



HAL
open science

Modélisation du comportement du système couplé Métal-Oxyde-Eau dans les conditions physico-chimiques des réacteurs à eau pressurisée

Takwa Saidi

► **To cite this version:**

Takwa Saidi. Modélisation du comportement du système couplé Métal-Oxyde-Eau dans les conditions physico-chimiques des réacteurs à eau pressurisée. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2022. Français. NNT : 2022SORUS445 . tel-04028062

HAL Id: tel-04028062

<https://theses.hal.science/tel-04028062>

Submitted on 14 Mar 2023

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



Sorbonne Université

Ecole doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris

Centre-ED 388

Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique / CEA Saclay

Thèse de doctorat de Chimie Physique

Soutenue le 24 novembre 2022

Par : SAIDI Takwa

**Modélisation du comportement du système couplé
Métal-Oxyde-Eau dans les conditions
physico-chimiques des réacteurs à eau pressurisée**

Composition du Jury :

Cécilie Duhamel

Présidente du jury

Bernard Normand

Rapporteur

Nathalie Gruet

Examinatrice

Laure Martinelli

Directrice de thèse

Dominique You

Encadrant de thèse

Christian Bataillon

Encadrant de thèse

Remerciements

Je voudrais sincèrement remercier madame Carole Marchand et madame Elisa Leoni pour m'avoir accueillie dans l'équipe de thermochimie du Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique (LRMO) au sein du Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives (CEA) de Saclay.

Je souhaite exprimer ma plus profonde gratitude à ma directrice de thèse Dr. Laure Martinelli pour son encadrement rendant ainsi ma thèse plus instructive et agréable. Je voudrais lui dire merci pour ses guides et sa grande disponibilité. Elle était toujours présente et à l'écoute. Merci Laure pour tes conseils précieux !

Un grand merci à mon encadrant Dr. Dominique You pour son aide avec sa grande expérience et son suivi lors de ma thèse. Je voudrais lui dire que j'ai beaucoup appris grâce à nos échanges animés. Je le remercie aussi pour son esprit critique rendant ainsi mon travail plus enrichissant.

Je tiens à remercier tout particulièrement Dr. Christian Bataillon qui a contribué à l'élaboration du modèle ELTHECI présenté dans ce travail. Je suis très reconnaissante de ses conseils et de son aide. Je voudrais lui dire merci de m'avoir accordé son précieux temps en m'accompagnant dans la construction du modèle et en répondant à toutes mes questions concernant les anciens modèles.

Je voudrais également remercier les membres de jury d'avoir accepté lire mon manuscrit et évaluer mon travail de thèse.

Enfin, je souhaite remercier de tout mon cœur tous les gens que j'ai pu croiser au sein du LRMO pour leurs gentillesse et pour la bonne ambiance dans le laboratoire.

Table des matières

Acronymes	7
1 Description de la problématique de la contamination des circuits primaires dans les centrales nucléaires	13
1.1 Principe de fonctionnement d'un REP	13
1.1.1 Chimie du circuit primaire	14
1.1.2 Architecture du circuit primaire	15
1.2 Phénoménologie de l'oxydation des Inconels	18
1.3 Problématique de contamination du circuit primaire	24
1.3.1 Produits de corrosion transportés par le fluide primaire	24
1.3.2 Activation des produits de corrosion	25
1.3.3 Mécanisme de contamination du circuit primaire	27
1.4 Récapitulatif du transport réactif de la matière dans le circuit primaire	31
2 Synthèse bibliographique : modèles physiques de croissance de couches d'oxydes	35
2.1 Oxydation en phase gazeuse	35
2.1.1 Modèle de Wagner (MW)	35
2.1.2 Modèle de Mott et Cabrera (MMC)	36
2.1.3 Modèle de Fehlner et Mott (MFM)	37
2.1.4 Modèle de Fromhold-Cook (MFC)	39
2.2 Oxydation en phase aqueuse	40
2.2.1 Modèle des défauts ponctuels (MDP)	40
2.2.2 Modèle de conduction mixte (MCM)	43
2.2.3 Modèle de transport continu (MTC)	44
2.2.4 Modèle de Seyeux-Maurice-Marcus (MSMM)	45
2.2.5 Diffusion Poisson Coupled Model (DPCM)	48
2.2.6 Modèle de You (MY)	51
2.3 Résumé	54
3 Élaboration du modèle Electro-Thermo-Cinétique (ELTHECI) décrivant le comportement du système couplé Métal/Oxyde/Électrolyte	56
3.1 Approche macroscopique et physique	56
3.2 Approche microscopique et description du mécanisme réactionnel	58

3.2.1	Sous-système cationique	58
3.2.2	Sous-système électronique	60
3.3	Dissolution/précipitation de l'oxyde formé à l'interface externe	62
3.4	Modélisation du potentiel électrique	64
3.4.1	Hypothèse de l'électroneutralité locale	65
3.4.2	Hypothèse du champ électrique homogène	66
3.4.3	Description proposée pour la détermination du profil de potentiel électrique dans le système Métal/Oxyde/Électrolyte (MOE)	67
3.5	Modélisation thermo-cinétique du système MOE	70
3.5.1	Transport des porteurs de charges dans l'oxyde	70
3.5.2	Cinétique des réactions interfaciales	71
3.6	Bilan mathématique dans la couche d'oxyde	75
3.6.1	Profil du potentiel électrique	75
3.6.2	Profil de concentration des lacunes cationiques V_M''	76
3.6.3	Profil de concentration des trous h^\bullet	77
3.7	Résumé	77
4	Application du modèle Électro-Thermo-Cinétique (ELTHECI) au système Ni/NiO/H₂O dans les conditions physico-chimiques des Réacteurs à Eau Pressurisée (REP)	80
4.1	Introduction	80
4.2	Description générale du modèle préliminaire Ni-(ELTHECI)	81
4.2.1	Réactions électrochimiques aux interfaces	81
4.2.2	Hypothèses du modèle Ni-(ELTHECI)	82
4.2.3	Modélisation électro-thermo-cinétique du système Ni/NiO/H ₂ O : description mathématique	83
4.3	Modèle simplifié : système Ni/NiO/H ₂ O à l'équilibre thermodynamique	85
4.3.1	Équilibre électrostatique et détermination des potentiels de charge nulle	85
4.3.2	Concentrations d'équilibre des porteurs de charges	87
4.4	Profil du potentiel électrique dans le système Ni/NiO/H ₂ O à l'état stationnaire	88
4.4.1	Résolution analytique	89
4.4.2	Données d'entrées	90
4.4.3	Effet des potentiels de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ sur le champ électrique	91
4.4.4	Résultats et discussion	92
4.4.5	Résumé	97
4.5	Profils de concentration des porteurs de charges	98
4.5.1	Résolution analytique	98
4.5.2	Ordre de grandeurs des données d'entrées	102
4.5.3	Résultats et discussion : effet du potentiel appliqué au système sur les profils de concentration de V_{Ni}'' et h^\bullet	108
4.5.4	Résumé	111
4.6	Vitesse de corrosion	111
4.6.1	Effet du potentiel appliqué sur le flux stationnaire des lacunes de nickel	112

4.6.2	Influence du coefficient de diffusion $D_{V_{Ni}}''$ sur le flux stationnaire des lacunes de nickel	114
4.6.3	Effet de la concentration d'équilibre $c_{V_{Ni}}^{eq}$ sur le flux stationnaire des lacunes de nickel	115
4.7	Densité de courant stationnaire	116
4.7.1	Effet du potentiel redox sur le flux stationnaire des trous	116
4.7.2	Effet de la température sur la densité de courant stationnaire	117
4.8	Dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel dans les conditions physico-chimiques des REP	119
4.8.1	Données d'entrées	119
4.8.2	Influence de la température et du pH sur le flux de dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel	120
4.8.3	Détermination de l'épaisseur stationnaire de l'oxyde de nickel	123
4.8.4	Effet de la température et de pH sur l'épaisseur stationnaire de l'oxyde	124
4.9	Résumé	126
5	Notation de Kröger-Vink	130
6	Résolution numérique des équations du modèle électro-thermo-cinétique (ETC)	132
6.1	Résolution numérique de l'équation de Laplace avec les conditions aux limites de Robin	132
6.2	Résolution numérique de l'équation de conservation de masse avec les conditions aux limites de Robin	135

Acronymes

CEA Commissariat à l'Énergie Atomique et aux énergies alternatives : [site du CEA](#)

DPC Département de Physico-Chimie : CEA/DES/ISAS/DPC

LRMO Laboratoire de Radiolyse et de la Matière Organique : CEA/DES/ISAS/DPC/SECR/LRMO

SECR Service d'Etude du Comportement des Radionucléides : CEA/DES/ISAS/DPC/SECR

REP Réacteurs à Eau Pressurisée

GV Générateurs de Vapeur : évaporateur de type tubulaire à circulation naturelle et à séchage mécanique de la vapeur produite

MW modèle de Wagner

MY modèle de You

MMC modèle de Mott et Cabrera

MFM modèle de Fehlner et Mott

MFC modèle de Fromhold-Cook

MDP modèle des défauts ponctuels

MCM modèle de conduction mixte

MTC modèle de transport continu

MSMM modèle de Seyeux-Maurice-Marcus

DPCM Diffusion Poisson Coupled Model

MOE Métal/Oxyde/Électrolyte

SHE Standard hydrogen electrode

Symboles et notations

Symboles	Définition	Unité
a_i	activité électrochimique de l'espèce	–
c_i	concentration de l'espèce i	mol.m ⁻³
c_0	concentration standard	1 mol.m ⁻³
c_i^{eq}	concentration d'équilibre de l'espèce i	mol.m ⁻³
$c_{M_{aq}}$	concentration du métal dissous	mol.m ⁻³
$c_{e^-}^M$	concentration des électrons dans le métal	mol.m ⁻³
d	épaisseur de la couche limite de diffusion	m
D_i	coefficient de diffusion de l'espèce i	m ² .s ⁻¹
$e = q$	charge élémentaire d'un électron	1.601 10 ⁻¹⁹ C
E_{Fermi}^M	niveau d'énergie de Fermi du métal	eV
E_{min}	niveau d'énergie minimal dans le métal	eV
E_g	largeur de la bande interdite dans l'oxyde	eV
E_{H^+/H_2}	potentiel de la solution	V/SHE
F	constante de Faraday	C.mol ⁻¹
g_E	densité d'états électroniques dans le métal	mol.m ⁻³ .eV ⁻¹
J_i^x	flux de diffusion de l'espèce i, à l'interface x	mol.m ⁻² .s ⁻¹
k_b	constante de Boltzmann	eV K ⁻¹
$k_0^0; k_{-0}^0$	constantes cinétiques standards des réactions directe/inverse de (R ₀)	mol.m ⁻² .s ⁻¹
$k_1^0; k_{-1}^0$	constantes cinétiques standards des réactions directe/inverse de (R ₁)	mol.m ⁻² .s ⁻¹
$k_2; k_{-2}$	constantes cinétiques des réactions directe/inverse de (R ₂)	mol.m ⁻² .s ⁻¹
$k_3^0; k_{-3}^0$	constantes cinétiques standards des réactions directe/inverse de (R ₃)	mol.m ⁻² .s ⁻¹
$k_4; k_{-4}$	constantes cinétiques des réactions directe/inverse de (R ₄)	mol.m ⁻² .s ⁻¹
L	épaisseur stationnaire de l'oxyde	m
m^*	masse de l'électron dans le métal	511 10 ³ eV.m ⁻² s ²
N_c	densité d'états électroniques dans la bande de conduction	mol.m ⁻³
N_v	densité d'états électroniques dans la bande de valence	mol.m ⁻³
R	constante du gaz parfait	J.mol ⁻¹ .K ⁻¹
T	température	K
V	potentiel appliqué au système	V/SHE

W_{Ni}	travail de sortie de l'électron du métal	eV
z_i	charge de l'espèce i	
α_i, β_i	coefficients de transfert de charge	–
ϵ	champ électrique	V.m ⁻¹
ϕ	potentiel électrique	V
$\Delta\phi_x$	différence de potentiel à l'interface x	V/SHE
$\Delta\phi_{MO}^{pzc}$	différence de potentiel de charge nulle à l'interface interne	V
$\Delta\phi_{OE}^{pzc}$	différence de potentiel de charge nulle à l'interface externe	V/SHE
$\Delta E_{Ni/NiO}$	différence de potentiel entre le nickel et la solution	V/SHE
$\Delta E_{Ni/NiO}^{\circ}$	potentiel standard du couple Ni/NiO	V/SHE
χ_0	constante diélectrique du vide	F.m ⁻¹
χ	constante diélectrique relative de l'oxyde	–
χ_{NiO}	affinité électronique de l'oxyde	eV
σ_x	charge à l'interface x	C.m ⁻²
Γ_x	capacitance d'Helmholtz à l'interface x	F.m ⁻²
Ω_{NiO}	volume molaire de l'oxyde de nickel	m ³ .mol ⁻¹

Contexte

Dans les **REP**, les tubes des Générateurs de Vapeur (**GV**) sont fabriqués à partir d'alliages à base de nickel de la famille des "Inconels". Les faisceaux tubulaires du **GV** représentent environ 75% de la surface totale exposée au fluide primaire.

Dans les conditions physico-chimiques de fonctionnement nominal, ces matériaux s'oxydent et forment des couches d'oxydes protectrices vis-à-vis de la corrosion. Néanmoins, les variations thermochimiques du réacteur n'empêchent pas les échanges de matière entre ces oxydes et le fluide en mouvement. Transportée par le fluide primaire, une partie de ces produits de corrosion, riches en nickel, passe ou séjourne dans le cœur pour s'activer sous flux neutronique. Ainsi, les radio-nucléides ^{58}Co et ^{60}Co sont générés amenant à la contamination radioactive du circuit primaire.

Le retour d'expériences de l'exploitant nucléaire montre que les conditions hydrauliques, chimiques et thermiques durant les phases de fonctionnement nominal et les phases transitoires d'arrêts/redémarrages font varier la quantité des radioéléments transportés dans le fluide et/ou présents sur les surfaces. C'est durant l'arrêt du réacteur que d'importantes quantités de radioéléments sont relâchés dans le fluide primaire conduisant à plus de 80% de la dosimétrie du personnel travaillant sur l'installation, notamment durant les opérations de maintenance ou de rechargement du combustible nucléaire.

La maîtrise de la dosimétrie individuelle du personnel constitue un enjeu majeur dans le domaine du nucléaire, il apparaît donc nécessaire de prévoir et d'anticiper le degré de contamination radioactive de l'installation. Dans ce contexte, l'objectif principal de cette étude est de prévoir la quantité de matière relâchée et transférée dans le fluide primaire, en se fondant sur la modélisation physique du comportement des systèmes impliquant le métal, l'oxyde et l'eau.

Le premier chapitre présente une synthèse bibliographique sur les centrales nucléaires et le mécanisme de contamination radioactive de l'installation nucléaire. La phénoménologie d'oxydation des "Inconels" dans les conditions physico-chimiques des **REP** est aussi présentée. Cette étude nous a permis d'identifier dans un premier temps les oxydes formés à la surface des **GV**.

Le deuxième chapitre a été consacré aux modèles d'oxydation des métaux/alliages. Une étude bibliographique sur les différents modèles thermodynamiques, cinétiques et électrochimiques, dans des conditions expérimentales différentes (sèche et aqueuse), a permis de déterminer les caractéristiques et les limitations de chaque approche proposée.

Le troisième chapitre entame la partie modélisation et élaboration du modèle qui sert à décrire le comportement du système couplé métal/oxyde/électrolyte (MOE). L'enjeu est de développer un modèle continu dérivable, qui couple trois approches différentes (cinétique, électrochimique et thermodynamique) pour décrire les phénomènes d'oxydation du métal, dissolution et précipitation de la

couche d'oxyde. Notre approche cherche à obtenir une représentation généralisée, c'est-à-dire extrapolable en fonction des conditions physico-chimiques.

Dans la première partie du quatrième chapitre, le modèle généralisé (MOE) est testé avec un seul élément chimique. Ainsi, le système Ni/NiO/H₂O est choisi comme modèle préliminaire. La modélisation a porté sur le nickel en particulier car il provient des tubes des [GV](#) dont l'alliage est à base de Ni (Inconels). En plus, le nickel constitue la principale source de cobalt radioactif, responsable de la dosimétrie individuelle du personnel.

La deuxième partie du quatrième chapitre présente la résolution analytique des équations du modèle décrivant le potentiel électrique et les profils de concentrations des porteurs de charges dans l'oxyde. Une étude paramétrique est par la suite réalisée pour déterminer les paramètres les plus impactants sur le profil de potentiel électrique, les flux de lacunes de nickel et la densité de courant stationnaire. Finalement, les résultats de simulation sont exposés et discutés afin de montrer la variation de l'épaisseur stationnaire de NiO en fonction des conditions physico-chimiques de fonctionnement des [REP](#).

Chapitre 1

Description de la problématique de la contamination des circuits primaires dans les centrales nucléaires

L'objectif des centrales nucléaires est de transformer l'énergie thermique dégagée par les réactions nucléaires ¹ en énergie électrique. En France, il existe 19 sites nucléaires de production se partageant 58 réacteurs à eau pressurisée. La puissance électrique produite par ces réacteurs électrogènes s'échelonne de 900 MWe à 1450 MWe pour ceux de la génération 2, et sera portée à 1600 MWe pour ceux de la génération 3 ².

1.1 Principe de fonctionnement d'un REP

Les **REP** sont composés de trois circuits d'eau qualifiés de primaire, de secondaire et de tertiaire. La Figure 1.1 donne une vision simplifiée de ces trois circuits. Leur fonction est de transporter l'énergie thermique ³ vers les composants assurant différentes conversions : conversion de l'énergie thermique en énergie mécanique par le **GV** et conversion de l'énergie mécanique en énergie électrique par le turbo-alternateur.

Le cœur du réacteur, qui constitue l'organe essentiel d'une centrale électrogène, est le siège des réactions nucléaires de fission du combustible ⁴ selon la réaction (1.1). Un neutron est absorbé par un atome d'uranium fissile pour donner des produits de fission X et Y (deux noyaux plus légers généralement radioactifs) et des neutrons.



1. Les réactions nucléaires correspondent aux réactions de fission des atomes d'uranium ou de plutonium.

2. Génération 2 : **palier CP0** (6 réacteurs de 900 MWe au Bugey et à Fessenheim); **palier CPY** (28 réacteurs de 900 MWe au Blayais, à Chinon, à Cruas-Meysses, à Dampierre-en-Burly, à Gravelines, à Saint-Laurent-des-Eaux et au Tricastin); **palier P4** (8 réacteurs de 1300 MWe à Flamanville, Paluel et Saint-Alban); **palier P'4** (12 réacteurs de 1300 MWe à Belleville, Cattenom, Golfech, Nogent-sur-Seine et Penly); **palier N4** (4 réacteurs de 1450 MWe à Chooz et Civaux). Génération 3 : **palier EPR** (1 réacteur de 1600 MWe en construction à Flamanville).

3. L'énergie thermique est produite par les réactions de fission nucléaires.

4. UOX : oxyde d'uranium UO₂ faiblement enrichi ou MOX mélange d'oxydes d'uranium et de plutonium.

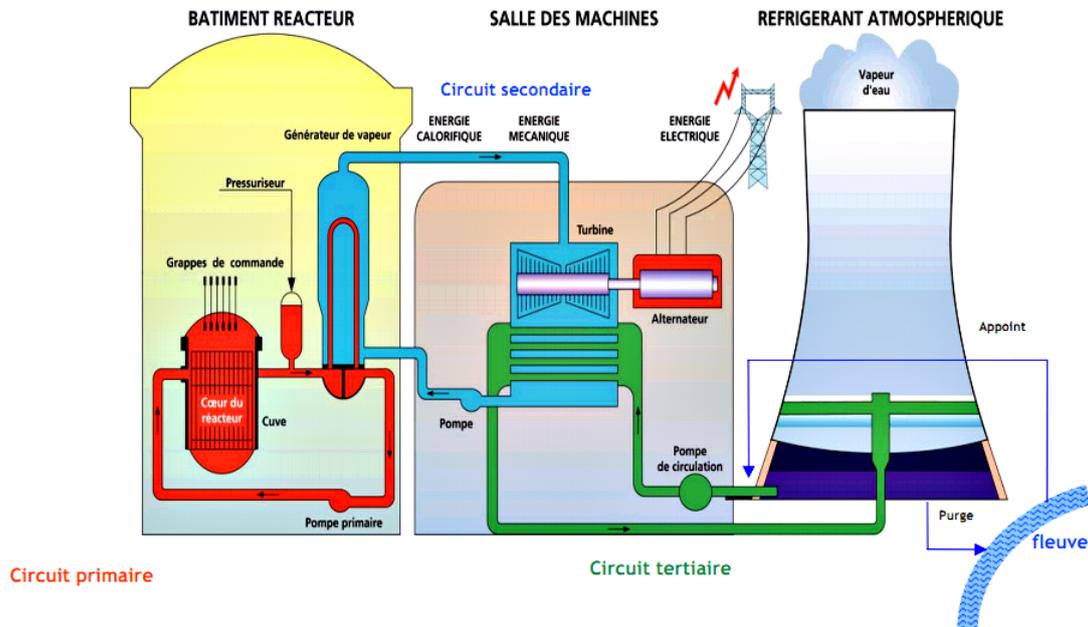


FIGURE 1.1 – Schéma simplifié des trois circuits d'eau rencontrés dans un REP [1]. Les acronymes en bleu sont explicités au début de ce document.

Les réactions nucléaires s'accompagnent, en plus de la production de neutrons et de produits de fission radioactifs, d'un important dégagement de chaleur qui est utilisé pour réchauffer le fluide caloporteur⁵. Dans les REP, une importante pression (15,5 MPa) doit être imposée au circuit primaire afin de maintenir l'eau à l'état liquide malgré les hautes températures qui règnent dans le circuit (300 °C). L'eau chaude produite est alors acheminée par une pompe vers le GV où elle échange de la chaleur avec l'eau du circuit secondaire.

L'eau du circuit secondaire passe alors sous forme de vapeur en absorbant cette énergie thermique. La vapeur produite est ensuite utilisée pour faire tourner la turbine et actionner l'alternateur qui, *in fine*, produit de l'électricité. Le circuit de refroidissement, formé par le condenseur échange de la chaleur avec le circuit tertiaire. Cela permet de faire repasser la vapeur d'eau à l'état liquide avant d'être renvoyée au générateur de vapeur pour un nouveau cycle de transformation.

1.1.1 Chimie du circuit primaire

Comme décrit précédemment, le circuit primaire fonctionne à haute température et haute pression et le fluide est conditionné chimiquement afin de mieux contrôler le phénomène de corrosion et d'assurer un bon fonctionnement de la centrale. Les produits chimiques utilisés pour le conditionnement sont l'acide borique, la lithine et le dihydrogène.

5. Par exemple de l'eau pour les REP, du sodium pour les réacteurs à neutrons rapides ou un autre fluide suivant la filière de réacteur.

L'acide borique, de formule chimique H_3BO_3 est un acide faible ajouté⁶ pour absorber les neutrons excédentaires issus des réactions de fission des isotopes ^{235}U et ^{239}Pu , évitant ainsi l'emballement exponentiel de la réaction de fission. La capture des neutrons par le bore (surtout l'isotope ^{10}B présent à 20% dans le bore naturel) conduit à la formation de ^7Li selon la réaction nucléaire principale (1.2).



D'autres réactions secondaires (1.3), (1.4), et (1.5) produisent des éléments radiotoxiques comme le tritium ^3_1H .



L'acide borique est stable dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire mais son introduction sous forme acide présente un caractère agressif pour les matériaux métalliques. Dans le but de contrôler la solubilité des produits de corrosion et de neutraliser l'acidité introduite par l'acide borique présent en grande quantité, le $p\text{H}$ du fluide primaire est déplacé vers des milieux alcalins. La valeur optimale pour la corrosion est de 7,2 à 300 °C⁷. L'ajustement du $p\text{H}$ à la valeur souhaitée est effectué par l'ajout d'une base forte, la lithine LiOH . Le choix de cette base est lié à sa grande solubilité dans le fluide primaire dans les différentes conditions de fonctionnement mais aussi par sa présence dans le fluide primaire suite aux réactions nucléaires du bore (1.2).

La radiolyse de l'eau du circuit primaire par les neutrons génère des espèces oxydantes, responsable de la corrosion des matériaux. Pour limiter ce phénomène nuisible pour les matériaux, du dihydrogène est dissous dans le fluide primaire. La concentration en dihydrogène est imposée à $35\text{ cm}^3.\text{kg}^{-1}$ en valeur moyenne.

Dans les REP, un cycle de fonctionnement (entre 12 et 18 mois) comporte quatre phases différentes : la phase de rechargement du combustible nucléaire, le démarrage de la centrale, le fonctionnement normal et finalement la mise en arrêt du réacteur pour changer le combustible utilisé. Les caractéristiques physico-chimiques du circuit primaire pendant les deux phases de fonctionnement et d'arrêt à froid sont résumées dans le Tableau 1.1.

Le passage d'une phase à une autre modifie les caractéristiques physico-chimiques du fluide primaire telles que la température, le $p\text{H}$ ou le potentiel redox du milieu. Le conditionnement chimique de l'eau du circuit primaire est réalisé durant toutes ces phases de fonctionnement et est soumis à de nombreuses contraintes réglementaires.

1.1.2 Architecture du circuit primaire

Le circuit primaire d'un REP, cf. Figure 1.2, comporte quatre composants principaux :

— le cœur : siège des réactions nucléaires de fission (production de l'énergie thermique);

6. La quantité de bore ajoutée dans l'eau du circuit primaire varie entre 1800 et 0 $\text{mg}.\text{kg}^{-1}$ en fonction de l'épuisement du combustible en atomes fissiles.

7. Dans le circuit primaire, le $p\text{H}$ cible est fixé à 7,2 à 300 °C, ce qui correspond à un $p\text{H}$ d'environ 9-10 à 25°C.

TABLE 1.1 – Caractéristiques physico-chimiques du circuit primaire en fonctionnement nominal et en arrêt à froid [1, 2]

	Fonctionnement nominal	Arrêt
[H ₂]	25 à 50 cm ³ .kg ⁻¹	0 cm ³ .kg ⁻¹
[O ₂]	< 0,1 mg.kg ⁻¹	8200 mg.kg ⁻¹
[B]	1800 mg.kg ⁻¹ et diminue avec le taux d'épuisement du combustible	> 2000 mg.kg ⁻¹
[Li]	2,1 - 0,5 mg.kg ⁻¹	≈ 0 mg.kg ⁻¹
T	285 – 325 °C	< 60 °C

- le pressuriseur : permet d'imposer au circuit primaire une pression de 15,5 MPa, nécessaire pour maintenir l'eau à l'état liquide ;
- les générateurs de vapeur : composants assurant le transfert de l'énergie thermique au circuit secondaire afin de produire de la vapeur, donc de l'énergie mécanique ;
- les pompes : assurant la circulation du fluide primaire.

Les composants du circuit primaire sont connectés entre eux par des tuyauteries. La température dans le circuit primaire évolue entre 285 °C et 325 °C (valeurs sensiblement différentes suivant les types de réacteurs). La pression est quasiment la même dans tout le circuit, soit 155 bar. Elle est produite par l'intermédiaire du pressuriseur porté à une température de 345 °C. Le pressuriseur constitue la seule partie diphasique (liquide-vapeur) du circuit primaire.

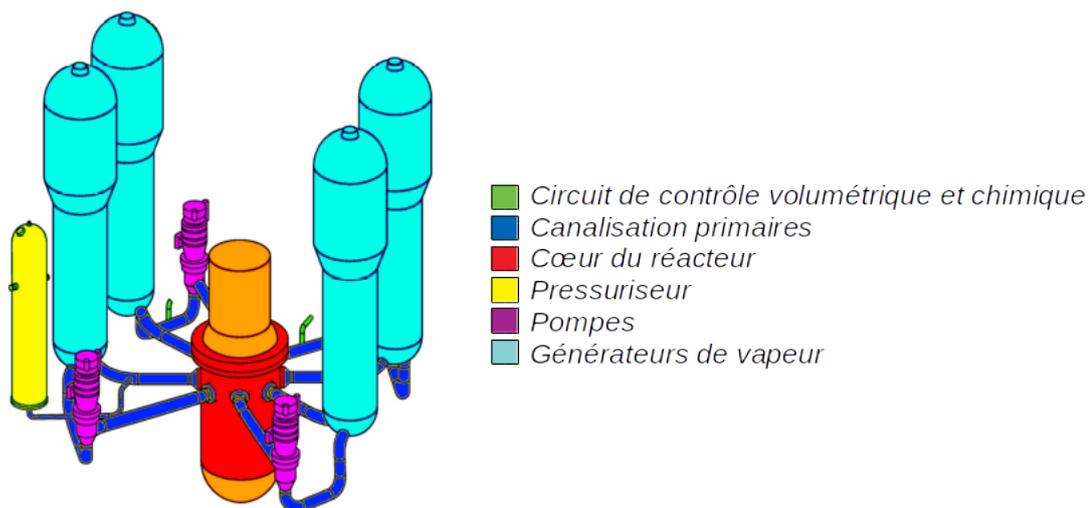


FIGURE 1.2 – Schéma du circuit primaire d'un REP

Les composants principaux, précédemment mentionnés se trouvent en contact direct avec le fluide primaire en rotation. Ces matériaux sont constitués de différents alliages à base de :

- nickel (Inconel 600 et 690) : pour les tubes de **GV** ;
- zirconium (Zircaloy 4, M5) : pour les gaines de combustibles ;
- cobalt (Stellites) : pour les revêtements utilisés pour les vannes et les pompes ;
- fer (inox 304L, 309L et 316L) : pour la cuve et les tuyauteries [3].

Dans les conditions physico-chimiques des **REP**, ces matériaux subissent des interactions chimiques avec le fluide primaire et forment des couches d'oxydes plus ou moins protectrices. Ces oxydes jouent le rôle de barrière au transport des espèces réactives, ce qui se traduit par une moindre corrosion des alliages. Cependant cela n'empêche pas pour autant les phénomènes de transferts de matière entre les alliages et le fluide primaire. Le Tableau 1.2 rassemble des estimations des surfaces des matériaux métalliques cités ci-dessus en contact avec le fluide primaire.

TABLE 1.2 – Surface des composants du circuit primaire en contact avec le fluide pour un **REP** de 900 MWe et de 1300 MWe [1]

	900 MWe	1300 MWe
	Surfaces (m ²)	Surfaces (m ²)
Base Fe	1900	1950
Base Ni	15600	28725
Base Zr	5000	6500
Base Co	16	16

Les alliages qui présentent la surface de contact la plus importante avec le fluide primaire, sont les bases Ni, représentant 28725 m² de surface déployée pour un réacteur de puissance 1300 MWe. L'oxydation de ces matériaux génère la formation d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur ne dépasse pas quelques dizaines de nanomètres [2]. Cette couche d'oxyde protectrice, présente néanmoins une solubilité non nulle, qui dépend de la température lorsque le pH est fixé à 7,2. Durant le fonctionnement nominal, la circulation de l'eau associée aux variations de températures entre le cœur et les **GV** se traduit par des transferts de matière. Il en est de même durant les arrêts de tranches où la physico-chimie change radicalement. Dans notre étude, nous nous sommes focalisés sur les interactions de l'élément chimique présent majoritairement dans les matériaux des générateurs de vapeurs, c'est-à-dire le nickel et l'eau. Rappelons que les **GV** sont des échangeurs thermiques fabriqués à partir des alliages à base de nickel de type "Inconels 600 et 690". La composition chimique de ces deux alliages est donnée dans le Tableau 1.3. Le nickel représente plus de 60% de la masse de ces alliages.

Notons que l'Inconel 690, contenant plus de Cr que le 600, remplace progressivement l'alliage 600 dans les centrales françaises en raison de sa meilleure résistance à la corrosion sous contrainte.

TABLE 1.3 – fractions molaire ξ_i^x et massique $\xi_i^{x'}$ des Inconels 600 et 690 [4].

Alliage :	i	Cr		Fe		Ni		Autres (Mn, ...)	
		max	min	max	min	max	min	max	min
A690	$\xi_i^{x'}$	0,270	0,310	0,070	0,110	0,650	0,570	0,010	0,010
	ξ_i^x	0,293	0,334	0,071	0,111	0,626	0,545	0,010	0,010
A600	$\xi_i^{x'}$	0,140	0,170	0,060	0,100	0,785	0,715	0,015	0,015
	ξ_i^x	0,155	0,187	0,062	0,102	0,768	0,696	0,016	0,016

L'objectif de ce travail est de modéliser le transport réactif de la matière entre les surfaces du circuit primaire et l'eau. Cette étude s'intéresse en premier au transport de matière émanant du composant qui relâche le plus de produit de corrosion, c'est-à-dire le générateur de vapeur. C'est pourquoi dans un premier temps une étude bibliographique est menée sur la phénoménologie de l'oxydation des Inconels dans les conditions des REP.

1.2 Phénoménologie de l'oxydation des Inconels

Dans la littérature, de nombreuses recherches portent sur l'oxydation des Inconels dans un milieu REP et dans des conditions de fonctionnement variées. Les durées des études s'échelonnent entre quelques jours et plusieurs années.

Selon la majorité des auteurs, la couche d'oxydes qui se forme est de structure duplexe [5, 6, 7] comme représentée sur la Figure 1.3. Elle comporte une couche interne riche en chrome et une couche externe riche en nickel et en fer. Ces observations sont généralement réalisées après refroidissement de l'installation d'essai (autoclave), une fois que les échantillons sont retirés de la phase aqueuse puis séchés pour faire les analyses de surfaces.

Dans ces travaux [5, 6, 7], la couche interne est formée par un film continu de chromites de nickel et de fer $Ni_{(1-x)}Fe_{(x+y)}Cr_{(2-y)}O_4$ de structure spinelle de type AB_2O_4 ⁸. Des nodules de Cr_2O_3 sont aussi observés entre l'alliage et le spinelle mixte [5, 8, 6]. Machet [9] a étudié l'oxydation de l'alliage 600 dans un milieu primaire⁹ et durant les premiers temps d'oxydation (0,4 – 8,2 minutes). Dans cette étude, la couche interne est constituée d'un film unique de Cr_2O_3 dont l'épaisseur ne dépasse pas 1 nm après 4 minutes.

Les différentes études s'accordent au niveau de la description de la couche interne. Il s'agit d'une couche riche en chrome qui joue le rôle d'un film protecteur responsable de la passivation de l'alliage. Cette couche croît par diffusion des espèces oxydantes anioniques. Cependant, les résultats observés montrent une grande divergence vis-à-vis de la structure et de la composition de cet oxyde [10].

Pour la partie externe, la majorité des études révèle la présence d'oxydes mixtes de fer et de nickel $Ni_{(1-z)}Fe_{(2+z)}O_4$ [5, 8, 11, 6]. Cependant, l'étude portée par Kuang *et al* [12] a mis en évidence

8. A : élément de transition divalent, B : élément de transitio trivalent.

9. $T = 325\text{ }^\circ\text{C}$; $P = 155\text{ bar}$; $\text{pH} = 7, 1$ et milieu réducteur saturé. Ces essais ont été réalisés dans une micro autoclave dynamique.

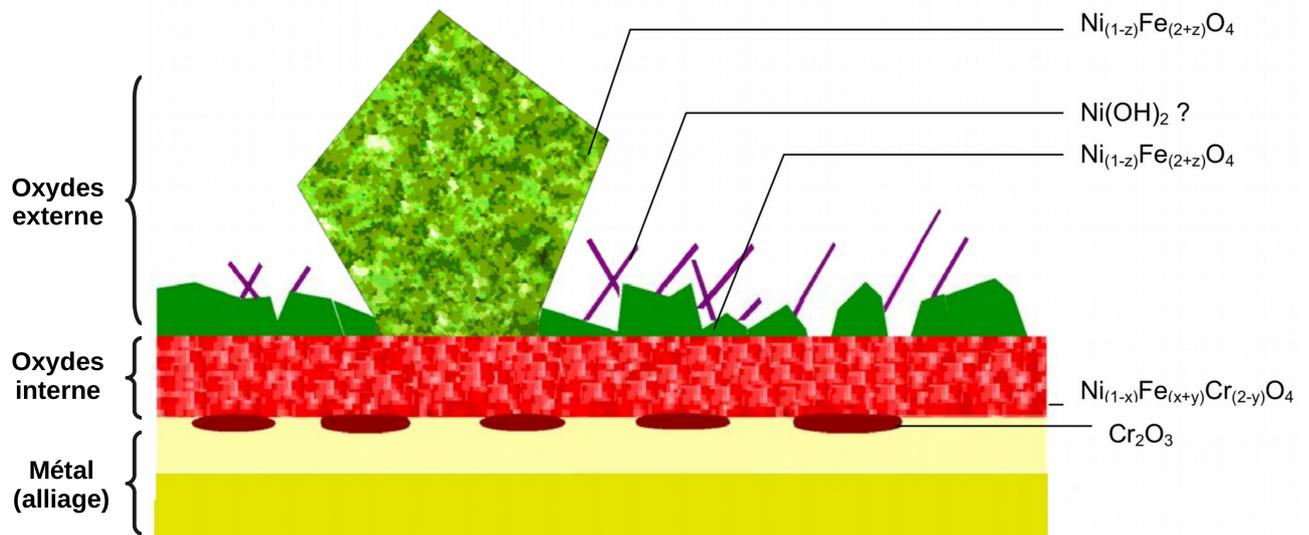


FIGURE 1.3 – Schéma représentant la structure et la composition de la couche d'oxyde formée à la surface des Inconels 600 et 690, dans les conditions REP [5].

la présence de chrome dans ces cristallites externes riches en Ni et en Fe. En effet, lorsque la durée d'oxydation est assez importante (400 heures), Ni et Fe interagissent avec la couche riche en chrome pour former l'oxyde simple $(Ni, Fe)_1(Fe, Cr)_2O_4$. Comme cette étude a été réalisée dans un milieu oxydant ($[O]_{aq} = 3 \text{ mg.kg}^{-1}$), la couche de $(Ni, Fe)_1(Fe, Cr)_2O_4$ a tendance à perdre du Cr pour former *in fine* une couche externe poreuse et non protectrice. Cette dernière est constituée de NiO et de cristallites de $(Ni, Fe)_1Fe_2O_4$.

Pour la couche externe, de nombreux types de morphologies ont été observés [5] : cristallites de structure octaédrique ou tétraédrique, des plaquettes ou des filaments. La ferrite de nickel ainsi présente en surface est observée lorsque le milieu est saturé en nickel et en fer. Les auteurs décrivent la couche externe comme étant une couche poreuse et discontinue. Cette dernière se forme par précipitation des cations métalliques lorsque leur limite de solubilité est atteinte à l'interface externe [13, 5].

En petite quantité, l'hydroxyde de nickel $Ni(OH)_2$ a été observé à la surface [9, 1, 6]. Cependant, l'origine de ces hydroxydes n'est pas encore bien comprise. Les auteurs proposent que ces plaquettes puissent se former lors du refroidissement du milieu de travail [5].

Peu d'auteurs observent les oxydes simples NiO [12] et Fe_3O_4 au niveau de la couche externe [10].

Pour résumer, la corrosion généralisée des Inconels dans un milieu primaire conduit à la formation d'une couche duplexe constituée d'une couche interne continue et d'une autre externe poreuse. Le film interne, riche en chrome constitue une barrière protectrice contre la corrosion. La couche externe est riche en nickel et en fer. La nature, la morphologie ainsi que la composition de chaque couche d'oxyde varient selon les différentes études. L'origine de cette divergence peut être expliquée par la variation des conditions d'oxydation (chimie, température, pression de dihydrogène, thermohydrau-

lique, boucle d'essai) et de l'état des matériaux (défauts de surfaces, microstructure, type d'alliage) [10].

Par exemple, la teneur en dihydrogène dissous modifie la stabilité des oxydes formés en surface des Inconels [14, 15, 16, 5, 17, 18]. Selon les calculs thermodynamiques effectués par Caron [19] pour des températures comprises entre 290 et 330°C, une faible teneur en dihydrogène dissous (< 2 mL/kg d'eau) permet la formation des oxydes suivants : NiO, NiCr₂O₄, NiFe₂O₄ et FeCr₂O₄. Lorsque la teneur augmente jusqu'à 30 mL/kg d'eau, NiO n'est plus thermodynamiquement stable et Ni_(s) se forme avec les autres oxydes déjà cités. En augmentant la teneur jusqu'à 233 mL/kg d'eau, NiCr₂O₄ et NiFe₂O₄ ne sont plus stables. Ainsi, Cr₂O₃ et FeCr₂O₄ sont présents. Selon cette étude [19], la couche d'oxydes formée en surface des Inconels 600¹⁰ constitue un mélange de NiCr₂O₄, NiFe₂O₄ et FeCr₂O₄. Le nickel métallique est aussi présent. Le résumé de ces résultats est illustré dans la Figure 1.4. Notons que dans cette approche, le concept de solution solide n'a pas été utilisé par l'auteur. Dans les travaux de You [16], la structure et la composition de l'oxyde mixte qui se forme

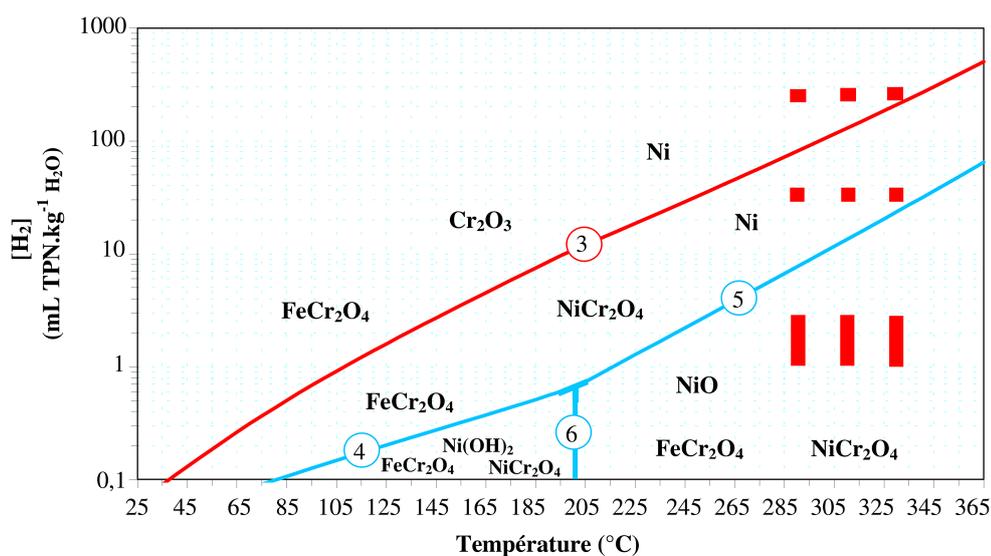


FIGURE 1.4 – Diagramme de stabilité thermodynamique des oxydes stœchiométriques du système Ni-Cr-Fe-H₂O en posant l'hypothèse $x_{Ni} \gg x_{Cr} \gg x_{Fe}$ [19].

sur les Inconels 600 et 690 sont mises en évidence. Selon ses études, la solution solide d'oxydes, peut être décrite comme un mélange¹¹ de composés définis, à savoir : NiFe₂O₄, FeFe₂O₄, NiCr₂O₄ et FeCr₂O₄. La proportion de chaque composé défini est aussi déterminée en fonction de la composition de l'alliage, cf. § Tableau 1.4, et des conditions physico-chimiques.

Selon le tableau, les alliages 600 et 690, en contact avec le fluide primaire, forment une solution

10. Les conditions de fonctionnement nominales utilisées dans la simulation sont : $[H_2] = 30 \text{ mL.kg}^{-1}$ d'eau à $T = 330 \text{ °C}$.

11. Mélange au sens de la thermodynamique donnant une seule phase, qui est la solution solide d'oxydes.

TABLE 1.4 – Fraction molaire de chaque composé défini constituant la solution solide d'oxyde qui apparaît sur les alliages 600 et 690 [16]

Alliage	$\xi_{\text{NiFe}_2\text{O}_4}$	$\xi_{\text{FeFe}_2\text{O}_4}$	$\xi_{\text{NiCr}_2\text{O}_4}$	$\xi_{\text{FeCr}_2\text{O}_4}$
A 600	0,019896	0,000738	0,010446	0,968920
A 690	0,000006	0,000000	0,379321	0,620673

solide d'oxydes majoritairement constituée par les chromites notés (ACr_2O_4)¹². Les ferrites de nickel (NiFe_2O_4) et de fer (FeFe_2O_4) sont absents pour le 690.

D'autres études thermodynamiques [14, 15, 4, 16] ont été effectuées par You, montrant l'effet de dihydrogène dissous sur la stabilité des oxydes formés. La Figure 1.5 permet de visualiser le domaine de stabilité thermodynamique de la solution solide d'oxyde de type $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ainsi que des phases simples M, MO, Fe et Fe_2O_3 . Notons que la Figure 1.5 montre une représentation graphique où l'échelle choisie est arbitraire afin de faire apparaître chaque domaine d'existence des phases simples.

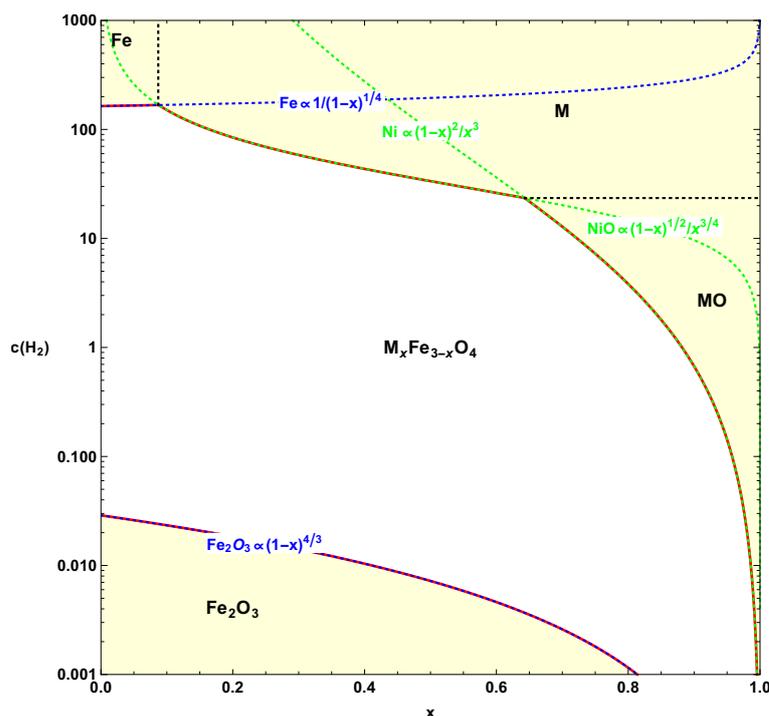


FIGURE 1.5 – Diagramme générique (échelle arbitraire) de stabilité thermodynamique des ferrites $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ainsi que des phases simples M, MO, Fe et Fe_2O_3 . $c_{(\text{H}_2)}$ est la concentration de dihydrogène dissous ; x caractérise la stœchiométrie de l'oxyde $M_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ [16].

D'après le diagramme 1.5, le domaine d'existence de l'oxyde mixte (les ferrites $M_x - \text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) est restreint. En effet, il évolue en fonction de la nature des constituants, de la température et de la concentration en dihydrogène dissous [16].

12. A représente des éléments chimiques divalents.

La composition de l'alliage influence aussi la nature des oxydes. Les diagrammes ternaires de l'étude [16], déterminés en utilisant le code de calcul PhreeqCEA, mettent en évidence cette dépendance. La figure 1.6 montre que l'oxyde NiCr_2O_4 est présent pour l'alliage 690 ce qui n'est pas le cas pour l'alliage 600. Cela montre que, dans les mêmes conditions d'essai, la composition de l'alliage modifie la nature de l'oxyde formée.

Une autre étude, effectuée par You [16] vise à déterminer la répartition des éléments chimiques Ni, Cr, et Fe dans la solution solide d'oxydes formée sur différents types d'alliages¹³. Pour le Ni, le diagramme de répartition de cet élément entre la solution solide d'oxyde (S) et sa phase métallique est représenté respectivement dans les Figs 1.7 et 1.8. Cette étude a été réalisée dans les conditions de fonctionnement des REP ($c_{(\text{H}_2)} = 35 \text{ cm}^2.\text{kg}^{-1}$ et $T = 325 \text{ }^\circ\text{C}$).

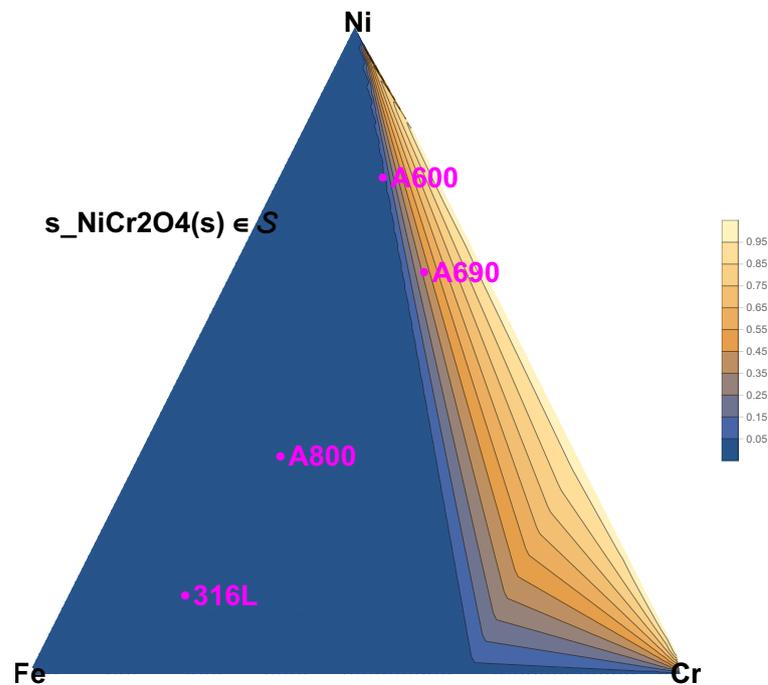


FIGURE 1.6 – Diagramme décrivant la proportion de NiCr_2O_4 dans la solution solide d'oxydes en fonction de la composition de l'alliage lorsque la concentration de dihydrogène $c_{(\text{H}_2)}$ est égale à $35 \text{ cm}^2.\text{kg}^{-1}$ (concentration utilisée dans les réacteurs REP) [16].

13. Les alliages utilisés dans cette étude sont : les Inconels 600 et 690, l'alliage 800 et l'acier 316L.

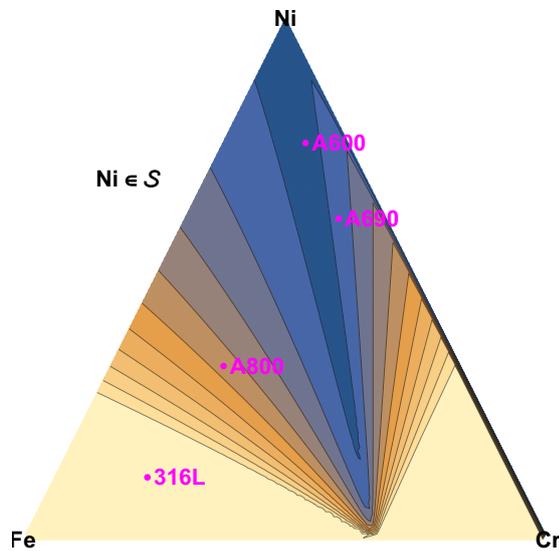


FIGURE 1.7 – Diagrammes représentant la répartition du nickel dans la solution solide d'oxydes en fonction de la composition de l'alliage, à $T = 325 \text{ °C}$ et $c_{(H_2)} = 35 \text{ cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [16]

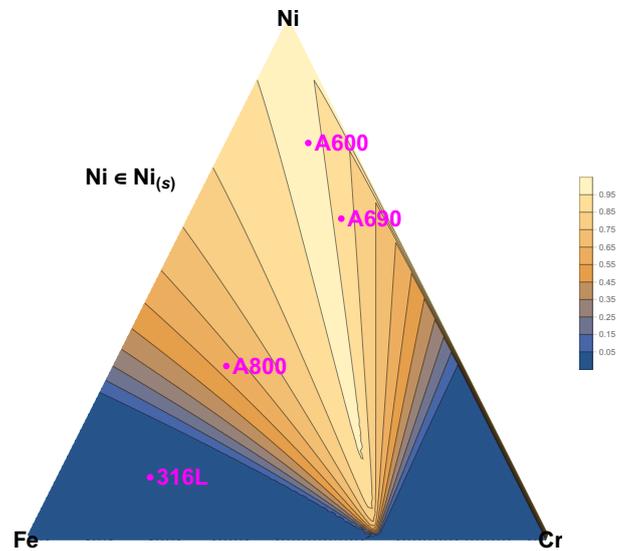


FIGURE 1.8 – Diagrammes représentant la répartition du nickel dans sa phase métallique en fonction de la composition de l'alliage, à $T = 325 \text{ °C}$ et $c_{(H_2)} = 35 \text{ cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$ [16].

D'après ces diagrammes, le nickel est faiblement présent dans l'oxyde mixte (S) formé à la surface des inconels 600 et 690. En effet, il a été mis en évidence [16] que seulement un dixième du nickel est incorporé dans l'oxyde mixte. La quantité restante est à l'extérieur, sous forme de phase simple de Ni métallique ou de NiO. L'opposé est observé pour les éléments Fe et Cr. Les résultats de calculs thermodynamiques présentés dans [16] montrent que le fer et le chrome sont totalement intégrés dans la solution solide d'oxyde, pour les quatre alliages utilisés et pour les trois teneurs en dihydrogène (17, 35 et $70 \text{ cm}^2 \cdot \text{kg}^{-1}$).

En résumé, l'étude de la phénoménologie de l'oxydation des Inconels permet de caractériser le système rencontré dans le **GV**. Il s'agit d'un alliage à base de Ni en contact avec une couche d'oxyde mixte, contenant les éléments Ni, Cr, Fe et O. Cette couche est de type spinelle $(\text{Ni, Fe})_1(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$.

En plus de cette solution solide d'oxydes, des phases simples du nickel ($\text{Ni}_{(s)}$) ou NiO en fonction des conditions physico-chimiques de fonctionnement des **REP** sont aussi présentes. Cela a été montré par les calculs thermodynamiques de You [16] et de Caron [19]. Le nickel en excès, issu de l'oxydation des Inconels dans les conditions physico-chimiques des **REP** peut être relâché dans le fluide primaire, transporté et déposé sur les gaines de combustible dans le cœur. Dans la section suivante, nous présentons en détails l'impact du transport réactif des produits de corrosion, notamment le nickel dans le circuit primaire.

