

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



**UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA 1**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE**

**DEPARTEMENT DE MECANIQUE**

**Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle**

**Projet De Fin d'Etudes Pour l'Obtention Du Diplôme de Master en  
Génie Mécanique Option Génie des Matériaux**

***Synthèse Des Matériaux 2D Et L'étude de leurs  
Impact sur la Tribologie***

**Proposé et encadré Par : Réaliser Par :**

***Dr. CHIKER Nabil TOUATI Mahmoudouail***

**Co-promoteur : TRIFI Rafik**

***HAMZA OUI Billel***

***FERSA OUI Abdelhafid***

**Année Universitaire 2020/2021**

# Sommaire

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Etude bibliographique Généralité sur les PHASES MAX	
I.1. Introduction.....	2
I.1 .1 Les PHASES MAX .....	2
I .1.2Structure cristalline et les liaisons atomiques dans les PHASES MAX .....	3
I .1.3 Synthèse .....	5
I .1. 3.1 Synthèse sans pression PLS (pressureless synthesis) .....	6
I .1.3.2 Pressage à chaud hp (hot pressing) .....	6
I .1.3.3 Pressage isostatique à chaud hip (Hot isostatic pressing) .....	7
I .1.3.4 Le frittage flash SPS (Spark plasma sintering) .....	7
I .1.3.5 Synthèse auto-propagée a haute temperature SHS (Self-propagating high temperature Synthesis) .....	8
I .1.3.6 Micro-onde (MW) .....	8
I .1.3.7 Réactionà l'état liquide / solide .....	9
I .2 Les Matériaux 2D .....	10
I .2.1 Le Graphène .....	11
I .3 MXene's : Une Nouvelle Famille De Matériaux Bidimensionnels .....	11
I.3.1 Synthèse .....	13
I.3.2 Structure .....	14
I .3.3 Propriétés.....	15
I .3.3.1 Propriétésmécaniques.....	15
I.3.3.2 Propriétés Chimiques .....	15
I.3.3.3 Propriétés Electroniques.....	16
I.3.4 Applications .....	17
I.3.4.1 Lithium-ion Batteries .....	17
I.3.4.2 Supercondensateurs .....	18
I.3.4.3 Autres Applications .....	18

## CHAPITRE II : Généralités sur la Tribologie

II.1 Introduction .....	19
II.1.1 Tribologie .....	19
II.2 Frottement .....	23
II.2.1 Lois et mécanismes de frottement.....	23
II.2.2 Mesure du frottement .....	23
II.2.3 Usure .....	24
II.2.3.1 Les différents mécanismes d'usure .....	25
II.2.3.2 Usure adhésive .....	26
II.2.3.3 Usure abrasive .....	27
II.2.3.1.3 Usure Par Fatigue .....	28
II.2.3.1.4 Usure Corrosive .....	28
II.2.4 Modèle d'usure .....	29
II.2.5 Mesure de l'usure .....	30
II.3 Les lubrifiants .....	30
II.3.1 Définition .....	30
II.3.2 Composition des lubrifiants .....	30
II.3.3 Les lubrifiants solides .....	31
II.3.3.1 Le ptfé : (Polytétrafluoroéthylène) .....	31
II.3.3.2 Le graphite .....	32
II.3.3.3 Le disulfure de molybdène .....	32
II.3.3.4 Le talc .....	33
Chapitre III : Partie Expérimentale Elaboration et Caractérisation	
III.1 Introduction .....	35
III.2 Découpage des échantillons .....	35
III.3 Préparation métallographique .....	36
III.3.1 Polissage .....	36
III.4 Synthèse de graphène .....	37
III.4.1 Principe .....	37
III.4.2 Traitement ultrasonique (sonication) .....	38

III.4.3 Centrifugation .....	39
III.5 Synthèse des MXene's .....	41
III.5.1 Poudres utilisées .....	41
III.5.2 Equipement .....	42
III.5.2.1 La Haute .....	42
III.5.2.2 L'agitateur magnétique .....	42
III.5.2.3 Solution d'attaque chimique .....	43
III.6 Déroulement du traitement chimique .....	44
III.7 La Filtration de la poudre traitée .....	47
III.7.1 Principe .....	47
III.8 Technique de caractérisation .....	48
III.8.1 Caractérisation Par Diffraction Des Rayons X .....	48
III.8.2 Microscopie Electronique à Balayage .....	50
III.8.2.1 Les Electrons Secondaires (SEI) .....	52
III.8.2.2 Les Electrons Rétrodiffuses .....	52
III.9 Spectroscopie Raman .....	54
III.10 Tribomètre Type ‘ Bille Sur Disque’ .....	55
III.10.1 Perte de Masse .....	56
III.10.2 Calcul d'usure .....	57
Chapitre IV : Résultats et discussion	
IV. 1 Introduction .....	58
IV. 2 Caractérisation de PHASE MAX, MXene's et Graphène .....	59
IV. 2.1 Diffraction des Rayons X (DRX) .....	59
IV. 2.2 Observation Au Microscope Electronique A Balayage (MEB) .....	60
IV. 2.2.1 PHASE MAX .....	60
IV. 2.2.2 MXene .....	61
IV. 2.3 Analyse Raman .....	62
IV. 3 Etude du Comportement Tribologique .....	63
IV. 3.1 Test Tribologique Bille Sur Disque .....	63
IV.3.1.1 Test huile + 1%(% en poids)graphène .....	64

IV.3.1.2 Test huile + 2% (% en poids) graphène .....	65
IV.3.1.3 Test huile + 1% (% en poids)MXene .....	65
IV.3.1.4 Test huile + 1% (% en poids) MXene + 1% (% en poids)Graphène .....	66
IV. 3.2 Calcul D'usure .....	67
Conclusion Générale	

## Liste des tableaux et figures

<b>Tableaux 1</b> - Valeurs indicatives de coefficients de frottement statique et dynamique de matériaux usuels en frottement à sec .....	24
<b>Tableau 2</b> - Les conditions des essais tribologiques.....	56
<b>Tableau 3</b> - Taux d'usure et perte de masse des échantillons en Acier (A60) .....	67
<b>Figure I.1</b> - Éléments du tableau périodique constituant les phases MAX, Métal de transition M (rouge) dans le tableau périodique, un élément des groupes A (bleu foncé), et un troisième élément, X, qui est soit l'azote, soit le carbone (noir) .....	2
<b>Figure I.2</b> - Mailles élémentaire de trois phases max .....	3
<b>Figure I.3</b> : Structure des phases MAX et des MXene's .....	12
<b>Figure I.4</b> - Schéma décrivant le processus de synthèse des MXene's à partir des phases MAX.....	13
<b>Figure I.5</b> : Schéma des deux mécanismes d'oxydation.....	16
<b>Figure II.1</b> : Contact entre deux solides en présence de frottement. ....	19
<b>Figure II.2a</b> : Dissipation thermique due au frottement dans un disque de formule 1.....	20
<b>Figure II.2b</b> : Disque de frein usé par frottement .....	20
<b>Figure II.3</b> : Pertes énergétiques dans un véhicule automobile.....	20
<b>Figure II.4</b> : Assyriens transportant une statue, 700 av J-C .....	22
<b>Figure II.5</b> : Contact lubrifié .....	22
<b>Figure II.6</b> : Tribomètre de type pion-disque .....	23
<b>Figure II.7</b> : Importance relative des mécanismes d'usure dans l'industrie .....	25
<b>Figure II.8</b> : Phénomène de l'usure adhésive.....	26
<b>Figure II.9</b> : Mécanisme de l'usure abrasive .....	27
<b>Figure II.10</b> : Mécanisme d'usure par fatigue.....	28
<b>Figure II.11</b> : Les différentes phases d'usure d'un contact frottant.....	29
<b>Figure II.12</b> : Exemples de lubrifiants solides : a) graphite - b) disulfure de molybdène .....	31
<b>Figure III.1</b> :a) Scie mécanique, b) échantillons en acier (A60).....	35
<b>Figure III.2</b> : Polisseuse utilisée lors de la préparation métallographique.....	35
<b>Figure III.3</b> : échantillons en acier après polissage.....	36
<b>Figure III.4</b> : 78ml eau distillé et 200ml acétone.....	37

<b>FigureIII.5</b> : mélanges eau distillée / acétone et graphite dans un récipient en verre.....	38
<b>FigureIII.6</b> : Sonication du mélanges eau/ acétone et graphite pendant 4h.....	38
<b>FigureIII.7</b> : Centrifugation du mélanges eau/ acétone et graphite a une vitesse de 1000tr/min pendant 20 min.....	39
<b>FigureIII.8</b> : étuve à 80 °C contenant les tubes du centrifuge.....	40
<b>Figure III.9</b> : 0.8g de graphène récupéré .....	40
<b>Figure III.10</b> :: PHASE MAX (MAXthal211).....	41
<b>FigureIII.11</b> : La haute utilisé.....	42
<b>FigureIII.12</b> : Agitateur magnétique.....	43
<b>FigureIII.13</b> : d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 40%.....	43
<b>FigureIII.14</b> : Installation de l'équipement.....	44
<b>Figure III.15</b> : 20ml d'acide fluorhydrique (dilué à 40%).....	44
<b>FigureIII.16</b> : La poudre de PHASE MAX (MAXthal211)(Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ) +(Ti <sub>2</sub> AlC)lors du traitement. .....	45
<b>Figure III.17</b> : La solution finale obtenue.....	45
<b>FigureIII.18</b> : Système de filtration.....	46
<b>FigureIII.19</b> : Filtration de la solution.....	46
<b>FigureIII.20</b> : MXene'saprès filtration.....	47
<b>Figure III.21</b> :étuveà 80 °C.....	47
<b>FigureIII.22</b> : Récupération de la poudre MXene's du papier filtre.....	48
<b>FigureIII.23</b> : Phénomène de diffraction sur les atomes.....	49
<b>FigureIII.24</b> : Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8.....	50
<b>FigureIII.25</b> : Microscope électronique à balayage (MEB).....	51
<b>FigureIII.26</b> : Illustration de l'interaction électron-matière.....	51
<b>FigureIII.27</b> : Électron secondaire et poire d'interaction.....	52
<b>Figure III.28</b> : Électron rétrodiffusé et poire d'interaction.....	53
<b>FigureIII.29</b> : appareil de spectroscopie Raman.....	54
<b>FigureIII.30</b> : Tribomètre de marque Anton Paar utilisée.....	55
<b>FigureIII.31</b> : Balance de précision de 10 <sup>-4</sup> g .....	57
<b>FigureIV.1</b> : Courbe de diffraction des rayons X des échantillons (Ti <sub>2</sub> AlC, Ti <sub>3</sub> AlC).....	59
<b>FigureIV.2</b> : Imagerie MEB de la PHASE MAX (Ti <sub>2</sub> AlC et Ti <sub>3</sub> AlC <sub>2</sub> ).....	60

<b>FigureIV.3</b> : Imagerie MEB des nanofeuillets de $Ti_3C_2Tx + Ti_2CTx$ obtenus par le traitement 40 % HF.....	61
<b>FigureIV.4</b> : Spectres Raman typiques de graphite après centrifugation à 1000 tr / min.....	62
<b>FigureIV.5</b> : dispersion du graphène dans l'eau.....	63
<b>FigureIV.6</b> : coefficient de friction pour de l'huile sans additif ( <b>A</b> ) et pour 1% Graphène ( <b>B</b> ).....	64
<b>FigureIV.7</b> : coefficient de friction pour l'huile sans additif ( <b>A</b> ) et pour 2% Graphène ( <b>C</b> ).....	65
<b>FigureIV.8</b> : coefficient de friction pour l'huile sans additif ( <b>A</b> ) et pour 1%MXene ( <b>D</b> ).....	65
<b>FigureIV.9</b> : coefficient de friction pour de l'huile sans additif( <b>A</b> ) et pour 1% Graphene+ 1% MXene( <b>E</b> ).....	66
<b>FigureIV.10</b> : Taux d'usure des échantillons en acier A60 après les 5 essais tribologique .....	68

## ***REMERCIEMENTS***

Tout d'abord, on tient à remercier le bon dieu le tout puissant de nous avoir donné la force et le courage de mener à bien ce travail, également on remercie infiniment nos parents, qui nous ont encouragé et aidé à arriver à ce stade d'étude.

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce à l'aide de nos chers parents et aussi nos camarades aux seins de notre département de mécanique et ça à cause de leurs encouragements et à qui on voudrait témoigner toute notre gratitude.

Nous remercîments vont à docteur **CHIKER NABIL** notre encadreur pour nous avoir guidés pour la réalisation de ce projet, pour sa patience, sa disponibilité et ces précieux conseils qui ont contribué à alimenter notre réflexion.

On désire aussi à remercier notre co-encadreur **HAMZAOUI BILLEL** qui nous a fourni les outils nécessaires à la réussite et au bon déroulement de notre travail expérimental. Sans oublier l'aide du Laboratoire d'études et de recherche en technologie industrielle **LERTI**.

Enfin, ont tient à témoigner toute notre gratitude au jury qui nous font grand honneur d'évaluer de ce travail

## *Résumé*

La présente étude s'intéresse au comportement de frottement à l'huile des matériaux 2D (bidimensionnels) MXene, qui sont de nouvelles céramiques nanolamellaires, dont le comportement tribologique est très peu connu à ce jour. Il est montré ici, en utilisant des expériences sur un tribomètre bille sur disque.

L'objectif de ce travail est d'étudier l'effet de l'ajout de MXene ( $\text{Ti}_3\text{C}_2 + \text{Ti}_2\text{C}$ ) et de graphène dans l'huile comme agents lubrifiants pour examiner le comportement tribologique de l'acier A60, l'étude tribologique dans notre cas consiste à faire des essais par la méthode de la bille sur disque utilisant une bille d'acier Aisi52100 comme antagoniste.

Le comportement tribologique de l'échantillon de MXene's et de graphène a indiqué que le coefficient de frottement variait entre 0,10 et 0,13.

Le taux d'usure des échantillons d'acier (A60) varie entre  $0.00000526 \times 10^{-4}$  et  $0.000183 \times 10^{-4}$ .

## *Abstract*

The present study is interested in the oil friction behavior of 2D (two-dimensional) materials MXene, which are new nanolamellar ceramics, whose tribological behavior is very little known to date. It is shown here, using experiments on ball on disk tribometer.

The objective of this work is to study the effect of MXene's ( $\text{Ti}_3\text{C}_2 + \text{Ti}_2\text{C}$ ) and graphene additive solid lubricant in oil to examine the tribological behaviour of steel A60, the tribological study in our case consists in making tests by the method of ball on disk using a steel ball Aisi52100 as antagonist.

The tribological behavior of the sample of MXene's and graphene indicated that the coefficient of friction varying between 0.10-0.13.

The wear rate of steel samples (A60) varies between  $0.00000526 \times 10^{-4}$  and  $0.000183 \times 10^{-4}$ .

## ملخص

تهتم الدراسة الحالية بسلوك الاحتكاك الزلزالي لمواد MXene ثنائية الأبعاد، وهي عبارة عن خزفيات نانوية جديدة، لا يُعرف سلوكها الترابيولوجيا إلا القليل حتى الآن. يتم عرضها، باستخدام التجار بعلم جهاز قياس ثلاثي الكرهة من الكرهة القرص.

الهدف من هذا العمل هو دراسة تأثير إضافة مكسبين ( $Ti_3C_2 + Ti_2C$ )

والجرافين في الزلزالي يتكامل مع امتشحيه لفحص السلوك الترابيولوجي لولوليفولاذ A60، الدراسة الترابيولوجية في حالته التناتمت في إجراء الاختبار بطريقة الكرهة القرص باستخدام كرهة لاذية 52100 كمضاد.

يشير السلوك الترابيولوجي لعينة MXene والجرافين إلى أن معامل الاحتكاك يتراوح بين 0.10 و 0.13.

يتراوح معدل تآكل العينات لولوليفولاذ (A60) بين  $0.00000526 \times 10^{-4}$  و  $0.000183 \times 10^{-4}$ .

## *INTRODUCTION GENERALE*

Les matériaux métalliques se caractérisent généralement par le fait qu'ils sont conducteur thermique et électrique, déformable plastiquement à température ambiante, facilement usinable, résistant aux chocs thermique, tolérant aux dommages, relativement doux, etc. D'autre part, les céramiques sont généralement caractérisées par un module élastique élevé, bonne propriétés mécanique à haute température, bonne résistance à l'oxydation et à la corrosion, etc[1].

Le comportement tribologique des matériaux métalliques dépend du film intercalaire (troisième corps), qui sépare les surfaces flottantes. On note cependant, que l'usure est étroitement liée aux propriétés des matériaux, tout particulièrement à la dureté de leurs couches superficielles[19].

La découverte relativement récente d'une famille de nouveaux matériaux, à savoir les PHASES MAX (également appelées «céramiques métalliques» a fourni des matériaux qui possèdent une combinaison utile des deux caractéristiques métalliques et céramiques[1].

Les matériaux 2D représentent historiquement une grande part dans la recherche en sciences des matériaux, et ce, à cause de leurs propriétés hors du commun. La découverte du graphène en 2004, par NOVOSELOV et GEIM, Et de ses propriétés exceptionnelles ont mis en question ces matériaux dans les problématiques de recherches actuelles. En effet, le graphène possède des propriétés incroyables telles que la mobilité électronique la plus élevée connue à ce jour, une conductivité thermique au moins équivalente à celle du diamant ou encore un module de Young le plus élevés rencontrés à ce jour. Ces propriétés hors du commun ouvrent la voie à de nombreuses applications, parmi lesquelles, les membranes électroniques flexibles, les matériaux de détection ou comme supercondensateurs, la recherche sur les matériaux 2D s'est considérablement accélérée ces dernières années et de nombreux nouveaux matériaux 2D ont été découverts. On peut citer par exemple les formes allotropiques de l'étain, le stanène, du germanium, le germanène ou encore du silicium, le silicène[2].

La synthèse de nouveaux matériaux 2D se fait sous forme de poudres, à partir des phases MAX, Cette nouvelle classe de matériaux est appelée MXene par analogie aux phases MAX et au graphène[2].

# CHAPITRE I

*Etude bibliographique : Généralités  
sur les PHASES MAX*

## I.1 INTRODUCTION :

### I.1.1 LES PHASES MAX :

Le terme «PHASEMAX» a été inventé à la fin des années 1990 et s'applique à une famille de plus de 60 carbures et nitrures ternaires, Ils sont appelés ainsi à cause de leurs formule chimique:  $M_{n+1}AX_n$  où le n est un entier entre 1 et 3, M est un métal de transition, et A est un élément du groupe A (en particulier, les éléments 13–16), et X est le carbone et / ou l'azote[3]. (Figure I.1).

Figure I.1 : Tableau périodique des éléments classés par groupes (IA à VIIIA) et périodes. Les éléments constituant les phases MAX sont colorés :

- M (rouge) :** Sc, Ti, V, Cr, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta.
- A (bleu foncé) :** Al, Si, P, S, Ga, Ge, As, Se, In, Sn, Sb, Te, Tl, Pb, Bi, Po.
- X (noir) :** C, N.

Les autres éléments sont en gris clair. Les légendes indiquent : M (rouge) : early transition metal, A (bleu) : group A element, X (noir) : C and/or N.

**Figure I.1** :Éléments du tableau périodique constituant les PHASES MAX, Métal de transition M (rouge) dans le tableau périodique, un élément des groupes A (bleu foncé), et un troisième élément, X, qui est soit l'azote, soit le carbone (noir)[4].

Les PHASES MAX sont une très grande collection de matériaux céramiques aux propriétés chimiques et anisotropes diverses qui sont composés de couches atomiques alternées.

Leur grand intérêt résulte des propriétés inhabituelles, souvent unique car ils sont élastiquement rigides, bons conducteurs thermiques et électriques, résistants aux attaques chimiques et ont un coefficient de dilatation thermique relativement faible, cependant, Ils sont doux et la plupart sont facilement usinable, résistants aux chocs thermiques et tolérants aux dommages. De plus, certains sont résistants à la fatigue, au fluage et à l'oxydation. A température

ambiante, ils peuvent être compressés à des contraintes allant jusqu'à 1 GPa et récupèrent complètement lors du retrait de la charge, tout en dissipant environ 25 pour cent de l'énergie mécanique. À des températures plus élevées, ils subissent une transition fragile à plastique (BPT), au-dessus desquels ils sont assez plastiques même en tension[3].

### I.1.2 STRUCTURE CRISTALLINE ET LES LIAISONS ATOMIQUES DANS LES PHASE MAX :

Les PHASES MAX sont des couches hexagonales de structures cristallines avec deux unités de formule par cellule unitaire, pour les structures avec  $n$  égal 1 à 3. Les cellules unitaires sont constituées d'octaèdres  $M_6X$  avec les atomes  $X$  remplissant le site octaédrique entre les atomes  $M$ , qui sont identiques à ceux trouvés dans la roche structure de sel des binaires  $MX$ . Les octaèdres alternent avec des couches de pur Eléments  $A$  situés au centre de prismes trigonaux légèrement plus grands, et donc plus accommodant des atomes  $A$  plus grands. Lorsque  $n = 1$ , Les couches  $A$  sont séparées par deux couches  $M$  (Figure I.2(a)). Lorsque  $n = 2$ , ils sont séparés par trois couches ( $M_3AX_2$  en Figure I.2(b)). Lorsque  $n = 3$ , ils sont séparés par quatre couches ( $M_3AX_2$  en Figure 2 (c)).

