

Liste des figures

| Figures | Titres | Page |
|-------------|---|------|
| Figure 1.1 | Influence de la teneur en silicium sur la température Ac_1 d'une fonte à forte teneur en silicium | 5 |
| Figure 1.2 | Influence du chrome sur l'oxydation des fontes alliées à différentes températures, mesurées par la perte de masse | 8 |
| Figure 1.3 | Boulets et anneaux pour pulvérisateurs à charbon en fonte blanche martensitique | 10 |
| Figure 1.4 | Dureté à chaud de trois fontes à forte teneur en chrome | 12 |
| Figure 1.5 | Schéma illustrant une usure abrasive | 14 |
| Figure 1.6 | Schéma décrivant une usure par frottement | 15 |
| Figure 1.7 | Schéma décrivant une usure par érosion | 15 |
| Figure 1.8 | Micrographie de l'austénite | 17 |
| Figure 1.9 | Micrographie de la perlite | 18 |
| Figure 1.10 | Structure de la martensite | 19 |
| Figure 1.11 | Micrographie illustrant la morphologie de la bainite inférieure dans un alliage à 0.3% C et 4.0% Cr | 20 |
| Figure 1.12 | Micrographies de ferrites aciculaire et granulaire | 22 |
| Figure 1.13 | Points de fusion des carbures interstitiels et de leurs métaux hôtes | 23 |
| Figure 1.14 | Dureté des carbures en fonction du rapport métal / carbone | 24 |
| Figure 1.15 | Variation de la dureté des carbures en fonction de la température | 24 |
| Figure 1.16 | Réseau de Fe_3C | 26 |
| Figure 1.17 | Carbure MC nodulaire | 28 |
| Figure 1.18 | Carbures M_7C_3 et MC | 28 |
| Figure 1.19 | Carbure MC en forme de corail | 28 |
| Figure 1.20 | Carbure M_2C en fines lamelles | 28 |
| Figure 1.21 | Structure du carbure Mo_2C | 29 |
| Figure 1.24 | Effet du ratio Mn/S sur la forme du graphite | 34 |
| Figure 1.25 | Effet des éléments graphitisant sur la profondeur de trempe des fontes blanches à bas carbone | 35 |
| Figure 1.26 | Effet du silicium sur la profondeur de trempe | 36 |
| Figure 1.27 | Effet des éléments carburigène sur la profondeur de trempe | 38 |
| Figure 1.28 | Influence du molybdène sur la trempabilité des fontes à forte teneur en chrome et à différents ratios Cr/C | 40 |
| Figure 1.29 | Diagramme de phase Fe-C-Cr | 44 |
| Figure 1.30 | Microstructure d'une fonte au chrome de composition hypoeutectique | 45 |
| Figure 1.31 | Courbe d'analyse thermique (haut) et microstructures (bas) trempées pendant la solidification de l'alliage n°1 | 48 |
| Figure 1.32 | Courbe d'analyse thermique (haut) et microstructures (bas) trempées pendant la solidification de l'alliage n° 2 | 48 |
| Figure 1.33 | a : micrographie MEB montrant une structure dendritique brut de coulée d'une fonte blanche ; b : micrographie MEB à fort grossissement montrant la martensite entourant le carbure eutectique | 50 |
| Figure 1.34 | Plage d'austénite eutectique avoisinant un carbure eutectique dans un échantillon brut de coulée | 51 |

| | | |
|-------------|--|----|
| Figure 1.35 | a : microstructure du moulage en sable ; b : microstructure de la fonte pulvérisée | 53 |
| Figure 1.36 | Microstructures de fontes à hautes teneur en chrome : a : sans addition de titane, b : avec 0.5% Ti, c : avec 1.0% Ti et d : avec 1.5% Ti. | 54 |
| Figure 1.37 | Micrographie SEM montrant l'augmentation du taux de TiC en fonction de la teneur en titane (montré par des flèches) à l'intérieure de la matrice austénitique | 55 |
| Figure 1.38 | Micrographie d'une fonte à haute teneur en chrome après traitement thermique de déstabilisation (0.5 h, 1000 °C) | 58 |
| Figure 1.39 | a : Perte de poids par abrasion d'une fonte brute de coulée contenant 5% et 10% Mn ; b : Perte de poids par frottement d'une fonte brut de coulée contenant 5% et 10% Mn | 60 |
| Figure 1.40 | Section transversale du pipe servant pour le transport de boulettes pré-réduites | 61 |
| Figure 1.41 | Micrographies optiques des huit échantillons de fontes | 62 |
| Figure 1.42 | Micrographie optique montrant les endroits de perte de matière | 62 |
| Figure 2.1 | Méthode de coulée des éprouvettes | 68 |
| Figure 2.2 | Microscope optique | 69 |
| Figure 2.3 | Cycle de traitement thermique utilisé (trempe). | 70 |
| Figure 2.4 | Cycle du traitement de revenu. | 70 |
| Figure 2.5 | Principe de mesure de la microdureté | 71 |
| Figure 2.6 | Diffraction de rayons X par des plans d'atomes | 73 |
| Figure 2.7 | Microscope à balayage | 77 |
| Figure 2.8. | Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon | 78 |
| Figure 2.10 | Dispositif d'usure par abrasion | 79 |
| Figure 2.11 | Dispositif d'usure par frottement | 79 |
| Figure 3.1 | Micrographies de fonte de base traitée | 81 |
| Figure 3.2 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% Mn | 82 |
| Figure 3.3 | Micrographie de la fonte traitée à 1% Mn | 83 |
| Figure 3.4 | Micrographie de la fonte traitée à 1.5% Mn | 84 |
| Figure 3.5 | Micrographies de la fonte traitée à 2% Mn | 85 |
| Figure 3.6 | Micrographies de la fonte au chrome contenant 2.5 % Mn à l'état traité | 86 |
| Figure 3.7 | Micrographies de la fonte traitée à 3 % Mn | 87 |
| Figure 3.8 | Micrographie de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Mo) | 88 |
| Figure 3.9 | Micrographie de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V) | 89 |
| Figure 3.10 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Nb+V) | 90 |
| Figure 3.11 | Micrographie de la fonte traitée 0.5% (Mn+Ti+V) | 91 |
| Figure 3.12 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Nb+Mo) | 92 |
| Figure 3.13 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Mo+Ti) | 93 |
| Figure 3.14 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+V+Mo) | 94 |
| Figure 3.15 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Ti+Mo+V) | 95 |
| Figure 3.16 | Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Nb+Mo+Ti) | 95 |

| | | |
|-------------|--|-----|
| Figure 3.17 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte de base traitée | 97 |
| Figure 3.18 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte de base traitée | 97 |
| Figure 3.19 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5% Mn | 98 |
| Figure 3.20 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5% Mn | 98 |
| Figure 3.20 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5% Mn | 98 |
| Figure 3.22 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 1.5% Mn | 98 |
| Figure 3.23 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 2.5% Mn | 98 |
| Figure 3.24 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 2.5% Mn | 98 |
| Figure 3.25 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 3% Mn | 99 |
| Figure 3.26 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 3% Mn | 99 |
| Figure 3.27 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V) | 101 |
| Figure 3.28 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V) | 101 |
| Figure 3.29 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti) | 101 |
| Figure 3.30 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti) | 101 |
| Figure 3.31 | Distribution de la microdureté de la matrice traitée de la fonte à 0.5%(Mn+Mo) | 102 |
| Figure 3.32 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo) | 102 |
| Figure 3.32 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo) | 102 |
| Figure 3.34 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte à 0.5%(Mn+Mo+Ti) | 102 |
| Figure 3.35 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Mo) | 102 |
| Figure 3.35 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Mo) | 102 |
| Figure 3.37 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Ti) | 103 |
| Figure 3.38 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Ti) | 103 |
| Figure 3.39 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb) | 103 |
| Figure 3.40 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb) | 103 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 3.41 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+Nb+Ti) | 103 |
| Figure 3.42 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+Nb+Ti) | 103 |
| Figure 3.43 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+V+Ti) | 104 |
| Figure 3.44 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+V+Ti) | 104 |
| Figure 3.45 | Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb+Mo) | 104 |
| Figure 3.46 | Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb+Mo) | 104 |
| Figure 3.47 | Diffractionogrammes X des fontes étudiées à l'état traité | 105 |
| Figure 3.48 | Diffractionogrammes X de la fonte de base à l'état traité | 107 |
| Figure 3.49 | Affinement Rietveld des diffractionogrammes des fontes au chrome contenant 0.5%, 1.5% et 3% de manganèse à l'état traité. | 108 |
| Figure 3.49 | Affinement Rietveld des diffractionogrammes des fontes au chrome contenant 0.5%, 1.5% et 3% de manganèse à l'état traité. | 111 |
| Figure 3.51 | Variation de paramètre cristallin «c» de la martensite en fonction de la teneur en manganèse | 111 |
| Figure 3.52 | Variation du rapport c/a de la martensite | 112 |
| Figure 3.53 | Variation du volume de la maille élémentaire de la martensite en fonction de la teneur en manganèse | 112 |
| Figure 3.54 | Variation du paramètre cristallin «a» de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en manganèse | 114 |
| Figure 3.55 | Variation volumique de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en manganèse | 114 |
| Figure 3.56 | Variation du paramètre cristallin «c» du carbure M_7C_3 orthorhombique | 116 |
| Figure 3.57 | Variation du paramètre cristallin «a» du carbure M_7C_3 | 116 |
| Figure 3.58 | Variation du rapport c/a du carbure M_7C_3 en fonction de la teneur en manganèse | 117 |
| Figure 3.59 | Variation du volume du carbure M_7C_3 orthorhombique | 117 |
| Figure 3.60 | Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+Mo) à l'état traité | 120 |
| Figure 3.61 | Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+V) à l'état traité | 120 |
| Figure 3.62 | Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+Ti) à l'état traité | 121 |
| Figure 3.63 | Affinement Rietveld de la fonte au chrome traitée contenant 0.5%(Mn+Nb+Ti) à l'état traité | 121 |
| Figure 3.64 | Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5%(Mn+V+Mo+Ti) à l'état traité | 122 |
| Figure 3.65 | Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+Nb+Mo+Ti) à l'état traité | 123 |
| Figure 3.66 | Micrographie MEB d'une plage de matrice de la fonte de base traitée | 124 |

| | | |
|-------------|---|-----|
| Figure 3.67 | Micrographie MEB d'une plage de matrice de la fonte de base traitée | 124 |
| Figure 3.68 | Micrographie MEB d'une plage de carbure eutectique de la fonte de base traitée | 124 |
| Figure 3.69 | Micrographie MEB d'une plage d'eutectique d'une fonte traitée à 3% Mn | 125 |
| Figure 3.70 | Micrographie MEB de la matrice d'une fonte traitée à 3% à l'état traité | 125 |
| Figure 3.71 | Micrographie MEB de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo) | 125 |
| Figure 3.72 | Micrographie MEB de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo) | 125 |
| Figure 3.73 | Micrographie MEB de la matrice d'une fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti) | 126 |
| Figure 3.74 | Micrographie MEB d'une plage de matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti) | 126 |
| Figure 3.75 | Micrographie MEB d'une plage de matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti) | 126 |
| Figure 3.76 | Micrographie MEB d'une plage de matrice de la fonte contenant 0.5% (Mo+V+Nb+Mn) à l'état traité | 127 |
| Figure 3.77 | Micrographie MEB d'une plage d'eutectique de la fonte au chrome contenant 0.5%(Mo+V+Nb+Mn) à l'état traité | 127 |
| Figure 3.78 | Micrographie MEB d'une plage de carbure eutectique de la fonte contenant 0.5%(Ti+Mo+V+Mn) à l'état traité | 128 |
| Figure 3.79 | Micrographie MEB d'une plage de matrice de la fonte contenant 0.5% (Ti+ Mo+V+Mn) à l'état traité | 128 |
| Figure 3.80 | Perte de poids par frottement après traitement thermique | 129 |
| Figure 3.81 | Perte de poids par abrasion après traitement thermique | 130 |

Liste des tableaux

| Tableau | Titre | Page |
|----------------|---|-------------|
| Tableau 2.1 | Différentes nuances de fontes au chrome alliées étudiées | 66 |
| Tableau 2.2 | Analyse chimique de la fonte de base | 67 |
| Tableau 3.1 | Paramètres cristallins des composants microstructuraux | 101 |
| Tableau 3.2 | Variation des paramètres cristallins de la martensite en fonction de la teneur en manganèse | 105 |
| Tableau 3.3 | Variation des paramètres cristallins de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en manganèse | 108 |
| Tableau 3.4 | Variation des paramètres cristallins du carbure M_7C_3 orthorhombique en fonction de la teneur en manganèse dans la fonte | 110 |

Table de matière

| | Page |
|--|------|
| I. INTRODUCTION | 1 |
| II. RECHERCHE BIBLIORAPHIQUE | 3 |
| II.1. Fontes alliées | 3 |
| II.1.1. Fontes travaillant dans le domaine de températures élevées..... | 3 |
| II.1.1.1. Fontes au nickel..... | 4 |
| II.1.1.2. Fontes à forte teneur en silicium..... | 4 |
| II.1.1.3. Fontes d'aluminium..... | 6 |
| II.1.1.4. Fontes blanches à forte teneur en chrome..... | 7 |
| II.1.2. Fontes utilisées en milieux abrasifs..... | 9 |
| II.1.2.1. Fontes blanches au nickel – chrome..... | 10 |
| II.1.2.2. Fontes blanches à forte teneur en chrome..... | 11 |
| II.1.2.3. Fontes blanches au chrome – molybdène..... | 12 |
| II.2. Usure | 13 |
| II.2.1. Généralités..... | 13 |
| II.2.2. Différents types d'usures..... | 14 |
| II.3. Description des différentes phases microstructurales des fontes spéciales | 16 |
| II.3.1. Matrices..... | 16 |
| II.3.2. Carbures..... | 32 |
| II.4. Effet des éléments d'alliages | 31 |
| II.5. Solidification des fontes au chrome | 43 |
| II.6. Etat de l'art | 46 |
| III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES | 67 |
| III.1. Coulée des échantillons | 67 |
| III.2. Analyse chimique..... | 68 |
| III.3. Métallographie..... | 68 |
| III.4. Traitement thermique..... | 69 |
| III.5. Microdureté..... | 71 |
| III.6. DRX..... | 72 |
| III.7. MEB..... | 77 |

| | |
|--|------------|
| III.8. Usure..... | 78 |
| III.8.1. Usure par abrasion..... | 78 |
| III.8.2. Usure par frottement..... | 79 |
| IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS..... | 80 |
| V. CONCLUSION..... | 132 |
| VI. REFERENCES BIBLIORAPHIQUES..... | 134 |

I. INTRODUCTION

Les fontes au chrome constituent une classe spéciale de matériaux surtout pour les propriétés d'usure qui les caractérisent. Ces fontes sont utilisées pour la fabrication des pièces travaillant à l'usure dans le domaine minier, sidérurgique, cimentier, automobile...etc. Leurs propriétés de travailler à l'usure sont principalement liées à la présence de carbures de chrome durs supportés par une matrice austénitique ou martensitique selon le traitement thermique adopté. En cours de service, la matrice et l'eutectique carburique, dont les propriétés d'usure sont trop espacées, ne peuvent pas résister de la même manière aux multiples sollicitations abrasives et de frottement [1,2]. Plusieurs recherches effectuées sur l'effet des éléments d'alliage ont été menées en vue d'améliorer le comportement en cours de service de ces fontes [3-8]. En fonction de la teneur en chrome, ces fontes constituent le siège de la formation de plusieurs types de carbures de chrome tel que M_3C , M_7C_3 et $M_{23}C_6$ [4, 9 et 10].

L'amélioration des propriétés à l'usure des fontes à haute teneur en chrome est un domaine qui reste ouvert pour la recherche scientifique. Ce dernier s'est traduit par plusieurs efforts [12]. Certains [13] ont abordé la qualité des fontes hypoeutectiques moyennant l'addition des éléments carburigènes favorisant la formation de carbures interstitiels pour agir sur les propriétés de la matrice. D'autres [14] se sont préoccupés des fontes eutectiques où le souci consiste à agir sur la dimension et la forme des carbures eutectiques. Les fontes hyper eutectiques ont par contre été prises en considération du point de vue dimension des carbures primaires où l'addition des éléments carburigènes vise la formation de carbures du type MC qui empêchent l'évolution dimensionnelle des carbures M_7C_3 [15-16]. Dans ces fontes, les carbures M_7C_3 se développent en forme d'aiguilles très défavorables pour le comportement en cours d'usure par frottement. Dans les pays où l'approvisionnement en ferro-alliages pose un problème économique, l'intérêt s'est porté sur l'utilisation des fontes ordinaire où l'addition des terres rares constitue le compromis à satisfaire [17].

Ce travail est porté sur l'étude de l'évolution structurale d'une fonte à 15% de chrome en fonction de la variation de la teneur en éléments d'alliages en vue de pouvoir proposer un meilleur compromis pour une meilleure tenue à l'usure.

Les éléments carburigènes utilisés sont le manganèse, le vanadium, le titane, le niobium et le molybdène. L'utilisation du manganèse a été favorisée lors de ce travail surtout pour son aspect économique. L'étude de l'évolution de la microstructure, ainsi que la variation d'autres propriétés (usure, microdureté...) ont été suivies pour une teneur en manganèse variant entre 0.5 et 3%. Le manganèse a aussi été combiné avec un, deux et trois autres éléments

carburigènes à 0.5% chacun dans le but de voir l'effet de ces derniers sur les transformations possibles que peut subir la microstructure et aussi sur le comportement à l'usure.

Pour décrire cette étude, nous abordons dans ce mémoire les points suivants :

- Le premier chapitre est consacré aux aspects théoriques que revêtent les fontes au chrome destinées à l'usure ainsi qu'une synthèse sur les récents travaux effectués sur les fontes travaillant à l'usure où l'aspect solidification et comportement à l'usure ont été détaillés.
- Le deuxième chapitre traite les techniques expérimentales utilisées pour mettre en valeur ce travail. Il s'agit de la métallographie, de la diffraction des rayons X, de la microdureté, de la microscopie à balayage et l'usure par abrasion et par frottement.
- Le troisième chapitre fait état de résultats acquis et de leurs interprétations.
- Une conclusion générale est consacrée au bilan des résultats et de leurs interprétations.

II. RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

II.1. Fontes alliées

Les fontes alliées sont caractérisées par des propriétés qui sont différentes des fontes ordinaires. Elles constituent à elles seules une classe distincte, celle des fontes spéciales. Ce type de fontes est obtenu à partir des éléments de base des fontes courantes tel que carbone, silicium et manganèse auxquelles des éléments d'alliage sont ajoutés (nickel, chrome, molybdène). La somme des teneurs de ces éléments dépassant 3%. Les fontes spéciales sont obtenues par des fonderies spécialisées dotées de fours électriques qui permettent un contrôle précis de la température et de la composition. Les fontes spéciales sont trop demandées sur le marché parce qu'elles assurent des performances nettement supérieures à celles des fontes courantes pour des applications qui mettent en jeu des conditions d'utilisation sévères.

II.1.1. Fontes utilisées dans le domaine de températures élevées

Parmi les domaines d'exploitation des fontes, il existe ceux qui mettent en jeu une température élevée. Les pièces produites à partir de ces fontes doivent remplir trois exigences principales :

- Résister à la déformation et à la rupture, sous les charges qu'elles subissent en service, à la température la plus élevée à laquelle elles se trouvent exposées dans l'application particulière considérée.
- Résister à l'oxydation provoquée par l'atmosphère ambiante et à la température de service.
- Résister au gonflement, être stables du point de vue structural et surtout ne subissant pas de transformation de phase dans le domaine de température d'utilisation.

II.1.1.1. Fontes au nickel

Les fontes au nickel sont destinées à être utilisées aux températures élevées et peuvent être employées de façon efficace à des températures de service comprises entre 400 et 820°C. Aux températures supérieures à 600°C, la résistance à l'oxydation des fontes austénitiques est supérieure à celle des fontes non alliées ou faiblement alliées. Les fontes austénitiques à graphite lamellaire sont couramment utilisées pour des applications en présence des vapeurs humides. D'autres types de fontes, avec une teneur en chrome variant entre 3 et 6%, présentent grâce au chrome une résistance élevée au gonflement et à l'oxydation à chaud, pour des températures de vapeur d'eau allant jusqu'à 600°C [1,2].

Les applications qui exigent une résistance mécanique plus élevée aux hautes températures nécessitent l'utilisation de fontes austénitiques à graphite sphéroïdal. Ces fontes ont donné des résultats satisfaisants dans leurs domaines d'application. Les fontes austénitiques sont métallurgiquement stables dans tout leur domaine de température utile. Du fait qu'il n'y a pas de transformation de phase, il n'y a non plus pas de discontinuité ni d'anomalies dans la dilatation thermique, lors du chauffage, et dans la contraction thermique, lors du refroidissement. En conséquence, ces fontes ne présentent qu'une faible tendance à se gauchir, à se déformer, à se fissurer ou à gonfler au cours des cycles thermiques. Il existe plusieurs nuances de fontes austénitiques à graphite sphéroïdal. Certaines contiennent du chrome et d'autres de forte teneur en silicium. Elles assurent une bonne résistance à l'oxydation comme elles revêtent des caractéristiques mécaniques convenables à des températures comprises entre la température ambiante et 750°C.

II.1.1.2. Fontes à forte teneur en silicium

Les fontes destinées pour des applications à haute température ont la teneur en silicium qui varie entre 4 et 7%. Cette teneur est suffisamment nécessaire pour réduire la vitesse d'oxydation des fontes aux températures élevées. Le silicium contribue à la formation d'une couche d'oxyde compacte et adhérente. Ces fontes peuvent être à graphite lamellaire ou sphéroïdal. Toute modification de la teneur en silicium correspond à une modification de la composition de la couche d'oxyde qui passe d'un oxyde de fer à un silicate de fer. Ces oxydes opposent une résistance élevée au transfert des atomes d'oxygène de la surface vers l'intérieure du métal et aussi à la diffusion des atomes du métal en direction de la surface vers l'extérieur. De ce fait, la vitesse d'oxydation diminue lorsque la teneur en silicium augmente. Le silicium entre en solution solide dans la ferrite et la durcit. Les pourcentages élevés de silicium réduisent la capacité d'une fonte à supporter les chocs mécaniques [1,2]. Par ailleurs, le silicium élève la température à laquelle la ferrite se transforme en austénite. En conséquence, il élargit le domaine de températures utile dans lequel on peut employer ces fontes, qu'elles soient à graphite lamellaire ou à graphite sphéroïdal.

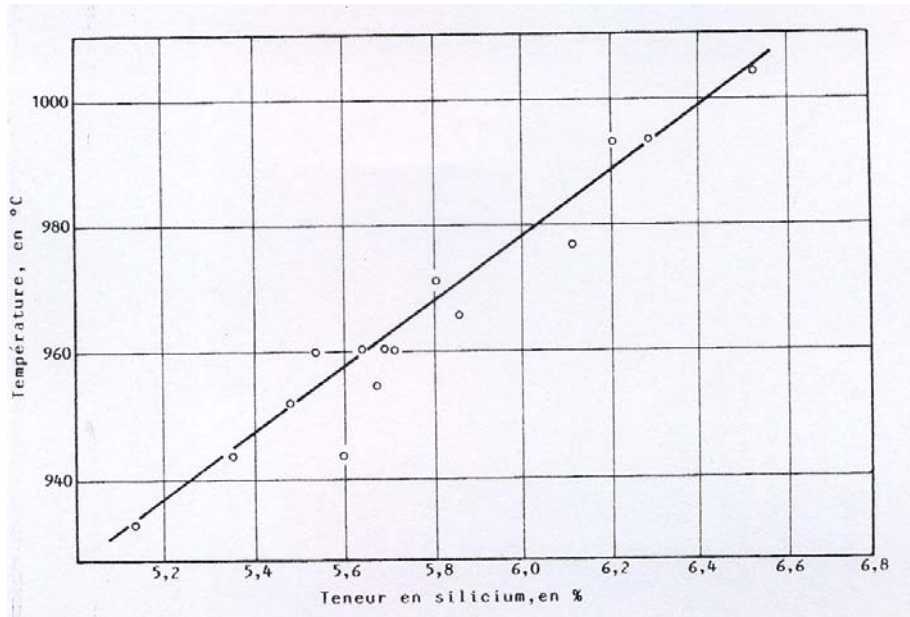


Figure 1.1. : Influence de la teneur en silicium sur la température Ac_1 d'une fonte à forte teneur en silicium [2]

La fonte à graphite lamellaire à haute teneur en silicium (4 à 7%), connue sous le nom de « silal » a le graphite du type D (graphite inter-dendritique de suffusion) et sa matrice est constituée de ferrite. Cette fonte convient pour les applications à haute température de l'ordre de 900°C. Elle est relativement fragile comme elle est usinable et présente une résistance élevée à l'oxydation et au gonflement. Ce type de fonte est relativement fragile à la température ambiante mais, aux températures supérieures à 260°C, sa résistance au choc est supérieure à celle d'une fonte grise non alliée.

Les pièces en fonte à forte teneur en silicium exigent une manutention spéciale à la température ambiante et ne doivent pas être exposées à des chocs thermiques importants, en raison de leur fragilité aux températures inférieures à 260°C. Ces fontes sont utilisées pour des pièces de fours ou de foyers mécaniques, becs de brûleurs ou plateaux de traitement thermique.

Les fontes à graphite sphéroïdal à forte teneur en silicium sont caractérisées par une résistance mécanique et une ductilité supérieures à celles des fontes à graphite lamellaire. Cette caractéristique les rend aptes à être utilisées dans des conditions rigoureuses et le caractère discontinu de la répartition du graphite ralentit l'oxydation interne. La présence du silicium en solution solide contribue au durcissement de la ferrite et à l'accroissement des caractéristiques mécaniques de ces fontes surtout dans le domaine de température compris entre 370 et 540°C.

Les fontes dont la teneur en silicium est comprise entre 5.5 et 6.0% ont une excellente résistance à l'oxydation aux températures élevées. L'élévation de l'intervalle de transformation de la ferrite-austénite vers les températures supérieures contribue à la conservation de la stabilité dimensionnelle des pièces.

Les fontes à graphite sphéroïdal à 4-5% de silicium ont une ténacité inférieure à celle des nuances ferritiques de fontes à graphite sphéroïdal non alliées et à celle des fontes austénitiques à graphite sphéroïdal. A l'état brut de coulée, la microstructure de ces fontes est essentiellement ferritique, mais de petites quantités de carbures eutectiques et de perlite peuvent subsister aux joints de grains. La présence de ces constituants accentue la tendance à la fragilité qui exige un plus grand soin lors du décochage des pièces.

Certaines additions telles que le molybdène peuvent être effectuées en vue de garantir une résistance mécanique et une ductilité correcte à la température ambiante, tout en conservant les bonnes propriétés aux températures élevées. L'influence du molybdène se situe essentiellement dans l'intervalle 0.5-1%. Les fontes à 4% de silicium alliées au molybdène constituent des matériaux importants lorsque la température d'utilisation dépasse 700°C. De telles fontes, à 0.6-0.75% de molybdène, sont utilisées pour la fabrication de certains turbocompresseurs d'automobile ou de camion. A 1% de molybdène, ces fontes sont utilisées pour des collecteurs d'échappement de moteurs spéciaux et pour des supports de pièces pour traitement thermiques.

II.1.1.3 Fontes à l'aluminium

On rencontre deux types de fontes à l'aluminium où le graphite est soit lamellaire ou sphéroïdal. Dans le premier type, l'aluminium remplace une grande partie du silicium qui, normalement, est présent dans toutes les fontes. Dans le second type, l'aluminium est un élément d'alliage qui vient en sus de la teneur en silicium normale. Ces fontes sont caractérisées par une bonne résistance à l'oxydation aux températures élevées et au gonflement au cours des cycles de traitement thermique. Ces propriétés aux hautes températures sont assurées par la présence d'une mince pellicule d'oxyde superficielle étroitement adhérente au métal, jouant le rôle d'écran et empêchant ainsi la diffusion interne de l'oxygène. Le seul inconvénient que présentent ces fontes, c'est qu'elles sont difficiles à mouler. La stabilité aux hautes températures est assurée par une microstructure constituée de ferrite et de graphite. Si les pièces ne sont pas essentiellement ferritiques, à l'état brut de coulée, un recuit à 930-1040°C est préconisé pour décomposer la cémentite résiduelle et améliorer la stabilité dimensionnelle [1,2].

La pellicule d'aluminium caractérisant les fontes à graphite lamellaire à l'aluminium varie en fonction de la teneur en aluminium. Pour les teneurs en aluminium variant entre 2.4 à 6%, la pellicule d'oxyde est plus épaisse mais moins adhérente donc moins protectrice que pour les fontes à haute teneur en aluminium. Les fontes à l'aluminium sont utilisées pour la fabrication de diverses pièces telles que disques de freins, collecteur d'échappement des moteurs diesel, diffuseurs de sortie de turbines...etc. Les caractéristiques des fontes à l'aluminium aux températures élevées sont améliorées de manière considérable par l'addition de 1 à 2% de molybdène.

Les fontes à graphite sphéroïdal à forte teneur en aluminium présentent une bonne résistance à l'oxydation et au gonflement et elles ont des caractéristiques mécaniques nettement meilleures que les fontes grises également à teneur en aluminium élevée. La combinaison d'une forte teneur en silicium et d'une addition d'aluminium et de molybdène donne des fontes à graphite sphéroïdal qui offrent d'excellentes caractéristiques pour l'utilisation aux températures élevées, sachant qu'une fonte GS à 5- 6% d'aluminium présente des difficultés de fabrication. Cette difficulté revient à la formation d'une peau d'oxyde autour du jet du métal, lors de la coulée, qui risque d'être introduite à l'intérieure du moule. De plus, les fontes à l'aluminium sont très sensibles à la porosité due aux gaz. Il est essentiel que le moule ne contienne pas d'hydrocarbures ni encore d'humidité car l'aluminium réagit avec l'eau et les hydrocarbures pour donner de l'hydrogène libre qui, après s'être dissout dans la fonte, se trouve chassé du métal au moment de la solidification.

II.1.1.1.4 Fontes blanches à forte teneur en chrome

Ces fontes peuvent recevoir une addition de 12 à 39% de chrome qui permet de résister à l'oxydation à des températures allant jusqu'à 1040°C. Les fontes blanches à forte teneur en chrome sont souvent utilisées pour fabriquer des pièces complexes destinées aux applications à haute température qui ne mettent pas en jeu ni des chocs mécaniques importants ni une application brutale de la charge et cela en réalisant des économies de coûts considérables par rapport à un acier inoxydable.

Parmi les effets du chrome, c'est qu'il empêche la graphitisation et il est particulièrement efficace pour retarder le gonflement ainsi que l'oxydation aux températures élevées (fig.1.2) [1]. Lorsque la teneur en carbone est inférieure à 1.5%, la plus part des fontes à haute teneur en chrome peuvent être usinées. Par contre lorsque la teneur en carbone est plus élevée, elles cessent d'être usinables et leur emploi se trouve limité aux pièces qui peuvent être utilisées

sans usinage ou qui peuvent être usinées par rectification. Ces fontes présentent, par rapport aux aciers inox, une ductilité et une ténacité faibles, suite à la présence de carbures [1, 2,18].

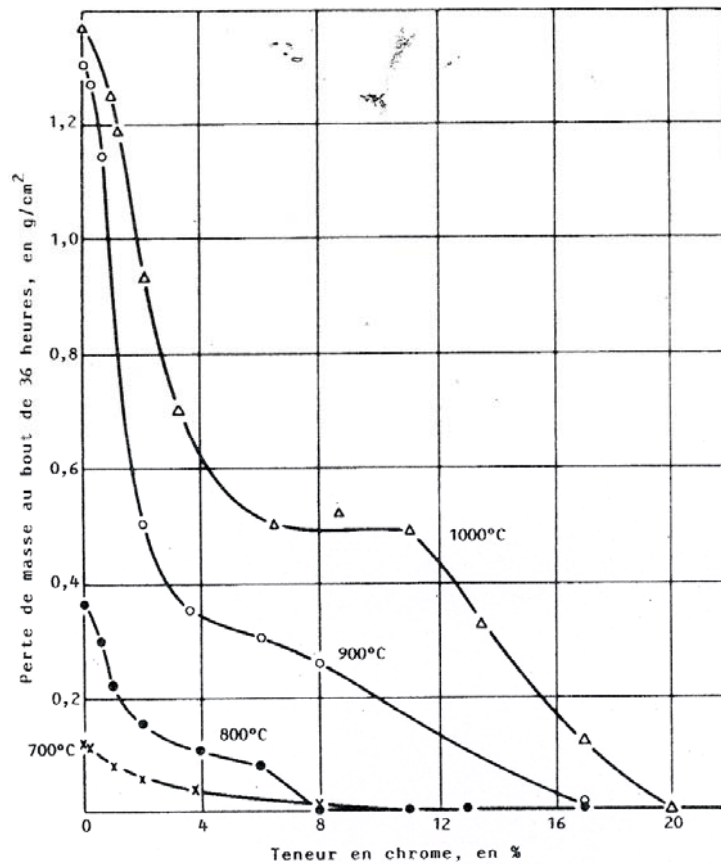


Figure1.2. : Influence du chrome sur l'oxydation des fontes alliées à différentes températures, mesurées par la perte de masse [2, 18]

Les fontes blanches à forte teneur en chrome sont réparties en trois groupes selon leurs microstructures :

- Fontes perlitiques et martensitiques qui contiennent 12 à 28% de chrome,
- Fontes ferritiques, qui contiennent de 30 à 34% de chrome,
- Fontes austénitiques qui, en plus d'une teneur en chrome qui varie entre 15 et 30%, contiennent de 10 à 15% de nickel pour stabiliser la phase austénitique jusqu'à des températures inférieures à la température ambiante.

De ce fait, le choix de fonte blanche à forte teneur en chrome dépend du niveau de température de l'application considérée, de l'importance des contraintes auxquelles la pièce doit résister en cours de service, de la durée de vie exigée et du prix de revient.

Les fontes blanches à haute teneur en chrome sont utilisées pour fabriquer des tubes de récupérateurs, des barreaux de concasseurs et des plateaux pour fours de frittage, des grilles, des becs de brûleurs ainsi que d'autres pièces.

II.1.2. Fontes utilisées en milieu abrasif

Les fontes blanches alliées conviennent particulièrement aux applications qui exigent une bonne résistance à l'abrasion. La dureté élevée de ces fontes est due principalement à la prédominance des carbures dans la microstructure ce qui leur confère la propriété nécessaire pour le broyage et le concassage des matériaux sans qu'elles soient dégradées elles même. Les meilleures propriétés d'exploitation de ces fontes résultent d'une bonne combinaison des caractéristiques de la matrice supportant les carbures ainsi que celles des carbures eux-mêmes. La matrice qui sert de support des carbures peut être ajustée en réglant la teneur en éléments d'alliages et en appliquant ou non un traitement thermique, en vue d'assurer un compromis le plus économique entre la résistance à l'usure par abrasion, d'une part, et la ténacité nécessaire pour permettre à la pièce de résister à des chocs mécaniques répétés, d'autre part.

La capacité d'une pièce à résister aux pertes de masse provoquées par l'abrasion est fonction de la forme de la pièce, de l'opération effective à laquelle celle-ci participe, de la nature et de la dimension du matériau qui est véhiculé, concassé ou broyé. De ce fait, la durée de vie de la pièce constitue le critère le plus important dans la plupart des applications. Dans ces divers environnements, la durée de vie de la pièce dépend des multiples sollicitations qu'elle subit. Pour le concassage et le broyage, la durée de vie de la pièce peut être limitée par son aptitude à supporter, sans rupture, les chocs mécaniques répétés. Dans le cas où les chocs mécaniques ne jouent pas un rôle important, la durée de vie de la pièce est conditionnée par sa capacité à résister au déplacement du milieu abrasif contre la surface du métal avec le minimum de perte de métal [1,2,18].

On rencontre divers types de fontes blanches offrant une variété de caractéristiques considérables pour un grand nombre d'applications qui exigent la résistance à l'abrasion. Pour une pièce donnée, on peut choisir la composition chimique et le traitement thermique spécifique de manière à obtenir la répartition de carbures et le type de matrice qui donneront la durée de vie la plus longue. La plupart des fontes blanches utilisées dans le domaine de l'usure sont des fontes blanches alliées.

II.1.2.1 Fontes blanches au nickel-chrome

Les fontes martensitiques au nickel-chrome connues sous le nom « Ni-Hard » sont les premières fontes blanches alliées à être utilisées dans le domaine industriel. Ces fontes sont caractérisées par un coût de fabrication relativement faible et par d'excellentes performances en cours de service. Elles sont utilisées dans le domaine de l'exploitation des mines de cuivre et aussi pour les blindages des parois de broyeurs à boulets et aussi pour la production des boulets de broyage. On les rencontre aussi dans le broyage par voie humide et dans la manutention des boues abrasives et dans plusieurs autres utilisations (fig.1.3).



Figure 1.3. : Boulets et anneaux pour pulvérisateurs à charbon
en fonte blanche martensitique [1]

La teneur en carbone, dans les fontes blanches martensitique, varie entre 2,5 et 3,6 %. Ce sont les matériaux les plus économiques ayant satisfait les utilisations dans le domaine du broyage et concassage. Dans ces fontes, le nickel est l'élément d'alliage principal, sachant que pour les teneurs comprises entre 3,3 et 5,0 %, le nickel permet d'éviter la formation de la perlite et assure ainsi la formation de la martensite. La présence du chrome (1,4 - 3,5) % donne lieu à des carbures stables. La composition des fontes blanches martensitiques est fonction des épaisseurs des pièces et aussi des caractéristiques exigées pour leur utilisation [1,2], à savoir:

- La dureté est fonction de la proportion de carbures présents dans la matrice.

- Quand la résistance à l'abrasion est plus exigée que la résistance au choc, la teneur en carbone doit être comprise entre 3,2 et 3,6%. Par contre lorsque les conditions d'utilisation font intervenir des chocs répétés, la teneur en carbone doit être maintenue entre 2,7 et 3,2%.
- La teneur en nickel, nécessaire pour garantir une matrice martensitique dans ces fontes, dépend de la vitesse de refroidissement liée à la plus forte épaisseur des pièces. Généralement, pour une épaisseur comprise entre 25 et 50 mm, 3,4 à 4,2 % de nickel sont suffisantes. Pour des épaisseurs plus fortes, la teneur en nickel doit varier de 4,5 à 5,5%.

A l'état brut de coulée, les fontes martensitiques au nickel-chrome sont caractérisées par une prédominance d'austénite ce qui diminue un peu leur dureté. Un traitement thermique est nécessaire pour transformer une partie importante de l'austénite en martensite et aussi pour améliorer la résistance à l'abrasion le plus que possible.

II.1.2.2. Fontes blanches à forte teneur en chrome

Comparativement aux fontes blanches martensitiques, les fontes blanches à forte teneur en chrome sont moins coûteuses. Elles sont produites industriellement pour la fabrication de pièces d'épaisseur moyenne et elles peuvent mieux résister aux chocs mécaniques que les fontes martensitiques mais elles s'usent plus rapidement [2,19]. Lorsque ces fontes ne contiennent que du chrome comme élément d'alliage, elles doivent leurs caractéristiques de résistance à l'abrasion aux carbures de fer et de chrome dont la dureté Vickers varie entre 840 et 1800 Hv₅₀ (fig.1.4). La nature de ces carbures varie en fonction du rapport Cr/C. Ces fontes doivent subir un traitement thermique pour permettre l'obtention d'une matrice martensitique [1,2].

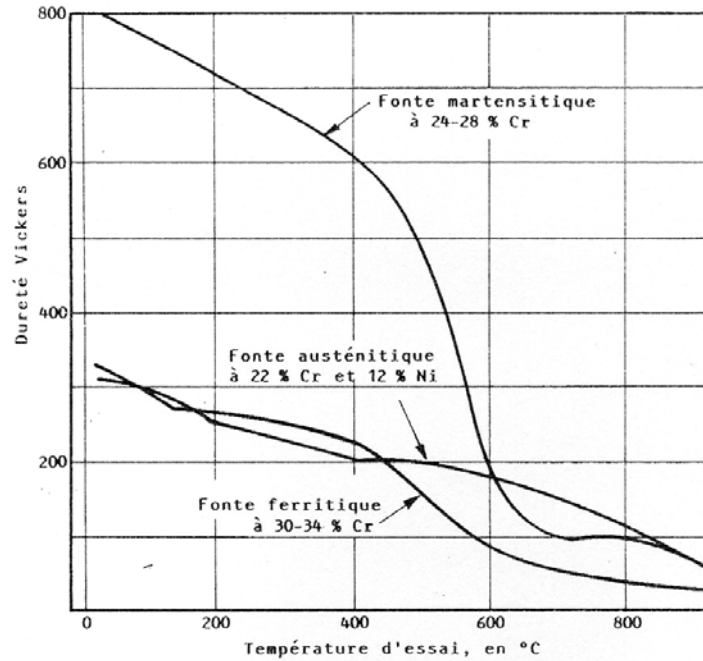


Figure 1.4. : Dureté à chaud de trois fontes à forte teneur en chrome [2]

II.1.2.3. Fontes blanches au chrome-molybdène

L'addition du Chrome à des teneurs variant entre 12 et 28% avec du Ni et du Mo permet la production d'une gamme d'alliage qui combine résistance à l'abrasion et ténacité. Les carbures eutectiques du type « M_2C » sont formés et la matrice peut être austénitique, martensitique ou perlitique en fonction de la destination de l'alliage. La présence du molybdène avec le chrome est efficace pour empêcher la transformation de la matrice austénitique en perlite lors du refroidissement à l'intérieur du moule ou en cours du traitement thermique. En général, la microstructure de la matrice des fontes blanches à forte teneur en chrome alliées au molybdène est constituée d'austénite. La ténacité ainsi que la résistance à l'abrasion des fontes blanches au chrome-molybdène sont améliorées par le traitement thermique. Dans ce cas, une température élevée est nécessaire pour permettre la déstabilisation de l'austénite sursaturée. Ceci permet la précipitation de carbures M_7C_3 dans la matrice [1,2]. Un refroidissement rapide est exigé pour garantir une résistance à l'abrasion maximale. Un traitement de détente est recommandé pour améliorer la ténacité des pièces produites.

II.2. Usure

II.2.1. Généralités

Le phénomène d'usure a été étudié sous plusieurs volets [20]. D'une manière générale, les modes de dégradations par usure peuvent être considérés comme la résultante de trois mécanismes mettant en œuvre l'adhésion, l'abrasion et la délamination. Dans tous les cas, les modes de dégradation conduisent à une perte de matière.

La définition de l'usure la plus large, qui est connue depuis les dernières 50 années, inclue la perte de matériaux à partir d'une surface et le transfert de ce matériau d'une surface vers une autre surface. Cependant une définition générique de l'usure a été proposée en tant qu'une perte progressive de matière à partir de la surface opérationnelle d'un corps et étant le résultat d'une sollicitation au niveau de la surface. L'usure est aussi un endommagement d'une surface, qui, généralement induit une perte de matière progressive suite aux sollicitations relative entre cette surface et une substance [21].

L'usure est un mécanisme très complexe où la surface réelle de contact comparée à la surface apparente de contact est très petite car elle est uniquement limitée aux points de contact entre les surfaces en mouvement. La charge appliquée aux surfaces sera transmise à travers ces points de contact et les forces locales peuvent être grandes. Dans un contexte globale (large) de l'usure, les propriétés intrinsèques de la surface du matériau telles que la dureté, résistance, ductilité,...etc, sont des facteurs importants de la résistance à l'usure mais d'autres facteurs tel que la finition de la surface, la lubrification, la charge, la vitesse de corrosion, la température et les propriétés de la surface opposée sont également importants à prendre en considération.

L'usure est aussi un ensemble complexe de phénomènes amenant une émission de débris avec perte de masse, un changement dimensionnel et de forme et s'accompagnant de transformations superficielles.

L'étude du phénomène d'usure a été étudiée en prenant en considération les différents types de contacts qui peuvent avoir lieu entre les matières.

II.2.2. Différents types d'usures

En fonction des sollicitations qui caractérisent le type de service ainsi que l'environnement dans lequel travaillent les pièces, plusieurs modes d'usures peuvent gouverner le processus de perte de matières en cours de service. Il existe plusieurs types d'usures : usure par abrasion, usure par érosion, usure par frottement ainsi que d'autres usures mettant en œuvre d'autres environnements tel que le liquide ce qui est le cas de l'usure par cavitation.

II.2.2.1. Usure abrasive

Le mécanisme de l'usure abrasive est principalement le même que celui rencontré lors de l'usinage, broyage et polissage (fig.1.5). Ce mécanisme de dégradation fait intervenir dans les premiers instants uniquement les corps antagonistes. Par la suite, il devient rapidement une usure à trois corps. L'usure abrasive à deux corps a lieu lorsqu'une surface (généralement plus dure que la seconde) enlève du matériau à partir du second, quoique ce mécanisme change souvent en une usure à trois corps lorsque les débris générés jouent le rôle d'abrasifs entre les deux surfaces. En cours de broyage, ces matières abrasives produisent une série d'indentations.

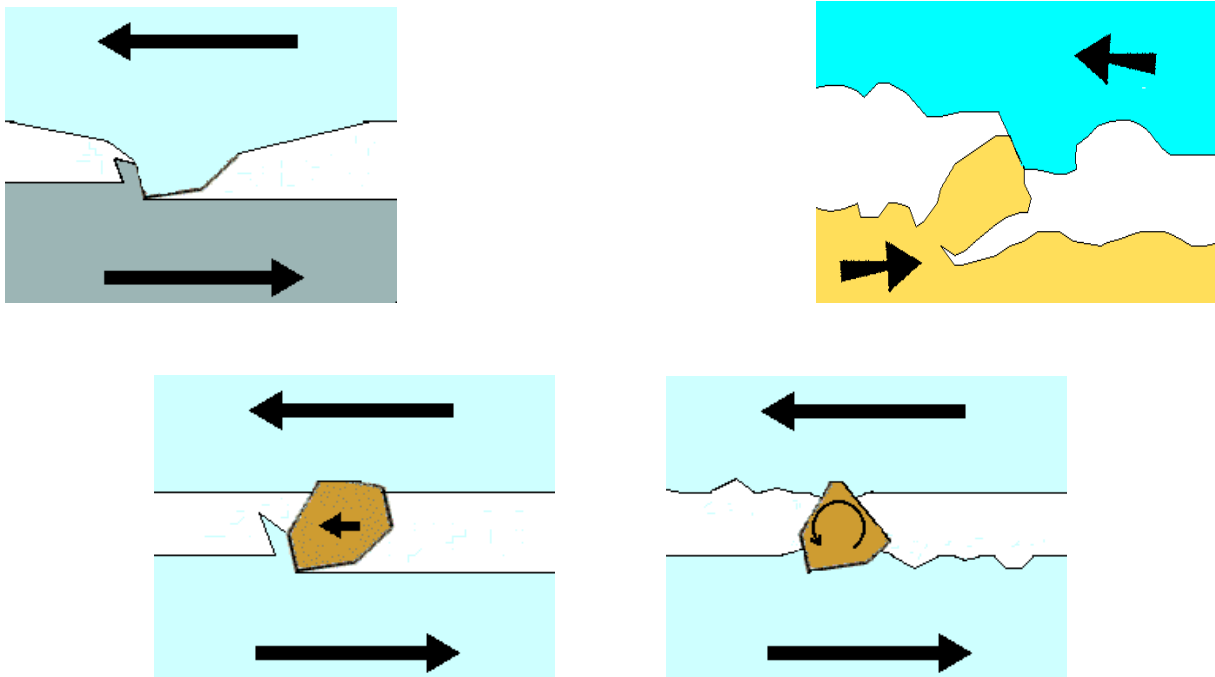


Figure 1.5. : Schéma illustrant une usure abrasive [22]

II.2.2.2. Usure par frottement

Le frottement est fonction de la zone de contact réelle entre les deux surfaces ainsi que de la nature et de la force de l'interaction.

Le frottement est attribué à l'accrochage réciproque des aspérités présentées par les surfaces frottantes. Le frottement s'exerce suivant un plan (fig.1.6) sur lequel viennent affleurer les aspérités tronquées appartenant aux deux surfaces. Il est préférable que les duretés des métaux en présence ne soient pas trop différentes, de manière à ce que la décapitation des aspérités puisse se poursuivre suivant les deux surfaces. Si l'un des métaux était très dur comparativement à l'autre, l'usure du métal mou se poursuivrait indéfiniment.

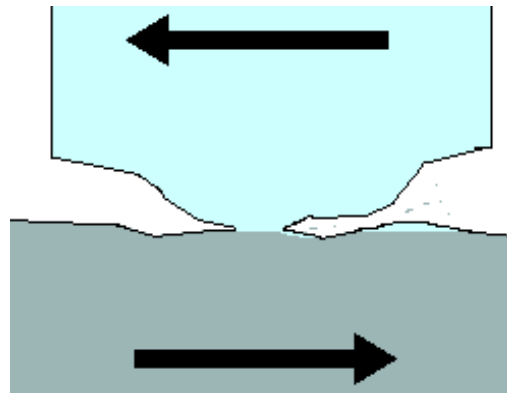


Figure 1.6. : Schéma décrivant une usure par frottement [22]

II.2.2.3. Usure par érosion

L'érosion est provoquée par un gaz ou un liquide qui peut ou pas emporter les particules solides entraînées empiétant sur une surface (fig.1.7). Quand l'angle de l'impact est petit, l'usure provoquée est étroitement analogue à l'abrasion [2, 21-23]. Quand l'angle de l'impact est normal à la surface, le matériau est déplacé par écoulement plastique ou est délogé par rupture fragile.

