Projection de revêtements protecteurs par plasma

par A. Vardelle, P. Fauchais et M. Vardelle

(Laboratoire de thermodynamique, Université de Limoges)

Introduction

Depuis une dizaine d'années, les projections de revêtements protecteurs par un dispositif thermique ont pris une importance grandissante en mécanique et le nombre des applications possibles ne cesse d'augmenter. D'une manière générale, la projection thermique consiste à introduire des particules dans un dispositif thermique où elles sont chauffées, accélérées et projetées sur la pièce à revêtir. Elle permet l'obtention de revêtements céramiques ou métalliques ayant des propriétés différentes du support sur lesquels ils sont réalisés.

Cette technique diffère des autres techniques de traitement de surface par ses caractéristiques spécifiques (1) :

- il s'agit d'un processus froid : la source d'énergie est séparée du substrat ce qui permet, par exemple, la réalisation de dépôts réfractaires sur des matériaux à bas point de fusion ;
- les particules de poudre subissent des transformations physiques (fusion...), voire chimiques, durant la projection ;
- le dépôt est construit particule par particule ce qui lui confère une structure lamellaire d'empilement ;
- après leur écrasement sur le substrat, les particules subissent une trempe sévère qui peut figer des phases stables à haute température.

Parmi les techniques de projection thermique, c'est vers 1960 qu'apparaît le premier générateur à plasma commercial à courant continu. Les principaux avantages de ce dispositif sur les chalumeaux à flamme sont, d'une part, les températures élevées du plasma (jusqu'à 15 000 K) qui permettent de fondre les matériaux les plus réfractaires et, d'autre part, les vitesses d'écoulement du jet (plusieurs centaines de m/s) assurant un meilleur écrasement des particules sur le substrat. Pour réaliser dans les meilleures conditions des dépôts ayant les propriétés désirées, il convient de résoudre différents problèmes. Il faut, tout d'abord, étudier les phénomènes physiques qui gouvernent le processus et, si possible, les modéliser pour comprendre l'influence des divers paramètres qui interviennent. Il faut aussi déterminer les limites d'application de la technique de projection plasma. Une meilleure connaissance de la projection plasma commence maintenant à se dégager comme l'ont montré des articles récents (2, 3, ...).

Dans cet article, nous nous proposons de décrire quelles sont les principales caractéristiques des dépôts plasma (adhérence, porosité, structure, composition...) et de passer brièvement en revue les principaux types de revêtements projetés et leurs applications. Auparavant, nous rappelons ce que sont les générateurs à arc utilisés en projection, les températures et les vitesses des jets de plasmas utilisés et nous examinerons les corrélations entre le jet de plasma et le dépôt.

I. Les dispositifs de projection plasma

Nous allons voir rapidement les générateurs utilisés, leurs caractéristiques, l'injection des particules et les transferts de chaleur et de quantité de mouvement plasma-particules, ainsi que les dispositifs de projection à l'atmosphère ambiante et sous vide.

I.1. Les torches à plasma

Le premier dessin de torche à plasma a été donné par Gage en 1957 (4). Les torches actuelles utilisées en projection reprennent d'ailleurs le même principe : l'arc éclate entre une cathode centrale et une tuyère anode qui lui est concentrique, l'écoulement gazeux est longitudinal ou tangentiel forçant l'arc à s'accrocher dans la tuyère anode refroidie énergiquement afin d'éviter sa destruction et de stabiliser l'arc [figure 1 où nous avons représenté un générateur de ce type de 30 kW (5)]. Les anodes tuyères sont en molybdène ou en cuivre électrolytique (ce dernier matériau est le plus utilisé) et leur durée de vie peut atteindre 3 à 400 heures environ. Les cathodes sont en tungstène thorié pour les gaz non oxydants (durée de vie de 150 à 200 h). De nombreuses torches de ce type sont maintenant commercialisées, par exemple aux U.S.A. par Plasmadyne, Metco, AVCO, en Belgique par ARCOS, en Pologne par l'Institut de Swierk...

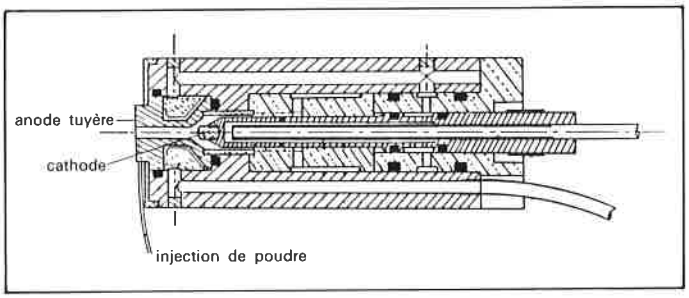

Figure 1. Générateur à plasma à courant continu.

I.2. Caractéristiques des jets de plasma obtenus

Les caractéristiques des jets de plasma obtenus dépendent considérablement de la pression, de la nature du gaz utilisé et des dimensions et des formes des électrodes. On peut cependant, sommairement, faire les remarques suivantes. Compte tenu des viscosités des gaz utilisés (Ar, He, H_2, N_2) à haute température (cf. figure 2 à la pression atmosphérique), on obtiendra en général, pour des conditions de fonctionnement moyennes, une même pression, de mêmes dimensions d'électrodes, une même intensité de courant (ce qui signifie une puissance très différente : par exemple avec 200 A, tension de 20 V à l'argon, 60 V à l'azote, 100 V à l'hélium et 120 V à l'hydrogène à la pression atmosphérique), les vitesses les plus élevées avec l'hydrogène puis dans l'ordre avec l'azote, l'hélium et l'argon. En ce qui concerne la température moyenne des jets de plasma, dans les mêmes conditions de comparaison que précédemment, elle est à peu près identique pour l'argon, l'azote et l'hydrogène et un peu plus élevée pour l'hélium du fait de son potentiel d'ionisation très élevé. Sur les

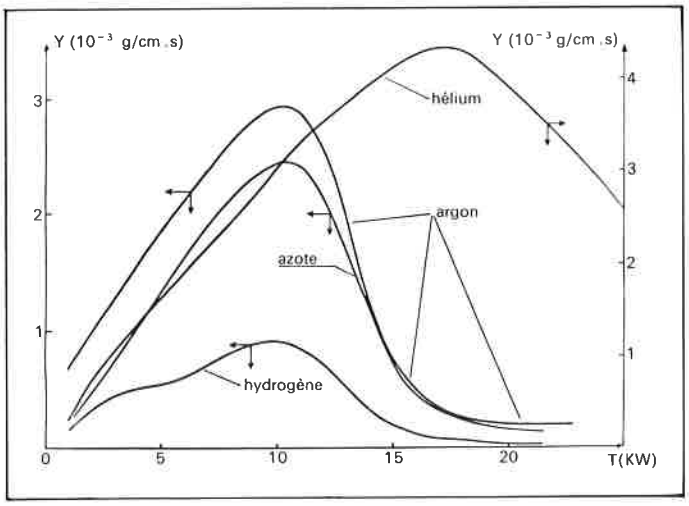

Figure 2. Viscosité des principaux gaz en fonction de la température.