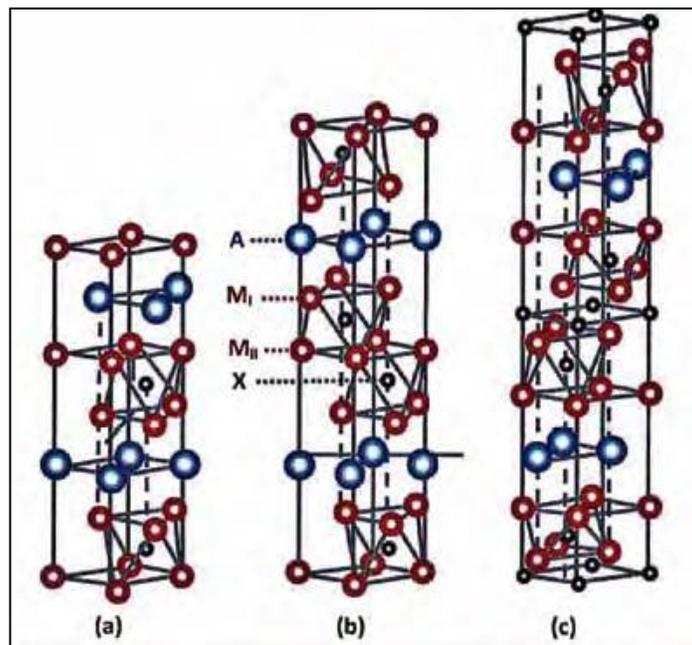


Figure I.2 : Mailles élémentaire de trois PHASES MAX[3].

## CHAPITRE I : Etude bibliographique : Généralité sur les Phase MAX

---

En plus des PHASES MAX «pur» qui contient l'un de chacun des éléments M, A et X, le nombre des solutions solides est assez large.

Des solutions solide sont été traitées et caractérisés avec substitution

- Sites M, par exemple (Nb, Zr)  $2AlC$ , (Ti, V)  $2AlC$ , (Ti, Nb)  $2AlC$ , (Ti, Cr)  $2AlC$ , (Ti, Hf)  $2InC$  et (Ti, V)  $2SC$
- Sites A, par exemple  $Ti_3(Si, Ge)C_2$ , et  $Ti_3(Sn, Al)C_2$
- Sites X, par exemple,  $Ti_2Al(C, N)$  et  $Ti_3Al(C, N)$

Les PHASES MAX ont une structure nano- lamellaire constituée de feuillets d'octaèdres  $M_6X$  mettant en jeu des liaisons fortes de types covalentes (M-X) et métalliques (M-M). Ces feuillets d'octaèdres sont, quant à eux, séparés par un plan pur d'élément A, faiblement lié aux éléments M par les liaisons M-A. Il est donc théoriquement envisageable de casser les liaisons M-A sans détruire la structure lamellaire des octaèdres et ainsi préserver uniquement les feuillets d'octaèdres.

Un grand nombre de recherche consacrés à la structure électronique et la liaison chimique dans les phases MAX a montré que :

- La liaison des PHASES MAX est une combinaison de liaisons métalliques, covalentes et ioniques.
- Les atomes M et X forment des liaisons covalentes directionnelles dans le M-X couches comparables à celles des binaires MX.
- Dans la plupart des phases MAX, les liaisons M – A sont relativement plus faibles que les liaisons M – X[3].

### **I .1.3 SYNTHÈSE :**

Il est possible de synthétiser les PHASES MAX sous plusieurs formes différentes : comme matériaux massif polycristallin ou monocristallin ou sous forme de films minces. Les échantillons massifs polycristallins peuvent être obtenus par de nombreuses techniques parmi lesquelles on peut citer la Synthèse sans pression PLS pour 'Pressureless synthesis' et la technique HP pour 'Hot pressing', la technique SPS pour 'Spark Plasma Sintering', la technique SHS pour 'Self-Propagating High temperature Synthesis', Micro-onde pour 'Microwave' et enfin la technique HIP pour 'Hot Isostatic Pressing'. Ces techniques donnent des matériaux très denses (avec une faible porosité) avec des tailles de grains de l'ordre du micron. La densité du matériau obtenu étant trop élevée pour pouvoir les réduire facilement en poudre[2].

En général, la synthèse des PHASES MAX est relativement simple, mais la production est faible car ils coexistent avec d'autres phases thermodynamiquement stables telles que les carbures ou les nitrures et les intermétalliques. Malheureusement, la principale limitation est la synthèse de grandes quantités de poudres de PHASE MAX très pure, ce qui a limité leur transfert vers l'industrie. Les méthodes PVD conduisent généralement à une PHASE MAX très pure, mais ce ne sont pas des procédés appropriés pour la production de poudre. D'autre part, les poudres peuvent être synthétisées par des approches de réaction à l'état liquide / solide, mais des recherches supplémentaires sont nécessaires pour améliorer la pureté, reproductibilité et coûts[5].

### **I .1. 3.1 *SYNTHESE SANS PRESSION PLS (PRESSURELESS SYNTHESIS)***

Le PLS est l'une des méthodes de synthèse les plus courantes en raison de sa simplicité. Les granulés sont simplement placés dans un creuset et chauffé sous vide ou atmosphère d'argon pour températures autour de 1400 ° C pendant quelques heures. La formation des PHASES MAX commence autour de 1000 °C, mais le rendement le plus élevé est atteint autour de 1300 °C-1400 °C. À des températures plus élevées certains carbures ou nitrures commencent à être détectés en raison de la dégradation des PHASES MAX. PLS conduit à une granulé très pure 95% pourcentage en poids et granulés poreux avec des densités relatives allant jusqu'à 90% - 92% pourcentage en poids. Ce procédé est couramment utilisé pour produire des poudres et est donc souvent suivi d'une étape de broyage pour obtenir des poudres fines. En général, PLS est simple, rentable, flexible en termes de précurseurs, évolutif à de grandes quantités, et conduit à des puretés relativement élevées[5].

### **I .1.3.2 *PRESSAGE A CHAUD HP (HOT PRESSING)***

Le pressage à chaud (HP) est largement utilisé pour synthétiser les échantillons de PHASE MAX dense avec une pureté de phase élevée. La poudre de départ est versée dans une filière en graphite et est pressée uniaxialement entre deux poinçons en graphite, suivi d'un traitement thermique sous argon ou sous vide. La pression uniaxiale est appliquée pendant tout le cycle thermique et la pression maximale dépend des caractéristiques du graphite, mais elle atteint généralement 50 MPa à des températures allant jusqu'à 1000 ° C-1200 ° C, des pressions plus basses (5-10 MPa) sont utilisées pour favoriser la synthèse, tandis que des pressions plus élevées (jusqu'à 50 MPa) doivent être appliquées à des températures plus élevées pour favoriser la densification. Les températures maximales (de maintien) se situent généralement entre 1200 ° C et 1700 ° C, tandis que la vitesse

de chauffage atteint souvent  $20\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$  avec des temps de maintien isotherme allant jusqu'à 10 heures à la température de maintien maximale. Les échantillons denses contiennent généralement de gros grains ( $> 10\text{-}20\text{ }\mu\text{m}$ ) orientés perpendiculairement à la pression appliquée. Le principal avantage est que le pressage à chaud (HP) conduit à une densification complète des PHASES MAX très pures. Cependant, des géométries simples essentiellement des disques jusqu'à 4-5 mm de hauteur et 50 mm de diamètre - sont obtenues, nécessitant une étape supplémentaire de mise en forme avant utilisation[5].

### ***I.1.3.3 PRESSAGE ISOSTATIQUE A CHAUD HIP (HOT ISOSTATIC PRESSING)***

Le Pressage isostatique à chaud (HIP) conduit à des PHASES MAX très pures et denses comme HP, mais sans orientation / texturation préférentielle des grains en raison des conditions de pression isostatique. Les microstructures isotropes peuvent être bénéfiques pour certaines applications spécifiques, mais le traitement et l'équipement sont plus complexes.

La poudre de départ doit être encapsulée dans un récipient en verre ou en métal approprié, suivi d'un traitement thermique sous argon à haute pression (100-300 MPa) pendant plusieurs heures. En conséquence, bien que la synthèse soit possible, HIP est rarement utilisé[5].

### ***I .1.3.4 LE FRITTAGE FLASH SPS (SPARK PLASMA SINTERING)***

La préparation des échantillons est similaire au pressage à chaud (HP) mais la principale différence réside dans le cycle thermique. Le frittage flash (SPS) permet d'avoir des vitesses de chauffage plus rapides ( $50\text{-}200\text{ }^{\circ}\text{C} / \text{min}$ ) et des temps de maintien plus courts ( $<10$  minutes) que (HP), ce qui limite la croissance des grains. En outre, des températures plus basses peuvent être utilisées afin d'obtenir des échantillons denses entre  $1100$  et  $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Les échantillons conventionnels sont des disques de 4-5 mm de hauteur et 20-30 mm de diamètre, bien que des échantillons plus grands de 100 mm de diamètre soient également possibles. Le principal avantage de SPS est la densification complète de PHASES MAX très pures avec des caractéristiques

microstructurales contrôlées, des grains fins (<10  $\mu\text{m}$ ) aux gros grains. Cependant, la principale limitation est encore une fois la géométrie simple des échantillons produits[5].

### ***I.1.3.5 SYNTHÈSE AUTO-PROPAGÉE À HAUTE TEMPÉRATURE SHS (SELF-PROPAGATING HIGH TEMPERATURE SYNTHESIS)***

La synthèse auto-propagée à haute température est une méthode attrayante qui tire parti des réactions hautement exothermiques lors de la formation de PHASES MAX. Fondamentalement, les précurseurs sont mélangés de manière homogène et pressés pour obtenir des granulés à haute densités. Ensuite, un courant électrique traverse un filament de tungstène pour enflammer la pastille sous vide, pour éviter l'oxydation. Les températures extérieures maximales sont d'environ 1400 ° C avec une vitesse moyenne d'onde de combustion jusqu'à 10 mm / s. Le processus est rapide et automatique, et conduit à produire de grandes quantités de poudres, mais le principal inconvénient est le rendement. Plusieurs compositions de départ ont été testées pour le système Ti-Al-C, mais la présence de carbures et d'autres phases secondaires est difficile à éviter en raison de les vitesses de combustion et les gradients thermiques élevés. Des résultats similaires ont été rapportés pour  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$  et  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ , où la formation de phases secondaires est considérable. SHS conduit à des pastilles poreuses, bien que la densification complète puisse être obtenue avec une étape de pressage ultérieure (environ 500 MPa) lorsque l'échantillon est encore chaud. Les principaux avantages de SHS sont la simplicité, les délais courts, l'évolutivité, le faible coût et les besoins énergétiques. Les principaux inconvénients sont la teneur élevée en phases secondaires et éventuellement en étape de fraisage[5].

### ***I.1.3.6 MICRO ONDE (MW)***

MW est une méthode de chauffage sans pression avec des vitesses de chauffage élevées, une zone de chauffage sélective, et une alimentation et une pénétration d'énergie directes, bien qu'il ait été signalé pour  $\text{V}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Cr}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlN}$ ,  $\text{Ti}_2\text{AlC}$ ,  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ ,  $\text{Ti}_2\text{SC}$  et  $\text{Ti}_3\text{SiC}_2$ . Les précurseurs de départ sont chauffés sous atmosphère d'argon avec des vitesses de chauffage jusqu'à 200 ° C / min, des températures maximales entre 850 ° C et 1480 ° C, 170, 173 et des temps de séjour

## **CHAPITRE I : Etude bibliographique : Généralité sur les Phase MAX**

---

jusqu'à 30 minutes. La réduction de la température de frittage est associée à la diffusion accrue des espèces

par leur interaction avec les micro-ondes, et à la diminution rapportée de l'énergie d'activation, 233 KJ / mol pour la formation de  $Ti_3SiC_2$ . Les granulés synthétisés présentent une pureté élevée, avec des valeurs allant jusqu'à 97,5% et une granulométrie comprise entre 1 et 10  $\mu m$ . par conséquent, une étape de broyage est ajoutée pour obtenir des poudres. Les avantages sont la grande pureté, les cycles thermiques courts, la simplicité, les économies d'énergie et de coûts et la réduction de la température maximale. Cependant, MW présente certaines limites dans la synthèse de grands échantillons en raison des gradients de température[5].

### ***1.1.3.7 REACTION A L'ETAT LIQUIDE / SOLIDE***

La réaction à l'état liquide / solide (SSR) est la méthode la plus utilisée pour synthétiser les PHASES MAX. Cette méthode est basée sur les réactions à haute température entre les poudres de départ constitutives élémentaires ou d'autres précurseurs tels que les carbures (MX) ou les hydrures (MH). La température de synthèse se situe typiquement entre 1100 ° C et 1700 ° C et est réalisée sous atmosphère protectrice pour éviter l'oxydation. Comme source «M», les poudres élémentaires telles que Ti pour  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ , ou Cr pour  $Cr_2AlC$  sont plus couramment utilisées, bien que les carbures tels que TiC et  $Cr_3C_2$  soient également de bonnes options. Une autre alternative consiste à utiliser des hydrures métalliques, tels que  $TiH_2$  ou  $ZrH_2$ , car ils semblent être bénéfiques pour des compositions difficiles à synthétiser telles que  $Zr_2AlC$  ou  $Zr_3AlC_2$ . Cependant, l'utilisation d'hydrures métalliques peut être dangereuse en raison de la libération de  $H_2$  pendant le processus thermique, la sécurité doit donc être fortement prise en compte pour les grandes quantités. En tant que source «A», les poudres élémentaires telles que Al ou Si sont largement utilisées en raison des prix bas, et d'un excès jusqu'à 20 at. % est ajouté pour compenser leur perte due à l'évaporation à haute température. En tant que source «X», le graphite est utilisé pour les phases carbure-MAX en raison de son faible prix, bien que des carbures puissent également être utilisés. En général, des quantités sous-stœchiométriques de carbone, comprises entre 1,0 et 0,9 at.%, Réduisent la formation de phases secondaires et, par conséquent, augmentent le rendement. Dans le cas des phases nitrure-MAX, les nitrures sont utilisés comme poudres de départ car l'azote est un gaz dans les conditions standard. En termes de traitement, SSR est simple. Les poudres de départ sont mélangées de manière homogène dans de l'éthanol, suivi d'un séchage et d'un pressage des poudres. Ensuite, les granulés sont chauffés

## **CHAPITRE I : Etude bibliographique : Généralité sur les Phase MAX**

---

sous atmosphère protectrice pour la synthèse. Plusieurs réactions ont lieu au cours du processus thermique, donc les PHASES MAX coexistent

généralement avec des carbures ou des nitrures et certains composés intermétalliques. Parmi les différentes méthodes de synthèse, la synthèse sans pression (PLS), la synthèse auto-propagée à haute température (SHS), le pressage à chaud (HP), le pressage isostatique à chaud (HIP), le frittage flash (SPS) et les micro-ondes (MW)[5].

### I .2 LES MATERIAUX 2D

Il existe de nombreux matériaux en couches avec des liaisons chimiques fortes dans le plan et un faible couplage entre les couches.

Ces structures en couches offrent la possibilité d'être divisées en couches atomiques individuelles indépendantes. Ces couches ayant une dimension strictement limitée à une seule couche sont appelées matériaux bidimensionnels (2D). . Actuellement, la fabrication de matériaux 2D est devenue un domaine important de la recherche actuelle sur les matériaux en raison de leurs caractéristiques physico-chimiques différentes de celles de leurs homologues en vrac. Principalement, ces matériaux à géométrie définie présentent des caractéristiques exclusives dépendant de la forme et une application réussie dans les dispositifs nanoélectroniques[15].

Les matériaux bidimensionnels (2D) sont connus pour avoir des propriétés de friction et d'usure uniques qui diffèrent de celles de leurs homologues 3D. Comme ils sont très fins, même avec des couches multiples, ils peuvent être appliqués aux huiles et aux matériaux composites en tant qu'additifs, ou aux systèmes électromécaniques à micro/nano échelle avec des contacts oscillants, rotatifs et glissants pour réduire le frottement et l'usure. Récemment, divers matériaux 2D avec différentes chimies ont été synthétisés par exfoliation de précurseurs 3D en couches tels que le graphite, le nitrure de bore, les carbures, les oxydes et les hydroxydes. Pour leurs propriétés de friction et d'usure, la plupart des travaux se sont concentrés sur des études avec le graphène et son dérivé, qui peuvent être utilisés comme additif dans des lubrifiants conventionnels, tels que les huiles, les solvants et d'autres types de fluides. Les résultats ont indiqué que même une quantité minimale de graphène ajoutées à l'huile est capable de réduire sensiblement la friction et l'usure de l'acier[17].

### **I .2.1 LE GRAPHENE**

Le graphène, une couche unique de graphite, a été l'un des premiers véritables matériaux bidimensionnels (c'est-à-dire d'une épaisseur d'un atome) à être isolé dans la nature. Au cours des cinq dernières décennies, des efforts considérables ont été déployés pour obtenir des couches uniques de graphite (feuilles de graphène), dans le but d'accéder aux propriétés prévues d'une couche de carbone  $sp^2$  d'un atome d'épaisseur, étroitement liée. En fait, de nombreuses techniques avaient été testées dans le passé avec un succès modéré. La plupart des travaux rapportés jusqu'au milieu des années 1990 étaient axés sur les composés d'intercalation du graphite. Dans ces composés, une molécule ou un atome hôte est "pris en sandwich" entre les couches de graphite, ce qui entraîne un affaiblissement des forces et facilite la séparation des couches[16].

### **I .3 MXENE'S : UNE NOUVELLE FAMILLE DE MATERIAUX BIDIMENSIONNELS**

Une nouvelle grande famille de métaux de transition précoces bidimensionnels (2D) des carbures et des carbonitrides, appelés MXene's, ont été découverts. Les MXene's sont réalisées par gravure sélective de l'élément A à partir des PHASES MAX, qui sont des solides stratifiés métalliquement conducteurs reliés par de solides des liaisons métalliques, ioniques et covalentes, telles que  $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC_2$  et  $Ta_4AlC_3$ .

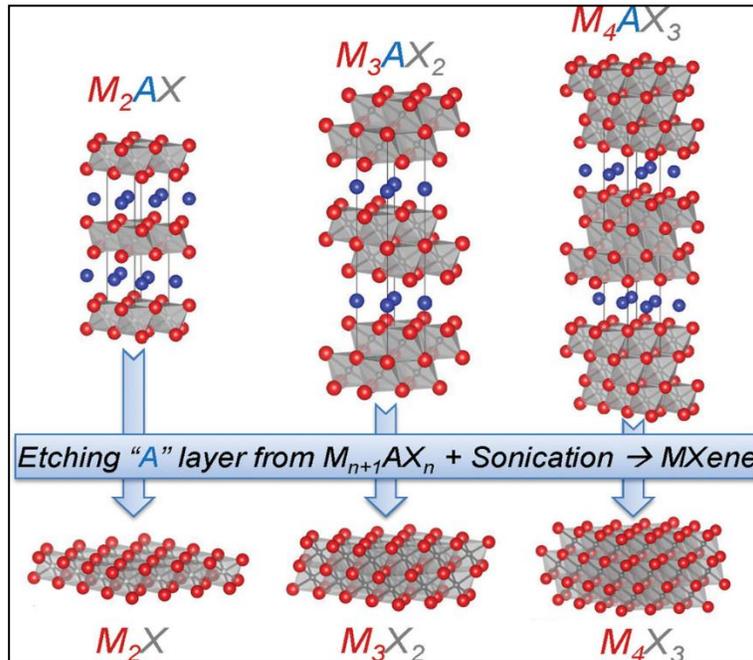
Les MXene's combinent la conductivité métallique des carbures de métaux de transition avec la nature hydrophile de leurs surfaces à terminaison hydroxyle ou oxygène[6].

L'intérêt des matériaux 2D a augmentée d'un potentiel assez important, des groupes de carbures et / ou carbonitrides de métaux de transition appelés MXene's.

Celles-ci sont produites par la gravure des couches A à partir de PHASES MAX. Ces derniers sont dits MXene's en raison de leur composition à savoir,  $M_{n+1}AX_n$ , où M est un métal de transition précoce, A est principalement un élément du groupe IIIA ou IVA (c'est-à-dire des groupes 13 ou 14), X est C (carbone) et / ou N (azote) et  $n = 1, 2$  ou 3[6].

## CHAPITRE I : Etude bibliographique : Généralité sur les Phase MAX

La structure de PHASE MAX peut être décrite sous forme de couches 2D de carbures et / ou nitrures de métaux de transition précoces «collées» avec un élément A (Figure I.3). La forte liaison M – X a un caractère mixte covalent / métallique / ionique, tandis que la liaison M – A est métallique[6].

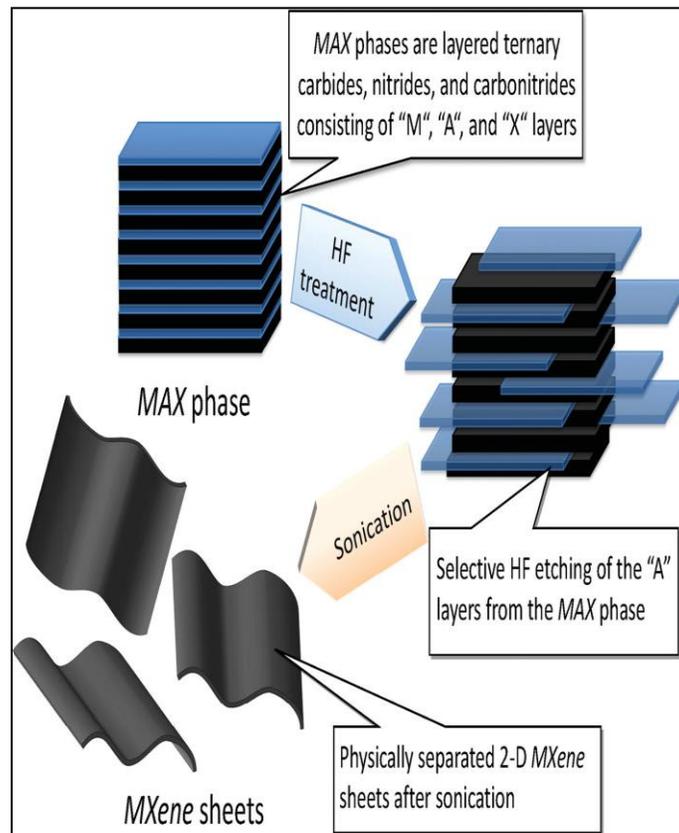


**Figure I.3 :** Structure des PHASES MAX et des MXene's[6].

A cause des liaisons M – A qui sont plus faibles que les liaisons M – X, le chauffage des PHASES MAX sous vide, en sels fondus, ou dans certains métaux fondus à des températures élevées conduit à la perte sélective de l'élément A. Cependant, en raison de la température élevée nécessaire, le dé-jumelage des couches  $M_{n+1}X_n$  se produit, ce qui entraîne la formation d'une structure 3D  $M_{n+1}X_n$ . D'autre part, l'utilisation de graveurs puissants, comme le gaz  $Cl_2$ , à des températures supérieures à  $200\text{ }^\circ\text{C}$  pour graver les atomes A et M, permet de donner des carbures dérivés du carbure (CDC). De même, la réaction de  $Ti_2AlC$  avec de l'acide fluorhydrique (HF) à  $55\text{ }^\circ\text{C}$  a conduit à la formation d'une nouvelle phase de fluorure métallique ternaire,  $Ti_2AlF_9$ . Il s'ensuit que, afin de graver sélectivement l'élément A, tout en préservant la nature des couches 2D  $M_{n+1}X_n$ , un équilibre délicat entre température et l'activité de l'agent de gravure doit être maintenu[6].