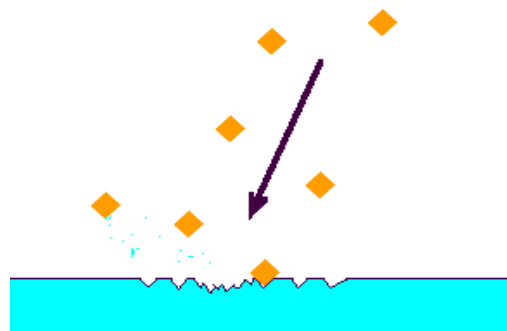


Figure 1.7. : Schéma décrivant une usure par érosion [21]

II.3. Description des différentes phases microstructurales des fontes spéciales

D'une manière générale, la composition microstructurale des fontes alliées dépend, entre autres, de la composition chimique. Une composition hypoeutectique est caractérisée à l'état brut de coulée d'un réseau d'eutectique contenu dans une matrice austénitique. Lorsque la fonte est eutectique, sa composition est monophasée. La microstructure dans ce cas est constituée d'un eutectique qui est un agrégat d'austénite eutectique et de carbure M_7C_3 . Les compositions hypereutectiques sont représentées par une microstructure caractérisée par la présence de carbures primaires qui coexistent avec une phase eutectique. La proportion, la

forme ainsi que la répartition de ces phases dans la microstructure dépend de la teneur en carbone, des éléments d'alliages et du type de traitement thermique adopté.

Après solidification, la microstructure des fontes spéciales est composée de deux types de phases : la matrice et les carbures ou bien du graphite. La matrice, en fonction du mode de refroidissement adopté peut être ferritique martensitique ou austénitique. Selon quelles soient grises ou blanches, elles se refroidissent selon un diagramme ternaire Fe-C-X, où X représente l'élément d'alliage en question. Après traitement thermique, des carbures de fines dimensions apparaissent dans la matrice suite à un phénomène de durcissement secondaire et contribuent à l'amélioration de ses propriétés d'emploi [10].

II.3.1. Matrice

La matrice à l'état brut de coulée des fontes peut être composée de bainite, de martensite, de carbure eutectique et d'austénite (γ) en fonction de la teneur en carbone et en élément d'alliage. Cependant, l'austénite peut se transformer en austénite résiduelle (γ_R) qui est censée se transformer à son tour en phases (martensites,...etc.) utiles après traitement thermique [24]. Les différentes phases microstructurales qu'on puisse rencontrer dans la microstructure d'une fonte spéciale sont les suivantes :

- Austénite

C'est une solution solide de carbone et d'autres éléments dans le fer gamma. La solubilité limite du carbone dans le fer gamma est de 2,14 % (fig.1.8). L'austénite est stable à haute température, peu dure et relativement malléable (HB = 300). La microstructure de l'austénite est composée de grains polyédriques.

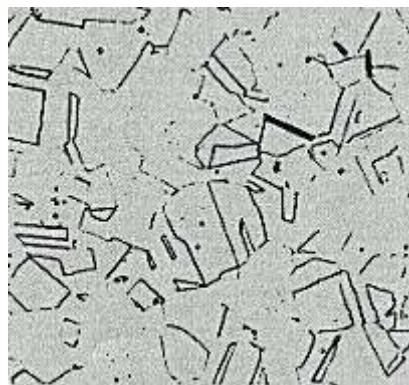


Figure 1.8. : Micrographie de l'austénite [48]

- Perlite

Cette phase est rencontrée dans les fontes qui ne contiennent pas d'éléments supprimeurs de la formation de perlite. La perlite est généralement rencontrée dans les moulages à l'état brut de coulée. C'est un mélange homogène de ferrite et de cémentite qui peut avoir des aspects lamellaire ou globulaire. Cette dernière est issue d'un recuit d'adoucissement. La perlite est caractérisée par une dureté qui avoisine 200 HB, elle est tenace ($R_m = 850 \text{ N/mm}^2$), assez ductile ($A\% = 10$) et facile à usiner.

Du point de vue microscopique, la perlite se présente sous forme d'un agrégat se présentant sous forme de feuillage constitué de ferrite et de cémentite qui résulte de la transformation eutectoïde :



Ces deux constituants apparaissent en colonies sous la forme de plaquettes alternées (fig.1.9). Au niveau de chaque colonie, les plaquettes sont presque parallèles et régulièrement espacées. L'espace séparant les plaquettes est sensiblement le même pour une même température de transformation et peut même varier d'une colonie à une autre. L'examen micrographique, d'une coupe plane d'un échantillon perlitique, montre la présence des lamelles alternées de ferrite et de cémentite. La proportion en poids de ferrite dans la perlite est de 87% et celle de la cémentite de 13%, ce qui explique que les lamelles de ferrite sont beaucoup plus épaisses que celles de la cémentite.

La finesse de la perlite (épaisseur des lamelles) est étroitement liée à la température de transformation. Ainsi, les fontes alliées (Ni, Cu ; Sn ; ...) présentent une perlite très fine suite à un abaissement du palier eutectoïde.

Observée à un faible grossissement après une attaque métallographique au Nital 4%, la perlite apparaît en brun ou en couleur sombre et présente souvent un aspect irisé. Ceci est dû à la réflexion de la lumière sur les joints qui séparent les lamelles de ferrite et de cémentite et qui sont creusés par l'attaque métallographique.

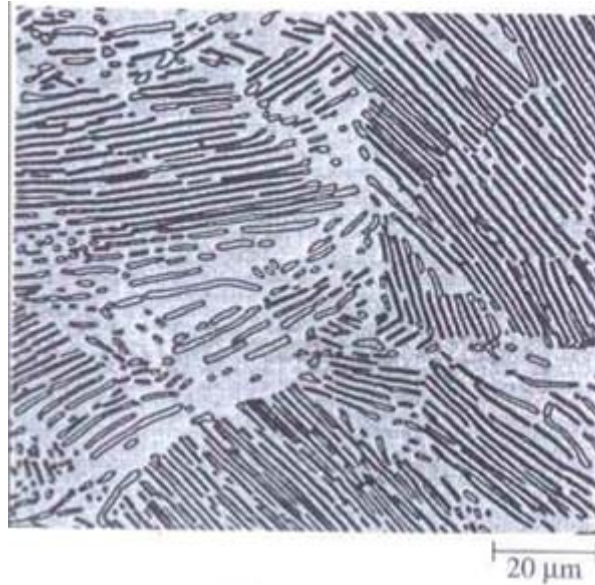


Figure 1.9. : Micrographie de la perlite [48]

A plus fort grossissement, la perlite peut être « résolue ». On remarque alors les deux constituants et les joints qui sont fortement attaqués. Selon la composition, l'épaisseur des pièces ou les traitements thermiques, la proportion de perlite présente dans la matrice des fontes peut varier de 0 à 100%. Le complément peut être constitué de la ferrite, de la martensite, de bainite, ...etc.

- Martensite

La martensite est une solution solide de carbone dans le fer. Son réseau est quadratique (tetragonal) centré, voisin de celui du fer Alpha. Selon la vitesse de refroidissement, la température de trempe, la composition chimique, la transformation eutectoïde peut être escamotée et l'austénite peut se transformer en martensite. Lors d'une transformation martensitique, la vitesse de refroidissement est tellement élevée que la diffusion (phénomène thermiquement activé) n'a plus le temps de se produire. Les atomes de carbone se trouvent alors piégés à l'intérieur de la maille ferritique qui, sursaturée en carbone, se déforme pour devenir quadratique et contenir le carbone en excès. Ceci provoque un cisaillement du réseau cristallin [25]. La transformation martensitique est caractérisée par une température de début (M_s) et de fin (M_f) de transformation. A part le cobalt et l'aluminium, les éléments alliés en solution solide dans l'austénite abaissent le point de début de transformation noté M_s . La température de fin de transformation M_f est difficilement décelable. Elle est souvent située au dessous de la température ambiante. C'est pour cela que l'on observe souvent de l'austénite résiduelle dans la microstructure des alliages. La température finale est maintenue entre M_s et

M_f , la transformation est dans ce cas incomplète et de l'austénite subsiste. Cette dernière est appelée austénite résiduelle. Cette transformation se produit sans diffusion, elle est le résultat d'un déplacement coopératif d'un ensemble d'atomes groupés dans un plan cristallographique bien défini; elle s'apparente d'avantage à une déformation plastique (cisaillement) qu'aux autres transformations du type germination et croissance. Les cristaux de martensite se présentent sous forme de plaquettes allongées dans une direction et orientées à l'intérieur de chaque grain initial d'austénite suivant trois directions parallèles aux cotés d'un triangle équilatéral.

Le réseau parfait de la martensite est de maille quadratique s'apparentant à celle de la ferrite. La martensite a une structure cubique centrée correspondant globalement à celle de la ferrite mais elle est localement déformée par l'excès de carbone resté dans le réseau qui en le distordant, donne ainsi naissance à une structure locale de symétrie tétragonale centrée (fig.1.10). La transformation martensitique se fait selon un mécanisme diffusionnel, elle se forme sans qu'il n'y ait de changement de position des atomes voisins [26]. C'est une transformation qui est sujette à de multiples dislocations suite à la forte vitesse à laquelle elle se déroule.

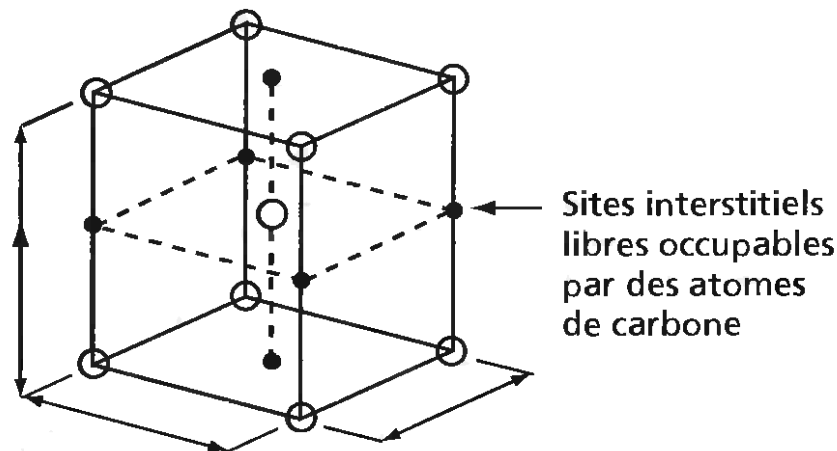


Figure 1.10. : Structure de la martensite [27]

- Bainite

La bainite est un composant microstructural qui se forme lors d'une trempe interrompue à des températures comprises entre 510°C et le point M_s . Son aspect est voisin de celui de la martensite et est composée de ferrite et de carbure. La teneur en éléments d'alliage est fonction des éléments carburigènes existants [25].

La microstructure de la bainite dépend de la température de maintien. Ainsi, on peut distinguer deux variantes, la bainite supérieure qui se forme dans une gamme de température comprise entre 470°C et 330°C et la bainite inférieure obtenue pour des températures inférieures comprises entre 330°C et le point M_s . La réaction conduisant à ce type de transformation est dite transformation bainitique ou réaction bainitique. Elle a lieu par diffusion d'éléments carburigènes, entre la transformation perlitique et la transformation martensitique

Il existe plusieurs types de bainite :

- **La bainite supérieure :** Elle est caractérisée par une microstructure constituée de fines plaquettes de ferrite;
- **La bainite inférieure :** Elle présente une microstructure et des caractéristiques cristallographiques très proches de celles de la bainite supérieure (fig.1.11). La principale différence étant que les particules de cémentite précipitent dans les plaques de ferrite,
- **La bainite granulaire :** Elle ne présente pas de carbures dans la microstructure. Le carbone est rejeté dans l'austénite qui la stabilise de telle sorte que la microstructure finale contienne de l'austénite, un peu de martensite, ceci à haute teneur en carbone, plus de la ferrite.

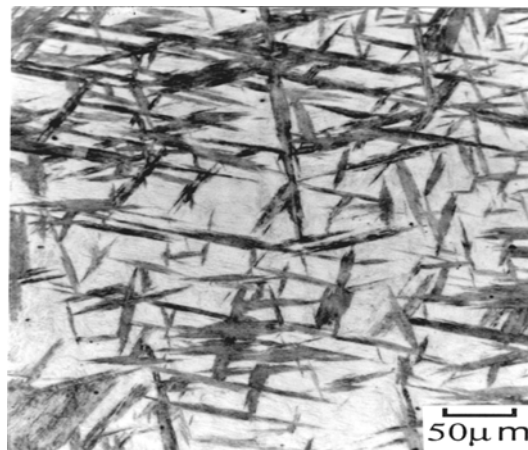


Figure 1.11. : Micrographie illustrant la morphologie de la bainite inférieure dans un alliage à 0.3% C et 4.0% Cr [25]

Une attaque métallographique ordinaire met bien en évidence la ferrite en forme d'aiguilles dont le contour est souvent irrégulier. Selon la composition chimique, la vitesse de refroidissement ou la température du maintien isotherme, la bainite peut être plus ou moins fine (bainite supérieure ou inférieure).

La transformation bainitique peut être décrite en deux étapes :

- Décomposition de l'austénite, en premier lieu en ferrite bainitique (α) et en austénite enrichie en carbone (austénite résiduelle). Le composé ainsi formé est appelé ausferrite. Des lattes ou des plaquettes de ferrites germent à partir de l'austénite. Le carbone diffuse dans ces aiguilles ou assiettes vers l'austénite qui s'enrichit en carbone [25]. Dans le cas où le temps de maintien isotherme est suffisant, cette austénite devient assez riche en carbone pour rester stable et ne se transforme pas en martensite lors du refroidissement.
- Lorsque le temps de maintien isotherme se prolonge, l'austénite, enrichie en carbone, finit par se décomposer en ferrite et en carbure : $\gamma \longrightarrow \alpha + \text{carbures}$. La température de maintien influence cette précipitation et la diffusion du carbone étant plus rapide lorsqu'elle augmente. L'apparition de ces carbures s'accompagnera d'une chute de la ductilité et de la résilience.

La distinction entre bainite supérieure et bainite inférieure repose essentiellement sur des différences de morphologies entre les entités de ferrite bainitique. Dans la bainite supérieure, les unités de ferrite bainitique sont organisées en gerbes et de larges plages d'austénites subsistent après refroidissement et stabilisées par la diffusion du carbone. En ce qui concerne la bainite inférieure, les unités de ferrite ont une forme aciculaire et l'austénite résiduelle se présente sous forme de films beaucoup plus fins. La microstructure dans le cas des bainites inférieures est plus fine que dans le cas des bainites supérieures, certainement parce que la nucléation est favorisée par rapport à la croissance quand la température de maintien diminue.

- Troostite

La troostite est un agrégat lamellaire semblable à la perlite, mais de dimension microscopique et de dureté plus élevée (dureté supérieure à 400 HB). Pour une vitesse de refroidissement un peu supérieure à celle de la transformation perlitique, la diffusion du carbone est encore suffisante mais celle du fer est très faible, on obtient alors un agrégat appelé troostite qui est constitué de ferrite et de cémentite orientée selon certains plans du réseau de l'austénite. Souvent, on rencontre la troostite avec la martensite ou la perlite fine. Elle est précipitée par une trempe douce au cours de la transformation de l'austénite. La troostite n'est pas résolue par la microscopie optique.

En raison de la fine dispersion de ses deux constituants, la troostite se colore très rapidement lors de l'attaque métallographique. Elle apparaît en gris clair ou sombre selon la durée de l'attaque.

- Ferrite

La ferrite est une solution solide de carbone dans le Fe_α , de structure cubique centrée, contenant environ 0.005 % de carbone à température ambiante et environ 0.03 % à 720 °C. La ferrite peut contenir en solution des éléments variés tels que le Cr, Ni, Si, P...etc. Elle est ductile et malléable. Ses caractéristiques sont :

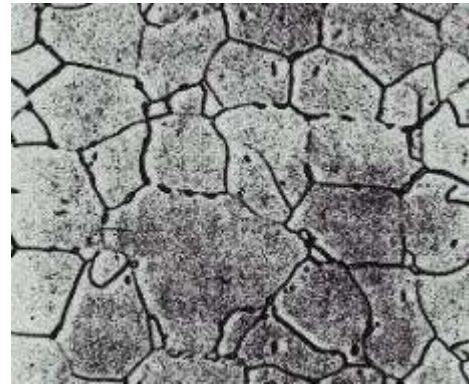
- HB : 80 à 100
- $R_m = 300\text{N/mm}^2$
- A = 35% (allongement)

La ferrite est magnétique jusqu'à 770 °C (point de curie). Après attaque au Nital, elle se présente sous forme de polyèdres blancs dont les joints de grains apparaissent en foncé.

On rencontre deux types de ferrite : ferrite aciculaire et granulaire (fig.1.12).



Ferrite aciculaire



Ferrite granulaire

Figure 1.12 : Micrographies de ferrites aciculaire et granulaire [48]

II.3.2. Carbures

II.3.2.1. Caractéristiques générales des carbures

Les carbures se répartissent en quatre types : carbures interstitiels, carbures covalents, carbures intermédiaires et carbures saliniques. Leur formation est contrôlée par plusieurs facteurs à savoir : la différence d'électronégativité entre le carbone et l'autre élément, la dimension des atomes constituant le carbure et les caractéristiques de liaison de ces atomes.

II.3.2.1.1. Carbures interstitiels

Les carbures interstitiels sont formés à partir d'éléments du groupe B du tableau périodique. Ils sont caractérisés par une large électronégativité entre les deux éléments qui les composent. Vu sa petite taille par rapport à l'atome hôte, le carbone occupe une position interstitielle

dans la maille cristalline du carbure. La liaison est partiellement covalente et ionique, mais en plus grande partie, elle est métallique. C'est suite à cette caractéristique que les carbures interstitiels ressemblent aux métaux [28].

Tel que les alliages métalliques, la composition des carbures interstitiels est généralement intermédiaire et leurs conductivités électrique et thermique sont élevées. Les carbures interstitiels sont aussi caractérisé par un haut point de fusion (fig.1.13), une dureté élevée (fig.1.14 et fig. 1.15) et sont chimiquement inerte. Ils possèdent des critères réfractaires.

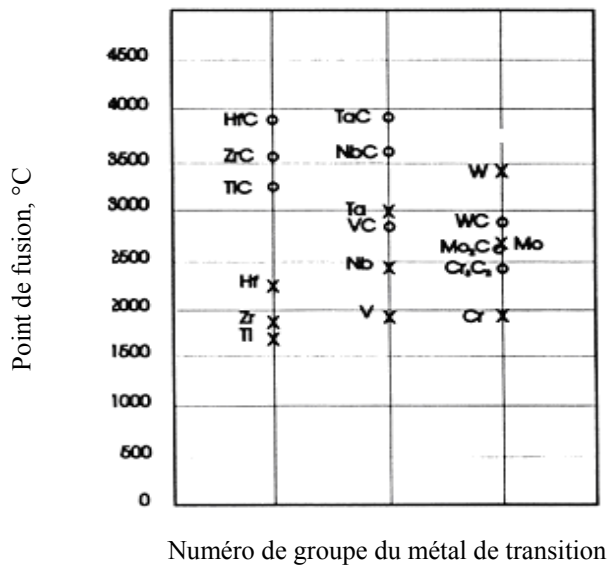


Figure 1.13. : Points de fusion des carbures interstitiels et de leurs métaux hôtes [28]

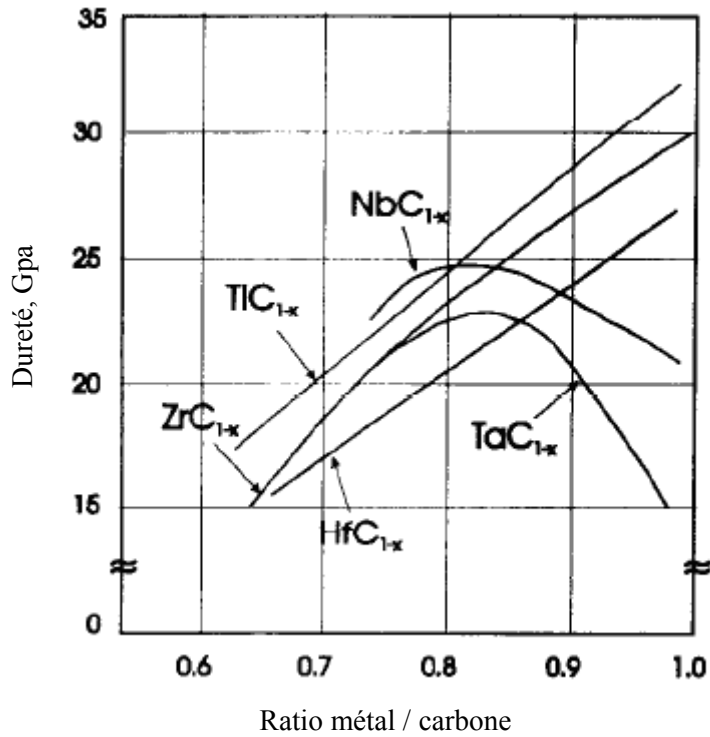


Figure 1.14. : Dureté des carbures en fonction du rapport métal / carbone [28]

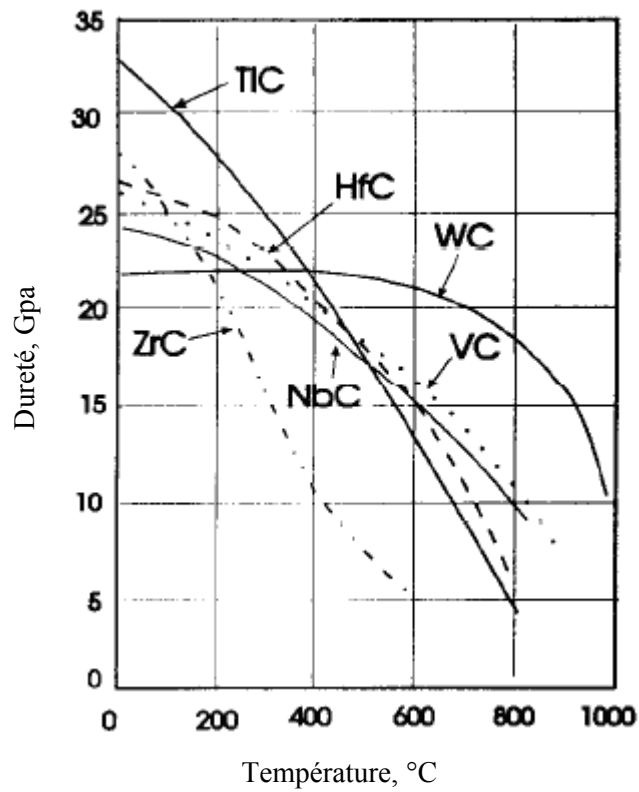


Figure 1.15. : Variation de la dureté des carbures en fonction de la température [28]

II.3.2.1.2. Carbures covalents

En ce qui concerne ces carbures, la différence en électronégativité entre le carbone et les éléments constituant le carbure covalent est faible. L'atome de carbone est légèrement plus petit que celui de l'autre atome qui entre dans la composition du carbure. La liaison est essentiellement covalente

II.3.2.1.3. Carbures intermédiaires

Les carbures intermédiaires sont formés à partir de certains éléments du groupe VII et VIII tel que le manganèse, le fer, le cobalt et le nickel ainsi que le chrome du groupe VI. La particularité que présentent ces carbures, c'est que leurs éléments ont un rayon atomique trop petit pour permettre une position interstitielle à l'atome de carbone sans qu'il n'y ait de distorsion de la maille cristalline. Ces carbures ne sont généralement pas stables [28].

II.3.2.1.4. Carbures saliniques

Ces carbures sont formés entre le carbone et la plupart des éléments électropositifs, rencontrés dans le groupe I, II et III du tableau périodique. Leurs caractéristiques se rapprochent de celles des sels mais leurs propriétés physiques sont différentes de celles de leurs constituants [28].

II.3.2.2. Type de carbures dans les alliages ferreux

Les fontes blanches sont le siège de formation de plusieurs types de carbures. Il existe une grande variété de fontes blanches alliées dans lesquelles les éléments d'alliage sont non carburigènes, tels que : Ni ; Si ; Al ; Cu ; ...ou carburigènes comme : Mn ; Cr ; Mo ; W ; Ta ; V ; Nb ; Ti. Dans le cas où les éléments carburigènes se trouvent en faible proportion dans la fonte, le carbure prend la structure de la cémentite, car ces éléments sont solubles en faible proportion dans celle-ci. Au-delà d'une certaine proportion, il apparaît des carbures complexes ou spéciaux qu'on appelle aussi carbures alliés, qui coexistent souvent avec la cémentite. Ces carbures ont une formule du type $(X, Fe)_x C_y$. L'aspect de ces carbures est très variable selon la nature de l'élément carburigène, la proportion de cet élément ajouté à la fonte et la vitesse de refroidissement. Ainsi, le chrome favorise souvent l'apparition de carbures polyédriques, le vanadium donne des carbures légèrement rosés, d'aspect globulaire ou étoilé. Certains éléments carburigènes tels que le titane et le vanadium [13] contribuent à la formation de carbures primaires (carbures proeutectiques) dans les fontes hypoeutectiques. Comme la température de fusion de ces éléments est supérieure à celle du métal, ils sont les premiers à se solidifier pendant que le métal est encore liquide et avant l'apparition des

premiers cristaux d'austénite. Le carbure ainsi formé de titane ou de vanadium constitue un centre de germination de l'austénite et lui confère des propriétés supplémentaires en cours d'usure. Les autres éléments restent dissous en partie dans l'austénite, quant au reste, ils entrent dans la formation des carbures eutectiques du type M_7C_3 , M_6C , et M_2C [11].

II.3.2.2.1. Carbure type M_3C

Dans les aciers et fontes ordinaires, ce carbure est appelé cémentite de formule Fe_3C . C'est un carbure à maille approximativement hexagonale où les atomes de carbone occupent une position interstitielle dans le réseau du fer et possèdent une plus grande mobilité que d'autres éléments de substitution dans le fer. Dans ce réseau, chaque atome de carbone est entouré de six atomes de fer (fig.1.16). Le Manganèse et le Chrome peuvent se dissoudre dans la cémentite en proportion importante, par contre le molybdène, le tungstène et le vanadium ont une solubilité limitée dans la cémentite. La cémentite, quoique cinétiquement favorable, est moins stable que plusieurs carbures alliés. Par conséquent, tant que la composition de la cémentite change, la précipitation des carbures alliés commence et éventuellement conduit à la dissolution de la cémentite. Dans les fontes et les aciers alliés, d'autres éléments métalliques prennent part dans le réseau de la cémentite d'où la dénomination M_3C de même structure que Fe_3C .

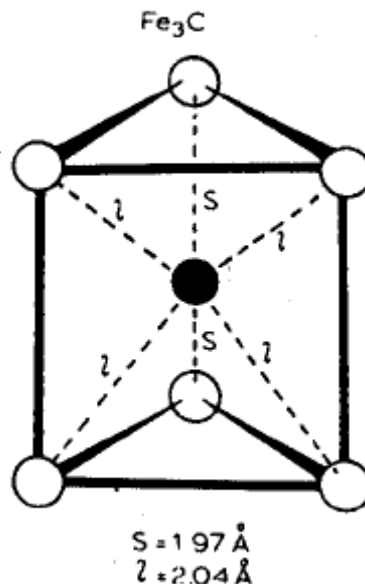


Figure 1.16. : Réseau de Fe_3C [18]

II.3.2.2.2. Carbure type $M_{23}C_6$

C'est un carbure riche en chrome, qui peut en plus contenir du tungstène, du molybdène, du vanadium et du nickel. C'est un carbure de maille cfc de structure type $D8_4$ appartenant au groupe d'espace Fm-3m et dont le paramètre cristallin est égale à $10,65 \text{ \AA}$ [31, 32]. Il se forme après l'un des deux carbures M_7C_3 ou M_2C . Le carbure $M_{23}C_6$ est le plus souvent le carbure à haute teneur en chrome le plus stable [29, 30].

II.3.2.2.3. Carbure type MC

Le carbure type MC peut être un carbure de vanadium, de niobium, de titane ou un carbure de tungstène. Le carbure type MC possède une structure cfc, il précipite sous forme de fines lamelles (disques). Généralement, ce type de carbure est caractérisé par un fort point de fusion et une dureté très élevée. Il fait partie des carbures interstitiels [28, 29, 31, 32]. Ces derniers sont caractérisés par une large électronégativité entre les éléments qui les composent. Sachant que l'atome de carbone est caractérisé par une faible dimension par rapport à celle de l'atome hôte, il occupe dans ce cas une position interstitielle dans la maille cristalline, de laquelle le carbure doit son appellation. Du point de vue structure cristalline, le rapport des atomes élémentaires R_C/R_M détermine la possibilité de la formation d'une structure interstitielle. Ces carbures sont caractérisés par une conductivité électrique et thermique élevées. De plus, ils ont un haut point de fusion et une dureté élevée comme ils sont chimiquement inertes. Les carbures de type MC sont généralement non stoechiométriques. En d'autres termes, des lacunes peuvent exister dans la maille cristalline. Dans la plupart des cas, c'est un déficit en carbone qu'en métal qui caractérise ces carbures de fautes. Ceci se traduit par une variation des paramètres de mailles en fonction de la composition du carbure. La variation de la composition et la présence de défauts à l'échelle structurale altèrent considérablement les propriétés de ces carbures [28].

La présence de ces carbures dans les fontes spéciales, initialement due à l'addition d'éléments fortement carburigènes tel que le titane, le vanadium et le tungstène, favorise un affinement de la matrice [13, 33-34].

Ce carbure peut être classé en formes de pétale, en forme nodulaire, en forme de corail et en lamelles tel que montré par les figures 1.17 à 1.20 respectivement :

- On rencontre la forme en pétales (fig.1.17) dans les fontes à faible teneur en carbone sous forme de précipité, où en cours de solidification, la cristallisation de l'austénite se déroule avant la formation de l'eutectique ($\gamma + MC$) ;

- Le carbure MC en forme nodulaire précipite dans les fontes à forte teneur en carbone (fig.1.18) ;
- Le carbure en forme de corail (fig.1.19) se présente sous forme de cristaux primaires MC localisés dans le centre et de carbures eutectiques croissant dans des directions radiales par rapport au carbure primaire MC. Ce type de morphologie de carbure précipite dans les fontes à haute teneur en vanadium et peut coexister avec des carbures du type M_7C_3 et selon la teneur en fer, il peut même coexister avec des carbures du type M_2C .

Les carbures du type MC sont caractérisés par de fortes duretés avoisinant 2800H_v. Leur présence, dans la microstructure des fontes, améliore la résistance à l'usure. La morphologie nodulaire du carbure MC, caractérisée par un moindre effet d'entaille, peut également améliorer la dureté de la fonte. Cette forme nodulaire est influencée par la composition chimique de la fonte. Elle peut se dégrader en une morphologie volumineuse ou floconneuse si la composition chimique de la fonte change.

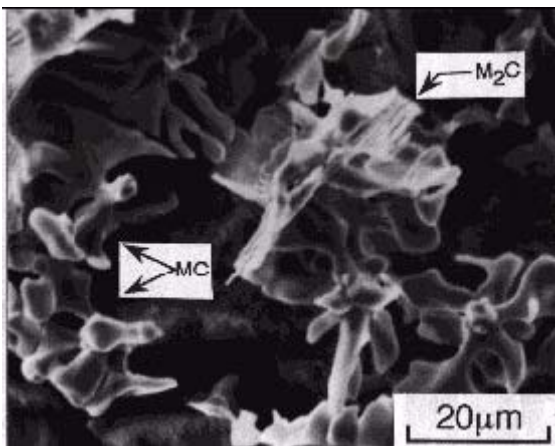


Figure 1.17.: Carbure MC pétales [35]

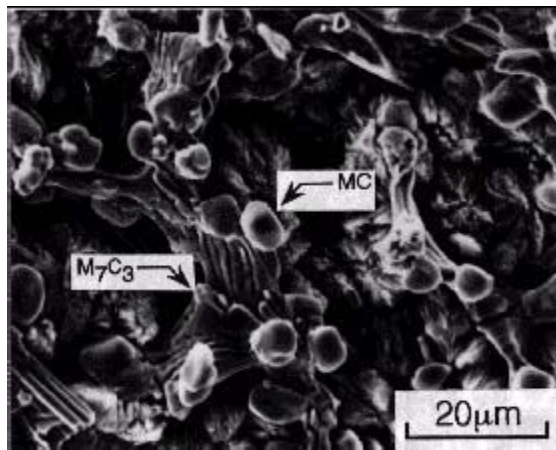


Figure 1.18.: Carbures nodulaires MC [35]

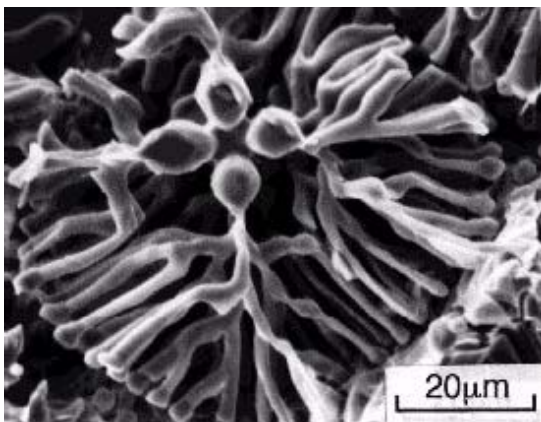


Figure 1.19.: Carbure MC en forme de corail [35]

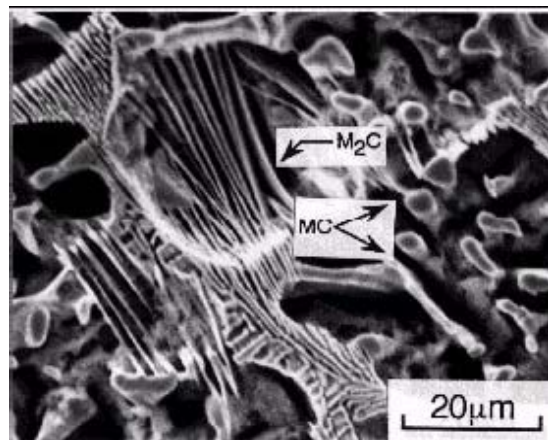


Fig.1.20. : Carbure M_2C en lamelles [35]

II.3.2.2.4. Carbure type M_2C

Dans plusieurs cas, le carbure M_2C est la phase qui se forme après la cémentite. C'est un carbure riche en molybdène de structure hexagonale et précipite sous forme d'aiguilles (fig.1.21) [29 ; 36]. Le chrome, le vanadium et le fer peuvent se dissoudre dans cette phase. Généralement ce carbure, se développe et prend naissance sur les dislocations de la matrice et sur les joints de laths de la martensite. Des études réalisées sur les alliages Fe-Cr-Mo ont montré que Mo_2C peut aussi germer sur les joints de ferrite/cémentite. La composition peut largement varier avec le molybdène, le chrome et le vanadium qui sont largement solubles.

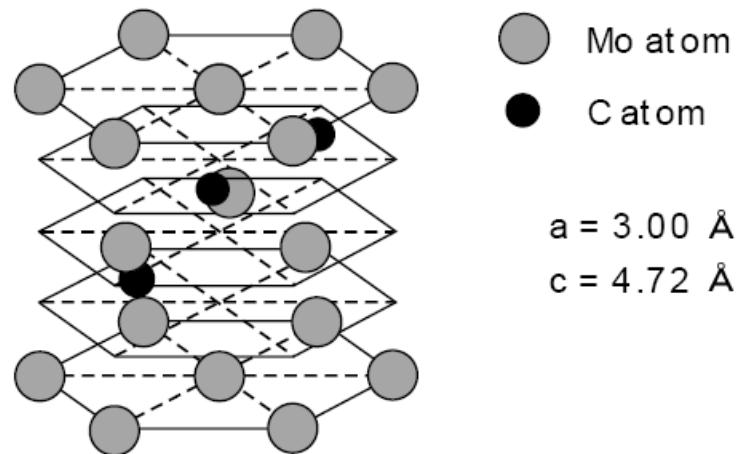


Figure 1.21. : Structure du carbure Mo_2C [18]

Les carbures riches en molybdène et en tungstène, en fonction de la composition chimique de la fonte, précipitent sous forme de M_2C à l'état brut de coulé et se présentent sous une forme lamellaire ou sous forme plaquette tel que montré par les figures 1.20, 1.22 et 1.23. Cependant, on signale que le carbure M_2C se transforme en carbure M_6C par chauffage [37].

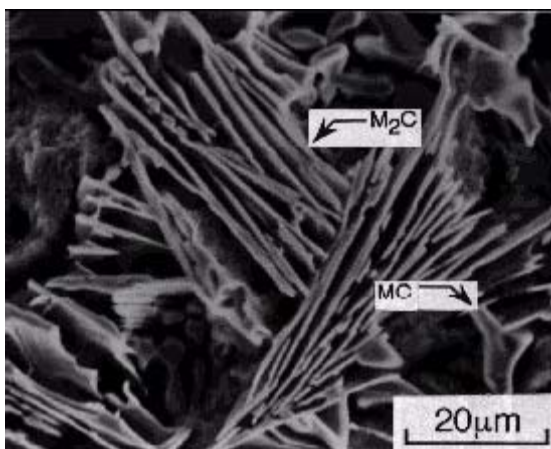


Figure 1.22: Carbure M_2C et MC en forme de plaquettes grossières [35]

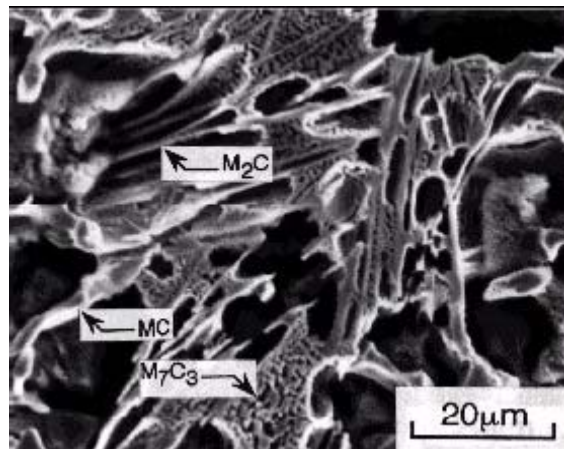


Figure 1.23: Carbures M_7C_3 et MC en forme de plaquettes formes de [35]

Le carbure eutectique lamellaire du type M_2C existe en isolation et ceci indique que la précipitation de ce type de carbure a lieu à la dernière étape de la solidification. Le carbure M_2C en forme de plaquettes consiste en de larges et épaisses plaquettes. Ce dernier existe généralement dans les fontes à forte valeur de W_{eq} . Dans les fontes alliées au molybdène, la formation du carbure Mo_2C est gouvernée par le rapport Cr/C et la teneur en molybdène [36].

II.3.2.2.5. Carbure type M_7C_3

C'est un carbure riche en chrome, on le rencontre sous plusieurs formes [31, 32, 38-42]. Des études microstructurales effectuées par DRX et MEB sur le carbure M_7C_3 ont révélé qu'il existe sous trois formes cristallographiques. On distingue le carbure M_7C_3 hexagonal, orthorhombique et trigonal [43]. Il en ressort que c'est un carbure mixte de chrome, de fer, et de vanadium très fauteur rencontré dans les fontes blanches et les aciers au chrome [44].

Le fer et le manganèse peuvent se dissoudre dans cette phase. Le carbure M_7C_3 se forme habituellement après M_2C ou après la formation de la cémentite. S'il n'y avait pas eu une précipitation intermédiaire de M_2C , il ne peut précipiter que si la teneur en chrome est suffisamment élevée par rapport aux autres éléments d'alliages. Si le molybdène est présent, il est possible que $M_{23}C_6$, au lieu de M_7C_3 , se forme après M_2C . Le carbure M_7C_3 de chrome, rencontré dans les fontes à haute teneur en chrome, manifeste une morphologie en forme de tige ou lédéburitique. Il coexiste parfois avec les carbures du type MC et M_2C (fig.1.18 et 1.23).

II.3.2.2.6. Carbure type M_6C

C'est un carbure de structure cfc et de paramètre cristallin égale à 11.0\AA . Il est riche en molybdène et peut aussi contenir du chrome et du vanadium. Le carbure M_6C précipite sur les joints de grains. Certains chercheurs ont affirmé que ce carbure peut germer séparément à partir de M_2X [45]. Il est aussi reporté que la germination de ce carbure ait lieu sur les joints de M_2X ou $M_{23}C_6$, comme elle peut aussi avoir lieu sur les joints de grains de l'austénite primaire [46].

II.4. Effet des éléments d'alliage

Les effets des éléments d'alliages engendrent une large variété de microstructures et de propriétés [1, 47-48]. L'interaction de ces éléments doit être prise en considération. Selon leur effet sur la matrice, les éléments d'alliages peuvent être répartis en deux catégories [49] :

- Éléments élargissant le domaine gamma et favorisant la formation d'austénite, comme le Ni, le Co, le Mn, le Cu, le C et l'N (ces éléments sont appelés stabilisateurs d'austénite ou gammagènes).
- Éléments rétrécissant le domaine gamma et favorisant la formation de ferrite, tels que Si, Cr, W, Mo, P, Al, Sn, Sb, As, Zr, Nb, B, S et Ce (ces éléments sont appelés stabilisateurs de ferrite ou alphagènes).

Du point de vue interaction avec le carbone, ces éléments peuvent aussi être répartis en deux catégories :

- Éléments carburigène tels que : Mn, Cr, Mo, W, V, Nb, Ti et Zr. Ces éléments entrent en solution solide dans la cémentite à faibles concentrations. Aux fortes concentrations, ils forment des carbures alliés plus stables ;
- Éléments non carburigènes (graphitisants), tels que le Ni, Co, Cu, Si, P et Al.

Dans la plupart des fontes, c'est l'interaction parmi les éléments d'alliage, y compris le silicium et le carbone, qui a l'effet le plus grand sur ses propriétés. Cette influence est exercée en grande partie par des effets sur la proportion et la forme de carbone sous forme de graphite présent dans le moulage. Par exemple, dans les fontes faiblement alliées, la profondeur de trempe ou la tendance de la fonte à être blanche à l'état brut de coulée dépend principalement du carbone équivalent et de l'état d'inoculation. L'addition des éléments peut seulement modifier la tendance de base établie par la relation silicium-carbone. D'autre part, les fontes blanches résistant à l'abrasion sont spécifiquement alliées au chrome pour promouvoir la formation des carbures. Pour les teneurs en chrome supérieures à 10%, il y a formation de carbure M_7C_3 qui devient la phase eutectique stable riche en carbone.

Les fontes blanches sont des fontes qui ne contiennent pas de graphite. Leur composition est choisie de telle manière que pour une section choisie, le graphite ne se forme pas lors de la solidification. La dureté des moulages en fonte blanche peut ainsi être contrôlée par un éventuel ajustement de la composition chimique. Les fontes blanches ont une teneur en carbone équivalent tellement basse ou bien elles contiennent une forte teneur en éléments d'alliages de telle manière qu'une fonte grise n'a aucune probabilité de se produire même à de faibles vitesses de refroidissement. Les éléments d'alliages tels que le nickel, le chrome et le molybdène sont utilisés seuls ou combinés en vue de permettre des améliorations spécifiques des propriétés comparées à celles des fontes non alliées. L'utilisation de tels éléments d'alliage induit des coûts élevés.

II.4.1. Carbone

Le carbone est caractérisé par un point de fusion égale à 3540 °C. C'est un élément de base pour les fontes et les aciers suite à sa grande influence sur leurs propriétés. Les propriétés des alliages ferreux dépendent fondamentalement de la teneur en carbone. Le fer dissout le carbone dans des proportions avoisinantes 2.08% qui marquent la délimitation entre les aciers et les fontes. En quantités allant jusqu'à cette limite de classification, le carbone se dissout dans le fer γ pour donner de l'austénite, mais sa solubilité dans le fer alpha est très faible (de 0.01 à 0.02%).

De tous les éléments chimiques des fontes et des aciers, le carbone exerce de loin l'influence la plus grande sur les propriétés du métal. On le rencontre sous la forme dissoute, cristallisé sous forme de graphite, ou combiné sous forme de carbure dur et fragile. Le carbone réagit avec les éléments carburigènes pour former des carbures. C'est un élément essentiel pour le durcissement. Son effet fortifiant consiste en un renforcement de la solution solide et permet la formation de carbures. Le carbone augmente la dureté des fontes blanches. Les fontes blanches à faible teneur en carbone (~2.50%C) ont une dureté de l'ordre de 375 HB, alors que les fontes blanches à teneur élevée en carbone (>3.5%C) ont une dureté de l'ordre de 600 HB. Dans les fontes blanches non alliées, un carbone total élevé est essentiel pour améliorer la dureté et la résistance à l'usure. En présence d'une teneur en silicium élevée, le carbone augmente la tendance à la formation de graphite. En conséquence, il est très important de garder la teneur en silicium basse dans les fontes blanches à haute teneur en carbone. L'étendu normal en teneur en carbone pour les fontes blanches non alliées se situe entre 2.2 et 3.6%.

II.4.2. Manganèse

Le manganèse est essentiellement un élément désoxydant et désulfurant [13]. Il a une faible tendance à la macroségrégation que n'importe quel élément commun. Il est bénéfique pour la qualité des surfaces de toutes les gammes carboniques. Le manganèse lie le soufre sous forme de sulfures de manganèse et réduit ainsi l'influence négative du sulfure de fer. La teneur en manganèse est maintenue à une teneur suffisante pour neutraliser le soufre en formant du sulfure de manganèse (MnS). Cette teneur minimale est fixée par la relation suivante :

$$\text{Mn} = 1,7\% \text{ S} + 0,3$$

Les effets du manganèse et du soufre doivent être considérés ensemble pour les fontes grises et les fontes blanches. Séparément le manganèse et le soufre augmentent la profondeur de trempe [1]. Généralement le soufre est un élément résiduel.

Le manganèse, en plus de la teneur souhaitée pour la neutralisation du soufre, diminue doucement la formation de la perlite et agit comme un faible stabilisant de carbure. C'est aussi un élément gammagène relativement fort et il est normalement maintenu à une teneur de l'ordre de 0,7% dans les fontes blanches martensitiques [1]. Dans certains alliages ferreux ferritique ou perlitique, plus de 1,5% de manganèse peuvent être utilisés pour permettre l'obtention d'une résistance désirée. Lorsque la teneur en manganèse dépasse 1,5%, la résistance ainsi que la ténacité des fontes martensitiques commencent à chuter. La résistance à l'abrasion chute aussi principalement suite à la présence d'austénite résiduelle.

Dans les fontes résistant à l'abrasion, la teneur en soufre doit être maintenue faible car la présence de sulfures dans la microstructure affecte négativement la résistance à l'abrasion. Une teneur en soufre de l'ordre de 0,03 est le maximum qui puisse être toléré pour garantir une résistance à l'abrasion optimale.

La teneur en manganèse ainsi que le rapport Mn/S doivent être étroitement contrôlés. De plus le rapport Mn/S influence la forme du graphite (fig.1.24). Il apparaît que dans le domaine se trouvant en dessous de la droite $Mn = 1,7\%S + 0,15$, tout le soufre est stoechiométrique (MnS). L'excès de manganèse se trouve dissout dans la matrice. Dans le domaine délimité par la droite de l'équation précédente et la droite $Mn/S = 1$, un sulfure mixte du type (Mn, Fe)S est formé. Pour les rapports $Mn/S < 1$, un pur sulfure FeS est aussi formé. Il a été montré que la compacité du graphite dépend du type de sulfure se trouvant dans la fonte [50]. Lorsque la teneur en FeS est prédominante par rapport à celle de MnS, un graphite nodulaire très compact est formé. Par contre, lorsque la teneur en MnS est prédominante, le graphite est par contre moins compact.

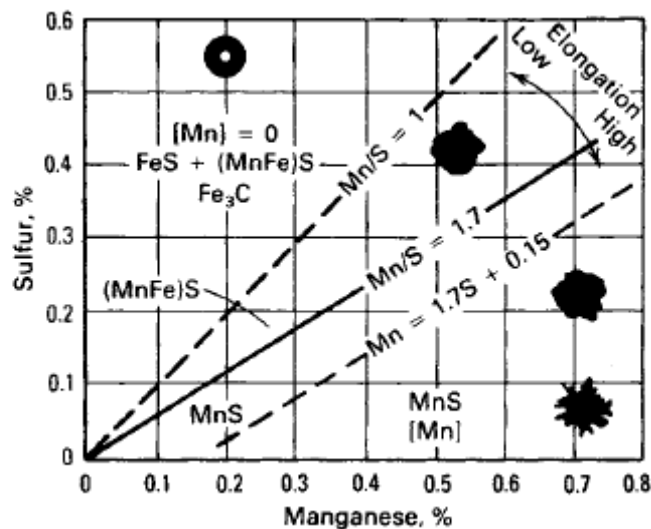


Figure 1.24. : Effet du ratio Mn/S sur la forme du graphite [1]

Le manganèse réduit très fortement la vitesse critique de trempe et augmente ainsi la trempabilité. La limite d'élasticité et la résistance sont accrues par une addition de manganèse, lequel a en outre une influence favorable sur l'aptitude au forgeage et au soudage tout en augmentant beaucoup la profondeur de la trempe. Des teneurs supérieures à 4% se traduisent, même en cas de refroidissement lent, par la constitution d'une structure martensitique fragile. Avec, parallèlement, une teneur en carbone élevée, les aciers avec des teneurs en manganèse dépassant 12% sont austénitiques car le manganèse élargit considérablement la zone gamma. Le manganèse est un faible élément carburigène, se dissolvant seulement dans la cémentite et forme la cémentite alliée dans les aciers [5]. Sa teneur varie en fonction de la matrice désirée : elle peut être aussi faible que 0,1% pour les fontes ferritique et aussi élevée que 1,2% pour les fontes perlitique car le manganèse est un élément qui favorise la formation de la perlite [1].

