

25 months post-doctoral position for the period 2021-2023
Proposition de contrat post-doctoral en Français en pages #3 et 4

Subject : **Chemical vapor deposition of innovative functional coatings based on zirconium oxides for the plastics industry**

When it comes to producing a large quantity of plastic parts, injection molding is the gold standard. It allows the fabrication of complex in shape parts with high productivity, which depends on the cycle time and the number of inserts in the mold. While high productivity is often associated with a reduction in production cost, it can nevertheless lead to a decrease in parts quality. This degradation of the quality often corresponds to defects that appear during the premature cooling of the thermoplastic in the mold, or to a modification of the mold by erosion / corrosion when it is heavily used.

Global competition in the plastics market requires cross-sectoral cooperation to foster competitive advantage and innovation, especially in complex production and supply chains. The durability of the injection mold, central element of the production technology and the improvement of the properties of the finished product such as the quality of the surface (aesthetic appearance), become key elements in this competition. These needs are echoed in several areas, such as aeronautics, health (medical, pharmacy) or automotive. In order to meet these needs, two collaborative projects, in France and in Germany, are underway. Each has mixed industrial and academic partnerships, and the two are intimately linked to produce added value.

In this context, the objective of the thesis is to develop specific functional coatings for thermal regulation and anti-corrosion protection, applicable on plastic injection molds. These coatings will be amorphous complex oxides based on zirconium oxide, in particular rare earth zirconates, for example lanthanum¹ or gadolinium². Their low thermal conductivity³, combined with their barrier character reinforced by their amorphous state⁴ should allow to meet these restrictive specifications. Advanced techniques in materials science will be implemented for the structural and morphological characterization of the coatings, as deposited and after testing under operating conditions. These are ellipsometric, FTIR, XPS, Raman spectroscopies, and SEM-FEG, (HR)MET and AFM microscopies.

The coatings will be deposited by chemical vapor deposition (CVD) technology from metalorganic precursors. The deposition process will be developed during the thesis and will have to operate at moderate temperatures (below 650 ° C) in order to maintain the structural stability of the steel inserts to be coated. In addition, attention will be paid to the industrially transferable nature of the process, through continuous interaction with the companies participating in the project.

The post doctoral research will be conducted in two research laboratories located at the National School of Chemical and Technological Arts (ENSIACET) of the National Polytechnic Institute of Toulouse (INPT). The Interuniversity Center for Research and Engineering of Materials (CIRIMAT, <https://www.cirimat.cnrs.fr/?lang=en>) and the Chemical Engineering Laboratory (LGC, <https://lgc.cnrs.fr/en/>) have complementary and internationally recognized experience in the field of CVD processed thin films⁵⁻⁶. The project team will also include two more post-docs who will scale up and model the CVD process that will be tuned in the frame of the thesis. Close collaborations are planned with the Inorganic Materials Chemistry team of Prof. A. Devi at the University of Bochum in Germany, which will supply innovative zirconium oxide precursors, with the Fachhochschule Dortmund which will analyze the barrier property of the films by electrochemical impedance

spectroscopy as well as with the Surface, Friction, Vibration team of Prof. S. Benayoun at the Laboratory of Tribology and Dynamics of Systems (LTDS) of the Ecole Centrale de Lyon, which will analyze heat transfer through films.

The successful candidate will have a PhD in materials science and engineering. He (she) will have a strong affinity for experimental research. He(she) will be in charge of all the tasks of deposition and structural characterization of the films and will interact with the various above mentioned collaborators. As such, he(she) will have strong teamwork capacity, excellent communication skills in English, strong autonomy and large facility in writing scientific reports.

