Influence du plasma sur les propriétés des poudres de projection,

en particulier sur celles des matériaux durs métalliques et non métalliques *

par H. Eschnauer

(Hermann C. Starck, Berlin)

La projection au plasma permet de réaliser des dépôts en couches minces de matériaux durs métalliques et non métalliques, destinés à la protection contre l'usure et la corrosion sous leurs multiples formes. Les matériaux durs sont projetés soit seuls, soit avec d'autres composants, comme, par exemple, des métaux, des alliages ou des alliages durs.

Les combinaisons binaires des métaux de transition IVa (Ti, Zr, Hf), Va (V, Nb, Ta) et VIa (Cr, Mo, W) avec le carbone (carbures), l'azote (nitrures), le bore (borures) et le silicium (siliciures) constituent les matériaux métalliques durs pour revêtements superficiels proprement dit.

Les oxydes Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2, ZrO_2 (et quelques d'autres), leurs cristaux mixtes et leurs mélanges entre eux ou avec d'autres oxydes (par exemple, CaO, MgO, Y_2O_3, SiO_2) constituent, avec les zirconates, les spinelles (et quelques autres), la classe des matériaux durs non métalliques.

L'influence sur les propriétés de ces matériaux durs métalliques et non métalliques exercée par la projection plasma est expliquée. Quelques propriétés physiques sont soulignées, telles que point de fusion, point d'ébullition, dureté, section de capture et couleur, ainsi que quelques propriétés qui résultent des systèmes des matériaux durs. Les points importants sont le comportement à l'oxydation, les changements de phases, les propriétés morphologiques des matériaux métalliques et non métalliques.

Les relations entre les propriétés des matériaux durs et leur comportement lors du passage dans le plasma sont considérées, en particulier, du point de vue des propriétés des couches. Ce dernier point est illustré par quelques applications.

Introduction

La notion de plasma recouvre un état gazeux dans lequel des électrons libres, des ions positifs des atomes et des molécules neutres coexistent côte à côte. Cet état est atteint en portant une substance à une température suffisante pour que la dissociation et l'ionisation puissent apparaître à l'état gazeux.

Dans les pistolets à plasma qui sont utilisés de nos jours pour la projection, le soudage et le découpage industriel, l'énergie nécessaire à la dissociation et (ou) à l'ionisation du gaz de plasma est

* *La réception tardive de cet article n'a pas permis à la Rédaction de faire recomposer, en langue française, les tableaux et de remplacer les mots étrangers par leur traduction dans les figures.*
Nous prions nos lecteurs de nous excuser pour le petit travail de traduction que nous leur imposons.

fournie par un arc électrique qui s'établit entre les électrodes de formes spéciales du brûleur. La température de dissociation et (ou) d'ionisation des gaz de plasma les plus usuels, hydrogène azote et argon se situe entre 2 000 et 22 000 K.

Parmi les applications potentielles du plasma, seuls deux procédés seront traités :
- Plasma en phase hétérogène.

Exemple : sphéroïdisation de poudre de métallisation.
- Projection par plasma soufflé.

Exemple : réalisation de couches protectrices superficielles en matériaux durs métalliques ou non métalliques.

Poudres sphéroïdisées

La sphéroïdisation des poudres est un exemple d'application du plasma en phase hétérogène dans laquelle une phase gazeuse et une phase solide sont impliquées. Le plasma permet de donner à des matières pulvérulentes de formes diverses, en particulier des matériaux durs métalliques ou non métalliques, la forme « ronde » (c'est la sphéroïdisation) présentant une forme fortement sphérique, une haute densité, une grande dureté qui peuvent être classées en fractions granulométriques définies et être utilisables, en tant que telles, pour la projection plasma à arc transféré.
On peut donner, comme exemple de poudres sphéroïdisées par plasma, des métaux comme le molybdène et le tungstène et des oxydes comme Al_2O_3 (figure 1).

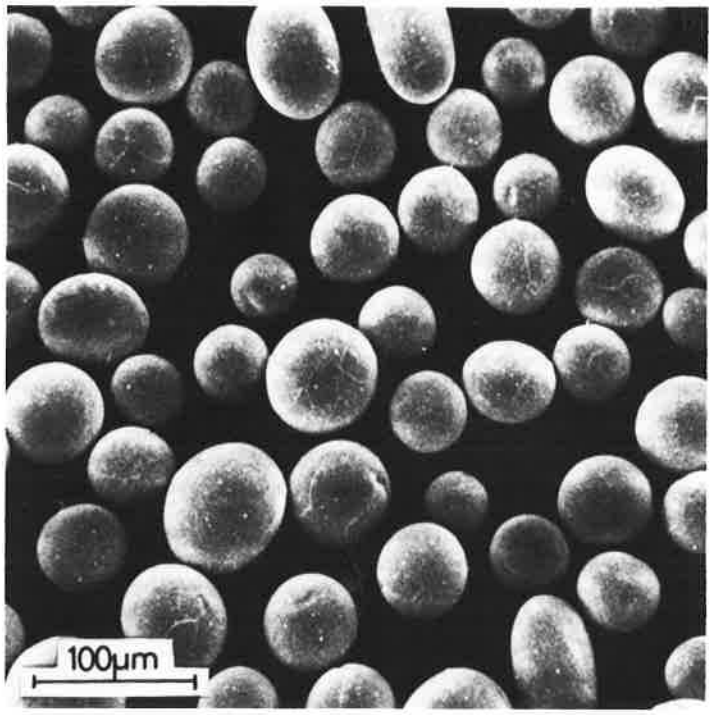

Figure 1. Poudre de molybdène sphéroïdisée pour métallisation.

Projection plasma

Dans la projection plasma, l'arc jaillit entre une électrode centrale en tungstène et une anode annulaire en cuivre qui sont toutes les deux refroidies par circulation d'eau. L'arc qui est présenté à la pièce est donc un arc non transféré en opposition à l'arc transféré qui est utilisé dans le cas du dépôt soudé par plasma de métal d'apport (figure 2).
En divisant les matériaux durs selon leur principale propriété physique, on forme deux autres groupe des matériaux durs métalliques et non métalliques.

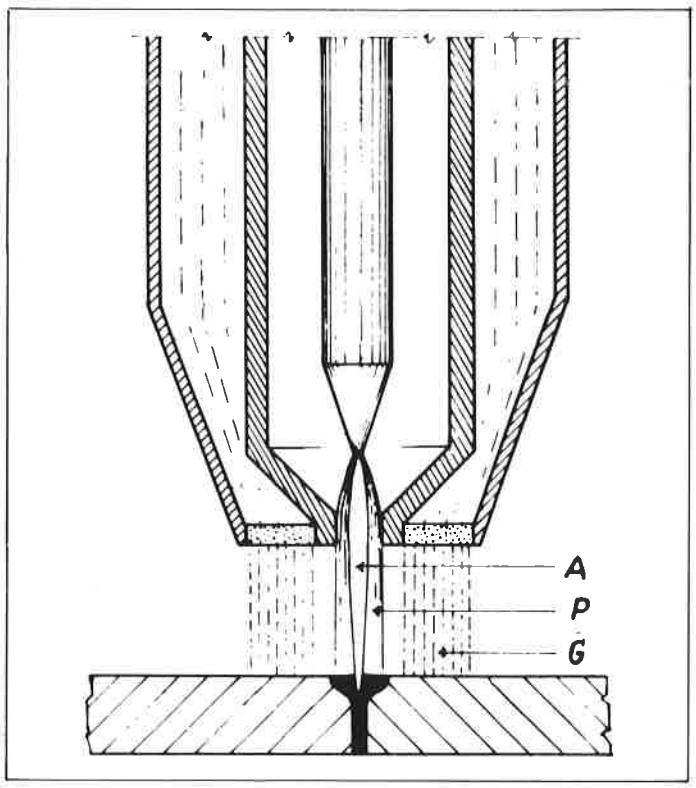

Figure 2. Schéma d'un pistolet à plasma non transféré.

