *Tribol. Int.*, vol. 165, p. 107314, Jan. 2022, doi:

10.1016/J.TRIBOINT.2021.107314.

- [184] M. Cai *et al.*, “In situ assemble Ti₃C₂Tx MXene@MgAl-LDH heterostructure towards anticorrosion and antiwear application,” *Chem. Eng. J.*, vol. 419, p. 130050, Sep. 2021, doi: 10.1016/J.CEJ.2021.130050.
- [185] H. Yan, L. Zhang, H. Li, X. Fan, and M. Zhu, “Towards high-performance additive of Ti₃C₂/graphene hybrid with a novel wrapping structure in epoxy coating,” *Carbon N. Y.*, vol. 157, pp. 217–233, Feb. 2020, doi: 10.1016/J.CARBON.2019.10.034.
- [186] Y. Zhou, M. Liu, Y. Wang, J. Yuan, and X. Men, “Significance of constructed MXene@Ag hybrids for enhancing the mechanical and tribological performance of epoxy composites,” *Tribol. Int.*, vol. 165, p. 107328, Jan. 2022, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2021.107328.
- [187] H. Yan, L. Shi, D. Zeng, and L. Zhang, “Tribological properties of a smart Ti₃C₂Tx-based epoxy coating: Providing an idea to solve the weak tribological properties of traditional smart coatings,” *Tribol. Int.*, vol. 202, p. 110302, Feb. 2025, doi: 10.1016/J.TRIBOINT.2024.110302.
- [188] J. Yi *et al.*, “Improved tribological and thermo-mechanical properties of epoxy resin with micro-nano structured ZrO₂/Ti₃C₂ particles,” *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 138, no. 41, p. 51209, Nov. 2021, doi: 10.1002/APP.51209.
- [189] X. Li, C. Zeng, and G. Fan, “Magnetic RuCo nanoparticles supported on two-dimensional titanium carbide as highly active catalysts for the hydrolysis of ammonia borane,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 40, no. 30, pp. 9217–9224, Aug. 2015, doi: 10.1016/J.IJHYDENE.2015.05.168.
- [190] F. Delor-Jestin, D. Drouin, P. Y. Cheval, and J. Lacoste, “Thermal and photochemical ageing of epoxy resin – Influence of curing agents,” *Polym. Degrad. Stab.*, vol. 91, no. 6, pp. 1247–1255, Jun. 2006, doi: 10.1016/J.POLYMDEGRADSTAB.2005.09.009.
- [191] N. G. Jaques, J. J. Pereira Barros, I. Dayane dos Santos Silva, M. Popp, J. Kolbe, and R. M. Ramos Wellen, “New approaches of curing and degradation on epoxy/eggshell composites,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 196, p. 108125, Sep. 2020, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2020.108125.

- [192] Y. Li *et al.*, “Facile preparation of in situ coated Ti₃C₂T_x/Ni_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ composites and their electromagnetic performance,” *RSC Adv.*, vol. 7, no. 40, pp. 24698–24708, May 2017, doi: 10.1039/C7RA03402D.
- [193] Y. Guo and R. M. Bustin, “FTIR spectroscopy and reflectance of modern charcoals and fungal decayed woods: implications for studies of inertinite in coals,” *Int. J. Coal Geol.*, vol. 37, no. 1–2, pp. 29–53, Sep. 1998, doi: 10.1016/S0166-5162(98)00019-6.
- [194] M. F. Sawalha, J. R. Peralta-Videa, G. B. Saupe, K. M. Dokken, and J. L. Gardea-Torresdey, “Using FTIR to corroborate the identity of functional groups involved in the binding of Cd and Cr to saltbush (*Atriplex canescens*) biomass,” *Chemosphere*, vol. 66, no. 8, pp. 1424–1430, Jan. 2007, doi: 10.1016/J.CHEMOSPHERE.2006.09.028.
- [195] M. I. Baskes, J. E. Angelo, and C. L. Bisson, “Atomistic calculations of composite interfaces,” *Model. Simul. Mater. Sci. Eng.*, vol. 2, no. 3A, pp. 505–518, May 1994, doi: 10.1088/0965-0393/2/3A/006.
- [196] W. Chen, X. Gui, L. Yang, H. Zhu, and Z. Tang, “Wrinkling of two-dimensional materials: Methods, properties and applications,” *Nanoscale Horizons*, vol. 4, no. 2, pp. 291–320, 2019, doi: 10.1039/c8nh00112j.
- [197] D. Wu *et al.*, “Delaminated Ti₃C₂T_x (MXene) for electrochemical carbendazim sensing,” *Mater. Lett.*, vol. 236, pp. 412–415, 2019, doi: 10.1016/j.matlet.2018.10.150.
- [198] R. Alfahel *et al.*, “Fabrication of fouling resistant Ti₃C₂T_x (MXene)/cellulose acetate nanocomposite membrane for forward osmosis application,” *J. Water Process Eng.*, vol. 38, no. March, p. 101551, 2020, doi: 10.1016/j.jwpe.2020.101551.
- [199] L. D. Rajapaksha, H. A. D. Saumyadi, A. M. P. B. Samarasekara, D. A. S. Amarasinghe, and L. Karunanayake, “Development of cellulose based light weight polymer composites,” *3rd Int. Moratuwa Eng. Res. Conf. MERCon 2017*, pp. 182–186, Jul. 2017, doi: 10.1109/MERCON.2017.7980478.
- [200] F. Ahmad, H. S. Choi, and M. K. Park, “A Review: Natural Fiber Composites Selection in View of Mechanical, Light Weight, and Economic Properties,”

