



## Effet du molybdène et du manganèse sur le comportement à l'usure d'une fonte au chrome traitée

Hadji Ali <sup>1</sup>, Bouhamla Khedidja <sup>2</sup>, Maouche Hichem <sup>2</sup>, Mechachti Saïd <sup>1</sup>

<sup>1</sup> Laboratoire de Fonderie, université de Badji Mokhtar, Annaba. [hadji\\_alidz@yahoo.fr](mailto:hadji_alidz@yahoo.fr)

<sup>2</sup> Unité de Recherche Appliquée à la Sidérurgie et Métallurgie / CSC Annaba, Algérie.

Received in 19 Oct 2010, Revised 15 Nov 2010, Accepted 20 Nov 2010.

\*Corresponding author, E-mail: [hadji\\_alidz@yahoo.fr](mailto:hadji_alidz@yahoo.fr)

### Résumé

Les fontes au chrome constituent une classe de matériaux destinée à l'usure. On les rencontre dans les domaines miniers, cimentiers, industrie du coke et autres. Leurs structures constituées de carbures eutectiques du type  $M_7C_3$  et d'une matrice austénitique ou martensitique sont à l'origine de ces propriétés à l'emploi. La matrice, suite au traitement thermique, se trouve le siège d'une précipitation de carbures secondaires qui renforcent ses propriétés et prédisposent la fonte pour des conditions d'usure plus sévères. Le présent travail, fait l'objet de l'étude de l'effet du manganèse et du molybdène sur le comportement à l'usure d'une fonte à 15% Cr. L'addition du manganèse et du molybdène est variée entre 0.5 et 3% puis combinée à 0.5% chacun. Des techniques telle que la microscopie optique et à balayage, la DRX et des essais d'usure par frottement et par abrasion sont employées afin de mettre en évidence l'effet des éléments carburigènes (molybdène et manganèse) sur la résistance à l'usure de la fonte étudiée. Les résultats obtenus montrent que la fonte en question est de composition légèrement hypoeutectique et de matrice martensitique. L'analyse par DRX basée sur la méthode de Rietveld a révélé les différentes phases microstructurales qui composent la fonte étudiée. Les meilleures résistances au frottement et à l'abrasion sont obtenues par les compositions titrant 3% de molybdène. Des résultats aussi importants ont été obtenus par la composition à 0.5%(Mn+Mo).

*Mots clés* : Fonte au chrome, usure, carbures eutectiques, éléments carburigènes.

### Abstract

Chromium cast irons are a class of wearable materials. They are very suitable for many applications such as mineral processing, cement production, coke industry and other. Their microstructures constituted by  $M_7C_3$  eutectic carbides and austenitic or martensitic matrix are at the origin of these properties. The matrix, after heat treatment, is the seat of a secondary precipitations which strengthen its properties and allow the cast iron for more hard wear conditions. The scope of this work is to study the effect of the manganese and molybdenum on the wear behavior of a 15% chromium cast iron. The manganese and the molybdenum are varied in the range of 0.5 and 3 % and combined at 0.5 % each one. Optical microscopy, SEM, DRX abrasion and friction tests was carried out in order to study the effect of the carbide forming elements (molybdenum and manganese) on the wear behavior of the studied high chromium cast iron. The obtained results show that the composition of the cast iron is slightly hypoeutectic and its matrix is martensitic. The DRX analysis based on the Rietveld method revealed the various microstructural phases which compose the studied cast iron microstructure. The best friction and abrasion resistances are obtained by samples containing 3 % of molybdenum. Other important results was obtained by the samples containing 0.5%(Mn+Mo).

*Key words*: chromium cast iron, wear, eutectic carbides, carbide forming elements.

## 1. Introduction

Les fontes au chome sont utilisées dans plusieurs domaines industriels pour des opérations de broyage, concassage et autres. Elles sont sollicitées au niveau des cimenteries, dans les secteurs miniers et sidérurgiques. Leur faculté de supporter de telles sollicitations est principalement due à leur microstructure. Cette dernière est composée de carbures primaires ou eutectiques du type  $M_7C_3$  et d'une matrice austénitique ou martensitique avec la présence d'une certaine proportion d'austénite résiduelle. La solidification de ces alliages commence par la formation d'austénite primaire dans le cas où la fonte est de composition hypoeutectique ou de carbures primaires lorsqu'elle est hypereutectique et se termine par la formation d'un eutectique constitué d'un agrégat d'austénite eutectique et de carbure eutectique du type  $M_7C_3$ . Dans certains cas, ces alliages doivent subir un traitement thermique pour renforcer ses propriétés en cours d'emploi à l'issue duquel une précipitation secondaire et aussi une transformation de l'austénite en martensite auront lieu.

