



FONCTIONNEMENT SOUS METHANE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE " SOFC " : OPTIMISATION DES PERFORMANCES ET DE LA DURABILITE

Jérôme Laurencin

► **To cite this version:**

Jérôme Laurencin. FONCTIONNEMENT SOUS METHANE D'UNE PILE À COMBUSTIBLE " SOFC " : OPTIMISATION DES PERFORMANCES ET DE LA DURABILITE. Matériaux. Institut National Polytechnique de Grenoble - INPG, 2008. Français. <tel-00402071>

HAL Id: tel-00402071

<https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00402071>

Submitted on 6 Jul 2009

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.

Remerciements

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire Essais et Validation (LEV) du Département des Technologies Hydrogène (DTH) du CEA-Grenoble, dirigés respectivement par **Monsieur Etienne Bouyer** et **Monsieur Philippe Baclet**. Je remercie ces deux personnes pour m'avoir permis de réaliser ces travaux de thèse.

Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance et ma profonde gratitude à ma directrice de thèse, **Madame Florence Lefebvre-Joud**, Ingénieur de Recherche au CEA, et mon co-directeur de thèse, **Monsieur Michel Dupeux**, Professeur à l'Université Joseph Fourier (UJF). Leur soutien et leurs conseils avisés m'ont été d'une grande aide pour réaliser cette thèse. Je souhaite également les remercier de la confiance qu'ils m'ont accordée au cours de ce travail.

Je tiens également à remercier vivement **Monsieur Jacques Fouletier**, Professeur à l'UJF, pour avoir accepté de présider ce jury de thèse et m'avoir fortement encouragé pour entreprendre ce doctorat.

Je remercie sincèrement **Mademoiselle Armelle Ringuedé**, Chargée de Recherche à l'Ecole de Chimie Paris, et **Monsieur Michel Boussuge**, Maître de Recherche à l'Ecole des Mines de Paris, pour avoir mobilisé leur temps et leurs compétences afin d'évaluer ce mémoire.

Je prie **Monsieur Dominique Leguillon**, Directeur de Recherche au CNRS, et **Monsieur Stéphane Hody**, Ingénieur à Gaz de France, de croire en l'expression de ma profonde gratitude pour avoir accepté d'examiner ce mémoire. Je les remercie également pour la qualité des échanges scientifiques et techniques que nous avons eus durant le projet ANR Ciel.

Je souhaite tout particulièrement remercier **Monsieur Gérard Delette**, Ingénieur de Recherche au CEA, qui a également accepté d'examiner ce mémoire. Ce travail ne serait pas ce qu'il est sans l'aide précieuse et indispensable qu'il m'a procurée durant ces trois années. J'espère que cette collaboration fructueuse pourra se poursuivre dans les années à venir.

Je souhaite exprimer ma profonde reconnaissance à **Madame Kelly Girona** et **Monsieur Bertrand Morel**, qui ont effectué leur thèse au laboratoire. Mes propres travaux se sont en effet enrichis au contact de leurs études respectives.

J'adresse également mes remerciements à **Monsieur Sébastien Rosini**, Ingénieur de Recherche au CEA, qui a pris le temps de relire ce mémoire, et avec qui j'ai eu de nombreuses discussions scientifiques.

Je tiens également à remercier les personnes du LEV, et plus particulièrement les membres du groupe Caractérisations SOFC-EHT, qui ont participé, à des titres divers, à la réalisation de ce travail : **Mesdames Marie Petitjean, Julie Mougin, et Messieurs Benoît Sommacal, Pascal Giroud, François Bruchon, Hervé Giraud, Stéphane Di Iorio, et Patrick Pizette.**

Je ne saurais oublier dans ces remerciements les personnes qui, par amitié, ont pris le temps de venir assister à la soutenance de cette thèse : **Antoine, Catherine, Dominique, Jean-Marie, Laure, Marianne et Michael.** Je les remercie sincèrement pour leur présence.

Pour terminer, je souhaite exprimer ma profonde affection à **mes parents** et à **ma sœur** pour le soutien qu'ils ont su m'apporter durant ces trois années.

« Comment est-il possible que les mathématiques, qui sont issues de la pensée humaine indépendamment de toute expérience, s'appliquent si parfaitement aux objets de la réalité ? »

Albert Einstein

« Les livres comme les hommes ont les mêmes ennemis : la pluie, le vent et leur propre contenu »

Paul Valéry

Table des matières

<u>Nomenclature</u>	1
<u>Introduction générale</u>	3
<u>Chapitre I : Contexte et objectifs de l'étude</u>	
1 Présentation des piles SOFCs	6
2 Présentation du cadre de l'étude : intégration d'une pile SOFC au sein d'une chaudière individuelle fonctionnant au gaz naturel	14
Références bibliographiques	18
<u>Chapitre II : Les outils développés pour l'étude</u>	
1 Adaptation des outils expérimentaux utilisés pour la validation des modèles	22
2 Le modèle « thermo-électrochimique » du SRU alimenté directement sous méthane	24
3 Le modèle mécanique : calcul des contraintes internes et estimation de la dégradation des cellules	40
4 Méthodologie de mesure de l'adhérence pour une cellule SOFC planaire – Application à l'interface cathode/électrolyte	51
5 Conclusion	59
Références bibliographiques	60
<u>Chapitre III : Recherche des conditions de fonctionnement optimales de la pile alimentée directement sous méthane</u>	
1 Analyse des mécanismes impliqués dans le RID : répartition des fractions molaires et températures dans la cellule	64
2 Analyse des points de fonctionnement de la pile selon la performance intrinsèque du SRU	77
3 Conclusion	85
Références bibliographiques	86
<u>Chapitre IV : Recherche de la géométrie et des conditions de robustesse optimales</u>	
1 Contraintes résiduelles à température ambiante induites par la mise en forme des cellules (champ régulier)	88
2 Contraintes à température de fonctionnement des SOFCs (champ régulier)	93
3 Champ de contrainte induit par la ré-oxydation de l'anode	96
4 Effet des singularités sur la dégradation des cellules	103
5 Optimisation géométrique des cellules au regard de leur intégrité mécanique	108
6 Conclusion	112
Références bibliographiques	114

Table des matières

Chapitre V : Synthèse et discussion des résultats – Perspectives

1 Les apports de la modélisation	115
2 Solutions potentielles pour lever les verrous technologiques liés à l'utilisation d'une SOFC au sein d'une chaudière	122
3 Perspectives : les développements du modèle à envisager pour étudier les solutions aux verrous technologiques du couplage chaudière/pile	126
4 Conclusion	130
Références bibliographiques	132

Conclusion générale 134

Annexe 1 : Développement d'une approche statistique pour l'estimation de la rupture aux singularités d'une structure céramique

1 Rappels sur l'expression des probabilités de survie pour un champ régulier quelconque	139
2 Expression de la probabilité de survie dans un champ singulier	146
3 Analyse numérique (MEF) des probabilités de survie calculées dans un champ singulier	154
4 Discussion	161
5 Conclusion	167
Références bibliographiques	169

Annexe 2 : Paramètres de référence utilisés pour les modèles électrochimique, thermique et mécanique 171

Annexe 3 : Mécanique des interfaces et calcul de la mixité modale 174

Annexe 4 : Relations entre le tenseur des contraintes locales et celui des contraintes principales 180

Annexe 5 : Relation entre le rayon de raccordement en fond d'entaille et les probabilités de survie pour $m\lambda_1^* > 2$ 182

Annexe 6 : Relation entre le rayon exclu R_{ex} et les probabilités de survie pour $m\lambda_1^* > 2$ 184

Annexe 7 : Etude préliminaire portant sur la ré-oxydation électrochimique d'un cermet Ni-YSZ 186

Introduction générale

L'accroissement démographique a incité les sociétés à diversifier et à augmenter leurs ressources énergétiques. La croissance économique des pays émergents d'Asie du Sud-Est a fortement accéléré ce processus. Cependant, cette évolution ne pourra pas s'accomplir par une simple augmentation de la consommation des produits fossiles (pétrole, gaz ou charbon). En effet, cette augmentation de la demande énergétique associée à une raréfaction des ressources disponibles conduit actuellement à une inflation des prix du pétrole (fig. 1). Ce problème économique s'accompagne d'un défi écologique majeur : l'utilisation des hydrocarbures génère des émissions massives de CO₂ qui participent au réchauffement climatique de la planète (fig. 2). Par conséquent, il devient primordial de trouver des solutions technologiques alternatives pour simultanément :

- (i) limiter la consommation d'énergie,
- (ii) augmenter l'efficacité des convertisseurs de produits fossiles en énergie utilisable (électricité ou transport),
- (iii) développer des sources et des vecteurs énergétiques moins polluants.

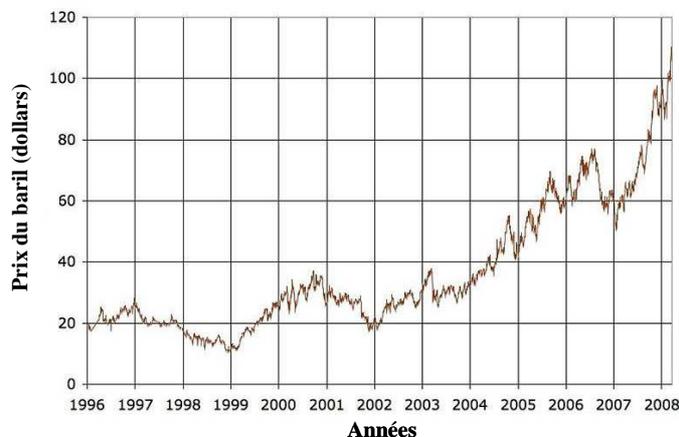


Figure 1 : Evolution du prix du baril de pétrole brut¹.

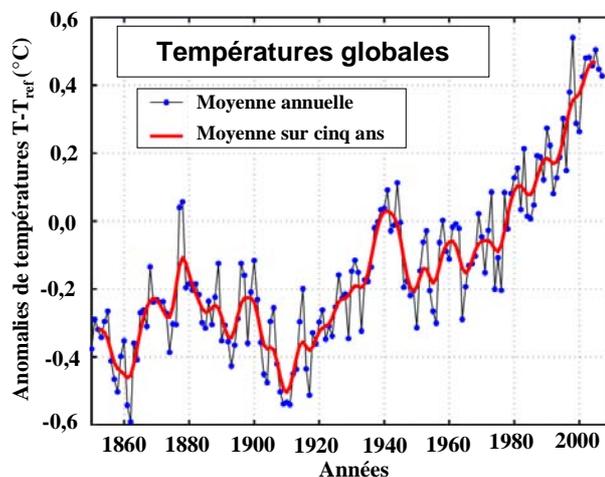


Figure 2 : Illustration du réchauffement climatique : augmentation de la température globale de la planète depuis 1850. La température de référence correspond à la température moyenne entre 1961-1990².

Pour atteindre ces objectifs, il sera notamment nécessaire de développer de nouvelles technologies pour l'énergie. Les piles à combustibles à oxydes solides (SOFCs pour *Solid Oxide Fuel Cells*) s'inscrivent dans ce contexte. Cette technologie constitue en effet le moyen le plus efficace pour convertir l'énergie chimique d'un hydrocarbure en électricité³. Cette transformation s'effectue à haute température (600°C-1000°C) sur la base d'un processus électrochimique d'oxydation du combustible et de réduction de l'oxygène de l'air. La cellule élémentaire de ces piles se présente sous la forme d'un tri-couche en céramique, capable de supporter les hautes températures, et possédant les propriétés physico-chimiques requises pour l'application visée.

Dans les années 1890, W. Nernst^{4,5} étudia la conductivité électrique des oxydes de zirconium stabilisés et établit les bases fondamentales pour le développement des SOFCs. Sur la base de ces travaux, E. Baur et H. Preis⁶ assemblèrent en 1937 la première pile à combustible à oxydes solides. Ces auteurs utilisèrent un empilement constitué de carbone (ou fer), zircone yttrée et oxyde de fer comme cellule élémentaire de la pile. Malgré une dégradation rapide du système, la puissance électrique obtenue permit de prouver la pertinence du concept.

Les progrès réalisés jusqu'à nos jours permettent désormais d'atteindre des rendements électriques réels supérieurs à 40%. Les SOFCs se distinguent ainsi des autres technologies, turbines à gaz et groupes électrogènes, par des rendements électriques plus élevés. Par ailleurs, en cogénération de chaleur et d'électricité, les rendements globaux peuvent atteindre 80%. Au regard de ces avantages, la principale application envisagée pour les SOFCs sera d'assurer une production décentralisée d'électricité et de chaleur.

Cependant, l'essor industriel de cette technologie se heurte actuellement à des problèmes de dégradation des performances du système. Ces dégradations proviennent notamment d'un endommagement mécanique des cellules de la pile, lié au comportement fragile de ses composants céramiques.

Grâce à son fonctionnement à haute température, la pile SOFC peut être alimentée avec des combustibles variés : gaz naturel (constitué majoritairement de méthane), gaz produit par la gazéification de la biomasse, biogaz issu des procédés de fermentation, éthanol ou encore hydrocarbures légers...

L'utilisation de la biomasse présente un bénéfice environnemental évident. En effet, le CO₂ relâché par la pile s'inscrit dans un cycle court du carbone (*i.e.* photosynthèse puis décomposition de la matière organique). Cependant, pour que la surface agricole dédiée à la production de la biomasse ne s'effectue pas au détriment des cultures vivrières, on cherchera plutôt à utiliser des combustibles tels que ceux issus de la valorisation des effluents de stations d'épuration ou des sous-produits de la filière bois.

Dans le paysage énergétique européen, l'utilisation du gaz naturel comme combustible d'une SOFC est pertinent d'un point de vue écologique. En effet, la pile se substituera alors à

des centrales thermiques plus polluantes. En France, cet argument est soumis à controverses : la part majeure de l'énergie nucléaire dans la production globale d'électricité limite l'intérêt de l'utilisation des SOFCs alimentées par du gaz naturel. Cependant, une étude menée par Gaz de France⁷ a montré que cette application apportera tout de même un gain environnemental. En effet, le déploiement de cette technologie en habitat individuel devrait permettre de limiter l'utilisation des centrales thermiques lors des pics de consommation d'électricité (notamment en hiver où la demande énergétique est la plus forte).

Le travail présenté dans ce mémoire vise à étudier l'intégration d'une pile à combustible à oxydes solides dans le cœur de chauffe d'une chaudière individuelle. Ce couplage devrait permettre de couvrir les besoins en chaleur de l'habitat individuel, tout en assurant une production électrique à haut rendement (>55%). Pour cette application, la pile devra être directement alimentée par le gaz naturel du réseau déjà existant.

Par une approche de modélisation, nous proposons d'étudier ici la faisabilité d'un tel couplage. Pour ce faire, nous avons analysé le comportement électrochimique et thermique d'une pile alimentée directement sous méthane. La robustesse du tri-couche céramique, dont la faible résistance mécanique est une des limitations technologiques au déploiement des SOFCs, constitue un deuxième axe de ce travail. Cette étude aboutit à l'estimation des risques d'endommagement mécanique du tri-couche céramique, soumis à des sollicitations de diverses origines.

A l'issue de ce travail, nous établissons un ensemble de préconisations permettant d'obtenir une robustesse et des conditions de fonctionnement optimales de la pile, au regard de l'application visée.

Références bibliographiques

¹ http://en.wikipedia.org/wiki/Oil_price_increases_of_2004-2006

(Source : <http://octane.nmt.edu/gotech/Marketplace/Prices.aspx>)

² P. Brohan, J.J. Kennedy, I. Haris, S.F.B. Tett and P.D. Jones, *Uncertainty estimates in regional and global observed temperature changes: a new dataset from 1850*, 111, J. Geophysical Research, 2006, doi:10.1029/2005JD006548.

³ Subhash C. Singhal, K. Kendall, dans la préface de *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003.

⁴ W. Nernst, *Über die elektrolytische leitung fester körper bei sehr hohen temperaturen*, Z. Elektrochem., 6, 1899, pp. 41-43.

⁵ W. Nernst, *Material for electric-lamp glowers*, US Patent 685 730, déposé le 24 Août 1899.

⁶ E. Baur, H. Preis, *Fuel Cells with solid conductors*, Z. Elektrochem., 43, 1937, pp. 727-732.

⁷ S. Hody, Etude interne à Gaz de France, Communication personnelle.

Chapitre I

Contexte et objectifs de l'étude

1 Présentation des piles SOFCs

Les piles à combustibles à oxydes solides, appelés SOFCs (pour *Solid Oxide Fuel Cells*), sont des systèmes électrochimiques assurant la conversion de l'énergie chimique contenue dans un gaz combustible en électricité et en chaleur. Ce type de pile se caractérise par un fonctionnement à hautes températures (600-1000°C), permettant l'oxydation directe de l'hydrogène et/ou du monoxyde de carbone. Aux températures de fonctionnement envisagées des SOFCs, les réactions électrochimiques sont thermiquement activées et ne nécessitent pas l'utilisation de catalyseurs spécifiques (métaux nobles). Par ailleurs, les rendements électriques réels atteints par ces piles (>40% pour des empilements classiques¹) valident l'utilisation de ces systèmes comme générateurs de puissance.

1.1 Le principe de fonctionnement

Une pile est constituée par un empilement de cellules élémentaires reliées entre elles par un matériau d'interconnexion. Chaque cellule se compose elle-même d'un assemblage de deux électrodes poreuses, l'anode et la cathode, séparées par un électrolyte dense présentant une forte conduction ionique (fig. I.1). La cathode est le siège de la réduction électrochimique de l'oxygène (1.1) tandis que l'oxydation de l'hydrogène (1.2a) et/ou du monoxyde de carbone (1.2b), se produit à l'anode :



Les réactions globales de fonctionnement de la pile sont la somme des demi-réactions (1.1) et (1.2) correspondant aux réactions exothermiques de formation de l'eau (1.3) et du dioxyde de carbone (1.4) :



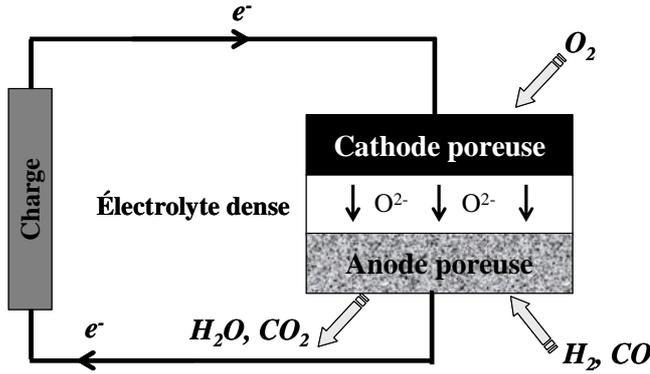


Figure I.1 Principe de fonctionnement d'une SOFC.

Le déroulement spontané des réactions électrochimiques est induit par une différence de potentiel électrochimique $\Delta\tilde{G}$ de part et d'autre de l'électrolyte :

$$\Delta\tilde{G} = \Delta G + nFE \quad (1.5)$$

Où F est la constante de Faraday, E la tension de la pile, n le nombre d'électrons mis en jeu dans la réaction et ΔG son enthalpie libre chimique. En circuit ouvert, l'équilibre se caractérise par la relation $\Delta\tilde{G} = 0$, ce qui conduit à l'expression de la tension de pile à courant nul $E_{i=0}$ connue sous le nom d'équation de Nernst :

$$E_{i=0} = \frac{-\Delta G}{nF} = \frac{-\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{\prod a_j^{\gamma_j} (\text{produits})}{\prod a_i^{\gamma_i} (\text{réactifs})} \quad (1.6)$$

Où $a_{i,j}$ sont les activités des espèces i ou j et $\gamma_{i,j}$ les coefficients stoechiométriques de la réaction. Si l'on considère l'hydrogène comme seul combustible, la réaction (1.3) est à prendre en compte pour exprimer la force électromotrice du générateur :

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H_2} \sqrt{a_{O_2}}}{a_{H_2O}} \quad \text{avec } E^0 = \frac{-\Delta G_{H_2O}^0}{2F} \quad (1.7)$$

Les activités des espèces sont égales aux rapports entre les pressions partielles P_i régnant au voisinage des sites d'électro-catalyse sur la pression de référence P^0 . Ces sites sont définis par la présence simultanée des phases gazeuses, et des conducteurs électronique et ionique. Ils sont matérialisés par des lignes triples ou TPB (pour *Triple Phase Boundaries*) dans la zone proche de l'interface électrode/électrolyte (fig. I.2) :

$$E_{i=0} = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2}^{TPBa,i=0} \sqrt{P_{O_2}^{TPBc,i=0}}}{P_{H_2O}^{TPBa,i=0}} \quad (\text{avec } P^0 = 1 \text{ atm}) \quad (1.8)$$

Où P_j sont les pressions partielles exprimées en atmosphères. Les termes $TPBa$ et $TPBc$ représentent les lignes de points triples respectivement du côté anode et cathode.

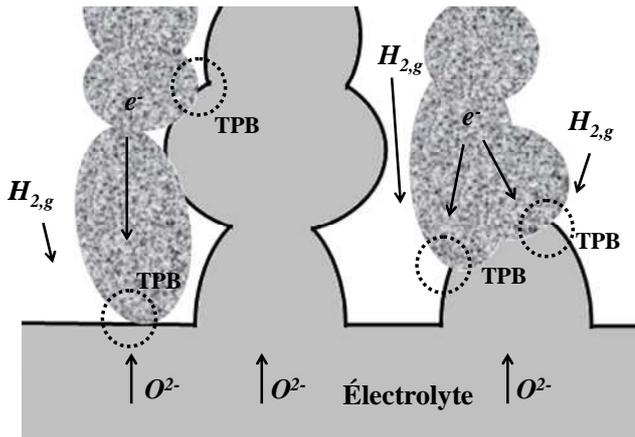


Figure I.2 Définition des lignes triples ou TPB (cas de l'anode).

Lorsque l'anode et la cathode sont reliées au travers d'une charge électronique (fig. I.1), la pile débite spontanément un courant électrique faisant apparaître des processus irréversibles principalement liés :

- (i) à l'activation des réactions électrochimiques (surtension d'activation),
- (ii) aux résistances ohmiques de collectage du courant et de migration des ions O^{2-} au travers de l'électrolyte,
- (iii) aux effets de transports et d'appauvrissement en combustible et comburant (surtension de concentration).

Ces irréversibilités conduisent à une diminution de la tension de pile en fonction du courant débité. Les caractéristiques du générateur étudié sont fournies par la courbe de polarisation reliant la tension de pile U au courant délivré I (fig. I.3). Les performances sont définies par la puissance atteinte, soit le produit $U \times I$, pour une intensité donnée. Le vieillissement du générateur est habituellement exprimé par un taux de dégradation, qui se définit par la baisse progressive en tension de la pile en mode *galvano-statique* (*i.e.* pour un courant délivré maintenu constant).

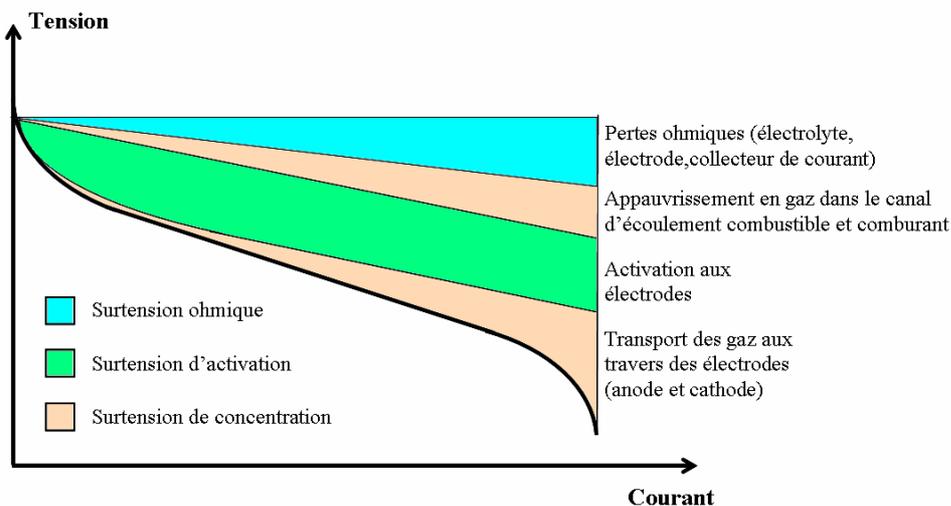


Figure I.3 Schéma de principe décrivant une courbe de polarisation. Cette courbe relie la tension de la pile au courant débité.

1.2 De la cellule à l'empilement

1.2.1 Les matériaux classiques de cellules

Le matériau d'électrolyte le plus répandu est actuellement la zircone stabilisée à l'yttrium notée YSZ (pour *Yttria Stabilised Zirconia*). Les niveaux de dopage à l'yttrium peuvent varier entre 3% et 12% molaire. Les deux compositions les plus fréquemment rencontrées correspondent à un dopage à 3 mol% d' Y_2O_3 conférant une haute résistance mécanique à l'électrolyte (~ 1200 MPa en flexion²), et 8 mol% d' Y_2O_3 lui conférant une forte conductivité ionique en température ($\sim 0,035 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 800°C ³).

L'anode couramment associée à cet électrolyte est un cermet de nickel et de zircone yttriée noté Ni-YSZ. Le nickel présente en effet l'avantage d'être un très bon catalyseur de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène^{4,5}. La porosité de l'anode est généralement d'environ 40%, permettant ainsi d'assurer une bonne diffusion des gaz au travers d'un réseau percolant. Le taux de nickel est classiquement d'environ 40% en volume (pour 60% de zircone yttriée). Cette composition permet d'obtenir une bonne conductivité électronique en température ($\sim 650-1200 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 800°C ^{6,7,8}) et un coefficient de dilatation thermique proche de celui de l'électrolyte.

La cathode est une manganite de lanthane dopée au strontium (LSM) de structure perovskite, présentant de bonnes propriétés électrocatalytiques de réduction de l'oxygène⁹. Sa porosité est fixée tout comme celle de l'anode à environ 40%. Le mécanisme de conduction électronique basé sur le saut du *petit polaron*^{10,11} est thermiquement activé, permettant ainsi d'obtenir des conductivités acceptables aux températures d'utilisation des SOFCs ($\sim 70-140 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ à 800°C ^{8,12}).

1.2.2 Les architectures de pile

Il existe principalement deux technologies de conception et d'assemblage des SOFCs : les géométries tubulaire et planaire. La configuration tubulaire a été initialement développée par la société Westinghouse dans les années 1960. Elle est constituée par un assemblage de tubes bouchés à une des extrémités. La longueur de chaque élément est de ~ 150 cm avec un diamètre extérieur de $\sim 2,2$ cm. La cathode présente une épaisseur de ~ 2 mm et sert de support mécanique aux couches minces d'électrolyte et d'anode. Le courant est collecté d'une cellule à l'autre par un interconnecteur axial placé le long du tube généralement en chromite de lanthane dopée au strontium (fig. I. 4). Le principal avantage de cette géométrie réside en une simplification du système d'étanchéité conduisant à une grande robustesse du système. Ainsi ce type de configuration a pu être cyclé 100 fois de la température ambiante jusqu'à 1000°C sans perte de performances électrochimiques¹³. Des tests de vieillissement en stationnaire sur plusieurs milliers d'heures ont été également menés avec des taux de dégradation sur les performances de moins de 0,1% par 1000h. Malheureusement, un volume disponible

important est nécessaire pour assurer l'empilement des tubes. En outre, les performances électrochimiques atteintes par ce type de système sont faibles du fait des fortes chutes ohmiques induites par le collectage du courant (de l'ordre de 0,15-0,2 W/cm² à U=0,7V et T=950-1000°C^{13,14}).

En comparaison, la géométrie planaire offre des densités de puissance bien plus attractives pouvant atteindre 1,4 W/cm² en test de mono-cellules¹⁵ et 0,7 W/cm² pour un empilement¹⁶ (à U=0,7V et T=800°C). Par ailleurs, l'assemblage en couches planes des cellules et plaques d'interconnexions (fig. I.5) permet d'obtenir une bonne compacité du système. Dans ce type de configuration, les cellules possèdent une surface active d'environ 100 cm² et présentent deux variantes géométriques : on distingue les cellules à électrolyte support ou anode support. Dans le premier cas, les couches minces de la cathode et de l'anode sont déposées sur un électrolyte épais d'environ 100 à 150 µm. Dans le deuxième cas, une anode épaisse pouvant varier entre 500 et 1500 µm supporte mécaniquement un électrolyte et une cathode minces. Dans les deux cas, les électrodes présentent une couche fonctionnelle d'environ 10 µm de microstructure plus fine dans laquelle se déroulent les réactions électrochimiques. Une quantité définie d'YSZ est généralement rajoutée au LSM de la couche fonctionnelle cathodique afin de délocaliser la réaction de réduction de l'oxygène hors de l'interface avec l'électrolyte et augmenter ainsi le nombre de TPBs⁹.

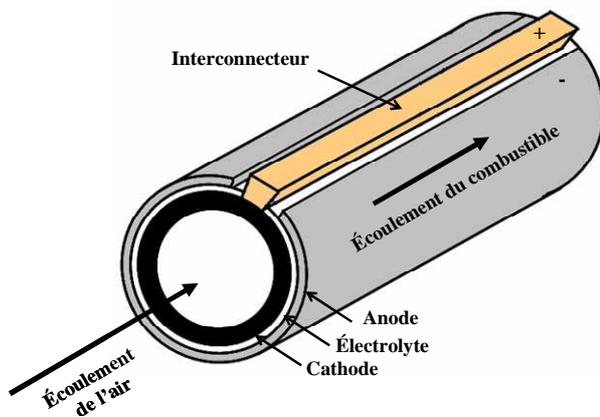


Figure I.4 Schéma d'une SOFC en configuration tubulaire.

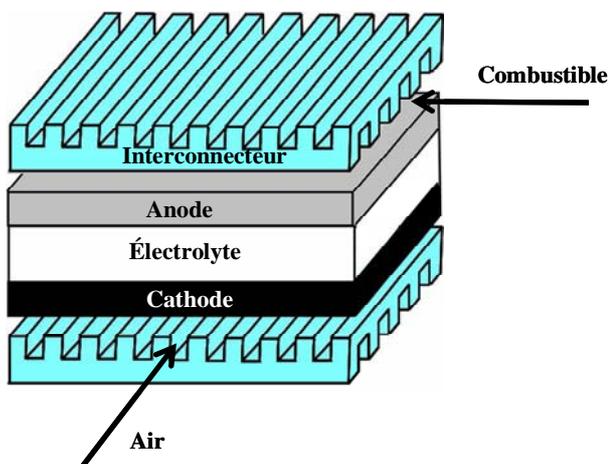


Figure I.5 Schéma d'une SOFC en configuration planaire (cas d'un écoulement « croisé » des gaz combustibles et comburant).

Bien que plus fragiles, les cellules à anode support permettent de baisser la température de fonctionnement des SOFCs tout en maintenant des performances électrochimiques acceptables ($\sim 0,35 \text{ W/cm}^2$ pour un empilement à $U=0,7\text{V}$ et $T=700^\circ\text{C}$)¹⁶. En effet, la minceur de l'électrolyte permet de limiter la chute de tension due à la migration des ions O^{2-} . La réduction de la température de fonctionnement en dessous de 850°C permet d'envisager l'utilisation d'interconnecteurs métalliques, moins chers, meilleurs conducteurs électroniques et plus facilement usinables que leurs homologues en céramique. Cependant, de façon générale, la géométrie planaire présente l'inconvénient d'une faible robustesse (cf. § 1.4) tant lors des cycles thermiques ou d'oxydoréduction, qu'en fonctionnement stationnaire. De plus, l'étanchéité est difficile à obtenir sur ce type de configuration.

1.3 Fonctionnement d'une SOFC sous méthane

Un avantage majeur des SOFCs est de pouvoir fonctionner avec des combustibles autres que l'hydrogène pur : éthanol, méthanol ou hydrocarbures. Le méthane est à ce titre une espèce chimique particulièrement intéressante puisqu'il est le composant majoritaire du gaz naturel et du bio-gaz issu du traitement des effluents organiques. Ce type de combustible peut être transformé dans un reformeur externe à la pile en un mélange riche en hydrogène et en monoxyde de carbone. Ce mode de fonctionnement peut être simplifié par l'introduction directe du combustible à l'anode évitant ainsi l'utilisation d'un reformeur additionnel. Le méthane est alors converti directement au sein de l'anode grâce aux réactions catalytiques de vapo-reformage (1.9) et de reformage à sec (1.10). On parle alors de Reformage Interne Direct (RID) :



Il est important de noter que ces deux réactions chimiques sont fortement décalées dans le sens d'une production d' H_2 et de CO dans les conditions de fonctionnement d'une SOFC. En effet, le nickel contenu dans l'anode est un bon catalyseur de ces réactions^{17,18,19} qui sont par ailleurs thermodynamiquement favorisées à hautes températures ($>700^\circ\text{C}$)²⁰. La chaleur absorbée par l'endothermicité de ces réactions doit alors être directement apportée par le dégagement de chaleur des réactions électrochimiques. Il est à noter que le monoxyde de carbone, produit des réactions (1.9) et (1.10), peut être utilisé pour produire de l'hydrogène et du dioxyde de carbone au travers de la réaction de gaz à l'eau (1.11), proche de l'équilibre thermodynamique :



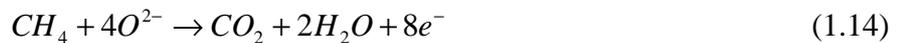
Le RID nécessite d'introduire une quantité d'eau suffisante pour éviter les réactions de craquage du méthane (1.12) et de Boudouard (1.13), qui conduisent à un dépôt de carbone et une détérioration des performances électrochimiques²¹. A 800°C, il a été montré qu'un rapport eau sur méthane $H_2O/CH_4=1$ est nécessaire pour s'affranchir de ce problème^{20,22}.



Une seconde difficulté du RID souvent mentionnée dans littérature scientifique est l'apparition potentielle d'un fort gradient de température le long de la cellule provoqué par l'endothermicité des réactions de reformage et l'exothermicité des réactions électrochimiques. Ce gradient de température pourrait induire des contraintes mécaniques non négligeables dans le tri-couche céramique.

Un concept original de reformage interne, le Reformage Interne Progressif (RIP), a été proposé par P. Vernoux *et al.*²³. Le méthane quasi-sec est introduit au sein de l'anode pour réagir avec l'eau produite par la réaction électrochimique (1.3) et se convertir ainsi en hydrogène. Cette méthode présente l'avantage de produire l'hydrogène au voisinage des sites d'électro-oxydation, permettant ainsi de réduire le nombre des étapes élémentaires du mécanisme global et améliorer *in fine* les performances électrochimiques de la pile. Cette méthode nécessite cependant un matériau d'anode inerte vis-à-vis des réactions de dépôts de carbone. Le nickel est à ce titre à proscrire^{21,24,25}. Des études menées par A.L. Sauvet *et al.*²⁶ puis par T. Caillot *et al.*²⁷ ont montré que la chromite de lanthane dopée au strontium avec un catalyseur de vapo-reformage inséré dans la structure (Ruthénium) est un matériau qui ne catalyse pas les réactions de dépôt de carbone. Néanmoins, des travaux ultérieurs ont montré que ce matériau présente de mauvaises propriétés d'électro-catalyse de l'hydrogène²⁸ et constitue donc une mauvaise anode. Des résultats prometteurs ont été obtenus plus récemment avec des titanates du type $La_4Sr_8Ti_{12-x}Mn_xO_{38}$ ²⁹.

L'utilisation du méthane sec peut être également envisagée sur des matériaux pouvant induire une électro-oxydation directe du méthane (1.14) sans passer par l'étape de reformage :



Il semblerait que ce puisse être le cas des cermets composés de cuivre et cériine dopée au samarium³⁰ et des chromo-manganites de lanthane dopées au strontium $(La_{0,75}Sr_{0,25})Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ³¹. Il est cependant important de souligner qu'il est difficile de discriminer un mécanisme d'oxydation directe, d'un mécanisme basé sur une étape préalable de vapo-reformage du méthane.

1.4 Les verrous technologiques de la configuration planaire

Si la compacité et les performances électrochimiques des SOFCs en configuration planaire rendent cette technologie compétitive vis-à-vis des autres types de piles à combustible, leur essor industriel est toutefois limité par un vieillissement rapide et rédhibitoire pour une application commerciale.

En fonctionnement stationnaire sous hydrogène, on observe en effet des forts taux de dégradation d'environ 0,5 à 4% par 1000h suivant le type de système étudié et la sévérité du test^{16,32,33}. Ces taux semblent influencés en premier lieu par la densité de courant débitée par la pile et par le taux d'utilisation du combustible. Les mécanismes induisant cette dégradation ne sont à ce jour pas clairement établis ni décorrélés les uns des autres. Néanmoins un certain nombre de mécanismes sont classiquement évoqués : l'agglomération des particules de nickel sous l'effet de la température pouvant aller jusqu'à la perte de percolation électrique^{6,34}, une ré-oxydation locale du cermet anodique à fort taux d'utilisation du combustible^{35,36}, une réactivité du LSM avec l'électrolyte^{37,38} et un empoisonnement de la cathode provenant d'une évaporation du chrome de l'interconnecteur métallique^{39,40,41}. En fonctionnement sous gaz reformé, des impuretés telles que H_2S peuvent en outre s'adsorber sur les sites d'électro-oxydation de l'hydrogène et participer à l'empoisonnement de l'anode^{42,43}. En Reformage Interne Direct, le dépôt de carbone qui apparaît dès que les conditions thermodynamiques sont favorables peut également s'avérer être une source de dégradation.

Un endommagement mécanique de la cellule peut être induit par des contraintes résiduelles générées par son étape de mise en forme^{44,45,46}. Le gradient de température qui apparaît en fonctionnement modifie l'état de contraintes initial et peut également participer à la dégradation mécanique des cellules^{47,48,49}. Il est important de noter que ce gradient dépend fortement du type d'architecture envisagée et de la nature du combustible.

Les cycles d'arrêt et de mise en route des systèmes induisent également des phénomènes transitoires⁵⁰ et de fatigue thermique pouvant s'avérer dommageables pour la pile. A titre d'illustration, il a été reporté pour un système commercial développé par *Versa Power Systems* une dégradation de 0,5% sur cinq cycles thermiques ($i=0,5 \text{ A/cm}^2$ et $\Delta T \sim 750^\circ\text{C}$)⁵¹.

Si l'alimentation en combustible est accidentellement ou volontairement interrompue en température, l'entrée d'air dans le compartiment anodique de la pile va induire une ré-oxydation du nickel. Cette ré-oxydation s'accompagne d'une déformation macroscopique irréversible de l'anode^{52,53,54} conduisant à un chargement mécanique important de la cellule. De façon générale, même pour une ré-oxydation partielle du cermet, il suffit d'une à quelques alternances en atmosphère réductrice et oxydante (appelées cycles redox) pour détruire irrémédiablement la pile^{55,56,57}. Une telle sensibilité aux cycles d'oxydoréduction n'est pour l'instant pas compatible avec une application commerciale des SOFCs.

2 Présentation du cadre de l'étude : intégration d'une pile SOFC au sein d'une chaudière individuelle fonctionnant au gaz naturel

2.1 Principe du couplage entre une chaudière individuelle et une pile SOFC

La société Sulzer Hexis développe depuis 1989 une pile de 1kW pour une application résidentielle, l'objectif étant à la fois de produire de l'électricité et de chauffer un habitat individuel⁵⁸. Dans ce système, l'empilement de cellules planes est alimenté par le gaz naturel de ville préalablement reformé. L'excédent de chaleur dégagé par la pile (~2,5 kW) est récupéré pour être introduit dans le circuit de chauffage de l'habitat. Le système reste néanmoins équipé d'un brûleur classique fournissant 20 kW de chaleur. Le principal inconvénient de ce système est la faible robustesse du cœur de pile.

Dans le cadre du projet CIEL (pour *Chaudière Individuelle E*lectrogène) financé par l'Agence Nationale de la Recherche (ANR), Gaz de France (GdF) a proposé d'intégrer directement une pile SOFC au sein du cœur de chauffe d'une chaudière individuelle. Ce concept permet de réduire drastiquement le volume du système complet et d'assurer un réel couplage thermique entre la pile et la chaudière. Par ailleurs, afin d'éviter un reformeur externe difficilement intégrable dans la chaudière, un fonctionnement de la pile en Reformage Interne Direct (RID) du méthane est considéré. Une analyse menée par GdF a montré que ce système est rentable sur le plan financier et écologique, seulement si la pile affiche un rendement électrique important supérieur à 55%. De plus, elle devra être capable de subir au moins partiellement un grand nombre de cycles thermiques et redox lors des phases de mise en route et d'arrêt de la chaudière.

2.2 Objectifs du travail de thèse

Ce travail de thèse vise à étudier le fonctionnement d'une pile SOFC dans les conditions définies par le projet CIEL. Par une démarche de modélisation, on s'est proposé d'établir la pertinence et la faisabilité du couplage chaudière/pile sur le plan thermique et électrochimique. L'étude des mécanismes du RID à fort taux d'utilisation (*i.e.* pour des rendements importants) a été menée afin d'établir des spécifications assurant un fonctionnement optimal de la pile. Différents points de fonctionnement de la pile SOFC ont également été étudiés.

La dégradation mécanique des SOFCs constitue un des verrous technologiques majeurs de cette configuration. Par conséquent, un effort particulier a été dédié à la prévision de l'endommagement des cellules en fonctionnement, au cours des cycles thermiques et d'oxydoréduction. Les autres causes de dégradation n'ont pas été abordées dans le cadre de ce travail.

L'ensemble de cette étude vise à fournir des préconisations sur les géométries des cellules et sur le mode de fonctionnement de la pile, l'objectif final étant de limiter son risque de dégradation mécanique tout en assurant des rendements électriques acceptables.

2.3 Présentation de la géométrie et des matériaux de référence pour l'étude

Une configuration plane et circulaire de la pile a été retenue pour l'étude. Le choix d'une architecture planaire est motivé par la nécessité d'une grande compacité de l'empilement allié à de bonnes performances électrochimiques. La configuration circulaire est par ailleurs compatible avec nos bancs de caractérisation électrochimique de mono-cellules planes. La modélisation s'est limitée au motif élémentaire de l'empilement ou SRU (pour *Single Repeat Unit*) (fig. I.6). En d'autres termes, les effets de bords concernant les cellules placées aux deux extrémités de l'empilement n'ont pas été envisagés.

Les interconnecteurs du SRU sont usinés dans des plaques d'un alliage à base nickel (Inconel). Les gaz comburant et combustible sont introduits au centre de la cellule et s'écoulent radialement au travers d'un réseau de picots dont le rôle est d'assurer le collectage du courant (fig. I.7). Ces picots correspondent à des plots agencés en quinconce espacés les uns des autres de 3,4 mm présentant une hauteur de 0,7 mm et une section de 2,27 mm². Une pâte de verre est utilisée du côté de l'anode pour empêcher la fuite et la post-combustion du gaz combustible à la périphérie du SRU.

Les deux variantes de la configuration planaire, cellules à anode et à électrolyte support, ont été étudiées. La surface active de ces cellules a été fixée à 98,5 cm². Les épaisseurs des couches anodique, cathodique et de l'électrolyte sont données en fig. I.8. Les matériaux de cellules considérés dans ce travail sont ceux classiquement utilisés pour les SOFCs (*i.e.* Ni-8YSZ pour l'anode//8YSZ pour l'électrolyte//LSM pour la cathode).

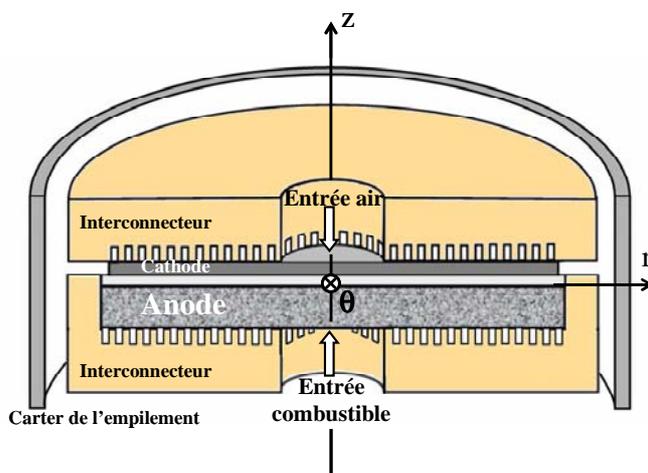


Figure I.6 : Coupe schématique du SRU. L'axe z est un axe axisymétrique.

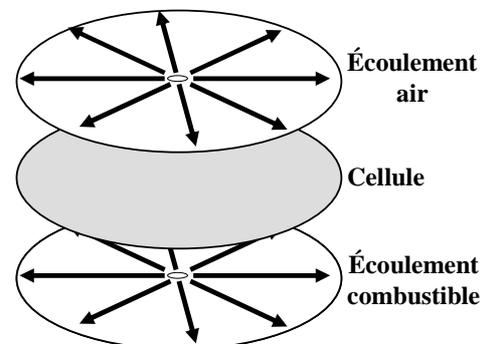


Figure I.7 : Écoulements des gaz le long de la cellule.

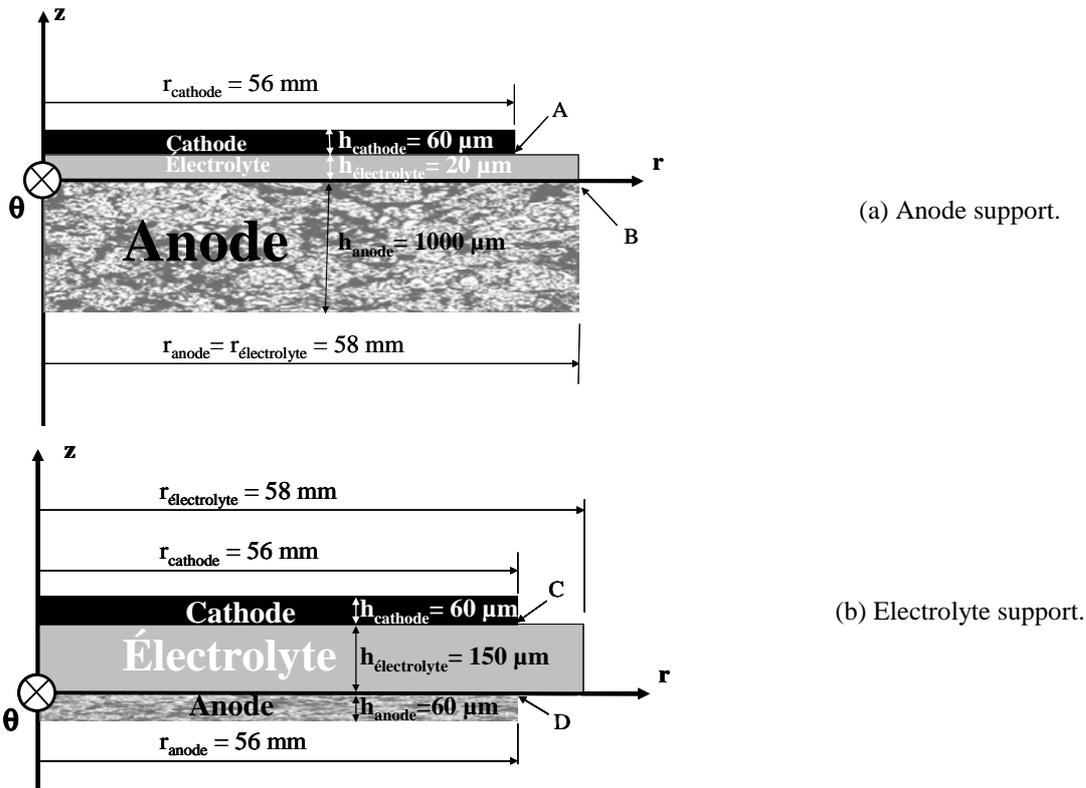


Figure I.8 : Géométrie et dimensions des cellules de référence. L'axe z est un axe de révolution.

2.4 Organisation du mémoire

Le présent mémoire est organisé en 5 grandes parties (4 chapitres et l'annexe 1). Le chapitre II présente les moyens d'étude. Les outils expérimentaux utilisés pour la validation des modèles sont décrits dans ce chapitre. Cette partie comprend également une description détaillée des modèles électrochimique, thermique et mécanique développés dans le cadre de ce travail. La méthodologie utilisée pour estimer la dégradation des cellules en cours de fonctionnement et lors des cycles thermiques et redox est également présentée. L'ensemble des caractéristiques des matériaux nécessaires aux simulations étant disponible dans la littérature scientifique, seule l'énergie d'adhérence des interfaces de la cellule a nécessité le développement d'un essai spécifique présenté dans ce chapitre.

Le chapitre III est dédié aux résultats des simulations obtenus avec les modèles électrochimiques et thermiques. Il vise à établir les conditions de fonctionnement optimales de la pile sous méthane. Pour ce faire, deux types d'empilements dit de « moyenne » et « haute » performances ont été envisagés. Les différents points de fonctionnement de ces deux types d'empilements ont été simulés puis analysés. L'impact sur les performances des mécanismes du RID et de l'environnement thermique de la pile a été également étudié.

Dans le chapitre IV, on s'est attaché à établir la géométrie et les conditions de durabilité optimales. Dans cet objectif, les cartes de contraintes et les risques d'endommagement associés ont été établis après mise en forme de la cellule, en fonctionnement et lors de la ré-oxydation de l'anode. Ce travail a été effectué pour le champ de contrainte régulier régnant au sein des cellules SOFCs. Par ailleurs, ces cellules sont des structures présentant des lignes particulières dites singulières⁵⁹, qui constituent des lieux privilégiés pour l'amorçage de la rupture (*cf.* points A, B, C et D de la fig. I.8). Par conséquent, une attention particulière a dû être portée à l'étude du risque induit par ces champs singuliers : les résultats de cette analyse sont également présentés dans ce chapitre.

Le chapitre V synthétise et analyse les conditions optimales de fonctionnement et de durabilité afin de fournir un ensemble de préconisations technologiques en vue de l'application visée. Les résultats obtenus dans le cadre de ce travail sont discutés et généralisés au regard d'autres applications de type SOFC et EHT (Electrolyse Haute Température). La discussion fournit également des pistes de développements ultérieurs du modèle, dans l'objectif d'une meilleure compréhension des effets de l'endommagement mécanique sur les propriétés électrochimiques des cellules.

Il est à noter que la modélisation mise en œuvre est basée sur des lois physiques bien établies. Cependant l'étude du risque d'amorçage de la rupture aux singularités d'une structure céramique a nécessité un développement original pour aboutir à une méthodologie applicable aux SOFCs. Ce développement repose sur une approche statistique de la rupture des matériaux fragiles soumis à un champ singulier. Ce travail plus fondamental fait l'objet de l'annexe 1 de ce mémoire. Il contient la description du critère de rupture ainsi qu'une discussion sur la validité et les limites d'une telle approche.