The position is to be filled for January 2021 for 25 months and the application will be made through the site: <https://emploi.cnrs.fr/>

Contacts:

Dr. Constantin Vahlas, constantin.vahlas@ensiacet.fr

Prof. Brigitte Caussat, brigitte.caussat@ensiacet.fr

References:

1. Zhang, C. G.; Zhao, J. L.; Yang, L.; Zhou, Y. C.; Wang, Q. F.; Chen, H. F.; Yang, G.; Gao, Y. F.; Liu, B., Preparation and corrosion resistance of nonstoichiometric lanthanum zirconate coatings. *J. Eur. Cer. Soc.* **2020**, *40* (8), 3122-3128.
2. Mahade, S.; Jonnalagadda, K. P.; Curry, N.; Li, X. H.; Bjorklund, S.; Markocsan, N.; Nylén, P.; Peng, R. L., Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test. *Surf. Coat. Techn.* **2017**, *328*, 361-370.
3. Vassen, R.; Jarligo, M. O.; Steinke, T.; Mack, D. E.; Stover, D., Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Techn.* **2010**, *205* (4), 938-942.
4. Zhang, X. T.; Wu, L., Synthesis of self-sacrifice amorphous titanium dioxide-coated aluminum via hydrolysis reaction for anticorrosion application. *Ionics* **2018**, *24* (9), 2905-2913.
5. Vahlas, C.; Juarez, F.; Feurer, R.; Serp, P.; Caussat, B., Fluidization, spouting, and metalorganic chemical vapor deposition of platinum group metals on powders. *Advanced Mater. CVD* **2002**, *8* (4), 127-144.
6. Topka, K. C.; Chliavoras, G. A.; Senocq, F.; Vergnes, H.; Samelor, D.; Sadowski, D.; Vahlas, C.; Caussat, B., Large temperature range model for the atmospheric pressure Chemical vapor deposition of Silicon dioxide films on thermosensitive substrates. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *161*, 146-158.

Proposition de contrat post-doctoral pour la période 2021-2023.

Intitulé du sujet : **Dépôt chimique en phase vapeur de revêtements innovants fonctionnels à base d'oxydes de zirconium pour la plasturgie**

Lorsqu'il s'agit de produire une grande quantité de pièces plastiques, le moulage par injection est le procédé de référence. Il permet la réalisation de formes complexes avec une forte productivité qui dépend du temps de cycle et du nombre d'empreintes dans le moule. Si la forte productivité est souvent associée à une réduction du coût de production, elle peut néanmoins mener à une diminution de la qualité de la pièce. Cette diminution de la qualité correspond souvent à des défauts qui apparaissent lors du refroidissement précoce du thermoplastique dans le moule, ou encore à une modification du moule par érosion/corrosion lorsqu'il est fortement utilisé.

La concurrence mondiale sur le marché des matières plastiques exige des coopérations intersectorielles pour favoriser l'avantage concurrentiel et l'innovation, en particulier dans la production et les chaînes d'approvisionnement complexes. La durabilité du moule d'injection, élément central de la technologie de production et l'amélioration des propriétés du produit fini telles que la qualité de la surface (aspect esthétique), deviennent des éléments clé dans cette compétition. Ces besoins trouvent écho dans plusieurs domaines, comme l'aéronautique, le sanitaire (médical, pharmacie) ou l'automobile. Afin de répondre à ces besoins, deux projets collaboratifs, en France et en Allemagne sont en cours. Chacun comporte des partenariats mixtes, industriels et académiques, et les deux sont intimement liés pour produire de la valeur ajoutée.

Dans ce contexte, l'objectif du contrat post doctoral est de développer des revêtements fonctionnels spécifiques de régulation thermique et de protection anticorrosion, applicables sur les moules d'injection de plasturgie. Ces revêtements seront des oxydes complexes amorphes à base d'oxyde de zirconium, notamment des zirconates de terres rares, par exemple du lanthane¹ ou du gadolinium². Leur faible conductivité thermique³, combinée avec leur caractère barrière renforcé par leur état amorphe⁴ doivent permettre de satisfaire ces cahiers de charge contraignants. Des techniques avancées en science des matériaux seront mises en œuvre pour la caractérisation structurale et morphologique des revêtements, tels qu'élaborés et après des essais dans des conditions de leur fonctionnement. Il s'agit des spectroscopies ellipsométrique, FTIR, XPS, Raman, et des microscopies MEB FEG, (HR)MET et AFM.

Les revêtements seront déposés par la technologie de dépôt chimique en phase vapeur (CVD) à partir de précurseurs métalorganiques. Le procédé de dépôt sera mis au point dans le cadre de la thèse et devra opérer à des températures modérées (inférieures à 650 °C) afin de maintenir la stabilité structurale des inserts en acier à revêtir. Par ailleurs, l'attention sera portée sur le caractère industriellement transférable du procédé, par interaction continue avec les entreprises participant au projet.