Parmi les matériaux durs métalliques proprement dit, destinés à la réalisation de dépôt superficiel, il faut compter, en particulier, les combinaisons binaires des métaux de transition des groupes IV*a* (Ti, Zr, Hf), V*a* (V, Nb, Ta), VI*a* (Zr, Mo, W) avec le carbone (carbures), l'azote (nitrures), le bore (borures) et le silicium (siliciures).
Parmi les matériaux durs non métalliques pour projection thermique, on trouve les oxydes Al_2O_3, Zr_2O_3, TiO_2 et ZrO_2, leurs cristaux mixtes, leurs mélanges entre eux ou avec d'autres oxydes (par exemple CaO, MgO, Y_2O_3, SiO_2), ainsi que SiC, AlN, BN et Si_3N_4 bien que ces derniers conviennent moins et sont fort peu utilisés (figures 3 et 4).
Nous allons examiner de plus près le comportement des matériaux durs dans le plasma.

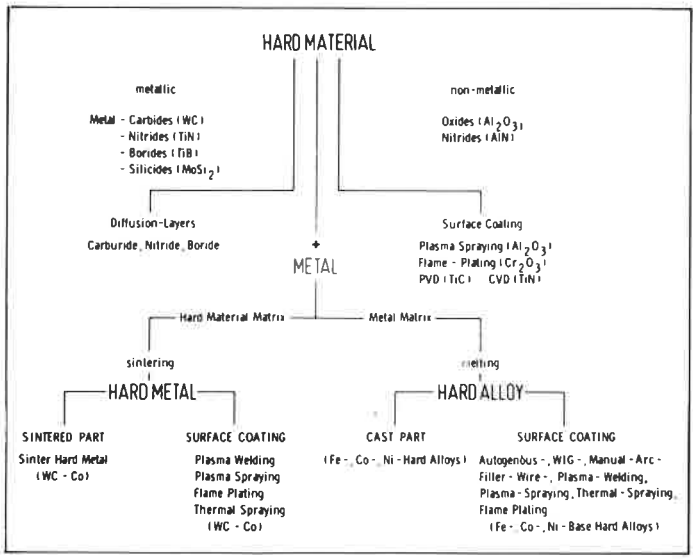

Figure 3. Définition des matériaux durs et des métaux durs.

HARD MATERIALS		HARD ALLOYS
METALLIC HARD MATERIALS	NON METALLIC HARD MATERIALS	
CARBIDES	OXIDES	MATRIX
$WC-W_2C$	Aluminiumoxides	Fe Co Ni
Cr_3C_2 and $Cr_{23}C_6$	$Al_2O_3-Cr_2O_3$ 98 2	
TiC	Al_2O_3-MgO 70 30	
NbC	$Al_2O_3-TiO_2$ 97 3	Hard Materials forming Elements
TaC	$Al_2O_3-TiO_2$ 87 13	
	$Al_2O_3-TiO_2$ 60 40	Cr Cr Cr
Carbid Solid Solutions	Chromiumoxides	W W (Mo)
	Cr_2O_3	Mo Mo
WC-TiC 50-50	$Cr_2O_3-TiO_2$ 50 50	V
WC-TiC 70-30	Titaniumoxides	
TaC-NbC	TiO_2	
	Zirkoniumoxides	Metaloides
NITRIDES	ZrO_2-CaO 95 5	C C B
TiN	ZrO_2-CaO 90 10	Si Si Si
ZrN	ZrO_2-CaO 70 30	(B) (B) (C)
TaN	ZrO_2-MgO 97 3	
	ZrO_2-MgO 80 20	
BORIDES	$ZrO_2-nY_2O_3$ *n0- 20 %*	Other Matrix Elements
TiB_2	ZrO_2-SiO_2 65 35	
ZrB_2		Mn Ni Cu
LaB_6	Others	Ni Cu Fe (Co)
	$BaO-TiO_2$	
SILICIDES	$Cr_2O_3-Al_2O_3-TiO_2$	
$MoSi_2$	CARBIDES	Admixed Hard Materials
	B_4C	
	SiC	WC
	NITRIDES	W_2C
	$\alpha-Si_3N_4$	Cr_3C_2
	AlN	TiC
	BORIDES	
	$\alpha-AlB_{12}$	
	SiB_6	

Figure 4. Classification des matériaux métalliques et non métalliques.

Morphologie des matériaux durs

La forme des particules, même si elle est de nature aussi variée que celles qui sont représentées dans les figures 5, 6, 7 ne joue par de rôle prévisible quant à l'aptitude des matériaux durs à être projetés au plasma. Sur ce point, on ne peut que noter le fait sans pouvoir l'analyser complètement.

Propriétés physiques des matières dures

Les points de fusion, d'ébullition, les densités, les conductivités thermiques (figures 8 et 9) des métaux réfractaires et des matériaux métalliques durs sont très différents de ceux des matériaux durs non métalliques et ceci est également vrai des conductivités thermiques et des capacités thermiques. Il s'ensuit que ces propriétés physiques jouent un rôle pendant la traversée du plasma et entraînent des paramètres de réglage différents.

Les microduretés de quelques métaux réfractaires et de quelques matériaux durs sont rassemblés dans le tableau de la figure 10. Le carbure de titane avec une microdureté très élevée (environ 2 800 kp/mm^2), qui se projette comparativement sans difficulté, paraît tout indiqué pour les protections de surface contre l'abrasion.