En cours de solidification, les carbures eutectiques se solidifient sous forme de batonnets et de lamelles et leurs axes principaux évoluent dans la direction parallèle au flux de la chaleur dans le moule [1]. A travers la structure, les carbures apparaissent interconnectés et ceci constitue un foyer pouvant amorcer une dégradation du matériau. C'est dans ce sens que plusieurs recherches se sont intéressées à la nature, la forme, la dimension ainsi que la fraction volumique des carbures eutectiques moyennant l'utilisation de modificateurs. Ces modificateurs sont à caractère principalement carburigène afin de permettre la formation de carbures peoeutectiques ou primaires. Des attentions ont aussi été apportées à la nature et aux propriétés de la matrice [2-7]. L'amélioration de la résistance à l'usure ne peut être atteinte que lorsque la fonte génère le minimum de perte de matière en cours de service. Des actions moyennant l'utilisation d'éléments d'alliages à caractère fortement carburigène ont été entreprises sur des compositions hypoeutectiques et hypereutectiques et des améliorations ont été obtenues sur la matrice ainsi que sur les carbures eutectiques et primaires [8-11].

Le molybdène est un élément carburigène, il permet la formation de carbures du type  $M_2C$  comme il entre en solution dans la matrice et s'incère aussi dans le réseau du carbure  $M_7C_3$ . La formation du carbure  $Mo_2C$  est conditionnée par le rapport Cr/C ainsi que la teneur en molybdène [12]. Le manganèse est aussi un élément carburigène, il ne forme pas son propre carbure car il s'incère dans le carbure  $M_7C_3$  et aussi se dissout dans la matrice. Le présent travail est mené dans le but d'étudier l'effet de l'addition du molybdène et du manganèse sur le comportement à l'usure d'une fonte à haute teneur en chrome. Le résultat attendu de cette étude est d'obtenir une fonte garantissant un comportement à l'usure optimal.

## 2. Techniques expérimentales

Plusieurs compositions de fontes sont élaborées dans un four industriel à induction. La mise à la nuance est faite par l'addition de ferro-alliages sous forme de poudre. La coulée des échantillons est réalisée dans des moules en forme cylindrique tel que présenté dans la figure 1. Les échantillons prévus pour les différentes caractérisations sont découpés en rondelles puis polis. L'analyse chimique est présentée dans le tableau 1.

Tableau 1 : 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

Tous les échantillons sont traités selon le même cycle adopté à l'échelle industrielle qui consiste en une austénitisation accompagnée d'une trempe à l'air et d'un revenu.

Les micrographies des échantillons de fontes polis et attaqués au nital à 4% sont observées sur un microscope optique du type « LEIKA » équipé d'une caméra et sur un MEB de type JEOL.JSM 6380LV. Le diffractogramme X est enregistré sur un diffractomètre BRUCKER D8 de géométrie ( $\theta$ -  $2\theta$ ) dite de Bragg-Brentano dans une plage angulaire 0-100 degré en  $\theta$  avec un pas de 0.02 degré. Le spectre est fitté

moyennant la méthode de Rietveld. Les essais d'usure par abrasion et par frottement, réalisés en vue de déterminer la résistance à l'usure des différentes compositions de fontes étudiées, sont représentés par les figures 2 et 3.