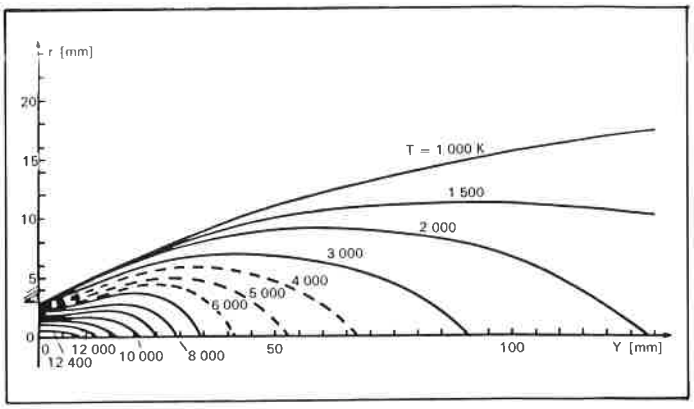

Figure 3. Isothermes du jet de plasma azote-hydrogène.

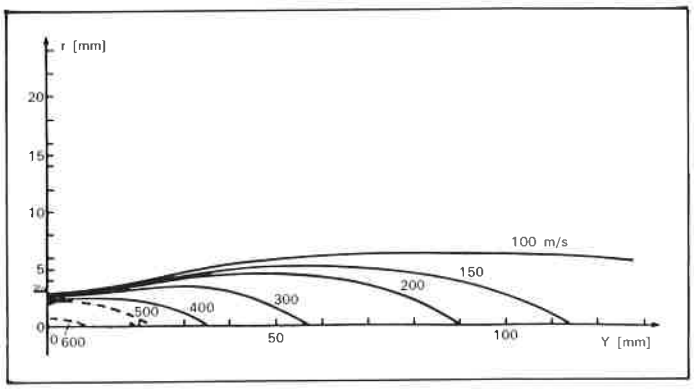

Figure 4. Champ de vitesse du jet de plasma azote-hydrogène.

figures 3 et 4, par exemple, sont représentées (5) les cartographies de vitesse et de température d'un plasma N_2-H_2 à la pression atmosphérique, pour une puissance de 30 kW avec une tuyère cylindrique de 6 mm de diamètre et de 28 mm de long (mesures faites par ADL et spectroscopie d'émission). On peut constater que, d'une part, les gradients radiaux sont considérables (près de 6 000 K/mm et 200 m/s/mm) et, d'autre part, que les longueurs du jet de plasma sont assez faibles (les zones supérieures à 5 000 K n'excèdent pas 50 mm sur l'axe à partir de la sortie de la tuyère). On conçoit donc qu'avec de tels gradients les particules introduites dans les jets de plasma vont subir des traitements très différents suivant les zones où elles vont passer et que leur chauffage et leur accélération vont être très brutaux.

L'augmentation du diamètre des tuyères a pour effet, en général, de diminuer un peu la température (5 à 10 % environ en moyenne

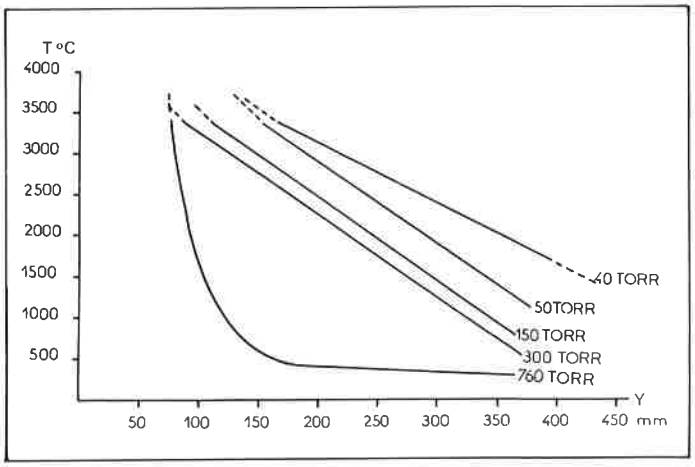

Figure 5. Évolution axiale de la température du jet de plasma en fonction de la pression.

pour 1 mm de plus sur le rayon) et de réduire plus sensiblement la vitesse, mais en contrepartie le jet est beaucoup moins pincé et la composante radiale de la vitesse augmente sensiblement, ce qui a pour effet de rendre la trajectoire des particules beaucoup plus divergente (par exemple pour une tuyère fonctionnant avec un mélange N_2-H_2 la composante radiale de la vitesse est inférieure à 5 % de la composante axiale pour une tuyère de 6 mm de diamètre, alors qu'elle peut largement dépasser 10 % pour une tuyère de 8 mm de diamètre).
La diminution de la pression entraîne une augmentation de la vitesse d'éjection des gaz ainsi qu'une augmentation de la zone chaude du jet comme le montre la figure 5, d'après Wolf et Longo (6).

I.3. Injection des particules

Le matériau à projeter est introduit sous forme pulvérulente dans le jet de plasma qui, du fait de sa grande vitesse, l'entraîne vers la pièce à revêtir. Les poudres sont généralement introduites directement dans le canal de la tuyère, ou en sortie de la tuyère à l'aide d'injecteurs placés au voisinage du dard du plasma.
De par sa grande viscosité, le plasma oppose à la pénétration des particules une résistance d'autant plus grande que la poudre est plus fine. Cette résistance ne peut être vaincue qu'en donnant aux particules une énergie cinétique suffisante à l'injection. A défaut de celle-ci, la poudre ne pénètre pas réellement le plasma, elle reste en périphérie du jet où les températures sont beaucoup moins élevées (< 3 000 K) et elle n'est pas fondue. De même, si les vitesses d'injection sont trop élevées, les particules traversent le jet de plasma et elles ne sont pas fondues non plus. La pression d'injection des particules dans le plasma doit être telle que les particules atteignent le cœur du jet avec une vitesse nulle pour être ensuite entraînées, suivant l'axe, à travers les régions les plus chaudes du plasma. La figure 6 montre, par exemple, l'influence de