Les gaz utilisés sont généralement des mélanges argon-hydrogène, azote-hydrogène, argon-hélium à l'état dissocié (plasma). Comme l'arc n'est pas transféré à la pièce, cette dernière est électriquement

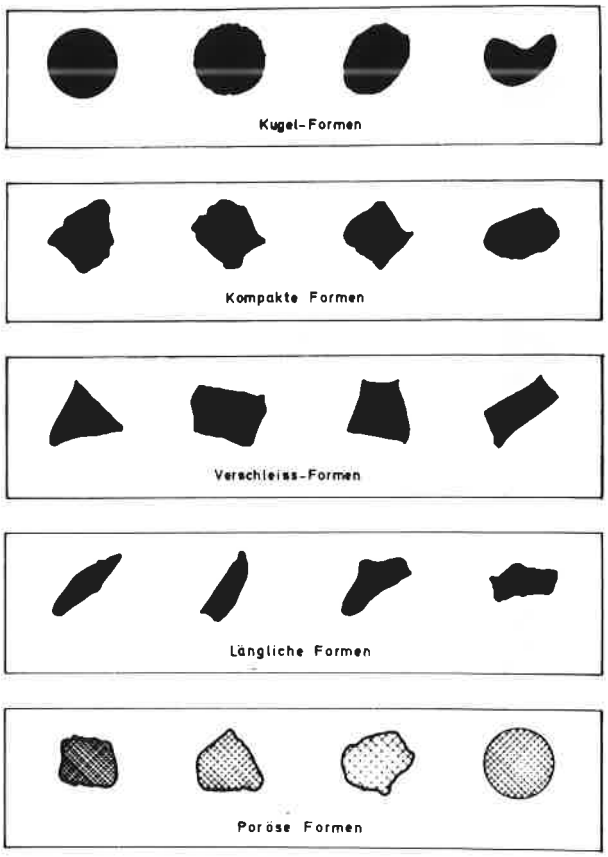

Figure 5. Représentation schématique de diverses formes de particules de matériaux durs métalliques.

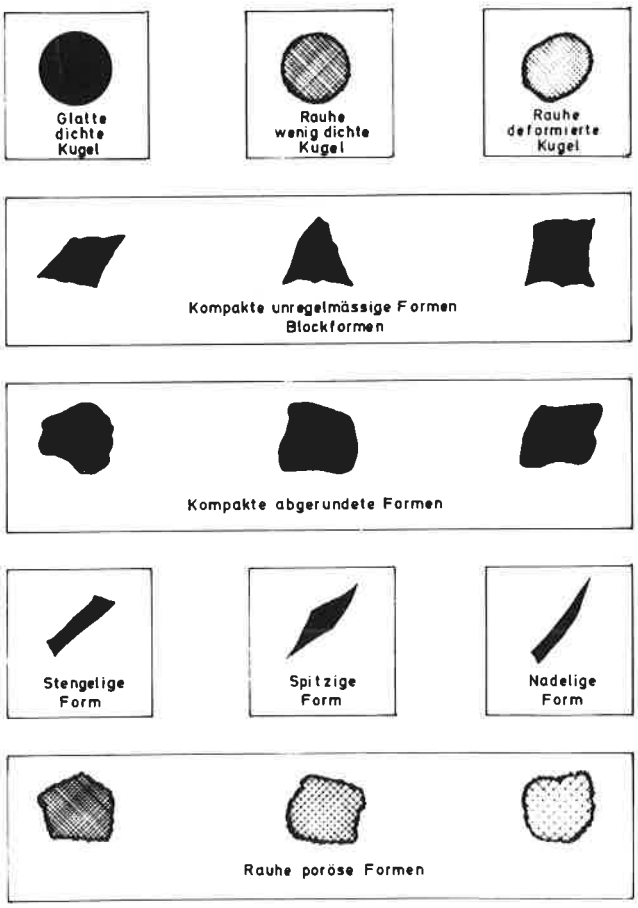

Figure 6. Représentation schématique de diverses formes de particules de matériaux durs non métalliques.

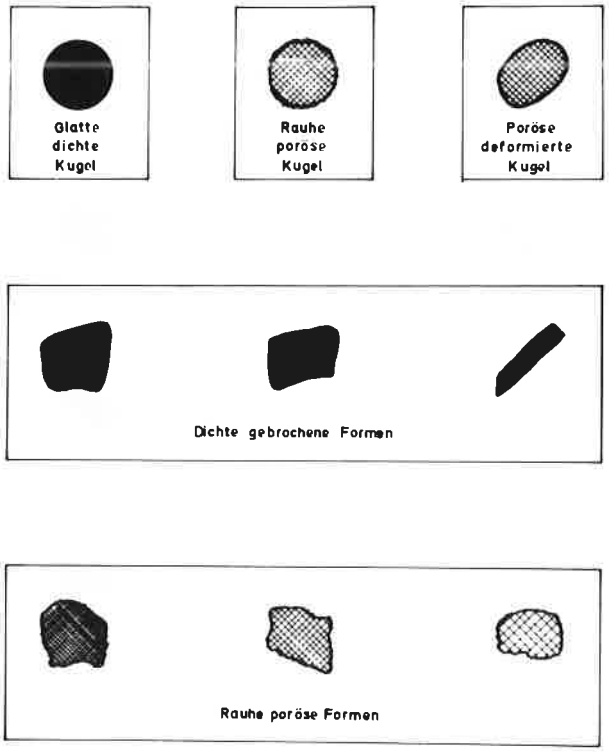

Figure 7. Représentation schématique des formes de particules de métaux à point de fusion élevé.

Material	melting Point (°C)
HfC	3928
HfC - HfV 50 50	3720
C Diamond, cubic	3800
NbC	3613
ZrC	3445
W	3410
HfN	3387
HfB_2	3380
ZrB_2	3245
TiB_2	3225
TiC	3067
TaB_2	3037
NbB_2	3036
Ta	2996
Mo	2617

Figure 8. Point de fusion de matériaux réfractaires.

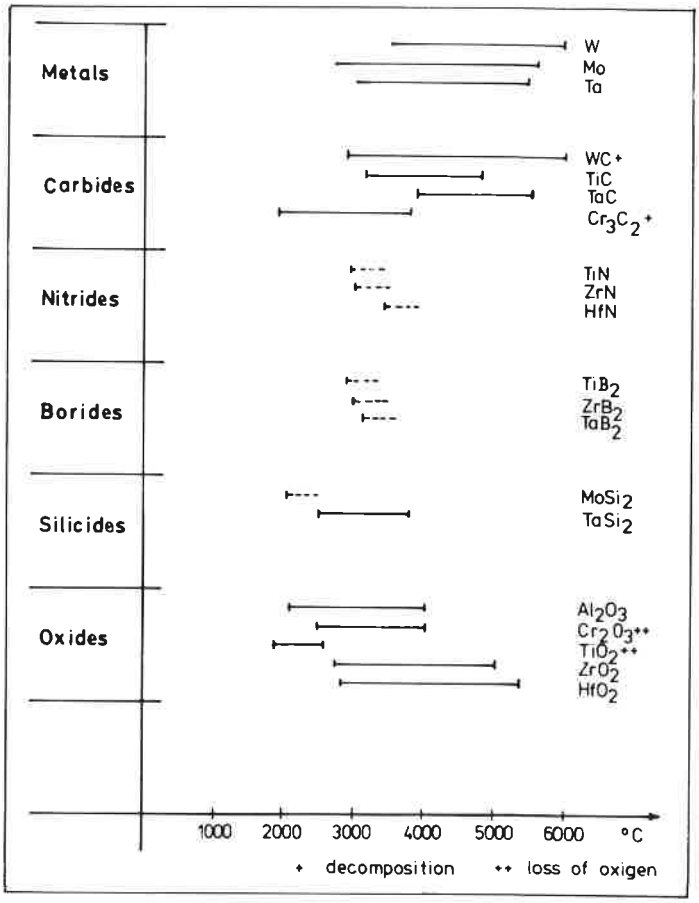

Figure 9. Point de fusion et d'ébullition de produits réfractaires.