1.3 Problématique de contamination du circuit primaire

1.3.1 Produits de corrosion transportés par le fluide primaire

Les matériaux du circuit primaire (cf. § Table 1.2) présentent une bonne résistance à la corrosion généralisée [1]. Cependant lorsqu'ils sont en contact avec le fluide primaire, ils s'oxydent et forment des couches d'oxydes protectrices vis-à-vis de la corrosion. Dans les REP, la variation des conditions physico-chimiques (température, débit et pression) n'empêche pas les échanges de matière entre ces oxydes et le fluide primaire en mouvement. Comme indiqué dans la référence [1], quelques dizaines de kilogrammes de produits de corrosion sont déplacés du GV vers le cœur durant un cycle de fonctionnement du réacteur. La matière déplacée peut exister sous forme dissoute et/ou solide (particules) dans le fluide.

L'équipe de Strasser [20] a déterminé la proportion des éléments métalliques véhiculés par le fluide primaire, sous forme soluble, cf. § Tableau 1.6, et insoluble, cf. § Tableau 1.5. Selon cette étude, les éléments dissous dans le fluide primaire sont le fer, le nickel et le cobalt [20].

TABLE 1.5 – Concentrations des éléments métalliques constituant les produits de corrosion insolubles en fonction de leurs diamètres [20].

d (μm)	$c(\text{Cr})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Mn})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Fe})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Ni})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Co})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
> 3	0,15	0,012	0,8	0,19	0,003
$\in [0,45; 3]$	0	0,008	0,4	0,03	0,0011
$\in [10^{-2}; 0,45]$	0,003	0,004	0,7	0,02	0,0002
<i>somme</i>	0,153	0,024	1,9	0,24	0,0043
<i>pourcentage (%)</i>	6,6	1	81	10	0,1

TABLE 1.6 – Concentrations des éléments métalliques constituant les produits de corrosion solubles et particulaires pour les diamètres $< 0,01 \mu\text{m}$ [20].

	$c(\text{Cr})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Mn})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Fe})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Ni})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)	$c(\text{Co})$ ($\mu\text{g.kg}^{-1}$)
Quantité	$<$ Limite de détection (0,05)	0,06 – 0,1	0,7 – 1 dont 70% sont solubles	0,1 dont 0,03 – 0,05 sont solubles	0,01 dont 0,001 – 0,003 sont solubles

Dans cette étude [20], des filtres avec des nucléopores jusqu'à 10 nm (polycarbonate) ont été utilisés pour la détermination des concentrations en éléments métalliques des produits de corrosion. Les particules filtrées dont le diamètre est supérieur à 1 nm sont ensuite analysées par microscopie électronique à balayage.

EDF s'est aussi intéressé à la quantification des éléments métalliques présents dans le fluide primaire au cours du fonctionnement nominal du réacteur¹⁴. L'étude a été effectuée sur la centrale Penly en 1995 [21]. Dans cette centrale, l'échantillonnage a été réalisé sous atmosphère inerte. Le fluide primaire est prélevé, refroidi et filtré par passage sur des filtres millipore dont la porosité est égale à 0,45 μm . Dans le but d'identifier les espèces présentes en solution, une analyse du filtrat a été effectuée par chromatographie ionique couplée avec une étape de pré-concentration. Par la même méthode d'analyse (chromatographie ionique), les éléments particuliers retenus ont été aussi identifiés et quantifiés. Le Tableau 1.7 rassemble les différents résultats d'analyse.

TABLE 1.7 – Concentrations moyennes des éléments métalliques en solution et particuliers constituant le fluide primaire de la centrale Penly (1995) [21].

Eléments	Concentrations en solution			Concentrations particulières		Rapport soluble/particulaire
	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	mol.kg^{-1}	Écart type	$\mu\text{g.kg}^{-1}$	Écart type	
Cu	< 0,0022	$3,46 \cdot 10^{-11}$		0,00219	0,47	< 1
Ni	0,1379	$2,35 \cdot 10^{-9}$	16,4	0,05629	5,74	2,45
Zn	0,288	$4,40 \cdot 10^{-9}$	162,4	0,00663	9,61	43,44
Co	0,0064	$1,08 \cdot 10^{-10}$	1,4	0,00049	0,22	13,06
Mn	0,1668	$3,04 \cdot 10^{-9}$	11,1	0,00255	0,99	65,41
Fe	2,3197	$4,15 \cdot 10^{-8}$	101,7	0,10125	26,13	22,91

Dans cette étude, les espèces présentes en solution sont Fe, Zn, Mn, Ni, Co et Cu. Concernant les espèces particulières, le fer et le nickel constituent les deux éléments majoritaires. Ces résultats sont en accord avec les travaux d'EPRI en 1996 [20]. Néanmoins, les valeurs des concentrations sont différentes dans les deux études [20] et [21].

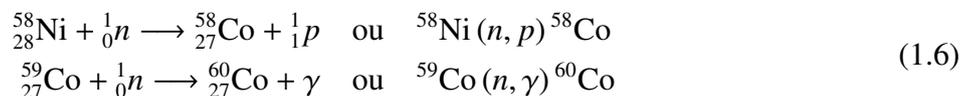
Bien que le transfert des produits de corrosion sous forme particulaire ou dissoute ne contribue pas directement à la contamination du circuit, il est néanmoins, le terme source de la contamination radioactive dans le circuit. Le processus d'activation des produits relâchés ainsi que leur comportement dans le circuit primaire seront présentés dans la partie suivante.

1.3.2 Activation des produits de corrosion

Les produits de corrosion transportés par le fluide primaire peuvent être sous forme dissoute et/ou solide [20, 21]. Lorsque ces espèces passent ou séjournent dans le cœur, une fraction s'active sous l'effet du flux neutronique et génère des radionucléides. Dans les réacteurs électrogènes, environ 80 % de la dosimétrie individuelle est due aux radio-cobalts ^{58}Co et ^{60}Co . Ils sont produits par activation

14. Les conditions expérimentales de fonctionnement de la centrale Penly sont : milieu réducteur, $[\text{B}] = 339 \text{ mg.kg}^{-1}$ et $[\text{Li}] = 1 \text{ mg.kg}^{-1}$.

neutronique de ^{58}Ni et ^{59}Co selon la réaction (1.6).



Les termes sources du nickel et du cobalt, c'est-à-dire du ^{58}Ni et du ^{59}Co , sont des surfaces hors flux neutronique. Ce sont néanmoins ces surfaces hors flux qui alimentent le fluide primaire en espèces activables. En effet, ^{58}Ni provient de l'oxydation des alliages 600, 690 et dans une moindre mesure des aciers inoxydables de type 316L. ^{59}Co provient des stellites (un alliage à base de Co utilisé pour la robinetterie et les paliers de pompes). Une étude réalisée par Taunier-2009 [22] montre l'observation d'une importante activité volumique en ^{58}Co après le remplacement des tubes de GV, cf. § Figure 1.9. En effet, un générateur de vapeur neuf se corrode plus qu'un ancien dont les alliages ont développé des couches d'oxydes protectrices après des années de fonctionnement.

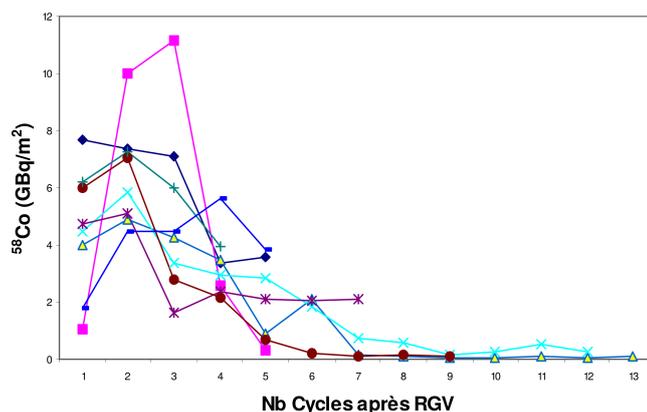


FIGURE 1.9 – Relâchement du cobalt 58 en fonction du nombre de cycle après le remplacement des générateurs de vapeurs (RGV) pour différents tubes GV [22].

La quantité de radio-isotope du cobalt est liée à la quantité de nickel et de cobalt transportée par le fluide mais aussi de la durée du séjour dans le cœur. Les espèces déposées sur les gaines sous forme de Ni métallique, d'oxyde de nickel¹⁵ et des ferrites de nickel [23] seront plus activées que celles restant dans la phase aqueuse. Notons que la déposition ou la précipitation de ces espèces sur les gaines de combustible augmente considérablement le temps de séjour dans le cœur et donc l'activation neutronique des produits de corrosion déplacés. Le ^{58}Co , de période radioactive de 71 j, contribue à 30 % de la dose reçue par le personnel et le ^{60}Co , de période radioactive de 1925 j, à 51 % de la dosimétrie individuelle. La Figure 1.10 représente la contribution dosimétrique des principaux radionucléides présents dans le circuit [1].

Le transport réactif des produits de corrosion impacte la dosimétrie des travailleurs. Par ailleurs, la déposition de ces particules dans les différentes zones du circuit engendre l'encrassement des surfaces des matériaux et perturbe l'exploitation de l'installation. Malgré l'existence d'un système de

15. Des études thermodynamiques [23] prévoient la présence de l'oxyde de nickel dans les parties les plus chaudes du combustible nucléaire ($T = 320^\circ\text{C}$).

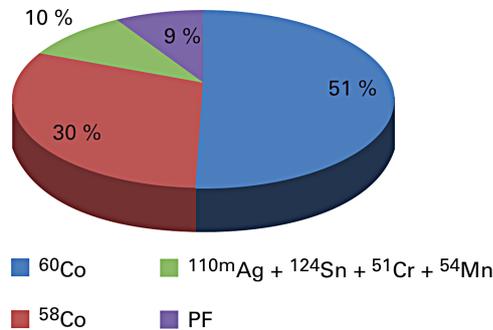


FIGURE 1.10 – Contribution dosimétrique des produits d'activation dans le circuit primaire [1].

purification dans l'installation, seulement une partie de ces produits est éliminée puisque seulement 1% du débit primaire est purifié afin de conserver un bon rendement thermique de l'installation.

1.3.3 Mécanisme de contamination du circuit primaire

Les variations thermo-chimiques du réacteur¹⁶ en fonctionnement entraîneront des dissolutions ou des précipitations traduisant des flux de matière, y compris pour les radio-isotopes, entre le fluide et les surfaces. C'est ainsi que des radionucléides pourront s'incorporer dans les couches d'oxydes superficielles. Le déplacement de la radioactivité dans le circuit est lié au mouvement du fluide combiné aux changements de la physico-chimie durant le fonctionnement de l'installation¹⁷.

Selon différents auteurs, [24, 25, 26], le mécanisme de contamination du circuit primaire est représenté schématiquement cf. § Figure 1.11. Il s'agit d'un schéma synthétique des différents points de vue des auteurs résumant les différents phénomènes de transfert chimiques/mécaniques entre les surfaces fixes et le fluide en mouvement. Ce sont ces phénomènes qui sont responsables du transfert de la contamination radioactive entre le fluide mobile et les surfaces fixes du circuit primaire. Dans le but de contrôler le degré de contamination, il est nécessaire de bien comprendre chacun de ces phénomènes impliqués.

16. modifications de température ou de chimie

17. Durant le fonctionnement nominal (variation de température dans le circuit) ou durant les transitoires d'arrêt/redémarrage (variations de tout les paramètres physico-chimiques : pH, température et redox).

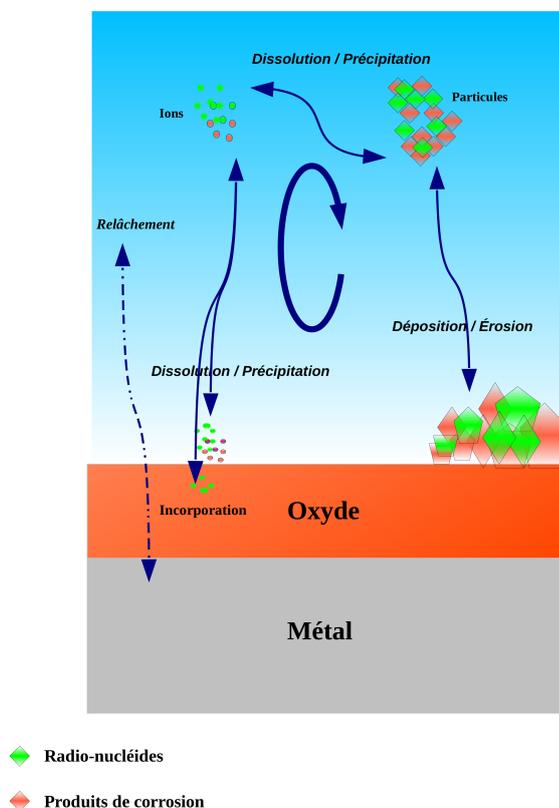


FIGURE 1.11 – Schéma permettant de visualiser les différents phénomènes chimiques et physiques de transfert/transport de matières entre une surface métallique et le fluide primaire en mouvement

Dissolution/précipitation :

Le transport réactif de la matière par dissolution/précipitation est influencé par la variation des conditions physico-chimiques du fluide primaire pendant le fonctionnement nominal et les phases transitoires. Par exemple, les études réalisées par différents auteurs [18, 17, 16, 27] ont mis en évidence l'effet de la concentration en dihydrogène dissous sur la solubilité des oxydes. Les résultats de simulation obtenus par le code PhreeqCEA [16] et représentés sur la Figure 1.12, montrent l'évolution de la solubilité des produits de corrosion¹⁸ formés à la surface des alliages 600 pour trois teneurs en dihydrogène dissous (17, 35 et 70 $\text{cm}^3 \cdot \text{kg}^{-1}$). Comme le montre cette figure, aux temps courts (environ 10 jours), une concentration élevée en dihydrogène diminue la solubilité des éléments chimiques étudiés (Ni et Fe). Néanmoins, l'effet de ce paramètre (concentration en dihydrogène dissous) est négligeable aux temps longs. Selon cette étude [16], la variation de la quantité de dihydrogène dissous ne devrait pas avoir un effet important sur la quantité de nickel transférée dans le fluide primaire par dissolution. Cette constatation n'est vérifiée que pour les GV ayant fonctionné déjà plusieurs années. Selon la Figure 1.12, l'évolution dans le temps de la concentration en produits de corrosion est ex-

18. L'épaisseur de la couche de produits de corrosion utilisée pour la simulation est de 5 nm, à $\text{pH} = 7,2$. Cette couche contient un oxyde mixte et du nickel métallique.

pliquée par le changement progressif de la composition de la couche d'oxyde mixte, soumise à la dissolution préférentielle de Ni et de Fe par rapport à Cr.

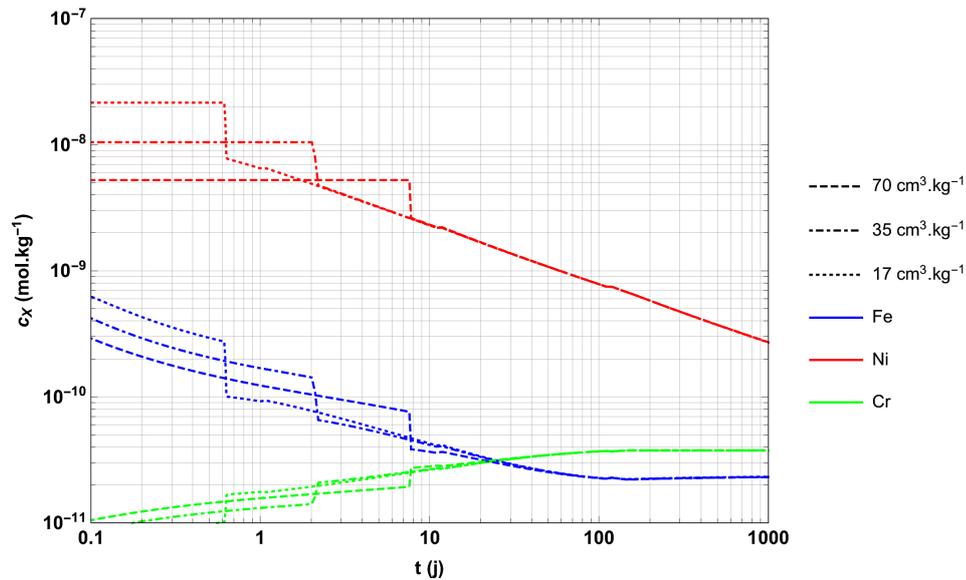


FIGURE 1.12 – Évolution de la composition de la phase aqueuse en fonction du temps en jours pour trois teneurs en dihydrogène ($70, 35$ et $17 \text{ cm}^2.\text{kg}^{-1}$) [16].

Déposition/érosion :

Dans le circuit primaire, le fluide est en circulation entre le cœur et le générateur de vapeur. L'écoulement est turbulent compte tenu de l'important débit du fluide caloporteur¹⁹. Ce dernier se trouve en contact direct et permanent avec les couches d'oxydes qui adhèrent aux parois des composants. Comme il a été indiqué précédemment (cf. paragraphe 1.2), l'oxydation des Inconels conduit à la formation d'une solution solide d'oxyde mixte $(\text{Ni, Fe})_1(\text{Fe, Cr})_2\text{O}_4$ avec une phase simple de nickel métallique. Les phénomènes de déposition ou d'érosion sont responsables d'un transfert des produits de corrosion entre les surfaces et le fluide. Ces transferts sont directement influencés par la thermohydraulique (débit et nature de l'écoulement), par la rugosité de la surface et par les propriétés physico-chimiques de l'interface [24].

La déposition des produits de corrosion sur les surfaces métalliques ou oxydées est régie par de nombreux phénomènes plus ou moins complexes mettant en jeu des forces de gravité, des forces électrostatiques, des forces d'interactions moléculaires, etc.

L'érosion correspond au phénomène mécanique d'arrachement de matière induisant une perte de masse de l'oxyde superficiel. Il est directement lié aux paramètres hydrodynamiques comme la vitesse d'écoulement, la géométrie des composants [28], mais aussi, des propriétés mécaniques des oxydes et de leurs états de surface. En effet, la vitesse d'écoulement du fluide est l'un des principaux paramètres

19. Débit nominal d'environ $18\,500 \text{ kg.s}^{-1}$, soit environ 16 s pour faire un tour de circuit.

régissant le coefficient de transfert de masse entre les surfaces et le fluide. Ce coefficient, caractérisé par le nombre de Reynolds, permet de décrire la nature de l'écoulement (laminaire, transitoire ou turbulent). Notons que la rugosité des surfaces et leurs géométries affectent également l'écoulement et donc l'érosion.

Relâchement :

Dans la littérature, les auteurs [24, 29, 30, 31] distinguent le phénomène de relâchement de la dissolution. Cette approche a été développée par Macdonald dans les années 1990 [29] pour décrire la corrosion. Dans cette étude, la dissolution de l'oxyde consiste à éliminer simultanément un cation et un anion de la surface de l'oxyde amenant à sa destruction partielle²⁰. Par contre, le "relâchement" d'un cation correspond à son éjection de la surface plane du film en laissant une lacune cationique qui peut diffuser dans le réseau cristallin de l'oxyde. Cette réaction de relâchement ne détruit pas l'oxyde et ne modifie pas son épaisseur. La Figure 1.13 résume ces deux processus. Notons que le concept de relâchement fait appel à des systèmes semi-infinis pour le métal et l'eau et suppose un écart à l'équilibre permanent entre l'eau et l'oxyde.

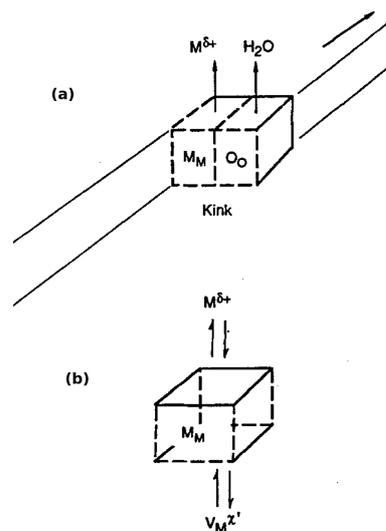


FIGURE 1.13 – Schéma adapté illustrant les deux réactions ayant lieu à l'interface externe, entre l'oxyde et l'eau. Processus (a), dissolution de l'oxyde, processus (b), relâchement des cations métalliques et création de lacunes à l'interface externe [29]

Selon le modèle de You [4, 16] qui se place au voisinage de l'équilibre et pas nécessairement dans le cas de systèmes semi-infinis, l'oxyde n'échange de la matière avec le fluide primaire que par des réactions de dissolution/précipitation. Dans cette approche, le relâchement n'existe pas.

En résumé, en étudiant ces différents mécanismes de transport réactif dans les circuits, différentes visions coexistent. Elles se résument par des approches thermodynamiques et/ou cinétiques.

20. L'éjection simultanée d'un anion et d'un cation crée un site vide de faible coordinence. Cela est à l'origine de la destruction de l'oxyde.

1.4 Récapitulatif du transport réactif de la matière dans le circuit primaire

Nous récapitulons avec la Figure 1.14, les différents phénomènes mécaniques (érosion et déposition) et chimiques (dissolution et précipitation) régissent le transport réactif de la matière dans le circuit primaire. Rappelons que les auteurs adoptent différentes approches pour expliquer le transport/transfert de la matière. La plupart des auteurs [24, 29, 30, 31] considèrent l'existence du phénomène de "relâchement" qui consiste à faire passer les cations métallique en solution. D'autres, ne font pas la distinction entre relâchement et dissolution [4, 16].

En résumé, c'est par ces différents phénomènes que la matière, y compris radioactive, est transportée dans le circuit primaire. La matière radioactive est responsable de la dosimétrie individuelle surtout pendant les arrêts de tranches. L'enjeu industriel consiste à minimiser l'impact de la radiochimie causée par le transport de nickel entre le générateur de vapeur et le cœur du réacteur. Pour maîtriser le terme source de cobalt radioactif, plusieurs stratégies ont été proposées :

- l'optimisation de la chimie pendant le fonctionnement nominal et les arrêts de tranches afin de minimiser la solubilité des produits de corrosion [32];
- l'injection de zinc dans le circuit primaire dans le but de stabiliser les spinelles formées à la surface des Inconels et pour minimiser la corrosion sous contrainte de ces alliages [1].

En parallèle à ces stratégies de contrôle et de diminution du terme source (nickel dissous), des stratégies de quantification du terme source sont aussi élaborées : la corrosion des inconels et le comportement des produits de corrosion formés (dissolution/précipitation, érosion, convection et activation) sont simulés à travers le développement de modèles théoriques. De nombreux modèles (majoritairement empiriques) ont aussi été élaborés [32] comme les codes : OSCAR [25], ACE, CRUDTRAN, DISER, MIGA-RT, RADTRAN et CANDU-AT.

Dans ce contexte, l'objectif principal de cette thèse s'inscrit dans le cadre du développement d'un modèle physique permettant de prévoir la quantité de nickel transféré dans le circuit. Cette modélisation consiste à décrire le comportement du système responsable de la quasi-totalité de nickel activé, c'est-à-dire la description du transport réactif dans le système couplé généralisé métal-oxyde-eau (MOE) présent sur la quasi totalité de l'installation nucléaire (voir Figure 1.14).

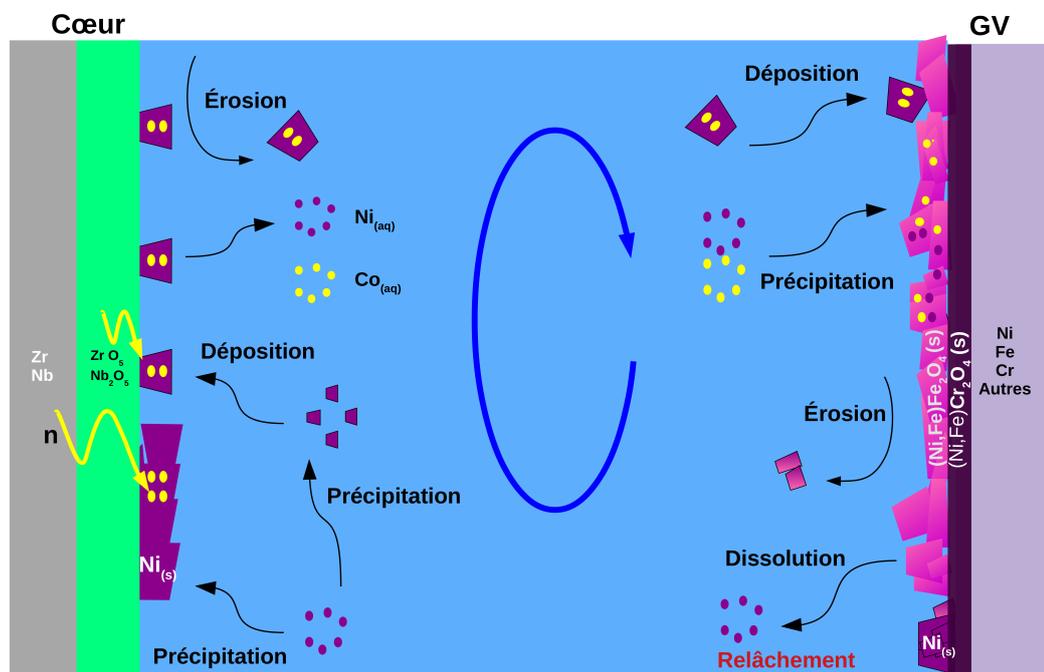


FIGURE 1.14 – Schéma récapitulatif des différents phénomènes chimiques et physiques, responsables du transport réactif de la matière dans le fluide primaire.

Pour notre étude, nous avons réduit la complexité du système réel multi-élémentaires à sa composante principale vis-à-vis de la contamination. Dans cette stratégie, c'est le système Ni/NiO/eau qui est choisi comme système modèle (modèle avec un seul élément chimique et donc avec un nombre restreint de paramètres).

La modélisation que nous allons proposer porte donc sur le nickel car il constitue la principale source de cobalt radioactif. De plus, les produits de corrosion déposés à la surface du cœur se présentent sous la forme de Ni et/ou de NiO en contact avec l'eau suivant les conditions physico-chimiques des REP. Le modèle visé doit être capable de décrire le phénomène d'oxydation du métal, la formation et la destruction de l'oxyde. Il devrait également décrire les différents modes de transferts entre le fluide et les surfaces en tenant compte de la physico-chimie rencontrée dans le circuit primaire. Ici, les phénomènes de dépôt, érosion, convection et activation des produits de corrosion ne sont pas traités.

Nous entendons par modélisation d'un système une représentation synthétique de la réalité qui repose sur des phénomènes physico-chimiques. Pour développer un modèle, il faut commencer par définir les hypothèses indispensables pour la mise en équations du système.

- Rappelons que nous cherchons à élaborer un modèle ayant quelques caractéristiques typiques :
- *généralisable* c'est-à-dire capable de fournir une représentation extrapolable en fonction des conditions physico-chimiques du circuit et du temps ;
 - *simplifié* pour diminuer le nombre de paramètres et faciliter la résolution ;
 - *quantifiable* c'est-à-dire capable d'exprimer les grandeurs de sortie en fonction de grandeurs

facilement mesurables ;

- *robuste* c'est-à-dire applicable à plusieurs situations thermochimiques rencontrées durant l'exploitation du réacteur ;
- *multi-chimique* c'est-à-dire qui permet de prendre en compte l'aspect cinétique et thermodynamique au niveau de la description finale du comportement du système.

Dans cette étude, nous ciblons le développement d'un modèle qui propose une description mixte, cinétique, électrochimique et thermodynamique pour étudier le comportement du système couplé **MOE**. En effet, la majorité des modèles, précédemment publiés, proposent une description cinétique, fondée sur un mécanisme élémentaire. Néanmoins, l'aspect thermodynamique n'est pas toujours pris en compte. Dans le chapitre suivant, nous expliquons en détails ces modèles d'oxydation des métaux, décrivant la croissance de couches d'oxydes en milieu gazeux et aqueux.

Chapitre 2

Synthèse bibliographique : modèles physiques de croissance de couches d'oxydes

Le phénomène d'oxydation des métaux/alliages a été largement décrit dans la littérature à travers des modèles cinétiques et plus rarement thermodynamiques. Les modèles cinétiques [29, 30, 31, 33] proposent des mécanismes élémentaires pour expliquer la croissance d'une couche d'oxyde. Ils se fondent sur l'approximation et la modélisation de l'étape cinétiquement limitante. Par contre, les modèles thermodynamiques [34, 35, 36, 4, 16] décrivent le comportement du système MOE par une approche purement thermodynamique, indépendante du chemin réactionnel choisi pour expliquer la formation de l'oxyde.

Dans notre étude, nous commençons par la présentation des modèles qui étudient l'oxydation des métaux en phase gazeuse [34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41] où la croissance de l'oxyde se fait par diffusion de la matière à l'état solide, *via* des défauts ponctuels. Nous traitons par la suite, les modèles décrivant l'oxydation aqueuse [29, 42, 43, 44, 30, 31, 33, 45, 46, 47, 48, 4, 16].

2.1 Oxydation en phase gazeuse

2.1.1 Modèle de Wagner (MW)

Le modèle physique de Wagner¹[36, 35, 34] s'intéresse à l'oxydation sèche des métaux purs et monocristallins. Il fait l'hypothèse que les réactions chimiques aux interfaces sont rapides et peuvent être considérées à l'équilibre (localement). Dans ce cas, la diffusion des espèces dans l'oxyde, à travers les défauts ponctuels prédominants, constitue l'étape cinétiquement limitante.

Les principales hypothèses du modèle de Wagner sont :

- l'oxyde est une mono-couche de composition proche de la stœchiométrie [13, 49];
- un équilibre local est atteint aux deux interfaces (considération thermodynamique);
- la diffusion des espèces à travers la couche d'oxyde est le seul processus limitant : elle est due au gradient de potentiel chimique;

1. quasiment le plus ancien modèle physique de l'oxydation d'un métal.

- le champ électrique est négligeable dans l'oxyde ;
- la migration des ions dans l'oxyde est indépendante de celle des électrons.

Dans ce modèle, la vitesse de croissance de l'oxyde donnée par (2.1), est considérée inversement proportionnelle à l'épaisseur du film, notée e .

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{k_p}{2e} \quad (2.1)$$

La résolution analytique de (2.1) conduit à une évolution de l'épaisseur de l'oxyde proportionnelle à $t^{1/2}$ comme indiqué dans (2.2). Il s'agit d'un modèle qui permet d'expliquer les lois cinétiques observées expérimentalement où la croissance de l'oxyde suit une loi parabolique en fonction du temps.

$$e^2 = k_p t \quad (2.2)$$

Bien que le modèle de Wagner représente le modèle de référence permettant de décrire le phénomène d'oxydation des métaux en phase gazeuse, cette théorie est fondée sur des hypothèses simplificatrices qui limitent son utilisation. En effet, le modèle ne prend pas en considération de nombreuses complexités liées aux systèmes réels et notamment la présence de défauts physiques (pores, joints de grains et dislocations) dans le film cristallin.

2.1.2 Modèle de Mott et Cabrera (MMC)

Le modèle de Mott et Cabrera [37, 38] décrit le phénomène d'oxydation sèche des métaux purs. Les auteurs supposent que les électrons issus de l'oxydation du métal peuvent passer dans la bande de conduction de l'oxyde² pour ioniser la couche d'oxygène adsorbée. Il s'agit d'un modèle qui s'intéresse aux premiers instants de croissance d'une couche d'oxyde fine et dont l'épaisseur est inférieure à 10 nm environ. Dans cette étude, il existe une épaisseur limite au dessus de laquelle la vitesse de croissance de l'oxyde est négligeable et l'application du modèle n'est plus valide.

Les auteurs proposent que la croissance de l'oxyde est pilotée par la diffusion des cations en position interstitielle ou à travers les lacunes cationiques. Ici, la cinétique est déterminée par la réaction de transfert de matière, à l'interface interne. Cette étape est assistée par le potentiel électrostatique interfacial [42] considéré comme important. Pour appliquer le modèle, les auteurs supposent que :

- le transfert des cations et leur diffusion sont assistés par le champ électrique intense, créé dans l'oxyde naissant ;
- le champ électrique est considéré constant [50] ;
- le potentiel électrostatique du film est constant (indépendant de l'épaisseur) ;
- la couche formée est électriquement isolante ;
- le système est monodimensionnel (dans l'axe perpendiculaire à la surface d'oxydation).

Bien que le modèle de Mott et Cabrera propose une description physique fondée sur des équations de transport, il est approprié de noter que cette théorie fait partie des modèles à champ fort qui permettent de ne décrire que l'oxyde naissant et non pas tout le système MOE [10]. Les limitations de ce modèle sont résumées comme suit :

2. Le transfert des électrons est effectué par effet tunnel ou par émission thermique

- le modèle propose un seul type de mécanisme de croissance (cationique) [30];
- il ne permet pas l'établissement d'un état stationnaire de l'épaisseur d'oxyde;
- c'est un modèle qui ne s'intéresse qu'à l'oxydation des métaux purs;
- c'est un modèle à champ fort qui ne décrit que les premiers instants de croissance d'une couche d'oxyde très fine.

Selon ce modèle, la vitesse de croissance du film se réduit à l'expression (2.3). Ici, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante dépend du potentiel électrostatique créé dans le film et supposé constant.

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \Omega N \nu \exp \left[\frac{-W + \left(\frac{q \alpha \phi_f}{2 e} \right)}{k_b T} \right] \quad (2.3)$$

Avec :

- N nombre d'ions par unité de surface (mol.m^{-2});
- ν fréquence d'attaque pour les sauts atomiques (s^{-1});
- Ω volume molaire de l'oxyde ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$);
- W barrière de potentiel pour l'injection du défaut (V);
- q charge élémentaire de l'électron (C);
- α longueur des sauts atomiques (m);
- ϕ_f potentiel électrostatique dans le film (V);
- t temps (s);
- e épaisseur du film (m);
- k_b constante de Boltzmann (eV.K^{-1});
- T température (K).

La résolution analytique de l'équation (2.3), par intégration par partie, donne une loi de croissance de type logarithmique inverse. Elle est donnée par l'expression (2.4). Les constantes C et D sont exprimées respectivement dans (2.5) et (2.6).

$$\frac{1}{e} = C - D \ln t \quad (2.4)$$

Avec;

$$C = \frac{2}{q \alpha \phi_f} \left(W - k_b T \ln \left[\frac{2 (W - 39 k_b T)^2 N \Omega \nu}{\phi_f \alpha q k_b T} \right] \right) \quad (2.5)$$

$$D = \frac{2 k_b T}{q \alpha \phi_f} \quad (2.6)$$

2.1.3 Modèle de Fehlner et Mott (MFM)

Le modèle de Fehlner et Mott [42, 39], développé en 1970, recombine le mécanisme d'échange de place entre les espèces et la migration sous champ électrique pour décrire la passivation des métaux.

Les auteurs supposent l'existence d'une étape préliminaire de croissance d'une couche d'oxyde dont l'épaisseur ne dépasse pas deux monocouches. Cette croissance, assistée par un mécanisme d'échange de place, est considérée rapide. Dans ce cadre, l'énergie d'activation croît linéairement avec l'épaisseur. Au-delà, l'épaississement du film est assuré par la migration des anions sous l'effet du champ électrique³. L'étape cinétiquement limitante est attribuée à la réaction de transfert des anions de l'environnement vers les sites interstitiels de l'oxyde.

Les hypothèses du modèle sont les suivantes :

- le transfert des anions à l'interface externe est assisté par le champ électrique supposé constant et indépendant de l'épaisseur ;
- l'énergie d'activation de l'étape limitante augmente linéairement avec l'épaisseur de l'oxyde ;
- la croissance du film est assurée par le transport des anions *via* les sites interstitiels ;
- le système est à une dimension.

Ce modèle présente les mêmes limitations que celles présentées précédemment dans le modèle de Mott et Cabrera. D'un point de vue physique, la description fournie par cette approche n'est pas correcte [30]. En effet, l'énergie d'activation de l'étape cinétiquement limitante (transfert des anions à l'interface externe) est indépendante du potentiel électrique à cette interface. Elle ne varie qu'avec l'épaisseur du film. En plus, le modèle suppose que le champ électrique est constant alors que, dans les conditions potentiostatiques, le champ défini par l'équation (2.7), ne peut pas être indépendant de l'épaisseur e . Il faut noter aussi que la croissance anionique *via* les sites interstitiels n'est pas évidente à cause de l'encombrement stérique qui limite la diffusion de ces espèces [30].

$$E = \frac{V}{e} \quad (2.7)$$

Avec

- V potentiel appliqué (V) ;
- e épaisseur du film (m) ;
- E champ électrique ($\text{V}\cdot\text{m}^{-1}$).

Dans ce modèle, la vitesse de croissance de l'oxyde est la même que celle proposée dans le modèle de Mott et Cabrera (2.3) sauf qu'ici, l'énergie d'activation W est exprimée dans (2.8). Ainsi, la nouvelle expression de la vitesse de croissance est donnée par (2.9) avec W^0 et μ deux constantes.

$$W = W^0 + \mu e \quad (2.8)$$

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \Omega N \nu \exp \left[\frac{-W^0 - \mu e + \left(\frac{q \alpha \phi_f}{2 e} \right)}{k_b T} \right] \quad (2.9)$$

La résolution analytique de (2.9) donne une loi de croissance de type logarithmique comme celle indiquée dans l'expression (2.10). Les deux constantes A et B sont exprimées respectivement dans (2.11) et (2.12)

$$e = A + B \ln(t + t_0) \quad (2.10)$$

3. le champ électrique est supposé constant et indépendant de l'épaisseur

$$A = \frac{k_b T}{\mu} \left[\ln \frac{\mu}{k_b T} + \ln (N \Omega \nu) - \frac{W^0}{k_b T} + \frac{q \alpha \phi_f}{2 k_b T e} \right] \quad (2.11)$$

$$B = \frac{k_b T}{\mu} \quad (2.12)$$

Les deux approches de Mott et Cabrera [37, 38] et de Fehlner et Mott [42] font parties des "modèles à champ fort". Elles sont incapables de prévoir le comportement du système à long terme. En plus, elles s'intéressent uniquement à l'oxydation sèche des métaux purs sans prendre en compte les effets du potentiel électrique aux interfaces [30].

2.1.4 Modèle de Fromhold-Cook (MFC)

Le modèle de Fromhold-Cook (MFC) décrit les premières étapes de l'oxydation sèche des métaux purs (de 0 à 20 nm). Dans cette approche, ce sont les cations et les électrons qui diffusent dans l'oxyde jusqu'à l'interface externe (ionisation de l'oxydant et croissance cationique de l'oxyde). Ici, l'auteur considère que la couche d'oxyde formée est continue et homogène : la présence de pores, de dislocations ou de joints de grains n'est pas prise en compte [51]. La particularité de ce modèle est qu'il repose sur le concept de couplage entre les courants ioniques et électriques [40, 41]. Dans le modèle MFC, le mécanisme de transport des électrons dans le système c'est-à-dire dans l'oxyde et aux interfaces, est également décrit. Lorsque la température est inférieure à 420 K, les électrons issus de l'oxydation du métal passent vers la bande de conduction de l'oxyde par effet tunnel. Lorsque l'épaisseur de l'oxyde dépasse 3 nm [52] et pour des températures plus élevées ($T > 420$ K), le transfert des électrons, à l'interface interne est assuré par émission thermo-ionique. La Figure 2.1 permet de visualiser le diagramme de bandes électroniques dans le système métal/oxyde/oxygène. Dans cette approche, les barrières de potentiels aux interfaces-interphases, notées respectivement χ_0 pour l'interface interne et χ_L pour l'interface externe sont prises en compte. Selon cette description électronique, un potentiel cinétique V_K peut apparaître à l'interface externe pour satisfaire la condition de couplage de courants⁴. Ce potentiel peut être positif ou négatif, en fonction de la nature de l'espèce chargée (cations ou électrons) et, détermine la cinétique de croissance du film passif.

4. conservation des charges électriques aux interfaces.

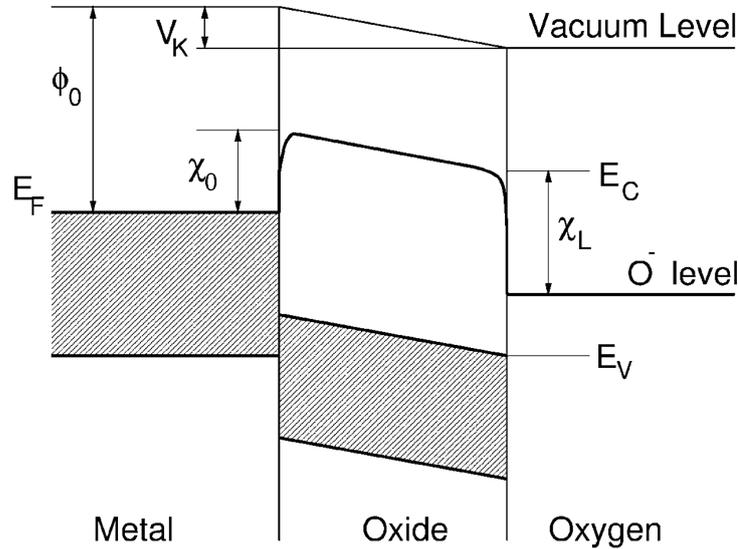


FIGURE 2.1 – Diagramme énergétique des électrons dans le système métal/oxyde/oxygène. E_F désigne l'énergie de Fermi dans le métal. ϕ_0 : travail de sortie d'un électron du métal. E_C et E_V représentent respectivement les énergies de la bande de conduction et de la bande de valence dans l'oxyde. χ_0 est la barrière de potentiel à l'interface interne, χ_L est la barrière de potentiel à l'interface externe et V_K est le potentiel électrostatique cinétique [51].

Le modèle **MFC** est appliqué pour décrire l'oxydation du fer à des températures entre 25 et 300° C [53, 52]. Selon [53], l'étape cinétiquement limitante est attribuée à la diffusion des ions ferriques à travers l'oxyde. Il faut noter que dans l'approche **MFC**, l'oxyde ne peut atteindre une épaisseur limite que lorsque le transport d'électrons par effet tunnel devient négligeable [51]. Cela a été vérifié par les travaux de Leibbrandt [53]. Néanmoins, ce modèle ne prend pas en compte l'influence de la température d'oxydation sur la variation de cette épaisseur limite.

2.2 Oxydation en phase aqueuse

2.2.1 Modèle des défauts ponctuels (MDP)

Le modèle de MacDonald [29, 42, 43, 44] représente le premier modèle qui traite l'oxydation électrochimique des métaux purs. Il s'agit d'une approche fondée sur la théorie de Wagner sauf qu'ici, la description microscopique du système introduit la notion de défauts ponctuels [29]. Les auteurs font l'approximation de l'état quasi stationnaire du système pour décrire la croissance du film. Dans ce cas, la variation de l'épaisseur est déterminée entre deux états stationnaires successifs. Selon ce modèle, la cinétique est déterminée par le transport des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels). La diffusion de ces espèces est pilotée par le champ électrostatique, supposé homogène dans le film passif.

Les auteurs supposent que :

- les réactions de formation ou de consommation des défauts ponctuels aux interfaces, sont à l'équilibre électrochimique ;
- l'oxyde croit par un mécanisme anionique ;
- la diffusion interstitielle ou lacunaire des cations est à l'origine du phénomène de relâchement du métal dans l'électrolyte ;
- la chute de potentiel à l'interface externe dépend du pH et du potentiel appliqué ;
- le champ électrique est supposé constant et fort (10^6 V.cm^{-1}). Il est considéré indépendant du potentiel appliqué ;
- le système est à une dimension.

Le modèle des défauts ponctuels (MDP) propose une description microscopique du mécanisme de croissance et de dissolution de l'oxyde à travers un ensemble d'équations élémentaires détaillées dans la Figure 2.2.

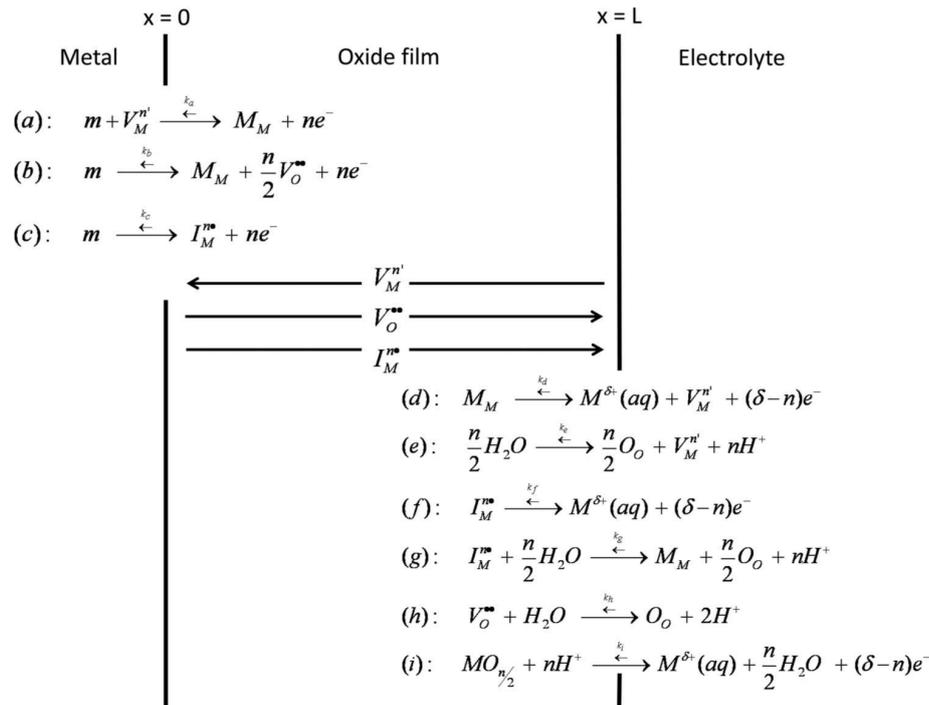


FIGURE 2.2 – Mécanisme proposé par le modèle MDP pour décrire les réactions de transfert et la diffusion des défauts ponctuels dans le système MOE [29, 44], la notation de Kröger-Vink est utilisée pour décrire les défauts ponctuels.

La croissance du film d'oxyde s'effectue à l'interface interne, à $x = 0$ selon la réaction (b). Au cours de cette dernière, les lacunes anioniques $V_O^{••}$ sont formées et transportées jusqu'à l'interface externe où elles vont être consommées selon la réaction (h). L'oxydation du métal et l'injection des cations métalliques dans les sites lacunaires de l'oxyde (réaction a) est à l'origine du relâchement de

ces derniers au niveau de l'interface externe (réaction d). La dissolution de l'oxyde (réaction i) se produit à l'interface externe. Les cations en positions interstitiels (réaction c) vont traverser l'oxyde pour être relâchés à l'interface externe.

Dans le modèle **MDP**, la cinétique est contrôlée par le transport des défauts ponctuels. Ce phénomène est assisté par le gradient de potentiel électrochimique. La description mathématique du modèle repose sur les expressions des flux donnés par la relation de Nernst-Planck (2.13).

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - D_i \frac{q_i F}{R T} c_i \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (2.13)$$

Avec,

- D_i diffusivité électrochimique de l'espèce i ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$);
- c_i concentration de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-3}$);
- J_i flux de diffusion de l'espèce i ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$);
- R constante des gaz parfaits ($\text{J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$);
- q_i charge de l'espèce i ;
- F constante de Faraday ($\text{C} \cdot \text{mol}^{-1}$);
- ϕ potentiel électrique (V);
- T température (K).

La croissance du film passif est pilotée par le transport des lacunes anioniques notées $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ selon Kröger–Vink (annexe 5), conduisant ainsi à une loi de croissance donnée par (2.14). Ici, A et B sont deux fonctions qui dépendent du potentiel appliqué, de la température et du pH .

$$\frac{\partial e}{\partial t} = \frac{A (B - 1)}{\exp\left[\frac{2 F e}{R T}\right] - 1} \quad (2.14)$$

La résolution analytique détermine l'épaisseur de l'oxyde, à l'état stationnaire. La loi de croissance obtenue est de type logarithmique comme celle obtenue dans le modèle de Fehlnner et Mott. Elle est donnée par la relation (2.15).

$$e = \frac{R T}{2 F} \left[\ln \frac{2 F A}{R T} (B - 1) + \ln t \right] \quad (2.15)$$

Bien que le modèle prenne en compte la variation du potentiel aux interfaces pour décrire la croissance de l'oxyde, il présente néanmoins des simplifications qui limitent son utilisation [10] :

- le champ électrique est constant dans l'oxyde;
- le modèle ne permet pas de décrire l'évolution du système pendant les états transitoires de croissance ou de dissolution de l'oxyde [30, 50];
- le modèle propose un seul type de mécanisme de croissance (anionique) [30];
- le modèle n'est pas applicable pour les alliages;
- les paramètres du modèle sont empiriques : l'application du modèle reste restreinte par rapport aux conditions expérimentales d'oxydation [31].

2.2.2 Modèle de conduction mixte (MCM)

Le modèle de conduction mixte est fondé sur la théorie des défauts ponctuels. Bojnov, propose un modèle cinétique pour étudier la corrosion des métaux et des alliages Ni – Cr [48], Fe – Cr [54, 47] et Ni – Fe – Cr [55], à faible et à haute températures [48, 54, 47, 54, 55]. Ici, l’auteur introduit le couplage entre le transport des charges ioniques et électroniques au sein de la couche d’oxyde. Dans ce modèle, les défauts ponctuels présents dans le film⁵, sont considérés comme des donneurs et des accepteurs d’électrons. Ils sont alors accompagnés par les défauts électroniques contribuant à la conductivité électrique du film protecteur. Comme pour le modèle des défauts ponctuels, précédemment décrit cf. § 2.2.1, ce modèle propose un schéma simplifié pour expliquer la croissance de l’oxyde à l’interface interne et la dissolution des cations métalliques à l’interface externe. La Figure 2.3 permet de visualiser les processus de transport des espèces chargées au sein de l’oxyde et leurs transferts aux interfaces.

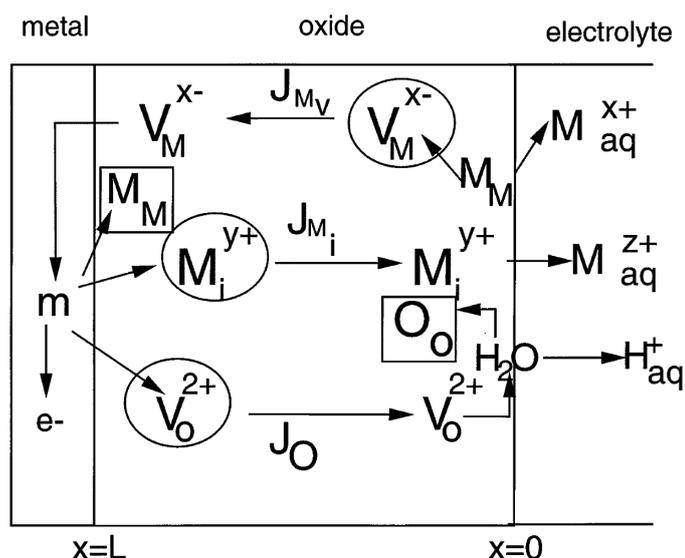


FIGURE 2.3 – Mécanisme proposé par le modèle MCM pour décrire les réactions de transfert aux interfaces et le transport des ions dans le système MOE, ici, la notation de Kröger-Vink est utilisée pour écrire les défauts ponctuels formés et consommés aux interfaces [47].

Dans le modèle MCM, le film est supposé formé à l’état stationnaire, loin de l’équilibre thermodynamique. Le transport des défauts ponctuels au sein de l’oxyde est assisté par le champ électrique, supposé homogène. Les hypothèses du modèle MCM, mentionnées ci-dessus, sont toutes issues du modèle des défauts ponctuels. En revanche, des différences majeures sont introduites :

5. Dans le modèle de conduction mixte (MCM), les défauts ponctuels présents sont les lacunes anioniques, cationiques et les cations en interstitiels.

- l'approximation d'un champ électrique fort est utilisée pour décrire le transport des particules chargées lorsque la température du système est faible (température ambiante). Dans ce cas, l'équation de transport est donnée par le flux des champs fort ;
- à haute température (entre 150 et 300 °C), le champ électrique est considéré comme faible et dans ces conditions, l'équation de transport est donnée par le flux de Nernst–Planck (2.13) ;
- la conductivité électrique locale varie linéairement en fonction de la concentration des défauts ioniques (couplage entre les propriétés ioniques et électroniques) [50] ;
- le champ électrique décroît quand l'épaisseur de l'oxyde augmente [47, 48, 50].

Bien que le modèle MCM [48] permet de prédire qualitativement la dépendance de la conductivité électrique du film en fonction du potentiel appliqué, il utilise néanmoins différentes hypothèses simplificatrices :

- la description du système électronique par la physico-chimie des semi-conducteurs n'est pas traitée ;
- le modèle ne décrit que les états stationnaires, loin de l'équilibre. L'évolution du système au cours du temps n'est pas étudiée ;
- le champ électrique est supposé homogène dans l'oxyde.

2.2.3 Modèle de transport continu (MTC)

Il s'agit d'un modèle fondé sur les défauts ponctuels. Ici, l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde, au cours du temps, est décrite. Krishnamurthy et *al* [45, 46] utilisent la théorie de la mécanique des milieux continus : ils considèrent que le système se présente sous la forme d'une masse continue. Les auteurs relient les bilans de flux des défauts à la vitesse des réactions interfaciales et au mouvement des limites du film. Ce modèle donne une description plus complète de la cinétique des réactions aux interfaces. Le modèle est fondé sur les hypothèses suivantes :

- le champ électrique varie inversement avec l'épaisseur ;
- le transport des espèces est unidimensionnel ;
- l'interface externe est fixe et l'interface interne croît avec une vitesse finie ;
- seules les lacunes régissent le transport dans l'oxyde (par diffusion et migration) ;
- initialement, le métal est recouvert d'une couche d'oxyde de quelques nanomètres.

Par rapport au modèle des défauts ponctuels, la principale amélioration apportée par ce modèle est la prise en compte de l'évolution de la croissance de l'oxyde au cours du temps. Néanmoins, le modèle présente quelques limitations :

- plusieurs paramètres n'ont pas de valeurs mesurables ;
- il ne prend pas en compte l'indépendance de la constante de vitesse avec le potentiel ;
- il ne considère pas l'effet de la distribution de charge d'espaces sur le potentiel dans le film (écart entre les résultats théoriques obtenus par le modèle et les résultats expérimentaux, lorsque les valeurs du potentiel appliqué sont faibles).