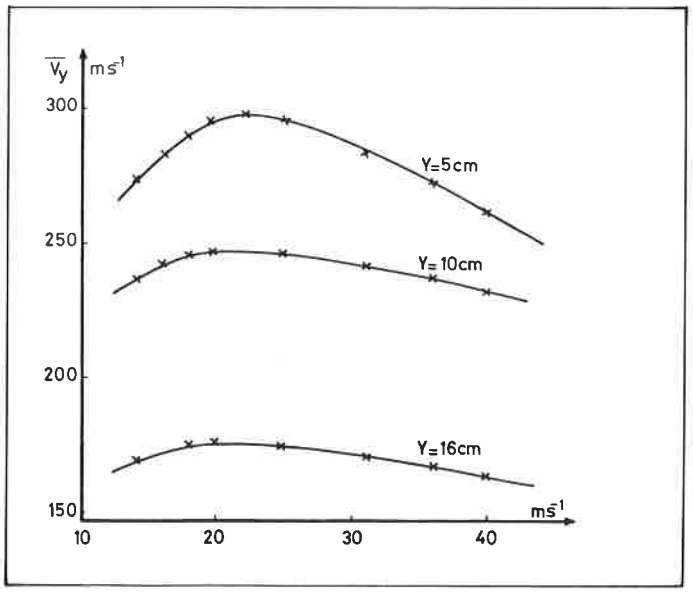

Figure 6. Vitesse de particules d'alumine dans un plasma N_2-H_2 en fonction de la vitesse d'injection.

la vitesse d'injection sur les trajectoires de particules d'alumine de 18 µm injectées dans un jet de plasma azote-hydrogène (P = 29 kW) (5). Une vitesse d'injection optimale se traduit par une trajectoire quasi axiale dans le jet de plasma.

Par ailleurs, l'écoulement de la poudre doit être parfaitement régulier. Il existe différents types de distributeur de poudre (distributeur à vis, à table tournante, à spirale vibrante, à soufflage, à lit fluidisé...), mais il est difficile de trouver un distributeur adapté à différents types de poudre, la distribution étant d'autant plus difficile que la poudre est plus fine.

I.4. Température et vitesse des particules dans le jet de plasma

Du fait de l'importance des gradients radiaux des propriétés du jet de plasma (en particulier vitesse et température), les particules subissent des traitements thermiques très différents selon leurs trajectoires.

Dans la première partie de la trajectoire d'une particule, la vitesse du gaz éjecté de la tuyère est très grande et la vitesse de la particule part environ de 20 m/s, alors la force de frottement du fluide sur la particule, qui est une fonction croissante de la vitesse relative de la particule par rapport au fluide environnant, provoque l'accélération rapide de la particule. Cette force s'annule au point de la trajectoire où les vitesses de gaz et de la particule sont égales et devient ensuite une force de freinage.

Les particules de plus petit diamètre suivent mieux l'écoulement du fluide, comme le montre la figure 7 (5) qui représente l'évolution

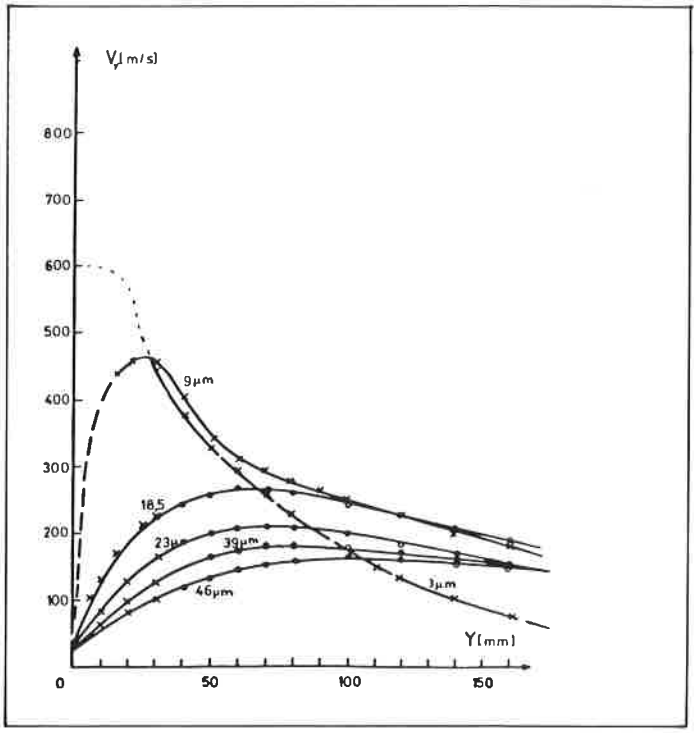

Figure 7. Évolution axiale de la vitesse des particules dans un jet de plasma N_2-H_2 en fonction de la granulométrie.

de la vitesse de particules d'alumine de différentes granulométries le long de l'axe du jet de plasma (plasma N_2-H_2 ; 29 kW). Les particules de 18 µm atteignent par exemple une vitesse maximale de 275 m/s à 60 mm environ de la sortie de tuyère ; elles subissent une accélération de l'ordre de 70 000 g et une décélération de l'ordre de 20 000 g. Les particules de plus fort diamètre ont des décélérations plus faibles et leurs vitesses moyennes sont nettement moins élevées.

La figure 8, qui représente la répartition spatiale du vecteur vitesse de particules d'alumine de 18 µm dans un jet de plasma azote-hydrogène, montre l'importance des gradients radiaux de vitesse. Les particules qui suivent des trajectoires axiales atteignent les vitesses les plus élevées. Ainsi, à 60 mm de la sortie de tuyère, la vitesse est égale à 275 m/s sur l'axe alors qu'elle est égale à 200 m/s à 11 mm de l'axe.

Une vitesse basse offre l'intérêt d'un temps de transit long dans le plasma ce qui permet une meilleure fusion des particules.

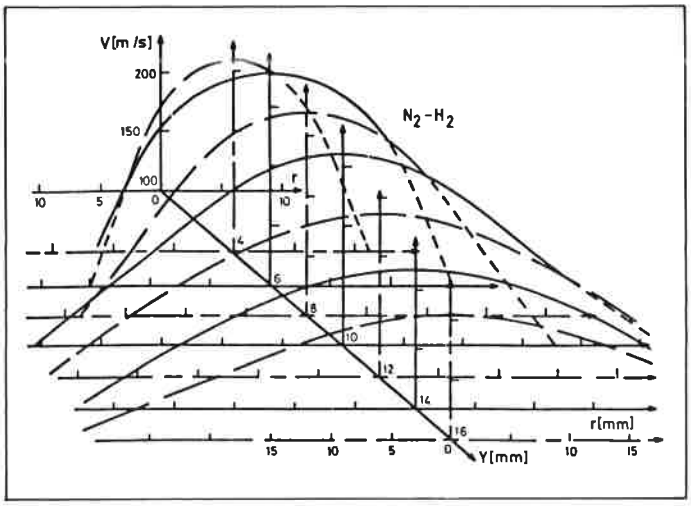

Figure 8. Répartition spatiale de la vitesse de particules d'alumine de 18 μm dans un plasma azote-hydrogène.