Material	Micro-hardness (kp/mm^2)
C Diamand, cubic	7575
BN Borazon, cubic	4700
B_4C	2940
TaN, cubic	3000
TiB_2	3000
VC	2900
HfB_2	2830
TiC	2850
W_2B_5	2700
B	2700
NbB_2	2600
WB	2600
ZrB_{12}	2600
ZrC	2600
SiC	2580
HfC	2500

Figure 10. Microdureté de produits réfractaires.

neutre et de ce fait relativement froide (200 °C) en dépit de la température élevée du plasma qui est d'environ 25 000 K et davantage. La matière à projeter en poudre est introduite dans le jet de plasma porté par un gaz dans un injecteur. La cible se trouve à une distance de 80 à 150 millimètres devant le pistolet.

Les poudres les plus appropriées pour le dépôt par projection plasma sont la plupart des métaux réfractaires, des matériaux durs métalliques, leurs carbures, borures, nitrures et siliciures ainsi que des combinaisons oxy-céramiques telles que Al_2O_3, Cr_2O_3, TiO_2 et ZrO_2 dont des mélanges et cristaux mixtes soit entre eux, soit avec d'autres oxydes tels que par exemple CaO, MgO, Y_2O_3, SiO_2.

Les poudres de projection par plasma sont soumises à la fusion par suite de la température élevée du plasma et projetées à très grande vitesse (plusieurs fois la vitesse du son) à la surface de la cible. On recherche le dépôt, sur la cible, d'une proportion aussi grande que possible de la poudre injectée dans le jet de plasma sans qu'il y ait volatilisation ou d'autre modification.

La projection plasma dans une atmosphère protectrice, ou sous vide, permet d'éviter, dans une large mesure ou même tout à fait, toute réaction avec l'oxygène ou d'autre gaz. On arrive, par ce procédé, à projeter des couches très homogènes, très peu poreuses et fortement adhérentes. les poudres de projection plasma destinées à ce procédé se distinguent par une granulométrie très fine et très serrée.

Matériaux durs pour projection au plasma

On appelle matériaux durs des matières dont la dureté propre est très élevée. Dans l'échelle Moh leurs duretés se situent entre 8 et 10 (la matière la plus dure est le diamant avec un indice de dureté de 10).

En divisant les matériaux durs en groupes selon leur origine ou selon leur mode de fabrication, on peut distinguer les matériaux durs naturels (les minerais naturels), et les matériaux durs synthétiques (carbures, nitrures, borures, siliciures et oxydes).
Il faut bien voir, par ailleurs, qu'il n'y a pas de relations directes entre les microduretés, d'une part, et les propriétés antiabrasives

Element		Cross section	Bor-equivalent (ppm B / ppm element)	Hard Materials
Rare Earths	Gd	46 000	4,19	Gd_2O_3 GdB_6
	Sm	5 500	$7,33 \cdot 10^{-1}$	Sm_2O SmB_6
	Dy	1 100	$8,4 \cdot 10^{-2}$	Dy_2O_3 DyB_6
	Eu	46,6	$4,5 \cdot 10^{-1}$	Eu_2O_3 EuB_6
Hafnium	Hf	105	$8,4 \cdot 10^{-3}$	HfO_2 HfC, Hf(C,B) HfB_2, HfB
Boron	B	758	1,0	B_4C AlB_{12} ZrB_2-ZrO_2

Figure 11. Matériaux durs à section de capture de neutrons élevée.

Colour	Hard Materials
brick-red	Be_2C
light-yellow	TiN, ZrN, VN
golden-yellow	TaC, HfN
brown	NbC, ZrN, HfN
azure-green	LaB_{12}
blue	ZrB_{12}, CeB_6, SmB_6, GdB_6, YB_6, ErB_6
purple-violett	LaB_6
blueish-gray	TaN
black	LaN, CeN

Figure 12. Matériaux durs colorés.

ou les durées de service des couches de protection superficielles réalisées avec ces matériaux, d'autre part. Le seul moyen sûr d'apprécier le comportement abrasif consiste à faire des essais aussi proches que possible de l'application pratique.

Certains problèmes particuliers ont pu être résolus, par la projection plasma, grâce au fait que certains matériaux projetables présentaient une section de capture neutronique particulièrement intéressante, comme ceux qui sont rassemblés dans le tableau de la figure 11. De même, d'autres matériaux durs ont pu être utilisés pour leur couleur. Ces matériaux sont rassemblés dans la figure 12. Tous ces matériaux ont pu être utilisés non seulement pour ces propriétés physiques particulières, mais également en raison de leur bonne propriété antiabrasive dans le dépôt de couches de protection superficielles.

Propriétés des matériaux durs participant à des systèmes

L'influence du plasma est examinée en regard de quelques systèmes métal-carbone. La représentation détaillée de systèmes métal-azote, métal-bore, métal-silicium ne sera pas examinée de même que celles des systèmes d'oxydes.

• Le système W-C : c'est le système le plus important, tant dans le domaine du métal dur que dans celui des poudres de projection. Le carbure W_2C, de structure hexagonale et à fusion congruente vers 2 795 °C, forme avec le tungstène, vers 2 710 °C, et à 25 % (atomique) un eutectique. A haute température, W_2C a un domaine d'homogénéité très large qui atteint 24 à 33,4 % (atomique), à la température eutectique, mais rétrécit à mesure que la température baisse et finit par disparaître à 1 300 °C. A cette température se produit une décomposition péritectique en tungstène et WC hexagonal. Ce dernier présente un domaine d'homogénéité constant, étroit et tient jusqu'à 2 750 °C. Le carbure cubique à face centrée, désigné par la formule WC, possède un domaine d'homogénéité large. Il réagit de façon compliquée avec W_2C-WC et le liquide (figure 13).
Il existe toute une série de produits disponibles pour la métallisation qui dérivent du système W-C et présentent les propriétés des carbures de tungstène correspondants.

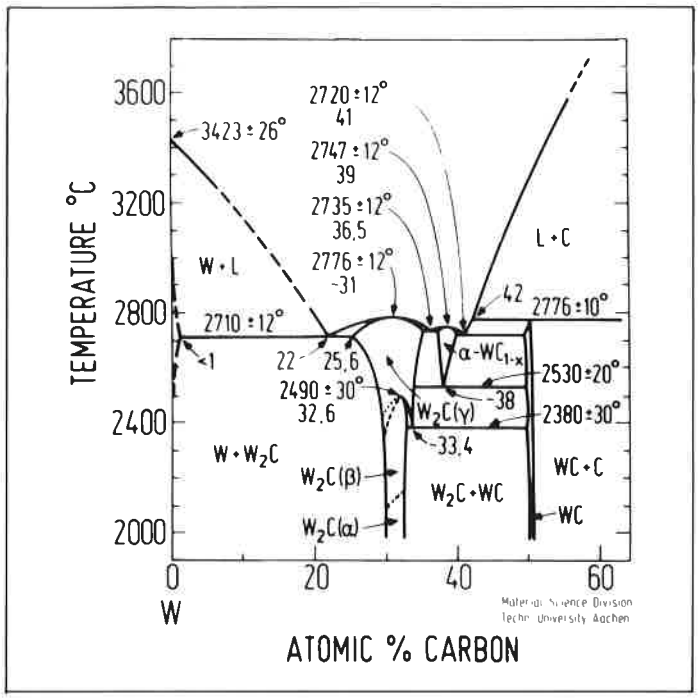

Figure 13. Système W-C.