2.2.4 Modèle de Seyeux-Maurice-Marcus (MSMM)

Il s'agit d'un modèle généralisé qui propose un mécanisme d'oxydation des métaux et des alliages en étudiant les limitations des anciens modèles. Les auteurs [33, 30] considèrent que la force motrice de formation du film passif est la chute de potentiel dans le système ainsi que son évolution au cours du temps. Ce modèle permet d'étudier le comportement du système pendant les états transitoires. Le mécanisme de croissance proposé est de type anionique⁶. L'étape cinétiquement limitante dans le modèle de Seyeux-Maurice-Marcus (MSMM) est la diffusion des défauts ponctuels (lacunes et interstitiels / anioniques et cationiques) à travers la couche passive. Le transport de ces espèces est lié aux gradients de concentrations et de potentiel électrique. Ainsi, le flux de transport est donné par l'équation de Nernst-Planck (2.13).

Pour construire le modèle, les auteurs font les hypothèses suivantes :

- le potentiel à l'interface interne, entre le métal et le film est supposé constant durant la croissance de l'oxyde ;
- la chute de potentiel dans l'oxyde est linéaire (pas d'excès de charge dans le film) ;
- le potentiel à l'interface externe dépend du pH de la solution et de l'épaisseur du film ;
- le potentiel à l'interface externe est déterminé par l'équation de Nernst, à l'état stationnaire ;
- le champ électrique dans l'oxyde varie en fonction de son épaisseur ;
- les profils de concentrations des espèces sont linéaires ;
- le milieu aqueux est considéré comme semi infini : il n'y a pas de saturation en élément d'alliages (Fe et Ni dans ce cas).

Le modèle de MSMM utilise des hypothèses simplificatrices qui limitent son application :

- le profil de potentiel dans le film est linéaire [31] ;
- la thermodynamique n'est pas prise en compte pour décrire la formation ou la destruction de l'oxyde ;
- les cations Fe^{3+} et Ni^{2+} sont relâchés dans le milieu aqueux et ne participent pas à la formation de l'oxyde, contrairement aux cations Cr^{3+} [10].

2.2.4.1 Réactions interfaciales

La description du comportement du système MOE est fondée sur la théorie des défauts ponctuels. Les réactions élémentaires proposées sont données dans la Figure 2.4. Dans ce modèle, une couche de chromine Cr_2O_3 se forme préférentiellement à la surface du métal par un mécanisme mixte : anionique (réaction 1) et cationique (réactions 9 et 10). Les cations de Ni et Fe, en positions normales ou interstitielles sont relâchés à l'interface externe selon les réactions (11), (12), (13) et (14). La réaction de consommation des lacunes anioniques par l'eau est décrite par (8).

6. croissance anionique : *via* le transport des lacunes anioniques

	Metal/Oxide interface	Oxide/Electrolyte interface
Cr	1) $Cr _{alloy} \xrightarrow{\leftarrow} M_{Cr} + \frac{3}{2}V_{Cr}^{2+} + 3e^{-}$ 2) $Cr _{alloy} + V_{Cr}^{2+} \xrightarrow{\leftarrow} M_{Cr} + 3e^{-}$ 3) $Cr _{alloy} \xrightarrow{\leftarrow} I_{Cr}^{2+} + 3e^{-}$	8) $V_{Cr}^{2+} + H_2O \xrightarrow{\leftarrow} O_2 + 2H^{+}$ 9) $M_{Cr} + \frac{3}{2}H_2O \xrightarrow{\leftarrow} \frac{3}{2}O_2 + M_{Cr} + V_{Cr}^{2+} + 3H^{+}$ 10) $I_{Cr}^{2+} + \frac{3}{2}H_2O \xrightarrow{\leftarrow} \frac{3}{2}O_2 + M_{Cr} + 3H^{+}$
Fe	4) $Fe _{alloy} + V_{Cr}^{2+} \xrightarrow{\leftarrow} M_{Fe} + 3e^{-}$ 5) $Fe _{alloy} \xrightarrow{\leftarrow} I_{Fe}^{2+} + 3e^{-}$	11) $M_{Fe} \xrightarrow{\leftarrow} V_{Cr}^{2+} + Fe^{3+}$ 12) $I_{Fe}^{2+} \xrightarrow{\leftarrow} Fe^{3+}$
Ni	6) $Ni _{alloy} + \frac{2}{3}V_{Cr}^{2+} \xrightarrow{\leftarrow} M_{Ni} + 2e^{-}$ 7) $Ni _{alloy} \xrightarrow{\leftarrow} I_{Ni}^{2+} + 2e^{-}$	13) $M_{Ni} \xrightarrow{\leftarrow} \frac{2}{3}V_{Cr}^{2+} + Ni^{2+}$ 14) $I_{Ni}^{2+} \xrightarrow{\leftarrow} Ni^{2+}$

FIGURE 2.4 – Les différentes réactions interfaciales proposées par le modèle *MSMM* [30].

2.2.4.2 Profil de potentiel

La chute de potentiel dans le système *MOE* est la somme des potentiels aux interfaces⁷ et au sein de la couche d'oxyde⁸. A l'état stationnaire, le potentiel est exprimé par (2.16). La distribution du potentiel électrique pendant les états transitoires et stationnaires est décrite dans la Figure 2.5.

$$V = \phi_{m/f} + \phi_f + \phi_{f/s} \quad (2.16)$$

Avec :

V différence de potentiel entre l'alliage et la solution (V)

$\phi_{m/f}$ chute de potentiel à l'interface interne, entre le métal et le film (V)

ϕ_f chute de potentiel dans le film (V)

$\phi_{f/s}$ chute de potentiel à l'interface externe, entre le film et la solution (V)

Suite à une variation de la chimie de l'électrolyte ou de la température, un état stationnaire pour lequel le film a une épaisseur X_i (cf. § Figure 2.5) est déstabilisé. Ainsi, les potentiels dépendants de l'épaisseur, varient au cours du temps jusqu'à l'obtention d'un autre état stationnaire. Pendant les états transitoires, la différence de potentiel ΔV à l'interface externe fait augmenter le champ électrique, responsable de l'oxydation du métal à l'interface interne *m/f*.

7. Les potentiels aux interfaces contrôlent les réactions de transfert

8. Le potentiel dans l'oxyde contrôle en partie le transport des défauts

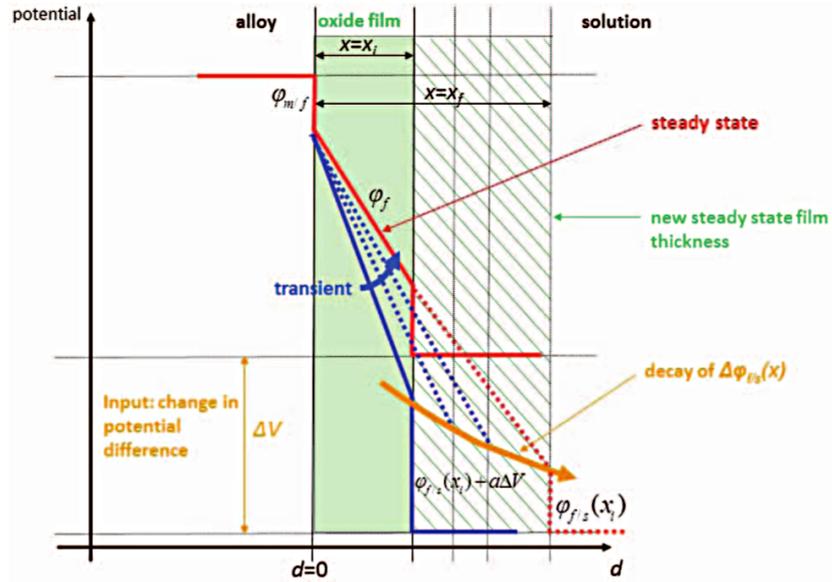


FIGURE 2.5 – Schéma décrivant l'évolution du potentiel pendant les états transitoires [30].

En supposant que le champ électrique est homogène, l'expression du flux correspond à celle de Macdonald sauf qu'ici, les expressions des potentiels sont différentes. Les potentiels dépendent de l'épaisseur de l'oxyde. Ici, la loi de croissance est alors donnée par l'équation (2.17) où P et Q sont deux fonctions qui dépendent des paramètres du modèle (coefficients de diffusion des particules chargées, concentrations interfaciales des interstitielles et des lacunes de chrome, la chute de potentiel dans l'oxyde et les charges élémentaires des espèces).

$$\frac{\partial x}{\partial t} = \left(\frac{P + Q \exp\left(\frac{-x}{x_d}\right)}{x} \right) \quad (2.17)$$

Avec :

x l'épaisseur du film (m)

x_d épaisseur de référence utilisée dans le modèle (m)

La résolution analytique de l'équation décrivant la cinétique de croissance, lorsque le film est trop mince (2.18), ou trop épais (2.19) est déterminée en faisant des simplifications. La loi obtenue est de type parabolique dans ces deux cas extrêmes. Pour traiter le cas général, une résolution numérique, par exemple par la méthode de Runge Kutta, est généralement nécessaire [33].

$$x(t) = \sqrt{[P + Q] t} \quad (2.18)$$

$$x(t) = \sqrt{P t} \quad (2.19)$$

Ce modèle a été appliqué sur des alliages 690 oxydés à haute température et dans un milieu aqueux. La variation de l'épaisseur dans ce dernier cas est alors représentée dans la Figure 2.6. Ici, le

modèle permet d'ajuster les données expérimentales obtenues sur ces alliages.

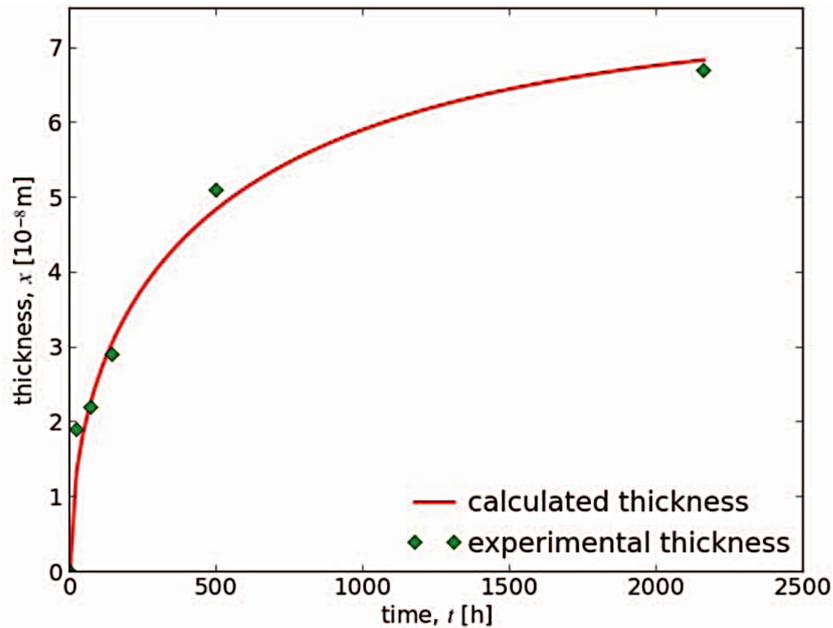


FIGURE 2.6 – Schéma décrivant l'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde en fonction du temps avec ajustement des données expérimentales, à $\text{pH} = 7.2$ et $T = 603\text{K}$ [33].

2.2.4.3 Relâchement de la matière

Le modèle de **MSMM** considère que les cations de Ni et Fe sont relâchés à l'interface externe. Ils ne participent pas à la formation de l'oxyde. Ici, le milieu aqueux est considéré comme semi-infini et homogène. Dans ces conditions, la limite de solubilité de ces espèces n'est donc jamais atteinte. Rappelons que dans les réacteurs nucléaires, il a été montré (cf. § 1.2), que la couche d'oxyde externe se forme par précipitation des cations métalliques de Ni et Fe. Ici, le modèle **MSMM** ne décrit pas les réactions de précipitation de ces cations à l'interface externe. La thermodynamique n'est donc pas prise en compte.

2.2.5 Diffusion Poisson Coupled Model (DPCM)

C'est un modèle électrochimique qui décrit la croissance d'une couche d'oxyde sur un métal déjà passivé. Bataillon et *al* [31] se fondent sur la théorie des défauts ponctuels pour expliquer la cinétique de croissance d'une couche de type spinelle. Dans le cas de Diffusion Poisson Coupled Model (**DPCM**), le potentiel est calculé explicitement. Le modèle comporte trois sous modèles qui sont couplés entre eux :

- un sous modèle électrostatique qui décrit la distribution du potentiel électrique dans le système MOE;
- un sous modèle cinétique qui implique l'équation de Nernst Planck⁹ et la deuxième loi de Fick¹⁰ pour calculer la densité de charge dans l'oxyde;
- un sous modèle de déplacement des interfaces du film par les réactions de croissance et de dissolution de l'oxyde formé.

La description du système est fondée sur les hypothèses suivantes :

- les porteurs de charges sont créés et consommés aux interfaces : réactions à l'équilibre électrochimique sauf celle de la dissolution;
- les champs locaux créés aux interfaces sont donnés par la loi de Gauss;
- la modélisation des charges surfaciques est fondée sur le modèle d'Helmholtz¹¹;
- le flux de chaque porteur de charges dans le film est considéré indépendant des autres espèces;
- les deux interfaces peuvent être mobiles;
- la concentration des lacunes métalliques dans l'alliage est constante;
- l'échange électronique à l'interface interne se fait par émission thermoélectronique (épaisseur de l'oxyde est supérieure à 2 nm);
- le modèle prend en compte l'effet de la zone de charge d'espace sur le potentiel électrique.

Le modèle de Bataillon est appliqué en particulier pour étudier l'oxydation du fer dans un milieu anaérobie dans une solution neutre ou légèrement alcaline. Les réactions aux interfaces sont données sur la Figure 2.7. L'oxydation du métal et la formation de l'oxyde se font à l'interface interne. La dissolution de l'oxyde est considérée irréversible.

2.2.5.1 Profil de potentiel

Le potentiel électrique dans ce modèle est décrit par l'équation de Poisson avec les deux conditions de bords données par la loi de Gauss et exprimées en fonction de la capacitance d'Helmholtz et du potentiel de charge nulle. Dans la couche d'oxyde, l'effet de la zone de charge d'espace sur le potentiel électrique est pris en compte, cf. § Figure 2.8.

2.2.5.2 Loi de croissance

La cinétique dans ce modèle est contrôlée par la diffusion des lacunes anioniques, sous l'effet du gradient de potentiel électrochimique. Le flux est donné par l'équation de Nernst-Planck (2.13) et la loi de croissance est exprimée par (2.20) où Ω_{Fe} est le volume molaire du fer ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), X_1 est la position de l'interface interne (m) et $J_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}(X_1)$ est le flux de production de lacunes anioniques à l'interface interne ($\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$).

$$\frac{1}{\Omega_{\text{Fe}}} \frac{\partial X_1}{\partial t} = -4J_{V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}}(X_1) \quad (2.20)$$

9. L'équation de Nernst Planck permet d'exprimer les flux des espèces en mouvement en fonction du gradient de potentiel électrochimique

10. La deuxième loi de Fick permet d'exprimer le profil de concentration de chaque porteur de charges

11. La description des interfaces par le modèle d'Helmholtz sera traitée en détail dans le chapitre suivant

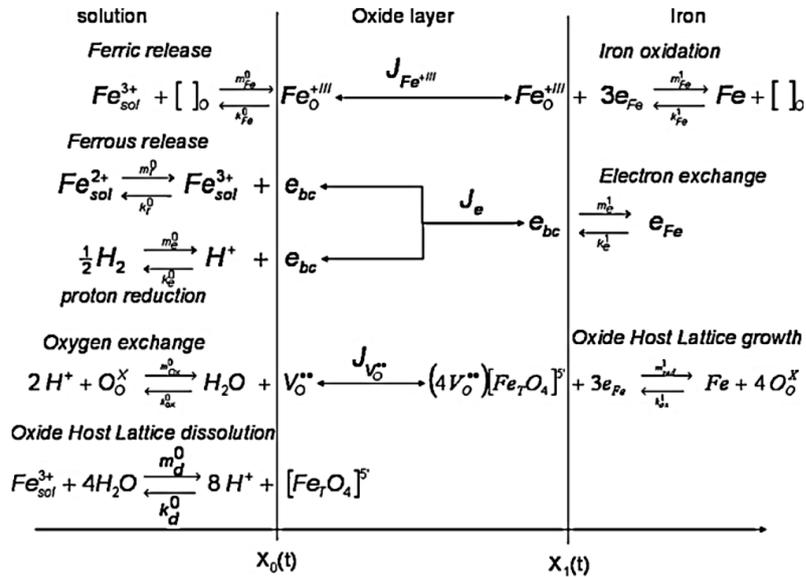


FIGURE 2.7 – Schéma proposé par le modèle de Bataillon et décrivant les réactions de transfert et le transport des espèces chargées dans le système MOE [31].

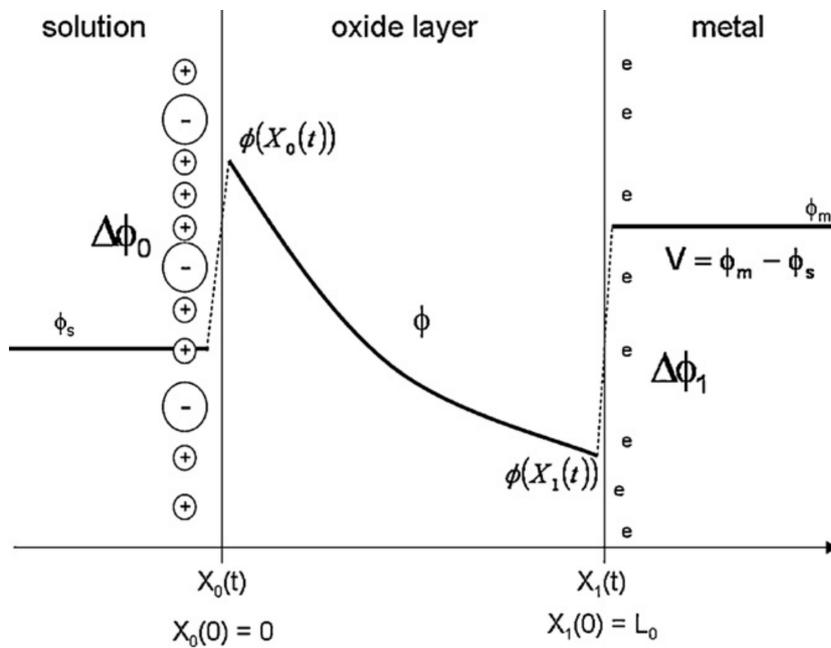


FIGURE 2.8 – Distribution du potentiel électrique dans le système MOE [31].

2.2.5.3 Résolution mathématique

Le modèle **DPCM** est décrit par un ensemble d'équations différentielles du second ordre. Les conditions aux limites obtenues sont de type Robin ¹². En 2012, une résolution numérique du modèle, par la méthode d'Euler implicite, a été publiée [56]. Les résultats de simulations convergent vers une solution stationnaire. En 2014, une première approche analytique a été proposée pour décrire le modèle **DPCM** au voisinage de l'équilibre électrochimique [57]. Cette description permet de réduire de moitié le nombre de paramètres cinétiques. Les résultats obtenus par cette approche ont été ensuite comparés avec ceux donnés par le code Calipso ¹³. Cette comparaison a montré la validité de cette approche analytique décrivant le système à l'équilibre électrochimique.

Malgré la description satisfaisante de la distribution de potentiel dans le système, le modèle présente quelques limitations listées ci-dessous :

- la résolution mathématique des équations du modèle est complexe. Des approches simplificatrices ont été proposées pour avoir une résolution analytique ;
- le modèle ne s'applique qu'au fer pur.

2.2.6 Modèle de You (MY)

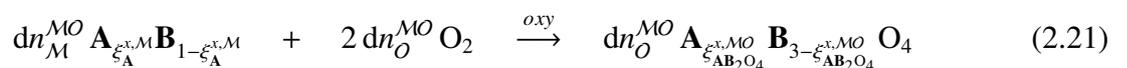
Tous les modèles présentés ci-dessus sont des modèles cinétiques et électrochimiques qui proposent un schéma réactionnel fondé sur une description microscopique. La cinétique repose sur la modélisation de l'étape la plus lente qui peut être soit le transfert des défauts ponctuels aux interfaces ou le transport de ces espèces chargées au sein de la couche d'oxyde. Par contre, le modèle de You [4, 16], fondé sur la théorie de Wagner, propose une description purement thermodynamique pour étudier le comportement du système couplé **MOE**.

Le modèle de You, appliqué dans les conditions physico-chimiques des **REP**, se présente sous forme d'équations différentielles qui permettent de prévoir :

- la composition chimique des oxydes formés à la surface des alliages à base de nickel ;
- la quantité de matière relâchée dans le milieu aqueux ;
- l'évolution de l'épaisseur de l'oxyde en fonction du temps ;
- la vitesse de corrosion.

Les réactions de transfert de matière aux interfaces peuvent être considérées comme étant des réactions d'apport et/ou de perte de l'oxyde. Ces deux processus sont détaillés sur la Figure 2.9.

À l'interface interne, l'apport de l'oxyde est assuré par l'oxydation de $dn_{\mathcal{M}}^{MO}$ moles de l'alliage $\mathbf{A}_{\xi_A^{x,M}} \mathbf{B}_{1-\xi_A^{x,M}}$. Ici, A et B sont deux éléments de l'alliage métallique où A est un élément chimique divalent et B est un élément chimique divalent ou trivalent. Selon (2.21), cette réaction conduit à la formation de $dn_{\mathcal{O}}^{MO}$ moles de $\mathbf{A}_{\xi_{AB_2O_4}^{x,MO}} \mathbf{B}_{3-\xi_{AB_2O_4}^{x,MO}} \mathbf{O}_4$.



12. Les conditions limites de Robin combine les conditions de Dirichlet (valeur imposée sur la frontière du système) et de Newmann (valeurs des dérivées imposées sur la frontière du système)

13. Code pour la résolution numérique du modèle **DPCM**.

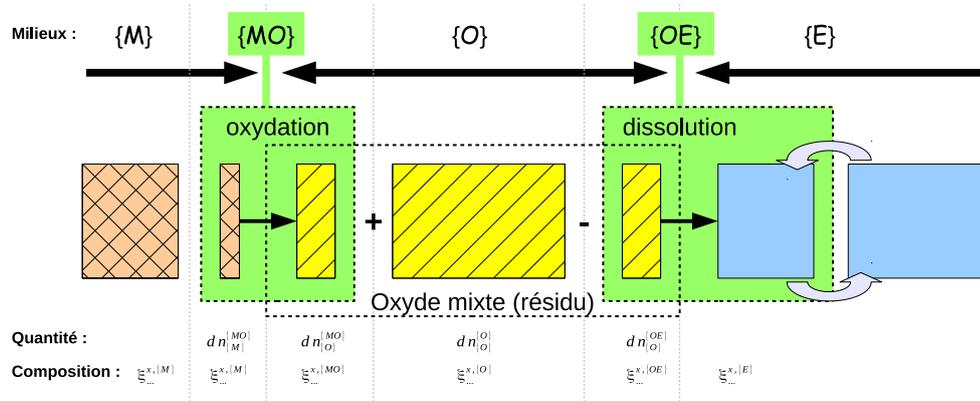
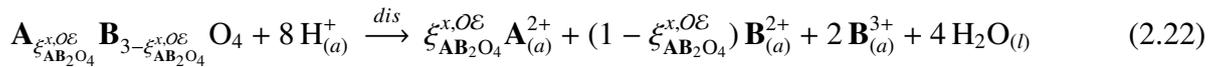


FIGURE 2.9 – Description des processus de formation et de dissolution/précipitation de l'oxyde [4].

À l'interface externe, la perte ou le gain de l'oxyde est assurée par les phénomènes de dissolution/précipitation. L'équation de dissolution de l'oxyde est donnée par (2.22)



Ce modèle permet également de déterminer la quantité de matière relâchée dans le fluide primaire. Le flux de relâchement de l'élément A, dans la phase aqueuse, est donné par l'équation (2.23). Dans cette description, le flux est exprimé en fonction de grandeurs thermodynamiques. Nous parlons de la composition chimique d'équilibre, notée $\xi_{A,eq}^{x,\mathcal{E}}$. Dans le fluide primaire, cette grandeur ne dépend que de la température alors que la concentration en A dans le fluide $\xi_A^{x,\mathcal{E}}$ dépend de T , du pH et des conditions particulières de fonctionnement du circuit.

$$J_A^{OE} = \xi_{\mathbf{AB}_2\mathbf{O}_4}^{x,O} k_A^{\mathbf{AB}_2\mathbf{O}_4} \left(\xi_{A,eq}^{x,\mathcal{E}} - \xi_A^{x,\mathcal{E}} \right) \quad (2.23)$$

Avec :

- J_A^{OE} flux de relâchement de l'élément A ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$);
- $k^{\mathbf{AB}_2\mathbf{O}_4}$ constante cinétique ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$).

Dans ce modèle, la diffusion de l'oxydant est pilotée par le gradient de potentiel chimique dans le film. Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes :

- la composition de l'alliage est connue et invariante;
- la réaction d'oxydation à l'interface interne est congruente;
- les trois phases du système sont monophasiques (ceci entraîne des contraintes sur la composition de l'alliage) [4];
- la concentration de l'espèce oxydante à l'interface externe est constante;
- la concentration de l'espèce oxydante à l'interface interne est nulle;
- le film passif naissant peut être un oxyde simple ou une solution solide.

La première version du modèle de You [4] permet d'étudier le comportement du système (Fe,Ni)/oxyde/Eau dans les conditions physico-chimiques des REP. L'évolution de l'épaisseur de la couche d'oxyde est

représentée sur la Figures 2.10. La vitesse de corrosion du métal, à son tour est schématisée dans 2.11. À partir de ces courbes, l'épaisseur de l'oxyde et la vitesse de corrosion atteignent des valeurs stationnaires après quelques années.

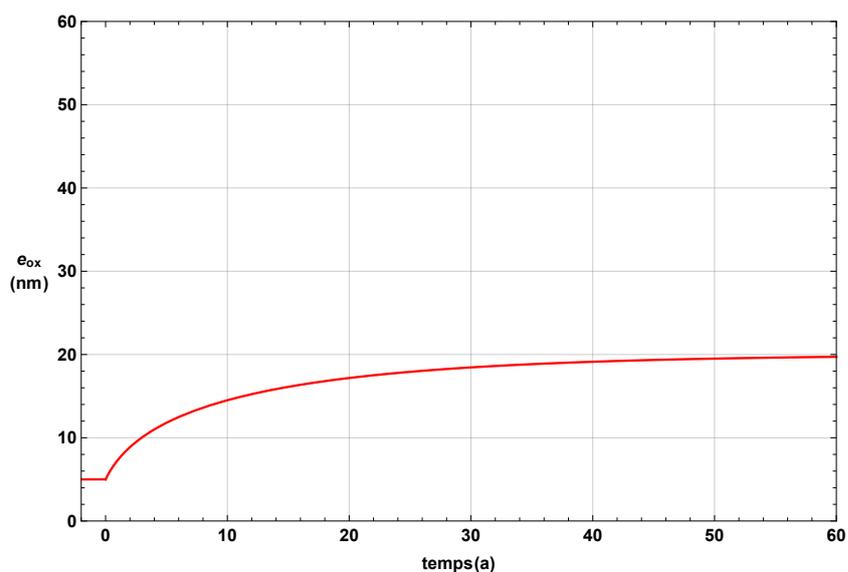


FIGURE 2.10 – Évolution en fonction du temps de l'épaisseur du film passif e_{ox} dans le cas où la dissolution de l'oxyde est prise en compte [4].

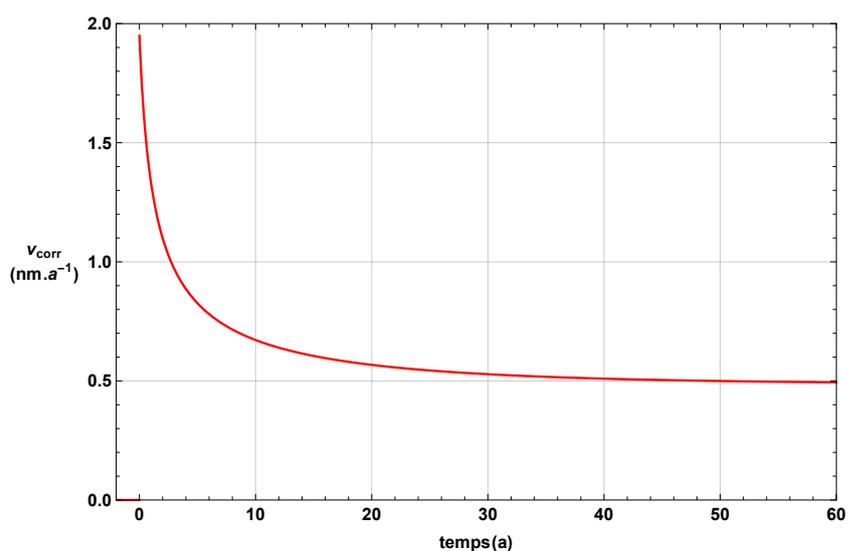


FIGURE 2.11 – Évolution de la vitesse de corrosion V_{corr} de l'alliage dans le cas où la dissolution de l'oxyde est prise en compte [4].

Dans la deuxième version du modèle de You [16], il y a une évolution du modèle MOE [4] avec la levée de l'hypothèse sur la composition du métal et la présence d'oxydes polyphasiques.

Malgré le fait que les paramètres du modèle soient tous mesurables et que les résultats de simulation obtenus soient cohérents avec le comportement observé en REP à temps long, le modèle peut être amélioré en considérant plus en détail l'approche cinétique au niveau de la modélisation. Par ailleurs, il néglige la présence de défauts physiques (porosités, fissures) dans le réseau cristallin comme tous les autres modèles détaillés dans ce paragraphe.

2.3 Résumé

L'objectif de cette étude bibliographique est de présenter les modèles existants dans la littérature décrivant le phénomène d'oxydation des métaux et alliages, en phase gazeuse et aqueuse, à relativement basse température pour une couche d'oxyde unique présentant une croissance et éventuellement une dissolution. Dans ces modèles, la diffusion des espèces dans l'oxyde naissant a lieu à l'état solide, à travers les défauts ponctuels [29, 42, 43, 30, 33, 31].

Le modèle de Wagner [35, 34, 36] représente le point de départ par rapport auquel les autres modèles sont construits. Certes, les modèles cinétiques/électrochimiques [29, 42, 43, 30, 33, 31] permettent de fournir une bonne description physique, micro et macroscopique du phénomène d'oxydation, néanmoins ils ne prennent pas en compte de façon satisfaisante les aspects thermodynamiques. De la même façon, les modèles thermodynamiques [4, 16] ne considèrent pas l'aspect cinétique du phénomène de formation/destruction de l'oxyde.

Il ressort de cette étude bibliographique que la modélisation des systèmes MOE devra s'inspirer des modèles cinétiques [29, 42, 43, 44, 30, 33], thermodynamiques [35, 34, 36, 4, 16] et physiques/-électrochimiques comme "Diffusion Poisson Coupled Model" (DPCM) [31, 56, 57, 58] notamment pour le potentiel électrique. Les modèles des champs forts [37] ne peuvent pas être appliqués puisqu'ils sont incapables de prévoir le comportement du système MOE à long terme.

Des considérations microscopiques et macroscopiques seront également nécessaires pour proposer un mécanisme "général" applicable à différentes situations : corrosion sèche ou aqueuse.

Chapitre 3

Élaboration du modèle Électro-Thermo-Cinétique (ELTHECI) décrivant le comportement du système couplé Métal/Oxyde/Électrolyte

L'objectif de ce chapitre est d'élaborer un modèle dit Électro-Thermo-Cinétique (ELTHECI) qui permet de décrire mathématiquement les équations couplées de transport et de réactions des électrons et des espèces chimiques dans un système Métal/Oxyde/Électrolyte.

Il doit décrire la cinétique de croissance, la dissolution et la précipitation d'un film passif sur un métal pur. La modélisation cinétique sera fondée sur la théorie des défauts ponctuels [29, 42, 44, 59] proposant ainsi un mécanisme élémentaire pour décrire l'oxydation électrochimique du métal.

Le modèle traitera également la dissolution de la couche d'oxyde formée. Dans ce cadre, l'aspect thermodynamique doit être pris en compte pour compléter la description du système puisque la solubilité de l'oxyde dans l'eau dépend de la thermodynamique. Ici, nous utiliserons les modèles thermodynamiques de You [4, 16] pour coupler les deux approches thermodynamique et cinétique (thermo-cinétique) [60].

Concernant la partie électrostatique, nous nous inspirerons des modèles DPCM [31] et Battaglia et Newman [61]. En effet, la distribution du potentiel électrostatique dans le système sera obtenue par la résolution de l'équation de Poisson comme dans ces travaux [62, 61, 31, 63] excepté qu'ici, nous ne prendrons pas en compte la présence de charges d'espace dans l'oxyde. Ainsi, il sera déterminé à travers l'équation de Poisson homogène¹ avec les conditions de bords données par la loi de Gauss, la capacitance d'Helmholtz et le potentiel de charge nulle.

3.1 Approche macroscopique et physique

Dans le système MOE, le substrat métallique et la phase aqueuse sont considérés comme des systèmes semi-infinis. Dans ce cadre, le modèle est à une dimension. La Figure 3.1 permet de visualiser

1. Poisson homogène appelée aussi équation de Laplace : $\nabla^2 \phi = 0$.

les différents phénomènes, physique (diffusion des particules chargées dans l'oxyde) et chimiques (réactions aux interfaces inter-phases), impliqués dans le système.

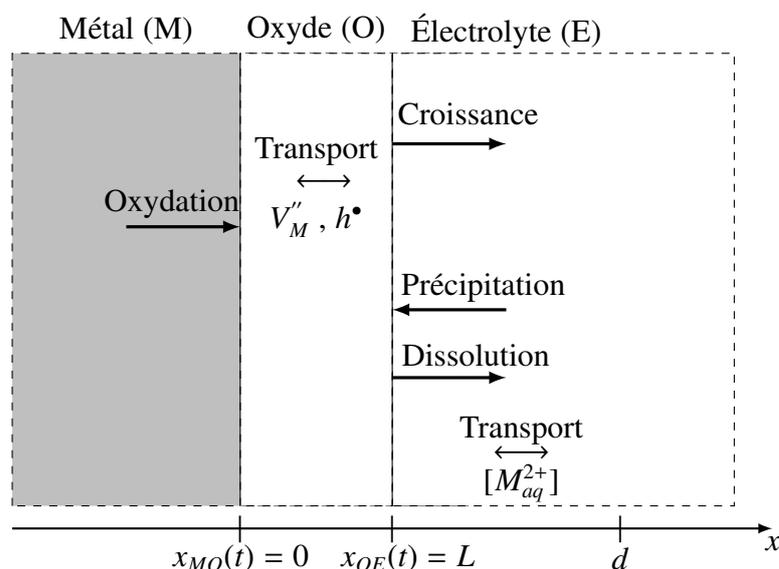


FIGURE 3.1 – Schéma descriptif du comportement du système couplé Métal/Oxyde/Électrolyte à un instant t . d : épaisseur de la couche limite de diffusion ; L : épaisseur stationnaire de l'oxyde.

Dans le modèle, il existe deux interfaces. La première, entre le métal et l'oxyde est prise comme référence dans l'espace. La seconde, qui est mobile, se situe entre l'oxyde et la solution aqueuse. Les réactions chimiques de transfert de matière à travers ces deux interfaces sont illustrées dans la Figure 3.1.

À l'interface interne, le métal s'oxyde. À l'interface externe, l'oxyde croît par un mécanisme cationique. Ici, nous considérons que les défauts ponctuels majoritairement présents sont les lacunes cationiques, notées selon Kröger-Vink (annexe 5) V_M'' . Les porteurs de charges électroniques, les trous h^\bullet (de charge positive) sont aussi insérés dans l'oxyde pour combler la charge négative portée par les lacunes métalliques V_M'' . Le transport des porteurs de charges V_M'' et h^\bullet est piloté par le gradient de potentiel électrochimique, donné par le flux de Nernst-Planck (2.13).

Comme l'oxyde se trouve en contact direct avec la solution, en fonction des conditions thermiques, chimiques et hydrauliques, l'oxyde peut se dissoudre et/ou précipiter. Le transport de matière dans la phase aqueuse n'est étudié que dans la couche limite de diffusion, notée d . Ici, les espèces dissoutes M_{aq}^{2+} sont supposées être transportées uniquement par diffusion. En effet, nous supposons que le fluide est homogène en composition loin de l'interface oxyde/eau.

Dans le système MOE, la modélisation passe par le traitement des deux sous-systèmes cationique et électronique, au sein de la couche d'oxyde.

3.2 Approche microscopique et description du mécanisme réactionnel

La modélisation cinétique du comportement du système MOE se fonde sur l'approximation d'un mécanisme élémentaire qui décrit les différentes étapes électrochimiques. Dans ce cadre, la cinétique de croissance de l'oxyde constitue un processus qui combine les réactions chimiques de transfert de matière et de charges aux interfaces. Elle inclut également le transport de ces particules chargées au sein de l'oxyde.

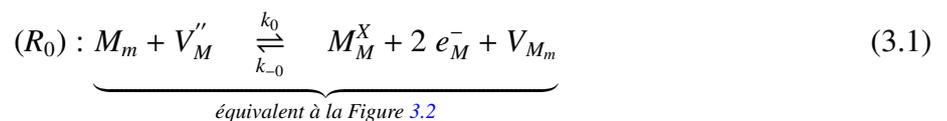
Dans cette étude, la description microscopique du mécanisme est fondée sur la théorie des défauts ponctuels. La notation Kröger–Vink (annexe 5) est utilisée pour écrire les réactions impliquant les défauts ponctuels. Nous commençons par la modélisation cinétique du sous système cationique.

3.2.1 Sous-système cationique

3.2.1.1 Oxydation du métal à l'interface interne

Soit (R_0) la réaction d'oxydation du métal à l'interface interne. Elle est décrite par l'étape élémentaire (3.1). Lors de cette réaction, les cations M^{2+} s'insèrent dans l'oxyde en "consommant" les sites lacunaires présents à l'interface interne coté oxyde.

Il faut noter que cette réaction d'oxydation n'entraîne pas de modification de l'épaisseur d'oxyde. Ici, nous considérons que les lacunes produites dans le métal V_{M_m} diffusent dans le volume (système semi-infini) pour s'annihiler sur un défaut du métal (joints de grains, dislocations ou précipités). L'interface interne constitue la référence spatiale de notre système. La Figure 3.2 permet de visualiser en détail le mécanisme proposé.



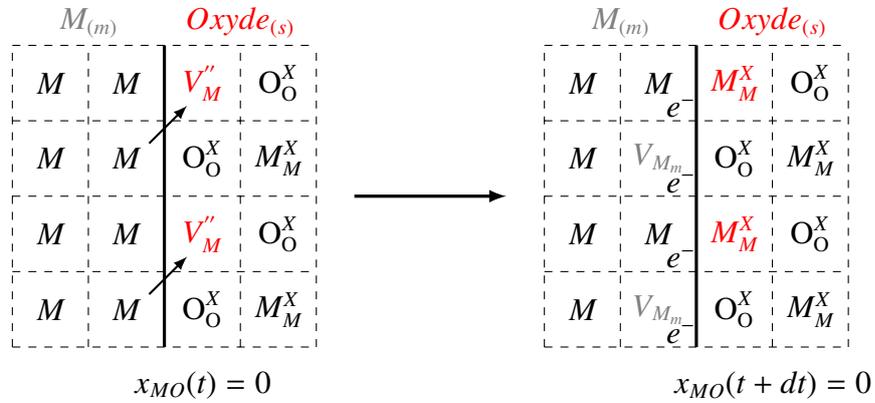


FIGURE 3.2 – Mécanisme d'oxydation du métal à l'interface interne

3.2.1.2 Croissance cationique de l'oxyde à l'interface externe

Comme il a été mentionné, la croissance de l'oxyde s'effectue à l'interface externe, suivant un mécanisme cationique lacunaire. Elle est donnée par la réaction (R₁) (3.2), qui produit de lacunes cationiques à l'interface externe.

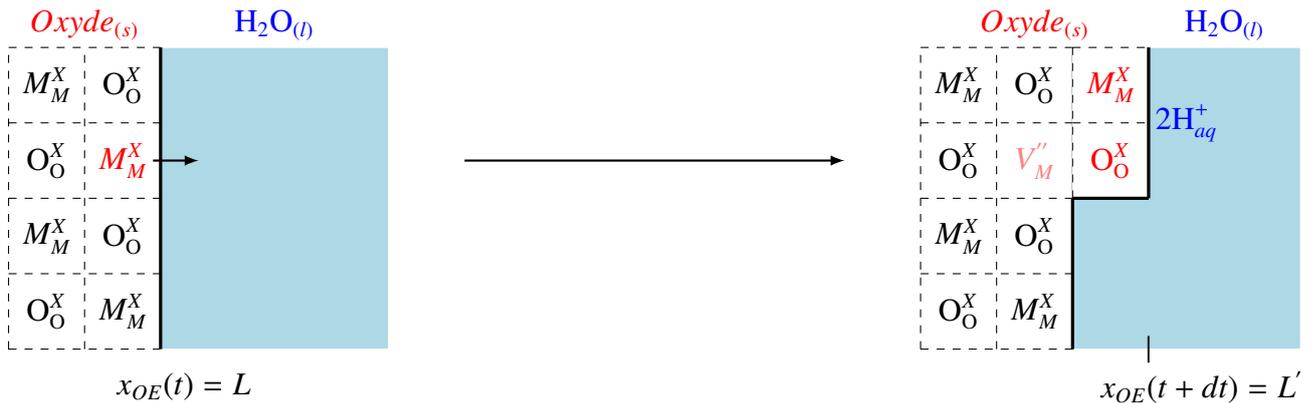
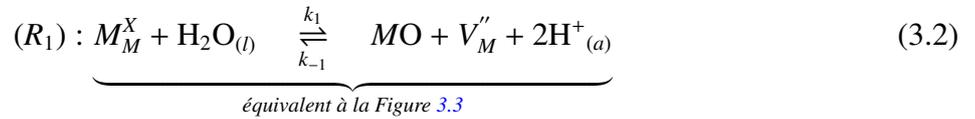
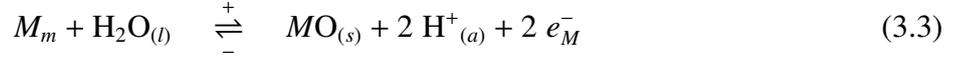


FIGURE 3.3 – Mécanisme proposé pour décrire la croissance de l'oxyde à l'interface externe

En faisant maintenant la somme des deux réactions élémentaires (3.1) et (3.2), nous obtenons l'équation bilan (3.3) qui décrit l'oxydation électrochimique du métal par l'eau. La réaction bilan (3.3) ne fait pas intervenir les entités intermédiaires V_M'' , utilisées pour expliquer le mécanisme de

formation de l'oxyde.



La réaction d'oxydation du métal en MO , donnée par (3.3), produit des électrons dans le métal et des protons dans la solution. Ces électrons devraient être consommés dans la branche cathodique, c'est-à-dire à l'interface externe entre l'oxyde et l'eau. Dans la suite de cette section, nous présentons en détails les propriétés électroniques et semi-conductrices de l'oxyde MO . Nous proposons par la suite un mécanisme élémentaire pour décrire le sous-système électronique (transfert d'électrons aux interfaces).

3.2.2 Sous-système électronique

Comme décrit précédemment, la croissance de la couche d'oxyde est assurée par un mécanisme cationique, à travers la migration des lacunes V''_M doublement chargées négativement. Pour assurer la neutralité électrique, les porteurs de charge électroniques majoritairement contenus dans l'oxyde sont les trous, notés h^\bullet . Dans ce cas, le film passif est un semi-conducteur de type-p. Dans le paragraphe suivant, nous proposons un mécanisme pour décrire les différentes étapes élémentaires de transfert électronique aux interfaces.

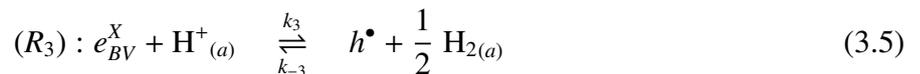
3.2.2.1 Transfert des électrons à l'interface interne

Les électrons produits lors de l'étape (R_0) se trouvent dans la bande de conduction du métal. Sachant que l'interface interne correspond à une jonction entre un métal et un semi conducteur-p, le transfert électronique peut être décrit par l'étape (R_2), donnée par (3.4). Il s'agit d'une réaction élémentaire qui consomme les trous h^\bullet présents dans la bande de valence de l'oxyde. Ainsi, l'espèce e^X_{BV} , notée selon Kröger-Vink est formée puis elle diffuse dans l'oxyde.



3.2.2.2 Réduction de l'eau à l'interface externe

Les électrons transférés à l'interface interne sont transportés dans l'oxyde sous forme d'électrons dans la bande de valence de l'oxyde e^X_{BV} . Une fois "arrivés" à l'interface externe, ils participent à la réduction des protons selon la réaction élémentaire (R_3). Ce processus est décrit par l'étape (3.5).



La somme des deux réactions élémentaires (3.4) et (3.5) donne l'équation bilan (3.6) qui décrit la réaction de réduction cathodique des protons par les électrons.



En résumé, la modélisation cinétique du comportement du système MOE est décrite par le mécanisme proposé dans la Figure 3.4. Il s'agit d'une succession d'étapes élémentaires (R_0), (R_1), (R_2) et (R_3) permettant de décrire quantitativement l'évolution du système (transfert de matière et de charges). Ce schéma propose un mécanisme pour décrire l'oxydation électrochimique du métal en MO (cf § 3.3). En ce qui concerne la composante cathodique, la réaction de réduction de l'eau est aussi traitée (cf § 3.6). Finalement, la somme des réactions (3.3) + 2 x (3.6), donne l'équation bilan (3.7) qui décrit la croissance d'une couche d'oxyde à la surface d'un métal.

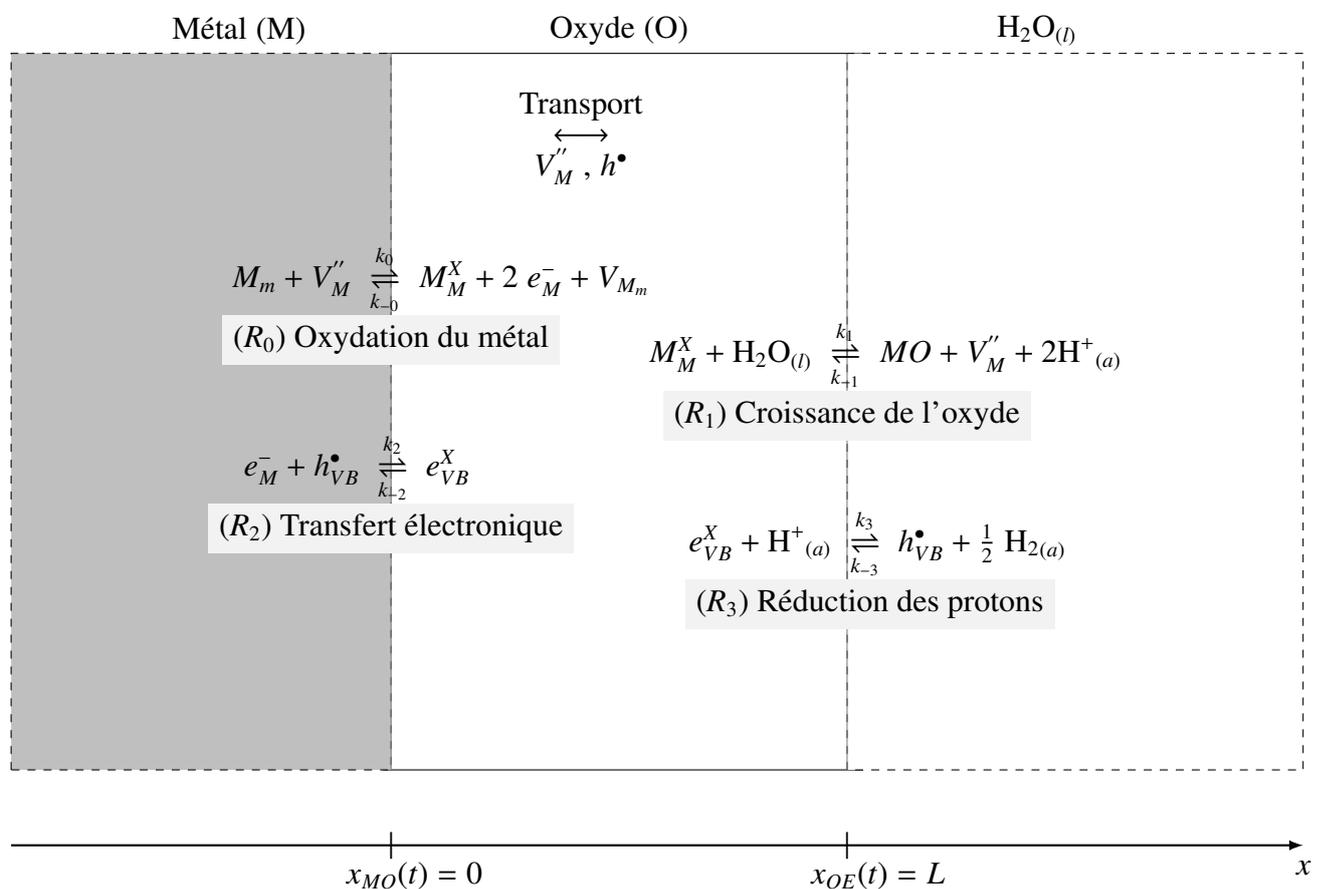
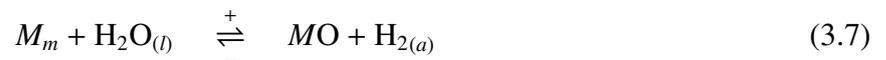
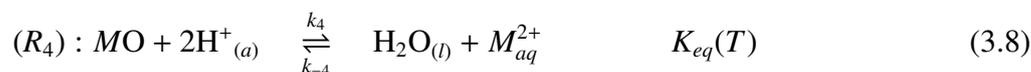


FIGURE 3.4 – Schéma récapitulatif du mécanisme proposé dans cette étude pour l'oxydation électrochimique d'un métal par l'eau.

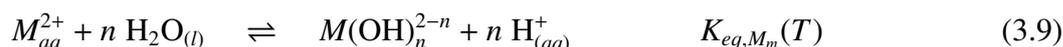
Pour compléter la description du système, il faut prendre en compte la possibilité de dissolution/précipitation de l'oxyde formé puisqu'il est en contact direct avec la phase aqueuse. Cette partie sera détaillée dans le paragraphe suivant 3.3.

3.3 Dissolution/précipitation de l'oxyde formé à l'interface externe

L'oxyde formé, en contact avec la solution aqueuse peut se dissoudre et/ou précipiter indépendamment des considérations faites pour décrire le mécanisme de formation de l'oxyde, proposé dans 3.2. La dissolution/précipitation, notée (R_4) correspond à un transfert de matière à l'interface externe. Elle se traduit par l'étape élémentaire (3.8) qui se déroule en parallèle de l'étape (3.2). L'état d'équilibre entre l'oxyde et l'eau est donné par (3.8) qui ne dépend que de la température. En revanche, l'évolution du système pour atteindre l'équilibre dépend de la cinétique de transfert [64], de la surface d'échange [65] et des conditions thermo-hydrauliques imposées [66]. Cela conditionne l'évolution dans le temps du système.



À l'équilibre thermodynamique, les différentes phases n'échangent pas de matière entre elles. Dans ces conditions, le système est figé et la composition de l'eau en ions M_{aq}^{2+} est à l'équilibre [60]. Dans le cas contraire, la vitesse d'échange de matière (cinétique de la réaction de dissolution/précipitation) n'est plus invariablement nulle dans le temps. Lorsque la solution est sous saturée en cations métalliques M_{aq}^{2+} , la dissolution de l'oxyde est thermodynamiquement favorisée : sens direct de la réaction (3.8). Une fois que l'oxyde est dissous dans la solution, les ions M_{aq}^{2+} réagissent avec n molécules de $H_2O_{(l)}$ pour former des hydroxydes, comme indiqué dans l'équation (3.9). Dans la littérature, n varie entre 0 et 4 [24].



Selon les travaux menés par You [60], la concentration totale d'équilibre des espèces aqueuses $c(M_{aq})_{eq}$ est donnée par l'expression (3.10). Elle est obtenue en additionnant toutes les formes dissoutes $M(OH)_n^{2-n}$. Dans (3.10), la grandeur thermodynamique $c(M_{aq})_{eq}$ apparaît comme une fonction qui dépend de la chimie (pH) et de la température. Pour tout écart par rapport à cette concentration d'équilibre, l'oxyde aura tendance à se dissoudre ou à précipiter.

$$\begin{cases} c(M_{aq})_{eq} = \sum_{n=0}^{n_{max}} c(M(OH)_n^{2-n})_{eq} = c_{M_{aq}^{2+}}^{eq} \left(1 + \sum_{n=0}^{n_{max}} \frac{K_{eq,m}(T)}{(c(H^+)_{aq}/c^0)^n} \right)_{eq} \\ c(M_{aq})_{eq} = c_{M_{aq}^{2+}}^{eq} f_m(T, pH) \end{cases} \quad (3.10)$$

La spéciation des ions métalliques M_{aq}^{2+} prend généralement la forme du diagramme générique de la Figure 3.5 donnant la prédominance des espèces hydrolysées en fonction du pH , à une température donnée. Il permet de visualiser la concentration totale d'équilibre, pour une espèce divalente en fonction du pH et à une température imposée. Comme illustré dans la Figure 3.5, la concentration passe par un minimum entre les pH acides et basiques.