II.4.3. Phosphore

Le phosphore entraîne de fortes ségrégations primaires lors de la solidification du bain liquide et une possibilité de ségrégations secondaires à l'état solide. Le phosphore est un élément graphitisant doux dans les fontes ordinaires. Il réduit sensiblement la profondeur de trempe des fontes trempées (fig.1.25). En pratique, la teneur en phosphore varie entre 0,05 à 1,5%. A partir de 0,1%, le phosphore forme un eutectique ternaire Fe-Fe₃C-Fe₃P fondant à 983°C. Cet eutectique phosphoreux ou stéadite, crée des difficultés d'usinage et peut engendrer des porosités. Cependant le phosphore améliore la coulabilité et la fluidité des fontes.

Dans les fontes alliées, l'effet du phosphore n'a pas été étudié dans le détail. De plus, l'effet sur la résistance à l'abrasion n'a pas été prouvé définitivement. Dans les fortes sections de moulage de molybdène, des teneurs élevées en phosphore sont à éviter car elles neutralisent l'effet du molybdène sur la profondeur de trempe. Il est recommandé de maintenir la teneur en phosphore dans les fontes alliées à des tenures faibles (0.1- 0.3%).

Vu l'impossibilité d'obtenir une répartition homogène du phosphore, sa teneur est maintenue très basse et ne doit pas dépasser un seuil supérieur de 0.03 - 0.05%. Même avec des teneurs extrêmement réduites, le phosphore augmente la sensibilité à la fragilité au revenu. La fragilisation se manifeste sous forme de "fragilité à froid" et de sensibilité aux chocs (tendance à la rupture par fragilité).

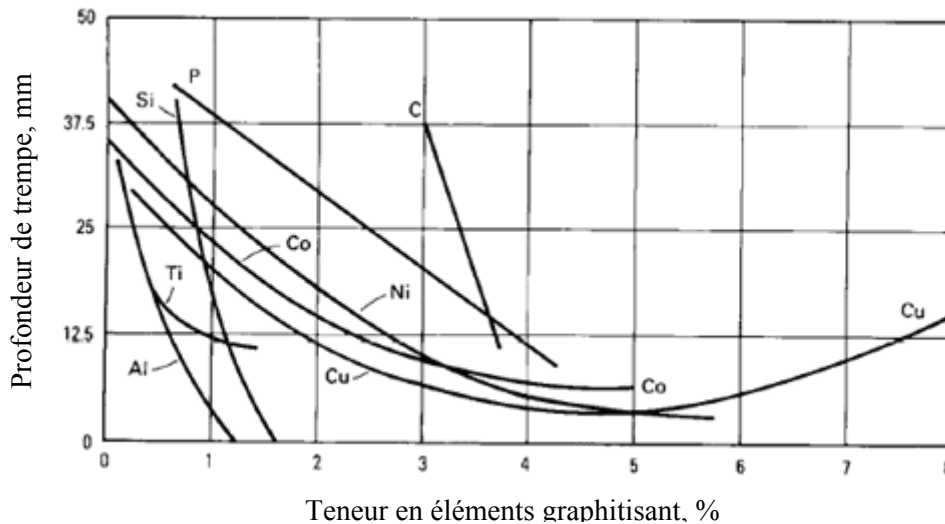


Figure 1.25. : Effet des éléments graphitisant sur la profondeur de trempe des fontes blanches à bas carbone [1]

II.4. 4. Silicium

De même que le manganèse, le silicium entre dans la composition des fontes. Sa présence dans les fontes favorise la formation de graphite et la tendance des fontes à devenir grises. Dans les fontes, le silicium est utilisé comme un puissant graphitisant. Le silicium n'est pas un métal, mais un métalloïde, au même titre que le phosphore et le soufre. Il est principalement utilisé pour la désoxydation. Le silicium augmente considérablement l'inoxidabilité à chaud, une raison pour laquelle les aciers réfractaires sont alliés au moyen de celui-ci. Ses teneurs possibles sont toutefois limitées car il porte préjudice à la déformabilité à chaud et à froid. Une résistance presque intégrale aux acides est atteinte avec 12% de Si, mais de telles nuances ne sont réalisables que sous forme d'acier moulé très dur et fragile, ne pouvant être usiné que par rectification.

Dans les fontes alliées, le silicium constitue l'élément principal qui détermine la teneur en carbone de l'eutectique. L'augmentation de la teneur en silicium abaisse la teneur en carbone de l'eutectique et favorise la formation de graphite lors de la solidification. De plus, la teneur en silicium est l'élément qui contrôle la profondeur de trempe dans les fontes blanches non alliées et à bas carbone (fig.1.26).

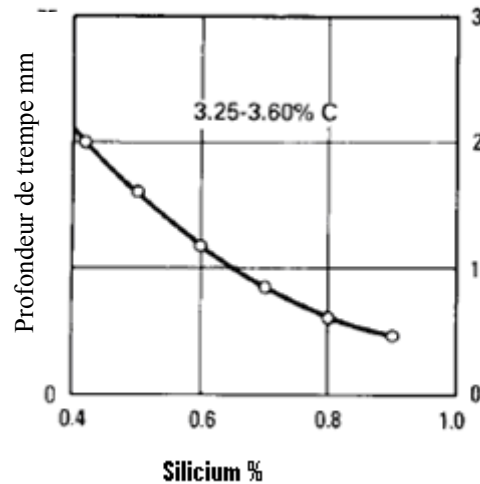


Figure 1.26. : Effet du silicium sur la profondeur de trempage [1]

Dans les fontes blanches fortement alliées, le silicium a un effet négatif sur la trempabilité parce qu'il tend à favoriser la formation de la perlite dans les fontes martensitiques. Par contre lorsqu'une proportion en éléments suppresseurs de la formation de perlite tels que Mo, Ni, Mn, et Cr, l'accroissement de la teneur en silicium augmente la température M_s de l'alliage et permet aussi une élévation de la teneur en martensite et de la dureté.

Dans les fontes martensitiques au nickel - chrome, la teneur en silicium désirée est généralement comprise entre 0,4 et 0,9% [1].

Les fontes à fortes teneurs en silicium (14-17%) sont difficiles à couler et à usiner, comme elles sont caractérisées par une faible résistance aux chocs mécaniques et thermiques aux températures ambiante et élevée [1].

II.4.5. Cobalt

Le cobalt est un élément graphitisant et de point de fusion égal à 1492°C. Il ne forme pas de carbure. Sa présence dans les alliages ferreux freine la croissance des grains à température élevées et améliore fortement la résistance au revenu et la ténacité à chaud. Il est souvent utilisé comme élément d'alliage dans les aciers rapides, les aciers travaillant à chaud, les matériaux résistant aux températures élevées. Le cobalt augmente la température de transformation martensitique M_s et diminue le taux d'austénite résiduelle.

II.4.6. Chrome

Le chrome a trois fonctions majeures dans les fontes :

- Favorise la formation des carbures;
- Assure une résistance à la corrosion et à l'impact;
- Stabilise la structure pour les applications à hautes températures.

De faibles quantités de chrome sont ajoutées dans les fontes grises pour stabiliser la perlite. Le chrome est aussi ajouté pour assurer une structure sans graphite et permet un contrôle de la profondeur de trempe dans les fontes. Cependant, il influence la finesse et la dureté de la perlite et a tendance à augmenter la quantité et la dureté des carbures eutectiques. Par conséquent, le chrome est souvent ajouté aux fontes grises pour répondre aux exigences relatives à la résistance, particulièrement dans de lourdes sections. Occasionnellement, le chrome peut être ajouté aux fontes malléables pour le même but. Aussi, les pourcentages relativement bas de chrome sont utilisés pour améliorer la dureté et la résistance à l'abrasion des fontes blanches perlitique.

Le chrome en solution tend à retarder la transformation de l'austénite, ce qui produit de la trempe à l'air. Le chrome distribué dans la matrice améliore la trempabilité de la fonte en retardant les transformations de perlite et de bainite. Par conséquent, le chrome a été choisi en tant qu'un des éléments d'alliage de base des fontes blanches à plusieurs éléments. Cependant, sa teneur doit être limitée afin d'accorder la priorité à la précipitation d'autres types de carbures avec une dureté beaucoup plus élevée.

Le chrome est un élément carburigène moyen, il forme des carbures intermédiaires de type M_7C_3 et $M_{23}C_6$. Il est caractérisé par un point de fusion égale à 1920°C . En présence du carbone, le chrome permet l'augmentation de la température du liquidus. Il forme des nitrures, des carbures et des composés intermétalliques. Son affinité pour le carbone est moindre que celle du Mo, V, Ti, Nb, Ta et Zr. Le chrome abaisse la vitesse de refroidissement critique indispensable à la formation de la martensite et améliore la dureté. Le chrome est beaucoup moins efficace que le molybdène, le nickel, le manganèse, ou le cuivre dans la suppression de la transformation eutectoïde en perlite et a donc un moindre effet sur la trempabilité (fig.1.27). La cémentite alliée ne se forme que pour les faibles ratios Cr/C. Si ce ratio augmente, des carbures $(\text{Cr, Fe})_7C_3$ et /ou $(\text{Cr, Fe})_{23}C_6$ peuvent se former. Le chrome augmente la dureté, la résistance à la corrosion et à l'oxydation, améliore la résistance à haute température et la résistance à l'usure par abrasion.

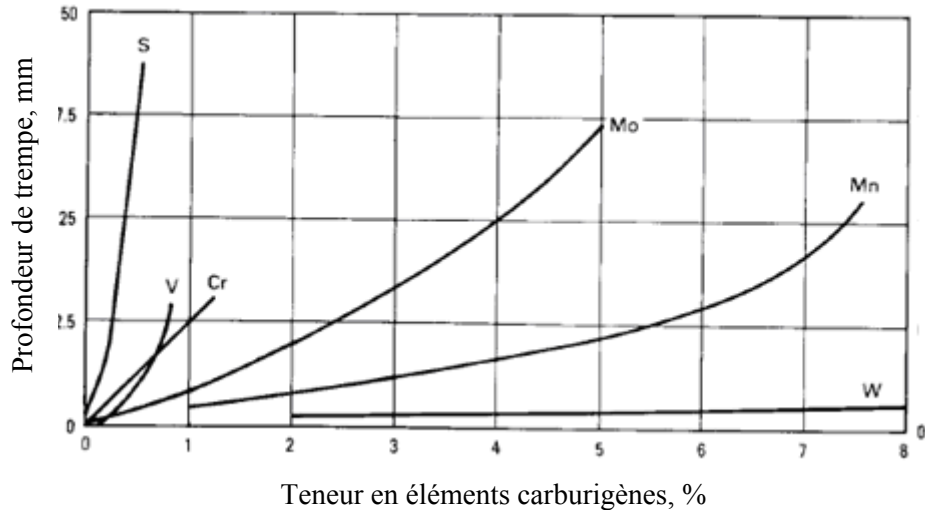


Figure 1.27. : Effet des éléments carburigène sur la profondeur de trempe [1]

Quand la teneur en chrome dans la fonte dépasse 10 %, des carbures eutectiques du type M_7C_3 sont formés, plutôt que le type M_3C qui prédomine au contenu de chrome inférieur. Plus significativement, cependant, les teneurs élevées en chrome permettent la formation d'une structure dans laquelle les carbures M_7C_3 sont entourés par une matrice austénitique ou un de ses produits de transformation. Les fontes hypoeutectiques contenant des carbures M_7C_3 sont normalement plus dures et tenaces que celles contenant des carbures du type M_3C . Les résistances à l'abrasion, la ténacité et la résistance à la corrosion, relativement bonnes, rencontrées dans les fontes blanches à haute teneur en chrome ont permis le développement d'une série de fontes blanches martensitiques ou austénitiques commerciales contenant 12 à 28% de chrome. Dans ces fontes, la plupart du chrome se trouve sous forme de carbure.

II.4.7. Cuivre

Le cuivre n'est allié qu'à peu de nuances. Il ségrège dans les joints de grains et provoque une grande sensibilité en surface lors des processus de transformation à chaud. Des teneurs en cuivre supérieures à 0,30% peuvent entraîner des durcissements structuraux et la trempabilité est ainsi améliorée. Le cuivre n'a aucune incidence sur la soudabilité et il est soluble dans le fer à 1,5%. C'est un élément graphitisant ; 1% de cuivre équivaut à 0,3% de silicium. Il stabilise le graphite et affine la perlite.

II.4.8. Molybdène et tungstène

Le molybdène et le tungstène sont de forts éléments carburigènes et agissent identiquement. Au cas où ces deux éléments (Mo et W) seraient ajoutés au ferroalliage contenant du carbone, les carbures complexes du type $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Fe})_2\text{C}$ ou le M_2C , $(\text{Mo}, \text{W}, \text{Fe})_6\text{C}$ ou M_6C peuvent se former [51]. Ces carbures ont une dureté plus élevée que celle du carbure de chrome du type M_7C_3 . Même en faible proportion, le molybdène et le tungstène se dissolvent dans la matrice et améliorent la trempabilité du fer [35]. Une valeur de tungstène équivalent (Weq) est présentée pour établir la teneur de ces deux éléments et elle est exprimée par l'équation suivante :

$$\text{Weq} = \%W + 2\%Mo$$

Le molybdène est caractérisé par un point de fusion égale à 2622°C . Il est le plus souvent allié avec d'autres éléments. Sa présence dans les alliages ferreux favorise la formation des composés intermétalliques, améliorant ainsi la dureté même pour les faibles teneurs. Il génère un durcissement secondaire suite à la précipitation de carbures lors de la trempe. Le molybdène réduit, dans de larges proportions, la fragilité au revenu, par exemple dans le cas des aciers Cr-Ni et Mn. Il favorise la formation de grains fins et son effet se répercute en outre favorablement sur la soudabilité. Il accroît la limite d'élasticité et la résistance. L'aptitude au forgeage est moins bonne avec une forte teneur en molybdène.

En présence du chrome ainsi que d'autres éléments carburigène, le molybdène prédispose les fontes spéciales pour un meilleur comportement à l'usure. Il appartient à cette catégorie d'éléments accroissant la résistance à la corrosion et il est donc fréquemment mis en œuvre dans les aciers au chrome hautement alliés et les aciers Cr-Ni austénitiques.

Le molybdène dans les fontes blanches trempées se trouve réparti entre les carbures eutectiques et la matrice. Dans les fontes grises, sa fonction principale est de promouvoir la profondeur de trempe et aussi d'améliorer les résistances à haute température et à la corrosion. Le premier but de l'addition de faibles teneurs en molybdène (0,25-0,75%) aux fontes trempées consiste à améliorer la résistance de la surface trempée. Le molybdène contribue aussi à durcir et à rendre tenace les matrices perlitiques.

Dans le cas où des fontes martensitiques sont destinées pour des conditions d'abrasion plus sévères, des additions en molybdène situées dans le domaine 0,5-3% sont nécessaires pour empêcher la formation de la perlite. Le molybdène est beaucoup plus efficace lorsqu'il est utilisé en combinaison avec le cuivre, le chrome et le nickel (fig.1.28). La faculté du

molybdène d'empêcher la formation de la perlite est beaucoup plus utilisée dans les fontes à haute teneur en chrome, où des additions de l'ordre de 1 à 4% de molybdène sont efficaces pour empêcher la formation de la perlite surtout lorsque les moulages sont refroidis lentement au niveau des sections les épaisses. Le molybdène peut aussi remplacer une partie du nickel dans les fontes blanches martensitiques au nickel chrome. Dans les fortes sections où 4,5% de nickel doivent être utilisées, une addition de 1% de molybdène permet une réduction du nickel à 3%. Dans les moulages à faibles épaisseurs, lorsque 3% de nickel doivent être utilisés, l'addition de 1% de molybdène permet une réduction du nickel à 1,5%.

Le molybdène, à des teneurs variant entre 1 à 4%, est efficace pour améliorer la résistance à la corrosion surtout en présence de chlorures.

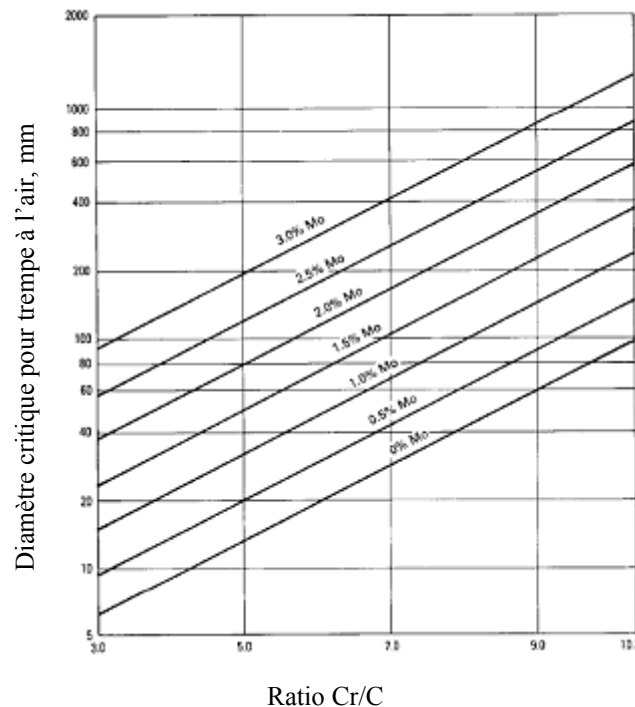


Figure 1.28. : Influence du molybdène sur la trempabilité des fontes à forte teneur en chrome et à différents ratios Cr/C [1]

II.4.9. Azote

Caractérisé par un faible point de fusion égale à 210°C, l'azote peut se manifester aussi bien sous forme de parasite que d'élément d'alliage. Nocif, car réduisant la ténacité par l'intermédiaire du processus de trempe par précipitation, l'azote provoque une sensibilité au vieillissement et à la fragilité au bleu (déformation dans les zones de la chaleur bleue de 300-350 °C). En tant qu'élément d'alliage, l'azote stabilise la structure austénitique et se lie partiellement au nickel dans le fer gamma. En présence du vanadium, niobium et du titane, il

forme des nitrures et des carbonitrures caractérisés par de hauts points de fusion [28]. Dans les aciers austénitiques, l'azote accroît la résistance et, en premier lieu, la limite d'élasticité ainsi que les propriétés mécaniques à chaud. L'azote est bien connu pour ses propriétés durcissantes superficielles lors des traitements de nitruration.

II.4.10. Niobium, Columbium et Tantale

Ce sont de puissants générateurs de carbures et de nitrures. De faibles teneurs en niobium peuvent former de fins carbures et nitrures ou carbonitrures qui affinent les grains. Le niobium, le columbium et le tantale sont respectivement caractérisés par de hauts points de fusions. On rencontre ces éléments presque toujours ensemble et sont très difficiles à séparer; d'où généralement une utilisation parallèle.

Ces éléments servent essentiellement comme stabilisateurs pour les aciers résistant aux substances chimiques. Dans les fontes spéciales, le niobium est utilisé pour affiner les grains de la matrice pour les compositions hypoeutectiques et pour affiner les carbures primaires dans les compositions hypereutectiques. Le niobium et le colombium sont des générateurs de ferrite. Ils réduisent donc la zone gamma.

II.4.11. Nickel

Soluble dans le fer, le nickel est un élément graphitisant, trois fois moins énergétique que le silicium. Plus la teneur en nickel augmente dans l'alliage ferreux plus il a tendance à affiner la structure. Il se trouve dissout dans l'austénite ou dans ses produits de transformation. Dans les fontes blanches trempées, l'effet du nickel est assuré par un rapport de 1/3 du Cr/Ni. Dans les fontes à forte teneur en chrome, la teneur en nickel peut être aussi élevée que 15% pour assurer une stabilisation de l'austénite.

Dans les fontes blanches à faibles teneurs en chrome, le nickel à une teneur supérieure à 2,5% provoque la formation d'une perlite plus dure et plus fine. Il est souhaité à des teneurs supérieures à 4,5% pour éviter la formation de la perlite et permettre la formation de la martensite lorsque les moulages sont refroidis dans le moule. Cette dernière pratique est utilisée dans la fabrication des fontes Ni-Hard.

Le nickel et le manganèse, combinés à fortes teneurs, éliminent complètement la phase fer alpha et favorisent la formation de l'austénite qui demeure stable à la température ambiante [49]. Dans ce cas, le nickel et le manganèse poussent le domaine de transformation du fer gamma en fer alpha vers les basses températures.

II.4.12. Titane

Le titane est un puissant élément carburigène comme il permet la formation de nitrure. Son effet est similaire à ceux du niobium et du vanadium. Les carbures et nitrures de titane sont plus stables que ceux de niobium et vanadium [28]. Il est caractérisé par un effet désoxydant et dénitrurant puissant en raison de sa forte affinité pour l'oxygène et l'azote et possède en outre des propriétés affinant le grain. Ajouté à des teneurs élevées, il se traduit par des phénomènes de précipitation. Engendrant des nitrures particuliers, le titane accroît la résistance au fluage. Le titane possède toutefois une forte tendance à la ségrégation.

II.4.13. Vanadium

Le vanadium forme des carbures du type (V, Fe)C (simplifié comme MC) ou du type (V, Fe)₄C₃ avec les ferroalliages contenant du carbone [52].

Le vanadium est un élément fortement carburigène caractérisé par un haut point de fusion égal à 1726° C. Il forme des carbures et des carbonitrures du type MX (X= C, N) et aussi des composés intermétalliques. Le vanadium permet un affinement des grains primaires de la structure de coulée. C'est un puissant générateur de carbures. Il permet un accroissement de la résistance à l'usure, de la tenue en coupe et à la chaleur. Le vanadium affine le grain et inhibe la trempe à l'air suite à la formation de carbures. Il favorise l'aptitude au soudage des aciers destinés au traitement.

L'effet efficace du vanadium sur le processus de trempe, dans les sections épaisses, peut être équilibré par l'addition du nickel ou du cuivre moyennant une large augmentation du carbone ou du silicium (ou bien des deux à la fois).

II.4.14. Terres rares

Les terres rares tel que le scandium, yttrium, lanthanum, cérium,...etc. ont des propriétés physiques similaires. Ils sont de puissants désoxydants et désulfurants, comme ils réagissent avec les éléments à faibles points de fusion tel que l'antimoine, l'étain et le phosphore et forment des composés à hauts point de fusion.

Les terres rares sont caractérisées par une faible solubilité dans le fer liquide et ségrégent dans les régions eutectiques durant la solidification. On les rencontre dans les interfaces carbure matrice et limitent ainsi la croissance du carbure à partir du liquide entourant la cellule eutectique. Ceci permet l'obtention d'une fonte blanche dont la structure est composée de plus petits carbures isolés [110]. Les recherches [81,111 et 112] ont montré que le réseau de carbure eutectique peut changer en une structure isolée de carbure moyennant l'utilisation des

terres rares. Elles ont expliqué que les terres rares ségrègent sur la frontière des cristaux d'austénite pendant la solidification et créent un refroidissement local qui favorise la formation de polycristal à la place d'un monocristal. Sous ces conditions, plusieurs dendrites d'austénites se connectent avec d'autres empêchant ainsi les carbures eutectiques du type M_3C de s'accroître principalement dans les directions $\langle 010 \rangle$. Ainsi, les terres rares empêchent la croissance des carbures dans certaines directions cristallographiques ce qui se traduit par une ségrégation.

II.5. Solidification des fontes au chrome

Les fontes au chrome se solidifient selon le diagramme Fe-C-Cr (fig.1.29). La connaissance des différentes phases microstructurales qui se forment lors de la solidification ainsi que le processus qui a abouti à leur formation a été étudié par plusieurs chercheurs. Certains ont eu recours à la simulation [53] et d'autres ont entrepris des analyses thermiques sur divers échantillons de fontes [11]. Le diagramme ternaire Fe-C-Cr permet d'établir des procédures de sélection des fontes en fonction de leur destination, en tenant compte de la composition qui satisfait le plus les industriels [54].

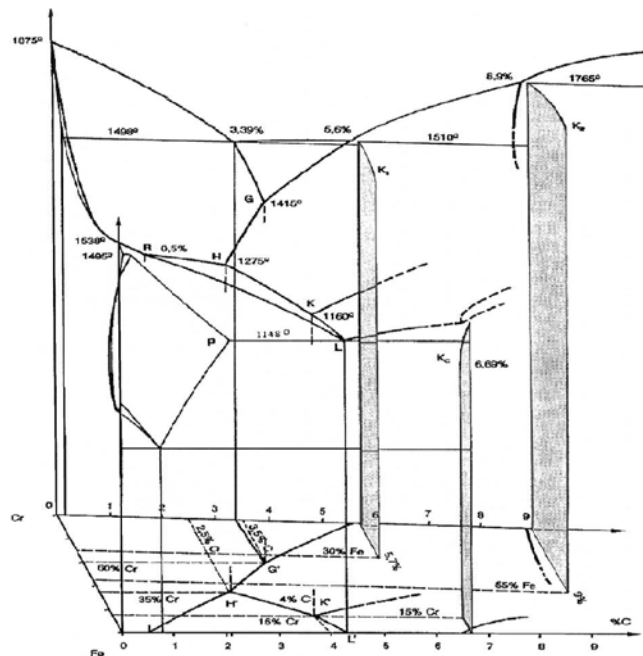


Figure 1.29. : Diagramme de phase Fe-C-Cr [53]

Conformément au diagramme d'équilibre ternaire Fe-Cr-C [55], la solidification des fontes à haute teneur en chrome de composition hypoeutectique débute par la formation de dendrites

d'austénite primaire. La proportion d'austénite primaire évolue en fonction de la diminution de la température. Pendant ce temps, la teneur en carbone contenue dans le liquide approche graduellement la composition eutectique. A l'eutectique, le liquide restant subit la transformation suivante : $L \rightarrow \gamma + M_7C_3$. L'augmentation de la teneur en chrome permet un accroissement de la température de transformation eutectique, d'où une diminution de la teneur en carbone eutectique et aussi de l'aire de la boucle gamma. La variation de la teneur en carbone sur les températures de transformations de phase des fontes à haute teneur en chrome montre que :

- Les températures de transformation eutectiques, de liquidus et du solidus diminuent avec l'augmentation de la teneur en carbone. Ceci est dû au fait que la teneur en carbone dissout dans l'austénite augmente ce qui réduit sa stabilité.
- La tendance à la transformation eutectoïde augmente et chaque température de transformation de phase est réduite.

La microstructure à l'état brut de coulée est dans ce cas constituée d'un réseau de carbure eutectique contenu dans une matrice austénitique (fig.1.30). Les carbures eutectiques M_7C_3 sont d'une morphologie en rosette, ceci est dû au rapprochement de la cinétique de nucléation de l'austénite eutectique et celle du carbure eutectique. Cette morphologie a été expliquée par la formation du cristal de carbure, en premier lieu, autour duquel se forme rapidement un cristal d'austénite empêchant son développement selon une croissance latérale. Après traitement thermique, la matrice se transforme en martensite avec la formation de carbures secondaires. Les carbures eutectiques restent stables et ne subissent aucune transformation. Les fontes au chrome de composition eutectique sont constituées d'austénite eutectique et de carbures eutectiques du type M_7C_3 .

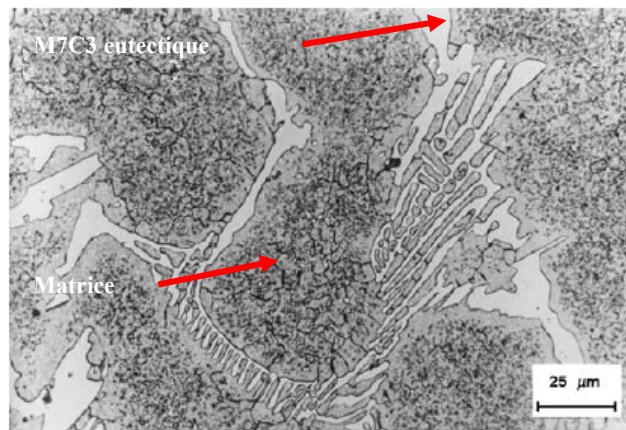


Figure 1.30. : Microstructure d'une fonte au chrome de composition hypoeutectique [54]

Les fontes hypereutectiques débutent leur solidification par la formation de cristaux de carbures primaires qui se développent sous forme de longues aiguilles qui seront par la suite contenues dans l'agrégat eutectique [54].

II.5.1. Solidification des fontes contenant plusieurs éléments d'alliages

Pendant la solidification, le carbone contenu dans la fonte est épuisé en premier lieu en se combinant avec les éléments carburigènes, le carbone restant se dissout dans le fer. Dans les fontes blanches à plusieurs éléments d'alliage et contenant plusieurs éléments carburigènes, on s'attend à ce que plusieurs types de carbures précipitent [55, 56]. Un terme appelé le carbone à l'équilibre (C_{bal}), qui est défini par l'équation ci- après, est utilisé pour exprimer le comportement du carbone dissout dans la matrice de fer,

$$C_{bal} = \% \text{ de C} - C_{stoich}$$

Où,

- % de C : teneur en carbone contenu dans le fer de la fonte
- C_{stoich} : quantité stœchiométrique de carbone, c.-à-d., le contenu de carbone qui se combine d'une manière égale avec tous éléments carburigènes dans la fonte.

Dans la fonte blanche à plusieurs éléments, C_{stoich} peut être exprimé par l'équation suivante :

$$C_{stoich} = 0.060 \% \text{ Cr} + 0.063 \% \text{ M}_O + 0.033 \% \text{ W} + 0.235 \% \text{ V}$$

Ici, le carbone est censé exister sous les formes de $Cr_{23}C_6$, Fe_4W_2C (W_2C) ou Fe_4Mo_2C (Mo_2C), et VC , respectivement. Cependant, si la quantité suffisante du carbure du type Cr_7C_3 se forme dans l'eutectique, l'équation devrait être modifiée comme suit :

$$C_{stoich} = 0.099 \% \text{ Cr} + 0.063 \% \text{ M}_O + 0.033 \% \text{ W} + 0.235 \% \text{ V}$$

A la dernière étape du traitement thermique, C_{bal} est un facteur très important pour la transformation de la matrice dans la fonte. Une valeur de C_{bal} positive veut dire que du carbone supplémentaire va rester dans la matrice de la fonte en état d'équilibre, et une valeur négative signifie que le carbone manque dans la matrice.

II.6. Etat de l'art

Ce chapitre est consacré aux différentes études entreprises sur les fontes spéciales. Les travaux récents relatifs aux fontes blanches à haute teneur en chrome ont révélé les principaux axes sur lesquels ont été basées les recherches. A première vue, les travaux se sont scindés en trois axes, à savoir : le processus de solidification, le comportement en cours de service et la simulation des processus de solidification et d'usure. L'aspect solidification a suscité l'intérêt des chercheurs en vue de connaître le chemin de solidification de certaines nuances de fontes alliées surtout qu'il permet la connaissance du processus ainsi que sa maîtrise afin de pouvoir élaborer des nuances nouvelles. L'effet des éléments d'alliages sur la microstructure, le comportement des fontes alliées en cours de service ainsi que certaines transformations en cours de solidification constituent aussi un aspect peu suffisamment investigué par les chercheurs. La simulation a en parallèle apporté plusieurs éclaircissements pour certain phénomène tel que la précipitation des carbures suite aux traitements thermiques.

Y. Matsubara et all, dans une étude combinant la solidification des fontes à forte proportion en éléments carburigènes (20%) aux propriétés d'usure par abrasion [11], ont entrepris des essais sur trois types de fontes de compositions hypoeutectique et hypereutectique auxquelles ont été ajoutés du chrome, du molybdène, du vanadium et du tungstène :

- Alliage 1 : Fe - 3%C - 10%Cr - 5%Mo - 5%W ;
- Alliage 2 : Fe - 3.5%C - 10%V - 5%Mo - 5%W ;
- Alliage 3: Fe - 3.5%C - 17%Cr - 3%V.

Le processus de solidification a été suivi par analyse thermique et interrompu à des séquences bien définies. La structure des trois alliages étudiés a été figée par trempe à l'eau à partir de différentes températures puis traitée.

Les figures 1.31 et 1.32 illustrent la méthodologie suivie ainsi que les différentes structures obtenues.

Les structures de solidification obtenues pour ces types de fontes étudiées sont les suivantes :

- Austénite primaire + eutectique (austénite + carbure eutectique M_7C_3) pour l'alliage 1.
- Carbure MC proeutectique + austénite + eutectique I (austénite + carbure MC) + eutectique II (austénite + carbure M_2C) pour l'alliage 2.
- Carbures proeutectiques M_7C_3 + eutectique (austénite + M_7C_3) pour l'alliage 3.

Les essais d'usures par abrasion, entrepris sur ces fontes à l'état brut de coulée, ont donné une faible perte de poids pour la fonte ne contenant pas de chrome. Ce résultat est justifié par la

présence dans la microstructure de carbures proeutectiques du type MC, des carbures eutectiques de types M_2C et MC dans une matrice perlitique.

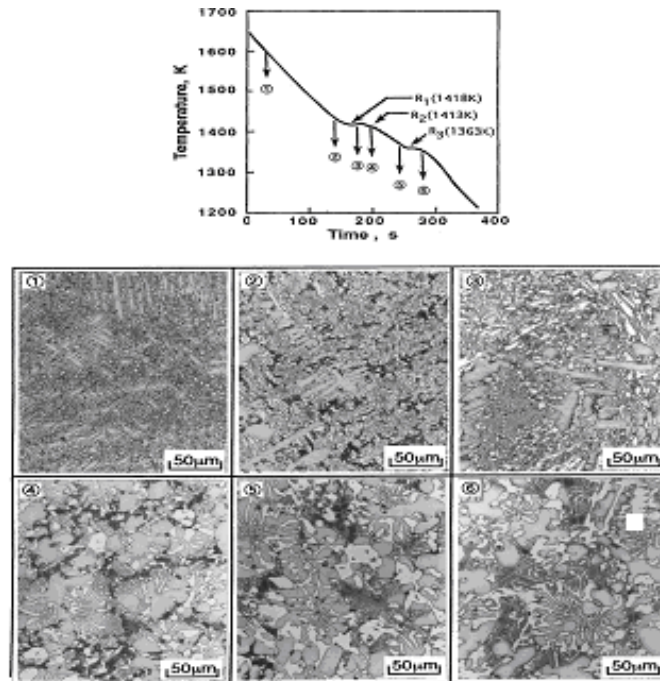


Figure 1.31. : Courbe d'analyse thermique (haut) et microstructures (bas) trempées pendant la solidification de l'alliage n°1 [11]

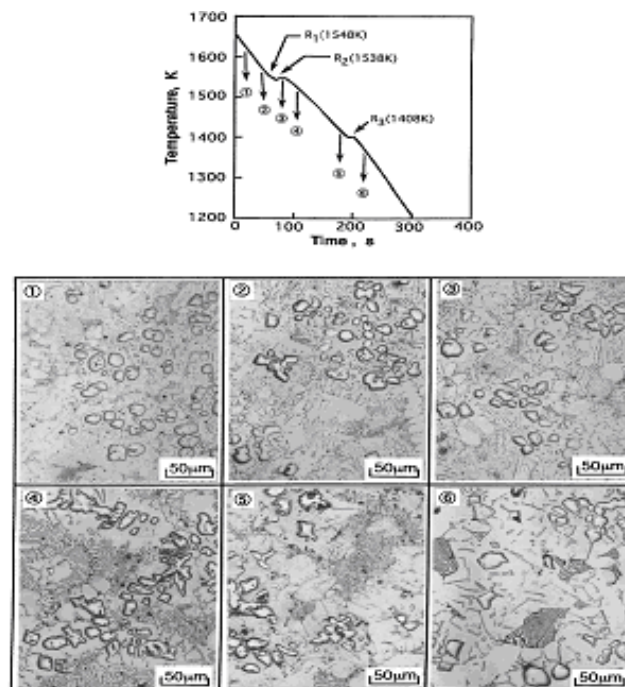


Figure 1.32. : Courbe d'analyse thermique (haut) et microstructures (bas) trempées pendant la solidification de l'alliage n° 2 [11]

La fonte titrant 17% de chrome a au contraire manifesté une perte de poids par abrasion plus élevée. Les chercheurs [11] ont attribué la faible perte de poids par abrasion de l'échantillon

sans chrome à la dominance de carbure MC dans la structure de cette fonte. Ce carbure est connu pour sa forte dureté par rapport aux autres types de carbures. La présence de carbure M_2C , carbure classé après le carbure MC du point de vue dureté, avec un taux considérable en tungstène en est une deuxième cause de faible perte de poids de cette fonte après usure par abrasion [28]. Ces carbures se trouvent dans la matrice et lui confèrent des propriétés élevées issues de leurs fortes duretés même si la matrice est perlitique.

Il est bien connu que les fontes à forte teneur en chrome sont très sollicitées pour les applications nécessitant une meilleure résistance à l'usure [57, 58, 59]. Ces matériaux allient de bonnes propriétés de moulage et de résistance à l'usure. Cette combinaison de propriétés est le résultat de la microstructure de solidification qui consiste en des dendrites d'austénite ainsi qu'une fraction volumique d'eutectique composé d'un réseau de carbures M_7C_3 interpénétrés dans la matrice austénitique [60]. Cette austénite, peut être partiellement ou totalement retenue métastable à température ambiante suite à la présence des éléments d'alliage, qui constituent la conséquence d'une faible cinétique de précipitation des carbures secondaires. C'est dans ce sens que les pièces moulées subissent un traitement thermique en vue de déstabiliser l'austénite. Ce traitement consiste en une précipitation de carbures secondaires à température constante suivie d'un revenu [61]. La précipitation de perlite, des carbures sphéroïdaux ainsi que de ferrite doit être évitée durant le traitement thermique afin d'atteindre une résistance à l'abrasion maximale. La précipitation de cémentite ou de graphite, doit aussi être évitée pendant la solidification car ils induisent une chute de la résistance à l'abrasion des pièces moulées [62].

La compréhension du processus de solidification est une tâche essentielle lorsqu'on projette d'introduire un nouveau produit dans le marché. Les fontes à haute teneur en chrome contiennent plusieurs éléments d'alliages tels que le carbone, le molybdène, le chrome, le silicium et le manganèse ainsi que d'autres éléments se trouvant involontairement comme impuretés lors du processus de fusion des matières premières. La maîtrise ainsi que la compréhension de formation des microstructures de solidification consistent en fait en une lourde tâche. Les premiers travaux étaient basés sur l'analyse du système binaire Fe-C stable et métastable, sur le système Fe-Cr-C ainsi que sur le système quaternaire Fe-Cr-Mo-C [10,63]. Les développements récents des bases de données thermodynamiques, ont pu permettre le calcul des propriétés d'équilibre des systèmes à plusieurs éléments. La solidification a pu être déduite en permettant une comparaison directe entre les résultats expérimentaux et calculés [54].

Des calculs thermodynamiques de solidification, dans le système Fe-Si-Cr-C, moyennant l'approche CALPHAD [57] ont été utilisés pour l'interprétation de la microstructure de solidification des fontes à haute teneur en chrome, contenant de forte teneur en silicium. De ce fait, plusieurs alliages à différentes teneurs en chrome et en silicium ont été étudiés. Pour la réalisation de cette étude, les alliages ont été coulés dans des moules instrumentés pour une analyse thermique conventionnelle. Par la suite, le chemin de solidification a été modélisé par le module thermocalc suite auquel la température et le caractère des transformations observées ont été déterminés. Les résultats obtenus ont montré qu'il existe une bonne correspondance entre les microstructures trouvées et celles prédites.

Dans une recherche basée sur l'identification des phases d'une fonte à 26.6% de chrome à l'état brut de coulée, les techniques de diffraction des rayons X ainsi que la microscopie électronique (MEB) ont été utilisées [64]. Les fontes à haute teneur en chrome sont basées sur le diagramme ternaire Fe-Cr-C [65, 66]. La microstructure d'une fonte contenant 26.6% de chrome est constituée, à l'état brut de coulée, de carbures durs du type $(Fe, Cr)_{23}C_6$ soutenus par une matrice austénitique (fig.1.33 a). Le fait que la matrice soit complètement austénitique dépend de l'homogénéité et de la vitesse de refroidissement. Cette étude a montré, que lors de la formation des carbures, un appauvrissement localisé en carbone a lieu dans les frontières carbures - matrice (fig.1.33 b).

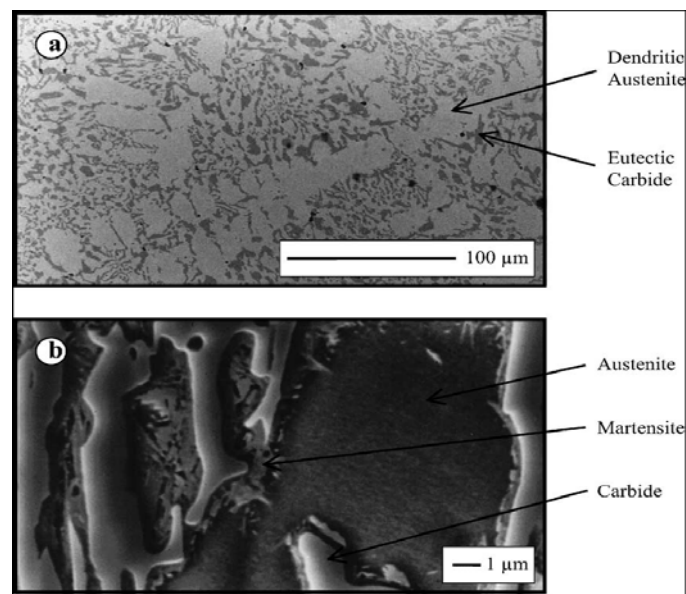


Figure 1.33. : a : micrographie MEB montrant une structure dendritique brut de coulée d'une fonte blanche ; b : micrographie MEB à fort grossissement montrant la martensite entourant le carbure eutectique [64]

La présence de l'austénite primaire, austénite eutectique et carbures eutectiques a été confirmée par la diffraction des Rayons X et la microscopie MEB dans cette fonte. De plus, la microscopie MEB a montré la présence de zones appauvries en carbone et en chrome induisant une transformation de l'austénite en martensite (figure 1.33 b et 1.34). Cette étude a même montré qu'il existe une certaine corrélation entre la dimension des carbures et leur analyse chimique : à des carbures larges correspond une teneur en chrome élevée au niveau de leurs centres avec une certaine dispersion au niveau des résultats. Cette dispersion est due au fait que les phases prises en considération pour caractérisation n'ont pas été choisies selon une section bien définie mais au hasard. Il a été aussi déduit que la germination et la croissance des carbures eutectiques, qui se forment, consomment une quantité de carbone et de chrome contenus dans le liquide restant. Les carbures, qui précipitent par la suite, ont une teneur en chrome et des dimensions inférieures.

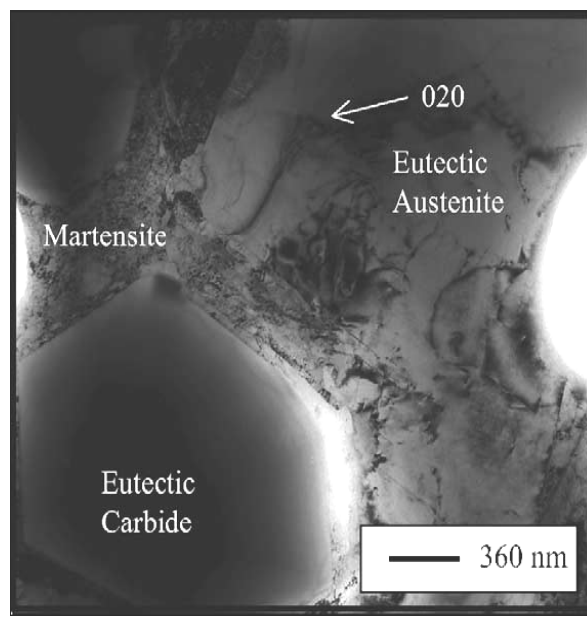


Figure 1.34. : Plage d'austénite eutectique avoisinant un carbure eutectique dans un échantillon brut de coulée [64]

Les données cristallographiques obtenues à partir des résultats de la DRX ont montré que l'austénite primaire a un paramètre de maille égale ' a ' = 0.361 nm et supérieur à celui de l'austénite eutectique (0.359 nm). Ceci est dû au fait que l'austénite primaire contient plus de chrome. Le paramètre de maille a donc tendance à changer en fonction de la teneur en chrome

surtout que ce dernier a un rayon atomique (0.125 nm) légèrement supérieure à celui du fer (0.124 nm).

H. Kasama et al. [67] ont comparé le comportement à l'usure ainsi que la microstructure d'une fonte obtenue par une technique appelée « spray forming » à celui d'une fonte blanche conventionnelle coulée dans du sable. La bibliographie a rapporté que ce type de procédé permet l'obtention de structure à grains fins equiaxes, une faible ségrégation et une faible dispersion de carbures secondaire [68-70]. Ces fontes sont obtenues par projection sous pression à une distance de 325 mm selon deux rapports gaz/ flux de métal égal à 0.12 et 0.23 respectivement. Les deux matériaux ont la même composition chimique (2.9% C et 22% Cr). La différence se situe uniquement dans le mode de refroidissement. Les chercheurs ont entrepris un traitement thermique selon les séquences de maintiens spécifiques suivants pour les deux types de matériaux afin d'éviter la présence de martensite dans la structure:

- Maintient à 950°C pendant 2h + refroidissement au four jusqu'à 400°C + maintient pendant 24h + refroidissement au four jusqu'à 150°C + chauffage jusqu'à 650°C + maintient pendant 4h + refroidissement à l'air.

La diffraction des rayons X utilisée pour les deux types de fonte a montré la présence de carbures M_7C_3 , de l'austénite et de la martensite dans la microstructure. Seulement pour le cas de la fonte conventionnelle, la microstructure se présente sous forme de carbures eutectiques M_7C_3 interconnectés dans une matrice dendritique constituée de martensite et d'austénite résiduelle (fig.1.35.a). La littérature [61] reporte que la structure des fontes dont la teneur en chrome varie entre 10 et 30% et la teneur en carbone entre 2 et 3,3% est constituée d'austénite et d'un eutectique (austénite + M_7C_3). La microstructure de la fonte pulvérisée, est par contre constituée de carbures fins aciculaires dispersés d'une manière homogène dans une matrice d'austénite et de martensite (fig.1.35.b) [67]. Dans les deux types de fontes, les carbures sont entourés de martensite. Après traitement thermique, aucun changement du point de vue fraction volumique de carbures n'a été remarqué. De plus, la diffraction X n'a révélé aucun changement du type de carbures. Cependant, un changement significatif de la matrice a lieu. La martensite a en fait disparu en la faveur de la formation de la perlite. Cette transformation est accompagnée d'une réduction de la dureté.

Comparativement à une fonte conventionnelle, les résultats de recherche ont noté une meilleure dureté expliquée par la présence de carbures fins M_7C_3 distribués d'une manière homogène dans une matrice douce composée d'austénite et de perlite. Néanmoins une

amélioration significative de la résistance à l'usure n'a pas été observée sur les fontes pulvérisées.

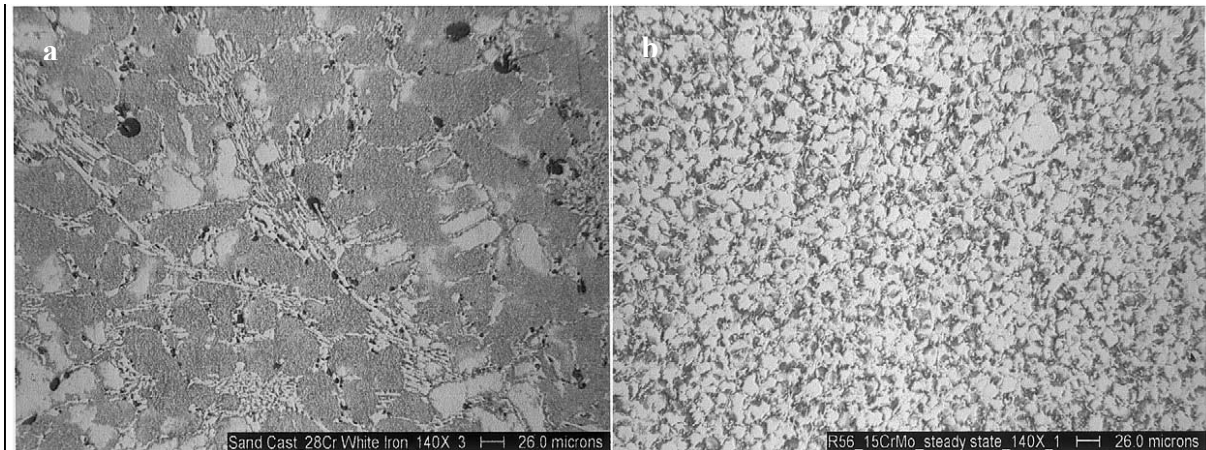


Figure 1.35.: a : microstructure du moulage en sable; b : microstructure de la fonte pulvérisée [67]

Dans le but de connaître l'effet du titane sur la morphologie des carbures primaires M_7C_3 des fontes à haute teneur en chrome hypereutectiques, une étude a été menée [33]. Les résultats visés sont la dureté et le comportement à l'usure. Sachant que ce type de fonte est principalement destiné pour les applications industrielles nécessitant une bonne résistance à l'usure par abrasion et par frottement. Les fontes, dans la plupart des cas étudiés, sont hypoeutectiques, leur teneur en chrome varie entre 10 et 30% et la teneur en carbone varie entre 2 et 3,3 % [71, 72]. Lorsque la teneur en carbone dépasse le point eutectique, on assiste à la formation de carbures primaires témoignant d'une composition hypereutectique de la fonte. Les fontes hypereutectiques sont généralement moins demandées pour ce type d'application suite à la présence de carbures primaires grossiers. Ces derniers ont une forte fraction volumique [73].