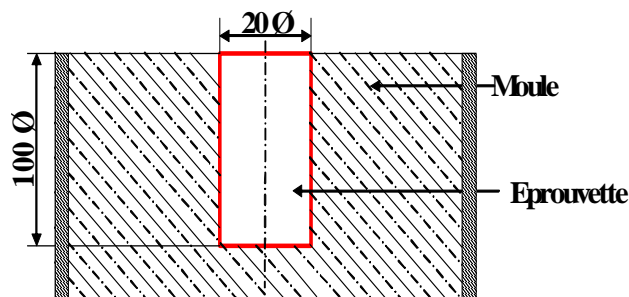


Figure 1 : Modèle de moule

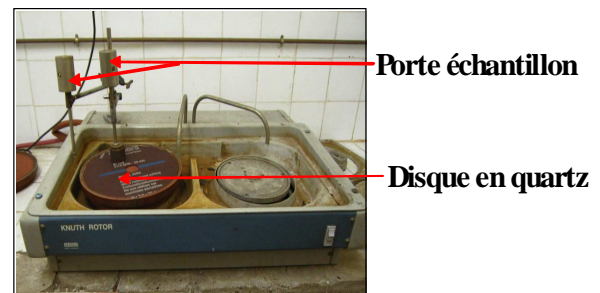


Figure 2 : Dispositif d'usure par frottement

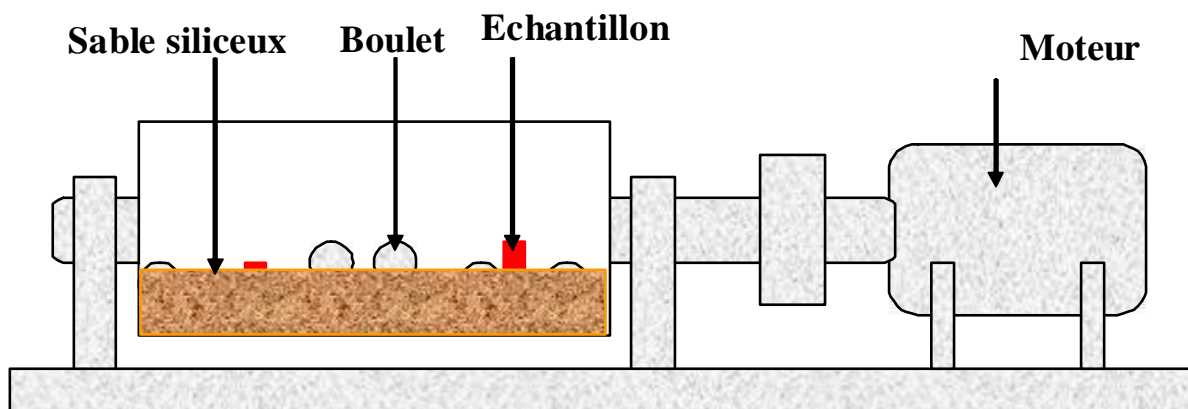


Figure3 : Dispositif d'usure par abrasion.

### 3. Résultats et discussion

#### 3.1. Analyse chimique

L'analyse chimique indiquée par le tableau 1 montre que la fonte de base est une fonte à 15% de chrome et de composition hypoeutectique. C'est une fonte destinée à l'usure. Selon le digramme Fe-Cr-C, la solidification de cette fonte débute par la formation d'austénite primaire puis se termine par la transformation eutectique qui donne lieu à la formation d'un aggregat d'austénite et de carbures eutectiques du type  $M_7C_3$ . L'addition des éléments carburigènes permet la formation de carbures de différents types. Leur action diffère selon la composition de la fonte.