### I.3.1 SYNTHÈSE

La synthèse de MXene's est réalisée par attaque chimique sélective des couches d'éléments A à partir des PHASES MAX dans une température ambiante. Dans ce processus (Figure I.4), la poudre de PHASE MAX est agitée dans de l'acide fluorhydrique (HF) aqueux, d'une concentration spécifique, pendant un temps donné suivi de la centrifugation et / ou de la filtration du mélange pour séparer le solide du surnageant avec lavage du solide avec de l'eau déminéralisée (DI) jusqu'à le pH de la suspension atteint des valeurs comprises entre 4 et 6[6].



**Figure I.4** : Schéma décrivant le processus de synthèse des MXene's à partir des PHASES MAX[6]

À la suite de ce traitement, des particules solides denses MAX sont convertis en une structure de type accordéon faiblement tassée ressemblant au graphite exfolié, ces particules empilées de manière lâche comme multicouches, ou ML – MXene's. Lorsque le nombre de couches empilées est inférieur à 5, ils seront appelés MXene's[6].

Les temps de gravure et les concentrations de HF nécessaires pour convertir une poudre MAX donnée dépend principalement de sa taille de particule, temps, température et la concentration du HF. Les conditions de gravure sont importantes pour obtenir des rendements élevés et la conversion complète de MAX en MXene's. La gravure peut entraîner la formation de défauts, tels que les trous[6].

### **I.3.2 STRUCTURE**

La structure de la couche MXene's est similaire aux phases MAX, les atomes M dans les MXene's sont disposés dans une structure compacte et les atomes X remplissent les sites interstitiels octaédriques[7].

Dans toutes les situations réelles, MXene's se termine par une surface groupes tels que les groupes F, OH et O après son exfoliation à partir de la phase MAX. MXene's à terminaison O et / ou OH ont été suggérées comme étant les plus stables, car les terminaisons F seront remplacées par des groupes OH lors du rinçage et / ou du stockage dans l'eau. Aussi trouvé que les groupes OH peuvent être convertis en terminaisons O par des traitements à haute température et / ou des procédés d'adsorption des métaux. De plus, le MXene's O-terminé peuvent se décomposer en MXene's nu lorsqu'il est en contact avec Mg, Ca, Al ou d'autres métaux.

La modélisation a joué un rôle crucial dans la compréhension de structure des MXene's.

Les premières prévisions indiquaient que la surface des groupes est plus susceptible d'être situés au-dessus des creux sites entre trois atomes C voisins. Pourtant, des études ultérieures ont montré que les emplacements et les orientations des groupes de surface sont plus compliqués que prévu. Les configurations exactes des groupes de surfaces dépendent à la fois sur leur espèce et sur les matériaux constitutifs du MXene's. Notamment, Les MXene's sont généralement modélisés avec une espèce terminale, ce qui n'est pas réaliste. Une modélisation future est nécessaire pour tenir compte de la coexistence et adsorption aléatoire de différents groupes de surface au sein de certains MXene's pour refléter plus précisément la complexité structure de ce système matériel. Interactions entre couches, comme les forces de van der Waals et / ou la liaison hydrogène, doit également être pris en compte, car l'empilement multicouche se produit souvent dans la réalité[7].

### **I.3.3 PROPRIETES**

#### **I.3.3.1 PROPRIETE MECANIQUE**

La riche chimie des métaux de transition des MXene's a conduit à plusieurs études informatiques examinant l'effet de M, X et T, le nombre de couches M et la déformation du réseau sur les propriétés électroniques, thermiques et mécaniques de MXene's. La DFT et la dynamique moléculaire (MD) prédisent que les M<sub>2</sub>X des MXene's sont plus rigides et plus résistants que leurs Homologues M<sub>3</sub>X<sub>2</sub> et M<sub>4</sub>X<sub>3</sub>. Cependant, des essais mécaniques expérimentaux n'ont été menés que pour des films MXene's et pas pour les MXene's monocouches. Un cylindre avec des parois en Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> de 5 µm d'épaisseur peut supporter environ 4000 fois son propre poids.

Ces films peuvent être encore renforcés en créant un Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> composite avec 10% en poids d'alcool polyvinylique (PVA) pour tenir~ 15 000 fois leur propre poids[8].

#### **I.3.3.2 PROPRIETES CHIMIQUES**

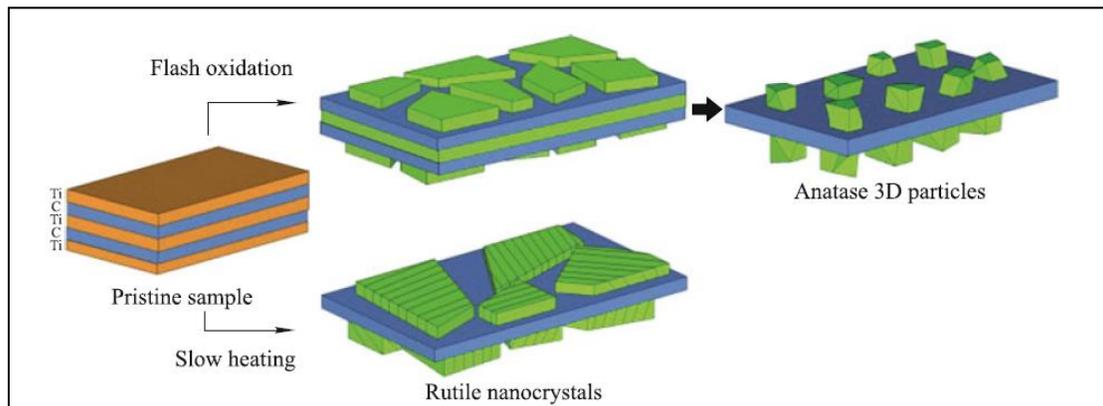
## **CHAPITRE I : Etude bibliographique : Généralité sur les Phase MAX**

---

Récemment une étude a découvert que le  $Ti_3C_2Tx$  s'oxyde dans l'air,  $CO_2$  ou l'eau sous pression. L'oxydation s'est avéré former des nanocristaux d'anatase  $TiO_2$  incorporés dans des feuilles de

carbone amorphe (structure hybride  $\text{TiO}_2\text{-C}$ ). Le mécanisme d'oxydation par analyse TEM in situ. , lors de l'oxydation flash, les couches supérieure et inférieure de Ti se sont oxydées pour former de minces nanoparticules d'anatase ; cependant, lors d'une oxydation lente, les couches supérieure et inférieure de Ti ont été transformées en feuilles de rutile nanocristallin. Par conséquent, deux phases  $\text{TiO}_2$  différentes ont été produites sous les deux régimes d'oxydation différents.

De même, le  $\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}$  pouvait réagir avec  $\text{O}_2$  pour former  $\text{TiO}_2$  en phase rutile ou anatase. Cependant, les nanocristaux d'anatase produits étaient uniformément répartis sur les couches 2D  $\text{Ti}_3\text{C}_2$ , comme distinct à partir de la structure hybride  $\text{TiO}_2\text{-C}$ . L'écart était en raison du temps de réaction plus long d'environ 40 min, par rapport à l'oxydation flash  $<5$  s ; le nouveau carbone formé était instable. À des températures élevées, la phase anatase se transformerait en rutile. Presque simultanément, un phénomène similaire a été signalé pour  $\text{Ti}_2\text{CTx}$ . Avec le traitement thermique, une anatase  $\text{TiO}_2$  s'est formée, avant transformation en  $\text{TiO}_2$  rutile à des températures plus élevées[7].



**Figure I.5** : Schéma des deux mécanismes d'oxydation[7].

### I.3.3 PROPRIETES ELECTRONIQUES

Les propriétés électroniques des MXene's présentent un intérêt particulier car ils peuvent, en principe, être réglés en changeant l'élémentaire MXene's composition et / ou leurs terminaisons de surface. La Structure de bande des MXene's et densité d'états électroniques (DOS) ont été largement étudiés par DFT. Mono couches MXene's nues sont métalliques, avec une densité

## **CHAPITRE I : Etude bibliographique : Généralité sur les Phase MAX**

---

d'électrons élevée proche du niveau de Fermi. Fait intéressant, l'électron DOS proche le niveau de

Fermi pour les couches individuelles nues de MXene's est plus élevé que dans leurs phases MAX parentes[6].

### **I.3.4 APPLICATIONS**

La chimies riches et la morphologies uniques des MXene's, en plus de leurs bonnes conductivités électroniques, les rendent de bons candidats pour de nombreuses applications allant des capteurs et des matériaux de dispositifs électroniques aux catalyseurs dans le produit chimique industriel, additifs de renforcement conducteurs aux polymères, électrochimie matériaux de stockage d'énergie, entre autres. Pour la plupart de ces applications sont encore hypothétiques. Les quelques résultats expérimentaux qui existent à ce jour ont exploré l'utilisation de MXene's dans des applications de stockage d'énergie telles que batteries lithium-ion (LIB), condensateurs électrochimiques (supercondensateurs), et les piles à combustible[6].

#### **I.3.4.1 LITHIUM-ION BATTERIES**

Les batteries lithium-ion rechargeables (LIB) sont largement utilisées comme dispositifs de stockage d'énergie. Le LIB idéal possède une capacité de stockage élevée, une bonne cyclabilité et une haute capacité de taux, qui dépendent tous des propriétés des matériaux d'électrode du LIB. Le graphite est le matériau d'anode le plus utilisé, mais il souffre d'une capacité spécifique modérée de 372 mAh / g et débit médiocre aptitude. Des efforts de recherche approfondis ont exploré le développement de nouveaux matériaux d'anode pour remplacer le graphite en LIB.

Peu de temps après leur découverte, la faisabilité d'utiliser des MXene's comme matériaux d'anode LIB a été explorée. La capacité de stockage théorique Li de  $Ti_3C_2$  (sous la forme de  $Ti_3C_2Li_2$ ) était de 320 mAh / g, comparable à celle du graphite. De plus, la diffusion prévue barrière (0,07 eV) pour Li sur  $Ti_3C_2$  nu était beaucoup plus faible que celle du graphite (0,3 eV), qui prédisait une excellente performance élevées pour le MXene's nu. Pourtant, comme, toutes les feuilles MXene's préparées sont terminées par des groupes de surface, ce qui peut détériorer leurs performance par

encombrement stérique induit. Par rapport avec d'autres feuilles MXene's terminées, le MXene's O-terminé ont été suggéré pour posséder la capacité la plus élevée[6].

### **I.3.4.2 SUPERCONDENSATEURS**

Les supercondensateurs offrent un stockage d'énergie alternatif pour l'électronique portable et les véhicules électriques, mais souffrent de densités d'énergie inférieures à celles des batteries.

Les composites à base de MXene's peuvent également supporter un grand potentiel en tant qu'électrodes de supercondensateurs. Les propriétés d'un Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> / polymère film composite, produit en mélangeant Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>T<sub>x</sub> et alcool polyvinylique (PVA). Lorsqu'il est utilisé comme électrode, le film composite a présenté une impressionnante volumétrique capacité aussi élevée que 528 F / cm<sup>3</sup> à 2 mV / s et 306F / cm<sup>3</sup> à 100 mV / s dans un électrolyte KOH. Bien qu'une légère diminution de la capacité s'est produite sur 10000 cycles à 5 A / g, la capacité volumétrique de 314 F / cm<sup>3</sup> après 10000 cycles est restée significative, indiquant la stabilité cyclique suffisante du composite[6].

### **I.3.4.3 AUTRES APPLICATIONS**

Les MXene's ont également été exploré dans d'autres systèmes de stockage d'énergie dispositifs. Par exemple, les feuilles des MXene's sont d'excellents hôtes de soufre pour les batteries Li-S, et les nanofeuillets MXene's sont des matériaux d'électrode prometteurs pour les condensateurs hybrides Na-ion. Ces axes de recherche méritent d'être étendus d'enquêtes futures. Dans des domaines autres que l'électrochimie, l'unique structures et les propriétés fournissent à la classe de matériaux de nombreuses autres applications potentielles, y compris les adsorbants, milieux de stockage d'hydrogène, supports de catalyseur, additifs et bien d'autres.

Cependant, bon nombre de ces applications sont encore hypothétiques ou au stade fondamental. Des enquêtes futures sont nécessaires pour confirmer l'applicabilité des MXene's à ces domaines[6].

# CHAPITRE II

*Etude bibliographique : Généralités  
sur la Tribologie*

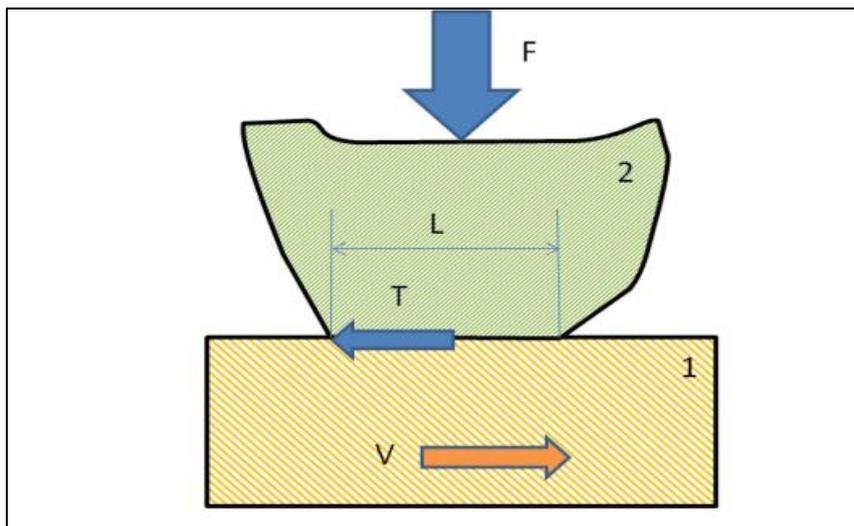
### II.1 INTRODUCTION

#### II.1.1 TRIBOLOGIE

Le mot tribologie a été proposé par PETER JOST en 1966 et est basé sur le mot grec "TRIBOS" qui signifie frotté. Il s'agit donc de la science du frottement. Son but est de regrouper sous une seule terminologie l'ensemble des sciences du frottement :

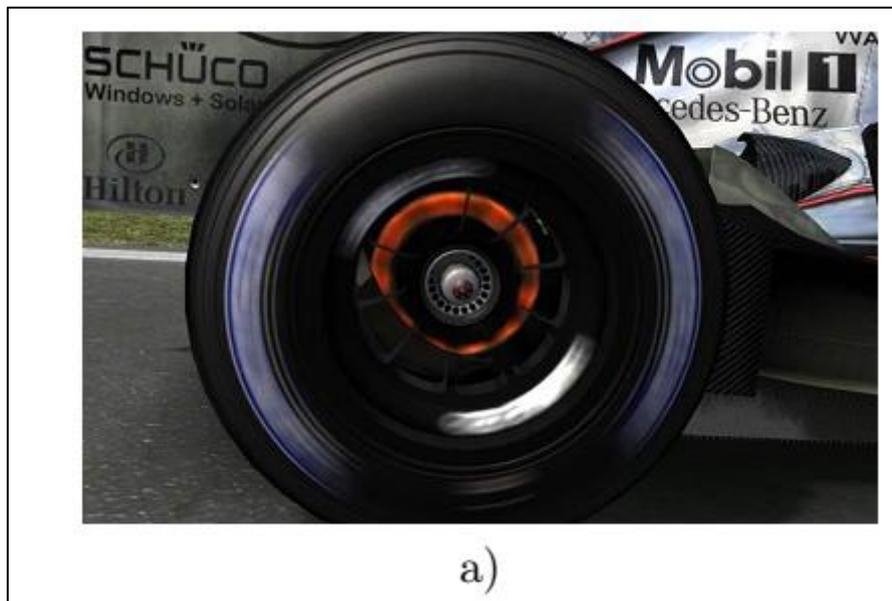
- Contact des surfaces ;
- Usure ;
- Frottement ;
- Lubrification ; etc.

Une définition plus précise de la tribologie qui est l'étude des interactions entre une surface solide en mouvement relatif. Lorsque deux solides sont mis en contact sous l'action d'une force normale  $F$ , une force Tangentielle  $T$  apparaît et s'oppose au déplacement relatif des deux solides (Figure II.1). Le Frottement est très utile lorsque l'on cherche à immobiliser deux solides l'un par rapport à l'autre. Par exemple il facilite nos déplacements en nous permettant d'exercer, sans glisser, des forces de poussée tangentielle sur le sol pour nous propulser. En revanche, il présente un inconvénient dès lors que l'objectif est de mettre en mouvement relatif deux solides. [10].

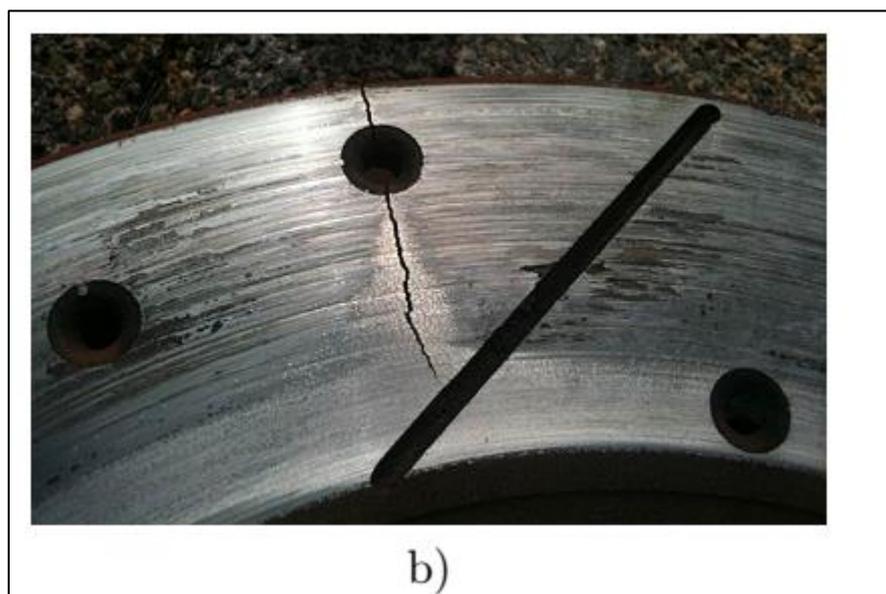


**Figure II.1** : Contact entre deux solides en présence de frottement. [10]

La présence de frottement dans un contact glissant conduit à une perte d'énergie mécanique qui est transformée en chaleur (voir Figure II.2a). D'autre part, il conduit à une détérioration des surfaces par usure, fissuration thermique, fatigue comme le montre la (Figure II.2b)[10].



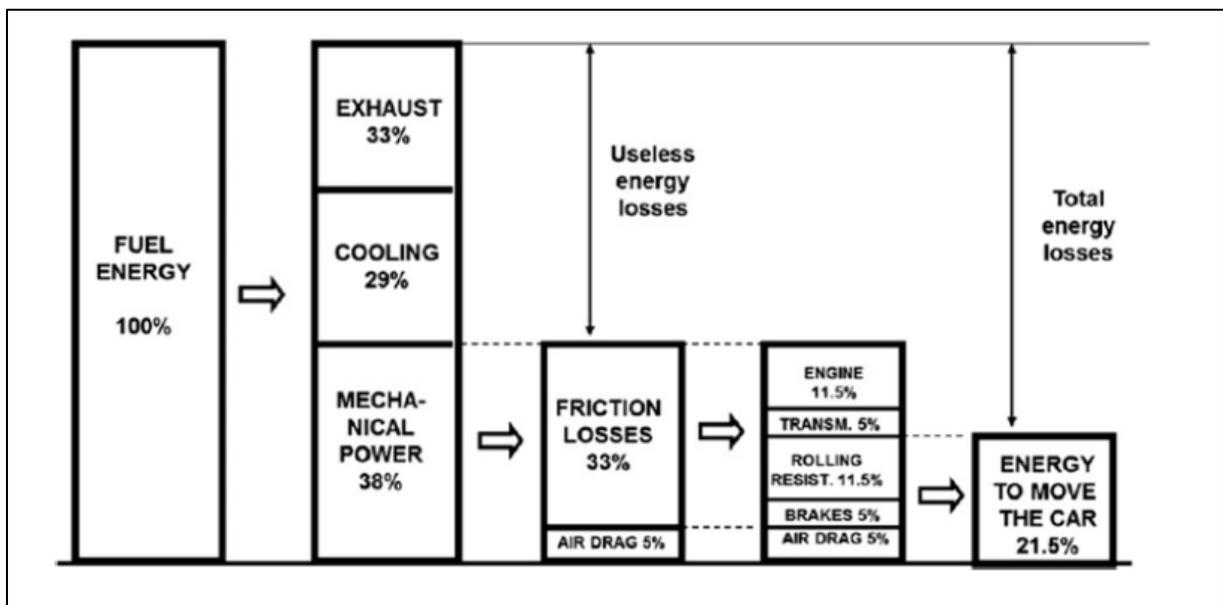
**Figure II.2a** : Dissipation thermique due au frottement dans un disque de formule 1[10].