- Macromol. Mater. Eng.*, vol. 300, no. 1, pp. 10–24, Jan. 2015, doi: 10.1002/MAME.201400089.
- [201] L. Wang *et al.*, “Fabrication on the annealed Ti₃C₂T_x MXene/Epoxy nanocomposites for electromagnetic interference shielding application,” *Compos. Part B Eng.*, vol. 171, pp. 111–118, Aug. 2019, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2019.04.050.
- [202] X. J. Shen, X. Q. Pei, S. Y. Fu, and K. Friedrich, “Significantly modified tribological performance of epoxy nanocomposites at very low graphene oxide content,” *Polymer (Guildf)*, vol. 54, no. 3, pp. 1234–1242, 2013, doi: 10.1016/j.polymer.2012.12.064.
- [203] W. Chonkaew, N. Sombatsompop, and W. Brostow, “High impact strength and low wear of epoxy modified by a combination of liquid carboxyl terminated poly (butadiene-co-acrylonitrile) rubber and organoclay,” *Eur. Polym. J.*, vol. 49, no. 6, pp. 1461–1470, 2013, doi: 10.1016/j.eurpolymj.2013.03.022.
- [204] M. T. Rahman, M. Asadul Hoque, G. T. Rahman, M. A. Gafur, R. A. Khan, and M. K. Hossain, “Study on the mechanical, electrical and optical properties of metal-oxide nanoparticles dispersed unsaturated polyester resin nanocomposites,” *Results Phys.*, vol. 13, no. January, p. 102264, 2019, doi: 10.1016/j.rinp.2019.102264.
- [205] D. He *et al.*, “Tribology International Tribological properties of Ti₃C₂T_x MXene reinforced interpenetrating polymers network coating,” *Tribol. Int.*, vol. 163, no. July, p. 107196, 2021, doi: 10.1016/j.triboint.2021.107196.
- [206] H. Wu, C. Liu, L. Cheng, Y. Yu, H. Zhao, and L. Wang, “Enhancing the mechanical and tribological properties of epoxy composites: Via incorporation of reactive bio-based epoxy functionalized graphene oxide,” *RSC Adv.*, vol. 10, no. 66, pp. 40148–40156, 2020, doi: 10.1039/d0ra07751h.
- [207] N. Wierzbicka *et al.*, “Influence of Inorganic Additives on the Surface Characteristics, Hardness, Friction and Wear Behavior of Polyethylene Matrix Composites,” *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 14, 2023, doi: 10.3390/ma16144960.
- [208] N. W. Khun, D. W. Sun, M. X. Huang, J. L. Yang, and C. Y. Yue, “Wear resistant epoxy composites with diisocyanate-based self-healing functionality,” *Wear*, vol. 313, no. 1–2, pp. 19–28, 2014, doi: 10.1016/j.wear.2014.02.011.