Afin de protéger les carbures de tungstène purs pendant le trajet parcouru dans le plasma et pour obtenir de meilleures propriétés de mouillage ou d'usinage, on peut enrober ces poudres (par exemple) avec du nickel ou du cobalt de façon étanche.
Des procédés de fabrication spéciaux permettent d'élaborer de façon certaine des alliages carbure de tungstène-cobalt similaires au PWA 1301 ou 1302 pour la projection plasma et (ou) du canon à détonation (LW-1) avec des teneurs spécifiées variées en carbone et en cobalt.

• Le système Ti-C : dans le système TiC, on ne rencontre qu'une seule phase, la phase TiC qui présente un domaine d'homogénéité très large (figure 14). Le TiC cubique dont le point de fusion est de 3 170 °C est souvent enrobé de nickel, afin de le rendre plus mouillable. Il peut être appliqué remarquablement, grâce au plasma, sans que le TiC subisse de modifications.
On prépare des cristaux mixtes WC-TiC (50/50) et WC-TiC (70/30)

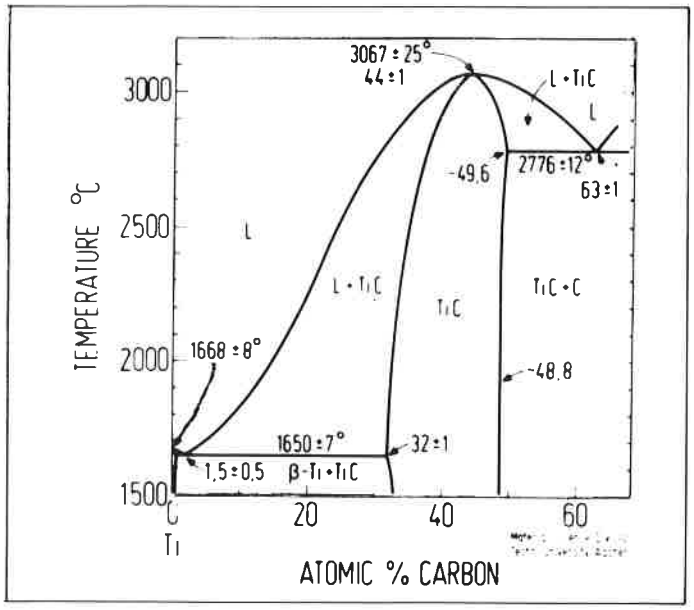

Figure 14. Système Ti-C.

pour la fabrication de métal dur et ce en grosse quantité. Ce genre de poudre est également disponible pour la projection plasma (figure 15).

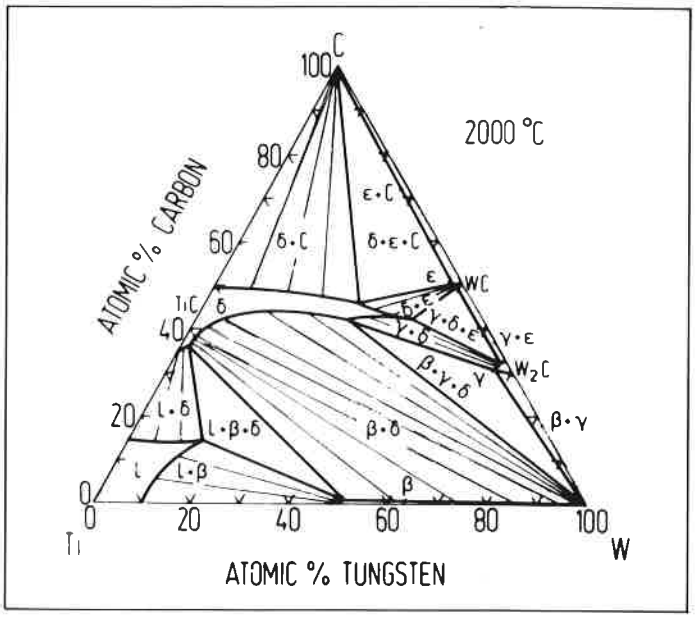

Figure 15. Système Ti-W-C.

• Le système Cr-C : dans le système Cr-C, on connaît de façon certaine 3 carbures : $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2. La fusion des 3 carbures est péritectique : le $Cr_{23}C_6$ vers 1 518 °C, le Cr_7C_3 vers 1 782 °C et le Cr_3C_2 vers 1 920 °C (figure 16).

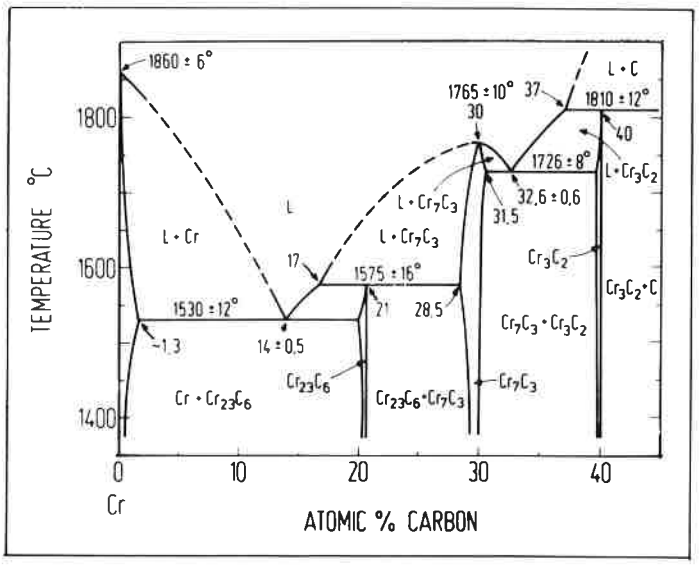

Figure 16. Système Cr-C.

C'est surtout le Cr_3C_2 qui est utilisé en métallisation plasma, principalement en association avec une matrice en Ni-Cr (80/20) particulièrement appréciée dans l'industrie aéronautique.
Il est question d'utiliser, en dépit de son point de fusion plus bas, le $Cr_{23}C_6$ en raison de sa résistance à l'usure qui est bien meilleure dans des domaines d'applications spéciaux en association avec diverses matrices.

• Les systèmes Nb-C et Ta-C : nous avons affaire ici aux phases définies Me_2C et MeC, dans lesquelles seuls les monocarbures NbC (point de fusion 3 500 °C) et TaC (pointe de fusion 3 780 °C) sont d'intérêt technique, principalement sous forme de cristaux mixtes NbC-TaC dans des proportions diverses. Les couches de

revêtement réalisées avec ces carbures mixtes sont caractérisées par une résistance élevée à la corrosion et aux températures élevées, ainsi que par une grande ténacité (figures 17 et 18).