Le contrat sera mené au sein de deux laboratoires de recherche situés à l'École Nationale Supérieure en Arts Chimiques et Technologiques (ENSIACET) de l'Institut National Polytechnique de Toulouse (INPT). Le Centre Interuniversitaire de Recherche et d'Ingénierie des Matériaux (CIRIMAT, <https://www.cirimat.cnrs.fr/>) et le Laboratoire de Génie Chimique (LGC, <https://lgc.cnrs.fr/>) possèdent une expérience complémentaire et internationalement reconnue dans le domaine des matériaux en couches minces élaborés par CVD⁵⁻⁶. L'équipe projet comportera également deux autres post doctorants qui assureront le *scale up* et la modélisation du procédé. Des collaborations étroites sont prévues avec l'équipe de Chimie des Matériaux Inorganiques du Prof. A. Devi à l'Université de Bochum en Allemagne, qui fournira des précurseurs d'oxyde de zirconium innovants, avec le Fachhochschule Dortmund qui analysera la propriété barrière des couches par spectroscopie d'impédance électrochimique ainsi qu'avec l'équipe Surface, Friction, Vibration du Prof. S. Benayoun au Laboratoire

de Tribologie et Dynamique des Systèmes (LTDS) de l'École Centrale de Lyon, qui procédera à l'analyse des transferts thermiques à travers les films.

Le(la) personne retenue sera docteur en science et génie des matériaux. Il(elle) aura un fort attrait pour la recherche expérimentale. Il(elle) aura en charge l'ensemble des tâches d'élaboration et de caractérisation structurale des couches et assurera l'interface avec les différents collaborateurs mentionnés plus haut. A ce titre, il(elle) aura de grandes capacités d'autonomie, de travail en équipe, de communication en Anglais et de rédaction de rapports scientifiques.

Le poste, d'une durée de 25 mois, est à pourvoir pour janvier 2021 et la candidature se fera par le site : <https://emploi.cnrs.fr/>

Contacts:

Dr. Constantin Vahlas, constantin.vahlas@ensiacet.fr

Prof. Brigitte Caussat, brigitte.caussat@ensiacet.fr

Références

1. Zhang, C. G.; Zhao, J. L.; Yang, L.; Zhou, Y. C.; Wang, Q. F.; Chen, H. F.; Yang, G.; Gao, Y. F.; Liu, B., Preparation and corrosion resistance of nonstoichiometric lanthanum zirconate coatings. *J. Eur. Cer. Soc.* **2020**, *40* (8), 3122-3128.
2. Mahade, S.; Jonnalagadda, K. P.; Curry, N.; Li, X. H.; Bjorklund, S.; Markocsan, N.; Nysten, P.; Peng, R. L., Engineered architectures of gadolinium zirconate based thermal barrier coatings subjected to hot corrosion test. *Surf. Coat. Techn.* **2017**, *328*, 361-370.
3. Vassen, R.; Jarligo, M. O.; Steinke, T.; Mack, D. E.; Stover, D., Overview on advanced thermal barrier coatings. *Surf. Coat. Techn.* **2010**, *205* (4), 938-942.
4. Zhang, X. T.; Wu, L., Synthesis of self-sacrifice amorphous titanium dioxide-coated aluminum via hydrolysis reaction for anticorrosion application. *Ionics* **2018**, *24* (9), 2905-2913.
5. Vahlas, C.; Juarez, F.; Feurer, R.; Serp, P.; Caussat, B., Fluidization, spouting, and metalorganic chemical vapor deposition of platinum group metals on powders. *Advanced Mater. CVD* **2002**, *8* (4), 127-144.
6. Topka, K. C.; Chliavoras, G. A.; Senocq, F.; Vergnes, H.; Samelot, D.; Sadowski, D.; Vahlas, C.; Caussat, B., Large temperature range model for the atmospheric pressure Chemical vapor deposition of Silicon dioxide films on thermosensitive substrates. *Chem. Eng. Res. Des.* **2020**, *161*, 146-158.