**Figure II.2b** : Disque de frein usé par frottement[10].

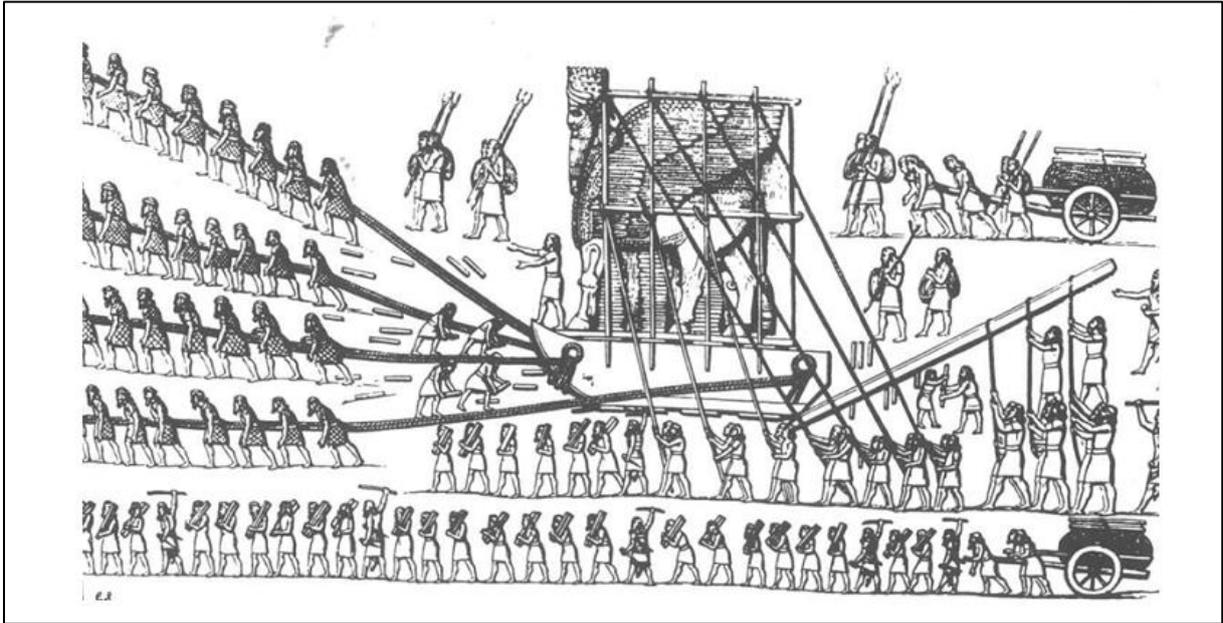
Une étude récente a montré que dans une voiture moyenne déplaçant à 60 km/h, les pertes par frottement représentaient 43% de l'énergie mécanique fourni par le moteur (Figure II.3). Pour l'année 2009, 208 milliards de litres de carburant auraient été brûlés pour vaincre le frottement.

On comprend aisément l'intérêt que présentent la tribologie et la maîtrise des frottements aussi bien pour les aspects économiques qu'environnementaux. Il est donc utile de pouvoir proposer des solutions permettant de limiter le frottement et ses conséquences[10].



**Figure II.3** : Pertes énergétiques dans un véhicule automobile[10].

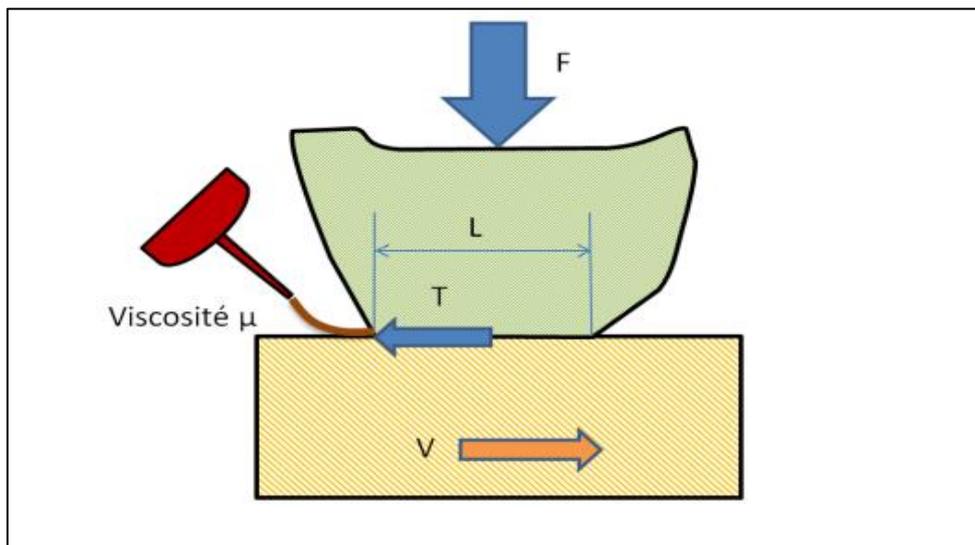
Une recette bien connue pour réduire le frottement consiste à remplacer le glissement par du roulement. La Figure II.4 présente une illustration datant de 700 ans avant J-C où des Assyriens déplacent une statue qu'on peut imaginer lourde. A l'avant de la statue on peut apercevoir plusieurs personnes ayant la charge de glisser des rondins cylindriques sous la statue afin de faciliter le déplacement de cette dernière.



**Figure II.4:** Assyriens transportant une statue, 700 av J-C[10].

La lubrification est certainement le moyen le plus efficace et le plus utilisé pour limiter le frottement et ses conséquences. Lorsque le roulement est utilisé il n'est pas rare qu'on y associe une lubrification adaptée comme nous le verrons plus loin. Reprenons le contact précédent et supposons qu'un lubrifiant de viscosité soit introduit entre les surfaces (Figure II.5)[10].

Nous noterons  $V$  la vitesse de glissement et  $L$  la longueur du contact



**Figure II.5** : Contact lubrifié[10].

### II.2 FROTTEMENT :

#### II.2.1 LOIS ET MECANISMES DE FROTTEMENT :

On définit le coefficient de frottement statique par le nombre sans dimension  $\mu_s = F_{stat} / N$ .

Quand le bloc est en mouvement, la force de frottement reste constante et égale à  $F_d$ . On définit le coefficient de frottement dynamique par le nombre sans dimension  $\mu_d = F_d / N$ [10].

#### II.2.2 MESURE DU FROTTEMENT :

Le facteur de frottement se mesure au moyen d'un tribomètre. La Figure II.6 présente un tribomètre pion-disque qui est parmi les appareils les plus couramment utilisés. Il se compose d'un arbre en rotation à vitesse variable sur lequel se fixe un disque constituant le premier matériau à tester. Un pion réalisé avec le deuxième matériau du couple tribologique se monte sur un support équipé d'un capteur de force normale et tangentielle. Une Force normale est appliquée au support de manière à presser le pion sur le disque. Puis le Disque est mis en rotation et la force tangentielle est mesurée[10].

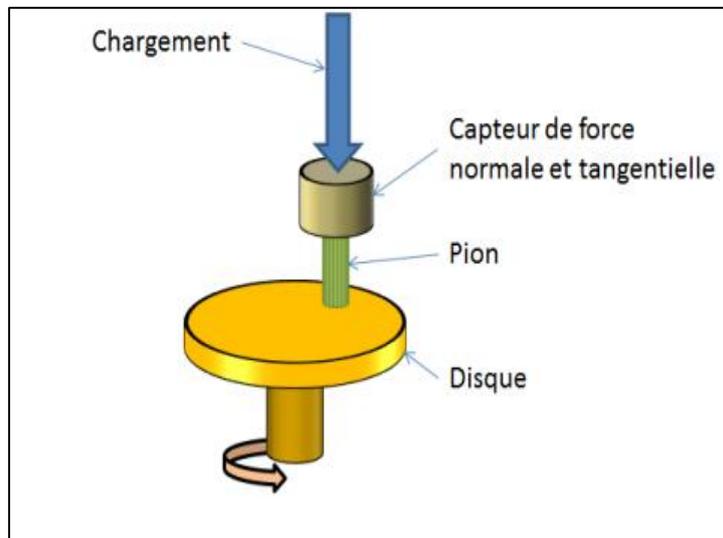


Figure II.6: Tribomètre de type pion-disque[10].

## CHAPITRE II : Etude bibliographique : Généralité sur la Tribologie

Le tableau (1) présente des valeurs de coefficient de frottement pour les couples de matériaux usuels. Ces valeurs sont à utiliser avec précaution car elles peuvent varier sensiblement avec l'environnement, la vitesse de glissement, la charge[10].

**Tableau 1** : Valeurs indicatives de coefficients de frottement statique et dynamique de matériaux usuels en frottement à sec[10].

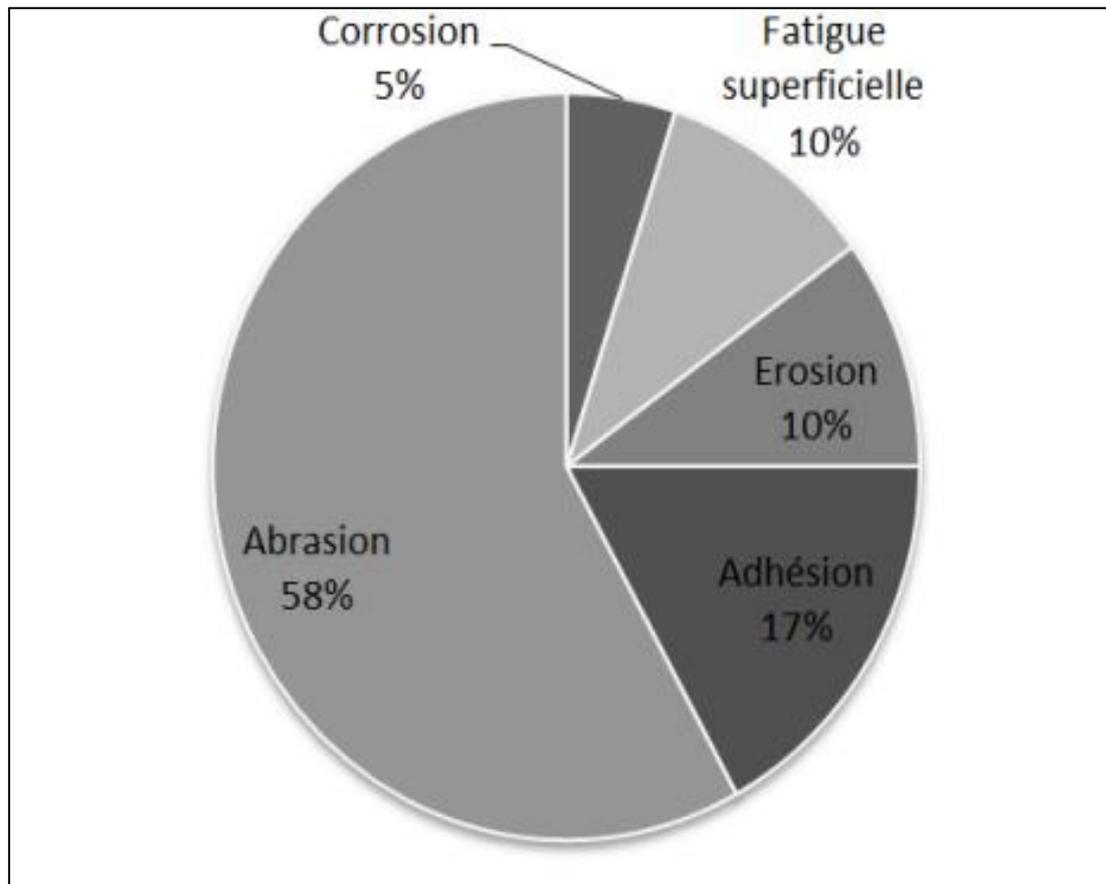
MATERIAUX	<i>FS</i>	<i>FD</i>
ACIER / ACIER	0,2-0,8	0,2-0,8
ALUMINIUM / ACIER	$\geq 0,8$	$\geq 1$
ALUMINIUM / ALUMINIUM	1	0,8
CUIVRE / ACIER	0,5	0,45
CHROME / ACIER DUR	0,4	0,4
GARNITURE DE FREIN/ ACIER	0,3-0,4	0,25- 0,35
GRAPHITE /ACIER	0,1	0,1
LAITON /ACIER	0,5	0,45
PTFE /ACIER	0,05-0,1	< 0,1
CAOUTCHOUC / METAL	$\approx 1$	$\approx 0,5 - 1,5$
CAOUTCHOUC /ROUTE	$\approx 1$	0,5 - 0,6
POLYETHYLENE /ACIER	0,15 - 0,2	0,1 - 0,15

### II.2.3 USURE :

L'usure d'un solide est généralement définie comme une perte de matière, un mouvement de matière ou une transformation de matière en surface du solide sous l'effet d'une interaction avec un autre milieu (solide dans notre cas, mais peut également être un fluide)[10].

### II.2.3.1 LES DIFFERENTS MECANISMES D'USURE :

On s'intéresse ici aux mécanismes qui sont l'abrasion et l'adhésion, l'usure par fatigue, Usure tribochimique (corrosion)[10].



**Figure II.7:** Importance relative des mécanismes d'usure dans l'industrie[10].

### II.2.3.1.1 USURE ADHESIVE :

Les forces d'adhésion se développent entre les surfaces mises en contact, la rupture de ces liaisons adhésives nécessite d'exercer une contrainte de cisaillement  $T(a)$ , à l'origine du frottement.

Ces deux contraintes sont du même ordre de grandeur. On comprend alors qu'il est parfois plus facile de rompre le matériau (le moins résistant) sous sa surface plutôt que de rompre la liaison adhésive. C'est le mécanisme à l'origine de l'usure adhésive. L'usure adhésive se caractérise donc par des arrachements de matière irréguliers sur les surfaces (Figure II.8). Les particules d'usure arrachées du matériau le plus tendre vont adhérer sur l'antagoniste. Le matériau le plus tendre va donc se retrouver frotter contre lui-même. D'autre part, la topographie des surfaces et donc les pressions de contact vont changer[10].

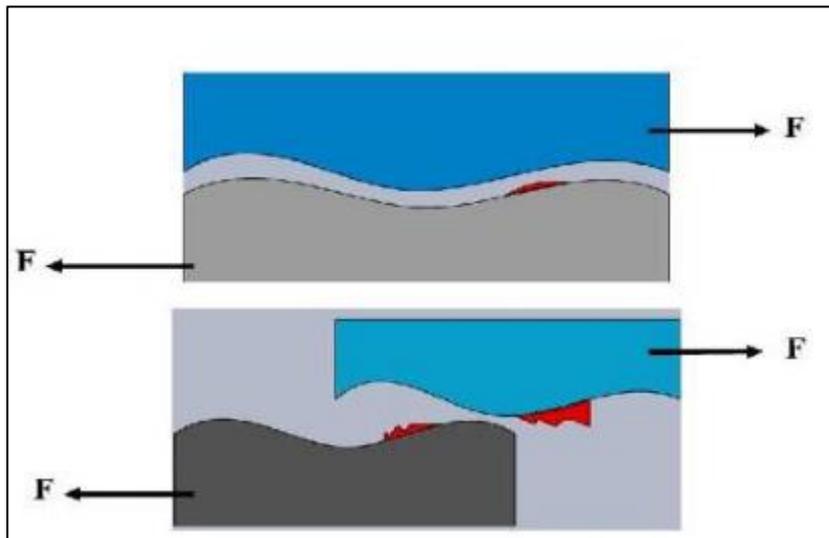
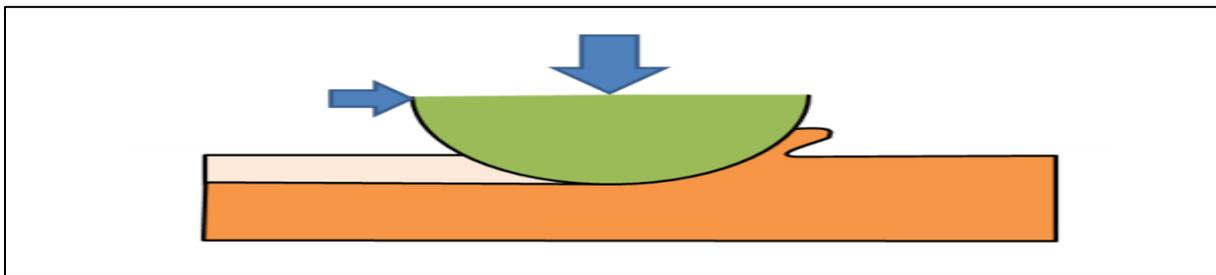


Figure II.8 : Phénomène de l'usure adhésive[18].

### II.2.3.1.2 USURE ABRASIVE :

Le mécanisme de l'usure abrasive est décrit sur la (Figure II.9). Un solide rigide vient indenter et labourer un matériau qui se déforme plastiquement. Le solide rigide peut être une particule dure qui s'est introduit dans le contact. On parle d'abrasion à trois corps. Le Solide rigide peut être un des deux protagonistes du contact. On parle d'abrasion à deux corps[10].



**Figure II.9:** Mécanisme de l'usure abrasive[10].

L'usure abrasive est généralement limitée en augmentant la dureté du matériau le plus tendre. Dans le cas d'abrasion à deux corps, il est souhaitable de réduire l'index de plasticité afin de rester en régime élastique et limiter le labourage d'une des surfaces. Comme suggéré par l'index de plasticité, il est préférable que le matériau dur soit le plus lisse possible. Notons que l'abrasion est un moyen de production de surfaces (rodage, polissage)[10].

### II.2.3.1.3 USURE PAR FATIGUE :

L'endommagement des surfaces par fatigue de contact se manifeste lorsque les couches superficielles sont soumises à des contraintes répétées ou alternées qui conduisent à l'amorçage des fissures. Ces sollicitations peuvent être d'origine mécanique ou thermique. Les dégradations apparaissent sous forme des piqûres, fissures, écaillage et s'accompagnent des modifications structurales[18].

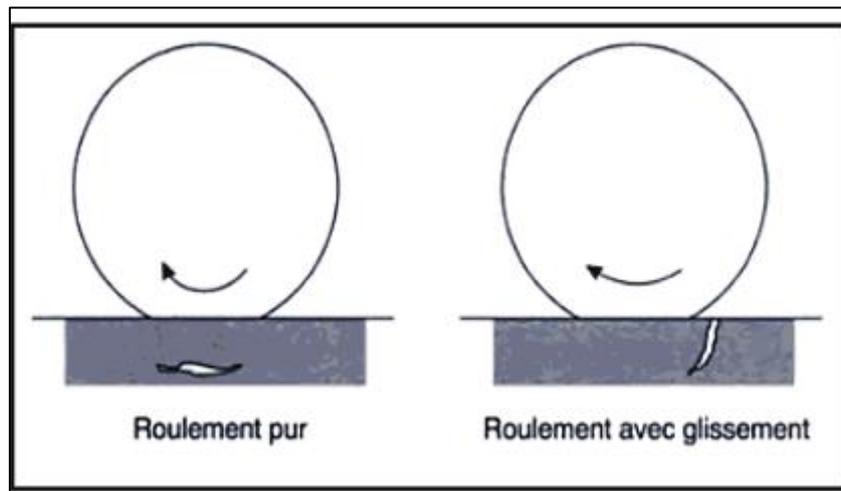


Figure II.10 : Mécanisme d'usure par fatigue[18].

### II.2.3.1.4 USURE CORROSIVE

Cette forme d'usure apparaît lorsque le frottement a lieu dans un environnement réactif pour les matériaux en présence (atmosphère, lubrifiant,...). Dans ce cas, l'usure est régie par la réactivité chimique des premiers ou troisième corps avec l'environnement. Cette réactivité peut être également créée ou activée par l'énergie dissipée en frottement dans l'interface. Il y a tout d'abord création de débris d'usure provenant des premiers corps, initiée par un des mécanismes décrits précédemment (adhésion, abrasion, fatigue). Ensuite, l'oxydation de ces débris peut conduire à la formation d'un film d'oxydes, de faible épaisseur, adhérent au substrat, qui joue un rôle protecteur contre l'usure adhésive[18].

### II.2.4 MODELE D'USURE :

L'usure est un phénomène complexe qui fait intervenir plusieurs mécanismes. Toutefois, On trouve, pour l'usure adhésive et l'abrasion, un modèle d'usure assez simple qui a été largement utilisé. On conçoit assez bien que le volume de matière usée est proportionnel à la distance de glissement d'autre part, plus la charge appliquée  $F$  sera élevée et plus l'aire de contact et donc l'usure seront élevées.

Notons qu'il existe plusieurs phases d'usure (voir Figure II.11). Dans les premières heures de fonctionnement d'un mécanisme, il existe une phase d'adaptation des surfaces qu'on appelle couramment rodage[10].

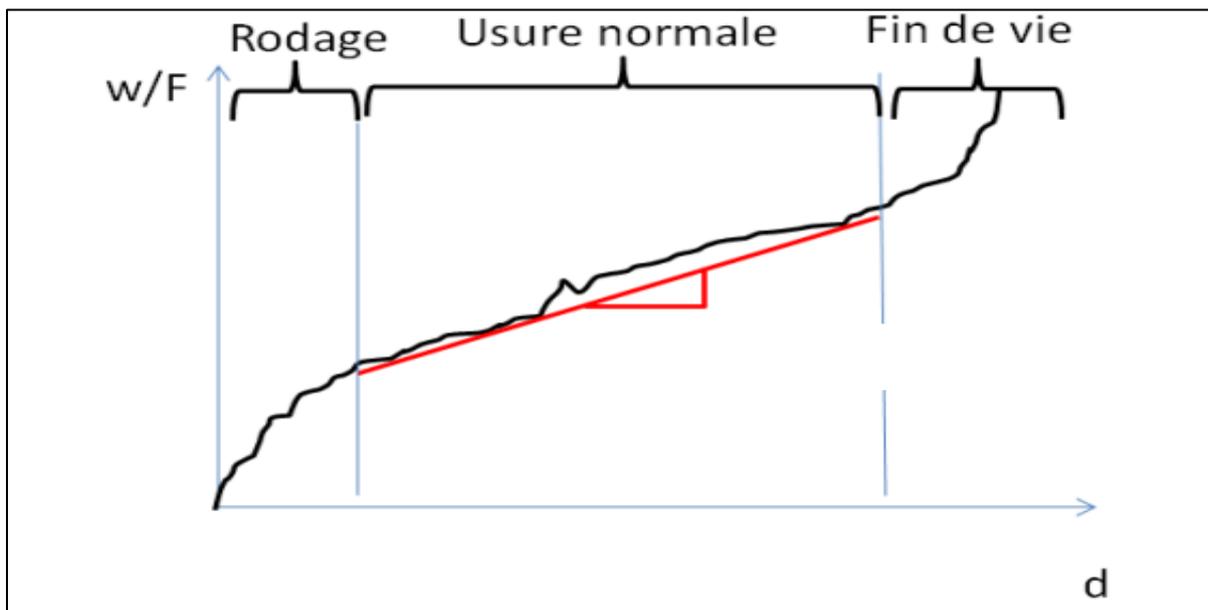


Figure II.11 : Les différentes phases d'usure d'un contact frottant[10].