La figure 9 montre l'évolution axiale de la température de particules d'alumine de 18 μm dans un jet de plasma azote-hydrogène. Les particules subissent une phase de chauffage pendant laquelle leur température de surface croît jusqu'à la température de fusion, la température reste alors égale à cette température de fusion pendant un temps qui dépend, entre autre, de la densité d'énergie volumique du plasma dans les zones traversées par les particules; les particules se refroidissent ensuite essentiellement par rayonnement. La fusion des particules dépend essentiellement des conductibilités thermiques du plasma et du matériau projeté, et du temps de séjour des particules dans le jet de plasma (1).

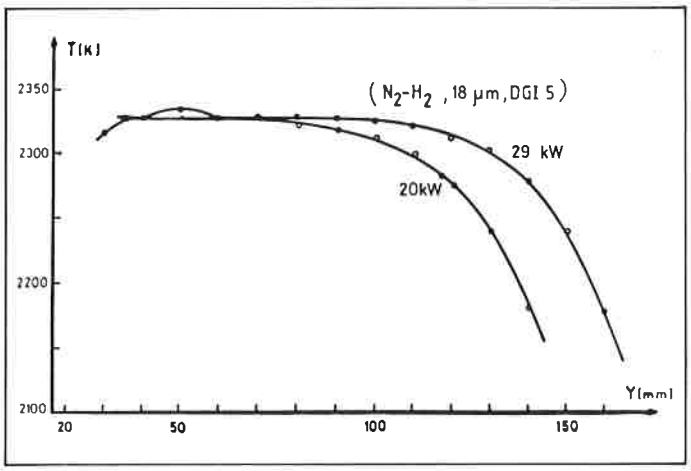

Figure 9. Évolution axiale de la température de particules d'alumine de 18 μm dans le jet de plasma azote-hydrogène.

I.5. Les installations sous vide

Pour éviter l'oxydation ou la décomposition de certains matériaux, et pour améliorer des propriétés particulières de revêtements, il peut être souhaitable de contrôler l'atmosphère de projection : dans ce cas, la torche à plasma, la pièce à revêtir et l'arrivée de poudre sont enfermées dans une enceinte où règne généralement un gaz inerte à basse pression (50 torrs environ). Le jet de plasma est alors plus expansé et plus long que lors de la projection à l'air et la vitesse d'éjection des gaz est plus élevée; par ailleurs la turbulence dans la couche limite est plus faible (6).

D'une façon générale, la densité, l'adhérence et l'état de surface des dépôts se trouvent améliorés en principe, d'une part, parce que les vitesses des particules sont plus grandes qu'à l'air et, d'autre part, à cause de l'échauffement du support inhérent à la projection sous vide : les particules se solidifient alors plus lentement; elles épousent mieux les aspérités du support. Si le support est maintenu à une température élevée pendant la projection, le dépôt se recristallise, il perd son caractère lamellaire et il peut y avoir des phénomènes de diffusion entre le support et le revêtement. Toutefois, ceci n'est possible que si les différences de coefficients de dilatation entre dépôt et substrat sont faibles et n'entraînent pas de contraintes prohibitives au refroidissement; c'est-à-dire que les remarques précédentes s'appliquent essentiellement aux projections de métaux. La projection plasma sous vide élargit donc le domaine d'application de cette technique. En particulier, elle permet la projection de matériaux oxydables comme les métaux, les super-alliages (stellite...) (6) ou la projection de carbure de chrome ou de carbure de tungstène (7) en limitant la décarburation.

II. Les dépôts projetés

Les propriétés structurales, physiques et mécaniques des dépôts obtenus par projection dépendent essentiellement de la manière spécifique dont ils sont formés et des processus induits par la projection. Nous examinerons donc successivement la génération des dépôts, leur adhérence, les contraintes internes, la porosité et les réactions chimiques subies.

II.1. Génération des dépôts

Si l'on considère un processus commercial de projection, le débit moyen de poudre pour les générateurs de 30 à 50 kW généralement utilisés est de l'ordre de 1 kg/h. Ceci, pour une granulométrie de 30 μm, correspond, compte tenu des vitesses moyennes de déplacement cible-particule, à environ 10^8 particules/s reçues par m^2 de cible. Si l'on sait que le temps de refroidissement moyen d'une particule est de 1 à 10 × 10^{-6} s (8), cela signifie que, pendant ce temps, il arrive 50 à 100 particules/m^2 et que statistiquement une particule n'arrive sur une autre particule déjà déposée que toutes les 0,1 à 1 s. On voit donc que, quand une particule arrive au même point que la précédente, statistiquement il s'écoule environ 0,1 s soit 10^4 fois le temps de refroidissement de la particule précédente et que par conséquent ce refroidissement n'est pas affecté par d'autres particules.

Compte tenu de l'énergie cinétique élevée des particules (jusqu'à 500 m/s en projection plasma) (5) les particules, soit liquides, soit ductiles, vont s'écraser pour former une lamelle ou un disque. Pour des particules liquides le diamètre D de ce disque peut être évalué par rapport au diamètre initial d de la particule en utilisant le traitement théorique de Madesjski (9, 10) simplifié en négligeant l'influence des tensions de surface et en supposant que la goutte liquide s'aplatit avant de se solidifier

$$\frac{D}{d} = 1{,}29\left(\frac{\rho v d}{\mu}\right)^{0,2}$$

où ρ est la densité du liquide, μ sa viscosité, v la vitesse d'impact de la particule.
Les figures 10*a* et 10*b* représentent, pour des particules d'alumine, l'évolution de $\frac{D}{d}$ en fonction de la vitesse pour une température donnée, d'une part, et en fonction de la température pour une vitesse donnée, d'autre part. On constate ainsi que plus la viscosité est faible (plus grande est la température) plus importante est la valeur de ce rapport. Le meilleur écrasement implique donc que la température soit supérieure à la température de fusion de la particule et que la vitesse soit élevée.

Du fait que, d'une part, les particules arrivent les unes après les autres et que, d'autre part, une particule n'arrive que sur des particules déjà fondues, le dépôt obtenu a une structure lamellaire (figure 11) qui lui confère des propriétés particulières.

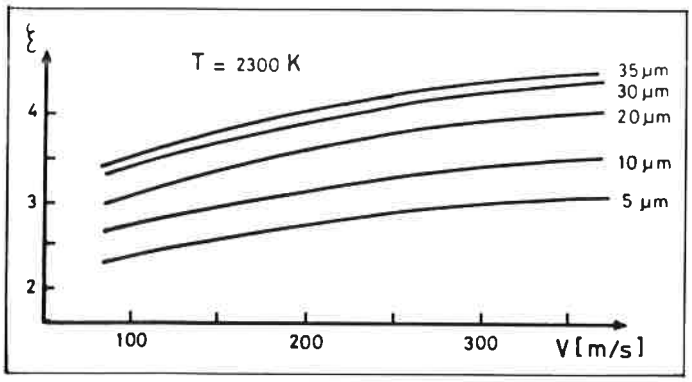

Figure 10a. Degré de déformation des particules en fonction de la vitesse.

