Sujet de thèse : Élaboration et caractérisation de céramiques fonctionnelles oxydes/non oxydes à partir de polymères précéramiques et de phyllosilicates naturels.

INFORMATIONS GENERALES

Lieu de la thèse :

IRCER (Institut de Recherches sur les Céramiques) UMR CNRS 7315, Université de Limoges – CNRS
Centre Européen de la Céramique, 12 rue Atlantis, 87068 Limoges cédex

Début de la thèse : novembre 2025

Contacts :	Dr. Chantal DAMIA	chantal.damia@unilim.fr	+33 58 750 23 99
	Pr. Cécile PAGNOUX	cecile.pagnoux@unilim.fr	+33 58 750 23 65
	Dr. Anne AIMABLE	anne.aimable@unilim.fr	+33 58 750 23 68
	Dr. Julie BOURRET	julie.bourret@unilim.fr	+33 58 750 23 96

Champs scientifiques : Physico-chimie, Matériaux céramiques, Formulation, Fabrication additive
Mots clés : valorisation minéraux naturels, phyllosilicates, *polymer-derived ceramic* (PDC), micro-extrusion, céramiques architecturées poreuses, composites à matrice céramique.

DESCRIPTION DU SUJET DE THESE

En s'inscrivant dans une démarche valorisant les ressources naturelles et écoresponsables, la thèse proposée a pour objectif l'élaboration de céramiques fonctionnelles en mettant à profit la réaction de formation de la mullite à partir d'alumine et de précurseurs phyllosilicates naturels. Cette réaction de cristallisation peut avoir lieu *in-situ* et conduire à de la mullite anisotrope particulièrement intéressante pour l'élaboration de céramiques architecturées dotées de nouvelles fonctions de tenue mécanique ou chimique. Les travaux s'articuleront autour de la mise en forme des objets céramiques visés, une attention particulière sera apportée à l'étude de l'évolution de microstructure au cours du procédé d'élaboration.

Le travail de recherche consistera tout d'abord à préparer et optimiser des suspensions mixtes alumine/phyllosilicate. Des matrices simples seront ensuite mises en forme afin d'étudier leur comportement en température, notamment la cristallisation de la phase mullite dans ces mélanges, sa microstructure, et la cinétique de densification du matériau. À partir de ces suspensions, deux voies seront explorées.
Le premier axe se concentrera sur le système oxyde/non-oxyde et visera l'élaboration de céramiques poreuses catalytiques. La technique de fabrication additive par microextrusion sera utilisée pour produire des structures poreuses à partir des suspensions phyllosilicates/alumine. Ces structures seront ensuite imprégnées avec des polymères précéramiques (polymères organosiliciés). Cette approche hybride, combinant les polymères précéramiques et la microextrusion, permettra de fonctionnaliser la surface de la mullite formée, en créant des gradients de propriétés dépendant des précurseurs et des traitements thermiques appliqués. L'accent sera mis sur l'étude des interactions entre ces structures et les polymères, ainsi que sur les transformations induites par les traitements thermiques, qualités requises pour des applications catalytiques à basse et haute température.
Le second axe se concentrera sur le système oxyde/oxyde. Dans ce cadre, la cristallisation *in-situ* de la mullite sera étudiée dans la matrice d'un composite à matrice céramique (CMC) à fibres longues, de type alumine/alumine. L'objectif est d'obtenir un renforcement mécanique multiéchelle grâce à la formation *in-situ* de la phase mullite. Les suspensions optimisées seront mises en forme en conditions réelles, par imprégnation de préformes fibreuses d'alumine utilisées par les industriels du secteur, afin de conduire à un matériau composite.

Cette proposition de thèse de doctorat s'inscrit dans le cadre du projet PHYLON qui vise à élaborer des matériaux à haute valeur ajoutée et à forts enjeux scientifiques et industriels à partir de matières premières minérales naturelles, moins coûteuses, et plus respectueuses de l'environnement.