Une partie des résultats présentés dans ce mémoire a été publiée dans des journaux scientifiques à comité de lecture. Ces articles concernent la modélisation électrochimique et thermique des SOFCs alimentées sous méthane^{60,61}, le calcul des contraintes et la prévision de la dégradation des cellules^{62,63}, la méthodologie de mesure de l'adhérence électrode/électrolyte⁶⁴ et le développement d'un critère de rupture statistique aux singularités d'une céramique⁶⁵. L'objet de ce mémoire de thèse est de rassembler, synthétiser et compléter ces résultats pour aboutir à une discussion générale.

~~~~~

## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> D. Larrain, *Solid oxide fuel cell stack simulation and optimization, including experimental validation and transient behaviour*, thèse EPFL, Lausanne, 2005, pp. 56-57.
- <sup>2</sup> T. Ishihara, N.M. Sammes et O. Yamamoto, in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p. 91.
- <sup>3</sup> O. Yamamoto, *Solid oxide fuel cells: fundamentals aspects and propects*, Electrochem. Acta, 45, 2000, pp. 2423-2435.
- <sup>4</sup> H.S. Isaacs, L.J. Olmer, E.J. Schouler et C.Y. Yang, *Electrode reactions at solid oxide electrodes*, Solid State Ionics, 3-4, 1981, pp 503-507.
- <sup>5</sup> P. Holtapels, I.C. Vinke, L.G.J. de Haart et U. Stimming, *Reaction of hydrogen/water mixtures on Nickel-Zirconia cermet electrodes*, J. Electrochemical Soc., 146(8), 1999, pp. 2976-2982.
- <sup>6</sup> D. Simwonis, F. Tietz et D. Stöver, *Nickel coarsening in annealed Ni/8YSZ anode substrates for solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 132, 2000, pp. 241-251.
- <sup>7</sup> S.T. Aruna, M. Muthuraman and K.C. Patil, *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells*, Solids State Ionics, 111, 1998, pp. 45-51.
- <sup>8</sup> C. Stiller, B. Thorud, S. Seljebø, Ø. Mathisen, H. Karoliessen, O. Bolland, *Finite-Volume modeling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells*, J. Power Sources, 141, 2005, pp. 227-240.
- <sup>9</sup> M. Juhl, S. Primdahl, C. Manon et M. Mogensen, *Performance/structure correlation for composite SOFC cathodes*, J. Power Sources, 61, 1996, pp. 173-181.
- <sup>10</sup> C. Kittel, *Introduction to solid state physics*, Wiley, 1971, pp.389-392.
- <sup>11</sup> H. Yokokawa et T. Horita, in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, pp. 123-124.
- <sup>12</sup> J. Mizusaki, N. Mori, H. Takai, Y. Yonemura, H. Minamiue, H. Tagawa, M. Dokiya, H. Inaba, K. Naraya, T. Sasamoto et T. Hashimoto, *Electronic conductivity, Seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$* , Solids State Ionics, 132, 2000, pp. 167-180.
- <sup>13</sup> K. Kendall, N.Q. Minh et S.C. Singhal, in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, pp. 210-216.
- <sup>14</sup> P.W. Li, L. Schaefer, et M.K. Chyu, *A numerical model coupling the heat and gas species transport processes in a tubular SOFC*, J. Heat Transfer, 126, 2004, pp. 219-229.
- <sup>15</sup> J.W. Kim, A.W. Virkar, K.Z. Fung, K. Metha et S.C. Singhal, *Polarization effects in intermediate temperature, anode supported solid oxide fuel cells*, J. Electrochemical Soc., 146(1), 1999, pp. 69-78.
- <sup>16</sup> J. Mougin, F. Bruchon, *Etude du comportement électrochimique en conditions sévères d'empilement SOFC 2<sup>ème</sup> génération*, CR du CEA/DRT/LITEN/DTH/LEV n°236, 2007.
- <sup>17</sup> S.C. Tsang, J.B. Claridge, M.L.H. Green, *Recent advances in the conversion of methane to synthesis gas*, Catalysis Today, 23, 1995, pp. 3-5.
- <sup>18</sup> K. Ahmed, K. Foger, *Kinetics of internal steam reforming of methane on Ni/YSZ based anodes for solid oxide fuel cells*, Catalysis today, 63 (2000) 479-487.
- <sup>19</sup> W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*, J. Power Sources, 87, 2000, 57-63.
- <sup>20</sup> J. Vulliet, *Contribution à l'étude d'une pile à combustible SOFC alimentée en gaz naturel*, Diplôme de Recherche Technologique, INPG, Grenoble, 2004.
- <sup>21</sup> J.H. Koh, Y.S. Yoo, J.W. Park, H.C. Lim, *Carbon deposition and cell performance of Ni-YSZ anode support SOFC with methane fuel*, Solid State Ionics, 149, 2002, pp. 157-166.

- <sup>22</sup> K. Sasaki, M. Uchimura, K. Shiosaki, K. Susuki, K. Watanabe, H. Kusaba, Y. Teraoka, *Multi-fuel capability of solid oxide fuel cells*, in: Proceedings of the Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2004), vol. 3, pp. 1534-1543.
- <sup>23</sup> P. Vernoux, J. Guindet et M. Kleitz, *Gradual internal methane reforming in intermediate temperature solid oxide fuel cells*, J. Electrochemical Soc., 145(10), 1998, pp. 3487-3492.
- <sup>24</sup> J.R. Rostrup-Nielsen, *New aspects of syngas production and use*, Catalysis today, 63, 2000, pp.159-164.
- <sup>25</sup> J. Liu, S.A. Barnett, *Operation of anode supported solid oxide fuel cells on methane and natural gas*, Solids State Ionics, 158, 2003, pp. 11-16.
- <sup>26</sup> A.L. Sauvet, J. Fouletier, *Catalytic properties of new anode materials for solid oxide fuel cells under methane at intermediate temperature*, J. Power Sources, 101, 2001, 259-266.
- <sup>27</sup> T. Caillot, P. G  lin, J. Dailly, G. Gauthier, C. Cayron, J. Laurencin, *Catalytic steam reforming of methane over La<sub>0,8</sub>Sr<sub>0,2</sub>CrO<sub>3</sub> based Ru catalysts*, Catalysis today, 128, 2007, pp. 264-268.
- <sup>28</sup> J. Laurencin et G. Gauthier, *Etude de la chromite de lanthane dop  e au strontium imprégnée d'un catalyseur de vapo-reformage*, NT du CEA/DRT/LITEN/DSEN/LPAC n  017, 2004.
- <sup>29</sup> A. Ovalle, J.C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-Lopez, J.T.S. Irvine, *Mn substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs*, Solid State Ionics, 177, 2006, pp. 1997-2003.
- <sup>30</sup> S. Park, J.M. Vohs et R.J. Gorte, *Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cells*, Nature, 404, 2000, pp. 265-267.
- <sup>31</sup> S. Tao, J.T.S. Irvine, *Synthesis and characterisation of (La<sub>0,75</sub>Sr<sub>0,25</sub>)Cr<sub>0,5</sub>Mn<sub>0,5</sub>O<sub>3</sub> a redox stable, efficient perovskite anode for SOFC*, J. Electrochemical Soc., 151(2), 2004, pp. A252-A259.
- <sup>32</sup> N. Christiansen, J.B. Hansen, H. Holm-Larsen, S. Linderoth, P.H. Larsen, P.V. Hendriksen et A. Hagen, *Solid oxide fuel cell development at Topsoe fuel cell A/S and Risø national laboratory*, in: Proceedings of SOFC 10, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 31-38.
- <sup>33</sup> R. Steinberger-Wilckens, F. Tietz, M.J. Smith, J. Mougins, B. Rietveld, O. Brucheli, J. Van Herle, R. Rosenberg, M. Zahid et P. Holtappels, *Real-SOFC : A joint European effort in understanding SOFC degradation*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 67-76.
- <sup>34</sup> H. Tu, U. Stimming, *Advances, aging mechanisms and lifetime in solid oxide fuel cells*, J. Power Sources, 127, 2004, 284-293.
- <sup>35</sup> Rob J.F. Van Gerwen, in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p. 377.
- <sup>36</sup> D. Larrain, J. Van Herle, D. Favrat, *Simulation of SOFC stack and repeat element including interconnect degradation and anode reoxidation risk*, J. Power Sources, 161, 2006, 392-403.
- <sup>37</sup> H. Yokokawa, N. Sakai, T. Kawada et M. Dokiya, *Thermodynamic analysis on interface between perovskite electrode and YSZ electrolyte*, Solids State Ionics, 40-41, 1990, pp. 398-401.
- <sup>38</sup> Y. Chang Hsiao, J. Robert Selman, *The degradation of SOFC electrodes*, Solids State Ionics, 98, 1997, pp. 33-38.
- <sup>39</sup> S. Taniguchi, M. Kadowaki, H. Kawamura, T. Yasuo, Y. Akiyama, Y. Miyake, T. Saitoh, *Degradation phenomena in the cathode of a solid oxide fuel cell with an alloy separator*, J. Power Sources, 55, 1995, 73-79.
- <sup>40</sup> K. Hilpert, D. Das, M. Miller, D.H. Peck et R. Wei  , *Chromium vaporspecies over solid oxide fuel cell interconnect materials and their potential for degradation processes*, J. Electrochemical Soc., 143(11), 1996, pp. 3642-3647.
- <sup>41</sup> N.H. Menzler, L.G.J. Bert de Haart et D. Sebold, *Charaterization of cathode chromium incorporation under various operationnal conditions*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 245-254.

- <sup>42</sup> Y. Matsuzaki et I. Yasuda, *The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode : Part I. Dependence on temperature, time and impurity concentration*, Solids State Ionics, 132, 2000, pp. 261-269.
- <sup>43</sup> J. Mougín, S. Ravel, E. de Vito et M. Petitjean, *Influence of fuel contaminants on SOFC operation: effect on performance and degradation mechanisms*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 459-468.
- <sup>44</sup> H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirose and Y. Yoda, *Evaluation of residual stresses in a SOFC stack*, J. of Power Sources, 131, 2004, 278-284.
- <sup>45</sup> W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass and R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, J. of Power Sources, 150, 2005, 73-77.
- <sup>46</sup> A. Selçuk, G. Merere and A. Atkinson, *The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells*, J. of Mater. Science, 36, 2001, , 1173-1182.
- <sup>47</sup> A. Selimovic, M. Kemm, T. Torisson et M. Assadi, *Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells*, J. of Power Sources, 145, 2005, 463-469.
- <sup>48</sup> A. Nakajo, C. Stiller, G. Härkegard and O. Bolland, *Modelling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC*, J. of Power Sources, 158, 2006, 287-294.
- <sup>49</sup> W. Becker, J. Wenck, H.M. Wigger et A. Müller, *On the mechanical demands of an SOFC stack under service*, in: Proceedings of the Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2004), vol. 2, pp. 609-616.
- <sup>50</sup> H. Apfel, M. Rzepka, H. Tu et U. Stimming, *Thermal start-up behaviour and thermal management of SOFC's*, J. of Power Sources, 154, 2006, 370-378.
- <sup>51</sup> J. Dueck, S. Benhaddad, C. Brown, O. Grande, J. Kelsall, T. Machacek, J. Nelson, S. Thompson et A. Wood, *Stack testing summary – Versa Power Systems*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 95-104.
- <sup>52</sup> T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen et M. Mogensen, *The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature of SOFCs*, J. of Electrochem. Soc., 152(11), 2005, A2186-A2192.
- <sup>53</sup> D. Waldbillig, A. Wood et D.G. Ivey, *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*, Solids State Ionics, 176, 2005, 847-859.
- <sup>54</sup> M. Cassidy, G. Lindsay et K. Kendall, *The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes*, J. of Power Sources, 61, 1996, 189-192.
- <sup>55</sup> D. Waldbillig, A. Wood et D.G. Ivey, *Electrochemical and microstructural characterization of the redox tolerance of solid oxide fuel cell anodes*, J. of Power Sources, 145, 2005, 206-215.
- <sup>56</sup> B. Liu, Y. Zhang, B. Tu, Y. Don et M. Cheng, *Electrochemical impedance investigation of the redox behaviour of a Ni-YSZ anode*, J. of Power Sources, 165, 2007, 114-119.
- <sup>57</sup> D. Sarantaridis, R.A. Rudkin et A. Atkinson, *On the redox cycling of anode supported SOFCs : mechanical properties and damage mechanisms*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 1491-1499.
- <sup>58</sup> [http://www.hexis.com/downloads/hexis\\_prospekt\\_englisch\\_web0703.pdf](http://www.hexis.com/downloads/hexis_prospekt_englisch_web0703.pdf)
- <sup>59</sup> D. Leguillon, E. Sanchez-Palencia, *Computation of singular solutions in elliptic problems and elasticity*, J. Wiley (New York) and Masson (Paris), 1987.
- <sup>60</sup> B. Morel, J. Laurencin, Y. Bultel et F. Lefebvre-Joud, *Anode-supported SOFC model centred on the direct internal reforming*, J. Electrochem. Soc., 152(7), 2005, pp. A1382-A1389.
- <sup>61</sup> J. Laurencin, F. Lefebvre-Joud et G. Delette, *Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane*, J. Power Sources, 177, 2008, pp. 355-368.
- <sup>62</sup> J. Laurencin, B. Morel, Y. Bultel et F. Lefebvre-Joud, *Thermo-mechanical model of solid oxide fuel cell fed with methane*, Fuel Cells, 6(1), 2006, pp. 64-70.

<sup>63</sup> J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud et M. Dupeux, *A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: case of the planar cell configuration*, J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2008, pp. 1857-1869.

<sup>64</sup> G. Delette, J. Laurencin, M. Dupeux et J.B. Doyer, *Measurement of the fracture energy at the interface between porous cathode and electrolyte in planar solid oxide fuel cells*, Scripta Mater., 59/1, 2008, pp. 31-34.

<sup>65</sup> J. Laurencin, G. Delette et M. Dupeux, *An estimation of ceramic fracture at singularities by a statistical approach*, J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2008, pp. 1-13.

## Chapitre II

### Les outils développés pour l'étude

Ce chapitre est dédié aux différents outils développés pour l'étude. Le premier paragraphe présente les moyens expérimentaux qui ont permis l'étape préalable de validation des modèles. Les principaux résultats des simulations (cf. Chapitres III et IV) ont été également confirmés en les comparant à des données expérimentales. Ces données ont été parfois trouvées dans la littérature scientifique. Néanmoins, lorsque ce ne fut pas le cas, des mesures spécifiques ont été réalisées avec les moyens présentés dans ce chapitre.

Le second paragraphe présente le modèle développé pour décrire le comportement « thermo-électrochimique » de la pile alimentée sous méthane. Le troisième paragraphe est dédié à l'outil numérique, permettant l'étude de la dégradation mécanique des cellules à partir du calcul du champ des contraintes.

Les caractéristiques des matériaux utilisées pour les simulations sont disponibles dans la littérature, excepté pour l'adhérence entre les couches de la cellule. Aucun protocole expérimental n'ayant été développé sur ce type de système, une méthodologie a été mise au point puis appliquée à l'interface cathode/électrolyte. Cette méthodologie fait l'objet du dernier paragraphe de ce chapitre.

#### **1 Adaptation des outils expérimentaux utilisés pour la validation des modèles**

##### **1.1 Introduction**

Ce premier paragraphe a pour objet de présenter les moyens expérimentaux permettant la validation des modèles. Ces moyens ont été également utilisés pour confirmer les résultats de simulation (cf. Chapitres III et IV) :

(i) Le banc de test électrochimique SOLO a permis d'estimer les performances électrochimiques d'une mono-cellule, ainsi que l'élévation de température lorsque la pile débite du courant.

(ii) Le four de traitement thermique FOREST, associé à la mesure de perméabilité des électrolytes, a permis d'étudier la fissuration des électrolytes lors la ré-oxydation des anodes.

## 1.2 Le banc de test électrochimique SOLO

Le banc de test SOLO est dédié aux études électrochimiques de mono-cellules SOFC de géométrie plane et circulaire. On trouvera en référence <sup>1</sup> un descriptif détaillé de ce banc. Deux montages céramiques semblables sont placés dans un four et permettent le test de cellules d'un diamètre de 56 et 120 mm.

Les cellules à anode support ou électrolyte support sont maintenues mécaniquement par une bague en alumine (fig. II.1). L'étanchéité entre la cellule et la bague est assurée par de la pâte de verre. La jonction entre la bague et le reste du montage céramique est réalisée par deux fils d'or, empêchant la fuite des gaz combustibles et comburant dans le four. Les gaz sont introduits en périphérie de cellule puis évacués par le centre du montage. Le collectage du courant est assuré par des grilles d'or. Ces grilles collectrices sont plaquées contre les électrodes par un système de ressort côté anode et poids côté cathode. La cellule peut être alimentée par des combustibles variés ( $H_2$ ,  $CO$ ,  $CH_4$ ), pouvant être humidifiés ou dilués dans de l'argon.

Les mesures de température dans le montage sont pertinentes puisque les compartiments anodiques et cathodiques sont complètement étanches (le gaz combustible ne peut pas brûler au contact de l'air de la cathode ou du four). Le banc a donc été instrumenté par quatre thermocouples. Ils sont placés aux entrées et sorties des compartiments anodiques et cathodiques (fig. II.1) pour estimer le niveau de température dans ces zones du montage.

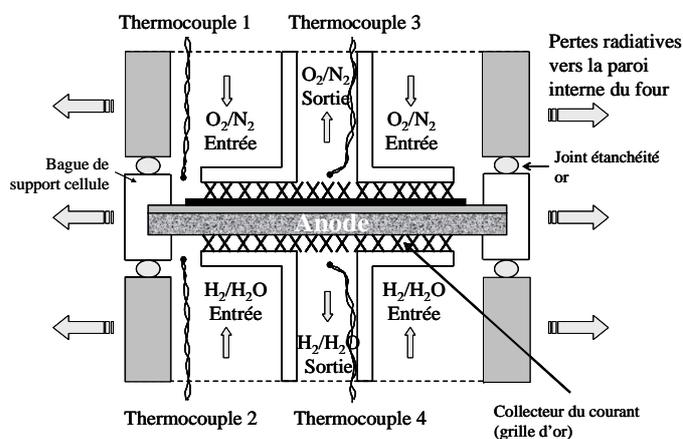


Figure II.1 : Schéma de principe du montage de test électrochimique mono-cellule.

## 1.3 Contrôle de l'étanchéité des électrolytes par mesure de perméabilité

L'étanchéité au gaz d'un électrolyte et par voie de conséquence son éventuelle fissuration peut être contrôlée en mesurant le flux de perméabilité passant au travers de la cellule. Un dispositif permettant de mesurer ce flux à température ambiante a été utilisé<sup>2</sup>. La cellule est serrée entre deux joints en polymère dans un porte-échantillon en acier inoxydable. L'ensemble est ensuite introduit dans un dispositif en plexiglas délimitant deux compartiments de part et d'autre de la cellule (fig. II.2). Chaque compartiment dispose d'une

entrée et sortie de gaz. Une circulation d'hélium est imposée dans la partie amont du montage tandis que le compartiment aval est sous balayage d'azote. Un spectromètre de masse (ASM 120) est branché sur le compartiment aval et permet de mesurer le débit molaire d'hélium traversant l'électrolyte.

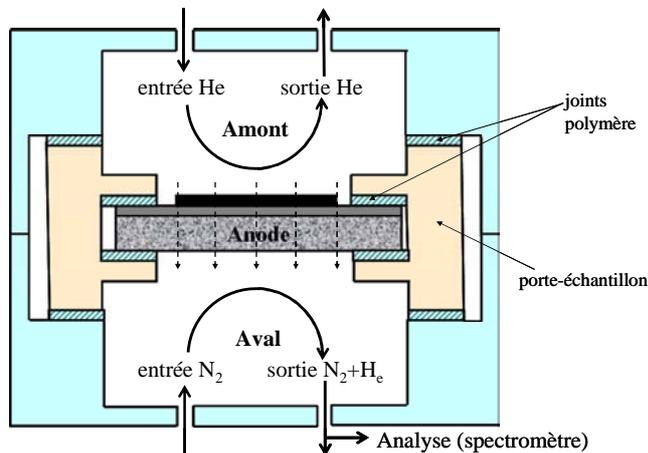


Figure II.2 : Schéma du dispositif de mesure de la perméabilité de l'électrolyte à l'hélium.

#### 1.4 Four de traitement thermique FOREST

Le four de traitement thermique FOREST peut atteindre une température maximale de 1000°C. Il est équipé d'une chambre à atmosphère contrôlée. Les traitements thermiques peuvent être effectués sous un balayage d'air, d'argon hydrogéné ou de gaz neutre. Ce dispositif est donc adapté pour réaliser une réduction et une ré-oxydation contrôlées du cermet anodique.

## 2 Le modèle « thermo-électrochimique » du SRU alimenté directement sous méthane

### 2.1 Introduction : les modèles existants

La difficulté de compréhension et de prévision du fonctionnement d'une SOFC alimentée directement sous méthane tient à l'interaction d'un grand nombre de phénomènes physiques. En effet, pour un fonctionnement en RID, les flux molaires, les flux de chaleur dans la cellule, la vitesse des réactions chimiques et électrochimiques sont couplés au travers du champ de température. La modélisation d'un tel système apparaît donc comme un outil efficace pour corrélérer de manière réaliste l'ensemble de ces processus physiques afin de les analyser, de les contrôler et d'étudier les effets de chacun sur le comportement d'ensemble.

On distingue dans la littérature scientifique les modèles microscopiques de ceux développés à l'échelle du SRU. Dans le premier cas, chaque étape élémentaire des réactions

chimiques et électrochimiques est prise en compte, permettant ainsi d'étudier les étapes limitantes du mécanisme réactionnel. La réduction de l'oxygène à la cathode a par exemple été largement décrite par ce type d'approche<sup>3-8</sup>. Du côté de l'anode, A. Bieberle *et al.*<sup>9</sup> ont modélisé les étapes de l'oxydation électrochimique de l'hydrogène en surface des particules de nickel. Les étapes élémentaires du Reformage Interne Direct (RID) du méthane ont été décrites par Wolfgang G. Bessler *et al.*<sup>10</sup> dans une simulation tenant également compte de la cathode. Les auteurs ont pu ainsi remonter au comportement global de la cellule et établir sa courbe de polarisation dans l'hypothèse d'un fonctionnement isotherme. Ce type d'approche, qui présente un intérêt fondamental indiscutable à l'échelle de la cellule, ne permet pas de décrire les couplages et les effets des écoulements de fluides et de chaleur au sein du SRU. Par ailleurs, un grand nombre d'étapes élémentaires est à prendre en compte dans le modèle, introduisant ainsi des paramètres qui ne sont pas toujours parfaitement connus.

Le changement d'échelle vers une représentation complète du SRU présente l'intérêt de pouvoir calculer l'ensemble des paramètres contrôlant le fonctionnement d'une pile (fractions molaires, vitesses des réactions, champ de température...) et de leurs interactions mutuelles. Outre leur intérêt scientifique, ces types de modèles s'avèrent être également des outils de dimensionnement des piles. Cette approche a été récemment appliquée pour décrire le fonctionnement d'une pile en RID du méthane aussi bien pour la géométrie tubulaire<sup>11-16</sup> que planaire<sup>17-20</sup>. Pour ce faire, la description du transport multi-espèces (*i.e.* CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO et CO<sub>2</sub>) au sein d'une anode poreuse épaisse a été initialement proposée par W. Lehnert *et al.*<sup>17</sup> au travers du *Mean Transport Pore Model* (MPTM). Cette description du transfert de masse repose sur une représentation de la microstructure de l'électrode par sa porosité  $\epsilon$ , son rayon moyen des pores  $\langle r \rangle$  et sa tortuosité  $\tau$ . Cette approche a été étendue par T. Ackmann *et al.*<sup>18</sup> au travers d'une description de la cellule à deux dimensions, et fut ensuite couplée à des modèles incluant une analyse thermique<sup>13,20</sup>.

En configuration tubulaire, D. Sánchez *et al.*<sup>15</sup> ont évalué l'impact sur les performances de la cellule du rayonnement interne entre (i) l'injecteur et la cathode et (ii) l'anode et les gaz combustibles, tandis que Klein *et al.*<sup>16</sup> ont étudié le Reformage Interne Progressif (RIP). En configuration planaire et toujours pour un fonctionnement sous méthane, P. Aguiar *et al.*<sup>19</sup> ont développé un modèle à une dimension décrivant le comportement de la pile pour les états stationnaire et transitoire. Les transferts de chaleur par rayonnement entre l'interconnecteur et les cellules ont été également pris en compte dans ce modèle.

Il est important de souligner que la plupart des modèles développés pour la configuration planaire considèrent seulement une unité de cellule adiabatique au centre du SRU et négligent les possibles échanges de chaleur avec le milieu extérieur. On doit cependant citer les travaux de Y.-P. Chyou *et al.*<sup>21</sup> qui ont calculé – pour un fonctionnement sous hydrogène – le flux de chaleur dissipée vers l'extérieur en tenant compte de l'isolation de l'empilement. D. Larrain *et al.*<sup>22,23</sup> ont également développé un modèle sous hydrogène, dont les conditions limites sont définies par les pertes radiatives de chaleur depuis les bords externes de la pile et par la post-combustion des gaz.

## 2.2 Organisation et principales caractéristiques du modèle développé

Dans ce travail, un modèle « thermo-électrochimique » a été développé pour décrire le fonctionnement en RID du méthane. La géométrie et les matériaux considérés correspondent à ceux du SRU décrit au chapitre précédent (cf § 2.3 chap. I). On remarquera que cette géométrie présente une symétrie de révolution autour de l'axe vertical  $z$ . Par conséquent, une approche à deux dimensions a été adoptée pour sa modélisation en considérant  $z$  comme un axe de révolution. Les réactions de vapo-reformage (1.9), de reformage à sec (1.10) et de gaz à l'eau (1.11) ont été prises en compte. Cependant, les réactions de dépôt de carbone ont pu être négligées, sachant que le rapport eau/méthane introduit à l'anode a été maintenu égal à 1 (cf § 1.3 chap. I). Le transport de masse au travers de l'anode a été classiquement décrit à partir du modèle MPTM. Une attention particulière a été portée aux échanges de chaleur par rayonnement habituellement négligés malgré leur forte influence.

Le modèle a été divisé en un module électrochimique et un module thermique. La partie électrochimique a été programmée en utilisant le logiciel Matlab<sup>24</sup>. Ce module permet de calculer les densités locales de courant, la distribution des fractions molaires aux électrodes, les vitesses et les sources de chaleur associées aux réactions chimiques et électrochimiques. La partie thermique du modèle a été implantée dans le code de calcul Cast3M<sup>25</sup> basé sur la Méthode aux Eléments Finis (MEF) pour la résolution des Equations aux Dérivées Partielles (EDP). Ce module permet le calcul des flux thermiques, du champ de température dans les phases solide et gaz du SRU. Les deux parties du modèle « thermo-électrochimique » ont été connectées l'une à l'autre au travers :

- (1) du champ de température nécessaire pour déterminer les constantes cinétiques des réactions chimiques et électrochimiques.
- (2) des sources de chaleur nécessaires pour simuler le champ de température.
- (3) de l'évolution de la composition des gaz le long de la cellule nécessaire pour calculer les propriétés thermiques des fluides.

## 2.3 Description du module électrochimique

Cette partie du modèle a été initialement développée par B. Morel<sup>20,26</sup> dans le cadre de son travail de doctorat. Elle fut ensuite complétée avec notamment la prise en compte de la cathode et l'amélioration des conditions de convergence à fort taux d'utilisation du combustible.

### 2.3.1 Transport de masse au sein du SRU

#### *a) Ecoulement des gaz le long du canal anodique et cathodique :*

L'évolution des fractions molaires le long des canaux de distribution des gaz (*i.e.* dans la direction radiale  $r$ ) est provoquée par le flux molaire au travers des électrodes (*i.e.* dans la

direction axiale  $z$ ) (fig. II.3). Cette évolution est calculée en écrivant une équation locale de conservation de la matière pour chaque espèce  $i$  du canal anodique ( $i = CH_4, H_2, H_2O, CO, N_2$ ) et cathodique ( $i = O_2, N_2$ ). Pour une tranche de cellule comprise en  $r$  et  $r+dr$ , le bilan s'écrit :

$$\frac{dn_i}{dr} = 2\pi r \gamma_i N_i \quad (2.1)$$

où  $n_i$  est le débit molaire ( $\text{mol.s}^{-1}$ ) radial dans le canal considéré,  $N_i$  le flux ( $\text{mol.cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$ ) entrant ou sortant de l'électrode et  $\gamma_i$  coefficient valant -1 pour les réactifs et +1 pour les espèces produites.

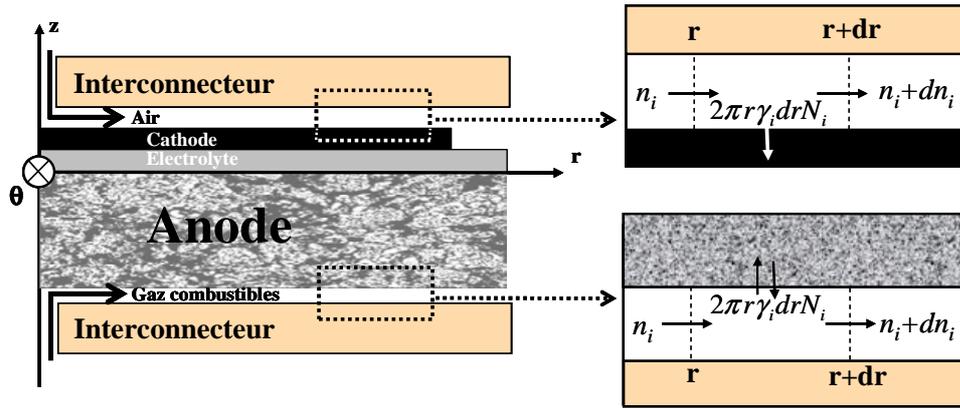


Figure II.3 : Schéma de principe des bilans matière écrits dans les canaux d'écoulements gaz du SRU (cas d'une anode support).

b) Transport de masse au sein de l'anode poreuse :

Pour chaque tranche radiale de cellule comprise en  $r$  et  $r+dr$ , le transport de matière au travers de l'anode poreuse a été supposé unidirectionnel depuis le canal gaz vers l'interface avec l'électrolyte (soit selon l'axe  $z$ ). D'après les résultats établis par T. Ackman *et al.*<sup>18</sup>, le flux de matière induit par le gradient de pression (loi de Darcy) au travers de l'électrode peut être négligé. Le transport des espèces dans l'anode a donc été réduit dans le modèle à une combinaison d'une diffusion de type Stefan-Maxwell et Knudsen :

$$\sum_{j=1, j \neq i}^n \frac{(x_j N_i - x_i N_j)}{D_{i,j}^{eff}} + \frac{N_i}{D_{i,K}^{eff}} = -\frac{P}{RT} \frac{dx_i}{dz} \quad (2.2)$$

où  $N_{i,j}$  correspond au flux molaire dans l'anode selon l'axe  $z$  des espèces  $i$  ou  $j$ ,  $x_{i,j}$  les fractions molaires,  $P$  la pression,  $T$  la température et  $R$  la constante des gaz parfaits. Les coefficients effectifs de diffusion moléculaire  $D_{i,j}^{eff}$  et de Knudsen  $D_{i,K}^{eff}$  ont été calculés selon les expressions établies par B. Todd et J.B. Young<sup>27</sup> en fonction des paramètres microstructuraux de l'anode (porosité  $\varepsilon$ , rayon moyen des pores  $\langle r \rangle$  et tortuosité  $\tau$ ). En plus de la description de la diffusion au sein de l'anode par l'équation (2.2), chaque composant doit vérifier l'équation locale de conservation de la matière. En régime stationnaire et selon l'axe  $z$ , on obtient :

$$-\frac{dN_i}{dz} + r_i = 0 \quad (2.3)$$

Les termes  $r_i$  représentent la vitesse d'apparition et de disparition de chaque espèce  $i$  par unité de volume du cermet anodique. Ils correspondent donc à une combinaison linéaire des vitesses des réactions chimiques de vapo-reformage  $v_1$ , de reformage à sec  $v_2$  et de gaz à l'eau  $v_3$ . Comme préconisé par W. Lehnert *et al.*<sup>17</sup>, une approche « académique » a été retenue pour l'expression de ces vitesses :

$$v_I = k_I \prod P_i^{\gamma_i} (\text{réactifs}) - k_{-I} \prod P_j^{\gamma_j} (\text{produits})$$

$$\text{avec } K_{e,I} = \frac{k_I}{k_{-I}} \quad ; \quad I = 1, 2, 3 \quad ; \quad P^0 = 1 \text{ atm} \quad (2.4)$$

où  $P_{i/j}$  sont les pressions partielles,  $\gamma_{i/j}$  les coefficients stoechiométriques de la réaction considérée et  $K_e$  sa constante d'équilibre. Les constantes cinétiques  $k_I$  ont été exprimées en fonction de la température selon une loi classique d'Arrhenius dépendant d'une énergie d'activation  $E_a$  et d'un facteur d'orientation  $k_0$  :

$$k_I = k_{0,I} e^{\frac{E_{a,I}}{RT}} \quad \text{avec } I = 1, 2, 3 \quad (2.5)$$

Les valeurs des paramètres  $E_a$  et  $k_0$  sont disponibles pour les trois réactions chimiques envisagées<sup>28</sup>. Elles sont données pour un catalyseur de nickel en ce qui concerne les réactions de vapo-reformage et de reformage à sec qui sont supposées se dérouler en surface des pores du cermet. La réaction de gaz à l'eau est supposée prendre place dans la phase gaz de l'anode poreuse (fig. II.4). Les vitesses d'apparition et de disparition des espèces  $r_i$  s'expriment donc en fonction des vitesses des réactions chimiques, de la porosité  $\varepsilon$  et de la surface spécifique  $3\varepsilon/\langle r \rangle$  :

$$r_{CH_4} = -\left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)(v_1 + v_2) \quad ; \quad r_{H_2O} = -\left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)v_1 - \varepsilon v_3 \quad ; \quad r_{CO_2} = -\left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)v_2 + \varepsilon v_3 \quad ;$$

$$r_{CO} = \left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)v_1 + \left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)(2v_2) - \varepsilon v_3 \quad ; \quad r_{H_2} = \left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)(3v_1) + \left(\frac{3\varepsilon}{\langle r \rangle}\right)(2v_2) + \varepsilon v_3 \quad (2.6)$$

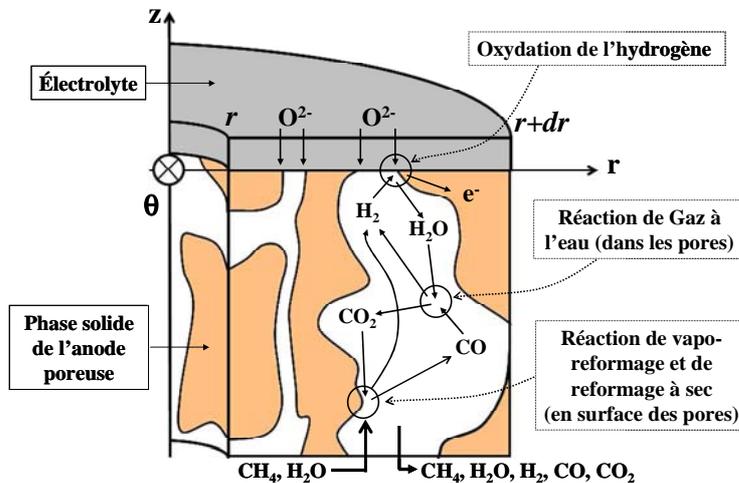


Figure II.4 : Localisation dans l'anode des réactions chimiques de reformage et de gaz à l'eau. L'oxydation de l' $H_2$  est supposée prendre place à l'interface anode/électrolyte.

La condition limite pour le calcul du transport des espèces est donnée par la consommation des espèces électro-actives à l'interface anode/électrolyte. Seule l'oxydation électrochimique de l'hydrogène a été prise en compte dans la loi de Faraday :

$$N_{H_2} = \frac{i}{2F} \quad (z = 0) \quad (2.7)$$

où  $i$  est la densité locale de courant,  $F$  la constante de Faraday et  $N_{H_2}$  le flux molaire d'hydrogène arrivant à l'interface anode/électrolyte. On notera que l'oxydation électrochimique du CO a été négligée. Cette hypothèse reste valide si et seulement si une large quantité de CO est convertie en CO<sub>2</sub> et H<sub>2</sub> au travers de la réaction de gaz à l'eau. Cette réaction étant cinétiquement rapide (cf. Annexe 2), il conviendra de vérifier qu'elle reste suffisamment décalée dans le sens de production des espèces H<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub>.

*c) Transport de masse au sein de la cathode poreuse :*

Pour chaque tranche radiale de cellule comprise en  $r$  et  $r+dr$ , la fraction molaire d'oxygène présent à l'interface cathode/électrolyte peut-être déterminée analytiquement en fonction du courant débité par la pile. La diffusion de cette espèce au travers de l'électrode poreuse s'exprime pour le mélange oxygène/azote par<sup>30</sup> :

$$N_{O_2}(z) = -\frac{D_{O_2}^{eff} P_t}{RT} \frac{dx_{O_2}}{dz} + x_{O_2} N_{O_2}(z) \quad (2.8)$$

où  $D_{O_2}^{eff}$  est le coefficient de diffusion effectif de l'oxygène de l'air dans la cathode poreuse. Il s'exprime en fonction du paramètre microstructural  $\varepsilon/\tau$  et des coefficients de diffusion de Knudsen  $D_{O_2}^K$  et de collision entre les molécules d'oxygène et d'azote  $D_{O_2-N_2}^{O_2-N_2}$  19,27,30 :

$$D_{O_2}^{eff} = \frac{\varepsilon}{\tau} D_{O_2} \quad avec \quad \frac{1}{D_{O_2}} = \frac{1}{D_{O_2-N_2}^{O_2-N_2}} + \frac{1}{D_{O_2}^K} \quad (2.9)$$

La loi de Faraday appliquée à la réduction de l'oxygène à l'interface cathode/électrolyte s'exprime en fonction de la densité locale de courant  $i$  :

$$N_{O_2} = \frac{i}{4F} \quad (z = \text{épaisseur électrolyte}) \quad (2.10)$$

La combinaison des équations (2.8) et (2.10) permet d'aboutir à une équation différentielle du premier ordre qui, après intégration sur l'épaisseur  $\delta$  de la cathode, donne la fraction molaire d'oxygène à l'interface cathode/électrolyte  $x_{O_2}^{int}$  en fonction du courant  $i$  et de la fraction molaire d'oxygène dans le canal d'écoulement de l'air  $x_{O_2}^{canal}$  :

$$x_{O_2}^{int} = 1 + (x_{O_2}^{canal} - 1) \exp \frac{RTi\delta}{4FP_t D_{O_2}^{eff}} \quad (2.11)$$

## 2.3.2 Aspect électrochimique : expression des surtensions de la cellule

La tension de cellule  $U_{cell}$  est fixée et supposée homogène sur toute la surface active des électrodes. La densité locale de courant dans la tranche de cellule comprise entre  $r$  et  $r+dr$  est alors calculée en vérifiant l'équation (2.12). Cette relation est une simplification de la loi générale de Butler-Volmer sous la forme d'une combinaison linéaire des surtensions :

$$U_{cell} = E_{i=0} - (R_{ohm})i - (\eta_{conc,a} + \eta_{conc,c} + \eta_{act}) = f(i) \quad (2.12)$$

où  $E_{i=0}$  est la tension en circuit ouvert correspondant à l'équation de Nernst (1.8) et  $\eta_{conc}$  les surtensions de concentrations anodiques (pour l'indice  $a$ ) et cathodique (pour indice  $c$ ). Le terme  $R_{ohm}$  correspond aux résistances purement ohmiques incluant la résistance ionique de l'électrolyte  $R_e$  et la résistance de contact  $R_c$  entre les électrodes et l'interconnecteur. Le terme  $\eta_{act}$  représente les surtensions d'activation déterminées à partir de l'équation générale de Butler-Volmer pour  $i$  tendant vers zéro:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{F} \operatorname{arcsinh}\left(\frac{i}{2i_0}\right) \quad (2.13)$$

où  $i_0$  est la densité de courant d'échange de la cellule.

Les surtensions de concentration sont induites par la différence de fractions molaires des espèces électro-actives au voisinage des sites électro-catalytiques entre le circuit ouvert  $i=0$  et lorsque la pile débite un courant  $i \neq 0$ . En considérant que ces sites, représentés par les lignes de TPBs, se réduisent aux interfaces électrodes/électrolyte, les surtensions de concentration anodique  $\eta_{conc,a}$  et cathodique  $\eta_{conc,c}$  ont été exprimées dans le modèle par les équations (2.14) et (2.15) dans lesquelles les activités sont exprimées en pressions partielles (pour  $P^0=1$  atm) :

$$\eta_{conc,a} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2O}^{int\_anode/électrolyte, i \neq 0} P_{H_2}^{int\_anode/électrolyte, i=0}}{P_{H_2}^{int\_anode/électrolyte, i \neq 0} P_{H_2O}^{int\_anode/électrolyte, i=0}} \quad (2.14)$$

$$\eta_{conc,c} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{int\_cathode/électrolyte, i=0}}{P_{O_2}^{int\_cathode/électrolyte, i \neq 0}} \quad (2.15)$$

où  $P_j^{int\_électrode/électrolyte}$  est la pression partielle de l'espèce  $j$  prise à l'interface entre l'électrode et l'électrolyte en circuit ouvert ( $i=0$ ) ou sous courant ( $i \neq 0$ ). L'hypothèse de localisation des réactions électrochimiques aux interfaces géométriques de la cellule n'est vérifiée que pour des électrodes suffisamment épaisses. En effet, il a été montré par de nombreux auteurs<sup>3,29,30</sup> que la zone de réaction s'étend sur une épaisseur limitée dans l'électrode, estimée à  $\sim 10$   $\mu\text{m}$ .

### 2.3.3 Organisation du module électrochimique

Dans ce module, le SRU est divisé en  $N$  mailles radiales. Ce maillage permet de décrire l'écoulement des fluides dans les canaux de distribution des gaz anodique et cathodique. Pour chacune des mailles, la densité locale de courant  $i$  est calculée en tenant compte du transfert de masse à l'anode et la cathode afin de déterminer les surtensions d'activation et de concentration locales. L'organigramme de la figure II.5 synthétise la structure du programme.

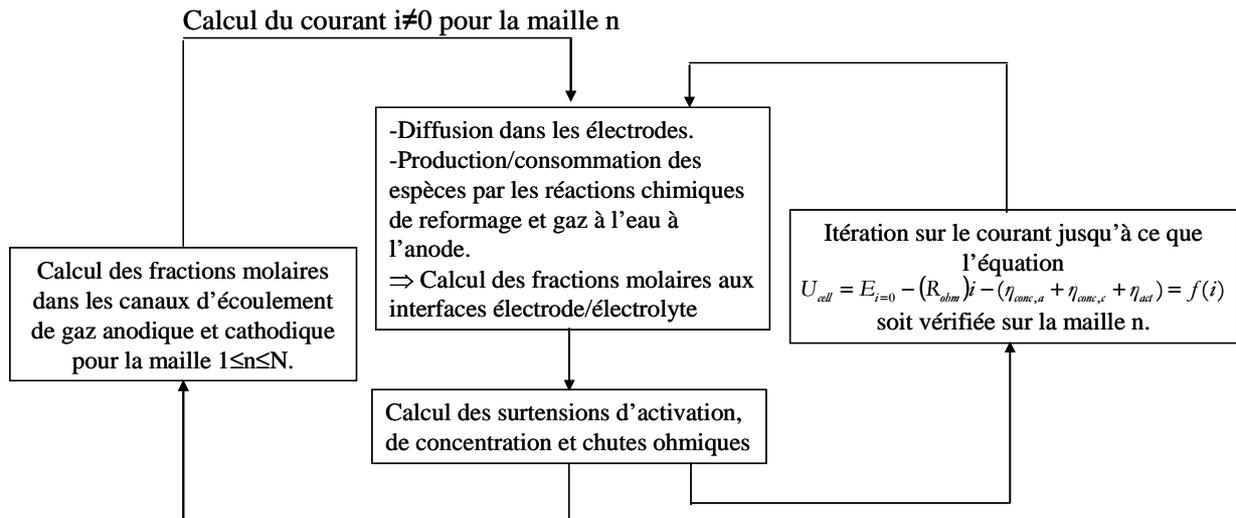


Figure II.5 : Organigramme du module électrochimique simulant la réponse du SRU à une tension imposée  $U$  (ce calcul nécessite une première étape à courant nul pour déterminer la tension à l'abandon  $E_{i=0}$ ).