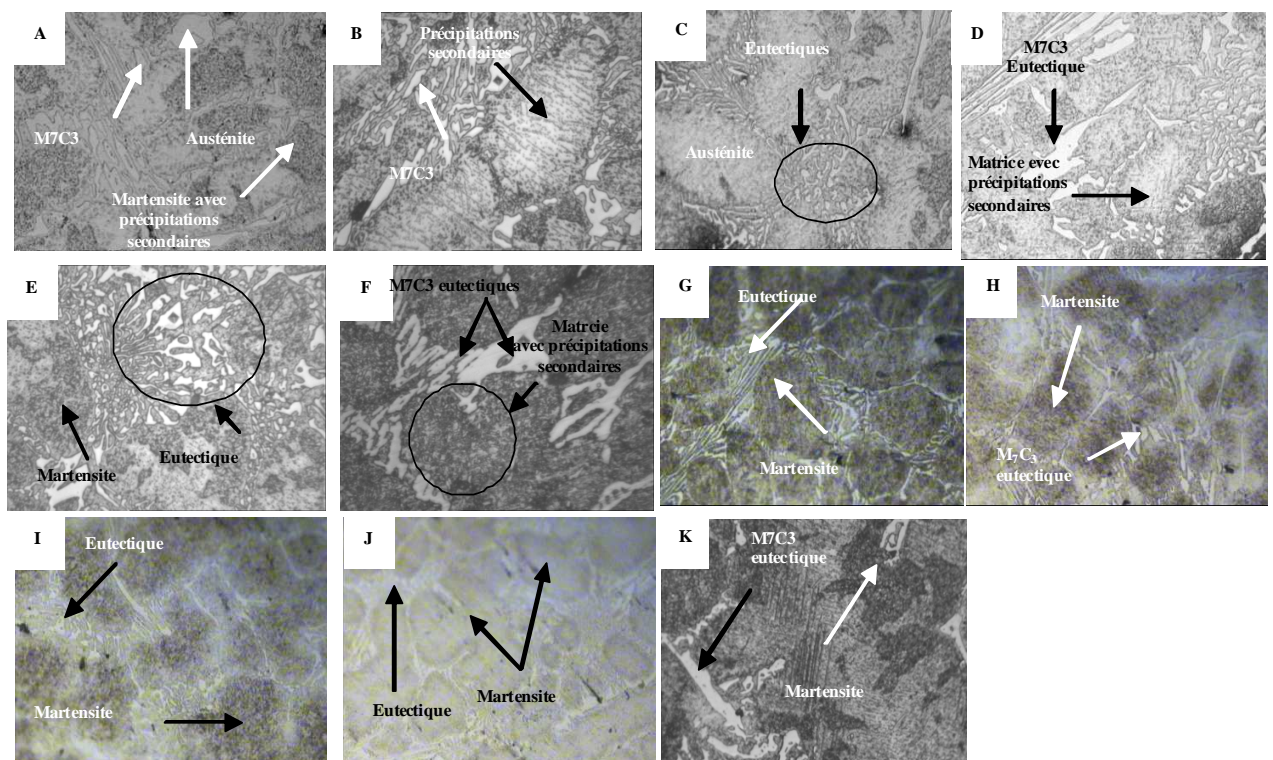
#### 3.2. Observations microscopique

Les micrographies effectuées sur les différents échantillons de fontes traitées sont présentées par les figures 4 et 5. Elles montrent que la microstructure de la fonte de base est constituée d'un réseau d'eutectique contenu dans une matrice martensitique. La micrographie MEB effectuée sur la fonte de base traitée (fig. 5.A) révèle la présence d'une précipitation secondaire de forme différente dans la matrice. Ces carbures secondaires ont lieu suite au traitement thermique.

La variation de la teneur en manganèse entre 0.5 et 3% a permis un changement microstructural observé sur les micrographies (fig.4 : A-K). Le molybdène et le manganèse sont deux éléments carburigènes. En cours

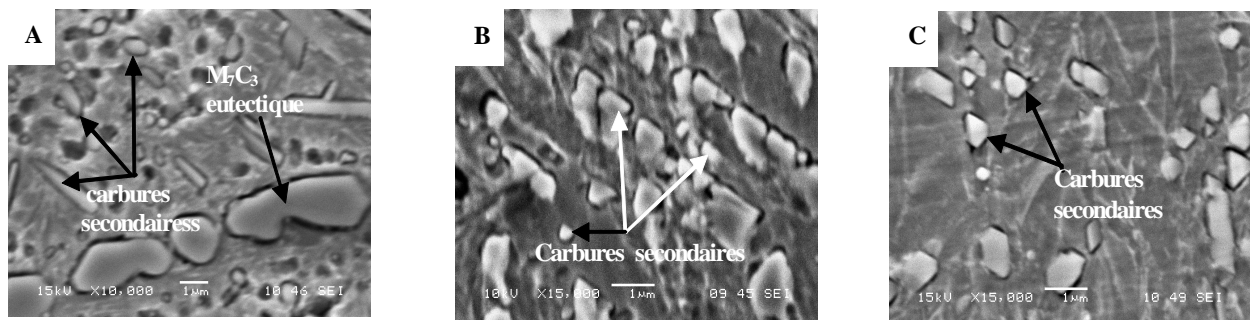
de solidification, le manganèse, en premier lieu, se dissout dans la matrice jusqu'à sa limite de solubilité, au delà de laquelle il entre dans la composition du carbure eutectique  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$ . Le manganèse, de rayon atomique proche de celui du fer et du chrome, ne forme pas son propre carbure [13]. Il s'incère dans le réseau cristallin du carbure  $(Cr,Fe,Mn)_7C_3$  en occupant une position de substitution. De ce fait, l'addition du manganèse ne permet pas une consommation du carbone de la matrice pour la seule