

Etats de contrainte dans l'assemblage d'une pile à hydrogène - de l'assemblage au régime permanent

J.-C. GRANDIDIER^a, S. MARTEMIANOV^b, M. GUEGUEN^a, D. BOGRACHEV^c, M. HAMOUR^d

a. Laboratoire de Mécanique et de Physique des Matériaux (LMPM), ENSMA, 1av. Clément Ader, 86961 FUTUROSCOPE

b. Laboratoire d'Etudes Thermiques (LET), Université de Poitiers, 40 Av. Recteur Pineau, 86022 POITIER

c. Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry RAN, Leninski prospekt 31, 117071 MOSCOW (Russie)

d. Laboratoire d'Energétique Mécanique et Matériaux (LEMM), Université de Tizi-ouzo, BPN°17, Tizi-ouzo (Algérie)

Résumé :

Un modèle numérique a été établi pour estimer les contraintes mécaniques dans une pile en fonctionnement. Les évolutions de ces contraintes et les déformations plastiques dans la membrane ont été estimées pendant la phase de démarrage. Les conditions d'exploitation ont été prises en compte en imposant les sources de chaleur et les champs d'humidité. Les résultats sont présentés à deux échelles : l'échelle globale de la pile et celle correspondant aux canaux. Il a été montré que les contraintes sont fortement hétérogènes au deux échelle et fluctuent pendant le temps de démarrage. Du point de vue de la mécanique, la zone la plus sensible est située sous l'interface joint d'étanchéité et les couches de graphite de diffusion des gaz. Pendant la phase stabilisée de fonctionnement, l'hétérogénéité décroît alors qu'elle est aigue juste après l'assemblage et au démarrage. Le maximum de Misés est atteint durant l'humidification et l'amplitude est telle que des déformations plastiques sont générées dans la membrane de Nafion®.

Abstract :

Numerical modelling of mechanical stresses in running fuel cell is provided. The evolution of stresses and plastic deformations in the membrane has been obtained during the turn-on phase. The operating conditions have been taken into account by imposing the heating sources and the humidity field. The results have been presented on two scales: the global scale reflects the stress evolution in the entire fuel cell and the local one corresponds to the tooth/channel structure. It has been shown that the stresses are strongly heterogeneous on the both scales and time dependent. From the mechanical point of view, the most sensible zone is under the GDL/seal joint interface. In the running fuel cell the heterogeneity decreases while it rises in the fuel cell just after the assembly. The stresses reach the maximum values during the humidification step, the magnitude of these stresses is sufficient for initiation of the plastic deformations in the Nafion® membrane.

Mots clefs : pile à hydrogène, thermo-mécanique, humidité, système pour l'énergie

1 Introduction

Les piles à combustible font partie de la liste des systèmes énergétiques dits propres. En faisant réagir l'hydrogène avec l'oxygène le système génère de l'énergie électrique et calorifique avec une grande efficacité [1]. Un des problèmes qui limite l'utilisation de ces systèmes est leur durée de vie, et pour envisager leur déploiement dans le secteur automobile il faut viser 5000h avec une performance de 1 W/cm² pour un coût de 35 \$ kW⁻¹. Les performances globales du système dépendent des propriétés du catalyseur, des échanges de protons au sein de la membrane mais aussi de la conductivité des électrons dans le système. Le serrage mécanique généré par les boulons d'assemblage permet le contact mécanique entre les constituants de la pile, et par conséquent le contact électrique et le flux d'électron. Pendant le fonctionnement de la pile, les dilatations thermiques différentielles sont une des sources génératrices de contrainte. La membrane est perméable aux protons lorsqu'elle est humide et le flux de proton qui la traverse est facilité par un flux constant d'eau, généré par un gradient de concentration en eau dans l'hydrogène et