- [209] J. Chen, J. Yang, B. Chen, S. Liu, J. Dong, and C. Li, "Surface & Coatings Technology Large-scale synthesis of NbSe₂ nanosheets and their use as nano fillers for improving the tribological properties of epoxy coatings," *Surf. Coat. Technol.*, vol. 305, pp. 23–28, 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.07.062.
- [210] Z. Zhang *et al.*, "Unprecedented enhancement of wear resistance for epoxy-resin graphene composites," *Nanoscale*, vol. 13, no. 5, pp. 2855–2867, 2021, doi: 10.1039/d0nr08600b.
- [211] M. Mo *et al.*, "Excellent tribological and anti-corrosion performance of polyurethane composite coatings reinforced with functionalized graphene and graphene oxide nanosheets," *RSC Adv.*, vol. 5, no. 70, pp. 56486–56497, 2015, doi: 10.1039/c5ra10494g.
- [212] N. A. M. P. Suh, "The delamination theory of wear," vol. 25, pp. 111–124, 1973.
- [213] V. N. Borysiuk, V. N. Mochalin, and Y. Gogotsi, "Molecular dynamic study of the mechanical properties of two-dimensional titanium carbides Ti_n+1C_n (MXenes)," *Nanotechnology*, vol. 26, no. 26, pp. 1–10, 2015, doi: 10.1088/0957-4484/26/26/265705.
- [214] L. Liu *et al.*, "Aqueous solution-processed MXene (Ti₃C₂T_x) for non-hydrophilic epoxy resin-based composites with enhanced mechanical and physical properties," *Mater. Des.*, vol. 197, p. 109276, Jan. 2021, doi: 10.1016/J.MATDES.2020.109276.
- [215] Y. Sliozberg, J. Andzelm, C. B. Hatter, B. Anasori, Y. Gogotsi, and A. Hall, "Interface binding and mechanical properties of MXene-epoxy nanocomposites," *Compos. Sci. Technol.*, vol. 192, May 2020, doi: 10.1016/J.COMPSCITECH.2020.108124.
- [216] L. Liu *et al.*, "Functionalization with MXene (Ti₃C₂) Enhances the Wettability and Shear Strength of Carbon Fiber-Epoxy Composites," *ACS Appl. Nano Mater.*, vol. 2, no. 9, pp. 5553–5562, 2019, doi: 10.1021/acsanm.9b01127.
- [217] R. Ding, Y. Sun, J. Lee, J. Do Nam, and J. Suhr, "Enhancing interfacial properties of carbon fiber reinforced epoxy composites by grafting MXene sheets (Ti₂C)," *Compos. Part B Eng.*, vol. 207, p. 108580, Feb. 2021, doi: 10.1016/J.COMPOSITESB.2020.108580.

- [218] M. Micusik *et al.*, “Wettability of MXene and its interfacial adhesion with epoxy resin,” vol. 257, no. July 2020, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123820.
- [219] M. Sabu, E. Bementa, Y. Jaya Vinse Ruban, and S. Ginil Mon, “A novel analysis of the dielectric properties of hybrid epoxy composites,” *Adv. Compos. Hybrid Mater.*, vol. 3, no. 3, pp. 325–335, 2020, doi: 10.1007/s42114-020-00166-0.
- [220] P. Maity, S. V. Kasisomayajula, V. Parameswaran, S. Basu, and N. Gupta, “Improvement in surface degradation properties of polymer composites due to pre-processed nanometric alumina fillers,” *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.*, vol. 15, no. 1, pp. 63–72, 2008, doi: 10.1109/T-DEI.2008.4446737.
- [221] M. G. González, J. C. Cabanelas, and J. Baselga, “Applications of FTIR on Epoxy Resins - Identification, Monitoring the Curing Process, Phase Separation and Water Uptake,” *Infrared Spectrosc. - Mater. Sci. Eng. Technol.*, vol. 2, 2012, doi: 10.5772/36323.
- [222] C. A. Ramírez-Herrera, I. Cruz-Cruz, I. H. Jiménez-Cedeño, O. Martínez-Romero, and A. Elías-Zúñiga, “Influence of the epoxy resin process parameters on the mechanical properties of produced bidirectional $[\pm 45^\circ]$ carbon/epoxy woven composites,” *Polymers (Basel)*, vol. 13, no. 8, 2021, doi: 10.3390/polym13081273.
- [223] H. Li, L. M. Peng, M. Gong, J. H. Zhao, L. H. He, and C. Y. Guo, “Preparation and characterization of Ti_3SiC_2 powder,” vol. 30, pp. 2289–2294, 2004, doi: 10.1016/j.ceramint.2004.01.009.
- [224] Z. Huang and M. Ai, “Tribological behaviors of bulk Ti_3SiC_2 and influences of TiC impurities,” no. November 2006, 2017, doi: 10.1016/j.msea.2006.07.056.
- [225] E. Tabares, A. Jiménez-Morales, and S. A. Tsipas, “Study of the synthesis of MAX phase Ti_3SiC_2 powders by pressureless sintering,” *Bol. la Soc. Esp. Ceram. y Vidr.*, vol. 60, no. 1, pp. 41–52, 2021, doi: 10.1016/j.bsecv.2020.01.004.
- [226] E. Unternehmen and D. B. Gruppe, “Laminating resins L 1 Har dener Hardener deners Har dener Hardener deners cisseurs cisseurs Char act er is tics Charact acter eris istics Laminating r esin sy s t ems f or resin sys for cur ing at r oomt em per atu re curing roomt oomtem emper peratur atu,” 2001.
- [227] A. Nft *et al.*, “Medapoxy str,” vol. 81, no. 213, pp. 65–66, 2017.