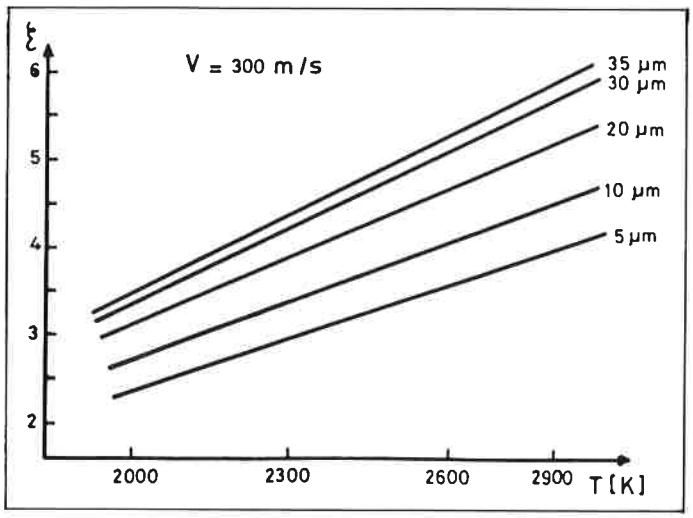

Figure 10b. Degré de déformation des particules en fonction de la température.

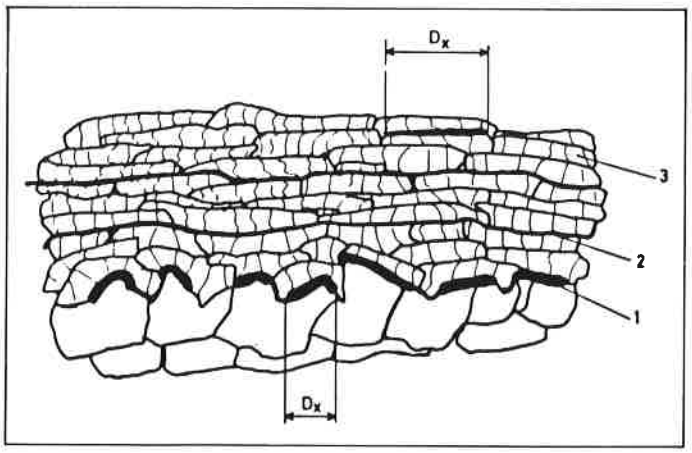

Figure 11. Dépôt de plasma :
1, aire de contact entre le support et le dépôt ; 2, aire de contact entre les couches ; 3, aire de contact entre les particules ; D_x, diamètre de l'aire de contact.

II.2. L'adhérence des dépôts

L'adhérence est une des caractéristiques primordiale du dépôt. Il est en effet inutile d'avoir un dépôt aux propriétés remarquables s'il n'adhère pas solidement au support. Les mécanismes de l'adhérence sont encore mal connus. Toutefois, on peut dire que les conditions principales à une bonne adhésion sont un contact intensif et l'énergie libre de Gibbs ΔG du système substrat-dépôt la plus faible possible.

Sans discuter des problèmes de minimisation de ΔG, il suffit de retenir les principales conclusions de Zaat (11) :
a) au moment de l'impact la particule doit être liquide,
b) au moment de l'impact sa vitesse doit être la plus élevée possible,
c) le substrat doit être très propre et le demeurer. Par exemple la formation d'une couche d'oxyde diminue l'adhérence dans des proportions notables et il est nécessaire que le tir soit effectué au plus tard dans les 20 mn qui suivent le sablage par exemple (12).
d) la surface doit être tourmentée (sablée par exemple) afin de faciliter l'adhésion mécanique, d'augmenter la surface de contact et l'énergie de surface (par déformation plastique),
e) la température du contact doit être la plus élevée possible et le demeurer aussi longtemps que possible, ceci n'est d'ailleurs pas toujours facile, une température élevée facilitant l'oxydation et augmentant l'effet de la différence des coefficients de dilatation substrat-dépôt au refroidissement,
f) il peut être favorable qu'il y ait fusion locale du substrat lors du contact, ce qui est possible si la température de la particule est élevée et son effusivité grande devant celle du substrat (ceci peut se produire si l'on projette des métaux réfractaires ou certaines céramiques),
g) l'évaporation des particules diminue l'adhérence,
h) il faut prendre garde aux contraintes résiduelles entre le dépôt et le substrat qui peuvent entraîner le décollement du dépôt au refroidissement,
i) l'adhérence peut être améliorée par un traitement thermomécanique ultérieur.

Enfin il faut souligner que l'établissement de zones d'interactions entre le dépôt et le substrat est très improbable du fait du refroidissement très rapide qui correspond à des profondeurs de diffusion de l'ordre de 10 Å, sauf peut-être dans le cas de la projection de mélanges Ni-Al qui forment des aluminures de nickel avec une très violente réaction exothermique qui se poursuit après le contact avec le substrat (12).

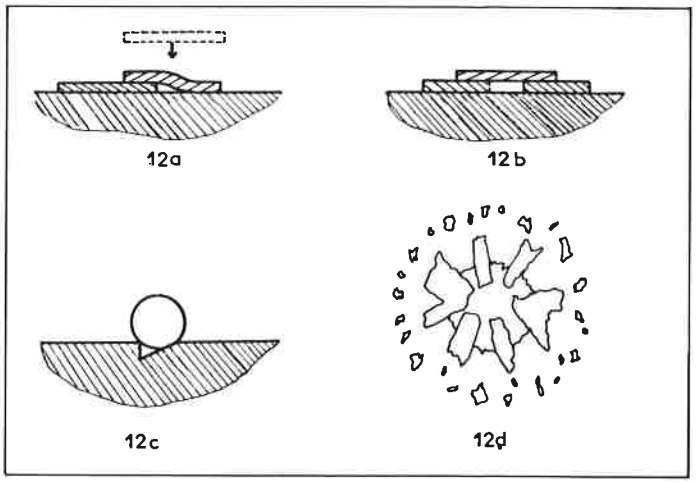

Figure 12a, 12b, 12c, 12d.