## 2.4 Description du module thermique

### 2.4.1 Définition des conditions limites

Les surfaces reliant les SRUs les uns aux autres, c'est-à-dire les surfaces libres hautes et basses du SRU schématisé en figure II.6, ont été considérées comme adiabatiques. Cette hypothèse n'est rigoureusement valide que pour la région centrale de l'empilement où le flux de chaleur perpendiculaire aux cellules peut être négligé. Les gaz introduits au centre du SRU sont supposés avoir une température contrôlée de  $800^{\circ}\text{C}$ . La température de l'enveloppe entourant l'empilement a elle-même été fixée à  $800^{\circ}\text{C}$ . Cette dernière hypothèse est représentative d'une pile placée dans un four ou directement au sein du cœur de chauffe d'une chaudière.

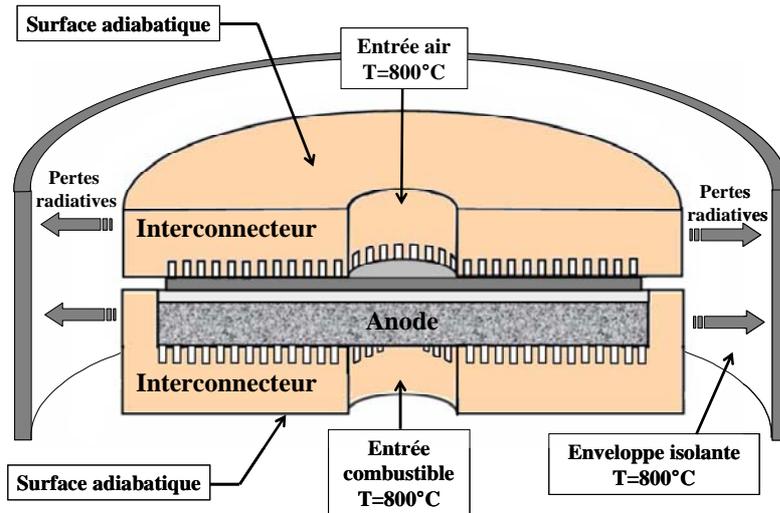


Figure II.6 : Les conditions limites du modèle thermique.

### 2.4.2 Bilan énergétique pour les fluides du SRU

a) *Écoulement des gaz dans les canaux de distribution anodique et cathodique (selon la direction radiale  $r$ ) :*

Le changement de composition chimique des combustibles et comburants le long des canaux de distribution des gaz du SRU entraîne une modification de leurs propriétés thermo-hydrauliques. Cette évolution a été prise en compte dans le modèle : les capacités calorifiques molaires  $C_p$ , conductivités thermiques  $\lambda$ , et viscosités dynamiques  $\eta$  ont été calculées pour chaque espèce chimique selon sa position radiale  $r$  dans le canal d'écoulement. Les régressions polynomiales établies par B. Todd et J.B. Young<sup>27</sup> ont été utilisées pour calculer ces propriétés.

Quels que soient les débits de gaz envisagés dans cette étude, il a été montré qu'un régime laminaire règne dans l'ensemble des canaux du dispositif. En effet, le calcul des nombres de Reynolds  $R_e$  montre qu'ils restent toujours très inférieurs à 1000 :

$$R_e = \frac{\rho v D_H}{\eta} \quad \text{avec} \quad D_H = 4x \frac{\text{section de passage}}{\text{périmètre mouillé}} \quad (2.16)$$

où  $\rho$  et  $v$  sont respectivement les masses volumiques et vitesses des fluides considérés. Le terme  $D_H$  correspond au diamètre hydraulique du canal. Par ailleurs, Damn et *al.*<sup>31</sup> et D. Sánchez *et al.*<sup>15</sup> ont montré que les propriétés de semi-transparence des gaz combustibles et comburants sont négligeables. Par conséquent, les échanges de chaleur par rayonnement entre les fluides et les phases solides n'ont pas été pris en compte dans le modèle. Finalement, l'écoulement forcé des fluides dans les canaux de distribution des gaz se réduit à un bilan énergétique tenant compte des échanges de chaleur convectifs. Pour une tranche de canal comprise entre  $r$  et  $r+dr$ , on obtient le bilan suivant :

$$\sum_i n_i(r) C_p^i(r) \frac{\partial T_{fuel}}{\partial r} dr = h_{fuel}(r) dS \{T_s(r) - T_{fuel}(r)\} \quad (i = H_2, H_2O, CO, CO_2, CH_4) \quad (2.17)$$

$$\sum_i n_i(r) C_p^i(r) \frac{\partial T_{air}}{\partial r} dr = h_{air}(r) dS \{T_s(r) - T_{air}(r)\} \quad (i = O_2, N_2) \quad (2.18)$$

où  $n_i$  représente le débit molaire et  $C_p^i$  la capacité calorifique pour chaque espèce chimique  $i$ . Les termes  $T_{air}$  et  $T_{fuel}$  correspondent respectivement à la température du comburant et combustible tandis que  $T_s$  représente la température de surface de la phase solide en contact avec le fluide sur une surface d'échange  $dS$ . Ce dernier terme tient compte de la surface supplémentaire induite par la présence des picots usinés sur la surface des interconnecteurs afin d'assurer le collectage du courant. Les coefficients d'échanges thermiques  $h_{air}$  et  $h_{fuel}$  correspondant respectivement aux compartiments cathodique et anodique ont été calculés à partir du nombre de Nusselt  $Nu$  :

$$h_{air / fuel} = \frac{Nu \lambda_{air / fuel}}{D_H} \quad (2.19)$$

Le Nombre de Nusselt tend vers une valeur asymptotique puisqu'un écoulement laminaire règne dans les canaux du SRU. En vue d'une application SOFC, Y.-P. Chyou *et al.*<sup>21</sup> ont démontré que ce nombre est égal à 5,38 pour un écoulement laminaire confiné entre deux plaques (en considérant une des deux faces adiabatique). Cette dernière valeur a donc été retenue dans le cadre du présent modèle pour calculer les coefficients d'échanges thermiques.

Il est important de souligner que, du côté de l'anode, le coefficient d'échange est fortement dépendant de la position radiale dans le canal (fig. II.7a). En effet, le processus du RID transforme le méthane et la vapeur d'eau introduits à l'anode en un mélange riche en hydrogène qui sera ensuite oxydé électrochimiquement. Comme ce composant présente une conductivité thermique bien plus forte que les autres espèces du gaz combustible, le coefficient d'échange à l'anode est fortement dépendant de la teneur en hydrogène produit et consommé le long de la cellule. Les termes  $\sum_i n_i C_p^i$  sont également modifiés par les changements de composition dus aux réactions électrochimiques et chimiques (fig. II.7b). Par conséquent, ces évolutions des termes  $h$  et  $\sum_i n_i C_p^i$  ont été pris en compte dans la modélisation du RID.

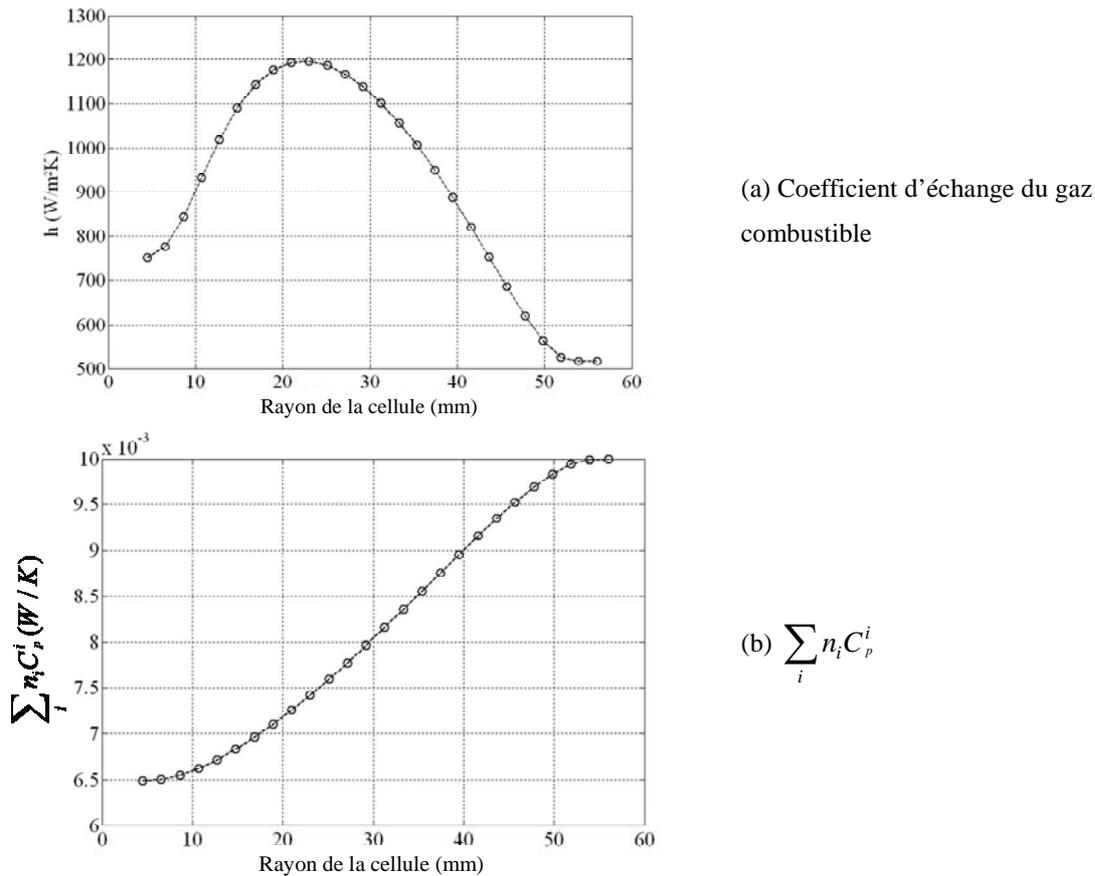


Figure II.7 : Evolution du coefficient de transfert thermique et des termes  $\sum_i n_i C_p^i$  du gaz combustible tracés en fonction de la position radiale  $r$  dans le SRU ( $n_{CH_4}=5,507 \times 10^{-5}$  mol/s,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $U_{cell}=600$ mV).

*b) Ecoulement des gaz dans les compartiments d'entrée anodique et cathodique du SRU (selon la direction radiale  $z$ ) :*

Un bilan énergétique équivalent aux équations (2.17) et (2.18) a été utilisé pour décrire l'écoulement des fluides au sein des deux compartiments d'entrée au centre du SRU. Les coefficients d'échanges thermiques anodique et cathodique associés à ces deux compartiments d'entrée ont été calculés à partir d'un nombre de Nusselt asymptotique égal à 3,6 : cette valeur est en effet classiquement utilisée pour les SOFCs et correspond à celle d'un écoulement laminaire dans une section tubulaire ou quadratique confinée<sup>15,21</sup>. Ces deux bilans énergétiques utilisent comme condition limite la température d'entrée des gaz du SRU (800°C) et permettent de calculer la température d'entrée des fluides introduits dans les canaux de distribution des gaz (entre les électrodes et plaques d'interconnection : cf § précédent).

### 2.4.3 Bilan énergétique pour les solides du SRU

L'équation bilan pour calculer le champ de température régnant dans les phases solides du SRU a été écrite en tenant compte des transferts de chaleur par conduction, convection et

rayonnement. Pour un élément de volume solide  $dV$  en contact avec un gaz sur une surface  $dS$ , le bilan énergétique s'exprime de la manière suivante :

$$\underbrace{\lambda \{ \text{div}(\text{grad}(T)) \}}_{\text{(conduction)}} dV + \underbrace{d\dot{Q}}_{\text{(termes sources)}} = \underbrace{h_{\text{gaz}} dS \{ T_s - T_{\text{gaz}} \}}_{\text{(convection)}} + \underbrace{d\dot{\phi}_{\text{rad}}}_{\text{(rayonnement)}} \quad (2.20)$$

Cette équation signifie que les termes de conduction et production (ou consommation) de chaleur dans le solide sont égaux aux échanges de chaleur par convection et rayonnement :

*a) Conduction* : Le premier terme de cette équation  $\lambda \{ \text{div}(\text{grad}(T)) \} dV$  décrit le transport de chaleur par conduction dans les phases solides. Le paramètre  $\lambda$  représente la conductivité thermique associée à l'élément de volume  $dV$ . Il est important de noter que l'anode et la cathode poreuse ont été modélisées comme des milieux homogènes dans lesquels seule la conduction est prise en compte. En effet, T. Ackmann *et al.*<sup>18</sup> ont montré que le nombre de Peclet  $P_e$ , représentant la part de convection par rapport à la conduction, reste toujours très inférieur à l'unité dans les électrodes SOFCs. Ce résultat indique que le transport de chaleur par convection reste toujours négligeable devant la conduction. Les conductivités thermiques effectives de la cathode et de l'anode ont ainsi pu être déterminées en considérant une simple loi des mélanges entre les conductivités des phases gazeuses et solide.

*b) Termes sources* : Le second terme  $d\dot{Q}$  de l'équation (2.20) correspond aux sources de chaleur endothermiques ou exothermiques liées aux réactions chimiques et électrochimiques. Il est la somme de deux contributions notées  $d\dot{q}_{\text{ox}}$  et  $d\dot{q}_{\text{ref}}$  :

- La première contribution est causée par la génération de chaleur lors du processus électrochimique d'oxydation de l'hydrogène :

$$d\dot{q}_{\text{ox}} = \left\{ \frac{i(r)}{2F} \Delta H_{H_2,0} + i(r) U_{\text{cell}} \right\} dS \quad (2.21)$$

En considérant l'équation (2.12), on aboutit à :

$$d\dot{q}_{\text{ox}} = \left[ \frac{i(r)}{2F} \Delta H_{H_2,0} + E_{i=0} i(r) - R_e i^2(r) - R_c i^2(r) - (\eta_{\text{conc},a} + \eta_{\text{conc},c} + \eta_{\text{act}}) i(r) \right] dS \quad (2.22)$$

Les sources de chaleur liées aux résistances de collectage du courant dans le SRU (*i.e.*  $-R_c i^2$ ) ont été localisées aux interfaces entre l'interconnecteur et les électrodes. Les termes liés à la résistance ionique de la zircone yttrée (*i.e.*  $-R_e i^2$ ) ont été localisés dans le volume de l'électrolyte. On peut penser que les autres sources de chaleurs (*i.e.*  $\frac{i}{2F} \Delta H_{H_2,0} + E_{i=0} i - (\eta_{\text{conc},a} + \eta_{\text{conc},c} + \eta_{\text{act}}) i$ ) interviennent aux interfaces électrochimiques. Néanmoins, les contributions de l'anode et la cathode sont difficiles à séparer puisque il faudrait connaître l'enthalpie des électrons échangés lors du processus électrochimique pour dissocier le terme  $\Delta H_{H_2,0}$ . Par conséquent, dans le modèle, ces sources de chaleur ont été « délocalisées » au sein de l'électrolyte.

• La seconde contribution  $d\dot{q}_{ref}$  est due aux sources de chaleurs des réactions chimiques endothermiques de reformage (1.9) et (1.10) et exothermique de gaz à l'eau (1.11). Ces termes ont été placés dans le volume de l'anode. Ils s'expriment en fonction des vitesses des réactions  $v_l$  données par les équations (2.4) :

$$d\dot{q}_{ref} = \left\{ \sum_{i=1}^{i=3} v_i(r, z) \Delta H_i \right\} dV \quad (2.23)$$

c) *Convection* : Le terme de convection correspond à celui des équations (2.17) et (2.18) décrit au paragraphe précédent.

d) *Rayonnement* : Le dernier terme  $d\dot{\phi}_{rad}$  de l'équation (2.20) est relié aux transferts de chaleur par rayonnement. Il a été divisé en deux contributions :

• La première contribution  $d\dot{\phi}_1$  correspond aux échanges de chaleur entre la surface libre de chaque électrode et la surface libre en vis-à-vis de la plaque d'interconnection. Ce flux a été calculé dans le modèle en considérant l'expression entre deux plaques infinies parallèles :

$$d\dot{\phi}_1 = \left\{ \frac{\sigma \varepsilon_{anode/cathode} \varepsilon_{interconnect}}{1 - (1 - \varepsilon_{anode/cathode})(1 - \varepsilon_{interconnect})} (T_{anode/cathode}^4 - T_{interconnect}^4) \right\} dS \quad (2.24)$$

où  $\varepsilon$  représente l'émissivité des matériaux (pour l'anode, la cathode et l'interconnecteur) et  $\sigma$  la constante de Stefan-Boltzmann.

• La seconde contribution  $d\dot{\phi}_2$  correspond à un flux de chaleur lié aux pertes radiatives. Ce flux s'écoule des surfaces externes du SRU vers l'enveloppe entourant la pile (fig. II.4) :

$$d\dot{\phi}_2 = \left\{ \sigma \varepsilon_{interconnect} (T_s^4 - T_{isolation}^4) \right\} dS \quad (2.25)$$

où  $T_s$  est la température en surface libre du SRU et  $T_{isolation}$  la température de l'enveloppe fixée dans cette étude à 800°C.

#### 2.4.4 Organisation du module thermique

La figure II.8 représente l'organigramme des différentes étapes du programme. Après la création du maillage, le calcul des paramètres thermiques et la définition des modèles utilisés, on crée les flux de chargements pour la phase solide. Ces flux correspondent à la somme des termes sources et des flux thermiques dépendant de la température des fluides. La résolution sur l'ensemble de la structure solide est faite par la Méthode des Eléments Finis (MEF). A partir des températures de solide calculées, les bilans convectifs le long des compartiments d'entrée puis des canaux de distribution des gaz sont effectués. Ils permettent de déterminer

par la Méthode des Différences Finies (MDF) les nouvelles températures de gaz combustible et comburant. Ces températures de fluide sont alors employées pour calculer un nouveau chargement thermique. Le bouclage est ainsi mené sur plusieurs itérations jusqu'à convergence du calcul.

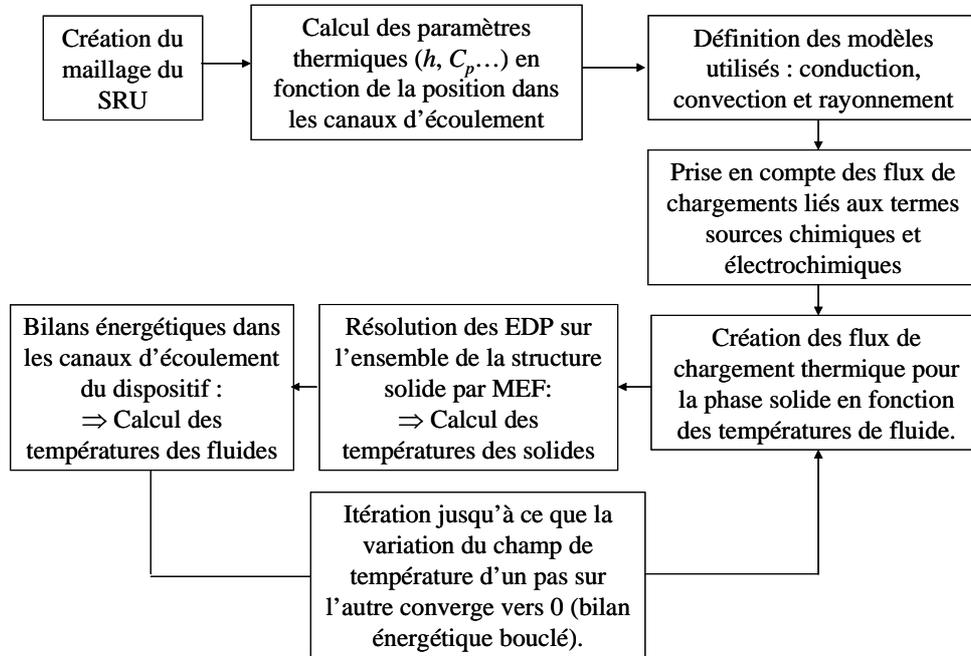


Figure II.8 : Organigramme général du module thermique

## 2.5 Bilan du modèle « thermo-électrochimique » et éléments de validation expérimentale

Un modèle basé sur des lois physiques classiques a été développé pour rendre compte du comportement thermique et électrochimique d'un SRU alimenté par du méthane. Ce modèle permet d'établir la courbe de polarisation de la pile ainsi que les fractions molaires locales dans les électrodes. Sur le plan thermique, il permet de calculer le champ de température et les gradients thermiques dans le SRU, ainsi que les échanges de chaleur avec le milieu extérieur. Il est donc possible d'établir les grandeurs caractéristiques du fonctionnement du SRU permettant d'analyser ses performances (puissance, taux d'utilisation, rendement électrique et régime thermique).

Les phénomènes transitoires au démarrage et à l'arrêt du système n'ayant pas été pris en compte, le domaine d'application du modèle est restreint à un fonctionnement stationnaire de la pile. De plus, les cinétiques de réactions de dépôt de carbone n'étant pas établies, le modèle n'est rigoureusement valide que dans les conditions thermodynamiques où les réactions de craquage du méthane (1.12) et de Boudouard (1.13) ne sont pas possibles.

Les paramètres introduits dans le modèle possèdent tous une signification physique. Les tableaux A2-1 et A2-2 de l'annexe 2 rassemblent les données utilisées pour effectuer les simulations. Ces données proviennent de la littérature scientifique, et correspondent à des mesures expérimentales effectuées sur les matériaux de référence (*i.e.* Ni-8YSZ//8YSZ//LSM). On notera que les paramètres microstructuraux sont typiques d'une cellule SOFC standard. La valeur donnée pour l'émissivité des plaques d'interconnection n'a pas été référencée. En effet, comme mentionné par D. Larrain *et al.*<sup>22</sup>, ce paramètre dépend fortement de l'état d'oxydation du métal et peut varier entre 0,4 et 0,9. La valeur de 0,7 retenue pour cette étude correspond cependant à une valeur raisonnable pour un Inconel chauffé à 800°C sous air<sup>32</sup>.

Une étape de validation du modèle a été effectuée. Pour ce faire, le modèle a été adapté pour décrire le comportement du banc de test électrochimique SOLO. Ces adaptations ont tenu compte de l'écoulement des gaz spécifique à ce banc. Par ailleurs, on notera que ce montage présente les mêmes conditions aux limites qu'un empilement placé au sein d'une chaudière : la chaleur dégagée par la cellule en fonctionnement peut être évacuée par rayonnement vers les parois internes du four.

Une cellule commerciale constituée par les matériaux standard (Ni-YSZ//YSZ//LSM) a été testée sous hydrogène humidifié à 3%. L'essai a été réalisé avec une température du four réglée à 800°C. La courbe de polarisation obtenue est présentée en figure II.9. En adaptant la résistance de collectage du courant non optimisée de ce banc à 0,8  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ , le modèle permet de bien simuler la courbe de polarisation expérimentale. Ce résultat indique que les hypothèses du module électrochimique sont suffisamment pertinentes pour reproduire correctement la réponse électrochimique d'une cellule SOFC.

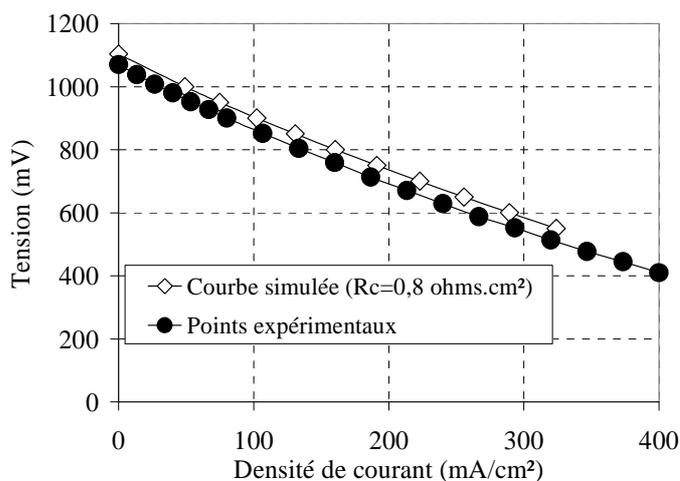


Figure II.9 : Comparaison entre la courbe expérimentale et celle simulée dans les mêmes conditions en prenant  $R_c=0,8 \Omega \text{ cm}^2$  (surface active de  $75 \text{ cm}^2$ ,  $n_{H_2}=6,0 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$ ,  $n_{H_2O}=1,85 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ ,  $\mathcal{R}_{air} = 2,4$ ,  $T_{four}=800^\circ\text{C}$ )

Les températures en entrée et sortie de cellule des gaz combustible et comburant ont été également mesurées en fonction du courant débité par la pile. Les points obtenus ont été comparés aux résultats des simulations (fig. II.10). Les évolutions de température sont respectées que ce soit (i) le long des canaux d'écoulement ou (ii) en fonction du courant débité. De plus, on observe une faible différence entre les températures mesurées et celles simulées. Ces résultats permettent là encore une validation des hypothèses du module thermique.

L'étude du comportement électrochimique des cellules alimentées par un mélange combustible de  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CO}_2$  a été menée par K. Girona dans le cadre de son travail de doctorat. Cette étude<sup>28</sup> a permis de valider les constantes cinétiques des réactions de vapo-reformage et de reformage à sec introduites dans le modèle.

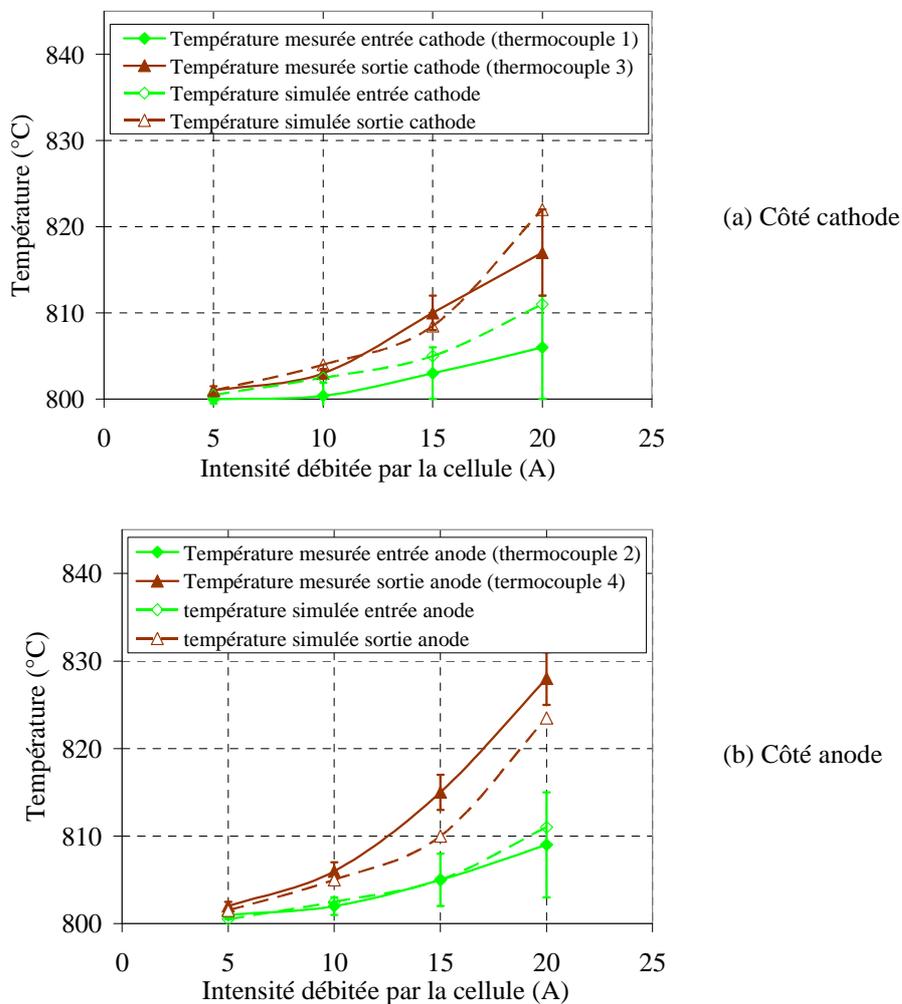


Figure II.10 : Evolution de la température en entrée/sortie cathode et anode en fonction de l'intensité débitée par la cellule. Comparaison entre les mesures des thermocouples et celles simulées dans les mêmes conditions (surface active de  $75 \text{ cm}^2$ ,  $n_{\text{H}_2}=6,0 \times 10^{-4} \text{ mol/s}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}=1,85 \times 10^{-5} \text{ mol/s}$ ,  $\mathfrak{R}_{\text{air}} = 2,4$ ,  $T_{\text{four}}=800^\circ\text{C}$ ).

### 3 Le modèle mécanique : calcul des contraintes internes et estimation de la dégradation des cellules

#### 3.1 Introduction

Les cellules SOFCs sont des structures céramiques fragiles soumises à des chargements mécaniques dont les origines sont diverses. L'étape de mise en forme des cellules induit des contraintes résiduelles à température ambiante. Par ailleurs, des contraintes peuvent apparaître en fonctionnement. Elles sont alors dues à un chargement extérieur provoqué par le bridage des cellules placées dans l'empilement. Le gradient thermique généré par les réactions électrochimiques, voire chimiques pour le reformage interne, est également susceptible de modifier substantiellement cet état de contrainte. Enfin, lors d'un arrêt accidentel ou non d'alimentation des gaz combustibles, l'entrée d'air dans le compartiment anodique de la pile induit une ré-oxydation plus ou moins totale de l'anode. Cette ré-oxydation conduit à un fort chargement mécanique des cellules.

Le modèle mécanique a été développé pour étudier l'ensemble de ces phénomènes. Il a été divisé en deux modules implémentés dans le code Cast3M<sup>25</sup>. Le premier module permet de déterminer les différents types de contraintes internes des cellules à anode ou électrolyte support. Le chargement mécanique externe des cellules n'a cependant pas été pris en compte. En d'autres termes, les calculs ont été menés en supposant que les cellules étaient libres de se déformer et qu'elles n'étaient pas bridées par les plaques d'interconnexion. Cette hypothèse est justifiée si l'on considère que la pâte de verre maintenant la cellule est visqueuse à température de fonctionnement de la pile et présente une température de transition vitreuse suffisamment basse.

Le second module du modèle a été dédié à l'estimation du risque de dégradation mécanique des cellules sous l'effet du champ des contraintes. La méthodologie d'étude de l'endommagement a été développée à la fois pour le champ régulier (*i.e.* classique) mais également pour les singularités de la structure : cf. points A, B, C et D de la fig. I.8. En effet, au voisinage de ces points, le champ régulier devient totalement négligeable devant un champ dit singulier tendant en théorie vers l'infini<sup>33</sup>. On comprend alors l'importance de tels points qui constituent des lieux privilégiés pour l'amorçage de la rupture.

Peu de modèles mécaniques sont actuellement disponibles dans la littérature scientifique pour ce domaine d'application. A. Atkinson *et al.*<sup>34,35,36</sup> ont développé des approches analytiques pour estimer l'endommagement après mise en forme des cellules et lors de la ré-oxydation de l'anode. A. Nakajo *et al.*<sup>37</sup> et A. Selimovic *et al.*<sup>38</sup> ont développé des modèles numériques respectivement sur la géométrie tubulaire et planaire. L'objectif de ces modèles est d'estimer les contraintes thermiques en fonctionnement. Dans les deux cas, les cellules ont été supposées libres de se déformer. Notons toutefois que A. Selimovic *et al.*<sup>38</sup> n'ont pas pris en compte les contraintes de mise en forme et que A. Nakajo *et al.*<sup>37</sup> ont commis une erreur

dans le calcul des probabilités de rupture (estimation fautive du volume effectif  $V_0$  des essais anneau sur anneau).

### 3.2 Description du module de calcul des contraintes internes

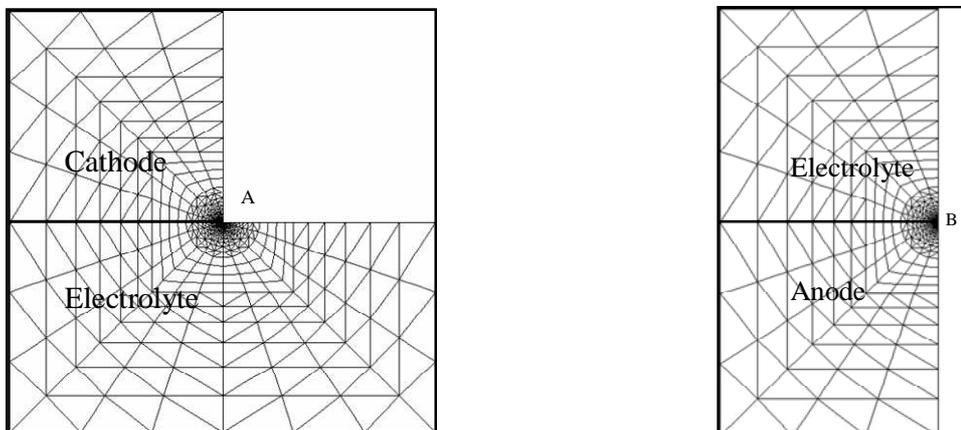
#### 3.2.1 Hypothèses générales et particularités du maillage

En considérant la symétrie de révolution des cellules autour de l'axe vertical  $z$  (cf fig. I.8), les simulations ont été limitées à des calculs à deux dimensions en mode axisymétrique. La détermination du champ des déplacements à l'équilibre sur l'ensemble de la structure modélisée a été établie par MEF. Les calculs ont été exécutés sur la base d'un comportement purement élastique et isotrope des trois couches de la cellule. Les relations entre les contraintes  $\sigma_{ij}$  et les déformations  $\varepsilon_{ij}$  sont alors données par les équations de Hooke. Pour une distribution des indices  $l$  pour l'axe  $x$ , 2 pour l'axe  $\theta$  et 3 pour l'axe  $z$ , on obtient :

$$E\varepsilon_{ij} = (1+\nu)\sigma_{ij} - \sum_{k=1}^{k=3} \nu\delta_{ij}\sigma_{kk} \quad (2.26)$$

où  $E$  et  $\nu$  sont respectivement le module de Young et le coefficient de Poisson de la couche considérée.  $\delta_{ij}$  correspond au symbole de Kronecker ( $\delta_{ij}=1$  si  $i=j$  et  $0$  si  $i\neq j$ ).

Des éléments quadrangulaires à 8 nœuds et triangulaires à 6 nœuds ont été utilisés pour le maillage des cellules. Il a été supposé que la cathode et l'anode forment des angles parfaits à  $90^\circ$  avec l'électrolyte. L'apex de ces angles correspondant aux singularités géométriques et matérielles notées A, C et D (cf fig. I.8). Dans le cas de la géométrie à anode support, l'interface anode/électrolyte débouchant sur le bord libre rectiligne de la cellule forme une singularité purement matérielle notée B. Afin de décrire au mieux la divergence des champs au voisinage des singularités, le maillage a été effectué à partir d'éléments agencés en cercles concentriques autour de ces points : cette configuration permet une transition douce entre les mailles de la cellule et celles nécessairement fines des zones singulières (fig. II.11).



(a) Eléments entourant la singularité A (cf fig. I.8)

(b) Eléments entourant la singularité B (cf fig. I.8)

Figure II.11 : Exemple du maillage des singularités de la cellule à anode support.

### 3.2.2 Calcul des contraintes résiduelles à température ambiante

On considère ici les contraintes induites lors de l'élaboration des cellules par les techniques de mise en forme par voie humide des céramiques (coulage en bande, sérigraphie). Dans le cas de la géométrie à anode support, le tri-couche est supposé libre de contraintes à la température de frittage des couches minces de la cellule<sup>39</sup>. Cette température est environ égale à celle du co-frittage entre le substrat anodique et l'électrolyte mince. Une valeur classique de 1350°C a été retenue dans le cadre de ce modèle<sup>39,40</sup>. Les contraintes résiduelles sont donc simulées en supposant qu'elles sont uniquement dues aux incompatibilités de déformation entre les couches de la cellule, ces dernières étant provoquées par les dilatations différentielles survenant lors du refroidissement depuis 1350°C jusqu'à la température ambiante.

Lors de la mise en forme de la cellule à électrolyte support, l'anode est d'abord déposée sur le substrat en YSZ puis frittée à 1350°C. La cathode en LSM est ensuite mise en forme sur l'autre face de l'électrolyte puis frittée à des températures variant entre 1100°C et 1300°C<sup>41,42</sup>. Ces deux étapes ont été modélisées de la manière suivante :

- Etape 1 : Les contraintes résiduelles du bi-couche anode/électrolyte sont calculées pour un refroidissement de 1350°C à température ambiante. La relaxation des contraintes associée à un éventuel endommagement mécanique des matériaux est ensuite évaluée.
- Etape 2 : Les contraintes résiduelles de la cellule complète sont calculées pour un refroidissement depuis 1200°C. Ce calcul est effectué en tenant compte d'un chargement initial de la cellule correspondant au niveau de contraintes à 1200°C du bi-couche anode/électrolyte.

Le procédé de fabrication des cellules est classiquement effectué sous air quel que soit le type de configuration envisagé. Par conséquent, l'ensemble des calculs a été effectué en considérant le cermet anodique dans son état oxydé (NiO-YSZ).

### 3.2.3 Calcul des contraintes en fonctionnement

Afin d'estimer la modification de l'état de contrainte dans la cellule lors de sa mise en service, le processus de démarrage de la pile a été modélisé en trois étapes successives :

- Etape 1 : La cellule est chauffée sous air de la température ambiante jusqu'à une température homogène de 800°C (égale à la température environnant l'empilement). Il est important de souligner que le calcul des contraintes thermo-mécaniques est alors effectué pour un cermet restant sous sa forme oxydée.
- Etape 2 : De l'hydrogène est introduit à l'anode pour réduire le cermet anodique sous sa forme Ni-YSZ. Cette étape n'induisant aucune déformation permanente de l'anode<sup>43,44</sup>,

l'état de contrainte de la cellule est seulement modifié par le changement des caractéristiques mécaniques de l'anode.

- Etape 3 : Les gaz combustibles, composés par un mélange de méthane et d'eau, sont envoyés à l'anode. Un circuit externe est connecté à la pile qui débite alors un courant. Le gradient de température résultant de ces opérations, calculés par le modèle thermo-électrochimique, est introduit dans le modèle mécanique afin d'évaluer son impact sur l'état de contrainte de la cellule.

### 3.2.4 Calcul des contraintes après ré-oxydation de l'anode

Comme déjà mentionné, la première réduction du cermet s'accompagne d'un changement volumique de l'anode négligeable<sup>43,44</sup>. Inversement, une expansion irréversible du cermet est classiquement observée lors d'un arrêt d'alimentation des gaz entraînant une ré-oxydation des particules de Ni<sup>43,44,45</sup>. Il a été montré que cette déformation induite par l'oxydation dépend fortement de paramètres tels que la porosité initiale du composite<sup>44</sup>, sa teneur en Ni<sup>44</sup> ou encore sa vitesse d'oxydation<sup>46</sup>. Les déformations linéaires mesurées par dilatométrie peuvent ainsi s'étaler depuis  $\varepsilon_{ox}=0\%$  pour une microstructure « grossière » jusqu'à  $\varepsilon_{ox}=2,5\%$  pour une microstructure plus fine<sup>44</sup>. Le mécanisme induisant cette déformation macroscopique serait lié à une agglomération en température des particules de Ni<sup>43</sup>. L'oxydation des agrégats ainsi formés en particules de NiO plus grosses pourrait alors fissurer localement le squelette en zircon et créer la déformation macroscopique du composite.

L'expansion volumique de l'anode,  $dV/V=3\varepsilon_{ox}$ , est considérée comme un paramètre du modèle. Par ailleurs, la ré-oxydation du cermet est supposée se dérouler à température constante égale à 800°C. Le champ de contrainte final dans la cellule  $\sigma_{ij}^{re-oxidation}$  est considéré comme la somme de deux contributions :

$$\sigma_{ij}^{re-oxidation} = \sigma_{ij}^{1350^{\circ}C \rightarrow 800^{\circ}C} + \sigma_{ij}^{Ni \rightarrow NiO} \quad (2.27)$$

La première contribution  $\sigma_{ij}^{1350^{\circ}C \rightarrow 800^{\circ}C}$  est relative aux contraintes résiduelles de mise en forme calculées à 800°C pour le cermet dans son état oxydé. La seconde contribution  $\sigma_{ij}^{Ni \rightarrow NiO}$  correspond au chargement de la cellule résultant de l'expansion volumique du cermet. Ce terme est calculé dans le modèle en imposant une déformation  $\varepsilon_{ox}$  isotrope dans l'anode suivant les trois directions de l'espace. Cette déformation est simulée dans le calcul aux éléments finis par une expansion thermique due à un chauffage fictif de la cellule  $\Delta T^{fictive}$ . La variation de température est choisie de telle sorte que l'anode subisse la déformation souhaitée :

$$\varepsilon_{ox} = \alpha_{anode} \Delta T^{fictive} \quad (\alpha_{cathode} = \alpha_{electrolyte} = 0) \quad (2.28)$$

où  $\alpha_{anode}$  correspond au coefficient de dilatation de l'anode. Afin d'éviter l'expansion thermique sous l'effet du chargement fictif de la cathode et de l'électrolyte, les coefficients de dilatation de ces deux couches sont fixés à 0.

### 3.3 Description du module d'endommagement mécanique des cellules

La connaissance du niveau des contraintes internes permet d'estimer le risque de dégradation mécanique des cellules au travers du module d'endommagement. Une méthode énergétique a été retenue pour décrire le délaminage des interfaces. Une approche statistique basée sur un comportement probabiliste de la limite à rupture des matériaux céramiques a été adoptée pour prévoir la rupture en volume du tri-couche. Dans cette approche, on s'est intéressé au risque d'endommagement réparti dans l'ensemble du volume des couches et aux cas où l'amorçage de la rupture se produit sur des zones particulières de la cellule : ces lieux correspondent à l'apex des angles formés entre les électrodes et l'électrolyte sur les bords libres de la cellule (*i.e.* les singularités en contrainte de la cellule).

#### 3.3.1 Rupture en volume des couches de la cellule : rappel de la théorie de Weibull

Les céramiques et plus particulièrement les céramiques poreuses contiennent des défauts intrinsèques répartis aléatoirement qui peuvent constituer des sites d'amorçage de la rupture. Par conséquent, ces matériaux présentent une dispersion statistique sur leur limite à rupture. La théorie développée par Weibull<sup>47</sup> pour décrire ce type de comportement a été adoptée dans le cadre de ce travail. On trouvera en annexe 1 une présentation plus précise de cette approche. Pour chacune des couches de la cellule, on peut calculer une probabilité de survie  $P_s$  en fonction de la contrainte appliquée  $\sigma$  :

$$P_s^j(\sigma, V_j) = \exp\left(-\int_{V_j} \left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m \frac{dV_j}{V_0}\right) \quad \text{avec } j = \text{anode, électrolyte ou cathode} \quad (2.29)$$

où  $V_j$  représente le volume de la couche considérée (anode, électrolyte ou cathode). Le module de Weibull  $m$ , la contrainte caractéristique  $\sigma_0$  et son volume associé  $V_0$  sont les trois paramètres d'une distribution  $\varphi(\sigma)$  introduite pour décrire le comportement statistique du matériau. Retenons seulement que seul le produit  $V_0 \sigma_0^m$  est une caractéristique intrinsèque du matériau.

Les cellules SOFC étant soumises à un état de contrainte multiaxial, la probabilité de survie de chaque couche doit être calculée comme le produit des probabilités déterminées pour les trois contraintes principales  $\sigma_i$  :

$$P_s^j(\bar{\sigma}, V_j) = \prod_{i=1}^{i=3} P_s^j(\sigma_i, V_j) \quad \text{avec} \quad P_s^j(\sigma_i, V_j) = \exp\left(-\int_{V_j} \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0}\right)^m \frac{dV_j}{V_0}\right) \quad (2.30)$$

Cette dernière équation suppose que les trois contraintes principales agissent indépendamment sur la rupture.

### 3.3.2 Partition du calcul de la probabilité de survie entre les champs régulier et singulier

En vertu du principe de superposition des états d'équilibre mécanique, le champ de contrainte au sein d'une cellule SOFC peut se décrire comme la somme d'une contribution régulière et d'une contribution singulière. Le champ régulier est dominant dans tout le volume de la cellule excepté dans le proche voisinage des singularités de la structure : cf. points A, B, C et D de la fig. I.8. On rappelle que ces singularités correspondent en fait à des lignes circulaires si l'on considère la symétrie de révolution des cellules.

L'intégration de la probabilité sur le volume complet de la couche (2.29) permet de prendre en compte l'effet d'une distribution spatiale du champ de contrainte : certaines zones plus chargées peuvent contribuer fortement au risque de rupture. Il est alors possible d'évaluer le risque de rupture sur différentes sous-parties du volume de la couche.

Le volume des couches a été partitionné en deux zones pour le calcul de la probabilité de survie. Ces zones correspondent à la prédominance des champs réguliers et singuliers. Le risque de rupture induit par le champ régulier a été traité à partir de la théorie classique de Weibull. Par contre, la divergence des champs dans les « petits » volumes entourant les lignes singulières a nécessité le développement et l'utilisation d'une méthodologie particulière afin d'estimer leur nocivité.

#### *a) Probabilité de survie calculée pour le champ régulier :*

Le calcul des probabilités de survie de chacune des couches de la cellule a été effectué en intégrant le champ régulier sur un volume  $V_j$  sur lequel il est dominant. Ce volume est défini en excluant les volumes singuliers  $V_{sing,j}$  du volume total de la couche considérée  $V_{tot,j}$  :

$$V_j = V_{tot,j} - \sum V_{sing,j} \quad (2.31)$$

Le terme  $V_{sing,j}$  est défini par un rayon dit de k-dominance  $R_k$  correspondant à la section en coupe du volume dans lequel les champs singuliers sont dominants (fig. II.12). Le rayon  $R_k$  dépend de la géométrie de la cellule et peut être déterminé par une règle simple (cf. chapitre IV).

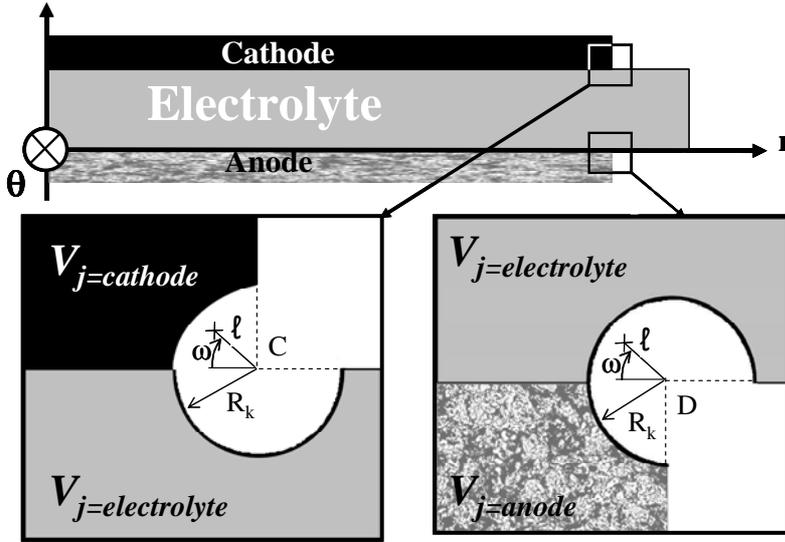


Figure II.12 : Définition des volumes d'intégration  $V_j$  dans le cas d'une cellule à électrolyte support. Les zones singulières sont définies par le rayon  $R_k$  et décrites par un système de coordonnées polaires locales  $(\ell, \omega)$ .

*b) Risque d'amorçage de la rupture aux singularités : probabilité de survie calculée pour le champ singulier :*

Au voisinage de la singularité, la contribution régulière du champ de contrainte devient négligeable devant une composante singulière. Cette composante tend en effet vers l'infini au point singulier<sup>33</sup> et s'exprime en utilisant les coordonnées locales  $(\ell, \omega)$  définies en fig. II.12 :

$$\sigma_{ij} = k_1 \ell^{-\lambda_1^*} f_{ij,1}(\omega, \varepsilon) + k_2 \ell^{-\lambda_2^*} f_{ij,2}(\omega, \varepsilon) + \dots \quad \text{pour } \ell \leq R_k \quad (2.32)$$

Avec  $k_1 = \text{Re}(k \ell^{i\varepsilon})$  et  $k_2 = \text{Im}(k \ell^{i\varepsilon})$ . Le terme  $k$  est le facteur d'intensité de contrainte généralisé. Il tient compte du chargement de la structure et de sa géométrie. Le paramètre  $\lambda^*$  correspond à l'ordre de la singularité sur les contraintes. Le terme  $\varepsilon$  est un paramètre relatif aux coefficients élastiques du bi-matériau. Les indices 1 et 2 se réfèrent à un mode de chargement symétrique (ouverture) et anti-symétrique (cisaillement).

Cette description à plusieurs paramètres du champ singulier peut être remplacée par une description plus simple<sup>48</sup> :

$$\sigma_{ij} = k_{eq} \ell^{-\lambda_{eq}^*} f_{ij,eq}(\omega, \varepsilon) \quad \text{pour } \ell \leq R_k \quad (2.33)$$

où  $k_{eq}$  et  $\lambda_{eq}^*$  sont le facteur d'intensité de contrainte et l'ordre de singularité équivalents. En sachant que  $\lambda_{eq}^* > 0$ , on remarquera que les contraintes divergent quand  $\ell$  tend vers zéro.

La divergence des champs sur le petit volume entourant le point singulier induit une difficulté à utiliser la théorie de Weibull. En effet, lorsque la condition  $m\lambda_{eq}^* \geq 2$  est vérifiée, on peut montrer que sous un chargement même très faible, la contrainte est toujours suffisamment forte pour déclencher la rupture sur un défaut contenu dans le volume singulier. Quel que soit le chargement, on calcule alors une probabilité de survie nulle, ce qui n'est évidemment pas réaliste. Par conséquent, l'utilisation de la théorie de Weibull au voisinage d'une singularité n'est pas immédiate et a demandé une étude particulière tenant compte de la géométrie locale et réelle de la singularité. Ce travail est présenté en annexe 1.