En vue de rendre possible l'utilisation de ces fontes dans le domaine industrielle, les chercheurs ont envisagé de produire une fonte hypereutectique avec des carbures primaires fins dans leurs microstructures [33]. Une approche d'affinage des carbures primaire a été entreprise avec l'addition de titane en tant que élément d'alliage. Cette étude, a rendu possible l'obtention de fonte hypereutectique avec des carbures primaires fins (fig.1.36). Durant la solidification, le titane forme son propre carbure, ce dernier joue le rôle de centre de germination des carbures primaires ce qui rend leur forme plus petite et par conséquent un comportement à l'usure meilleur.

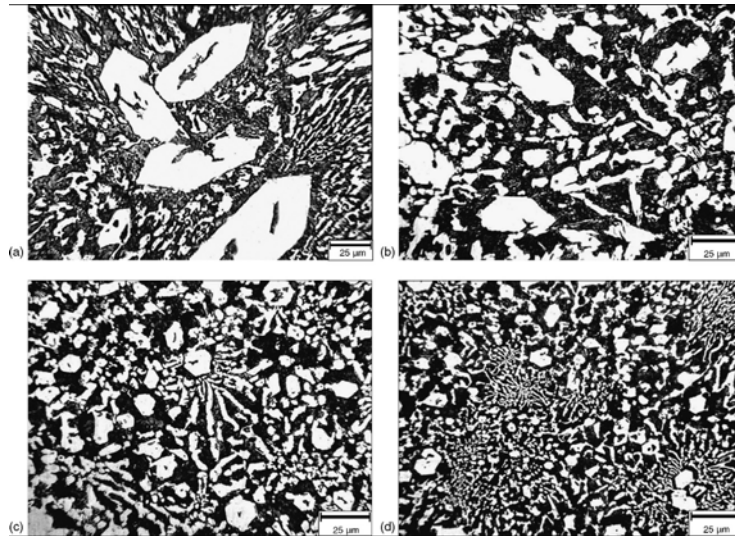


Figure 1.36. : Microstructures de fontes à haute teneur en chrome : a : sans addition de titane, b : avec 0.5% Ti, c : avec 1.0% Ti et d : avec 1.5% Ti [15]

Des tentatives pour améliorer le comportement à l'usure des fontes à haute teneur en chrome ont orienté les chercheurs à utiliser plusieurs éléments d'alliages tels que le vanadium, le tungstène, le titane et le niobium [74-76]. L'objectif de telles additions est d'atteindre quelques modifications au niveau de la structure des carbures eutectiques plus durs. Il est bien connu que l'amélioration de la ténacité des fontes blanches alliées ainsi que leur résistance à l'usure impliquent un affinement de la structure des carbures eutectiques en produisant des carbures plus fins et globulaires [77-78]. Des techniques telles que le refroidissement rapide ou bien une faible surchauffe ont été utilisées pour empêcher la croissance des carbures permettant la formation de carbures plus fins. Réciproquement, le refroidissement lent des moulages favorise la formation de dendrites avec des branches plus espacées; ceci conduit à une réduction du nombre de sites de nucléation d'eutectique et par conséquent permet le développement de carbures eutectiques plus large et plus grossier [79-80]. D'autres recherches, visant la modification de la structure des carbures eutectiques, ont été entreprises moyennant l'utilisation des éléments d'alliages tels que les terres rares, la silice et le bore ségréguant dans les interfaces matrices carbures [81-82]. Ces travaux ont eu des résultats limités. Les caractéristiques des carbures sur lesquels était basé ce travail pour améliorer la ténacité sont la fraction volumique, la dimension des carbures et les espaces inter carbures. A différents niveaux de résultats, ces recherches ont montré que la ténacité des fontes à haute teneur en chrome peut être améliorée en diminuant la proportion des carbures dans la microstructure, leurs dimensions, aussi en augmentant l'espace inter carbures et mener

finalement à une globulisation de leur morphologie. Les chercheurs par le biais de cette étude visent l'amélioration de la résistance à l'usure d'une fonte à 16% de chrome moyennant l'addition du titane comme élément d'alliage [13]. Plusieurs éléments d'alliage ont été essayés dans cette optique mais l'utilisation du titane a été limitée suite aux inconvénients ou difficultés rencontrées lors de la fusion et la coulée de l'alliage. Le titane est un élément qui s'oxyde très rapidement d'où des précautions spéciales doivent être prises surtout lors de l'utilisation d'un four de fusion à atmosphère non contrôlée.

Le titane est un élément fortement carburigène et forme un carbure à haute température. C'est la première phase qui se forme durant la solidification de l'alliage. Ceci veut dire, pour le cas des fontes hypoeutectiques, qu'une matrice proeutectique de bonnes performances d'usure renforcée par de petites particules de TiC (fig.1.37) pourrait se former à la fin du processus de solidification [13]. La présence de ces particules de TiC contribue donc à l'affinement de la structure surtout qu'elles jouent le rôle de centre de germination de la phase austénite. Vu la solubilité limitée du titane dans l'austénite, une couche riche en titane a tendance à se former au niveau de la périphérie des branches de dendrites de l'austénite. Cette augmentation de soluté provoque un refroidissement local qui favorise la croissance des particules. Le carbone nécessaire pour la formation de carbure provient facilement du métal liquide surtout que dans ces conditions sa diffusion est élevée.

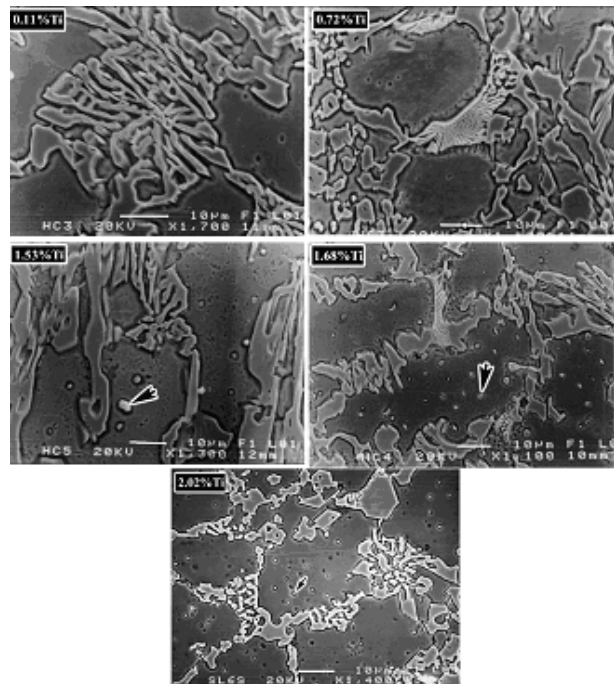


Figure 1.37. : Micrographie SEM montrant l'augmentation du taux de TiC en fonction de la teneur en titane (montré par des flèches) à l'intérieure de la matrice austénitique [13]

L'augmentation de la teneur en titane dans les fontes à haute teneur en chrome, provoque une variation du volume du carbure eutectique. Les chercheurs ont expliqué ceci par le fait que la formation précoce de carbure de titane, avant la formation de l'austénite primaire, consomme une partie du carbone contenu dans l'alliage, d'où, lors de la transformation eutectique la teneur en carbone serait moindre et le volume de carbures M_7C_3 attendu le sera aussi. Tous les éléments carburigènes à haut point de fusion se comportent de la même manière que le titane, nous citons le niobium, le vanadium, le tungstène,...etc. [83]. Les caractérisations effectuées sur les propriétés mécaniques de ces alliages ont montré que la dureté de la matrice augmente avec l'augmentation du titane dans l'alliage. Le titane peut aussi, en solution solide pour les teneurs élevées, contribuer à un renforcement de la matrice.

Les chercheurs ont étudié l'effet de l'addition systématique de titane jusqu'à une teneur de 2% dans une fonte titrant 16% de chrome et 2.5% de carbone. L'étude a été effectuée sur des échantillons de laboratoire préparés à partir de matériaux de haute pureté et contenant différentes teneurs en titane.

En plus de la microstructure, l'effet du titane a aussi été étudié sur la résistance à l'abrasion des fontes au chrome (15% Cr et 3% Mo) [34]. Dans cette étude, les chercheurs ont montré que l'effet du titane est significatif à partir de 0.38% et son utilisation n'est plus efficace à partir des teneurs supérieures à 1,5% [84] et qu'une amélioration de la résistance à l'abrasion de l'ordre de 30% est atteinte sur les échantillons brut de coulée. Le recuit des échantillons trempés a conduit à une chute de la dureté et de la résistance à l'abrasion. Il a aussi été reporté par d'autres travaux [85 et 86] que la présence de carbures massifs dans la microstructure est principalement responsable de la forte résistance à l'usure pour ce type de fonte. Comme il est aussi reporté, que la présence d'éléments fortement carburigènes a une influence très significative sur le comportement à l'usure.

Une résistance à l'usure élevée et un faible coût sont deux propriétés souhaitées pour les fontes non alliées. Seulement, ces dernières ont certaines caractéristiques qui affectent leurs propriétés en cours d'exercice. Une étude microstructurale est effectuée par J. A. Pero-Sanz et al [87] sur une fonte Ni-hard. Dans cette optique et en vue d'illustrer la caractérisation morphologique des fontes Ni-Hard hypoeutectiques, plusieurs compositions sont sélectionnées avec des teneurs en chrome égales à 2, 10, 17, et 29% avec aussi un rapport Cr/C décroissant. Les échantillons sont coulés dans des moules en sable en forme cylindrique. L'étude a porté sur le suivi de la solidification de chaque alliage selon le système Fe-Cr-C. A l'issue de ce travail, les chercheurs ont soulevé le risque de justifier le comportement

mécanique de ces fontes en se basant uniquement sur la composition chimique et une caractérisation métallographique générique basée uniquement sur la nature des constituants de la matrice ou bien sur la morphologie des carbures.

Les chercheurs ont aussi montré qu'on ne peut pas ignorer d'autres facteurs déterminants tel que la température de coulée, la morphologie microstructurale des constituants : colonnaires ou equiaxes qui sont beaucoup conditionnés par la manière dont est évacuée la chaleur latente de solidification du moule. Le facteur dimension du composant microstructural a aussi été jugé important vis-à-vis de la cinétique de solidification, la ségrégation pendant la solidification et les transformations à l'état solide. Tous ces facteurs sont responsables de la matrice austénitique associée aux constituants bainitiques et perlitiques et aussi à l'austénite résiduelle.

Les carbures secondaires jouent un rôle décisif quant aux propriétés mécaniques des fontes traitées [88]. Dans le but d'élucider les transformations qui ont lieu lors du traitement thermique, des fontes à hautes teneurs en chrome, une composition titrant 16Cr-1Mo-1Cu est étudiée [89]. Les résultats issus de ce travail ont montré qu'à l'état brut de coulée, la microstructure est composée d'un réseau de carbures eutectiques du type M_7C_3 et d'une matrice austénitique. La micrographie (fig.1.38) montre que les carbures eutectiques sont entourés par une couche d'attaque sombre et épaisse. A haute résolution, dans cette plage, il s'est avéré qu'entre les carbures eutectiques et l'austénite existe une transformation à petite échelle de l'austénite en martensite suite à un appauvrissement local en chrome et en carbone. Après un traitement thermique pendant 0.5 heure et à 1000°C, l'observation micrographique a montré la présence de précipités de petites dimensions dans la matrice. Ce sont des carbures secondaires de dimension uniforme, distribués de manière homogène et localisés dans les grains d'austénite de l'échantillon de la fonte traitée (fig.1.38).

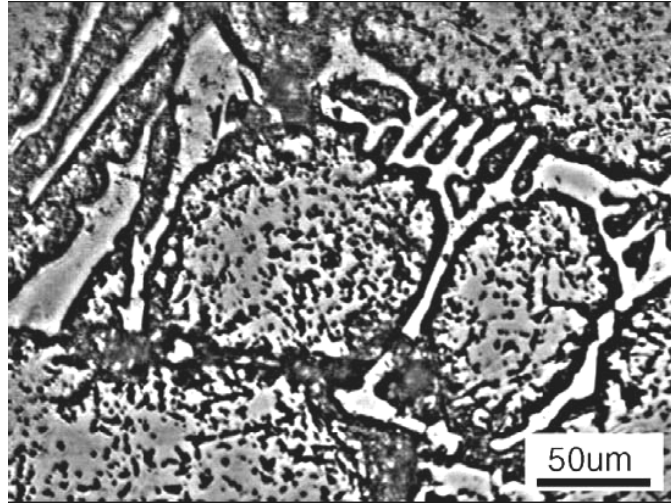


Figure 1.38. : Micrographie d'une fonte à haute teneur en chrome après traitement thermique de déstabilisation (0.5 h, 1000 °C) [90]

Moyennant les données de la diffraction X, il a été montré que comparativement aux échantillons bruts de coulée, les fontes traitées présentent un taux élevé de martensite avec une faible quantité d'austénite résiduelle. Dans les échantillons bruts de coulée, le taux de carbures secondaires se trouve à une faible concentration à un point qu'ils ne sont pas décelables par les techniques d'analyses. Ils deviennent évidents après traitement thermique, il s'agit des carbures M_7C_3 et $M_{23}C_6$. La DRX a montré que le paramètre de maille de la martensite a diminué de 0.2874 nm à 0.2869 nm, ceci est expliqué par le fait du changement de la concentration en éléments d'alliage et en carbone qui a eu lieu suite au processus de précipitation. La précipitation des carbures secondaires à partir de l'austénite résiduelle, rend celle-ci instable et provoque une augmentation de la température M_s . Ainsi pendant le refroidissement, à la température ambiante, l'austénite résiduelle se transforme en martensite. Le maintien à 1000°C pendant 0.5 heure permet une précipitation significative de carbures secondaires selon une morphologie cubique de dimension approchant environ 100 nm. La microscopie électronique à transmission a révélé que ces carbures sont du type $M_{23}C_6$ de morphologie cubique avec une relation cristallographique avec la matrice. Ceci indique clairement que ce carbure est précipité à partir de la matrice austénitique. D'autres investigations sur la même plage révèlent la présence d'autres précipités de carbures du type $M_{23}C_6$ de morphologie différente et fine. Ce dernier carbure ne présente aucune relation coplanaire avec la matrice mais une relation coplanaire avec la martensite fraîchement formée. La présence de carbures $M_{23}C_6$ de morphologie grossière n'a pas été reportée dans les fontes à haute teneur en chrome après traitement thermique. La précipitation de tels carbures

doit avoir eu lieu lors du refroidissement de 1000°C à la température ambiante. L'austénite hyper déstabilisée se transforme en martensite, d'où les carbures $M_{23}C_6$ de morphologie grossière n'ont pas une relation d'orientation avec la matrice. Cette recherche a montré qu'après une prolongation du maintien à une heure, les carbures $M_{23}C_6$ précédemment précipités paraissent se transformer en M_7C_3 et leur morphologie change aussi du cubique à une morphologie en forme de tige. Les recherches ont montré que cette transformation in situ ne progresse pas complètement. Un maintien prolongé de 4 heures à 1000°C a montré que des carbures $M_{23}C_6$ continuent à exister avec des carbures M_7C_3 de forme allongée [90-92]. Comme la fonte étudiée contient 1% de molybdène, les techniques de recherche entreprises n'ont pas révélé la présence de carbures MoC ou bien Fe_2MoC . Le molybdène doit exister uniquement en solution solide dans la matrice et n'a donc pas subi de précipitation. Il est aussi possible qu'il existe en faible teneur qu'il n'était pas possible de le déceler.

Cette même recherche a montré que lorsque la fonte étudiée a été portée à 580°C pendant 10 heures, une précipitation accrue de carbures $M_{23}C_6$ grossier a eu lieu. Cette étude a montré que l'augmentation du temps de maintien à 20 heures a permis une transformation in situ des carbures $M_{23}C_6$ en M_3C . Pendant cette transformation la matrice se transforme en perlite.

Les chercheurs, sur la base du diagramme de phase, ont expliqué que le carbure $M_{23}C_6$ est thermodynamiquement instable et que le carbure M_7C_3 est la phase stable dans les alliages avec une teneur en chrome variant entre 15 et 20%. Cependant, l'état $M_{23}C_6$ est tout simplement une phase de transition. Cette étude a reporté que lors du traitement à 1000°C le carbure $M_{23}C_6$ s'est transformé en carbure M_7C_3 , par contre pour le traitement à 580°C le carbure $M_{23}C_6$ s'est transformé en M_3C . L'explication de ce résultat est attribuée à la stabilité thermodynamique relative des carbures M_7C_3 et M_3C pour les deux températures de traitement thermiques.

Dans une autre étude portant sur l'effet de la teneur en manganèse et la section des moulages sur les propriétés mécaniques des fontes contenant 17 à 19% de chrome, Kichore et al. ont reporté que les échantillons à 5% de manganèse manifestent une résistance à l'usure et une dureté meilleures que ceux titrant 10% de manganèse [92]. Les meilleures duretés et résistances à l'usure sont obtenues pour les échantillons ayant une forte fraction volumique des carbures dans la matrice. Les alliages utilisés titrent entre 5 et 10% de manganèse. Ils sont moulés dans des moules métalliques de différentes dimensions (12 mm, 24 mm et 40 mm), trempés puis revenus. L'utilisation de ce type de moule favorise la rapidité de la vitesse de refroidissement d'où des carbures primaires de type globulaire se forment à la surface en contact avec le moule. Leur présence améliore le comportement à l'usure [93]. Des essais

d'usure sont entrepris pour caractériser la résistance à l'abrasion et à l'érosion de ces fontes. Cette étude a montré que les échantillons brut de coulée de faible section, comparativement à ceux de section supérieure manifestent des carbures fins et globulaires et par conséquent une dureté et une résistance à l'usure élevées.

Aussi pour une teneur en manganèse donnée, la résistance à l'usure est moindre pour les échantillons à faibles sections (fig.1.39). Le traitement thermique a favorisé une sphéroïdisation des carbures, ce qui contribue à une élévation de la dureté et de la résistance à l'usure par rapport à l'état brut de coulée. L'addition du manganèse permet une stabilisation de l'austénite [94].

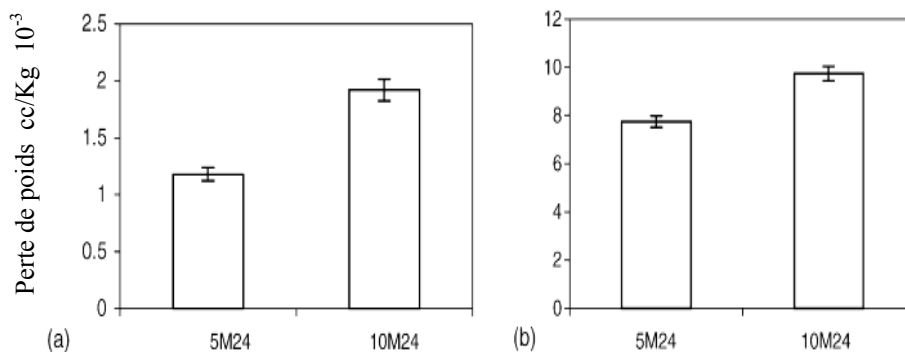


Figure 1.39. : a : Perte de poids par abrasion d'une fonte brute de coulée contenant 5% et 10% Mn ; b : Perte de poids par frottement d'une fonte brut de coulée contenant 5% et 10% Mn [92]

La recherche et le développement des fontes blanches faiblement alliées destinées à l'usure ont été assez négligées pour leurs faibles ténacité et résistance. La technique des terres rares a été introduite pour développer des nuances de fontes blanches faiblement alliées résistant à l'usure et de faible prix de revient [95-97]. Ma Qian et al. ont entrepris une étude sur le comportement à l'abrasion et à l'impact des fontes blanches faiblement alliées [98]. Les fontes étudiées présentent dans leurs microstructures des carbures eutectiques de différentes morphologies. Les résultats issus de cette recherche ont révélé que la perte de poids moyenne augmente en fonction de l'augmentation de la fraction volumique du réseau de carbures eutectiques et que la proportion favorable de fraction volumique des carbures eutectiques, dans les fontes blanches faiblement alliées destinées à l'abrasion et à l'impact, doit être de l'ordre de 10% [98]. Sous l'effet de l'usure, le réseau de carbures eutectiques se trouve sujet à de forts impacts répétitifs avec les particules abrasives. L'intrusion de ces dernières à l'intérieur de la surface subissant l'usure provoque des microcracks. Des essais d'indentation

statiques ont révélé qu'une déformation plastique locale occasionnée par l'intrusion ou l'impact des particules abrasives doit provoquer une fissuration du réseau de carbures eutectiques situés dans son voisinage.

La méthode conventionnelle de transport des boulettes, dans le domaine de la réduction directe, ne permet pas un gain d'énergie dans le four de fusion. Le préchauffage des matières premières n'est pas aussi une méthode économique. Ainsi une tentative d'augmentation de la température des matières a été entreprise moyennant une méthode pneumatique de transport des boulettes permettant de maintenir la température des boulettes à 500°C. Il s'agit d'un pipe en acier inox dont l'intérieur est recouvert d'une couche de fonte à fortes teneurs en carbone (3.8-5.17%) et en chrome (18-30%) tel que montré par la figure 1.40. Ce moyen de manutention doit être approprié pour résister aux conditions d'érosion et d'impact causées par les boulettes et la température.

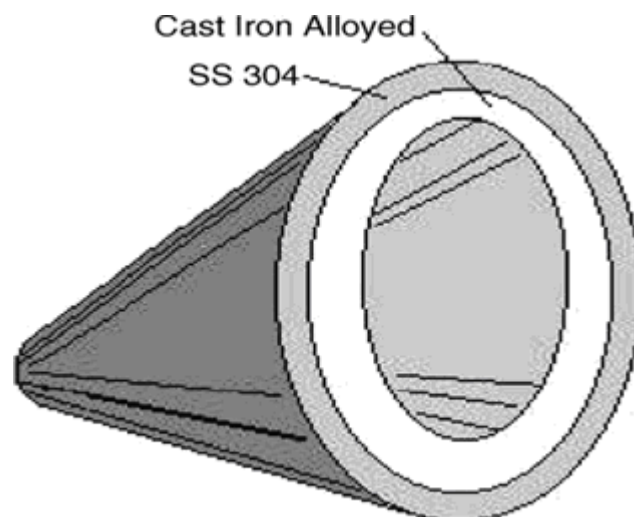


Figure 1.40.: Section transversale du pipe servant pour le transport de boulettes pré-réduites [3]

Ainsi huit compositions de fontes blanches expérimentales sont produites et ont été sujettes à des caractérisations situant leurs comportements en cours de transport des boulettes pré-réduites. Trois paramètres ont été étudiés, il s'agit du rapport C_{rE}/C_E , de la teneur en molybdène ainsi que celle en vanadium et titane [3].

Les valeurs équivalentes de chrome et en carbone ont été calculées selon les formules suivantes :

$$C_E = C + 1/6 Mn + 1/5(Cr + Mo + V) + 1/15(Si + Ni + Cu)$$

$$Cr_E = Cr + Mo + 1.5Si + 0.5Nb.$$

Les micrographies de ces huit échantillons sont présentées par la figure 1.41. Elles révèlent la présence de carbures proeutectiques de forme allongée ainsi que la nature hypereutectique des échantillons. Les essais d'usure ont révélés que les échantillons à forte teneur en molybdène sont ceux qui manifestent une usure élevée et que cette caractéristique dépend de la microstructure du matériau.

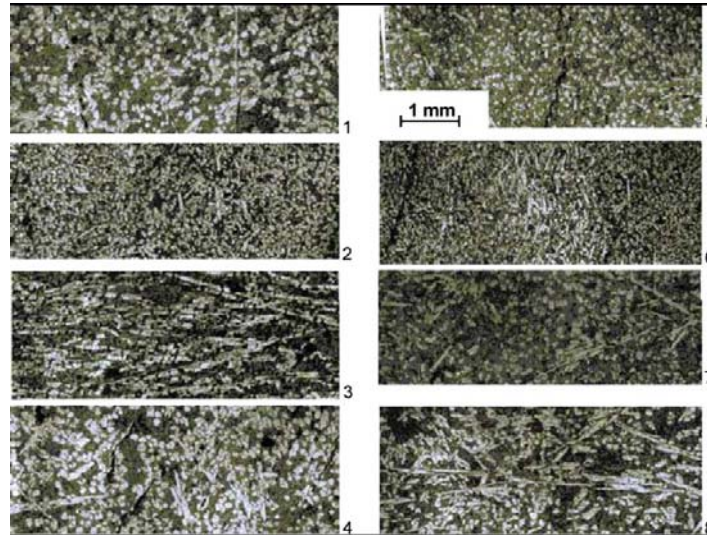


Figure 1.41. : Micrographies optiques des huit échantillons de fontes [3]

L'examen des échantillons ayant subi l'usure a montré que la plupart de la perte de matériau est issue de l'agrégat eutectique entourant les carbures pré-eutectiques (fig.1.42).

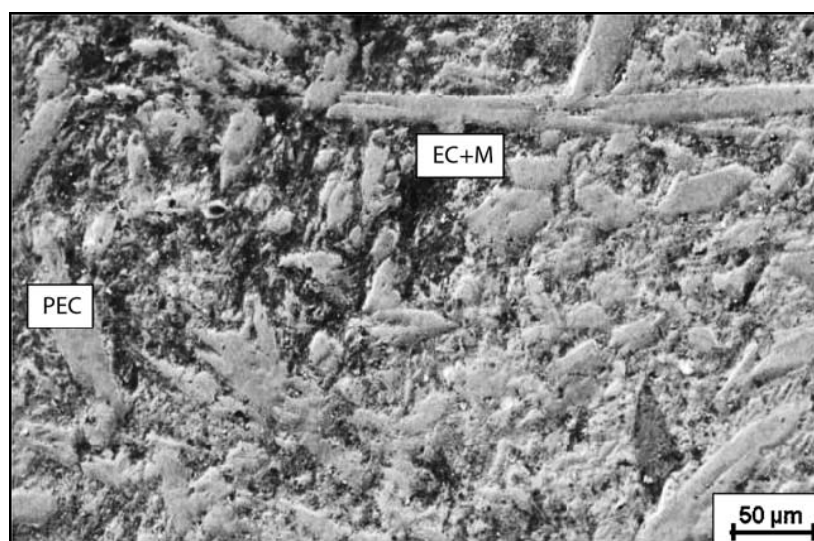


Figure 1.42. : Micrographie optique montrant les endroits de perte de matière

La microstructure doit être constituée d'une combinaison de carbures eutectiques finement dispersés avec des carbures proeutectiques relativement grossiers ou de différentes dimensions. La diminution de la résistance à l'usure provoquée par l'addition du molybdène est due à la formation précoce de carbures proeutectiques. De plus l'augmentation du taux (V+Ti) est bénéfique car elle permet d'améliorer la résistance à l'érosion suite à une meilleure distribution des carbures proeutectiques.

Les fontes à haute teneur en chrome, utilisées dans le domaine des phosphates ont aussi été prises en considération à l'échelle de laboratoire en vue de palier au problème de corrosion provoqué par les conditions acides rencontrées au niveau des industries de phosphates américaines [51]. Les boulets de broyage utilisés et le transporteur mécanique, démunis de couche de passivation protectrice, sont soumis à un environnement corrosif. Ces conditions ont eu un impact négatif sur la production et sur le processus comme il induit des coûts supplémentaires et une contamination du produit. Les chercheurs, pour palier à ce problème, ont essayé d'introduire un matériau résistant à l'usure. D'un autre côté, des tentatives basées les paramètres de marche tel que le temps de broyage, le PH de la solution, vitesse de rotation des broyeurs et la charge utilisée ont été prises en considération en vue d'étudier les interactions entre les différentes variables et d'identifier les conditions optimales générant une vitesse d'usure minimale. Il a été déduit qu'il existe une relation linéaire entre la perte de masse de la fonte à haute teneur en chrome et la durée de broyage. Le PH a l'effet le plus significatif sur la résistance à l'usure.

Une étude des propriétés microstructurales et mécaniques a été entreprise sur des composés eutectiques Fe-Cr-C à base de chrome moyennant la technique de solidification unidirectionnelle dans le but de générer un nouveau type de carbures [68]. Les fontes à haute teneur en chrome sont bien connues pour leurs excellentes résistances à l'abrasion et à l'oxydation mais elles ne sont pas recommandées pour les applications à des températures élevées (supérieures à 850°C) suite à leur faible résistance. Les recherches effectuées sur le diagramme Fe-Cr-C ont montré que le carbure M_7C_3 tend à se développer selon une forme en aiguilles qui est responsable de la haute résistance du matériau. Ces études, basées sur la solidification selon la méthode de solidification unidirectionnelle, ont identifié des morphologies de structure cellulaire, eutectique, dendritique et primaire. Parmi toutes ces structures, le type eutectique a été jugé être le plus résistant (2200 Mpa pour une fonte à 30% Cr et 2,8% C). Cette structure peut aussi être renforcée par l'addition de Ce et du Ti ainsi que d'autres éléments. D'autres recherches effectuées dans cette même optique ont montré que les carbures M_7C_3 peuvent avoir une résistance plus grande s'ils sont directionnellement alignés.

Des travaux effectués sur l'effet de l'orientation des carbures sur la résistance à l'abrasion [99] ont aussi révélé l'importance de l'orientation des carbures M_7C_3 sur la résistance à l'usure d'une fonte à forte teneur en chrome tout en soulignant que lorsque les longs axes des carbures sont orientés perpendiculairement à la surface d'usure, le matériau est plus résistant. La technique de solidification unidirectionnelle a été réalisée dans un four du type bridgman. La fusion a eu lieu par résistance électrique. Le refroidissement est réalisé de telle manière que la solidification ait lieu selon un sens imposé. Comparativement à une fonte conventionnelle, l'eutectique se développe d'une manière uniforme dans toutes les directions et la morphologie finale est une forme qui s'apparente à une forme de fleur. Par contre dans le cas de la solidification unidirectionnelle, l'eutectique se développe préférentiellement dans le sens opposé au gradient de température induisant ainsi l'apparition d'une structure en forme de fibres. Cette étude a montré que lorsque les fontes destinées à l'usure se solidifient selon une direction imposée, elles génèrent dans leur microstructure des carbures orientés parallèlement au gradient de température. Cette disposition est en la faveur des propriétés d'usure de ces fontes. Cet état se trouve affecté par la présence de carbures primaires lorsque les fontes sont légèrement hypereutectiques. Une composition proche de l'eutectique est la plus recommandée pour ce type de cas. Les phases de carbures primaires doivent être évitées car ils affectent la structure fibreuse et par conséquent la résistance du matériau.

C. Cetinkaya [5] a indiqué que le rapport Cr/C a une influence notable sur la résistance à l'usure des fontes à haute teneur en chrome. A un rapport Cr/C élevé correspond une forte prédisposition à l'usure. La présence des éléments d'alliages tel que le nickel et le molybdène affecte positivement la résistance à l'usure de ce matériau. Ainsi, la résistance à l'usure ne dépend pas uniquement d'un seul facteur mais aussi de la composition chimique, la microstructure et de la charge utilisée lors de l'usure. L'étude a porté sur différentes compositions de fontes blanches utilisées pour la fabrication des ailettes de turbines. Les essais d'usure sont effectués sous différentes charges, différentes durées de l'essai et à une vitesse constante. Les déductions tirées de cette étude montrent l'influence du type de la matrice sur le comportement à l'usure. D'où le rôle important qu'elle joue pour maintenir les carbures à leurs places lors des sollicitations d'usure. Lorsque la matrice est ferritique, elle se détache plus facilement et les carbures restants, qu'elle soutenait, subissent une fracture suite aux tensions répétées. Les matrices perlitiques ne sont pas aussi recommandées pour ce type de sollicitations parce qu'elles ont une faible résistance à l'usure. Sous les mêmes conditions, la matrice martensitique manifeste un comportement deux à trois fois meilleure que celles citées auparavant. De ce fait, pour avoir de haute résistance à l'usure et de ténacité, il est

impératif que des carbures et une matrice bien définie doivent constituer la microstructure des fontes blanches destinées à l'usure. Le meilleur choix pour la matrice est une martensite à haut carbone durcie par des carbures secondaires. Une austénite durcie par traitement thermique peut aussi remplir ces conditions.

Une comparaison entre l'usure de certains alliages ferreux (acier au carbone, aciers faiblement alliés, aciers fortement alliés et fontes au chrome et des aciers inox austénitiques) dans des conditions industrielles et des conditions de laboratoire a été menée par le centre de recherche Albanais et le département d'énergie américain. Il a été montré, par cette étude, que l'utilisation de la dureté comme méthode de prédiction du comportement à l'usure des matériaux, doit être prise avec précaution [8]. Il est évident que la dureté constitue une bonne première indication de résistance à l'usure par abrasion. Seulement, certains matériaux se comportent parfaitement à l'usure et ne génèrent pas une perte de poids considérable mais pas autant lorsqu'ils sont soumis à d'autres types de sollicitations quand d'autres propriétés contrôlent la vitesse de l'usure. Le mode d'usure, devient ainsi complexe car il fait intervenir l'impact et le frottement. Certaines fontes à haute teneur en chrome, en cours de service perdent de leurs carbures suite aux différents impacts et stress. Ces carbures se détachent de plus en plus par abrasion. Cette recherche a montré que si les essais d'usure de laboratoire peuvent aider à proposer des matériaux performants. Rarement, ils peuvent être capables d'identifier ceux qui peuvent fournir des résultats optimaux pour une sollicitation particulière à l'usure. La température, l'humidité, la vitesse, le type et la dimension des particules abrasives influencent l'usure abrasive [100].

En vue de connaître l'effet de la fraction volumique sur la résistance à l'usure des fontes à haute teneur en chrome, plusieurs matrices ont été testées sur un broyeur à boulets de laboratoire. Pour effectuer cette recherche, une série d'essais d'usure a été envisagée en variant le taux de carbures ainsi que le type de matrice de la fonte, en utilisant deux minerais (phosphate et hématite) et un sable siliceux comme matières abrasives [101]. Les compositions de fontes sélectionnées titrent une fraction volumique de carbures variant entre 13 et 40%. Elles couvrent ainsi les gammes de fontes commercialisées. Une matrice d'acier similaire à celle d'une fonte typique à haute teneur en chrome, a été introduite comme composition spéciale à 0 % de carbure. Il a été conclu que l'effet du taux de carbure sur la résistance à l'usure des fontes à haute teneur en chrome dépend de la sévérité du test d'usure. Les conditions sévères telles que imposées par le sable siliceux induisent une augmentation de la vitesse d'usure avec l'augmentation du taux de carbure dans la microstructure. Cette usure, a lieu par un premier arrachement de la matrice métallique suivi par un microcracking des

carbures. Dans les conditions moins sévères, telles le cas du broyage des minerais d'hématite ou de phosphate, les carbures protègent la matrice tout en empêchant son arrachement suite aux mécanismes de microarrachement. Dans ce cas, la vitesse d'usure diminue avec l'augmentation du taux de carbures en plus de la composition eutectique.

III. TECHNIQUES EXPERIMENTALES

III.1. Coulée des échantillons

Les échantillons utilisés dans cette étude sont préparés à partir d'une fonte alliée au Cr identifiée "fonte de base". Cette dernière est produite dans un four à induction industriel et destinée pour un produit fini utilisé dans plusieurs secteurs industriels où des sollicitations d'usure sont dominantes. La méthodologie adoptée pour l'introduction des éléments d'alliage consiste à couler des prises d'essais dans des creusets préchauffés préalablement, dans lesquels des proportions d'éléments carburigènes sont introduits avant la coulée en moule. L'objectif est de disposer de plusieurs échantillons de fonte au chrome à différentes teneurs en éléments d'alliage. La principale opération consiste à allier la fonte au chrome à différentes teneurs en manganèse. Par la suite, plusieurs autres éléments fortement carburigènes sont introduits avec le manganèse à une teneur égale à 0.5% chacun. Ces éléments, tout en étant tous à caractère carburigène, diffèrent entre eux du point de vue action sur la solidification, sur les propriétés de la matrice ainsi que sur la nature des carbures. Le tableau 2.1 illustre les différentes nuances étudiées dans ce travail.

Tableau 2.1. : Différentes nuances de fontes au chrome alliées étudiées

| n° échantillon | % élément d'alliage |
|----------------|---------------------|
| 1 | 0.5 Mn |
| 2 | 1% Mn |
| 3 | 1.5% Mn |
| 4 | 2% Mn |
| 5 | 2.5% Mn |
| 6 | 3% Mn |
| 7 | 0.5% (Mn+Mo) |
| 8 | 0.5%(Mn+V) |
| 9 | 0.5%(Mn+Nb+V) |
| 10 | 0.5% (Mn+Ti+V) |
| 11 | 0.5% (Mn+Nb+Mo) |
| 12 | 0.5% (Mn+Mo+Ti) |
| 13 | 0.5% (Mn+V+Mo) |
| 14 | 0.5% (Mn+Ti+Mo+V) |
| 15 | 0.5% (Mn+Nb+Mo+Ti) |

Les échantillons ont été coulés dans des moules en sable au silicate de soude. La figure 2.1 illustre le protocole expérimental utilisé pour l'obtention des échantillons destinés pour cette étude.

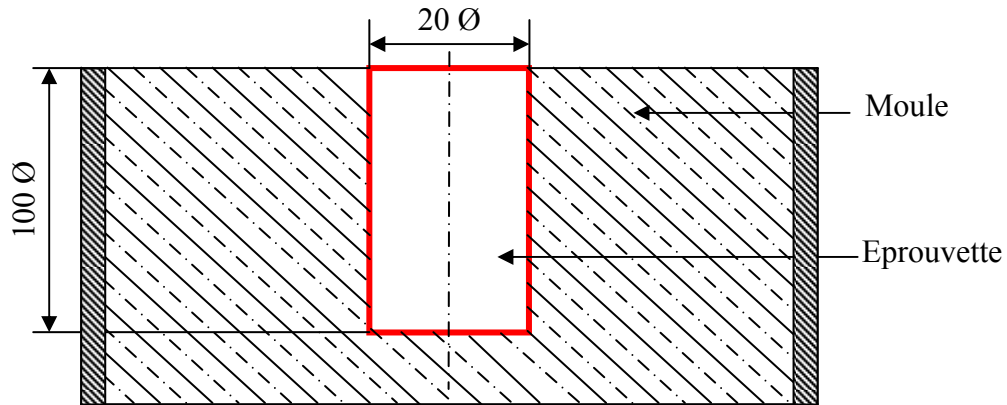


Figure 2.1. : Méthode de coulée des éprouvettes

III.2. Analyse chimique

L'analyse chimique de la fonte de base a été effectuée par spectrométrie (tableau 2.2). Il s'agit d'une fonte au chrome produite dans un four électrique à induction au niveau de la fonderie de Tiaret (ALFET).

Tableau 2.2 : Analyse chimique de la fonte de base

| C | Cr | Si | Mn | S | P | Mo |
|------|-------|------|------|------|-------|------|
| 2.31 | 15.01 | 0.87 | 0.77 | 0.08 | 0.031 | 0.02 |

III.3. Etude métallographique

III.3.1. Préparation des échantillons

En vue de faciliter l'observation des différentes phases microstructurales, les échantillons ont été préparés par polissage moyennant un jeu de disques abrasifs puis finalisés par l'utilisation d'une pâte diamantée en vue d'assurer un meilleur état de surface et de permettre une bonne observation métallographique.

III. 3.2. Observation métallographique

Les observations métallographiques ont été effectuées sur un microscope métallographique du type « LEIKA » (fig.2.2) équipé d'une caméra. Cette technique permet la visualisation sur écran PC des micrographies à différents grossissements allant jusqu'à 1200 fois.

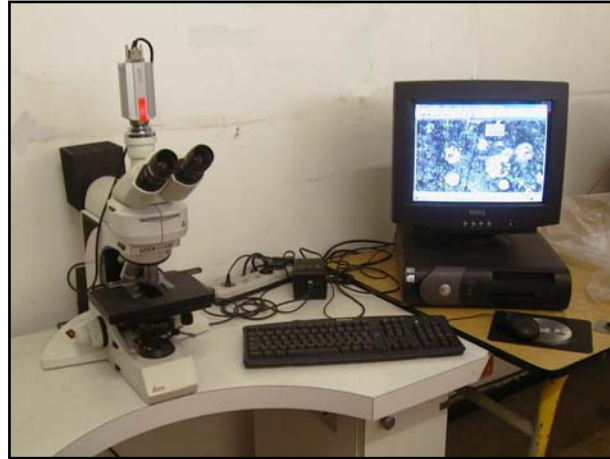


Figure 2.2. : Microscope optique type « LEIKA »

III.4. Traitement thermique

Deux types de traitement thermique sont envisagés. Il s'agit d'une trempe et d'un revenu. Dans ce travail, nous nous sommes limités aux traitements thermiques entrepris au niveau industriel. L'objectif est de conserver le maximum de conditions en ne changeant que la composition chimique via l'ajout de différents types d'éléments carburigènes.

III.4.1. Trempe

Ce type de traitement consiste en une austénitisation à 950°C et un refroidissement rapide à l'air comprimé (fig.2.3). L'austénitisation consiste à chauffer la fonte dans le domaine austénitique, à 950°C afin d'obtenir une matrice totalement austénitique avec une teneur en carbone assez homogène et définie. La vitesse de montée en température, la température d'austénitisation ainsi que le temps de maintien constituent des paramètres importants pour assurer une bonne dissolution des éléments et une obtention de la matrice austénitique.

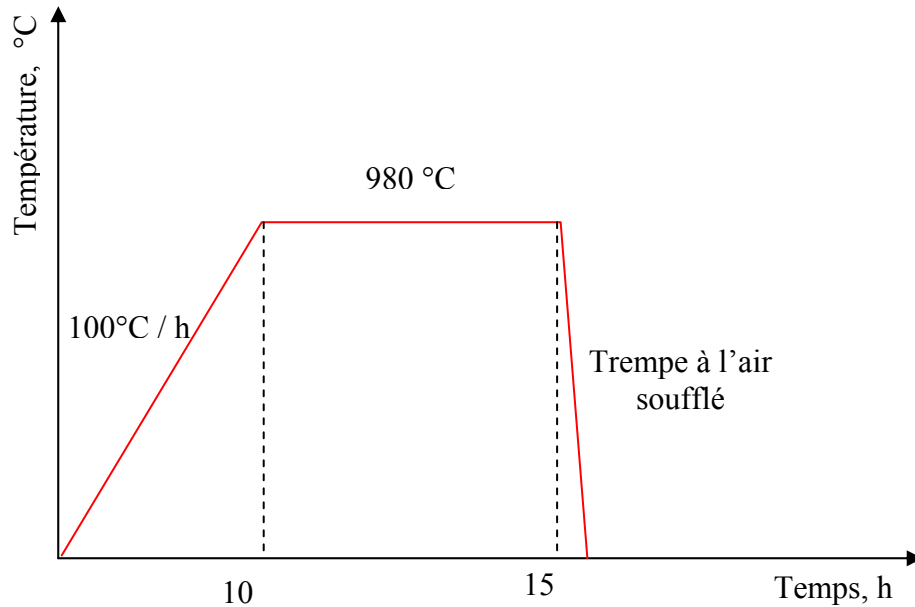


Figure 2.3. : Cycle de traitement thermique utilisé (trempe)

III.4.2. Revenu

Cet essai consiste à diminuer la dureté des fontes après traitement thermique dans un domaine de température inférieur à l'intervalle de transformation. Le revenu a lieu immédiatement après la trempe, afin de réduire les contraintes résiduelles, les risques de criquage et la quantité d'austénite résiduelle [1]. C'est un essai qui est basé sur un mécanisme de diffusion faisant intervenir le temps et la température. La figure 2.4 schématise le cycle de revenu employé pour les échantillons de fontes investiguées dans ce travail.

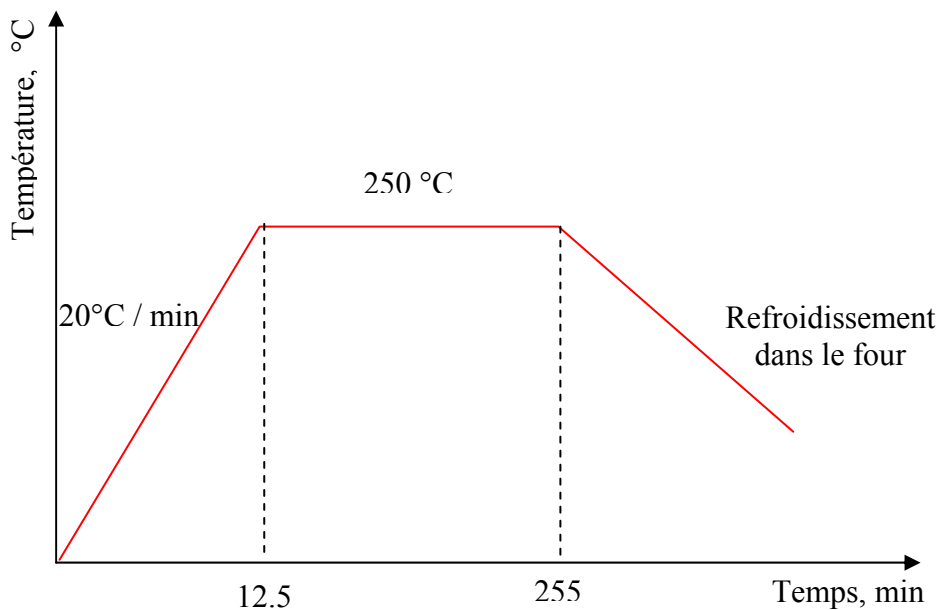


Figure 2.4. : Cycle du traitement de revenu

III.5. Microdureté

L'essai de microdureté est réalisé sur un microduromètre du type Roel ZHV₁₀ (fig.2.5). Il consiste à déterminer la microdureté des phases microstructurales (matrice et carbures eutectiques) en vue d'estimer le comportement en cours de service. La mesure de microdureté se fait sous de faibles charges. Elle permet une mesure de microdureté très localisée (sur environ 100 µm²). La mesure de dureté Vickers se fait avec une pointe pyramidale normalisée en diamant de base carrée et d'angle (En géométrie, la notion générale d'angle se décline en plusieurs concepts apparentés) au sommet entre face égal à 136°. L'empreinte a donc la forme d'un carré ; on mesure les deux diagonales d₁ et d₂ de ce carré. C'est d qui sera utilisé pour le calcul de la dureté. La force et la durée de l'appui sont également normalisées. La dureté Vickers est déterminée par la relation suivante :

$$\begin{aligned} H_V &= \text{Constante} \cdot \frac{(\text{Charge de l'essai})}{(\text{Aire de l'empreinte})} \\ &= 0,102 \cdot \frac{2F \cdot \sin\left(\frac{136^\circ}{2}\right)}{d^2} \\ &= 0,189 \cdot \frac{F}{d^2} \end{aligned}$$

Avec

$$\text{Constante} = \frac{1}{g} = \frac{1}{9,8066} = 0,102$$

$$d = \frac{d_2 + d_1}{2}$$

Où :

- H_V : dureté Vickers
- d₁ et d₂ : mesure de l'empreinte réalisée à 90° (2 diagonales du carrée de l'empreinte en mm)
- F : charge d'essai (N)

g : accélération de la pesanteur

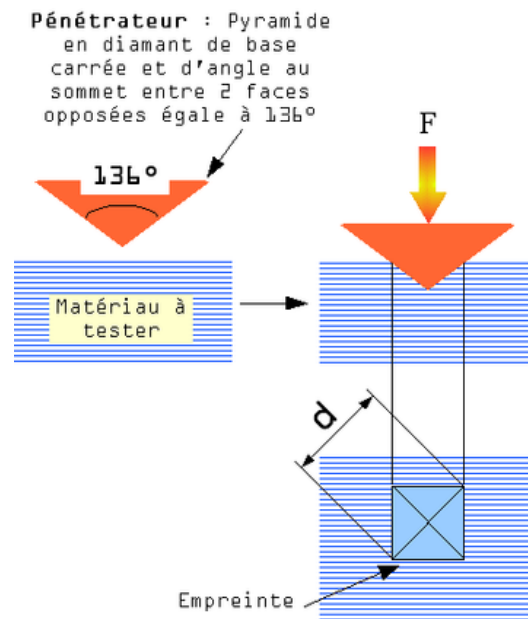


Figure 2.5. : Principe de mesure de la microdureté

III.6. Diffraction des rayons x

III.6.1. Généralités

Le phénomène des rayons X a été découvert par Max Von Laue (prix Nobel, en 1914) et longuement étudié par sir William Henry Bragg et son fils sir William Lawrence Bragg (prix Nobel commun en 1915). On sait que les rayons X sont diffractés par les réseaux cristallins des solides. Suivant l'angle d'incidence d'un faisceau de rayon X et la nature cristallographique du solide étudié, les rayons X diffractés viennent ensuite interférer de manière constructive ou destructive. La diffractométrie de rayons X est en fait une méthode d'analyse chimique. Elle est utilisée sur la matière cristallisée (minéraux, métaux, céramiques, produits organiques cristallisés), mais pas sur la matière amorphe (liquides, polymères, verres) [102, 103, 104]. Les échantillons utilisés pour la caractérisation DRX peuvent être sous forme de poudre ou solide. Le principe de la méthode consiste à bombarder des échantillons avec des rayons X et à retenir l'intensité de rayons X qui sont diffusés selon l'orientation dans l'espace par un détecteur qui fait le tour de l'échantillon.