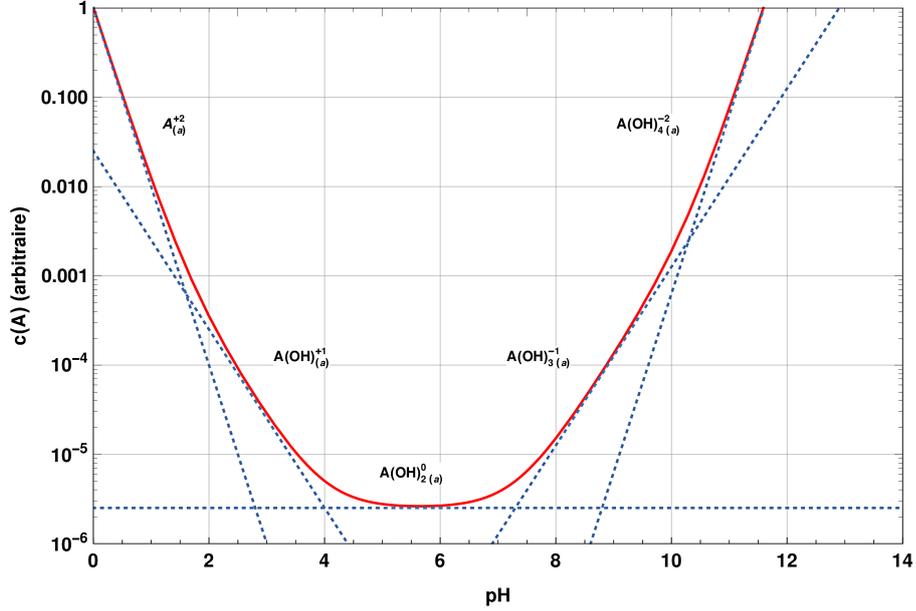


FIGURE 3.5 – Diagramme générique (échelle arbitraire) donnant la forme caractéristique de la concentration totale d'équilibre d'une espèce divalente en fonction du pH et à une température donnée [60].

Au cours du fonctionnement nominal des REP, le fluide primaire circule dans un circuit fermé et non isotherme. En effet, la température varie entre 280°C² et 320°C³. Dans ces conditions, le fluide est continuellement perturbé par rapport à un état d'équilibre. Lorsque le système est faiblement écarté de l'équilibre, la cinétique de dissolution/précipitation de l'oxyde est de premier ordre [60]. Elle est donnée par le flux $J_{dissol/prep}^{OE}$ exprimé dans (3.11). Ici, k_4 et k_{-4} correspondent aux constantes cinétiques de la réaction (R_4) de dissolution/précipitation donnée par (3.8). c^0 est définie comme une concentration standard dont la valeur vaut l'unité dans l'échelle choisie pour la composition. $c_{M_{aq}^{2+}}^{OE}$ est la concentration des ions métalliques à l'interfaces externe.

$$J_{dissol/prep}^{OE} = k_4 \frac{c(H_{aq}^+)}{c^0} - k_{-4} \frac{c_{M_{aq}^{2+}}^{OE}}{c^0} \quad (3.11)$$

Dans la phase aqueuse, le transport des ions dépend de la surface d'échange [65], de la vitesse d'écoulement du fluide (piloté par la convection) [66] ainsi que du gradient de concentration (piloté par la diffusion) [16]. Ici, nous supposons que le transport des ions métalliques M_{aq}^{2+} est piloté par la diffusion dans la couche limite dont l'épaisseur dépend de l'écoulement turbulent du fluide [67, 68]. Le flux de transport est alors donné par (3.12). $D_{M_{aq}^{2+}}$ est le coefficient de diffusion des ions métalliques, d est la couche limite de diffusion dans le fluide. À travers le volume de l'électrolyte turbulent, la concentration des ions $c_{M_{aq}^{2+}}^{bulk}$ est assimilée constante. Elle est imposée par les conditions

2. La température de sortie du GV et d'entrée réacteur.
3. La température de sortie du réacteur et d'entrée GV.

de fonctionnement des réacteurs.

$$J_{M_{aq}^{2+}}^{transport} = \frac{D_{M_{aq}^{2+}}}{d} \left(c_{M_{aq}^{2+}}^{OE} - c_{M_{aq}^{2+}}^{bulk} \right) \quad (3.12)$$

Pour résumer, le mouvement de l'interface externe est assuré par les deux réactions élémentaires (3.2) de construction de la couche d'oxyde et (3.8) de sa dissolution / précipitation, modifiant ainsi l'épaisseur de la couche d'oxyde. À ce stade, il faut noter que les réactions électrochimiques détaillées dans la Figure 3.4 consomment et annihilent des défauts ponctuels (V_M'' et h^\bullet) à chaque interface, avec des cinétiques différentes. La répartition de ces charges donnent naissance à un champ électrique au sein de l'oxyde. Dans la section suivante, nous présenterons la distribution du potentiel électrostatique dans le système couplé formé par les trois phases successives MOE. Pour cette partie, nous nous sommes inspirés des modèles DPCM [31, 56, 57, 58] et de Battaglia et Newman [61].

3.4 Modélisation du potentiel électrique

Rappelons que dans le modèle MOE proposé, les deux particules chargées qui sont transportées dans l'oxyde sont les lacunes cationiques V_M'' et les trous h^\bullet . La modélisation du transport de ces espèces au sein du film passif, sous l'effet d'un gradient de potentiel chimique et électrostatique, est mathématiquement décrite par l'équation de Poisson⁴ (3.13) couplée au flux de Nernst-Planck⁵ (3.14). Comme dans les travaux de Bataillon [31, 56, 57, 58], Battaglia et Newman [61] et Vankeerberghen [62], l'introduction de l'équation de Poisson (3.13) permet de déterminer le potentiel électrique dans l'oxyde⁶ et aux interfaces⁷. Le profil obtenu est schématisé dans la Figure 3.6. Le champ électrique, noté ϵ et défini dans (4.20), est aussi déduit.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = -\frac{F}{\chi \chi_0} \sum_i z_i c_i \quad (3.13)$$

$$J_i = -D_i \frac{\partial c_i}{\partial x} - z_i D_i \frac{F}{R T} c_i(x) \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.14)$$

$$\epsilon = -\frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (3.15)$$

Avec :

c_i : concentration de l'espèce i (mol.m⁻³)

z_i : charge de l'espèce i

4. L'équation de Poisson permet de calculer le potentiel électrique ϕ créé par une répartition de charges électriques $\rho = \sum_i z_i c_i(x)$, dans un domaine fermé.

5. En présence d'un gradient de potentiel électrochimique, le flux de transport d'une espèce chargée dans l'oxyde est assisté par la diffusion et la migration.

6. Le potentiel électrique dans l'oxyde contrôle la migration des particules chargées.

7. Les potentiels électriques aux interfaces contrôlent les réactions interfaciales de transfert de charges.

F : constante de Faraday ($C.mol^{-1}$)
 R : constante du gaz parfait ($J mol^{-1}K^{-1}$)
 T : température (K)
 D_i : coefficient de diffusion ($m^2.s^{-1}$)
 χ : constante diélectrique de l'oxyde
 χ_0 : constante diélectrique du vide ($F.m^{-1}$)
 ϕ : potentiel électrique (V)
 ϵ : champ électrique ($V.m^{-1}$)

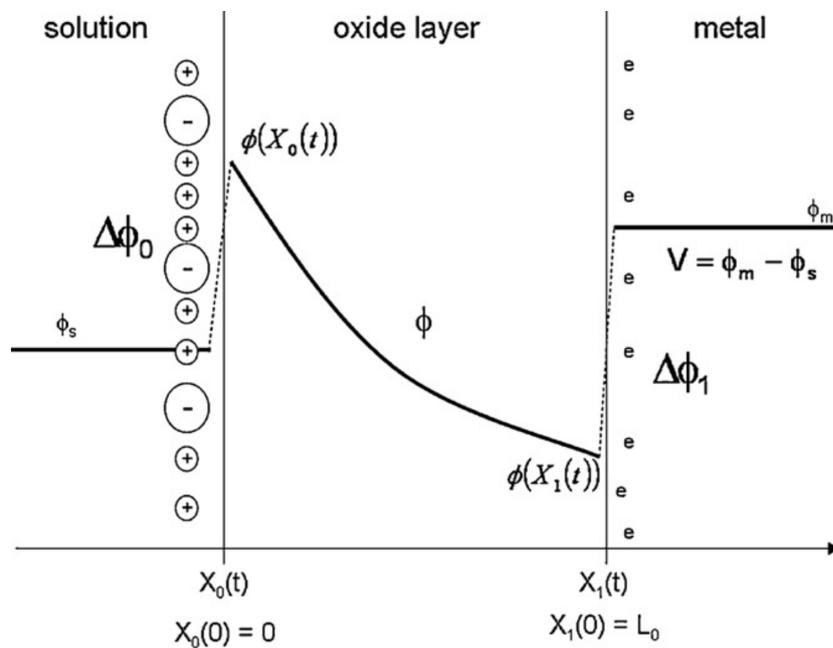


FIGURE 3.6 – Distribution du potentiel électrique dans le système MOE [31]. X_0 est l'interface entre l'oxyde et la solution et X_1 est l'interface entre le métal et l'oxyde.

Il faut noter que le système (3.13)-(3.14) correspond à un ensemble d'équations différentielles fortement couplées, dont la résolution nécessite l'utilisation de méthodes numériques complexes [69]. De nombreuses approches et hypothèses ont été proposées dans la littérature pour surmonter la complexité de la résolution numérique sans cependant aboutir à des méthodes générales permettant de résoudre ces équations en toutes circonstances.

3.4.1 Hypothèse de l'électroneutralité locale

Dans les modèles de Wagner [35] et Fromhold [70, 71], l'équation de Poisson (3.13) a été remplacée par l'hypothèse de l'électroneutralité (3.16) locale. Cette approche a été introduite pour pouvoir coupler les équations de transport (3.14) de deux particules de charges opposées. L'équation de couplage est donnée par la condition des courants couplés (3.17).

$$\sum_i z_i c_i = 0 \quad (3.16)$$

$$\sum_i z_i J_i = 0 \quad (3.17)$$

D'après [72], cette hypothèse ne peut être valide que lorsque l'épaisseur de l'oxyde est largement supérieure à celle de Debye-Huckel⁸ donnée par l'équation (3.18). Ici, C_d correspond au nombre total de particules chargées (ioniques + électroniques) par unité de volume et, e , est la charge électrique élémentaire.

$$L_D = \left(\frac{\chi \chi_0 k_b T}{e^2 C_d} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (3.18)$$

Pour la plupart des oxydes, la longueur de Debye-Huckel L_D est inférieure à 1 μm lorsque la température $T > 500^\circ\text{C}$ [72]. Bien que l'application de l'hypothèse de l'électroneutralité est valable lorsque l'épaisseur de l'oxyde dépasse 1 μm néanmoins, elle reste invalide aux interfaces (présence de charges surfaciques). Cela a été montré par les travaux de Fromhold [70, 71]. En effet, la variation de cinétique de formation et/ou d'annihilation des défauts chargés est à l'origine de la création de zones de charges surfaciques aux interfaces. Plusieurs modèles [73, 74, 75] mettent en évidence l'effet de ces charges surfaciques sur la cinétique de croissance des couches d'oxydes.

3.4.2 Hypothèse du champ électrique homogène

Dans les modèles de MacDonald [42, 29, 44, 59] et de Seyeux-Maurice-Marcus [30, 33], la chute de potentiel dans l'oxyde est supposée linéaire (pas d'excès de charge) et le champ électrique (4.20) est alors constant. D'après [45, 29, 75], l'application de cette hypothèse (champ électrique constant dans l'oxyde) reste restreinte aux couches d'oxydes fines ($< 10\text{ nm}$). Dans l'étude menée par MacDonald [42, 29, 44, 59], une deuxième hypothèse a été introduite pour compléter la description du potentiel électrique dans le système MOE. Elle concerne la chute de potentiel à l'interface externe ϕ_{OE} , supposée être une fonction qui varie linéairement avec la tension appliquée V_{ext} et le pH (3.19). Ici, α , β et ϕ_{OE}° sont trois paramètres empiriques, déterminés expérimentalement en mesurant la variation de l'épaisseur du film en fonction du potentiel appliqué. Dans son modèle, MacDonald [42, 29, 44, 59] suppose que le champ électrique est de l'ordre de $10^8\text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$. Il est constant et indépendant du potentiel appliqué (limitation du modèle).

$$\phi_{OE} = \alpha V_{ext} + \beta \text{pH} + \phi_{OE}^\circ \quad (3.19)$$

À ce stade, il convient de noter que l'utilisation de l'hypothèse d'électroneutralité locale (3.16) n'implique pas que le champ électrique est constant dans l'oxyde. En effet, il a été démontré [76, 77] que l'adoption simultanée de l'hypothèse d'électroneutralité (3.16) et de l'équation de Poisson (3.13) peut sur-spécifier le problème conduisant ainsi à des incohérences dans les résultats. Par conséquent, il est judicieux d'utiliser soit la condition d'électroneutralité (3.16) soit l'équation de Poisson (3.13) avec le flux de Nernst-Planck (3.14).

8. Appelée aussi épaisseur de la double couche électrique au-delà de laquelle la séparation de charges peut avoir lieu.

En résumé, dans le modèle de MacDonald [42, 29, 44, 59] décrit précédemment, les paramètres introduits pour décrire le potentiel électrique sont empiriques et/ou estimés. Dans ce cas, l'application de ces modèles reste restreinte par rapport aux conditions expérimentales d'oxydation du métal (gamme de potentiel et composition chimique de l'oxydant).

Les modèles de Bataillon [31, 56, 57, 58], Battaglia et Newman [61] prennent en compte la présence des charges d'espaces dans l'oxyde et aux interfaces. Ils remplacent la description électrostatique classique par une autre approche physique qui permet de calculer la distribution du potentiel électrique dans tout le système en résolvant numériquement l'équation de Poisson (3.13).

Dans le but de développer un modèle physique, généralisé et capable de fournir une représentation réelle de la distribution du potentiel électrique, nous nous sommes inspirés des travaux de Bataillon [31, 56, 57, 58], Battaglia et Newman [61]. Dans le paragraphe suivant, nous détaillons l'approche proposée dans cette étude pour traiter la partie électrostatique dans le système MOE.

3.4.3 Description proposée pour la détermination du profil de potentiel électrique dans le système MOE

Comme il a été indiqué précédemment, le couplage entre l'équation de Poisson (3.13) et le flux de Nernst-Planck (3.14) nécessite des méthodes de résolution numériques complexes qui, dans le présent modèle, ne seront pas traitées. Dans une première approche, nous supposons que la charge d'espace créée par la distribution des particules chargées (V_M'' et h^\bullet) dans l'oxyde est négligeable par rapport à la densité de charges créée aux interfaces suite aux réactions de production et de consommation de V_M'' et h^\bullet (cf. § Figure 3.4). En utilisant cette hypothèse, le membre de droite de l'équation de Poisson (3.13) tend vers zéro, c'est-à-dire $\sum z_i c_i \approx 0$. Ainsi, le profil de potentiel électrique résulte de la résolution de l'équation de Laplace (3.20). Cette hypothèse n'est justifiée que pour des couches d'oxydes suffisamment minces (< 10 nm) afin que le transport des espèces chargées s'effectue dans un champ électrique homogène ϵ , calculé par intégration de l'équation (3.20).

$$\frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} \approx 0 \quad (3.20)$$

La résolution mathématique de (3.20) nécessite des conditions aux limites spécifiques, imposées par les lois de l'électrodynamique classique. Pour cela, nous avons repris l'approche électrostatique développée dans les modèles de Bataillon [31, 56, 57, 58], Battaglia et Newman [61]. En effet, le métal, l'oxyde ainsi que la solution aqueuse peuvent être chargés en fonction du potentiel appliqué et selon la nature électrochimique des interfaces. La localisation des charges surfaciques aux interfaces-génère dans le film des champs électriques locaux, déterminés par la forme intégrale du théorème de Gauss⁹. Appliquant ce théorème en chaque interface plane, les expressions des champs électriques sont ainsi données par (3.21). Ces deux conditions aux limites, introduisent deux nouvelles inconnues qui sont les charges surfaciques σ_{MO} et σ_{OE} , respectivement à l'interface MO et à

9. Le théorème de Gauss correspond à la forme intégrale de l'équation de Maxwell-Gauss. Il sert à déterminer le champ électrique à travers une surface en connaissant les charges électriques qu'elle renferme. Pour une électrode plane, la loi de Gauss est décrite par l'équation (3.21).

l'interface OE.

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x_{MO}} = \frac{-\sigma_{MO}}{\chi\chi_0} \\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x_{OE}} = \frac{\sigma_{OE}}{\chi\chi_0} \end{cases} \quad (3.21)$$

Dans la littérature, de nombreuses études ont été développées dans le but de modéliser le comportement électrique des interfaces et de décrire la distribution de charges entre deux solides¹⁰[78, 79, 80, 81] et/ou entre un solide et un liquide¹¹[82, 83, 84, 85, 81]. Helmholtz à titre d'exemple, fut le premier à décrire la nature capacitive de l'interface entre un solide et un liquide. D'un point de vue électrique, ce modèle représente l'interface comme un condensateur plan. Ici, les charges surfaciques sont reliées au potentiel électrique par la capacitance d'Helmholtz, notée Γ .

En s'appuyant sur la théorie du modèle DPCM [31, 56, 57, 58], les charges surfaciques σ_{MO} et σ_{OE} qui apparaissent dans l'équation (3.21) sont définies par le modèle d'Helmholtz et le potentiel de charge nulle. Très utilisés dans les études électrochimiques, les potentiels de charge nulle aux interfaces correspondent aux potentiels lorsque la phase au contact de l'oxyde (métal ou solution) n'est pas chargée. Ils peuvent être déterminés lorsque le système est à l'équilibre thermodynamique. Cette idée a été initialement introduite par Frumkin en 1952 [86]. La détermination des potentiels de charge nulle est nécessaire pour le paramétrage du modèle. Cette partie sera détaillée dans le chapitre suivant. Les densités de charge interfaciales σ_{MO} et σ_{OE} sont alors supposées données par (3.22) puisque la description de la jonction métal/oxyde suit la même approche utilisée pour la jonction oxyde/eau. Dans (3.22), Γ_{MO} et Γ_{OE} sont respectivement les capacitances d'Helmholtz aux interfaces interne et externe. $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ sont respectivement les potentiels de charge nulle aux interfaces interne et externe.

$$\begin{cases} \sigma_{MO} = \Gamma_{MO} (\Delta\phi_{MO} - \Delta\phi_{MO}^{pzc}) \\ \sigma_{OE} = -\Gamma_{OE} (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc}) \end{cases} \quad (3.22)$$

En conditions hors équilibre, les réactions de transfert de charges aux interfaces (cf. § Figure 3.4) entraînent l'apparition d'une différence de potentiel électrique, à savoir $\Delta\phi_{MO}$ pour l'interface interne et $\Delta\phi_{OE}$ pour l'interface externe (cf. § 3.22). Il n'existe pas de méthodes de calcul directe de ces potentiels interfaciaux [24]. D'un point de vue expérimental, la mesure de ces tensions est toujours réalisée par rapport à une électrode de référence dont le potentiel est maintenu constant. Notons que les potentiels interfaciaux $\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$ complètent la description du profil de potentiel électrique dans le système MOE par (3.23). Ici, ϕ_M et ϕ_E sont les potentiels électriques, respectivement dans le métal et la solution. Les équations de Poisson (3.13) et de Gauss (3.21) impliquent uniquement les dérivées spatiales première et seconde du potentiel électrique. Ainsi, la référence du potentiel électrostatique pourrait être choisie arbitrairement (pas nécessairement le potentiel de l'électron dans le vide). Pour des raisons de simplification, le potentiel de la solution ϕ_E est choisi comme référence pour le potentiel électrostatique comme dans les références [31, 61, 62].

10. Interface entre le métal et l'oxyde.

11. Interface entre l'oxyde et l'eau.

$$\begin{cases} \Delta\phi_{MO} = \phi_M - \phi_{MO} \\ \Delta\phi_{OE} = \phi_{OE} - \phi_E \\ V = \phi_M - \phi_E \end{cases} \quad (3.23)$$

L'ensemble des équations (3.20)-(3.23) donne une description complète du potentiel électrique, c'est-à-dire l'équation de Laplace (3.20) associée à ses conditions aux limites de type Robin ¹² (cf. § Figure 3.7). Cette description a pour objectif principal, la détermination des potentiels interfaciaux $\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$ ainsi que le champ électrique ϵ (3.21).

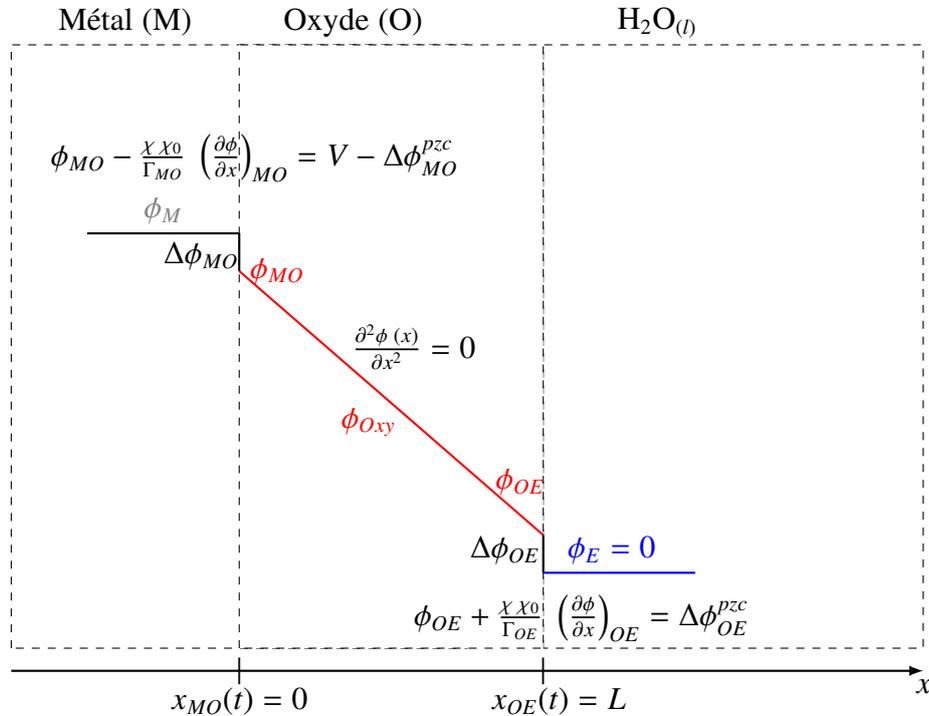


FIGURE 3.7 – Diagramme représentant les équations ainsi que la distribution du potentiel électrique dans le système MOE.

Lorsque l'électroneutralité globale du système est vérifiée, la situation électrostatique décrivant le système MOE correspond à une capacité [57]. Ainsi, la somme des charges surfaciques aux interfaces σ_{MO} et σ_{OE} est nulle. En appliquant maintenant cette condition au système (3.22), nous obtenons la relation (3.24) qui permet de relier les deux tensions interfaciales. Selon (3.24), $\Delta\phi_{MO}$ dépend du potentiel appliqué au système V et de $\Delta\phi_{OE}$. Ici, la description électrostatique proposée peut être appliquée dans les conditions potentiostatiques, lorsque V est connu et imposé.

12. Les conditions aux limites de Robin imposent une relation linéaire qui combine les conditions aux limites de Dirichlet (valeur de la solution imposée sur la frontière du système) et de Neumann (valeur de la dérivée imposée sur la frontière du système) [87].

$$\Delta\phi_{MO} = V - \phi_M = \Delta\phi_{MO}^{pzc} + \frac{\Gamma_{OE}}{\Gamma_{MO}} (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc}) \quad (3.24)$$

En résumé, comme dans les autres modèles de MacDonald [42, 29, 44, 59] et de Seyeux-Maurice-Marcus [30, 33], le profil du potentiel électrique est linéaire au sein de l'oxyde sauf qu'ici les tensions inter-faciales $\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$ ne sont pas prédéfinies. En s'appuyant sur la théorie du modèle DPCM [31, 56, 57, 58], la description électrostatique classique des interfaces est remplacée par une autre, fondée sur la capacitance d'Helmholtz et le potentiel de charge nulle. Cette approche physique permet de calculer $\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$ à partir de la résolution de l'équation de Laplace avec les conditions de bords exprimées dans la Figure 3.7. Même si le modèle ne prend pas en considération l'effet de la charge d'espace dans l'oxyde, néanmoins le potentiel électrique est toujours couplé à la densité de charge interfaciale *via* la modélisation cinétique des différentes réactions élémentaires représentées dans la Figure 3.4. Cette modélisation, donnée par la loi de Butler-Volmer, sera détaillée dans le paragraphe suivant.

3.5 Modélisation thermo-cinétique du système MOE

3.5.1 Transport des porteurs de charges dans l'oxyde

Dans la couche d'oxyde, le transport des espèces chargées (V_M'' et h^\bullet) est assisté par le gradient de potentiel chimique et électrique. Dans ces conditions, la description mathématique du transport repose sur le flux de Nernst-Planck¹³ donné respectivement par (3.25) pour les lacunes V_M'' et (3.26) pour les trous h^\bullet . Rappelons que le champ électrique (4.20) est homogène (cf. §3.4.3).

$$J_{V_M''}^{NP} = -D_{V_M''} \left(\frac{\partial c_{V_M''}}{\partial x} - \frac{2F}{RT} c_{V_M''}(x) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3.25)$$

$$J_{h^\bullet}^{NP} = -D_{h^\bullet} \left(\frac{\partial c_{h^\bullet}}{\partial x} + \frac{F}{RT} c_{h^\bullet}(x) \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) \quad (3.26)$$

La seconde équation de Fick correspond à l'équation de bilan de matière qui traduit la conservation de masse. En absence de réactions de recombinaison des particules chargées (hypothèse du modèle), le terme source, noté S_i est nul. Nous obtenons ainsi (3.27) pour $i \equiv V_M''$ ou h^\bullet .

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \frac{\partial J_i}{\partial x} - S_i = 0 \quad (3.27)$$

En introduisant maintenant les expressions des flux (3.25) et (3.26) dans (3.27), l'équation de continuité (3.27), à l'état stationnaire, prend respectivement la forme (3.28) pour les lacunes cationiques V_M'' et (3.29) pour les trous h^\bullet où γ correspond au terme $\frac{F}{RT}$.

13. En présence d'un gradient de potentiel électrochimique, le flux de transport d'une espèce chargée dans l'oxyde est assisté par la diffusion et la migration.

$$\frac{\partial c_{V''_M}}{\partial t} = D_{V''_M} \left(\frac{\partial^2 c_{V''_M}}{\partial x^2} + 2 \gamma \epsilon \frac{\partial c_{V''_M}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.28)$$

$$\frac{\partial c_{h^\bullet}}{\partial t} = D_{h^\bullet} \left(\frac{\partial^2 c_{h^\bullet}}{\partial x^2} - \gamma \epsilon \frac{\partial c_{h^\bullet}}{\partial x} \right) = 0 \quad (3.29)$$

Dans (3.28) et (3.29), le membre de gauche est une équation aux dérivées partielles d'ordre un en temps. Le membre de droite est une équation aux dérivées partielles d'ordre 2 en espace. En conséquence, les profils de concentration sont des fonctions du temps et de l'espace $c_i(t, x)$ avec $i \equiv V''_M$ ou h^\bullet . Dans une première approche, nous considérons que le système est décrit dans un état stationnaire¹⁴, indépendant du temps. Dans ce cas, $\frac{\partial c_i}{\partial t} = 0$ et les profils de concentration stationnaires ne sont plus que des fonctions de l'espace $c_i(x)$.

Les équations de continuité (3.28) et (3.29) se présentent sous la forme d'équations différentielles du second ordre dont la résolution mathématique nécessite, pour chacune d'elles, deux conditions aux limites. Ces conditions correspondent aux équations de conservation des flux aux bords du domaine de transport, à savoir aux deux interfaces interne et externe. Les expressions de ces flux interfaciaux, données par la loi de Butler-Volmer¹⁵, sont détaillées dans le paragraphe suivant.

3.5.2 Cinétique des réactions interfaciales

Dans la section cf. § 3.2, il a été mentionné que le modèle est fondé sur un mécanisme élémentaire décrivant quatre réactions de transfert de charges et de matière. Les cinétique de consommation ou de production de V''_M et h^\bullet , aux interfaces, sont données par les flux de Butler-Volmer.

3.5.2.1 Sous-système cationique

La cinétique de la réaction d'oxydation du métal (3.1), à l'interface interne, est donnée par le flux de Butler-Volmer (3.30) avec, k_0^0 et k_{-0}^0 sont respectivement les constantes cinétiques standards d'oxydation et de réduction du métal ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). $\Delta\phi_{MO}$ déterminé dans le paragraphe 3.4.3, est la chute de potentiel à l'interface interne (V/SHE). Ici, $\Delta\phi_{MO}$ prend SHE comme référence du potentiel électrochimique. Ω_{ox} est le volume molaire de l'oxyde ($\text{m}^3.\text{mol}^{-1}$) et α_0, β_0 sont les coefficients de transfert de charges. $c_{V''_M}^{MO}$ est la concentration (en mol.m^{-3}) des lacunes cationiques dans l'oxyde, au niveau de l'interface interne.

$$\begin{aligned} J_{V''_M}^{MO} &= -k_0 a_{V''_M}^{MO} + k_{-0} a_{M_M^X}^{MO} \\ &= -k_0^0 \exp^{[2 \alpha_0 \gamma \Delta\phi_{MO}]} \left(c_{V''_M}^{MO} \Omega_{ox} \right) + k_{-0}^0 \left(\frac{1}{2} - c_{V''_M}^{MO} \Omega_{ox} \right) \exp^{[-2 \beta_0 \gamma \Delta\phi_{MO}]} \end{aligned} \quad (3.30)$$

14. Le système peut être considéré à l'état stationnaire lorsque la vitesse de croissance de l'oxyde est égale à la vitesse de sa dissolution.

15. En cinétique électrochimique, nous pouvons traiter une étape élémentaire de transfert de charge en suivant le modèle de Butler-Volmer. Dans ce cas, la loi de vitesse est donnée par la relation de Butler-Volmer qui dépend du potentiel interfacial.

À l'interface externe, la cinétique de la réaction (3.2) décrivant la croissance de la couche d'oxyde, est donnée par (3.31) avec, k_1^0 et k_{-1}^0 respectivement les constantes cinétiques standards de la réaction directe/inverse de formation de l'oxyde ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). $\Delta\phi_{OE}$ déterminé dans le paragraphe 3.4.3, est la chute de potentiel à l'interface externe (V/SHE) et $c_{V_M}^{OE}$ est la concentration (en mol.m^{-3}) des lacunes cationiques dans l'oxyde, au niveau de l'interface externe.

$$\begin{aligned} J_{V_M}^{OE} &= -k_1 a_{M_M}^{OE} + k_{-1} 10^{-2 pH} a_{V_M}^{OE} \\ &= -k_1^0 \exp[2 \alpha_1 \gamma \Delta\phi_{OE}] \left(\frac{1}{2} - c_{V_M}^{OE} \Omega_{ox} \right) + k_{-1}^0 \exp[-2 \beta_1 \gamma \Delta\phi_{OE}] 10^{-2 pH} \left(c_{V_M}^{OE} \Omega_{ox} \right) \end{aligned} \quad (3.31)$$

À l'équilibre thermodynamique, le système MOE est considéré dans un état statique et $J_{V_M}^{NP}$ (3.25) = $J_{V_M}^{MO}$ (3.30) = $J_{V_M}^{OE}$ (3.31) = 0. Par conséquent, la concentration des lacunes cationiques V_M'' est homogène dans l'oxyde et $c_{V_M}^{MO} = c_{V_M}^{OE} = c_{V_M}^{eq}$. Ici, $c_{V_M}^{eq}$ est la concentration d'équilibre de V_M'' . Il faut noter aussi que dans ce cas, la chute de potentiel aux interfaces interne $\Delta\phi_{MO}$ et externe $\Delta\phi_{OE}$ correspond aux potentiels de charge nulle $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$. Dans ces conditions particulières, les constantes cinétiques standards inverses k_{-0}^0 et k_{-1}^0 peuvent être déterminées. Elles sont exprimées respectivement dans (3.32) et (3.33).

$$k_{-0}^0 = k_0^0 \exp[2 \gamma \Delta\phi_{MO}^{pzc}] \left(\frac{c_{V_M}^{eq} \Omega_{ox}}{\frac{1}{2} - c_{V_M}^{eq} \Omega_{ox}} \right) \quad (3.32)$$

$$k_{-1}^0 = k_1^0 \exp[2 \gamma \Delta\phi_{OE}^{pzc}] 10^{2 pH} \left(\frac{\frac{1}{2} - c_{V_M}^{eq} \Omega_{ox}}{c_{V_M}^{eq} \Omega_{ox}} \right) \quad (3.33)$$

En remplaçant les expressions de k_{-0}^0 (3.32) et k_{-1}^0 (3.33) respectivement dans les flux interne $J_{V_M}^{MO}$ (3.30) et externe $J_{V_M}^{OE}$ (3.31), nous obtenons ainsi (3.34) pour $J_{V_M}^{MO}$ et (3.35) pour $J_{V_M}^{OE}$. Ils correspondent aux flux de Butler-Volmer modifiés, exprimés en fonction de grandeurs thermodynamiques qui sont la concentration d'équilibre des lacunes cationiques $c_{V_M}^{eq}$ et les potentiels de charge nulle $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$.

$$J_{V_M}^{MO} = k_0^0 \exp[2 \alpha_0 \gamma \Delta\phi_{MO}] \Omega_{ox} \left[\frac{c_{V_M}^{eq} \left(\frac{1}{2} - c_{V_M}^{MO} \Omega_{ox} \right)}{\frac{1}{2} - c_{V_M}^{eq} \Omega_{ox}} \exp[-2 \gamma (\Delta\phi_{MO} - \Delta\phi_{MO}^{pzc})] - c_{V_M}^{MO} \right] \quad (3.34)$$

$$J_{V_M}^{OE} = k_{-1}^0 \exp[-2 \beta_1 \gamma \Delta\phi_{OE}] 10^{-2 pH} \Omega_{ox} \left[c_{V_M}^{OE} - \frac{c_{V_M}^{eq} \left(\frac{1}{2} - c_{V_M}^{OE} \Omega_{ox} \right)}{\frac{1}{2} - c_{V_M}^{eq} \Omega_{ox}} \exp[2 \gamma (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})] \right] \quad (3.35)$$

Dans cette étude, les flux de Butler-Volmer modifiés, donnés par (3.34) pour $J_{V_M}^{MO}$ et (3.35) pour $J_{V_M}^{OE}$ dépendent des potentiels électriques interfaciaux ($\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$), des constantes cinétiques standards (k_0^0 et k_{-1}^0) et des grandeurs thermodynamiques ($c_{V_M}^{eq}$, $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$). Ainsi, le couplage entre

les trois approches électrostatique, thermodynamique et cinétique apparait clairement dans ces expressions.

3.5.2.2 Sous-système électronique

Comme indiqué précédemment (cf § 3.2.2), à l'interface interne, les électrons générés par la réaction d'oxydation du métal (R_0) peuvent être échangés entre le métal et l'oxyde selon (R_2). Dans cette étude, le transfert d'électrons est supposé assuré par émission thermo-électrique. La cinétique du transfert électronique entre le métal et l'oxyde est donnée par la loi de Richardson suivant la description proposée dans le modèle DPCM [31, 57, 58] sauf qu'ici, les porteurs de charges électriques majoritairement présents dans l'oxyde¹⁶ sont les trous h^\bullet . Le flux d'échange des électrons, à l'interface interne est alors donné par (3.36) avec, c_e^M la concentration des électrons dans le métal (mol.m^{-3}) et $c_{h^\bullet}^{MO}$ la concentration des trous h^\bullet dans l'oxyde, au niveau de l'interface interne (mol.m^{-3}). k_2 est la constante cinétique de Richardson ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) et k_{-2} en ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$), est la constante cinétique de la réaction inverse de (3.1).

$$J_{h^\bullet}^{MO} = -k_2 \Omega_{ox}^2 c_{h^\bullet}^{MO} c_e^M + k_{-2} \quad (3.36)$$

Le couplage entre les deux approches électronique et cinétique figure dans l'expression de la concentration des électrons dans le métal c_e^M . En effet, dans notre étude, le diagramme de bande représenté dans la Figure 3.8 décrit la jonction entre un métal et un oxyde ayant des propriétés semi-conductrices de type-p. Notons qu'ici, la référence des potentiels électrostatiques est celui du niveau de Fermi dans le métal E_F .

Pour déterminer la concentration des électrons dans le métal c_e^M , la fonction de distribution de Fermi-Dirac $f(E)$ est classiquement utilisée en mécanique statistique. Dans la Figure 3.8, la surface hachurée représente l'intégrale permettant de calculer la concentration des électrons exprimée par (3.37). Avec, g_E la densité d'états moyenne, supposée constante et calculée en utilisant le modèle de Friedel¹⁷ [88].

$$c_e^M = \int_{E_{min}}^{-e \phi_{MO}} g_E f(E) dE = \int_{E_{min}}^{-e \phi_{MO}} \frac{g_E}{1 + \exp\left[\frac{E - E_F}{k_b T}\right]} dE \quad (3.37)$$

Suivant la même démarche utilisée dans le modèle DPCM [31], le changement de variable suivant est utilisé (3.38) et l'équation (3.37) est réécrite sous la forme (3.39). Les limites de l'intégrale, notées U_{min} et U_{max} sont respectivement définies dans (3.40) et (3.41).

$$U = \frac{E - E_F}{k_b T} \quad (3.38)$$

$$c_e^M = k_b T g_E \int_{U_{min}}^{U_{max}} \frac{1}{1 + \exp^U} dU \quad (3.39)$$

16. Dans cette étude, l'oxyde est dopé intrinsèquement par des lacunes cationiques V_M'' . Il présente alors des propriétés semi-conductrices de type-p.

17. Le modèle de Friedel permet de calculer la densité d'états moyenne (DOS), considérée constante lorsque l'intégrale de la (DOS) dans le métal varie linéairement avec l'énergie.

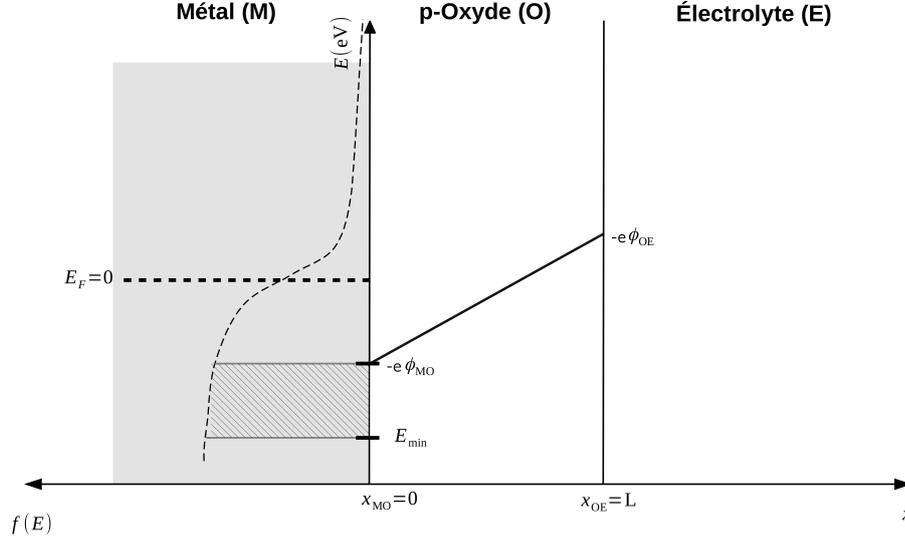


FIGURE 3.8 – Diagramme de bande de la jonction Métal / p-Oxyde représentant la distribution des électrons dans la phase métallique [31]. $f(E)$ est la distribution de Fermi-Dirac, q est la charge de l'électron et E_{min} est le niveau d'énergie minimal dans le métal. E_F est le niveau de Fermi dans le métal.

Avec ;

$$U_{min} = \frac{E_{min} - E_F}{k_b T} \quad (3.40)$$

$$U_{max} = \frac{-e \phi_{MO} - E_F}{k_b T} = \frac{-e \Delta\phi_{MO}}{k_b T} \quad (3.41)$$

L'intégration de (3.39) donne la concentration des électrons dans la phase métallique (3.42), dépendante de la chute de potentiel à l'interface interne $\Delta\phi_{MO}$.

$$c_{e^-}^M = k_b T g_E \ln \left(\frac{1 + \exp^{-U_{min}}}{1 + \exp^{-U_{max}}} \right) \quad (3.42)$$

À l'interface externe, la cinétique de la réaction électrochimique de réduction de l'eau (R_3) est donnée par le flux de Butler-Volmer (3.43), avec k_3^0 et k_{-3}^0 , exprimées en ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$) sont respectivement les constantes cinétiques standards des réactions directe et inverse de (3.5), a_{H_2} correspond à l'activité de l'hydrogène dissous et $c_{h^\bullet}^{OE}$ est la concentration (en mol.m^{-3}) des trous dans l'oxyde, au niveau de l'interface externe.

$$J_{h^\bullet}^{OE} = -k_3^0 \exp[-\alpha_e \gamma \Delta\phi_{OE}] 10^{-pH} + k_{-3}^0 \exp[\beta_e \gamma \Delta\phi_{OE}] \sqrt{a_{\text{H}_2}} (c_{h^\bullet}^{OE} \Omega_{ox}) \quad (3.43)$$

En suivant la même démarche utilisée pour les lacunes cationiques et explicitée dans 3.5.2.1, les flux des trous $J_{h^\bullet}^{NP}$ (3.26) = $J_{h^\bullet}^{MO}$ (3.36) = $J_{h^\bullet}^{OE}$ (3.43) sont nuls à l'équilibre thermodynamique. Les

constantes cinétiques k_{-2} et k_3^0 sont alors déterminées. Elles sont données respectivement dans (3.44) et (3.45). Dans (3.44), la concentration des électrons dans le métal à l'équilibre $c_{e^-}^{M,eq}$ est calculée par la relation (3.42) lorsque U_{max} est égal à $\frac{-e \Delta\phi_{MO}^{pzc}}{k_b T}$. La concentration d'équilibre des trous dans l'oxyde $c_{h^\bullet}^{eq}$ sera déterminée dans le prochain chapitre.

$$k_{-2} = k_2 \Omega_{ox}^2 c_{h^\bullet}^{eq} c_{e^-}^{M,eq} \quad (3.44)$$

$$k_3^0 = k_{-3}^0 10^{pH} \sqrt{a_{H_2}^{eq}} c_{h^\bullet}^{eq} \Omega_{ox} \exp[\gamma \Delta\phi_{OE}^{pzc}] \quad (3.45)$$

En introduisant (3.44) dans (3.36), le flux de transfert des électrons à l'interface interne est alors ré-exprimé en fonction de la concentration d'équilibre des trous dans l'oxyde $c_{h^\bullet}^{eq}$ et de la concentration d'équilibre des électrons dans le métal $c_{e^-}^{M,eq}$. Le flux est donné par (3.46). Rappelons que $c_{e^-}^{M,eq}$ dépend du potentiel interne de charge nulle $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$.

$$J_{h^\bullet}^{MO} = k_2 \Omega_{ox}^2 \left(c_{h^\bullet}^{eq} c_{e^-}^{M,eq} - c_{h^\bullet}^{MO} c_{e^-}^M \right) \quad (3.46)$$

En remplaçant k_3^0 (3.45) dans l'équation (3.43), le flux de Butler-Volmer modifié (3.47) est alors obtenu. Ce flux décrit la cinétique de réduction des protons (3.5).

$$J_{h^\bullet}^{OE} = k_{-3}^0 \exp[\beta_e \gamma \Delta\phi_{OE}] \Omega_{ox} \left[c_{h^\bullet}^{OE} \sqrt{a_{H_2}} - c_{h^\bullet}^{eq} \sqrt{a_{H_2}^{eq}} \exp[-\gamma (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})] \right] \quad (3.47)$$

En résumé, la modélisation cinétique des réactions élémentaires est donnée par les flux de Butler-Volmer modifiés. Ces flux font apparaître les constantes cinétiques, les potentiels électriques interfaciaux et les concentrations d'équilibre des porteurs de charges couplant ainsi les trois approches electro-thermo-cinétique.

3.6 Bilan mathématique dans la couche d'oxyde

3.6.1 Profil du potentiel électrique

La description électrostatique nous amène au système d'équations (3.48) faisant apparaître l'équation de Laplace (3.20) avec les deux conditions aux limites de Robin¹⁸. La résolution mathématique de l'équation (3.48) permettra de déterminer la distribution du potentiel dans le système et le champ électrique. Les données d'entrées pour le potentiel électrique sont les capacitances d'Helmholtz à l'interface interne Γ_{MO} et externe Γ_{OE} , les potentiels de charge nulle $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$, $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ et la permittivité de l'oxyde χ . Ici, le modèle est appliqué dans les conditions potentiostatiques et stationnaire. Ainsi, l'épaisseur stationnaire de l'oxyde L , et la tension appliquée V , seront imposées.

18. Il s'agit d'une relation linéaire qui combine les conditions aux limites de Dirichlet (valeur imposée sur la frontière du système) et de Newmann (valeurs des dérivées imposées sur la frontière du système).

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} & = 0 & x \in [x_{MO}, x_{OE}] \\ \phi_{MO} - \frac{\chi \chi_0}{\Gamma_{MO}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{MO} & = V - \Delta \phi_{MO}^{pzc} & x = x_{MO} \\ \phi_{OE} + \frac{\chi \chi_0}{\Gamma_{OE}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{OE} & = \Delta \phi_{OE}^{pzc} & x = x_{OE} \end{cases} \quad (3.48)$$

3.6.2 Profil de concentration des lacunes cationiques V_M''

A l'état stationnaire, l'équation de conservation de la masse décrivant le profil de concentration des lacunes cationiques V_M'' se présente sous la forme d'une équation différentielle de second ordre (3.28). Les conditions aux limites nécessaires pour la résolution mathématique de (3.28) sont données dans (3.49). De type Robin, ces conditions sont obtenues par continuité de flux, c'est-à-dire en égalant les flux de Nernst-Planck (3.25) et de Butlet-Volmer aux bords de la couche d'oxyde, à savoir (3.34) pour l'interface interne et (3.35) pour l'interface externe. La résolution de (3.49) détermine le profil de concentration des lacunes dans l'oxyde, incluant les concentrations aux interfaces $c_{V_M''}^{MO}$ et $c_{V_M''}^{OE}$. Les données d'entrées pour le calcul de la concentration des lacunes sont en bleu dans les expressions (3.50), (3.51), (3.52) et (3.53). Rappelons que les potentiels électriques aux interfaces $\Delta \phi_{MO}$, $\Delta \phi_{OE}$ ainsi que le champ électrique ϵ résultent de la résolution de (3.48) lorsque le système est à l'état stationnaire et sous conditions potentiostatiques.

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 c_{V_M''}(x)}{\partial x^2} + 2 \gamma \epsilon \frac{\partial c_{V_M''}(x)}{\partial x} & = 0 & x \in [x_{MO}, x_{OE}] \\ \left(\frac{\partial c_{V_M''}}{\partial x} \right)_{MO} + \kappa_{V_M''} c_{V_M''}^{MO} & = \Lambda_{V_M''} & x = x_{MO} \\ \left(\frac{\partial c_{V_M''}}{\partial x} \right)_{OE} + \eta_{V_M''} c_{V_M''}^{OE} & = \Upsilon_{V_M''} & x = x_{OE} \end{cases} \quad (3.49)$$

Avec :

$$\Lambda_{V_M''} = \frac{-k_0^0 c_{V_M''}^{eq} \Omega_{ox}}{D_{V_M''} \left(\frac{1}{2} - c_{V_M''}^{eq} \Omega_{ox} \right)} \exp[2 \gamma (\Delta \phi_{MO}^{pzc} - \beta_0 \Delta \phi_{MO})] \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (3.50)$$

$$\kappa_{V_M''} = 2 \gamma \epsilon + \Omega_{ox} \Lambda_{V_M''} - \frac{k_0^0 \Omega_{ox}}{D_{V_M''}} \exp[2 \gamma \alpha_0 \Delta \phi_{MO}] \quad (\text{m}^{-1}) \quad (3.51)$$

$$\Upsilon_{V_M''} = \frac{k_{-1}^0 c_{V_M''}^{eq} \Omega_{ox}}{D_{V_M''} \left(\frac{1}{2} - c_{V_M''}^{eq} \Omega_{ox} \right)} 10^{-2 pH} \exp[2 \gamma (\alpha_1 \Delta \phi_{OE} - \Delta \phi_{OE}^{pzc})] \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (3.52)$$

$$\eta_{V_M''} = 2 \gamma \epsilon + \Omega_{ox} \Upsilon_{V_M''} + \frac{k_{-1}^0 \Omega_{ox}}{D_{V_M''}} 10^{-2 pH} \exp[-2 \gamma \beta_1 \Delta \phi_{OE}] \quad (\text{m}^{-1}) \quad (3.53)$$

3.6.3 Profil de concentration des trous h^\bullet

Le profil de concentration des trous h^\bullet est déterminé en résolvant l'équation de conservation de la masse (3.29) avec les conditions aux limites présentées en (3.54). Là encore, ces conditions, de type Robin, sont obtenues en égalant les flux de Nernst-Planck (3.26) avec ceux de Butler-Volmer aux interfaces interne (3.46) et externe (3.47). Les données d'entrées nécessaires pour déterminer le profil de concentration des trous dans l'oxyde sont en rouge dans les expressions (3.55), (3.56), (3.57) et (3.58).

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 c_{h^\bullet}(x)}{\partial x^2} - \gamma \epsilon \frac{\partial c_{h^\bullet}(x)}{\partial x} = 0 & x \in [x_{MO}, x_{OE}] \\ \left(\frac{\partial c_{h^\bullet}}{\partial x} \right)_{MO} + \kappa_{h^\bullet} c_{h^\bullet}^{MO} = \Lambda_{h^\bullet} & x = x_{MO} \\ \left(\frac{\partial c_{h^\bullet}}{\partial x} \right)_{OE} + \eta_{h^\bullet} c_{h^\bullet}^{OE} = \Upsilon_{h^\bullet} & x = x_{OE} \end{cases} \quad (3.54)$$

Avec :

$$\Lambda_{h^\bullet} = \frac{-k_2}{D_{h^\bullet}} \Omega_{ox}^2 c_{e^-}^{M,eq} c_{h^\bullet}^{eq} \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (3.55)$$

$$\kappa_{h^\bullet} = -\gamma \epsilon - \frac{k_2}{D_{h^\bullet}} \Omega_{ox}^2 c_{e^-}^M \quad (\text{m}^{-1}) \quad (3.56)$$

$$\Upsilon_{h^\bullet} = \frac{k_{-3}^0 c_{h^\bullet}^{eq} \Omega_{ox}}{D_{h^\bullet}} \sqrt{a_{H_2}^{eq}} \exp[-\gamma (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})] \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (3.57)$$

$$\eta_{h^\bullet} = -\gamma \epsilon + \frac{k_{-3}^0 \Omega_{ox}}{D_{h^\bullet}} \sqrt{a_{H_2}} \exp[\gamma \beta_e \Delta\phi_{OE}] \quad (\text{m}^{-1}) \quad (3.58)$$

3.7 Résumé

En se fondant sur des modèles déjà existants dans la littérature [31, 57, 58, 61, 62, 30, 42, 43, 44, 45, 46, 59, 73, 4, 16], un modèle décrivant l'oxydation électrochimique des métaux a été proposé. En utilisant une approche thermodynamique, ce modèle modifie les flux interfaciaux de Butler-Volmer. Ici, des paramètres thermodynamiques (concentrations d'équilibre des porteurs de charges et potentiels de charge nulle) sont introduits dans le but de coupler les trois approches : l'électrostatique, la thermodynamique et la cinétique.

Le champ électrique est supposé homogène. Cependant, il est calculé à partir de l'équation de Laplace avec les conditions aux limites données par la loi de Gauss, la capacité d'Helmholtz et les potentiels de charge nulle. Ces données d'entrées seront explicitées dans le chapitre suivant.

Il est important de noter aussi que la réaction de dissolution de l'oxyde est réversible. La description de cette réaction chimique suit les modèles thermodynamiques développés par You *et al* [4, 16, 60].

Suivant le modèle DPCM [31], la description électronique de la jonction métal/p-oxyde est basée sur le diagramme de bande d'énergie. Cependant, ici, contrairement au modèle DPCM [31], l'oxyde présente une semi-conductivité de type-p (les trous sont les principaux porteurs de charges électroniques).

Dans le chapitre suivant, le modèle élaboré est appliqué au système $\text{Ni}_{(s)}/\text{NiO}_{(s)}/\text{H}_2\text{O}_{(l)}$ rencontré au niveau du cœur des réacteurs nucléaires et correspondant au terme-source des cobalt radioactifs (cf § chapitre 1). La résolution analytique et numérique des équations du modèle sera présentée dans le but de simuler le comportement de la couche de NiO en fonction des conditions physico-chimiques des REP. Une étude paramétrique sur les principales grandeurs (les potentiels de charge nulle, les capacitances d'Helmholtz, les constantes cinétiques et les concentrations d'équilibre des espèces) sera aussi réalisée.

Chapitre 4

Application du modèle Électro-Thermo-Cinétique (ELTHECI) au système Ni/NiO/H₂O dans les conditions physico-chimiques des REP

4.1 Introduction

Comme mentionné dans le chapitre 1, le transport réactif des produits de corrosion¹ dans le circuit primaire des REP impacte la dosimétrie des travailleurs de la centrale pendant les arrêts de tranches [89]. La prédiction et la simulation du phénomène de contamination radioactive, au niveau du circuit primaire, est un problème complexe qui nécessite de prendre en compte des différents sous-systèmes :

- la phase aqueuse mobile transportant les espèces dissoutes et particulaires ;
- les phases solides fixes échangeant de la matière avec le fluide en circulation rapide ;
- l'activation neutronique du nickel et du cobalt.

Dans le chapitre précédent 3, un modèle électro-thermo-cinétique (ELTHECI) est introduit pour décrire la cinétique de croissance, la dissolution et la précipitation d'un film passif sur un métal. Les phénomènes physiques tels que l'érosion, le dépôt de particules, la convection et l'activation des produits de corrosion ne sont pas traités. Dans les réacteurs à eau pressurisée, les études thermodynamiques prédisent que les produits de corrosion libérés dans le fluide, précipitent à la surface du combustible sous forme de phases solides de nickel métallique Ni_(m), d'oxyde de nickel NiO et de ferrite de nickel NiFe₂O₄ [23, 32]. Il a été démontré [23] que l'oxyde de nickel n'est stable que dans les parties les plus chaudes des assemblages du combustible, c'est-à-dire en sortie du cœur. Par conséquent, le modèle généralisé électro-thermo-cinétique (ELTHECI) est appliqué au système le plus simple² mais le plus contaminant³ Ni/NiO/H₂O, rencontré dans le cœur du réacteur.