### II.2.5 MESURE DE L'USURE :

L'usure est généralement mesurée au cours d'un test de frottement sur un tribomètre. Des techniques simples de mesure d'usure permettent d'évaluer la quantité de matière enlevée :

- **Pesée** : pesée de l'échantillon avant et après le test de frottement au moyen d'une Balance de précision
- **Mesure de cote** : Mesure de la variation de longueur d'un échantillon avant et après le test de frottement, dans le cas d'une usure uniformément répartie
- **Mesure du volume usé** : Mesure de topographie avant et après test pour évaluer le volume enlevé pour créer la piste d'usure[10].

## II.3 LES LUBRIFIANTS

### II.3.1 DEFINITION :

Un lubrifiant est une substance qui va être déposée dans un contact pour assurer les fonctions suivantes :

- Permettre la séparation des surfaces. Cette fonction est essentiellement assurée par la viscosité du fluide comme nous le verrons dans les chapitres suivants. L'objectif de la séparation des surfaces est d'empêcher le contact direct des solides et donc le frottement puis l'usure
- Protéger les surfaces principalement contre des réactions chimiques avec l'environnement (corrosion, oxydation)
- Evacuer du contact les débris (particule d'usure ou autres), les polluants, la chaleur générée, etc[10].

### II.3.2 COMPOSITION DES LUBRIFIANTS :

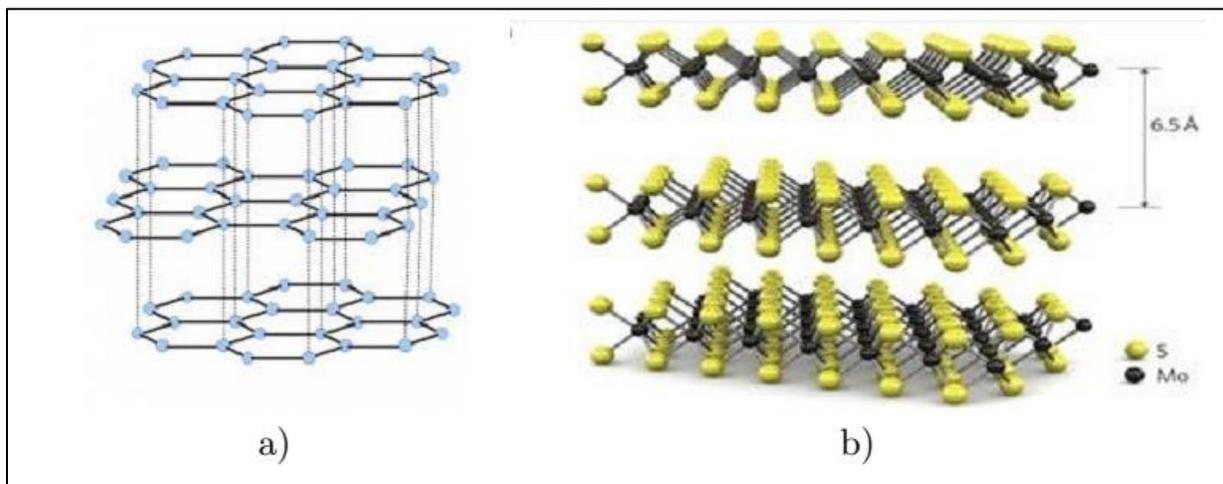
Un lubrifiant est composé d'une huile de base qui peut être minérale ou de synthèse et d'additifs. Dans le cas d'une graisse, on ajoute à l'huile des additifs épaississants[10].

### II.3.3 LES LUBRIFIANTS SOLIDES :

Dans certains environnements extrêmes, il n'est pas possible d'utiliser des lubrifiants fluides. C'est le cas d'applications cryogéniques, d'applications à très haute température ou dans l'espace. On fait alors appel à des lubrifiants solides. Ils sont déposés en couches entre les solides en frottement et jouent le rôle d'un troisième corps qui peut se cisailer facilement pour réduire le frottement et limiter l'usure.

Les lubrifiants peuvent avoir une structure lamellaire comme le graphite ou le bisulfure de molybdène ( $\text{MoS}_2$ ) dont les couches glissent facilement l'une sur l'autre (voir Figure II.12b).

On trouve également des lubrifiants plastiques comme le PTFE (polytétrafluoroéthylène) dont la faible énergie de surface permet de réduire le frottement[10].



**Figure II.12** : Exemples de lubrifiants solides :

a) graphite - b) disulfure de molybdène[10].

#### II.3.3.1 LE PTFE : (POLYTETRAFLUOROETHYLENE)

Le PTFE ou polytétrafluoroéthylène est un polymère obtenu par polymérisation du tétrafluoroéthène.

Le matériau ainsi obtenu à une résistance chimique remarquable, peut supporter 200°C et est anti-adhérent.

Il trouve des applications dans de très nombreux domaines : dans l'industrie chimique (revêtement intérieur de cuves de réacteur, ...), dans les ustensiles de cuisine (revêtement de poêles, ...) mais aussi en chirurgie (clips vasculaires, orthopédie).

Le PTFE possède un coefficient de friction très faible. Il est donc tout naturellement utilisé en lubrification :

- Soit à l'état sec : une bombe aérosol dépose un film qui adhère sur les parties glissantes en vis-à-vis (utilisations ménagères, charnières des portes....)
- Soit il est ajouté à des cires, des huiles ou des graisses dont il augmente considérablement le pouvoir lubrifiant[14].

### **II.3.3.2 LE GRAPHITE**

Le graphite est un empilement de feuilles planes parallèles, constituées par un enchaînement d'atomes de carbone placés aux sommets d'hexagones réguliers adjacents (structure en alvéoles de nid d'abeilles). Une de ces feuilles isolée, constitue le graphène.

Une contrainte exercée sur cet empilement de feuillets de graphène reliés les uns aux autres par des liaisons faibles (Van der Waals), conduit à un glissement de ces feuillets les uns sur les autres (lorsqu'on appuie sur un crayon à mine de graphite on laisse une trace sur une feuille de papier) ; c'est ce qui explique les propriétés lubrifiantes de ce matériau.

Utilisé en mécanique, pour améliorer la tenue des lubrifiants (huiles ou graisses) à la chaleur ; lubrification des charnières de portes de véhicules mais aussi des moteurs[14].

### **II.3.3.3 LE DISULFURE DE MOLYBDENE**

Solide noir ayant même apparence et même toucher que le graphite.

Le disulfure de molybdène  $\text{MoS}_2$  a une structure telle qu'un ion  $\text{Mo}^{4+}$  est au centre d'un prisme droit à base triangulaire dont les sommets sont occupés par 6 ions sulfures  $\text{S}^{2-}$ . Deux "rangées" d'ions  $\text{Mo}^{4+}$  entourés de leurs ligands sont maintenues en place grâce à des forces

## CHAPITRE II : Etude bibliographique : Généralité sur la Tribologie

---

de Van der Walls. Cette structure en feuillets confère à ce matériau un très faible coefficient de friction car

sous l'effet de contraintes ces empilements glissent les uns sur les autres comme les plans de graphène dans le graphite.

Le disulfure de molybdène est utilisé dans les lubrifiants moteurs[14].

### II.3.3.4 LE TALC :

Le talc est un silicate de magnésium de formule  $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$  ; c'est un solide à l'éclat blanc nacré au toucher gras qui se présente en feuillets.

Il possède une excellente tenue aux températures élevées (950°C) et une totale résistance à l'oxydation.

Ses applications comme lubrifiant sont nombreuses et un regain d'intérêt a lieu actuellement notamment dans l'industrie aéronautique avec la production de nanoparticules de talc synthétique.

Il est aussi utilisé dans l'industrie pharmaceutique comme lubrifiant dans certains médicaments et dans l'industrie des cosmétiques comme agent absorbant, antiagglomérant ou agent de foisonnement (il réduit la densité apparente des produits cosmétiques)[14].

- Celons ROSENKRANZ et COLL. Ils ont utilisés un revêtement MXene's multicouche mince coulé en goutte sur les surfaces en acier et ont étudié leur réponse au frottement et à l'usure dans des conditions de glissement à sec, une réduction du frottement a été observée pour les substrats revêtus de MXene's. Une enquête détaillée sur les surfaces usées après frottement démontraient clairement la résistance à l'usure supérieure des éprouvettes en acier revêtues de MXene's, les surfaces en acier revêtues de MXene's se sont avérées résistant à différents phénomènes d'usure dont l'adhérence, abrasion et usure tribo-chimique. Dans la discussion des résultats obtenus, ROSENKRANZ et al. spéculé pour la première fois sur l'importance des groupes terminaux et la quantité d'eau intercalée de  $Ti_3C_2T$  nanofeuilles à manipuler leurs performances de friction et d'usure[9].
- Dans une étude innovante, YIN et al. Ont étudié la capacité de lubrification solide des revêtements MXene's et MXene's /composites de nano diamants lors du frottement

contre différents contre-corps polymères dans des conditions sèches et à faible pressions de contact. Pour les revêtements constitués de MXene's pur nanofeuillets, ils ont observé des COF stables d'environ 0,3 contre PTFE avec presque aucune usure détectable, qui a été tracée retour à la formation d'un tribo-film résistant à l'usure constituée de nanofeuilles MXene's densifiées[9].

- YIN et COLL. Ont étudié la réaction à l'usure du binaire et des revêtements hybrides ternaires utilisant  $Ti_3C_2Tx$  nanofeuilles et gouttes quantiques de graphène, les revêtements hybrides ont montré une très haute résistance à l'usure avec presque aucune usure détectable pour un glissement temps de 1 h de frottement contre une bille en PTFE[9].
- YANG et al ont présenté l'une des premières études tribologiques concernant l'utilisation de  $Ti_3C_2Tx$  nanofeuilles. En les mélangeant avec de l'huile de paraffine pour évaluer leurs performances en tant que lubrifiant additif dans les huiles de base, les nanofeuilles ont été directement mélangé à cette huile de base sans autre prétraitement et les expériences tribologiques ont été effectuées en fonction de la concentration pondérale et de la charge normale. Une double réduction du frottement a été trouvée pour une concentration de 1% pourcentage en poids, alors que seuls des effets limités concernant une réduction potentielle de l'usure a été vérifiée. Les effets bénéfiques observés pour les faibles concentrations ont été attribués à la formation possible d'un film autolubrifiant sous contrainte de compression[9].
- D'après LIAN et al. L'utilisation des nanofeuillets MXene's comme lubrifiant solide dans le principe et d'appliqué un film MXene's de 200 nm d'épaisseur sur des disques de cuivre en revêtement par pulvérisation. En frottant contre un contre-corps en acier, une réduction significative du frottement d'un facteur 3,5 et une réduction de l'usure d'un ordre de grandeur observé. Les effets bénéfiques ont été retracés à un film de transfert lubrifiant et riche en carbone, qui a été détecté par EDS (energy dispersive X-ray spectroscopy) et spectroscopie Raman. Cette couche de transfert a réduit le contact

## **CHAPITRE II : Etude bibliographique : Généralité sur la Tribologie**

---

direct métal-métal et a amélioré les conditions de lubrification grâce à sa nature graphitique[9].

# CHAPITRE III

## *Partie Expérimentale Elaboration et Caractérisation*

**III.1 INTRODUCTION**

Le but de cette partie expérimental est l'étude de l'élaboration des matériaux 2D (MXene's) ( $Ti_3AlC_2$ ,  $Ti_2AlC$ ) par une attaque chimique est leur impact sur la tribologie.

Ce chapitre portera sur le protocole expérimental ainsi que sur les techniques d'élaboration, d'analyse et de caractérisation entrepris sur les poudres utilisé et les matériaux synthétisé dans notre investigation. Des caractérisations physico chimique ont été effectuées dans le but d'identifier le type de cette nouvelle phase obtenue.

Selon le travail qu'on a réalisé plusieurs techniques expérimentales (Dureté, tribologie) ont été faites sur des échantillons en acier (A60) dans le but de déterminer le coefficient de friction et le taux d'usure.

Les techniques qui ont été employés sont : la microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons des rayons X (DRX), la spectroscopie Raman, Essai de dureté Vickers, Essai de Tribologie.

**III.2 DECOURPAGE DES ECHANTILLONS :**

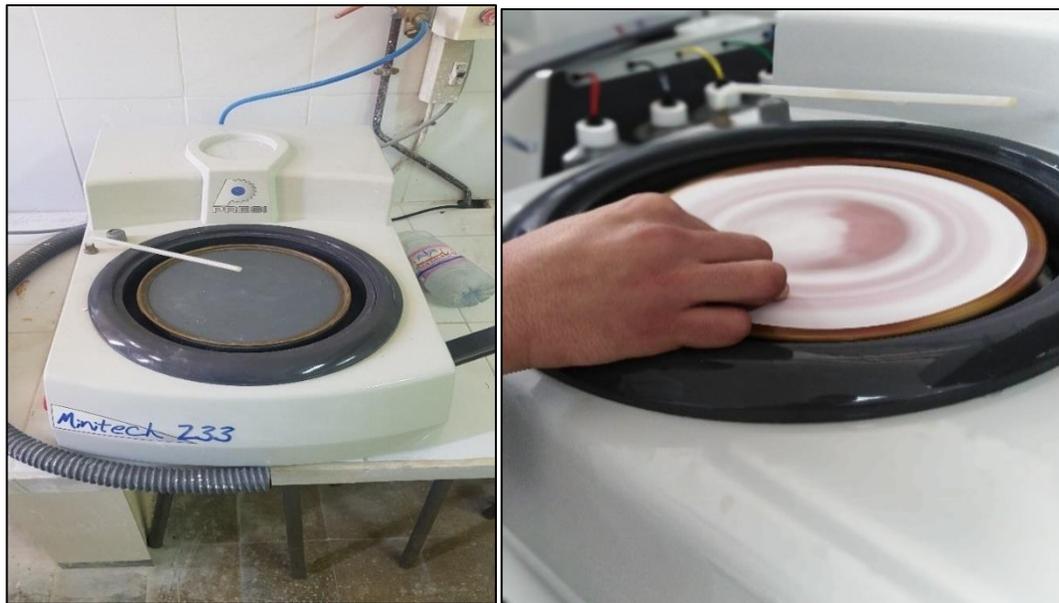
Le découpage des échantillons (à partir d'une barre d'acier (A60) de 25mm de diamètre) a été réalisé au sein de l'atelier du département de mécanique université SAAD DAHLEB BLIDA, par une scie mécanique (FigureIII.1a) ; on a découpé 4 échantillons (FigureIII.1b).



**FigureIII.1** :a) Scie mécanique, b) échantillons en acier (A60).

**III.3 PREPARATION METALLOGRAPHIQUE :****III.3.1 Polissage :**

Le polissage est une opération visant à affiner les rayures afin de pouvoir observer la microstructure de matériaux ce dernier a été effectuée avec des papiers abrasifs en carbure de silicium (SiC) de différentes granulométries : 80 pour éliminer la couche de le EDM puis 120, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200, 2000 ,4000 pour obtenir une surface plane, puis un polissage de finition en  $Al_2O_3$  d'une granulométrie de  $2\mu m$ .



**Figure III.2 :** Polisseuse utilisée lors de la préparation métallographique.



**Figure III.3 :** échantillons en acier après polissage.

### III.4 SYNTHÈSE DE GRAPHÈNE

Le graphène est un matériau bidimensionnel qui a attiré une attention considérable pour un large éventail de potentielles applications grâce à ses excellentes propriétés.

En tant que première étape pour étudier ses propriétés et éventuellement pour les appliquer dans le monde réel, le graphène doit être préparé en grande quantité pour des applications à grande échelle. Différentes méthodes ont été proposées pour préparer le graphène parmi elle l'exfoliation en phase liquide du graphite pour donner du graphène cela signifie qu'il est possible de préparer facilement du graphène à faible coût à grande échelle pour des applications dans les électrodes, les films transparents, la formulation composite, la création de motifs de surface, etc[11].

#### III.4.1 PRINCIPLE :

Obtention de dispersions de graphène concentré dans des mélanges eau distillée / acétone par la stratégie de personnalisation de Hansen paramètres de solubilité[11].

Une dispersion de graphite a été préparée en ajoutant 1g de graphite fourni par le Laboratoire d'études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (département de mécanique SAAD DAHLEB BLIDA) dans un mélange eau / acétone (200ml acétone) et (78ml eau distillée) dans un récipient en verre.



**Figure III.4** : 78ml eau distillé et 200ml acétone





**FigureIII.5** : mélanges eau distillée / acétone et graphite dans un récipient en verre.

### III.4.2 TRAITEMENT ULTRASONIQUE(SONICATION)

Un traitement ultrasonique a été fait pour la dispersion de graphène. (FigureIII.6)



**FigureIII.6** : Sonication du mélanges eau/ acétone et graphite pendant 4h.

Le traitement par ultrason a été effectué avec les conditions suivantes :

- Bain remplis à fond avec de l'eau distillé
- Température 28°C
- Durée de l'opération est de 4h
- La puissance de la fréquence est standard

### III.4.3 CENTRIFUGATION

Une centrifugation du mélange de dispersion de graphène a été faite avec comme paramètres suivants :

- 10000 tr/min (tours par minute)
- Durée de centrifugation de 20 minutes



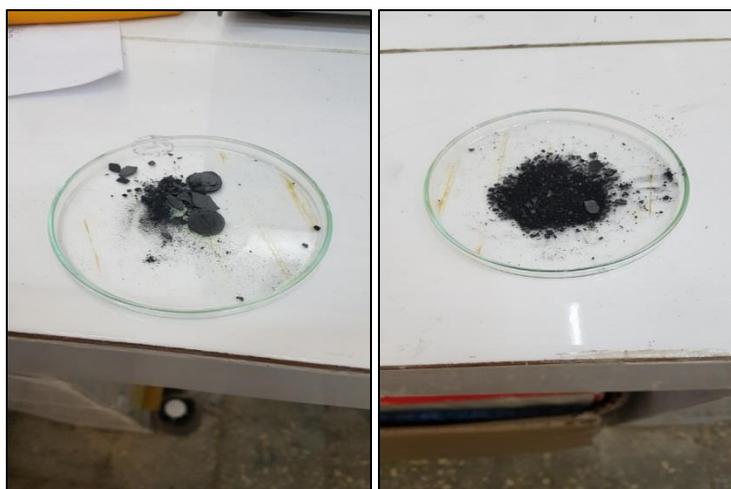
**Figure III.7 :** Centrifugation du mélange eau/ acétone et graphite à une vitesse de 1000tr/min pendant 20 min.

Après ce traitement de centrifugation nous avons utilisé une étuve pour mettre les tubes du centrifuge qui contiennent le mélange ED (eau distillé)/acétone et graphite dans une étuve à 80 °C pendant 2h pour que l'acétone s'évapore et pour qu'on puisse récupérer le graphène.



**FigureIII.8** : étuve à 80 °C contenant les tubes du centrifuge.

Récupération de 0.8g de graphène du four (figure27).



**FigureIII.9** : 0.8g de graphène récupéré

**III.5 SYNTHÈSE DES MXENE'S :**

*Cette technique est basée sur deux étapes :*

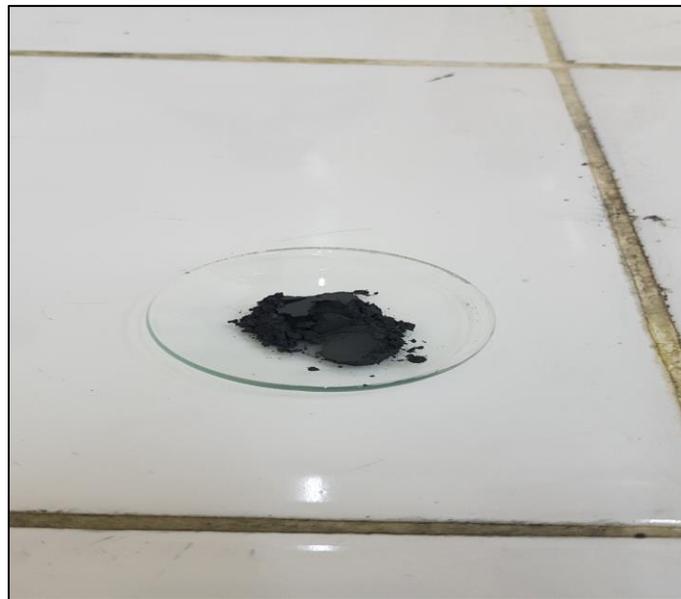
- Installation d'équipement
- Traitement chimique des poudres de PHASE MAX(MAXthal211)

La synthèse des MXene's est réalisée par attaque chimique sélective des couches d'éléments A des phases MAX à température ambiante.

Dans ce procédé, on a utilisé la poudre de PHASE MAX ( $Ti_3AlC_2$ ) + ( $Ti_2AlC$ ) fourni par le Laboratoire d'études et recherche en technologie industrielle (LERTI) (département de mécanique SAAD DAHLEB BLIDA).

**III.5.1 POUDRES UTILISEES :**

Le mélange de poudres utilisées pour la synthèse des MXene's est le mélange de la poudre de PHASE MAX suivante : Titane (Ti), Aluminium (Al) et Carbone (C).