Le problème a été résolu en tenant compte d'un facteur physique local qui conduit à borner les valeurs de la contrainte dans le voisinage d'un point singulier. Il existe en effet toujours en fond de singularité un rayon de raccordement  $\rho$  qui modifie sur une très courte distance la forme théorique du champ de contrainte (2.33). En tenant compte de cet effet, on montre en annexe 1 que la probabilité de survie dépend alors de la valeur du rayon de raccordement  $\rho$ . Il apparaît donc comme nécessaire de pouvoir tester la sensibilité de la probabilité de survie en fonction de ce paramètre. Néanmoins, dans la pratique, la valeur du rayon de raccordement dépend des conditions d'élaboration de la cellule et n'est pas connue avec précision. Par ailleurs, cette étude demanderait de réaliser des calculs éléments finis sur des géométries locales variables en maillant finement le rayon de raccordement. Afin de s'affranchir de cette difficulté, une équivalence a été établie entre la probabilité calculée en tenant compte de ce rayon et celle établie en excluant du domaine d'intégration des champs un petit volume entourant la singularité.

Ce développement a permis d'aboutir à une méthodologie basée sur un calcul aux éléments finis pour tester la nocivité d'une singularité au regard de l'amorçage de la rupture. Cette méthodologie est explicitée dans l'organigramme de la figure II.13. Elle repose sur une estimation de la probabilité de survie en excluant du calcul une zone au cœur du domaine singulier. Selon que la probabilité est sensible ou non à cette exclusion, on peut statuer sur la nocivité de la singularité comme un lieu privilégié pour l'amorçage de la rupture.

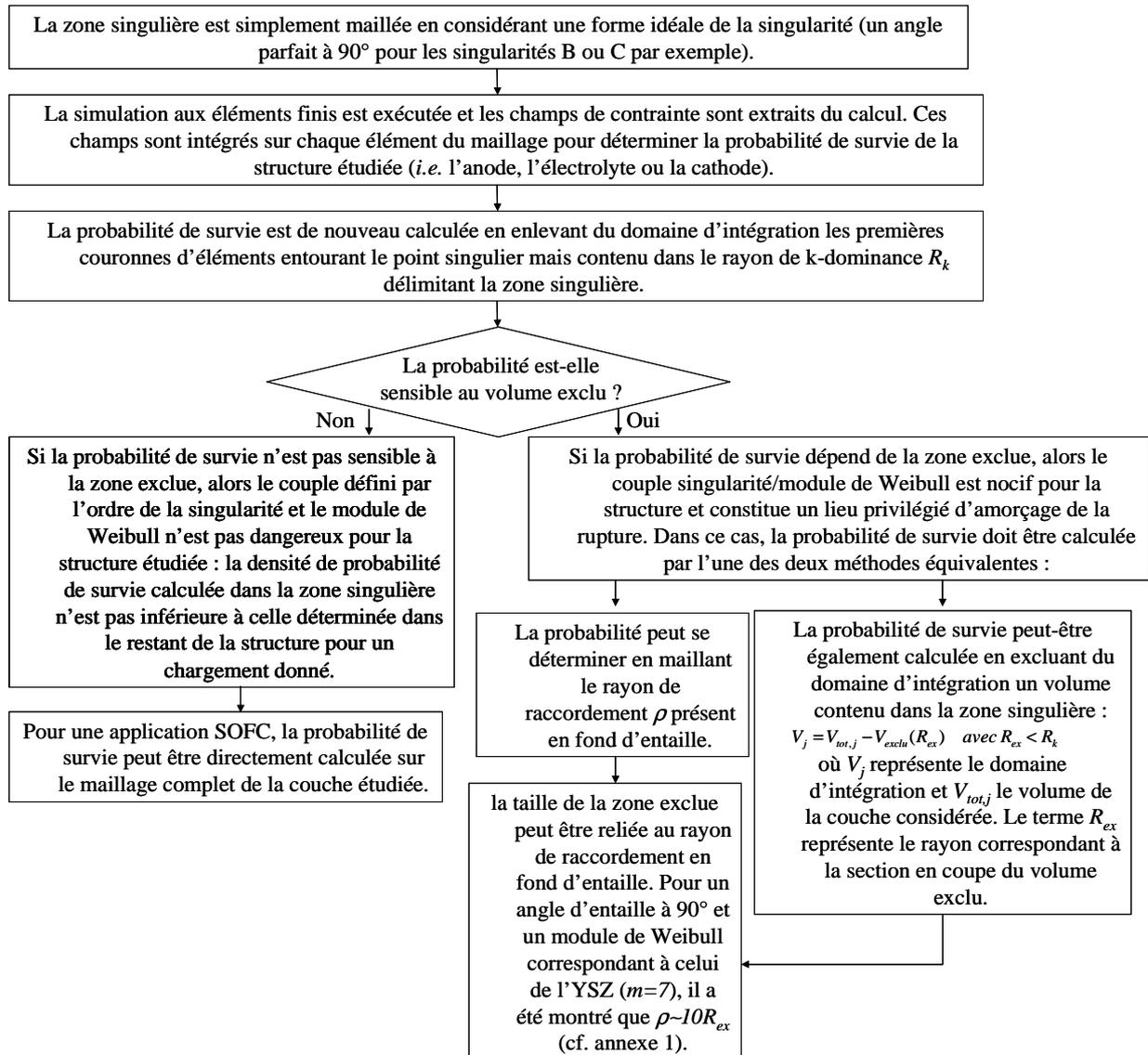


Figure II.13 : Organigramme de la méthodologie développée pour tester la nocivité d'une singularité. L'équivalence entre le champ singulier (2.33) et celui utilisé en annexe 1 (A1.29b) (relative à une singularité purement géométrique sollicitée en mode 1) permet l'application de cette méthode aux singularités d'une cellule de type SOFC.

### 3.3.3 Estimation du risque de rupture aux interfaces de la cellule

Etant donné la grande fragilité des matériaux SOFCs, on peut raisonnablement supposer qu'une couche mince soumise à des contraintes résiduelles en traction ne commencera pas à se décoller de son substrat, mais rompra plutôt par l'apparition de fissures transverses (*i.e.* perpendiculaires au plan du dépôt). Inversement, une décohésion d'interface pourra se produire si la couche mince est soumise à des contraintes résiduelles en compression.

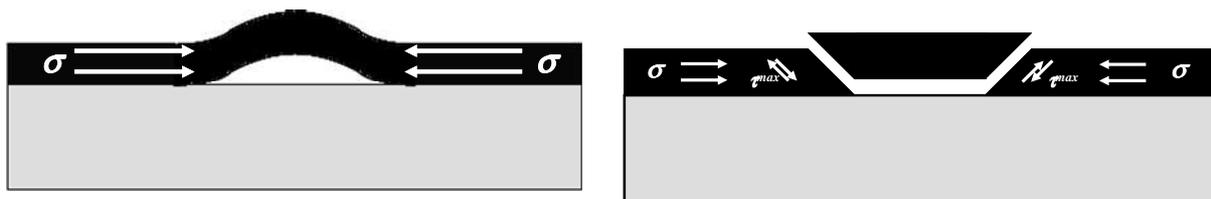
En effet, cet état de contrainte peut provoquer un décollement du film par *buckling* ou « cloquage »<sup>49</sup> (fig. II.14a). Ce mécanisme de rupture nécessite un défaut initialement présent dans l'interface. Ce dernier pourra se propager dès que l'énergie élastique emmagasinée dans le dépôt dépassera un seuil critique. Ce seuil correspond à l'énergie de rupture interfaciale (ou

adhérence) du système. Si il n'y a pas de défaut dans l'interface étudiée, l'amorçage de la rupture requiert une deuxième condition : une contrainte de traction doit être appliquée perpendiculairement à l'interface et dépasser un seuil critique.

Si la résistance du film est suffisamment faible en comparaison de l'interface, la couche mince sollicitée en compression pourra se décoller par un mécanisme de *wedging* ou « écaillage »<sup>49</sup> (fig. II.14b). Ce mécanisme ne nécessite pas un défaut d'interface préexistant, mais correspond à un amorçage cohésif de la rupture dans la direction du cisaillement maximum, suivi d'une propagation de la fissure dans l'interface.

Dans le cadre de cette étude, le risque de délaminage aux interfaces des cellules SOFCs sera simplement estimé en calculant l'énergie élastique emmagasinée dans les couches minces en compression. La valeur ainsi calculée sera alors comparée à l'adhérence de l'interface entre la couche mince et son substrat.

Dans le cas de la couche électrolytique mince, seul le mécanisme de cloquage sera retenu. En effet, la résistance mécanique du matériau dense est grande devant celle des interfaces poreuses<sup>36</sup> et l'électrolyte n'est pas susceptible de rompre en mode II pur pour les niveaux de contrainte envisagés ( $\sigma_0=446$  MPa en mode I : cf. annexe 2). En d'autres termes, en plus du critère énergétique, le délaminage reposera dans le modèle sur l'existence d'un défaut préexistant dans l'interface étudiée. Inversement, compte-tenu de leurs caractères poreux, la résistance des matériaux d'électrodes se rapproche de la ténacité de l'interface. Par conséquent, la rupture cohésive en mode II pur du film peut intervenir dès que la condition énergétique pour le délaminage est remplie. Par conséquent, un mécanisme d'écaillage, ne nécessitant pas de défaut d'interface initialement présent, est possible. Le modèle prévoira donc un décollement du film poreux de son substrat lorsque le critère énergétique sera vérifié.



(a) *buckling* ou « cloquage »<sup>49</sup>

(b) *wedging* ou « écaillage »<sup>49</sup>

Figure II.14 : Mécanismes de décollement d'une couche mince soumise à des contraintes résiduelles de compression.

### 3.4 Bilan du modèle mécanique et éléments de validation expérimentale

Le modèle mécanique permet le calcul des contraintes (i) induites par la mise en forme des cellules, (ii) en fonctionnement et (iii) au cours de la ré-oxydation de l'anode. Ce modèle est pertinent pour des architectures où la cellule n'est pas bridée par le système d'étanchéité avec l'interconnecteur. Il est donc applicable soit pour des piles utilisant une pâte de verre visqueuse à hautes températures, soit pour des systèmes sans étanchéité.

La méthodologie d'étude de l'endommagement des couches céramiques de la cellule est basée sur l'approche de Weibull, classique pour les matériaux céramiques. Le risque de délaminage aux interfaces est estimé par un bilan énergétique. L'amorçage de la rupture aux singularités de la cellule repose sur une méthodologie originale développée spécialement pour cette étude.

Ce modèle permet donc d'étudier l'influence de la géométrie des cellules sur leur robustesse, d'évaluer la tenue mécanique aux gradients thermiques et d'estimer les risques d'endommagement au cours des cycles d'oxydoréduction de l'anode.

Les caractéristiques des matériaux utilisées pour les simulations sont données dans les tableaux A2-3 et A2-4 de l'annexe 2. Ils sont tous relatifs à des mesures effectuées sur les matériaux de référence de cette étude. On notera que le module de Young du cermet anodique dépend fortement de l'état oxydé ou réduit de la phase Ni. En effet, l'augmentation de la porosité lors de la réduction du Ni s'accompagne d'une baisse significative du module. Les valeurs données dans le tableau A2-3 correspondent à une porosité du cermet de 43% dans l'état réduit (Ni-YSZ) et de 23% dans l'état oxydé (NiO-YSZ).

En ce qui concerne les énergies d'adhérence, on ne trouve aucune mesure fiable dans la littérature. La valeur calculée par D. Sarandaridis *et al.*<sup>36</sup> pour l'interface NiO-8YSZ//8YSZ a été utilisée dans le cadre de ce travail. Sachant qu'aucune estimation de l'adhérence cathode/électrolyte n'étant disponible, nous avons donc été amenés à développer une méthodologie de mesure appliquée à cette interface (cf. § suivant).

On rappelle que le calcul des contraintes d'élaboration repose sur deux hypothèses fortes : elles stipulent que les contraintes résiduelles sont uniquement provoquées par le refroidissement de la cellule depuis sa température de frittage, et que le tri-couche céramique présente un comportement purement élastique sur la gamme de température envisagée. Ces hypothèses de calculs sont validées par les mesures de contrainte effectuées par W. Fisher *et al.*<sup>39</sup> par diffraction des rayons X. Ces auteurs ont utilisé des cellules à anode support commerciales (FZJ-Jülich) constituées par les matériaux de référence des SOFCs (NiO-YSZ//YSZ//LSM). Une contrainte de compression de -560 MPa a été mesurée dans l'électrolyte mince à température ambiante.

Ces contraintes internes ont été calculées en simulant la géométrie exacte des cellules. Une contrainte résiduelle en compression de -583 MPa a été trouvée à température ambiante. La bonne adéquation entre la contrainte calculée et celle mesurée permet d'établir la pertinence des hypothèses du calcul des contraintes d'élaboration (et de manière générale, du comportement élastique des matériaux de cellule sur la gamme de température étudiée).

## 4 Méthodologie de mesure de l'adhérence pour une cellule SOFC planaire – Application à l'interface cathode/électrolyte

### 4.1 Description du test mécanique

Les mesures d'adhérence sont réalisées en faisant se propager une fissure à l'interface cathode/électrolyte. Pour ce faire, une plaquette découpée dans la cellule est mise en flexion à l'aide d'un dispositif à 4 points d'appui symétriques (fig. II.15). P.G. Charalambides *et al.*<sup>50</sup> ont montré que ce type de chargement permettait d'obtenir un moment de flexion constant entre les points d'appui internes assurant ainsi une propagation stationnaire de la fissuration. En d'autres termes, le délaminage s'effectue à force constante par la propagation de deux fissures d'interface se développant symétriquement depuis le centre de l'éprouvette. Cependant, dans le cas d'une cellule SOFC, la cathode mince poreuse ne permet pas d'emmagasiner suffisamment d'énergie élastique pour assurer le délaminage. Pour remédier à ce type de problème, I. Hofinder *et al.*<sup>51</sup> ont proposé l'adjonction de deux contreplaques non jointives sur la couche mince à décoller. L'écartement entre ces deux contreplaques constitue en outre une entaille à partir de laquelle la rupture pourra s'amorcer. Une plaque est également ajoutée du côté de l'anode qui joue un rôle de raidisseur de l'éprouvette. On peut ainsi maintenir des taux de restitution d'énergie adéquats pour la fissuration, tout en obtenant des forces appliquées mesurables. Ce raidisseur présente un second avantage en limitant le risque de déviation de la fissure en mode I dans l'électrolyte. Le dimensionnement en épaisseur de ces plaques a été effectué par G. Delette *et al.*<sup>52</sup>. Il a été ainsi montré que des épaisseurs supérieures à 1 mm ne permettaient plus d'assurer un taux de restitution d'énergie stable en fonction de l'avancée de fissure.

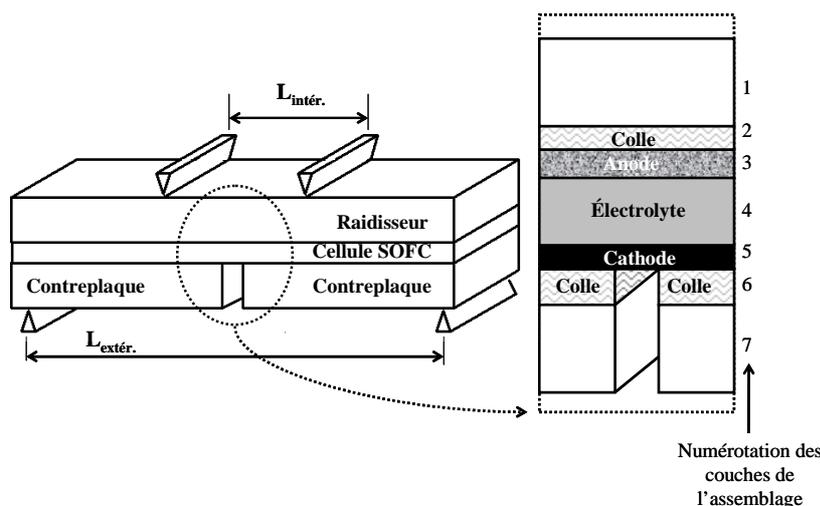


Figure II.15 : Dispositif de flexion à 4 points symétriques et détail du collage de la cellule avec le raidisseur et les deux contreplaques.

Le collage de la cellule sur des plaques rigides permet également d'éviter la relaxation des contraintes résiduelles lors du délaminage. Par conséquent, celles-ci peuvent être négligées

dans le calcul du taux de restitution d'énergie  $G$  en fonction du chargement appliqué  $P$ . Les formules établies par Yamasaki *et al.*<sup>53</sup> sont alors directement applicables :

$$G = \frac{P^2 L^2}{4b^2} \left\{ \frac{1}{E_{c,4}^* I_{c,4}^*} - \frac{1}{E_{c,7}^* I_{c,7}^*} \right\} \quad (2.34)$$

Avec

$$\begin{aligned} E_{c,k}^* I_{c,k}^* &= \sum_{i=1}^k E_i^* \left\{ I_i + t_i \left( \frac{t_{c,i} + t_{c,i-1}}{2} - Y_{0,k} \right)^2 \right\} \\ Y_{0,k} &= \frac{\sum_{i=1}^k E_i^* [t_{c,i}^2 - t_{c,i-1}^2]}{2 \sum_{i=1}^k E_i^* t_i} \\ I_i &= \frac{t_i^3}{12}, \quad t_{c,i} = \sum_{j=1}^i t_j, \quad E_i^* = \frac{E_i}{1 - \nu_i^2} \end{aligned} \quad (2.35)$$

où  $b$  est la largeur de l'éprouvette,  $L$  est la longueur correspondant à  $(L_{extér.} - L_{intér.})/2$ ,  $E_i$ ,  $\nu_i$  et  $t_i$  sont respectivement le module de Young, le coefficient de Poisson et l'épaisseur de la couche  $i$ . L'ordre de numérotation des couches est le suivant :  $i=1$  pour le raidisseur,  $i=2$  pour la couche de colle,  $i=3$  pour l'anode, ...,  $i=7$  pour les contreplaques (cf. fig. II.15).

Pour déterminer le taux de restitution d'énergie critique  $G_c$  qui n'est autre que l'adhérence du système  $G_{cathode/électrolyte}$ , la mesure de la charge critique  $P_c$  correspondant à la propagation de la fissure à l'interface cathode/électrolyte devra être introduite dans les formules (2.34) et (2.35). Néanmoins, Xie *et al.*<sup>54</sup> ont mentionné que l'imprégnation complète de la cathode mince par l'agent adhésif lors de l'assemblage des plaques avec la cellule est impossible à éviter. L'adhérence du système étudié se trouve ainsi modifié par la présence de la colle jusqu'à l'interface cathode/électrolyte. Pour surmonter cette difficulté, nous avons émis l'hypothèse que l'énergie d'adhérence mesurée  $G_{mes.}$  correspond à une combinaison linéaire des contributions de la colle  $G_{colle/YSZ}$  et du squelette de la cathode  $G_{LSM/YSZ}$  :

$$G_{mes.} = (1 - \varepsilon) G_{LSM / YSZ} + \varepsilon \cdot G_{colle / YSZ} \quad (2.36)$$

Où  $\varepsilon$  est la fraction de porosité de l'interface. L'adhérence de la cathode sur l'électrolyte est alors donnée par :

$$G_{cathode / électrolyte} = (1 - \varepsilon) G_{LSM / YSZ} = G_{mes.} - \varepsilon \cdot G_{colle / YSZ} \quad (2.37)$$

En conclusion, l'estimation de l'adhérence réelle de la cathode sur l'électrolyte  $G_{cathode/électrolyte}$  nécessite la mesure de l'adhérence du système imprégnée par la colle  $G_{mes.}$  et celle de la colle sur l'électrolyte nu  $G_{colle/YSZ}$ . La porosité d'interface est également une donnée à déterminer. Dans la suite de ce travail, il a été supposé que cette porosité était égale à celle de la couche fonctionnelle de la cathode.

## 4.2 Préparation des éprouvettes

Des cellules commerciales Indec de type ESC1 à électrolyte support ont été découpées au laser en barrettes rectangulaires de 40x7 mm. Les matériaux constitutifs de ces cellules sont, pour l'électrolyte, de la zircone partiellement stabilisée 3% molaire d'yttrium (3YSZ). La cathode est structurée en une couche externe en LSM pur permettant le collectage du courant et une couche fonctionnelle constituée d'un composite LSM/3YSZ. L'anode est un cermet à base de nickel et de cérine dopée avec du gadolinium (Ni/CGO). Les dimensions et les coefficients élastiques de ces matériaux sont récapitulés dans le tableau II-1. Contreplaques et raidisseur ont été découpés dans une tôle en acier inoxydable 304 puis assemblés aux barrettes céramiques dans un gabarit en téflon. L'utilisation de ce gabarit permet d'assurer une reproductibilité des épaisseurs de couche de colle et un écartement constant d'environ 1 mm entre les raidisseurs. L'observation au microscope optique d'une coupe polie de l'éprouvette révèle des épaisseurs d'adhésif constantes d'environ 55  $\mu\text{m}$  côté cathode et 13  $\mu\text{m}$  côté anode (fig. II.16). L'excédent de colle présent en fond d'entaille est totalement enlevé à l'aide d'un scalpel. L'adhésif utilisé est une résine époxyde (Epotechny E505<sup>®</sup>) dont la réticulation nécessite un traitement thermique à 100°C pendant 30 minutes. La pénétration de la colle jusqu'à l'interface cathode/électrolyte a été vérifiée au Microscope Electronique à Balayage (MEB). Les fractographies obtenues révèlent sans ambiguïté une imprégnation complète de la cathode (fig. II.17).

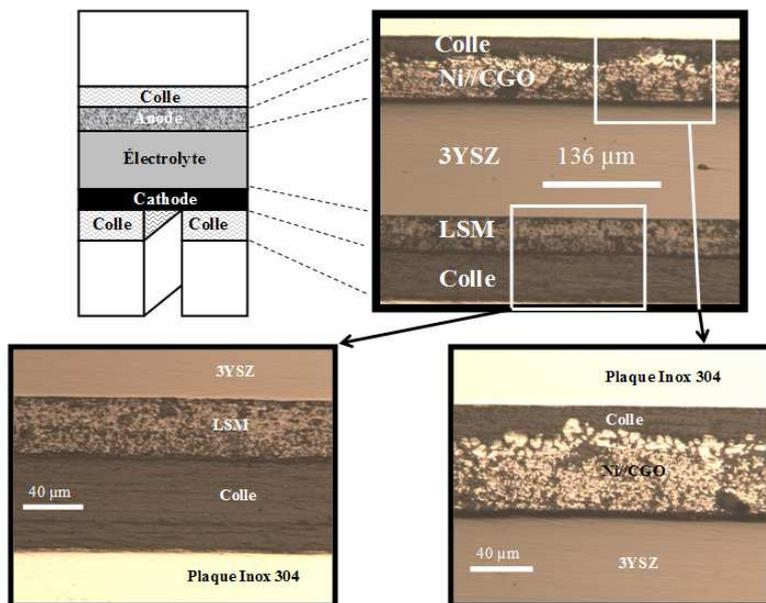


Figure II.16 : Observations au microscope optique des épaisseurs de couches de colles de l'éprouvette.

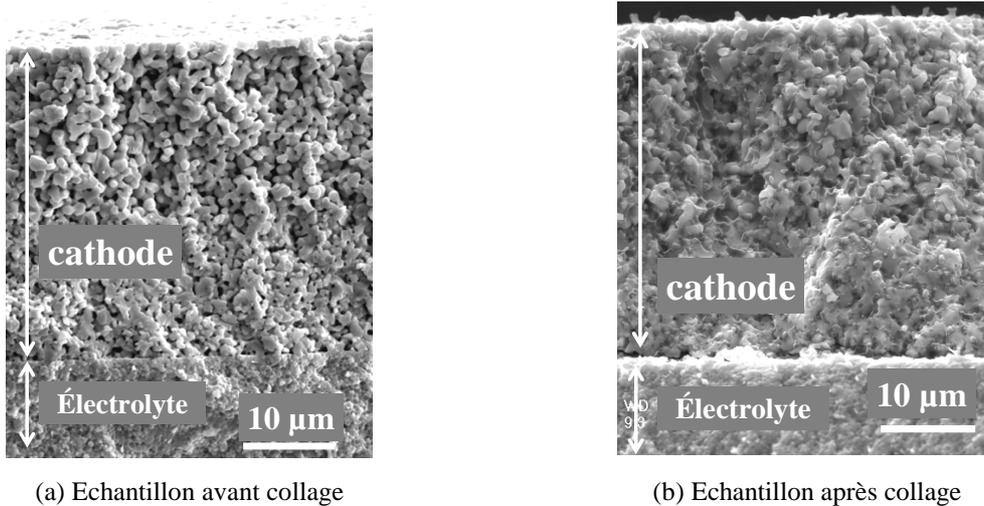


Figure II.17 : Fractographies en rupture transversale observées au MEB (électrons secondaires) de la cellule avant et après collage.

Tableau II-1 : Dimensions des couches de l'éprouvette et coefficients d'élasticité des matériaux à température ambiante

|                                  | <i>Épaisseur</i><br>$\mu\text{m}$ | <i>Module de Young</i><br>$\text{MPa}$ | <i>Coefficient de Poisson</i> |
|----------------------------------|-----------------------------------|----------------------------------------|-------------------------------|
| <i>Anode (Ni-CGO)</i>            | 60                                | 17 <sup>(*)</sup>                      | 0,3 <sup>(*)</sup>            |
| <i>Cathode (LSM)</i>             | 33                                | 35 <sup>55</sup>                       | 0,36 <sup>56</sup>            |
| <i>Electrolyte (3YSZ)</i>        | 135                               | 213 <sup>57</sup>                      | 0,33 <sup>57</sup>            |
| <i>Colle époxyde (E505)</i>      | 55 (côté cathode)                 | 4 <sup>(**)</sup>                      | 0,3 <sup>(**)</sup>           |
|                                  | 13 (côté anode)                   |                                        |                               |
| <i>Plaques (acier inox. 304)</i> | 1000                              | 200                                    | 0,3                           |

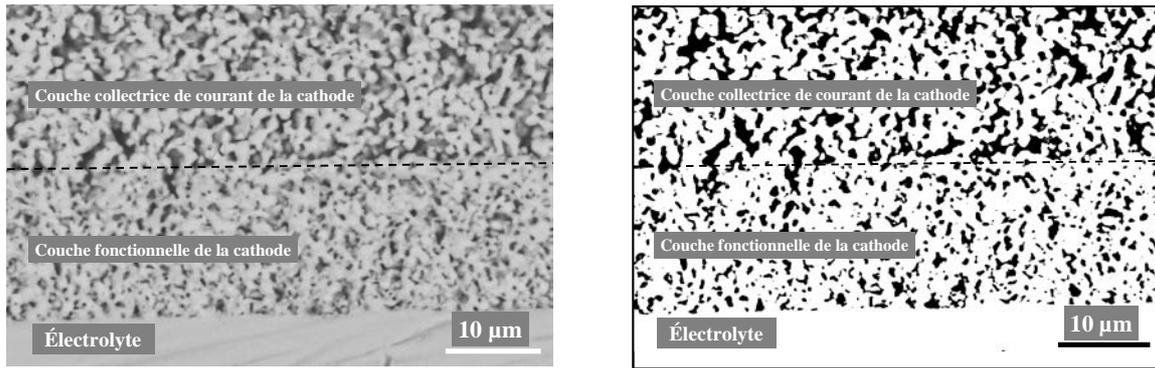
<sup>(\*)</sup> Valeurs estimées au CEA/LEV par S. Di Iorio<sup>58</sup> (essais de flexion).

<sup>(\*\*)</sup> Valeurs estimées au INPG/SIMAP par J.B. Doyer<sup>59</sup> (essais de nano-indentation).

### 4.3 Résultats des mesures

#### 4.3.1 Estimation de la porosité

La porosité de la cathode proche de l'interface avec l'électrolyte a été estimée par analyse d'image sur des coupes polies observées au MEB. Trois échantillons ont été préparés et plusieurs zones de la couche fonctionnelle ont été analysées. La fraction de zone noire (pores remplis par la colle) par rapport à la zone blanche (céramique) a été estimée en utilisant le logiciel ImageJ, après seuillage du cliché initial (fig. II.18). Une porosité moyenne de  $\varepsilon=0,21\pm0,025$  a été ainsi obtenue.



(a) Image initiale

(b) Image après seuillage de l'image initiale.

Figure II.18 : Observation de la couche fonctionnelle de la cathode.

#### 4.3.2 Mesure de l'adhérence cathode imprégnée/électrolyte et colle/électrolyte

L'adhérence de la cathode imprégnée sur l'électrolyte a été déterminée à partir de huit éprouvettes testées en flexion. La figure II.19 illustre le type de courbe obtenue. La force est enregistrée en fonction du déplacement imposé des couteaux du haut par rapport à ceux du bas. Les deux pics en force correspondent à l'amorçage depuis le fond d'entaille des deux fissures symétriques. Ils sont suivis sur la courbe par un plateau en force lié à la propagation symétrique des deux fissures d'interface. Cette force correspond au chargement critique  $P_c$  auquel est associée l'énergie d'adhérence du système étudié. Une valeur moyenne de  $G_{mes.} = 23,6 \pm 5,6 \text{ J/m}^2$  est ainsi obtenue pour l'adhérence de la cathode imprégnée sur l'électrolyte.

L'adhérence de la colle sur l'électrolyte nu a été déterminée en testant trois éprouvettes. Les courbes enregistrées présentent là encore deux pics d'amorçage suivis par un plateau de propagation en force. Une adhérence moyenne de  $G_{colle/YSZ} = 16,3 \pm 3,1 \text{ J/m}^2$  a pu être ainsi déterminée.

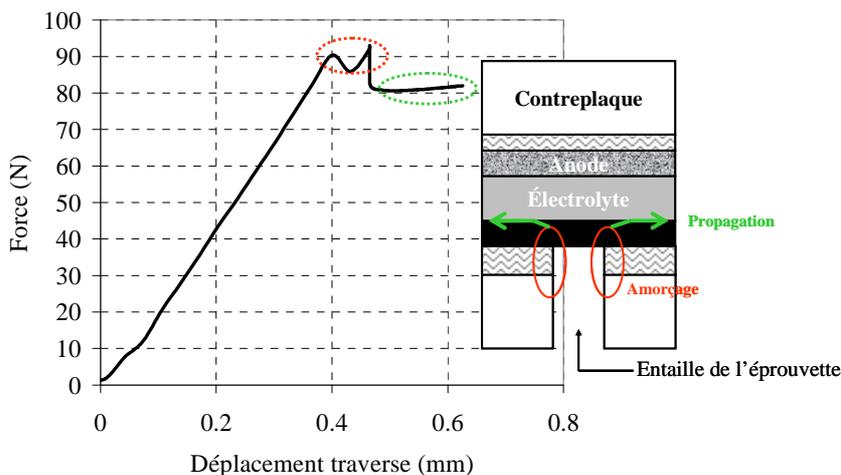


Figure II.19 : Courbe typique de la force en fonction du déplacement imposé de la traverse  
 ( $V_{traverse} = 3,25 \mu\text{m.s}^{-1}$  jusqu'aux pics d'amorçage de rupture puis  $V_{traverse} = 0,651 \mu\text{m.s}^{-1}$  sur le plateau de propagation,  $L_{intér.} = 16 \text{ mm}$  et  $L_{extér.} = 32 \text{ mm}$ ).

## 4.4 Analyses des mesures

### 4.4.1 Adhérence cathode/électrolyte

On aboutit à une valeur d'adhérence de la cathode sur l'électrolyte de  $G_{cathode/électrolyte} = 20,2 \pm 6,7 \text{ J/m}^2$  en introduisant les données expérimentales dans la loi des mélanges décrite par l'équation (2.37). En d'autres termes, l'adhérence du système étudié est comprise entre 13,5 et 26,9 J/m<sup>2</sup>.

La valeur estimée de l'adhérence cathode/électrolyte n'étant valide qu'à la condition d'une propagation adhésive des fissures dans l'interface considérée, un ensemble de vérifications a été mené sur les échantillons après décollement. A l'échelle du microscope optique, on observe généralement un amorçage de la rupture à l'interface colle/cathode puis une déviation de la fissure au travers de la cathode vers l'interface électrolyte/cathode (fig. II.20). L'observation au MEB en électrons secondaires de la surface de l'électrolyte après décollement a révélé une surface lisse parsemée de quelques îlots de matière. Un pointé EDX sur ces îlots montre qu'ils sont constitués de Lanthane et Manganèse, éléments appartenant à la cathode (fig. II.21). Par contre, en dehors de ces îlots de LSM, seuls les éléments chimiques de l'électrolyte sont présents (fig. II.21). Par ailleurs, des analyses quantitatives par EDX sur des surfaces carrées de 100x100 µm ont été réalisées. Les éléments détectés sont très majoritairement de l'Yttrium et du Zirconium, éléments constitutifs de l'électrolyte. Par conséquent, on peut conclure que le faciès de rupture observé correspond bien à une propagation adhésive du front de fissure à l'interface électrolyte/cathode. Cette vérification valide donc l'approche développée.

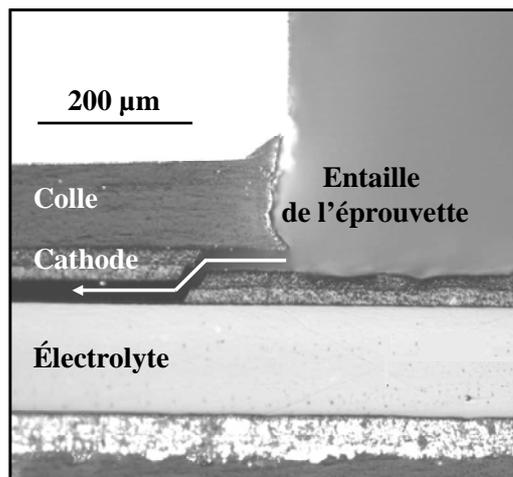


Figure II.20 : Observation au microscope optique de l'amorçage puis de la déviation de la fissure dans l'interface cathode/électrolyte

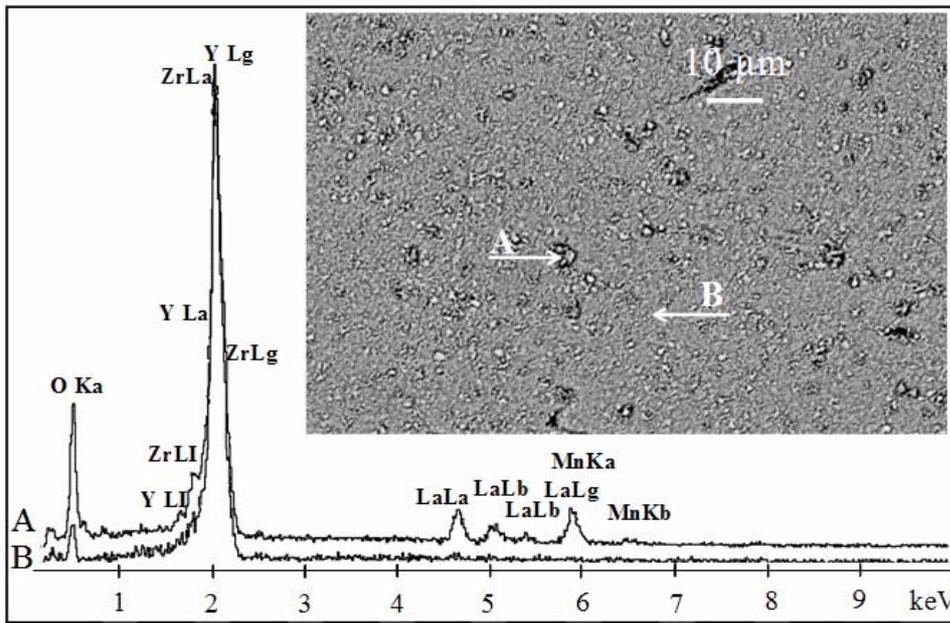


Figure II.21 : Observation au MEB et pointé EDX de la surface de l'électrolyte après décollement

#### 4.4.2 Effet de la mixité modale sur l'adhérence cathode/électrolyte

Il a été montré par un certain nombre d'auteurs<sup>60-63</sup> que l'adhérence d'une interface augmente substantiellement avec la mixité modale (on rappelle que ce paramètre représente la part de mode de cisaillement – mode II – par rapport au mode d'ouverture – mode I – que subit la fissure piégée dans l'interface : cf. annexe 3). Il est donc essentiel d'associer à la valeur d'adhérence la mixité modale qui lui est rattachée. Plusieurs définitions de ce paramètre étant possible, on retiendra ici celle qui présente l'avantage d'avoir une signification physique<sup>64</sup> : telle que définie par l'équation (2.38), la mixité modale  $\psi_{r=R_K}^*$  représente la part de cisaillement  $\sigma_{xy}$  sur la part de traction  $\sigma_{yy}$ , agissant dans le plan de l'interface juste en amont de la pointe de fissure (cf. annexe 3) :

$$\psi_{r=R_K}^* = \arctg\left(\frac{K_{II}}{K_I}\right) + \varepsilon \ln R_K = \arctg\left(\frac{\sigma_{xy}}{\sigma_{yy}}\right)_{\theta=0, r=R_K} \quad (2.38)$$

où  $K_I$  et  $K_{II}$  sont les facteurs d'intensité de contraintes de la fissure d'interface en mode I et II,  $\varepsilon$  un paramètre relié aux coefficients élastiques du bi-matériau et  $R_K$  le rayon entourant la pointe de fissure dans lequel les champs singuliers sont dominants. On notera que  $\psi_{r=R_K}^*$  évolue de  $0^\circ$  pour un mode d'ouverture quasiment pur à  $90^\circ$  pour un mode de cisaillement pur.

Afin de déterminer la mixité modale du test de flexion 4 points utilisé pour cette étude, une modélisation de l'éprouvette fissurée a été effectuée sous Cast3M. La méthode « semi-énergétique » proposée par Matos *et al.*<sup>65</sup> pour calculer  $\psi_{r=R_K}^*$  a été implémentée dans le code

de calcul puis comparée avec succès à deux autres approches numériques (détaillées en annexe 3).

La mixité modale associée à l'adhérence de la cathode imprégnée sur l'électrolyte (soit  $G_{mes.}$ ) a pu être ainsi évaluée à  $31^\circ$ . La mixité modale du système colle/électrolyte nu (soit  $G_{colle/YSZ}$ ) a été estimée à  $59^\circ$ . Ces deux valeurs s'écartent significativement de celle couramment rapportée pour le test de flexion 4 points symétrique ( $\sim 45^\circ$ ). En effet, dans notre cas, les couches de colle sont peu rigides et peuvent facilement se déformer par cisaillement. Dans le premier cas ( $\psi_{r=R_K}^* = 31^\circ$ ), le mode d'ouverture de la fissure se trouve favorisé puisque les déformations en cisaillement au niveau de l'interface cathode/électrolyte sont diminuées. Dans le deuxième cas, la mixité modale est supérieure à  $45^\circ$ . La fissure se situant cette fois-ci à l'interface colle/électrolyte, les déformations en cisaillement de la résine époxyde favorisent le déplacement relatif des lèvres de la fissure en mode II.

Comme illustré schématiquement en figure II.22, l'adhérence d'une interface se renforce lorsque la mixité modale augmente. En toute rigueur, la loi des mélanges (2.37) devrait être appliquée avec des valeurs d'adhérence,  $G_{mes.}$  et  $G_{colle/YSZ}$ , mesurées dans les mêmes conditions de mixité modale. Il conviendrait donc d'utiliser dans l'équation (2.37) la valeur de  $G_{colle/YSZ}$  pour une mixité de  $31^\circ$ . Ne disposant pas de cette valeur expérimentale, nous avons utilisé celle établie pour une mixité de  $59^\circ$  (en sachant que  $G_{colle/YSZ}$  à  $59^\circ > G_{colle/YSZ}$  à  $31^\circ$ ). On peut cependant vérifier que l'erreur induite est faible. En effet, l'adhérence de la cathode sur électrolyte pour une mixité de  $31^\circ$  est forcément comprise entre les deux bornes suivantes :

- (i) Elle est inférieure à l'adhérence de la cathode imprégnée sur l'électrolyte :  $G_{cathode/électrolyte} < G_{mes.} = 23,6 \text{ J/m}^2$  (fig. II.22).
- (ii) Elle est supérieure à la valeur obtenue en appliquant la relation (2.37) avec le terme  $G_{colle/YSZ}$  estimé pour une mixité de  $59^\circ$  (au lieu de  $31^\circ$ ):  $G_{cathode/électrolyte} > 20,2 \text{ J/m}^2$ .

En vue d'être conservatif, on utilisera dans la suite de ce document la valeur moyenne basse de l'énergie d'adhérence de l'interface cathode/électrolyte, soit  $\sim 20 \text{ J/m}^2$ .

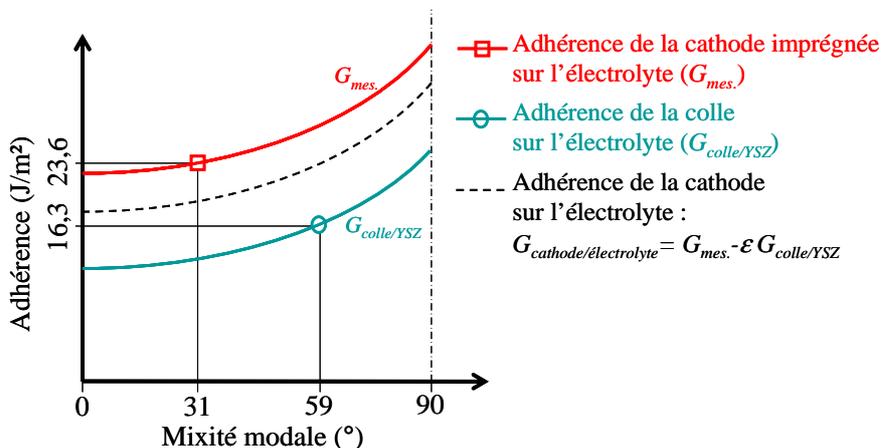


Figure II.22 : Adhérences mesurées et évolution de principe en fonction de la mixité modale.

#### 4.5 Bilan

Une méthodologie a été mise en place pour mesurer l'adhérence des électrodes poreuses sur un électrolyte dense. La mesure repose sur un test de flexion 4 points. Les cellules doivent être préalablement assemblées avec des plaques en acier inoxydable. Il a été montré que l'agent adhésif pénètre dans l'électrode poreuse jusqu'à l'interface à décoller. Il a été proposé l'utilisation d'une loi des mélanges pour corriger les mesures biaisées par la présence de colle à l'interface.

Cette méthodologie a été appliquée à l'interface cathode/électrolyte d'une cellule commerciale (Ni-CGO//YSZ//LSM). On trouve une adhérence de l'ordre de 20 J/m<sup>2</sup>.

#### 5 Conclusion

Un modèle a été développé et validé sur des cas tests afin de simuler le comportement électrochimique et thermique d'un SRU planaire. Ce modèle permet de décrire le fonctionnement en RID du méthane avec des conditions thermiques imposées par l'incorporation de la pile au sein du cœur de chauffe d'une chaudière. Il a été couplé à un modèle permettant le calcul des contraintes internes aux cellules. Une méthodologie a été mise en place pour estimer le risque de dégradation des cellules chargées mécaniquement. Cette méthodologie tient compte des différents modes d'endommagement envisageable (délaminage, rupture dans le volume des couches et amorçage depuis les singularités de la cellule).

Les paramètres de cet outil numérique sont disponibles dans la littérature scientifique pour les matériaux de référence des SOFCs. Seule l'adhérence des interfaces de la cellule a nécessité le développement d'une méthodologie de mesure spécifique.

Les deux chapitres suivant sont dédiés aux résultats des simulations. On notera qu'un effort particulier a été porté sur la comparaison et la confirmation de ces résultats au regard de données expérimentales.



## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> J. Vulliet, *Contribution à l'étude d'une pile à combustible SOFC alimentée en gaz naturel*, Diplôme de Recherche Technologique, INPG, Grenoble, 2004.
- <sup>2</sup> B. Morel, *Mesure de perméation et de diffusion à l'hélium sur des électrolytes céramiques pour SOFC*, Rapport du CEA/DRT/LITEN/DTNM/L2T n°060, 2008.
- <sup>3</sup> S.B. Adler, *Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$  electrodes*, Solids State Ionics, 111, 1998, pp. 125-134.
- <sup>4</sup> P. Costamagna, P. Costa et V. Antonucci, *Micro-modelling of solid oxide fuel cell electrodes*, Electrochem. Acta, 43(3-4), 1998, pp. 375-394.
- <sup>5</sup> A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Identification of the reaction mechanism of the Pt,  $O_2(g)$ /yttria stabilized zirconia system Part I: General framework, modelling and structural investigation*, Solids State Ionics, 117, 1999, pp. 187-202.
- <sup>6</sup> A. Mitterdorfer, L.J. Gauckler, *Identification of the reaction mechanism of the Pt,  $O_2(g)$ /yttria stabilized zirconia system Part II: Model implementation, parameter estimation and validation*, Solids State Ionics, 117, 1999, pp. 203-217.
- <sup>7</sup> J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond et E. Siebert, *Modelling of dc and ac responses of planar mixed conducting oxygen electrode*, Solids State Ionics, 176, 2005, pp. 235-244.
- <sup>8</sup> J. Deseure, Y. Bultel, L. Dessemond et E. Siebert, *Theoretical optimisation of a SOFC composite cathode*, Electrochem. Acta, 50, 2005, pp. 2037-2046.
- <sup>9</sup> A. Bieberle et L.J. Gauckler, *Reaction mechanism of Ni pattern anodes for solid oxide fuel cells*, Solids State Ionics, 135, 2000, pp. 337-345.
- <sup>10</sup> Wolfgang G. Bessler, S. Gewies et M. Vogler, *A new framework for physically based modeling of solid oxide fuel cells*, Electrochem. Acta, 53, 2007, pp. 1782-1800.
- <sup>11</sup> S. Nagata, A. Momma, T. Kato, Y. Kasuga, *Numerical analysis of output characteristics of tubular SOFC with internal reformer*, J. Power Sources, 101, 2001, pp. 60-71.
- <sup>12</sup> P.-W. Li, M. K. Chyu, *Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack*, J. Power Sources, 124, 2003, pp. 487-498.
- <sup>13</sup> S. Campanari, P. Iora, *Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for tubular cell geometry*, J. Power Sources, 132, 2004, pp. 113-126.
- <sup>14</sup> C. Stiller, B. Thorud, S. Seljebø, Ø. Mathisen, H. Karoliessen, O. Bolland, *Finite-Volume modeling and hybrid-cycle performance of planar and tubular solid oxide fuel cells*, J. Power Sources, 141, 2005, pp. 227-240.
- <sup>15</sup> D. Sánchez, R. Chacartegui, A. Muñoz, T. Sánchez, *Thermal and electrochemical model of internal reforming solid oxide fuel cells with tubular geometry*, J. Power Sources, 160, 2006, pp. 1074-1087.
- <sup>16</sup> J.M. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, *Modelling of a SOFC fuelled by methane: from direct internal reforming to gradual internal reforming*, Chem. Engineering Science, 62, 2007, pp. 1636-1649.
- <sup>17</sup> W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*, J. Power Sources, 87, 2000, pp. 57-63.
- <sup>18</sup> T. Ackmann, L.G.J. de Haart, W. Lehnert, D. Stolten, *Modelling of mass and heat transport in planar substrate type of SOFCs*, J. Electrochem. Soc., 150(6), 2003, pp. A783-A789.
- <sup>19</sup> P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel. Model-based steady state performance*, J. Power Sources, 138, 2004, pp. 120-136.
- <sup>20</sup> B. Morel, J. Laurencin, Y. Bultel, F. Lefebvre-Joud, *Anode-supported SOFC model centred on the direct internal reforming*, J. Electrochem. Soc., 152(7), 2005, A1382-A1389.

- <sup>21</sup> Y.-P. Chyou, T.-D. Chung, J.-S. Chen, R.-F. Shie, *Integrated thermal engineering analyses with heat transfer at periphery of planar solid oxide fuel cell*, J. Power Sources, 139, 2005, pp. 126-140.
- <sup>22</sup> D. Larrain, J. Van Herle, F. Maréchal, D. Favrat, *Thermal modeling of a small anode supported solid oxide fuel cell*, J. Power Sources, 118, 2003, pp. 367-374.
- <sup>23</sup> D. Larrain, J. Van Herle, F. Maréchal, D. Favrat, *Generalized model of a planar SOFC repeat element for design optimization*, J. Power Sources, 131, 2004, pp. 304-312.
- <sup>24</sup> <http://www.mathworks.fr/products/matlab/>
- <sup>25</sup> <http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp>
- <sup>26</sup> B. Morel, *Etude d'une pile à combustible SOFC alimentée au gaz : caractérisation et modélisation de l'anode*, thèse INPG, Grenoble, 2005.
- <sup>27</sup> B. Todd et J.B. Young, *Thermodynamic and transport properties of gases for use in solid oxide fuel cells*, J. Power Sources, 110, 2002, pp. 186-200.
- <sup>28</sup> K. Girona, J. Laurencin, B. Morel, M. Petitjean, Y. Bultel, F. Lefebvre-Joud, *Solid oxide fuel cell operated under bio-gas: simulation and experimentation*, in: Proceedings of the Seventh European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2006, File No. B113.
- <sup>29</sup> S. Primdhal et M. Mogensen, *Oxidation of hydrogen on Ni/Yttria-Stabilized Zirconia cermet anodes*, J. Electrochem. Soc., 144(10), 1997, 3439-3418.
- <sup>30</sup> J.W. Kim, A.W. Virkar, K.Z. Fung, K. Metha et S.C. Singhal, *Polarization effects in intermediate temperature, anode supported solid oxide fuel cells*, J. Electrochemical Soc., 146(1), 1999, pp. 69-78.
- <sup>31</sup> D.L. Damn, A. Fedorov, *Radiation heat transfer in SOFC materials and components*, J. Power Sources, 143, 2005, pp. 158-165.
- <sup>32</sup> G.A. Greene, C.C. Finfrock et T.F. Irvine, *Total hemispherical emissivity of oxidized Inconel 718 in the temperature range 300-1000°C*, Experimental Thermal and Fluid Science, 22, 2000, pp. 145-153.
- <sup>33</sup> D. Leguillon, E. Sanchez-Palencia, *Computation of singular solutions in elliptic problems and elasticity*, J. Wiley (New York) and Masson (Paris), 1987.
- <sup>34</sup> A Atkinson et A. Selçuk, *Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes*, Acta mater., 47(3), 1999, 867-874.
- <sup>35</sup> A. Selçuk, G. Merere et A. Atkinson, *The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells*, J. of Mater. Science, 36, 2001, pp. 1173-1182.
- <sup>36</sup> D. Sarantaridis and A. Atkinson, *Mechanical modeling of redox cycling damage in solid oxide fuel cells*, In the 7<sup>th</sup> European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2006, paper P0728.
- <sup>37</sup> A. Nakajo, C. Stiller, G. Härkegard and O. Bolland, *Modelling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC*, J. of Power Sources, 158, 2006, 287-294.
- <sup>38</sup> A. Selimovic, M. Kemm, T. Torisson et M. Assadi, *Steady state and transient thermal stress analysis in planar solid oxide fuel cells*, J. of Power Sources, 145, 2005, 463-469.
- <sup>39</sup> W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass and R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, J. of Power Sources, 2005, 150, 73-77.
- <sup>40</sup> A. McEvoy in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p 154.
- <sup>41</sup> H. Yokokawa and T. Horita in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p 142.
- <sup>42</sup> M.J. Jorgensen and M. Mogensen, *Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes*, J. of Electrochem. Soc., 148(5), 2001, pp. A433-A442.
- <sup>43</sup> T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen and M. Mogensen, *The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature of SOFCs*, J. of Electrochem. Soc., 152(11), 2005, pp. A2186-A2192.
- <sup>44</sup> D. Waldbillig, A. Wood and D.G. Ivey, *Thermal analysis of the cyclic reduction and oxidation behaviour of SOFC anodes*, Solids State Ionics, 176, 2005, pp. 847-859.

- <sup>45</sup> M. Cassidy, G. Lindsay and K. Kendall, *The reduction of nickel-zirconia cermet anodes and the effects on supported thin electrolytes*, J. of Power Sources, 61, 1996, pp. 189-192.
- <sup>46</sup> G. Stathis, D. Simwonis, F. Tietz and A. Moropoulou, *Oxidation and resulting mechanical properties of Ni/8Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized zirconia anode substrate for solid oxide fuel cells*, J. of Material Research, 17(5),2002, pp. 951-958.
- <sup>47</sup> W. Weibull, *A statistical distribution function for wide applicability*, J. Appl. Mech., 18(3), 1951, pp. 293-297.
- <sup>48</sup> A. Towse, K.D. Potter, M.R. Wisnom and R.D. Adams, *The sensitivity of a Weibull failure criterion to singularity strength and local geometry variations*, Int. J. of Adhesion and Adhesive, 19, 1999, pp. 71-87.
- <sup>49</sup> H.E. Evans, *Stress effects in high temperature oxidation of metals*, Internat. Mater. Rev., 40(1), 1995, pp. 1-40.
- <sup>50</sup> P.G. Charalambides, J. Lund, A.G. Evans, R.M. McMeeking, *A test specimen for determining the fracture resistance of biomaterial interface*, J. Appl. Mech., 56,1989, pp. 77-82.
- <sup>51</sup> I. Hofinger, M. Oechsner, H.A. Bahr and M.V. Swain, *Modified four-point bending specimen for determining the interface fracture energy for thin, brittle layers*, Int. J. Fracture, 92,1998, pp. 213-220.
- <sup>52</sup> G. Delette, G. Huchet and J. Laurencin, *Etude des sollicitations aux interfaces d'un empilement de couches minces - Application à la mesure d'adhérence par la technique de flexion 4 points*, 18<sup>ème</sup> Congrès Français de Mécanique, Grenoble, août 2007.
- <sup>53</sup> Y. Yamasaki, A. Schmidt and A. Scholz, *The determination of delamination resistance in thermal barrier coating system by four-point bending tests*, Surface and coatings Tech., 201,2006, pp. 744-754.
- <sup>54</sup> Y. Xie, X. Zhang, M. Robertson, R. Maric, D. Ghosh, *Measurement of the interface adhesion of solid oxide fuel cells by indentation*, J. of Power Sources 162, 2006, pp. 436-443.