La connaissance des angles θ et l'intensité des pics permettent l'obtention d'une série de valeur d $\{h, k, l\}$ qui constitue la signature d'un solide cristallisé. Comme les plans cristallographiques peuvent être repérés par les indices de Miller, on peut donc indexer les pics de diffraction selon ces indices. Cette méthode d'analyse permet de caractériser l'arrangement des couches d'atomes au sein de cristaux.

Pour des raisons pratiques, on fait tourner l'échantillon en même temps, ou éventuellement on fait tourner le tube produisant les rayons X. Les rayons X, comme toutes les ondes électromagnétiques, provoquent un déplacement du nuage électronique par rapport au noyau dans les atomes. Ces oscillations induites provoquent une réémission d'ondes électromagnétiques de même fréquence. Ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh.

La longueur d'onde des rayons X étant de l'ordre de grandeur des distances interatomiques (quelques angströms). Les interférences des rayons diffusés vont être alternativement constructives ou destructives. Selon la direction de l'espace, on aura un flux important de photons X, ou au contraire très faible. Ces variations selon les directions forment le phénomène de diffraction X. Les directions dans lesquelles les interférences sont constructives, appelées « pics de diffraction » peuvent être déterminées très simplement par la formule suivante, dite loi de Bragg (formule ci-après) et schématisée par la figure 2.6 :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda$$

Avec

- d = distance interréticulaire, c'est-à-dire distance entre deux plans cristallographiques ;
- θ = demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur);
- n = ordre de réflexion (nombre entier);
- λ = longueur d'onde des rayons X.

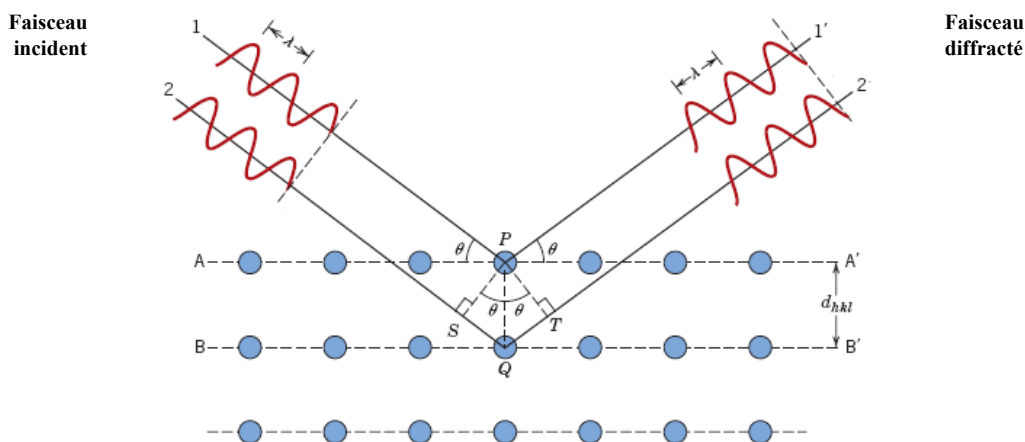


Figure 2.6. : Diffraction de rayons X par des plans d'atomes [105]

III.6.2. Principe d'identification des phases

L'idée d'utiliser la diffraction des rayons X pour identifier une phase fût développée au début du XX^e siècle de manière indépendante par Albert Hull [106] d'une part par Peter Debye et Paul Scherrer d'autre part. En raison de la guerre, la publication et la diffusion des journaux scientifiques étaient difficiles. Chronologiquement, c'est Hull qui publia le premier ses travaux, mais la méthode porte le nom de Debye et Scherrer.

Un matériau formé d'une phase cristalline donnée, va toujours donner lieu à des pics de diffraction. Ces pics constituent une véritable signature connue sous le nom de diagramme de diffraction. Il est donc possible de déterminer la nature de chaque phase cristalline au sein d'un mélange (mélange de poudre ou échantillon massif polyphasique), à condition d'avoir auparavant déterminé la signature de chaque phase. La détermination de cette signature peut se faire soit de manière expérimentale (mesure d'un produit pur dans des conditions idéales), soit par simulation numérique à partir de la structure cristallographique connue (structure ayant elle-même pu être déterminée par diffraction X). Cette signature est consignée dans une fiche sous la forme d'une liste de pics; la position en 2θ est convertie en distance interréticulaire d par la loi de Bragg, afin d'avoir une valeur indépendante de la longueur d'onde des rayons X (et donc du type de source de rayons X utilisée). L'intensité I de chaque pic est exprimée en pourcent %, parfois en pour mille ‰, 100 % (ou 1 000 ‰) étant la hauteur du pic le plus intense. On constitue ainsi des bases de données et le diagramme mesuré sur le produit inconnu est comparé de manière informatique à toutes les fiches des bases de données. La base de données la plus complète à l'heure actuelle (2009) est la Powder diffraction file (PDF) de l'ICDD (ex. JCPDS : Joint Committee on Powder Diffraction Standards, ex. comité E4 de l'ASTM), avec plus de 150 000 fiches.

Les diffractogrammes X obtenus sur les différents échantillons étudiés ont été enregistrés sur un diffractomètre Brucker D8 advance de géométrie ($\theta - 2\theta$) dit de Bragg-Brentano dans une gamme angulaire de $0 - 100^\circ$ en 2θ avec un pas de 0.02° . Le rayonnement utilisé est celui du cuivre dont la longueur d'onde $\lambda_{\text{CuK}\alpha} = 1.54056 \text{ \AA}$. L'ajustement des diffractogrammes a été effectué moyennant la méthode de Rietveld sur la base du programme MAUD (Material Analysis Using Diffraction).

III.6.3. Méthode de Rietveld

La méthode de Rietveld est une méthode d'analyse en diffraction des rayons X. Elle fut développée en 1969 par le cristallographe Néerlandais Hugo Rietveld. C'est une méthode sans étalon qui nécessite d'acquérir un diffractogramme sur une grande plage angulaire avec

une bonne précision. Il s'agit d'une mesure longue avec un faible pas [106]. La méthode de Rietveld consiste à simuler un diffractogramme à partir d'un modèle cristallographique de l'échantillon, puis d'ajuster les paramètres de ce modèle afin que le diffractogramme simulé soit le plus proche possible du diffractogramme mesuré. Selon les propriétés auxquelles on s'intéresse et le nombre de paramètres à affiner, le logiciel peut être plus ou moins complexe. Cette méthode permet d'affiner plusieurs paramètres tel que :

- Paramètre de maille;
- Taux de cristallinité;
- Forme des pics (Gaussien ou Lorentzien);
- Bruit de fond (polynôme à cinq degrés),... etc.

L'utilisation de la méthode de diffraction des rayons X est d'une grande importance pour l'analyse des solides cristallins [107]. Non seulement, elle révèle la nature de la structure tel que paramètre cristallin et type de structure mais elle permet aussi de révéler d'autres détails tel que l'arrangement des atomes dans le cristal, la présence d'imperfections, l'orientation, la grosseur des grains et des cristallites, la dimension et la densité des précipités.

III.6.4. Forme des pics

Pour simuler la forme des pics, on peut recourir à une fonction mathématique à priori sans signification particulière, une fonction gaussienne, ou une pseudo fonction de Voigt ou une fonction de Pearson et affiner la largeur H. Il existe autant de largeurs à affiner que de pics. La largeur des pics suit une loi dépendant de la position 2θ du pic. De ce fait, les largeurs de pics appartenant à une même phase peuvent être liées par cette loi dont les paramètres peuvent être affinés. La loi typique de diffraction X est

$$H(2\theta) = H_0 + \frac{H_1}{\cos \theta} + H_2 \cdot \tan \theta$$

Le profil des pics dépend de deux facteurs : le premier est lié à une fonction instrumentale ou autrement dit à l'appareil et le second aux défauts structuraux qui affectent la distribution de l'intensité. Ce dernier constitue le cœur des analyses microstructurales.

Lors des calculs, les paramètres du diagramme (longueur des raies, asymétrie, fonction de forme des raies, décalage de zéro, fond continu,...) ainsi que les paramètres structuraux (paramètre de maille, coordonnées atomique et facteur d'agitation,...) sont affinés de manières à minimiser la fonction S qui est représentée par la formule suivante :

$$S = \sum W_i (Y_i - Y_{ic})^2$$

Où:

- Y_i : intensité mesurée au $i^{\text{ème}}$ pas;
- Y_{ic} : intensité calculée au $i^{\text{ème}}$ pas;
- $W_i = 1 / Y_i$.

Pour la validation du modèle, l'ajustement des diagrammes calculés et expérimentaux peut être estimé à l'aide du facteur de profil R_{wp} (facteur de fiabilité pondérée). Cette erreur permet de juger la qualité du fit à chaque étape de l'analyse. Ce facteur devra s'approcher d'une valeur expérimentale R_e . Cette dernière reflète la qualité des données (statistique de comptage) :

$$R_{wp} = (S / \sum_i W_i Y_i^2)^{1/2}$$

et

$$R_e = (N - P) / \sum_i W_i Y_i^2$$

$$\chi^2 = R_{wp} / R_e$$

Où :

- N : le nombre de points du diffractogramme expérimental ;
- P : nombre de paramètres affinés.

A partir de ces deux facteurs, on peut définir habituellement le paramètre « goodness of fit » χ^2 qui doit tendre vers 1 au cours de l'affinement. On définit ainsi le facteur de Bragg (R_b) et le facteur de structure (R_f) :

$$R_b = \sum_{hkl} | I_{hkl}^{obs} - I_{hkl}^{cal} | / \sum_{hkl} I_{hkl}^{obs}$$

$$R_f = \sum_{hkl} | |F_{hkl}^{obs}| - |F_{hkl}^{cal}| | / \sum_{hkl} F_{hkl}^{obs}$$

Les valeurs R sont des indications utiles pour l'évaluation d'un modèle structural et de son affinement. Cependant, le critère le plus important pour juger de la qualité d'une analyse Rietveld est l'accord entre le diagramme expérimental et le diagramme calculé. Par conséquent, tout résultat impliquant une étude Rietveld doit inclure une représentation du diagramme qui montre la courbe différence (expérimental / calculé).

III.7. Microscopie a balayage

Les observations ont été réalisées sur un MEB de type JEOL JSM 6380 LV (fig.2.7). Le microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte sous vide secondaire où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache, déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire [26].



Figure 2.7. : Microscope à balayage type JEOL JSM 6380 LV

Le principe de la mesure consiste à balayer la surface de l'échantillon à analyser au moyen d'un faisceau mince d'électrons accélérés (fig.2.8). Les électrons sont alors réémis de la surface de l'échantillon vers des détecteurs. Les signaux des détecteurs sont transcrits sur un écran cathodique dont le balayage est exactement synchronisé avec celui du faisceau incident. La pénétration du faisceau d'électrons dans un cristal dépend également de son incidence par rapport aux familles de plans cristallins. Le contraste des images en électrons rétrodiffusés donnera donc des renseignements sur la structure cristalline du matériau.

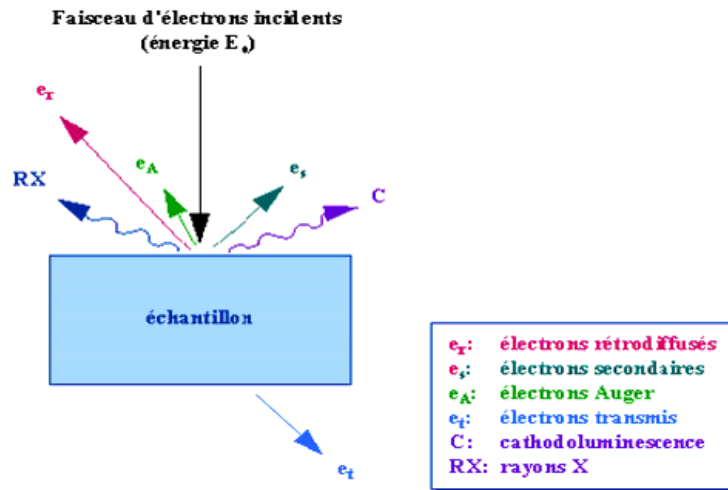


Figure 2.8. : Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon

III.8. Usure

III.8.1. Usure par abrasion

Le dispositif d'usure par abrasion est montré par la figure 2.9. La perte de poids par abrasion est réalisée dans un broyeur à boulet de laboratoire. Cette technique consiste à mettre les échantillons à étudier dans un broyeur à boulets avec du sable siliceux pour accentuer le taux d'usure. Le broyeur tourne à une vitesse de 75 tours /min. La perte de matière est mesurée après chaque 5 minute d'intervalle pendant une heure.

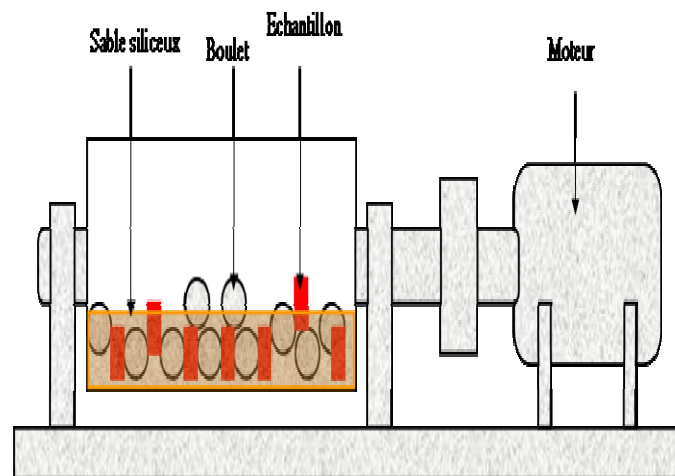


Figure 2.9. : Dispositif d'usure par abrasion

III.8.2. Usure par frottement

La figure 2.10 illustre le dispositif d'usure utilisé pour la mesure de la perte de poids par frottement. L'essai effectué sur cet appareil est un essai normalisé utilisé par l'ensemble du monde industriel. Il s'agit de mesurer la quantité de matière perdue après passage de 40 m de l'échantillon sur un disque en quartz de granulométrie 120 mm, avec une vitesse de rotation de 120 tours / minute sous une charge P de 0.5 Kg.

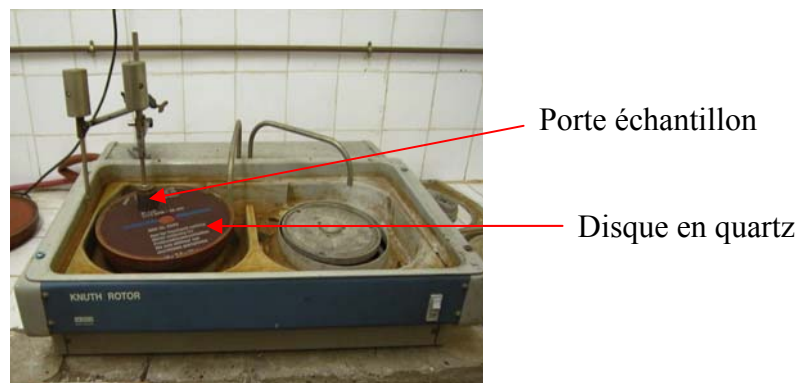


Figure 2.10. : Dispositif d'usure par frottement

IV. RESULTATS ET DISCUSSIONS

IV.1. Analyse chimique de la fonte de base

L'analyse chimique de la fonte de base est indiquée dans le tableau 3.1. Cette analyse montre que le matériau sujet à l'étude est une fonte alliée contenant 15% de chrome. Elle est répertoriée parmi les fontes destinées à l'usure. L'analyse révèle aussi qu'elle est légèrement hypoeutectique et qu'elle se solidifie selon le diagramme Fe-Cr-C. Le rapport Cr/C, visiblement faible ($Cr/C = 6$) lui confère aussi des comportements spécifiques lors de la solidification.

IV.2. Etude métallographique

Les figures 3.1 à 3.15 représentent les micrographies des différents échantillons de fonte au chrome étudiées. La figure 3.1. a et b, illustre les microstructures prises sur deux plages de la fonte de base traitée à deux grossissements différents. Sachant que c'est une fonte hypoeutectique, la solidification débute par la germination et croissance de dendrites d'austénite proeutectique qui évoluent en fonction de la diminution de la température jusqu'à la température eutectique où un agrégat d'austénite et de carbure M_7C_3 donne lieu à la formation d'un eutectique [1,10]. A l'état brut de coulée, selon le diagramme Fe-Cr-C, la fonte de base est constituée d'une matrice austénitique. Le traitement thermique appliqué (trempe à l'air) permet, suite à l'austénitisation, une dissolution des éléments d'alliage. Le refroidissement rapide ne permet pas la diffusion, phénomène thermiquement activé, de se produire. Les atomes de carbone et des éléments d'alliage se trouvent alors piégés à l'intérieure de la maille cristalline de l'austénite qui, sursaturée en carbone, se déforme pour devenir quadratique et contenir le carbone en excès. Il y a donc un cisaillement du réseau cristallin. A part le cobalt et l'aluminium, les éléments d'alliage abaissent le point de début de transformation martensitique M_s . Après traitement thermique, l'austénite s'appauvrit en élément d'alliage et se transforme en martensite.

La figure 3.1.a illustre en détail le sens de la solidification. On observe que la structure est orientée perpendiculairement au flux de l'évacuation de la chaleur lors du refroidissement. La structure est fine et orientée vers le centre de l'échantillon. Cette micrographie fait aussi apparaître clairement un réseau continu de carbure eutectique et une matrice de couleur sombre qui s'apparente à une martensite. Des plages plus claires (fig. 3.1.b) en faible proportions apparaissent aussi dans le voisinage des carbures eutectiques et aussi dans la matrice. Ce sont des plages d'austénite résiduelle. Cette dernière est due au fait que la

transformation martensitique n'est pas complètement terminée car la température de fin de transformation martensitique (M_f) n'a pas été atteinte. La micrographie (fig.3.1.b) montre que la proportion de carbures eutectiques et par conséquent l'eutectique proprement dit n'est pas considérable. De plus, l'eutectique paraît fin. Les micrographies montrent aussi la présence de fines précipitations sous forme de tâches noires à peine perceptibles et aléatoirement réparties dans la matrice. Ces tâches peuvent être des carbures secondaires ou bien des défauts de solidification.

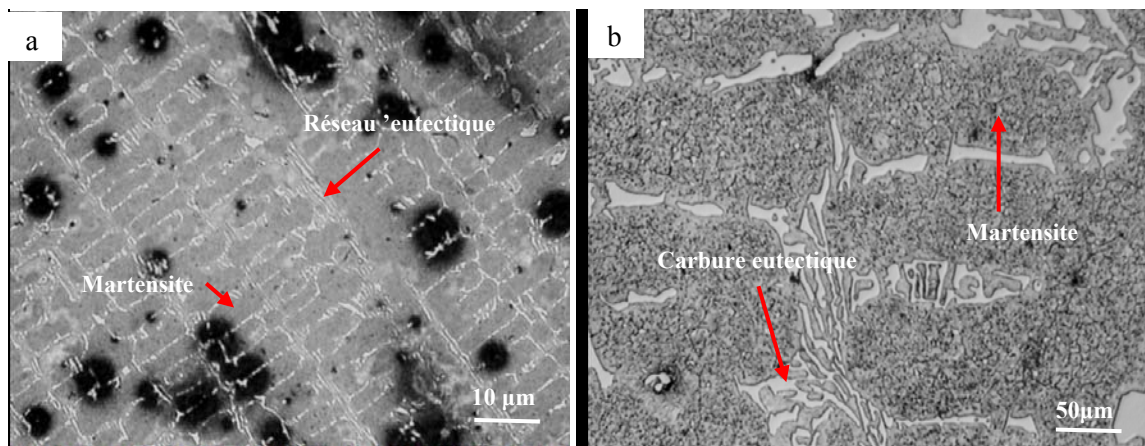


Figure 3.1. : Micrographies de fonte de base traitée

Les figures 3.2 à 3.7 représentent les microstructures prises sur des échantillons de fontes à 0.5%, 1.0%, 1.5%, 2%, 2.5% et 3% de manganèse respectivement. Le manganèse est connu pour son pouvoir carburigène et gammagène. En cours de solidification, le manganèse, en premier lieu, se dissout dans la matrice jusqu'à sa limite de solubilité, au delà de laquelle il entre dans la composition du carbure eutectique $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$.

Les microstructures prises sur les échantillons de fonte alliée à 0.5 % de manganèse (fig.3.2 a et b) révèlent une précipitation de carbures secondaires plus prononcée que celle obtenue sur la fonte de base. Par contre, l'eutectique semble rester le même du point de vue proportion et morphologie.

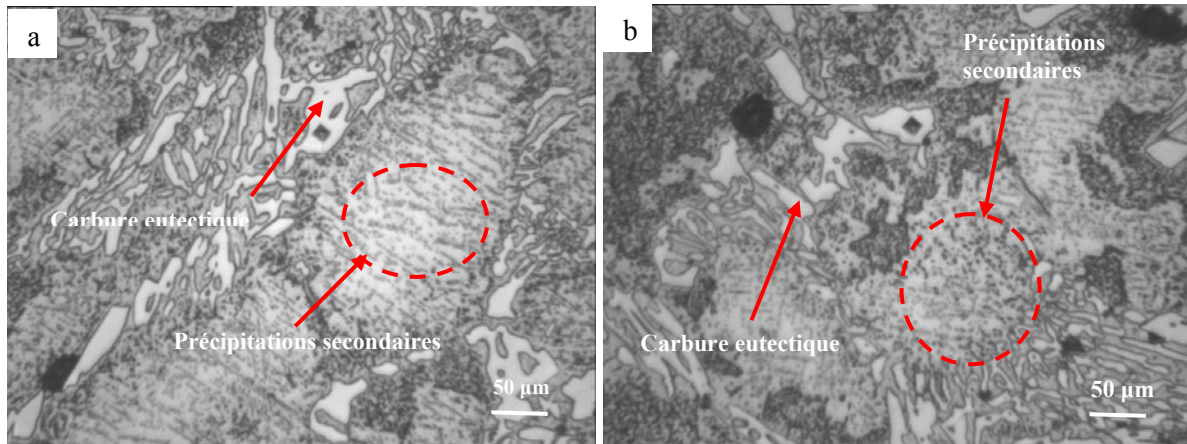


Figure 3.2. : Micrographies de la fonte traitée à 0.5% Mn

Le manganèse ne forme pas son propre carbure, il est réparti entre la matrice et le carbure eutectique. On remarque la présence de fines précipitations qui apparaissent dans la matrice. Ceci est dû à l'augmentation de la teneur en manganèse dissout dans la matrice. Après traitement thermique, le manganèse dissout dans la matrice est rejeté et se combine avec le carbone et les autres éléments d'alliage pour donner un carbure secondaires du type M_7C_3 .

Ces carbures se trouvent répartis dans la matrice sous forme de très fines précipitations de forme arrondie. Dans certaines plages, ces précipitations paraissent orientées parallèlement selon une direction bien déterminée. Des caractéristiques de type purement cristallographiques sont à l'origine de cette disposition. Le carbure eutectique étant inchangé par le traitement thermique demeure le même.

Les échantillons de fonte à 1% de manganèse représentés par les microstructures indiquées par la figure 3.3 a, b et c montrent une précipitation de carbures secondaires plus importante que celle obtenue sur la fonte à 0.5% de manganèse. La variation de la teneur en manganèse a visiblement agit sur la forme de certaines précipitations secondaires. La taille des carbures secondaires paraît plus grande que pour le cas de la fonte à 0.5% de manganèse. Dans quelques plages, apparaissent des carbures de forme allongée et aléatoirement distribués dans la matrice. La forme et la morphologie du carbure eutectique ne semblent pas être affectées par la variation de la teneur en manganèse.

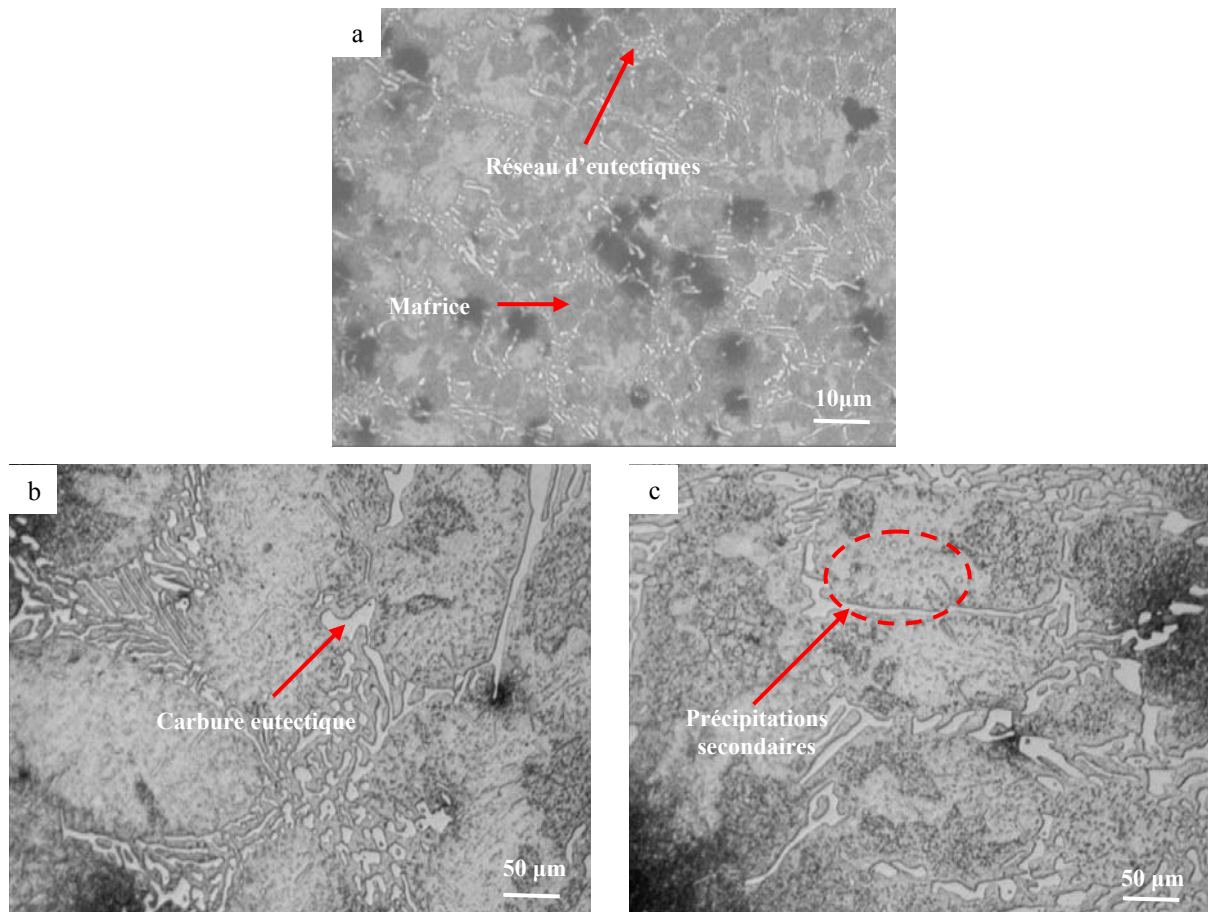


Figure 3.3. : Micrographie de la fonte traitée à 1% Mn

Les micrographies des échantillons de la fonte contenant 1.5 % de manganèse (fig.3.4 a et b) montrent une variation du volume de l'eutectique. On remarque aussi l'apparition de précipités de forme bien distincte dans la matrice et une diminution des fins précipités mis en évidence dans la fonte de base et la fonte à 0.5 et 1% de manganèse. D'autres précipitations plus au moins grossières sont aussi observées sur la matrice.

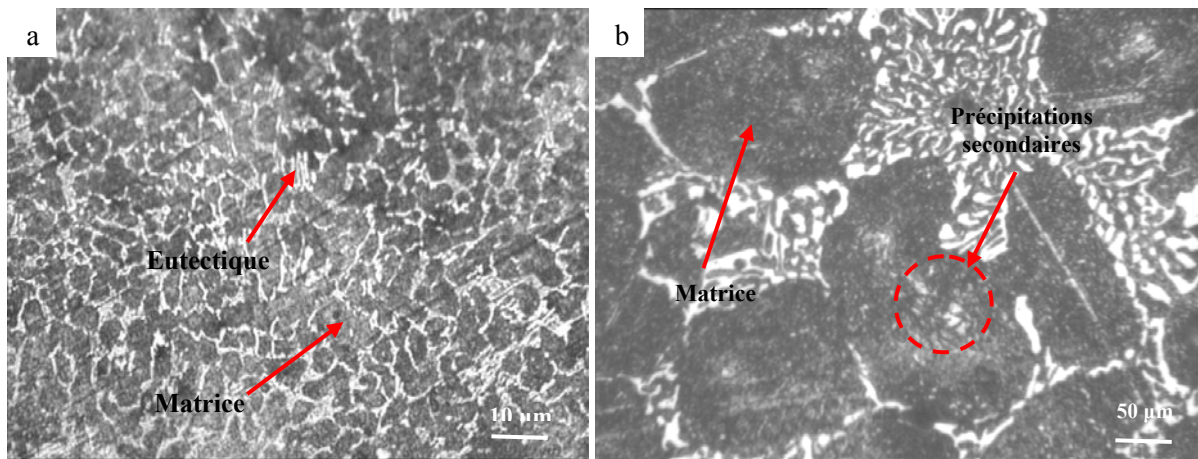


Figure 3.4. : Micrographie de la fonte traitée à 1.5% Mn

L'augmentation de la teneur en manganèse à 2% révèle une microstructure (fig.3.5 a, b et c) marquée par une proportion d'austénite résiduelle importante représentée par des plages claires dans la microstructure (fig.3.5.a).

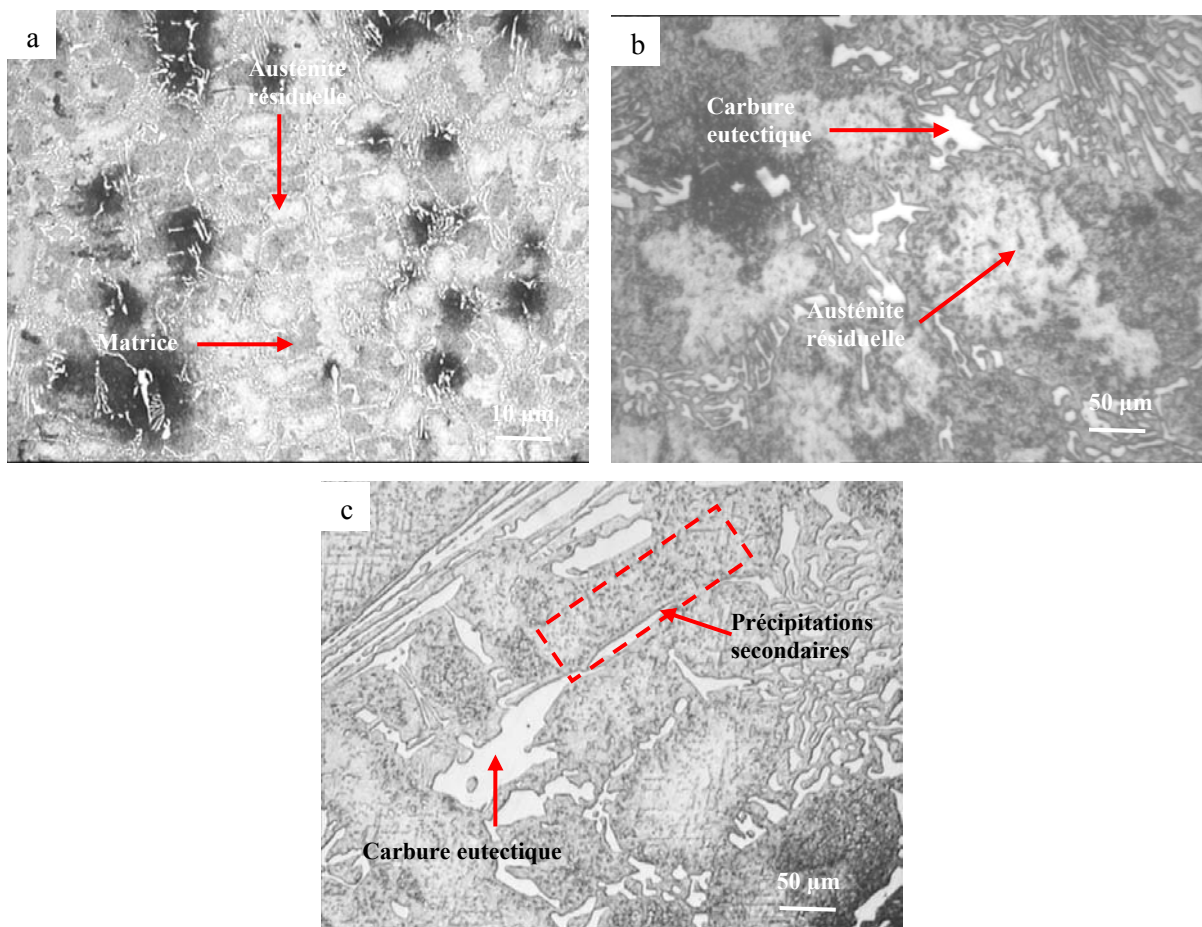


Figure 3.5. : Micrographies de la fonte traitée à 2% Mn

On note la présence de précipitations secondaires dans les plages de martensite (plages sombres) et dans les plages d'austénite résiduelle (plages claires) de la microstructure de la fonte à 2% de manganèse (fig.3a et b).

L'augmentation de la teneur en manganèse dans la fonte à 2.5% a induit un changement au niveau de la forme et du volume du carbure eutectique. La figure 3.6.a montre la présence d'un réseau de carbure eutectique fin et continu. La matrice est constituée de deux type de plages (fig.3.6b): une proportion considérable de plages claires s'apparentant à de l'austénite résiduelle et des plages sombres qui ne peuvent être que de la martensite. L'observation de ces micrographies montre l'effet de la variation de la teneur en manganèse principalement sur la proportion de l'austénite résiduelle. L'effet est clairement proportionnel. Des fines précipitations apparaissent sur la matrice. Certaines tellement fines et sombres, sont à peine perceptibles alors que d'autres sont clairement mises en évidence par l'attaque. Ce sont des carbures secondaires issus du traitement thermique.

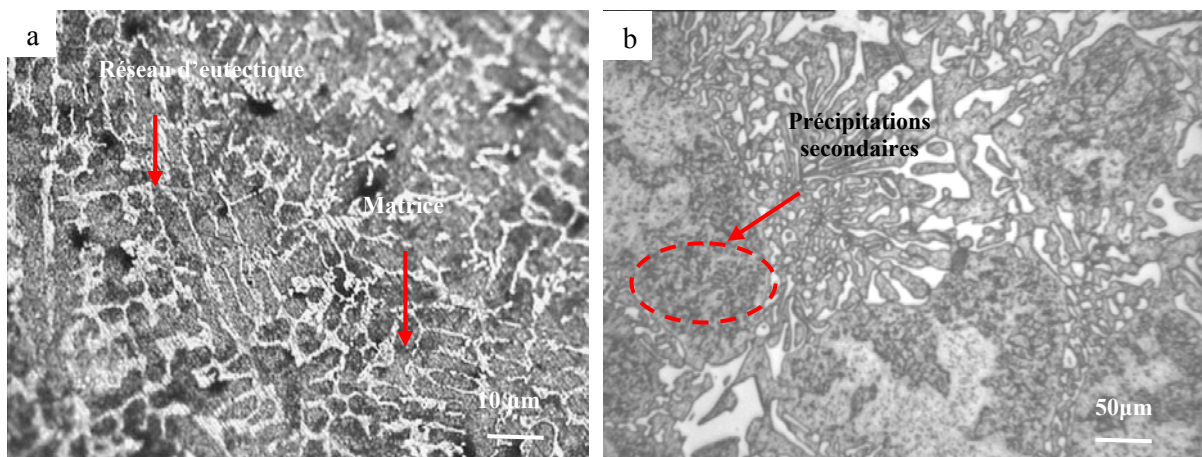


Figure 3.6. : Micrographies de la fonte au chrome contenant 2.5 % Mn à l'état traité :

A 3% de manganèse (fig.3.7a et b), on remarque la présence de carbures secondaires de grosseur importante sur les plages de la matrice. Ceci est du à l'augmentation de la teneur en manganèse qui a agit sur la dimension des carbures secondaires.

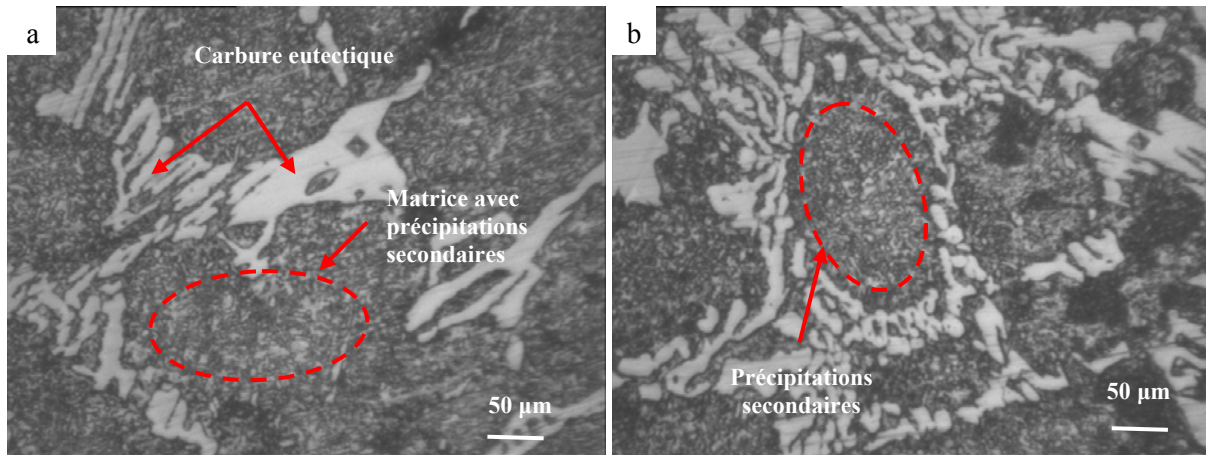


Figure 3.7. : Micrographies de la fonte traitée à 3 % Mn

Les figures 3.8 à 3.15 représentent les microstructures prises sur des échantillons de fontes au chrome alliées au manganèse et à un autre élément carburigène. Il s'agit d'une combinaison d'un, de deux et de trois éléments à 0.5%. Les éléments utilisés sont le titane, le niobium, le molybdène et le vanadium.

La combinaison du manganèse et du molybdène à 0.5% chacun est représentée par la figure 3.8 a et b. Sur ces micrographies apparaissent des précipitations en forme d'aiguilles (fig. 3.8 b) disposées parallèlement l'une par rapport à l'autre sur certaines plages de la matrice. Ce sont de très fines précipitations secondaires étroitement juxtaposées et alignées. Des études réalisées sur des fontes alliées au chrome - molybdène ont montré que pour des rapports Cr/C faibles ($Cr/C=5$) ainsi que pour des teneurs en molybdène variant entre 0.5 et 4%, le molybdène ne forme pas son propre carbure proeutectique du type M_2C . Il forme un carbure eutectique Mo_2C , généralement rencontré dans les périphéries des carbures eutectiques M_7C_3 . En plus, le molybdène se trouve aussi dissout dans la matrice et dans le carbure eutectique M_7C_3 [112]. Le manganèse, au delà de sa limite de solubilité dans l'austénite, entre dans la composition du carbure eutectique M_7C_3 .

On note aussi la faible proportion de carbure eutectique par rapport aux échantillons contenant des teneurs élevées en manganèse. L'attaque a clairement délimité les plages d'austénite résiduelle représentées par les surfaces claires. Dans ces microstructures, on observe aussi la présence de carbures secondaires de forme très fine distribués dans toute la surface de la matrice.

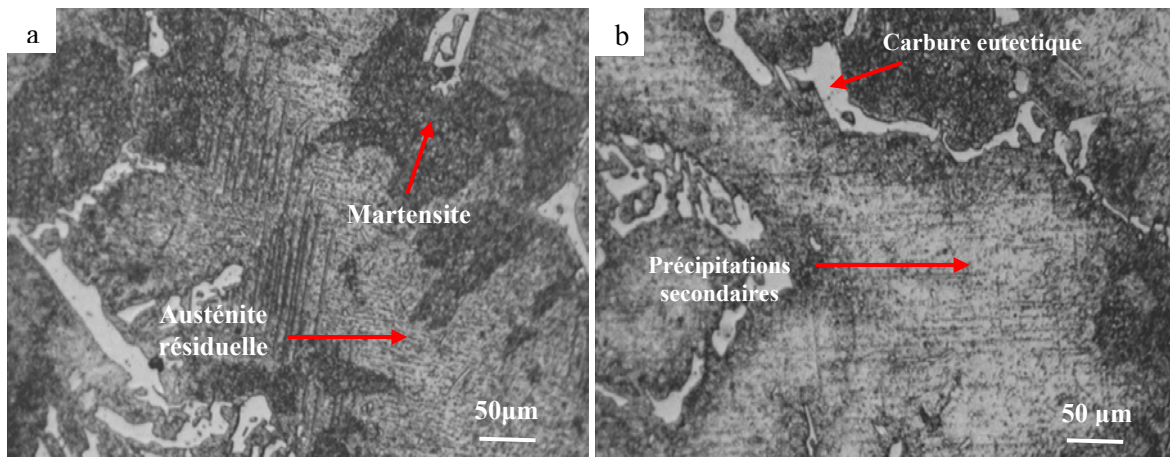


Figure 3.8. : Micrographie de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Mo)

Le vanadium est un élément fortement carburigène qui participe à un affinement de la structure. Dans le cas des fontes hypoeutectiques, il contribue à affiner les grains d'austénite primaire, car se formant à haute température, il joue le rôle d'un centre de germination des grains d'austénite primaires et permet ainsi son affinement. Le vanadium peut aussi entrer en substitution dans le réseau du carbure eutectique. La figure 3.9a et b montre des microstructures de la fonte à 0.5% (Mn+V) où la matrice et aussi l'eutectique paraissent très fins. Des plages claires, distribuées dans la matrice de la fonte, témoignent de la présence d'austénite résiduelle. Des fines précipitations sont aussi mises en évidence par l'attaque mais elles ne sont pas tellement prononcées.

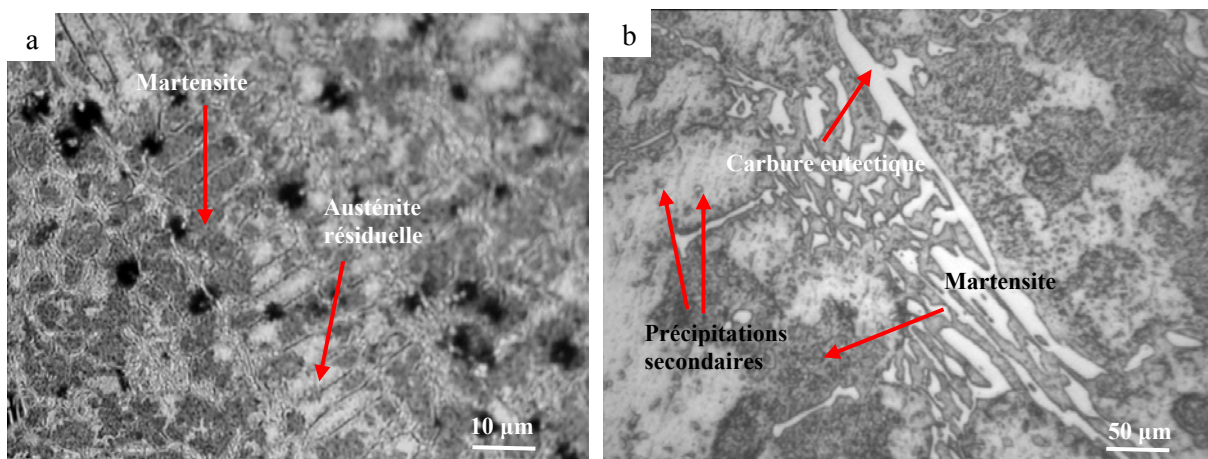


Figure 3.9. : Micrographie de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V)

La combinaison du manganèse avec le niobium et le vanadium a donné les microstructures représentées par la figure 3.10 a et b. Le niobium agit comme le vanadium lors de la solidification des fontes au chrome hypoeutectiques. Il a un effet affinant sur la structure: une austénite à faible espacement interdendritique conduit à la formation d'un eutectique fin sachant surtout que ce dernier loge dans ces espaces lors de la transformation eutectique. La combinaison du manganèse avec du niobium et du vanadium provoque la précipitation de fins carbures secondaires dans la microstructure (fig.3.10b).

Sur la figure 3.10a, on note la présence d'un réseau d'eutectique continu et réparti dans la matrice. Cet eutectique est un agrégat d'austénite eutectique et du carbure eutectique du type M_7C_3 . Une précipitation secondaire de forme arrondie et claire couvre la surface de la matrice (fig.3.10b). Par contre, une différence du point de vue couleur de la matrice témoigne de la présence d'austénite résiduelle qui n'est pas aussi répondue que dans les cas cités précédemment. Des précipitations de forme bien déterminée sont aléatoirement distribuées dans la matrice. Le niobium et le vanadium sont solubles dans l'austénite.

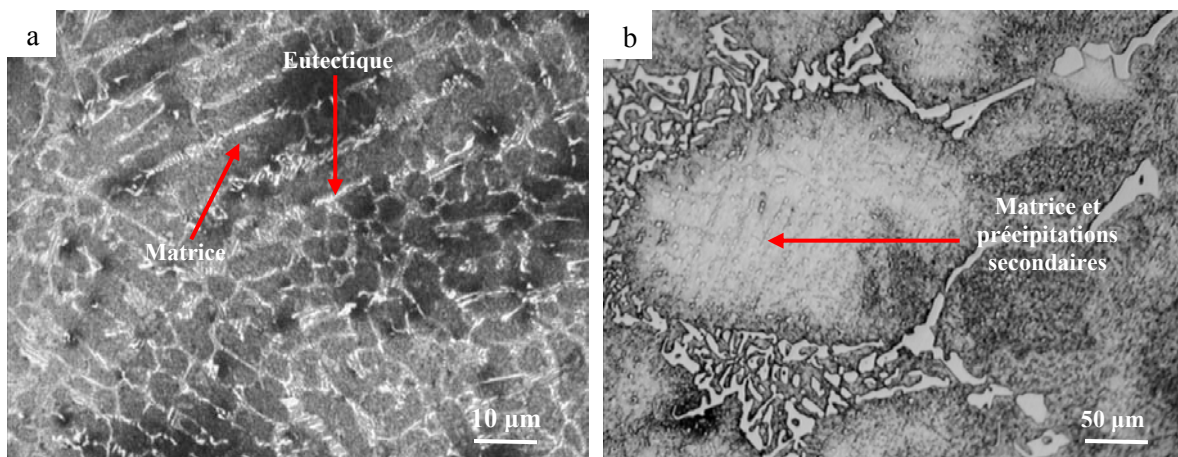


Figure 3.10. : Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Nb+V)

Les microstructures de la fonte contenant 0.5%(Mn+Ti+V) sont représentées par la figure 3.11 a et b. Le titane et le vanadium, connus pour leur fort pouvoir carburigène, sont les premiers à favoriser la formation de carbures proeutectiques du type MC, avant même la formation de l'austénite primaire. Le titane, suite à sa faible solubilité dans le fer, contribue à la formation d'un eutectique discontinu. La microstructure (fig.11a) montre la disposition des phases dans la microstructure et la continuité du réseau d'eutectique. Dans la matrice (fig.3.11b), on remarque la présence de fines précipitations résultant du traitement thermique se manifestant sous forme de points noirs.

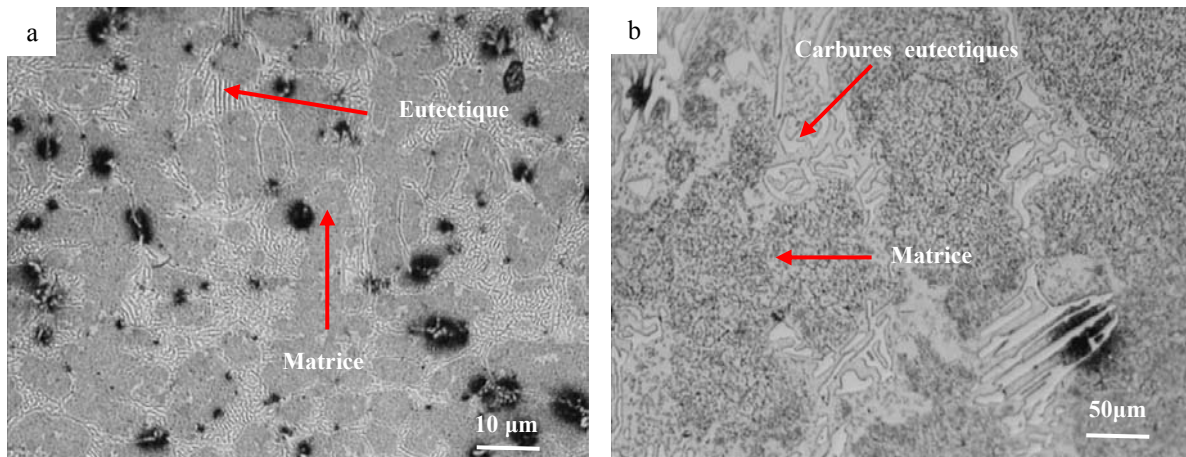


Figure 3.11 : Micrographie de la fonte traitée 0.5% (Mn+Ti+V)

Les micrographies représentées par la figure 3.12.a et b montrent les microstructures de la fonte à 0.5%(Mn+Nb+Mo). La proportion d'austénite résiduelle sur les plages observées paraît abondante. La figure 3.12.a illustre clairement cette remarque où des plages claires sont parfaitement mises en évidence par l'attaque. La transformation martensitique s'est déroulée aux frontières de l'austénite et de l'eutectique (fig.3.12). Dans cette fonte, le traitement thermique a provoqué la précipitation de carbures secondaires de formes variées. On remarque la présence des carbures en forme d'aiguilles (fig.3.12.a), en forme de vermicules et d'autres arrondis et très fins. La présence du manganèse, du niobium et du molybdène combinés dans cette fonte a favorisé la précipitation de tels carbures.