**FigureIII.10 :** PHASE MAX (MAXthal211).

**III.5.2 EQUIPEMENT :****III.5.2.1 LA HAUTE :**

Avant de procéder vers la technique chimique, on a d'abord utilisé une haute du Laboratoire études et Recherche en Technologie Industrielle LERTI - Université de Blida 1 pour faire l'attaque chimique de nos poudre à l'intérieure ; cette dernière nous a servi à nous protéger des gaz lors du traitement.



**FigureIII.11** : La haute utilisé

**III.5.2.2 L'AGITATEUR MAGNETIQUE :**

Un agitateur magnétique ou mélangeur magnétique est un dispositif qui utilise un champ magnétique rotatif pour faire tourner très rapidement un barreau magnétique immergé dans un liquide, le remuant ainsi.

L'agitateur a pour but d'agiter la poudre avec la solution d'attaque au cours du traitement pour assurer une bonne attaque chimique.

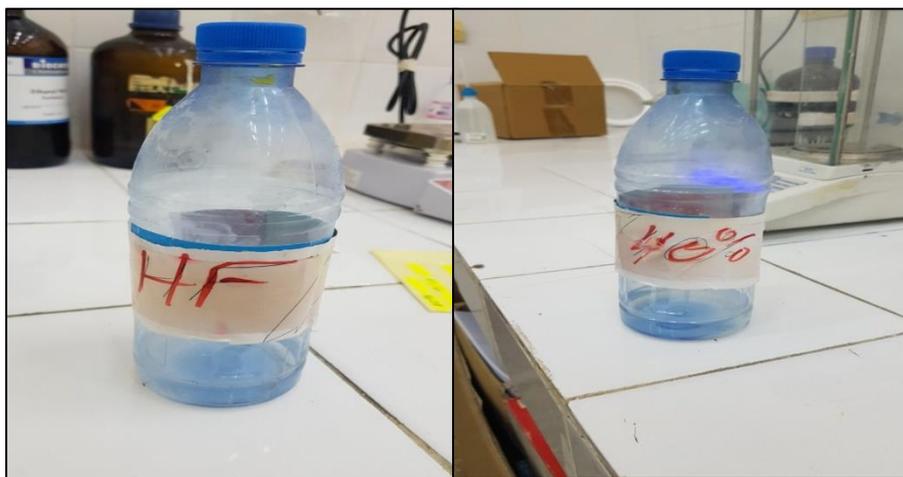


FigureIII.12: Agitateur magnétique.

### III.5.2.3 SOLUTION D'ATTAQUE CHIMIQUE

Pour faire le traitement chimique pour nos poudres on a utilisé une solution d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 40% (60% HF + 40% H<sub>2</sub>O).

On verse 20ml de HF (Acide fluorhydrique) d'une concentration de 40% dans un récipient.



FigureIII.13 : d'acide fluorhydrique (HF) dilué à 40%

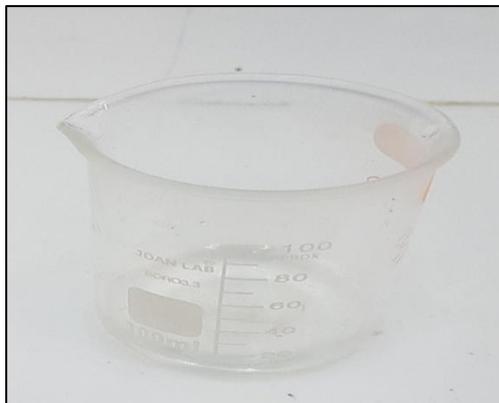


**Figure III.14** : Installation de l'équipement

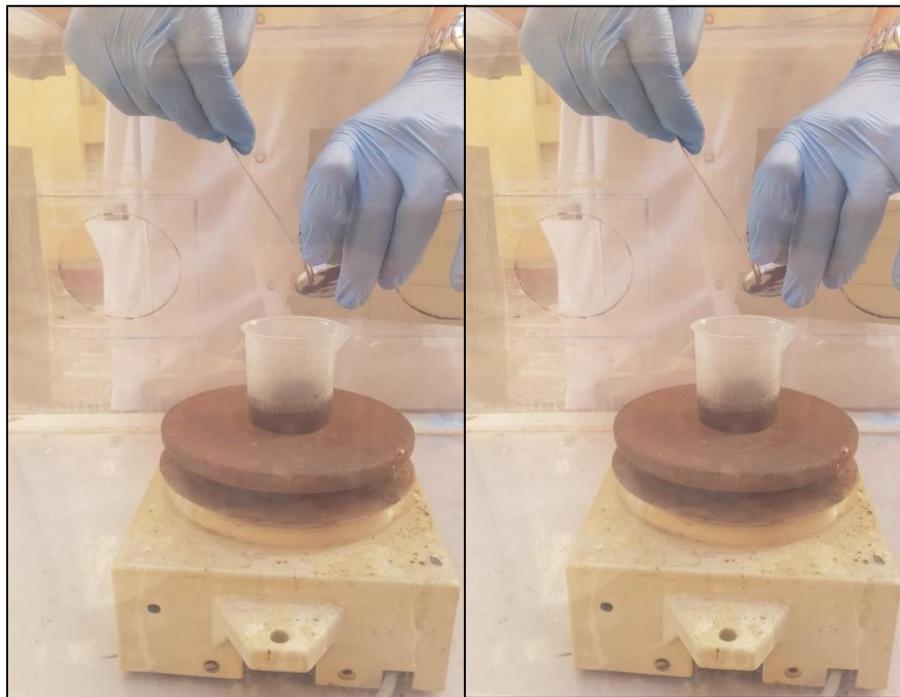
### **III.6 DEROULEMENT DU TRAITEMENT CHIMIQUE**

Cette opération a pour but de tasser la poudre de PHASE MAX(MAXthal211) (1g de  $Ti_3AlC_2$  +  $Ti_2AlC$ ) petit à petit (pour éviter l'éjaculation de la solution lors de la réaction) dans un bécher en plastique qui contient une quantité de 20ml d'acide fluorhydrique (dilué à 40%).

Le traitement a été effectué pendant une durée de 4h tout en assurant l'agitation, cette opération a été réalisée au niveau de notre département.



**Figure III.15** : 20ml d'acide fluorhydrique (dilué à 40%)



**FigureIII.16** : La poudre de PHASE MAX(MAXthal211)( $Ti_3AlC_2$ ) +( $Ti_2AlC$ )lors du traitement.



**FigureIII.17** : La solution finale obtenue.

### III.7 LA FILTRATION DE LA POUDRE TRAITEE

Cette technique a pour but de précipité la poudre et la séparée de la solution pour mieux la récolter et la récupérer accompagner d'un lavage ultérieur avec de l'eau distillé jusqu'à ce que le pH de la solution atteigne une valeur de 7.

#### III.7.1 PRINCIPE

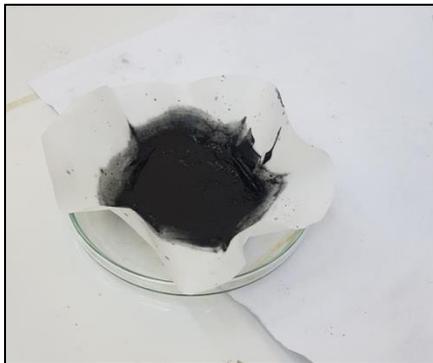
La pompe crée une dispersion et assure l'aspiration de l'air dans une fiole à vide. Le mélange à filtrer (la solution obtenue) est alors aspiré a travers du papier filtre qui est posé sur l'entonnoir du Buchner et qui sépare le solide du liquide comme le montre la FigureIII.19.



FigureIII.18 : Système de filtration.



FigureIII.19 : Filtration de la solution.

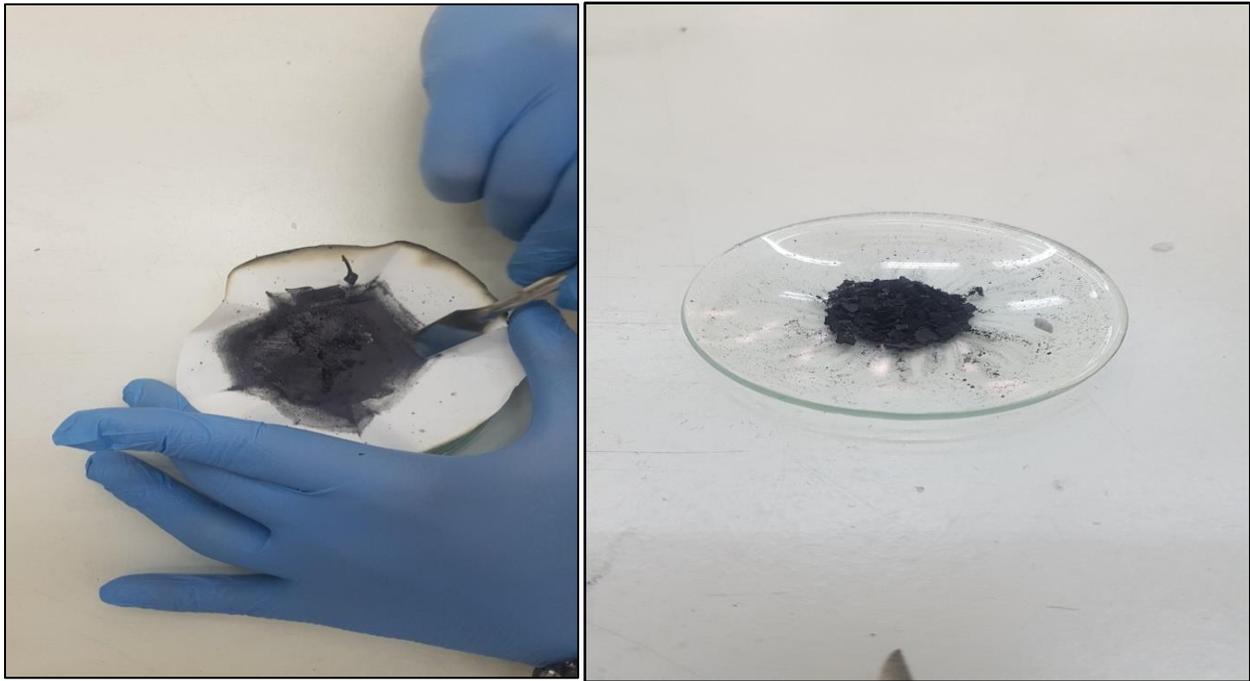


**FigureIII.20** : MXene's après filtration.

On a mis le papier filtre qui contient la poudre après filtration (FigureIII.20) dans une étuve à 80 °C pendant une durée de 12h (FigureIII.21) pour un séchage et qu'on puisse récupérer la poudre de MXene's.



**FigureIII.21** : étuve à 80 °C



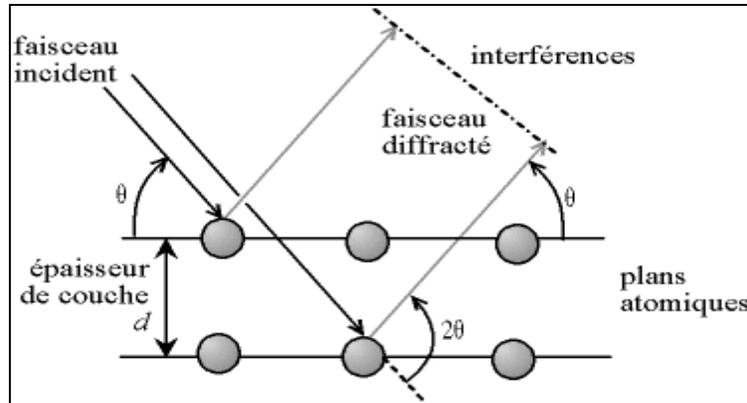
**Figure III.22** : Récupération de la poudre MXene's du papier filtre.

### **III.8 TECHNIQUE DE CARACTERISATION**

Après récupération des échantillons ces derniers ont subis plusieurs tests afin de déterminer les différentes propriétés mécaniques et microstructurales, Une caractérisation microstructurale par diffraction des rayons X (DRX), observation et analyse chimique au microscope électronique à balayage a été réalisé.

#### **III.8.1 CARACTERISATION PAR DIFFRACTION DES RAYONS X :**

La diffraction des rayons X est un outil efficace pour étudier de façon non destructive la structure cristallographique des matériaux, de poudres, de monocristaux, voire de couches minces[12]. En envoyant des rayons X sur une cible, ces derniers sont diffusés par chacun des atomes de la cible (Figure III.23). Ces rayons X diffusés interfèrent entre eux : si les atomes sont ordonnés, alors ces interférences vont être constructives dans certaines directions et destructives dans d'autres. Ces interférences d'ondes diffusées forment le phénomène de diffraction.



**Figure III.23** : Phénomène de diffraction sur les atomes

L'état cristallin est caractérisé par la répartition tri périodique dans l'espace d'un motif atomique. Cette répartition ordonnée constitue des plans parallèles et équidistants que l'on nomme plans réticulaires et sont identifiés par indice de Miller (h k l). Ces indices caractéristiques du cristal peuvent être calculés grâce à la diffraction des rayons X.

Lorsqu'un faisceau de rayons X monochromatique est dirigé sur un matériau poly-cristallin, il est en partie réfléchi par les plans atomiques de certains cristaux. Pour que la diffraction des photons X soit mesurée, l'incidence du faisceau par rapport aux plans atomiques doit avoir lieu sous un angle particulier.

Il faut en effet que les ondes réfléchies soient en phases de sorte à interférer de manière constructive pour ensuite être mesurées par le détecteur.

Les conditions nécessaires à cette interférence constructive sont données par la loi de Bragg :

$$2d_{hkl} \sin \theta = n \lambda$$

Où :

$\lambda$  : la longueur d'onde du rayonnement diffracté

$n$  : indice de diffraction

$d_{hkl}$  : La distance interarticulaire du plan cristallographique correspondant

$\theta$  : angle qui est mesuré à partir de plan



**Figure III.24 :** Diffractomètre de type Bruker ADVANCE 8

Le diffractogramme est un enregistrement de l'intensité diffractée en fonction de l'angle  $2\theta$  formé avec le faisceau direct. Le système est constitué d'un goniomètre  $\theta$ - $2\theta$  totalement automatisé est commandé par un logiciel. Le mode d'enregistrement consiste à mesurer l'intensité diffractée par un déplacement pas à pas l'échantillon et du détecteur. En d'autres termes un balayage de l'angle de diffraction est obtenu à l'aide du goniomètre où l'échantillon effectue une rotation avec un mouvement uniforme de vitesse angulaire  $\theta$ , tandis que le détecteur, avec sa fente réceptrice placée sur le point de focalisation tourne autour de l'échantillon avec angle de  $2\theta$ .

Le but de cette expérience est de déterminer les différentes phases existantes dans la poudre de la PHASE MAX.

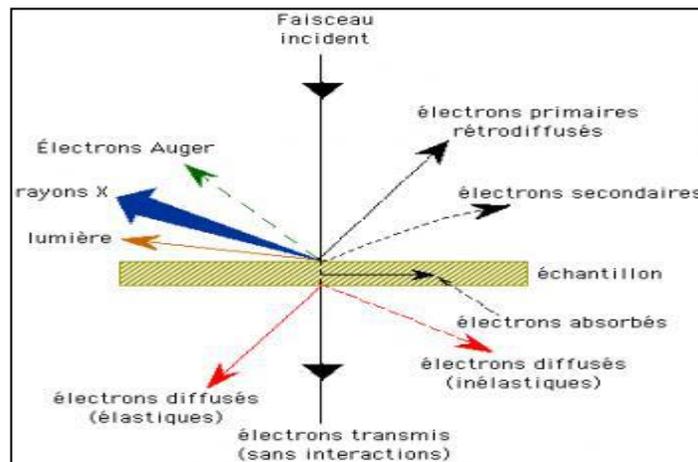
### **III.8.2 MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE**

Le fonctionnement du microscope électronique à balayage est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction de ces électrons avec l'échantillon. Ces électrons qui irradiant la surface de l'échantillon pénètrent profondément dans le matériau et affectent un volume appelé "poire d'interaction". Le volume de cette poire dépend du numéro atomique moyen, de l'échantillon et de l'énergie des électrons incidents.



**FigureIII.25** : Microscope électronique à balayage (MEB)

La (FigureIII.26) ci-dessous illustre l'ensemble des radiations pouvant être émises lors de l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon. Toutes ces radiations sont produites simultanément et rendent possibles à la fois l'observation et l'analyse d'un objet choisi.



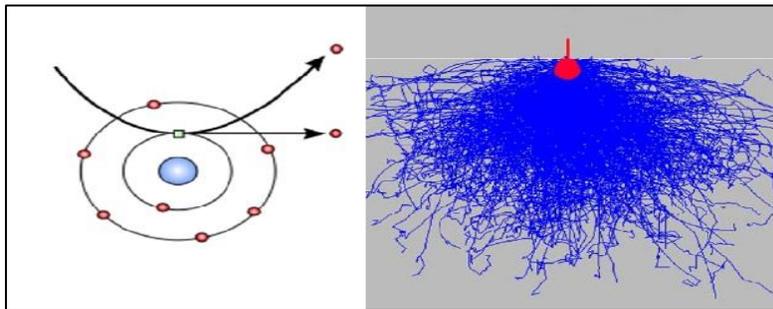
**FigureIII.26** : Illustration de l'interaction électron-matière.

En principe un microscope électronique à balayage en générale possède 3 détecteurs (voir plus) un d'électron secondaire, un d'électrons rétrodiffusés et un de photon "X".

### III.8.2.1 LES ELECTRONS SECONDAIRES (SEI) :

Les électrons secondaires sont créés par le passage d'un électron incident près d'un atome. L'électron incident peut transmettre une partie de son énergie à un électron peu lié de la bande de conduction provoquant ainsi une ionisation par éjection de ce dernier électron (FigureIII.27). L'énergie cinétique de ce dernier ne peut excéder 50 eV. Chaque électron incident peut créer plusieurs électrons secondaires.

De par leurs faibles énergies, seuls les électrons secondaires émis proche de la surface (FigureIII.27) (< 10 nm) peuvent s'échapper de l'échantillon et être recueillis par le détecteur. La moindre variation topographique va modifier la quantité d'électrons secondaires collectés. Les images obtenues grâce à la détection d'électrons secondaires représentent donc essentiellement la topographie de l'échantillon (peu de contraste de phase).



FigureIII.27 : Électron secondaire et poire d'interaction.

### III.8.2.2 LES ELECTRONS RETRODIFFUSES :

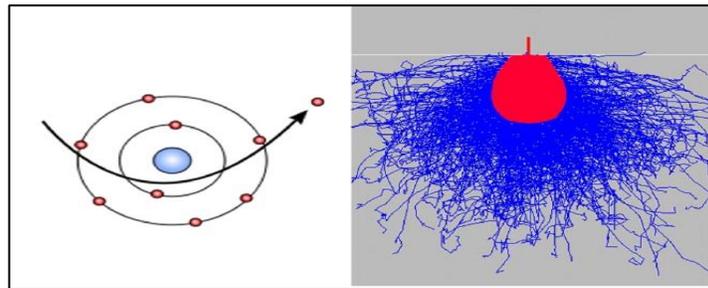
Les électrons rétrodiffusés sont causés par la collision entre un électron incident et un atome de l'échantillon. Ce sont des électrons primaires qui ont réagi de façon élastique avec des noyaux d'atomes de l'échantillon. Ils sont dispersés dans toutes les directions avec une faible perte

d'énergie (FigureIII.28). Du fait de leur forte énergie, les électrons rétrodiffusés récupérés peuvent

provenir d'une plus grande profondeur que celle des électrons secondaires. La résolution atteinte avec les électrons rétrodiffusés sera donc relativement faible, Ils ont une sensibilité topographique nettement inférieure. Du fait de leur origine, la quantité d'électrons rétrodiffusés croît avec le numéro atomique des atomes constitutifs de la cible.

Le détecteur d'électrons rétrodiffusés est généralement placé à la verticale de l'échantillon dans l'axe du faisceau (afin de récolter le maximum d'électrons rétrodiffusés) et donc la vision du relief ne sera pas très bonne avec ce détecteur.

Par contre les éléments chimiques possédant un numéro atomique élevé (charge positive du noyau plus grand) produisent d'avantage d'électrons rétrodiffusés que ceux ayant un numéro atomique faible. Les zones de l'échantillon avec numéro atomique élevé seront donc plus blanches que celles ayant un numéro atomique faible. On appelle cela le contraste de phase. Cette particularité est fortement appréciée pour juger de l'homogénéité chimique d'un échantillon avant par exemple de l'analyser.



**FigureIII.28** : Électron rétrodiffusé et poire d'interaction

### III.9 SPECTROSCOPIE RAMAN :

La spectroscopie Raman est une spectrométrie optique et est une méthode non destructive d'observation et de caractérisation c'est une forme de spectroscopie vibratoire qui est employée pour observe des changements d'une molécule, ceux-ci peuvent être une forme rotationnelle vibratoire ou autre. Elle aide à comprendre la structure caractéristique et spécifique d'une molécule par la quel elle peut être recensée. Cette opération a été effectuée au sein du CDTA (Centre de développement en technologie avancé- Baba Hcen).



FigureIII.29 : appareil de spectroscopie Raman.

### III.10 TRIBOMETRE TYPE ‘ BILLE SUR DISQUE’

C'est un essai qui consiste à stimuler un système tribologique, en mettant les surfaces des deux antagonistes en contact, se frottant l'une à l'autre. Le disque tourne à une vitesse de rotation  $\omega$ , en appliquant une charge normale  $F_N$  sur le pion qui est fixe. De là on peut déterminer le coefficient du frottement  $\mu$  qui est la (force normale / force tangentielle), le taux d'usure WR ‘Wear rate’, par une mesure gravimétrique.

La mise en charge s'effectue par gravité sur la partie supérieure du tribomètre, à l'extérieur du dispositif, grâce à un bras de levier muni d'un contrepoids pour équilibrer le poids de l'arbre. Une vérification directe de la valeur de la charge normale est menée avec un capteur de force de tension-compression positionné directement entre le pion et le disque au moyen d'un montage adapté. La composante tangentielle de l'effort pion - disque est mesurée par un capteur de force, les températures du disque sont mesurées par un thermocouple monté au centre sur la face inférieure du disque.