- <sup>55</sup> T. Nishikawa, D. Ogawa, S. Honda and H. Awaji, *Mechanical and electrical properties of porous lanthanum strontium manganite at operating temperature*, J. Soc. Mat. Sci. (Japan), 52(6),2003, pp. 587-591.
- <sup>56</sup> G. Fehring, S. Janes, M. Wildersohn and R. Clasen, *Proton-conducting ceramics as electrode/electrolyte- materials for SOFCs: preparation, mechanical and thermal-mechanical properties of thermal sprayed coatings, material combination and stacks*, J. Euro. Ceram. Soc., 24,2004, pp. 705-715.
- <sup>57</sup> A. Selçuk and A. Atkinson, *Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells*, J. Eur. Ceram. Soc., 17, 1997, pp. 1523-1532.
- <sup>58</sup> S. Di Iorio, Rapport du CEA/DRT/LITEN/DTH/LEV n°04, 2007.
- <sup>59</sup> J.B. Doyer, *Caractérisation de l'endommagement des matériaux constitutifs d'une pile à combustible à oxydes solides (SOFC)*, Stage 2<sup>ème</sup> année ENSEEG, INPG/SIMAP, 2007.
- <sup>60</sup> H.C. Cao, A.G. Evans, *An experimental study of fracture resistance of bimaterial interfaces*, Mechanics of materials, 7, 1989, pp. 295-304.
- <sup>61</sup> J.S.Wang, Z. Suo, *Experimental determination of interfacial toughness curves using brazil-nut-sandwiches*, Acta metallurgica mater., 38, 1990, pp. 1279-1290.
- <sup>62</sup> K.M. Liechti, Y.S. Chai, *Asymmetric shielding in interfacial fracture under in-plane shear*, J. of applied mechanics, 59, 1992, pp. 295-304.
- <sup>63</sup> N.P. O'Dowd, M.G. Stout, C.F. Shih, *Fracture toughness of alumina-niobium interfaces: experiments and analyses*, Philosophical magazine A, 66, 1992, pp.1037-1064.
- <sup>64</sup> J. Laurencin, *Amorçage et propagation d'une fissure à l'interface d'un bi-matériau*, Mémoire CNAM Grenoble, France (2002).
- <sup>65</sup> P.P.L. Matos, R.M. Mc-Meeking, P.G. Charalambides, M.D. Drory, *A method for calculating stress intensities in bimaterial fracture*, International J. of fracture, 40, 1989, pp. 235-254.

# Chapitre III

## Recherche des conditions de fonctionnement optimales de la pile alimentée directement sous méthane

Ce chapitre est dédié aux principaux résultats obtenus avec le modèle « thermo-électrochimique ». Une partie de ces résultats a fait l'objet d'une publication disponible en référence <sup>1</sup>.

Le travail présenté ici vise tout d'abord à établir la géométrie de cellule qui puisse assurer un reformage efficace du méthane au sein de l'anode. Pour ce faire, la répartition des réactions chimiques au sein du cermet anodique sera analysée pour un fonctionnement en RID du méthane.

En considérant ensuite la géométrie de cellule optimale, la faisabilité de l'intégration de la pile dans la chaudière sera étudiée. Pour ce faire, la réponse thermique et électrochimique du SRU sera établie en fonction de ses points de fonctionnement (*i.e.* tension de cellule et débit de combustible injecté à l'anode).

Afin de connaître les performances intrinsèques de la pile et donc son degré d'optimisation requis pour l'application visée, l'étude sera effectuée sur deux SRUs dits de « haute » et « moyenne » performances électrochimiques. Ils seront notés respectivement  $SRU_h$  et  $SRU_m$  dans la suite de ce manuscrit. A la fin de ce travail, il sera possible de préconiser le type de cellule et de SRU, ainsi que la gamme de fonctionnement compatible avec l'application visée. Un effort particulier sera porté pour confronter les résultats de simulation à des mesures expérimentales.

La géométrie et les matériaux des SRUs sont décrits au chapitre I. Les paramètres utilisés dans les simulations sont donnés en annexe 2. Les deux SRUs envisagés se distinguent au travers de deux caractéristiques présentant des valeurs différentes selon leur degré d'optimisation. La première caractéristique correspond au courant d'échange  $i_0$  de la cellule. On rappelle que ce paramètre est directement relié à la densité de lignes triples aux électrodes, et donc à l'optimisation microstructurale des interfaces et des couches fonctionnelles de la cellule. La seconde caractéristique correspond aux résistances de collectage du courant  $R_c$ . Ces dernières dépendent d'un grand nombre de paramètres, parmi lesquels on trouve principalement la force de serrage appliquée sur l'empilement, la nature et la géométrie de l'interconnecteur, ainsi que son degré d'oxydation. Les valeurs utilisées pour définir les deux types de SRU sont fournies dans le tableau III-1. Elles correspondent aux

limites hautes et basses des données disponibles dans la littérature scientifique concernant les matériaux de cette étude (cf. tableau A2-1 de l'annexe 2).

Tableau III-1 : Valeurs des courant d'échanges  $i_0$  et résistances de collectages de courant  $R_c$  distinguant les SRUs dits de « hautes » et « moyennes » performances.

|                                                       |                                 | SRU de « moyenne »<br>performance noté $SRU_m$ | SRU de « haute » performance<br>noté $SRU_h$ |
|-------------------------------------------------------|---------------------------------|------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Courant d'échange <sup>[2-6]</sup>                    | $i_0$<br>(mA.cm <sup>-2</sup> ) | 100                                            | 200                                          |
| Résistance de collectage du<br>courant <sup>[7]</sup> | $R_c$<br>(ohm.cm <sup>2</sup> ) | 0,2                                            | 0,1                                          |

## 1 Analyse des mécanismes impliqués dans le RID : répartition des fractions molaires et températures dans la cellule

### 1.1 Dimensionnement de l'anode vis-à-vis du RID

#### 1.1.1 Influence de l'épaisseur d'anode sur les performances électrochimiques

Les performances électrochimiques du  $SRU_m$  alimenté directement sous méthane ont été étudiées en fonction de l'épaisseur d'anode sur une gamme variant de 60 µm à 2200 µm. Les autres dimensions de la cellule correspondent à celles données au chapitre I pour la variante à électrolyte support (les épaisseurs de la cathode et de l'électrolyte sont fixées respectivement à 60 µm et 150 µm avec une surface active de 98,5 cm<sup>2</sup>).

Les simulations des courbes de polarisation ont été réalisées pour un débit de méthane introduit en entrée de l'anode égal à  $n_{CH_4} = 14,686 \times 10^{-5}$  mol/s, un rapport  $H_2O/CH_4=1$  et un ratio d'air de  $\mathfrak{R}_{air} = n_{air}/n_{fuel} = 3$ . Les résultats obtenus sont donnés en figure III.1. Ils montrent que les performances électrochimiques sont nettement améliorées en augmentant l'épaisseur d'anode jusqu'à ~1000 µm. Au delà de cette valeur, les courbes de polarisation deviennent pratiquement identiques. On notera que la tension à l'abandon  $E_{i=0}$  et le courant limite de la cellule sont tous deux améliorés avec l'augmentation de l'épaisseur d'anode.

Comme illustré en figure III.2, une augmentation de l'épaisseur d'anode s'accompagne d'une amélioration du taux de conversion du méthane en hydrogène. En d'autres termes, les simulations montrent que la production d'hydrogène est limitée si la couche anodique est trop fine. Ce résultat est cohérent avec le fait qu'un nombre suffisant de sites catalytiques est nécessaire pour assurer le bon déroulement des réactions de vapo-reformage (1.9) et de reformage à sec (1.10).

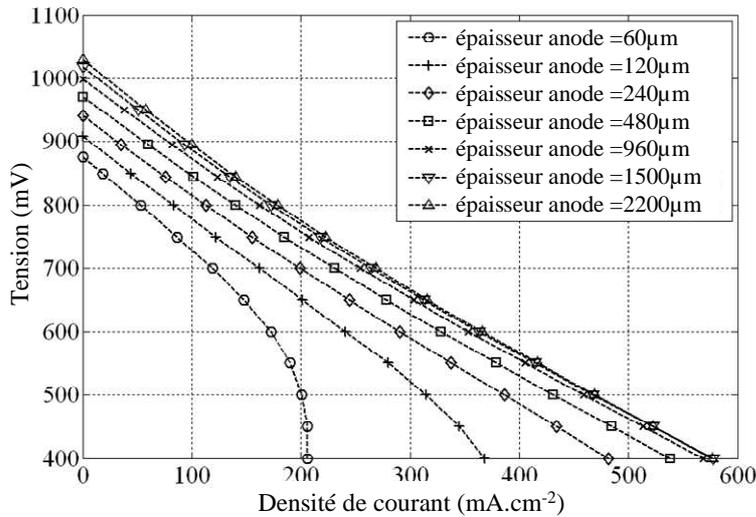


Figure III.1 : Courbes de polarisation simulées pour différentes épaisseurs d'anode. ( $SRU_m, h_{\text{electrolyte}}=150\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{\text{CH}_4}=14,686\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $H_2O/CH_4=1, \mathfrak{R}_{\text{air}} = 3$ ,  $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}$ ).

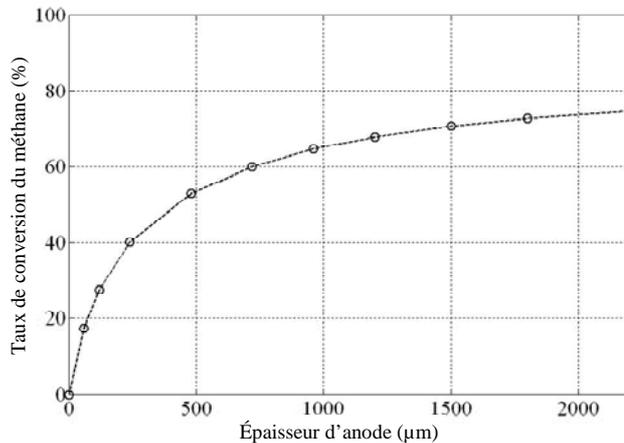


Figure III.2 : Taux de conversion du méthane tracé en fonction de l'épaisseur d'anode à courant nul  $i=0$ . ( $SRU_m, h_{\text{electrolyte}}=150\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $H_2O/CH_4=1, n_{\text{CH}_4}=14,686\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $\mathfrak{R}_{\text{air}} = 3$ ,  $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}$ ).

L'amélioration des performances électrochimiques avec l'augmentation de l'épaisseur de l'anode s'explique par la quantité d'hydrogène produite par les réactions de reformage (pour une microstructure constante) :

- Plus les anodes sont épaisses, plus la proportion d'hydrogène contenue dans le gaz combustible est importante, et plus, selon l'équation de Nernst (1.8), la tension à l'abandon  $E_{i=0}$  sera élevée (fig. III.3).

- Le courant limite de la cellule est directement relié à la surtension de concentration anodique  $\eta_{\text{conc},a}$ . Cette surtension a été tracée en fonction de l'épaisseur d'anode pour une tension de cellule de 500 mV (fig. III.4). Pour les plus fines couches ( $h_{\text{anode}} < 500\text{ }\mu\text{m}$ ), les fortes surtensions de concentrations observées sont dues à un manque d'hydrogène à l'interface électrochimique anode/électrolyte. Cette carence en combustible s'explique par une faible production d'hydrogène dans le cermet. Inversement, pour les anodes épaisses ( $h_{\text{anode}} > 500\text{ }\mu\text{m}$ ), les surtensions de concentration augmentent doucement à cause d'une limitation par le transfert de masse : le transport d'hydrogène jusqu'aux sites d'électro-

oxydation est dans ce cas gêné par la diffusion des espèces au travers de la couche anodique épaisse.

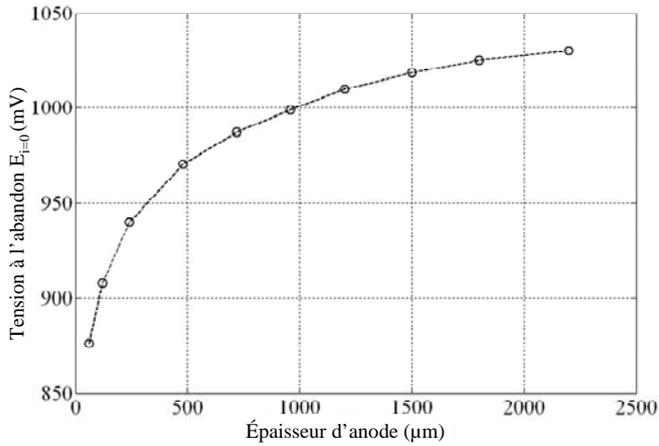


Figure III.3 : Tension à l'abandon  $E_{i=0}$  tracée en fonction de l'épaisseur d'anode. ( $SRU_m, h_{\text{électrolyte}}=150\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{\text{CH}_4}=14,686\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{\text{air}}=3$ ,  $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}$ ).

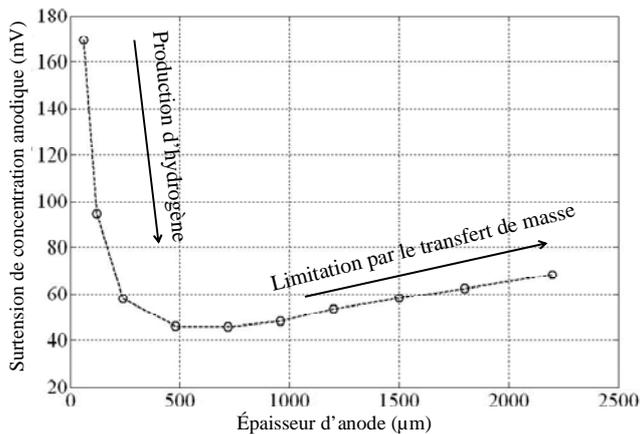
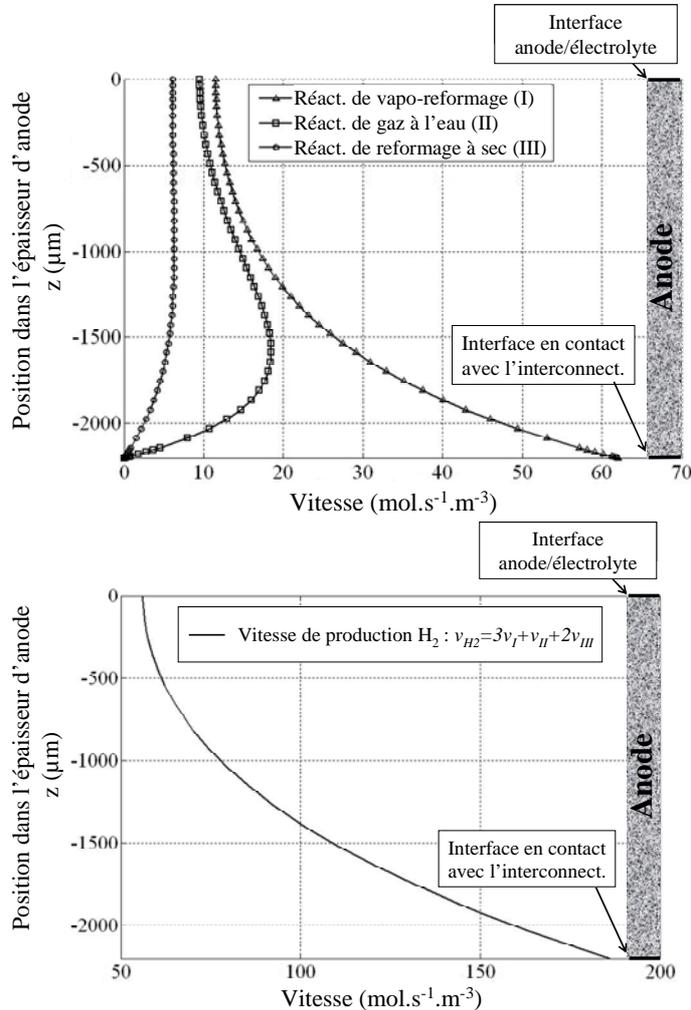


Figure III.4 : Surtension de concentration anodique tracée en fonction de l'épaisseur d'anode pour  $U_{\text{cell}}=500\text{ mV}$ . ( $SRU_m, h_{\text{électrolyte}}=150\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{\text{CH}_4}=14,686\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{\text{air}}=3$ ,  $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}$ ).

On observe en figure III.2 que le taux de conversion du méthane tend vers une valeur asymptotique pour les épaisseurs de cermet les plus importantes (~80% pour les présentes conditions d'alimentation en combustible). Ce résultat suggère que la profondeur sur laquelle s'étend la zone réactionnelle de reformage du méthane est limitée. Cette remarque est illustrée en figure III.5a et III.5b : les vitesses des réactions chimiques (1.9-1.11) ainsi que la vitesse résultante de production d'hydrogène ont été tracées selon leurs positions axiales  $z$  (avec  $z < 0$ , soit dans l'anode). Ces vitesses ont été prises au centre de la cellule ( $r=0$ ) et calculées à courant nul pour une épaisseur du cermet de  $2200\ \mu\text{m}$ . On observe que la vitesse de production de l'hydrogène est directement contrôlée par la vitesse de la réaction de vapo-reformage. Celle-ci est en effet significativement plus importante que les deux autres réactions chimiques. On note que la vitesse de la réaction de vapo-reformage diminue fortement depuis la surface externe du cermet jusqu'à l'interface anode/électrolyte (fig. III.5a). Il apparaît alors comme cohérent que la vitesse de production d'hydrogène suive la même tendance au travers du poreux anodique (fig.

III.5b). Par conséquent, bien qu'une augmentation d'épaisseur d'anode améliore la production totale d'hydrogène, cette amélioration devient de moins en moins prononcée, jusqu'à atteindre le comportement à saturation observé.



(a)  
Vitesses des réactions de vapo-reformage (I), de gaz à l'eau (II) et de reformage à sec (III).

(b)  
Vitesse de production d'hydrogène ( $v_I$ ,  $v_{II}$  et  $v_{III}$  correspondent aux vitesses des réactions (I), (II) et (III)).

Figure III.5 : Vitesses des réactions chimiques en fonction de leurs positions axiales  $z$  à l'intérieur du cermet. ( $r=0$ ,  $E_{i=0}$ , épaisseur d'anode :  $h_{anode}=2200\mu\text{m}$ , épaisseur de l'électrolyte :  $h_{electrolyte}=150\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{CH_4}=14,686\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{air}=3$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

L'évolution des vitesses des réactions chimiques dans l'épaisseur d'anode, soit le long l'axe vertical  $z$ , s'explique par la répartition des composants du gaz dans le cermet. Comme illustré en figure III.6, les fractions molaires de méthane et de vapeur d'eau diminuent depuis les couches externes de l'anode jusqu'à l'interface avec l'électrolyte. En effet, dès que le gaz combustible pénètre les premières couches du cermet, le mélange de méthane et d'eau est fortement consommé par la réaction de vapo-reformage. Selon l'expression mathématique des vitesses des réactions chimiques (2.4), la consommation de ces réactifs conduit simultanément à une diminution de la vitesse de la réaction de vapo-reformage (fig. III5a). Cette évolution est possible parce qu'une diffusion insuffisante limite le transfert de masse, et empêche une homogénéisation des espèces au travers de l'anode poreuse. On notera que cette dépendance

de la concentration en méthane selon la position dans l'épaisseur d'anode est en bon accord avec les résultats numériques établis par W. Lehnert *et al.*<sup>8</sup>.

On observe une légère augmentation de la réaction de reformage à sec au travers de l'anode (fig. III5a). Cette tendance s'explique par la production de dioxyde de carbone par la réaction de gaz à l'eau. Cette réaction qui est à l'équilibre thermodynamique à 800°C<sup>9</sup> (*i.e.*  $K_e \sim 1$ ) est en effet toujours décalée dans le sens d'une production de dioxyde de carbone et d'hydrogène. Ce décalage s'observe dans les premières couches d'anode ( $z \sim 0$ ) : il s'explique par la grande quantité d'eau contenue dans le gaz combustible, et par la présence de monoxyde de carbone produit par la réaction de vapo-reformage. Dans les présentes conditions d'étude ( $i=0$ ), le décalage de la réaction de gaz à l'eau est limité à l'interface anode/électrolyte du fait de la présence d'une grande quantité d'hydrogène et d'une diminution de la fraction molaire d'eau.

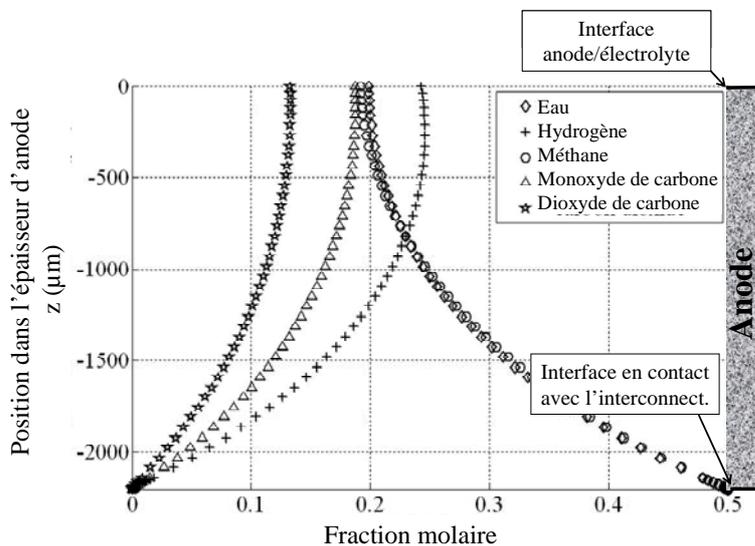


Figure III.6 : Fractions molaires des espèces chimiques du gaz combustible tracées en fonction de leurs positions axiales  $z$  à l'intérieur du cermet.

( $r=0$ ,  $E_{i=0}$ ,  $h_{anode}=2200\mu\text{m}$ ,  
 $h_{electrolyte}=150\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  
 $n_{CH_4}=14,686 \times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  
 $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{air}=3$ ,  
 $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

### 1.1.2 Analyse de sensibilité sur les débits : optimisation de l'épaisseur d'anode pour le RID

Le taux de conversion du méthane en hydrogène augmente avec l'épaisseur de l'anode jusqu'à atteindre une valeur asymptotique. Cet effet a été expliqué par une limitation de la zone réactionnelle de vapo-reformage dans l'épaisseur du cermet, provoquée par la dilution des réactifs par les produits. Ce phénomène survient à cause d'une diffusion insuffisante des espèces au travers de l'anode prévenant ainsi tout processus d'homogénéisation. Par conséquent, seule une petite partie de l'anode peut participer au reformage interne. Etant donné que le volume réactionnel est limité dans l'épaisseur d'anode, le taux de conversion du méthane devrait logiquement décroître avec l'augmentation du débit de combustible injecté dans la cellule. Cette remarque est en effet vérifiée en figure III.7. Le taux de conversion du méthane a été calculé à courant nul et tracé en fonction de l'épaisseur d'anode pour différents débits de combustible. Comme prévu, on observe que le taux de conversion du méthane est

amélioré lorsque le débit de combustible est diminué. Le taux d'utilisation du combustible  $U_c$  défini par l'équation (3.1) a été calculé pour une tension de fonctionnement classique de la pile égale à 0,7Volts. Les résultats obtenus sont donnés en figure III.8. On notera que  $U_c$  suit les mêmes tendances que le taux de conversion du méthane.

$$U_c = \frac{I}{8Fn_{CH_4}^{entrée}} \quad (3.1)$$

où  $I$  est le courant total débité par la cellule,  $F$  la constante de Faraday et  $n_{CH_4}^{entrée}$  le débit de méthane injecté en entrée de l'anode.

On déduit des courbes tracées en figures III.7 et III.8 qu'une anode doit présenter une épaisseur supérieure à 400-500  $\mu\text{m}$  pour assurer des taux de conversion de méthane suffisants, tout en maintenant des taux d'utilisation acceptables.

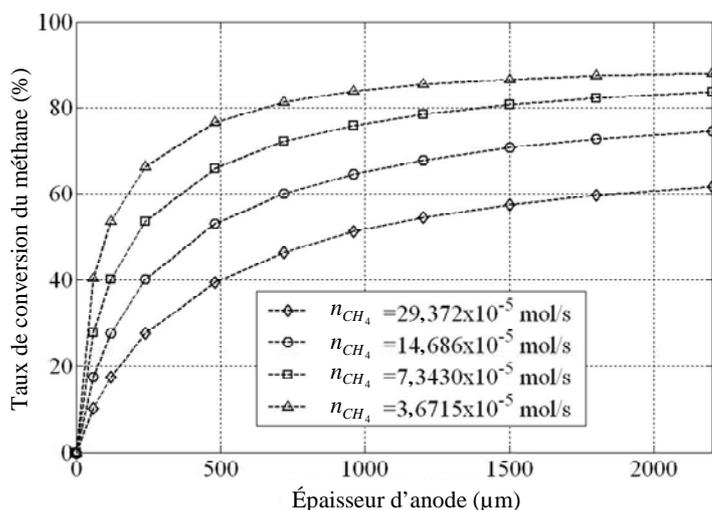


Figure III.7 : Taux de conversion du méthane calculé pour différents débits de combustible injecté dans la cellule et tracé en fonction de l'épaisseur d'anode.

( $E_{i=0}$ ,  $h_{\text{électrolyte}}=150\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5 \text{ cm}^2$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathcal{R}_{\text{air}} = 3$ ,  $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}$ ).

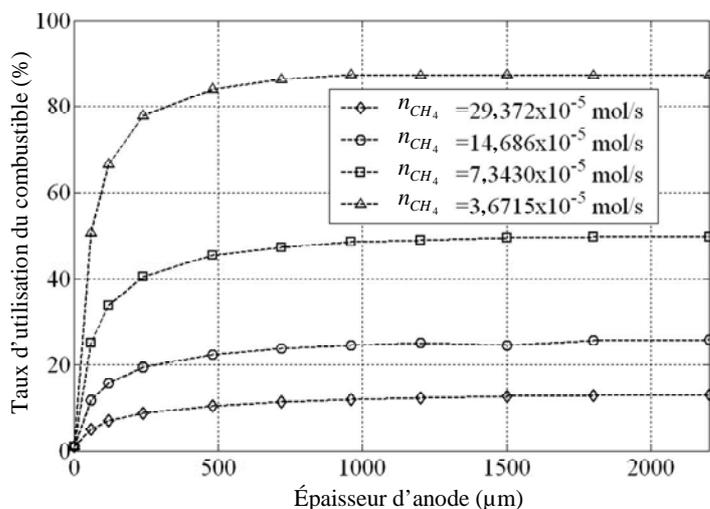


Figure III.8 : Taux d'utilisation du combustible  $U_c$  calculé pour différents débits de combustible injecté dans la cellule et tracé en fonction de l'épaisseur d'anode.

( $U=0,69\text{Volts}$ ,  $h_{\text{électrolyte}}=150\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5 \text{ cm}^2$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathcal{R}_{\text{air}} = 3$ ,  $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}$ ).

### 1.1.3 Eléments de confirmation expérimentale

I. Drescher *et al.*<sup>10,11</sup> ont mesuré le taux de conversion du méthane sur un cermet Ni-YSZ classique. Dans leurs conditions opératoires, les anodes planes n'ont été pas assemblées avec un électrolyte dense. Les essais ont donc été menés avec un écoulement du méthane humidifié sur les deux faces parallèles du substrat anodique poreux. Les tests ont été exécutés à 915°C, pour un flux de méthane  $N_{CH_4} = 1,238 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  et un ratio  $H_2O/CH_4=3$ . Les auteurs ont trouvé que le taux de conversion du méthane en hydrogène augmentait fortement jusqu'à une épaisseur d'anode égale à ~600  $\mu\text{m}$ . Au delà de cette valeur, il a été observé que la réactivité devenait de moins en moins dépendante de l'épaisseur du cermet. Les auteurs conclurent que la profondeur de la zone réactionnelle du reformage était approximativement égale à la moitié de l'épaisseur du substrat anodique (soit environ 300  $\mu\text{m}$  dans leurs conditions opératoires).

Pour confirmer les résultats de simulation sur la base de ces mesures, des calculs ont été effectués en respectant les mêmes conditions du test. Cependant, le combustible a été supposé s'écouler sur seulement une face de l'anode, la seconde étant recouverte par un électrolyte dense étanche au gaz. La comparaison avec les points expérimentaux a été faite en supposant que les mesures du taux de conversion du méthane se réfèrent à la moitié d'épaisseur du substrat anodique. La figure III.9 présente la comparaison entre la courbe simulée et les points expérimentaux ainsi corrigés. Une bonne adéquation est observée entre les deux approches permettant de confirmer les résultats du modèle. La légère différence observée entre les deux courbes peut être attribuée à l'hypothèse faite pour exploiter les résultats expérimentaux. Par ailleurs, les paramètres microstructuraux du cermet influencent le taux de conversion du méthane. W. Lehnert *et al.*<sup>8</sup> ont par exemple montré que le ratio  $\varepsilon/\tau$  – défini comme le rapport de la porosité sur la tortuosité – est le paramètre qui affecte le plus les réactions de reformage. Dans leurs conditions, une diminution de 26,3% de ce ratio en comparaison de leur cermet standard induit une baisse du taux de conversion du méthane évalué à 12,3%.

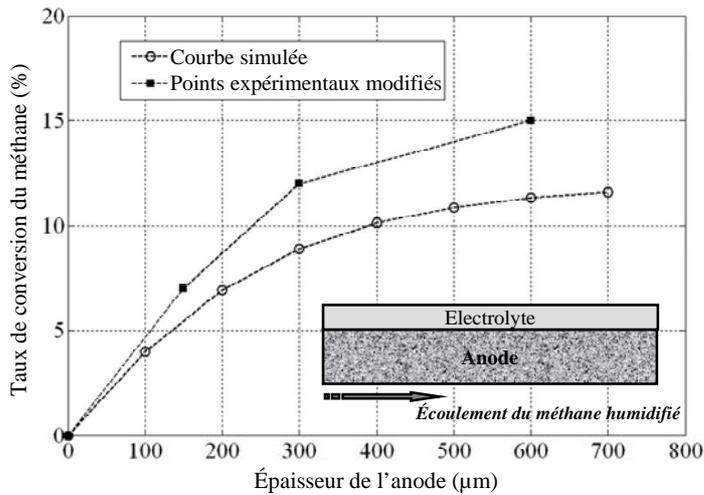


Figure III.9 : Taux de conversion du méthane tracé en fonction de l'épaisseur d'anode. La courbe simulée a été obtenue dans les mêmes conditions de température, de flux molaire et de ratio H<sub>2</sub>O/CH<sub>4</sub> que les points expérimentaux établis par I. Drescher *et al.*<sup>10,11</sup>. Les résultats des mesures ont été corrigés pour prendre en compte les conditions d'écoulement du méthane sur une seule face du cermet

( $E_{i=0}$ ,  $T=915^{\circ}\text{C}$ ,  $N_{\text{CH}_4} = 1,238 \times 10^{-4} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ,  $H_2O/CH_4=3$ ).

#### 1.1.4 Bilan

La zone de reformage du méthane s'étend sur une profondeur limitée dans le cermet anodique. En effet, les produits de la réaction de vapo-reformage ne peuvent suffisamment s'homogénéiser dans l'anode. Ils diluent ainsi les réactifs et limitent la cinétique réactionnelle.

Pour une anode trop mince, la quantité d'hydrogène produite par le processus de reformage est globalement insuffisante. Ce manque de combustible se traduit par des mauvaises performances électrochimiques de la cellule. Il a été ainsi montré que l'anode doit présenter une épaisseur minimale d'environ 400-500 µm pour assurer un fonctionnement efficace de la pile en RID du méthane.

Afin de tirer un avantage de ces résultats, toutes les simulations établies dans la suite de ce chapitre ont été obtenues en considérant les dimensions de la cellule à anode support telle que définie au chapitre I (*i.e.*  $h_{\text{anode}}=1000 \text{ µm} // h_{\text{électrolyte}}=20 \text{ µm} // h_{\text{cathode}}=60 \text{ µm}$ ).

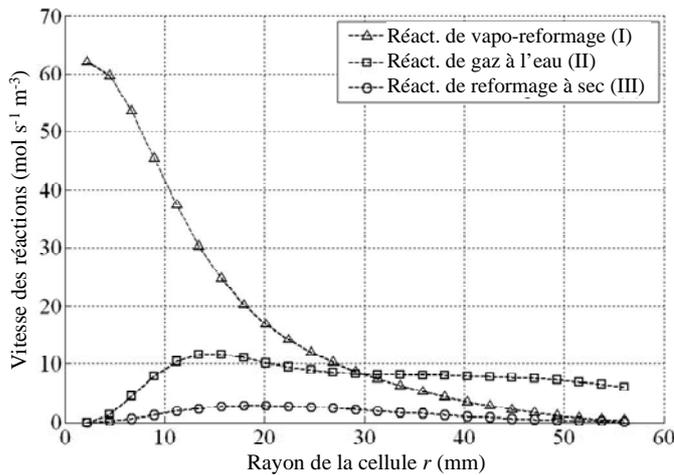
### 1.2 Analyse des gradients de composition et température le long de la cellule

L'évolution radiale des paramètres de sortie du modèle a été analysée depuis l'entrée des gaz au centre de la cellule ( $r=0$ ) jusqu'à la périphérie du SRU ( $r=r_{\text{max}}$ ). Pour ce faire, une simulation a été effectuée en considérant le SRU<sub>m</sub> muni d'une cellule à anode support standard (cf. fig. I.8). Le débit de méthane introduit dans le SRU a été fixé à  $7,343 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1}$  (avec  $H_2O/CH_4=1$  et  $\mathfrak{X}_{\text{air}} = 6$ ).

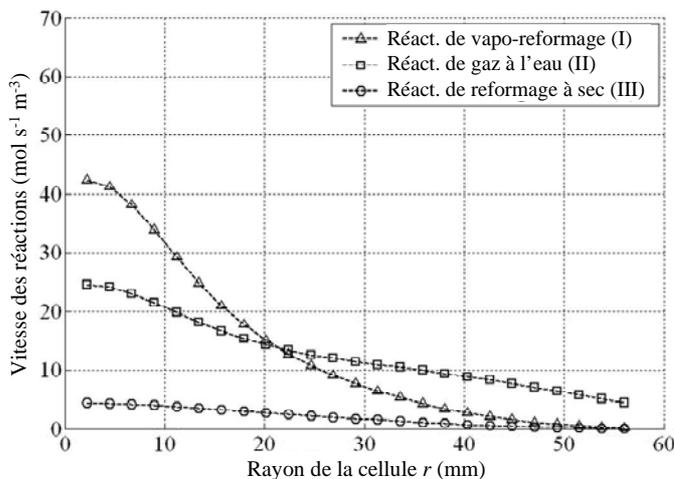
#### 1.2.1 Evolution des fractions molaires selon le rayon de la cellule

L'évolution des fractions molaires et températures selon le rayon de la cellule a été analysée pour une polarisation de cellule correspondante à une tension imposée  $U_{\text{cell}}=600 \text{ mV}$ .

Les courbes de la figure III.10 présentent les vitesses des réactions de reformage et de gaz à l'eau calculées dans l'anode. Elles ont été tracées dans une zone proche de l'interface avec la plaque d'interconnection pour la figure III.10a et dans une région proche de l'interface avec l'électrolyte pour la figure III.10b. Comme déjà discuté dans le paragraphe précédent, la vitesse de la réaction de vapo-reformage est plus importante dans les couches externes de l'anode, que dans la zone proche de l'interface avec l'électrolyte. Le même comportement est observé le long de la cellule : la réaction est fortement favorisée en entrée de cellule puis décroît continuellement jusqu'en sortie. Là encore, les produits de la réaction de vapo-reformage diluent les réactifs, ce qui a pour effet d'induire une limitation de la cinétique réactionnelle. Cette fois-ci, les produits de la réaction ne s'homogénéisent pas le long de la cellule (soit selon son rayon), à cause de l'écoulement forcé des gaz depuis le centre vers la périphérie de la cellule. En conclusion, la zone effective participant au reformage du méthane est confinée dans un volume limité de l'anode localisé en entrée de la cellule.



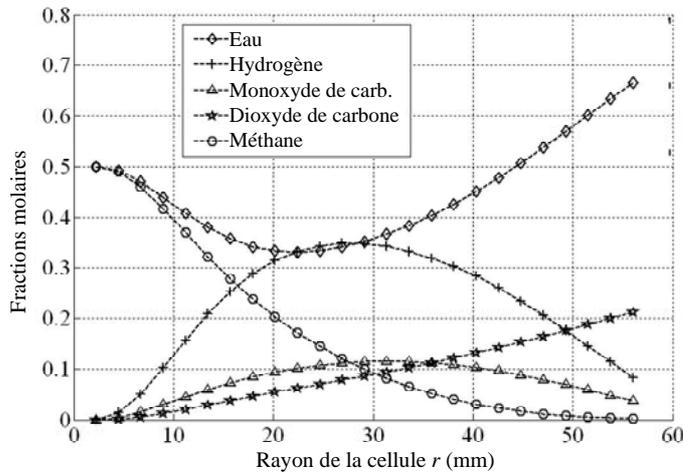
(a)  
A l'interface anode/interconnecteur (du côté de l'anode)



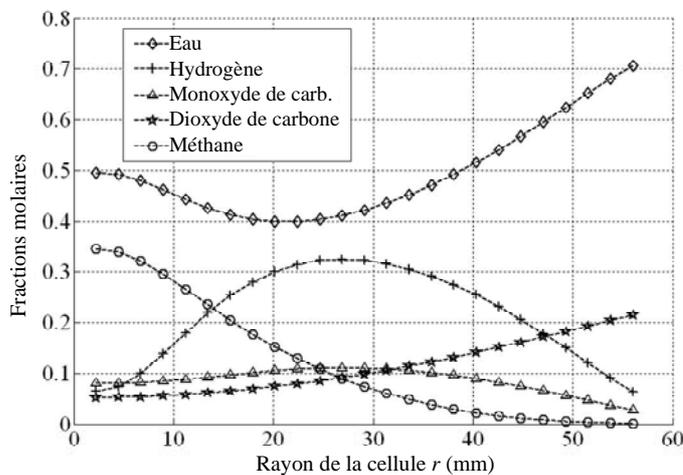
(b)  
A l'interface anode/électrolyte (du côté de l'anode)

Figure III.10 : Evolution des vitesses des réactions chimiques le long de la cellule depuis l'entrée des gaz ( $r=0$ ) jusqu'en sortie (bord de la cellule,  $r=r_{max}$ ).

( $U_{cell}=600$  mV,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5$  cm<sup>2</sup>,  $n_{CH_4}=7,343 \times 10^{-5}$  mol/s,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{air} = 6$ ,  $U_c=91,5\%$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).



(a)  
A l'interface anode/interconnecteur (du côté de l'anode)



(b)  
A l'interface anode/électrolyte (du côté de l'anode)

Figure III.11 : Evolution des fractions molaires le long de la cellule depuis l'entrée des gaz ( $r=0$ ) jusqu'en sortie (bord de la cellule,  $r=r_{max}$ ).  
( $U_{cell}=600$  mV,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5$  cm<sup>2</sup>,  $n_{CH_4}=7,343 \times 10^{-5}$  mol/s,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathcal{R}_{air} = 6$ ,  $U_c=91,5\%$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

Les évolutions des fractions molaires le long de l'anode sont données en figures III.11a et III.11b. Le méthane étant consommé par la réaction de vapo-reformage, sa fraction molaire décroît depuis l'entrée des gaz jusqu'à la périphérie du SRU. La concentration en hydrogène augmente en entrée de cellule : cette évolution s'explique par la localisation du processus de reformage prenant place dans cette région de l'anode. Après un maximum, la fraction molaire d'hydrogène diminue jusqu'en sortie de cellule : cette décroissance est due au processus électrochimique consommant cette espèce tout au long de la cellule. La concentration en monoxyde de carbone suit la même évolution que l'hydrogène. Il est en effet produit par les réactions de reformage en entrée de cellule, puis converti en hydrogène et dioxyde de carbone au travers de la réaction de gaz à l'eau. On observe une diminution de la fraction molaire d'eau en entrée de cellule provoquée par la consommation de cette espèce par la réaction de vapo-reformage. Après un minimum, la quantité d'eau dans le gaz combustible se met à

augmenter. En effet, cette espèce est produite par la réaction d'oxydation électrochimique de l'hydrogène. On notera que P. Aguiar *et al.*<sup>5</sup> ont établi numériquement les mêmes types de profils des fractions molaires le long de la cellule pour un fonctionnement en RID du méthane. Cette bonne adéquation entre les résultats des deux modèles tend à prouver la véracité de leurs prévisions.

### 1.2.2 Evolution des températures selon le rayon de la cellule

L'évolution des températures le long du SRU est donnée en figure III.12. Les profils ont été tracés à l'interface anode/électrolyte et pour des surfaces connectant les SRUs les uns aux autres (soit au milieu des plaques d'interconnection). On observe que les températures augmentent depuis l'entrée des gaz – au centre du SRU – dans la direction de l'écoulement de l'air et du combustible. En effet, dans les présentes conditions de simulation ( $U_{cell}=600\text{mV}$ ), la chaleur absorbée par l'endothermicité du processus de reformage est inférieure à la chaleur produite par l'oxydation électrochimique de l'hydrogène. Dans de telles conditions, la chaleur nette résultante doit être évacuée du SRU. L'élévation de température est donc due à une accumulation de chaleur emmagasinée dans les fluides en mouvement. Ce phénomène conduit à un fort gradient de température en entrée de cellule. Il est également renforcé par la localisation du processus endothermique de reformage en entrée d'anode (alors que le processus exothermique d'oxydation de l'hydrogène s'étale tout le long de la cellule).

Pour des rayons supérieurs à 10 mm, on note une faible différence de température entre l'interface anode/électrolyte et les plaques d'interconnexions. En d'autres termes, le gradient de température au travers du SRU – dans la direction verticale  $z$  – est négligeable. On explique ce résultat par les conditions adiabatiques considérées pour les surfaces hautes et basses du SRU.

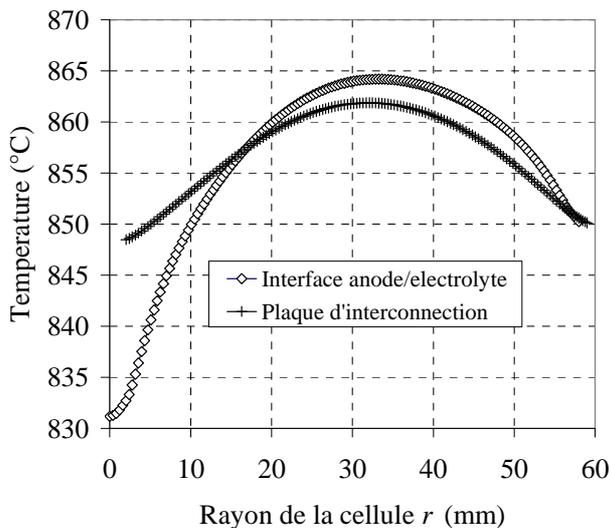


Figure III.12 : Evolution de la température le long de la cellule depuis l'entrée des gaz ( $r=0$ ) jusqu'en sortie (bord de la cellule,  $r=r_{max}$ ). Les températures de la plaque d'interconnection sont prises sur la surface connectant 2 SRUs.

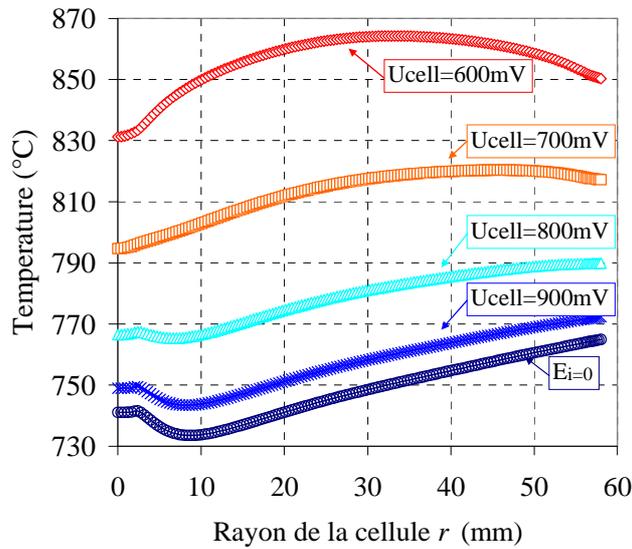
( $U_{cell}=600\text{ mV}$ ,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  
 $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{CH_4}=7,343\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  
 $\mathfrak{R}_{air} = 6$ ,  $U_c=91,5\%$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

On note que les températures atteignent un maximum puis diminuent sur les bords externes du SRU. Ce refroidissement à la périphérie de la pile est dû aux pertes de chaleurs radiatives au profit de l'enveloppe isolant l'empilement. Pour les présentes conditions de simulation, la température maximum est d'environ 865°C conduisant à un gradient thermique maximum d'environ 3°C mm<sup>-1</sup>. Cette élévation de température de la cellule est moins importante que celle prévue par P. Aguiar *et al.*<sup>5</sup> dans les mêmes conditions de simulation (*i.e.* température d'entrée des gaz et taux d'utilisation du combustible). En effet, dans leur modèle, la chaleur générée par le fonctionnement de la pile peut seulement s'évacuer par les écoulements de fluides. Dans notre cas, le rayonnement en direction du carter enveloppant l'empilement représente le principal mode de transfert de chaleurs pour refroidir la pile : seulement ~10% de la chaleur produite est évacuée par les fluides en mouvement. Les ~90% de chaleur restante sont dissipés par le flux radiatif (valeurs données pour les conditions de la fig. III.12).

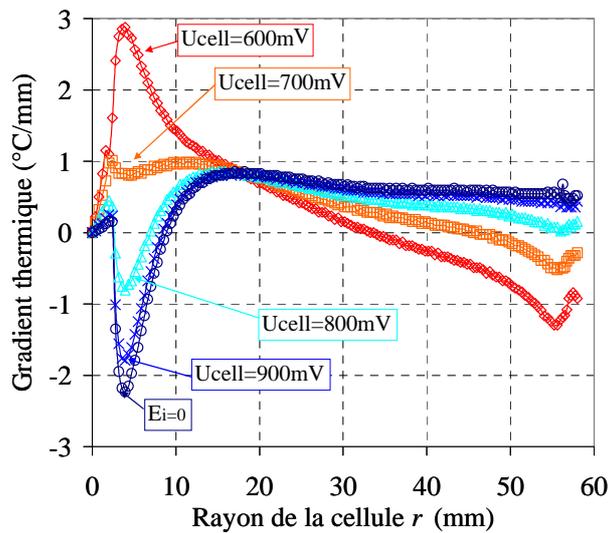
Des résultats précédents, on conclut que la condition thermique imposée par la chaudière, soit une température contrôlée pour l'enveloppe de la pile, permet de limiter les gradients de température le long des cellules. Une isolation parfaite conduisant à des conditions adiabatiques est à proscrire car elle amplifie les gradients thermiques au sein des cellules. Ces conditions adiabatiques sont habituellement choisies dans les modèles de la littérature bien qu'elles ne soient pas forcément réalistes. En effet, l'isolation d'un empilement SOFC est souvent constituée d'échangeurs permettant une récupération de la chaleur générée par la pile en fonctionnement.

### 1.2.3 Analyse de sensibilité du gradient de température en fonction de la polarisation de la cellule

Les courbes de la figure III.13 présentent les profils de température et les gradients thermiques associés pour différentes tensions de cellule. Sous courant nul, les réactions endothermiques de reformage refroidissent globalement le SRU. Sa température moyenne est alors inférieure à 800°C, valeur correspondante aux conditions limites du calcul (*i.e.* température d'entrée des gaz et température du carter de l'empilement). A fort courant, soit sous forte polarisation, la chaleur dégagée par le processus électrochimique devient plus importante que celle absorbée par l'endothermicité des réactions de reformage. Par conséquent, la température moyenne du SRU dépasse 800°C. Entre ces deux points, il existe un mode de fonctionnement autothermique, pour lequel la chaleur dégagée par l'oxydation de l'hydrogène est contrebalancée par la chaleur absorbée par le processus de reformage. Dans ce cas, la température moyenne du SRU est égale à environ 800°C et les gradients de températures sont minimisés. De tels points de fonctionnement semblent intéressants puisqu'on limite le risque de dégradation lié aux gradients thermiques et qu'aucun flux de chaleur n'est à gérer entre la pile et la chaudière.



(a) Evolution radiale de la température prise à l'interface anode/électrolyte



(b) Gradient de température radiale  $dT/dr$  à l'interface anode/électrolyte

Figure III.13 : Evolution de la température et gradient thermique le long de la cellule tracés pour différentes polarisations de cellule ( $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $SRU_m$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{CH_4}=7,343\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{air}=6$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

#### 1.2.4 Bilan

Le RID du méthane se déroule non seulement sur une profondeur donnée du cermet, mais également sur une distance limitée le long de la cellule. Par voie de conséquence, la zone effective participant au reformage interne du méthane est confinée dans un volume limité de l'anode localisé en entrée de la cellule.

Les conditions thermiques imposées par la chaudière, équivalentes à celles d'un four, permettent de limiter le gradient de température au sein de la pile. Pour une alimentation

directe sous méthane, ce gradient est par ailleurs minimisé dans un mode de fonctionnement autothermique.

## 2 Analyse des points de fonctionnement de la pile selon la performance intrinsèque du SRU

Cette section est dédiée à l'étude des réponses électrochimique et thermique du SRU, alimenté directement sous méthane et incorporé dans le cœur de chauffe de la chaudière. Pour ce faire, un ensemble de simulations a été exécuté en faisant varier la polarisation de la cellule et les conditions d'alimentation en gaz combustible (tableau III-2). Ce travail a été effectué sur les  $SRU_m$  et  $SRU_h$  munis d'une cellule à anode support de dimensions standard (cf. fig. I.8).

Tableau III-2 : Conditions d'alimentation en gaz combustible et comburant simulées.

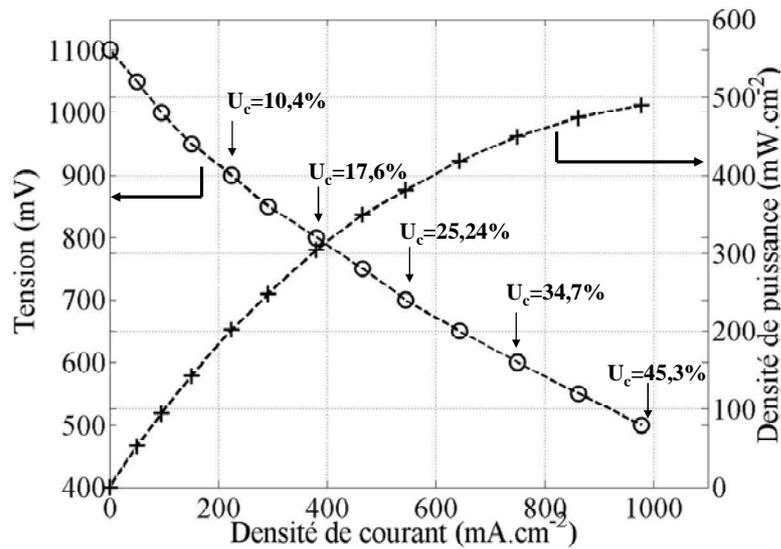
| $n_{CH_4}^{Entrée}$<br>( $\times 10^{-5} mol.s^{-1}$ ) | $n_{H_2O}^{Entrée}$<br>( $\times 10^{-5} mol.s^{-1}$ ) | $R$<br>$= n_{H_2O}^{Entrée} / n_{CH_4}^{Entrée}$ | $n_{Air}^{Entrée}$<br>( $\times 10^{-5} mol.s^{-1}$ )* | $\mathfrak{R}_{air}$<br>$= n_{Air}^{Entrée} / n_{combustible}^{Entrée}$ |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------|
| 14,686                                                 | 14,686                                                 | 1                                                | 88,116                                                 | 3                                                                       |
| 11,015                                                 | 11,015                                                 | 1                                                | 88,116                                                 | 4                                                                       |
| 7,343                                                  | 7,343                                                  | 1                                                | 88,116                                                 | 6                                                                       |
| 5,507                                                  | 5,507                                                  | 1                                                | 88,116                                                 | 8                                                                       |

\*  $n_{Air}^{Entrée} = n_{O_2}^{Entrée} + n_{N_2}^{Entrée}$  ( $n_{O_2}^{Entrée} = 18,504 \times 10^{-5} mol.s^{-1}$  and  $n_{N_2}^{Entrée} = 69,612 \times 10^{-5} mol.s^{-1}$ )

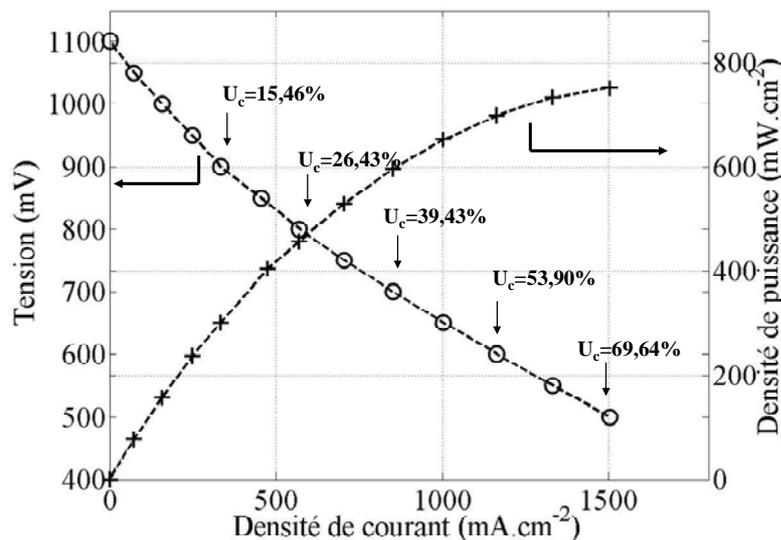
### 2.1 Performances sous hydrogène des $SRU_h$ et $SRU_m$ munis d'une cellule à anode support

Afin d'évaluer les performances intrinsèques des  $SRU_m$  et  $SRU_h$  équipés de la cellule à anode support de dimension standard, la réponse électrochimique de ces deux systèmes a été simulée sous hydrogène humidifié à 3% (fig. III.14). Le  $SRU_m$  présente des performances électrochimiques acceptables ( $i=545mA/cm^2$  à  $U_{cell}=0,7Volts$  avec  $U_c \sim 25\%$  et  $T_{four}=800^\circ C$ ). La résistance de polarisation du  $SRU_h$  est très faible : ses performances électrochimiques correspondent à celles des meilleurs systèmes planaires actuellement disponibles ( $i=850mA/cm^2$  à  $U_{cell}=0,7Volts$  avec  $U_c \sim 40\%$  et  $T_{four}=800^\circ C$ ). A titre d'exemple, la courbe de puissance simulée a été comparée aux performances initiales (*i.e.* avant vieillissement) mesurées par J. Mougouin *et al.*<sup>12</sup> sur un empilement de 2 cellules fabriquées par le centre de recherche FZJ-Jülich (Allemagne) (fig. III.15). Cet empilement est assemblé avec des cellules à anode support constituées par les matériaux classiques des SOFCs (*i.e.* Ni-YSZ//YSZ//LSM). Les courbes expérimentales et simulées ont été obtenues dans les mêmes