raison qu'il s'incère dans le carbure eutectique. Par contre le molybdène, en formant un carbure eutectique du type  $M_2C$ , provoque un appauvrissement en carbone pour des compositions bien définies de fontes au chrome [12]. Sachant que les compositions étudiées sont hypoeutectiques, la formation du carbure  $M_2C$  serait à l'origine d'une diminution de la proportion de carbure eutectique du type  $M_7C_3$ . Les microstructures obtenues révèlent la présence de carbures secondaires. Ces derniers sont issus du traitement thermique et apparaissent dans la microstructure sous forme de fines pigmentations distribuées dans toute la surface de la matrice (fig.4 : A, B et F). La variation de la teneur en manganèse et en molybdène a provoqué un effet proportionnel sur le taux de précipitation secondaire. Ceci est bénéfique pour les propriétés de la fonte. Les études réalisées sur des fontes alliées au chrome et au molybdène ont montré que pour des rapports Cr/C faibles ainsi que pour des teneurs en molybdène variant entre 0.5 et 4%, le carbure proeutectique  $M_2C$  ne se forme pas, un carbure  $Mo_2C$  est observé dans les voisinages du carbure eutectique  $M_7C_3$  [12]. Ces recherches ont indiqués que dans ces conditions, le molybdène ne forme pas son propre carbure proeutectique, on ne le rencontre que sous forme de carbure eutectique du type  $Mo_2C$ .