Dans ce chapitre, nous résumons d'abord la description générale du modèle Ni-(ELTHECI) : réac-

-
1. Les produits de corrosion sont riches en nickel (terme source des cobalt radioactifs) et en fer.
 2. Modèle avec un seul élément chimique
 3. Le nickel constitue la principale source des cobalts radioactifs

tions interfaciales, hypothèses, équations mathématiques et conditions aux limites pour la distribution du potentiel électrique et les profils de concentration des porteurs de charges dans l'oxyde. Le comportement du nickel dissous à haute température ($T = 300^\circ\text{C}$) est également étudié au sein de la couche limite de diffusion.

Par la suite, le système Ni/NiO/H₂O est modélisé à l'équilibre thermodynamique pour paramétrer une partie des données d'entrées. Pour cela, nous nous sommes inspirés des travaux de Bataillon [57, 58] dans le but de déterminer la relation entre les potentiels de charge nulle aux interfaces.

Après avoir résolu analytiquement les équations du modèle, quelques résultats préliminaires sont présentés à l'état stationnaire, c'est-à-dire lorsque les vitesses de croissance et de dissolution de NiO sont égales.

L'objectif de ce chapitre consiste à présenter et discuter les données de sorties du modèle Ni-(ELTHECI) qui sont :

- le profil du potentiel électrique dans la couche de NiO ;
- le champ électrique, assimilé constant dans l'oxyde de nickel ;
- les profils de concentration des porteurs de charges dans NiO ;
- la densité de courant stationnaire dans les conditions potentiostatiques ;
- l'épaisseur de la couche de NiO qui sera calculée pour différentes conditions physico-chimiques (température, pH, épuration du fluide primaire...).

4.2 Description générale du modèle préliminaire Ni-(ELTHECI)

4.2.1 Réactions électrochimiques aux interfaces

Un modèle physique a été présenté dans le chapitre 3 pour décrire le comportement du système MOE. En résumé, la modélisation cinétique est fondée sur l'approximation d'un mécanisme élémentaire décrivant les différentes réactions électrochimiques aux interfaces de l'oxyde. Le schéma réactionnel du modèle Ni-(ELTHECI)⁴ est représenté dans la Figure 4.1. À l'interface interne, le nickel métallique s'oxyde selon la réaction (R_0). À l'interface externe, un mécanisme de croissance cationique de l'oxyde de nickel NiO est proposé en (R_1) comme montré dans la littérature [90, 91, 92, 93, 94, 95]. Dans l'oxyde de nickel NiO, les défauts ponctuels majoritairement présents sont les lacunes cationiques $V_{\text{Ni}}^{\alpha'}$ ⁵ et les trous h^\bullet [94, 92, 96, 97]. Dans ce cas, NiO a des propriétés semi-conductrices de type-p. Ici, nous supposons que les lacunes cationiques du nickel sont doublement chargées négativement V_{Ni}'' .

Les électrons produits dans la réaction (R_0) sont transférés à l'interface interne selon (R_2). Dans le modèle Ni-(ELTHECI), le comportement électronique du système Ni/p-NiO, immergé dans une solution contenant le couple redox $\text{H}^+/\text{H}_{2(aq)}$, est introduit. En effet, la réaction (R_3) décrit la réduction cathodique des protons de l'eau à l'interface externe.

4. Le modèle Ni-(ELTHECI) correspond à l'application du modèle généralisé électro-thermo-cinétique (ELTHECI) au système Ni/NiO/H₂O.

5. $\alpha = 1$ ou 2 en fonction de la pression et de la température d'oxydation.

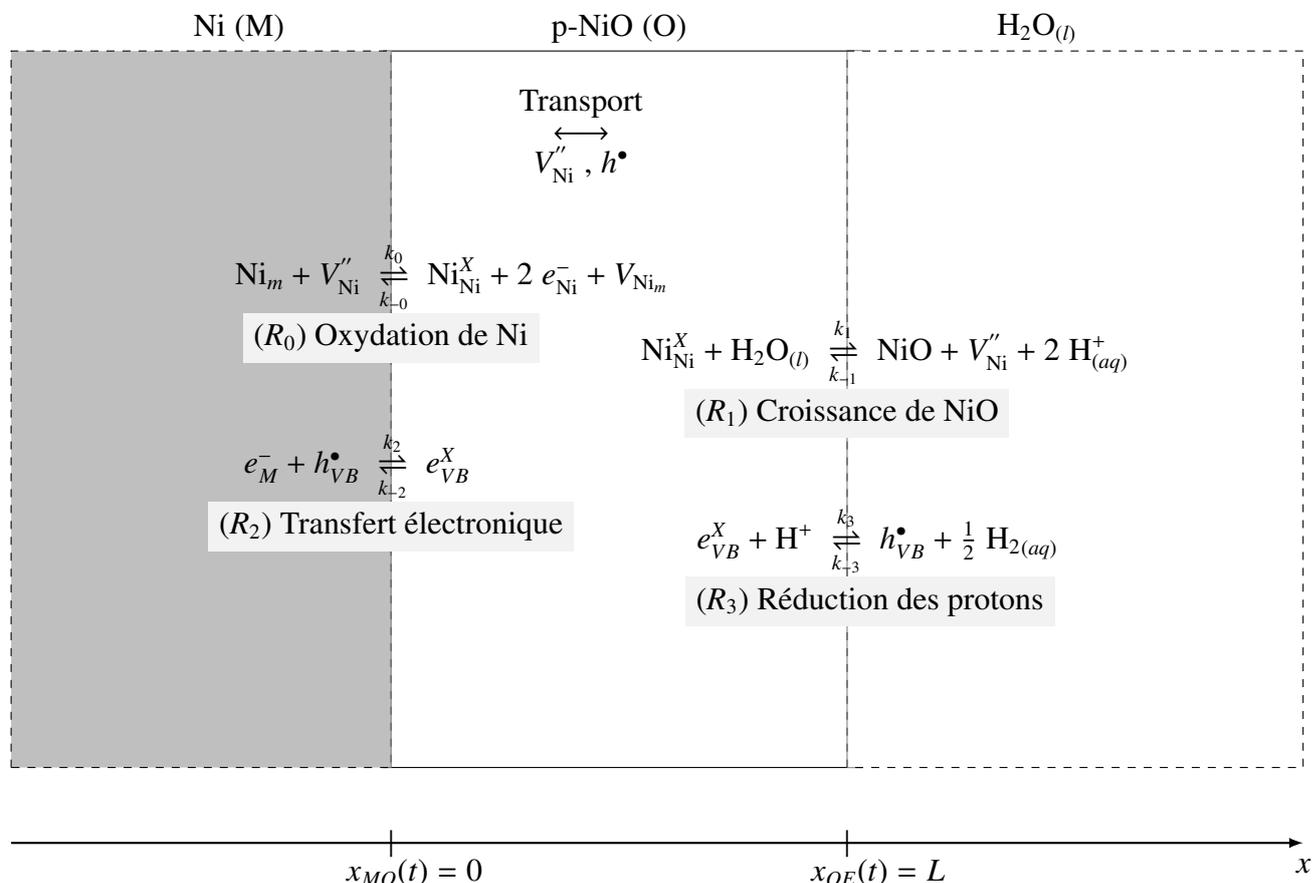


FIGURE 4.1 – Schéma récapitulatif du mécanisme proposé dans cette étude pour décrire les différentes réactions électrochimiques aux interfaces.

4.2.2 Hypothèses du modèle Ni-(ELTHECI)

L'élaboration du modèle généralisé électro-thermo-cinétique (ELTHECI) repose sur un ensemble d'hypothèses données et détaillées dans le chapitre 3 qui se résument pour Ni-(ELTHECI) par :

1. le modèle est à une dimension avec une frontière mobile : l'interface externe peut se déplacer. Cependant, l'interface interne, entre le nickel et NiO est fixe et représente l'origine du référentiel ;
2. le métal est initialement passivé par une couche fine d'oxyde, de composition non stœchiométrique $\text{Ni}_{1-\delta}\text{O}$. Ici, δ est la fraction de site des lacunes cationiques doublement chargés V''_{Ni} ;
3. les réactions de transfert de matière et de charges aux interfaces sont supposées réversibles ;
4. le transport des défauts ponctuels (V''_{Ni} et h^\bullet) à travers la couche d'oxyde est entraîné par un gradient de potentiel électrochimique. Il est décrit par l'équation de Nernst-Planck ;
5. le potentiel électrique est déterminé à partir de l'équation de Laplace avec les conditions aux limites données par la loi de Gauss, la capacitance d'Helmholtz et les potentiels de charge

- nulle. Dans ce cas, le champ électrique est homogène et constant dans la couche d'oxyde ;
6. la cinétique de croissance de l'oxyde de nickel est limitée par le transport des lacunes cationiques V''_{Ni} dans le volume de l'oxyde. Nous supposons que les trous h^\bullet sont rapidement transportés dans l'oxyde.
 7. la modélisation du flux de dissolution/précipitation de NiO suit la description thermodynamique proposée par You [16, 60] sauf qu'ici le transport du nickel dissous n'est étudié que dans la couche limite de diffusion.

4.2.3 Modélisation électro-thermo-cinétique du système Ni/NiO/H₂O : description mathématique

À travers la couche d'oxyde, les particules chargées sont transportées en présence d'un gradient de potentiel chimique et électrique. Les équations du potentiel électrique sont détaillées dans 3.4.3. Aux interfaces, la modélisation cinétique des réactions électrochimiques (R_0), (R_1) et (R_3) est donnée par la loi de Butler-Volmer modifiée. Ces flux, résumés dans la Figure 4.2 dépendent des constantes cinétiques, des potentiels électriques aux interfaces⁶ et de la concentration d'équilibre de chaque porteur de charge. Concernant la réaction interfaciale (R_2), le flux de transfert des électrons est donné par la cinétique de Richardson suivant la description proposée dans le modèle DPCM [31], sauf qu'ici la concentration à l'équilibre des trous $c_{h^\bullet}^{eq}$ est introduite comme illustré sur la Figure 4.2. Les symboles mathématiques $\lambda_{V''_{Ni}}^{MO}$ et $\lambda_{V''_{Ni}}^{OE}$, figurant dans 4.2 sont définis respectivement par (4.1) et (4.2).

$$\lambda_{V''_{Ni}}^{MO} = \frac{c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}}{\frac{1}{2} - c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}} \exp[-2 \gamma (\Delta\phi_{MO} - \Delta\phi_{MO}^{pzc})] \quad (4.1)$$

$$\lambda_{V''_{Ni}}^{OE} = \frac{c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}}{\frac{1}{2} - c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}} \exp[2 \gamma (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})] \quad (4.2)$$

Le modèle (cf § Figure 4.2) introduit des paramètres thermodynamiques pour calculer le potentiel électrique et la densité de charge dans l'oxyde. Ces paramètres sont les concentrations d'équilibre des particules chargées dans l'oxyde ($c_{V''_{Ni}}^{eq}$ et $c_{h^\bullet}^{eq}$) et dans le métal $c_{e^-}^{Ni,eq}$ sans oublier les potentiels de charge nulle aux interfaces ($\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$). Ces données d'entrée sont déterminées lorsque le système Ni/NiO/H₂O est à l'équilibre thermodynamique. Cette partie sera détaillée dans la prochaine section 4.3.

6. Les potentiels aux interfaces sont déterminés en résolvant le système d'équation (4.10)

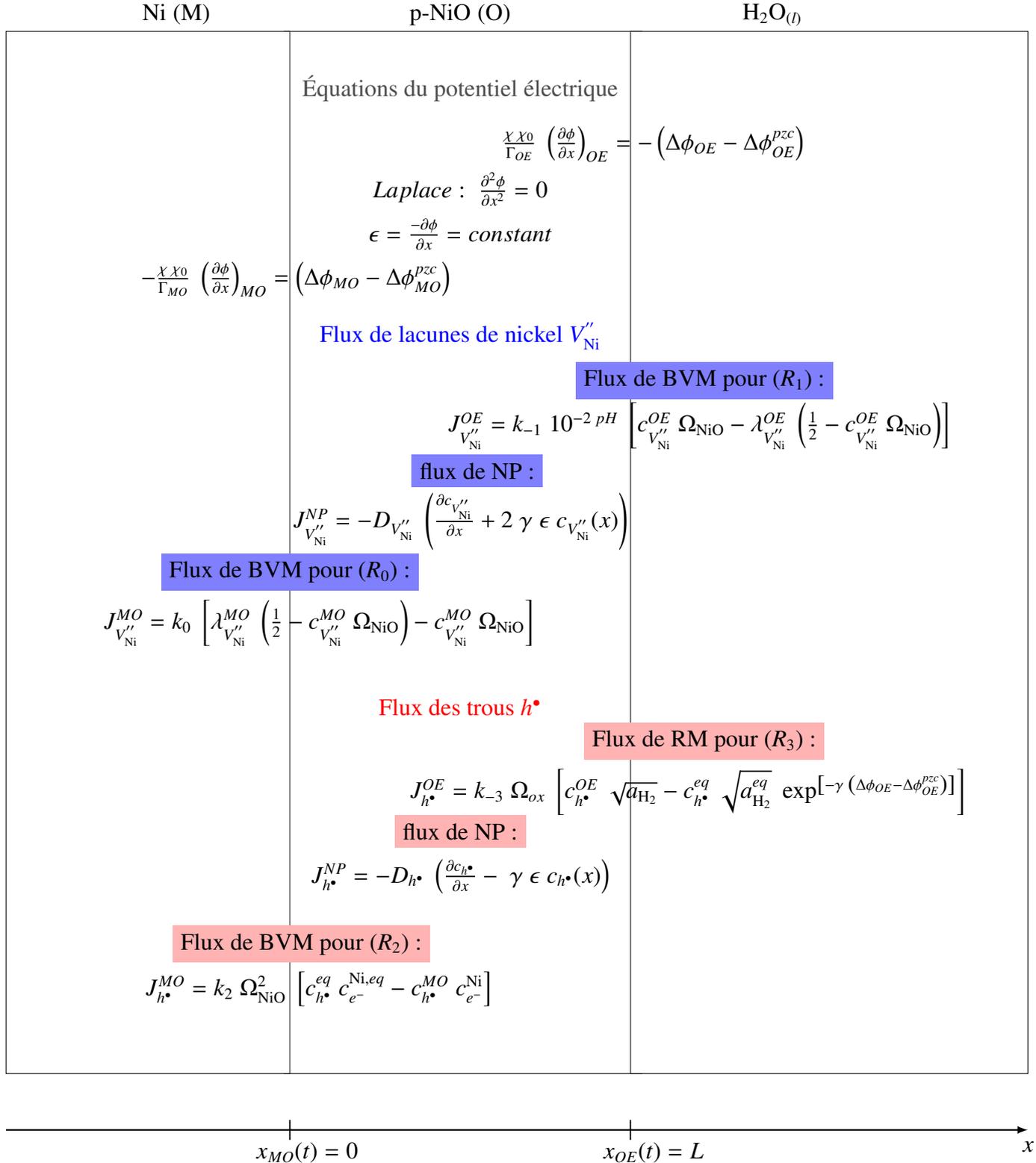


FIGURE 4.2 – Représentation schématique des équations et conditions aux limites du modèle Ni/NiO/H₂O avec NP : Nernst-Planck ; BVM : Butler-Volmer modifié et RM : Richardson modifié.

4.3 Modèle simplifié : système Ni/NiO/H₂O à l'équilibre thermodynamique

Une première approche consiste à considérer que le système Ni/NiO/H₂O est à l'équilibre thermodynamique⁷. Dans ces conditions :

- les réactions interfaciales réversibles, montrées dans la Figure 4.1, sont à l'équilibre thermodynamique. Ainsi, les flux de transfert aux interfaces (cf § Figure 4.2) sont nuls ;
- dans l'oxyde, le profil de concentration des lacunes de nickel est homogène, c'est-à-dire $c_{V_{Ni}}^{MO} = c_{V_{Ni}}^{OE} = c_{V_{Ni}}^{eq}(T)$. De même pour les trous $c_{h^{\bullet}}^{MO} = c_{h^{\bullet}}^{OE} = c_{h^{\bullet}}^{eq}(T)$;
- dans le métal, la concentration des électrons est à l'équilibre, $c_{e^-}^{Ni} = c_{e^-}^{Ni,eq}$;
- les profils du potentiel électrique dans chaque phase sont homogènes ;
- un équilibre électrostatique est établi dans le système Ni/NiO/H₂O et la différence de potentiel électrique aux interfaces est égale à celle des potentiels de charge nulles.

4.3.1 Équilibre électrostatique et détermination des potentiels de charge nulle

À l'équilibre thermodynamique, les phases adjacentes à l'oxyde (métal et solution) ne sont pas chargées [57, 98, 99]. Dans ce cas, l'électroneutralité locale est vérifiée partout dans le système (même aux interfaces) et le champ électrique est nul. Ainsi, la description de l'équilibre électrostatique, proposée dans [31] est représentée dans la Figure 4.3 pour le système Ni/NiO/H₂O.

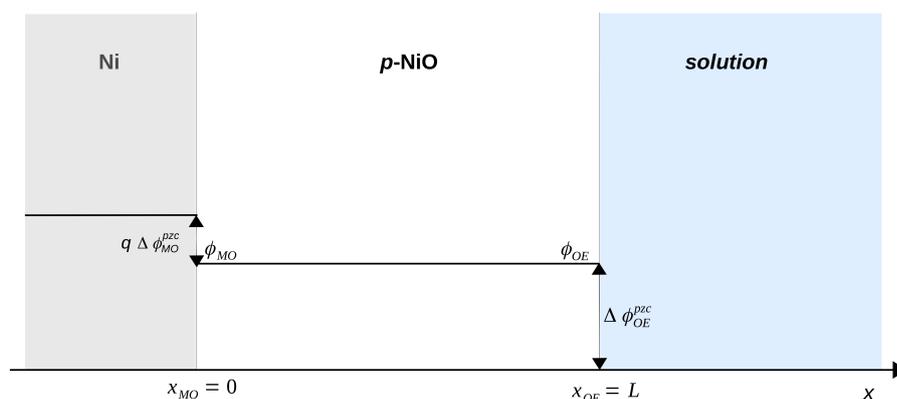


FIGURE 4.3 – Représentation schématique de l'équilibre électrostatique dans le système Ni/NiO/H₂O suivant l'approche proposée par Bataillon [57].

4.3.1.1 Potentiel de charge nulle à l'interface interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$

Il faut souligner que dans ces conditions particulières (équilibre thermodynamique), les bandes des niveaux d'énergies électroniques dans l'oxyde, présentant des propriétés semi-conductrices, sont

7. L'équilibre thermodynamique correspond à un état où le système est figé. Il est considéré comme étant la situation particulière la plus stable de l'état stationnaire.

plates [31, 81]. Une représentation schématique décrivant cette situation de bandes plates est illustrée sur la Figure 4.4 pour l'oxyde de nickel présentant des propriétés semi-conductrice de type-p. Dans la Figure 4.4, le niveau de Fermi du nickel E_F^{Ni} est référencé au potentiel de l'électron dans le vide. Il est défini par le travail de sortie de l'électron du métal W_{Ni} . Le niveau énergétique de la bande de conduction dans l'oxyde de nickel est défini par l'affinité électronique χ_{NiO} . Le niveau énergétique de la bande de valence, défini par rapport à celui de la bande de conduction, est égal à celui de la bande interdite E_g^{NiO} .

Comme mentionné précédemment, l'échange électronique à l'interface interne (R_2) se fait entre le métal et la bande de valence de l'oxyde de nickel. Par conséquent, à l'équilibre thermodynamique, la différence de potentiel de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ correspond à la chute de potentiel entre le niveau de Fermi du métal et celui de la bande de valence dans l'oxyde. Elle est définie par (4.3) où q est la charge élémentaire d'un électron.

$$q \Delta\phi_{MO}^{pzc} = W_{\text{Ni}} - (\chi_{\text{NiO}} + E_g^{\text{NiO}}) \quad (4.3)$$

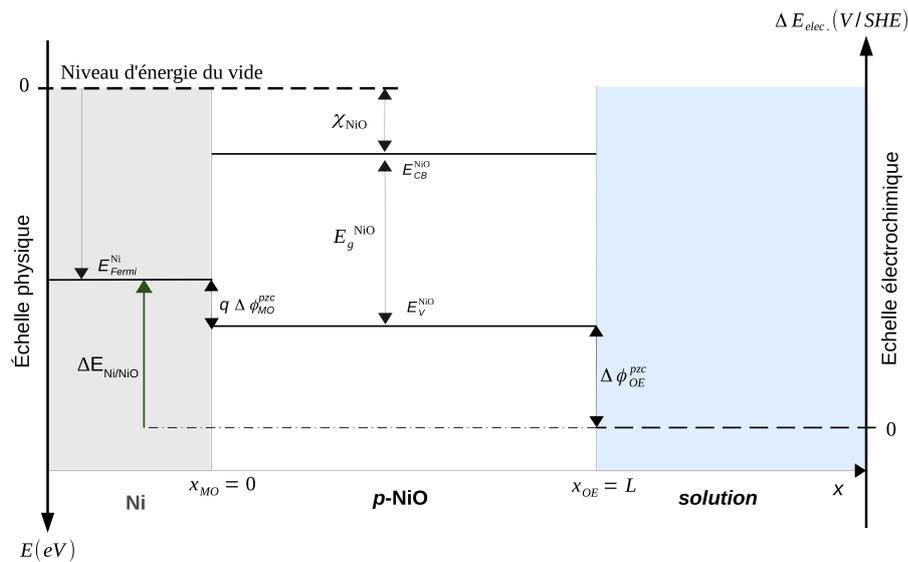


FIGURE 4.4 – Représentation schématique du diagramme énergétique, montrant la situation de bandes plates dans un oxyde type-p.

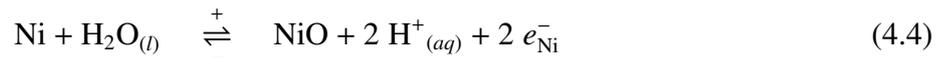
4.3.1.2 Potentiel de charge nulle à l'interface externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$

À l'interface externe, la chute de potentiel de charge nulle $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ correspond à un paramètre fondamental en électrochimie. Il apporte beaucoup d'informations sur la structure de l'interface externe, entre l'oxyde et la solution. De nombreuses méthodes expérimentales (impédance électrochimique par exemple) sont disponibles dans la littérature pour calculer le potentiel de charge nulle $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$

8. Le potentiel de charge nulle à l'interface interne est défini par le travail de sortie des électrons à cette interface [31, 40, 41]

[100, 101, 102, 103, 104]. Cependant, nous nous sommes inspirés des travaux de Bataillon [57] pour trouver une expression théorique permettant de déterminer ce paramètre.

Le potentiel électrochimique du système Ni/NiO/H₂O est donné par l'équilibre électrochimique (4.4), obtenu en combinant les réactions élémentaires (R₀) et (R₁).



Le potentiel d'équilibre $\Delta E_{\text{Ni/NiO}}$ de la réaction (4.4) est donné par le potentiel de Nernst (4.5) où $\Delta E_{\text{Ni/NiO}}^\circ (T)$ est le potentiel standard référencé à SHE et γ est un paramètre égal à $\frac{F}{RT}$.

$$\Delta E_{\text{Ni/NiO}} = \Delta E_{\text{Ni/NiO}}^\circ (T) - \frac{\ln 10}{\gamma} pH \quad (4.5)$$

Dans la solution, le niveau d'énergie du couple redox H⁺/H₂ ne peut pas être directement défini par rapport au potentiel des électrons dans le vide (échelle physique). Cependant, une relation implicite entre les potentiels électriques et électrochimiques pourrait être établie en se rappelant qu'un potentiel électrochimique fait intervenir la différence de potentiel électrique.

Dans le diagramme de bande (cf § Figure 4.4), la référence du potentiel électrique peut être choisie librement puisque les équations de Poisson (3.13) et de Gauss (3.21) n'impliquent que les dérivées spatiales seconde et première. Prenons le potentiel en solution, qui peut être le potentiel redox⁹ ou plus simplement le potentiel de SHE comme référence. Comme représenté dans la Figure 4.4, la chute de potentiel entre le nickel et la solution $\Delta E_{\text{Ni/NiO}}$ prend SHE comme référence du potentiel électrochimique. Ainsi, $\Delta E_{\text{Ni/NiO}}$ s'exprime simplement par (4.6).

$$\Delta E_{\text{Ni/NiO}} = \Delta \phi_{MO}^{pzc} + \Delta \phi_{OE}^{pzc} \quad (4.6)$$

En égalant (4.5) et (4.6), la chute de potentiel de charge nulle à l'interface externe $\Delta \phi_{OE}^{pzc}$ est déduite. Elle est donné par (4.7) avec cette référence "électrochimique" plutôt que le "vide".

$$\Delta \phi_{OE}^{pzc} = \Delta E_{\text{Ni/NiO}}^\circ (T) - \frac{\ln 10}{\gamma} pH - \Delta \phi_{MO}^{pzc} \quad (4.7)$$

4.3.2 Concentrations d'équilibre des porteurs de charges

Dans l'oxyde, les concentrations des porteurs de charges (V_{Ni}'' et h^\bullet) sont celles à l'équilibre. Il est important de noter que l'introduction de ces paramètres d'entrée ($c_{V_{\text{Ni}}}^{eq}$ et $c_{h^\bullet}^{eq}$) permet de diviser par deux le nombre total des constantes cinétiques¹⁰. En effet, dans la section 3.5.2, les expressions des constantes cinétiques inverses k_{-0}^0 , k_{-1}^0 , k_{-2} et k_{-3}^0 ont été établies en fonction des concentrations d'équilibre des porteurs de charges et des constantes cinétiques directes.

La concentration d'équilibre des lacunes de nickel peut être déterminée expérimentalement en mesurant la conductivité électrique et en calculant la vitesse de diffusion des lacunes dans l'oxyde. Des expériences gravimétriques peuvent aussi être réalisées [105] pour calculer $c_{V_{\text{Ni}}}^{eq}$.

9. Le potentiel redox V_{redox} est défini par une concentration fixe du donneur (hydrogène).

10. Le modèle introduit huit constantes cinétiques puisque les réactions élémentaires (R₀), (R₁), (R₂) et (R₃) sont réversibles.

La concentration d'équilibre des trous est directement calculée à partir de l'équation (4.8) puisque l'oxyde de nickel est intrinsèquement ¹¹ dopé par les lacunes V''_{Ni} . Ici, N_c et N_v exprimées en (mol.m^{-3}), sont respectivement les densités d'états électroniques dans la bande de conduction et dans la bande de valence, E_g^{NiO} est la bande d'énergie interdite (eV), k_b est la constante de Boltzmann (eV.K^{-1}) et T est la température (K).

$$c_{h\bullet}^{eq} = \sqrt{N_c N_v} \exp\left(\frac{-E_g^{NiO}}{2 k_b T}\right) \quad (4.8)$$

La détermination de la concentration des électrons dans le nickel métallique a été détaillée dans la section 3.5.2.2. Rappelons qu'elle est donnée par (3.42) sauf qu'ici nous cherchons à calculer la concentration d'équilibre $c_{e^-}^{Ni,eq}$. Comme discuté précédemment, à l'équilibre thermodynamique, le potentiel électrique à l'interface interne $\Delta\phi_{MO}$, figurant dans (3.42), correspond au potentiel de charge nulle $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$. Ainsi, la concentration d'équilibre des électrons dans le nickel métallique est exprimée par (4.9)

$$c_{e^-}^{Ni,eq} = k_b T g_E^{Ni} \ln\left(\frac{1 + \exp\left[\frac{-E_{min}^{Ni}}{k_b T}\right]}{1 + \exp[\gamma \Delta\phi_{MO}^{pzc}]}\right) \quad (4.9)$$

Avec :

- E_{min}^{Ni} dernier niveau d'énergie dans le nickel métallique (eV) ;
- g_E^{Ni} densité moyenne d'états électroniques dans Ni ($\text{mol.m}^{-3}.\text{eV}^{-1}$) ;
- γ paramètre égal à $\frac{e}{k_b T}$.

Comme il été détaillé dans le chapitre 3, le phénomène d'oxydation électrochimique d'un métal par l'eau est modélisé par un ensemble d'équations différentielles données par (4.10), (3.49) et (3.54). Le modèle mathématique élaboré est appliqué au système Ni/NiO/H₂O dans une première approche pour paramétrer une partie des données d'entrées.

Dans la prochaine section, nous présentons la résolution analytique des équations du modèle Ni-(ELTHECI) lorsque le système est considéré dans un état stationnaire. La dissolution/précipitation de NiO dans les conditions des REP sera aussi traitée pour étudier l'effet de la variation des conditions physico-chimiques sur l'épaisseur de l'oxyde. Par la suite, une étude paramétrique sera réalisée pour étudier l'effet des données d'entrée sur le profil du potentiel électrique et sur la densité de charge dans l'oxyde.

4.4 Profil du potentiel électrique dans le système Ni/NiO/H₂O à l'état stationnaire

Rappelons que les équations permettant de calculer le potentiel électrique sont données par (4.10). La résolution mathématique permet de déterminer la valeur du champ électrique dans l'oxyde ainsi

11. Pour un semi-conducteur intrinsèque, la concentration des trous à l'équilibre dans la bande de valence est égale à celle des électrons dans la bande de conduction.

que les potentiels aux interfaces, à savoir $\Delta\phi_{MO}$ pour l'interface interne et $\Delta\phi_{OE}$ pour l'interface externe. Ici, le modèle est appliqué dans les conditions potentiostatiques où la tension externe V est imposée.

$$\begin{cases} \text{Laplace} : \frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 & x \in [x_{MO}, x_{OE}] \\ \phi_{MO} - \frac{\chi \chi_0}{\Gamma_{MO}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{MO} = V - \Delta\phi_{MO}^{pzc} & x = x_{MO} \\ \phi_{OE} + \frac{\chi \chi_0}{\Gamma_{OE}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{OE} = \Delta\phi_{OE}^{pzc} & x = x_{OE} \end{cases} \quad (4.10)$$

4.4.1 Résolution analytique

Le but de cette partie est de présenter la résolution analytique de l'équation de Laplace avec les conditions aux limites de Robin (4.10). Une résolution numérique, par la méthode des volumes finis est aussi réalisée et présentée dans l'Annexe 6 dans le but d'introduire une méthode numérique qui traite les conditions limites de type Robin.

En intégrant deux fois l'équation différentielle de Laplace (4.10) dans l'intervalle $x \in [x_{MO}, x_{OE}]$, cela conduit à déterminer le profil du potentiel électrique $\phi(x)$ dans l'oxyde (4.11). Les deux constantes d'intégration A et B sont déterminées en appliquant les conditions de bords.

$$\phi(x) = A x + B \quad x \in [x_{MO}, x_{OE}] \quad (4.11)$$

Avec ;

$$A = \frac{\partial \phi}{\partial x} \quad (4.12)$$

$$B = \phi(x=0) = \phi_{MO} \quad (4.13)$$

L'application de la condition aux limites à l'interface interne (4.10), en $x = x_{MO} = 0$ donne (4.14) :

$$B - \frac{\chi \chi_0}{\Gamma_{MO}} A = V - \Delta\phi_{MO}^{pzc} \quad x = x_{MO} \quad (4.14)$$

Par la suite, nous appliquons la condition aux limites à l'interface externe (4.10), en $x = x_{OE} = L$ et nous obtenons (4.15) :

$$(A L + B) + \frac{\chi \chi_0}{\Gamma_{OE}} A = \Delta\phi_{OE}^{pzc} \quad x = x_{OE} \quad (4.15)$$

La résolution analytique du système d'équations (4.14) et (4.15) donne respectivement (4.16) pour l'expression de la première constante A et (4.17) pour la deuxième constante d'intégration B .

$$A = -\frac{\Gamma_{MO} \Gamma_{OE} (V - \Delta\phi_{MO}^{pzc} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})}{\chi \chi_0 (\Gamma_{MO} + \Gamma_{OE}) + \Gamma_{OE} \Gamma_{MO} L} \quad (4.16)$$

$$B = \frac{\Gamma_{MO} (V - \Delta\phi_{MO}^{pzc}) [\Gamma_{OE} L + \chi \chi_0] + \Gamma_{OE} \chi \chi_0 \Delta\phi_{OE}^{pzc}}{\chi \chi_0 (\Gamma_{MO} + \Gamma_{OE}) + \Gamma_{OE} \Gamma_{MO} L} \quad (4.17)$$

Ainsi, pour résumer :

Données d'entrée

Pour le potentiel électrique, les données d'entrée sont les capacitances d'Helmholtz (Γ_{MO} et Γ_{OE}), les potentiels de charge nulle ($\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$), la permittivité de l'oxyde χ , l'épaisseur stationnaire de l'oxyde L et la tension appliquée V .

Données de sorties

La résolution analytique des équations (4.11), (4.16) et (4.17) permet de déterminer les expressions des potentiels électriques à l'interface interne $\Delta\phi_{MO}$ (4.18) et externe $\Delta\phi_{OE}$ (4.19). Le champ électrique ϵ , constant dans l'oxyde, est aussi calculé. Il est donné par (4.20). Le profil de potentiel électrique $\phi(x)$, dans l'oxyde, est alors exprimé par (4.21).

$$\Delta\phi_{MO} = V - \phi_{MO} = V - \frac{\Gamma_{MO} (V - \Delta\phi_{MO}^{pzc}) [\Gamma_{OE} L + \chi \chi_0] + \Gamma_{OE} \chi \chi_0 \Delta\phi_{OE}^{pzc}}{\chi \chi_0 (\Gamma_{MO} + \Gamma_{OE}) + \Gamma_{OE} \Gamma_{MO} L} \quad (4.18)$$

$$\Delta\phi_{OE} = \phi_{OE} = \frac{\chi \chi_0 [\Gamma_{MO} (V - \Delta\phi_{MO}^{pzc}) + \Gamma_{OE} \Delta\phi_{OE}^{pzc}] + L \Gamma_{OE} \Gamma_{MO} \Delta\phi_{OE}^{pzc}}{\chi \chi_0 (\Gamma_{MO} + \Gamma_{OE}) + \Gamma_{OE} \Gamma_{MO} L} \quad (4.19)$$

$$\epsilon = \frac{\Gamma_{MO} \Gamma_{OE} (V - \Delta\phi_{MO}^{pzc} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})}{\chi \chi_0 (\Gamma_{MO} + \Gamma_{OE}) + \Gamma_{OE} \Gamma_{MO} L} \quad (4.20)$$

$$\phi(x) = -\epsilon x + \phi_{MO} \quad (4.21)$$

4.4.2 Données d'entrées

Dans la littérature [103, 106], les valeurs de la capacitance d'Helmholtz à l'interface externe Γ_{OE} se trouvent dans l'intervalle [0,2;0,5] (F.m²). Concernant la capacitance à l'interface interne Γ_{MO} , entre le nickel et NiO, elle a été mesurée par Kuo et al [107] et Γ_{MO} est entre 0,4 et 0,54 (F.m²).

La constante diélectrique de l'oxyde de nickel χ est égale à 12 selon [108].

Dans le Tableau 4.1 sont résumées les valeurs du potentiel de bandes plates V_{FB} mesuré pour l'oxyde de nickel à différents pH. Les mesures sont réalisées par impédance électrochimique (analyse de Mott-Schottky) et par des expériences photo-électrochimiques. A partir de ces travaux [109, 98, 101, 102, 110, 103, 104], le potentiel de bandes plates apparaît sensible au pH. Par contre, il faut noter qu'il existe une divergence entre les résultats trouvés (cf § Tableau 4.1) surtout ceux rapportés dans [109] et [101, 102].

TABLE 4.1 – Valeurs expérimentales du potentiel de bandes plates mesuré pour l'oxyde de nickel.

Valeurs de V_{FB} (V vs SHE)	pH	Méthode expérimentale	Référence
0,303	7	Mott-Schottky	[109]
0,3	8,4	photo-électrochimique	[101]
0,4	8,4	Mott-Schottky	[102]
0,09	14	Mott-Schottky	[110]
0,12	14,8	Mott-Schottky	[103]
0,72	9,2	Mott-Schottky	[104]

Selon Bataillon [57], le potentiel de bandes plates (4.22) ne peut être égal au potentiel de charge nulle externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ (paramètre du modèle) que lorsque celui à l'interface interne, c'est-à-dire $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ est nul.

$$V_{FB} = \Delta\phi_{MO}^{pzc} + \Delta\phi_{OE}^{pzc} \quad (4.22)$$

4.4.3 Effet des potentiels de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ sur le champ électrique

Afin d'étudier l'influence des potentiels de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ sur le champ électrique (4.20), de nombreuses simulations sont réalisées. Ici, les valeurs des paramètres utilisés sont résumées dans le Tableau 4.2. La valeur choisie pour l'épaisseur stationnaire L est dans le domaine de validé du modèle (ELTHECI) proposé dans le chapitre 3. D'après [45, 29, 75], l'hypothèse du champ électrique homogène, utilisée dans notre description, reste restreinte aux couches d'oxydes fines inférieures à 10 nm.

TABLE 4.2 – Valeurs des paramètres utilisés pour la simulation de l'effet de $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ sur le champ électrique.

Paramètres	Valeurs et unités
Γ_{MO}	0,45 (F.m ²) [107]
Γ_{OE}	0,3 (F.m ²) [103]
χ	12 [108]
L	5 nm
V	variable [-0,6;0,5] (V/SHE)
$\Delta\phi_{MO}^{pzc}$	0 /variable (V)
$\Delta\phi_{OE}^{pzc}$	0,3 /variable (V/SHE)

Les Figures 4.5 et 4.6 montrent que les potentiels de charge nulle $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ influencent de façon importante le champ électrique dans l'oxyde. Dans la Figure 4.6, le potentiel de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ est modifié arbitrairement entre les potentiels cathodique (-0,5 V) et anodique (0,5 V)

et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ est fixé à 0,3 V/SHE. Dans la Figure 4.5, les valeurs données au potentiel de charge nulle externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ sont celles du potentiel de bandes plates rapportées dans [101, 102, 103, 104] et $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ est fixé à 0 V.

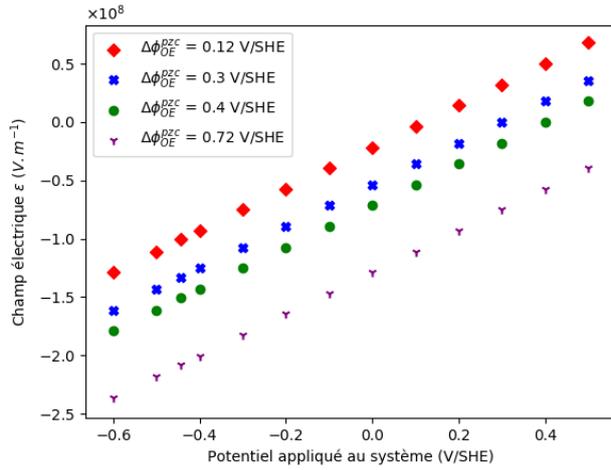


FIGURE 4.5 – Variation du champ électrique en fonction du potentiel appliqué V, pour différentes valeurs du potentiel de charge nulle externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ et pour $\Delta\phi_{MO}^{pzc} = 0$ V.

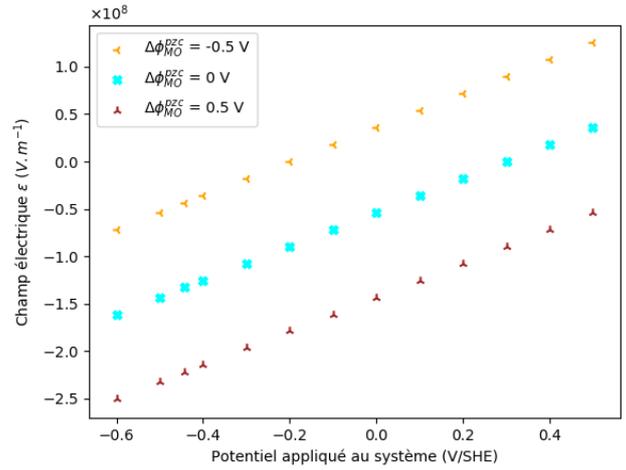


FIGURE 4.6 – Variation du champ électrique en fonction du potentiel appliqué V, pour différentes valeurs du potentiel de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et pour $\Delta\phi_{OE}^{pzc} = 0.3$ V/SHE.

D'après les Figures 4.5 et 4.6, les potentiels de charge nulle correspondent à des paramètres de premier ordre. Ainsi, des efforts particuliers devraient être mis pour les déterminer expérimentalement ou par d'autres méthodes théoriques. Cependant, il faut mentionner que le potentiel de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ est inconnu (pas de donnée disponible dans la littérature).

Le potentiel de charge nulle externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ est différent du potentiel de bandes plates (déterminé expérimentalement [101, 102, 103, 104]) et exprimé théoriquement par (4.22) [57].

Pour ces raisons, il est plus judicieux de paramétrer ces données d'entrée ($\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$) suivant l'approche proposée par Bataillon [57] et détaillée dans 4.3.1.1 pour déterminer $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ et dans 4.3.1.2 pour $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$.

Rappelons que les expressions théoriques de $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ et $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ sont données respectivement par (4.7) et (4.3). D'après (4.7), le potentiel de charge nulle à l'interface externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ est un paramètre sensible au pH et à la température contrairement à $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$, caractéristique de la jonction métal/oxyde et donc indépendant du pH. En effet, l'introduction de (4.7) et (4.3) dans notre description, permet de simuler la variation du potentiel électrique en fonction du pH et de la température. Les résultats de simulation sont détaillés dans le prochain paragraphe.

4.4.4 Résultats et discussion

Dans ce paragraphe, nous nous sommes intéressés à simuler le potentiel électrique aux interfaces (4.18), (4.19) et le champ dans l'oxyde (4.20), en fonction de la variation des conditions physico-chimiques. Ici, les variables sont la température, la tension appliquée au système V et le pH.

Le potentiel de charge nulle interne $\Delta\phi_{MO}^{pzc}$, donné par (4.3), pourrait être calculé en connaissant les valeurs du travail de sortie W_{Ni} , l'affinité électronique χ_{NiO} et la bande interdite E_g^{NiO} .

Dans l'expression du potentiel de charge nulle externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ (4.7), le potentiel standard $\Delta E_{Ni/NiO}^\circ(T)$ pourrait être déterminé par le code de calcul thermodynamique PhreeqCEA.

4.4.4.1 Effet de la tension appliquée V sur le champ électrique ϵ et le potentiel externe $\Delta\phi_{OE}$

La variation du champ électrique ϵ et du potentiel externe $\Delta\phi_{OE}$, en fonction de la tension appliquée au système V , est représentée sur la Figure 4.7. Les variables et les données d'entrées, utilisées pour cette simulation, sont résumées dans le Tableau 4.3. Ici, la simulation est réalisée dans les conditions de fonctionnement des REP : haute température ($T = 300^\circ C$) et pH neutre.

TABLE 4.3 – Valeurs des paramètres utilisés pour la simulation du potentiel électrique.

Paramètres	Valeurs et unités
température (T)	300°C
pH	7
L	5 nm
V	variable [-0,6;0,5] (V/SHE)
Γ_{MO}	0,45 (F.m ²) [107]
Γ_{OE}	0,3 (F.m ²) [103]
$\Delta E_{Ni/NiO}^\circ(300^\circ C)$	0,352 (V/SHE)
W_{Ni}	5 (eV) [111]
χ_{NiO}	1,46 (eV) [112]
E_g^{NiO}	4 (eV) [113, 114, 115]
$\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ calculé par (4.3)	-0,46 (V)
$\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ calculé par (4.7)	0,0167 (V/SHE)

D'après la Figure 4.7, le champ électrique ϵ , exprimé dans (4.20), est de l'ordre de 10^8 V.m⁻¹. Ce résultat est en accord avec la valeur (10^8 V.m⁻¹) rapportée par Macdonald dans son modèle [44, 29]. Cependant, dans notre étude, les résultats de simulation montrent que le champ électrique augmente linéairement avec le potentiel appliqué V . Cette dépendance linéaire, en accord avec les observations de Vankeerberghen [62] et de Bataillon [31], résulte de l'expression mathématique du champ électrique (4.20).

En accord avec plusieurs modèles précédents [44, 29, 62, 116, 30], la chute du potentiel électrique à l'interface externe $\Delta\phi_{OE}$ (4.19) augmente linéairement avec la tension appliquée V .

Pour ces simulations, l'épaisseur stationnaire de l'oxyde L est imposée. Elle est supposée égale à 5 nm. Dans la suite de ce paragraphe, nous présentons l'effet de la variation de L sur le champ électrique et sur la chute du potentiel externe.

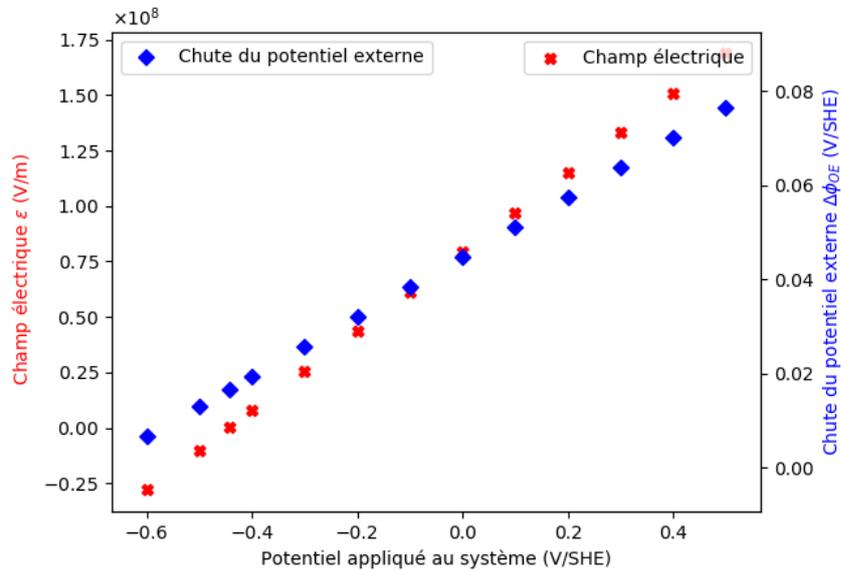


FIGURE 4.7 – Variation du champ électrique ϵ et du potentiel externe $\Delta\phi_{OE}$ en fonction de la tension appliquée au système V , à $pH = 7$, $T = 300^\circ C$ et $L = 5 \text{ nm}$.

4.4.4.2 Effet de l'épaisseur stationnaire sur le champ électrique ϵ et le potentiel externe $\Delta\phi_{OE}$

La Figure 4.8 illustre comment le champ électrique et le potentiel externe diminuent pendant la croissance du film d'oxyde, c'est-à-dire lorsque l'épaisseur du film L augmente dans des conditions potentiostatiques. Pour ce test, l'épaisseur est modifiée arbitrairement de 3 nm à 1 μm et le potentiel appliqué est fixé à 0 V/SHE. Les autres paramètres sont définis dans le Tableau 4.3.

Contrairement au modèle des défauts ponctuels développé par Macdonald [29, 42, 43, 44], la Figure 4.8 montre la dépendance du potentiel externe à l'épaisseur de l'oxyde. En effet, dans les conditions potentiostatiques, le champ électrique ainsi que le potentiel externe ne peuvent pas rester constants pendant la croissance de l'oxyde [30, 33]. Ainsi, les résultats de simulation issus de notre description électrostatique sont logiques et attendus.

Le Ni-(ELTHECI) modèle s'intéresse aussi à déterminer le profil du potentiel électrique dans le film d'oxyde $\phi(x)$, en fonction de la température et du pH . Les résultats de simulation seront présentés dans le paragraphe suivant.

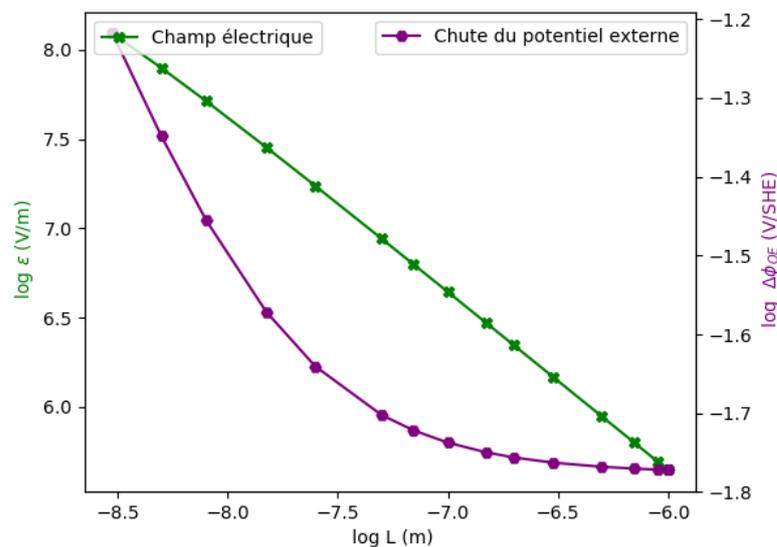


FIGURE 4.8 – Variation du champ électrique ϵ et du potentiel externe $\Delta\phi_{OE}$ en fonction de l'épaisseur de la couche d'oxyde, à $pH = 7$, $T = 300^\circ C$ et $V = 0 V/SHE$.

4.4.4.3 Effet de la température et du pH sur le profil du potentiel électrique dans l'oxyde

Le paramètre thermodynamique $\Delta E_{Ni/NiO}^\circ(T)$, dépendant de la température, est déterminé en utilisant le code de calcul PhreeqCEA. Ainsi, la fonction obtenue est tracée sur la Figure 4.9.

La variation du paramètre $\Delta\phi_{OE}^{pzc}(pH, T)$ (4.7), en fonction du pH à différentes températures, est tracée sur la Figure 4.10. Les autres paramètres d'entrée sont donnés dans le Tableau 4.4.

Le profil de potentiel électrique $\phi(x)$ (4.21), à l'intérieur de l'oxyde de nickel, est illustré respectivement sur les Figures 4.11 et 4.12, pour différentes valeurs de pH et de température. Pour ces tests de simulation, le pH et la température sont peu modifiés : $(7 \pm 0,2)$ pour le pH et $(300 \pm 50^\circ C)$ pour la température. Ici, nous supposons que l'épaisseur de l'oxyde est imposée ($L = 5$ nm) et constante. En effet, le but est d'étudier la réponse du modèle (profil de potentiel électrique) en négligeant la variation de l'épaisseur de l'oxyde avec la température et le pH .

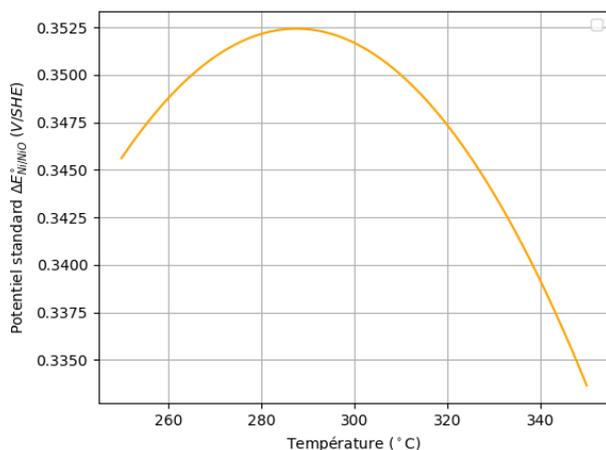


FIGURE 4.9 – Variation du potentiel standard $\Delta E_{Ni/NiO}^{\circ}(T)$, calculé par le code PhreeqCEA, en fonction de la température de simulation.

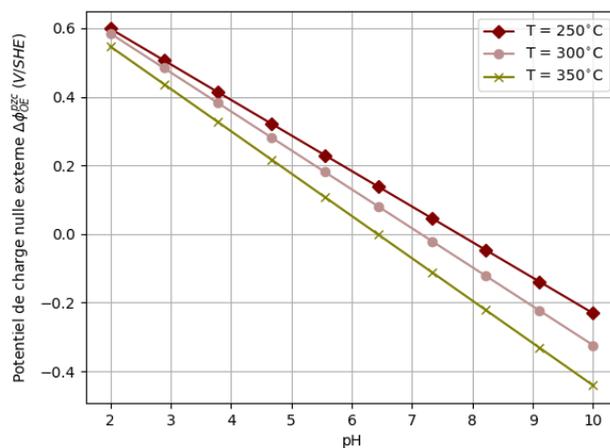


FIGURE 4.10 – Variation du potentiel de charge nulle externe $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ en fonction du pH, à différentes températures.

TABLE 4.4 – Valeurs des paramètres utilisés pour simuler l'effet de T et du pH sur le profil du potentiel électrique.

Paramètres	Valeurs et unités
température (T)	variable : $300 \pm 50^{\circ}\text{C}$
pH	variable : $7 \pm 0,2$
L	5 nm
V	0 (V/SHE)
Γ_{MO}	0,45 (F.m ²) [107]
Γ_{OE}	0,3 (F.m ²) [103]
$\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ calculé par (4.3)	-0,46 (V)
$\Delta E_{Ni/NiO}^{\circ}(T)$	Figure 4.9
$\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ calculé par (4.7)	Figure 4.10

Les Figures 4.11 et 4.12 montrent que le profil de potentiel électrique dans l'oxyde est linéaire, comme dans les modèles [44, 29, 30, 33]. Ce résultat est issu de l'hypothèse de densité de charge négligeable dans le volume de l'oxyde. Rappelons que l'applicabilité d'une telle hypothèse reste restreinte aux films d'oxyde minces (moins de 10 nm) [117, 29, 44, 45].

Sur la Figure 4.11, le potentiel électrique externe ϕ_{OE} (4.19) est divisé par trois en augmentant le pH de 6,8 à 7,2, contrairement au potentiel interne (4.18) qui ne varie pas. Cela peut s'expliquer par le fait que le paramètre $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ diminue avec le pH (cf § Figure 4.11). En effet, cette observation (diminution de $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ avec le pH) montre un bon accord avec la littérature [99, 110].

L'influence du paramètre $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ (pH , T) sur le potentiel externe ϕ_{OE} (4.19) est aussi illustrée sur la Figure 4.12. Ici, la diminution de $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ avec la température (cf § Figure 4.10) fait varier ϕ_{OE} (cf § Figure 4.12).

Les résultats de simulation montrés sur les Figures 4.11 et 4.12 permettent de confirmer que $\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ est un paramètre de premier ordre en vue de sa sensibilité à la fois, à la température et au pH . En effet, l'introduction de ce paramètre dans notre description rend le modèle applicable dans différentes conditions physico-chimiques.