conditions de température et pour une humidification de l'hydrogène fixée à 3%. On obtient des performances électrochimiques voisines pour des taux d'utilisation du combustible comparables. Une légère différence est cependant observée. Elle peut être attribuée à la différence d'épaisseur de l'électrolyte entre les cellules utilisées dans l'empilement FZJ-Jülich (~10 μm) et celles simulées dans la  $SRU_h$  (=20 μm).



(a)  $SRU_m$  (équipé de l'anode support de dimension standard : cf. fig. I.8)



(b)  $SRU_h$  (équipé de l'anode support de dimension standard : cf. fig. I.8)

Figure III.14 : Courbe de polarisation simulée sous hydrogène humidifié à 3% pour une température  $T_{\text{four/chaudière}}=800^{\circ}\text{C}$  ( $h_{\text{anode}}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{\text{electrolyte}}=20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{\text{H}_2}=11,015\times 10^{-4}\text{ mol/s}$ ,  $n_{\text{H}_2\text{O}}=3,41\times 10^{-5}\text{ mol/s}$ ).

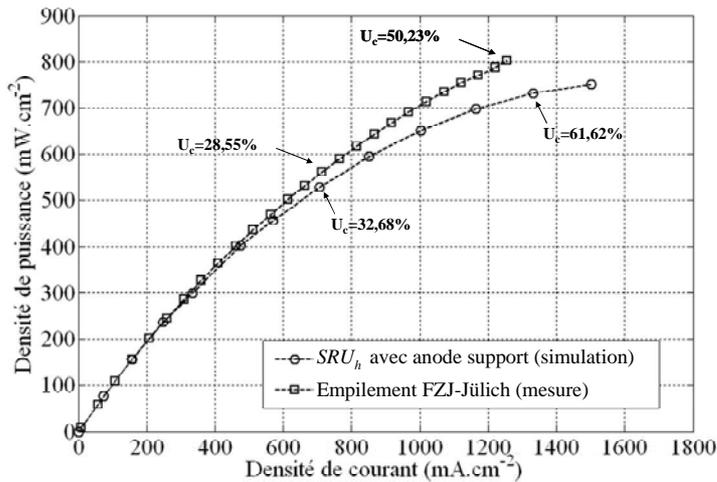


Figure III.15 : Comparaison des performances obtenues sous hydrogène humidifié 3% et T<sub>four</sub>=800°C entre :

- Mesure sur un empilement 2 cellules de FZJ-Jülich (matériaux de cellules : Ni-YSZ//YSZ//LSM,  $h_{anode}=1500\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=10\mu\text{m}$ ,  $N_{H_2}=1,295 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ).
- Simulation sur le SRU<sub>h</sub> avec anode support ( $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $N_{H_2}=1,118 \times 10^{-5} \text{ mol s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ).

## 2.2 Influence des points de fonctionnement du SRU<sub>h</sub> sur sa température et ses performances électrochimiques

### 2.2.1 Présentation des cartographies simulées

Les densités de puissance et les taux d'utilisation ont été tracés sur les figures III.16 et III.17 en fonction de la tension de cellule imposée et du débit de méthane introduit dans le SRU<sub>h</sub> (cf. conditions d'écoulement du tableau III-2). On note des évolutions logiques pour ces deux paramètres de la pile :

- La densité de puissance augmente avec le débit de combustible et la polarisation de cellule.
- Le taux d'utilisation s'améliore avec une diminution de la tension de cellule et du débit de méthane injecté à l'anode.

Pour une tension de fonctionnement standard de 0,7 Volts, on obtient un taux d'utilisation s'étalant de ~55% pour la condition de débit le plus élevé jusqu'à ~97% pour le débit simulé le plus bas. Ces points de fonctionnement correspondent respectivement à des densités de puissance diminuant de ~440mW/cm<sup>2</sup> à ~300mW/cm<sup>2</sup>.

La cartographie de la figure III.18 présente la somme algébrique des sources de chaleur générées par la pile en fonctionnement. Ces termes se décomposent en une contribution endothermique liée au processus de reformage (2.23) et une contribution exothermique liée à l'oxydation électrochimique de l'hydrogène (2.21). La température maximum de la cellule est donnée en figure III.19.

Les conditions autothermiques de fonctionnement du SRU<sub>h</sub> correspondent à la ligne définie par les termes sources nuls, délimitant les domaines endothermique et exothermique (fig. III.18). On note que les conditions autothermiques conduisent à une température de cellule d'environ 800°C, valeur correspondante à la condition limite imposée par la chaudière (fig. III.19). Pour un fonctionnement endothermique proche de la tension à

l'abandon  $E_{i=0}$ , la température de cellule chute en dessous de 800°C. Inversement, sous fort courant, la chaleur générée par l'oxydation électrochimique peut induire des températures élevées au sein de la cellule ( $T_{max} \sim 890^\circ\text{C}$  pour  $U_{cell} = 600\text{ mV}$ ).

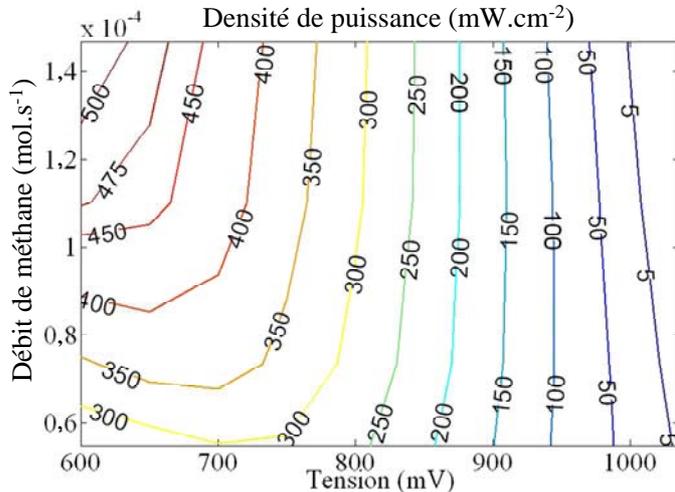


Figure III.16 : Densité de puissance de  $SRU_h$  assemblé avec une anode support tracée en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane.

(cf. conditions de débits en tableau III-2,  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $T_{isolation/chaudière} = 800^\circ\text{C}$ ).

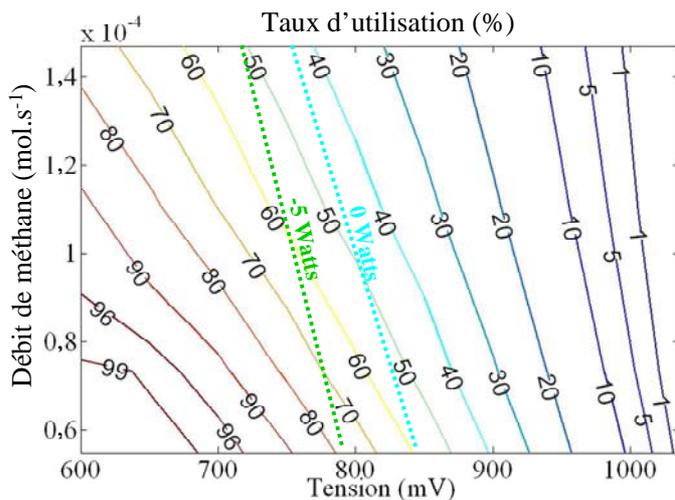


Figure III.17 : Taux d'utilisation du combustible tracé en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane. Simulations obtenues pour le  $SRU_h$  assemblé avec une anode support. Les lignes correspondant aux termes sources de chaleur du SRU de 0 et -5Watts sont représentées.

(cf. conditions de débits en tableau III-2,  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $T_{isolation/chaudière} = 800^\circ\text{C}$ ).

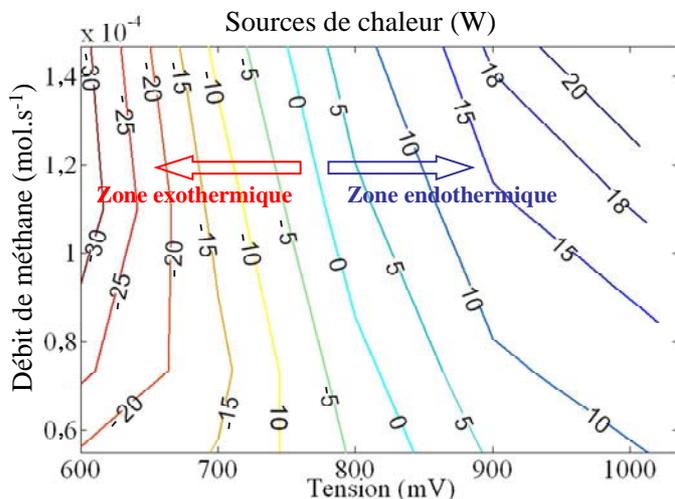


Figure III.18 : Termes sources du  $SRU_h$  assemblé avec une anode support tracés en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane.

(cf. conditions de débits en tableau III-2,  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $T_{isolation/chaudière} = 800^\circ\text{C}$ ).

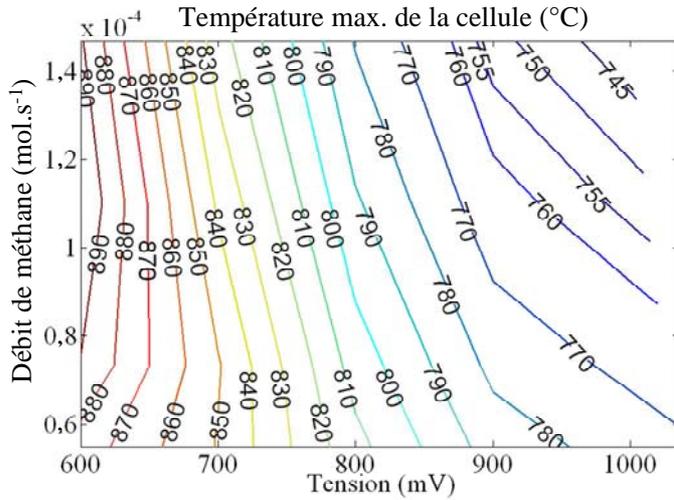


Figure III.19 : Température maximum de la cellule à anode support du  $SRU_h$  tracée en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane. (cf. conditions de débits en tableau III-2,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

### 2.2.2 Points de fonctionnement pertinents de la pile au regard de son rendement électrique

Les conditions autothermiques ou légèrement exothermiques sont définies pour des sources de chaleur comprises entre -5 et 0W/cellule. Elles sont intéressantes au regard de l'intégration thermique de l'empilement dans le cœur de chauffe de la chaudière. En effet, comme montré au paragraphe 1.2.3, ces conditions permettent de minimiser les gradients de température le long des cellules. Par ailleurs, la gestion thermique du système complet est facilitée puisque le flux de chaleur à évacuer de la SOFC vers la chaudière est faible ( $\leq 5\text{W/cellule}$ ). Dans ces conditions, la faisabilité de l'intégration a pu être démontrée par J.F. Fourmigué<sup>13</sup> grâce à des simulations thermiques du système complet.

Les conditions autothermiques (0Watts) conduisent à des tensions de cellules variant entre ~0,75Volts et ~0,85Volts selon le débit de méthane considéré (fig. III.18). Elles impliquent des taux d'utilisation augmentant de ~45% à ~58% (fig. III.17). Les conditions légèrement exothermiques (-5Watts/cellule) conduisent à des tensions de cellules comprises entre ~0,71Volts et ~0,79Volts (fig. III.18) et des taux d'utilisation compris entre 50 et 80% (fig. III.17). Dans les deux cas envisagés, la tension de fonctionnement reste supérieure à 0,7Volts impliquant des polarisations de cellules convenables pour un fonctionnement durable de la pile.

Le rendement électrique  $\xi$  est défini comme le rapport de la puissance électrique fournie par la SOFC sur la quantité de chaleur libérée par la combustion complète du combustible. Si l'eau produite par la combustion reste sous forme de vapeur, le rendement s'exprime par :

$$\xi = \frac{U_{cell} I}{n_{CH_4}^{entrée} \times PCI_{CH_4}} \quad (3.2)$$

où le terme  $PCI_{CH_4}$  représente le Pouvoir Calorifique Inférieur du gaz naturel<sup>14</sup> ( $=802,4\text{ KJ.mol}^{-1}$ ). La cartographie des rendements électriques a été calculée en fonction des points de

fonctionnement du  $SRU_h$  (fig. III.20). Le système SOFC/chaudière présente un intérêt si son rendement électrique atteint au minimum 55% (cf. chap. I § 2.1). Bien que cette condition soit remplie pour une large gamme de polarisation de cellule et débit de combustible, elle ne peut être atteinte pour un mode de fonctionnement strictement autothermique. Par contre, en condition légèrement exothermique (*i.e.* -5W/cellule), ce rendement électrique est accessible pour une tension de cellule de ~0,79Volts et un taux d'utilisation d'environ 70%. En conclusion, ce point de fonctionnement du  $SRU_h$  est pertinent au regard de l'application puisqu'il permet de remplir l'ensemble des conditions requises pour l'intégration de la pile dans le cœur de chauffe de la chaudière (gestion thermique facilitée, faible gradient de température le long des cellules, rendement électrique acceptable, tension de fonctionnement des cellules convenable). On notera cependant que le taux d'utilisation du combustible est important. Dans ce cas, le gaz en sortie d'anode est majoritairement constitué d'eau et de dioxyde de carbone. Par conséquent, il contient peu d'hydrogène et les conditions réductrices en sortie de cellule pourraient ne plus être suffisantes pour préserver le cermet sous sa forme réduite. Une ré-oxydation locale du nickel pourrait alors induire des dégradations de la pile à long terme<sup>15</sup>.

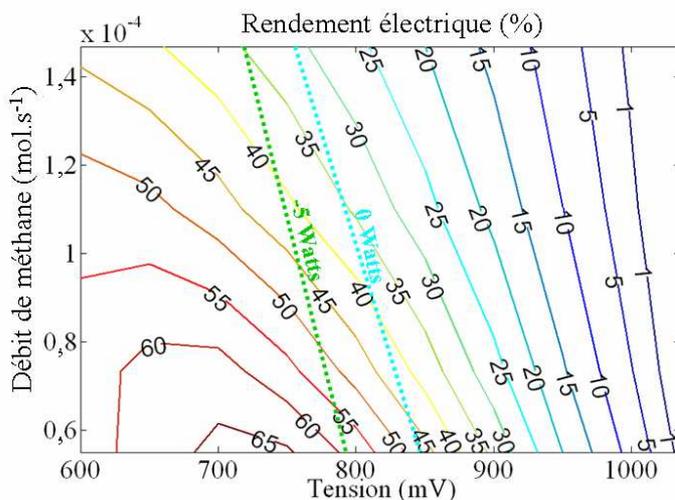


Figure III.20 : Rendement électrique du  $SRU_h$  assemblé avec une anode support tracé en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane. Les lignes correspondant aux termes sources de chaleur de 0 et -5Watts sont représentées. (cf. conditions de débits en tableau III-2,  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  $T_{isolation/chaudière} = 800^\circ\text{C}$ ).

### 2.3 Résultats obtenus avec le $SRU_m$

Les figures III.21 et III.22 représentent respectivement les cartographies correspondant aux taux d'utilisation et rendements électriques simulées pour le  $SRU_m$ . Les lignes définies par des flux de chaleur générées par la pile de 0, -5 et -10Watts/cellule ont également été représentées.

Les moins bonnes performances électrochimiques intrinsèques de ce SRU induisent des rendements électriques sous méthane plus faibles que ceux obtenus pour le  $SRU_h$ . La zone sur laquelle les rendements sont supérieurs à 55% est fortement réduite et correspond à des taux d'utilisation supérieurs à 80%. Par ailleurs, le mode de fonctionnement autothermique (0Watts) ou même légèrement exothermique (-5watts/cellule) ne permet pas d'atteindre de

tels rendements. Ce n'est que pour une tension de cellule de 0,7Volts et un flux de chaleur à évacuer de -10Watts/cellule qu'un rendement électrique de 55% est obtenu. Ce point de fonctionnement correspond à un taux d'utilisation de ~83%. Ces conditions de fonctionnement restent envisageables mais sont beaucoup moins favorables que celles obtenues avec le *SRU<sub>h</sub>*. On s'éloigne en effet des conditions autothermiques, ce qui implique une gestion thermique plus délicate à contrôler et l'apparition de gradients de température le long des cellules. Par ailleurs, les très forts taux d'utilisation du combustible (>80%) augmentent dangereusement le risque d'une dégradation rapide du SRU en fonctionnement.

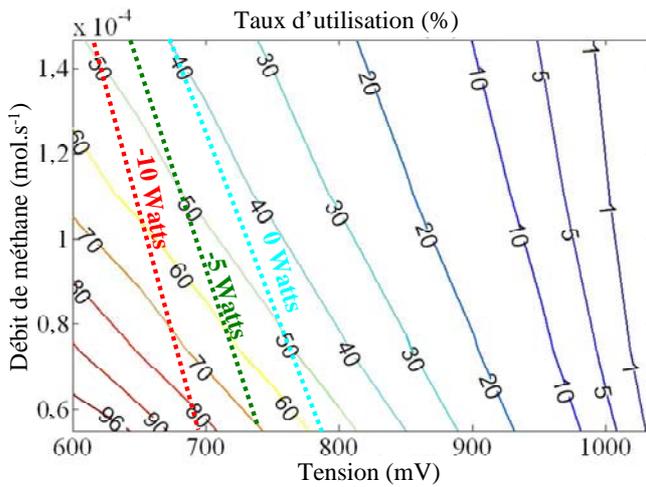


Figure III.21 : Taux d'utilisation du combustible tracé en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane. Simulations obtenues pour le *SRU<sub>m</sub>* assemblé avec une anode support. Les lignes termes sources de chaleur du SRU de 0, -5 et -10Watts sont représentées. (cf. conditions de débits en tableau III-2,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

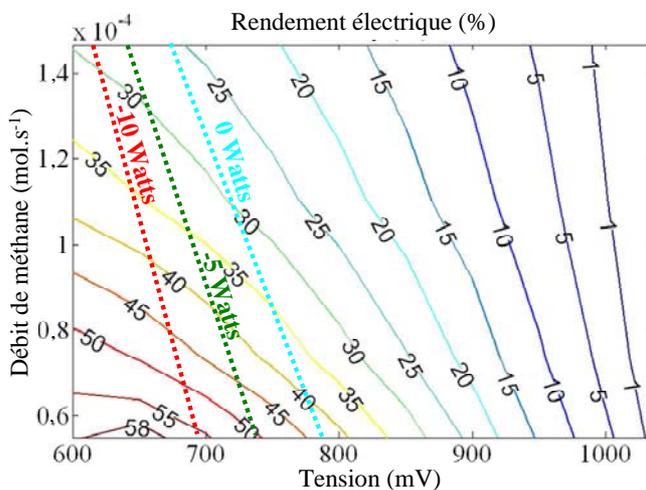


Figure III.22 : Rendement électrique du *SRU<sub>h</sub>* assemblé avec une anode support, tracé en fonction de la tension de cellule et du débit de méthane. Les lignes termes sources de chaleur du SRU de 0, -5 et -10Watts sont représentées. (cf. conditions de débits dans le tableau III-2,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

#### 2.4 Effet de la dilution des gaz combustibles par l'azote

Selon la provenance du gaz naturel, le méthane est parfois mélangé avec une proportion non négligeable d'azote. L'effet de ce gaz neutre sur les performances électrochimiques a été évalué sur le *SRU<sub>m</sub>*. Des simulations ont été menées dans les mêmes conditions que précédemment, mais en gardant un débit total constant du gaz injecté à l'anode. Pour ce faire, chaque diminution du débit de méthane a été contrebalancée par l'ajout d'azote dans les gaz

combustibles. La cartographie des rendements électriques obtenus est donnée en figure III.23. On note une nette diminution des rendements électriques. Cette baisse des performances électrochimiques s'explique par un effet de dilution du méthane par le gaz neutre. Cette dilution induit en effet une diminution de la tension d'abandon et une augmentation des surtensions de concentration<sup>16</sup>. En conclusion, la SOFC intégrée dans la chaudière devra être alimentée par un gaz naturel ne contenant qu'un faible pourcentage d'azote.

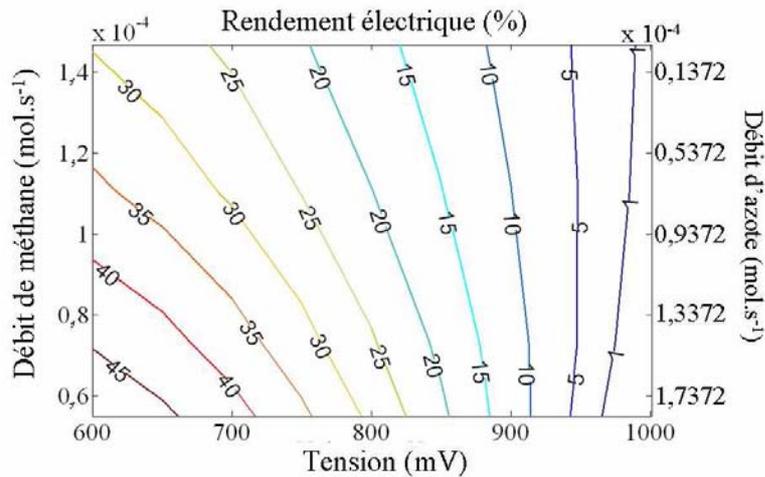


Figure III.23 : Rendement électrique du  $SRU_m$  assemblé avec une anode support tracé en fonction de la tension de cellule, du débit de méthane et de celui de l'azote. Le débit total injecté à l'anode a été gardé constant à  $29,372 \times 10^{-5} \text{ mol.s}^{-1}$ . Pour ce faire, le débit du gaz neutre (azote) a été ajusté en fonction de celui du méthane et de l'eau.  
 $(R=H_2O/CH_4=1, h_{anode}=1000\mu\text{m},$   
 $h_{\text{electrolyte}}=20\mu\text{m},$   
 $T_{\text{isolation/chaudière}}=800^\circ\text{C}).$

## 2.5 Bilan

Le  $SRU_h$  muni d'une anode support de dimension standard présente des performances sous hydrogène équivalente aux meilleurs empilements actuellement disponibles ( $i=850\text{mA/cm}^2$  à  $U_{cell}=0,7\text{Volts}$  avec  $U_c \sim 40\%$  et  $T_{four}=800^\circ\text{C}$ ). En considérant une telle pile, les simulations ont montré qu'il est possible d'atteindre les préconisations requises pour assurer avec succès l'intégration de la SOFC au sein de la chaudière. En effet, des rendements électriques importants de 55% sont atteignables pour des conditions de fonctionnement limitant les gradients de température le long des cellules et favorisant la gestion thermique du système (fonctionnement légèrement exothermique de  $-5\text{W/cellule}$ ). Ces conditions conduisent à une polarisation de cellule convenable ( $U_{cell} > 0,7\text{Volts}$ ) et un taux d'utilisation de 70%.

Par contre, le  $SRU_m$  muni d'une anode support de dimension standard présente des performances intrinsèques sous hydrogène ( $i=545\text{mA/cm}^2$  à  $U_{cell}=0,7\text{Volts}$  avec  $U_c \sim 25\%$  et  $T_{four}=800^\circ\text{C}$ ) qui s'avèrent difficilement compatibles avec son intégration dans la chaudière. En effet, les rendements électriques sont trop faibles pour envisager un fonctionnement convenable du système chaudière/pile.

Il a été également montré que la pile devait être alimentée par un gaz naturel exempt d'azote pour éviter toute dilution du méthane impactant fortement ses performances électrochimiques.

### 3 Conclusion

Le reformage du méthane en hydrogène est confiné en entrée de cellule sur un volume limité de l'anode. Une épaisseur de cermet suffisante est ainsi nécessaire pour assurer la transformation du méthane en hydrogène. Une analyse de sensibilité effectuée sur l'épaisseur d'anode et le débit de combustible a montré que le cermet devait présenter des épaisseurs supérieures à 400-500  $\mu\text{m}$ , au moins en entrée de cellule, pour assurer un fonctionnement efficace de la pile en RID du méthane.

Les champs de températures au sein du SRU ont été établis en fonction de la polarisation de la cellule. Il a été montré que les conditions thermiques imposées par la chaudière limitent les gradients de température le long des cellules. Ils sont ainsi moins importants que ceux classiquement obtenus pour une isolation parfaite de l'empilement. Par ailleurs, les simulations ont permis d'identifier un mode de fonctionnement autotherme pour lequel les gradients de température sont minimisés.

En considérant un SRU présentant de hautes performances électrochimiques, il a été montré que le principe d'un fonctionnement couplé SOFC/chaudière est pertinent. En effet, le RID du méthane permet d'obtenir des conditions de fonctionnement de la pile légèrement exothermiques. Il a été montré que ces conditions sont favorables à l'intégration thermique de la SOFC au sein du cœur de chauffe de la chaudière, tout en préservant des rendements électriques importants ( $\geq 55\%$ ).



## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> J. Laurencin, F. Lefebvre-Joud et G. Delette, *Impact of cell design and operating conditions on the performances of SOFC fuelled with methane*, J. Power Sources, 177, 2008, pp. 355-368.
- <sup>2</sup> O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno et M. Noda, *Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 22, 1987, pp. 241-246.
- <sup>3</sup> J.W. Kim, A.W. Virkar, K.Z. Fung, K. Metha et S.C. Singhal, *Polarization effects in intermediate temperature, anode supported solid oxide fuel cells*, J. Electrochemical Soc., 146(1), 1999, pp. 69-78.
- <sup>4</sup> P.-W. Li, M. K. Chyu, *Simulation of the chemical/electrochemical reactions and heat/mass transfer for a tubular SOFC in a stack*, J. Power Sources, 124, 2003, pp. 487-498.
- <sup>5</sup> P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel. Model-based steady state performance*, J. Power Sources, 138, 2004, pp. 120-136.
- <sup>6</sup> E. Hernández-Pacheco, M. D. Mann, P.N. Hutton, D. Singh et K.E. Martin, *A cell-level model for solid oxide fuel cell operated with syngas from a gasification process*, Int. J. Hydrogen Energy, 30, 2005, pp. 1221-1223.
- <sup>7</sup> J.W. Fergus, *Metallic interconnects for solid oxide fuel cells*, Mater. Science and Eng., A397, 2005, 271-283.
- <sup>8</sup> W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*, J. Power Sources, 87, 2000, pp. 57-63.
- <sup>9</sup> J. Vulliet, *Contribution à l'étude d'une pile à combustible SOFC alimentée en gaz naturel*, Diplôme de Recherche Technologique, INPG, Grenoble, 2004.
- <sup>10</sup> I. Drescher, W. Lehnert, J. Meusinger, *Structural properties of SOFC anodes and reactivity*, Electrochem. Acta, 43, 1998, pp. 3059-3068.
- <sup>11</sup> W. Lehnert, J. Meusinger, E. Riensche, U. Stimming, *Time dependence of methane steam reforming on nickel cermet anodes*, in: Proceedings of the Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Vol. 1, 1996, pp. 143-152.
- <sup>12</sup> J. Mougín, F. Bruchon, *Etude du comportement électrochimique en conditions sévères d'empilement SOFC 2<sup>ème</sup> génération*, CR du CEA/DRT/LITEN/DTH/LEV n°236, 2007.
- <sup>13</sup> J.F. Fourmigué, *Simulation du comportement thermique de chaudière – Eléments de dimensionnement des échangeurs*, Note Technique CEA/DTS N°009, 2008.
- <sup>14</sup> *Combustibles gazeux et principes de la combustion*, Gaz de France, Brochure B104, 1992.
- <sup>15</sup> D. Larrain, J. Van Herle, D. Favrat, *Simulation of SOFC stack and repeat element including interconnect degradation and anode reoxidation risk*, J. Power Sources, 161, 2006, 392-403.
- <sup>16</sup> Y. Jiang, A.V. Virkar, *Fuel composition and diluent effect on gas transport and performance of anode supported SOFCs*, J. Electrochemical Soc., 150(7), 2003, pp. A942-AA951.

## Chapitre IV

# Recherche de la géométrie et des conditions de robustesse optimales

Ce chapitre a pour objectif de présenter les principaux résultats obtenus avec le modèle thermomécanique. Ces résultats ont fait l'objet de deux publications disponibles en référence<sup>1,2</sup>.

Ces travaux visent à identifier les diverses sources de dégradation mécanique des cellules. Pour ce faire, les contraintes internes du tri-couche céramique et son endommagement éventuel seront évalués. Ce travail sera mené sur les cellules à anode support de dimensions standard (cf. fig. I.8). Cette étude sera étendue aux cellules à électrolyte support afin d'élargir le domaine d'étude aux deux configurations classiques des SOFCs. On rappelle que les caractéristiques des matériaux considérées pour les simulations sont données en annexe 2.

L'analyse de la dégradation mécanique sera présentée au cours des différents événements ponctuant la vie de la pile. Les champs de contrainte et leurs relaxations potentielles par fissuration seront calculés après les étapes suivantes :

- Elaboration des cellules (contraintes résiduelles à température ambiante),
- Chauffage sous air à 800°C,
- Réduction du cermet anodique sous hydrogène,
- Fonctionnement sous courant pour une alimentation directe sous méthane,
- Ré-oxydation partielle ou totale de l'anode lors d'un arrêt accidentel ou non du système.

Notons que le vieillissement de la pile lié à une dégradation induite par des processus physico-chimiques ne sera pas abordé dans le cadre de cette étude (réactivité entre le LSM et la zircone, empoisonnement de la cathode par le Cr, dépôts de carbone...). L'effet d'une possible ré-oxydation du cermet anodique à fort taux d'utilisation ne sera également pas modélisé.

Dans les deux premiers paragraphes, l'analyse de l'endommagement mécanique sera menée pour le champ de contrainte régulier. Ce champ est dominant sur l'ensemble de la structure du tri-couche, excepté au voisinage des singularités de la cellule. Le troisième paragraphe sera dédié à l'étude de la nocivité de ces singularités. Le risque d'amorçage de la rupture sera alors effectué en utilisant la méthodologie mise au point et présentée en annexe 1 de ce mémoire. Le dernier paragraphe présentera une analyse de sensibilité menée en fonction

des dimensions géométriques des cellules. A la suite des ces résultats, on proposera les géométries de cellule optimales permettant d'améliorer leur durabilité.

## 1 Contraintes résiduelles à température ambiante induites par la mise en forme des cellules (champ régulier)

### 1.1 Contraintes résiduelles à température ambiante pour la cellule à anode support

La simulation des contraintes résiduelles à température ambiante est illustrée en figure IV.1. La contrainte principale  $\sigma_r$ , trouvée égale à  $\sigma_\theta$ , a été tracée le long de l'axe axisymétrique des cellules (*i.e.* axe  $z$  : cf. fig. I.8). On note que l'électrolyte subit une forte contrainte en compression. En effet, le substrat anodique épais se contracte lors du refroidissement depuis la température de frittage des cellules. En se rétractant, le cermet entraîne les films minces de la cathode et de l'électrolyte. A température ambiante, les deux couches minces de la cellule sont alors soumises à un état de contrainte équi-biaxiale en compression.

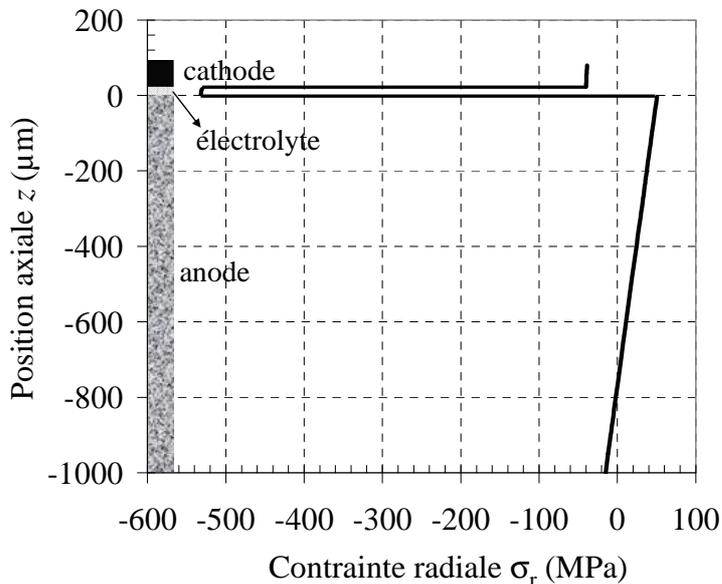


Figure IV.1 :  
 Contrainte résiduelle à température ambiante tracée le long de l'axe axisymétrique de la cellule. Cas de la cellule à anode support de dimension standard.  
 ( $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

La contrainte de compression dans l'électrolyte dense est d'environ -530 MPa (fig. IV.1). Cette forte valeur est en bon accord avec les différentes études<sup>3,4</sup> portant sur l'estimation expérimentale de ce niveau de contrainte. Ces mesures ont été effectuées sur des systèmes comparables à celui modélisé, soit des cellules à anode support constituées par les matériaux classiques des SOFCs (NiO-YSZ//YSZ//LSM).

Le profil tracé le long de l'axe de révolution  $z$  (fig. IV.1) met en évidence un gradient de contrainte dans l'épaisseur de l'anode. Ce gradient est relié à la courbure prise par la cellule après refroidissement. Il conduit à une contrainte en traction dans le cermet dont la valeur maximale ( $\sim 50$  MPa) est localisée au voisinage de l'interface anode/électrolyte.

La composante du tenseur des contraintes normale au plan de la cellule,  $\sigma_{zz}$ , est très proche de zéro. En effet, la cellule est une structure très fine pour laquelle les conditions de contraintes planes sont bien vérifiées. Par ailleurs, le rayon de courbure  $\delta$  reste très inférieur en comparaison au rayon de la cellule ( $\delta/R_{cell}=0,0126$ ).

## 1.2 Contraintes résiduelles à température ambiante pour la cellule à électrolyte support

L'étape de mise en forme du bi-couche anode/électrolyte induit dans le cermet oxydé une forte contrainte de traction équi-biaxiale (*i.e.*  $\sigma_r = \sigma_\theta \sim 286,5$  MPa à température ambiante). Le matériau n'est pas capable de supporter une telle charge et la probabilité de rupture calculée pour la couche anodique atteint 100%. Par conséquent, le cermet NiO-YSZ doit être complètement fissuré après sa mise en forme sur l'électrolyte.

La prise en compte du cermet endommagé dans la simulation de la seconde étape d'élaboration de la cellule (dépôt puis frittage de la cathode) a été effectuée en considérant un module de Young effectif de l'anode égal à 0 MPa. Les résultats des simulations montrent une nouvelle fois que la courbure de la cellule est très faible ( $\delta/R_{cell}=0,0124$ ). La composante du tenseur des contraintes  $\sigma_{zz}$  perpendiculaire au plan des interfaces est également proche de 0. La contrainte équi-biaxiale au sein des couches de la cellule est calculée en traction dans la cathode et en compression dans l'électrolyte (fig. IV.2).

Le niveau de contrainte simulé numériquement dans la cathode est d'environ 54,5 MPa (fig. IV.2). On notera que cette valeur est cohérente avec le résultat de 53,5 MPa obtenu avec l'expression analytique (4.1). Cette équation correspond aux contraintes résiduelles thermiques induites dans une couche mince déposée sur un substrat<sup>5</sup> :

$$\sigma_r^{cathode} = \frac{(\alpha_{YSZ} - \alpha_{cathode})\Delta T}{\frac{1-\nu_{cathode}}{E_{cathode}} + \frac{h_{cathode}}{h_{YSZ}} \frac{1-\nu_{YSZ}}{E_{YSZ}}} \quad (4.1)$$

où  $h$  est l'épaisseur de la couche,  $\alpha$  le coefficient de dilation thermique,  $\nu$  le coefficient de Poisson,  $E$  le module de Young et  $\Delta T$  la variation de température.

Pour les cellules à électrolyte support, la bonne adéquation entre la simulation numérique et l'approche analytique valide l'utilisation directe de l'équation (4.1) afin de déterminer l'état de contrainte des électrodes.

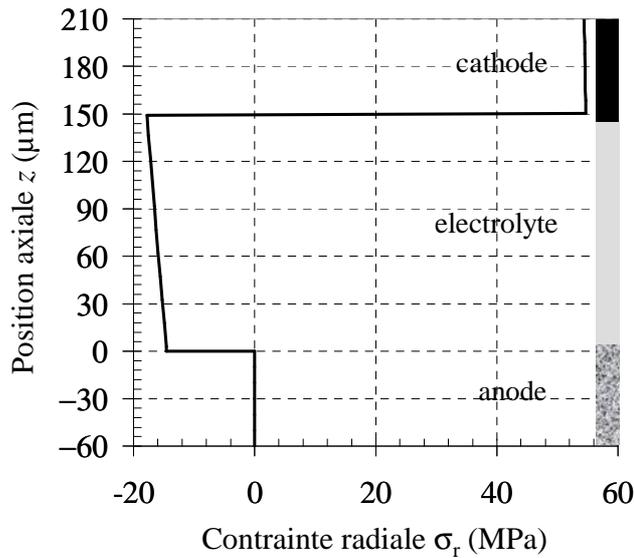


Figure IV.2 :  
 Contrainte résiduelle à température ambiante tracée le long de l'axe axisymétrique de la cellule. Cas de la cellule à électrolyte support de dimension standard.

( $h_{anode} = 60\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 150\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

### 1.3 Analyse du risque de rupture due au champ régulier des contraintes résiduelles

#### 1.3.1 Cas de l'anode support

Dans le cas de l'anode support, les simulations ont montré qu'à température ambiante la cathode et l'électrolyte sont sollicités en compression. Sous cet état de contrainte spécifique, la propagation des défauts de la céramique conduisant à la rupture de la structure est peu probable.

Le cermet anodique poreux subit une contrainte de traction non négligeable dans la région proche de son interface avec l'électrolyte. Cette traction conduit à une probabilité de survie  $P_s$  du cermet d'environ 60%. Ce résultat a été obtenu en considérant le volume complet de l'anode. En d'autres termes, le volume  $V_{j=anode}$  a été utilisé pour calculer  $P_s$  dans les équations (2.30) et (2.31). Le risque de rupture a été de nouveau calculé sur la région de l'anode où la contrainte de traction est la plus forte. Cette région correspond à une couche de  $20\mu\text{m}$  s'étalant dans l'anode depuis l'interface avec l'électrolyte. La probabilité de survie déterminée sur ce volume est encore d'environ 60%. Par conséquent, le risque d'endommagement du cermet est complètement localisé dans cette fine couche d'anode.

Les films minces de la cathode et de l'électrolyte étant soumis à un état de contrainte en compression, les interfaces de la cellule peuvent se décoller par un phénomène de cloquage. Cependant, l'énergie élastique emmagasinée dans la cathode est estimée à seulement  $1,7\text{ J/m}^2$ . Cette valeur est bien inférieure à l'énergie d'adhérence mesurée pour le système LSM//YSZ ( $\sim 20\text{ J/m}^2$ ). Dans ces conditions, le délaminage de l'interface cathode/électrolyte n'est pas possible.

L'énergie élastique stockée dans l'électrolyte et la cathode atteint  $\sim 22 \text{ J/m}^2$ . L'énergie résiduelle calculée dans le bi-matériau électrolyte/cathode sans le substrat anodique est négligeable ( $< 1 \text{ J/m}^2$ ). Par conséquent, l'énergie disponible pour décoller l'électrolyte de l'anode, qui est égale à l'énergie initialement stockée dans la cellule moins celle contenue dans le bilame cathode/électrolyte après décollement, reste d'environ  $22 \text{ J/m}^2$ . Cette valeur dépasse largement la ténacité estimée de l'interface NiO-YSZ//YSZ ( $\sim 10 \text{ J/m}^2$ )<sup>6</sup>. Par conséquent, un défaut présent à cette interface et résultant du procédé d'élaboration pourra alors facilement se propager. Cependant, en absence de défauts préexistants, le délaminage ne peut pas s'amorcer puisque aucune contrainte résiduelle en traction n'agit sur l'interface. Néanmoins, la forte énergie stockée dans l'électrolyte constitue une force motrice pour la décohésion de l'interface anode/électrolyte.

### 1.3.2 Cas de l'électrolyte support

Comme déjà mentionné, la mise en forme du cermet sur l'électrolyte épais engendre de fortes contraintes de traction dans l'anode. Sous un tel chargement, on trouve que la probabilité de survie de la couche anodique chute à 0%. Par conséquent, la contrainte de traction équibi-axiale doit se relaxer en un réseau de fissures se développant perpendiculairement aux axes de sollicitation (soit perpendiculairement aux plans des interfaces de la cellule). En d'autres termes, le modèle prévoit un faiçonnage complet de la couche anodique.

L'électrolyte épais est soumis à un état de contrainte en compression sans danger vis-à-vis de son intégrité mécanique. Par contre, des contraintes équibi-axiales en traction apparaissent dans la cathode fine. Malgré ce chargement, la probabilité de survie du LSM reste de 100% à température ambiante. On prévoit donc que la cathode supporte sans s'endommager les contraintes résiduelles d'élaboration. Par ailleurs, l'énergie élastique stockée dans cette couche ( $\sim 3,2 \text{ J/m}^2$ ) reste largement inférieure à l'énergie d'adhérence du système LSM//YSZ. Le délaminage à l'interface entre la cathode et le substrat électrolytique n'est donc pas possible.

Les conclusions de cette analyse sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par A. Selçuk *et al.*<sup>7</sup>. Ces auteurs ont en effet caractérisé au MEB la surface des électrodes déposées sur un électrolyte support afin d'observer un endommagement éventuel. Les matériaux employés pour cette étude expérimentale correspondent à ceux considérés dans le cadre de ce travail (*i.e.* NiO-YSZ//YSZ//LSM). Comme prévu par les simulations, les observations de la cathode ont mis en évidence une absence de fissures dans le LSM poreux. De plus, aucun délaminage n'a été reporté par les auteurs.

Les clichés de l'anode ont par contre révélé un réseau de fissures connectées les unes aux autres et se développant perpendiculairement aux plans des interfaces de la cellule (fig. IV.3). Cette observation confirme l'endommagement de l'anode prévu par le modèle.

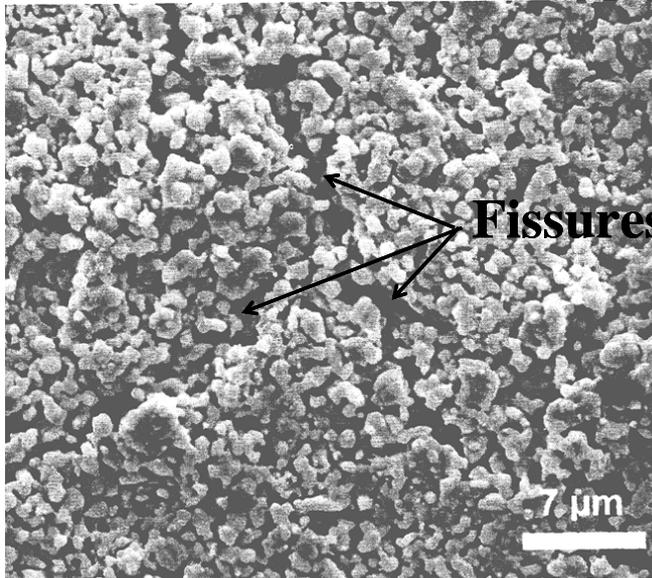


Figure IV.3 : Cliché MEB en électrons secondaires montrant la surface d'une anode NiO-YSZ déposée sur un électrolyte épais en YSZ. On observe un réseau de fissures connectées les unes aux autres se développant perpendiculairement au plan de la cellule (d'après les travaux de A. Selçuk *et al.*<sup>7</sup>).

#### 1.4 Bilan

Après la mise en forme des cellules à anode support, l'électrolyte mince subit un fort état de contrainte en compression. Ce chargement de la couche permet d'emmagasiner une énergie élastique importante. Dès qu'un défaut sera présent ou amorcé dans l'interface anode/électrolyte, l'énergie stockée dans l'électrolyte constituera une force motrice pour son décollement. Par ailleurs, un risque d'endommagement du cermet a été mis en évidence dans une zone correspondant à la couche fonctionnelle de l'anode : à titre d'exemple, la probabilité de rupture a été estimée à environ 40% pour la cellule de référence de cette étude.

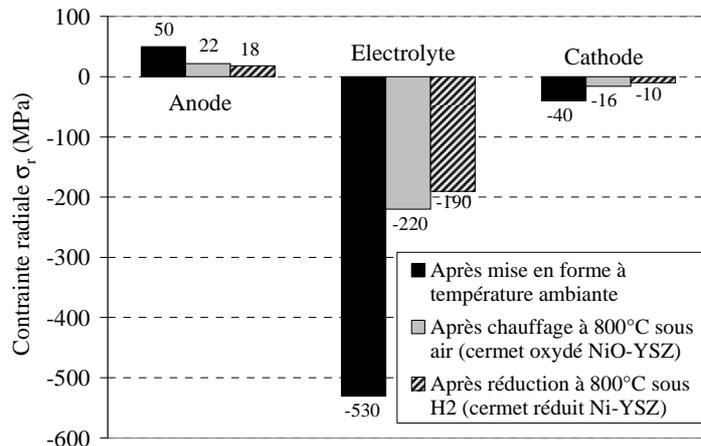
La mise en forme de la cellule à électrolyte support conduit à un faiéncage complet du cermet anodique. Inversement, l'électrolyte et la cathode supportent des contraintes résiduelles sans s'endommager. Les énergies stockées dans les couches de la cellule sont insuffisantes pour envisager un délaminage aux interfaces.

## 2 Contraintes à température de fonctionnement des SOFCs (champ régulier)

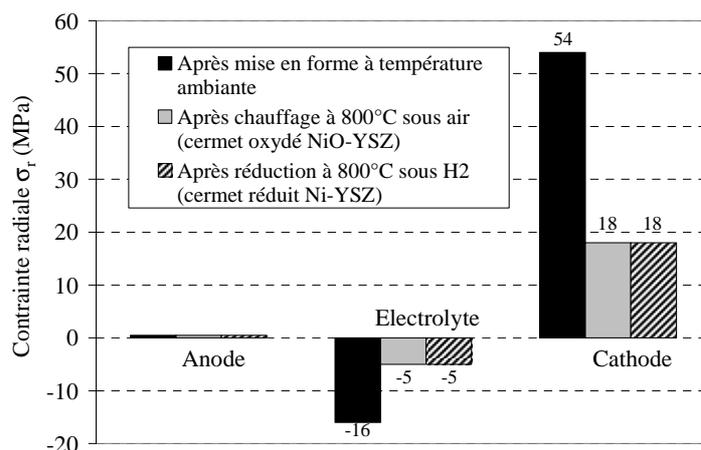
### 2.1 Champ de contrainte après chauffage à 800°C sous air et après réduction du cermet

Les figures IV.4a et IV.4b sont relatives aux cellules à anode et électrolyte support. Elles illustrent les évolutions de la contrainte équi-biaxiale  $\sigma_r$  (égale à  $\sigma_\theta$ ) dans chacune des couches de la cellule :

- (i) après mise en forme (T=25°C),
- (ii) après chauffage de la structure à la température de fonctionnement de la pile (T=800°C),
- (iii) après réduction du cermet anodique sous H<sub>2</sub> (T=800°C).



(a) Cellule à anode support de dimension standard.  
 ( $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  
 $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).



(b) Cellule à électrolyte support de dimension standard.  
 ( $h_{anode} = 60\mu\text{m}$ ,  
 $h_{electrolyte} = 150\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

Figure IV.4 : Evolution de la contrainte (i) après mise en forme à  $T_{\text{ambiante}}$ , (ii) après chauffage sous air à 800°C et (iii) après réduction du cermet sous H<sub>2</sub> à 800°C. La contrainte radiale  $\sigma_r$  ( $=\sigma_\theta$ ) a été prise dans au milieu de la cellule ( $r=0$ ) pour les trois couches de la cellule. Les valeurs données correspondent à la moyenne calculée le long de l'axe  $z$ , excepté dans le cas du substrat anodique (anode support), où la valeur donnée correspond à la contrainte de traction maximale.

Pour les deux configurations de cellule, le chauffage depuis la température ambiante jusqu'à 800°C abaisse le niveau moyen de la contrainte subit par chacune des couches. Dans le cas de la cellule à anode support, l'électrolyte dense et la cathode restent soumis à des contraintes de compression (-220 MPa pour l'électrolyte et -16 pour la cathode). La traction maximale dans l'anode est relaxée de 50 à 22 MPa. Dans le cas de la configuration à électrolyte support, la contrainte en traction dans la cathode est diminuée de 54 à 18 MPa.

En résumé, pour les deux types de cellules, le chauffage jusqu'à 800°C permet de relaxer partiellement les contraintes résiduelles. Dans de telles conditions, les cycles thermiques entre la température ambiante et la température de fonctionnement des SOFCs ne doivent pas induire une dégradation de la cellule (sauf phénomènes de fatigue thermomécanique non décrits par le modèle).

La réduction du cermet sous sa forme Ni-YSZ s'accompagne d'une augmentation de sa porosité et d'une diminution de son module de Young (cf. tableau A2-3 en annexe 2). Dans le cas de la cellule à anode support, le cermet assure la tenue mécanique de la structure. Par conséquent, l'étape de réduction du cermet se traduit par une diminution de la rigidité de la cellule. Ce phénomène conduit là encore à une relaxation partielle des contraintes résiduelles (fig. IV4a). Cependant, cette relaxation est limitée. A titre d'exemple, la contrainte de compression dans l'électrolyte diminue au cours de ce traitement de -220 à -190MPa.

Dans le cas de la cellule à électrolyte support, l'anode est déjà fissurée à température ambiante. La réduction du cermet ne doit pas affecter son module de Young apparent. L'état de contrainte de la cellule n'est donc pas modifié par la réduction du cermet.

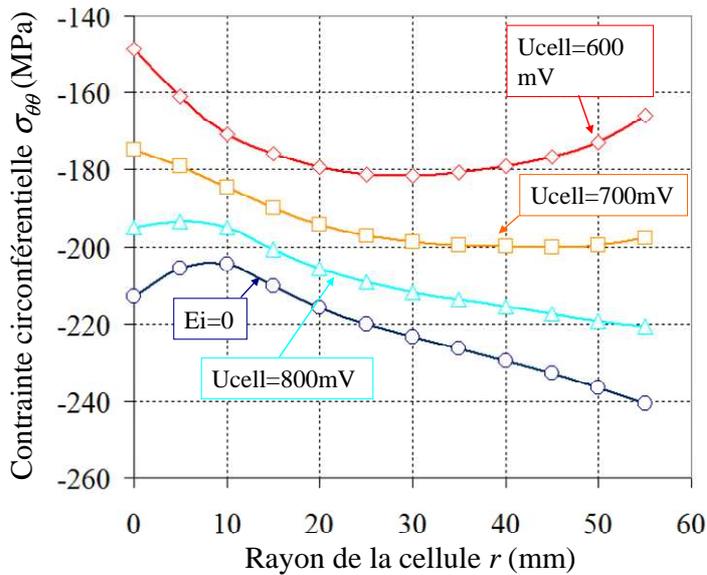
Ainsi, l'étape de réduction sous hydrogène est sans danger pour la cellule et doit préserver son intégrité mécanique quelle que soit la géométrie envisagée (anode ou électrolyte support).

## 2.2 Champ de contrainte pour un fonctionnement en RID du méthane

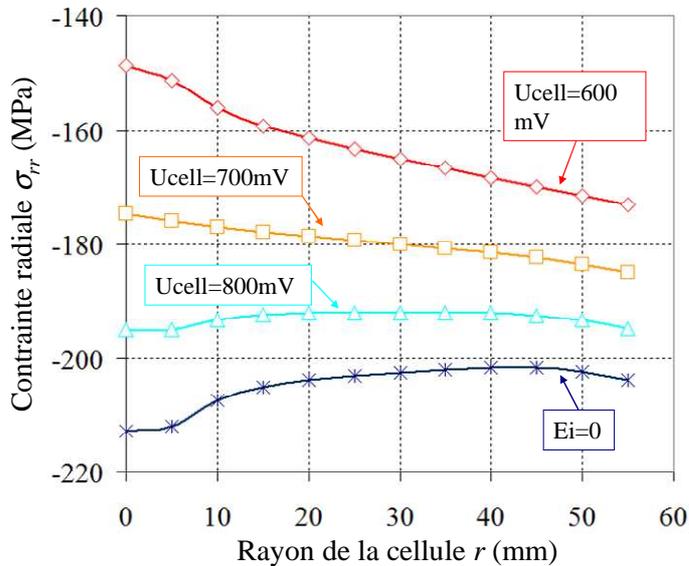
Au chapitre précédent, le gradient de température le long du SRU a été estimé pour la pile alimentée directement sous méthane et incorporée dans le cœur de chauffe de la chaudière. Ce travail a été effectué sur la cellule à anode support de dimension standard. Dans cette section, on présente une étude estimant l'impact du gradient thermique sur les contraintes subies par la cellule. Pour ce faire, les champs de température calculés dans le tri-couche céramique en fonction de la tension de cellule ont été introduits dans les simulations thermomécaniques (cf. conditions fournies en fig. III.13).

Les contraintes circonférentielle  $\sigma_\theta$  et radiale  $\sigma_r$  calculées dans l'électrolyte mince ont été tracées le long de la cellule (fig. IV.5). A cause du gradient de température, les couches de la cellule ont perdu leurs états de contrainte équi-biaxiale ( $\sigma_\theta \neq \sigma_r$ ). Quelle que soit la polarisation de cellule envisagée, le gradient de température généré par la pile n'est pas suffisant pour

perturber dangereusement les contraintes de compression dans l'électrolyte. Ces dernières restent en effet proches de la valeur en l'absence de gradient (*i.e.*  $\sigma_r = \sigma_\theta = -190$  MPa). Une analyse similaire portant sur les contraintes maximales de traction dans l'anode montre qu'elles ne dépassent pas 26 MPa. En conclusion, dans le cas de l'application envisagée, les gradients de températures n'induisent pas de modification des contraintes internes potentiellement nocives vis-à-vis de l'intégrité mécanique des cellules.



(a) Contrainte circonférentielle  $\sigma_{\theta\theta}$  dans l'électrolyte mince.  
(anode support :  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  
 $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).



(b) Contrainte radiale  $\sigma_{rr}$  dans l'électrolyte mince.  
(anode support :  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  
 $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

Figure IV.5 : Contraintes calculées lors d'un fonctionnement de la pile en RID du méthane (cf. conditions données en fig. III.13). La contrainte est tracée le long du rayon de la cellule.

### 2.3 Bilan

Les étapes de chauffage à 800°C et de réduction du cermet sous hydrogène relaxent partiellement les contraintes internes de la cellule. Ces étapes ne peuvent donc pas induire un endommagement supplémentaire du tri-couche céramique.

Les gradients de températures obtenus en fonctionnement sous méthane dans les conditions de la présente étude ont été introduits dans les simulations. Il a pu être ainsi montré que ces gradients ne modifient pas significativement l'état de contrainte des cellules.

## 3 Champ de contrainte induit par la ré-oxydation de l'anode

### 3.1 Cas de l'anode support

#### 3.1.1 Evolution du champ de contrainte en fonction de la ré-oxydation de l'anode

L'expansion volumique du substrat anodique engendre une composante en traction équi-biaxiale dans les deux couches minces de la cellule. Dès que la déformation du cermet atteint  $\varepsilon_{ox} \sim 0,1\%$ , cette composante en traction contrebalance la contrainte initiale en compression dans l'électrolyte (fig. IV.6). On note qu'une déformation de seulement  $\varepsilon_{ox} \sim 0,05\%$  est suffisante pour induire une contrainte résultante en traction dans la cathode.

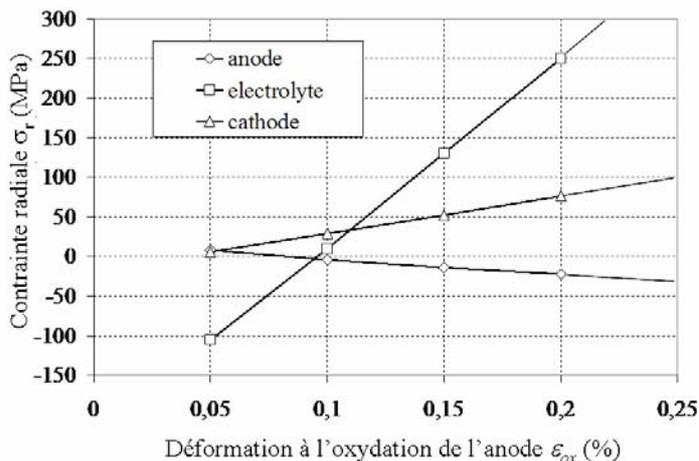


Figure IV.6 :  
 Contrainte radiale  $\sigma_r$  ( $=\sigma_\theta$ ) à 800°C après ré-oxydation de l'anode. La contrainte est tracée en fonction de la déformation à l'oxydation  $\varepsilon_{ox}$  du cermet pour les trois couches de la cellule.  
 (anode support :  
 $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

#### 3.1.2 Analyse du risque de rupture

La cathode et l'électrolyte subissent des contraintes en traction après la ré-oxydation du substrat anodique. Ce type de chargement, sans danger direct pour les interfaces, peut conduire à la dégradation en volume des deux couches minces de la cellule. Leurs probabilités

de survie ont été tracées en fonction de la déformation à l'oxydation du cermet (fig. IV.7). On prévoit un endommagement très rapide de la cathode, pour des expansions anodiques comprises entre 0,05 et 0,09%. On trouve que l'électrolyte casse pour des déformations plus importantes de l'ordre de 0,12-0,16%.

Cette dernière prévision a été établie en considérant la cathode non endommagée. Or, la rupture de cette couche doit conduire à une redistribution des contraintes dans la cellule. Ce phénomène a été pris en compte dans les simulations en forçant le module apparent du LSM fissuré à 0 GPa. Comme illustré en figure IV.8, les contraintes dans la cathode se relaxent complètement, conduisant ainsi à une légère augmentation du chargement de l'électrolyte. Par conséquent, la redistribution des contraintes liée à la fissuration de la cathode se traduit par une diminution de la probabilité de survie de l'électrolyte (fig. IV.9). Sa rupture est alors prévue pour une expansion du cermet de l'ordre de 0,12-0,15%.

Cette valeur est en bon accord avec le résultat établi par D. Sarantaridis *et al.*<sup>6</sup>. Ces auteurs ont adopté une approche basée sur le calcul du taux de restitution d'énergie lors de la rupture de la couche. Ils ont ainsi montré que l'électrolyte doit rompre pour des déformations à l'oxydation du cermet de l'ordre de 0,1-0,2%.

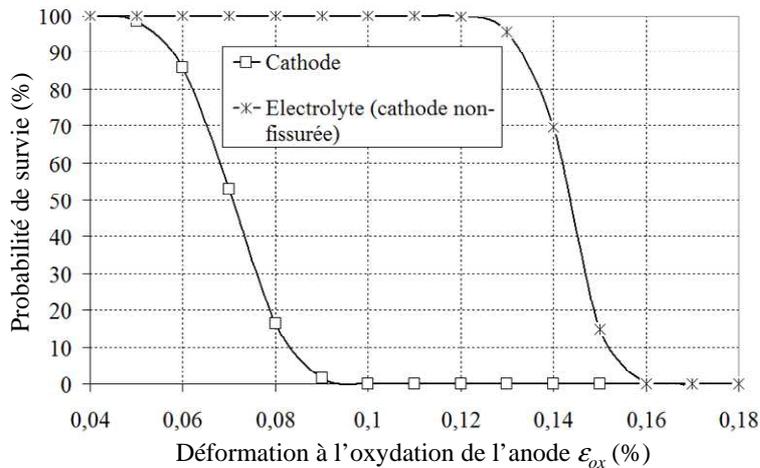


Figure IV.7 : Probabilité de survie de la cathode et de l'électrolyte tracée en fonction de la déformation à l'oxydation du cermet  $\epsilon_{ox}$ . (anode support :  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

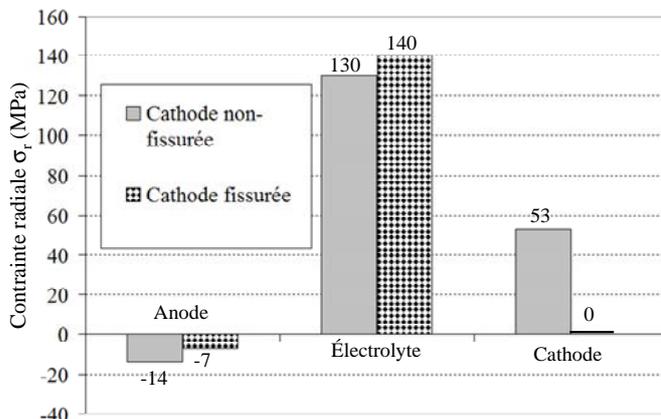


Figure IV.8 : Evolution de la contrainte avant puis après la rupture de la cathode pour une déformation à l'oxydation de  $\epsilon_{ox} = 0,15\%$ . (anode support :  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

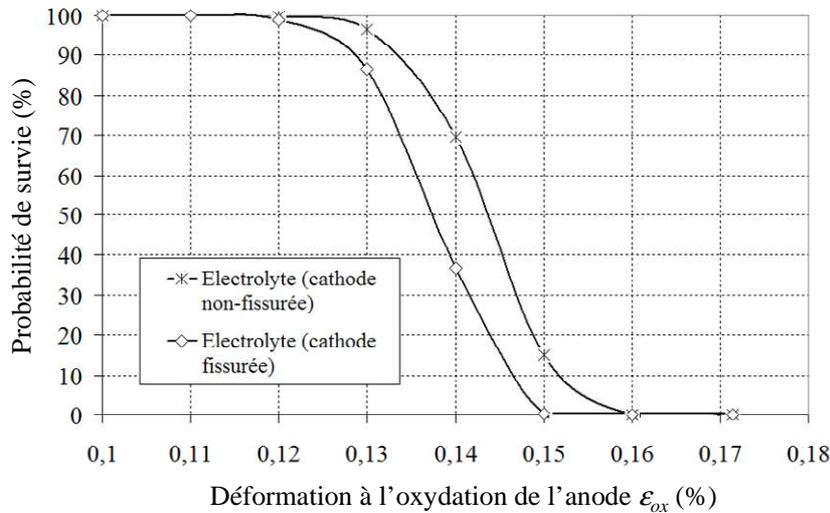


Figure IV.9 : Probabilité de survie de l'électrolyte tracée en fonction de la déformation à l'oxydation du cermet  $\epsilon_{ox}$  avant et après fissuration de la cathode. (anode support :  $h_{anode} = 1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 20\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode} = 60\mu\text{m}$ ).

### 3.2 Cas de l'électrolyte support

#### 3.2.1 Evolution du champ de contrainte en fonction de la ré-oxydation de l'anode

Après l'étape de mise en forme, le cermet déposé sur l'électrolyte support est faïencé. La couche anodique présente un réseau de fissures connectées les unes aux autres délimitant des îlots de matière intacts. Par exemple, les observations menées par A. Selçuk *et al.*<sup>7</sup> sur une couche mince en NiO-YSZ ont montré que, dans leur cas, le diamètre moyen des îlots était d'environ  $200\mu\text{m}$ .

Afin d'évaluer l'effet de la ré-oxydation de l'anode, la contrainte au sein de ces îlots a été estimée. Pour ce faire, la relaxation des contraintes dans le proche voisinage des fissures du film anodique a été négligée. Considérant le module de Young du cermet oxydé non endommagé, la contrainte équi-biaxiale au milieu des îlots de matière non-fissurée reste décrite par l'équation (2.27). Elle est la somme d'une contrainte résiduelle thermique et d'une contrainte liée à l'expansion volumique de l'anode. Cette hypothèse signifie que l'on considère la borne supérieure des contraintes résiduelles thermiques. En effet, la valeur prise par ces contraintes correspond à celle avant fissuration.

La contrainte après ré-oxydation a été tracée en fonction de l'expansion volumique de l'anode (fig. IV.10). Les îlots de film intact ne peuvent pas se déformer librement au cours de leur ré-oxydation car ils restent contraints par l'électrolyte épais. Ils sont alors soumis à une contrainte de compression équi-biaxiale dès que  $\epsilon_{ox}$  dépasse 0,07%.

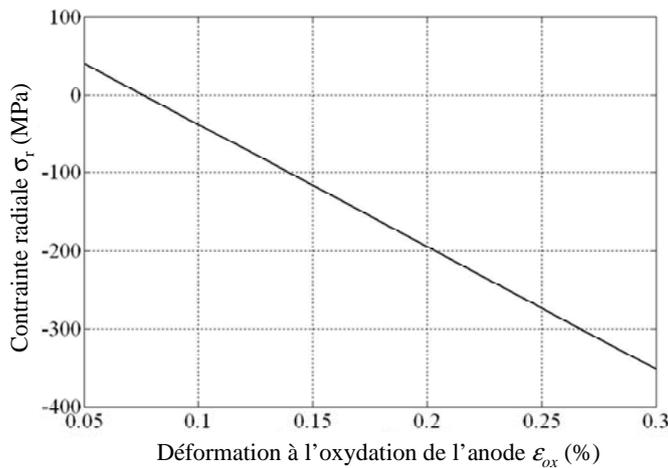


Figure IV.10 :  
Contraintes induites dans la couche anodique tracées en fonction de la déformation à l'oxydation  $\epsilon_{ox}$ .  
(électrolyte support :  
 $h_{anode} = 60\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 150\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode}=60\mu\text{m}$ ).

### 3.2.2 Analyse du risque de rupture

Les îlots de cermet non endommagés pourraient se détacher par un mécanisme d'écaillage. La figure IV.11 illustre l'évolution de l'énergie élastique stockée dans ces îlots en fonction de la déformation à l'oxydation du cermet. Dans les conditions de la géométrie étudiée ( $h_{anode}=60\mu\text{m}$ ), on trouve que l'énergie emmagasinée dans la couche devient supérieure à l'énergie d'adhérence anode/électrolyte ( $\sim 10 \text{ J/m}^2$ )<sup>6</sup> pour  $\epsilon_{ox} > 0,18\%$ .

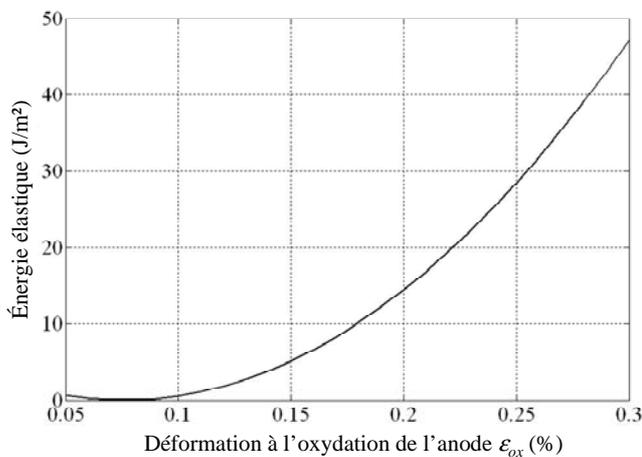


Figure IV.11 :  
Énergie élastique stockée dans la couche anodique tracée en fonction de la déformation à l'oxydation  $\epsilon_{ox}$ .  
(électrolyte support :  
 $h_{anode} = 60\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte} = 150\mu\text{m}$ ,  
 $h_{cathode}=60\mu\text{m}$ ).

### 3.3 Eléments de confirmation expérimentale des simulations sur des cellules à anode support commerciales

On présente dans ce paragraphe une étude expérimentale visant à établir la déformation à l'oxydation critique, à partir de laquelle l'expansion volumique du substrat anodique engendre la rupture de l'électrolyte mince.

### 3.3.1 Cellule utilisée et protocole expérimental

Une demi-cellule commerciale à anode support (diamètre 56 mm) a été utilisée pour cette étude. Le cermet présente une épaisseur de 1,5 mm. Il est composé de 56% en poids de NiO et 44% de 8YSZ. Il supporte mécaniquement un électrolyte mince (~10 $\mu$ m) en 8YSZ.

La ré-oxydation contrôlée de l'anode à 800°C a été effectuée pas à pas, en répétant le traitement thermique présenté en figure IV.12. Les montées et descentes en température sont effectuées sous atmosphère neutre. L'oxydation partielle du cermet est réalisée en injectant dans le four un débit d'air contrôlé pendant une durée préalablement fixée.

L'intégrité mécanique de l'électrolyte est contrôlée à chaque cycle en vérifiant son étanchéité au gaz. Pour ce faire, des mesures de perméabilité à l'hélium sont réalisées à température ambiante. Après chaque traitement thermique, le taux d'oxydation du cermet est évalué en mesurant sa prise de poids. Il est ensuite associé à la déformation volumique de l'anode.

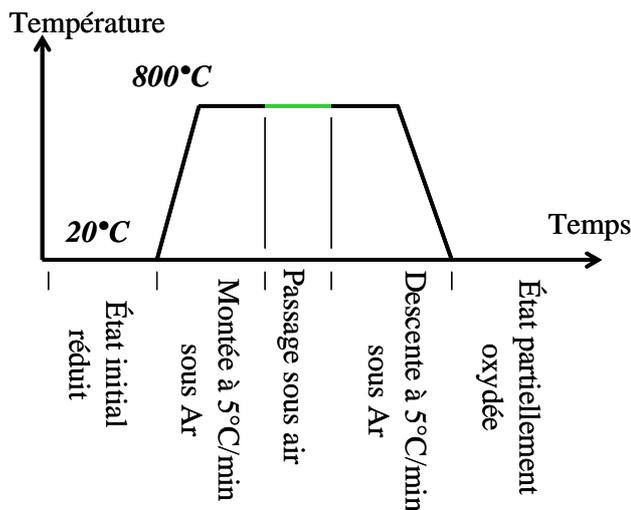


Figure IV.12 :  
Traitement thermique de ré-oxydation partielle du cermet anodique.

La courbe reliant le taux d'oxydation de l'anode à sa déformation est une caractéristique dépendant de la microstructure du cermet étudié. Cette courbe a été établie par D. Sarantaridis *et al.*<sup>8</sup> pour la même anode que celle employé dans cette étude (fig. IV.13). Afin de confirmer ces mesures, un substrat anodique a été partiellement ré-oxydé. Sa déformation a été estimée en mesurant le déplacement relatif de deux repères faits en surface du substrat (par indentation Vickers). Le point ainsi obtenu est cohérent avec la courbe établie par D. Sarantaridis *et al.*<sup>8</sup>, validant son utilisation dans le cadre de la présente étude.

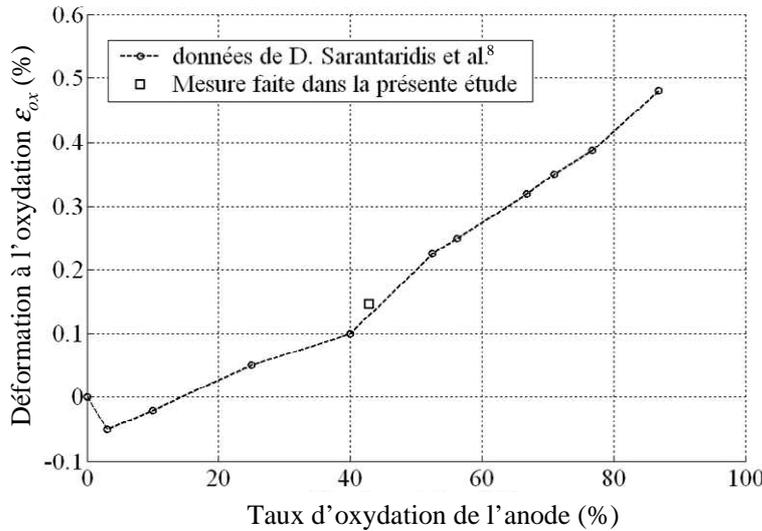


Figure IV.13 :  
Déformation à l'oxydation du cermet exprimée en fonction de son taux d'oxydation.

### 3.3.2 Résultats expérimentaux

La figure IV.14 donne le flux de perméabilité de l'hélium traversant l'électrolyte à température ambiante. Pour des taux de ré-oxydation du cermet de ~38% et ~58%, ce flux est quasiment nul et correspond à celui obtenu avant test. Ce résultat signifie que l'électrolyte reste étanche au gaz : il n'a donc pas été endommagé par la ré-oxydation partielle du cermet. Par contre, pour un taux d'oxydation de l'anode de ~71%, le flux de perméabilité devient très important et dépasse la gamme de mesure du dispositif. Par conséquent, l'électrolyte n'est plus étanche à l'hélium et doit être endommagé. Cette conclusion est confirmée par des caractérisations *post-mortem* effectuées au MEB. L'observation de la surface de l'électrolyte révèle un réseau de fissures parallèles et espacées régulièrement les unes des autres (fig. IV.15).

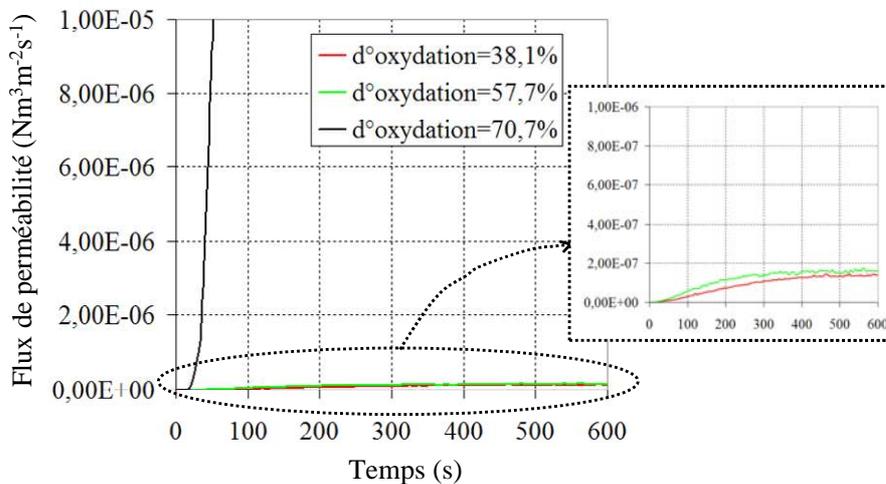


Figure IV.14 : Flux de perméabilité de l'Hélium traversant l'électrolyte pour différents taux d'oxydation du cermet anodique. Mesure effectuée à température ambiante<sup>9</sup>.

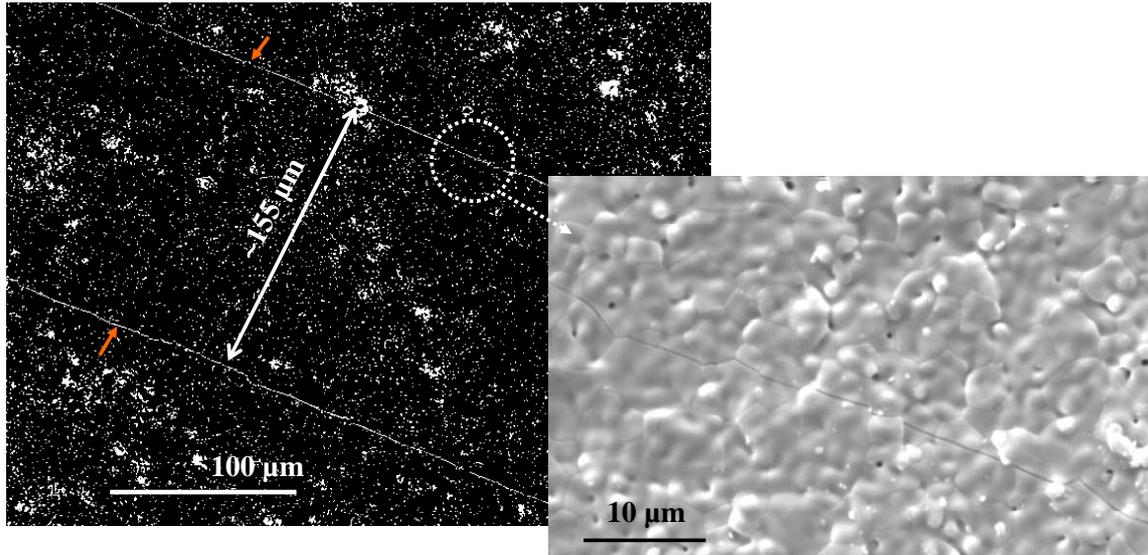


Figure IV.15 : Observation au MEB en électrons secondaires de la surface de l'électrolyte pour une ré-oxydation de l'anode de 70,7%. Afin de visualiser au mieux les fissures dans l'électrolyte, l'image a été « binarisée » en noir et blanc par un seuillage de l'image initiale.

### 3.3.3 Discussion des résultats expérimentaux

L'endommagement de l'électrolyte a lieu pour des taux d'oxydation du cermet compris entre  $\sim 58\%$  et  $\sim 71\%$ . Ces valeurs correspondent à des déformations du cermet compris entre  $0,26\%$  et  $0,34\%$  (fig. IV.13). En d'autres termes, la rupture de l'électrolyte survient pour des déformations à l'oxydation supérieures à  $0,26\%$  mais inférieures à  $0,34\%$ .

La déformation à l'oxydation de l'anode induisant la rupture de l'électrolyte a été prévue numériquement pour un seuil de  $\sim 0,15\%$ . Il existe donc une légère différence entre les résultats expérimentaux et celui établi par le modèle. Ce désaccord peut être attribué aux données de Weibull utilisé pour les simulations. Ces données<sup>10</sup> sont en effet relatives à une distribution des défauts contenus dans une plaque massive en 8YSZ. Il est probable que cette distribution ne soit pas tout à fait représentative des défauts de la couche mince étudiée. Néanmoins, les valeurs expérimentales sont du même ordre de grandeur que celle obtenue par les simulations, validant ainsi partiellement le modèle développé.

## 3.4 Bilan

Dans le cas d'une cellule à anode support, le modèle et l'expérience montrent que la ré-oxydation de l'anode entraîne la rupture de l'électrolyte. Il suffit en effet d'une déformation à l'oxydation du cermet de seulement quelques millièmes pour engendrer la fissuration de l'électrolyte. Dans le cas d'une cellule à électrolyte support, les résultats du

modèle montrent que la ré-oxydation de l'anode pourrait entraîner son décollement de l'électrolyte par un phénomène d'écaillage.

## 4 Effet des singularités sur la dégradation des cellules

### 4.1 Champ de contrainte singulier et rayon de $k$ -dominance

On se propose d'étudier le risque d'amorçage de la rupture dans les zones singulières des cellules à anode et électrolyte support (points A-D en fig. I.8). On utilise les coordonnées locales  $(\ell, \omega)$  pour exprimer les champs dominants dans le voisinage des singularités de la cellule (cf. fig. II.12). Le logarithme de la contrainte circonférentielle  $\sigma_{\omega\omega}$  a été tracée en fonction de la distance à la singularité  $\ell$  (le long de l'interface soit pour  $\omega=0^\circ$ ). A titre d'illustration, les courbes de la figure IV.16 donnent la composante  $\sigma_{\omega\omega}$  simulée à température ambiante après la mise en forme de la cellule. Ces courbes sont relatives à la singularité A de la cellule à anode support (fig. IV.16a) et C de la cellule à électrolyte support (fig. 16b).

Selon l'équation (2.33), la partie linéaire de la courbe définit la surface de rayon de  $k$ -dominance  $R_k$  dans laquelle les champs sont gouvernés par la singularité. Pour tous les cas étudiés, on trouve que  $R_k$  est égal à  $\sim 2 \mu\text{m}$  pour la cellule à anode support et  $\sim 6 \mu\text{m}$  pour la cellule à électrolyte support. Par conséquent, le rayon de  $k$ -dominance de l'ordre de 1/10 de la longueur  $L$ , définie comme l'épaisseur correspondant à la plus fine couche de la cellule :

$$R_k = \frac{L}{10} \quad (4.2)$$

où  $L$  est égal à :

- (i) l'épaisseur des électrodes ( $60\mu\text{m}$ ) pour la géométrie à électrolyte support,
- (ii) l'épaisseur de l'électrolyte ( $20\mu\text{m}$ ) pour la géométrie à anode support.

Ce résultat est cohérent avec la règle établie par C.F. Shih<sup>11</sup> pour les fissures d'interface.

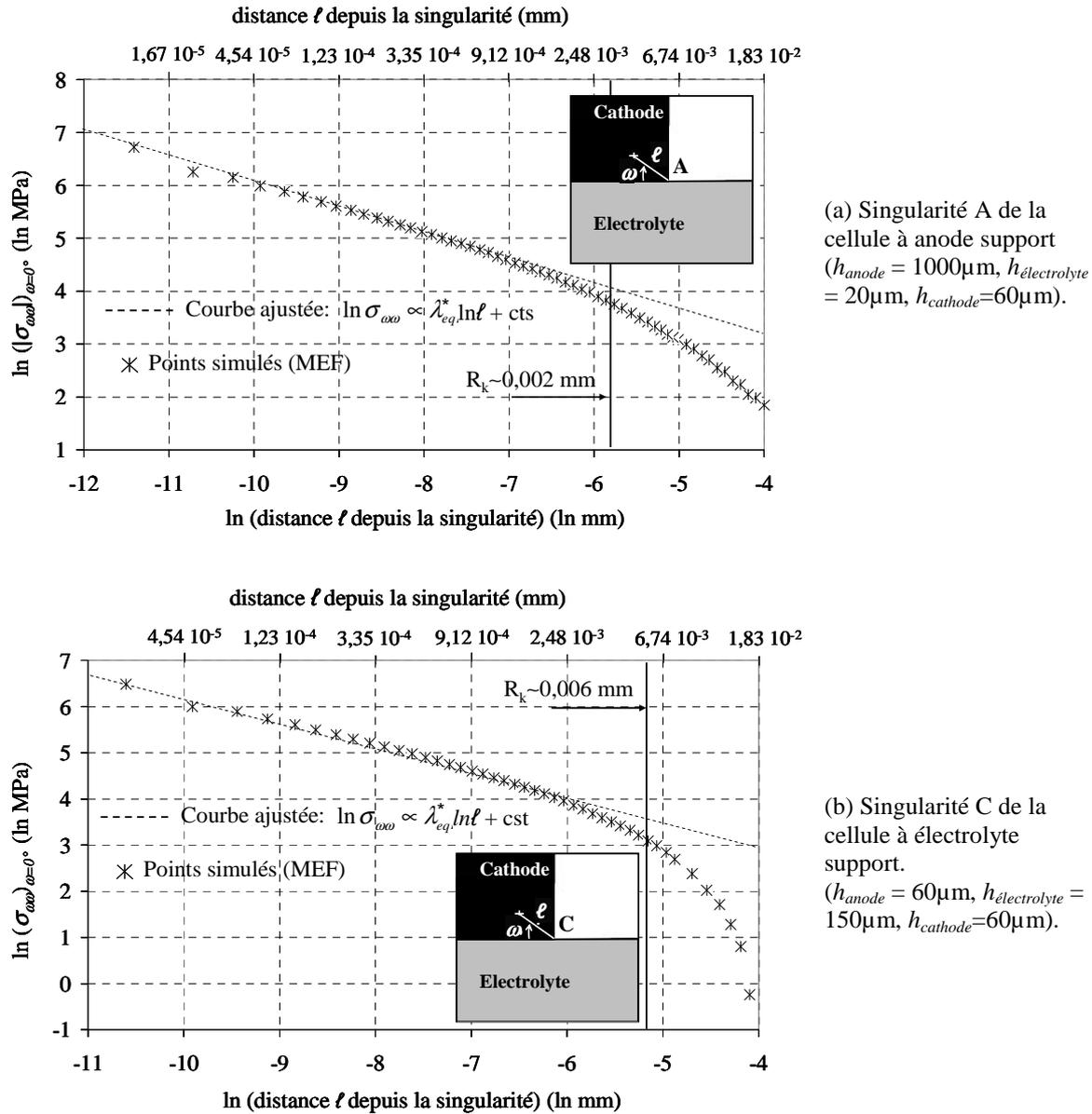


Figure IV.16 : Logarithme de la contrainte  $\sigma_{\omega\omega}$  tracée en fonction de la distance  $\ell$  depuis la singularité (pour  $\omega=0^\circ$  dans les coordonnées locale  $(\ell, \omega)$ ). Chargement de la cellule correspondant aux contraintes résiduelles à température ambiante (après élaboration).

#### 4.2 Risque d'amorçage de la rupture dans les zones singulières

La méthodologie présentée en annexe 1 (fig. A1.20) a été appliquée aux singularités des cellules à anode et électrolyte support : les probabilités de survie sont calculées pour chacune des couches de la cellule en excluant un petit volume entourant la singularité étudiée.

4.2.1 Singularités A et B de la cellule à anode support

a) *Effet de la singularité purement matérielle B* : la probabilité de survie du substrat anodique a été tracée pour un chargement de la cellule correspondant aux contraintes résiduelles à température ambiante (fig. IV.17). On note que la probabilité reste inchangée que l'on tienne compte ou non du volume singulier dans le calcul. Ce résultat a été obtenu quel que soit le chargement envisagé de la cellule. Par ailleurs, le même type de comportement est observé pour la couche électrolytique en 8YSZ. Ces résultats signifient que la densité de probabilité de rupture n'est pas plus forte dans la zone singulière que dans le reste de la structure. La singularité B n'est pas un lieu privilégié pour l'amorçage de la rupture et l'approche de Weibull peut être appliquée directement sur le volume complet de la couche étudiée (volume singulier compris).

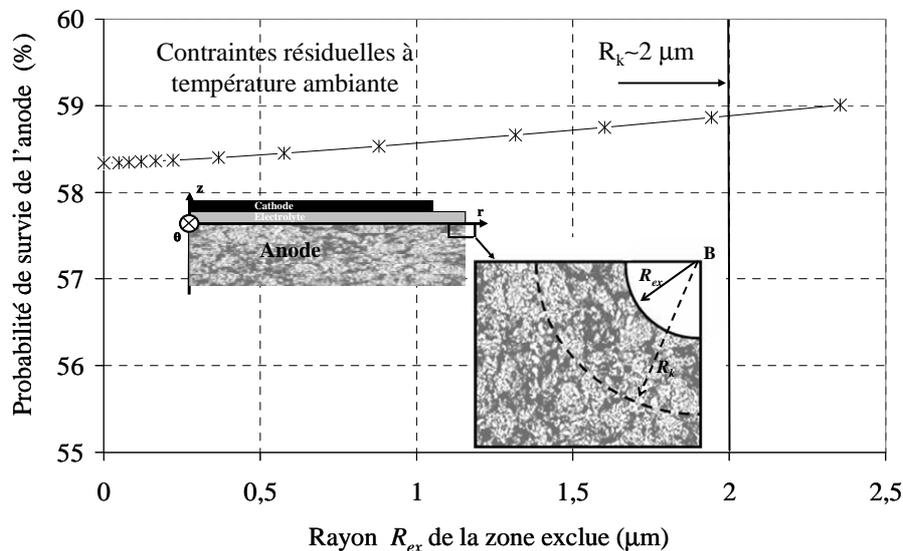


Figure IV.17 : Probabilité de survie de l'anode calculée en retirant du domaine d'intégration une région circulaire de rayon  $R_{ex}$  entourant la singularité B (chargement de la cellule correspondant aux contraintes résiduelles à température ambiante).

b) *Effet de la singularité géométrique et matérielle A* : le calcul des probabilités de Weibull pour la couche cathodique est indépendant du volume exclu en pointe de la singularité A. Par conséquent, cette singularité n'induit pas un risque supplémentaire concernant l'amorçage de la rupture dans la couche en LSM.

La probabilité de survie calculée pour l'électrolyte présente une dépendance avec le rayon de la zone exclue entourant la singularité. Ce résultat signifie que la densité de probabilité de rupture est beaucoup plus importante dans la zone singulière que dans le reste de la couche. L'approche de Weibull ne peut pas être appliquée dans le volume complet de l'électrolyte. La probabilité doit être calculée en retirant du domaine d'intégration des contraintes un volume entourant la singularité A.

Pour les chargements de l'électrolyte correspondant aux contraintes résiduelles à 25°C et 800°C, on trouve qu'un rayon de la zone exclue inférieur à 0,05µm est suffisant pour obtenir une probabilité de survie de 100%. Cette condition correspond à un rayon de raccordement en fond d'entaille  $\rho$  plus grand que  $\sim 0,5\mu\text{m}$  (selon la relation  $\rho \sim 10R_{ex}$  pour  $m=7$  (8YSZ) : cf. fig. II.13). En pratique, le rayon réel existant en fond d'entaille doit remplir cette condition. Dans une telle configuration, l'amorçage de la rupture dans la zone singulière est très peu probable.

Par contre, pour un chargement de l'électrolyte correspondant à la ré-oxydation de l'anode, la probabilité de survie de l'électrolyte devient plus fortement dépendante de la taille de la zone exclue entourant la singularité (fig. IV.18). Le rayon de raccordement réel devra être mesuré précisément. En effet, si ce rayon est inférieur à  $\sim 5\mu\text{m}$ , un amorçage de la rupture dans la zone singulière du côté de l'électrolyte devient très probable.

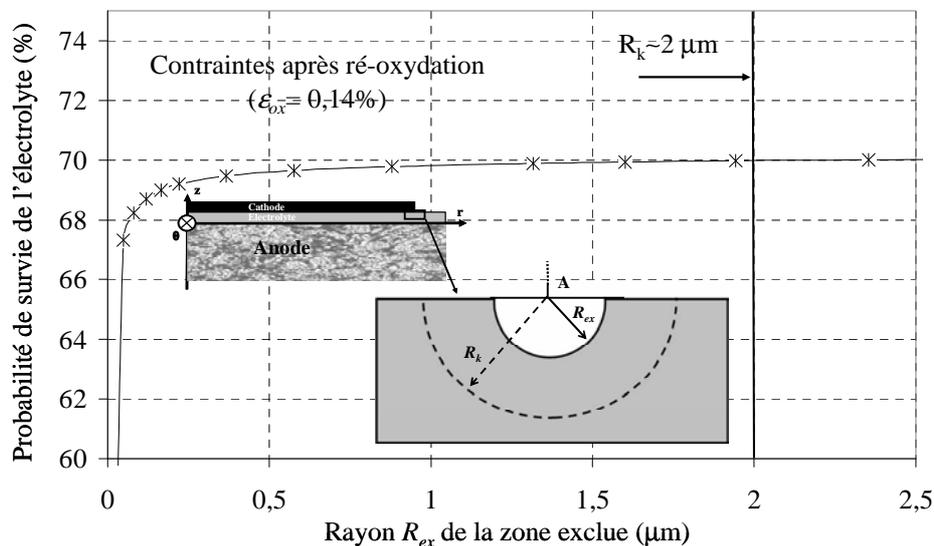


Figure IV.18 : Probabilité de survie de l'électrolyte calculée en retirant du domaine d'intégration une région circulaire de rayon  $R_{ex}$  entourant la singularité A (chargement de la cellule correspondant aux contraintes après ré-oxydation partielle de l'anode :  $\epsilon_{ox}=0,14\%$ , LSM non-fissuré).

#### 4.2.2 Singularités C et D de la cellule à électrolyte support

a) *Effet de la singularité géométrique et matérielle D* : on observe que la probabilité de survie de l'anode est indépendante de la taille de la zone exclue autour de la singularité D. Celle-ci est par conséquent sans danger pour la couche anodique.

Par contre, la probabilité de survie calculée pour l'électrolyte se trouve être fortement dépendante de la taille de la zone exclue. Ce résultat est illustré en figure IV.19 pour un chargement de l'électrolyte correspondant aux contraintes résiduelles à température ambiante (en considérant l'anode non fissurée). Par conséquent, la rupture de l'électrolyte peut être facilement amorcée sur les défauts contenus dans la zone singulière. En d'autres termes, si l'anode résiste aux contraintes de mise en forme, alors le risque d'amorcer la rupture dans

l'électrolyte depuis la singularité D est très important. Pour s'affranchir de ce problème, il faudrait envisager des rayons de raccordement en fond d'entaille peu réalistes (supérieurs à  $\sim 20\mu\text{m}$ ).

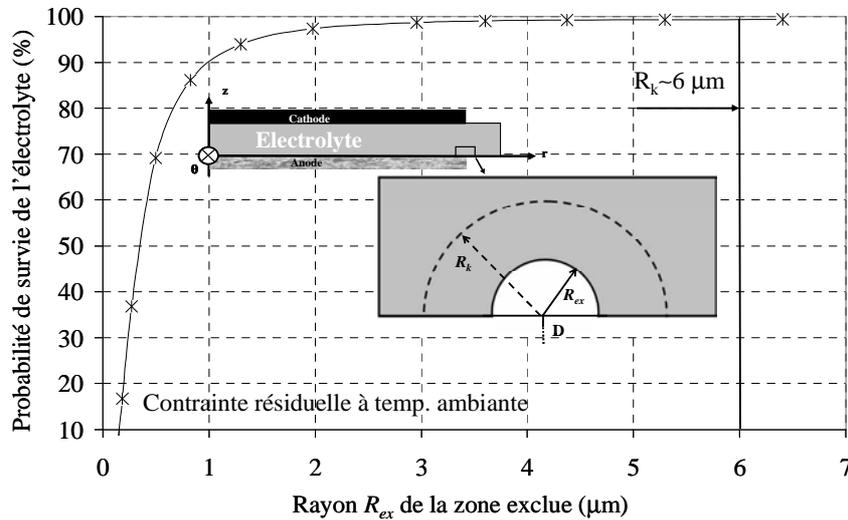


Figure IV.19 : Probabilité de survie de l'électrolyte calculée en retirant du domaine d'intégration une région circulaire de rayon  $R_{ex}$  entourant la singularité D (chargement de la cellule correspondant aux contraintes résiduelle à température ambiante, anode non-fissurée).

b) *Effet de la singularité géométrique et matérielle C* : les singularités C de la géométrie à électrolyte support et A de la géométrie à anode support sont identiques. En effet, elles sont complètement définies par l'angle droit formé par le bi-matériau LSM//8YSZ sur le bord libre de la cellule. Par conséquent, les conclusions établies pour la singularité A restent valides pour la singularité C de la géométrie à électrolyte support : elle est sans danger pour la cathode mais peut potentiellement induire un amorçage de la rupture dans l'électrolyte.

### 4.3 Bilan

La singularité purement matérielle B définie par le couple matériau cermet//8YSZ est sans danger vis-à-vis de l'intégrité mécanique de la cellule. L'angle droit formé sur le bord libre de la cellule par les matériaux d'électrodes et d'électrolyte est potentiellement dangereux : il a été montré que la rupture peut être facilement amorcée sur les défauts de l'électrolyte contenus dans la zone singulière.

## 5 Optimisation géométrique des cellules au regard de leur intégrité mécanique

### 5.1 Cas de l'anode support : analyse de sensibilité sur l'épaisseur de l'électrolyte

Il a été montré que les contraintes résiduelles à 25°C et 800°C ne doivent pas induire d'endommagement de l'électrolyte dense. Cependant, une contrainte en traction a été calculée dans l'anode poreuse dans une région proche de l'interface avec l'électrolyte (zone correspondant approximativement à la couche fonctionnelle anodique). Cette traction conduit, pour la géométrie de référence étudiée, à une probabilité de survie du cermet de seulement 60% à température ambiante.

L'effet de l'épaisseur de l'électrolyte sur le risque de rupture de la couche anodique est présenté en figure IV.20. On note que la probabilité de survie du cermet est augmentée lorsque l'épaisseur de la couche électrolytique est diminuée. Cette tendance s'explique par la diminution de la contrainte en traction dans l'anode avec l'amincissement de l'électrolyte. Pour une épaisseur de 10µm de la couche en 8YSZ, on obtient une probabilité de survie de supérieure à 85% pour le substrat anodique.

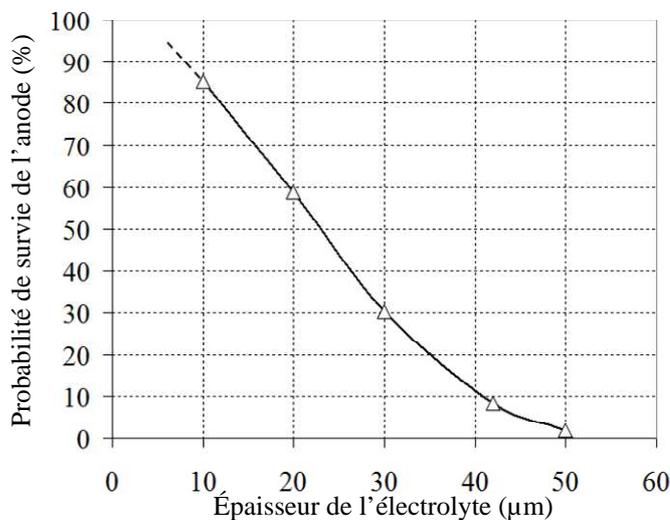


Figure IV.20 :  
Probabilité de survie de  
l'anode calculée à température  
ambiante en fonction de  
l'épaisseur de l'électrolyte.  
( $h_{\text{anode}}=1000\mu\text{m}$ ,  
 $h_{\text{électrolyte}}=10-50\mu\text{m}$ ,  
 $h_{\text{cathode}}=60\mu\text{m}$ ).

La mise en forme de la cellule à anode support conduit à de très fortes contraintes de compression dans l'électrolyte dense. A cause de l'énergie élastique ainsi stockée, cette couche pourra se décoller facilement du substrat anodique (si un défaut est présent à l'interface ou par l'application d'une traction sur cette interface). Cependant, ce risque peut être limité si l'on diminue l'épaisseur de l'électrolyte. En effet, comme illustré en figure IV.21, l'énergie élastique emmagasinée dans l'électrolyte diminue fortement lorsque l'on diminue son épaisseur.

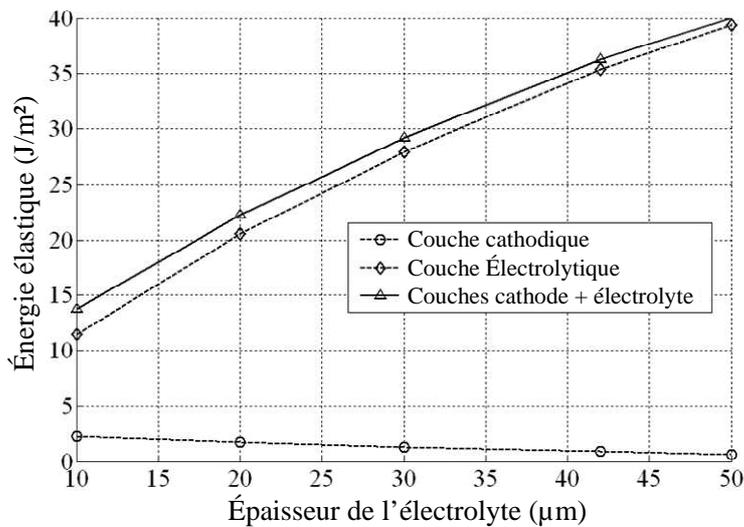


Figure IV.21 :  
 Énergie élastique stockée dans les couches minces de la cathode et de l'électrolyte tracée en fonction de l'épaisseur de l'électrolyte. Contrainte résiduelle à temp. ambiante  
 ( $h_{\text{anode}}=1000\mu\text{m}$ ,  
 $h_{\text{électrolyte}}=10-50\mu\text{m}$ ,  
 $h_{\text{cathode}}=60\mu\text{m}$ ).

Dans le cas de la géométrie de référence, il a été montré qu'une faible déformation du cermet anodique lors de sa ré-oxydation est suffisante pour provoquer le faïencage de la cathode. En effet, la probabilité de survie de la cathode chute à 0% dès que la déformation à l'oxydation atteint 0,09%. Au regard des déformations à l'oxydation usuelles des cermets Ni-YSZ, la dégradation de la cathode semble donc inévitable.

La rupture de l'électrolyte a été prévue par le modèle pour des déformations à l'oxydation de l'anode d'environ 0,15%. Sachant qu'une fissuration de l'électrolyte conduit à une perte de la tension à l'abandon de la pile, les déformations volumiques du cermet doivent rester en dessous de cette valeur limite. Cependant, ce risque de dégradation dépend également de l'épaisseur de la couche électrolytique : plus fine est la couche en 8YSZ dense, plus grande sera sa robustesse à un cycle redox (fig. IV.22). En effet, malgré des contraintes de plus en plus fortes, le risque de rencontrer un défaut critique dans la céramique sera d'autant plus faible que le volume de la couche sera petit. Cependant, pour des films très minces ( $<10\mu\text{m}$ ), d'autres mécanismes peuvent être impliqués dans la rupture. Par conséquent, les résultats présentés en figure IV.22 ne doivent pas être extrapolés pour des plus faibles épaisseurs d'électrolyte.

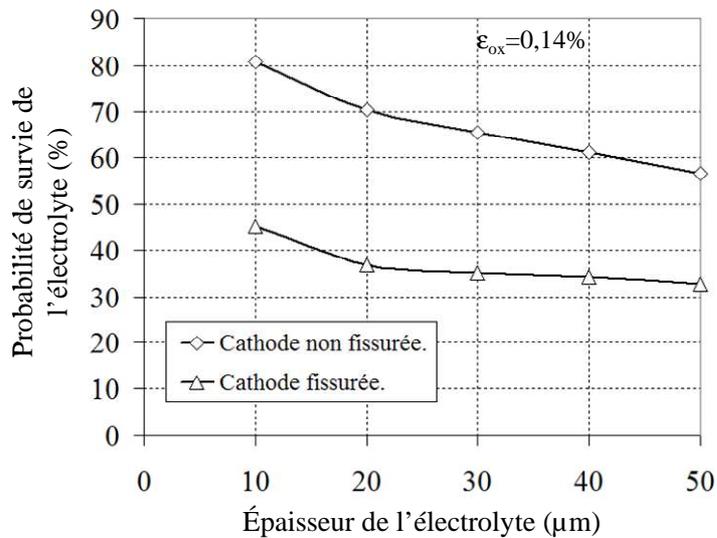


Figure IV.22 : Probabilité de survie de l'électrolyte calculée après ré-oxxydation de l'anode ( $\epsilon_{ox}=0,14\%$ ,  $T=800^{\circ}\text{C}$ ) et tracée en fonction de son épaisseur. ( $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=10-50\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode}=60\mu\text{m}$ ).

En conclusion, pour le cas d'une cellule à anode support, un électrolyte mince d'environ  $10\mu\text{m}$  semble constituer le meilleur compromis pour éviter l'endommagement de la couche fonctionnelle anodique et supporter aux mieux les cycles d'oxydoréduction.

## 5.2 Cas de l'électrolyte support : analyse de sensibilité sur l'épaisseur d'anode

Les simulations ont montré que le film anodique n'est pas capable de supporter la contrainte induite par la mise en forme de la cellule. Le faïençage complet de la couche est par conséquent inévitable. Il est important de noter que cette dégradation impacte seulement les performances électrochimiques de l'électrode. La cellule continue de fonctionner puisque ni l'électrolyte ni les interfaces sont endommagés.

Plus embarrassant est le risque de délaminage provoqué par la ré-oxxydation de l'anode. Cependant, comme illustré en figure IV.23, l'énergie élastique stockée dans les îlots de cermet intact décroît avec l'épaisseur du film anodique. Pour une épaisseur d'anode de  $10\mu\text{m}$ , l'énergie élastique stockée dans la couche atteint l'énergie d'adhérence de l'interface anode/électrolyte ( $\sim 10 \text{ J/m}^2$ ) pour une expansion du cermet de  $\epsilon_{ox}\sim 0,35\%$ . On notera que cette valeur chute à  $\epsilon_{ox}\sim 0,2\%$  si l'on considère une couche anodique de  $40\mu\text{m}$ . En conclusion, le risque de délaminage diminue avec l'amincissement du film anodique. Cependant, une épaisseur minimale est nécessaire pour assurer un collectage efficace du courant. Un compromis sur l'épaisseur d'anode reste donc à trouver de ce point de vue.

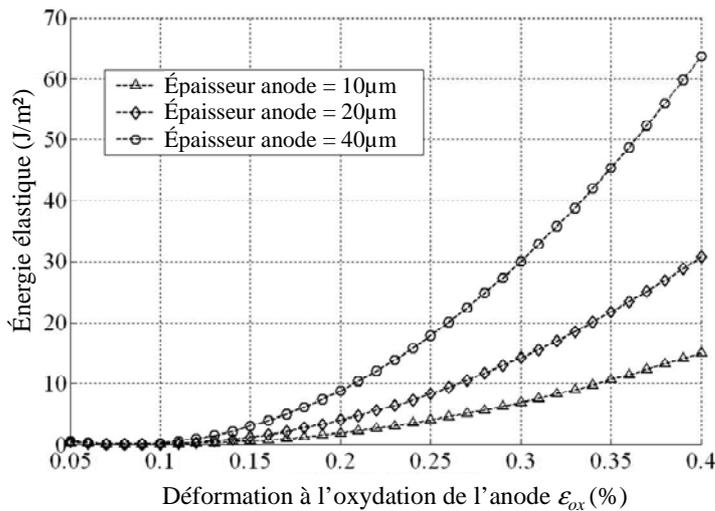


Figure IV.23 :  
Energie élastique stockée dans l'anode après sa ré-oxydation :  $T=800^{\circ}\text{C}$ , électrolyte support ( $h_{\text{anode}}=10, 20$  et  $40\mu\text{m}$ ,  $h_{\text{électrolyte}}=150\mu\text{m}$ ,  $h_{\text{cathode}}=60\mu\text{m}$ ).

### 5.3 Effet de la géométrie des singularités sur la robustesse des cellules

Il a été démontré qu'une singularité purement matérielle (définie par le bi-matériau électrode/électrolyte et le bord libre droit de la cellule) ne constitue pas une zone privilégiée pour l'amorçage de la rupture. Inversement, la singularité géométrique et matérielle (définie par le bi-matériau et un angle à  $90^{\circ}$ ) est potentiellement dangereuse pour l'électrolyte. Dans ce cas, pour un chargement donné, le risque d'amorçage de la rupture sur les défauts de l'électrolyte contenus dans la zone singulière est beaucoup plus important que dans le reste de la couche. Différentes modifications géométriques peuvent être proposées pour limiter ce risque :

- Si les électrodes couvrent la surface complète de l'électrolyte, les singularités du tri-couche céramique se réduisent alors à un effet purement matériel sans danger pour la structure.
- Le risque induit par les singularités peut être complètement effacé en contrôlant l'angle que forme l'électrode avec l'électrolyte. A titre d'illustration, des simulations ont été menées en diminuant l'angle de la cathode (fig. IV.24). Les probabilités de survie ont été déterminées de deux manières différentes. Premièrement, elles ont été calculées en intégrant les champs régulier et singulier, c'est-à-dire en considérant le volume complet de la couche électrolytique. Elles ont été de nouveau réévaluées en tenant compte uniquement du champ régulier (soit en excluant du calcul le volume singulier). On trouve que les deux probabilités deviennent identiques lorsque l'angle est abaissé à  $50^{\circ}$ . La géométrie locale de la singularité est alors telle qu'elle n'induit aucun risque supplémentaire d'amorçage de la rupture. Elle est donc devenue totalement inoffensive.

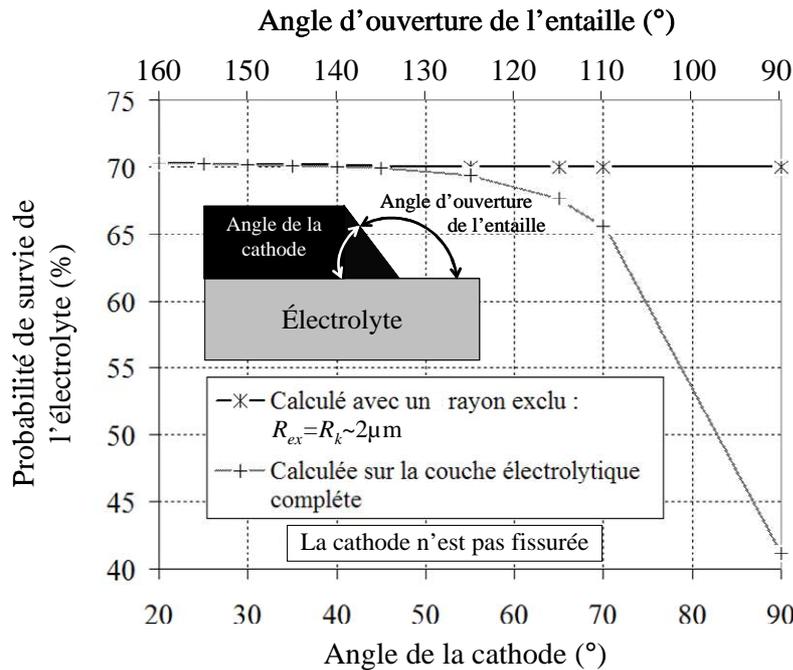


Figure IV.24 : Probabilité de survie de l'électrolyte tracée en fonction de l'angle de la cathode. La courbe en gras correspond à la probabilité calculée pour le champ régulier (*i.e.* en excluant la zone singulière). La courbe grisée correspond à la probabilité calculée sur la couche complète. Contrainte après ré-oxydation de l'anode:  $\epsilon_{ox}=0,14\%$ ,  $T=800^\circ\text{C}$ , anode support ( $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ ,  $h_{cathode}=60\mu\text{m}$ ).

## 5.4 Bilan

Pour la géométrie à anode support, la diminution d'épaisseur de l'électrolyte à  $10\mu\text{m}$  permet :

- (i) de s'affranchir du risque de dégradation de la couche fonctionnelle de l'anode,
- (ii) de limiter le risque de délaminage à l'interface anode/électrolyte,
- (iii) et d'améliorer légèrement la tolérance aux cycles d'oxydoréduction.

Pour la géométrie à électrolyte support, une diminution en l'épaisseur de la couche anodique permet de limiter son risque de décollement lors de la ré-oxydation du cermet.

Des modifications géométriques locales des singularités de la cellule sont envisageables pour supprimer leurs nocivités vis-à-vis de la tenue mécanique du tri-couche.

## 6 Conclusion

Les possibilités d'endommagement des cellules ont été étudiées (i) après mise en forme du tri-couche (ii) lors de la mise en route et du fonctionnement de la pile, (iii) après une ré-oxydation du cermet. Cette analyse a été menée pour les cellules planes à anode et électrolyte support :

- L'élaboration de la cellule à électrolyte support conduit inévitablement au faïencage complet du film anodique. Les couches cathodique et électrolytique ne sont pas endommagées par l'étape de mise en forme.

Dans le cas de la géométrie à anode support, une épaisseur optimisée de l'électrolyte à  $10\mu\text{m}$  permet d'éviter la dégradation de la couche fonctionnelle anodique. Néanmoins, les

fortes contraintes en compression générées dans l'électrolyte diminuent la robustesse de ce type de cellule. En effet, dès qu'un défaut sera présent ou amorcé dans l'interface anode/électrolyte, l'énergie stockée dans l'électrolyte constituera une force motrice pour son décollement.

- Les champs de contrainte ont été calculés à la température de fonctionnement des SOFCs avant et après la réduction du cermet. Pour les deux configurations de cellule étudiées, ces étapes conduisent à une relaxation partielle des contraintes internes. Elles sont donc sans danger vis-à-vis de l'intégrité mécanique des cellules.

- L'effet du gradient de température a été évalué pour une pile fonctionnant en RID du méthane et intégrée dans le cœur de chauffe d'une chaudière. Cette étude a été menée sur la géométrie à anode support et pour des polarisations de cellules allant de la tension à courant nul  $E_{i=0}$  jusqu'à  $U_{cell}=600\text{mV}$ . Pour cette gamme de fonctionnement, les gradients de température ne sont pas suffisamment importants pour modifier dangereusement l'état de contraintes de la cellule.

- L'effet de la ré-oxydation du cermet a été analysé. Les simulations ont été exécutées pour différentes expansions volumiques de l'anode. Pour une cellule à anode support, la cathode s'endommage dès que la déformation du cermet atteint des valeurs comprises entre 0,05 et 0,09%. La rupture de l'électrolyte est prévue pour des déformations volumiques de l'anode d'environ 0,15%.

Pour la géométrie à électrolyte support, la ré-oxydation du cermet peut induire un décollement du film anodique. Cet endommagement s'effectue pour des seuils de déformation du cermet plus importants que ceux établis pour la géométrie à anode support. Pour une épaisseur de la couche anodique de  $10\mu\text{m}$ , une déformation du cermet inférieure à 0,35% est recommandée pour éviter le délaminage à l'interface anode/électrolyte.

Une attention particulière a été portée aux singularités de la cellule. Il a été montré que la singularité purement matérielle anode/électrolyte ne constitue pas un lieu d'amorçage privilégié de la rupture. Par contre, l'angle droit formé sur les bords de la cellule entre les électrodes et l'électrolyte constitue une singularité potentiellement dangereuse. Dans ce cas, il existe un très fort risque d'amorçage de la rupture à partir des défauts de l'électrolyte contenus dans la zone singulière. Des modifications géométriques locales ont été proposées pour annuler l'effet nocif de ces singularités et ainsi améliorer la robustesse des cellules.



## Références bibliographiques

- <sup>1</sup> J. Laurencin, G. Delette, F. Lefebvre-Joud et M. Dupeux, *A numerical tool to estimate SOFC mechanical degradation: case of the planar cell configuration*, J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2008, pp. 1857-1869.
- <sup>2</sup> J. Laurencin, B. Morel, , Y. Bultel et F. Lefebvre-Joud, *Thermo-mechanical model of solid oxide fuel cell fed with methane*, Fuel Cells, 6(1), 2006, pp. 64-70.
- <sup>3</sup> H. Yakabe, Y. Baba, T. Sakurai, M. Satoh, I. Hirosawa and Y. Yoda, *Evaluation of residual stresses in a SOFC stack*, J. of Power Sources, 131, 2004, pp. 278-284.
- <sup>4</sup> W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass and R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, J. of Power Sources, 150, 2005, pp. 73-77.
- <sup>5</sup> T.W. Clyne in *Encyclopaedia of materials: science and technology*, P.J. Withers Ed., Elsevier, 2001, pp 8126-8134.
- <sup>6</sup> D. Sarantaridis and A. Atkinson, *Mechanical modeling of redox cycling damage in solid oxide fuel cells*, In the 7<sup>th</sup> European Fuel Cell Forum (Switzerland), 2006, paper P0728.
- <sup>7</sup> A. Selçuk, G. Merere and A. Atkinson, *The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells*, J. of Mater. Science, 36, 2001, pp. 1173-1182.
- <sup>8</sup> D. Sarantaridis, R.A. Rudkin et A. Atkinson, *On the redox cycling of anode supported SOFCs : mechanical properties and damage mechanisms*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 1491-1499.
- <sup>9</sup> B. Morel, *Mesure de perméation et de diffusion à l'hélium sur des électrolytes céramiques pour SOFC*, Rapport du CEA/DRT/LITEN/DTNM/L2T n°060, 2008.
- <sup>10</sup> A. Selçuk and A. Atkinson, *Strength and toughness of tape-cast yttria stabilized zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., 83(8),2000, pp. 2029-2035.
- <sup>11</sup> C.F. Shih, *Cracks on bimaterial interfaces: elasticity and plasticity aspects*, Mater. Science and Engin., A143, 1991, pp. 77-90.

## Chapitre V

### Synthèse et discussion des résultats – Perspectives

Le principal objectif de ce chapitre est de synthétiser et discuter les résultats obtenus avec l'outil de modélisation. On s'intéressera à l'analyse du fonctionnement d'une SOFC alimentée directement sous méthane. Cette discussion sera ensuite étendue à l'une des principales limitations des SOFCs concernant la robustesse mécanique des cellules. Les avantages et les inconvénients des deux géométries de la configuration planaire (*i.e.* anode et électrolyte support) seront notamment comparés. A la suite de ces discussions, on envisagera les types de cellules les mieux adaptées à l'application visée. Notre attention se portera plus particulièrement sur le cas où la pile est directement intégrée dans le cœur de chauffe d'une chaudière. On identifiera ainsi les verrous technologiques restant à lever pour envisager le développement à grande échelle de tels systèmes.

A partir de cette analyse, on proposera dans un second paragraphe des solutions potentielles pour surmonter ces difficultés. La pertinence de l'architecture à métal support sera notamment discutée au regard de l'application visée.

Après une synthèse portant sur les éléments de validation du modèle, le dernier paragraphe présentera les développements numériques et expérimentaux à prévoir. Ces développements devront permettre une meilleure compréhension du comportement de ces systèmes, et d'étudier les solutions innovantes proposées.

## 1 Les apports de la modélisation

### 1.1 Fonctionnement d'une pile en RID du méthane

Pour une anode constituée d'un cermet Ni-YSZ usuel, il a été montré au cours de ce travail que la zone participant au reformage du méthane s'étend sur une profondeur limitée dans l'anode. En effet, l'homogénéisation des espèces ne peut se faire au travers de l'anode poreuse à cause d'une diffusion insuffisante. Par conséquent, on assiste à une limitation de la cinétique réactionnelle du reformage, liée à une dilution des réactifs par les produits des réactions.

Pour des épaisseurs d'anode trop fines, la production d'hydrogène en entrée de cellule est trop faible et conduit alors à une limitation des performances électrochimiques de la pile. Des épaisseurs de cermet de 400-500 $\mu$ m sont cependant suffisantes pour produire la quantité

d'hydrogène nécessaire, et assurer ainsi un fonctionnement convenable de la cellule. En d'autres termes, le RID du méthane nécessite des cellules à anode support.

Dans cette dernière configuration, le RID du méthane se localise principalement en entrée d'anode. De nombreux auteurs<sup>1,2,3,4</sup> ont mentionné le risque d'endommagement mécanique dû au gradient de température associé à cette localisation du processus endothermique du reformage. Néanmoins, dans nos conditions d'étude, les calculs ont montré que la conductivité thermique équivalente de la cellule est suffisante pour limiter les gradients thermiques et éviter la dégradation mécanique des cellules (Tableau V-1). Au contraire, il est possible d'obtenir en fonctionnement sous courant, des conditions autothermiques, pour lesquelles l'équilibre des sources de chaleur endothermiques et exothermiques limite très fortement le gradient de température dans la cellule (cf. fig. III.13). En l'absence de ce processus de reformage, la chaleur à évacuer serait beaucoup plus importante et conduirait à des gradients thermiques plus élevés. Par conséquent, outre le fait de s'affranchir d'un reformeur externe, un second avantage du RID correspond à la diminution des gradients de température lors d'un fonctionnement de la cellule à fort courant (*i.e.* en mode autothermique ou légèrement exothermique).

## **1.2 Comparaison de la robustesse mécanique et des performances électrochimiques des géométries à anode et électrolyte support**

Le risque d'endommagement des cellules a été évalué pour différents cas de chargement. Le tableau V-1 synthétise l'effet de ces chargements pour les géométries à anode et électrolyte support. De ces résultats, on peut dégager les recommandations suivantes :

- Pour la géométrie à anode support, le risque de dégradation mécanique lié aux contraintes de mise en forme est fortement limité pour des épaisseurs d'électrolyte inférieures ou égales à 10  $\mu\text{m}$ . Par contre, ces structures sont très sensibles à une ré-oxydation même partielle du cermet. Il a été montré que la déformation à l'oxydation ne doit pas dépasser environ 0,15% pour préserver l'intégrité mécanique de l'électrolyte. Ce seuil correspond à des taux d'oxydation du cermet d'environ 45% (cf. fig. IV.13).

- Pour la géométrie à électrolyte support, les contraintes de mise en forme engendrent une fissuration par faïençage de l'anode. Lors de la ré-oxydation du cermet, l'anode pourra se décoller de l'électrolyte par un phénomène d'écaillage. Pour des épaisseurs d'anode égales ou inférieures à 10 $\mu\text{m}$ , ce risque est cependant limité puisqu'il faut atteindre des déformations importantes ( $\epsilon_{\text{ox}} \geq 0,35\%$ ), correspondant à des taux d'oxydation supérieurs à 70% (cf. fig. IV.13).

Tableau V-1 : Synthèse de l'endommagement des cellules à anode et électrolyte support.

| <i>Type de chargement</i>                                                 | <i>Cellule à anode support</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | <i>Cellule à électrolyte support</i>                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |
|---------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <i>Contraintes d'élaboration à température ambiante</i>                   | <ul style="list-style-type: none"> <li>· Fissuration dans l'anode près de l'interface avec l'électrolyte si <math>h_{\text{électrolyte}} &gt; 10 \mu\text{m}</math>.</li> <li>· Forte compression de l'électrolyte (&gt;500 MPa) : pas de dommage.</li> <li>· Cathode en légère compression : pas de dommage.</li> <li>· Fort risque de délaminage à l'interface anode/électrolyte.</li> </ul>                                        | <ul style="list-style-type: none"> <li>· Forte traction induite dans l'anode entraînant sa fissuration par faïençage.</li> <li>· Légère compression dans l'électrolyte : pas de dommage.</li> <li>· Traction dans la cathode n'induisant pas de rupture.</li> <li>· Pas de risque de délaminage aux interfaces de la cellule.</li> </ul> |
| <i>Chauffage et réduction du cermet à 800°C</i>                           | <ul style="list-style-type: none"> <li>· Relaxation générale du niveau des contraintes pour les deux types de cellule. Pas d'endommagement supplémentaire.</li> </ul>                                                                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <i>Gradient de température lors d'un fonctionnement en RID du méthane</i> | <ul style="list-style-type: none"> <li>· Faible modification de l'état de contrainte des cellules. Pas d'endommagement supplémentaire prévu.<br/>(pour les conditions thermiques du SRU étudié et <math>600 \text{ mV} &lt; U_{\text{cell}} &lt; E_{\text{t=0}}</math>)</li> </ul>                                                                                                                                                    |                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          |
| <i>Ré-oxydation partielle de l'anode</i>                                  | <ul style="list-style-type: none"> <li>· Mise en traction importante de la cathode et de l'électrolyte :<br/>→ fissuration de l'électrolyte pour des faibles déformations de l'anode (<math>\epsilon_{\text{ox}} \sim 0,15\%</math>). Diminution de ce risque si <math>h_{\text{électrolyte}} &lt; 10 \mu\text{m}</math>.<br/>→ fissuration inévitable de la cathode (<math>\epsilon_{\text{ox}} \sim 0,05-0,09\%</math>).</li> </ul> | <ul style="list-style-type: none"> <li>· Mise en compression importante de l'anode :<br/>→ décollement de l'anode par écaillage (pour <math>\epsilon_{\text{ox}} \sim 0,35\%</math> si <math>h_{\text{anode}} = 10 \mu\text{m}</math>).</li> </ul>                                                                                       |

De l'ensemble de ces résultats, il apparaît que la robustesse des cellules à électrolyte support est bien meilleure que celle correspondant à la configuration à anode support. Bien évidemment, la résistance du substrat en YSZ dense est supérieure à celle du composite poreux Ni/YSZ. Par ailleurs, on a montré qu'à température ambiante, le risque de délaminage aux interfaces est largement plus important dans le cas de la cellule à anode support. En effet, à cause de la grande quantité d'énergie élastique emmagasinée dans l'électrolyte mince, un défaut généré à l'interface pourra provoquer le décollement complet de la couche. Cette dernière configuration est de plus très sensible à une ré-oxydation du cermet. En effet, un taux d'oxydation du cermet d'environ 45% est suffisant pour engendrer la rupture de l'électrolyte mince, entraînant une chute définitive de la tension à l'abandon de la pile. Pour la configuration à électrolyte support, le risque de dégradation apparaît pour des taux d'oxydation plus importants (~70%) et se limite à un délaminage aux interfaces. Ce type d'endommagement va se traduire par une perte de surface active de la pile et conduire à une dégradation des performances électrochimiques. Néanmoins, la cellule peut continuer à fonctionner.

En dépit de sa fragilité mécanique, la cellule à anode support présente une plus faible résistance de polarisation par rapport à la configuration à électrolyte support. Ces bonnes performances électrochimiques s'expliquent en premier lieu par une faible résistance ionique liée à la minceur de la couche électrolytique. A titre d'exemple, cette résistance augmente de

0,03  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> pour une couche mince de 10  $\mu$ m à 0,43  $\Omega$ .cm<sup>2</sup> pour un substrat épais de 150  $\mu$ m (valeurs calculées pour un électrolyte en 8YSZ à 800°C).

D'autres phénomènes peuvent être évoqués pour expliquer cette différence de performance. Dans le cas de la cellule à électrolyte support, on peut supposer que les caractéristiques électrochimiques du film anodique sont altérées par son faïençage. Le collectage du courant pourrait être gêné par la perturbation locale des lignes du champ électrique. L'endommagement de la couche fonctionnelle anodique pourrait également entraîner une diminution de la densité de lignes de points triples. En conséquence, pour une même microstructure, les surtensions d'activation anodique pourraient être plus importantes pour la configuration à électrolyte support que pour la géométrie à anode support. En d'autres termes, la différence de performance électrochimique entre les deux cellules ne serait pas seulement liée à une différence d'épaisseur de la couche électrolytique, mais pourrait également s'expliquer par la dégradation de la couche fonctionnelle des cellules à électrolyte support.

### 1.3 Quels types de cellule pour quels types d'application ?

Comme mentionné en chapitre I, la configuration tubulaire présente une excellente robustesse mécanique. Néanmoins, sa faible densité volumique de puissance constitue un frein au développement de cette technologie et limite son application à des systèmes de fortes puissances (soit <1 MW pour des applications industrielles ou ~100-500 kW pour des structures telle que les hôpitaux, aéroports...<sup>5</sup>).

Même pour ce type d'application, la compacité du système peut s'avérer être un facteur limitant. Ainsi, en mode de fonctionnement SOFC inverse (ou SOEC pour *Solid Oxide Electrolysis Cell*), la production massive d'hydrogène à partir de l'énergie fournie par une centrale nucléaire doit s'élever à environ 200 tonnes/jour. Un tel niveau de production nécessite la mise en série de plusieurs millions de cellules. Par conséquent la bonne compacité du système semble rester un facteur industriel clef pour obtenir un dimensionnement raisonnable de l'usine de production. La géométrie plane à électrolyte support apparaît dès lors comme la solution la plus pertinente. D'une part, cette géométrie présente de meilleures densités volumiques de puissance que la configuration tubulaire. D'autre part, on a montré qu'elle est plus robuste que la configuration plane à anode support.

Pour une application SOFC de production résidentielle d'électricité (maison ou appartement), la compacité du système est là encore indispensable. Le choix de la configuration planaire est donc évident. Dans le cas de la présente étude (*i.e.* le couplage de la pile avec une chaudière individuelle fonctionnant au gaz naturel), le système doit également atteindre des rendements électriques importants (>55%), et être capable de fonctionner directement sous méthane. Dans ce cas, on a pu montrer que seule la cellule à anode support pouvait convenir à un tel cahier des charges :

- Cette géométrie permet d’obtenir un reformage interne efficace du méthane et ainsi assurer une production d’hydrogène non limitante pour le fonctionnement de la pile.

- Seuls les SRUs, munis de cellules à anode support présentant des performances électrochimiques équivalentes aux meilleurs empilements actuellement disponibles, permettent d’atteindre les niveaux de rendement électrique requis. Rappelons que ces SRUs se caractérisent par des forts courant d’échange de la cellule ( $\sim 200 \text{ mA.cm}^{-2}$ ) et une faible résistance de collectage du courant ( $\sim 0,1 \text{ } \Omega.\text{cm}^2$ ).

De par leur grande vulnérabilité mécanique, l’utilisation de ce type de cellule pour l’application discutée posera néanmoins une difficulté qu’il conviendra de gérer.

#### 1.4 Faisabilité de l’intégration d’une SOFC dans le cœur de chauffe d’une chaudière

En considérant un SRU présentant des performances électrochimiques élevées (cf. fig. III.14), le fonctionnement en RID du méthane permet d’assurer une bonne intégration dans le cœur de chauffe de la chaudière. En effet, il est possible de trouver des points de fonctionnement de la pile permettant d’obtenir des rendements électriques de 55% tout en assurant simultanément :

- Des conditions de fonctionnement correspondant à une polarisation convenable de la cellule (soit  $700\text{mV} < U_{\text{cell}} < 800\text{mV}$  avec  $\xi = 55\%$  et  $70\% < U_c < 80\%$  : cf. fig. III.17 et III.20).

- Des conditions légèrement exothermiques ( $\sim 5\text{W/cellule}$ ) permettant à la fois de limiter les gradients de température dans la cellule, tout en facilitant l’intégration thermique de la pile au sein du cœur de chauffe de la chaudière.

On notera que dans un mode de fonctionnement plus classique sous hydrogène, la quantité de chaleur à évacuer de la pile serait beaucoup plus importante et son intégration thermique dans le cœur de chauffe de la chaudière serait plus difficile. Par conséquent, le RID du méthane présente de ce point de vue un avantage supplémentaire pour cette application.

Ce type de système impose cependant l’utilisation de cellules à anode support fragiles et des conditions de fonctionnement à fort rendement. Il apparaît donc comme justifié de se poser la question de la durabilité d’un tel système.

Les forts taux d’utilisation du combustible ( $> 70\%$ ) risquent d’entraîner une dégradation rapide des performances électrochimiques de la pile. En effet, ces conditions de fonctionnement conduisent à un fort appauvrissement en combustible le long de la cellule. En sortie d’anode, les gaz sont alors composés majoritairement d’eau et de dioxyde de carbone. Les pressions partielles d’oxygène peuvent alors s’avérer suffisamment élevées pour envisager une ré-oxydation locale du Ni contenu dans le cermet. Pour illustrer ce propos, les pressions partielles d’oxygène à l’équilibre thermodynamique de la réaction (5.1) ont été calculées :



Ces pressions partielles  $P_{O_2}^{eq}$  s'expriment en fonction de la température  $T$ , prise ici à l'interface anode/électrolyte :

$$P_{O_2}^{eq} = \exp\left(\frac{2\Delta G_{Ni/NiO}^0(T)}{RT}\right) \quad (5.2)$$

Où  $\Delta G_{Ni/NiO}^0$  est l'enthalpie libre de la réaction. Les données thermodynamiques pour calculer ce paramètre sont listées dans le tableau V-2. Si la pression partielle locale d'oxygène dans l'anode est inférieure à la pression d'équilibre ( $P_{O_2}^{eq} > P_{O_2}^{anode}$ ), la ré-oxydation du nickel ne peut pas avoir lieu. Inversement, si la relation  $P_{O_2}^{eq} < P_{O_2}^{anode}$  est vérifiée, la ré-oxydation du cermet est possible d'un point de vue thermodynamique. Ce risque a été calculé à l'interface anode/électrolyte pour le  $SRU_h$  fonctionnant à fort taux d'utilisation. La figure V.1 illustre les résultats obtenus. Ils confirment la possibilité d'une ré-oxydation du cermet en sortie d'anode, pouvant provoquer un endommagement de la cellule suivi d'une dégradation des performances électrochimiques.

Tableau V-2 : Données thermodynamiques pour calculer l'enthalpie libre du système Ni/NiO <sup>6</sup>.

| $\Delta H_{NiO}^f / \text{kJ.mol}^{-1}$ | $S_{O_2}^0 / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | $S_{Ni}^0 / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ | $S_{NiO}^0 / \text{J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$ |
|-----------------------------------------|-----------------------------------------------|----------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| -244                                    | 205                                           | 30,14                                        | 38,6                                          |

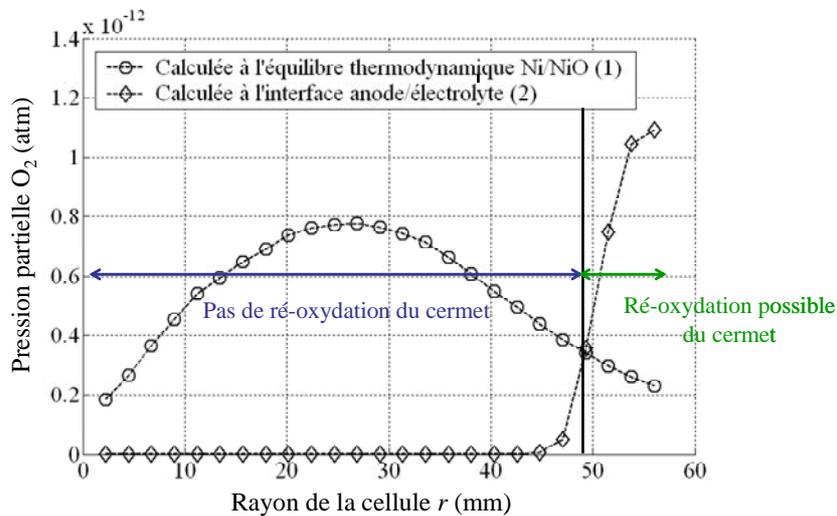


Figure V.1 : Pression partielle d'oxygène tracée le long de la cellule à l'interface anode électrolyte. On compare :

- (1) Pression partielle d'oxygène pour l'équilibre Ni/NiO (calculée avec la température prise à l'interface entre l'anode et l'électrolyte).
- (2) Pression partielle d'oxygène calculée par le modèle thermo-électrochimique, prise à l'interface entre l'anode et l'électrolyte.

( $U_{cell}=600\text{mV}$ ,  $SRU_h$ ,  $h_{anode}=1000\mu\text{m}$ ,  $h_{electrolyte}=20\mu\text{m}$ , surface active de  $98,5\text{ cm}^2$ ,  $n_{CH_4}=7,343 \times 10^{-5}\text{ mol.s}^{-1}$ ,  $H_2O/CH_4=1$ ,  $\mathfrak{R}_{air}=6$ ,  $U_c=99\%$ ,  $T_{isolation/chaudière}=800^\circ\text{C}$ ).

Pour l'application étudiée, le cœur de pile devra être également capable de supporter un grand nombre de cycles de marche/arrêt du système. Chaque phase d'arrêt est susceptible de provoquer une rétro-diffusion d'air plus ou moins contrôlée dans le compartiment anodique. Il conviendra alors d'établir un protocole d'arrêt qui puisse assurer des taux d'oxydation du cermet ne dépassant pas 45%. Au-delà de cette valeur, il a été montré que l'expansion volumique du substrat provoque la rupture fatale de l'électrolyte. Il convient de noter qu'une difficulté supplémentaire risque de survenir après plusieurs cycles. En effet, la déformation à l'oxydation se cumule, au moins partiellement, à celle du cycle précédent<sup>7</sup>. Ainsi, même pour des taux de conversion de Ni en NiO inférieurs à 45%, la déformation à l'oxydation pourra s'accumuler au cours des cycles, et ainsi atteindre le seuil critique  $\epsilon_{ox} \sim 0,15\%$  déclenchant la rupture de l'électrolyte.

Au cours des cycles de marche/arrêt du système, l'empilement devra également supporter des cycles de température. Dès le premier refroidissement, la cellule se retrouvera bridée par les plaques métalliques d'interconnection, pour des températures inférieures à la température de transition vitreuse  $T_g$  de la pâte de verre ( $550^\circ\text{C} < T_g < 600^\circ\text{C}$ <sup>8</sup>). Des contraintes seront alors générées dans la cellule en raison des incompatibilités de déformation entre la plaque d'interconnection, la pâte de verre et la cellule. Des relaxations peuvent cependant avoir lieu par un effet de compliance du système et d'accommodation par décollement entre le joint de verre et l'interconnecteur<sup>9</sup>. Par conséquent, ce type de contrainte dépendra complètement de l'architecture considérée pour l'empilement. Néanmoins, on peut supposer que le niveau de ce chargement est peu élevé. En effet, la variation de température sur laquelle la cellule est bridée avec l'interconnecteur est limitée à la  $T_g$  de la pâte de verre. De plus, on observe de faibles écarts entre les coefficients de dilatation des interconnecteurs en acier ferritique et celui du substrat anodique (fig. V.2).

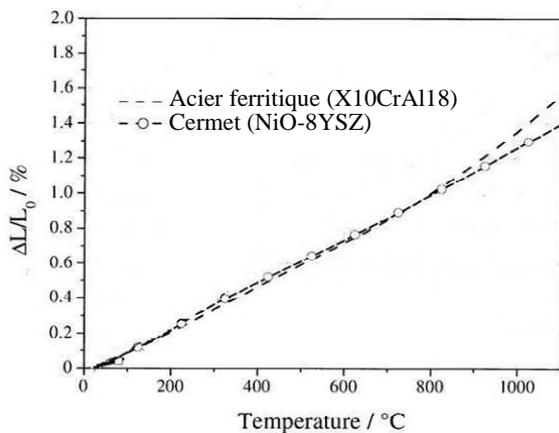


Figure V.2 : Comparaison entre la dilatation du cermet et celle d'un acier ferritique<sup>10</sup>.

Lorsque la cellule est libre de se déformer (*i.e.* sans chargement mécanique extérieur dû à un bridage avec l'interconnecteur), il a été montré que les variations de contraintes internes dans la cellule entre la température ambiante et  $800^\circ\text{C}$  n'induisent pas d'endommagement (cf.

tableau V-1). Par ailleurs, il vient d'être mentionné que le chargement mécanique extérieur de la cellule provoqué par son bridage avec un interconnecteur en acier ferritique est *a priori* faible. Ce chargement supplémentaire ne doit pas modifier dangereusement l'état de contrainte interne du tri-couche céramique. Par conséquent, un empilement doit pouvoir subir des cycles thermiques sans s'endommager. Cette remarque se confirme par la bonne tenue aux cycles thermomécaniques observés pour certaines architectures. A titre d'exemple, les empilements assemblés par FZJ-Jülich à partir de cellules planes à anode support (Ni-8YSZ//YSZ//LSM) et des plaques d'interconnection en acier ferritique (CroFer22APU) résistent à plus de 30 cycles thermiques complets sans aucune dégradation des performances électrochimiques<sup>11</sup>. On note cependant que les montées et descentes en température ont été exécutées selon des rampes très lentes (2°C/min).

Dès que les séquences de chauffage ou de refroidissement sont plus rapides que 2°C/min, W. Buljalski *et al.*<sup>12</sup> mentionnent une dégradation mécanique des empilements planaires (tels que celui du FZJ-Jülich). Ces dégradations sont attribuées à des contraintes mécaniques dues aux gradients de températures transitoires. Lors d'un refroidissement rapide, la température de surface est en effet plus faible que celle régnant au cœur de l'empilement : la peau externe de l'objet se contracte alors plus vite et se trouve sollicitée en tension. Par ailleurs, on peut supposer que l'interconnecteur métallique se refroidit plus rapidement que les composants céramiques. On crée là encore des dilatations différentielles transitoires au sein de l'empilement.

## **2 Solutions potentielles pour lever les verrous technologiques liés à l'utilisation d'une SOFC au sein d'une chaudière**

Les intérêts et la pertinence du couplage entre une chaudière et une pile ont été montrés. Ils résident dans la possibilité d'utiliser le gaz naturel comme combustible tout en obtenant de forts rendements électriques. Dans ce cas, la faisabilité de l'intégration de la pile dans le cœur de chauffe de la chaudière a été vérifiée d'un point de vue thermique. Par ailleurs, les gradients de température en fonctionnement ne devraient pas induire d'endommagement des cellules. Néanmoins, il reste un ensemble de difficultés à résoudre : fonctionnement à fort taux d'utilisation, grand nombre de cycles de marche/arrêt induisant des cycles redox et des montées/descente en température rapides. Bien que communes à toutes les applications stationnaires, ces limitations sont ici particulièrement drastiques et se rapprochent plus d'une application embarquée (comme auxiliaire de puissance dans un véhicule). En effet, le nombre de cycles admissibles sans dégradation sera forcément plus grand que celui d'un système de large puissance, visant une production massive d'électricité (mode SOFC) ou d'hydrogène (mode SOEC). Par ailleurs, les bonnes performances électrochimiques requises pour cette application nécessitent l'utilisation de cellules à anode support peu robustes.

On peut envisager trois voies d'étude pour lever ces verrous technologiques :

- La première consisterait à identifier un nouveau matériau d'anode présentant les mêmes performances électrochimiques que le cermet, mais plus robuste et plus tolérant aux cycles redox. Il a été montré à ce titre que les structures perovskite de type Chromo-manganites de Lanthane dopées au Strontium (LSCM) sont stables sous atmosphère réductrice et oxydante<sup>13</sup>. Ce matériau semble également présenter de bonnes propriétés pour l'électro-oxydation directe du méthane<sup>13</sup>. Cependant, la faible conductivité électrique de ces matériaux ( $1,49 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$  à  $900^\circ\text{C}$  sous  $\text{H}_2$  pour le LSCM<sup>13</sup>) pourrait bien compromettre leur utilisation comme matériau d'anode.

- La seconde voie consisterait à garder l'architecture des cellules à anode support élaborée avec les matériaux classiques des SOFCs (Ni-8YSZ//8YSZ//LSM). On a montré la pertinence du choix de ce type de cellule au regard de son efficacité électrochimique. Il conviendrait maintenant d'identifier les conditions de fonctionnement et de marche/arrêt du système permettant d'éviter sa dégradation. L'objectif de ce travail viserait donc à établir des préconisations sur l'utilisation de la pile pour éviter son endommagement : taux d'utilisation admissible et protocoles de marche/arrêt du système. Ce protocole devra notamment préciser la vitesse de refroidissement (ou de chauffage) limite à ne pas dépasser. Les conditions gazeuses lors des phases d'arrêt devront être également contrôlées pour rester sous le seuil d'oxydation critique du cermet de 45%. A titre indicatif, pour un substrat anodique de  $500 \mu\text{m}$ , environ 0,9 litre d' $\text{O}_2$  par cellule sont nécessaire pour atteindre ce seuil critique.

La cinétique d'oxydation du cermet est rapide à  $800^\circ\text{C}$  et peut être considérée dans une première approche comme non limitante (fig. V.3). Dans ce cas, la durée  $\Delta t^{45\%}$  nécessaire pour atteindre un taux d'oxydation de 45% peut facilement être reliée à un débit d'oxygène  $n_{\text{O}_2}$  introduit dans le compartiment anodique. Pour un fraction volumique de Ni de 40% et sachant qu'une mole d' $\text{O}_2$  fournit deux moles de NiO, cette durée est donnée par :

$$\Delta t^{45\%} = \frac{0,09 \times (1 - \varepsilon) h_{\text{anode}} S_{\text{cell}} d_{\text{Ni}}}{M_{\text{Ni}} n_{\text{O}_2}} \quad (5.3)$$

où  $d_{\text{Ni}}$  et  $M_{\text{Ni}}$  sont respectivement la densité et la masse molaire du Ni.  $\varepsilon$  est la porosité du cermet d'épaisseur  $h_{\text{anode}}$  et de surface  $S_{\text{cell}}$ . Le temps critique  $\Delta t^{45\%}$  est tracé en figure V.4 en fonction du débit d'oxygène introduit au niveau de la cellule. Pour éviter une rupture de l'électrolyte dès le premier arrêt de la pile, le système ne doit pas rester plus de 20 min à  $800^\circ\text{C}$  si le débit de fuite d'oxygène est de 45 Nml/min/cellule. En d'autres termes, une architecture d'empilement sans étanchéité est à proscrire pour ce type d'application. En revanche, dans le cas d'une architecture étanche, on doit pouvoir gérer un débit de ré-introduction d'air suffisamment faible pour s'affranchir de ce problème. Pour ce faire, il faudra sûrement utiliser des vannes d'isolation sur les tuyaux d'alimentation et d'évacuation en gaz combustible de la pile. On peut également imaginer de placer en entrée et sortie de l'empilement des pièges à oxygène (mousse de Ni ou Zr par exemple). Une étude plus spécifique tenant compte des cinétiques réactionnelles et de l'effet lié aux cycles redox reste

cependant à effectuer pour préciser les conditions d'arrêt et les spécifications à retenir pour le système.

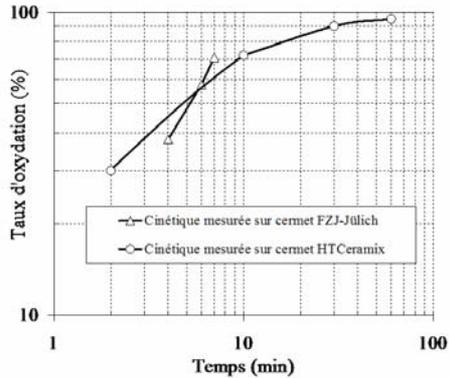


Figure V.3 : Cinétique d'oxydation mesurée à 800°C sous air sur un cermet FZJ-Jülich (présente étude) et sur un cermet HTCeramix par G. Delette *et al.*<sup>14</sup>.

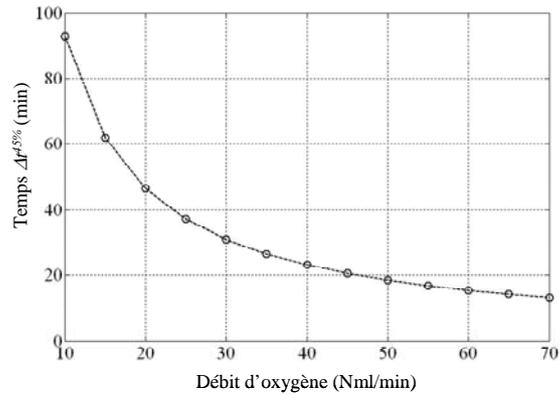


Figure V.4 : Temps nécessaire pour atteindre un taux d'oxydation critique du cermet de 45% calculé en fonction du débit d'oxygène introduit à l'anode ( $h_{anode}=500\mu\text{m}$ ,  $S_{cell}=100\text{cm}^2$ ,  $\varepsilon=0,4$  et une fraction volumique de Ni de 40%).

- La dernière voie consisterait à proposer des architectures de cellules innovantes. Ces architectures devront présenter de hautes performances électrochimiques sous méthane, ainsi qu'une meilleure robustesse que les cellules à anode support. De ce point de vue, la configuration à métal support semble très prometteuse. On rappelle que cette architecture est constituée d'un substrat en acier ferritique poreux sur lequel sont déposés sous forme de couches minces les électrodes et l'électrolyte dense (fig. V.5). Ce type de cellule a été développé pour réduire la température de fonctionnement des SOFCs entre 500°C et 800°C<sup>15,16</sup>. Cette architecture semble pouvoir remplir l'ensemble des points du cahier des charges requis pour l'application étudiée ici :

- (i) Le reformage interne requiert un système assurant le reformage d'une quantité d'hydrogène suffisante dès l'entrée de cellule. Le substrat métallique épais pourrait à ce titre servir de reformeur interne efficace une fois imprégné d'un catalyseur de vapo-reformage (Ni/Cérine, Ru...). Dans ce mode de fonctionnement, le volume du support métallique est utilisé comme lieu de reformage du méthane, dissociant ainsi la fonction d'électrode de celle de reformeur. La grande conductivité thermique du métal devrait assurer le transport de chaleur au sein de la cellule nécessaire au reformage du méthane. Elle permettra en outre de limiter les gradients de température en fonctionnement. Il est à noter que ce mode de fonctionnement correspond au principe d'un Reformage Interne Indirect (RII), où le reformeur est placé directement en contact avec l'anode<sup>17</sup>. L'avantage de l'architecture à métal support est de pouvoir exploiter ce concept sans apporter une gêne pour le système de collectage du courant.
- (ii) La minceur de l'électrolyte inhérent à ce type d'architecture permet d'atteindre les hautes performances électrochimiques requises pour l'application discutée ici. A

titre d'exemple, M.C. Tucker et al.<sup>18</sup> ont publié des performances de cellules obtenues sous hydrogène à 750°C atteignant  $\sim 1100 \text{ mA.cm}^{-2}$  à 0,7Volts.

- (iii) Comme mentionné par de nombreux auteurs, le remplacement du support céramique par un support métallique augmente la robustesse des cellules. Il a été ainsi démontré que les cellules à métal support sont capables de supporter des cycles thermiques rapides. Y.B. Matus *et al.*<sup>16</sup> ont par exemple cyclé des cellules 50 fois entre 200 et 800°C à  $50 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Les observations ont montré que seul le matériau servant à sceller les cellules s'était endommagé. P. Attryde *et al.*<sup>15</sup> ont, quant à eux, cyclé des cellules soudées dans leur support 500 fois entre 20°C et 600°C à  $120 \text{ }^\circ\text{C.min}^{-1}$ . Là encore aucune rupture n'a été reportée.
- (iv) Ce type d'architecture semble également être tolérant aux cycles redox. On pourrait attribuer cette résistance à la formation d'une fine couche protectrice de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  présente en surface de l'acier ferritique. Ce processus empêche l'oxydation massive du matériau, qui par conséquent, évite l'expansion volumique macroscopique du support. Cette tolérance a récemment été montrée par M.C. Tucker *et al.*<sup>19</sup>. Ces auteurs ont fait subir cinq cycles redox à une cellule de type métal support et une cellule de type anode support. A chaque cycle, le cermet a été totalement ré-oxdé. Alors que l'électrolyte mince de l'anode support est rompu dès la première ré-oxdation du Ni, la cellule à métal support continue à fonctionner après les 5 cycles. Une baisse des performances électrochimiques sous hydrogène est tout de même observée, passant de  $650 \text{ mW.cm}^{-2}$  à  $475 \text{ mW.cm}^{-2}$  (à 0,7Volts et 700°C).

Y.B. Matus *et al.*<sup>16</sup> mentionnent qu'à 800°C l'acier ferritique avec 30%Cr ne devrait pas s'oxyder massivement sous hydrogène humidifié. Il sera néanmoins important de vérifier la tenue à la corrosion de ce matériau sous un mélange de méthane et d'hydrogène fortement humidifié. En effet, la lente oxydation de ce matériau pourrait alors provoquer la dégradation des performances électrochimiques de la cellule. Pour limiter ce risque, la température de fonctionnement pourrait être réduite à 700°C. En effet, le cinétique d'oxydation est plus lente à cette température, tandis que la quantité d'hydrogène pouvant être produite par les réactions de reformage reste importante<sup>20</sup>. Une température de fonctionnement encore plus basse n'est pas envisageable car les réactions de dépôt de carbone sont favorisées d'un point de vue thermodynamique (au détriment des réactions de reformage).

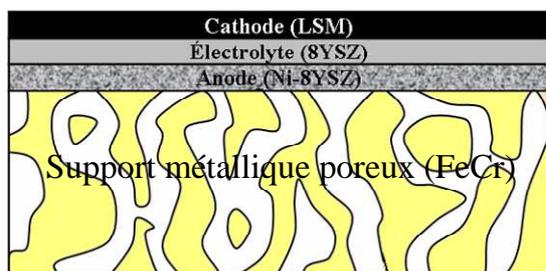


Figure V.5 : Architecture schématique d'une cellule à métal support.

### 3 Perspectives : les développements du modèle à envisager pour étudier les solutions aux verrous technologiques du couplage SOFC/chaudière

#### 3.1 Les développements du modèle à prévoir

Le modèle développé ici pour décrire les comportements électrochimique, thermique et mécanique d'une SOFC fonctionnant en RID du méthane devrait constituer un outil efficace pour étudier les deux dernières propositions (*i.e.* étude des conditions d'utilisation d'une cellule à anode support classique et évaluation d'architectures de cellules innovantes). Néanmoins quelques développements supplémentaires sont à envisager pour évaluer l'effet de l'endommagement mécanique sur les performances électrochimiques :

- Afin de décrire la dégradation des performances électrochimiques, il sera indispensable de relier l'endommagement mécanique des cellules à leurs réponses électrochimiques. Ce couplage pourra se faire en tenant compte dans le modèle thermo-électrochimique des zones de délaminage aux interfaces des cellules. En effet, ces zones de décollement pourront être associées à une perte de surface active des cellules. Ce point nécessitera cependant une description plus fine des mécanismes de décollement que celle actuellement faite dans le modèle (basée sur un simple bilan énergétique). Pour ce faire, il faudra simuler différentes tailles de fissures d'interfaces. Pour chacune d'elle, l'énergie disponible pour faire propager cette fissure devra être calculée (*i.e.* le taux de restitution d'énergie  $G$ ) et les conditions locales de sollicitations déterminées (*i.e.* la mixité modale  $\psi^*$ ). En comparant l'énergie disponible  $G$  à l'énergie d'adhérence du système (*i.e.*  $G_c$  en fonction de  $\psi^*$ ), on sera alors capable de prévoir l'extension des zones de délaminage pour un chargement donné.

- En ce qui concerne la dégradation des cellules à fort taux d'utilisation, il faudrait pouvoir relier les conditions de fonctionnement de l'anode (température, pression partielle d'oxygène et durée) à l'endommagement mécanique des cellules. Pour ce faire, on propose la méthodologie synthétisée par le diagramme de la figure V.6. Cette méthodologie suppose que les cinétiques d'oxydation du cermet sont connues dans une gamme de températures et de pressions partielles d'oxygène correspondant au fonctionnement des SOFCs :

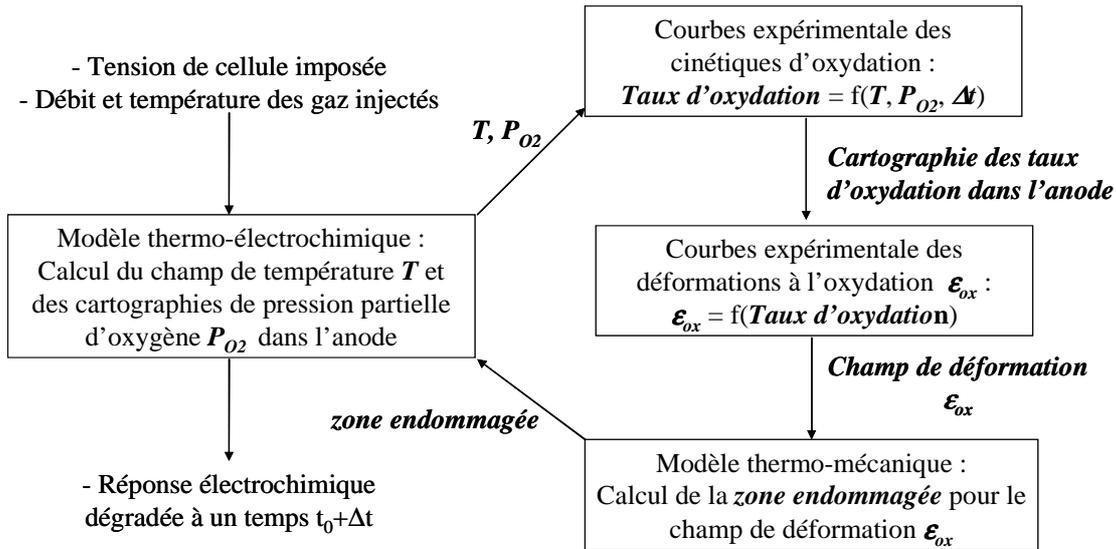


Figure V.6 : diagramme illustrant la méthodologie pour le calcul de la dégradation des performances à fort taux d'utilisation.

Les champs de la pression partielle d'oxygène et de la température dans l'anode sont initialement calculés par le modèle thermo-électrochimique. Grâce aux cinétiques d'oxydation du cermet, il est alors possible de relier les champs de température et de pression partielle d'oxygène à une cartographie du taux d'oxydation du cermet survenant sur une durée  $\Delta t$ . Cette cartographie du taux d'oxydation pourra ensuite être transformée en un champ de déformation à l'oxydation du cermet en utilisant la courbe donnée en fig. IV.13. Ce champ de déformation à l'oxydation pourra alors être introduit dans le modèle mécanique pour calculer l'endommagement des cellules. Cet endommagement pourra être finalement utilisé pour estimer la dégradation des performances électrochimiques de la pile.

- Lors de la phase d'arrêt du système, les vitesses de refroidissement limites pour ne pas endommager les cellules de l'empilement devront également être évaluées. Les gradients thermiques liés aux phénomènes transitoires lors du refroidissement dépendent de la géométrie exacte de l'empilement. Le modèle de compréhension développé ici ne sera pas adapté pour décrire correctement ce type de phénomène. Un logiciel commercial de thermo-hydraulique sera à ce titre mieux adapté.

Les champs de contrainte devront être déterminés à partir des gradients de température précédemment calculés. Comme déjà discuté, il faudra là encore décrire la géométrie exacte de l'empilement en utilisant un logiciel commercial de conception. On pourra cependant utiliser la méthodologie d'endommagement développée dans le cadre de ce travail. Elle sera notamment utile pour estimer le risque de rupture aux niveaux des zones de concentration de contraintes (singularités) de la structure multi-matériau que constitue une pile SOFC (anode/électrolyte/cathode/pâte de verre/interconnecteur).

### 3.2 Validations des modèles à prévoir

Les hypothèses du modèle thermique et électrochimique ont été validées en utilisant le banc de test électrochimique SOLO (cf. § 2.5 chap. II). La validation des hypothèses de calcul des contraintes internes a été obtenue en utilisant des mesures effectuées par W. Fisher *et al.*<sup>21</sup> (cf. § 3.4 chap. II).

Une méthodologie spécifique a du être développée pour estimer le risque de rupture depuis une discontinuité géométrique et/ou matérielle de la cellule (singularité). