



## Avis de Soutenance

### Monsieur Shiming XIE

Présentera ses travaux en soutenance

Soutenance prévue le **jeudi 17 juin 2021** à 14h30  
Lieu : campus de sevenans, UTBM, 90010, Sevenans.  
Salle : P228

Titre des travaux : étude du revêtement nanostructuré préparé par projection plasma de suspension sous basse pression

Ecole doctorale : SPIM - Sciences Physiques pour l'Ingénieur et Microtechniques

Section CNU : 28

Unité de recherche : Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne

Directeur de thèse : Didier KLEIN

Codirecteur de thèse : Frédéric LAPOSTOLLE  HDR  NON HDR

Soutenance :  Publique  A huis clos

Membres du jury :

<u>Nom</u>	<u>Qualité</u>	<u>Etablissement</u>	<u>Rôle</u>
M. Didier KLEIN	Professeur	Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Directeur de thèse
M. Alain DENOIRJEAN	Directeur de recherche	Université de Limoges	Examineur
M. Shrikant JOSHI	Professeur	University West	Rapporteur
M. Vincent JI	Professeur	Université Paris-Saclay	Rapporteur
M. Frédéric LAPOSTOLLE	Maître de conférences	Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Co-directeur de thèse
M. Hanlin LIAO	Professeur	Université de Technologie de Belfort-Montbéliard	Examineur

**Mots-clés :** revêtement céramique nanostructuré, projection plasma de suspension sous basse pression, microstructure de revêtement, revêtement de barrière thermique, pile à combustible à oxyde solide,

## Résumé de la thèse (en français) :

Résumé La projection plasma de suspension (SPS) attire de plus en plus d'attention en termes de préparation de revêtements céramiques nanostructurés / sous-microstructurés. Cependant, la plupart des techniques SPS sont réalisées sur la plateforme de projection plasma air (APS). Par conséquent, le processus de dépôt du revêtement est limité sous la pression atmosphérique. Récemment, une nouvelle technologie de projection plasma de suspension du nom de projection plasma de suspension sous basse pression (LPSPS) a été proposée. Cette technologie est développée sur la plateforme de projection plasma sous basse pression (LPPS), dans laquelle la projection de suspension est réalisée sous basse pression à l'aide d'une torche plasma spécifique. Compte tenu du changement du mécanisme de dépôt de revêtement causé par la basse pression, les revêtements LPSPS devraient obtenir des structures uniques qui sont différentes des revêtements SPS. Cependant, le revêtement LPSPS qualifié n'a pas encore été préparé avec succès jusqu'à présent, et les caractéristiques et les mécanismes de dépôt des revêtements LPSPS ne sont pas encore clairs. Dans cette thèse, les auteurs ont continué de développer et étudié le LPSPS basé sur la base des références limitées. Nous avons d'abord étudié l'effet de la pression environnementale sur la microstructure du revêtement de zircone stabilisée à l'yttria (YSZ) préparé par projection plasma de suspension. Les résultats ont révélé qu'au fur et à mesure que la pression diminuait, le revêtement était transformé d'une structure en forme de colonne à une structure segmentée par fissure verticale, ainsi qu'une diminution dramatique de la rugosité de surface. La taille des particules du revêtement était considérablement diminuée à mesure que la pression diminuait. Plus de nanoparticules se sont formées dans le revêtement préparé sous une pression plus basse. La pression requise pour le LPSPS ne peut pas être trop basse; sinon, les poudres se détacheraient du jet de plasma, ce qui réduirait considérablement l'adhérence du revêtement. La pression optimale pour le LPSPS était de 200 mbar. Ensuite, les conditions de préparation ont été variées pour tailler les microstructures des revêtements de LPSPS YSZ. Ces conditions de préparation comprenaient l'atmosphère environnementale (l'argon versus l'air), la teneur en solides de la suspension, la distance de projection, le type de solvant, le débit de la suspension et l'oxygène supplémentaire. Parmi elles, l'atmosphère environnante a joué le rôle le plus critique dans la densité et l'adhérence du revêtement. L'atmosphère d'argon n'était pas adaptée au LPSPS. Les mécanismes de dépôt des revêtements dans les deux atmosphères ont été proposés. Finalement, un revêtement YSZ structuré par fissures verticales et un revêtement YSZ avec haute densité ont été développés avec succès. Les propriétés mécaniques du revêtement LPSPS développé dans cette thèse ont été considérablement augmentées par rapport aux premiers revêtements LPSPS. Dans la dernière partie de la thèse, nous avons tenté de déposer 8 mol% d'électrolyte YSZ et d'électrolyte La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> dans 30 µm d'épaisseur en utilisant les processus LPSPS développés, afin d'examiner cette technologie dans l'application de la pile à combustible à oxydes solides (SOFC). Les premiers résultats ont montré que la densité de l'électrolyte La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> était plus haute à celle de l'électrolyte de 8 mol% YSZ, et la perméabilité aux gaz du premier était également plus faible à celle du second. Néanmoins, les deux électrolytes présentaient une perméabilité assez faible de l'ordre de grandeur de 10<sup>-17</sup>m<sup>2</sup>. De plus, les deux électrolytes présentaient une cristallinité élevée et aucune phase amorphe ne s'était formée dans l'électrolyte La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub>. Ces résultats indiquent que le LPSPS a un énorme potentiel dans la préparation de l'électrolyte de SOFC