La transformation martensitique paraît avoir lieu sur les frontières austénite carbures eutectiques (fig.3.12.b) où des plages sombres sont clairement mise en évidence. Les carbures eutectiques sont fins et discontinus. On remarque aussi la précipitations de carbures eutectiques. Même subissant la même transformation, l'austénite primaire et l'austénite eutectiques ne donnent pas le même produit après traitement thermiques, car du point de vue cristallographique elles diffèrent à l'échelle des paramètres de maille et d'éléments en substitution ou en insertion. L'austénite primaire possède un paramètre de maille égale à 0.56 \AA par contre l'austénite eutectique plus pauvre en carbone et en éléments d'alliage possède un paramètre cristallin plus faible.

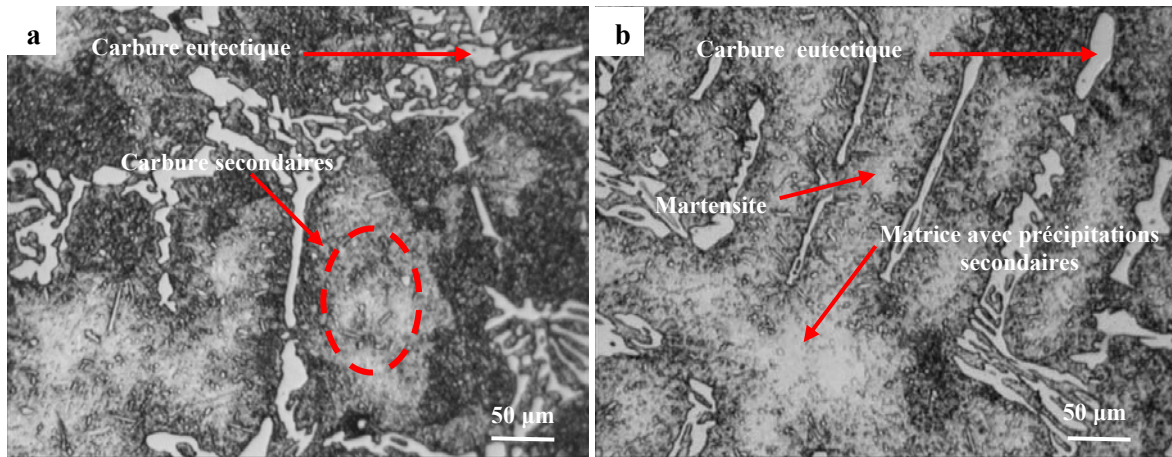


Figure 3.12. : Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Nb+Mo)

Même subissant la même transformation, l'austénite primaire et l'austénite eutectique ne donnent pas le même produit après traitement, car du point de vue cristallographique elles diffèrent à l'échelle de paramètre de maille et d'éléments en substitution ou en insertion. L'austénite primaire possède un paramètre de maille égale à $0.356A^\circ$ par contre l'austénite eutectique plus pauvre en carbone et en éléments d'alliage possède un paramètre cristallin plus faible.

La figure 3.13a et b illustre les micrographies de la fonte à 0.5%(Mn+Mo+Ti). Le titane est connu pour sa faible solubilité dans le fer et pour son effet affinant de la structure. Lors de la solidification, le titane est rejeté par l'austénite primaire vers le liquide. Ce qui favorise son interaction avec le carbone contenu dans le métal liquide pour former le carbure de titane.

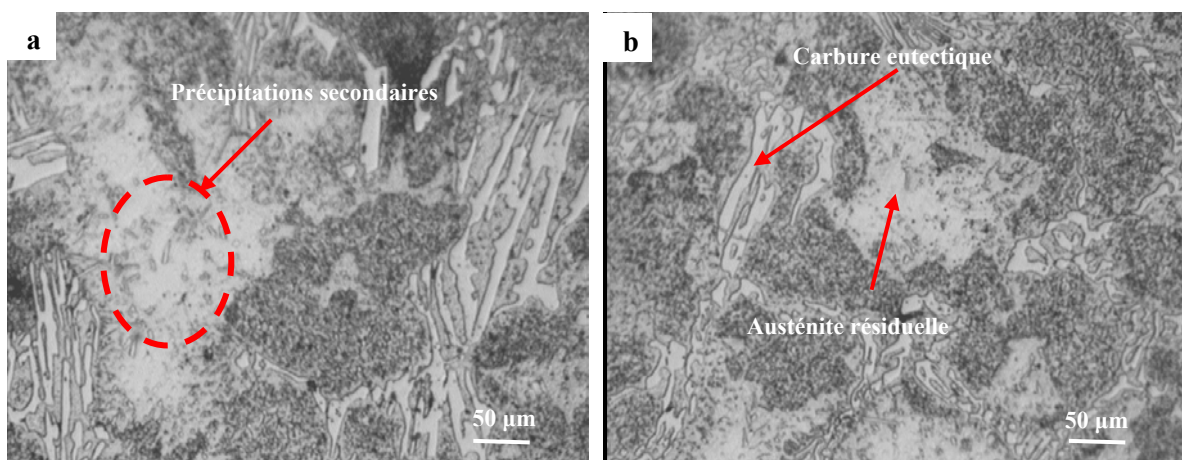


Figure 3.13. : Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Mo+Ti)

Le molybdène tel que indiqué par la bibliographie ne permet pas la formation de son propre carbure car sa teneur et le rapport Cr/C ne le permettent pas. On le retrouve sous forme de carbure eutectique dans la microstructure. Pour le cas étudié, la microstructure révèle la présence de précipitations secondaires généralement très fines, de couleur sombre qui ne peuvent être que des carbures secondaires du type M_7C_3 et probablement des carbures primaires de titane. Ces derniers sont très fins et ne peuvent pas être décelés par la microscopie optique. D'autres précipitations de forme bien prononcée sont observées dans l'austénite résiduelle.

La micrographie de la fonte contenant 0.5%(Mn+V+Mo) indiquée par la figure 3.14. a et b montre la présence dans la microstructure d'un eutectique fin et continu contenu dans une matrice constituée d'un mélange de martensite et d'austénite résiduelle. On remarque la présence de précipitations très fines, certainement de carbures secondaires. Vu le type d'éléments d'alliage ajoutés ces carbures doivent être des carbures M_7C_3 contenant en insertion du manganèse du vanadium et du molybdène. La figure 3.14a révèle la manière dont la transformation martensitique a eu lieu. Cette dernière s'est déroulée à la frontière austénite - carbure eutectique.

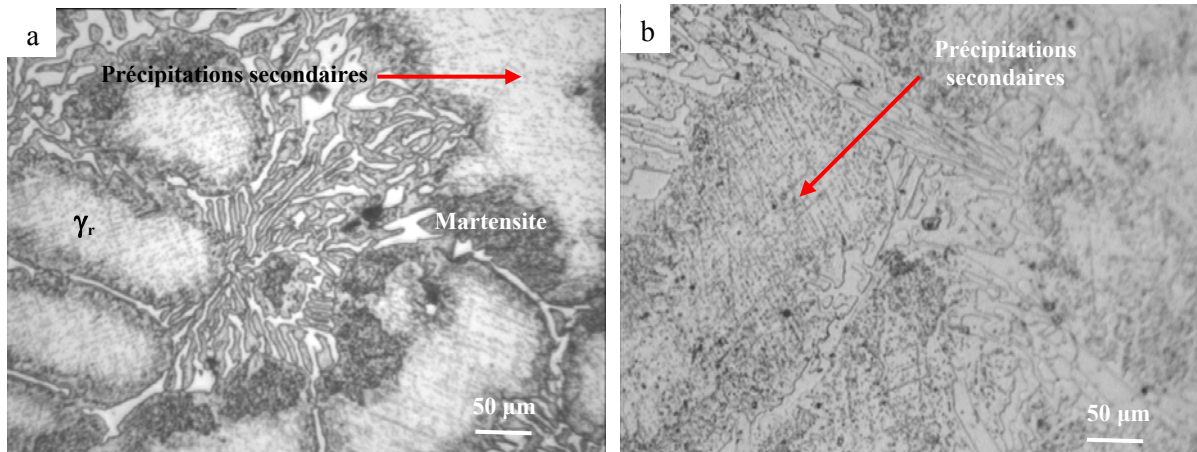


Figure 3.14. : Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+V+Mo)

L'idée d'introduire une variété d'éléments d'alliage, à différents pouvoir carburigène à un faible taux en combinaison avec le manganèse, a pour objectif de déterminer leur influence sur la microstructure ainsi que les propriétés à l'usure. La figure 3.15a de la fonte à 0.5%(Mn+Ti+Mo+V) montre la répartition du carbure eutectique qui apparaît sous forme d'un réseau fin et continu, orienté dans un même sens et clairement mis en évidence par

l'attaque. La figure 3.15b montre la présence de précipitations secondaires de forme très fines et réparties selon une orientation préférentielle. A part le titane, le vanadium et le molybdène se dissolvent dans le carbure eutectique et dans le fer. Dans ce cas, les carbures secondaires issus du traitement thermique sont du type M_7C_3 et éventuellement du type MC.

Le niobium est un élément qui forme des carbures avec une grande facilité, supérieure à celle du Cr, du Mn et du V et comparable au Ti et au Ta d'après son affinité chimique pour le carbone. Le niobium forme un carbure du type MC [109].

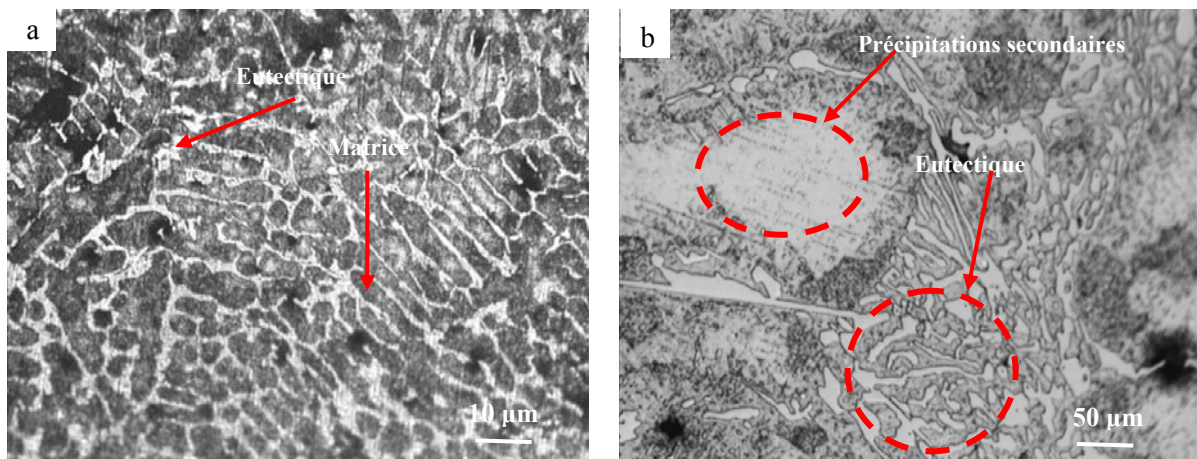


Figure 3.15. : Micrographies de la fonte traitée à 0.5% (Mn+Ti+Mo+V)

III.3. Microdureté

Les histogrammes représentés par les figures 3.16 à 3.45 illustrent la distribution de la microdureté prise aléatoirement sur des plages de carbures eutectiques et de matrices sur des échantillons de fontes expérimentées.

Tous les échantillons des fontes étudiées sont de composition hypoeutectique. La mesure de la microdureté sur des précipitations secondaires est impossible vu leur très faible dimension.

L'observation des différents histogrammes montre une dispersion au niveau des valeurs de microdureté prises pour chaque échantillon. Les microduretés mesurées sur la matrice sont différentes d'une plage à une autre. Une distribution exprimée en classes a mis en évidence la dispersion de la microdureté à travers la matrice investiguée. Ceci révèle une distribution hétérogène des éléments d'alliage dans la microstructure de la fonte. La même remarque peut être faite pour les carbures eutectiques. Ceci veut dire, même si les plages sont de même nature, elles diffèrent du point de vue composition chimique, traduisant ainsi l'effet de la dissolution des éléments d'alliage dans la matrice et dans les carbures. Les carbures, dans ce

cas, ne sont pas de même composition même s'ils sont du même type. Lors de la solidification, les éléments d'alliages distribués d'une manière hétérogène à travers le métal liquide ont tendance à se dissoudre potentiellement dans certains endroits et moins dans d'autres. Partant de cette hypothèse, la seule éventualité pour expliquer la différence dans les valeurs de microdureté est la distribution de ces dernières dans la fonte liquide d'où certains carbures eutectiques type M_7C_3 sont plus chargés en éléments d'alliages par rapport à d'autres. Ceci provoque des différences de microdureté de la phase en question suite à la présence d'éléments d'alliage en quantité plus au moins importante dans son réseau cristallin. L'analyse statistique des mesures de microdureté prises sur les différents échantillons de fonte au chrome alliée a permis d'ordonner les résultats sous forme de classes et de faire apparaître leur distribution. Ceci a montré que la différence apparaît au niveau des effectifs des microduretés mesurées et non sur leurs valeurs. Toutes les mesures prises sur des plages de la matrice indiquent qu'il s'agit de la martensite. La dispersion enregistrée sur ces mesures n'est qu'une conséquence d'une hétérogénéité de composition chimique.

La variation de la teneur en manganèse dans la fonte au chrome entre 0,5% et 3% est montrée sur les figures 3.16 à 3.25. On remarque que l'augmentation de la teneur en manganèse a un effet sur la variation de la microdureté des échantillons des fontes étudiées. Seulement, on note que, quelque soit la teneur en manganèse, les mesures de microdureté ne dépassent pas un certain seuil (820Hv pour matrice et entre 1200 et 1400 pour les carbures eutectiques) avec une dispersion dans les valeurs mesurées. Cette dispersion est le fait d'une hétérogénéité dans la composition chimique des plages investiguées. L'augmentation de la teneur en manganèse n'a pas eu un effet sur les valeurs de microdureté, mais plutôt sur leurs effectifs, signifiant que la matrice peut encore accepter des éléments d'alliage en solution. Ceci montre que la microdureté des phases analysées est influencée par la répartition des éléments d'alliages dans le métal liquide. Le balayage de mesure réalisé renseigne plutôt sur la manière dont sont distribués les éléments d'alliage dans la microstructure. L'effet du manganèse peut être observé sur des plages isolées où des valeurs maximales de microduretés ont été obtenues. La variation de la teneur en manganèse entre 0.5% et 3% a permis d'augmenter les effectifs de classes de valeurs de microdureté que d'agir sur leurs propres valeurs. D'une manière générale, nous notons une augmentation de la microdureté avec l'augmentation de la teneur en manganèse. Au niveau de la matrice, la variation de la microdureté est limitée par la solubilité des éléments d'alliage dans le fer. Quelque soit la teneur ou le type d'éléments d'alliage, elle ne doit pas dépasser une valeur limite. De plus, l'hétérogénéité de la

distribution des éléments d'alliage, suite à leur mode d'introduction dans le métal liquide, ne permet pas une homogénéité de la microdureté à travers toute la matrice.

La mesure de la microdureté des carbures (fig.3.17, 3.19, 3.21, 3.23 et 3.25) des fontes au chrome alliées au manganèse à des teneurs variant entre 0.5% et 3% a aussi montré le même effet que celui cité plus haut. Pour de faibles teneurs en manganèse (0.5%Mn), les plus faibles duretés sont réparties entre 900 et 1200 Hv avec un faible effectif de classe (peu de plages de carbures ont donné ces valeurs). Des valeurs isolées de microdureté de l'ordre de 1800 Hv et 2000 Hv ont été aussi obtenues mais elles ne sont pas représentatives de l'ensemble des microduretés des carbures eutectiques.

L'augmentation de la teneur en manganèse à 1.5% révèle de faibles classes de microdureté étalées entre 600 et 800 Hv. Par contre, nous notons une augmentation remarquable de l'effectif de la classe de valeurs de microdureté situées entre 1000 et 1200 Hv. Cette indication reflète la dissolution du manganèse dans le carbure eutectique et de ce fait contribue à l'augmentation de sa microdureté. Nous remarquons aussi la présence de valeurs ponctuelles de microdureté de l'ordre de 2000 Hv sur ces échantillons.

L'augmentation de la teneur en manganèse à 2.5% dans la fonte étudiée montre une homogénéité sur les valeurs mesurées. Ceci reflète une bonne distribution du manganèse à travers l'échantillon testé.

L'augmentation de la teneur en manganèse à 3% révèle une augmentation de l'effectif de classe de dureté des carbures eutectiques variant entre 1200 et 1400 Hv ainsi que celles variant entre 1600 et 2200 Hv. Le carbure eutectique continue, dans ce cas, à dissoudre le manganèse dans son réseau cristallin d'où l'effet observé sur la distribution de la microdureté mesurée.

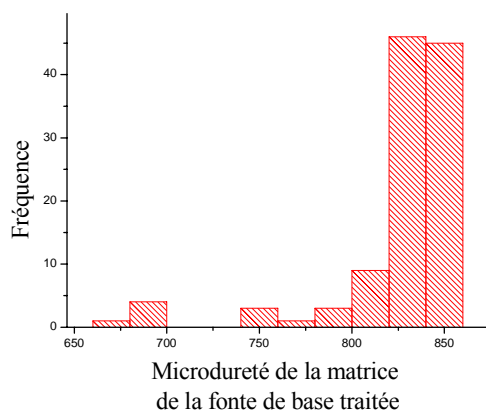


Figure 3.16. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte de base traitée

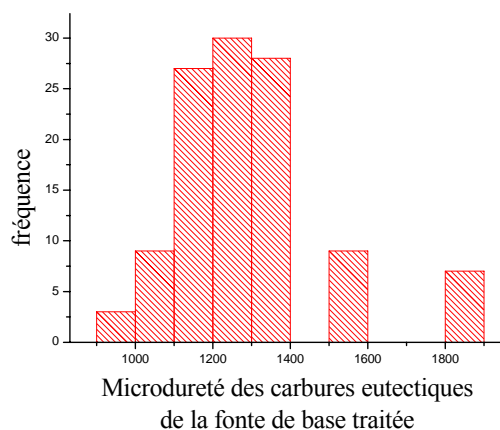


Figure 3.17. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte de base traitée

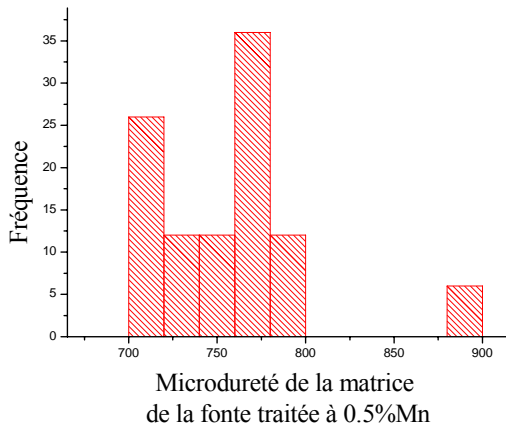


Figure 3.18. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5% Mn

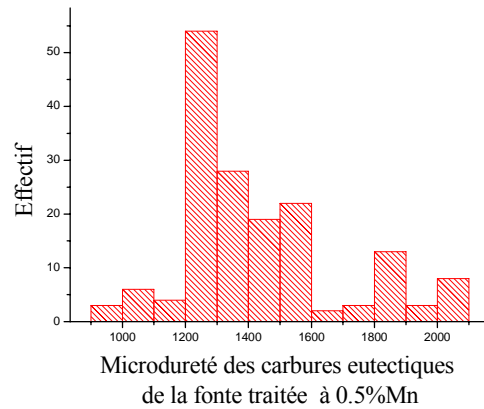


Figure 3.19. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5% Mn

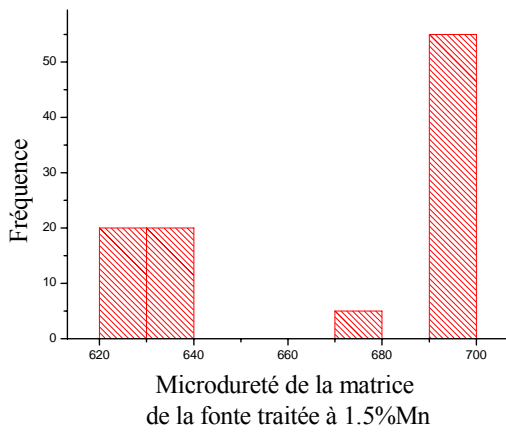


Figure 3.20. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 1.5% Mn

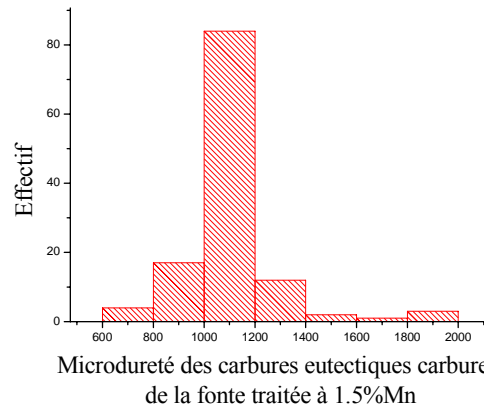


Figure 3.21 : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 1.5% Mn

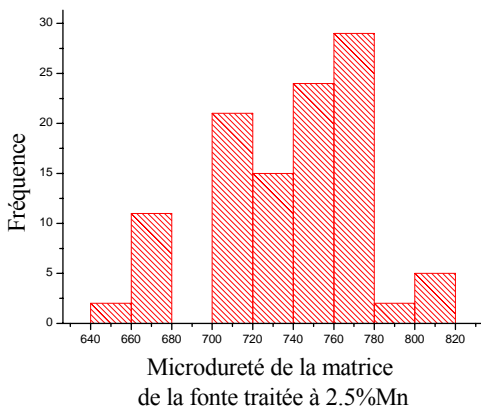


Figure 3.22. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 2.5% Mn

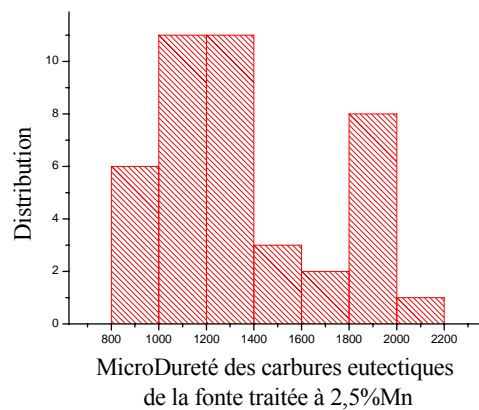


Figure 3.23. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 2.5% Mn

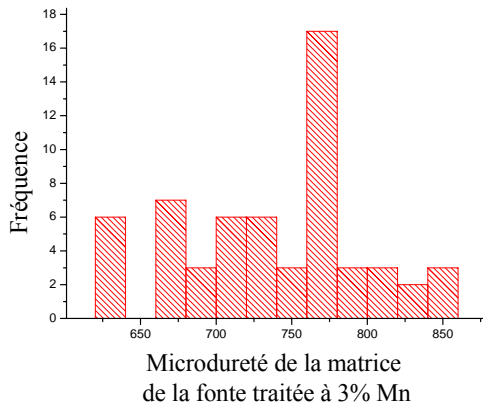


Figure 3.24. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 3% Mn

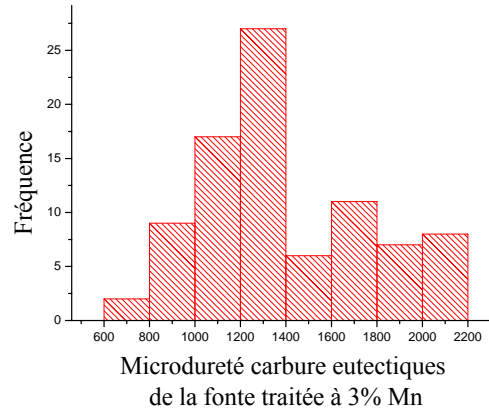


Figure 3.25. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 3% Mn

La mesure de la microdureté a aussi été effectuée sur les échantillons de fonte au chrome contenant du manganèse et d'autres éléments carburigènes (figures 3.26 à 3.45). D'une manière générale, on remarque que les valeurs de microdureté de la matrice de tous les échantillons analysés sont de l'ordre de 800Hv. L'effet de l'addition des éléments d'alliage apparaît sur l'effectif des valeurs mesurées. Ce qui signifie que les éléments ajoutés se dissolvent dans la matrice et homogénéisent sa microdureté. La dispersion notée, pour certains cas, a tendance à disparaître en fonction du type et de la teneur en éléments d'alliage. Vue les faibles teneurs en éléments d'alliages, les valeurs de microduretés obtenues ne diffèrent presque pas de celles mesurées sur la fonte titrant 2.5% de manganèse. Ceci peut être expliqué par le fait que les éléments d'alliages se trouvent dissouts dans la matrice à l'exception du titane dont la solubilité dans le fer est très limitée. Ceci est remarqué sur les différentes valeurs de microdureté mesurées. La distribution des valeurs de microdureté exprimée en fonction des effectifs de classes reflète la même observation que sur les fontes alliées au manganèse. Seulement pour ce cas, tous les éléments titrent 0.5%.

Sur les plages des carbures eutectiques, une hétérogénéité des valeurs de microduretés a aussi été observée (fig.3.27, 3.29, 3.31, 3.33, 3.35, 3.37, 3.39, 3.41, 3.43 et 3.45). D'une manière générale, on remarque la présence des mêmes valeurs minimales (environ 800 Hv) et maximales (environ 2000Hv). Des valeurs de microdureté isolées de l'ordre de 2400 Hv ont été aussi mesurées sur les carbures eutectiques des fontes à 0.5%(Mn+V+Nb+Mo). La différence réside dans la distribution des divers éléments d'alliages étudiés dans les carbures eutectiques.

L'influence des éléments d'alliages sur l'évolution structurale de la fonte au chrome étudiée est indiquée par la manière dont est distribuée la microdureté sur les différentes plages de

matrice ou de carbures. A l'échelle matrice, la variation de la microdureté a montré la manière dont sont dissouts les éléments d'alliages. Une tendance à une homogénéisation de la microdureté sur les plages de matrice a été observée. L'influence de la teneur et du type d'élément d'alliage a été remarquée entre l'addition du manganèse seul et combiné avec d'autres éléments d'alliages. Le manganèse seul a permis une amélioration de la microdureté de la matrice ainsi que celle des carbures eutectiques. Seulement, l'introduction combinée du manganèse avec d'autres éléments carburigènes tels que le titane, le vanadium, le niobium et le molybdène à une teneur égale à 0,5% a révélé un effet positif sur les valeurs de microdureté suite à leur dissolution dans la matrice. La microdureté de la matrice s'améliore en fonction de la teneur, le nombre et le type d'élément d'alliage.

Les carbures eutectiques n'ont pas été le siège d'une transformation quelconque suite à l'addition des éléments d'alliages. Leur structure cristallographique permet la dissolution de ces éléments d'alliage et de ce fait accuse une variation de la microdureté. L'évolution structurale ayant eu lieu dans ce cas est une variation de la teneur en éléments dissouts dans la maille cristalline des carbures eutectiques contribuant à l'augmentation de sa compacité et de ce fait à l'augmentation de sa dureté.

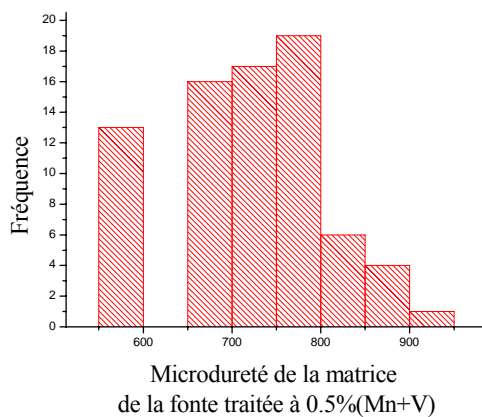


Figure 3.26. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V)

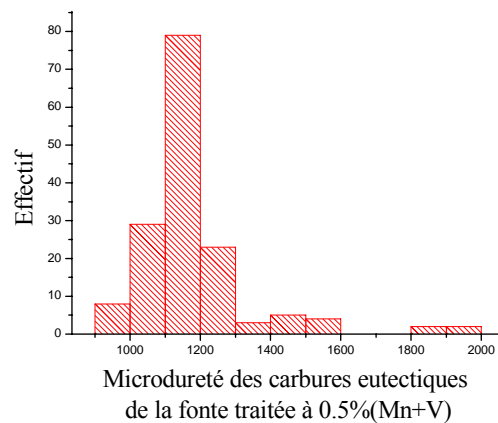


Figure 3.27. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V)

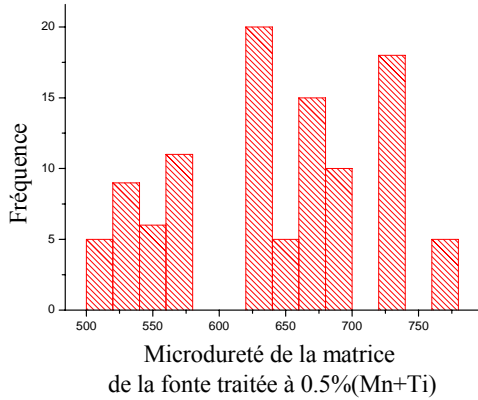


Figure 3.28. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti)

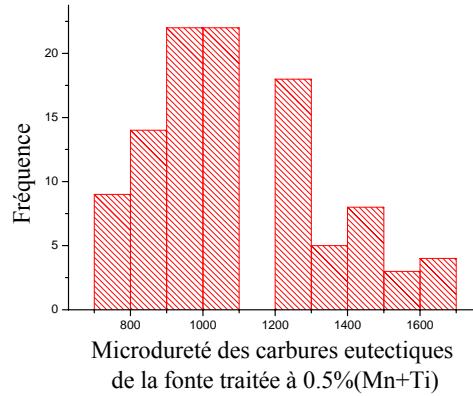


Figure 3.29. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti)

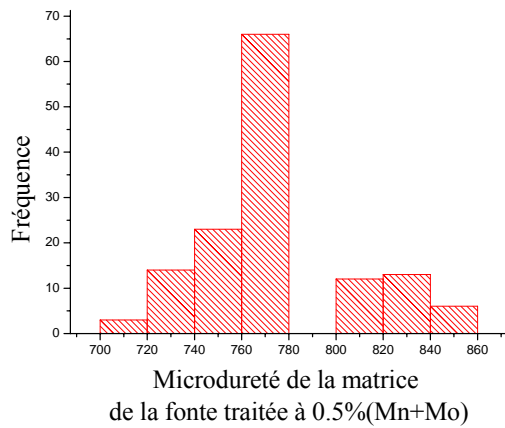


Figure 3.30. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo)

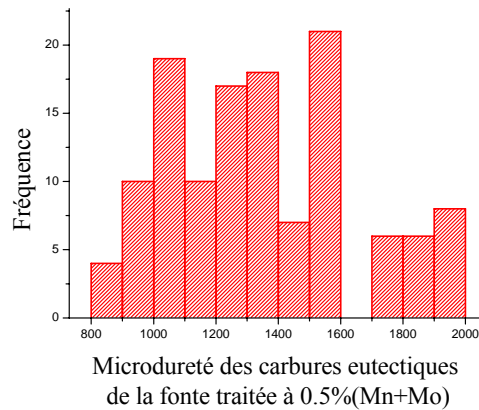


Figure 3.31. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo)

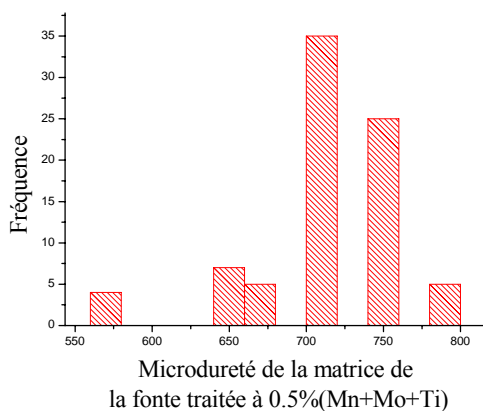


Figure 3.32. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+Ti)

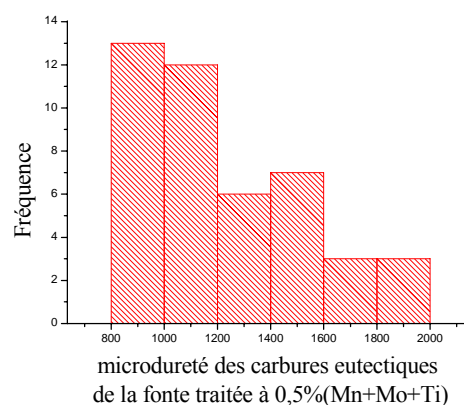


Figure 3.33. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte à 0.5%(Mn+Mo+Ti)

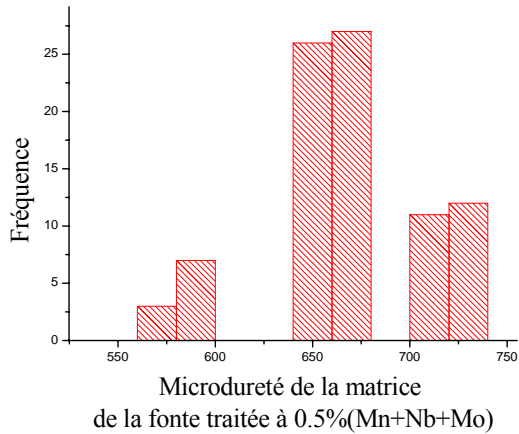


Figure 3.34.: Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Mo)

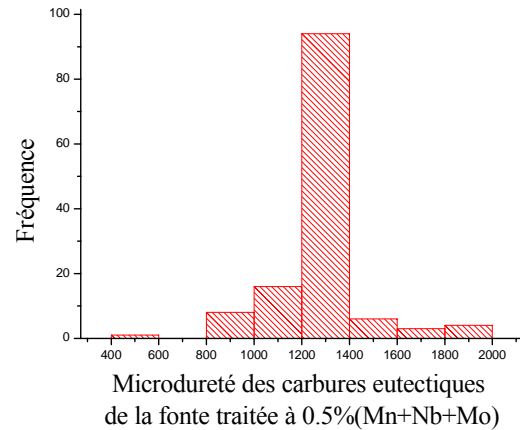


Figure 3.35. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Mo)

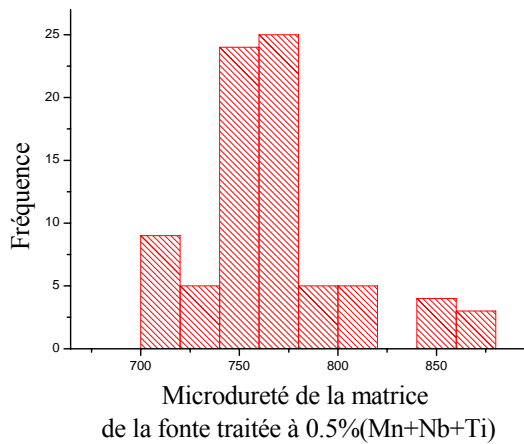


Figure 3.36. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Ti)

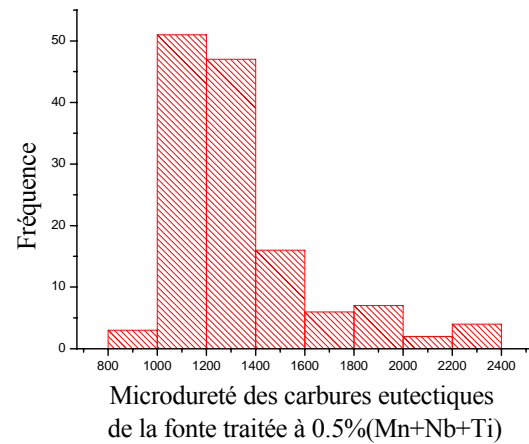


Figure 3.37. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Nb+Ti)

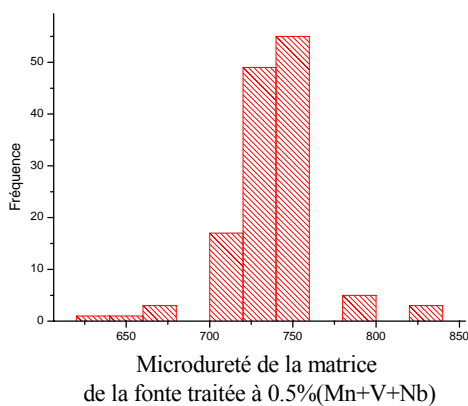


Figure 3.38. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb)

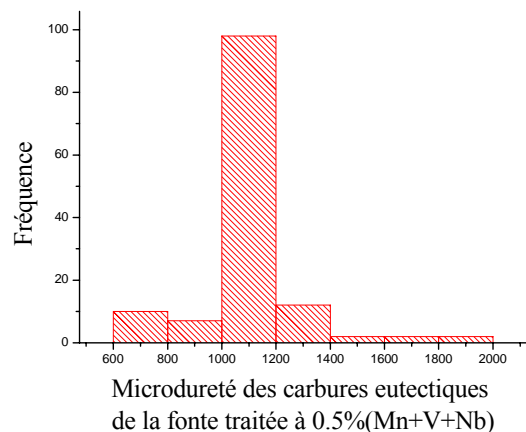


Figure 3.39. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb)

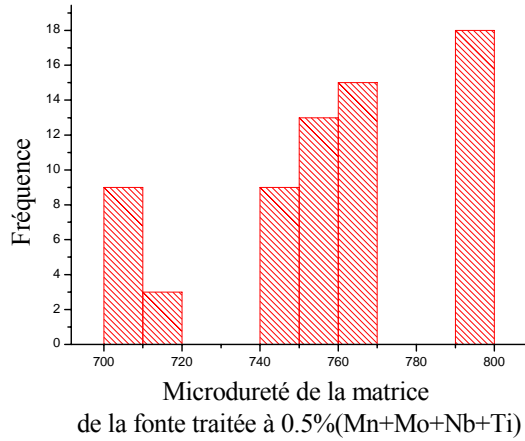


Figure 3.40. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+Nb+Ti)

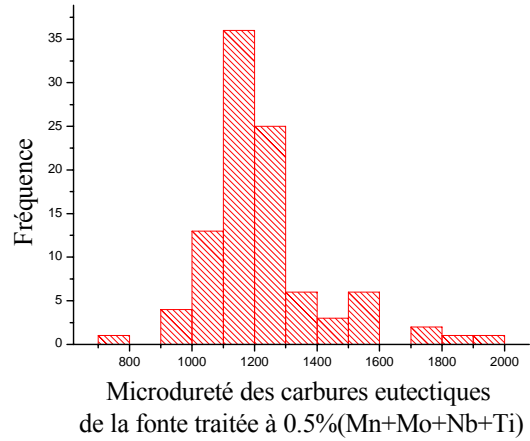


Figure 3.41. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+Nb+Ti)

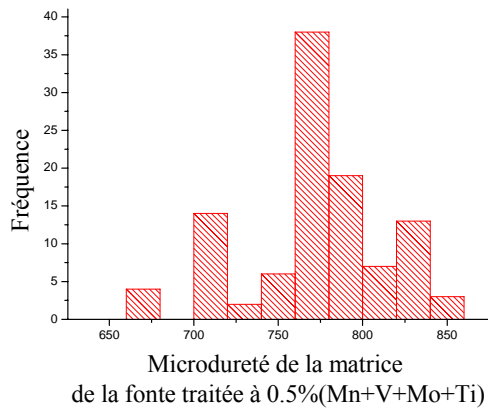


Figure 3.42. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+V+Ti)

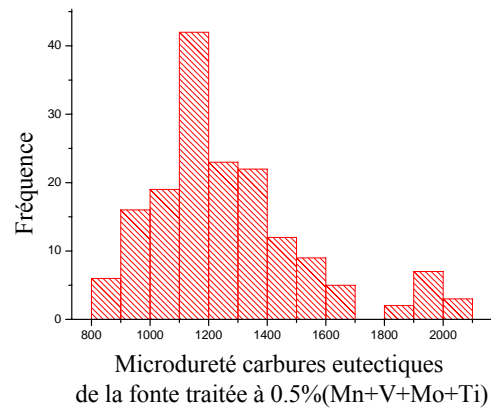


Figure 3.43. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+V+Ti)

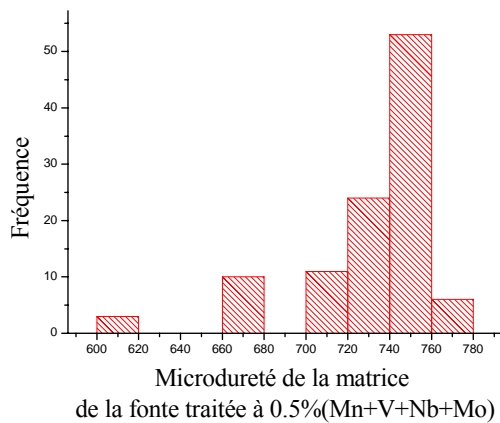


Figure 3.44. : Distribution de la microdureté de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb+Mo)

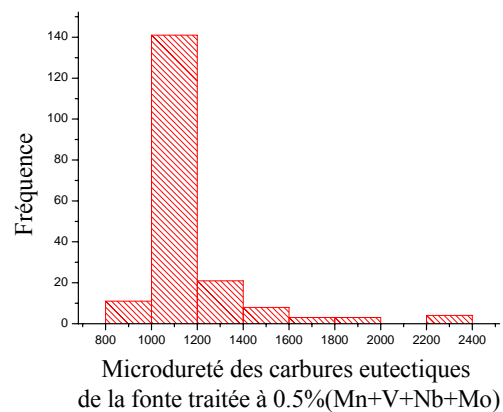


Figure 3.45. : Distribution de la microdureté des carbures eutectiques de la fonte traitée à 0.5%(Mn+V+Nb+Mo)

III.4 Diffraction de rayons X

Dans le but de suivre l'effet de l'addition des éléments carburigènes sur la composition structurale de la fonte étudiée, des spectres de diffractions X ont été pris pour les différentes compositions de fontes expérimentées. Tel que le montre la figure 3.46, l'allure des diagrammes de diffraction fait apparaître, suite à la variation de la teneur et du type d'éléments d'alliage, les phases présentes. L'observation de ces spectres, nous permet de remarquer que les diffractogrammes obtenus sont similaires. On note uniquement une différence entre l'intensité des pics de diffraction de certaines phases qui apparaissent aux mêmes positions 2θ sur les diffractogrammes. Ceci prouve que les fontes étudiées se composent des mêmes phases principales. La différence réside dans leurs proportions, leur composition chimique ainsi que dans leurs paramètres microstructuraux. On observe principalement la présence d'une matrice martensitique dans laquelle sont répartis l'austénite résiduelle et le carbure eutectique du type M_7C_3 . Le dépouillement des résultats a permis de montrer que le carbure eutectique existe sous deux formes cristallographiques. Il s'agit du M_7C_3 orthorhombique et du M_7C_3 hexagonal. La variation de l'intensité des pics de diffraction ainsi que leur élargissement renseignent sur la dimension (taille) des cristallites et de la variation de la densité des défauts.

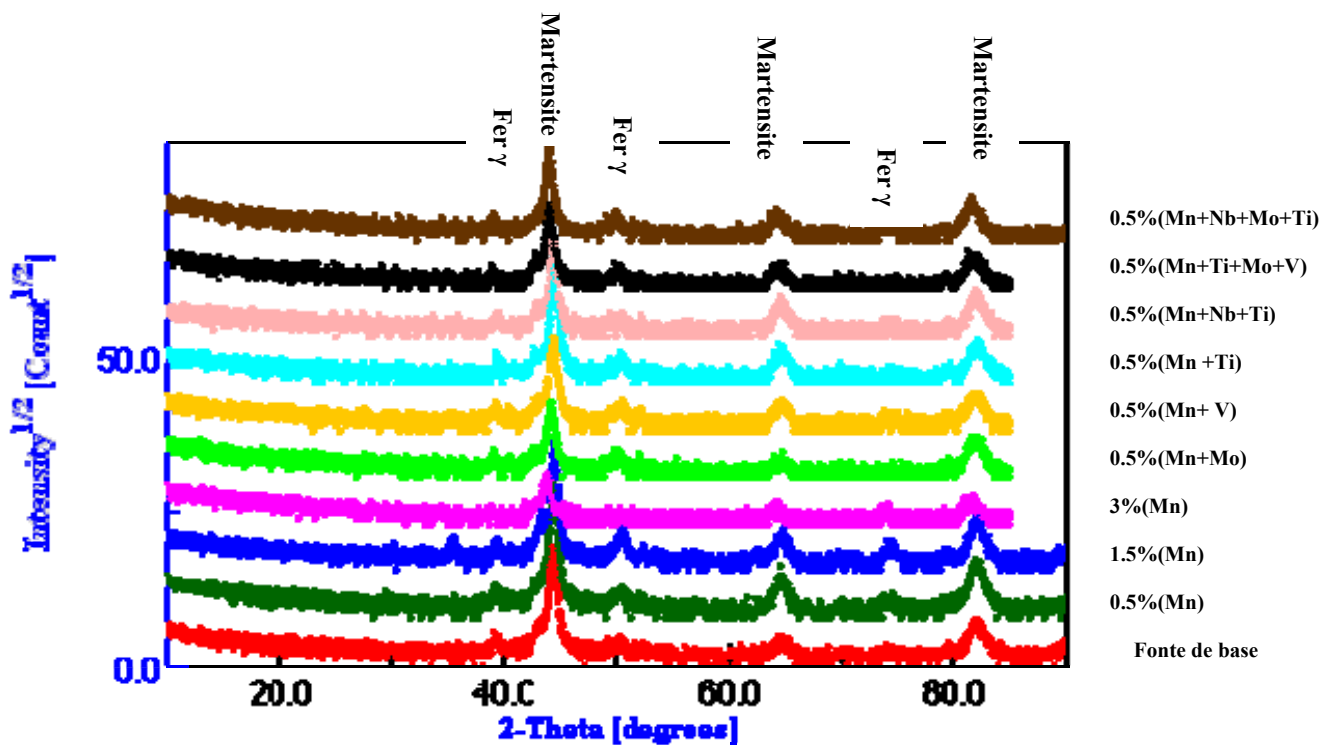


Figure 3.46. : Diffractogrammes X des fontes étudiées à l'état traité

III.4.4.1. Affinement Rietveld du diffractogramme X de la fonte de base traitée

Il est important de signaler que les échantillons de fontes étudiés sont produits à l'échelle industrielle. Les matières premières utilisées ne sont pas pures ce qui expose la composition de la fonte à la présence d'impuretés non décelables par les techniques utilisées pour la simple raison qu'ils ne sont pas préalablement comptabilisées dans l'analyse de départ des différentes matières premières utilisées et par la même occasion ne peuvent pas être estimés.

Sur le diffractogramme de la fonte de base (fig.3.47), sont mis en évidence les pics de diffraction des principales phases composant la microstructure de la fonte de base étudiée. On observe la martensite de structure quadratique et de paramètres cristallins $a = 2.8666 \text{ \AA}$ et $c = 2.8893 \text{ \AA}$ différents de ceux du réseau parfait de la martensite indiqués dans le tableau 3.2. On note aussi la présence du fer gamma de structure cubique et de paramètre cristallin $a = 3.5972 \text{ \AA}$. Ce fer gamma est de l'austénite résiduelle non transformée lors du traitement thermique. Le diffractogramme X révèle aussi des pics de carbures M_7C_3 sous deux formes allotropiques hexagonale et orthorhombique. C'est un mélange de carbures eutectiques et de carbures secondaires. Le carbure M_7C_3 possède trois structures cristallographiques qui peuvent coexister ensemble : l'hexagonal, l'orthorhombique et l'hexagonal [37].

Tableau 3.1. : Paramètres cristallins des composants microstructuraux [31]

| Paramètres cristallins | Type de Maille | Groupe d'espace | Structure type | a (Å) | b (Å) | c (Å) | V (Å ³) |
|---|----------------|-----------------|----------------|-------|-------|--------|---------------------|
| Composants microstructuraux | | | | | | | |
| Martensite | Trigonale | I4/mmm | L'2 | 2.84 | - | 2.97 | 23.955 |
| Austénite | Cubique | Fm-3m | A1 type cuivre | 3.591 | - | - | 46.3069 |
| Carbures M_7C_3 ortho | Orthorhombique | Pnma | | 4.526 | 7.010 | 12.142 | 385.2324 |
| Carbure M_7C_3 hexa | Hexagonale | P63mc | HEX t | 6.882 | - | 4.540 | 215.0231 |
| Mo2C | | P4/mmm | L'3 | 3.01 | - | 4.74 | 49.9450 |
| NbC | Cubique | Fm3m | B1 type NaCl | 4.424 | | 4.457 | |
| TiC | Cubique | Fm3m | B1 | 4.32 | - | - | 80.6215 |
| VC | Cubique | Fm3m | B1 | 4.17 | - | - | 72.5120 |

Le spectre de la fonte de base montre la dominance d'une matrice martensitique dont la fraction volumique est égale à 36.4% avec la présence d'une certaine proportion d'austénite résiduelle (11.67%) et d'un carbure du type M_7C_3 sous deux structures différentes orthorhombique et hexagonale dont la fraction volumique totale est égale à 49.16% (tab1.3.3). Plusieurs variantes ont été essayées à partir des fiches ICSD disponibles moyennant l'introduction de plusieurs phases soupçonnées exister dont les résultats n'ont pas été probants.