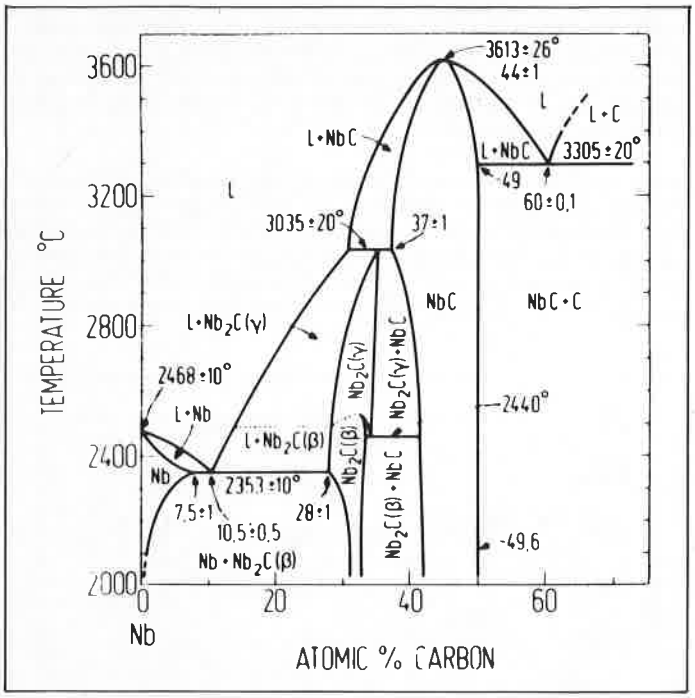

Figure 17. Système Nb-C.

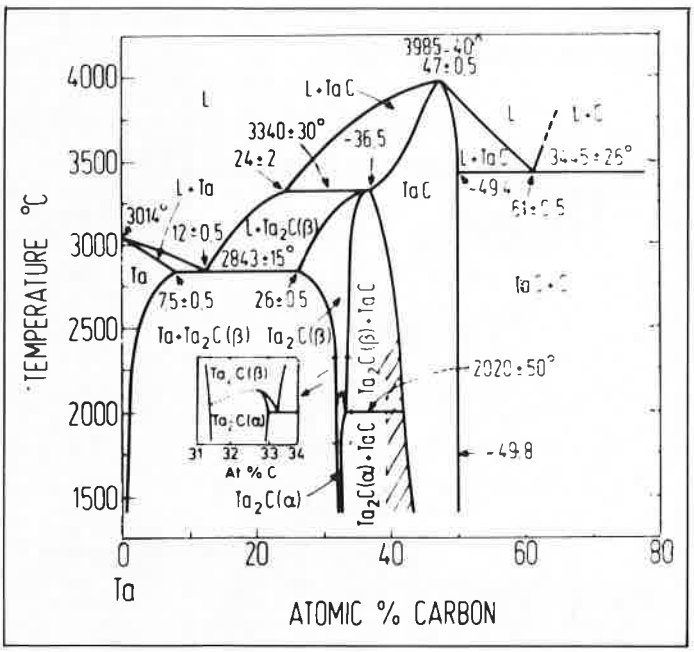

Figure 18. Système Ta-C.

Comportement des matières dures métalliques

Dans les conditions de projection au plasma les gaz rares ne contribuent en aucune façon aux modifications de structures des matériaux durs. Les transformations de phases de la maille cristalline sont plutôt fonction de la température.
Dans la projection plasma, l'oxygène n'est pas utilisé comme gaz plasmagène ou porteur, même lorsque dans les conditions normales de travail il n'est pas possible d'éviter la formation d'une atmosphère contenant de l'oxygène. Aux températures données, malgré la brève durée de passage de la poudre dans le plasma, il peut se produire des réactions d'oxydation.

L'oxydation des carbures donnent lieu, d'abord, à l'élimination du carbone libre et à la formation de l'oxyde du métal correspondant qui se produit dans un large intervalle de température, sans compter la possibilité de la formation partielle de phases moins carburées et le dégagement de produits de réaction gazeux (CO et CO_2). Ceci dépend, principalement, du genre de système Me-C.

Dans les gaz à base d'azote, ou dans l'azote, la stabilité thermodynamique des métaux réfractaires et de leurs carbures dépend fondamentalement de la température.

On peut, ainsi, classer les carbures, selon leur résistance à l'oxydation, par ordre décroissant en une série approximative qui rappelle les groupes des métaux de transition des classes 4 à 6 du système de classification périodique des éléments :

$Cr_3C_2 \rightarrow TiC \rightarrow ZrC \rightarrow VC \rightarrow HfC \rightarrow NbC \rightarrow TaC$
$Mo_2C \rightarrow WC$

Alors que l'oxydation de Cr_3C_2 et de TiC commence vers 800 à 900 °C, Mo_2C et WC commencent leur oxydation vers 500 à 600 °C. Les borures se caractérisent par une résistance relativement bonne à l'oxydation qui, dans le cas des borures ZrB_2, HfB_2, CrB_2, Mo_2B_5 et W_2B_5, dont les températures de début d'oxydation se situent entre 1 000 et 1 200 °C, est particulièrement bonne.

En classant les borures par rang de résistance décroissante à l'oxydation, on obtient la suite :

$CrB_2 \rightarrow HfB_2 \rightarrow ZrB_2 \rightarrow TiB_2 \rightarrow Mo_2B_5 \rightarrow W_2B_5$
$NbB_2 \rightarrow TaB_2 \rightarrow VB_2$

En ce qui concerne les nitrures, nous disposons de beaucoup moins d'informations. Quant aux siliciures, il n'y en a pratiquement pas.
Comme les nitrures s'oxydent relativement facilement, il est recommandé lors de l'emploi de l'azote comme gaz plasmagène, porteur ou réfrigérant, d'opérer dans une chambre remplie d'azote. Étant donné la température élevée des plasmas, le nitrure de zirconium stœchiométrique, de couleur jaune d'or, se décompose même sous atmosphère d'azote pur, partiellement avec dégagement d'azote, en un nitrure de zirconium sous-stœchiométrique (ZrN_{1-x}). La présence de quantités, même très faibles, d'oxygène, permet la formation d'un oxynitrure de zirconium $ZrN_{1-x}O_y$, qui vire au violet et même au bleu en cas d'oxydation plus forte (projection à l'air).

En tenant compte du fait qu'une atmosphère d'hydrogène peut entraîner la formation d'hydrures des matériaux durs métalliques (c'est-à-dire de leurs carbures, nitrures, borures et siliciures), on constate que l'ensemble est encore bien plus compliqué.

Bien que, par exemple, TiB_2 et ZrB_2 soient résistants à l'hydrogène aux basses températures, on constate aux températures élevées du plasma des réactions du genre :

$$TiB_2 \xrightarrow[H_2]{15\,000\ °C} TiH_x + BH_y \xrightarrow{1\,200\ °C} Ti + H_2$$

$$ZrB_2 \xrightarrow{15\,000\ °C} ZrH_x + BH_y \xrightarrow{1\,200\ °C} Zr + H_2$$

ce qui donne lieu à des dépôts de couches fragiles et poreuses.

Changement de phase des matériaux non métalliques

Les matériaux non métalliques voient leur importance, dans la projection au plasma, croître régulièrement. Les plus importants de ces matériaux sont les oxydes Al_2O_3, Zr_2O_3, TiO_2 et ZrO_2. Certaines influences sur les phases seront décrites à l'aide des systèmes Ti-O et Zr-O.