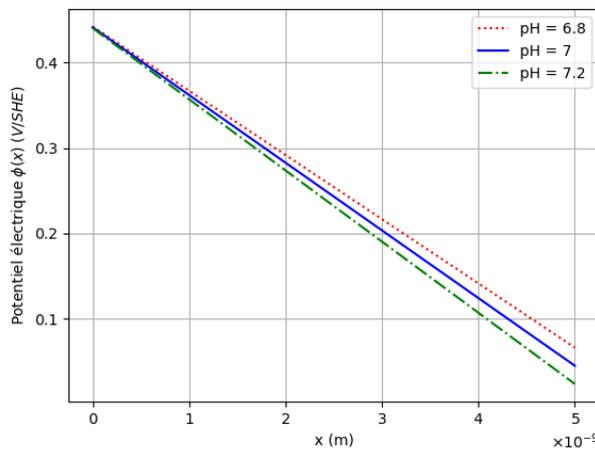


FIGURE 4.11 – Profil du potentiel électrique $\phi(x)$ dans l'oxyde pour différents pH , à $T = 300^\circ C$, $V = 0 V/SHE$ et $L = 5 nm$.

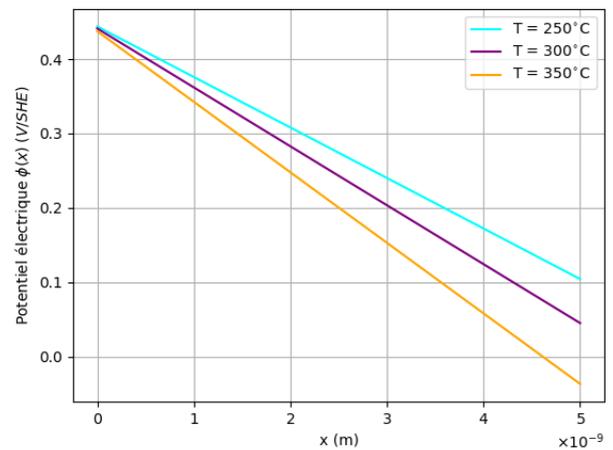


FIGURE 4.12 – Profil du potentiel électrique $\phi(x)$ dans l'oxyde pour différentes températures, à $pH = 7$, $V = 0 V/SHE$ et $L = 5 nm$.

4.4.5 Résumé

Le potentiel électrique résulte de la résolution de l'équation de Laplace avec les conditions aux limites données par la loi de Gauss, les capacitances d'Helmholtz et les potentiels de charge nulle. Les valeurs données aux capacitances d'Helmholtz sont extraites de la littérature [107, 103]. Les potentiels de charge nulle aux interfaces ne sont pas estimés. Ils sont déterminés théoriquement, en se fondant sur le diagramme énergétique décrivant le système Ni/NiO/H₂O à l'équilibre thermodynamique. Cette approche a été initialement développée par Bataillon en 2014 [57].

A partir des résultats de simulation obtenus, nous pouvons conclure que :

- le potentiel de charge nulle externe est un paramètre de premier ordre. Il est sensible au pH et à la température. Ainsi, son introduction dans la description électrostatique permet d'étudier la variation du potentiel électrique dans différentes conditions physico-chimiques (objectif de ce travail) ;
- le profil du potentiel électrique est linéaire dans l'oxyde. La variation de la chimie (pH) ou de la température modifie la chute du potentiel à l'interface externe ainsi que le champ électrique ;
- le champ électrique dépend de la tension appliquée et de l'épaisseur du film d'oxyde stationnaire. Ces résultats sont en accord avec les modèles de Vankeerberghen [62], Bataillon *et al* [31], Seyeux *et al* [33, 30], Albu *et al* [116] et Engelhardt *et al* [118], mais pas avec celui de Macdonald [29, 42, 43, 44], qui ne prend pas en compte cette dépendance ;
- la différence de potentiel électrique externe augmente linéairement avec le potentiel appliqué comme dans le modèle de Macdonald [29, 42, 43, 44] et dans ceux de Vankeerberghen [62], Bataillon *et al* [31], Seyeux *et al* [33, 30], Albu *et al* [116] et Engelhardt *et al* [118].

Après avoir déterminé le profil du potentiel électrique dans l'oxyde $\phi(x)$, incluant les potentiels interfaciaux $\Delta\phi_{MO}$, $\Delta\phi_{OE}$ et le champ électrique ϵ , la prochaine étape de la modélisation consiste à exploiter ces données de sortie pour déterminer la densité de charge dans l'oxyde. En effet, comme il a été mentionné, le potentiel électrique est couplé à la densité de charge *via* les cinétiques des réactions interfaciales, données par la loi de Butler-Volmer. Dans la prochaine section, nous présentons les profils de concentration des lacunes de nickel et des trous. Nous expliciterons ensuite quelles sont les données d'entrée et nous déterminerons leurs valeurs. Finalement, les résultats de simulation seront montrés et discutés.

4.5 Profils de concentration des porteurs de charges

Dans le chapitre précédent, les systèmes d'équations décrivant les profils de concentration des porteurs de charges dans l'oxyde sont donnés respectivement par (3.49) pour les lacunes de nickel et par (3.54) pour les trous. Dans ce paragraphe nous présentons la résolution analytique de (3.49) et (3.54). La résolution numérique de l'équation généralisée de conservation de la masse avec les conditions limites de Robin, est présentée dans l'annexe 6.

4.5.1 Résolution analytique

4.5.1.1 Lacunes de nickel V''_{Ni} dans l'oxyde

Le profil de concentration des lacunes de nickel est déterminé en intégrant deux fois l'équation de continuité (4.23) dans l'intervalle $x \in [x_{MO}, x_{OE}]$. Ainsi, nous obtenons (4.24) avec $A_{V''_{Ni}}$ et $B_{V''_{Ni}}$ sont les deux constantes d'intégration, déterminées en appliquant les conditions aux limites en $x = x_{MO}$ et $x = x_{OE}$.

$$\frac{\partial c_{V''_{Ni}}}{\partial t} = D_{V''_{Ni}} \left(\frac{\partial^2 c_{V''_{Ni}}}{\partial x^2} + 2 \gamma \epsilon \frac{\partial c_{V''_{Ni}}}{\partial x} \right) = 0 \quad (4.23)$$

$$c_{V''_{Ni}}(x) = \frac{-A_{V''_{Ni}} \exp[-2 \gamma \epsilon x]}{2 \gamma \epsilon} + B_{V''_{Ni}} \quad x \in [x_{MO}, x_{OE}] \quad (4.24)$$

L'application de la condition aux limites (3.49) à l'interface interne, c'est-à-dire en $x = x_{MO} = 0$ donne (4.25).

$$A_{V''_{Ni}} \left(1 - \frac{\kappa_{V''_{Ni}}}{2 \epsilon \gamma}\right) + \kappa_{V''_{Ni}} B_{V''_{Ni}} = \Lambda_{V''_{Ni}} \quad (4.25)$$

Avec :

$$\Lambda_{V''_{Ni}} = \frac{-k_0^0 c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}}{D_{V''_{Ni}} \left(\frac{1}{2} - c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}\right)} \exp[2 \gamma (\Delta\phi_{MO}^{pzc} - \beta_0 \Delta\phi_{MO})] \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (4.26)$$

$$\kappa_{V''_{Ni}} = 2 \gamma \epsilon + \Omega_{NiO} \Lambda_{V''_{Ni}} - \frac{k_0^0 \Omega_{NiO}}{D_{V''_{Ni}}} \exp[2 \gamma \alpha_0 \Delta\phi_{MO}] \quad (\text{m}^{-1}) \quad (4.27)$$

Nous appliquons par la suite la condition aux limites (3.49) à l'interface externe, en $x = x_{OE} = L$. Ainsi, nous obtenons (4.28).

$$A_{V''_{Ni}} \exp[-2 \gamma \epsilon L] \left(1 - \frac{\eta_{V''_{Ni}}}{2 \epsilon \gamma}\right) + \eta_{V''_{Ni}} B_{V''_{Ni}} = \Upsilon_{V''_{Ni}} \quad (4.28)$$

Avec :

$$\Upsilon_{V''_{Ni}} = \frac{k_{-1}^0 c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}}{D_{V''_{Ni}} \left(\frac{1}{2} - c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}\right)} 10^{-2 pH} \exp[2 \gamma (\alpha_1 \Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})] \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (4.29)$$

$$\eta_{V''_{Ni}} = 2 \gamma \epsilon + \Omega_{NiO} \Upsilon_{V''_{Ni}} + \frac{k_{-1}^0 \Omega_{NiO}}{D_{V''_{Ni}}} 10^{-2 pH} \exp[-2 \gamma \beta_1 \Delta\phi_{OE}] \quad (\text{m}^{-1}) \quad (4.30)$$

La résolution analytique du système d'équations (4.25) et (4.28) donne respectivement (4.31) pour l'expression de la première constante d'intégration $A_{V''_{Ni}}$ et (4.32) pour $B_{V''_{Ni}}$.

$$A_{V''_{Ni}} = \frac{2 \gamma \epsilon \left(\eta_{V''_{Ni}} \Lambda_{V''_{Ni}} - \kappa_{V''_{Ni}} \Upsilon_{V''_{Ni}}\right) \exp[2 \gamma \epsilon L]}{\eta_{V''_{Ni}} \left(\kappa_{V''_{Ni}} - \exp[2 \gamma \epsilon L] \left(\kappa_{V''_{Ni}} - 2 \gamma \epsilon\right)\right) - 2 \gamma \epsilon \kappa_{V''_{Ni}}} \quad (4.31)$$

$$B_{V''_{Ni}} = \frac{-\eta_{V''_{Ni}} \Lambda_{V''_{Ni}} + \Upsilon_{V''_{Ni}} \left(\kappa_{V''_{Ni}} - 2 \gamma \epsilon\right) \exp[2 \gamma \epsilon L] + 2 \gamma \epsilon \Lambda_{V''_{Ni}}}{-\eta_{V''_{Ni}} \kappa_{V''_{Ni}} + \eta_{V''_{Ni}} \left(\kappa_{V''_{Ni}} - 2 \gamma \epsilon\right) \exp[2 \gamma \epsilon L] + 2 \gamma \epsilon \kappa_{V''_{Ni}}} \quad (4.32)$$

Ainsi, pour résumer :

Données d'entrées

Les données d'entrées, introduites dans notre description pour la détermination du profil de concentration des lacunes de nickel sont les deux constantes cinétiques (k_0^0 et k_{-1}^0), la concentration d'équilibre $c_{V_{Ni}}^{eq}$, le coefficient de diffusion des lacunes $D_{V_{Ni}}$, le volume molaire de l'oxyde de nickel Ω_{NiO} , les coefficients de transfert de charges de Butler-Volmer ($\alpha_0, \beta_0, \alpha_1, \beta_1$), le champ électrique ϵ et les différences de potentiels électriques aux interfaces $\Delta\phi_{MO} = V - \phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$.

a. Les différences de potentiels électriques $\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$ sont calculées dans la section 4.4.

Données de sorties

La résolution analytique de (3.49) permet de déterminer le profil de concentration des lacunes de nickel dans l'oxyde $c_{V_{Ni}}(x)$ (4.24) incluant les concentrations interfaciales $c_{V_{Ni}}^{MO}$ (4.33) et $c_{V_{Ni}}^{OE}$ (4.34). Dans (4.33), (4.34), $A_{V_{Ni}}$ et $B_{V_{Ni}}$ sont respectivement définies par (4.31) et (4.32).

$$c_{V_{Ni}}^{MO} = \frac{-A_{V_{Ni}}}{2\gamma\epsilon} + B_{V_{Ni}} \quad (4.33)$$

$$c_{V_{Ni}}^{OE} = \frac{-A_{V_{Ni}} \exp[-2\gamma\epsilon L]}{2\gamma\epsilon} + B_{V_{Ni}} \quad (4.34)$$

4.5.1.2 Les trous d'électrons h^\bullet dans l'oxyde

Là encore, en suivant la même démarche, l'intégration de l'équation de continuité (3.29) donne (4.35) pour le profil de concentration des trous d'électrons. En appliquant les conditions aux limites (3.54) à l'équation (4.35), nous obtenons le système (4.36) où A_{h^\bullet} et B_{h^\bullet} les constantes d'intégration qui sont des inconnues à déterminer par la résolution du système (4.36).

$$c_{h^\bullet}(x) = \frac{A_{h^\bullet} \exp[\gamma\epsilon x]}{\gamma\epsilon} + B_{h^\bullet} \quad x \in [x_{MO}, x_{OE}] \quad (4.35)$$

$$\begin{cases} A_{h^\bullet} \left(1 + \frac{\kappa_{h^\bullet}}{\epsilon\gamma}\right) + \kappa_{h^\bullet} B_{h^\bullet} = \Lambda_{h^\bullet} & x = x_{MO} = 0 \\ A_{h^\bullet} \exp[\gamma\epsilon L] \left(1 + \frac{\eta_{h^\bullet}}{\epsilon\gamma}\right) + \eta_{h^\bullet} B_{h^\bullet} = \Upsilon_{h^\bullet} & x = x_{OE} = L \end{cases} \quad (4.36)$$

Le système (4.36) se présente sous forme de deux équations à deux inconnues (A_{h^\bullet} et B_{h^\bullet}). Ainsi, la résolution analytique permet de déterminer les expressions de la première constante A_{h^\bullet} (4.37) puis de la seconde, B_{h^\bullet} (4.38).

$$A_{h^\bullet} = \frac{\gamma\epsilon (\Lambda_{h^\bullet} \eta_{h^\bullet} - \Upsilon_{h^\bullet} \kappa_{h^\bullet})}{\gamma\epsilon (\eta_{h^\bullet} - \kappa_{h^\bullet} \exp[\gamma\epsilon L]) + \eta_{h^\bullet} \kappa_{h^\bullet} (1 - \exp[\gamma\epsilon L])} \quad (4.37)$$

$$B_{h^\bullet} = \frac{\Upsilon_{h^\bullet} (\kappa_{h^\bullet} + \gamma\epsilon) - \Lambda_{h^\bullet} (\gamma\epsilon + \eta_{h^\bullet}) \exp[\gamma\epsilon L]}{\gamma\epsilon (\eta_{h^\bullet} - \kappa_{h^\bullet} \exp[\gamma\epsilon L]) + \eta_{h^\bullet} \kappa_{h^\bullet} (1 - \exp[\gamma\epsilon L])} \quad (4.38)$$

Avec :

$$\Lambda_{h^\bullet} = \frac{-k_2}{D_{h^\bullet}} \Omega_{\text{NiO}}^2 c_{e^-}^{\text{Ni,eq}} c_{h^\bullet}^{\text{eq}} \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (4.39)$$

$$\kappa_{h^\bullet} = -\gamma \epsilon - \frac{k_2}{D_{h^\bullet}} \Omega_{\text{NiO}}^2 c_{e^-}^{\text{Ni}} \quad (\text{m}^{-1}) \quad (4.40)$$

$$\Upsilon_{h^\bullet} = \frac{k_{-3}^0 c_{h^\bullet}^{\text{eq}} \Omega_{\text{NiO}}}{D_{h^\bullet}} \sqrt{a_{\text{H}_2}^{\text{eq}}} \exp[-\gamma (\Delta\phi_{\text{OE}} - \Delta\phi_{\text{OE}}^{\text{pzc}})] \quad (\text{mol.m}^{-4}) \quad (4.41)$$

$$\eta_{h^\bullet} = -\gamma \epsilon + \frac{k_{-3}^0 \Omega_{\text{NiO}}}{D_{h^\bullet}} \sqrt{a_{\text{H}_2}} \exp[\gamma \beta_e \Delta\phi_{\text{OE}}] \quad (\text{m}^{-1}) \quad (4.42)$$

Pour les charges électroniques (trous d'électrons h^\bullet), nous résumons les données d'entrée et de sorties pour la détermination du profil de concentration des trous dans l'oxyde :

Données d'entrées

Les données d'entrée sont :

- les deux constantes cinétiques k_2 et k_{-3}^0 ;
- la concentration d'équilibre des trous dans l'oxyde $c_{h^\bullet}^{\text{eq}}$ (4.8) ;
- la concentration des électrons dans le nickel métallique à l'équilibre $c_{e^-}^{\text{Ni,eq}}$ (4.9) et hors équilibre $c_{e^-}^{\text{Ni}}$ (3.42) ;
- le coefficient de diffusion des lacunes D_{h^\bullet} ;
- le volume molaire de l'oxyde de nickel Ω_{NiO} ;
- le champ électrique ϵ (4.20) ;
- les différences de potentiels électriques aux interfaces $\Delta\phi_{\text{MO}} = V - \phi_{\text{MO}}$ (4.18) et $\Delta\phi_{\text{OE}}$ (4.19) ;
- l'activité de l'hydrogène dissous à l'équilibre $a_{\text{H}_2}^{\text{eq}}$ et hors équilibre a_{H_2} (explicitées dans le prochain paragraphe) ;
- les coefficients de transfert de charges de Butler-Volmer α_e et β_e .

Données de sorties

La résolution analytique du système (3.54) avec les conditions aux limites de Robin permet de déterminer le profil de concentration des trous d'électrons dans l'oxyde $c_{h^\bullet}(x)$ (4.35). Les concentrations interfaciales $c_{h^\bullet}^{\text{MO}}$ et $c_{h^\bullet}^{\text{OE}}$ sont aussi calculées. Elles sont respectivement exprimées dans (4.43) et (4.44).

$$c_{h^\bullet}^{\text{MO}} = \frac{A_{h^\bullet}}{\gamma \epsilon} + B_{h^\bullet} \quad (4.43)$$

$$c_{h^\bullet}^{\text{OE}} = \frac{A_{h^\bullet} \exp[\gamma \epsilon L]}{\gamma \epsilon} + B_{h^\bullet} \quad (4.44)$$

4.5.2 Ordre de grandeurs des données d'entrées

Dans ce paragraphe, nous explicitons les paramètres d'entrée utilisés dans le modèle Ni-(ELTHECI) pour la détermination des profils de concentration des lacunes et trous.

Coefficient de diffusion des lacunes de nickel :

Le coefficient de diffusion des lacunes cationiques $D_{V_{Ni}''}$ peut être déterminé expérimentalement en utilisant la thermogravimétrie ou en mesurant la conductivité électrique, à différentes pressions partielles d'oxygène et températures [119, 120, 121]. A partir des résultats expérimentaux, une expression empirique, de type loi d'Arrhénius (4.45), permet de calculer le coefficient de diffusion $D_{V_{Ni}''}$. Les valeurs trouvées dans la littérature pour l'énergie d'activation E_a et pour le facteur pré-exponentiel D_0 sont résumées dans le Tableau 4.5.

$$D_{V_{Ni}''} = D_0 \exp\left(\frac{-E_a}{R T}\right) \quad (4.45)$$

TABLE 4.5 – Valeurs des paramètres empiriques D_0 et E_a pour le calcul du coefficient de diffusion des lacunes de nickel dans NiO .

Méthode expérimentale	T (° C)	P_{O_2} (atm)	D_0 (m ² .s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Référence
Conductivité électrique	900 - 1300	10^{-4} - 1	$2,18 \cdot 10^{-6}$	141,1	[121]
Conductivité électrique	970 - 1350	10^{-3} - 1	$2,2 \cdot 10^{-7}$	102,9	[119]
Conductivité électrique	1000 - 1400	$1,89 \cdot 10^{-4}$ - 1	$8 \cdot 10^{-6}$	153,2	[120]

Comme il a été mentionné dans [92, 121, 120, 94], en présence d'un gradient de concentration de défauts dans les oxydes, le processus de diffusion des lacunes est piloté par le gradient de potentiel chimique. Ainsi, le coefficient de diffusion chimique D_{Chem} peut être déterminé en suivant le changement de conductivité électrique après un changement brutal des conditions d'équilibre (température et pression). Il est donné par (4.46) avec q la charge effective du défaut. Dans le Tableau 4.6, sont données les valeurs des constantes empiriques, le facteur pré-exponentiel D_0 et l'énergie d'activation E_a , pour la détermination du coefficient de diffusion chimique.

$$D_{Chem} = (1 + |q|) D_{V_{Ni}''} \quad (4.46)$$

TABLE 4.6 – Valeurs des paramètres empiriques D_0 et E_a pour le calcul du coefficient de diffusion chimique dans NiO .

Méthode expérimentale	T (° C)	P_{O_2} (atm)	D_0 (m ² .s ⁻¹)	E_a (kJ.mol ⁻¹)	Référence
Micro-thermogravimétrie	1100 - 1400	10^{-4} - 1	$0,186 \cdot 10^{-4}$	152	[94]
Conductivité électrique	900 - 1300	10^{-4} - 1	$5,45 \cdot 10^{-6}$	141,1	[121]
Conductivité électrique	1000 - 1400	$1,89 \cdot 10^{-4}$ - 1	$0,244 \cdot 10^{-4}$	153,2	[120]

Dans la Figure 4.13, nous résumons les différentes valeurs, trouvées dans la littérature, des coefficients de diffusion D_{Chem} et $D_{V''_{Ni}}$ en fonction de la température. D'après (4.46) et comme le montre la Figure 4.13, le coefficient de diffusion chimique D_{Chem} est toujours supérieur à celui des lacunes $D_{V''_{Ni}}$ malgré leur énergie d'activation E_a similaire [120, 121].

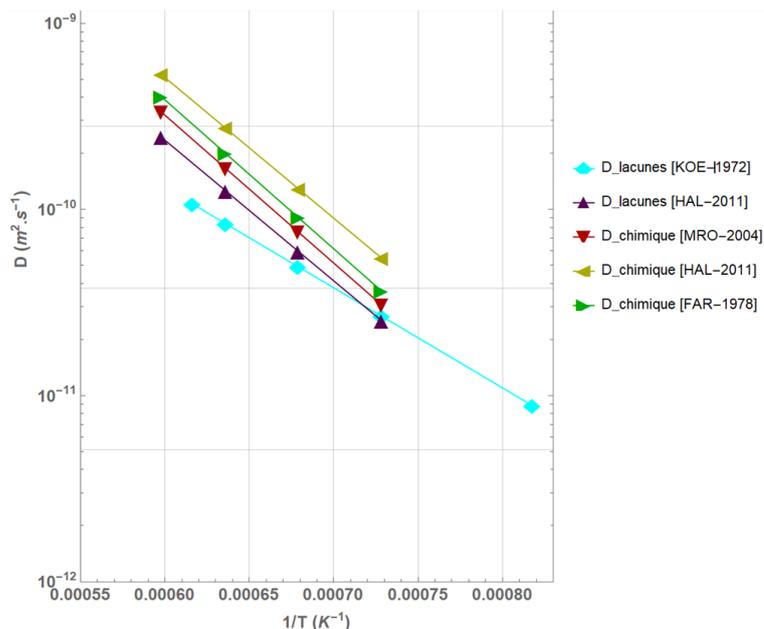


FIGURE 4.13 – Variation des coefficients de diffusion $D_{V''_{Ni}}$ et D_{Chim} dans NiO, en fonction de la température. KOE-1972 \equiv [119], HAL-2011 \equiv [92], MRO-2004 \equiv [94], FAR-1978 \equiv [120].

Il faut noter que ces mesures sont toutes réalisées à des températures supérieures à celles rencontrées dans les circuits des réacteurs. Elles sont extrapolées à basses températures dans cette étude.

Concentration d'équilibre des lacunes de nickel $c_{V''_{Ni}}^{eq}$:

De même, la concentration d'équilibre des lacunes de nickel dans NiO pourrait être déterminée en faisant des mesures expérimentales de la conductivité électrique, de la vitesse de diffusion des lacunes de nickel ou des expériences de thermogravimétrie, à différentes températures et pressions d'oxygène [105]. Dans l'oxyde de nickel $Ni_{(1-y)}O$, la fraction molaire des lacunes de nickel y est exprimée par la loi d'Arrhénius (4.47) où $[V''_{Ni}]_0$ est le facteur pré-exponentiel et E_a^l est l'énergie d'activation pour la formation d'une lacune ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). Le Tableau 4.7 présente les données disponibles dans la littérature pour calculer $c_{V''_{Ni}}^{eq}$.

$$y = c_{V''_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO} = [V''_{Ni}]_0 \exp\left(\frac{-E_a^l}{R T}\right) \quad (4.47)$$

TABLE 4.7 – Valeurs des paramètres empiriques $[V''_{Ni}]_0$ et E_a^l pour le calcul de la concentration d'équilibre $c_{V''_{Ni}}^{eq}$ dans NiO .

Méthode expérimentale	T (° C)	P_{O_2} (atm)	$[V''_{Ni}]_0$	E_a^l (kJ.mol ⁻¹)	Référence
Micro-thermogravimétrie	1100 - 1400	$10^{-4} - 1$	$0,153 P_{O_2}^{\frac{1}{6}}$	80	[94]
Conductivité électrique	900 - 1300	$10^{-4} - 1$	0,1093	77,2	[121]
Conductivité électrique	600 - 1350	$10^{-4} - 1$	0,0031	74,5	[105]
Thermogravimétrie	800 - 1100	$10^{-4} - 10^{-1}$	$0,168 P_{O_2}^{\frac{1}{5}}$	82,1	[122]

Coefficient de diffusion des trous $D_{h\bullet}$:

Le coefficient de diffusion des trous $D_{h\bullet}$ peut être déterminé *via* la relation d'Einstein (4.48) qui relie la mobilité $\mu_{h\bullet}$ (m².V⁻¹.s⁻¹) des trous au coefficient de diffusion $D_{h\bullet}$ (m².s⁻¹). Les mesures de mobilités des trous $\mu_{h\bullet}$, dans l'oxyde nickel non dopé jusqu'à une température maximale de 227°C, ont été rapportées dans [123].

$$\frac{D_{h\bullet}}{\mu_{h\bullet}} = \frac{k_b T}{e} \quad (4.48)$$

Concentration d'équilibre des trous $c_{h\bullet}^{eq}$:

La concentration d'équilibre des trous $c_{h\bullet}^{eq}$ est donnée par (4.8). Elle dépend des propriétés électroniques du film d'oxyde, c'est-à-dire des propriétés de la bande interdite E_g^{NiO} (cf § Tableau 4.3), de la densité effective d'états dans la bande de conduction N_c et dans la bande de valence N_v . Les densités d'états moyennes N_c et N_v pourraient être déterminées par des approches théoriques (calcul DFT par exemple) [124, 125, 126]. Néanmoins, très peu de travaux ont rapporté des mesures théoriques de la densité d'états (DOS) à hautes températures (température maximale de 191°C [125]). La Figure 4.14, extraite de l'article [125], montre la densité d'états moyenne dans les bandes de valence et de conduction dans l'oxyde de nickel à 191°C.

Les valeurs de N_c et de N_v sont calculées en intégrant la densité d'états moyenne respectivement dans la bande de conduction et de valence (cf § Figure 4.14). Ainsi, la variation de l'intégrale obtenue, en fonction de l'énergie, est montrée dans la Figure 4.15. Les résultats de calculs donnent (4.49) pour la densité d'états dans la bande de conduction et (4.50) pour la densité d'états dans la bande de valence, avec \mathcal{N} le nombre d'Avogadro (mol⁻¹) et \mathcal{V}^{NiO} le volume d'une mole d'oxyde de nickel (m³).

$$N_c = 3,73 = \frac{3,73}{\mathcal{N} \mathcal{V}^{NiO}} \quad (\text{mol.m}^{-3}) \quad (4.49)$$

$$N_v = 7,24 = \frac{7,24}{\mathcal{N} \mathcal{V}^{NiO}} \quad (\text{mol.m}^{-3}) \quad (4.50)$$

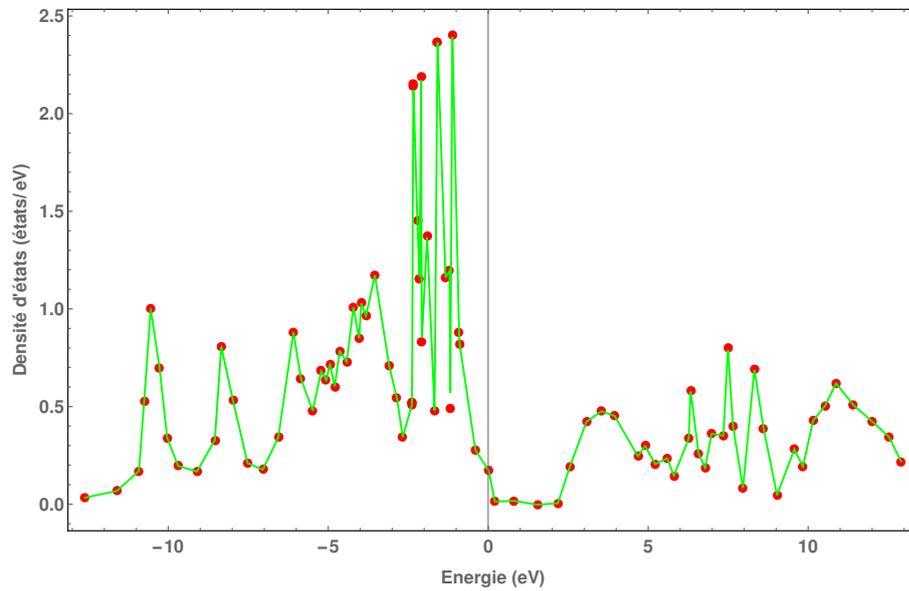


FIGURE 4.14 – Variation de la densité d'états moyenne dans la bande de valence et de conduction de NiO, en fonction de l'énergie à $T=191^{\circ}\text{C}$ [125].

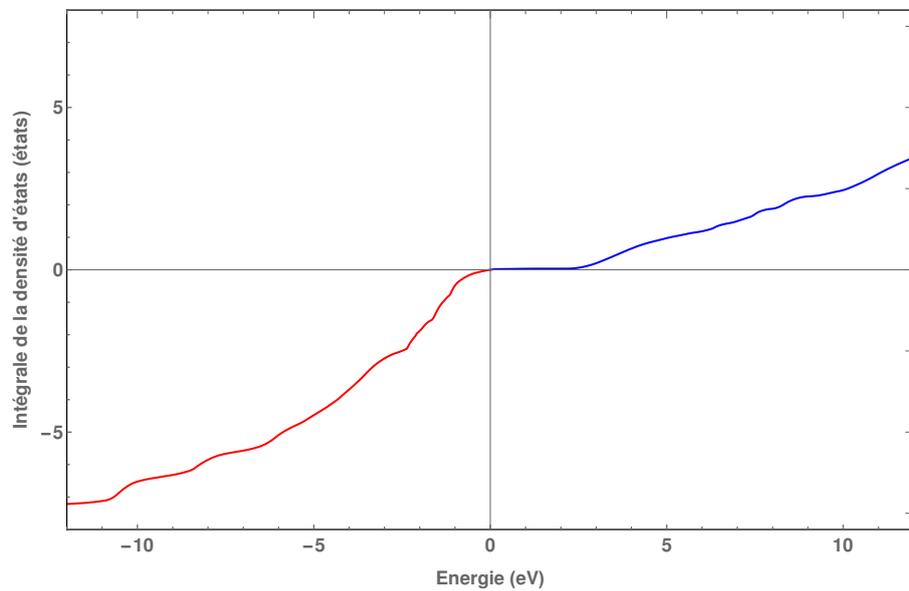


FIGURE 4.15 – Variation de l'intégrale de la densité d'états moyenne dans l'oxyde de nickel NiO, en fonction de l'énergie à $T=191^{\circ}\text{C}$ [125].

Concentration des électrons dans le nickel métallique c_e^{Ni} :

Il a été démontré que la concentration des électrons dans le nickel est donnée par (3.42). Elle

dépend de la température, de la densité d'états moyenne dans le nickel g_E^{Ni} , de la différence de potentiel électrique interne et du niveau énergétique minimal dans le nickel E_{min}^{Ni} .

Comme illustré sur la Figure 4.16 [88], l'intégrale de la densité d'états moyenne dans le nickel métallique (courbe pointillée) varie presque linéairement avec l'énergie. Dans ce cas, g_E^{Ni} pourrait être calculée en utilisant le modèle de Friedel [88]. Elle correspond à la pente de la courbe pointillée de la Figure 4.16. Ainsi, g_E^{Ni} est donnée par (4.51) avec \mathcal{N} le nombre d'Avogadro (mol^{-1}) et \mathcal{V}^{NiO} le volume d'une mole d'oxyde de nickel (m^3).

$$g_E^{\text{Ni}} = \frac{2,5 \text{ eV}^{-1}}{\mathcal{N} \mathcal{V}^{\text{NiO}}} \quad (\text{mol.eV}^{-1}.\text{m}^{-3}) \quad (4.51)$$

Selon la Figure 4.16, le niveau énergétique minimal dans le nickel est : $E_{min}^{\text{Ni}} = -4 \text{ eV}$.

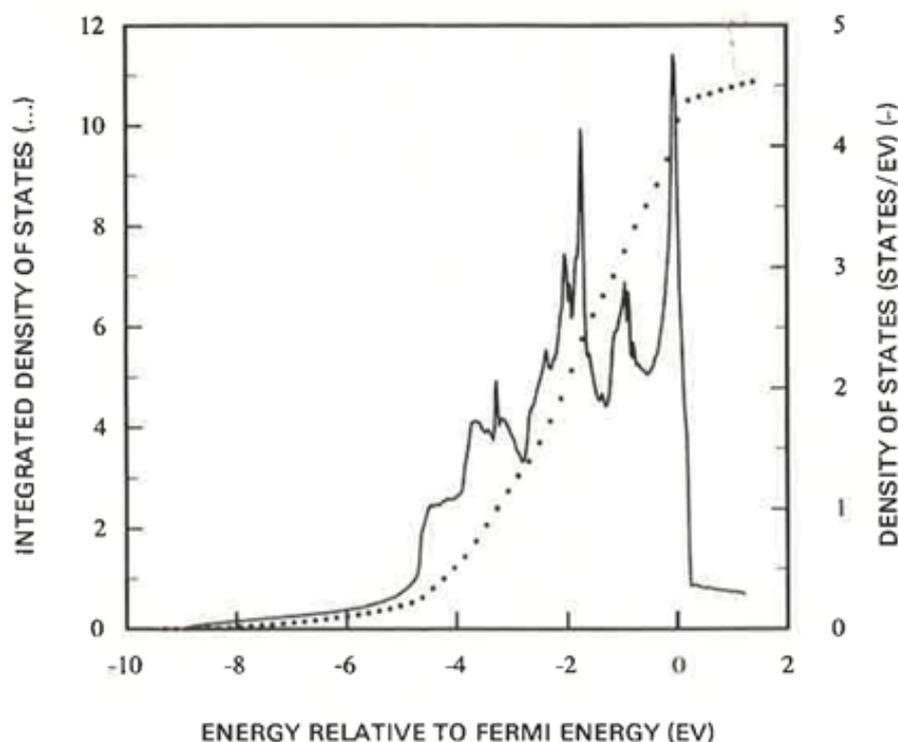


FIGURE 4.16 – Variation de la densité d'états moyenne et de son intégrale dans le nickel métallique, en fonction de l'énergie [88].

Les constantes cinétiques :

Le modèle introduit huit constantes cinétiques pour les réactions interfaciales réversibles (R_0), (R_1), (R_2) et (R_3). A part la constante cinétique de Richardson k_2 (4.52), les autres sont inconnues. Cependant, il est important de rappeler qu'en modifiant les flux de Butler-Volmer (cf § Figure 4.2), le nombre total de constantes cinétiques inconnues est réduit de moitié.

$$k_2 = \frac{1}{\Omega_{\text{NiO}}} \sqrt{\frac{k_b T}{2 \pi m^*}} \quad (\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}) \quad (4.52)$$

Avec,

Ω_{NiO} volume molaire de NiO ($1,11 \cdot 10^{-5} \text{ m}^3.\text{mol}^{-1}$)

m^* masse de l'électron dans Ni métallique ($511 \cdot 10^3 \text{ eV.m}^{-2} \text{ s}^2$)

Comme il a été mentionné dans la section 3.5.2, en connaissant les concentrations d'équilibre des espèces chargées ($c_{V_{\text{Ni}}}^{eq}$ et $c_{h^{\bullet}}^{eq}$), les constantes cinétiques inverses k_{-0}^0 (4.53), k_{-1}^0 (4.54), k_{-2} (4.55) et k_{-3}^0 (4.56) peuvent être calculées à partir des constantes cinétiques directes. Ainsi, seulement trois constantes k_0^0 , k_1^0 et k_3^0 doivent être déterminées ou estimées.

$$k_{-0}^0 = k_0^0 \exp[2 \gamma \Delta \phi_{MO}^{pzc}] \left(\frac{c_{V_{\text{Ni}}}^{eq} \Omega_{\text{NiO}}}{\frac{1}{2} - c_{V_{\text{Ni}}}^{eq} \Omega_{\text{NiO}}} \right) \quad (4.53)$$

$$k_{-1}^0 = k_1^0 \exp[2 \gamma \Delta \phi_{OE}^{pzc}] 10^{2 pH} \left(\frac{\frac{1}{2} - c_{V_{\text{Ni}}}^{eq} \Omega_{\text{NiO}}}{c_{V_{\text{Ni}}}^{eq} \Omega_{\text{NiO}}} \right) \quad (4.54)$$

$$k_{-2} = k_2 \Omega_{\text{NiO}}^2 c_{h^{\bullet}}^{eq} c_{e^-}^{\text{Ni},eq} \quad (4.55)$$

$$k_{-3}^0 = k_3^0 10^{-pH} \frac{1}{\sqrt{a_{\text{H}_2}^{eq} c_{h^{\bullet}}^{eq} \Omega_{\text{NiO}}}} \exp[-\gamma \Delta \phi_{OE}^{pzc}] \quad (4.56)$$

En appliquant la loi d'Arrhenius, k_0^0 et k_1^0 sont respectivement exprimées par (4.57) et (4.58). Les deux constantes k_0^{00} et k_1^{00} pourraient être extraites des travaux de KyungJin Park et al [127], en ajustant le modèle des défauts ponctuels [29, 42, 43, 44] sur leurs mesures expérimentales effectuées à $T = 80^\circ\text{C}$. Malheureusement, la plupart des expériences électrochimiques (impédance par exemple) [102, 128, 127] ont été réalisées à basses températures ($T \leq 80^\circ\text{C}$). Ici, nous supposons que l'énergie d'activation est la même pour k_0^0 et k_1^0 . La valeur choisie pour cette énergie d'activation est 50 kJ.mol^{-1} car elle se situe dans l'intervalle $[20-80 \text{ kJ.mol}^{-1}]$ qui est un intervalle réaliste pour des énergies d'activation de constantes cinétiques [129].

$$k_0^0 = k_0^{00} \exp\left(\frac{-50 \text{ kJ mol}^{-1}}{R T}\right) \quad (4.57)$$

$$k_1^0 = k_1^{00} \exp\left(\frac{-50 \text{ kJ mol}^{-1}}{R T}\right) \quad (4.58)$$

La constante cinétique k_3^0 pourrait être extraite des données utilisées dans [130] dont l'étude porte sur l'évolution du dihydrogène dissous dans un semi-conducteur de type p.

Activité de l'hydrogène dissous a_{H_2} :

L'activité de l'hydrogène dissous a_{H_2} résulte de la formulation de Nernst, appliquée à la réaction (3.6)¹². Le potentiel de Nernst est alors donné par (4.59) avec E_{H^+/H_2} le potentiel de la solution, E_{H^+/H_2}° le potentiel standard et γ égal à $\frac{F}{RT}$. Ainsi, l'activité de l'hydrogène a_{H_2} est exprimée par (4.60).

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^\circ - \frac{1}{\gamma} \ln \frac{a_{H_2}^{\frac{1}{2}}}{a_{H^+}} \quad (4.59)$$

$$\sqrt{a_{H_2}} = 10^{-pH} \exp[-\gamma E_{H^+/H_2}] \quad (4.60)$$

Activité de l'hydrogène dissous à l'équilibre électrochimique $a_{H_2}^{eq}$:

A l'équilibre électrochimique, le potentiel d'équilibre $\Delta E_{Ni/NiO}$ (4.5), est égal à celui du couple H^+/H_2 (4.59). Dans cette situation de corrosion libre [57], l'activité de l'hydrogène dissous à l'équilibre $a_{H_2}^{eq}$, est alors donnée par (4.61), c'est-à-dire qu'elle est liée à la présence simultanée du nickel métallique et de son oxyde NiO imposant à une température une unique pression partielle d'équilibre en hydrogène.

$$\sqrt{a_{H_2}^{eq}} = \exp[-\gamma (\Delta E_{Ni/NiO}^\circ - E_{H^+/H_2}^\circ)] \quad (4.61)$$

4.5.3 Résultats et discussion : effet du potentiel appliqué au système sur les profils de concentration de V''_{Ni} et h^\bullet

Dans les conditions stationnaires, il a été démontré que les profils de concentration des lacunes de nickel et des trous sont respectivement donnés par (4.24) et (4.35). Ici, le modèle est testé dans les conditions physico-chimiques proches de celles rencontrées dans les réacteurs REP : haute température et pH neutre. Cependant, il faut noter que le modèle Ni-(ELTHECI) ne peut être appliqué que dans les conditions potentiostatiques, où le potentiel externe V est imposé au système.

L'influence du potentiel appliqué V sur les allures des profils de concentration des porteurs de charges est représentée sur les Figures 4.17 et 4.18, respectivement pour les trous d'électrons (4.35) et les lacunes de nickel (4.24).

Les paramètres d'entrée utilisés pour ce test sont regroupés dans le Tableau 4.8. Pour préciser, le coefficient de diffusion des lacunes $D_{V''_{Ni}}$ ainsi que la concentration d'équilibre $c_{V''_{Ni}}^{eq}$ sont calculés par extrapolation en température de la loi d'Arrhenius¹³. Ici, nous supposons que $D_{V''_{Ni}} = D_{Chem}$ et la valeur de D_{Chem} est extraite de l'étude de Deren [121].

Il a été trouvé qu'à la température de $T = 227^\circ C$, la mobilité des trous est égale à $14 \text{ cm}^2 V^{-1} s^{-1}$ [123], amenant à $D_{h^\bullet} = 7 \cdot 10^{-5} \text{ m}^2 \cdot s^{-1}$. Les valeurs données à N_c (4.49) et N_v (4.50) dans le Tableau 4.8 sont les mêmes que celles trouvées dans [125] à $T = 191^\circ C$.

12. La réaction (3.6) est obtenue en sommant (R_2) et (R_3)

13. Pour calculer $c_{V''_{Ni}}^{eq}$ (4.47) et $D_{V''_{Ni}}$ (4.45), nous négligeons leur dépendance à la pression partielle d'oxygène.

Sur les Figures 4.17 et 4.18, le potentiel appliqué est modifié de $\pm 0,1$ V/SHE par rapport au potentiel de bandes plates V_{FB} , donné par (4.22) et égal à $-0,44$ V/SHE à $pH = 7$.

TABLE 4.8 – Données d'entrée utilisées pour la détermination des profils de concentration des porteurs de charges dans l'oxyde de nickel.

T (K)	F (C.mol ⁻¹)	R (J.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$\gamma = \frac{F}{RT}$ (V ⁻¹)	k_b (eV.K ⁻¹)
573 / variable	96485	8,314	20,25	$8,617 \cdot 10^{-5}$
\mathcal{N} (mol ⁻¹)	\mathcal{V}^{NiO} (m ³)	Ω_{NiO} (m ³ .mol ⁻¹)	L (m)	pH
$6,022 \cdot 10^{23}$	$1,78 \cdot 10^{-29}$	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-9}$ /variable	7 / variable
Potentiel électrique				
Γ_{MO} (F.m ⁻²)	Γ_{OE} (F.m ⁻²)	$\Delta\phi_{MO}^{pzc}$ (V)	$\Delta\phi_{OE}^{pzc}$ (V)	V (V/SHE)
0,45 [107]	0,3 [103]	-0,46 (4.3)	(4.7)	variable
Concentration de h^\bullet				
E_g^{NiO} (eV)	E_{min}^{Ni} (eV)	g_E^{Ni} (mol.m ⁻³ .eV ⁻¹)	N_c (mol.m ⁻³)	N_v (mol.m ⁻³)
4 [114, 115, 113]	-4 [88]	$2,185 \cdot 10^5$ (4.51)	$3,26 \cdot 10^5$ (4.49)	$6,33 \cdot 10^5$ (4.50)
E_{H^+/H_2} (V/SHE)	V (V/SHE)	D_{h^\bullet} (m ² .s ⁻¹)	$c_{h^\bullet}^{eq}$ (mol.m ⁻³)	(α_e, β_e)
-0,44	variable	$7 \cdot 10^{-5}$ [123]	$1,2 \cdot 10^{-12}$ (4.8)	(0,5;0,5)
k_2 (mol.m ² .s)	k_{-2} (mol/m ² .s)	k_3^0 (mol/m ² .s)	k_{-3}^0 (mol/m ² .s)	
11 (4.52)	$2,5 \cdot 10^{-15}$ (4.55)	0,11[130]	$7,6 \cdot 10^{11}$ (4.56)	
Concentration de V''_{Ni}				
$D_{V''_{\text{Ni}}}$ (m ² .s ⁻¹)	$c_{V''_{\text{Ni}}}^{eq}$ (mol.m ⁻³)	(α_0, β_0)	(α_0, β_0)	V (V/SHE)
$7,5 \cdot 10^{-19}$ [121]	$4,2 \cdot 10^{-4}$ [121]	(0,5; 0,5)	(0,5; 0,5)	variable
k_0^0 (mol.m ² .s)	k_{-0}^0 (mol/m ² .s)	k_1^0 (mol.m ² .s)	k_{-1}^0 (mol/m ² .s)	
$3,5 \cdot 10^{-4}$ [127]	$2,6 \cdot 10^{-20}$ (4.53)	$2,54 \cdot 10^{-8}$ [127]	$5,4 \cdot 10^{14}$ (4.54)	

D'après les Figures 4.17 et 4.18, lorsque le potentiel appliqué V est égal à V_{FB} (4.22) = $-0,44$ (V/SHE), les profils de concentration des trous et des lacunes sont homogènes au sein de l'oxyde. Ils correspondent aux concentrations d'équilibre $c_{V''_{\text{Ni}}}^{eq}$ et $c_{h^\bullet}^{eq}$ données dans le Tableau 4.8. Cela peut se comprendre par le fait que lorsque $V = V_{FB}$ (4.22), le système est considéré dans un état d'équilibre thermodynamique (cf § Figure 4.3) et le champ électrique est nul (cf § Figure 4.7).

Les résultats de simulation montrent que lorsque le potentiel appliqué est plus anodique que celui des bandes plates ($V = -0,34$ V/SHE $> V_{FB}$), les lacunes de nickel (chargées négativement) sont accumulées à l'interface interne (cf § Figure 4.18) et les trous (chargés positivement) sont produits à l'interface externe (cf § Figure 4.17). Cependant, pour $V = -0,54$ V/SHE $< V_{FB}$ (potentiel plus cathodique), les lacunes de nickel V''_{Ni} sont formées à l'interface externe (cf § Figure 4.18).

D'après les graphiques 4.7, 4.17 et 4.18, les potentiels appliqués anodiques ($V > V_{FB}$) génèrent un champ électrique positif dans la couche d'oxyde (cf § Figure 4.7). A son tour, il impose la localisation de la charge négative (portées par les lacunes de nickel V''_{Ni}) dans l'oxyde, proche de l'interface interne (cf § Figure 4.18) ainsi que l'accumulation des charges positives (portées par les trous h^\bullet) proche de l'interface externe (cf § Figure 4.17). Malgré des valeurs positives du champ électrique attendues lorsque $V > V_{FB}$, il est important de mentionner que les résultats des simulations des profils de concentration ne sont pas logiques. En effet, les réactions d'oxydation du nickel (R_0) et de formation

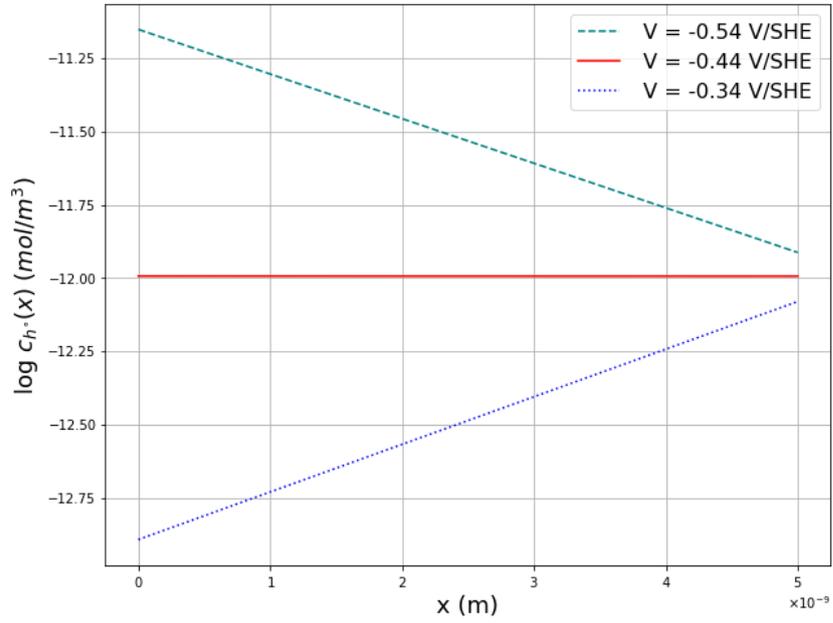


FIGURE 4.17 – $\log c_h(x)$ dans l'oxyde de nickel à différentes valeurs de potentiel appliqué. Le pH est fixé à 7, $T = 300^\circ\text{C}$ et $L = 5$ nm.

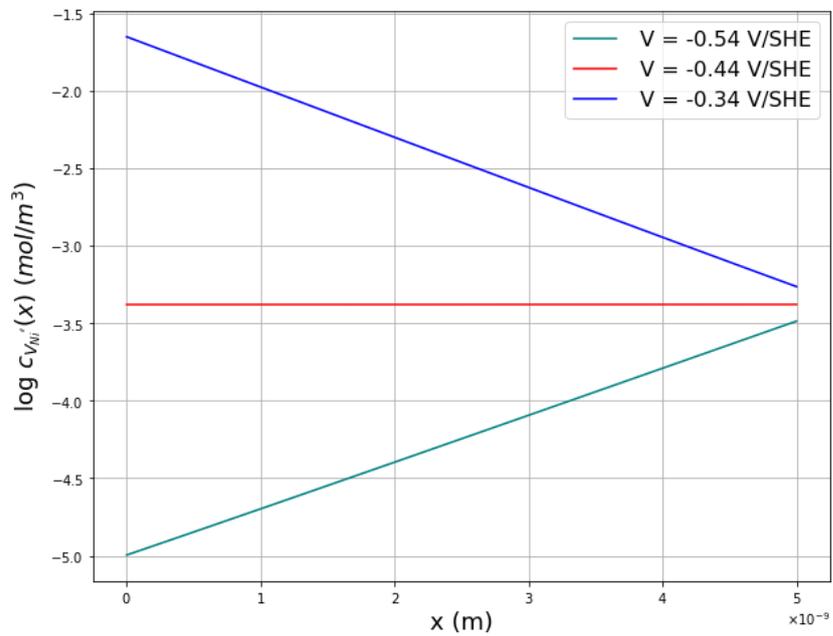


FIGURE 4.18 – $\log c_{V''_{Ni}}(x)$ dans l'oxyde de nickel à différentes valeurs de potentiel appliqué. Le pH est fixé à 7, $T = 300^\circ\text{C}$ et $L = 5$ nm.

de NiO (R_1) devraient être favorisées lorsque le potentiel appliqué est anodique, c'est-à-dire lorsque $V > V_{FB}$. Dans ces conditions, nous nous attendons à ce que les lacunes de nickel soient formées à l'interface externe, par la réaction directe de (R_1) et consommées à l'interface interne par (R_0).

Nous proposons que l'origine de ces incohérences entre les résultats de simulation des profils de concentration et les résultats attendus soit due aux :

- valeurs attribuées aux constantes cinétiques k_0^0 et k_1^0 . Ici, nous supposons qu'elles possèdent la même énergie d'activation ($E_a = 50 \text{ kJ mol}^{-1}$);
- schéma de résolution explicite adopté dans notre description : ici, nous déterminons dans un premier temps le profil du potentiel électrique indépendamment de la distribution de charges dans l'oxyde. Par la suite, nous exploitons les valeurs trouvées pour les potentiels interfaciaux et le champ électrique pour déterminer les profils de concentration des porteurs de charges. Autrement dit, il serait plus judicieux et plus exact de résoudre simultanément les équations du potentiel électrique avec les concentrations des espèces chargées. Néanmoins, comme il a été mentionné précédemment, la résolution numérique de ces équations fortement couplées, est très compliquée ;
- données d'entrée ($c_{V_{Ni}}^{eq}$ et $D_{V_{Ni}}$) qui sont déterminées en extrapolant la loi Arrhénius à la température de simulation ($T = 300^\circ\text{C}$), très éloignée des domaines d'études rapportés dans la littérature (entre 600°C [105] et 1400°C [94]).

4.5.4 Résumé

En résumé, lorsque le potentiel appliqué au système est différent de celui des bandes plates V_{FB} , le champ électrique dans l'oxyde est non nul (cf § Figure 4.7) et les profils de concentration des porteurs de charges (V_{Ni}'' , h^\bullet) ne sont plus homogènes. D'après les Figures 4.17 et 4.18, $\log c_{V_{Ni}}''(x)$ et $\log c_{h^\bullet}(x)$ sont linéaires au sein de la couche de NiO. Ce résultat est en accord avec les modèles précédents [29, 117, 44, 45, 46] adoptant la même hypothèse de champ électrique homogène. Cependant, les résultats de simulation montrent que les lacunes de nickel sont accumulées à l'interface interne lorsque le potentiel imposé est anodique. Ce résultat n'est pas attendu.

Pour avoir une idée plus générale sur les réactions interfaciales favorisées, il est plus judicieux d'étudier le signe des flux de formation/consommation des porteurs de charges, en fonction du potentiel appliqué. Dans la prochaine section, nous présentons les résultats de simulation des flux stationnaires des lacunes de nickel V_{Ni}'' , responsables de la croissance de NiO.