Les observations MEB effectuées sur des échantillons de fonte de base (fig.5 ;A), la fonte à 3% Mn (fig.5.B) et la fonte à 0.5%(Mn+Mo) (fig. 5.C) montrent l'effet de l'addition du manganèse et du molybdène sur la microstructure. Dans le cas de la fonte de base, la présence de carbures de forme et de dimension différentes est observée dans la matrice. Le manganèse et le molybdène ont montré un effet affinant que ce soit sur la morphologie ainsi que sur les dimensions des carbures secondaires. Cette forme est très bénéfique quant aux propriétés de la matrice. La forme allongée des carbures secondaires notée sur la fonte de base n'a pas été observée sur les microstructures des fontes alliées au manganèse et au molybdène.



**Figure 4 :** Micrographies optiques des différents alliages étudiés

A : fonte de base ; B : fonte à 0.5% Mn ; C : 1% Mn ; D : 2% Mn ; E :2.5% Mn ; F :3% Mn ; G : 0.5% Mo ; H :1.5% Mo ; I :2.5% Mo ; J :3% Mo ; K : 0.5%(Mn+Mo)

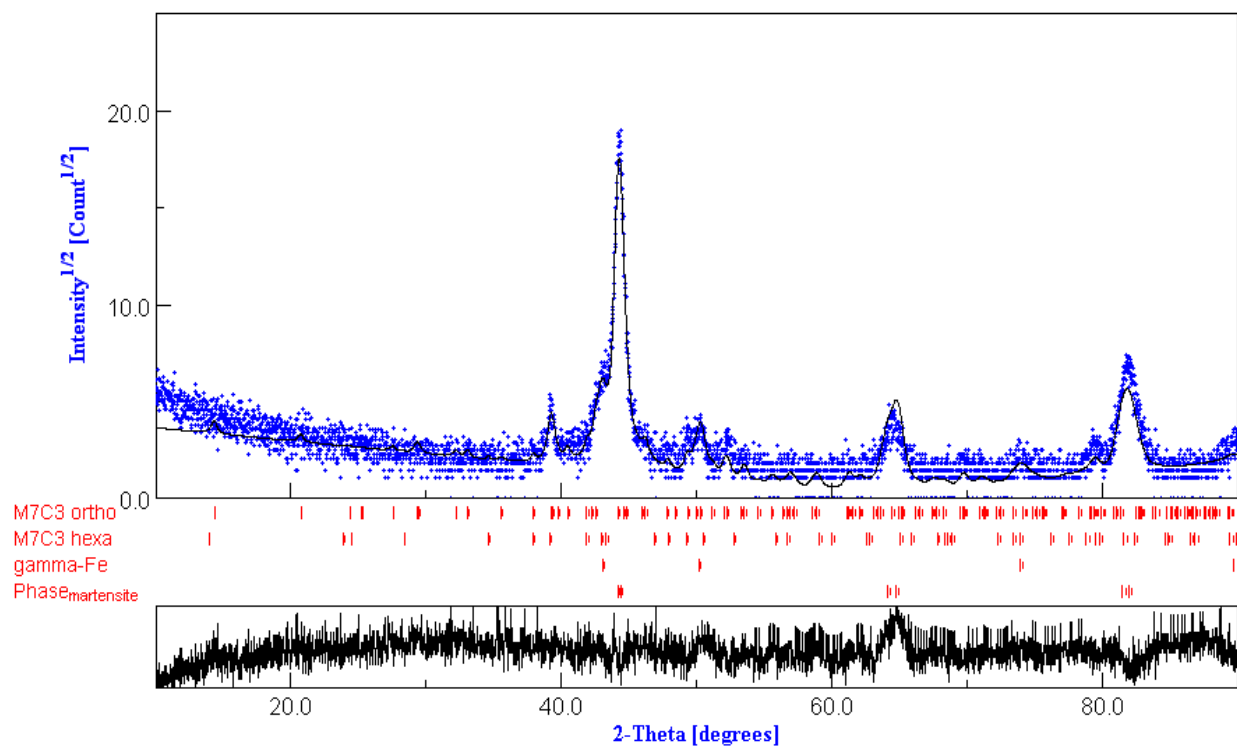


**Figure 5** : Micrographies MEB des échantillons étudiés

A : Fonte de base ; B : fonte à 3% Mn ; C : fonte à 0.5%(Mn+Mo)

### 3.4. DRX

Le fitt du spectre X de la fonte de base a permis de définir la nature des constituants microstructuraux (fig.6). La matrice est constituée de martensite (38.4%) et d'austénite résiduelle (11.67%). Deux types de carbures eutectiques ont été révélés :  $M_7C_3$  hexagonal et  $M_7C_3$  orthorhombique dont la fraction volumique totale est égale à 48.76%.



**Figure 6** : Diffractogramme X de la fonte de base

### 3.5. Usure

Les pertes de poids par frottement et par abrasion obtenues sur les différentes compositions de fontes traitées sont indiquées par les figures 7 et 8. On remarque que le comportement au frottement des fontes étudiées s'améliore avec l'augmentation de la teneur en molybdène. La variation du manganèse entre 0.5 et 2.5% a

donné des pertes de poids très proches mais différentes de celles obtenues sur la fonte de base. Seule la fonte à 3% de manganèse a donné une perte de poids par frottement meilleure.

Les essais réalisés sur les fontes à 3% Mo et à 0.5%(Mn+Mo) donnent des résultats similaires en cours de frottement. Ce sont les plus faibles pertes de poids par frottement obtenus. Ceci montre l'importance de la combinaison du manganèse et du molybdène à faibles proportions qui révèle un aspect économique important.