Figure III.30 : Tribomètre de marque Anton Paar utilisée.

Les essais tribologiques ont été réalisés (au niveau du Laboratoire études et Recherche en Technologie Industrielle LERTI - Université de Blida 1) en configuration plan bille-disque à l'aide d'un tribomètre de marque **ANTON PAAR** doté d'un logiciel d'acquisition sur PC

Les conditions des essais sont résumées dans le

<b>Paramètre</b>	<b>Valeur</b>
Vitesse de glissement (cm/s)	10
Charges normal (N)	15
Distance de glissement (m)	100
Atmosphère	L'air

tableau suivant :

**Tableau 2 :** Les conditions des essais tribologiques.

**III.10.1 PERTE DE MASSE :**

Les échantillons et la bille ont été nettoyés avec de l'acétone et pesés avant et après chaque essai tribologique par une balance de précision de  $10^{-4}$ g.



**Figure III.31** : Balance de précision de  $10^{-4}$ g.

### III.10.2 Calcul d'usure :

Afin de déterminer le taux d'usure de chaque échantillon, nous avons réalisé des mesures de la masse avant et après chaque essai tribologique, sachant que la valeur de la masse volumique est de l'ordre de  $7.65\text{g/cm}^3$  pour les échantillons étudiés.

$$W = \frac{M_i - M_f}{\rho \cdot D \cdot F} [\text{mm}^3/\text{Nm}]$$

Où :

$M_i$  : La masse initiale [g].

$M_f$  : La masse finale [g].

$\rho$  : La masse volumique [ $\text{g/cm}^3$ ].

D : Distance parcourue [m].

F : La charge normale [N].

# CHAPITRE IV

## *Résultats et discussion*

## IV.1 INTRODUCTION

Récemment, une grande attention a été portée aux MXene's, une nouvelle famille de carbures et/ou carbonitrides de métaux de transition précoce 2D en raison de leurs excellentes propriétés physico-chimiques. Les MXene's sont généralement préparés en exfoliation des PHASES MAX dans de l'acide fluorhydrique ou de l'acide chlorhydrique contenant les sels de fluorure dissous. Le processus d'exfoliation est généralement effectué par gravure sélective des couches d'Al (Aluminium) à partir de la PHASE MAX et entraîne la formation d'un grand nombre de terminaisons suspendues sur la surface de MXene's.

Les MXene's sont de la forme  $M_{n+1}X_nT_x$ , où M est un métal de transition, X représente le carbone et/ou l'azote, T représente la terminaison de surface ( $-O$ ,  $-OH$  et/ou  $-F$ ) et x est le nombre de groupes de terminaison[13].

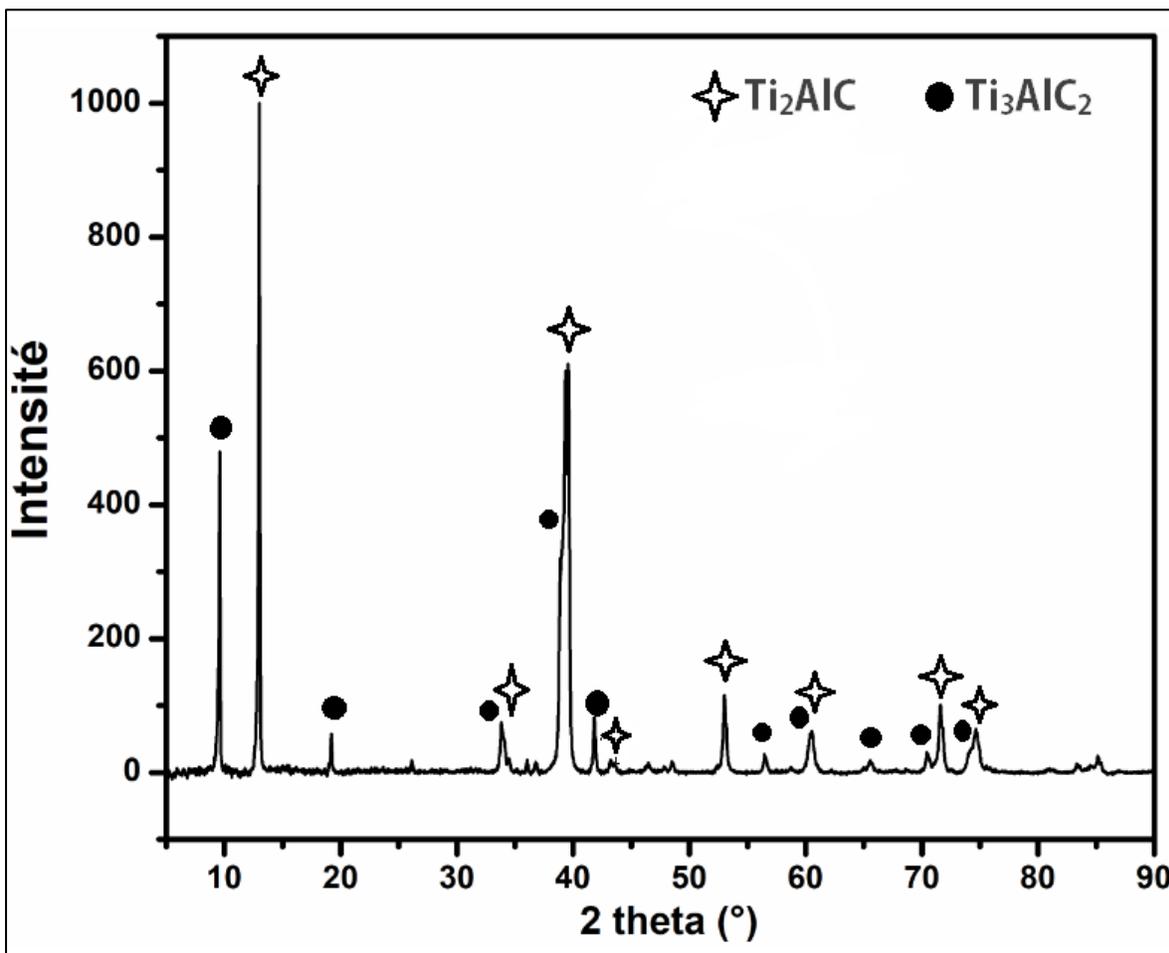
Réduire la friction et l'usure des composants pour l'industrie des machines d'aujourd'hui est un grand défi. Un moyen efficace consiste à développer de nouveaux matériaux à faible frottement et à haute résistance à l'usure. La propriété lubrifiante de la graisse peut être améliorée en utilisant des nanomatériaux comme additifs dans l'huile de base. La nanoparticule sphérique agit comme un troisième corps créant un effet de roulement entre les surfaces et conduisant à un faible frottement et usure. Les nanoparticules en couches seront déformées et exfoliées, ce qui entraînera la formation d'un tribofilm protecteur à la surface. L'efficacité des nano-additifs dépend fortement de la taille et de la géométrie des nanoparticules, de la concentration de l'additif, du degré de dispersion dans l'huile et du type d'huile [13].

Notre travail consiste à étudier le taux d'usure et le coefficient de friction des échantillons en acier (A60) en utilisant des nanomatériaux (Graphène, MXene's) comme additifs dans l'huile afin de faire une bonne étude tribologique

## IV.2 CARRACTERISATION DE PHASE MAX, MXene et GRAPHENE

### IV.2.1 DIFFRACTION DES RAYONS X (DRX)

Le dépouillement des phases obtenues lors de l'analyse de diffraction des rayons X (DRX) de la poudre de PHASE MAX, est accessible en utilisant le logiciel **X'pert High score Plus**, qui est accompagné d'une base de données PDF2 permettant l'identification des éléments de chaque phase identifiée.



FigureIV.1: Courbe de diffraction des rayons X des échantillons ( $Ti_2AlC$ ,  $Ti_3AlC$ )

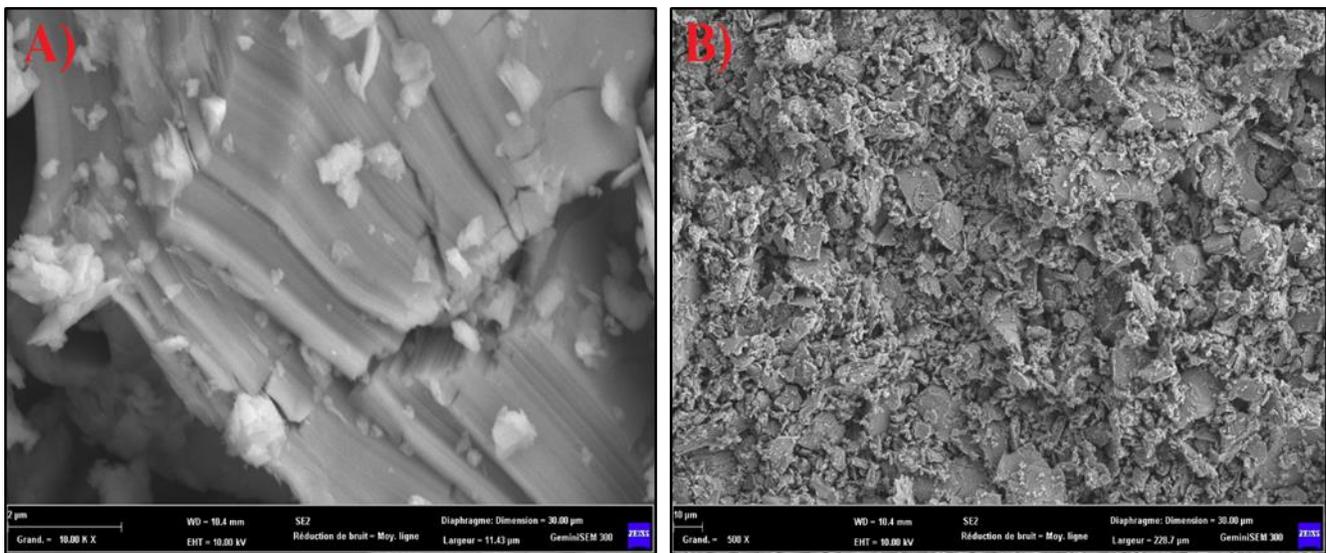
Le diagramme de diffraction des rayons X (mode  $\theta/2\theta$ ) obtenu de la PHASE MAX (MAXthal211), représentés sur laFigure IV.1 indique la présence de deux phases, les phases  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ .

## IV.2.2 OBSERVATION AU MICROSCOPE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

### IV.2.2.1 PHASE MAX :

Figure IV.2 représente une imagerie au microscope électronique à balayage (MEB) de la PHASE MAX utilisé dans notre travail, où on peut distinguer l'aspect lamellaire qui correspond à la structure typique des PHASES MAX (Figure IV.1 (A)).

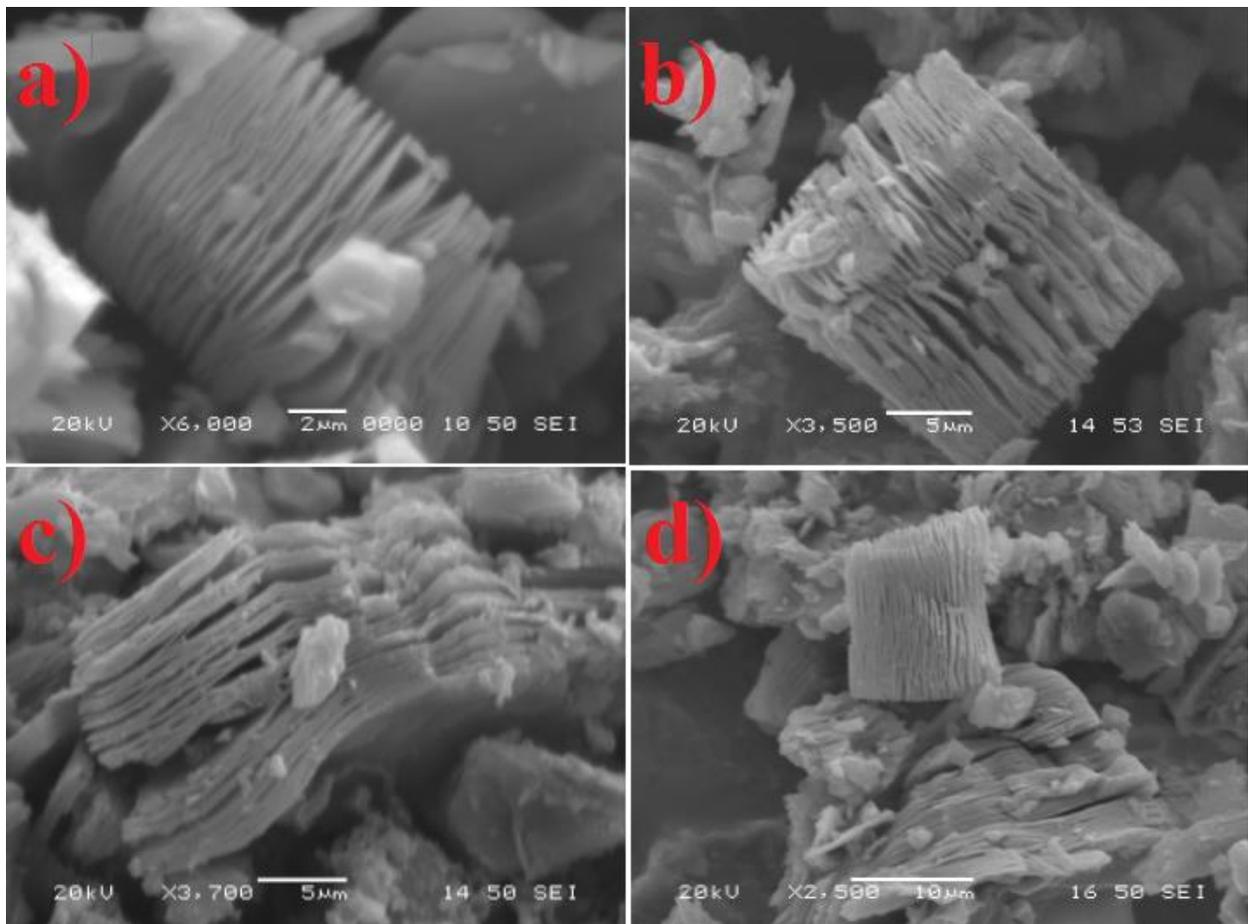
On peut observer que les particules de  $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$  ont des formes irrégulières (agglomérat gros et fins) (Figure IV.1 (B))



**FigureIV.2 :** Imagerie MEB de la PHASE MAX ( $Ti_2AlC$  et  $Ti_3AlC_2$ ) [20].

IV.2.2.2 *MXene* :

Figure IV.3 représente des images MEB des nanofeuillets de  $Ti_3C_2 + Ti_2C$  obtenus après une attaque chimique sélective avec de l'acide fluorhydrique dilué à 40 % HF pour une durée de 4h. Après le traitement, le grain d'origine a été séparé en plusieurs couches minces (Figure IV.3 (a)). La quantité de couches séparées est augmentée, tandis que l'épaisseur de chaque couche est diminuée, formant des nanofeuillets  $Ti_3C_2$  (Figure IV.3 (b)). Ces microstructures montrent que les nanofeuillets de  $Ti_3C_2 + Ti_2C$  ont été fortement exfoliés par un traitement à 40 % HF.



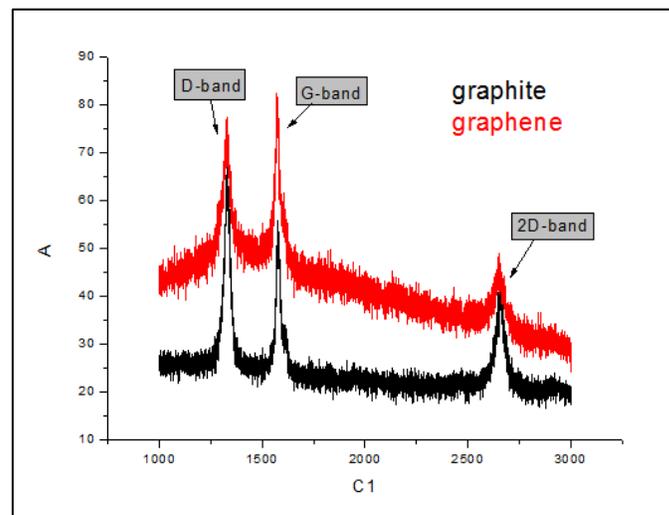
**Figure IV.3** : Imagerie MEB des nanofeuillets de  $Ti_3C_2Tx + Ti_2CTx$  obtenus par le traitement 40 % HF.

### IV.2.3 ANALYSE RAMAN

Pour confirmer la formation du graphène on a fait appel à la spectroscopie RAMAN. La figure 54 représente les spectres Raman du graphite et du graphène après la synthèse.

On peut voir dans la Figure IV.4 les réponses de matériaux graphitiques qui sont caractérisés par un pic D, un pic G et un pic 2D [11].

On s'intéresse dans ces graphes sur la forme du pic 2D. On remarque un élargissement du pic 2D pour le graphite traité représenté en rouge (Sonication 4h dans un bain d'acétone + centrifugation à 1000 tr/min pendant 20min) ce qui indique la formation de graphène.



**Figure IV.4 :** Spectres Raman typiques de graphite après centrifugation à 1000 tr / min

La Figure IV.5 représente la dispersion du graphène et du graphite dans l'eau où on observe que le graphite présente un caractère hydrophile, par contre le graphène est suspendu dans l'eau montrant un caractère hydrophobe

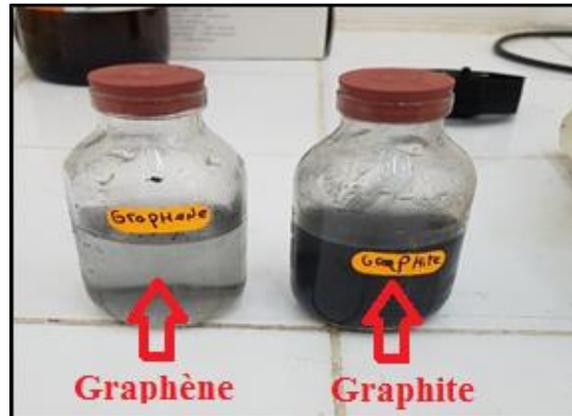


Figure IV.5 : dispersion du graphène dans l'eau.

### IV.3 ETUDE DU COMPORTEMENT TRIBOLOGIQUE

Dans cette partie on va s'intéresser au comportement tribologique des échantillons en acier A60 avec des matériaux 2D comme additif dans l'huile de lubrification (**5W30**), pour cela l'essai bille sur disque a été réalisé.

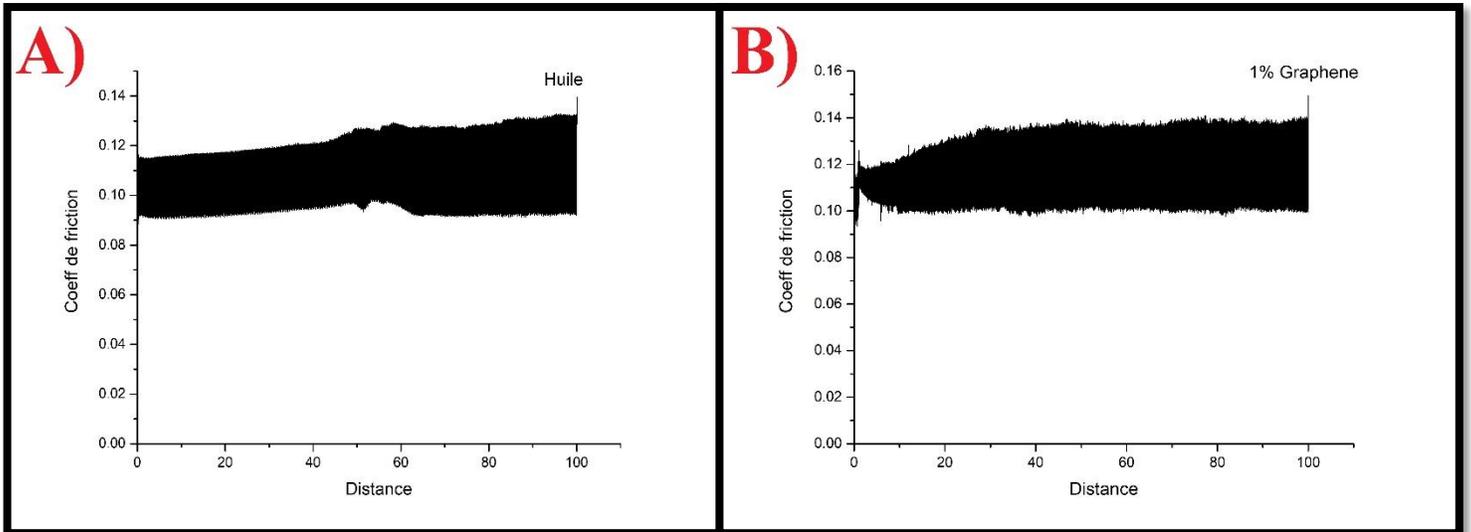
#### IV.3.1 TEST TRIBOLOGIQUE BILLE SUR DISQUE

La propriété tribologique des échantillons en aciers (A60) lubrifiés par l'huile synthétique **5W30** et  $(\text{Ti}_3\text{C}_2\text{T}_x + \text{Ti}_2\text{C})/\text{Graphène}$  comme additifs a été mesurée sur un tribomètre bille sur disque (Anton Paar). Les nanofeuilles de  $(\text{Ti}_3\text{C}_2 + \text{Ti}_2\text{C})$  exfoliées préparées par un traitement à 40 % HF de 4h ont été ajoutées à l'huile synthétique **5W30** en formant une suspension uniforme. Différentes concentrations d'addition des nanofeuilles de  $(\text{Ti}_3\text{C}_2 + \text{Ti}_2\text{C})$  exfoliées et de graphène ont été sélectionnées comme 1% et 2% en poids.

Les échantillons (disque) dans notre travail avec 25 mm de diamètre avec une dureté de 207,26 HV pour les échantillons. La bille utilisée comme antagoniste est à base de l'acier (Aisi52100) Avec une dureté de 58 HRC et un diamètre de 2,5 mm. Les paramètres utilisés pour le test tribologique sont : vitesse de rotation de 10 cm/s, charge nominale de 15 N et une distance de 100m.