• Le système Al-O : la combinaison la plus importante, en projection de plasma, est ici la phase Al_2O_3 (corindon) qui est la plus résistante dans les conditions de projection plasma.

• Le système Cr-O : l'oxyde de chrome se présente sous la forme d'un oxyde vert, fortement stœchiométrique, répondant à la formule Cr_2O_3, ainsi que sous une forme hypostœchiométrique, noire, de formule Cr_2O_{3-x}. Le degré d'hypostœchiométrie de l'oxyde de chrome déposé dans la couche dépend entièrement des conditions de la projection. Lorsque les conditions de projection sont défavorables, la pression partielle de l'oxygène, déjà élevée, s'accroît en relation directe avec la température du plasma sans que la présence d'une atmosphère réductrice soit nécessaire, ce qui a pour résultat une perte importante en oxygène de l'oxyde de chrome. Il s'en suit que la couche d'oxyde de chrome ainsi déposée présente un caractère métallique et n'est plus très résistante à la corrosion. Il y a lieu de souligner, ici, l'influence favorable du TiO_2 sur les pertes d'oxygène moindre de Cr_2O_3 aux hautes températures du plasma.

• Le système Ti-O : l'oxyde de titane (TiO_2) sous sa forme pure est incolore et se présente sous forme de 3 variétés naturelles rappelées dans les figures 19 et 20. Il se fait des modifications de couleur dès la plus légère déviation de la composition stœchiométrique rigoureuse (déficit d'oxygène). De faibles pertes en oxygène entraînent de grosses modifications dans les propriétés des couches d'oxyde de titane déposées. Ces modifications s'accompagnent d'une évolution de couleurs pouvant aller du blanc pur au noir en passant par le jaunâtre et le gris bleu. La perte et la reprise d'oxygène est réversible.

• Le système Zr-O : l'oxyde de zirconium (ZrO_2) présente de bonnes propriétés mécaniques et un bon comportement à l'abrasion. On connaît 3 variétés de zircone pure qui sont monoclinique, tétragonale et cubique, comme on peut le voir dans les figures 21 et 22. Chacune de ces variétés correspond à un intervalle de température et les transformations cristallines de l'une dans l'autre

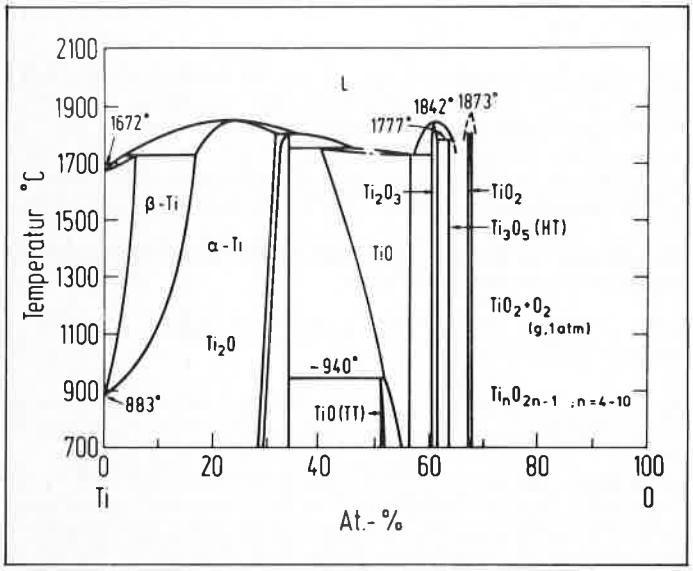

Figure 19. Système Ti-O.

Natural Modification						
Mineral				Mohs Hardness	Density (g/cm³)	Melting-Point (°C)
Rutile	brittle	stable	tetragonal	6 6,5	4,25	~1800
Anatas	brittle	unstable	tetragonal	5,5 .. 6	3,84	
Brookit	brittle	unstable	o-rhombic	5,5 ... 6	4,17	
Synthetic Modification						
Titanium oxide				7	4,2	- 1800
stoichiometric			$TiO_{2,000}$	colourless pure-white		
oxigen-deficit		$+O_2$ / $-O_2$	$TiO_{1,995}$	yellowish (-white)		
			$TiO_{1,99}$	brownish (-yellow)		
			$TiO_{1,9}$	gray-blue (-black)		

Figure 20. Variétés de TiO_2.

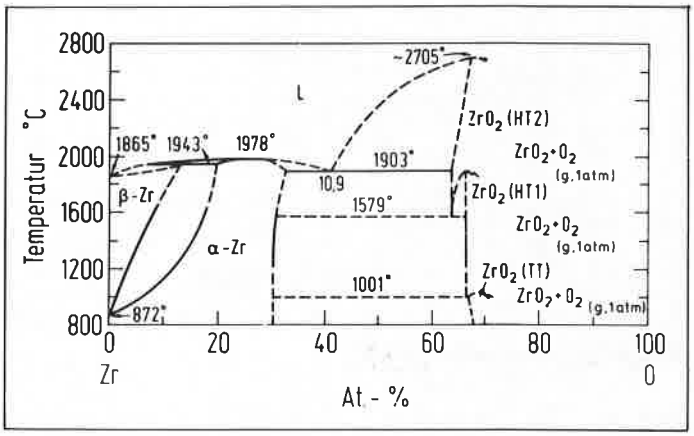

Figure 21. Système Zr-O.

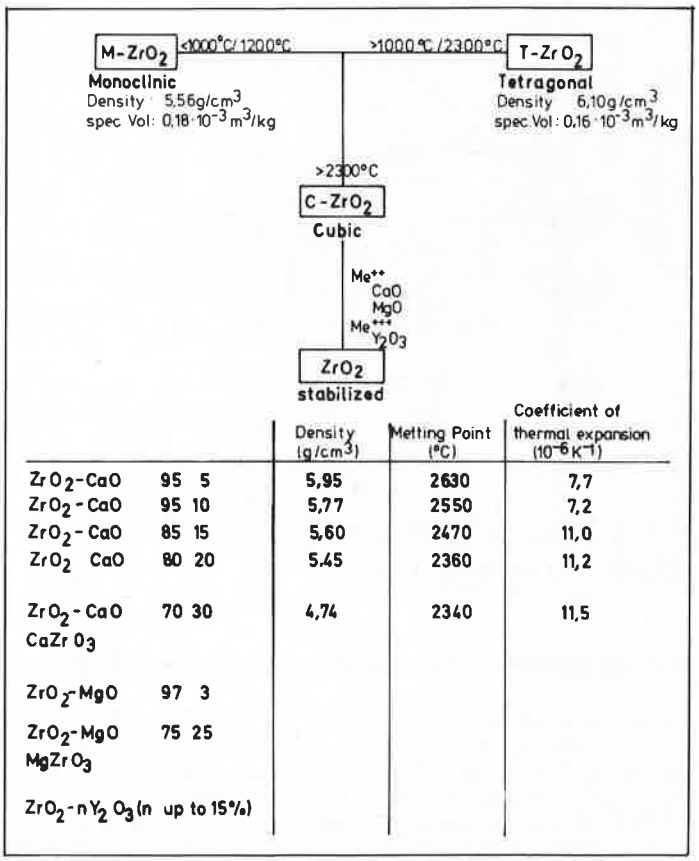

Figure 22. Variétés de ZrO_2.

sont réversibles. Le passage de la phase monoclinique à la phase tétragonale aux environs de 1 000 °C s'accompagne d'un changement de volume de 9 % et les couches de ZrO_2, ainsi déposées, sont détruites de ce fait. On arrive à stabiliser la phase cubique par l'addition d'oxyde métallique di- ou trivalent. La stabilisation de la phase cubique résistant au-delà de 2 300 °C doit être suffisamment complète, compte tenu des conditions de projection, pour que la volatilisation de l'oxyde stabilisant ne conduise pas à un changement de réseau cristallin.