4.6 Vitesse de corrosion

La vitesse de corrosion, liée au flux de perte de métal ou au flux de croissance de l'oxyde de nickel $J_{V_{Ni}}^{OE}$, est exprimée par (4.62). Ici, nous supposons que la réaction de réduction des protons (R_3) n'est pas l'étape cinétiquement limitante et que les trous d'électrons sont rapidement transportés dans NiO. Dans (4.62), le flux de croissance de l'oxyde $J_{V_{Ni}}^{OE}$ est donné par (4.63) où $c_{V_{Ni}}^{OE}$ est la concentration de lacunes à l'interface externe (4.34). Elle a été déterminée précédemment en résolvant analytiquement

le système d'équation (3.28). De même pour le potentiel électrique externe $\Delta\phi_{OE}$ qui a été calculé dans la section 4.4.1.

$$\frac{\partial L^+}{\partial t} = \Omega_{NiO} |J_{V_{Ni}}^{OE}| \quad (4.62)$$

$$J_{V_{Ni}}^{OE} = k_{-1}^0 \exp[-2\beta_1 \gamma \Delta\phi_{OE}] 10^{-2 pH} \Omega_{NiO} \left[c_{V_{Ni}}^{OE} - \frac{c_{V_{Ni}}^{eq} \left(\frac{1}{2} - c_{V_{Ni}}^{OE} \Omega_{NiO} \right)}{\frac{1}{2} - c_{V_{Ni}}^{eq} \Omega_{NiO}} \exp[2\gamma (\Delta\phi_{OE} - \Delta\phi_{OE}^{pzc})] \right] \quad (4.63)$$

L'objectif de cette partie est de présenter la variation du flux stationnaire des lacunes de nickel avec le potentiel appliqué. Une étude de sensibilité est aussi réalisée pour déterminer les paramètres influents.

4.6.1 Effet du potentiel appliqué sur le flux stationnaire des lacunes de nickel

À l'état stationnaire, $J_{V_{Ni}}^{OE} = J_{V_{Ni}}^{MO} = J_{V_{Ni}}^{NP}$ (cf § Figure 4.2). Dans la Figure 4.19, nous présentons, en fonction du potentiel appliqué, la variation des contributions diffusives (4.64) et migratoires (4.65) du flux de Nernst-Planck $J_{V_{Ni}}^{NP}$. Le flux de transport global $J_{V_{Ni}}^{NP}$ (4.65 + 4.64) est aussi tracé sur la Figure 4.20. Dans le Tableau 4.8, sont résumées les valeurs des données d'entrée. Pour ce test, le potentiel appliqué au système est anodique ($V > -0,44 V/SHE$) pour favoriser l'oxydation du métal.

$$J_{V_{Ni}}^{Diff} = -D_{V_{Ni}} \left(\frac{\partial c_{V_{Ni}}}{\partial x} \right) \quad (4.64)$$

$$J_{V_{Ni}}^{Mig} = 2 \gamma \epsilon c_{V_{Ni}}(x) \quad (4.65)$$

Pour obtenir les deux Figures 4.19 et 4.20, une variation de 0,02 V/SHE est appliquée au potentiel électrique. Cette variation fait apparaître une augmentation de la contribution diffusif $J_{V_{Ni}}^{Diff}$ et de la valeur absolue du terme migratoire $J_{V_{Ni}}^{Mig}$, donc du flux total de transport $J_{V_{Ni}}^{NP}$. En effet, d'après la Figure 4.20, la valeur absolue du flux total est doublée en augmentant le potentiel appliqué de 0,02 V/SHE. Ces observations résultent de la dépendance du champ électrique ϵ à la tension appliquée V (cf § Figure 4.7), qui, a son tour, impacte la contribution migratoire $J_{V_{Ni}}^{Mig}$ (4.65) et donc le flux total de lacunes. Il faut mentionner aussi que la variation de la tension appliquée ne modifie pas uniquement le champ électrique mais aussi les potentiels électriques interfaciaux $\Delta\phi_{MO}$ et $\Delta\phi_{OE}$ (cf § Figure 4.7). Ainsi, les concentrations de lacunes aux interfaces sont sensibles au potentiel appliqué, ce qui permet d'expliquer la variation du flux diffusif $J_{V_{Ni}}^{Diff}$ (4.64) comme illustré sur la Figure 4.19. Ces simulations montrent un bon accord avec les résultats des autres modèles [45, 46, 131, 62, 132].

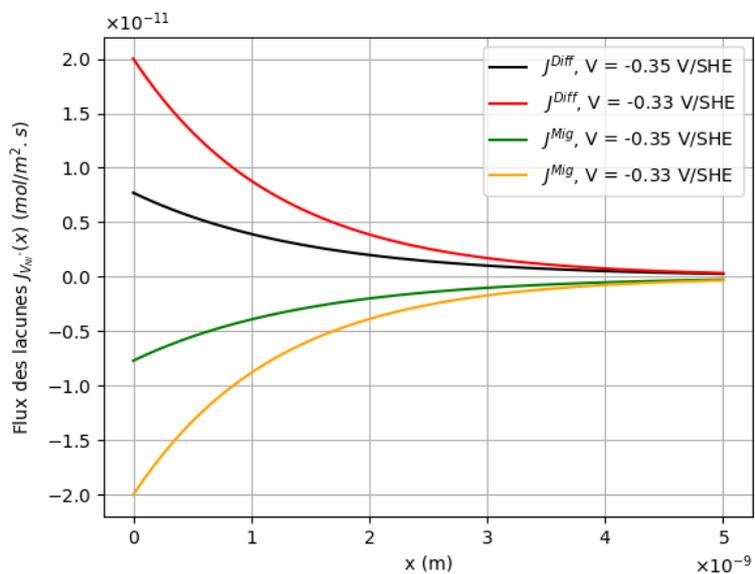


FIGURE 4.19 – Influence du potentiel appliqué sur la contribution migratoire $J_{V_{Ni}}^{Mig}$ et diffusive $J_{V_{Ni}}^{Diff}$ du flux de Nernst-Planck $J_{V_{Ni}}^{NP}$ à $\text{pH} = 7$, $T = 300^\circ\text{C}$ et $L = 5 \text{ nm}$.

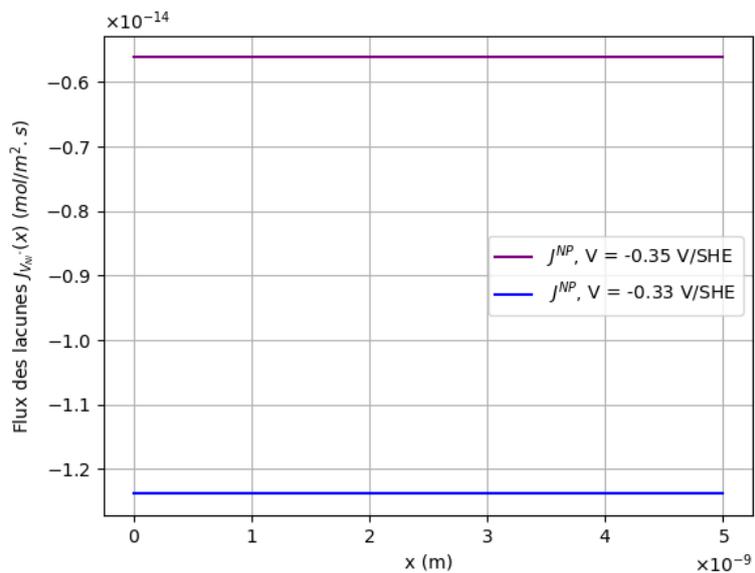


FIGURE 4.20 – Influence du potentiel appliqué sur le flux stationnaire des lacunes de nickel J^{NP} à $\text{pH} = 7$, $T = 300^\circ\text{C}$ et $L = 5 \text{ nm}$.

Comme discuté au 4.5.3, malgré des profils de concentration a priori incohérents, la Figure 4.20 montre bien des flux de lacunes de nickel négatifs lorsque le potentiel appliqué est supérieur au potentiel d'équilibre ($V > -0,44 \text{ V/SHE}$). Ce résultat prouve que les réactions d'oxydation (R_0) et de formation de NiO (R_1) sont favorisées lorsque le potentiel appliqué est anodique ($V > -0,44 \text{ V/SHE}$) et que les lacunes cationiques sont transportées de l'interface externe à l'interface interne. Ainsi, les résultats de simulation des flux de V''_{Ni} sont logiques et attendus. Dans la suite de cette section, nous présentons l'influence de quelques paramètres d'entrée ($c_{V''_{Ni}}^{eq}$ et $D_{V''_{Ni}}$) sur le flux stationnaire des lacunes V''_{Ni} .

4.6.2 Influence du coefficient de diffusion $D_{V''_{Ni}}$ sur le flux stationnaire des lacunes de nickel

Sur la Figure 4.21, l'influence du coefficient de diffusion sur $|J_{V''_{Ni}}^{OE}|$ (4.63), en fonction du potentiel appliqué, est présentée. Pour obtenir cette figure, la concentration d'équilibre $c_{V''_{Ni}}^{eq}$ est fixée à $4,2 \cdot 10^{-4}$ ($\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) [121] et les valeurs données à $D_{V''_{Ni}}$ sont trouvées dans la littérature [120, 121]. Il faut noter qu'une extrapolation à basse température a été effectuée pour déterminer $D_{V''_{Ni}}$ à $T = 300^\circ\text{C}$. Les autres paramètres se trouvent dans le Tableau 4.8. Ici, le potentiel appliqué est modifié arbitrairement entre les potentiels cathodique ($V < V_{FB} = -0,44 \text{ V/SHE}$) et anodique ($V > V_{FB}$).

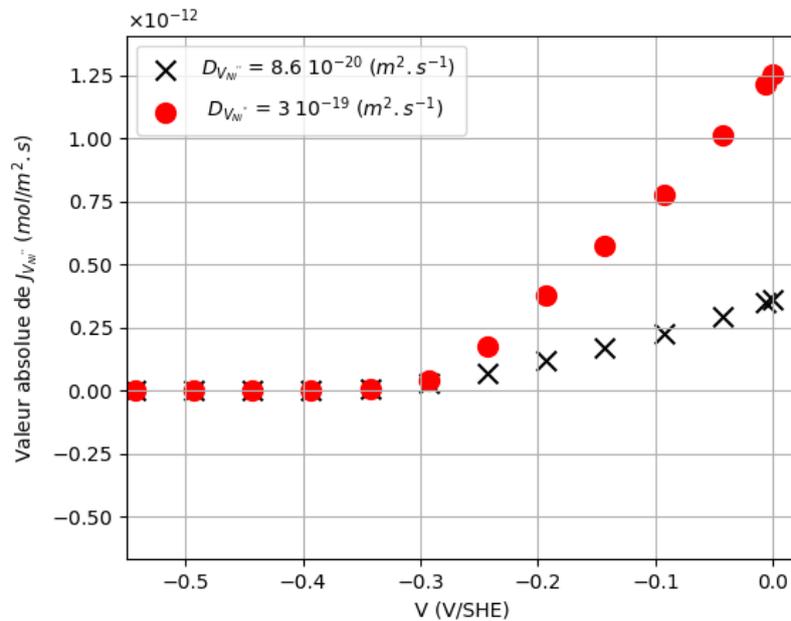


FIGURE 4.21 – Influence du coefficient de diffusion des lacunes de nickel $D_{V''_{Ni}}$ sur $|J_{V''_{Ni}}^{OE}|$ en fonction du potentiel appliqué à $\text{pH} = 7$, $T = 300^\circ\text{C}$ et $L = 5 \text{ nm}$.

Comme attendu, nous constatons sur la Figure 4.21 que le flux de lacunes augmente avec le coefficient de diffusion $D_{V_{Ni}''}$ pour les potentiels anodiques. L'influence de ce paramètre augmente avec l'augmentation du potentiel appliqué. Cela peut être expliqué par le fait que les réactions d'oxydation et de formation de l'oxyde sont favorisées avec les potentiels anodiques ($V > V_{FB}$). Il faut se rappeler que la croissance de l'oxyde de NiO est assurée par le transport des lacunes V_{Ni}'' . C'est la raison pour laquelle l'influence de $D_{V_{Ni}''}$ est particulièrement visible au-dessus de $V > -0,2$ V/SHE.

4.6.3 Effet de la concentration d'équilibre $c_{V_{Ni}''}^{eq}$ sur le flux stationnaire des lacunes de nickel

L'influence de la concentration d'équilibre $c_{V_{Ni}''}^{eq}$ sur la valeur absolue du flux de lacunes $|J_{V_{Ni}''}^{OE}|$ (4.63) est illustrée sur la Figure 4.22. Pour ce test, le coefficient de diffusion $D_{V_{Ni}''}$ est fixé à $7,5 \cdot 10^{-19}$ ($m^2 \cdot s^{-1}$) et les autres paramètres sont donnés dans le Tableau 4.8. Les valeurs de la concentration d'équilibre $c_{V_{Ni}''}^{eq}$, trouvées dans la littérature [105, 122, 133], présentent un bon accord. Néanmoins, d'après la Figure 4.22, nous constatons qu'une variation faible de la concentration d'équilibre $c_{V_{Ni}''}^{eq}$ pourrait influencer le flux de lacunes surtout pour des potentiels appliqués anodiques. En effet, ce paramètre thermodynamique $c_{V_{Ni}''}^{eq}$, très impactant, pilote les flux interfaciaux en plus de la cinétique.

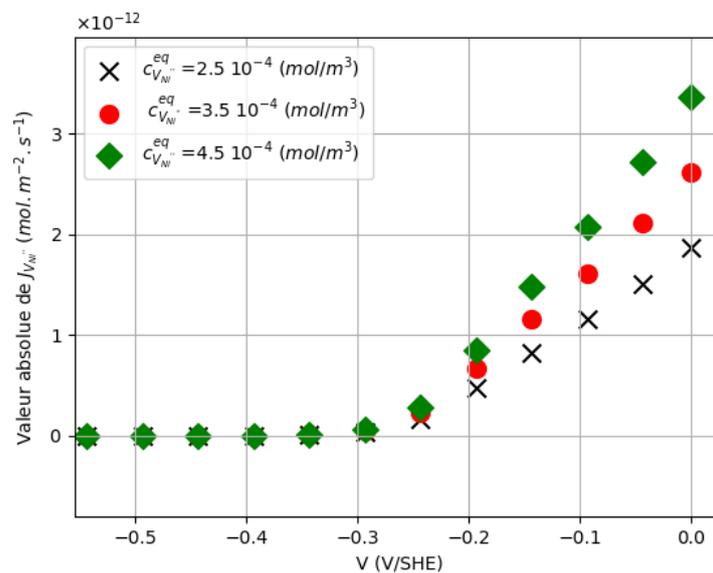


FIGURE 4.22 – Influence de la concentration d'équilibre des lacunes de nickel $c_{V_{Ni}''}^{eq}$ sur $|J_{V_{Ni}''}^{OE}|$ en fonction du potentiel appliqué à $pH = 7$, $T = 300^\circ C$ et $L = 5$ nm.

Pour résumer, d'après les résultats obtenus, nous pouvons conclure que :

- le calcul du flux stationnaire des lacunes $J_{V_{Ni}''}$ donne des valeurs négatives. Cela montre que les lacunes de nickel sont transportées de l'interface externe vers l'interface interne. Ainsi, les réactions d'oxydation (R_0) et de formation de l'oxyde (R_1) sont favorisées lorsque le potentiel appliqué est anodique (résultat attendu) ;
- la valeur absolue du flux de lacunes augmente avec le potentiel anodique appliqué au système, ce résultat est en bon accord avec les observations des autres modèles [45, 46, 131, 62, 132] ;
- les deux paramètres d'entrée ($c_{V_{Ni}''}^{eq}$ et $D_{V_{Ni}''}$) présentent une influence sur le flux de lacunes surtout pour des valeurs de potentiel appliqué très anodiques.

Dans cette section, nous avons calculé le flux de lacunes car elles sont responsables de la croissance de la couche de NiO. Néanmoins, pour calculer la densité de courant électrique (donnée de sortie du modèle), il faut encore déterminer le flux stationnaire des trous dans l'oxyde. Cette partie est détaillée dans le prochain paragraphe.

4.7 Densité de courant stationnaire

La densité de courant i_{film}^{stat} , donnée par (4.66), dépend des flux de lacunes $J_{V_{Ni}''}$ et des trous J_{h^\bullet} . Rappelons qu'à l'état stationnaire, $J_{V_{Ni}''}^{MO} = J_{V_{Ni}''}^{NP} = J_{V_{Ni}''}^{OE}$ et $J_{h^\bullet}^{MO} = J_{h^\bullet}^{NP} = J_{h^\bullet}^{OE}$ (cf § Figure 4.2).

Dans le paragraphe précédent, nous avons présenté les résultats de simulation de la variation du flux stationnaire des lacunes avec le potentiel appliqué. L'objectif de cette partie est d'étudier l'influence du potentiel dans la solution E_{H^+/H_2} sur le profil de concentration et sur le flux stationnaire des trous. Par la suite, nous montrerons l'effet de la température sur la densité de courant (4.66) dans l'oxyde de nickel.

$$i_{film}^{stat} = F \left(-2 J_{V_{Ni}''}^{OE} + J_{h^\bullet}^{OE} \right) \quad (4.66)$$

4.7.1 Effet du potentiel redox sur le flux stationnaire des trous

Le modèle Ni-(ELTHECI) propose une réaction cathodique. C'est la réaction élémentaire de réduction des protons (R_3). En effet, elle est introduite pour étudier l'influence du potentiel de la solution E_{H^+/H_2} sur le comportement des charges électroniques (h^\bullet) dans l'oxyde. Sur les Figures 4.23 et 4.24, nous présentons l'influence du potentiel de la solution E_{H^+/H_2} respectivement sur le profil de concentration des trous $c_{h^\bullet}(x)$ (4.35) et sur le flux stationnaire $J_{h^\bullet}^{OE}$ (3.47). Ici, le potentiel redox E_{H^+/H_2} est choisi et varie arbitrairement. Les autres paramètres sont donnés dans le Tableau 4.8.

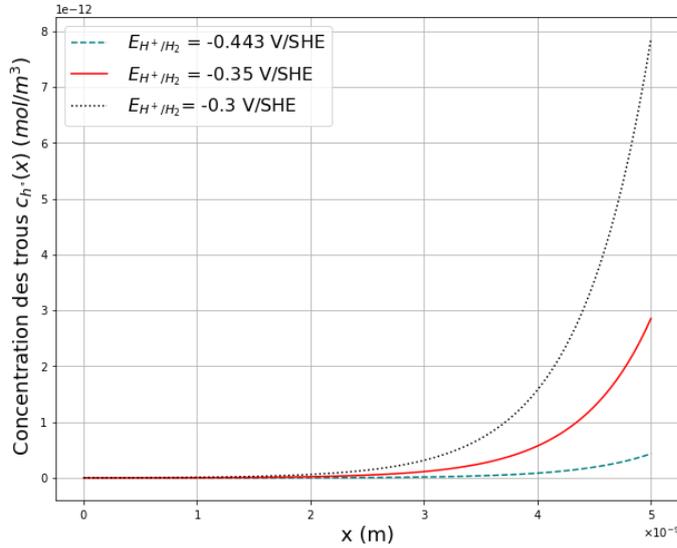


FIGURE 4.23 – Influence du potentiel de la solution sur le profil de concentration des trous à $pH = 7$, $T = 300^\circ C$ et $L = 5 \text{ nm}$.

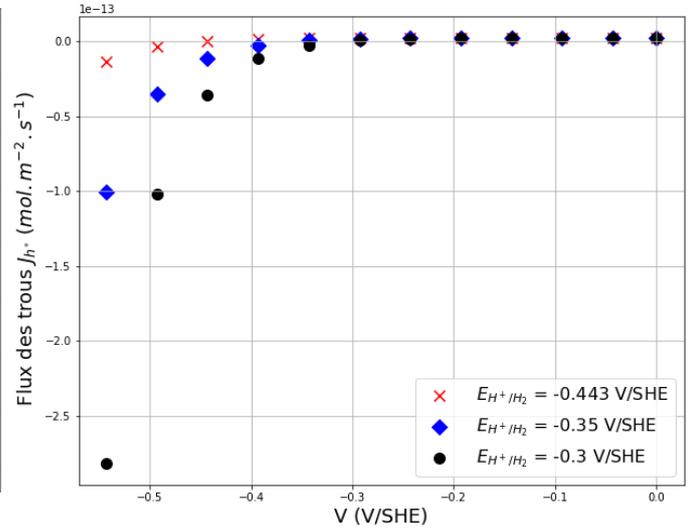


FIGURE 4.24 – Influence du potentiel de la solution sur le flux stationnaire des trous à $pH = 7$, $T = 300^\circ C$ et $L = 5 \text{ nm}$.

À partir du graphique de la Figure 4.23, nous constatons que la concentration des trous à l'interface externe augmente avec le potentiel de la solution E_{H^+/H_2} . Cela peut être expliqué par la diminution de l'activité de l'hydrogène dissous a_{H_2} (4.60) avec le potentiel de la solution E_{H^+/H_2} . Dans ces conditions, l'équilibre favorise la réaction de réduction des protons (sens direct de R_3), qui, à son tour, produit les trous à l'interface externe.

Sur la Figure 4.24, le potentiel de la solution E_{H^+/H_2} présente une grande influence sur le flux stationnaire des trous surtout dans la branche cathodique ($V < -0,44 \text{ V/SHE}$) où la réaction de réduction des protons est favorisée.

4.7.2 Effet de la température sur la densité de courant stationnaire

La densité de courant électrique i_{film}^{stat} correspond à une donnée de sortie du modèle qui pourrait être déterminée expérimentalement en faisant des tests de polarisation.

L'influence de la température sur la densité de courant i_{film}^{stat} (4.66) est tracée sur la Figure 4.25. Pour ce test, la température varie de $\pm 20^\circ C$ par rapport à la température de simulation $T = 300^\circ C$. Les données d'entrée sont dans le Tableau 4.8.

La Figure 4.25 met en évidence que la densité de courant cathodique est indépendante du potentiel appliqué lorsque V est dans la plage $[-0,55; -0,25] \text{ V/SHE}$. Cependant, le courant anodique, résultant de la réaction d'oxydation du nickel (R_0), augmente avec le potentiel appliqué à partir de $V \geq -0,2 \text{ V/SHE}$. Ainsi, nous constatons que le courant stationnaire i_{film}^{stat} est piloté par le transport des lacunes de nickel dans le film vu que la concentration des trous d'électron est faible (cf § Figure 4.23). Ces résultats montrent un bon accord avec les observations expérimentales rapportées dans [44, 134, 102] indiquant l'existence d'un oxyde de nickel de type-p (les défauts principalement

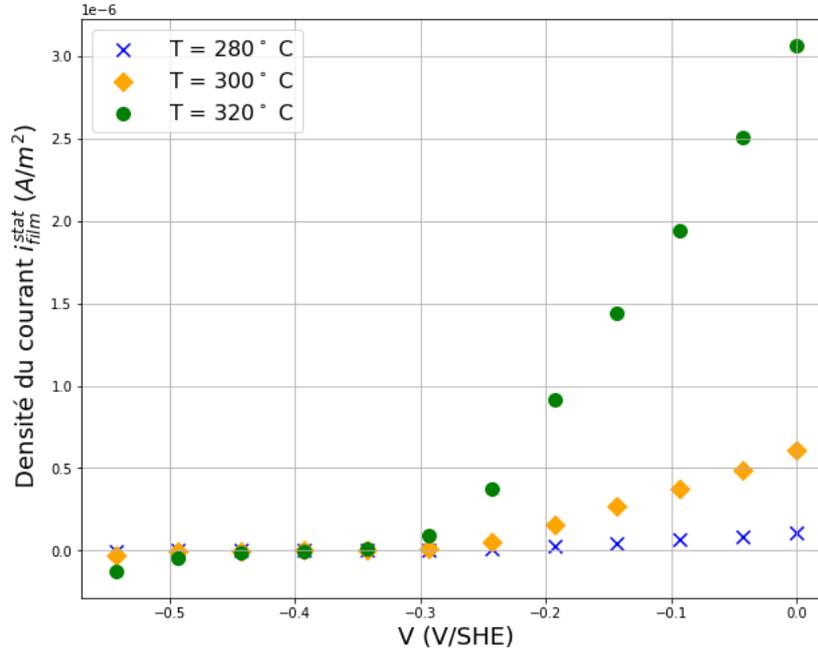


FIGURE 4.25 – Influence de la température sur la densité de courant stationnaire, à $pH = 7$, $E_{H^+/H_2} = -0,3 \text{ V/SHE}$ et $L = 5 \text{ nm}$.

présents sont les lacunes de nickel).

Là encore, l'influence de la température apparaît lorsque les potentiels appliqués sont anodiques $V \geq -0,2 \text{ V/SHE}$, c'est-à-dire lorsque l'oxydation du nickel et la formation de l'oxyde sont favorisées. Comme le montre la Figure 4.25, le courant stationnaire est multiplié par quatre lorsque la température augmente de 20°C . Ce résultat attendu illustre l'augmentation de la vitesse de corrosion avec la température [127].

Dans ce paragraphe, l'influence du potentiel de la solution E_{H^+/H_2} sur le profil de concentration des trous a été présentée. La variation du courant stationnaire avec la température et le potentiel appliqué a aussi été étudiée. Ainsi, à partir des résultats de simulation, nous constatons que :

- la concentration des trous dans l'oxyde de nickel est faible (de l'ordre de $10^{-12} \text{ mol.m}^{-3}$). Ceci peut être expliqué par le fait que l'oxyde de nickel possède une large bande interdite E_g^{NiO} (4 eV);
- en accord avec beaucoup de travaux expérimentaux [44, 134, 102, 127], le courant stationnaire augmente avec le potentiel appliqué anodique et avec la température.

Jusque-là, les essais de simulation se focalisent sur l'effet de la température, de la tension appliquée V et du potentiel de la solution E_{H^+/H_2} sur la vitesse de croissance de l'oxyde (4.62) et sur la densité de courant stationnaire (4.66). Cependant, il faut mentionner que la vitesse de corrosion globale est donnée par (4.67) où $J_{\text{Ni}^{aq}}^{\text{transfert}}$ est le flux de transfert du nickel décrivant la dissolution de NiO à l'interface externe. La description détaillée de la dissolution de l'oxyde de nickel dans les conditions physico-chimiques des REP est présentée dans la section suivante.

$$\frac{\partial L}{\partial t} = \frac{\partial L^+}{\partial t} - \frac{\partial L^-}{\partial t} = \Omega_{\text{NiO}} \left(|J_{V_{\text{Ni}}}^{OE}| - J_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{transfert}} \right) \quad (4.67)$$

4.8 Dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel dans les conditions physico-chimiques des REP

Dans le chapitre précédent, il a été démontré que le flux de dissolution/précipitation d'un film passif est donné par (3.11). À l'équilibre thermodynamique, $J_{\text{dissol/precip}}^{OE} = 0$. Là encore, nous réécrivons le flux de dissolution/précipitation (3.11) en fonction du paramètre thermodynamique $c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq}$. Ainsi, la nouvelle expression du flux $J_{\text{dissol/precip}}^{OE}$ est donnée par (4.68) où $c_{\text{Ni}_{aq}}^{OE}$ est la concentration du nickel aqueux à l'interface externe (mol.m^{-3}), c^0 est la concentration standard (1 mol.m^{-3}) et k_{-4} est la constante cinétique de précipitation ($\text{mol.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$). Ici, nous supposons que la concentration du nickel dissous $c_{\text{Ni}_{aq}}^{OE}$ correspond à celle du nickel total $c_{\text{Ni}_{aq}}$ dans la phase aqueuse (sinon il faudrait tenir compte des différents hydroxydes de nickel présents dans la solution).

$$J_{\text{dissol/precip}}^{OE} = \frac{k_{-4}}{c^0} \left(c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq} - c_{\text{Ni}_{aq}}^{OE} \right) \quad (4.68)$$

Rappelons aussi que le flux de transport des ions Ni_{aq} dans la couche limite de diffusion d , très proche de l'interface externe, est donné par (4.69) où $D_{\text{Ni}_{aq}}$ est le coefficient de diffusion et $c_{\text{Ni}_{aq}}^{bulk}$ est la concentration du nickel aqueux dans le volume de l'électrolyte.

$$J_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{transport}} = \frac{D_{\text{Ni}_{aq}}}{d} \left(c_{\text{Ni}_{aq}}^{OE} - c_{\text{Ni}_{aq}}^{bulk} \right) \quad (4.69)$$

À l'état stationnaire, le flux de dissolution de l'oxyde (4.68) est égal au flux de transport (4.69). Dans ces conditions, la concentration interfaciale $c_{\text{Ni}_{aq}}^{OE}$ pourrait être déterminée puis introduite dans (4.68). Ainsi, le flux résultant du transfert de nickel dans la solution $J_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{transfert}} = J_{\text{dissol/precip}}^{OE} = J_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{transport}}$ est exprimé par (4.70).

$$J_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{transfert}} = \frac{k_{-4} D_{\text{Ni}_{aq}}}{k_{-4} d + D_{\text{Ni}_{aq}} c^0} \left(c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq} - c_{\text{Ni}_{aq}}^{bulk} \right) \quad (4.70)$$

4.8.1 Données d'entrées

La valeur donnée au coefficient de diffusion $D_{\text{Ni}_{aq}}$ dans le Tableau 4.9 est la même que celle utilisée par You dans son modèle thermo-cinétique [65]. En ajustant son modèle théorique avec les mesures expérimentales, les deux paramètres d'entrée k_{-4} et $c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq}$ ont été déterminés. Dans son étude expérimentale [65], les mesures de solubilité du nickel métallique ont été réalisées dans les conditions physico-chimiques des réacteurs REP ($T = 300^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 5,39$, $P_{\text{H}_2} = 0,346 \text{ bar}$), hormis sur les débits de la phase aqueuse qui étaient faibles et en régime laminaire.

L'épaisseur de la couche limite de diffusion d pourrait être déterminée à l'aide d'un ensemble de corrélations hydrodynamiques semi-empiriques [68]. Cependant, ici, la valeur de d est choisie arbitrairement.

TABLE 4.9 – Valeurs des paramètres utilisés pour la simulation de la dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel.

Paramètres	Valeurs et unités
T	$300 \pm 20^\circ\text{C}$
$p\text{H}$	$7 \pm 0,8$
$D_{\text{Ni}_{aq}}$	$0,661 \cdot 10^{-9} \text{ (m}^2 \cdot \text{s}^{-1}\text{) [65]}$
k_{-4}	$1,65 \cdot 10^{-6} \text{ (mol/m}^2 \cdot \text{s) [65]}$
d	10^{-6} (m)
$c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq}$	Figure 4.26
$c_{\text{Ni}_{aq}}^{bulk}$	variable

La concentration d'équilibre du nickel dissous $c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq}$ est calculée en utilisant le code chimique PhreeqCEA c'est-à-dire en ajustant le modèle thermo-cinétique [65] aux données de solubilité du nickel métallique. La variation de $c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq}$ avec le $p\text{H}$, pour différentes températures est tracée sur la Figure 4.26. Pour cet essai de simulation, le $p\text{H}$ varie de 6,2 à 7,8 et la température varie de $\pm 20^\circ\text{C}$ par rapport à la température moyenne de fonctionnement des REP ($T = 300^\circ\text{C}$).

Comme prévu, la solubilité du nickel, présentée sur la Figure 4.26, diminue quand le $p\text{H}$ augmente. L'impact de la température est très important lorsque le $p\text{H}$ est légèrement acide. Comme montré, la solubilité double avec une variation de température de 20°C , à $p\text{H} = 6,2$. En effet, ces résultats sont en bon accord avec les autres études [26] qui ont rapporté une diminution de la solubilité des produits de corrosion (incluant l'oxyde de nickel) passant de $105 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 25°C à $0,5 \mu\text{g} \cdot \text{kg}^{-1}$ à 300°C .

4.8.2 Influence de la température et du $p\text{H}$ sur le flux de dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel

Le flux de dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel, calculé par la relation (4.70), est tracé sur la Figure 4.27. Il dépend du $p\text{H}$, de la température et de la concentration du nickel aqueux dans l'électrolyte $c_{\text{Ni}_{aq}}^{bulk}$. Pour ce test de simulation, nous avons utilisé les données extraites des travaux de You [65] (cf § Figure 4.9).

Concentration du nickel aqueux dans le volume de l'électrolyte $c_{\text{Ni}_{aq}}^{bulk}$:

Dans les réacteurs REP, il existe un gradient thermique dans le fluide primaire, allant de 280°C (à la sortie du générateur de vapeur ou à l'entrée du cœur) à 320°C (à la sortie du cœur ou entrée du générateur de vapeur). Dans ces conditions, le fluide est continuellement perturbé par rapport à un état d'équilibre défini à la température moyenne de fonctionnement ($T = 300^\circ\text{C}$). La concentration d'équilibre du nickel dissous dans le fluide primaire est définie comme $c_{\text{Ni}_{aq}}^{eq}$ ($T = 300^\circ\text{C}$). La variation

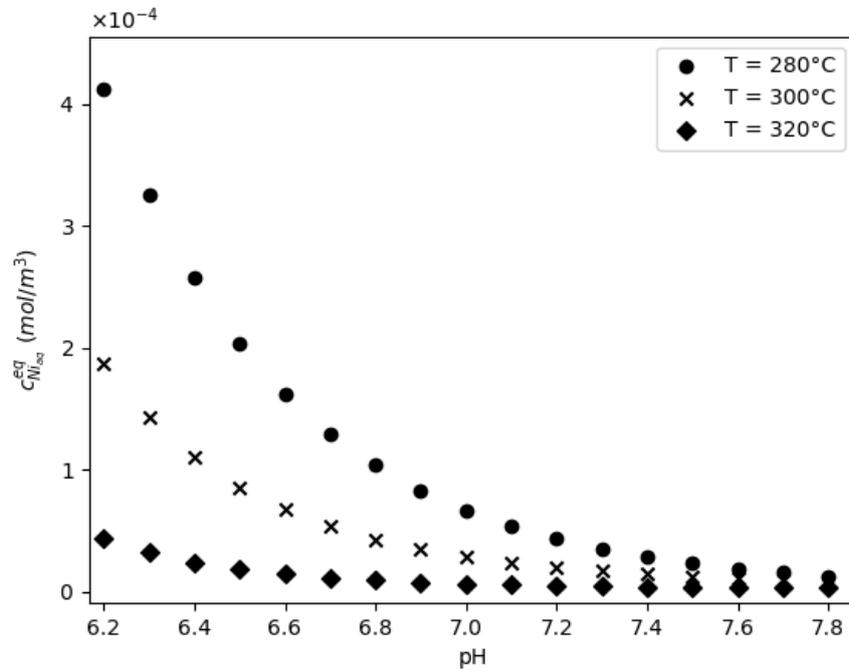


FIGURE 4.26 – Variation de la concentration d'équilibre du nickel dissous $c_{Ni_{aq}}^{eq}$ en fonction du pH pour différentes températures [65].

de $\pm 20^\circ\text{C}$ par rapport à la température moyenne ($T = 300^\circ\text{C}$) modifie la composition du fluide primaire et $c_{Ni_{aq}}^{bulk}$ est différente de $c_{Ni_{aq}}^{eq}$ ($T = 300^\circ\text{C}$). Ainsi, l'écart à l'équilibre ($c_{Ni_{aq}}^{eq} - c_{Ni_{aq}}^{bulk}$) qui pilote le flux (4.70), est calculé par ($c_{Ni_{aq}}^{eq}(T = 300^\circ) - c_{Ni_{aq}}^{eq}(T)$) avec $T = 280^\circ\text{C}$ ou $T = 320^\circ\text{C}$. Ainsi, les températures supérieures à la température moyenne prise en référence (ici 320°C) correspondent aux situations de réchauffage de l'eau par la surface (donc dans le cœur) alors que les températures inférieures à la température moyenne correspondent aux situations de refroidissement de la solution par la surface (donc dans le générateur de vapeur).

En plus du gradient de température, la composition d'équilibre du nickel dissous pourrait être modifiée par la purification du circuit primaire à la température moyenne de fonctionnement $T = 300^\circ\text{C}$. En effet, dans les REP, quelques tonnes/heure du fluide primaire sont épurés pour éliminer les produits de corrosion et les espèces radioactives [1]. Par conséquent, $c_{Ni_{aq}}^{bulk}(T = 300^\circ) = 0,7 c_{Ni_{aq}}^{eq}(T = 300^\circ)$ lorsque le débit purifié est de 36 tonnes/h.

Résultats et discussion

D'après la Figure 4.27, pour $T = 320^\circ\text{C}$, le flux de dissolution (courbe en vert) diminue d'un ordre de grandeur en augmentant le pH de 6,2 à 7,4. La courbe rouge montre le flux de précipitation du nickel à l'interface externe lorsque la température $T = 280^\circ\text{C}$. De ces courbes, nous constatons que le nickel dissous, provenant de l'oxydation des tubes du générateur de vapeur précipite dans le cœur

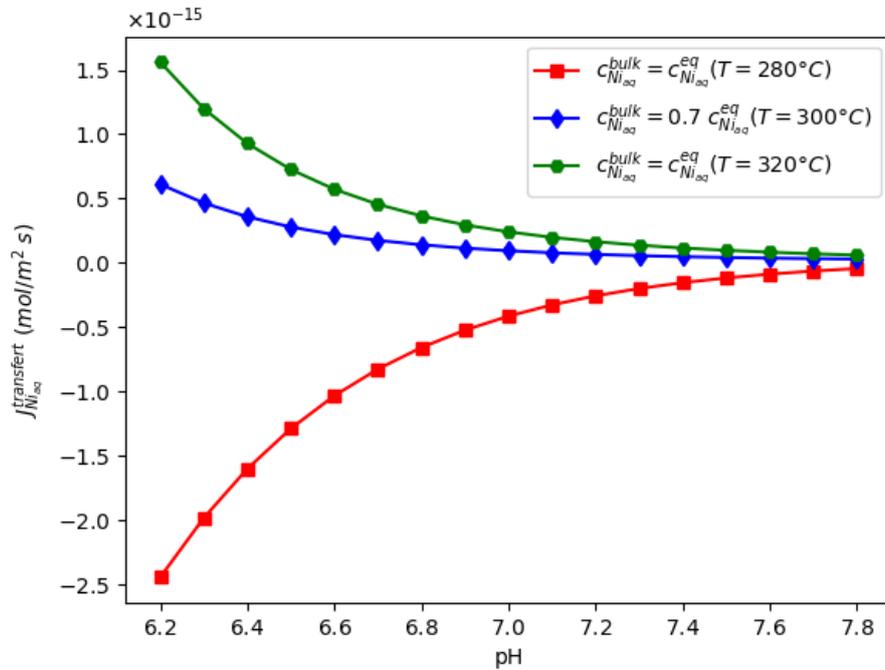


FIGURE 4.27 – Flux de dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel en fonction du pH , pour différentes valeurs de $c_{Ni_{aq}}^{bulk}$.

où $T = 280^{\circ}C$ et d'autant plus que l'écart est important. Ce résultat est confirmé par les observations faites en centrales où la présence d'un pic de radioactivité de ^{58}Co est révélateur de la présence de Ni sous flux neutronique.

Pour des $pH > 7,2$, la solubilité du nickel (cf § Figure 4.26) et donc le flux de dissolution (cf § Figure 4.27) ne varie quasiment plus avec le gradient de température ou le pH . Ces résultats sont en bon accord avec les calculs effectués à l'aide du code OSCAR (anciennement PACTOLE) [135], qui a démontré que l'augmentation du pH de fonctionnement de 7 à une valeur comprise dans l'intervalle [7,2 ; 7,4] serait intéressant pour les centrales nucléaires. Cela a permis de minimiser la corrosion et de mieux contrôler la solubilité des produits de corrosion incluant le nickel métallique et l'oxyde de nickel et donc de diminuer la contamination des circuits primaires des REP.

Après avoir calculé le flux de dissolution de NiO, la dernière étape de la modélisation consiste à calculer l'épaisseur stationnaire de NiO à partir de la relation (4.67). L'influence de la température et du pH sur la variation de l'épaisseur de l'oxyde, dans les conditions physico-chimiques des REP, est aussi étudiée dans le prochain paragraphe.

4.8.3 Détermination de l'épaisseur stationnaire de l'oxyde de nickel

L'épaisseur du film stationnaire est déterminée lorsque le flux de croissance $J_{V_{Ni}}^{OE}$ (4.63) est égal au flux de transfert du nickel $J_{Ni_{aq}}^{transfert}$ à l'interface externe (4.70). La figure 4.28 montre l'égalité de ces flux (4.63) et (4.70) (aux points d'intersection de la courbe noire représentant $J_{V_{Ni}}^{OE}$ avec les droites horizontales représentant $J_{Ni_{aq}}^{transfert}$ pour différentes valeurs de la constante cinétique k_{-4}).

La courbe rouge est tracée à l'aide des données rapportées dans [65] pour la constante cinétique k_{-4} et la concentration d'équilibre $c_{Ni_{aq}}^{eq}$. Pour ce test, nous supposons que la concentration de nickel dissous dans le volume $c_{Ni_{aq}}^{bulk} = 0,5 c_{Ni_{aq}}^{eq}$ à $T = 300^{\circ}C$. Les autres paramètres sont trouvés dans les Tableaux 4.9 et 4.8.

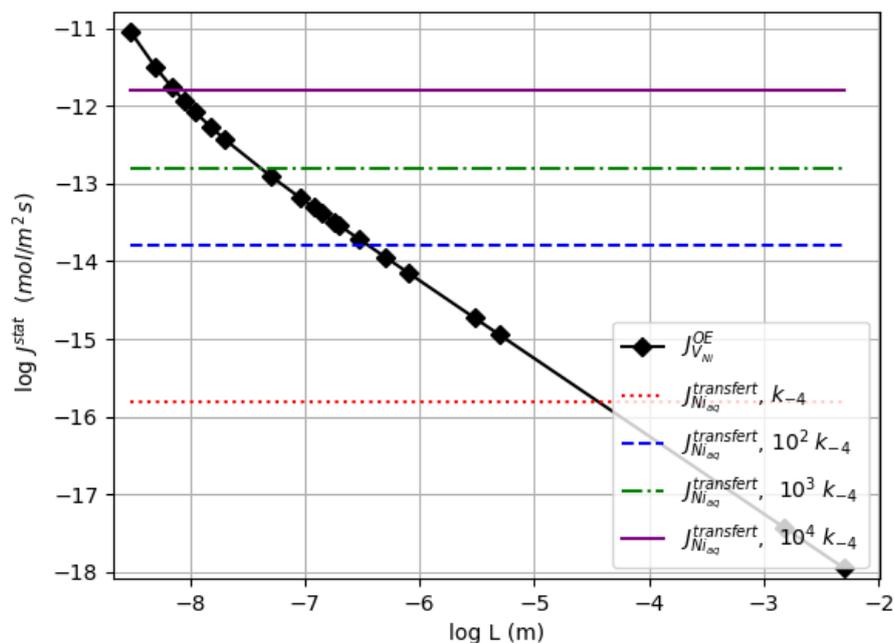


FIGURE 4.28 – Représentation du flux de croissance $J_{V_{Ni}}^{OE}$ et des flux de transfert du nickel $J_{Ni_{aq}}^{transfert}$ pour différentes valeurs de la constantes cinétique k_{-4} à $pH=7$, $V = 0 V/SHE$ et $T = 300^{\circ}C$.

Comme mentionné précédemment, dans [65], les mesures de solubilité ont été faites à $T = 300^{\circ}C$. Cependant, elles sont réalisées pour le nickel métallique et non l'oxyde de nickel, à $pH = 5,39$. Cela pourrait expliquer qu'un état stationnaire n'est obtenu que pour une couche d'oxyde de $30 \mu m$ d'épaisseur (intersection de la courbe noire avec la droite horizontale rouge de la Figure 4.28) ce qui est une valeur bien trop élevée pour être réaliste. A partir de ces résultats, nous pouvons conclure que la cinétique de dissolution de NiO est largement supérieure à celle du nickel métallique. En effet, la Figure 4.28, montre que l'augmentation arbitraire de la constante cinétique k_{-4} mène à une épaisseur

stationnaire du film d'oxyde plus faible. Aussi, nous présentons dans la Figure 4.29 la variation de l'épaisseur stationnaire du film d'oxyde en fonction de la constante cinétique k_{-4} .

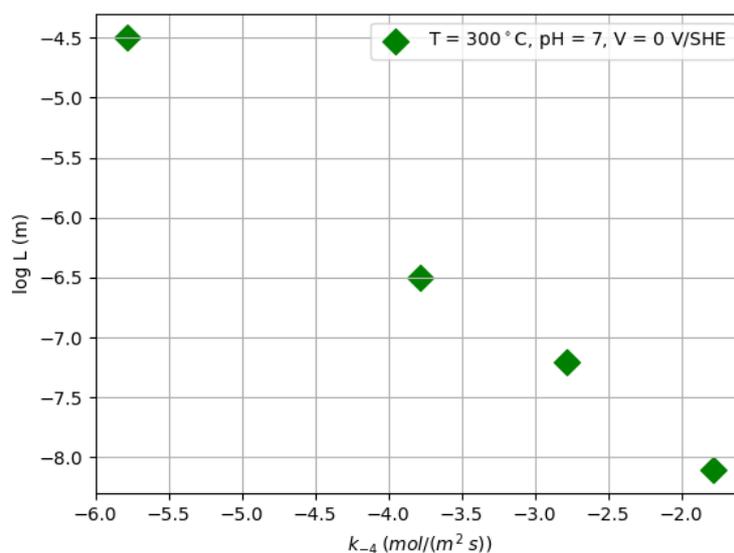


FIGURE 4.29 – Influence de la constante cinétique k_{-4} sur l'épaisseur stationnaire de NiO à $pH = 7$, $V = 0$ V/SHE et $T = 300^\circ\text{C}$.

Le graphique 4.29 montre que l'épaisseur de l'oxyde diminue avec la constante cinétique de précipitation k_{-4} . Ce résultat peut être expliqué du fait que k_{-4} est liée à la constante cinétique de dissolution k_4 via la constante d'équilibre $K_{eq}(T)$ (4.71).

$$K_{eq}(T) = \frac{k_4}{k_{-4}} \quad (4.71)$$

D'après la Figure 4.29, la constante cinétique k_{-4} semble être un paramètre de premier ordre. Sa détermination permettrait de calculer l'épaisseur stationnaire de NiO mais malheureusement, les cinétiques de dissolution de l'oxyde de nickel, à la température de simulation ($T = 300^\circ\text{C}$) et dans les conditions de fonctionnement des REP, ne sont pas disponibles dans la littérature. Cependant, le film d'oxyde stationnaire est a priori de l'ordre de quelques nanomètres (3 nm par exemple) à quelques dizaines de nanomètres (10 nm par exemple), la constante de précipitation k_{-4} peut être estimée via notre modèle à l'intervalle de valeurs suivant : $[8, 25 \cdot 10^{-2}; 1, 65 \cdot 10^{-2}]$ (mol.m⁻².s⁻¹).

4.8.4 Effet de la température et de pH sur l'épaisseur stationnaire de l'oxyde

L'objectif de ce paragraphe est d'étudier l'effet de la variation des conditions physicochimiques sur l'épaisseur stationnaire de l'oxyde, calculée par la relation (4.67). Comme il a été indiqué, le modèle Ni-(ELTHECI) est testé dans les conditions de fonctionnement des réacteurs REP (pH neutre et $300 \pm 20^\circ\text{C}$). Sur la Figure 4.30, nous présentons la variation de l'épaisseur stationnaire de l'oxyde

(4.67) en fonction du pH pour différentes températures. Puisque l'état stationnaire ne peut être établi que lorsque les flux de croissance et de dissolution s'égalisent, la précipitation du nickel à $T = 280^\circ\text{C}$, n'est pas traitée. Pour cet essai, nous supposons que $c_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{bulk}} = 0,5 c_{\text{Ni}_{aq}}^{\text{eq}}$ et $k_{-4} = 0,0165 \text{ mol}/(\text{m}^2.\text{s})$. Les autres paramètres sont trouvés dans les Tableaux 4.8 et 4.9.

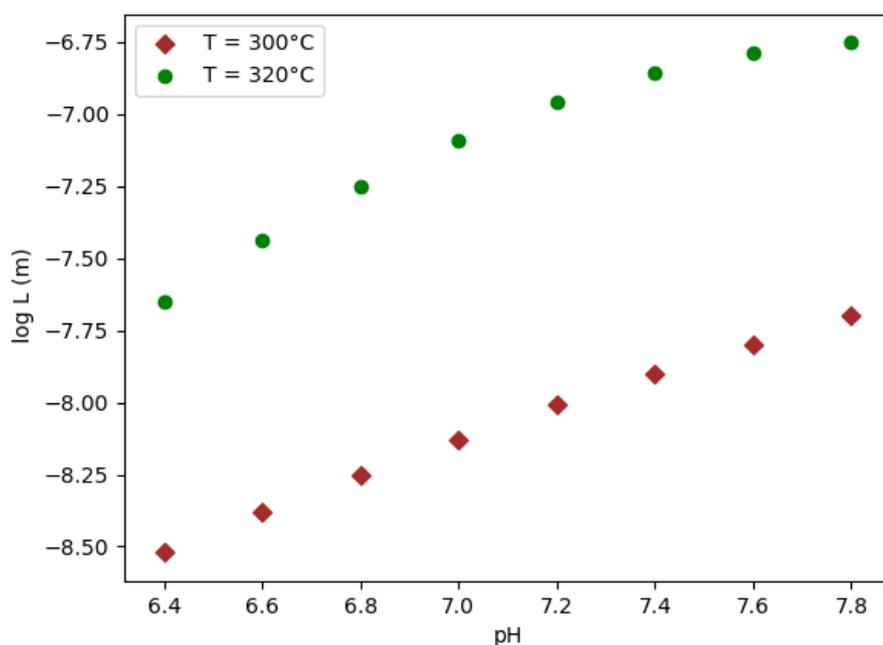


FIGURE 4.30 – Influence de la température et du pH sur l'épaisseur stationnaire de NiO à $V = 0 \text{ V}/SHE$.

La Figure 4.30 montre comment le logarithme de l'épaisseur stationnaire augmente quasi linéairement avec le pH , à un potentiel appliqué fixe. La dépendance observée est conforme à plusieurs résultats théoriques et expérimentaux [44, 62, 136]. Comme prévu, l'épaisseur de l'oxyde augmente avec la température [127].

En résumé, le modèle est capable de prévoir le comportement du système $\text{Ni}/\text{NiO}/\text{H}_2\text{O}$ dans les conditions de fonctionnement des réacteurs REP. Ici, l'épaisseur stationnaire de l'oxyde peut être calculée, néanmoins il est nécessaire de trouver la bonne valeur de la constante cinétique de précipitation du nickel k_{-4} . Les résultats de simulation confirment que le pH optimal, dans les centrales nucléaires, est égal à 7,2 où la solubilité des produits de corrosion est minimale. De plus, le modèle prédit que le logarithme de l'épaisseur augmente linéairement avec le pH comme dans [44, 62, 136].

4.9 Résumé

Dans ce chapitre, le modèle électro-thermo-cinétique (ELTHECI), élaboré précédemment, est appliqué au système Ni/NiO/H₂O dans les conditions physico-chimiques des circuits REP. En effet, le modèle introduit des paramètres sensibles à la température (les concentrations d'équilibre, les coefficients de diffusion, les constantes cinétiques et les potentiels de charge nulle), au pH (potentiel de charge nulle externe) et à la tension appliquée au système. Les résultats de simulation, en accord avec la littérature, montrent que :

- le champ électrique et la chute de potentiel externe augmentent avec le potentiel appliqué et l'épaisseur du film stationnaire [62, 31, 33, 116, 118];
- la densité de courant stationnaire augmente quasi linéairement avec le potentiel appliqué [44, 134, 102, 127];
- le logarithme de l'épaisseur du film d'oxyde stationnaire augmente quasi linéairement avec le pH [44, 62, 136];
- la dissolution de l'oxyde, pilotée par l'écart à l'équilibre, est pratiquement indépendante du gradient de température lorsque le pH est voisin de 7,2.

A ce stade, il faut mentionner que le modèle présente quelques limitations qui devront être traitées. En effet, la validation quantitative des données de sorties (densité de courant électrique, épaisseur de l'oxyde de nickel) n'est pas étudiée dans ce travail. Toutes les données expérimentales disponibles dans la littérature [114, 137, 127, 128, 29] sont généralement réalisées à basses températures (entre 25 et 80°C). Il semble évident que des données expérimentales équivalentes mais aux températures de fonctionnement des REP (environ 320°C) seront nécessaires pour affiner ce travail.

Conclusion et perspectives

L'objectif général de cette thèse a été le développement d'un modèle physique permettant de prévoir la quantité du nickel (terme source de cobalt radioactif) transférée dans le fluide primaire. Cette modélisation consiste à décrire le comportement des différents systèmes rencontrés dans le circuit primaire des REP, c'est-à-dire la description du transport réactif dans le métal/l'oxyde et l'eau (MOE). Les objectifs visés étaient l'élaboration d'un modèle continu, dérivable et capable de fournir une représentation extrapolable en fonctions des conditions physico-chimiques du circuit primaire. Pour cela, une étude bibliographique a été réalisée sur les différents modèles existants dans la littérature (électrochimiques, cinétiques et thermodynamiques) qui décrivent le processus d'oxydation du métal et la dissolution/précipitation de la couche d'oxyde formée. À l'issue de ce travail, nous avons pu proposer un modèle mixte qui couple les trois approches suivantes : l'électrochimie, la thermodynamique et la cinétique (ELTHECI). Par rapport aux autres modèles existants, la particularité du modèle développé dans cette étude était le couplage entre ces approches différentes *via* la modification des flux interfaciaux de Butler-Volmer. Ils introduisent des paramètres thermodynamiques qui sont les concentrations d'équilibre des particules chargées et les potentiels de charge nulle.

La stratégie adoptée pour l'application du modèle généralisé (MOE) est de commencer par le système le plus simple possible, avec un seul élément chimique et donc avec un nombre restreint de paramètres et d'augmenter la complexité si nécessaire dans le futur pour simuler le comportement du système réel multi-élémentaires issu de l'oxydation des "Inconels". Ainsi, le système Ni/NiO/Eau est choisi comme un modèle préliminaire pour étudier l'oxydation de Ni en NiO et la dissolution/précipitation de l'oxyde formé. Ici, la modélisation a porté sur le nickel en particulier car il constitue la principale source de cobalt radioactif. De plus, les produits de corrosion déposés à la surface du cœur du réacteur se présentent sous la forme de Ni et NiO, en contact avec le l'eau.