II.3. Les contraintes internes

Les contraintes résiduelles peuvent être divisées en micro-contraintes à l'intérieur des particules et en macro-contraintes dans le revêtement dans son ensemble. Les micro-contraintes sont dues à la contraction thermique des particules individuelles lors de leur refroidissement et elles dépendent du coefficient de dilatation des particules et de leurs constantes élastiques ainsi que celles du substrat. Elles induisent des microfissures dans les gouttes écrasées et solidifiées. Les contraintes macroscopiques résiduelles, après refroidissement, dépendent des différences des coefficients de dilatation entre le dépôt et le substrat et de la présence de gradients de température durant la formation du dépôt (13). Afin de réduire ces contraintes il est donc nécessaire de maintenir l'ensemble à basse température durant la projection en refroidissant la surface projetée par un jet d'air comprimé par

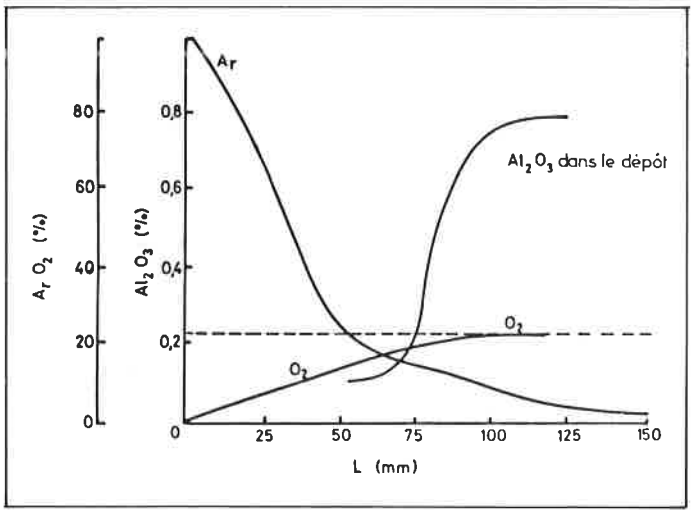

Figure 13. Pourcentage d'alumine dans un dépôt d'aluminium réalisé à l'air.

exemple, de préférence à un refroidissement du dépôt par l'arrière qui ne peut éviter la présence de forts gradients de température lors de la projection de céramiques. Les mesures de contraintes résiduelles pour des dépôts d'alumine projetés par plasma sur de l'acier ont montré qu'elles sont en compression sans grande influence de l'épaisseur du dépôt alors qu'elles sont en tension, et augmentent donc avec l'épaisseur du dépôt, pour des dépôts d'alliage de nickel (12, 14).

II.4. La porosité

La porosité peut apparaître de plusieurs façons. En effet, pratiquement toutes les particules ont la même direction moyenne lors de leur impact sur le substrat et l'on a donc un effet « d'ombre » entraînant des porosités (figure 12*a*). Les particules liquides peuvent cependant compenser en partie les irrégularités de la surface, mais pas complètement. Les trous étroits ne peuvent être remplis entièrement (figure 12*b*). Les vallées à la surface du substrat ou des lamelles peuvent inclure de l'air ou du gaz (figure 12*c*) entraînant la création de pores ou des défauts d'adhérence. Enfin, les particules peuvent éclater lors de l'écrasement (figure 12*d*). Il ne faut pas oublier également que la présence de phases volatiles augmente considérablement la porosité. Naturellement les caractéristiques de mouillabilité et de tension de surface interviennent également (par exemple, la tension de TiO_2 est la moitié de celle de Al_2O_3 à leurs points de fusion respectifs et la présence d'un faible pourcentage de TiO_2 (2,5 %) réduit sensiblement la porosité des dépôts d'alumine). Le rôle de la température et de la vitesse des particules est par exemple mis en évidence par des expériences de projection de particules d'alumine menées à Limoges (15). Une porosité de 23 % est observée sur une cible placée à 75 mm de la sortie de la tuyère contre 10 % à 50 mm, distance qui correspond au maximum de température des particules sur l'axe. Une variation radiale de la porosité est également constatée sur des dépôts en cible fixe : 10 % de porosité sur l'axe contre 22 % à 15 mm de l'axe, ce qui correspond à une vitesse plus faible de 150 m/s et une température moyenne des particules plus faible de 100 °C environ.
Signalons enfin la classification donnée par Ingham (16) des porosités moyennes que l'on peut obtenir avec différents matériaux projetés par plasma.

II.5. La structure cristalline des dépôts

Le refroidissement ultrarapide de la phase liquide (jusqu'à 10^6 K/s) est caractéristique de la projection plasma et il peut en résulter la suppression de la cristallisation ou la formation de phases métastables similaires à la trempe par laminage. L'exemple le plus classique est l'alumine avec la formation des phases métastables (γ, δ, θ) de préférence à α, structure stable à basse température (17). Ceci est certainement dû à l'énergie d'activation pour la nucléation plus faible pour la structure spinelle lorsque le liquide est refroidi bien en-dessous du point d'équilibre lors de la trempe rapide (18). C'est ainsi qu'en veillant à ce que presque toutes les particules soient liquides lors de l'impact il est possible d'obtenir plus de 99 % d'alumine γ dans le dépôt (5). Cependant, ces structures métastables peuvent être gênantes. Par exemple l'alumine γ se retransforme en alumine α lorsque le dépôt est chauffé à 1 100 °C avec un changement de densité important (3,6 pour γ contre 3,9 pour α), entraînant une augmentation de la porosité et une dégradation des propriétés mécaniques.

En revanche, l'orientation cristalline préférentielle de l'oxyde de chrome, qui, du fait de la vitesse de refroidissement, est en majorité orientée avec son axe C perpendiculaire au substrat (19), permet de réaliser des surfaces à coefficients de frottement contrôlés.

II.6. Réactions chimiques dans les dépôts

Des changements chimiques peuvent survenir dans le dépôt du fait des réactions des particules soit avec le gaz plasma, soit avec l'air ambiant entraîné par le plasma. Les réactions chimiques sont essentiellement gouvernées par les phénomènes de diffusion du gaz à l'intérieur de la phase condensée et du produit de réaction gazeux à l'extérieur de la phase condensée (20). Ces processus de diffusion sont cependant assez longs (10^{-3} à 10^{-1} s) comparés aux temps moyens de fusion (10^{-4} à 10^{-3} s) et c'est pourquoi, en dépit de la diffusion rapide de l'air dans le jet de plasma en projection atmosphérique (figure 13), la proportion d'alumine dans le dépôt d'aluminium n'est que de 0,1 % à 50 mm de la sortie de la tuyère et augmente à 0,4 % à 150 mm. Dans la mesure où avec un plasma d'argon les particules sont fondues en 30 mm, il est donc possible d'obtenir des dépôts contenant peu d'oxygène. Toutefois il convient de prendre des précautions (projection sous vide par exemple) pour les métaux dès lors que l'on désire réduire les inclusions d'oxygène au ppm ainsi que pour les carbures qui ont tendance à perdre leur carbone (21).

III. Les matériaux projetés et leurs applications industrielles

En principe, tout matériau ayant un point de fusion séparé de quelques centaines de degrés du point de vaporisation ou de dissociation peut être projeté par plasma, à condition de choisir une atmosphère de projection et un matériau support compatibles avec le matériau projeté. Les applications des revêtements obtenus par plasma sont très diverses. Parmi les principales, on peut citer les revêtements anti-usure ou anti-abrasifs, les revêtements protégeant de la corrosion, du frottement, des vibrations; les revêtements servant d'écran électrique ou thermique; le rechargement des pièces usées; les applications électroniques.