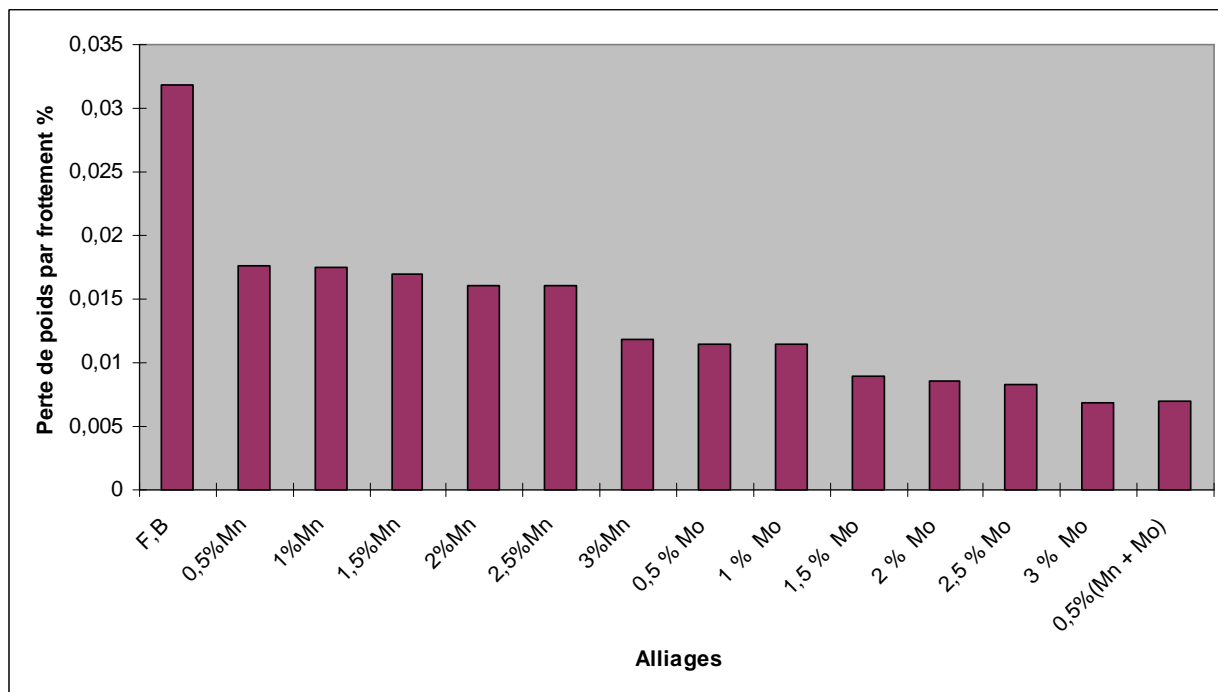


Figure 7 : Pertes de poids par frottement des différents échantillons de fontes à l'état traité

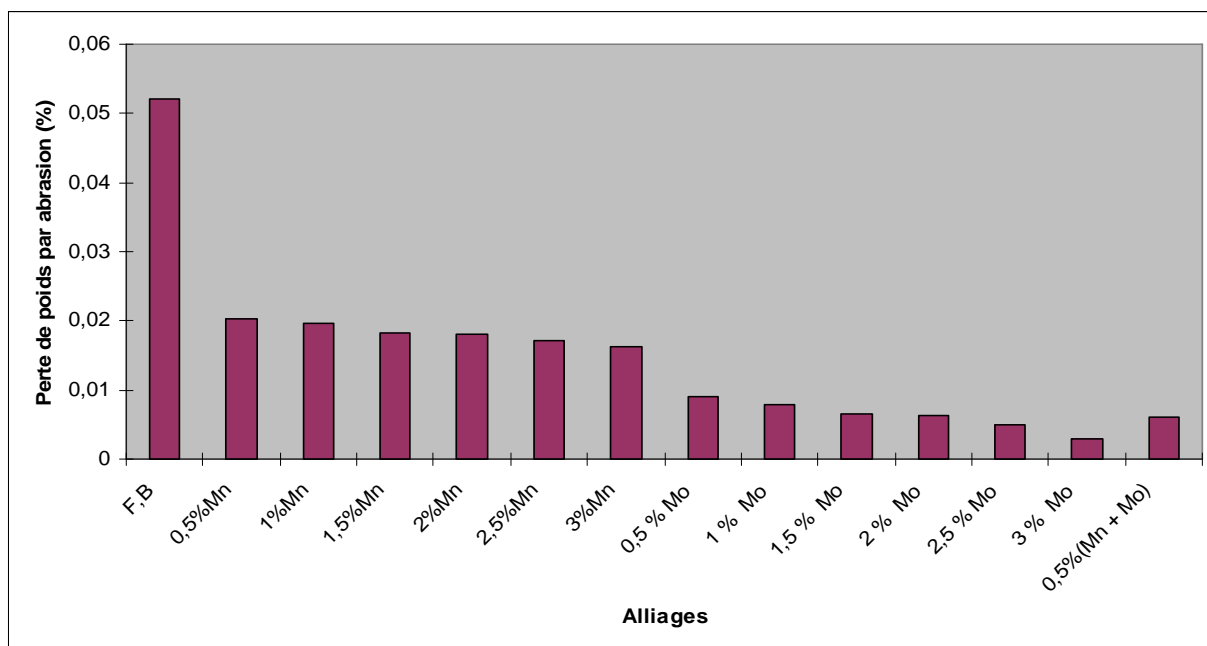


Figure 8: Pertes de poids par abrasion des différents échantillon de fontes à l'état traité.

Le comportement à l'abrasion montré par les histogrammes de la figure 8 montre un effet différent des éléments d'alliage sur la tenue de la fonte en cours d'usure. La variation de la teneur en manganèse et en molybdène a eu un effet positif sur la résistance à l'abrasion des différents échantillons de fontes au chrome étudiées. En cours d'abrasion, la variation de la teneur en manganèse a un effet presque constant sur la variation de la perte de poids. L'effet du molybdène sur la résistance à l'abrasion est meilleur. La résistance à l'usure est un effet combiné entre les propriétés de la matrice et celles des carbures eutectiques. Une matrice riche en éléments d'alliage permet une bonne tenue à l'usure. Elle maintient en place le réseau de carbures eutectiques et résiste mieux aux sollicitations agressives.