Le premier domaine d'application envisagé est celui des matériaux architecturés servant de support catalytique pour le traitement des eaux usées, voire la désalinisation, ou des gaz industriels et d'échappement. Le développement des procédés de fabrication additive appliqués aux céramiques a permis l'élaboration à façon d'objets céramiques de forme complexe, de macroporosité définie et contrôlée et dont la microporosité peut être modulée à deux niveaux : au moment du procédé lui-même ou lors du traitement thermique de consolidation. En plus du caractère réfractaire, c'est l'inertie chimique et la modularité du caractère hydrophile/hydrophobe de leur surface qui peuvent être exploitées pour élaborer des céramiques fonctionnelles de grande surface spécifique et à gradients de propriétés, qualités requises pour des applications catalytiques à basse et haute température.

Le second domaine d'application visé est celui des céramiques techniques de structures aptes à travailler en conditions sévères (aérospatial, industries de la fonderie et du verre). Matériaux réfractaires par excellence, les composites à matrice céramique (CMC) connaissent, dans ces domaines, un essor manifeste. En effet, les CMC associent des renforts généralement sous forme de fibres, et une matrice, tous deux céramiques, afin d'aboutir à un matériau plus réfractaire et plus léger que les métaux, tout en étant moins fragiles que les céramiques monolithiques. Leur tolérance aux dommages dépend du contrôle des interactions fibre-matrice, ainsi que des choix quant à la nature des constituants, l'architecture des renforts, la taille des grains, ou encore la porosité de la matrice. Néanmoins, la matrice des CMC garde un caractère fragile. Un autorenforcement de la matrice apparaît comme une voie prometteuse afin de dissiper l'énergie de fissuration et donc retarder la propagation des fissures, actuellement uniquement supportée par les fibres longues constituant les renforts.

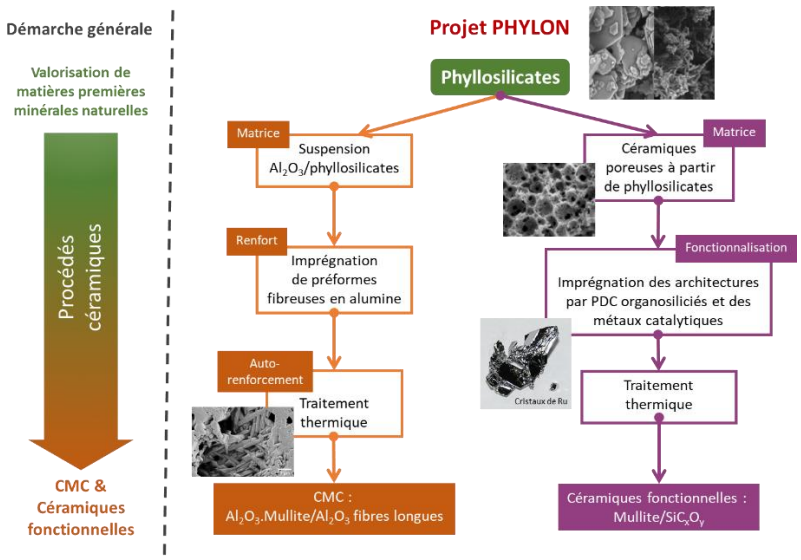

Fig.1 : représentation schématique des différentes étapes du procédé développé dans le projet de thèse

Références bibliographiques :

GRD (CMC)2, Livre blanc les composites à matrice céramique : un domaine d'excellence en France, https://gdr-Cmc2.fr/le-Livre-Blanc/.

P. Colombo, G. Mera, R. Riedel, et G. D. Sorarù, "Polymer Derived Ceramics: 40 Years of Research and Innovation in Advanced Ceramics", Journal of the American Ceramic Society, vol. 93, no 7, p. 1805 1837, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x.