Dans un premier temps, le modèle (ELTHECI) appliqué au système Ni/NiO/Eau, a été étudié en faisant varier les données d'entrées (les potentiels de charge nulle, la concentration d'équilibre et le coefficient de diffusion des lacunes de nickel). Cette étude a permis de montrer que ces paramètres sont de premiers ordres. Ici, les potentiels de charge nulle ne sont pas estimés. Celui à l'interface interne a été calculé en s'appuyant sur le diagramme de bande d'énergie qui décrit la jonction entre le métal et l'oxyde de nickel présentant des propriétés semi-conductrices de type-p. Le potentiel de charge nulle externe a été déterminé théoriquement. Il est donné par le potentiel de Nernst lorsque le système est à l'équilibre électrochimique. Les autres grandeurs principales (les capacitances d'Helmholtz, les coefficients de diffusion, les constantes cinétiques et les concentrations d'équilibre des espèces chargées) ont été déterminées *via* une étude bibliographique.

Par la suite, la résolution analytique et numérique (par la méthode des volumes finis) des équations du modèle a été effectuée pour déterminer les profils du potentiel électrique et de concentrations des

porteurs de charges dans l'oxyde. À partir de ces données de sorties, le champ électrique et la densité de courant stationnaire ont pu être calculés dans les conditions potentiostatiques. En accord avec les autres modèles, les résultats de simulation montrent que le champ électrique et la densité de courant augmentent avec le potentiel appliqué au système.

La modélisation de la dissolution/précipitation de l'oxyde de nickel a aussi été réalisée dans les conditions physicochimiques des REP. Nous avons montré que le paramètre d'entrée k_{-4} (constante cinétique de précipitation de NiO) est déterminant pour calculer l'épaisseur stationnaire du film d'oxyde. Il a été démontré que la variation des conditions physicochimiques du circuit primaire (température et pH) modifie le comportement du système (potentiels interfaciaux, champ électrique, cinétiques des réactions, densité de courant et épaisseur stationnaire de l'oxyde). L'effet de la tension appliquée sur l'épaisseur stationnaire de l'oxyde a montré un bon accord avec de nombreuses études disponibles dans la littérature.

Pour conclure, le modèle introduit un ensemble de paramètres d'entrées sensibles au pH , à la température et au potentiel appliqué au système. Ainsi, le modèle est capable de prévoir le comportement du système (MOE) dans différentes conditions physicochimiques.

Sur le plan théorique, des améliorations seront probablement nécessaires pour décrire l'évolution du système au cours du temps, jusqu'à atteindre l'état stationnaire considéré dans ce travail. En plus, il serait plus judicieux et plus exact de résoudre simultanément les équations du potentiel électrique avec les concentrations des espèces chargées. Les perspectives théoriques de ce travail seront aussi de prendre en compte l'apparition du cobalt dans la matrice métallique et dans l'oxyde (en solution solide). En effet, le cobalt constitue le deuxième élément chimique d'intérêt nucléaire vu qu'il apparaît, par activation neutronique, en mélange homogène dans les dépôts de nickel. Dans ce cas, la modélisation du système (Ni,Co)/(Ni,Co)O/Eau permettra de représenter un comportement plus proche de celui, rencontré dans le cœur des REP et décrivant les mêmes concepts que ceux rencontrés au niveau des GV.

Sur le plan expérimental, la validation des résultats théoriques, par des méthodes électrochimiques, notamment les impédances électrochimiques à hautes températures ($T > 100$ °C) devrait aussi être envisagée dans le futur. En effet, les mesures d'impédance permettent de caractériser l'interface externe et d'étudier le comportement électrochimique de l'oxyde de nickel. Ainsi, les densités de porteurs de charges pourraient être déterminées expérimentalement, puis comparées aux valeurs théoriques issues de la résolution des équations du modèle. Les mesures de polarisation potentiodynamique, à hautes températures, permettent aussi de déterminer la densité de courant stationnaire dans l'oxyde de nickel, qui est une des données de sorties du modèle.

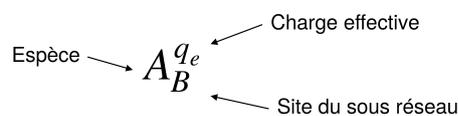
La mesure de la solubilité de l'oxyde de nickel, à haute température, semble être nécessaire pour déterminer la valeur du paramètre d'entrée k_{-4} indispensable pour le calcul de l'épaisseur stationnaire de l'oxyde. Là encore, la validation expérimentale des épaisseurs stationnaires calculées par ce présent modèle pourrait être réalisée en faisant des expériences d'oxydation du nickel métallique, à haute température (environ 300°C) et dans un milieu oxydant pour favoriser la formation de l'oxyde. Cependant, il faut mentionner que ces expériences sont longues et peuvent durer quelques années.

Chapitre 5

Notation de Kröger-Vink

La notation de Kröger-Vink sert à décrire les défauts ponctuels présents dans le réseau cristallin d'un oxyde. Ces défauts peuvent se trouver soit sur des sites normaux (anioniques ou cationiques), soit sur des sites interstitiels. Cette notation est utilisée pour spécifier à la fois la nature du défaut mis en jeu, le site dans lequel il est mis et sa charge effective.

La notation de Kröger-Vink se présente par $A_B^{q_e}$ avec :



A : définit la nature de l'espèce ou du défaut. Lorsqu'il s'agit d'une lacune, elle est notée par V. Pour une espèce en interstitielle, elle est représentée par le symbole de l'élément en question.

B : représente la nature du site. Pour un site normal du sous réseau cationique, il s'agit du symbole de l'élément métallique. Pour un site normal du sous réseau anionique, il s'agit du symbole de l'oxygène. Finalement, pour les interstitiels, ils sont représentés par le symbole "i".

q_e : la charge effective. Elle est calculée à partir de la différence entre la charge de l'espèce occupant réellement le site et la charge de l'espèce occupant normalement le site. Une charge effective nulle est représentée par "X", une charge positive par "•" et une charge négative par "'".

Dans la figures 5.1, quelques exemples de défauts ponctuels sont décrits par la notation de Kröger-Vink.

MO

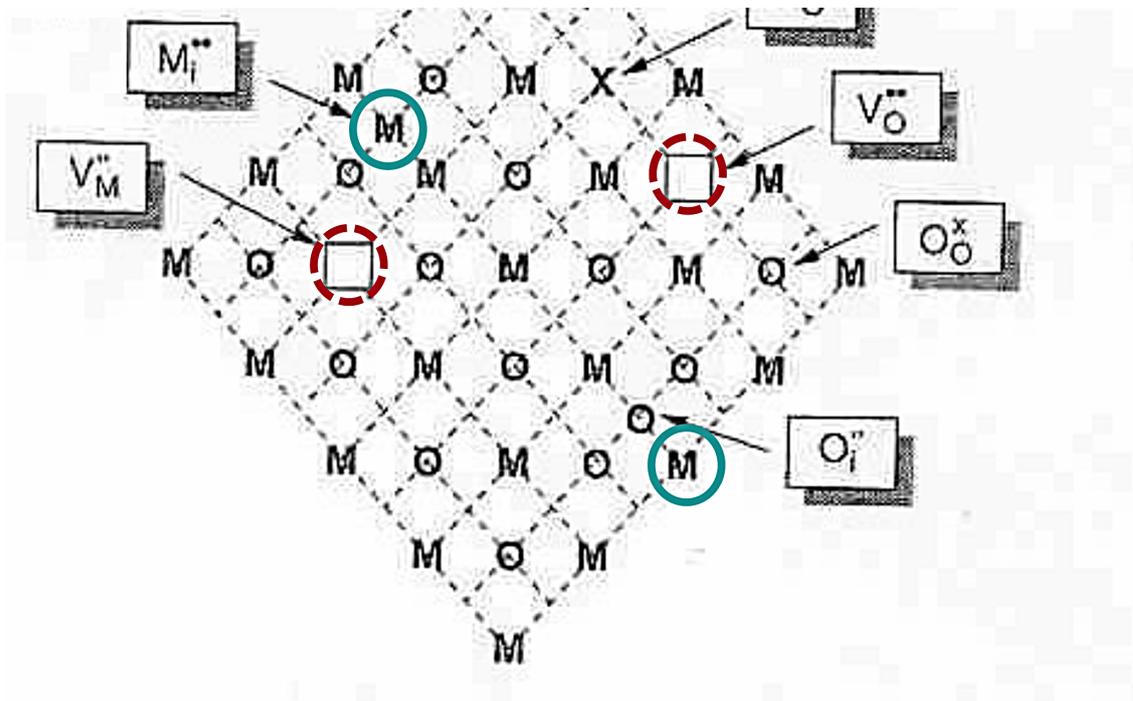


FIGURE 5.1 – Schéma adapté représentant l'utilisation de la notation de Kröger-Vink pour décrire les défauts ponctuels présents dans un oxyde MO [138]

Chapitre 6

Résolution numérique des équations du modèle électro-thermo-cinétique (ETC)

6.1 Résolution numérique de l'équation de Laplace avec les conditions aux limites de Robin

Dans l'oxyde, c'est-à-dire pour $x \in [x_{MO}, x_{OE}]$, le profil du potentiel électrique est issu de la résolution numérique du système d'équations (4.10) par la méthode des volumes finis [87]. Dans (4.10), les conditions aux limites sont de type Robin.

Nous présentons maintenant la méthode des volumes finis pour l'équation de Laplace (6.1) dans l'axe $x \in [0, L]$. L'intervalle $[0, L]$ est discrétisé par un maillage défini par N cellules notés K_i comme illustré dans la Figure 6.1.

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = 0 \quad x \in [0, L] \quad (6.1)$$

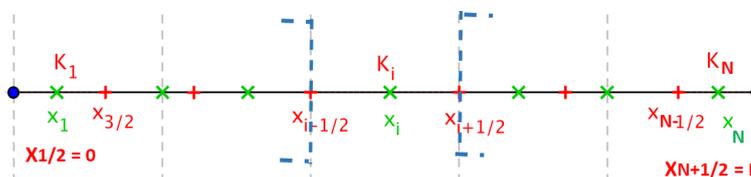


FIGURE 6.1 – Schéma de discrétisation du domaine de travail $x \in [0, L]$.

Pour $i = 1, \dots, N$:

$$K_i =]x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}[$$

Dans chaque cellule K_i de centre x_i , la fonction $\phi(x)$ est supposée constante et égale à sa valeur moyenne. Ainsi, $\forall x \in [x_{i-\frac{1}{2}}, x_{i+\frac{1}{2}}]$, $\phi(x) = \phi_i$. La discrétisation spatiale par cette méthode consiste à intégrer l'équation différentielle (6.1) dans chaque maille K_i . Pour la i -ème maille nous avons (6.2) :

$$\int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\partial^2 \phi(x)}{\partial x^2} dx = \int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \frac{\partial^2 \phi_i}{\partial x^2} = 0 \quad (6.2)$$

Pour i de 1 à N , nous obtenons (6.3) après intégration de l'équation (6.2) où $h = x_{i+\frac{1}{2}} - x_{i-\frac{1}{2}} = \frac{L}{N}$.

$$\frac{1}{h} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i+\frac{1}{2}}} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i-\frac{1}{2}}} \right] = 0 \quad (6.3)$$

Exprimons maintenant $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i+\frac{1}{2}}}$ et $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i-\frac{1}{2}}}$ aux bornes de la cellule K_i , en fonction des ϕ_i . Ici, pour déterminer $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i-\frac{1}{2}}}$, l'approximation utilisée consiste à calculer la valeur moyenne de $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_x$ sur le segment $[x_{i-1}, x_i]$ en fonction des volumes voisins. Pour estimer $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i+\frac{1}{2}}}$, nous calculons la valeur de la fonction ϕ sur le segment $[x_i, x_{i+1}]$, c'est-à-dire en faisant intervenir les volumes i et $i+1$. Ainsi, nous obtenons (6.4).

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i-\frac{1}{2}}} &= \frac{1}{x_i - x_{i-1}} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_x dx = \frac{\phi(x_i) - \phi(x_{i-1})}{h_{i-\frac{1}{2}}} \\ \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{i+\frac{1}{2}}} &= \frac{1}{x_{i+1} - x_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_x dx = \frac{\phi(x_{i+1}) - \phi(x_i)}{h_{i+\frac{1}{2}}} \end{cases} \quad (6.4)$$

Les équations données par (6.4) ne sont pas valables que lorsque i varie de 2 à $N-1$. Aux bords du domaine d'intégration c'est-à-dire pour $i=1$, en $x_{\frac{1}{2}} = 0$ et pour $i=N$, en $x_{N+\frac{1}{2}} = 1$, une formulation particulière de la méthode est nécessaire. Dans ce cas, la valeur moyenne de $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{\frac{1}{2}}}$ est calculée sur le demi segment $[x_{\frac{1}{2}}, x_1]$ (défini dans la Figure 6.1) et pas sur le segment complet $[x_0, x_1]$. De même pour le calcul de $\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{N+\frac{1}{2}}}$, l'approximation est effectuée sur le demi segment $[x_N, x_{N+\frac{1}{2}}]$ et non pas sur le segment complet $[x_N, x_{N+1}]$.

Pour $i=1$, la discrétisation en $x = x_{\frac{1}{2}} = 0$ par la méthode des volumes finis conduit à (6.5) :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{\frac{1}{2}}} &= \frac{2}{h_{\frac{1}{2}}} \int_{x_{\frac{1}{2}}}^{x_1} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_x dx = \frac{2}{h_{\frac{1}{2}}} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_1} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{\frac{1}{2}}} \right] \\ \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{N+\frac{1}{2}}} &= \frac{2}{h_{N+\frac{1}{2}}} \int_{x_N}^{x_{N+\frac{1}{2}}} \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_x dx = \frac{2}{h_{N+\frac{1}{2}}} \left[\left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_{N+\frac{1}{2}}} - \left(\frac{\partial \phi}{\partial x} \right)_{x_N} \right] \end{cases} \quad (6.5)$$

A partir de l'équation (6.5), la discrétisation de la première condition aux limites de Robin (4.10) en $x = x_{\frac{1}{2}} = 0$ permet d'obtenir (6.6) :

$$-\frac{\chi}{\Gamma_{MO}} \left[\frac{2}{h_{\frac{1}{2}}} \left(\phi(x_1) - \phi(x_{\frac{1}{2}}) \right) \right] + \phi(x_{\frac{1}{2}}) = V - \Delta \phi_{MO}^{pzc} \quad (6.6)$$

Exprimons maintenant $\phi(x_{\frac{1}{2}})$ en fonction de $\phi(x_1)$ et réécrivons l'expression de $\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x_{\frac{1}{2}}}$ comme indiqué dans (6.7) :

$$\begin{cases} \phi(x_{\frac{1}{2}}) &= \frac{(V-\Delta\phi_{MO}^{psc}) h_{\frac{1}{2}}+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}} \phi(x_1)}{h_{\frac{1}{2}}+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}}} \\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x_{\frac{1}{2}}} &= \frac{2 \phi(x_1)}{h_{\frac{1}{2}}+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}}} - \frac{2(V-\Delta\phi_{MO}^{psc})}{h_{\frac{1}{2}}+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}}} \end{cases} \quad (6.7)$$

Nous suivons la même démarche pour le calcul de $\left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x_{N+\frac{1}{2}}}$. La discrétisation de la deuxième condition aux limites, en $x = x_{N+\frac{1}{2}} = 1$ conduit à (6.8) :

$$\begin{cases} \phi(x_{N+\frac{1}{2}}) &= \frac{\Delta\phi_{OE}^{psc} h_{N+\frac{1}{2}}-2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}} \phi(x_N)}{h_{N+\frac{1}{2}}-2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}}} \\ \left(\frac{\partial\phi}{\partial x}\right)_{x_{N+\frac{1}{2}}} &= \frac{2(\Delta\phi_{OE}^{psc}-\phi(x_N))}{h_{N+\frac{1}{2}}-2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}}} \end{cases} \quad (6.8)$$

Finalement, pour un maillage régulier de pas égale à h , la discrétisation en espace du système d'équations (4.10) par la méthode des volumes finis s'écrit par le schéma numérique (6.9) :

$$\begin{cases} \frac{1}{h^2} \left[\phi(x_2) - \left(1 + \frac{2h}{h+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}}}\right) \phi(x_1) \right] &= \frac{-2(V-\Delta\phi_{MO}^{psc})}{h(h+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}})} \quad \text{pour } i = 1 \\ \frac{1}{h^2} [\phi(x_{i+1}) - 2\phi(x_i) + \phi(x_{i-1}))] &= 0 \quad \text{pour } i \text{ de } 2 \text{ à } N-1 \\ \frac{1}{h^2} \left[\left(\frac{2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}} - 3h}{h-2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}}}\right) \phi(x_N) + \phi(x_{N-1}) \right] &= \frac{-2\Delta\phi_{OE}^{psc}}{h(h-2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}})} \quad \text{pour } i = N \end{cases} \quad (6.9)$$

Le système obtenu (6.9) se présente sous forme de N équations linéaires à N inconnus. Une écriture matricielle sous forme de $\mathcal{A} \phi(x) = \mathcal{B}$ permet de simplifier et de bien visualiser le schéma numérique. Ici, \mathcal{A} est une matrice de dimension $N * N$, \mathcal{B} est un vecteur de dimension N et $\phi(x)$ regroupe les inconnus allant de $\phi(1)$ à $\phi(N)$:

$$\mathcal{A} = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} -\left(1 + \frac{2h}{h+2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}}}\right) & 1 & \cdots & \cdots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \cdots & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & \\ & & 1 & -2 & 1 \\ 0 & \cdots & & 1 & \left(\frac{2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}} - 3h}{h-2 \frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}}}\right) \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{B} = \begin{pmatrix} \frac{-2(V-\Delta\phi_{MO}^{pzc})}{h\left(h+2\frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{MO}}\right)} \\ 0 \\ \vdots \\ 0 \\ \frac{-2\Delta\phi_{OE}^{pzc}}{h\left(h-2\frac{\chi\chi_0}{\Gamma_{OE}}\right)} \end{pmatrix}$$

6.2 Résolution numérique de l'équation de conservation de masse avec les conditions aux limites de Robin

Le profil de concentration d'une particule chargée p est issu de la résolution de l'équation de conservation de masse avec les conditions aux limites de Robin présentées dans le système (6.10). Ici, A , B , a et b sont des constantes.

$$\begin{cases} \frac{\partial^2 c_p}{\partial x^2} + q_p \in \frac{\partial c_p}{\partial x} = 0 & x \in [0, L] \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{MO} + A c_p^{MO} = a & x = 0 \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{OE} + B c_p^{OE} = b & x = L \end{cases} \quad (6.10)$$

En appliquant la même démarche détaillée ci-dessus au système (6.10), la discrétisation spatiale par la méthode des volumes implique (6.11) :

$$\int_{x_{i-\frac{1}{2}}}^{x_{i+\frac{1}{2}}} \left[\frac{\partial^2 c_p}{\partial x^2} + q_p \in \frac{\partial c_p}{\partial x} \right] dx = 0 \quad (6.11)$$

Après intégration de l'équation (6.11), nous obtenons (6.12) pour i de 1 à N :

$$\frac{1}{h} \left[\left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{x_{i+\frac{1}{2}}} - \left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{x_{i-\frac{1}{2}}} \right] + \frac{q_p \in}{h} (c_p(x_{i+\frac{1}{2}}) - c_p(x_{i-\frac{1}{2}})) = 0 \quad (6.12)$$

Les expressions de $\left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{x_{i+\frac{1}{2}}}$ et $\left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{x_{i-\frac{1}{2}}}$ en fonction de $c_p(x_i)$ sont données en (6.13).

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{x_{i+\frac{1}{2}}} = \frac{1}{x_{i+1}-x_i} \int_{x_i}^{x_{i+1}} \frac{\partial c_p}{\partial x} dx = \frac{c_p(x_{i+1})-c_p(x_i)}{h_{i+\frac{1}{2}}} \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial x}\right)_{x_{i-\frac{1}{2}}} = \frac{1}{x_i-x_{i-1}} \int_{x_{i-1}}^{x_i} \frac{\partial c_p}{\partial x} dx = \frac{c_p(x_i)-c_p(x_{i-1})}{h_{i-\frac{1}{2}}} \end{cases} \quad (6.13)$$

Exprimons maintenant $c_p(x_{i+\frac{1}{2}})$ et $c_p(x_{i-\frac{1}{2}})$ en fonction de $c_p(x_i)$ dans (6.14) :

$$\begin{cases} c_p(x_{i+\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2} (c_p(x_{i+1}) + c_p(x_i)) \\ c_p(x_{i-\frac{1}{2}}) = \frac{1}{2} (c_p(x_{i-1}) + c_p(x_i)) \end{cases} \quad (6.14)$$

En remplaçant les expressions données en (6.13) et (6.14) dans l'équation (6.12), ainsi (6.15) est obtenu pour i de 2 à $N-1$. Ici, le maillage choisi est homogène, de pas h .

$$\frac{1}{h^2} \left[(1 + \epsilon) c_p(x_{i+1}) + q_p c_p(x_i) + (1 - \epsilon) c_p(x_{i-1}) \right] = 0 \quad (6.15)$$

Pour $i=1$, nous suivons la même méthode de discrétisation de la condition aux limites de Robin (6.10) en $x = x_{\frac{1}{2}} = 0$, ce qui nous permet d'avoir (6.16) :

$$\begin{cases} \left(\frac{\partial c_p}{\partial x} \right)_{x_{\frac{1}{2}}} = \frac{2}{h_{\frac{1}{2}}} \int_{x_{\frac{1}{2}}}^{x_1} \frac{\partial c_p}{\partial x} dx = \frac{2}{h_{\frac{1}{2}}} (c_p(x_1) - c_p(x_{\frac{1}{2}})) = A c_p(x_{\frac{1}{2}}) + a \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial x} \right)_{x_{\frac{3}{2}}} = \frac{1}{h_{\frac{3}{2}}} \int_{x_1}^{x_2} \frac{\partial c_p}{\partial x} dx = \frac{1}{h_{\frac{3}{2}}} (c_p(x_2) - c_p(x_1)) \end{cases} \quad (6.16)$$

A partir de (6.16), nous déterminons l'expression de $c_p(x_{\frac{1}{2}})$ et nous réécrivons $\left(\frac{\partial c_p}{\partial x} \right)_{x_{\frac{1}{2}}}$ en fonction de $c_p(x_1)$ (6.17) :

$$\begin{cases} c_p(x_{\frac{1}{2}}) = \frac{2 c_p(x_1) - a h_{\frac{1}{2}}}{A h_{\frac{1}{2}} + 2} \\ \left(\frac{\partial c_p}{\partial x} \right)_{(x_{\frac{1}{2}})} = \frac{2 A c_p(x_1)}{A h_{\frac{1}{2}} + 2} + \frac{2 a}{A h_{\frac{1}{2}} + 2} \end{cases} \quad (6.17)$$

Finalement, en introduisant (6.17) et (6.16) dans (6.12), nous obtenons l'équation (6.18) pour $i=1$ c'est-à-dire pour $x = x_{\frac{1}{2}} = 0$:

$$\frac{1}{h_{\frac{1}{2}}^2} \left[(1 + \epsilon) c_p(x_2) - \left(\frac{2 \epsilon + 2 + 3 h_{\frac{1}{2}} A}{A h_{\frac{1}{2}} + 2} \right) c_p(x_1) \right] = \frac{-a (\epsilon - 2)}{h_{\frac{1}{2}} (A h_{\frac{1}{2}} + 2)} \quad (6.18)$$

De même pour $i=N$, la discrétisation de la deuxième condition aux limites, en $x = x_{N+\frac{1}{2}} = 1$ conduit à l'équation finale (6.19) :

$$\frac{1}{h_{N+\frac{1}{2}}^2} \left[\left(\frac{2 h_{N+\frac{1}{2}} B + \epsilon (4 - B h_{N+\frac{1}{2}})}{2 - B h_{N+\frac{1}{2}}} - (1 + \epsilon) \right) c_p(x_N) + (1 - \epsilon) c_p(x_{N-1}) \right] = \frac{-b (\epsilon + 2)}{h_{N+\frac{1}{2}} (2 - B h_{N+\frac{1}{2}})} \quad (6.19)$$

Finalement, la discrétisation en volumes finis pour un maillage régulier de pas h du système d'équations (6.10) prend la forme (6.20) :

$$\begin{cases} \frac{1}{h^2} \left[(1 + \epsilon) c_p(x_2) - \left(\frac{2 \epsilon + 2 + 3 h A}{A h + 2} \right) c_p(x_1) \right] = \frac{-a (\epsilon - 2)}{h (A h + 2)} & \text{pour } i = 1 \\ \frac{1}{h^2} \left[(1 + \epsilon) c_p(x_{i+1}) + q_p c_p(x_i) + (1 - \epsilon) c_p(x_{i-1}) \right] = 0 & \text{pour } i \text{ de } 2 \text{ à } N - 1 \\ \frac{1}{h^2} \left[\left(\frac{2 h B + \epsilon (4 - B h)}{2 - B h} - (1 + \epsilon) \right) c_p(x_N) + (1 - \epsilon) c_p(x_{N-1}) \right] = \frac{-b (\epsilon + 2)}{h (2 - B h)} & \text{pour } i = N \end{cases} \quad (6.20)$$

Une écriture matricielle du schéma numérique (6.20) sous la forme de $\mathcal{J} c_p(x) = \mathcal{H}$ est proposée ci-dessous . Ici, la matrice \mathcal{J} est de taille $N \times N$. \mathcal{H} est un vecteur de taille N et $c_p(x)$ regroupe les inconnus allant de $c_p(1)$ jusqu'à $c_p(N)$.

$$\mathcal{J} = \frac{1}{h^2} \begin{pmatrix} -\left(\frac{2\epsilon+2+3hA}{Ah+2}\right) & 1+\epsilon & \cdots & \cdots & & 0 \\ 1-\epsilon & q_p & 1+\epsilon & \cdots & & 0 \\ & \ddots & \ddots & \ddots & & \\ & & 1-\epsilon & q_p & & 1+\epsilon \\ 0 & \cdots & & 1-\epsilon & \left(\frac{2hB+\epsilon(4-Bh)}{2-Bh} - (1+\epsilon)\right) & \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{H} = \begin{pmatrix} \frac{-a(\epsilon-2)}{h(Ah+2)} \\ 0 \\ \vdots \\ \vdots \\ 0 \\ \frac{-b(\epsilon+2)}{h(2-Bh)} \end{pmatrix}$$

Bibliographie

- [1] Agnès Stutzmann, Stéphanie Leclercq, and Carine Mansour. Chimie des milieux primaire et secondaire des centrales nucléaires rep françaises. *Techniques de l'Ingénieur*, 2015.
- [2] Francis Nordmann and Gérard Pinard Legry. Chimie de l'eau et corrosion dans les rep. *Ed. Techniques Ingénieur*, 2000.
- [3] Daniel DESTRE and Jean-Pierre IZARD. Construction des centrales rep - Équipements primaires. *Techniques de l'ingénieur, BN3270 V2*, 2012.
- [4] Dominique You. Modèle-MOE - v1.0 - Modélisation du comportement physicochimique du système métal-oxyde-eau dans les conditions du circuit primaire des réacteurs. DPC/SECR/RT/15-025, CEA, 2015.
- [5] Pierre Laghoutaris. *Corrosion Sous Contrainte De L'alliage 600 En Milieu Primaire Des Reacteurs A Eau Sous Pression : Apport A La Comprehension Des Mecanismes*. PhD thesis, ecole Nationale Superieure Des Mines De Paris, 2009.
- [6] Mohamed Sennour, Loïc Marchetti, Frantz Martin, Stéphane Perrin, Régine Molins, and Michèle Pijolat. A Detailed TEM and SEM Study of Ni-Base Alloys Oxide Scales Formed in Primary Conditions of Pressurized Water Reactor. *Journal of Nuclear Materials*, 402(2-3) :147–156, July 2010.
- [7] A. Machet, A. Galtayries, P. Marcus, P. Combrade, P. Jolivet, and P. Scott. Xps study of oxides formed on nickel-base alloys in high-temperature and high-pressure water. *Surface And Interface Analysis*, 34 :197–200, 2002.
- [8] Loïc Marchetti, Stéphane Perrin, Fanny Jambon, and Michèle Pijolat. Corrosion of nickel-base alloys in primary medium of pressurized water reactors : New insights on the oxide growth mechanisms and kinetic modelling. *Corrosion Science*, 102 :24–35, 2016.
- [9] A. Machet, A. Galtayries, S. Zanna, L. Klein, V. Maurice, P. Jolivet, M. Foucault, P. Combrade, P. Scott, and P. Marcus. Xps and stm study of the growth and structure of passive films in high temperature water on a nickel-base alloy. *Electrochimica Acta*, 49 :3957–3964, 2004.
- [10] Svetlana Voyshnis. *Oxydation d'un alliage base nickel utilisé dans les réacteurs à eau pressurisée, approche expérimentale et modélisation*. thèse, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI, 2016.

- [11] A. Mazenc, A. Galtayries, A. Seyeux, P. Marcus, and S. Leclercq. Tof-sims study of the behavior of thermally oxidized films formed on nickel-based 690 alloy in high-temperature water. *Surface Interface Analysis*, 45 :583–586, 2013.
- [12] Wenjun Kuang, Xinqiang Wu, En-Hou Han, and Jiancun Rao. The mechanism of oxide film formation on alloy 690 in oxygenated high temperature water. *Corrosion Science*, 53 :3853–3860, 2011.
- [13] Loïc Marchetti-Sillans. *Corrosion généralisée des alliages à base nickel en milieu aqueux à haute température : apport à la compréhension des mécanismes*. PhD thesis, Mines Saint-Étienne, 2007.
- [14] Dominique You. Considérations thermodynamiques sur l’incorporation des radio-isotopes dans les oxydes mixtes à structure spinelle. YOU-2000-003 549, CEA, Nov. 2000.
- [15] Dominique You. Comportement des oxydes mixtes à structure spinelle de fe, cr, ni, co, zn et mn dans les conditions physico-chimiques des réacteurs à eau pressurisée. RT-SCCME 564, CEA, Mars 2001.
- [16] Dominique You and Vicent Mertens. Effet du dihydrogène sur la dosimétrie des REP – bilan de l’étude –. DPC/SECR/RT 2018/024 indice A, CEA, 2018.
- [17] Irma Lambert and J. Montel and P. Courvoisier. Influence of hydrogen pressure on the solubility of magnetite in aqueous solutions. In *Water Chemistry II*, page 5, Bournemouth, GB, 1980.
- [18] F.H. Sweeton and C.F. Baes. The solubility of magnetite and hydrolysis of ferrous ion in aqueous solutions at elevated temperatures. *J. Chem Thermody*, 2(4) :479–500, july 1970.
- [19] Didier Caron. *Influence De L’hydrogene Sur La Vitesse De Propagation Des Fissures De Corrosion Sous Contrainte Dans L’alliage 600 En Milieu Primaire Des Reacteurs Nucléaires a Eau Sous Pression*. PhD thesis, Matériaux De Lyon, 2000.
- [20] A. A. Strasser, H. J. Schroeder, and K. D. Sheppard. Primary water chemistry, fuel rod corrosion, and crud deposition in pwr’s a comparison of european and u.s. plant performance tr-107255 3771-03. Technical report, Electric Power Research Institute, 1996.
- [21] Lannick Elain. *Contribution à l’optimisation de la purification chimique et radiochimique du fluide primaire des centrales nucléaires à eau sous pression*. PhD thesis, École Centrale Des Arts Et Manufactures. École Centrale Paris, 2004.
- [22] Bruna Martin Cabanas. *Comportement des produits de corrosion dans le circuit primaire des centrales REP – Sorption du cobalt et du nickel sur des ferrites représentatifs*. PhD thesis, Université Paris XI, 2010.
- [23] Jeff Deshon, Dennis Hussey, Brian Kendrick, John McGurk, Jeff Secker, and Michael Short. Pressurized water reactor fuel crud and corrosion modeling. *Advanced Fuel Performance : Modeling and Simulation, Research Summary*, 63(8) :64–72, 2011.

- [24] Alexandre Bellefleur. *Cinétique de réaction et solubilité des produits de corrosion dans les conditions physico-chimiques du circuit primaire des réacteurs à eau sous pression (REP)*. PhD thesis, Toulouse III- Paul Sabatier, 2012.
- [25] Frédéric Dacquait, F. Nguyen, H. Marteau, B. Larat, Dominique You, Gabriel Plancque, L. Guinard, Gilles Ranchoux, C. Viala, and M. Bachet. Simulations of corrosion product transfer with the PACTOLE V3.2 code. In *International Conference on Water Chemistry in Nuclear Reactor Systems*, page 7, Berlin (Allemagne), Sept. 2008.
- [26] Cea. *La corrosion et l'altération des matériaux du nucléaire*. Monographie DEN, Commissariat à l'Energie Atomique et aux Energies Alternatives, le moniteur edition, 2010. C. Bataillon and D. Feron and L. Marchetti and S. Perrin and D. You and V. Bouineau and D. Pecheur and C. Corbel and J. Godlewski and F. Nguyen and M. Tupin.
- [27] D. YOU. Modélisation du comportement des alliages 600, 690 et 800 dans les conditions nominales de fonctionnement des réacteurs à eau pressurisée. Technical Report RT-SECR-03-034, CEA, 2003.
- [28] Carine Mansour and Stéphane Trevin. Corrosion-érosion des aciers ferritiques dans les centrales nucléaires. *Techniques de l'Ingénieur*, (BN3751 V1), 2014.
- [29] Digby D. Macdonald and Mirna Urquidi-Macdonald. Theory of Steady-State Passive Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 137(8) :2395–2402, 1990.
- [30] Antoine Seyeux, Vincent Maurice, and Philippe Marcus. Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys - I. Physical Model. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6) :C189–C196, 2013.
- [31] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, C. Desgranges, E. Hoarau, F. Martin, S. Perrin, M. Tupin, and J. Talandier. Corrosion Modelling of Iron Based Alloy in Nuclear Waste Repository. *Electrochimica Acta*, 55 :4451–4467, 2010.
- [32] International Atomic Energy Agency. Modelling of transport of radioactive substances in the primary circuit of water-cooled reactors. Technical Report IAEA-TECDOC-1672, Technical report, 2012.
- [33] Kirsten Leistner, Charles Toulemonde, Boubakar Diawara, Antoine Seyeux, and Philippe Marcus. Oxide Film Growth Kinetics on Metals and Alloys - II. Numerical Simulation of Transient Behavior. *Journal of The Electrochemical Society*, 160(6) :C197–C205, 2013.
- [34] Carl Wagner. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. II. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B32(6) :447–462, 1935.
- [35] Carl Wagner. Beitrag zur Theorie des Anlaufvorganges. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, B21(1/2) :25–41, 1933.

- [36] Carl Wagner. Theoretical Analysis of the Diffusion Processes Determining the Oxidation Rate of Alloys. *Journal of the Electrochemical Society*, 99(10) :369–380, 1952.
- [37] N. Cabrera and N. F. Mott. Theory of the Oxidation of Metals. *Reports on Progress in Physics*, 12 :163, 1949.
- [38] Alexandre Ermoline and Edward L. Dreizin. Equations for the Cabrera–Mott Kinetics of Oxidation for Spherical Nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 505 :47–50, 2010.
- [39] F. P. Fehlner and N. F. Mott. Low-temperature oxidation. *Oxidation of Metals*, 2(1), 1970.
- [40] JR. A. T. Fromhold and Earl L. Cook. Kinetics of oxide film growth on metal crystals : Electron tunneling and ionic diffusion. *Physical Review*, 158(3) :600–612, 1967.
- [41] JR. A. T. Fromhold and Earl L. Cook. Kinetics of oxide film growth on metal crystals : Thermal electron emission and ionic diffusion. *Physical Review*, 163(3) :650–664, 1967.
- [42] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald. A Point Defect Model for Anodic Passive Films - I. Film Growth Kinetics. *Journal of The Electrochemical Society*, 128(6) :1187–1194, 1981.
- [43] C. Y. Chao, L. F. Lin, and D. D. Macdonald. A Point Defect Model for Anodic Passive Films - III. Impedance Response. *Journal of The Electrochemical Society*, 129(9) :1874–1879, 1982.
- [44] Digby D. Macdonald. The point defect model for the passive state. *J. Electrochem. Soc.*, 139(12) :3434–3449, 1992.
- [45] Balaji Krishnamurthy, Ralph E. White, and Harry J. Ploehn. Non-Equilibrium Point Defect Model for Time-Dependent Passivation of Metal Surfaces. *Electrochimica Acta*, 46 :3387–3396, 2001.
- [46] Balaji Krishnamurthy, Ralph E. White, and Harry J. Ploehn. Simplified Point Defect Model for Growth of Anodic Passive Films on Iron. *Electrochimica Acta*, 47 :3375–3381, 2002.
- [47] M. Bojinov, G. Fabricius, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, and G. Sundholm. Coupling between ionic defect structure and electronic conduction in passive films on iron, chromium and iron–chromium alloys. *Electrochimica Acta*, 45 :2029 – 2048, 2000.
- [48] M. Bojinov, G. Fabricius, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Mäkelä, T. Saario, and G. Sundholm. Electrochemical study of the passive behaviour of ni–cr alloys in a borate solution—a mixed-conduction model approach. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 504 :29 – 44, 2001.
- [49] Raphaëlle Peraldi. *Relation entre cinétique de croissance des couches d'oxydes et leurs microstructures lors de l'oxydation à haute température de Ni de haute pureté*. PhD thesis, Institut National Polytechnique de Toulouse, 2000.
- [50] Petri Kinnunen. Electrochemical characterisation and modelling of passive films on Ni- and Fe-based alloys. 472. 71 p. + app. 122 p., VTT Industrial Systems, 2002.

- [51] S. J. Roosendaal, A. M. Vredenberg, and F. H. P. M. Habraken. Oxidation of iron : The relation between oxidation kinetics and oxide electronic structure. *Physical Review Letters*, 84(15) :3366–3369, 2000.
- [52] P. C. J. Graat, M. A. J. Somers, A. M. Vredenberg, and E. J. Mittemeijer. On the initial oxidation of iron : Quantification of growth kinetics by the coupled-currents approach. *Journal of Applied Physics*, 82(3) :1416–1422, 1997.
- [53] G. W. R. Leibbrandt, G. Hoogers, and F. H. P. M. Habraken. Thin oxide film growth on fe(100). *Physical Review Letters*, 68(12) :1947–1950, 1992.
- [54] B. Beverskog, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Laitinen, K. Makela, and T. Saario. A mixed-conduction model for oxide films on fe, cr and fe–cr alloys in high-temperature aqueous electrolytes—ii. adaptation and justification of the model. *Corrosion Science*, 44 :1923–1940, 2002.
- [55] I. Betova, M. Bojinov, P. Kinnunen, T. Saario, and K. Lundgren. Modelling of the oxide film growth and layer restructuring on stainless steels in lwrs. *journal of materials science and engineering*, 2007.
- [56] C. Bataillon, F. Bouchon, C. Chainais-Hillairet, J. Fuhrmann, E. Hoarau, and R. Touzani b. Numerical methods for the simulation of a corrosion model with moving oxide layer. *J. Computational Phys*, 213, 2012.
- [57] C. Bataillon. Apport de la description d’un Équilibre thermodynamique dans le paramétrage du code calipso. Technical Report RT DPC/SCCME 14-893-A, CEA, 2014.
- [58] C. Bataillon. Approche analytique de l’excisatance d’une solutionstationnaire pour le modèle dpcm. Technical Report NT DPC/SCCME 18-859-A, CEA, 2018.
- [59] Lei Zhang, Digby D. Macdonald, Elzbieta Sikora, and Janusz Sikorat. On the Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films. *Journal of The Electrochemical Society*, 145(3) :898–905, 1998.
- [60] Dominique You and Vincent Mertens. Modèle généralisé thermo-cinétique de la dissolution-précipitation des solides en conditions rep : Application au nickel métallique et à un ferrite mixte de nickel et de cobalt. Technical Report DPC/SECR/RT/2019-033 indice A, CEA, 2019.
- [61] Vincent Battaglia and John Newman. Modeling of a growing oxide film : The iron/iron oxide system. *J. Electrochem. Soc*, 142(5) :1423–1430, 1995.
- [62] Marc Vankeerberghen. 1d steady-state finite-element modellingof a bi-carrier one-layer oxide film. *Corrosion Science*, 48 :3609–3628, 2006.
- [63] Adrien Couet, Arthur T. Motta, and Antoine Ambard. The coupled current charge compensation model for zirconium alloy fuel cladding oxidation : I. parabolic oxidation of zirconium alloys. *Corrosion Science*, 100 :73–84, 2015.

- [64] Hwa Jeong Han, Beom Kyu Kim, Ji Hye Park, Won Ki Kim, and Byung Gi Park. Study on a modelling method to predict the corrosion product behavior in pwr primary system. 2017.
- [65] Patrick Lovera Dominique You, Gabriel Plancque. New data for thermodynamic and kinetic behaviour of nickel phases in pwr physicochemical conditions. 2014.
- [66] Z. Liu and W. Dreybrodt. Dissolution kinetics of calcium carbonate minerals in H₂O-CO₂ solutions in turbulent flow : The role of the diffusion boundary layer and the slow reaction H₂O + CO₂ ==> H⁺ + HCO₃⁻. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61(14) :2879–2889, 1997.
- [67] C. S. Lin and R. W. Moulton and G. L. Putnam. Mass Transfer between Solid Wall and Fluid Streams. Mechanism and Eddy Distribution. Relationships in Turbulent Flow. *Industrial And Engineering Chemistry*, 45(3) :636–640, 1953.
- [68] W. Dreybrodt, D. Buhmann. A mass transfer model for dissolution and precipitation of calcite from solutions in turbulent motion. *Chemical Geology*, 90 :107–122, 1991.
- [69] M. Pabst. Analytical solution of the Poisson-Nernst-Planck equations for an electrochemical system close to electroneutrality. *The Journal Of Chemical Physics*, 140(224113) :224113–1–224113–6, 2014.
- [70] A. T. Fromhold. Fundamental Theory Of The Growth Of Thick Oxide Films On Metals. *Journal Of The Physical Society Of Japan*, 48(6) :2022–2030, 1980.
- [71] A.T. Fromhold, Jr. Justification Of The Local Space Charge Neutrality, Hypothesis In Metal Oxidation. *Physics Letters*, 58A(2) :118–120, 1976.
- [72] A. Atkinson. Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics*, 57(2) :437–470, 1985.
- [73] M. Bojinov. Modelling the Formation and Growth of Anodic Passive Films on Metals in Concentrated Acid Solutions. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1 :161–171, 1997.
- [74] D. G. Mukhambetov, L. De Los Santos Valladares, J. B. Kargin, and A. L. Kozlovskiy. Influence of space charge during the oxidation of metal surfaces. *Oxidation of metals*, 90 :515–526, 2018.
- [75] R. B. Mosley and Jr. A. T. Fromhold. Kinetics of oxide film growth on metal crystals : Space-charge-modified thermal electron emission and ionic diffusion. part 1. pertinent equations. *Oxidation of Metals*, 8(1), 1974.
- [76] A. D. Macgillivray. Nernst-planck equations and the electroneutrality and donnan equilibrium assumptions. 48(7) :2903–2907, 1968.
- [77] Ahmed Ali El-Feki. Mathematical modelling of corrosion measurements, 1999.
- [78] Raymond T. Tung. Formation of an electric dipole at metal-semiconductor interfaces. *Physical Review B*, 64, 2001.

- [79] C. Mailhiot and C. B. Duke. Many-electron model of equilibrium metal-semiconductor and semiconductor heterojunctions. *Physical Review B*, 33(2) :1118–1133, 1986.
- [80] F. Masszi. Computer modelling of metal-semiconductor junctions. *Periodica Polytechnica Electrical Engineering*, pages 331–351, 1983.
- [81] H. Gerischer. The impact of semiconductors on the concepts of electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 35(11/12) :1677–1699, 1990.
- [82] William M. SIU and Richard S. C. Cobbold. Basic properties of the electrolyte-sio₂-si system : Physical and theoretical aspects. *IEEE Transactions On Electron Devices*, ED-26(11) :1805–1815, 1979.
- [83] R.E.G. van Hal, J.C.T. Eijkel, and P. Bergveld. A general model to describe the electrostatic potential at electrolyte oxide interfaces. *Advances in Colloid and Interface Science*, 69 :31–62, 1996.
- [84] John Westall and Herbert Hohl. A Comparison Of Electrostatic Models For The Oxide/Solution Interface. *Advances in Colloid and Interface Science*, 12 :265–294, 1980.
- [85] T. Hiemstra and W.H. Van Riemsdijk. Physical chemical interpretation of primary charging behaviour of metal (hydr) oxides. *Colloids and Surfaces*, 59 :7–25, 1991.
- [86] Frumkin, Bagotskii, Iofa, and Kabanov. *Kinetics of Electrode Processes*. 1952.
- [87] Thierry Gallouët and Raphaële Herbin. *Analyse numérique des équations aux dérivées partielles*. 2022.
- [88] J.M. Ziman. *The Physics of Metals*. 1969.
- [89] CHAN BOCK LEE. Modeling of corrosion product transport in PWR primary coolant.
- [90] A. Atkinson and D. W. Smart. Transport of nickel and oxygen during the oxidation of nickel and dilute nickel/chromium alloy. *J. Electrochem. Soc*, 135(11) :2886–2893, 1988.
- [91] E. A. Gulbransen and K. F. Andrew. The kinetics of oxidation of high purity nickel. *Journal Of The Electrochemical Society*, 101 :128–140, 1954.
- [92] N. Halem, M. Abrudeanu, and G. Petot-Ervas. Al effect in transport properties of nickel oxide and its relevance to the oxidation of nickel. *Materials Science and Engineering B*, 176 :1002–1009, 2011.
- [93] A.M.Huntz, M. Andrieux, and R. Molins. Relation between the oxidation mechanism of nickel, the microstructure and mechanical resistance of nio films and the nickel purity i. oxidation mechanism and microstructure of nio films. *Materials Science and Engineering*, 415 :21–32, 2006.

- [94] S. Mrowec and Z. Grzesik. Oxidation of nickel and transport properties of nickel oxide. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 65 :1651–1657, 2004.
- [95] C. J.Rosa. The high temperature oxidation of nickel. *Corrosion Science*, 22 :1081–1088, 1982.
- [96] R. Haugrud. On the High-Temperature Oxidation of Nickel. *Corrosion Science*, 45 :211–235, 2003.
- [97] Z. M. Jarzebski and S. Mrowec. Defect structure model for nickel oxide. *Oxidation of Metals*, 1(2) :267–277, 1969.
- [98] E. McCafferty. Relationship between the isoelectric point (pH pzc) and the potential of zero charge (E pzc) for passive metals. *Electrochimica Acta*, 55 :1630–1637, 2010.
- [99] E. Gileadi, S.D. Argade, J. O'M. Bockris. The Potential of Zero Charge of Platinum and Its pH Dependence. *The Journal of Physical Chemistry*, 70(6), 1966.
- [100] A. S. Shatla, M. Landstorfer, H. Baltruschat. On the Differential Capacitance and Potential of Zero Charge of Au(111) in Some Aprotic Solvents. *ChemElectroChem*, 8 :1817–1835, 2021.
- [101] HeeJin Jang and ChanJin Park and HyukSang Kwon. Photoelectrochemical analysis on the passive film formed on Ni in pH 8.5 buffer solution. *Electrochimica Acta*, 50 :3503–3508, 2005.
- [102] E. Sikora, D. D. Macdonald. Nature of the passive film on nickel. *Electrochimica Acta*, 48 :69–77, 2002.
- [103] Jianqiang Kang and Yifu Yang and Xi Jiang and Huixia Shao. Semiconducting properties of passive films formed on electroplated Ni and Ni–Co alloys. *Corrosion Science*, 50 :3576–3580, 2008.
- [104] M. Da Cunha Belo, N.E. Hakiki, and M.G.S. Ferreira. Semiconducting properties of passive films formed on nickel-base alloys type alloy 600 : influence of the alloying elements. *Electrochimica Acta*, 44 :2473–2481, 1999.
- [105] S. P. MITOFF. Electrical Conductivity and Thermodynamic Equilibrium in Nickel Oxide. *J. Chem. Phys.*, 35 :882–889, 1961.
- [106] H. Yoneyama and S. Tanabe and H. Tamura. Electron conduction in passive films on nickel. *Journal Of Applied Electrochemistry*, 2 :37–42, 1972.
- [107] Kuo-Chuan Liu and Marc A. Anderson. Porous Nickel Oxide/Nickel Films for Electrochemical Capacitors. *J. Electrochem. Soc.*, 143(1) :124–130, 1996.
- [108] R. Newman and R. M. Chrenko. Optical Properties of Nickel Oxide. *Physical Review*, 114(6) :1507–1513, 1959.

- [109] G. Natu, P. Hasin, Z. Huang, Z. Ji, M. He, Y. Wu. Valence Band-Edge Engineering of Nickel Oxide Nanoparticles via Cobalt Doping for Application in p Type Dye Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, pages 5922–5929, 2012.
- [110] Marc J. Madou and Michael and C. H. McKubre. Impedance Measurements and Photoeffects on Ni Electrodes. *J. Electrochem. Soc.*, 130(5) :1056–1061, 1983.
- [111] B.G.Baker and B.B.Johnson and G.L.C.Maire. Photoelectric work function measurements on nickel crystals and films. *Surface Science*, 24(2) :572–586, 1971.
- [112] V. Rajagopal Reddy and P. R. Sekhar Reddy and I. Neelakanta Reddy and Chel-Jong Choi. Microstructural, electrical and carrier transport properties of Au/NiO/n-GaN heterojunction with a nickel oxide interlayer. *The Royal Society of Chemistry*, 6 :105761–105770, 2016.
- [113] G. A. Sawatzky, J. W. Allen. Magnitude and Origin of the Band Gap in NiO. *Physical Review Letters*, 53(24) :2339–2342, 1984.
- [114] H. Sato, T. Minami, S. Takata, T. Yamada. Transparent conducting p-type NiO thin films prepared by magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 236 :27–31, 1993.
- [115] R. Zimmermann, et al. Electronic structure of 3d-transition-metal oxides : on site Coulomb repulsion versus covalency. *J. Phys : Condens. Matter*, 11 :1657–1682, 1999.
- [116] C. Albu, D. Deconinck, L. Hotoiu, J. Deconinck, V. Topa. Steady-state analysis of the nickel oxide in neutral and weakly alkaline solutions. *Electrochimica Acta*, 89 :114– 121, 2013.
- [117] L. Zhang, D. D. Macdonald, E. Sikora, J. Sikorat. On the Kinetics of Growth of Anodic Oxide Films. *J. Electrochem. Soc.*, 145(3) :898–905, 1998.
- [118] George R. Engelhardt, Bruno Kursten, and Digby D. Macdonald. On the nature of the electric field within the barrier layer of a passive film. *Electrochimica Acta*, 313 :367e377, 2019.
- [119] G. J. Koel and P. J. Gellings. The contribution of different types of point defects to diffusion in coo and nio during oxidation of the metals oxidation of the metals*. *Oxidation of Metals*, 5 :185–203, 1972.
- [120] R. Farhi and G. Petot-ervas. Electrical conductivity and chemical diffusion coefficient measurements in single crystalline nickel oxide at high temperatures. *J. Phys. Chm. Solids*, 39 :1169–1173, 1978.
- [121] JERZY DEREN and STANISLAW MROWEC. Semiconducting and transport properties of mono- and polycrystalline nickel oxide. *Journal Of Material Science*, 8 :545 – 558, 1973.
- [122] N. M. TALLAN W. C. TRIPP. Gravimetric determination of defect concentrations in nio. *Journal of The American Ceramic Society*, 53 :531–533, 1970.
- [123] W. E. Spear. Hole Transport in Pure NiO Crystals. *Physical Review*, 7 :831–833, 1973.

- [124] R.-s. Li, et al. A full potential all-electron calculation on electronic structure of NiO. *Chinese Journal of Physics*, 56 :2829–2836, 2018.
- [125] R.-s. Li, et al. Effect of correlation on electronic properties of NiO : A study from dynamical mean field theory. *Chinese Journal of Physics*, 60 :228–238, 2019.
- [126] C. Rödl, F. Fuchs, J. Furthmüller, F. Bechstedt. Quasiparticle band structures of the antiferromagnetic transition-metal oxides MnO, FeO, CoO, and NiO. *Physical Review*, 79 :235114–1–235114–8, 2009.
- [127] K. Park, S. Ahn, H. Kwon. Effects of solution temperature on the kinetic nature of passive film on Ni. *Electrochimica Acta*, 56 :1662–1669, 2011.
- [128] S. Ahn, H. Kwon, D. D. Macdonald. Role of Chloride Ion in Passivity Breakdown on Iron and Nickel. *Journal of The Electrochemical Society*, 152(11) :B482–B490, 2005.
- [129] P. Sarrazin, A. Galerie, J. Fouletier. *Les mécanismes de la corrosion sèche, une approche cinétique*. (2000).
- [130] L. Peter. Photoelectrochemical Kinetics : Hydrogen Evolution on p-Type Semiconductors. *Journal of The Electrochemical Society*, 166(5) :H3125–H3132, 2019.
- [131] H. Werner Hoppe, H. Henning Strehblow. XPS And UPS Examinations Of Passive Layers On Ni And Fe53Ni Alloys. *Corrosion Science*, 31 :167–177, 1990.
- [132] D. D. Macdonald. The history of the Point Defect Model for the passive state : A brief review of film growth aspects. *Electrochimica Acta*, 56 :1761–1772, 2011.
- [133] COLIN F. JONES and ROEERT and L. GALL and ROGER St and C. SMART and PETER S. TURNER. Semiconducting Oxides. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, pages 1710–1720, 1977.
- [134] D. D. Macdonald, S. R. Biaggio, H. Song. Interfacial Kinetic Effects and Diagnostic Criteria. *J. Electrochem. Soc.*, 139(1) :170–177, 1992.
- [135] L. Viricel, C. Andrieu, A. Rocher, J. Thomazet, F. Dacquait, editor. *Primary water chemistry optimization for extended fuel cycle operation : results of the DUO experimentation after three cycles*, number 106 in CD-ROM, Avignon, 2002. Proceedings of the International conference on water chemistry in nuclear reactors systems.
- [136] N. Sato, T. Noda. Ion Migration In Anodic Barrier Oxide Films On Iron In Acidic Phosphate Solutions. *Electrochimica Acta*, 22 :839–843, 1977.
- [137] B. MacDougall and D. F. Mitchell and M. J. Graham. Galvanostatic Oxidation of Nickel in Borate Buffer Solution. *J. Electrochem. Soc.*, 127 :1248–1252, 1980.
- [138] Laure Martinelli. Corrosion et durabilité des structures. la corrosion haute température, 2020.