

# Oxydation thermique du chrome pur en atmosphère contrôlée : propriétés semiconductrices et structurales de la chromine

Yohan PARSA

Sous la direction de Laurence Latu-Romain

**Jeudi 8 novembre 2018 à 14h00**

Amphithéâtre Jean Besson (Phelma-Campus)

## **Jury :**

- M. Fiqiri HODAJ, Professeur Grenoble-INP, Président
- M. Sébastien CHEVALIER, Professeur Univ. Bourgogne Rapporteur
- M. Eric ANDRIEU, Professeur INP Toulouse, Rapporteur
- M. Stéphane MATHIEU, Professeur Univ. Lorraine, Examineur

**Résumé :** Ces travaux de thèse ont pour objectif d'identifier les défauts ponctuels et mécanismes responsables de la croissance de chromine lors de l'oxydation haute température de chrome pur. Dans ce but, des essais d'oxydation en atmosphère contrôlée ont été réalisés en atmosphère contrôlée, afin d'évaluer l'effet de température et de la pression partielle d'oxygène.

Les caractérisations microstructurales ont démontré que la morphologie de l'oxyde est toujours duplexe. La couche inférieure équiaxe est issue d'une croissance interne, alors que la couche supérieure colonnaire résulte d'une croissance externe. Ces sous-couches sont séparées par une interface décohésive texturée selon l'axe  $c \langle 0001 \rangle$ , qui est la première couche de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  formée. Si la couche interne est toujours de type n, la couche externe passe de type n à isolante puis type p lorsque la  $p(\text{O}_2)$  augmente. Le couplage ASTAR/photoélectrochimie a permis d'identifier les défauts ponctuels de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , qui peuvent être  $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ ,  $\text{Cr}_i^{\bullet\bullet\bullet}$  ou  $V_{\text{Cr}}^{\bullet\bullet\bullet}$  selon les conditions d'oxydation.

Il a également été établi que la chromine stœchiométrique croît dans une gamme de  $p(\text{O}_2)$  allant de  $5 \cdot 10^{-14}$  à  $5 \cdot 10^{-13}$  atm. Des essais de réoxydation ont révélé que cette chromine est plus protectrice qu'une classique n/p, puisqu'elle permet de réduire la cinétique d'oxydation par 3.

Enfin, l'utilisation de la photoélectrochimie multi-échelle a permis de prouver qu'un écaillage de la couche d'oxyde se produit à l'interface métal/oxyde au début du refroidissement, avec recroissance de chromine de type n dans les zones écaillées.

**Mots-clés :** Chrome, chromine, défauts ponctuels, MET-ASTAR, oxydation haute température, photoélectrochimie, propriétés semiconductrices