La meilleure perte de poids est obtenue avec la fonte contenant 3% Mo. On constate que la fonte alliée à 0.5%(Mn+Mo) donne la même perte de poids par abrasion et par frottement et montre ainsi l'importance de la combinaison du manganèse et du molybdène à faibles proportions qui révèle un aspect économique intéressant.

## Conclusion

La fonte de base étudiée est une fonte à 15% de chrome de composition hypoeutectique. Les observations métallographiques effectuées ont montré que la microstructure est constituée d'un réseau de carbure eutectique contenu dans une matrice martensitique avec une proportion d'austénite résiduelle. La DRX a confirmé la nature des phases microstructurales comme elle a déterminé leurs proportions. La fonte de base est donc constituée de 38.4% de martensite de 11.67% d'austénite résiduelle et de 48.76% de carbures eutectiques du type  $M_7C_3$ .

L'addition du manganèse et du molybdène à des teneurs variant entre 0.5 et 3% puis combinés à 0.5% chacun a provoqué une influence sur la microstructure et principalement sur la précipitation secondaire. Le résultat est observé principalement sur la forme et la dimension des carbures secondaires issus du traitement thermique. Ce sont des carbures de type  $M_7C_3$  et  $M_2C$ .

Les essais d'usure effectués sur les échantillons de fontes testés montrent que les plus faibles pertes de poids par abrasion et par frottement sont obtenues par la fonte contenant 3% de molybdène. De plus la fonte alliée à de faibles teneurs en manganèse et molybdène (0.5% chacun) a aussi donné une perte de poids par frottement similaire. Ceci révèle l'aspect économique d'allier la fonte à de faibles teneurs en éléments d'alliages.

## Bibliographie

1. Dogan Ö.N., Hawk J. A., Laird G., II Solidification structure and abrasion resistance of high chromium white irons, *Met. & Mater. Trans. A*, 28 (1997) 1315-1327.
2. Hanlon D. N., Rainforth W.M., Sellars C. M., The rolling/sliding wear response of conventionally processed and spray formed high chromium content cast iron at ambient and elevated temperature, *Wear*, 225-229 (1999) 587-599.
3. Liang G.Y. and Su J.Y., The Effect of Rare Earth Elements on the Growth of Eutectic Carbides in White Cast Irons Containing Chromium, *Cast Metals*, 4 (1992) 83-88 .
4. Qingxiang Y., Bo L., Jianhua L., and Mei Y., Effect of Rare Earth Elements on Carbide Morphology and Phase Transformation Dynamics of High Ni-Cr Alloy Cast Iron, *J. Rare Earths*, 16 (1998) 36-40.
5. Albertin E., Sinatora A., 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.
6. Pero-Sanz J. A., Plaza D., Verdeja J. I., Asensio J., Metallographic characterisation of hypoeutectic Martensitic white cast irons: Fe-C-Cr system, *Material characterisation*, 1999 , vol.43, pp. 33-39.
7. Chen H. E., Chang Z. C., LU J. C., Lin H. T., effect of niobium on wear resistance of 15% Cr white cast iron, *Wear*, 166 (1993) 197-201.
8. 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.

9. Chung R. J., Tang X., Li D. Y., Hinckley B., Dolman K., Effect of titanium addition on microstructure and wear resistance of hypoeutectic high chromium cast iron Fe-25wt.%Cr-4wt.%C, *Wear* 267 (2009) 356-361.
10. Arikan M.M, Cimenoglu H., kayali E. S., The effect of titanium on the abrasion resistance of 15cr-3Mo white cast iron, *Wear*, 247 (2001) 231-235.
11. Bedolla-Jacuinde A., Correa R., Quezada J.G., Maldonado C., Effect of titanium on the as-cast microstructure of a 16%chromium white iron, *Mater. Sci. & Eng. A*, 398 (2005) 297–308.
12. Breyer J. P., Walmag G., Metallurgy of High Chromium-Molybdenum White Iron and Steel Rolls, Rolls for the Metalworking Industries, 2002, pp. 29-40 - ISS Warendale, PA - ISBN 1-886362-61-0.
13. Pierson H. 0.; Handbook of refractory carbides and nitrides Properties, Characteristics, Processing and Applications; Noyes Publications 1996.

(2010) <http://www.jmaterenvironsci.com>