Remarquons que pour tous les revêtements présentant une certaine porosité ouverte, il faut tenir compte de la perméabilité même faible des revêtements lorsque ceux-ci doivent être utilisés en milieu corrosif. Pour une utilisation à basse température, diverses résines époxy ou des cires aux silicones peuvent être utilisées pour obturer la porosité des revêtements et empêcher l'attaque du substrat. A haute température, un traitement thermique de frittage peut être nécessaire, mais un tel traitement peut entraîner la séparation du dépôt et du substrat (6).

Les revêtements de protection thermique doivent réaliser au travers de leur épaisseur une chute de température suffisante pour que la température à l'interface d'accrochage soit acceptable par le matériau support. Ces revêtements ont, par ailleurs, souvent un rôle anti-corrosion à chaud.

En régime continu et pour obtenir au travers de la couche projetée un gradient thermique appréciable, le revêtement doit avoir une épaisseur assez importante : plusieurs millimètres ou plus.

De tels revêtements « épais » doivent être étudiés avec soin pour résister aux contraintes provenant des différences de dilatation, qui

apparaissent aussi bien au cours de la projection qu'à l'usage puisque la pièce protégée doit subir souvent de nombreux cycles thermiques. Aussi utilise-t-on souvent des revêtements multicouches, la nature, le nombre et l'épaisseur des couches étant choisis de façon à annuler ou réduire les contraintes thermiques à un niveau acceptable en tout point du revêtement. En régime transitoire, un revêtement mince de 0,5 à 1 mm constitue déjà une barrière thermique efficace pour des courtes durées.

III.1. Les métaux

Tous les métaux communs peuvent être projetés, en particulier le tungstène, le cuivre, le tantale et le molybdène. Une technique de projection plasma bien adaptée permet d'obtenir des dépôts de tungstène ayant une densité voisine de 85 % de celle du tungstène massif ainsi qu'une bonne résistance aux chocs thermiques, ou de réaliser des pièces complexes (tuyères, creusets, ...) à partir d'un support métallique usiné, que l'on détruit chimiquement (22). Les dépôts de cuivre et d'alumine ont des applications en électronique (23). Les revêtements de tantale sont utilisés par exemple pour protéger des pièces en tungstène en contact avec du graphite à haute température, le carbure de tantale obtenu sous l'action de la chaleur protégeant le tungstène et limitant sa carburation (22).
Les dépôts de molybdène ont une bonne résistance à l'usure et améliorent le frottement (24).

Différents alliages et super-alliages (stellite...) sont projetés aussi avec succès, généralement en atmosphère basse pression. Ainsi des alliages du type MCr AlY sont utilisés comme revêtements anticorrosion à température élevée [sur des aubes de turbines (25), par exemple, ou sur des segments d'étanchéité (26)] ; des dépôts de Cu-Ni-In dont la structure poreuse permet la rétention d'un lubrifiant servent de protection anti-frottement (26).

Actuellement (2) se développent d'une part les revêtements multicouches combinant généralement des métaux et des céramiques, d'autre part les revêtements de matériaux composites (Ni-Al, Co-Si, Ni-graphite, etc...).

Les revêtements d'aluminure de nickel, par exemple, obtenus par projection de particules agglomérées de nickel et d'aluminium, sont très durs et ont une excellente adhérence au substrat. Cette forte adhérence provient certainement de la réaction se produisant à l'interface du fait de la réaction exothermique lors de la fusion ; cette réaction continuant probablement après l'impact. Ces revêtements sont principalement utilisés comme sous-couche d'accrochage pour des dépôts d'alumine ou de zircone (12) ou pour le rechargement de pièces usées (24).

III.2. Les oxydes

Parmi les matériaux céramiques, les oxydes métalliques sont les plus utilisés : les oxydes ont généralement une excellente stabilité, de bonnes propriétés mécaniques (dureté, résistance à l'usure...) et thermiques, et ils sont disponibles à un prix modéré.

L'alumine est employée comme barrière thermique ou électrique ou pour sa résistance à l'usure. Avec son coefficient moyen de dilatation (8.10^{-6} m/m/k), elle présente une bonne adhésion sur les substrats métalliques, mais elle est assez sensible aux chocs thermiques. Elle a de nombreuses applications comme diélectrique dans les dispositifs électroniques ou microondes. Ses inconvénients principaux sont sa réactivité avec de nombreux sels fondus et autres oxydes métalliques et sa porosité assez élevée. Les alliages à base d'alumine sont souvent utilisés pour réduire la porosité tout en conservant les propriétés de résistance à l'usure. Ainsi, TiO_2 est ajouté dans des proportions variant entre 2 et 50 % [ces dépôts Al_2O_3 + TiO_2 sont largement utilisés dans l'industrie textile (14) et l'imprimerie : rouleaux encreurs (27)]. Des mélanges zircon-alumine offrent également une bonne résistance à la corrosion.

La zircone est utilisée comme barrière protectrice contre l'oxydation et la corrosion ou comme barrière thermique. Il est nécessaire de la stabiliser par adjonction de CaO, de MgO ou de Y_2O_3 afin d'éviter les forts changements de volume lors de la transition en forme monoclinique.

L'oxyde de chrome produit un revêtement très dur avec une excellente résistance à l'usure ; la porosité des dépôts est très faible. Cet oxyde ne présente pas de phase métastable après projection. Les dépôts, après usinage à la meule diamant, ont un excellent état de surface. Les revêtements d'oxyde de chrome sont principalement utilisés sur des embrayages freins électromagnétiques, des paliers, des guide-fils de laminoirs ou de tréfileries, des pales de ventilateurs, des joints d'étanchéité et des butées ou pour obtenir des surfaces à coefficient de frottement contrôlés (19).

L'oxyde de titane présente une très bonne adhésion sur le substrat, une faible porosité et il permet d'obtenir les meilleurs états de surface possible parmi les dépôts projetés par plasma.

Pour les oxydes en général, la fabrication de pièces de forme par projection plasma a de nombreuses applications (29, 30) : tuyères pour gaz chauds et corrosifs, tubes pour l'industrie chimique, la construction des fours, l'isolation électrique.

III.3. Les carbures

La grande dureté des carbures de tungstène, titane et chrome en fait d'excellents revêtements protecteurs contre l'usure. Ils sont généralement projetés avec un liant tel que Co, Ti, Cr : l'augmentation de la teneur en métal diminue la résistance à l'usure mais augmente la résistance aux chocs mécaniques et thermiques. Des changements chimiques (notamment décomposition, oxydation, changements de phase...) ont lieu lors de la projection et les revêtements ne sont pas constitués du même matériau que le matériau original ; aussi les propriétés microstructurales des dépôts de carbures sont complexes et essentiellement fonction des paramètres de projection.

Les dépôts de carbure de tungstène sont les plus employés en particulier pour la protection contre l'usure d'extrudeurs en plastique (27), de sièges et pointeaux de vannes pour des installations pétrolières (22), d'aubes de ventilateurs et de compresseurs en titane des moteurs à réaction (26, 30).