Les coefficients de frottement des échantillons sont indiqués dans les figures suivantes :

#### IV.3.1.1 Test huile + 1%(% en poids) graphène

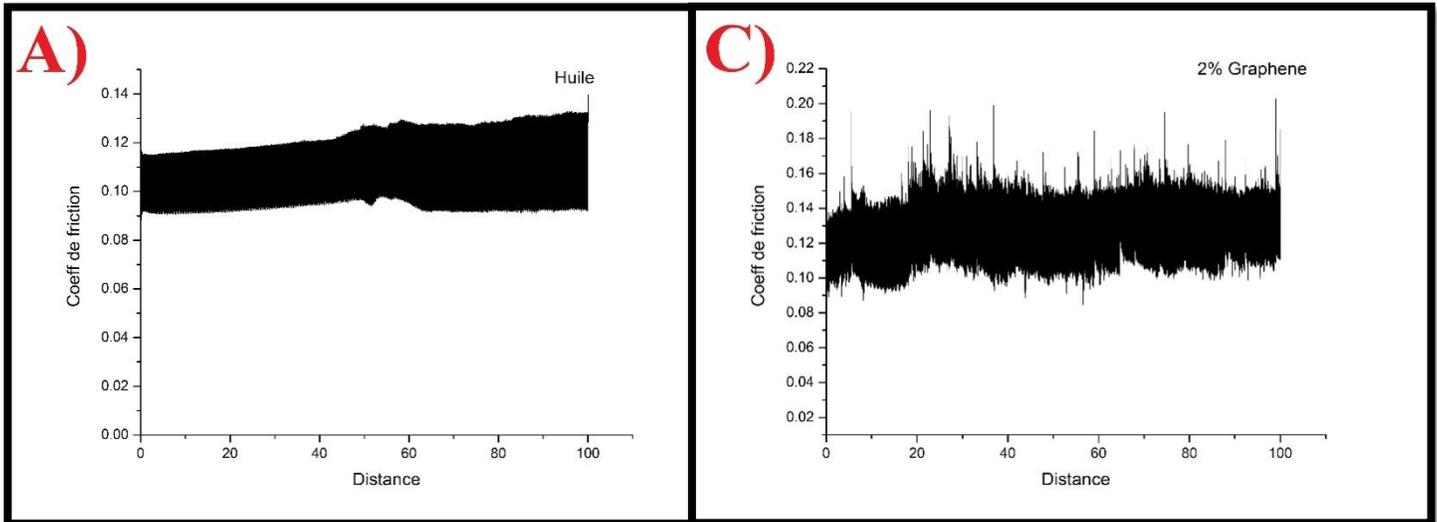


**Figure IV.6** : coefficient de friction pour de l'huile sans additif (A) et pour 1% Graphène (B)

Dans la Figure IV.6, le coefficient de friction pour l'essai de l'huile sans additif (Figure IV.6(A)) à une valeur d'environ 0.11, par contre dans l'huile avec l'ajout de 1%(% en poids) de graphène comme additif (Figure IV.6(B)) on remarque qu'il n'y a pas une grande différence entre les valeurs du COF de l'échantillon testés à l'huile sec et celui après l'ajout d' 1% de graphène (COF ~0.11).

Cette observation montre que l'ajout du graphène n'a pas influencé la valeur du COF.

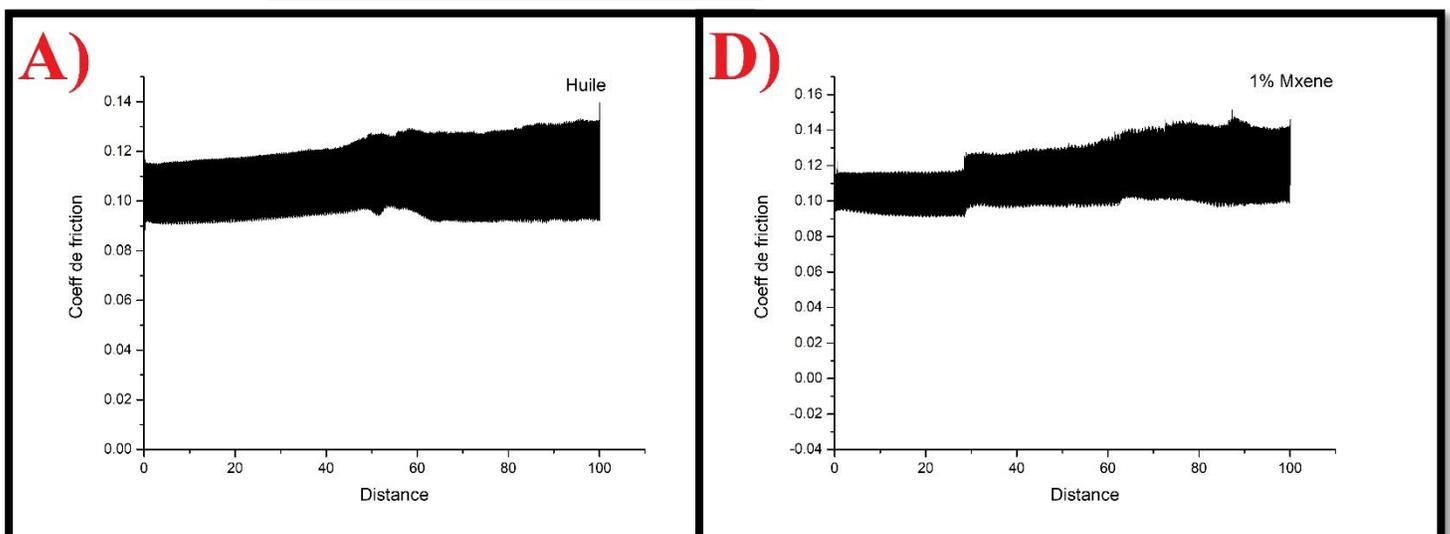
### IV.3.1.2 Test huile + 2%(% en poids) graphène



**FigureIV.7 :** coefficient de friction pour l'huile sans additif (A) et pour 2% Graphène (C)

La Figure IV.7 nous donne les résultats du coefficient de friction après l'essai de avec 2%(% en poids) graphène comme additif (Figure IV.7 (C), à titre de comparaison du résultat de l'essai de l'huile sans additif qui est aussi représenté (Figure IV.7 (A)). On peut observer que cette courbe (FigureIV.7 (C)) présente des fluctuations et une augmentation du COF qui est d'environ 0.13. Ces observations sont dues probablement à la présence du graphène qui peut jouer le rôle d'un troisième corps.

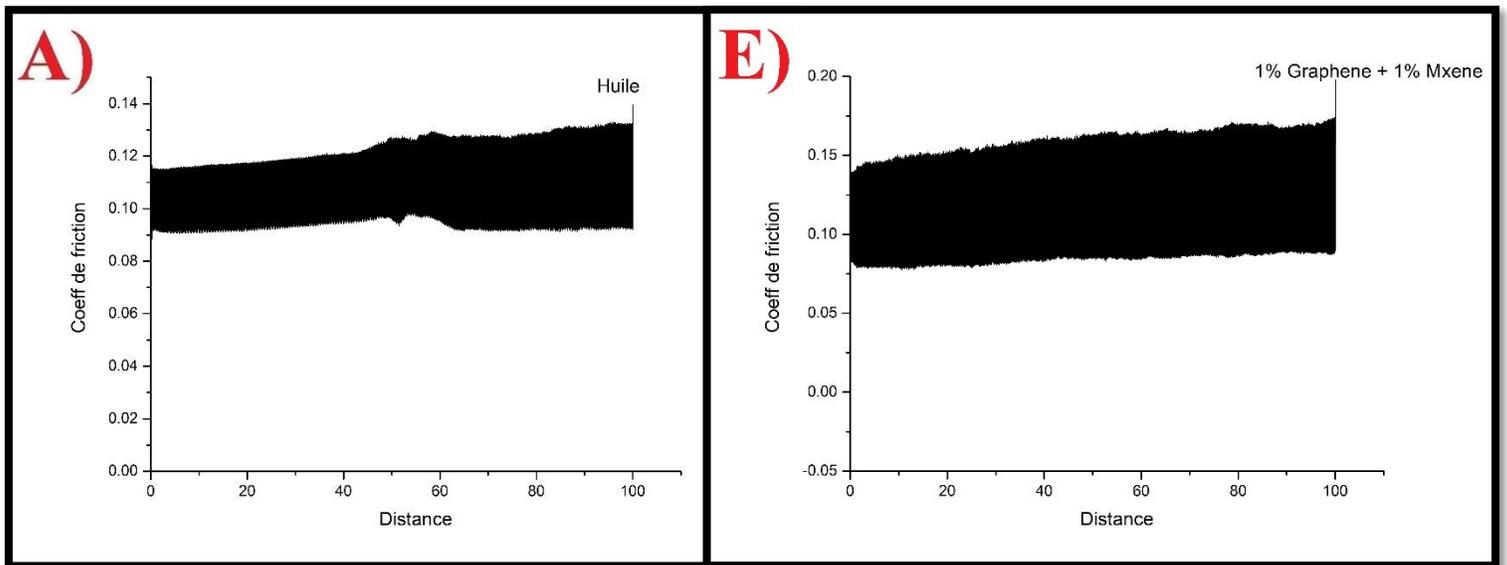
### IV.3.1.3 Test huile + 1%(% en poids) MXene



**FigureIV.8:** coefficient de friction pour l'huile sans additif (A) et pour 1%MXene (D)

Concernant le coefficient de friction après l'essai dans l'huile avec 1%(% en poids) MXene (Figure IV.8 (D)) comme additif on remarque qu'il n'y a pas un grand changement au niveau de la valeur du COF par rapport à l'essai dans l'huile sans additif (COF  $\sim$ 0,11). Ce qui indique que le MXene n'as aucune influence sur la valeur du COF.

#### IV.3.1.4 Test huile + 1%(% en poids) MXene + 1%(% en poids) Graphène



**FigureIV.9** :coefficient de friction pour de l'huile sans additif(A) et pour 1% Graphene+ 1% MXene(E).

Concernant le coefficient de friction après l'essai de 1%(% en poids) graphène + 1% (% en poids) MXene comme additif le COF est d'une valeur de 0.13 (Figure IV.9 (E)). À titre de comparaison le résultat de l'essai de l'huile sans additifest aussi représenté (Figure IV.9 (A)).On remarque uneaugmentation. L'explication de l'augmentation du COF est probablement à la présence du graphène et du MXene qui peuvent jouer le rôle d'un troisième corps.

## IV.3.2 CALCUL D'USURE :

Pour calculer le taux d'usure de chaque échantillon on a fait appel à la loi ci-dessus :

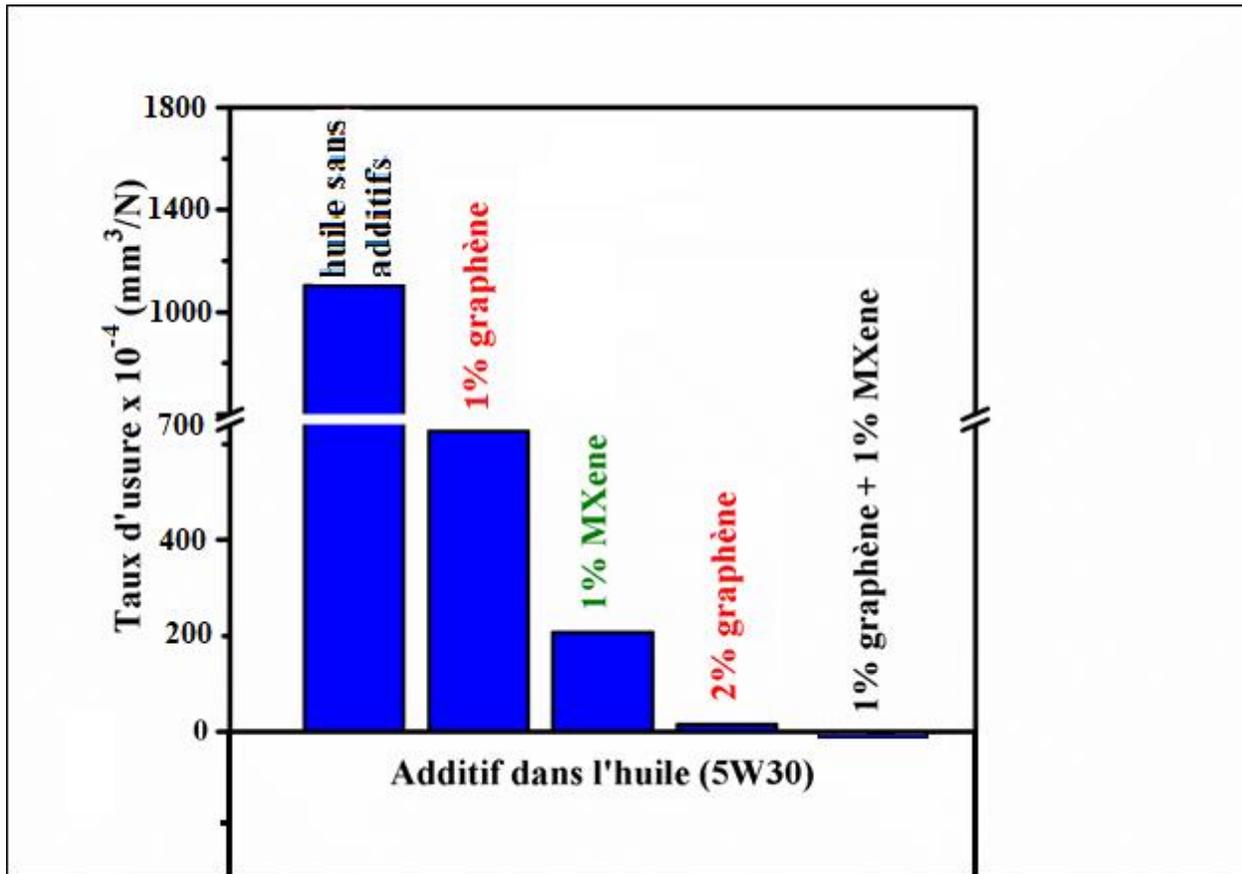
$$W = \frac{M_i - M_f}{\rho \cdot D \cdot F} [\text{mm}^3/\text{Nm}]$$

Où  $M_i, M_f$ ,  $\rho$ ,  $D$  et  $F$  représentent la masse initiale, la masse finale, la masse, Distance parcourue volumique et la charge normale, respectivement.

Le tableau suivant représente les taux d'usure des échantillons après chaque test.

ESSAI S	ESSAI(1) SANS ADDITIF	ESSAI(2) 1%GRAPHENE	ESSAI(3) 2%GRAPHENE	ESSAI(4) 1%MXene	ESSAI(5) 1%G+1%M
Masse Initiale (g)	22,1421	22,1435	21,6075	22,8672	21,6069
Masse Finale (g)	22,1400	22,1426	21,6069	22,8669	21,6082
la masse volumique (g/mm <sup>3</sup> )	0.0765	0.0765	0.0765	0.0765	0.0765
distance parcourue (mm)	100000	100000	100000	100000	100000
la charge normale (N)	15	15	15	15	15
Taux d'usure (mm <sup>3</sup> /Nm) x10 <sup>-4</sup>	0.000183	0.0000784	0.00000526	0.0000253	-0.000114

**Tableau 3 :** Taux d'usure et perte de masse des échantillons.



FigureIV.10 : Taux d'usure des échantillons en acier A60 après les 5 essais tribologique.

Le graphe de la Figure IV.10 représente le Taux d'usure des échantillons en acier (A60) après les essais tribologiques on a pu déduire que le taux d'usure à l'huile sans additif est trop élevés.

L'essai de 2% (% en poids)Graphène a donné de bon résultat par rapport à l'essai 1% (% en poids) MXene +1 (% en poids) graphène.

## CONCLUSION GENERALE

L'objectif de ce travail est d'étudier le comportement tribologique et les propriétés tribologiques des échantillons en aciers (A60) lubrifiés par l'huile synthétique **5W30** et  $(\text{Ti}_3\text{C}_2\text{Tx}+\text{Ti}_2\text{C})/\text{Graphène}$  comme additifs. L'étude tribologique dans notre cas consiste à faire des essais par la méthode de la bille sur disque en utilisant une bille en carbone comme antagoniste. Les tests ont été mesurés sur un tribomètre bille sur disque (Anton Paar).

L'élaboration des MXene's ( $\text{Ti}_3\text{C}_2 + \text{Ti}_2\text{C}$ ) à partir de la PHASE MAX ( $\text{Ti}_3\text{AlC}_2 + \text{Ti}_2\text{AlC}$ ) et le graphène a été faite au niveau du laboratoire études et Recherche en Technologie Industrielle LERTI - Université de Blida 1, ces résultats sont confirmés par les techniques de caractérisation (Diffraction des rayons X (DRX)), (Microscopie électronique à balayage (MEB)) et (Spectroscopie RAMAN).

- Les résultats des diffractions des rayons X, ont permis d'identifier les phases existantes sur la poudre PHASE MAX (MAXthal211) utilisées dans cette étude, ou le dépouillement des phases par le logiciel X'pert High Score a indiqué que la phase  $\text{Ti}_2\text{AlC}$  qui est dominante avec la présence d'une autre phase qui est la phase  $\text{Ti}_3\text{AlC}_2$ .
- Le comportement tribologique a donné un coefficient de friction qui varie entre [0,10 – 0,13].
- Le taux d'usure des échantillons en acier (A60) varie entre  **$0.00000526 \times 10^{-4}$**  et  **$0.000183 \times 10^{-4}$** .

L'échantillon testé dans l'huile avec l'ajout avec 2% (% en poids) de graphène comme additif a donné de bons résultats de taux d'usure.

- La qualité de l'huile synthétique (5W30) et la qualité de la poudre PHASE MAX ( $Ti_3AlC_2 + Ti_2AlC$ ) et le pourcentage en poids (% en poids) a joué un rôle essentiel sur le résultat du coefficient de friction.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

- [1] Z. M. Sun, “Progress in research and development on MAX phases : a family of layered ternary compounds,” vol. 56, no. 3, pp. 143–166, 2011, doi: 10.1179/1743280410Y.0000000001.
- [2] D. Magné, “Damien MAGNE Synthèse et structure électronique de phases MAX et MXènes,” 2016.
- [3] B. M. Radovic and M. W. Barsoum, “MAX phases : Bridging,” vol. 92, no. 3, pp. 20–27.
- [4] M. W. Barsoum, “New Phases : Carbide and Nitride Materials Unique Ternary ceramics turn out to be surprisingly soft and machinable , yet also heat-tolerant , strong and lightweight,” vol. 89, no. 4, pp. 334–343, 2013.
- [5] J. G. O. Id and J. Gonzalez-julian, “Processing of MAX Phases : from synthesis to applications,” pp. 0–2, doi: 10.1111/jace.17544.
- [6] M. Naguib, V. N. Mochalin, M. W. Barsoum, and Y. Gogotsi, “25th Anniversary Article : MXenes : A New Family of Two-Dimensional Materials,” pp. 992–1005, 2013, doi: 10.1002/adma.201304138.
- [7] J. Lei, “Recent advances in MXene : Preparation , properties , and applications,” vol. 107303, 2015, doi: 10.1007/s11467-015-0493-x.
- [8] B. Anasori, M. R. Lukatskaya, and Y. Gogotsi, “2D metal carbides and nitrides (MXenes) for energy storage,” doi: 10.1038/natrevmats.2016.98.
- [9] A. Rosenkranz, Y. Liu, L. Yang, and L. Chen, *2D nano - materials beyond graphene : from synthesis to tribological studies*, no. 0123456789. Springer International Publishing, 2020.

[10]N.Brunetière ; Introduction à La Tribologie ; Thèse De Doctorat ; Institut Pprime-Futurescope ; 2016.

[11]M. Yi, Z. Shen, X. Zhang, and S. Ma, “Achieving concentrated graphene dispersions in water/acetone mixtures by the strategy of tailoring Hansen solubility parameters,” *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 46, no. 2, 2013, doi: 10.1088/0022-3727/46/2/025301.

[12]Colombi, P., Zanola, P., Bontempi, E. & Depero, L. E. Modeling of glancing incidence X-ray for depth profiling of thin layers. *Spectrochim. Acta - Part B At.Spectrosc.* **62**, 554–557 (2007).

[13]Y. Liu, X. Zhang, S. Dong, Z. Ye, and Y. Wei, “Synthesis and tribological property of Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>TX nanosheets,” *J. Mater. Sci.*, vol. 52, no. 4, pp. 2200–2209, 2017, doi: 10.1007/s10853-016-0509-0.

[14]G.Gomez, "LES LUBRIFIANTS"

[15]A. Gupta, T. Sakhivel, and S. Seal, “Recent development in 2D materials beyond graphene,” *Prog. Mater. Sci.*, vol. 73, pp. 44–126, 2015, doi: 10.1016/j.pmatsci.2015.02.002.

[16]R. Mas-Ballesté, C. Gómez-Navarro, J. Gómez-Herrero, and F. Zamora, “2D materials: To graphene and beyond,” *Nanoscale*, vol. 3, no. 1, pp. 20–30, 2011, doi: 10.1039/c0nr00323a.

[17]J. Yang, B. Chen, H. Song, H. Tang, and C. Li, "Synthesis, characterization, and tribological properties of two-dimensional Ti<sub>3</sub>C<sub>2</sub>," *Cryst. Res. Technol.*, vol. 49, no. 11, pp. 926–932, 2014, doi: 10.1002/crat.201400268.

[18]J. Blouet, *Usure. Techniques de l'Ingénieur*, 1978. B585: p. 1 - 34.

[19] L. Sihem, "Comportement En Frottement Et a L ' Usure D ' Un Acier Traités Différemment," pp. 1–9, 1955.

[20] N CHIKER, "Pressureless sintering and tribological properties of in-situ TiC-Ni<sub>3</sub>(Al,Ti)/Ni(Al,Ti) composites," p. 1 - 11,2021