L. Mathieu, A. Aimable, J. Bourret, V. Pateloup, C. Pagnoux, "Porous ceramics via 3D printing and emulsion templating", Materials chemistry and Physics, Materials Chemistry and Physics, vol. 340, 2025, doi: 0.1016/j.matchemphys.2025.130839

A. Dasan, R. Lucas, E. Laborde, C. Piriou, S. Foucaud, "Towards a surface functionalisation and grafting of a polycarbosilane onto zirconium carbide particles for the development of hybrid core-shell structures", Applied Surface Science 495, 143409, 2019, doi: 10.1016/j.apsusc.2019.07.151

H. Laadoua, N. Pradeilles, R. Lucas, S. Foucaud, W.J. Clegg, "Preparation of ZrC/SiC composites by using polymer-derived ceramics and spark plasma sintering", Journal of the European Ceramic Society, 40, 1811-1819, 2020, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2019.12.019

PRESENTATION DU LABORATOIRE D'ACCUEIL

L'IRCER (Institut de Recherches sur les Céramiques, UMR CNRS 7315, https://www.ircer.fr/) est un pionnier dans le domaine de la fabrication additive pour les matériaux céramiques et leur fonctionnalisation pour différentes applications. Les travaux menés à l'IRCER ont pour objet l'étude des transformations de la matière intervenant dans la mise en œuvre de procédés céramiques et de procédés de traitements de surface. L'activité du laboratoire s'inscrit ainsi à l'intersection du domaine des matériaux - céramiques - et de l'ingénierie des procédés.

Implanté en Région Nouvelle Aquitaine, à Limoges, ville berceau de l'industrie de la céramique en France, l'IRCER établit aujourd'hui le lien entre tradition et modernité en innovant dans le développement de céramiques de très haute technologie répondant aux nouveaux enjeux industriels et sociétaux (énergie, technologie de l'information et de la communication, santé, écomatériaux...). L'IRCER regroupe sur 8500m^2, dans un bâtiment unique nommé « Centre Européen de la Céramique », l'ensemble de ses personnels (200 membres) et de ses équipements. Les activités du laboratoire s'appuient principalement sur les matériels et les compétences d'une plateforme technique, CARMALIM (CARactérisation des Matériaux de LIMoges, https://www.unilim.fr/carmalim/), spécialement dédiée à la caractérisation physico-chimique des matériaux. Ses 6 pôles (« microscopie », « diffraction rayons X », « analyses thermique, chimique et morphologique », « spectroscopie et optique », « traitement thermique et propriétés mécaniques » et « suspensions ») regroupent les principaux outils de caractérisation de l'Institut de Recherche sur les Céramiques. Parmi l'ensemble de ces équipements accessibles, peuvent être mentionnés : le microscope à balayage à doubles colonnes ioniques et électronique (MEB-FIB), le microscope électronique en transmission (MET) avec microsonde EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy), le microscope à force atomique (AFM), la spectroscopie de photoélectrons induits par rayons X (XPS), la diffraction des rayons X, le spectromètre ICP-OES et les analyseurs élémentaires (N, C, H, O), la microbalance thermogravimétrique couplée spectromètre de masse (ATG-MS), et les équipements de mesure de surface spécifique par la méthode BET. L'utilisation de l'ensemble de ces équipements se fait avec l'accompagnement scientifique et humain de personnels d'appui à la recherche spécialisés.

Il est à noter que le poste se situe dans une zone à régime restrictif (ZRR), c'est-à-dire une zone à accès réglementé dans le cadre de la protection du potentiel scientifique et technique national. Par conséquent, votre arrivée sera soumise à l'autorisation de l'autorité compétente du MESRI (Ministère de l'enseignement supérieur, de la recherche et de l'innovation).

PROFIL DU CANDIDAT

Le ou la candidat(e) devra avoir une formation solide de niveau BAC+5 en « science des matériaux » ou « physico-chimie appliquée aux matériaux ». Une expérience en chimie, en chimie des matériaux, en chimie des surfaces et en spectroscopie est un atout, mais pas un obstacle. Le/La candidat(e) recruté(e) doit faire preuve de compétences en matière de résolution de problèmes, et à l'aise pour travailler au sein de différentes équipes de recherche avec un intérêt pour les approches expérimentales. La maîtrise de l'anglais (oral et écrit) est requise, tandis que la connaissance du français est un atout.

Pour candidater, merci d'adresser votre CV avec références, et une lettre de motivation par e-mail au contact suivant : Dr Chantal DAMIA (chantal.damia@unilim.fr).

En cas de candidature retenue, une sélection à l'école doctorale via un entretien sera organisée début juillet 2025.