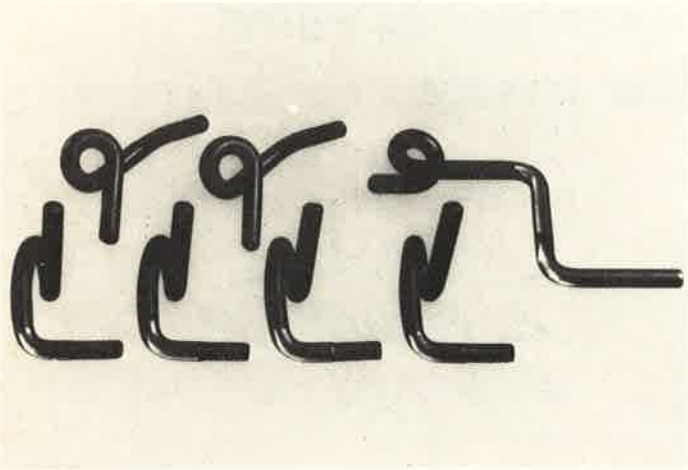

Figure 23. Exemple d'application à l'industrie du textile.

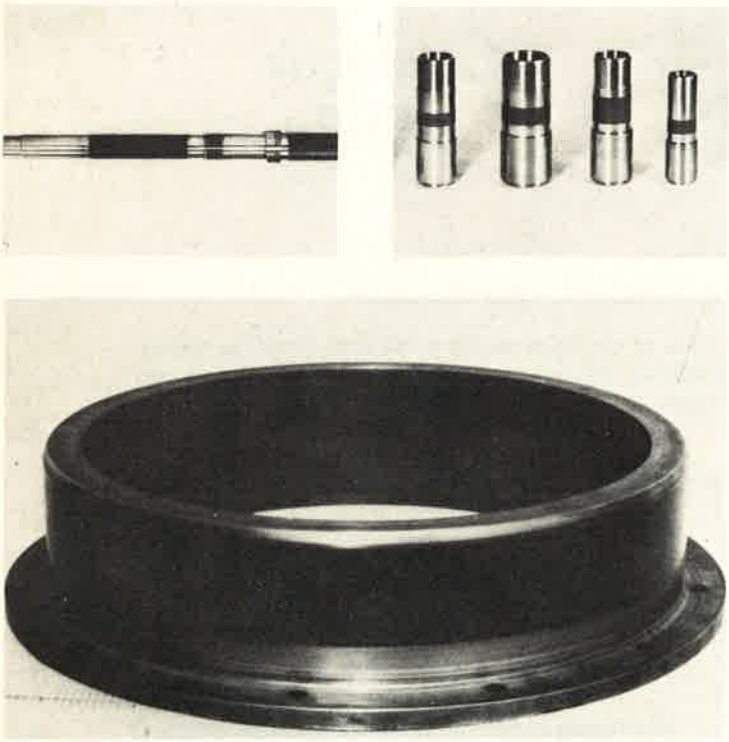

Figure 24. Exemples d'application à l'industrie chimique.

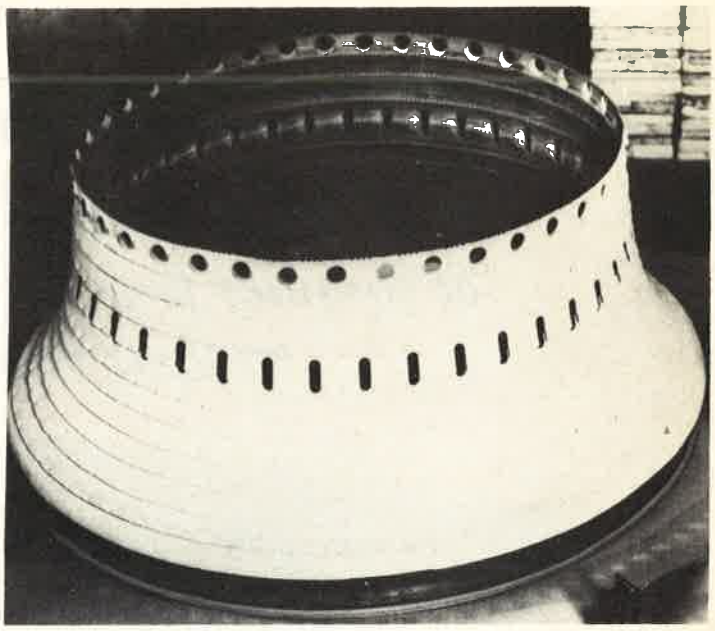

Figure 25. Exemple d'application à d'autres groupes d'industrie.

Exemples d'applications

Les applications de la métallisation plasma, à l'aide de matériaux durs métalliques et non métalliques, ne cessent de s'accroître, autant dans le domaine de la réparation et de l'entretien que dans la production en série des pièces neuves. Pour résoudre les problèmes posés par la production en série des pièces neuves, il peut être fait usage des avantages de la technologie « composite » lorsque le bureau d'études en conçoit l'usage en fonction des particularités de la technologie et des matériaux.

Les solutions des problèmes les plus difficiles se trouvent dans la construction aéronautique et spatiale, ainsi que dans le nucléaire. Les premières applications en série, trouvées pour des pièces de machines textiles, se sont largement confirmées depuis. Par ailleurs, de nombreuses applications ont été trouvées dans l'industrie chimique, la sidérurgie, l'automobile, ainsi que bien d'autres branches de l'industrie.
Les figures 23, 24 et 25 représentent des applications confirmées à base de matériaux durs projetés par plasma.

Bibliographie

O. Knotek, E. Lugscheider und H. Eschnauer : Hartlegierungen zum Verschleißschutz; Verlag Stahleisen mbH. Düsseldorf 1975.
H. Eschnauer und F. Kilp : Hartstoffe und ihre Eigenschaften zum Plasma-Spritzen; *DVS-Berichte*, 1977, **47**, 44.
H. Eschnauer, F. Kilp, K. Mundinger, H. Kühn und O. Stitz : Pulverförmige keramische Werkstoffe zum Plasma-Spritzen; *Ber. der Deutsch Keram. Ges.*, 1980, **57**, 94.
H. Eschnauer : Hard Material Powders and Hard Alloy Powders for Plasma Surface Coating; International Conference on Metallurgical Coatings, San Diego, California (21-25,4, 1980).