- [228] M. C. Taiza, V. G. De Castro, L. G. Amurin, and G. G. Silva, “Composites Part C : Open Access Graphene oxide dispersion in epoxy resin prepared by direct phase transfer from ethanol : Rheology and aging,” *Compos. Part C Open Access*, vol. 10, no. December 2022, p. 100340, 2023, doi: 10.1016/j.jcomc.2022.100340.
- [229] E. Ivanov, H. Velichkova, R. Kotsilkova, S. Bistarelli, A. Cataldo, and F. Micciulla, “Rheological Behavior of Graphene / Epoxy Nanodispersions,” vol. 27, pp. 1–9, 2017, doi: 10.3933/APPLRHEOL-27-24469.
- [230] S. C. Schulz, J. Schlutter, S. T. Buschhorn, K. Schulte, and W. Bauhofer, “Rheological Properties and Irreversible Dispersion Changes in Carbon Nanotube / Epoxy Systems,” 2012, doi: 10.1002/pen.
- [231] P. Charoeythornkhajhornchai and C. Samthong, “Morphology , rheological , and electrical properties of flexible epoxy / carbon composites cured by UV technique,” 2020, doi: 10.1557/jmr.2020.156.
- [232] B. Qi, Z. Yuan, S. Lu, and K. Liu, “Mechanical and thermal properties of epoxy composites containing graphene oxide and liquid crystalline epoxy,” *Fibers Polym.*, vol. 15, no. 2, pp. 326–333, 2014, doi: 10.1007/s12221-014-0326-5.
- [233] N. W. Khun, H. Zhang, L. H. Lim, and J. Yang, “Mechanical and Tribological Properties of Graphene Modified Epoxy Composites,” vol. 8, no. 2, pp. 101–109, 2015.
- [234] J. M. Durand, M. Vardavoulias, and M. Jeandin, “Role of reinforcing ceramic particles in the wear behaviour of polymer-based model composites,” *Wear*, vol. 181–183, no. PART 2, pp. 833–839, 1995, doi: 10.1016/0043-1648(95)90203-1.
- [235] “MAX Phases: Properties of Machinable Ternary Carbides and Nitrides | Wiley.”
- [236] P. Panda, S. Mantry, S. Mohapatra, S. K. Singh, and A. Satapathy, “A study on erosive wear analysis of glass fiber-epoxy-AlN hybrid composites,” *J. Compos. Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 107–118, 2014, doi: 10.1177/0021998312469239.
- [237] M. Megahed, K. A. El-Aziz, and D. Saber, “Characterization of steel lined with multilayer micro/nano-polymeric composites,” *Sci. Rep.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–12, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-22084-5.
- [238] N. Gafsi, I. Smaoui, and R. Verdejo, “Tribological and mechanical characterization