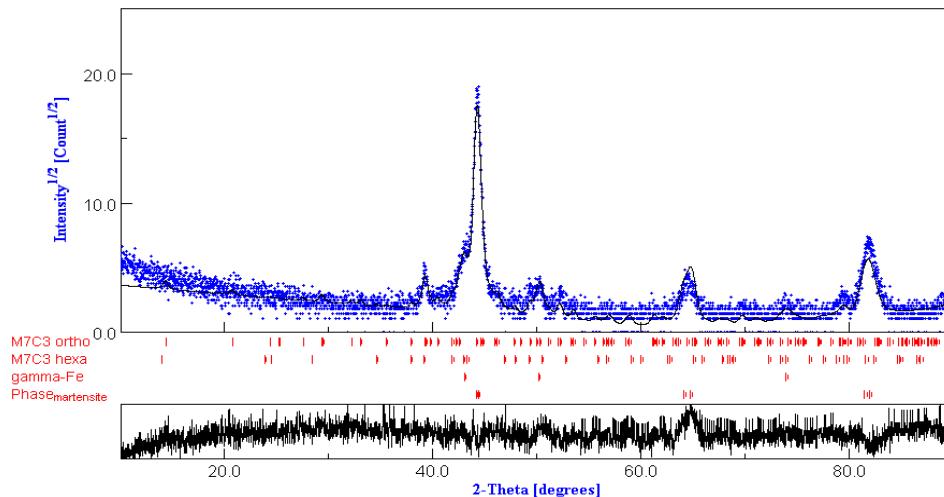


Figure 3.47. : Diffractogramme X de la fonte de base à l'état traité

III.4.2. Affinement Rietveld des diffractogrammes X des fontes contenant 0.5 à 3% de manganèse

Le manganèse a été introduit dans la fonte de base à des teneurs variant entre 0,5 et 3%. C'est un élément carburigène et gammagène. Après solidification de la fonte, il se trouve réparti entre la matrice et le carbure eutectique, après traitement thermique il apparaît aussi dans les carbures secondaires. Le manganèse ne forme pas son propre carbure, il s'incère dans le réseau du carbure M_7C_3 et occupe une position substitutionnelle de l'atome métallique d'où la formule $(Cr, Fe, Mn)_7C_3$. Son rayon atomique avoisinant celui du fer favorise cette position dans le réseau cristallin du carbure. Le manganèse est aussi soluble dans le fer ce qui justifie son existence dans la matrice après solidification.

L'affinement Rietveld du diffractogramme des fontes contenant 0.5 ; 1.5 et 3% de manganèse est montré sur la figure 3.48. L'ajustement des profils des pics de diffraction des différentes fontes citées montre l'effet de la variation de la teneur en manganèse sur les paramètres des mailles des composants microstructuraux.

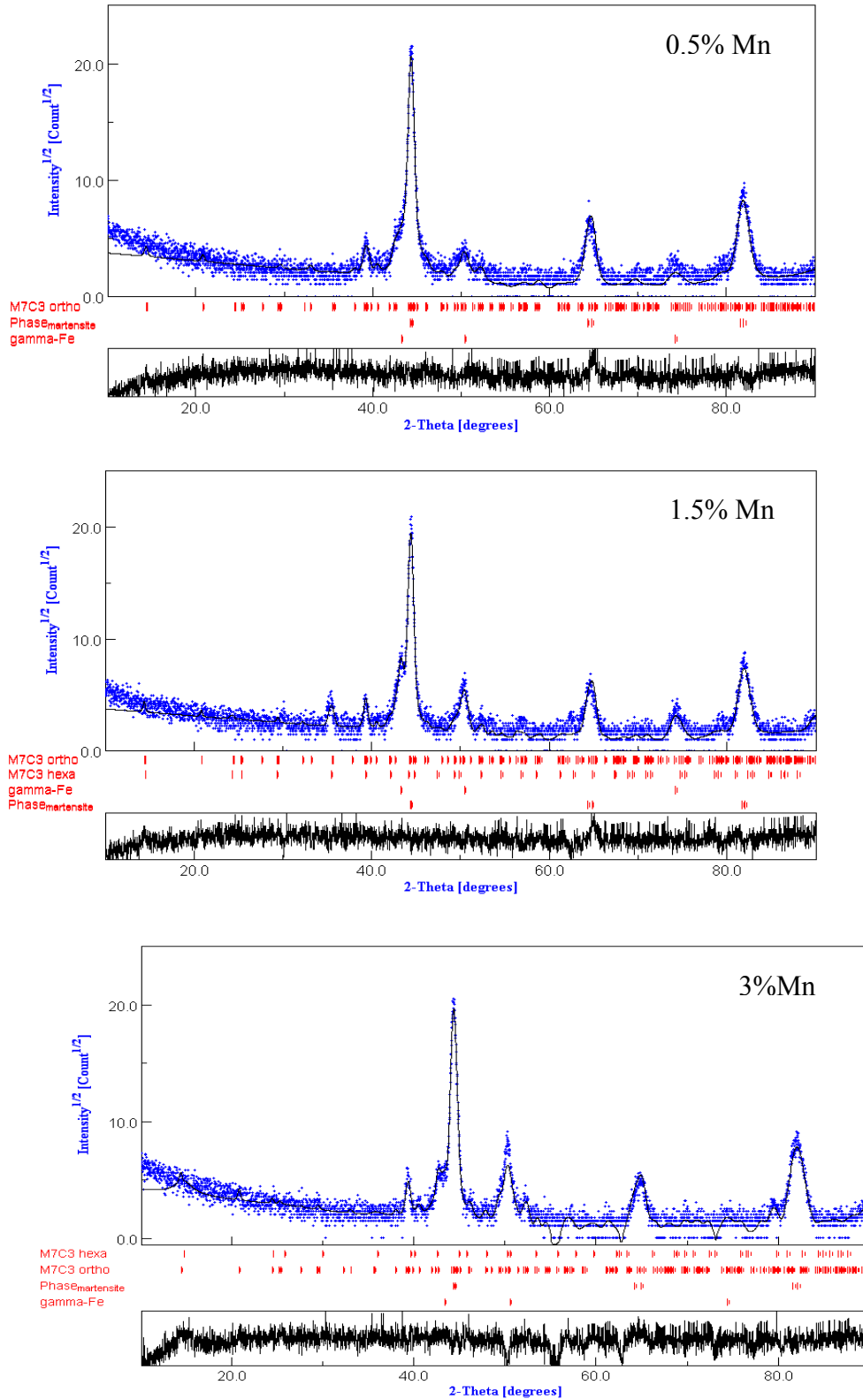


Figure 3.48. : Affinement Rietveld des diffractogrammes des fontes au chrome contenant 0.5%, 1.5% et 3% Mn à l'état traité

Dans ces spectres X, on remarque la présence des mêmes phases microstructurales décelées sur la fonte de base. Il s'agit de la phase martensite, de l'austénite résiduelle et du carbure M_7C_3 . Ce dernier existe sous deux formes cristallographiques, il s'agit de la forme orthorhombique dont la proportion volumique est plus abondante que la forme hexagonale.

III.4.2.1. Effet du manganèse sur les paramètres cristallins de la martensite

La variation des paramètres cristallins de la martensite en fonction de l'augmentation de la teneur en manganèse est présentée par les figures 3.49 et 3.50 et le tableau 3.4. L'addition du manganèse à des teneurs variant entre celle de la teneur de la fonte de base et 3% s'est traduite par une augmentation du paramètre cristallin « a » de la martensite. On remarque aussi une diminution du rapport c/a de la martensite (fig.3.51) qui exhibe une diminution au fur et à mesure que la teneur en manganèse augmente tout en s'éloignant de la valeur c/a du réseau parfait (1.046). Cette diminution exprime une expansion de la maille élémentaire du réseau de la martensite (fig.3.52) et peut être expliquée par l'affinement considérable de la taille des cristallites.

Comparativement au réseau parfait, l'affinement Rietveld effectué sur les échantillons de fontes alliés au manganèse a permis de montrer que la martensite présente dans les fontes sujette à l'étude est caractérisée par des valeurs du paramètre cristallin « a » supérieures et des valeurs du paramètre « c » inférieures. Les volumes de la maille de martensite calculés pour les différentes teneurs en manganèse sont plus petits que ceux calculés pour la maille parfaite, sauf pour le cas de l'échantillon contenant 3% de manganèse. Le fait que la martensite de la fonte étudiée soit caractérisée par une maille de volume plus petit peut être due à une compression de la maille ou au fait que les conditions d'obtention ne sont pas pareilles. Le manganèse, de rayon atomique proche à celui du fer, occupe une position substitutionnelle dans le réseau cristallin de la martensite. Sur la figure 3.52 est montré l'effet de l'addition du manganèse sur la variation relative du volume de la maille de la martensite ($f(\Delta V \text{ martensite}) = f(\%Mn)$). Il en ressort que l'augmentation de la teneur en manganèse induit une variation proportionnelle du volume de la maille élémentaire de la martensite.

L'effet de l'addition du manganèse à la fonte au chrome est observé sur les valeurs des paramètres cristallins de la martensite (fig.3.49 et 3.50). Ces résultats montrent que la martensite présente dans les échantillons de fonte au chrome à différentes teneurs en manganèse est caractérisée par une variation volumique qui a tendance à augmenter avec la teneur en manganèse. Ce changement de volume n'est pas une conséquence de l'addition du

manganèse mais à un rejet d'éléments d'alliage suite au traitement thermique induisant la formation de carbures secondaires. Le volume de la maille élémentaire de la martensite exhibe une variation attribuable soit à une compression du volume soit à la présence de défauts cristallins (cas de l'échantillon à 2%Mn). Cette variation peut être liée à la proportion de carbures secondaires issus du traitement thermique et par conséquent à la teneur en éléments d'alliage initialement contenus dans la maille du fer avant traitement thermique.

Tableau 3.2. : Variation des paramètres cristallins de la martensite en fonction de la teneur en manganèse

| % éléments d'alliage | a (Å) | c (Å) | Δa (%) | Δc (%) | ΔV (%) | c/a |
|---------------------------------|--------------|--------------|---------------|---------------|---------------|------------|
| F.B | 2.8666 | 2.8893 | 0.02 | - 0.02717 | - 0.0088 | 1.008 |
| 0,5% Mn | 2.8687 | 2.8877 | 0.01010 | - 0.0277 | - 0.0079 | 1.006 |
| 1,5% Mn | 2.87005 | 2.8907 | 0.01060 | - 0.02700 | - 0.0058 | 1.007 |
| 3% Mn | 2.89125 | 2.8682 | 0.0180 | - 0.0343 | 0.0009 | 0.9920 |
| Mn+V | 2.87156 | 2.89518 | 0.0315 | - 0.0750 | - 0.0034 | 1.0395 |
| Mn+Mo | 2.8594 | 2.89037 | 0.0194 | - 0.0796 | - 0.0134 | 1.0108 |
| Mn+Ti | 2.8736 | 2.8964 | 0.0336 | - 0.0736 | - 0.0015 | 1.0079 |
| Mn+Nb+Ti | 2.8693 | 2.88752 | 0.0293 | - 0.0825 | - 0.0076 | 1.0063 |
| Mn+V+Mo+Ti | 2.8603 | 2.8883 | 0.0203 | - 0.0817 | - 0.0135 | 1.0098 |

Le réseau cristallin de l'austénite chargé de manganèse à l'état brut de coulée, lors du refroidissement rapide, rejette les éléments d'alliage en sursaturation (manganèse, chrome, ...etc ainsi que du carbone) lors du traitement thermique. Ces éléments se combinent avec le carbone, suite à une diffusion de ce dernier, pour donner un carbure secondaire du type M_7C_3 . L'austénite lors de sa transformation en martensite s'appauvrit en éléments d'alliage et accuse une diminution du volume. Les résultats indiqués dans le tableau 3.4 reflètent une proportionnalité entre la teneur en manganèse et la variation volumique de la maille de la martensite. Sachant que tous les traitements thermiques entrepris sur les échantillons étudiés sont identiques, nous pouvons dire ainsi que le manganèse semble avoir une influence directe sur ce résultat.

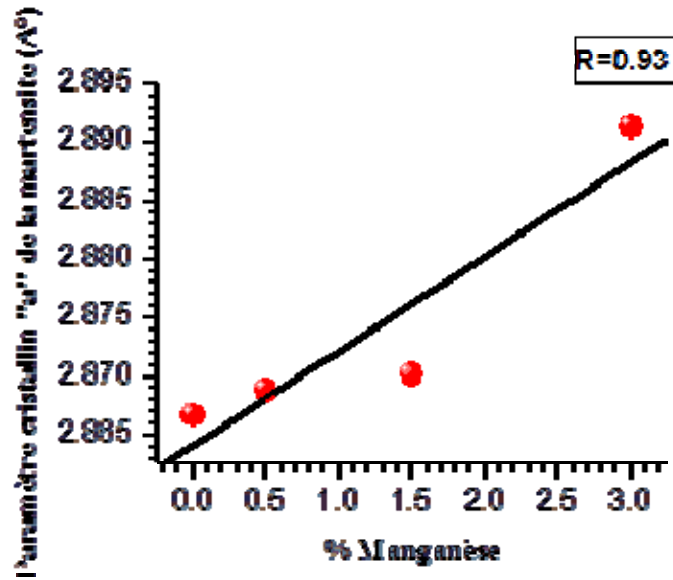


Figure 3.49. : Variation du paramètre cristallin « a » de la martensite en fonction de la variation de la teneur en manganèse

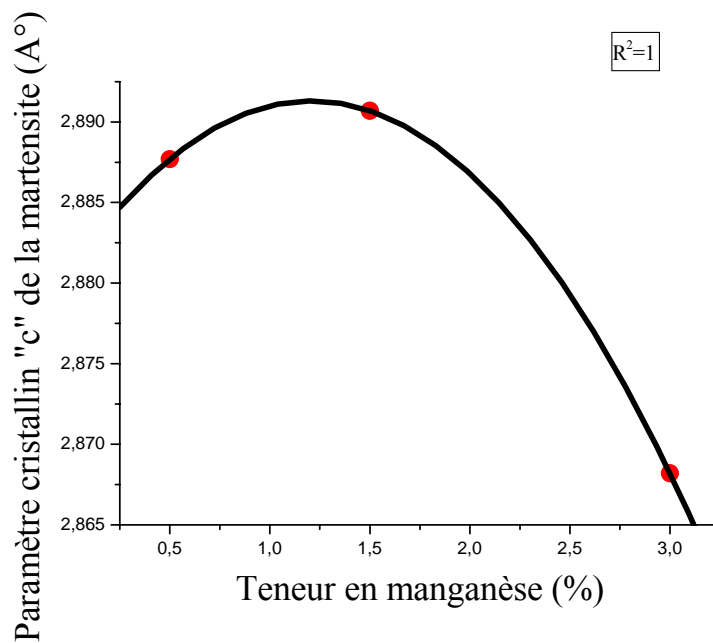


Figure 3.50. : Variation de paramètre cristallin «c» de la martensite en fonction de la teneur en manganèse

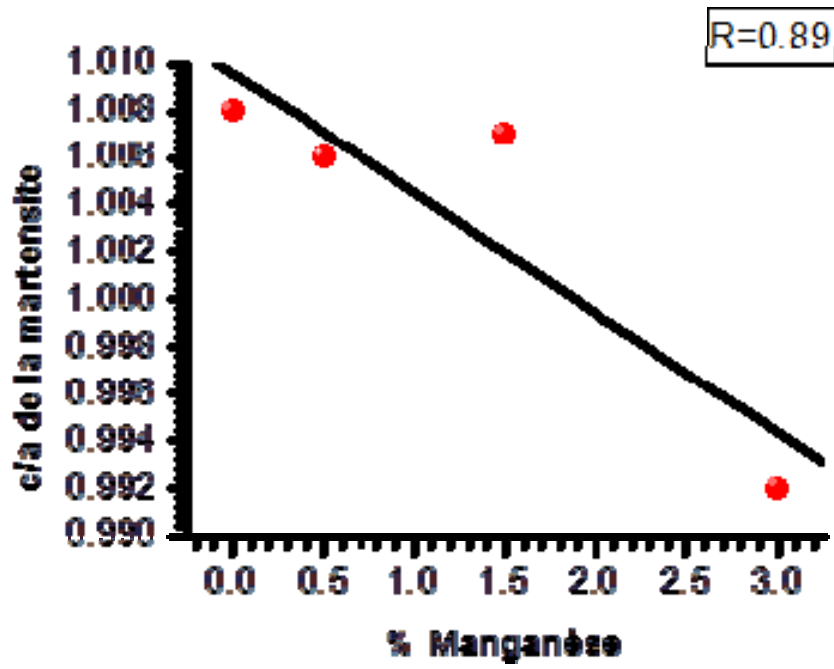


Figure 3.51. : Variation du rapport c/a de la martensite

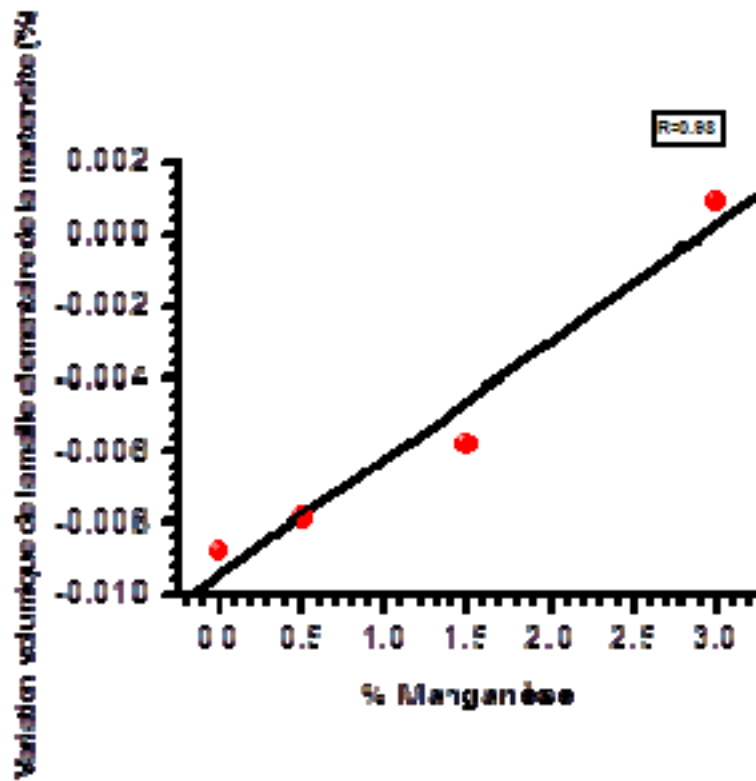


Figure 3.52. : Variation du volume de la maille élémentaire de la martensite en fonction de la teneur en manganèse

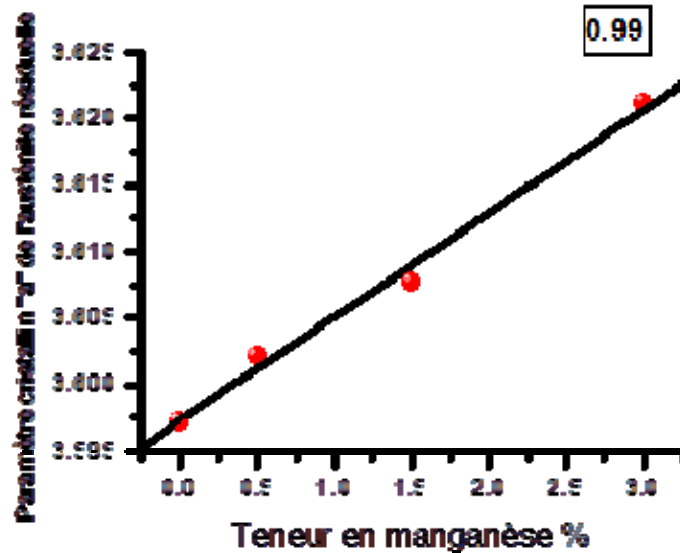
III.4.2.2. Effet de l'addition du manganèse sur les paramètres cristallins de l'austénite résiduelle

L'évolution du paramètre cristallin de l'austénite résiduelle avec l'augmentation de la teneur en manganèse est montrée par la figure 3.53 et le tableau 3.4. On constate que le paramètre cristallin de l'austénite résiduelle augmente avec l'augmentation de la teneur en manganèse. Des travaux effectués [114 ; 115] sur l'influence du manganèse sur la teneur en austénite résiduelle ont montré l'effet proportionnel entre leurs variations. Dans notre cas la variation de la teneur en manganèse entre 0 et 3% a donné les mêmes effets. Ces recherches ont montré l'effet bénéfique de l'austénite résiduelle sur le processus de dégradation, dues à l'usure, des fontes en cours de service. Ces travaux considèrent que l'austénite est considérée plastique et tenace et parce que aussi que la résistance à l'interface entre l'austénite et le carbure est élevé. La grande proportion d'énergie qui initie la propagation du craquement (dégradation) est consommée par la transformation de l'austénite en martensite. Aussi l'austénite résiduelle est une phase qui inhibe l'initiation ainsi que la propagation des craquelures de fatigue. D'autres opinions scientifiques [116] considèrent que l'austénite résiduelle est un constituant indésirable parce qu'il diminue la dureté de la fonte et d'autres attribuent l'usure aux défauts engendrés lors de la solidification des moulages. L'augmentation de la teneur en manganèse implique une augmentation du paramètre cristallin de l'austénite résiduelle. L'affinement Rietveld effectué sur les différents échantillons à différentes teneurs en manganèse a montré que le paramètre cristallin identifié sur la fonte de base est supérieur à celui du réseau cristallin parfait donné par la bibliographie [32]. L'effet du manganèse est aussi observé sur la variation volumique de l'austénite résiduelle où l'augmentation de la teneur en manganèse induit une augmentation du volume de la maille cristalline de l'austénite résiduelle.

Tableau 3.3. : Variation des paramètres cristallins de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en manganèse

| % Mn | a (Å) | Δa (%) | ΔV (%) |
|-------------|--------------|---------------|---------------|
| F.B | 3.5972 | 0.0017 | 0.0052 |
| 0,5 | 3.6021 | 0.0031 | 0.0093 |
| 1,5 | 3.6077 | 0.0046 | 0.0140 |
| 3 | 3.6212 | 0.0084 | 0.025 |

L'effet de l'addition du manganèse est aussi observé sur la variation relative des volumes de la maille élémentaires de l'austénite résiduelle des échantillons de fontes au chrome traitées (tab.3.5 et fig.3.54). L'austénite résiduelle est une proportion d'austénite qui n'a pas subit de transformation lors du traitement thermique dont la fraction volumique est influencée par la



teneur en manganèse.

Figure 3.53. : Variation du paramètre cristallin «a» de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en manganèse

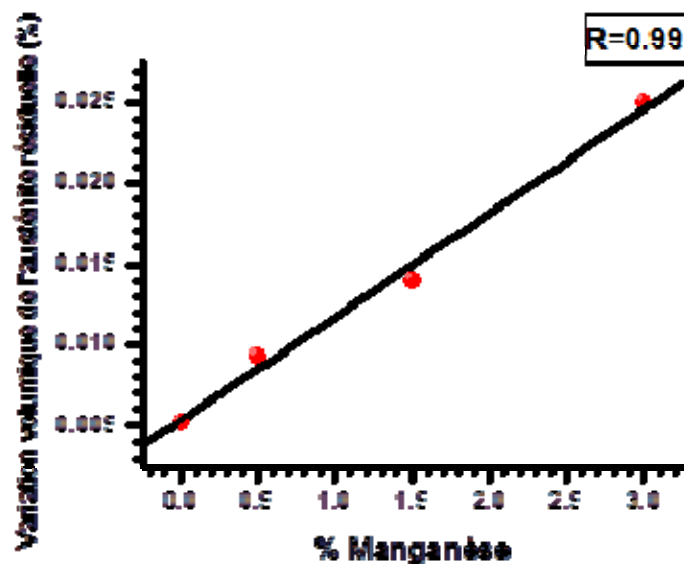


Figure 3.54. : Variation volumique de l'austénite résiduelle en fonction de la teneur en manganèse

III.4.2.3. Effet de l'addition du manganèse sur les paramètres cristallins du carbure M_7C_3 orthorhombique

Sur la figure 3.55 et le tableau 3.4 est présentée la variation du paramètre cristallin «c» du carbure M_7C_3 orthorhombique. Cette figure montre l'effet de l'addition du manganèse sur les paramètres de maille cristalline du carbure M_7C_3 . L'allure de la courbe montre que jusqu'à 1.5% Mn, il n'y a pas de changement notable du paramètre «c» qui augmente brusquement à 3% de manganèse.

Tableau 3.4. : Variation des paramètres cristallins du carbure M_7C_3 orthorhombique en fonction de la teneur en manganèse dans la fonte

| % Mn | a (Å) | b (Å) | c (Å) | c/a (Å) | Δa (%) | Δb (%) | Δc (%) | ΔV (%) |
|------------|--------|---------|---------|---------|------------------------|------------------------|------------------------|------------------------|
| | | | | | $\Delta a=(a-a_0)/a_0$ | $\Delta b=(b-b_0)/b_0$ | $\Delta c=(c-c_0)/c_0$ | $\Delta V=(V-V_0)/V_0$ |
| FB | 4.5029 | 6.9418 | 12.0676 | 2.70 | 0.0051 | 0.00973 | 0.00613 | - 0.021 |
| 0,5 | 4.5045 | 7.008 | 12.0257 | 2.67 | 0.0047 | 0.0003 | 0.0096 | - 0.01456 |
| 1,5 | 4.510 | 6.9652 | 12.1260 | 2.68 | 0.0035 | 0.0064 | 0.00132 | - 0.01121 |
| 3 | 3.9757 | 7.03403 | 12.9411 | 3.25 | 0.1222 | - 0.03466 | - 0.0660 | -0.06056 |

Le même effet est observé sur le rapport c/a qui reflète la compression ou la distorsion de la maille cristalline du carbure M_7C_3 . La figure 3.57 montre la variation du rapport c/a en fonction de la teneur en manganèse. L'effet provoqué sur la variation du paramètre cristallin « c » est observé sur la variation du rapport c/a. Donc l'augmentation de la teneur en manganèse dans la fonte au chrome étudiée provoque un changement des paramètres cristallins du carbure eutectique. Ce dernier peut contenir en plus du fer et du chrome, en substitution, du manganèse ainsi que d'autres éléments de propriétés voisines. Nous remarquons aussi que la variation volumique de la maille élémentaire du carbure M_7C_3 orthorhombique ainsi que celle de son paramètre cristallin « a » (fig.3.56 et fig.3.58) semblent suivre une évolution inverse à celle du paramètre cristallin «c» et du rapport c/a : l'augmentation du paramètre cristallin «c» induit une diminution du volume de la maille élémentaire du carbure M_7C_3 orthorhombique (fig.3.55et fig 3.58).

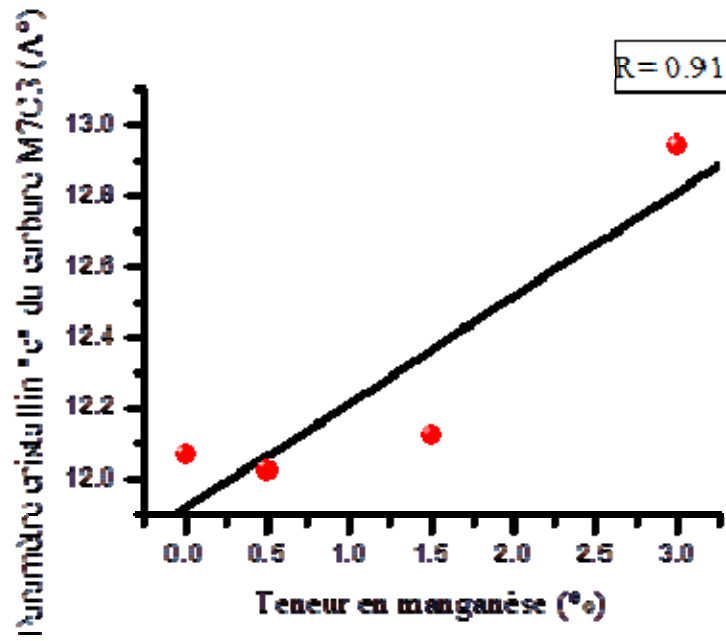


Figure 3.55. : Variation du paramètre cristallin «c» du carbure M_7C_3 orthorhombique

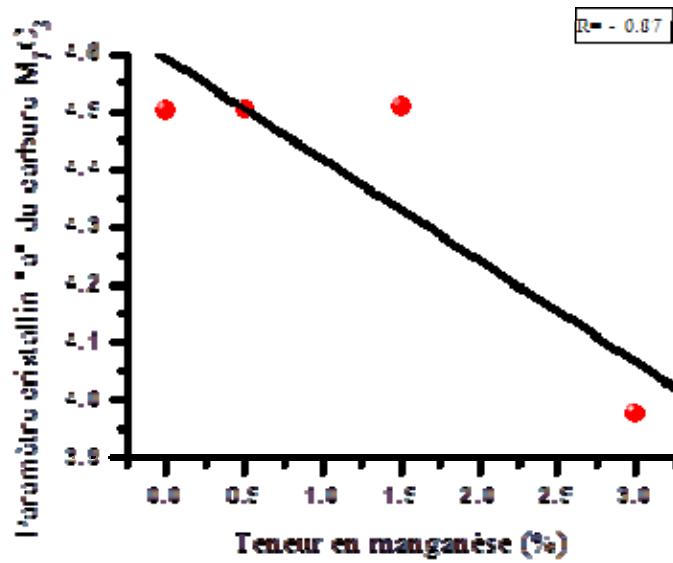


Figure 3.56. : Variation du paramètre cristallin « a » du carbure M_7C_3

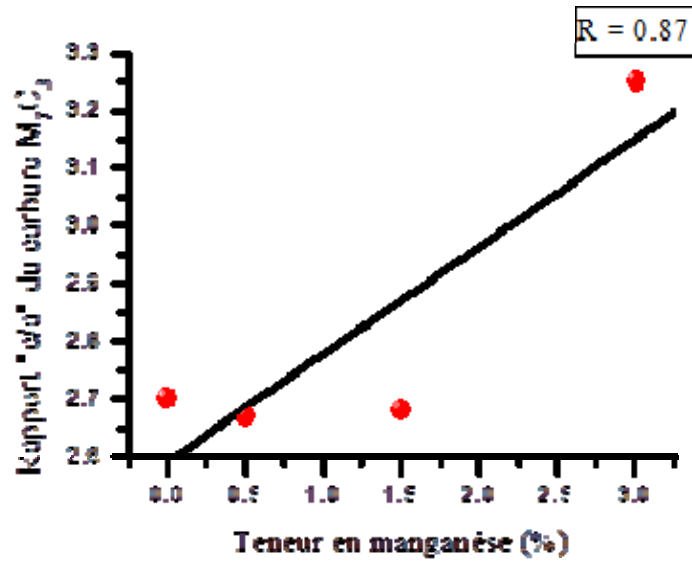


Figure 3.57. : Variation du rapport c/a du carbure M_7C_3 en fonction de la teneur en manganèse

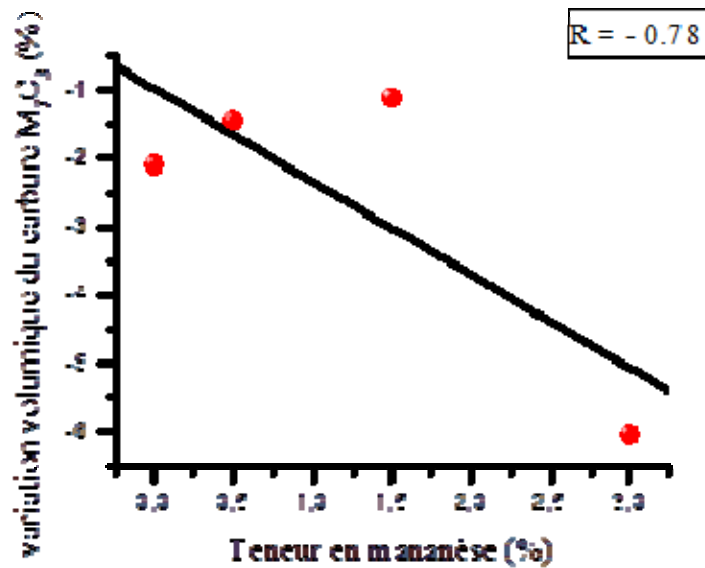


Figure 3.58. : Variation du volume du carbure M_7C_3 orthorhombique

III.4.2.4. Addition du manganèse avec d'autres éléments carburigènes

Le niobium est un élément fortement carburigène, il forme son propre carbure NbC du type interstitiel. Ce dernier est caractérisé par un haut point de fusion supérieure à celui du fer. Sachant que la fonte étudiée est légèrement hypoeutectique, la présence du niobium contribue

à la formation de carbure NbC à une température plus élevée que celle du fer. La formation des carbures NbC est devancée par l'apparition des nitrures de niobium [28]. Le carbure de niobium se forme pendant que le métal est encore à l'état liquide (avant la germination de l'austénite primaire). Dans ces conditions, l'apparition précoce de fins carbures de NbC contribue à un affinement des grains d'austénite en jouant le rôle de centre de germination de celle-ci. Le carbure de niobium est aussi connu pour sa forte dureté Vickers de l'ordre de 19,65 Mpa et un point de fusion égale à 3600°C. Sa présence dans la fonte améliore les propriétés de la matrice et prédispose celle-ci à un meilleur comportement en cours d'usure.

Le molybdène est aussi un élément fortement carburigène. En présence du carbone, il forme un carbure du type M_2C . Ce dernier est classé parmi les carbures interstitiels. Le carbone, suite à son faible rayon atomique, occupe une position interstitielle dans le réseau du carbure Mo_2C . Ainsi après solidification de la fonte, on le trouve réparti entre son propre carbure Mo_2C et la matrice. Le carbure de molybdène est caractérisé par un haut point de fusion égale à 2520°C et sa précipitation en cours de solidification a lieu avant la germination de l'austénite primaire. Le rapport Cr/C conditionne la formation de carbures proeutectiques du type Mo_2C . Les faibles ratios Cr/C ne permettent que la formation de carbure eutectique de molybdène [32], ce qui est le cas pour tous les échantillons expérimentés.

Le titane, élément fortement carburigène de rayon atomique de l'ordre de 0,1467 nm et supérieure à celui du carbone qui est égale à 0,078 nm, permet la formation d'un carbure interstitiel de structure cfc de haut point de fusion égale à 3067°C et de dureté située entre 28 et 35 Mpa. Son utilisation, comme élément d'alliage, est principalement en vue d'agir sur la finesse des grains de la matrice pour le cas des fontes hypoeutectiques et la finesse de carbures primaires pour le cas des fontes hypereutectiques. Même n'étant pas quantifié par la méthode de Rietveld, l'addition du titane a été ressentie sur les valeurs de microduretés.

Le vanadium, élément fortement carburigène, forme un carbure interstitiel du type MC et participe aussi à l'affinement de la structure. Son action est similaire à celle du titane. Ajouté aux fontes hypoeutectiques, il agit sur la finesse des grains de la matrice. Par contre, lorsqu'il est ajouté aux fontes hypereutectiques il participe à l'affinement des carbures primaires.

L'affinement Rietveld des fontes contenant 0.5%(Mn+Mo), 0.5%(Mn+V) et 0.5%(Mn+Ti) est montré respectivement par les figures 3.59, 3.60 et 3.61. Cette analyse a montré la présence des phases microstructurales principales à savoir la martensite, l'austénite résiduelle, les carbures M_7C_3 hexagonal et orthorhombique et les carbures de titane, de molybdène et de vanadium. Ces trois derniers ont été uniquement identifiés mais pas quantifiés car leurs teneurs sont inférieures à la limite de détection de la technique des rayons X.

Pour le cas des fontes étudiées, les éléments carburigènes, autres que le manganèse, sont ajoutés à des teneurs de l'ordre de 0,5%. Cette teneur est insuffisante pour permettre la formation d'un carbure détectable par la méthode de diffraction des rayons X.

Dans le tableau 3.4 sont indiqués les paramètres de maille de la martensite, le rapport c/a ainsi que la variation volumique pour chaque élément d'alliage ajouté. Il en ressort que l'addition du vanadium, du titane, du molybdène et du niobium combiné au du manganèse à 0.5% chacun, ne montre pas le même effet. Du point de vue rayon atomique, le titane et le vanadium sont proches, mais leur présence dans le fer (martensite) est principalement gouvernée par leurs solubilités. Comparativement au vanadium et au molybdène, le titane est caractérisé par une faible solubilité dans le fer [84]. Ainsi, le résultat obtenu ne peut être que l'effet de l'addition du manganèse seul. Logiquement pour le cas de l'échantillon contenant 0.5%(Mn+Ti), les paramètres de mailles de la martensite devraient être moindres que celles obtenus pour l'échantillon contenant 0.5%(Mn+V). La variation volumique de la martensite est calculée par rapport à son volume parfait qui est donné par les fiches ICSD. L'addition du titane combiné au manganèse à 0.5% chacun a provoqué une variation volumique (tabl.3.3) de la maille de la martensite de l'ordre de - 0.0015% alors que celle obtenue sur l'échantillon contenant 0.5%(Mn+V) est de - 0.0034%.

La figure 3.62 illustre l'affinement Rietveld du diffractogramme X de la fonte au chrome traitée alliée à 0.5%(Mn+Nb+Ti). Cette analyse fait apparaître des pics de diffractions relatifs à la martensite, à l'austénite résiduelle et aux carbures M_7C_3 , NbC et TiC. Nous signalons que pour ce cas, le carbure du type M_7C_3 identifié pour cet alliage est de maille orthorhombique. Les carbures de niobium et de titane se trouvent en faibles proportions, c'est pourquoi ils n'ont pas été quantifiés par le logiciel MAUD. Ils ont été détectés par les rayons X mais leurs proportions volumiques n'ont pas été calculées car leurs teneurs se trouvent aux limites de détection de la technique des rayons X. Le carbure M_7C_3 identifié est du type eutectique et secondaire.

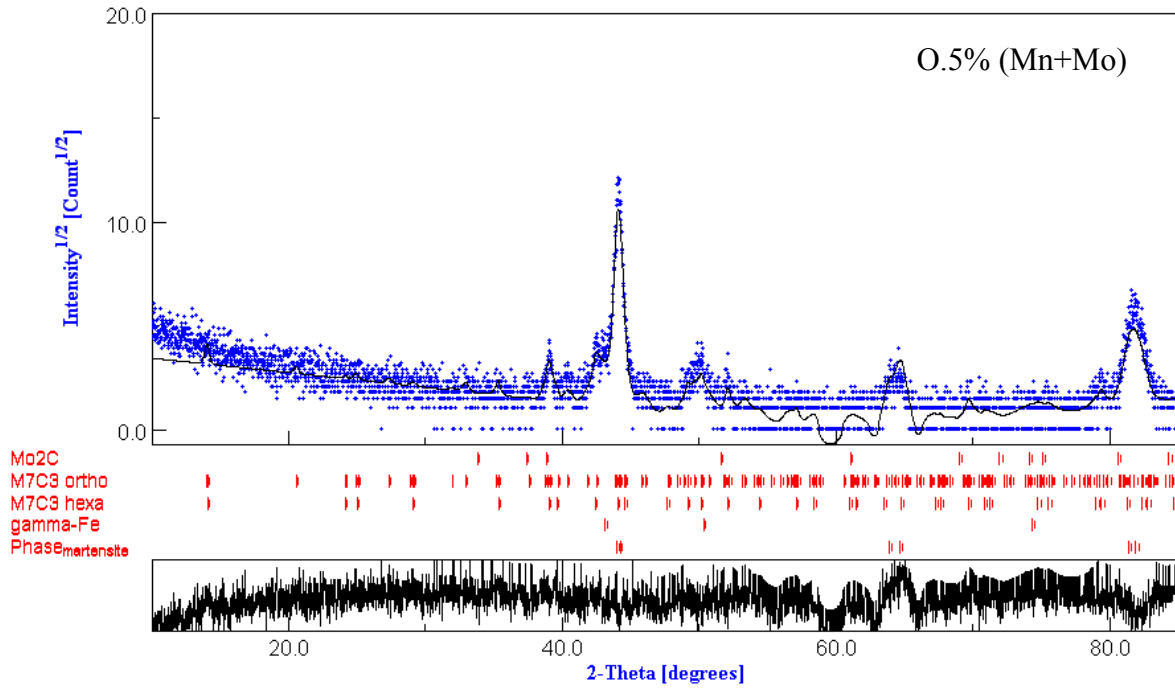


Figure 3.59. : Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+Mo) à l'état traité

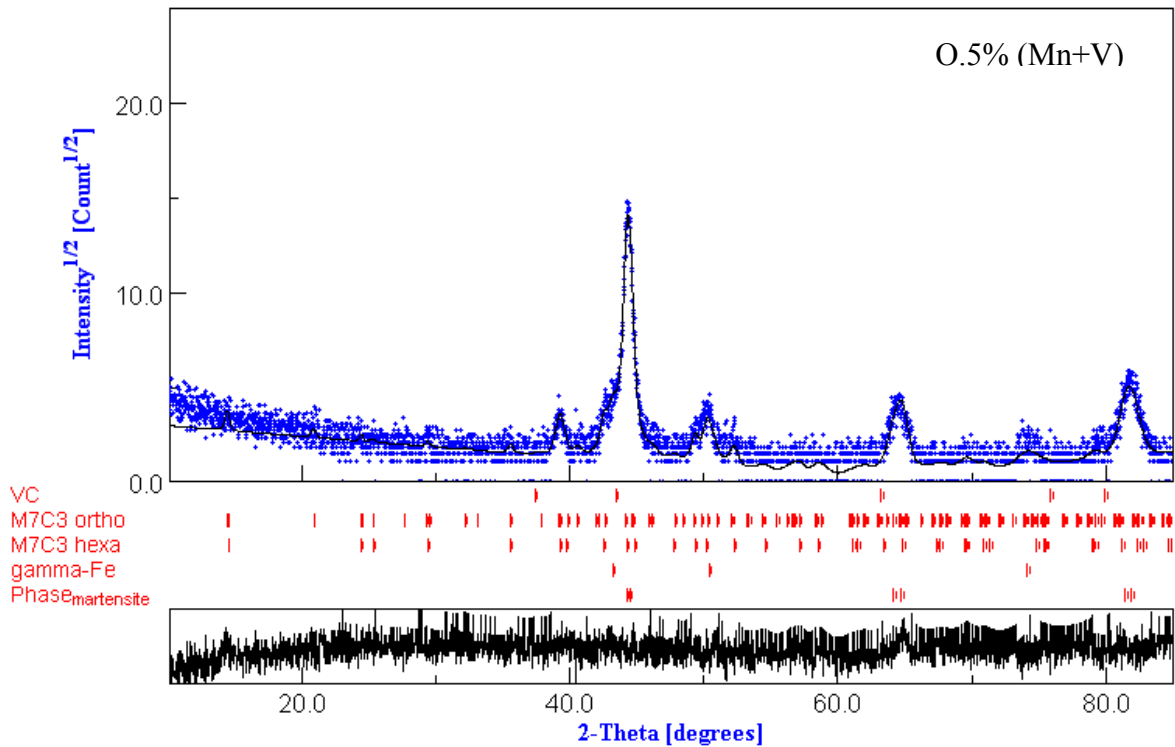


Figure 3.60. : Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+V) à l'état traité

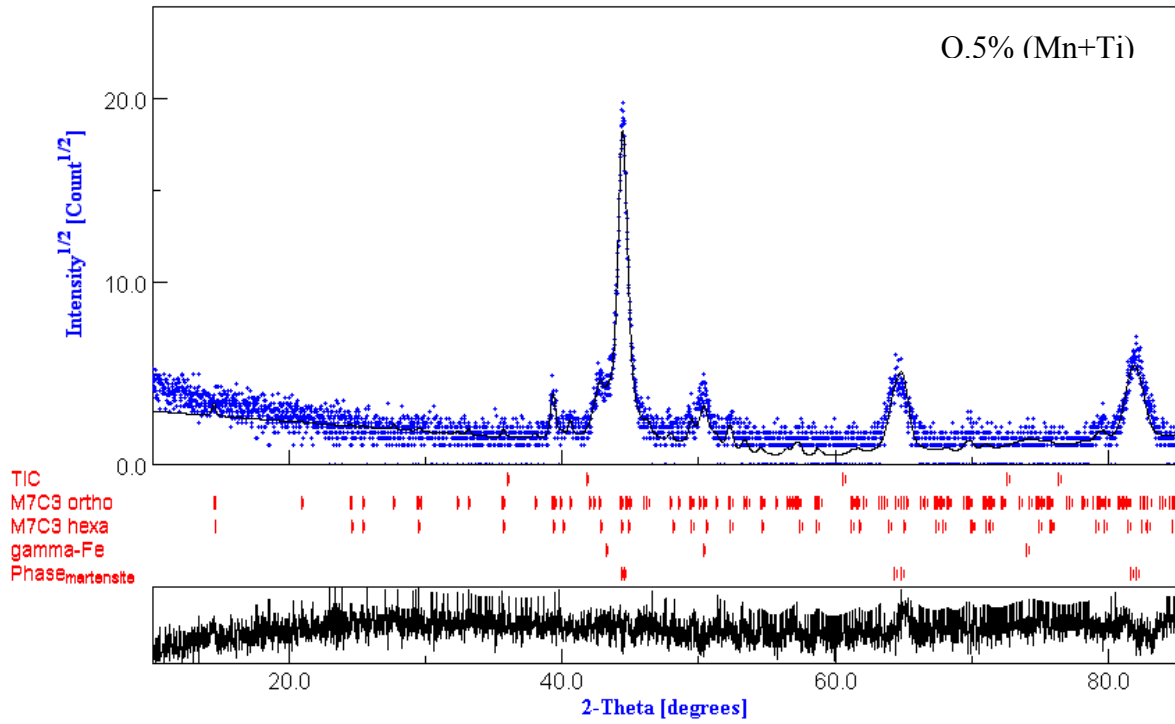


Figure 3.61. : Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+Ti) à l'état traité

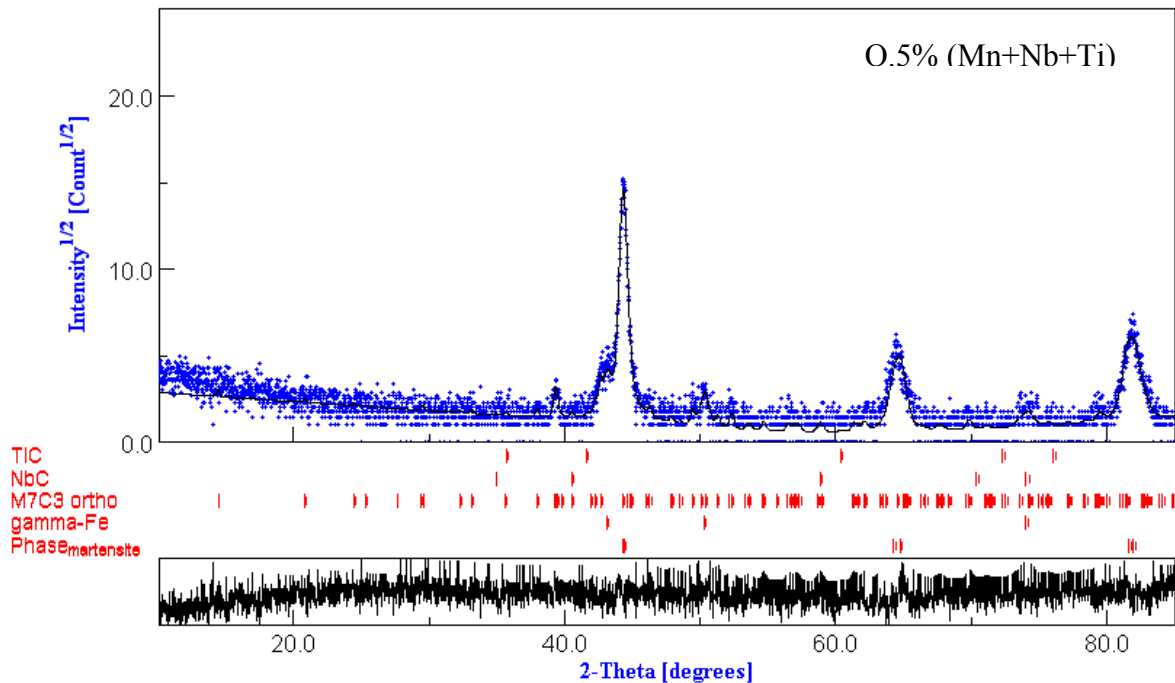


Figure 3.62. : Affinement Rietveld de la fonte au chrome traitée contenant 0.5%(Mn+Nb+Ti) à l'état traité

L'affinement Rietveld du diffractogramme X de la fonte à 0.5%(Mn+V+Mo+Ti) et à 0.5%(Mn+Nb+Mo+Ti) sont représentés respectivement par les figures 3.63 et 3.64. On observe sur le diffractogramme (fig. 3.63) la présence des phases microstructurales précédemment identifiées. La microstructure de cette fonte est constituée d'une matrice martensitique avec une certaine proportion d'austénite résiduelle et de carbures eutectiques du type M_7C_3 orthorhombique. La proportion de carbure M_7C_3 hexagonal est faible. Le carbure M_7C_3 du type hexagonal n'a pas été identifié pour le cas de la fonte contenant 0.5%(Mn+V+Mo+Ti). Les carbures de molybdène, de titane et de niobium n'ont pas aussi été décelés.