## Abstract (in English):

Abstract Suspension plasma spraying (SPS) has attracted more and more attention in terms of the preparation of nanostructured / sub-microstructured ceramic coatings. However, most SPS techniques are realized on the platform of air plasma spraying (APS). Therefore, the deposition process of the coating is limited under atmospheric pressure. Recently, a novel suspension spraying technology – low-pressure suspension plasma spraying (LPSPS) – was proposed. This technology was developed on the platform of low-pressure plasma spraying (LPPS), in which the suspension spraying is carried out under

low pressure using a specific plasma torch. Considering the change of the coating deposition mechanism caused by low pressure, LPSPS coatings are expected to obtain unique structures that are different from SPS coatings. However, qualified LPSPS coating has not yet been successfully prepared so far, and the characteristics and deposition mechanisms of LPSPS coatings are still unclear. In this thesis, the authors further developed and studied LPSPS, based on limited references. We first investigated the effect of environmental pressure on the microstructure of the yttria-stabilised zirconia (YSZ) coating prepared by suspension plasma spraying. The results revealed that as the pressure decreased, the coating was transformed from a column-like structure to a vertical crack-segmented structure; a dramatic decrease in surface roughness was also observed. The particle size of the coating was significantly decreased as the pressure decreased. More nanoparticles were formed in the coating prepared under lower pressure. The required pressure for LPSPS cannot be too low; otherwise, the powders would detach from the plasma jet, dramatically decreasing the adhesion of the coating. The optimal pressure for LPSPS was 200 mbar. Next, the microstructures of LPSPS YSZ coatings were comprehensively tailored by varying the preparation conditions. These preparation conditions included environmental atmosphere (argon versus air), suspension solid content, spray distance, solvent type, suspension flow and additional oxygen. Out of them, the environment atmosphere played the most critical role in the density and adhesion of the coating. The argon atmosphere was not suitable for LPSPS. The deposition mechanism of the coatings in both atmospheres was proposed. Finally, a vertical crack structured YSZ coating and a high-density YSZ coating were successfully developed. The mechanical properties of the developed LPSPS coating in this thesis were significantly increased compared to early LPSPS coatings. In the last part of the thesis, we attempted to deposit 8 mol% YSZ electrolyte and La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> electrolyte of 30 μm thickness using the developed LPSPS processes, in order to examine this technology in the application of the solid oxides fuel cell (SOFC). The first results showed that the density of the La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> electrolyte was higher than that of the 8 mol% YSZ electrolyte and that the gas permeability of the former was also lower than that of the latter. Nevertheless, both electrolytes exhibited rather low permeability in the order of magnitude of 10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>. Moreover, both electrolytes exhibited a high crystallinity, and no amorphous phase was formed in the La<sub>9</sub>SrSi<sub>6</sub>O<sub>26.5</sub> electrolyte. These results indicate that LPSPS has a huge potential in the preparation of the electrolyte of SOFC.