- of epoxy / graphite composite coatings : Effects of particles ' size and oxidation,” vol. 235, no. 1, pp. 129–137, 2021, doi: 10.1177/1350650120944273.
- [239] Z. Tai, Y. Chen, Y. An, X. Yan, and Q. Xue, “Tribological behavior of UHMWPE reinforced with graphene oxide nanosheets,” *Tribol. Lett.*, vol. 46, no. 1, pp. 55–63, Apr. 2012, doi: 10.1007/S11249-012-9919-6/METRICS.
- [240] N. Vidakis, M. Petousis, S. Grammatikos, V. Papadakis, A. Korlos, and N. Mountakis, “High Performance Polycarbonate Nanocomposites Mechanically Boosted with Titanium Carbide in Material Extrusion Additive Manufacturing,” *Nanomater.* 2022, Vol. 12, Page 1068, vol. 12, no. 7, p. 1068, Mar. 2022, doi: 10.3390/NANO12071068.
- [241] A. Jayanthi *et al.*, “Mechanical and tribological properties of TiC nano particles reinforced polymer matrix composites,” *Mater. Today Proc.*, vol. 59, no. January, pp. 1472–1477, 2022, doi: 10.1016/j.matpr.2022.01.096.
- [242] L. Boatemaa, J. C. Brouwer, S. van der Zwaag, and W. G. Sloof, “The effect of the TiC particle size on the preferred oxidation temperature for self-healing of oxide ceramic matrix materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 53, no. 8, pp. 5973–5986, 2018, doi: 10.1007/s10853-017-1973-x.
- [243] S. Wu, “Polymer interface and adhesion,” *Polym. Interface Adhes.*, pp. 1–630, Jan. 2017, doi: 10.1201/9780203742860/POLYMER-INTERFACE-ADHESION-SOUHENG-WU.
- [244] M. Kanehira, W. J. Finger, N. Iwasaki, N. Koottathape, and H. Takahashi, “Morphological Features of Composite Resin Surfaces after Two- and Three-Body Wear Simulation,” *World J. Dent.*, vol. 3, no. 3, pp. 221–228, 2012, doi: 10.5005/jp-journals-10015-1160.
- [245] B. S. Ibrahim Sevim, Omer Uctu, “Analysis of Two Body Abrasive Wear on Machine Parts Due To Single Wear Particle,” vol. 4, no. 3, pp. 76–86, 2018.
- [246] T. P. Tang and S. H. Chang, “Microstructure and mechanical properties of 440C-TiC composite steels produced through powder metallurgy processing,” *ISIJ Int.*, vol. 48, no. 10, pp. 1473–1477, 2008, doi: 10.2355/isijinternational.48.1473.
- [247] S. Bahadur, “The development of transfer layers and their role in polymer

- tribology,” *Wear*, vol. 245, no. 1–2, pp. 92–99, 2000, doi: 10.1016/S0043-1648(00)00469-5.
- [248] K. Friedrich, Z. Zhang, and A. K. Schlarb, “Effects of various fillers on the sliding wear of polymer composites,” *Compos. Sci. Technol.*, vol. 65, no. 15-16 SPEC. ISS., pp. 2329–2343, 2005, doi: 10.1016/j.compscitech.2005.05.028.
- [249] S. Bahadur and C. J. Schwartz, “The influence of nanoparticle fillers in polymer matrices on the formation and stability of transfer film during wear,” *Tribol. Interface Eng. Ser.*, vol. 55, pp. 17–34, Jan. 2008, doi: 10.1016/S1572-3364(08)55002-6.
- [250] H. Qi, G. Li, G. Zhang, T. Wang, and Q. Wang, “Impact of counterpart materials and nanoparticles on the transfer film structures of polyimide composites,” *Mater. Des.*, vol. 109, pp. 367–377, Nov. 2016, doi: 10.1016/J.MATDES.2016.07.088.
- [251] S. Bahadur and D. Tabor, “The wear of filled polytetrafluoroethylene,” *Wear*, vol. 98, no. C, pp. 1–13, Nov. 1984, doi: 10.1016/0043-1648(84)90213-8.
- [252] G. Xian, R. Walter, and F. Hauptert, “Comparative study of the mechanical and wear performance of short carbon fibers and mineral particles wollastonite, CaSiO₃ filled epoxy composites,” *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.*, vol. 44, no. 5, pp. 854–863, 2006, doi: 10.1002/polb.20730.
- [253] S. Aldrich, “Synthesis and Tribological Behavior of Novel,” 2016, doi: 10.1002/pc.
- [254] Y. Du, Z. Zhang, D. Wang, and L. Zhang, “Enhanced tribological properties of aligned graphene-epoxy composites,” *Friction*, vol. 10, no. 6, pp. 854–865, 2022, doi: 10.1007/s40544-021-0496-2.
- [255] T. Larsen, T. L. Andersen, B. Thorning, A. Horsewell, and M. E. Vigild, “Changes in the tribological behavior of an epoxy resin by incorporating CuO nanoparticles and PTFE microparticles,” *Wear*, vol. 265, no. 1–2, pp. 203–213, 2008, doi: 10.1016/j.wear.2007.10.003.