III.4. Borures et siliciures

Les borures donnent des revêtements durs et résistant à l'usure, présentant une faible réactivité avec les métaux fondus. Ils sont utilisés en technologie nucléaire à cause de la haute absorption neutronique du bore.

Les siliciures donnent également des revêtements durs et résistant à l'usure ; ces dépôts peuvent être utilisés à haute température en présence d'air à cause de la formation d'une couche protectrice de silice.

Pour les borures et les siliciures, la technique de projection plasma est la seule technique employée pour obtenir des revêtements.

Conclusion

Si les projections par plasma sont utilisées au niveau industriel depuis les années 60, elles ont le plus souvent été développées de façon empirique en raison de la multiplicité et de la diversité des paramètres qui sont souvent interdépendants.

Une meilleure compréhension des phénomènes physiques acquise par la modélisation des procédés, par des mesures sur les particules dans le jet de plasma ou encore par la corrélation des propriétés des dépôts aux conditions de projection, doit permettre l'amélioration et le contrôle des qualités du revêtement.

Le développement industriel des projections plasma exige bien sûr des dépôts aux qualités définies et reproductibles sans faire appel toutefois, en production, à des moyens de contrôle trop sophistiqués sur le plasma (mesure de la vitesse et de la

température des particules lors de leur impact sur la cible par exemple) réservés à des mises au point par des laboratoires spécialisés. Il est cependant nécessaire d'avoir en permanence le contrôle :

- du matériau à projeter (nature, taille des particules...), du matériau support, et des conditions de projection (gaz plasmagène, atmosphère de projection...);
- des qualités du dépôt après projection (épaisseur, dureté, porosité, etc...), de préférence par des méthodes non destructives.

L'automatisation d'une partie des opérations de projection permet une meilleure reproductibilité des revêtements en particulier pour la réalisation de pièces de formes complexes (aubes de turbines par exemple) ou pour des grandes séries de pièces.

Si, en principe, tout matériau qui a une phase liquide stable sur quelques centaines de degrés peut être projeté au chalumeau à plasma, il faut cependant choisir un matériau support et une atmosphère de projection compatibles avec le matériau projeté. Ainsi, la projection de la plupart des métaux et des carbures nécessite une atmosphère contrôlée.

Les applications des revêtements obtenus par plasma sont multiples, en particulier les dépôts sont utilisés comme revêtements anti-usure ou anti-abrasifs, comme protection contre la corrosion, le frottement ou les vibrations, comme écran électrique ou thermique ou pour le rechargement des pièces usées ou les applications électroniques.

Actuellement se développent d'une part les dépôts multicouches, d'autre part la projection de matériaux composites. Les dépôts multicouches sont principalement utilisés comme barrière thermique ou pour leur résistance aux chocs thermiques. Ils peuvent être constitués de couches de matériaux différents (métal et oxyde par exemple) ou de couches ayant un gradient de composition (métal, métal + oxyde, oxyde).

Les matériaux composites doivent permettre de concilier les avantages des différents matériaux constituant la poudre. Cependant la projection simultanée de ces matériaux, qui ont généralement des propriétés physiques et chimiques différentes, nécessite un contrôle sévère des conditions de projection.

Bibliographie

(1) J. H. Zaat, Proceedings of the 9th international thermal spraying conference; La Haye, 19-23 mai 1980.
(2) N. N. Rykalin et V. V. Kudinov, *Pure and applied chemistry*, 1976, **48**, 229.
(3) J. L. Besson, M. Vardelle et P. Boch, *L'industrie céramique*, 1979, **727**, 249.
(4) K. T. Shih et E. Pfender, *A.I.A.A. Journal*, 1970, **8**, 211.
(5) M. Vardelle, Thèse 3e cycle, Université de Limoges, 1980.
(6) P. C. Wolf et F. N. Longo, Proceedings of the 9th International Thermal spraying Conference, La Haye, 19-23 mai 1980, p. 187.
(7) E. Kretzschman, Proceedings of the 9th International Thermal spraying Conference, La Haye, 19-23 mai 1980, p. 181.
(8) J. H. Houben, Proceedings of the 9th International Thermal spraying Conference, La Haye, 19-23 mai 1980, p. 143.
(9) J. Madejski, *Int. J. Heat and Man Transfer.*, 1976, **19**, 1003.
(10) J. Madejski, *Bull. Acad. Pol. des Sciences*, 1976, **24**, n° 1.
(11) C. Urbain, *Bull. Soc. Fr. Céram.*, 1965, **4**, 5.
(12) D. H. Sitzer, *Metal. Prog.*, 1964, **86**, 128.
(13) C. W. Marynowski, F. A. Halden et E. P. Farley, *Electrochem Tech.*, 1965, **3**, 109.
(14) A. Hasui et J. Kitahara, Proc. N.R.I.M. (Tokyo), juin 1966, p. 28-30.
(15) A. Vardelle, Thèse 3e cycle, Limoges (1979).
(16) H. S. Ingham et A. D. Shepard, Met. flame spray handbook (1965).
(17) P. Zoltowski, *Rev. Int. Htes Temp. et Réfract.*, 1968, **6**, 65.
(18) R. Mac Pherson, *J. Mat. Sci.*, 1973, **8**, 851.
(19) J. Guyonnet, A. Borie et P. Fauchais, Proceedings of the International Round Table on study and applications of transport phenomena in thermal plasmas. Odeillo, 12-16 septembre 1975.
(20) C. Bonet, *Chem. Eng. Progr.*, 1976, **71**, n° 2, 63.
(21) M. Okada, H. Maruo, *Brit. Weld. J.*, 1968, **15**, 371.
(22) R. Chazal, J. Bergeaud et J. Peisino, *Entropie*, 1970, **31**, 18.
(23) M. Braguier, Communication présentée à la « Conference on hybrid micro-electronics », Canterbury (1973).
(24) G. Berchtloff et U. Weib, Proceedings of the 9th International thermal spraying Conference, 19-23 mai 1980, La Haye, p. 25.
(25) R. H. Wedge et A. V. Eaves, Proceedings of the 9th International thermal spraying Conference, 19-23 mai 1980, La Haye, p. 73.
(26) K. Thiemann et M. Malik, Proceedings of the 9th International thermal spraying Conference, 19-23 mai 1980, La Haye, p. 62.
(27) J. W. Hoffman, Proceedings of the 9th International thermal spraying Conference, 19-23 mai 1980, La Haye, p. 58.
(28) K. Kirner, Proceedings of the 9th International thermal spraying Conference, 19-23 mai 1980, La Haye, p. 14.
(29) J. A. Mock, *Mat. Engin.*, 1969, **10**, 52.
(30) K. Kirner et R. Bosh, « Plasma spraying of free standing ceramic bodies », paper 7; Proceedings of the 9th International thermal spraying Conference, La Haye, 19-23 mai 1980.