L'affinement Rietveld du diffractogramme X de la fonte à 0.5%(Mn+Nb+Mo+Ti) est représenté sur la figure 3.64. L'affinement montre la présence de martensite, d'austénite résiduelle et du carbure M_7C_3 sous ses deux formes orthorhombique et hexagonale.

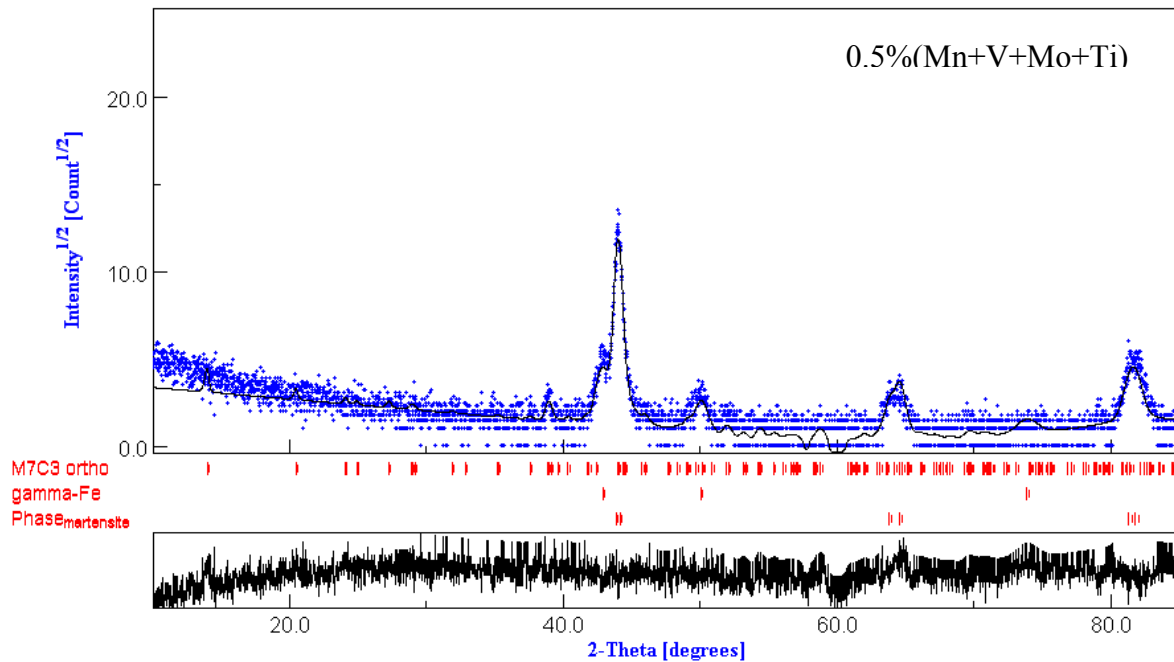


Figure 3.63. : Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5%(Mn+V+Mo+Ti) à l'état traité

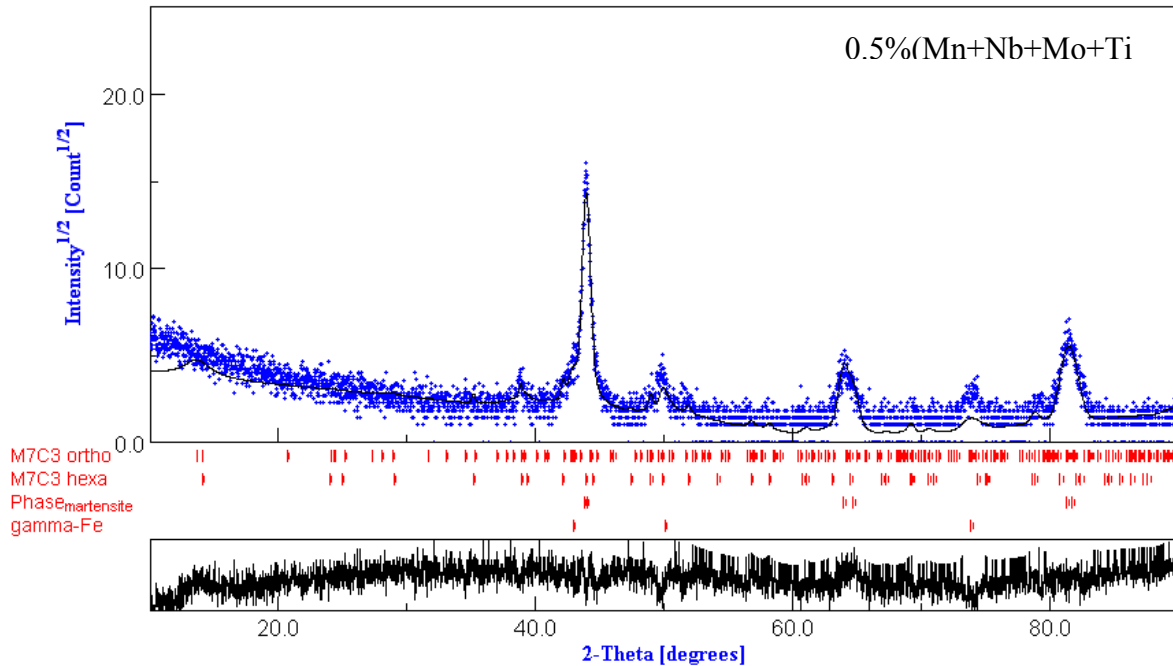


Figure 3.64 : Affinement Rietveld de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mn+Nb+Mo+Ti) à l'état traité

III.5 Microscopie à balayage

Les micrographies MEB des différents échantillons de fonte expérimentées sont présentées dans les figures 3.65 à 3.76. La fonte de base révèle la présence de précipitations secondaires suite au traitement thermique. La microstructure de la fonte de base (fig.3.65) révèle la présence de précipitations secondaires de formes différentes, en nombre considérable, variant de la forme en aiguille, ovale et sphérique qui incrustent la matrice. Des espaces sombres s'apparentant à des vides laissées par l'arrachement des précipités de volumes différents et de forme sphérique occupent aussi une grande surface de la matrice.

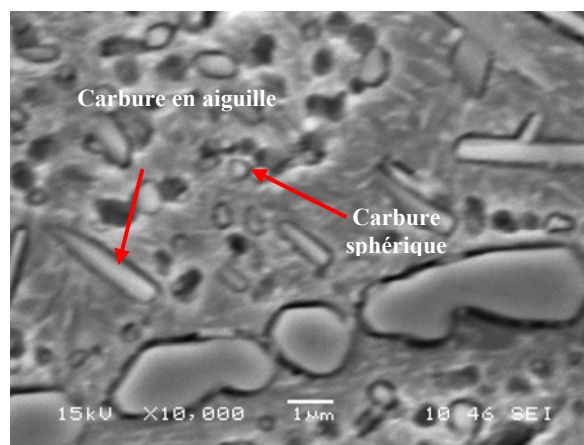


Figure 3.65. : Micrographie MEB de la fonte de base traitée

En plus de la matrice, on remarque sur ces micrographies MEB que la précipitation des carbures secondaires a aussi eu lieu au niveau des frontières carbures-matrice (fig.3.66). Ces sites constituent des sites préférentiels de germination des carbures.

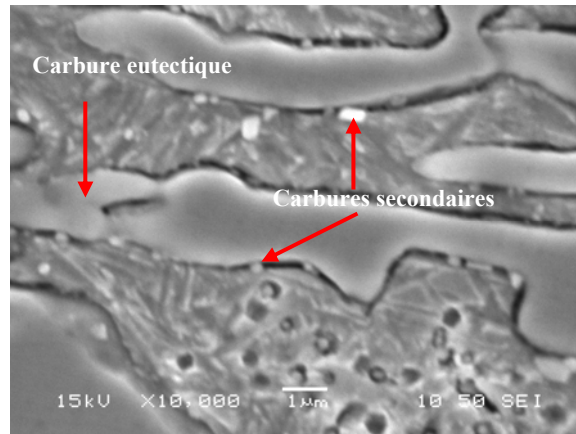


Figure 3.66.: Micrographie MEB de carbure eutectique de la fonte de base traitée

La micrographie MEB de la fonte contenant 3% de manganèse est présentée sur la figure 3.67. Sur cette dernière on observe que la matrice a été le siège d'une précipitation de carbures secondaire abondante. On note que ces carbures secondaires sont des formes différentes de celles observées sur la fonte de base. La forme allongée a disparu. Le manganèse a donc eu une influence sur le caractère de formation des carbures secondaires qui ont pris une forme plus au moins arrondis. Cette forme de carbures se répercuterait positivement sur les propriétés d'utilisation.

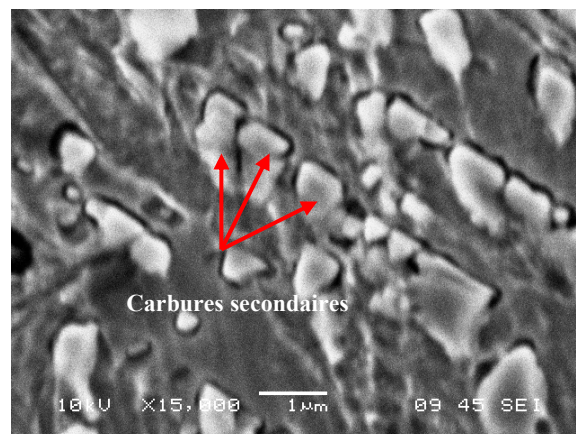


Figure 3.67. : Micrographie MEB de la matrice d'une fonte traitée à 3% à l'état traité

Les figures 3.68 et 3.69 montrent les micrographies MEB prises sur des échantillons de fonte à 0.5%(Mn+Mo). On remarque la présence des précipitations secondaires dans la matrice. Ces précipitations, de forme polygonale, sont distribuées de manière homogène dans la matrice.

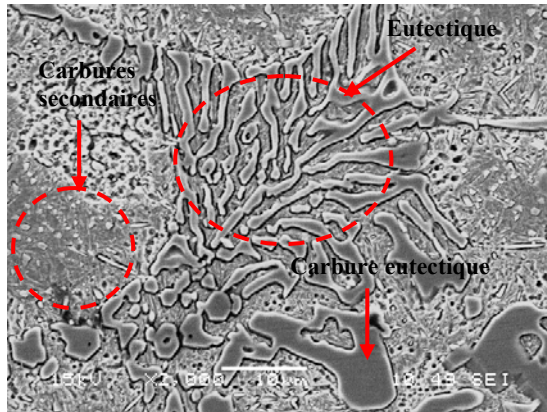


Figure 3.68.: Micrographie MEB de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo)

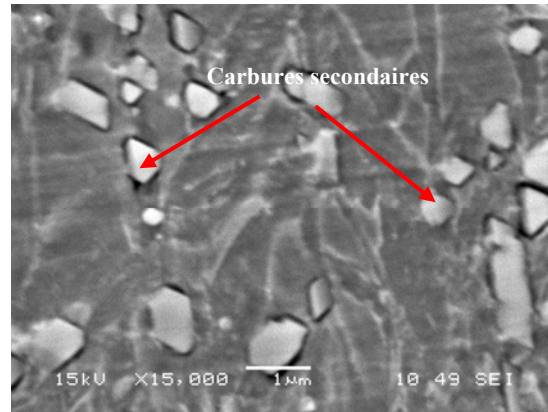


Figure 3.69. : Micrographie MEB de la matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo)

La micrographie MEB de la fonte au chrome alliée à 0.5%(Mn+Ti) est montrée sur la figure 3.70 à 3.72. Ces micrographies révèlent la présence de carbures secondaires de formes arrondies de différentes grosseurs répartis d'une manière homogène dans la matrice. Ceci a un effet bénéfique sur les propriétés à l'usure de la fonte en question. Le carbure eutectique paraît aussi de faible dimension par rapport à celle observée sur la fonte de base. On remarque aussi que certaines précipitations ont eu lieu sur des joints de grains et aussi sur les frontières carbures eutectique-matrice. Comme il s'agit de carbures de forte dureté et de forme arrondie très petite; la préparation des échantillons qui se rapproche à un phénomène d'usure semble avoir généré un arrachement suite aux multiples sollicitations de frottement. Un grossissement à 40000X a permis de mettre en évidence les cratères laissés par l'arrachement des carbures (fig.3.72).

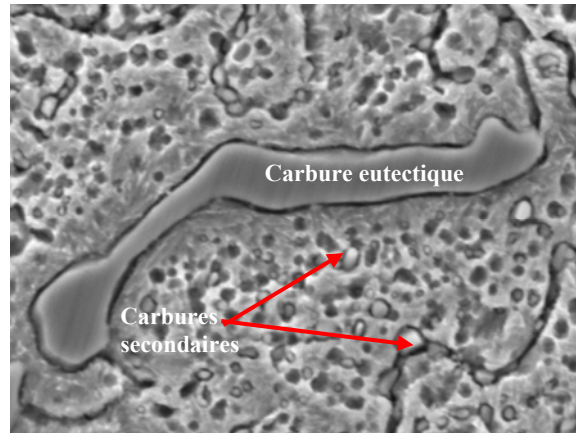


Figure 3.70. : Micrographie MEB de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti)

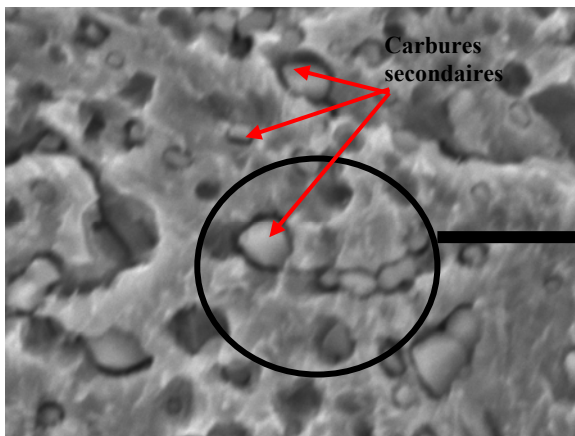


Figure 3.71. : Micrographie MEB (X15000) d'une plage de matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti)

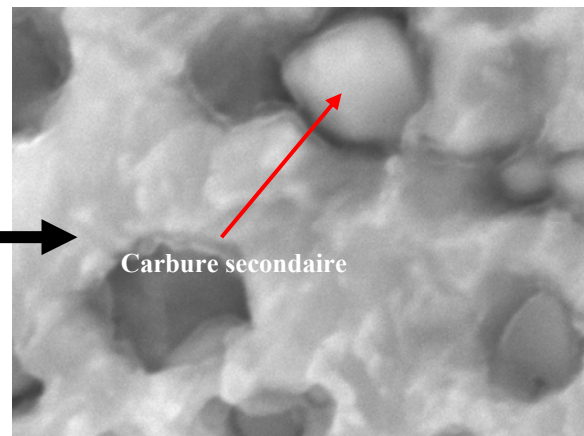


Figure 3.72. : Micrographie MEB (40000) d'une plage de matrice de la fonte traitée à 0.5%(Mn+Ti)

La micrographie MEB de la fonte au chrome alliée à 0.5%(Mn+V+Nb+Mo) est montrée sur les figures 3.73 et 3.74. Ces microstructures font apparaître un taux d'arrachement plus prononcé que pour le cas de la fonte au chrome alliée à 0.5%(Mn+Ti). On remarque aussi la présence de précipités de différentes dimensions mais de formes sphériques à polygonale. Des précipitations de carbures secondaires apparaissent aussi le long des frontières carbures eutectiques- matrice (fig. 3.74). Ceci signifie que l'eutectique aussi était le siège de transformations lors du traitement thermique. C'est l'austénite eutectique qui en rejetant les éléments d'alliages permet la formation de carbures secondaires dans les frontières carbure-austénite eutectique. Ces endroits sont les plus favorables pour ce type de transformations (fig.3.74).

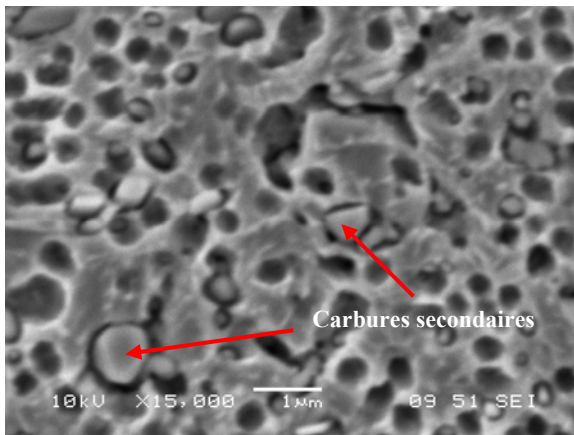


Figure 3.73. : Micrographie MEB (X15000) d'une plaque de matrice de la fonte contenant 0.5% (Mo+V+Nb+Mn) à l'état traité

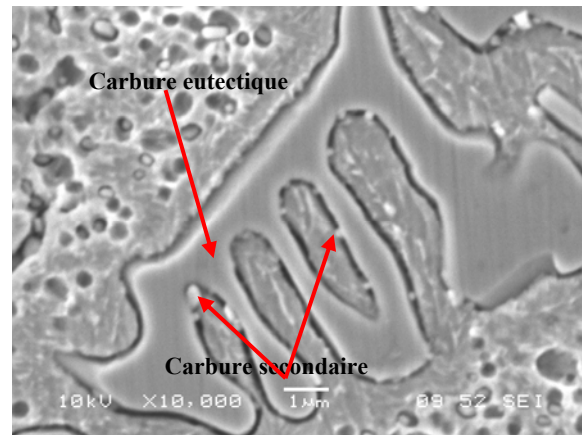


Figure 3.74. : Micrographie MEB (X15000) d'une plaque d'eutectique de la fonte au chrome contenant 0.5% (Mo+V+Nb+Mn) à l'état traité

La figure 3.75 montre la micrographie MEB de l'échantillon de fonte traitée à 0.5%(Mn+Mo+V+Ti). Sur cette micrographie, on observe la présence de fines précipitations sur la matrice. Ce sont des carbures secondaires issus du traitement thermique. On note leur distribution homogène à travers la surface de la matrice. La figure 3.76 illustre un nombre important de pores témoignant de l'existence de fines précipitations secondaires de formes sphériques ayant été arrachées lors de la préparation métallographique.

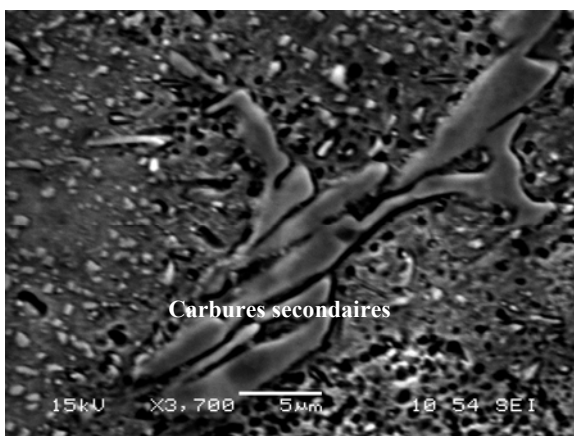


Figure 3.75. : Micrographie MEB X 3700 d'une plaque de matrice de la fonte contenant 0.5% (Ti+ Mo+V+Mn) à l'état traité

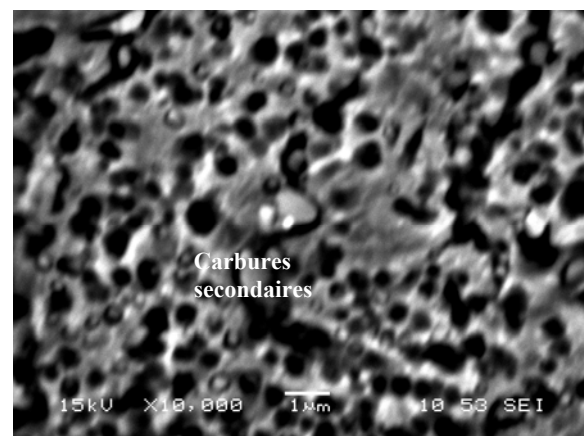


Figure 3.76. : Micrographie MEB X 10000 d'une plaque de matrice de la fonte contenant 0.5% (Ti+ Mo+V+Mn) à l'état traité

III.6 Usure

En complément aux expériences effectuées sur les différents échantillons de fontes au chrome alliées, des essais d'usure par frottement et par abrasion sont réalisés. Ces essais, peuvent nous renseigner sur le comportement de la fonte en cours de service et de comparer les résultats après traitement thermique. Les figures 3.77 et 3.78 représentent la perte de poids par frottement et par abrasion des différents échantillons de fontes au chrome alliées après traitement thermique.

Sur la figure 3.77, on remarque une nette différence du comportement en cours de frottement des différents échantillons des fontes testées par rapport à la fonte de base. Ceci justifie l'addition des éléments carburigènes sur les propriétés de la fonte suite aux changements microstructuraux issus du durcissement secondaire provoqué par la précipitation de carbures fins dans la matrice. La variation de la teneur en manganèse entre 0.5 et 3% a permis une nette amélioration de la résistance au frottement. La perte de poids diminue en fonction de l'augmentation de la teneur en manganèse. Il est clair que la variation de la teneur en manganèse améliore le comportement en cours de frottement de la fonte étudiée.

L'addition combinée d'éléments d'alliages sous forme de deux trois et quatre éléments, à 0.5% chacun, a aussi provoqué une diminution de la perte de masse par rapport à celle enregistrée par la fonte de base. Parmi toutes les fontes étudiées, la fonte à 0.5%(Mn+V) est celle qui a donné la plus faible perte de poids. Ceci explique l'influence du vanadium sur la résistance au frottement. Cette composition résiste mieux au frottement et par conséquent génère de faibles pertes de matières suite à ce type d'usure. Ceci est dû à ce que le traitement thermique a provoqué un rejet de l'élément d'alliage contenu dans l'austénite lors de sa transformation en martensite donnant lieu à une précipitation de carbures secondaires du type MC dans la matrice. Ces derniers étant de dureté élevée et de dimensions très fines améliorent ainsi les propriétés de la matrice

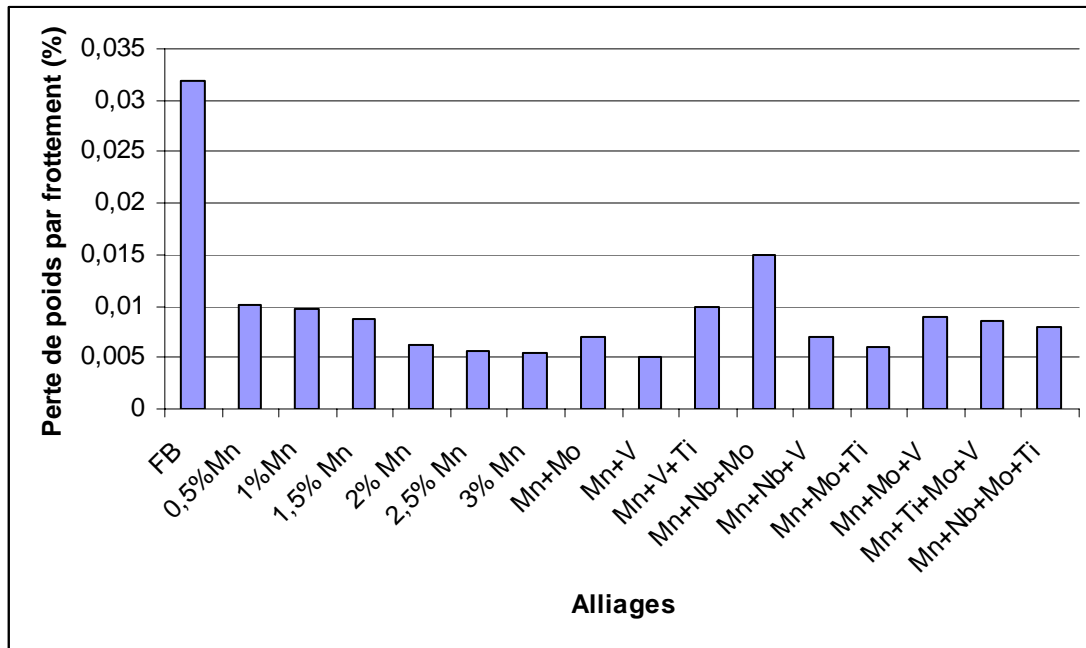


Figure 3.77. : Perte de poids par frottement après traitement thermique

L'abrasion est un autre type de sollicitation que subit la fonte destinée à l'usage en cours de son exploitation. C'est un arrachement de particules causant une diminution de la durée de service du matériau en question. Les résultats d'usure par abrasion après traitement thermique sont présentés dans la figure 3.78. Ces derniers montrent une nette différence sur les pertes de poids par abrasion des différents échantillons de fontes étudiées. Cette différence est due à la distribution des éléments d'alliage dans la structure métallographique. Cette dernière se trouve renforcée par la présence d'éléments d'addition en solution et la précipitation de fins carbures secondaires ayant engendré une amélioration des propriétés d'usure de la fonte. Le traitement thermique n'affecte pas la stabilité des carbures eutectiques car c'est un traitement qui se fait à une température à laquelle ces carbures sont encore stables et ne subissent aucune modification. Ces résultats dépendent essentiellement des propriétés cristallographiques des carbures en question, de l'orientation des carbures par rapport à la surface d'usure, de la dureté, du type de carbure, du taux et du type d'éléments d'alliages qu'ils contiennent en solution.

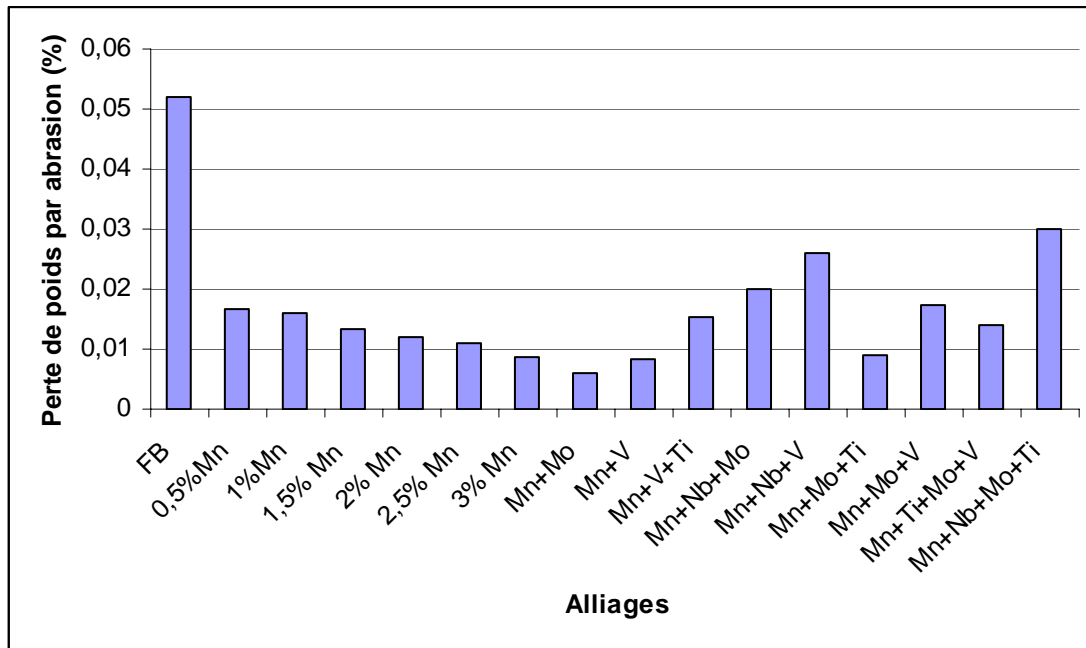


Figure 3.78. : Perte de poids par abrasion après traitement thermique

L'examen des résultats d'usure par abrasion a montré que la fonte alliée à 0.5%(Mn+Mo) a donné la plus faible perte de poids par abrasion par rapport aux différentes fontes testées. On déduit ainsi, que l'action du molybdène, après traitement thermique, s'est visiblement manifestée sur les propriétés de la matrice. La présence du molybdène, élément fortement trempant, a favorisé une augmentation du taux de martensite, une diminution de l'austénite résiduelle et une précipitation de carbures secondaires. Sachant que le ratio Cr/C ainsi que la teneur en molybdène ne permettent pas la formation de carbures proeutectique du type Mo_2C mais des carbures eutectique du type Mo_2C , ce dernier se trouve alors localisé dans le voisinage des carbures eutectiques M_7C_3 .

En comparant les résultats d'usure par frottement et par abrasion, on remarque que la résistance au frottement est favorisée par la présence du vanadium par contre la résistance à l'abrasion par la présence du molybdène. Ceci nous amène à déduire que ces deux types d'usures ne se déroulent pas de la même manière et que les carbures existants ont des comportements différents en fonction de l'usure qu'ils subissent.

IV. CONCLUSION GENERALE

Les fontes au chrome constituent un matériau très destiné pour les opérations faisant intervenir l'usure. Elles couvrent un large domaine d'exploitation où des exigences particulières sont requises. Dans cette optique, une recherche de nuances à faibles coûts pouvant garantir une durée de service maximale est le sujet de plusieurs recherches. Ces dernières se sont attaquées aux processus d'élaboration, à la simulation ainsi qu'à l'étude du comportement en cours d'usure.

L'étude réalisée sur la fonte au chrome ayant fait l'objet de ce travail, nous a permis de tirer les conclusions suivantes :

- L'analyse chimique par spectroscopie a montré que la fonte étudiée est une fonte à 15% de chrome de composition légèrement hypoeutectique. C'est une fonte destinée à l'usure.
- Les observations au microscope optique ont révélé que la microstructure de la fonte de base traitée est constituée d'un réseau d'eutectique continu et d'une matrice martensitique contenant des carbures secondaires. Des plages d'austénite résiduelle font aussi partie de la microstructure car le traitement thermique adopté n'a pas permis une totale transformation de l'austénite en martensite. L'addition des éléments d'alliages à caractère carburigène dans la fonte de base à savoir le manganèse, le niobium, le vanadium, le titane et le molybdène a provoqué un changement microstructural. La teneur du manganèse, élément principal dans cette étude, a varié de 0.5 à 3%. Son influence s'est traduite sur la forme, la répartition, le taux et les dimensions des phases microstructurales. La combinaison du manganèse avec d'autres éléments carburigène, à 0.5% chacun, a montré un effet affinant du vanadium et du titane sur la microstructure par rapport aux autres éléments expérimentés
- L'analyse par diffraction X et l'affinement Rietveld des diffractogrammes X a montré les différents types de phases microstructurales qui composent les fontes étudiées. Cette analyse a aussi permis de déterminer l'influence de l'addition des éléments carburigènes sur les dimensions des mailles cristallines de chaque constituant microstructural identifié. L'affinement Rietveld du diffractogramme de la fonte de base a montré qu'elle est constituée d'une matrice austénitique et d'un eutectique composé d'un mélange de deux types de carbures eutectiques M_7C_3 . Il s'agit du carbure M_7C_3 hexagonal et le carbure M_7C_3 orthorhombique. Il en découle aussi que le carbure eutectique M_7C_3 orthorhombique est le carbure qui domine par rapport au carbure M_7C_3 hexagonal. L'effet des éléments d'alliages, n'ayant pas été décelé par la métallographie, a été remarqué par la technique de

diffraction des rayons X. L'addition du titane, du vanadium et du niobium a permis la formation de carbures du type MC. Ces derniers ont été uniquement identifiés par la technique des rayons X mais pas quantifiés. La variation de la teneur en manganèse a influencé les valeurs des paramètres cristallins ainsi que la proportion de l'austénite résiduelle. Une relation proportionnelle a été observée.

- L'ajout du manganèse entre 0.5 et 3% a influencé les valeurs de microdureté de la matrice et des carbures eutectiques. L'association d'autres éléments carburigènes au manganèse à 0.5% a influencé les valeurs de microdureté des carbures eutectiques et de la matrice.
- Les observations au microscope électronique à balayage, même n'étant pas quantitatives, ont révélé d'importantes précipitations secondaires. Ces dernières sont de différentes formes dans la fonte de base mais se sont arrondies au fur et à mesure que la teneur en manganèse augmente. L'addition des éléments à caractère fortement carburigène s'est traduite sur la finesse et la forme de ces précipitations secondaires. Ces dernières sont de forme plus au moins arrondie.
- Les essais d'usure par frottement et par abrasion entrepris sur les différents échantillons de fontes expérimentées ont montré que ces deux types d'usure ne se déroulent pas de la même manière. La meilleure résistance au frottement a été obtenue avec la fonte à 0.5%(Mn+V) par contre la meilleure résistance à l'abrasion a été donnée par la fonte à 0.5%(Mn+Mo).

V. REFERENCES BOBLIOGRAPHIQUES

- [1] ASM hand book Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High Performance Alloys, edition ASM international 2005.
- [2] Manuel des fontes moulées, éditions techniques des industries de la fonderie- Paris 1983.
- [3] S. I. Maldonado-Ruiz, D. I Martinez, A. Velasco, R. Colas, *Wear* 259 (2005) 361-366.
- [4] Kishore, P. Sampathkuraman, S. Seetharamu, *Wear* 259 (2005) 70-77.
- [5] C. Cetinkaya, *Material and Design* 27 (2006) 437-445.
- [6] A. Bedolla – Jacuinde, W. M. rainforth, *Wear* 250 (2001) 449-4461.
- [7] C. P. Tabrett, I. R. Sare, *Wear* 203-204 (1997) 206-219.
- [8] Joe H. Tylcgak, Jeffery A. Awk, Rick D. Wilson, *Wear* 225-229 (1999) 1059-1069.
- [9] K. Kuyucak, R. Llewellyn, *AFS Transaction* (2006) 1-23.
- [10] Madeleine Durant-charre, la microstructure des aciers et des fontes, genèse et interprétation, Ed. SIRPE, Paris 2003.
- [11] Y. Matsubara, N. Sasaguri, K. Shimizu, Sung and Kon Yu, *Wear* 250 (2001) 502-510.
- [12] G. B. Stachowiak, G. W. Stachowiak, O. Celliers, *Tribology International* 38 (2005) 1076-1087.
- [13] A. Bedolla-Jacuinde, R. Correa, J. G. Quezada, C. Maldonado, *Materials Science and Engineering A* 398 (2005) 297-308.
- [14] Liming Lu Hiroshi Soda, Alexander Mclean, *Materials Science and Engineering A* 347 (2003) 214-222.
- [15] Xiaojun Wu, Jiandong Xing, Hanguang Fu, Xiaohui Zhi, *Materials Science and Engineering A* 457 (2007) 180-185.
- [16] Xiaohui Zhi, Jiandong, Hanguang Fu, Yiming Gao, *Materials Characterization* 2007.
- [17] Ma Qian, Wang Chaochang, *Wear* 209 (1997) 308-315.
- [18] ASM international, metals handbook Desk edition, deuxième édition 1998.
- [19] W. Boyes and King, High chromium cast iron for use at elevated temperatures, iron and steel, March, 1996, pp. 102-109.
- [20] O. Barrau, Etude du frottement et de l'usure d'aciers à outils de travail à chaud, thèse de doctorat, 2004].
- [21] Gwidon W. Stachowiak, *Wear, Material, Mechanisms and practices*, 2006; J.Wiley & Sons Ltd.
- [22] A. Marcelin, Le frottement et l'usure dans le cadre de la physique des surfaces, *J. Phys. Phys. Appl.* 12, S8 (1951) 1-16

- [23] G. S. Brady, Henry R. Clauser, John A. Vaccari, Material handbook, Materials, Their Properties and Uses, 5th edition, McGraw-hill Handbooks.
- [24] J. M. Radzikowska, Metallography and microstructure of cast iron, the foundry research institute, Krakow, Poland - ASM handbook, vol. 9.
- [25] H. K. D. H. Bhadeshia; Bainite in steels; transformations, Microstructure and properties; Second Edition 2001, IOM communications Ltd.
- [26] R.E. Smallman, A. H. W. Ngan, B. H; Physical metallurgy and advanced materials, 7nd edition, Elsevier 2007.
- [27] P. Papon, J. Leblond, P. H. E. Meijer; Physique des transitions de phases, Concepts et applications ; Dunod edition 1999.
- [28] H. O. Pierson; handbook of refractory carbides and nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications; Noyes Publications 1996.
- [29] N. Fugita, Modelling carbide precipitation in alloy steels, thesis, Cambridge 2000.
- [30] Shingo Yamasaki, Modelling precipitation of carbides in martensitic steels, thesis Cambridge University, 2004.
- [31] W B. Pearson, A Handbook of lattice spacing and structures of metal and alloys Pergamon Press; Vol.4; 1958.
- [32] E. A. Brandes; G. B. Brook; Smithells Metals Reference Book, Seventh Edition; Butterworth Heinemann 1999.
- [33] Xiaojun Wu, Jiandong Xing, Hanguang Fu, Xiaohui Zhi, Effect of titanium on the morphology of primary carbides in hypereutectic high chromium white iron; Material science & Engineering A 475 (2007) 180-185.
- [34] M. M. Arian, H. Cimenoglu, E. S. kayali, The effect of titanium on the abrasion resistance of 15Cr-3Mo white cast iron, Wear 247 (2001) 231-235.
- [35] Yasuhiro Matsubara, research and development of abrasion wear resistant cast alloys for rolls of rolling and pulverizing mills, technical report, Kurume National College of technology.
- [36] A. Barbacki, Transitions in Carbide Morphology in Molybdenum and Vanadium Steels, metallography 9, 277-291 (1976).
- [37] Karagoz, S., Riedl, R. Gregg, M.R., and Fischmeister, H.: The role of M_2C carbides in high speed steels, Sonderbande der Praktischen Metallographie, vol. 14 pp 369-382 (1983).
- [38] F. Fruchard, J.P. Senateur, J.P. Bouchaud et A. Michel, C.R.A.S. Paris 260 (1965) 913.

- [39] S. Alleg, Contribution à l'étude de la cristallisation de l'alliage amorphe Fe₇₇Cr₄P₈C₁₁ ; thèse de magister 1991, Université de Annaba.
- [40] M.A. Renault, P. Herpin, R. Fruchard ; Etude cristallographique des carbures Cr₇C₃ et Mn₇C₃ ; annales de chimie (1970) 5, 461-470.
- [41] B. Decaudin, C. Djega-mariadassou, G. Cizeron, Structural study of M50 steel carbides, Journal of Alloys and Compounds 226 (1995) 208-212.
- [42] N. Bensebaa, Mécanisme d'amorphisation par broyage mécanique haute énergie de l'alliage Fe₇₇Cr₄P₈C₁₁ ; Thèse de doctorat 2005, Université de Annaba.
- [43] J. P. Morioli and M. Cantois, Etude microstructurale de carbure M₇C₃, J. Appl. Cryst. (1983) 16, 1-10.
- [44] Er. Rudy; El.Rudy; F. Benesovsky, (1962); Planseeberichte fuer Pulvermetallurgie 10, 42-64; Untersuchungen im System Vanadin-Molybdaen-Kohlenstoff. Stabilisierung des; kubischen Molybdaenkarbids.
- [45] K. J. Irvine and F. B. Pickering: J. Iron and Steel Inst., 195 (1960), pp. 137–153.
- [46] K. J. Kurzydowski and W. Zielinski: Metal Sci., 18 (1984), pp. 223–224.
- [47] E. G. Totten; steel heat treatment handbook; second edition, metallurgy and technology, 2006 edition Taylor & Francis Group, LLC; E.C. Bain,
- [48] H.W. Paxton, Alloying Elements in Steel; second edition third revised printing 1966, American Society for Metals.
- [49] H.K.D.H. Bhadeshia and R.W.K. Honeycombe; Steel microstructures and properties, Elsevier; third edition 2006.
- [50] K.Roech, stahl Eisen, N°.24, 1957, P1747.
- [51] Raynor, G.V., and Rivlin, V.G.: Phase equilibria in iron ternary alloys, The Institute of Metals, pp 177-191 and 201-212 (1988).
- [52] Raghavan, V.: Phase diagrams of ternary iron alloys, The Indian Institute of Metals, pp 111-125 (1987).
- [53] C. G. Schön and A. Sinatora, Simulation of solidification paths in high chromium cast iron for wear applications ; Calphad Vol.4, pp. 437-448, 1998.
- [54] H.Berns, W. Theisen, Ferrous Materials, steel and cast iron, Springer 2008.
- [55] Da Li, Ligang Liu, Yunkun Zhang, Chunlei Ye, Xuejun Ren, Yulin Yang, Qingxiang Yang, Phase diagram calculation of high chromium cast irons and influence of its chemical composition ; Materials and Design 30 (2009) 340–345.
- [56] B. Cantor and K. O'Reilly, solidification and casting, IOP publishing ltd 2003.

- [57] K. H. Zum, G. H. Elidis, *Wear* 64 (1980) 175-194.
- [58] J. T. H. Pearce, *AFS Trans.* 92 (1984) 599-622.
- [59] W. A. Fairhurst, K. Rahrig, *Foundry trade J.* 136 (1974) 685-698.
- [60] Zum Gahr, K. H. *Microstructure and wear materials*, Elsevier, Amsterdam (1987).
- [61] Laird II, G. and Powell, G. L. F. *Met. Trans. A.* 22, 981 (1993).
- [62] K. Ogi, R. Shimizu, N. and Y. Murai, *International symposium on physical metallurgy of cast iron (conf. Proc)* p373, Tokyo (1990).
- [63] Anderson, J. O. *Met. Trans.* 19, 627 (1988).
- [64] S. D. Carpenter, D. carpenter, J. T. H. Pearce, *XRD and electron microscope study of an as cast 26,6% chromium cast iron microstructure*, *Materials chemistry and physics* 85 (2004) 32-40.
- [65] F. Maratray, A. Poulion, *Austenite retention in high-chromium white irons*, *AFS. Trans.* 27-82 (1982) 795-804.
- [66] I. R. Sare, B. K. Arnold, *The effect of heat treatment on the gouging abrasion resistance of alloy white cast iron*, *Metall. Mater. Trans. A* 26 (1995) 357-370.
- [67] A. H. Kasama, A. J. Mourisco, C. S. Kiminami, W. J. Botta, C. Bolfarini, *Microstructure and wear resistance of spray formed high chromium white cast iron*, *Materials science & Engineering A* 375 – 377 (2004) 589 – 594.
- [68] A. R. E. Singer, *Int. J. Powder Met. Powder Technol.* 21 (3) (1985) 219.
- [69] P. S. Grant, *Prog. Mater. Sci.* 39 (1995) 497.
- [70] C. P. Tabrett, I. R. sare, M. R. Ghomashchi, *Int. Mater. Rev.* 41 (2) (1996) 59.
- [71] A. Wiengmoon, T. Chairuangri, A. Brown, R. Brydson, D. V. Edmonds, J. T. H. Pearce, *Acta Mater.* 23 (2005) 4143-4154.
- [72] R. J. Llewellyn, S. K. Yick, K. F. Dolmand, *Wear* 256 (2004) 592 – 599.
- [73] H. N. Liu, M. Sakamoto, M. Nomura, K. Ogi, *Wear* 250 (2001) 71-75.
- [74] H. Q. Wu, N. Sasaguri, Y. Matsubara, M. Hashimoto, *AFS. Trans.* 104 (1996) 103-108.
- [75] W. C. Chang, H. H. Tsun, M. Qian, *Mater. Sci. Technol.* 6 (1990) 905-910.
- [76] H. X. Chen, Z. C. Chang, J. C. Lu, H. T. Lin, *Wear* 166 (1993) 197-201.
- [77] Hua-Qin, T. Changxi, Y. Xu-Ru, W. Qigui, *AFS Trans.* 99 (1991) 333-599.
- [78] D. N. Hanlon, W. M. rainforth, C. M. sellars, *Wear* 225 – 229 (1999) 587-599.
- [79] Y. Matsubara, K. Ogi, K. Matsuda, *AFS. Trans* 89 (1981) 183-196.
- [80] J. L. Parks, *AFS Trans.* 86 (1978) 93-102.
- [81] M. A. Qian, W. Chaochang, S. Harada, *J. Mater. Sci.* 31 (1986) 1865-1871.
- [82] N. Ma, Q. rao, Q. Zhou, *AFS Trans.* 98 (1990) 775-781.

- [83] S. kuyucak, R. Llewellyn, High chromium white cast irons incorporating ultra-Hard carbide Forming- Element for improved wear resistance, AFS Trans. (2006) 1-23.
- [84] Xiaohui Zhi, Jiandong Xing, hanguang Fu, Yiming gao, effect of titanium on the as cast microstructure of hypereutectic high chromium cast iron, Material characterisation 2007.
- [85] H. E. Chen, Z. C. Chang, J. C. Lu, H. T. Lin, effect of niobium on wear resistance of 15% Cr white cast iron, Wear 166 (1993) 197-201.
- [86] O. N. Dogan, J. W. hawk, G. Laird II, Solidification structure and abrasion resistance of high chromium cast iron, Met. Mat. Trans. 28 A (1997), 1315-1328.
- [87] J. A. Pero-Sanz, D. Plaza, J. I. Verdeja, J. Asensio, Metallographic characterisation of hypoeutectic Martensitic white cast irons: Fe-C-Cr system, Material characterisation 43: 33-39 (1999).
- [88] C. P. Tabrett, I. R. sare, Scr. Mater. 1998, 38:1747-53.
- [89] Jun wang, Cong li, Haohuai liu, hongshan, Baoluo shen, Shenji gao, huang Sijiu, The precipitation and transformation of secondary carbides in high-chromium cast iron, materials Characterisation; vol.56,n°1, pp. 73-78, 2006.
- [90] J. Wang, R. L. Zuo, Z. P. Sun, C. Li, H. H. Lin, H. S. Yang, Mater. Charact 2005 55: 234-50.
- [91] G. L. F. powell, J. V. Bee, J. Mater Sci 1996 31: 707-11.
- [92] Kichore, P. Sampathkumaran, S. seetharamu, Erosion and abrasion characteristics of high manganese chromium irons, Wear 259 (2005) 70-77.
- [93] F. Maratray, Improvement of and research into abrasion resistant material, AFS Int. Cast. Metals J. (1981) 55-61.
- [94] S. Seetharamu, P. Sampathkumaran, ar. Ak. Aaaaaaakumar, Erosion resistance of permanent moulded chromium iron, Wear 186/187 (1995) 159-167.
- [95] Q. Ma, B. lin and C. Wang, Breakup of eutectic carbide network of white cast iron at high temperatures, J. Mater. Sci., 30 (1995) 3383-3386.
- [96] C. Wang, H. T. Hsu and Q. Ma Qian; Formation of spheroidal carbide in vanadium white cast iron by R. E. modification, Material science and technology, Vol.6,n°9, pp. 905-910, 1990.
- [97] Q. Ma, C. wang and S. Harada, Modificaton of hypoeutectic low white cast iron, J. Mater. Sci., 31 (1996) 1865-1871.
- [98] Ma Qian, wang Chaochang, Impact - abrasion behaviour of low alloy cast irons, wear 209 (1997) 308-315.

- [99] O. N. Dogan, J. A. Hawk, effect of carbide orientation on abrasion of high chromium cast iron, , *Wear* 189 (1995) 136-142.
- [100] I. R. Sare, A. G. Constantine, Development of methodology for evaluation of wear resistant material for mineral industry, *wear* 203-204 (1997) 671-678.
- [101] E. Albertin, A. Sinatora, Effect of carbide fraction and matrix microstructure on the wear of cast iron balls tested in a laboratory ball mill, *Wear* 250 (2001) 492-501.
- [102] M. John Cowley, *Diffraction Physics*, third revised edition, North personal library, Elsevier 1995.
- [103] Rene Guinebretière, *X ray diffraction by polycrystalline materials*, iste 2007.
- [104] Uri Shmueli, *Theories and techniques of cristal structure determination*, UICR, Oxford Science publications 2007.
- [105] D. William, Jr.Callister, *Materials Science and Engineering An Introduction*, seventh edition 2007, John Wiley & Sons, Inc.
- [106] R. A. Young, *the Rietveld method*, Oxford University press, 2002.
- [107] R. E. Mallman, A. H. W. Ngan; *Physical metallurgy and advanced materials*, seventh edition; B. H edition 2007.
- [108] R. Tilley, *crystals and structures*, J. Willey ed. 2006.
- [109] F. Perrard, *Caractérisation et modélisation de la précipitation du carbure de niobium et du cuivre dans les aciers bas carbone*, Thèse doctorale Grenoble, 2004.
- 110] A. Bedolla-Jacuinde, S.L. Aguilar, and B. Hernández, Eutectic Modification in a Low-Chromium White Cast Iron by a Mixture of Titanium, Rare Earths, and Bismuth: I. Effect on Microstructure, *JMEPEG* (2005) 14:149-157.
- [111] Y. Qingxiang, L. Bo, L. Jianhua, and Y. Mei, Effect of Rare Earth Elements on Carbide Morphology and Phase Transformation Dynamics of High Ni-Cr Alloy Cast Iron, *J. Rare Earths*, Vol 16 (No. 1), 1998, p 36-40.
- [112] J. P. Breyer, G. Walmag, *Metallurgy of high chromium-molybdenum white iron and steel rolls*.
- [113] G.Y. Liang and J.Y. Su, The Effect of Rare Earth Elements on the Growth of Eutectic Carbides in White Cast Irons Containing Chromium, *Cast Metals*, Vol 4 (No. 2), 1992, p 83-88.
- [114] [I.R. Sare, *Met. Technol*; J. P. Mutton; *Wear*, 48 (3) (1978) 385-398.
- [115] J. Q. Waston, *Met. Furum*, 13 (1980) 74-88.
- [116] J. M. Tong, Y. Z. Zhou, T. Y. Shen, H. J. Deng, K. C. Ludema, *Proc. Int. Conf. On wear of materials*, ASME, New York 1989, PP. 65-70.