l'oxygène de chaque côté de la membrane. Les fluctuations et les gradients de concentration en eau créent aussi des gonflements contrariés par l'assemblage. En résumé, les contraintes induites dans le système sont l'expression des couplages multiphysiques humidité mécanique, thermo mécanique au sein de la pile. La membrane travaille dans un milieu hostile où elle subit des phénomènes de vieillissement sous chargement mécanique et les dommages observés sont de deux types : des trous dans la membrane ou des délaminages à l'interface entre la membrane de Nafion® et les couches de diffusion des gaz [3]. Différents articles [4-6] présentent les résultats d'études mécaniques où les déformations et les contraintes sont calculées en utilisant une loi élasto-plastique parfaite avec des propriétés dépendantes de la température et de l'humidité issues de l'article [7]. Dans ces travaux les simulations numériques ont été réalisées à une échelle locale, plus précisément à l'échelle des canaux d'alimentation de l'hydrogène et de l'oxygène. Les auteurs ont choisi d'imposer d'une part un déplacement et d'autre part une force pour encadrer les contraintes maximales. Il est clair que dans ces modèles les gradients à l'échelle de la pile et la spécificité des éléments de serrage ne sont pas appréhendés. L'objectif de notre papier est de reconsidérer ce travail de modélisation en mettant en oeuvre des simulations à l'échelle globale de la pile dans le but d'appréhender au mieux les champs de contrainte. Dans ce modèle les éléments d'assemblage sont explicitement schématisés et l'ensemble des couplages matériaux pris en compte. Par ce biais nous souhaitons quantifier l'effet du couple de serrage et évaluer les effets de bord au niveau du système d'étanchéité. Le modèle physique et numérique de la pile ainsi que tous les paramètres matériaux et de couplage sont présentés. L'état des contraintes apparaissant durant la mise en fonctionnement de la pile est alors étudié et quelques conclusions pratiques sont déduites.

2 Modélisation numérique de la pile

2.1 Géométrie et maillage

Une pile est constituée de deux plaques d'acier, deux plaques bipolaire (graphite) sur lesquels sont gravés les canaux d'alimentation, deux couches de diffusion en papier de carbone (GDL), une membrane d'échange de proton (nafion) et deux joints d'étanchéité. La couche de catalyseur est extrêmement fine et elle est supposée intégrée à la membrane. Les deux boulons sont modélisés par des poutres de Timoshenko (B21) assemblées aux plaques d'acier par des connecteurs de type CONN2D2. Les sections des poutres sont proches de celles des boulons pour schématiser au mieux leur flexibilité. Dans un souci de réduction des temps de calculs, seule une demi coupe 2D est discrétisée comme le montre la figure 1.

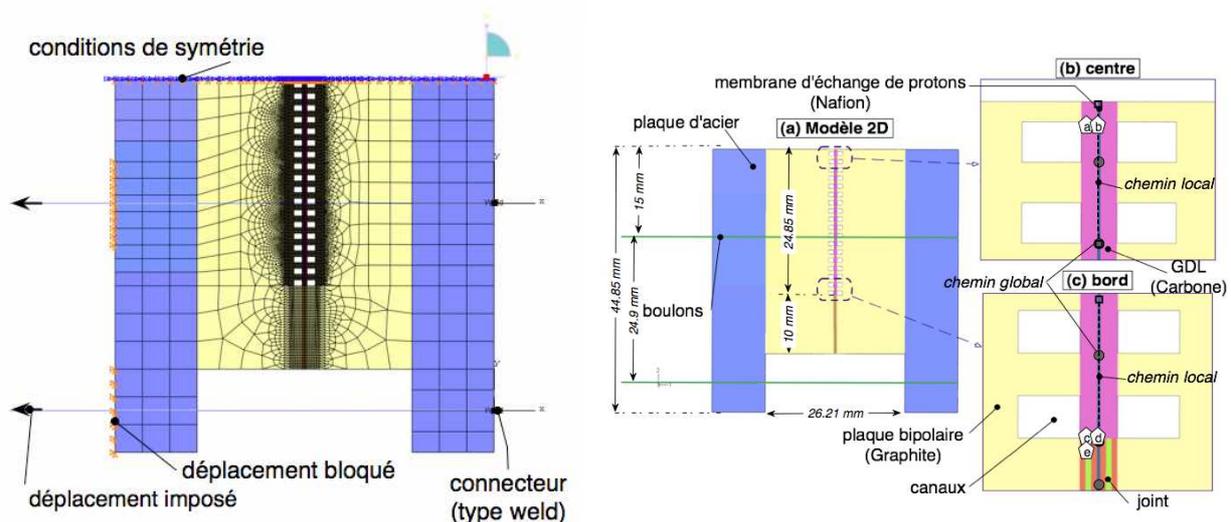


FIG. 1 – Modèle numérique.

Les éléments finis thermo mécanique d'ABAQUS (CPEG8T and CPEG6MT) basés sur la théorie de déformations planes généralisées, sont utilisés et le maillage contient 13267 éléments et 41143 noeuds.

2.2 Comportement mécanique des matériaux – couplage hydro thermo mécanique

Les comportements mécaniques de l'acier, du graphite et du papier de carbone de la couche de diffusion sont

supposés élastiques linéaires et les caractéristiques sont celles fournies par les fabricants ; elles sont supposées indépendantes en première approximation de la température et de l'humidité ambiante. Le joint d'étanchéité est un stratifié multicouche de matériaux élastiques linéaires anisotrope. En revanche le comportement de la membrane en Nafion® est schématisé par une loi classique élasto-plastique à écrouissage isotrope (modèle Prandtl-Reuss). Le module d'Young, le seuil d'élasticité, et les courbes d'écrouissage sont tabulés en fonction de la température et du degré d'humidité local. [7]. Les déformations (1) sont supposées relativement faibles et elles sont la somme d'une part élastique ε_{ij}^{EL} , d'une part plastique ε_{ij}^{PL} , d'une part due à la dilatation thermique ε_{ij}^T et d'une part générée par la prise en masse en eau ε_{ij}^{RH} :

$$\varepsilon_{ij} = \varepsilon_{ij}^{EL} + \varepsilon_{ij}^{PL} + \varepsilon_{ij}^{RH} + \varepsilon_{ij}^T \quad (1)$$

En s'appuyant sur l'article [8], le gonflement peut s'exprimer comme une fonction polynomiale de l'humidité modulée par la température dans une fenêtre allant de l'état initial (35%RH et 20°C) à la configuration de fonctionnement permanent (100%RH et 85°C).

$$\varepsilon_{ij}^{RH} = \delta_{ij} \sum_{k,l=1}^4 C_{kl} T^{4-k} \cdot RH^{4-l} \quad (2)$$

où RH est l'humidité relative, C_{kl} sont les constantes polynomiales, définis dans [8], T la température et δ_{ij} le symbole de Kronecker. Le sous-programme utilisateur d'ABAQUS UEXPAN a été développé pour calculer les déformations de gonflement dans la membrane en utilisant (2). En revanche les déformations thermiques sont définies classiquement par la relation :

$$\varepsilon_{ij}^T = \alpha(T - T_0)\delta_{ij} \quad (3)$$

où α est le coefficient linéaire d'expansion thermique, T la température courante et T_0 la température de référence.

2.3 Chargement pré-serrage et conditions aux limites

Le pré-serrage est appliqué aux boulons par une clé dynamométrique et pour schématiser ce préserrage, on impose un déplacement de 0.038 mm sur une des extrémités des poutres (figure 2). Ce déplacement a été calculé de telle manière qu'une pression moyenne d'1 MPa soit générée entre la plaque bipolaire et la GDL comme préconisé dans [9]. Un blocage représentant l'action de l'écrou est enfin appliqué sur la partie supérieure de la pile (du côté du déplacement imposé, et en vis-à-vis du connecteur entre la poutre et la plaque d'acier sur la partie inférieure, voir figure 1-a. Pendant la phase stationnaire, la source de chaleur est due principalement (85-90%) à la réaction chimique au niveau de la couche de catalyseur de la cathode, les effets Joule générés par le courant électrique sont moins importants (8-12%) [10]. La chaleur électrochimique est générée dans une très petite couche, mais nous avons choisi de la distribuer dans l'épaisseur de la membrane. L'intensité de cette source est directement proportionnelle à la puissance développée par la pile. Nous avons retenu une puissance de 0.75 W/cm² et une densité de chaleur répartie dans l'épaisseur (50µm) de la membrane de 1.4·10⁸ W/m³. La température initiale est égale à 300K. Sur les bords de la surface externe de la pile une condition de convection naturelle est imposée avec un coefficient d'échange de 10 Wm⁻² K⁻¹ [11]. Pour assurer un démarrage optimum de la pile, un chauffage d'une densité d'énergie égale à 8.9 10⁶ W/m³, est généré à l'aide de résistances implantées dans les plaques d'acier. L'intérêt pratique est de faire monter rapidement la température à 355K pendant la phase initiale pour enclencher les réactions. La température des gaz traversant le système dans les canaux des plaques de graphite varie durant la phase de démarrage comme spécifié sur la figure 2. Au commencement la température des gaz est égale à 300K et en accord avec les mesures expérimentales de [12] la température atteint une valeur de 320K en situation de fonctionnement stationnaire. Le coefficient de transfert convectif forcé entre les gaz et les canaux est supposé être égale à 110 Wm⁻²K⁻¹[11]. En ce qui concerne l'humidité, elle s'installe progressivement dans la membrane dès que la pile est alimentée en mélange hydrogène eau sous phase vapeur. Dans ce modèle on fait croître progressivement la concentration d'une valeur de 35% à 100% (figure 2), et il est supposé en première approximation que cette humidité est uniformément distribuée dans la membrane. Du point de vue pratique, dans le logiciel ABAQUS, la concentration en eau est imposée par la variable FIELD, car on ne peut pas résoudre l'équation de la diffusion en eau en même temps que celle de

la thermique. C'est une restriction que nous lèverons dans le futur.

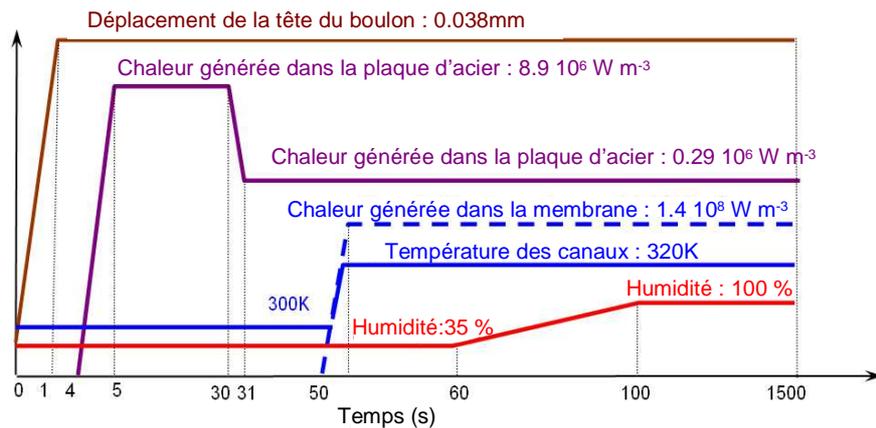


FIG. 2 – Chargements issus de résultats expérimentaux.

3 Résultats

La distribution des contraintes à l'échelle de la pile est présentée le long d'un chemin situé sur le plan milieu de la membrane en sélectionnant des noeuds situés sous les coins des canaux d'alimentation. Ce chemin global est étendu sous le joint d'étanchéité pour visualiser l'état des contraintes près des bords (figure 1). Le calcul est mené jusqu'à l'établissement de l'état permanent qui est atteint vers 1400s. D'une manière générale l'état des contraintes est biaxial, Les composantes normales et tangentielles (par rapport au plan perpendiculaire à l'axe des boulons) sont du même ordre de grandeur avec celles tangentielles légèrement plus élevés. Mais ce résultat est à nuancer car le glissement n'est pas pris en compte. Les contraintes de cisaillement sont généralement plus faibles qu' 1MPa, elles changent de signe au passage de la phase d'assemblage à la phase de préchauffage et s'amenuisent lorsque l'état permanent est atteint, état qui correspond à une plus grande homogénéité du champ de température et d'humidité. Pour toutes les composantes de fortes évolutions apparaissent sous la zone interfaciale - joint couche de diffusion. La distribution des contraintes de Von Mises dans le plan moyen est montrée sur la figure 3 sur l'échelle complète de la demi pile à différents instants de la mise en fonctionnement. La première courbe (t = 4s) correspond à la fin de l'opération d'assemblage où l'on génère une surcontrainte sous l'interface joint couche GDL. Pendant l'intervalle de temps 4s-30s la pile est préchauffée. Les contraintes de Von Mises décroissent dans la zone centrale de la pile et augmentent près des bords sous le joint. Après 14s, la contrainte de Von Mises augmentent partout dans la membrane et les hétérogénéités deviennent de plus en plus aigues, particulièrement sous l'interface joint/GDL. Pendant la phase de diffusion d'humidité c'est le centre de la pile qui voit les contraintes de Von Mises dans la membrane augmenter, alors que dans le même temps, elles chutent sous le joint. Aux environs de 74s – 84s la discontinuité de la contrainte de Misés sous l'interface GDL/joint est la plus sévère. Après cette étape le champ de contrainte le long de la pile s'homogénéise très rapidement. Il peut être noté que la contrainte maximale dans la membrane est plus élevée que 3.5 MPa et apparaît pendant la phase d'humidification. Le pic de contrainte calculé correspond aux zones où les ruptures de membrane sont fréquemment observées. Bien qu'après la phase d'humidification (100s–1500s) les contraintes décroissent, ils subsistent toujours de fortes variations sous l'interface joint/GDL. La contrainte normale est représentée sur la figure 3 elle présente la même forte hétérogénéité que la contrainte de Von Mises, elle décroît après 59s. Sous le joint, la contrainte de compression croit, ce qui est un résultat très rassurant vis-à-vis de l'étanchéité. Des déformations plastiques apparaissent sous l'interface joint/GDL dans la membrane au environs de 70s durant la phase d'humidification de la membrane. Ces déformations se développent considérablement au départ sous la GDL puis sous le joint d'étanchéité jusqu'au terme de la phase d'humidification où elle atteint sa valeur maximale qui reste constante par la suite.

Après avoir atteint l'état permanent de fonctionnement ce qui correspond à la majeure partie du temps, il subsiste des variations des contraintes à l'échelle locale (chemin local au centre et au bord représenté sur la figure 1) des canaux (voir figure 4). Les variations au centre de la pile dans la membrane sont nettement plus faibles que près du bord de la pile. Les contraintes de Misés dans le Nafion® sont de l'ordre de 2.7 MPa pendant ce fonctionnement stabilisé et fluctuent en une centaine de secondes entre 1MPa et 3.5 MPa.

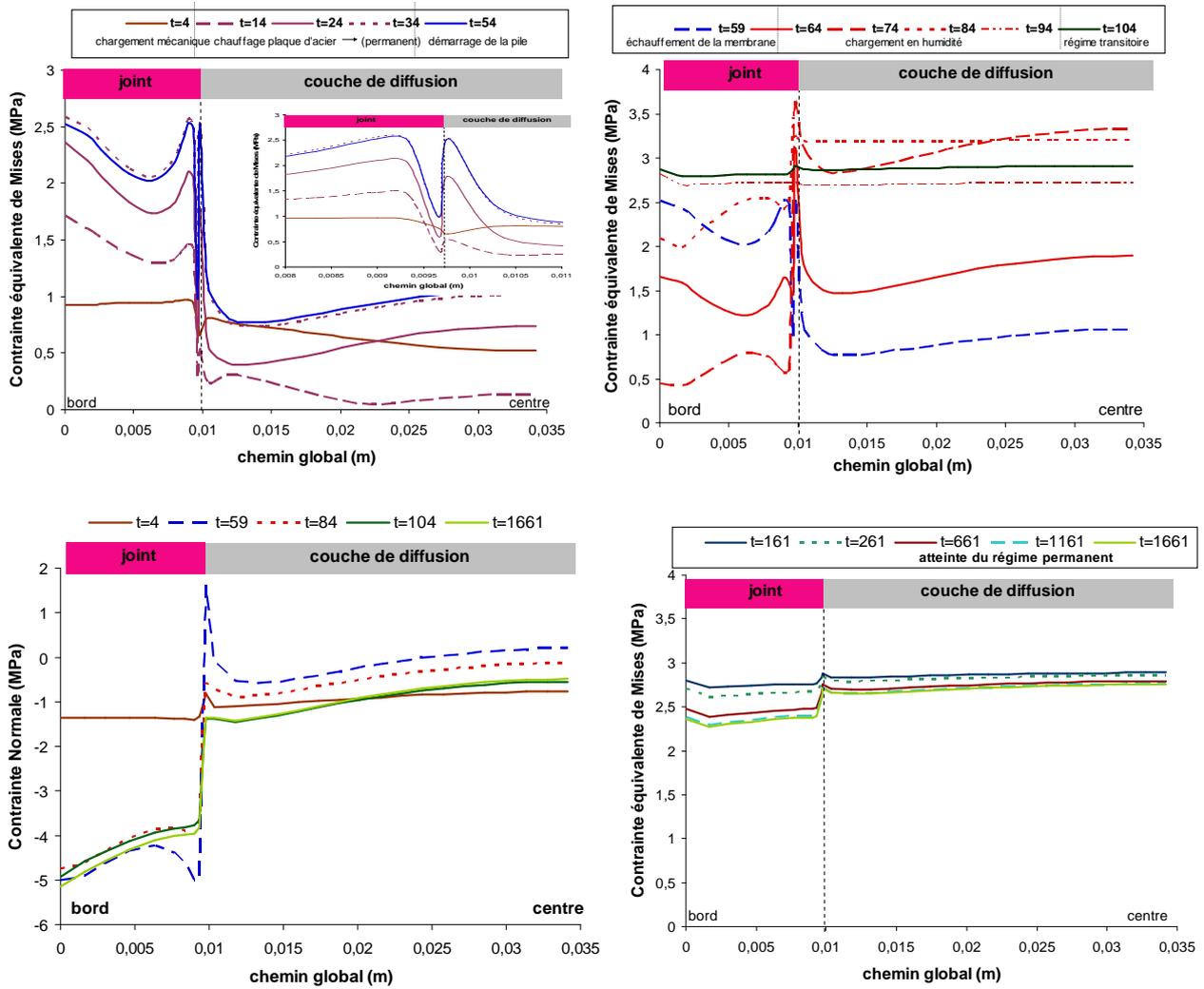


FIG. 3 – Distribution des contraintes de Misés et de contrainte normale sur la pile (chemin global représenté sur la figure 1 : points marron sur les sous-figures b et c).

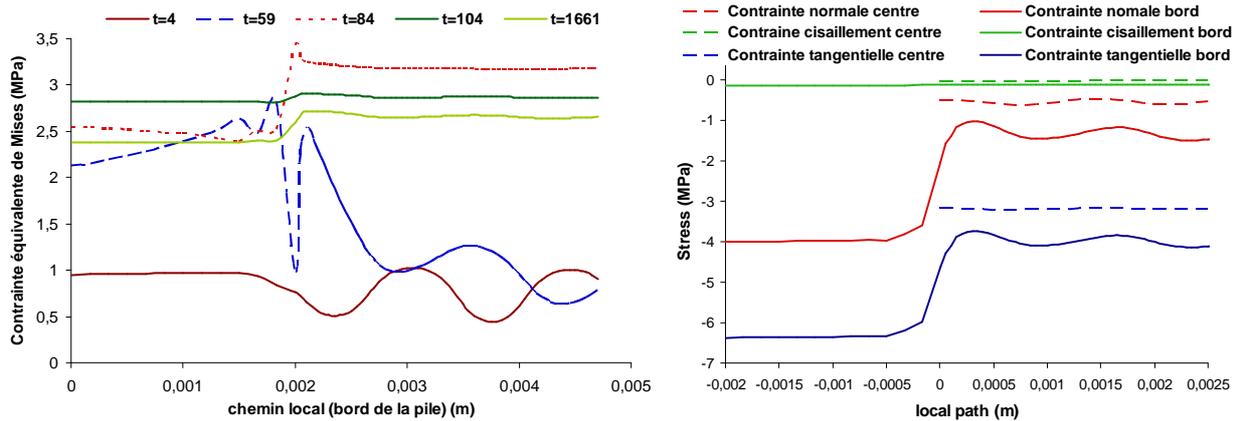


FIG. 4 – Distribution des contraintes de Von Misés à l'échelle locale (chemin local défini représenté sur la figure 1 : {b : centre}, {c : bord}).

4 Conclusion

Un modèle numérique a été développé pour déterminer les contraintes mécaniques dans une pile à combustible pendant la phase de démarrage et de fonctionnement. L'évolution des contraintes et des déformations plastiques a été étudiée dans le Nafion® en prenant en compte au mieux le fonctionnement de la pile. Le champ des contraintes a été établi en prenant en compte les couplages avec la température

en résolvant simultanément l'équilibre mécanique et les équations de la thermique. En plus de l'influence de la température sur les propriétés matériaux, l'effet de l'humidité sur la membrane a été introduit. Les contraintes générées sont l'expression de ces couplages. Il est raisonnable de penser que Les résultats doivent être assez proche de la réalité car un soin particulier a été apporté dans la schématisation de la structure complète. Les calculs montrent que l'état des contraintes dans la membrane sont fortement hétérogènes. Durant la phase transitoire avec une zone critique sous l'interface joint couche de diffusion. Pendant la phase de fonctionnement stabilisée ces hétérogénéités s'estompent. Le maximum est atteint pendant la phase de prise en humidité. Le champ de température se stabilise autour de 1200–1400s alors c'est au centre que la membrane supporte une contrainte équivalente de 2.5MPa. Le pic des contraintes est généré pendant la phase transitoire et doit être à l'origine de certains endommagements observés. La simulation constitue un outil intéressant pour optimiser ces phase transitoires afin de limiter l'intensité de ces pics. Les évolutions temporelles des contraintes établies dans ce travail vont aussi permettre d'aborder la fatigue des membranes en établissant des cycles accélérés de chargement. On peut affiner ces résultats, en résolvant les équations de la diffusion simultanément aux équations de la mécanique et de la thermique sur un modèle tridimensionnel fidèle. Le caractère multi-échelle de la pile nécessite un grand nombre d'éléments autour des couches de diffusion (GDL) afin de capter les hétérogénéités de comportement et les temps de calcul sont par conséquent long pour atteindre le régime permanent sur ce modèle 2D en déformation plane généralisée. Toutefois si l'on se place dans un contexte d'optimisation des piles de ce type, il sera intéressant de résoudre dans le même temps les équations de l'électricité et de l'électrochimie. Alors on peut envisager établir un lien entre les performances énergétiques et la mécanique comme cela a été mis en évidence dans les essais.

Remerciements : Les auteurs remercient la fédération de Laboratoire P'PRIMME de Poitiers et la Région Poitou – Charentes pour le soutien financier à cette recherche.

References

- [1] Ro S.T., Sohn J.L., Some issues on performance analysis of fuel cells in thermodynamic point of view. *Journal of Power Sources*, 167(2), 295-301, 2007.
- [2] Chalk S.G., Miller J.F., Key challenges and recent progress in batteries, fuel cells, and hydrogen storage for clean energy systems, *Journal of Power Sources*, 159(1), 73-80, 2006.
- [3] Hinds G., Performance and Durability of PEM Fuel Cells, *A Review*, NPL 2004.
- [4] Tang Y, Santare M.H., Karlsson A.M., Cleghorn S., Johnson W.B., Stresses in proton exchange membranes due to hygro-thermal loading, *Journal of Fuel Cell Science and Technology*; 3(2), 119-124, 2006.
- [5] Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Johnson W.B., Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle, *Journal of Power Sources*, 161(2), 87-996, 2006.
- [6] Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Johnson W.B., Mechanical behavior of fuel cell membranes under humidity cycles and effect of swelling anisotropy on the fatigue stresses, *Journal of Power Sources*, 170(2), 345-358, 2007.
- [7] Tang Y., Karlsson A.M., Santare M.H., Gilbert M., Cleghorn S., Johnson W.B., An experimental investigation of humidity and temperature effects on the mechanical properties of perfluorosulfonic acid membrane, *Materials. Science and Engineering*, 425(1-2):297-304, 2006.
- [8] Kusoglu A., Karlsson A.M., Santare M.H., Cleghorn S., Johnson W.B., Mechanical response of fuel cell membranes subjected to a hygro-thermal cycle, *J. Power Sources*, 161(2), 87-996, 2006.
- [9] Bograchev D., Gueguen M., Grandidier J-C., Martemianov S., Stress and plastic deformation of MEA in fuel cells. Stresses generated during cell assembly, *Journal Power Sources*, 180(1), 393-401, 2008.
- [10] Wang Y., Wang C.Y., A nonisothermal, two-phase model for polymer electrolyte fuel cells, *Journal of the Electrochemical Society*, 153(6), A1193-A1200, 2006.
- [11] Necati Ozisik M., *Heat Transfer A Basic Approach*, McGraw-Hill company, 1985.
- [12] Kadjo A.J.-J., Brault P., Caillard A., Coutanceau C., Garnier J.-P., Martemianov S., Improvement of proton exchange membrane fuel cell electrical performance by optimization of operating parameters and electrodes preparation, *Journal of Power Sources*, 172(2), 613-622, 2007.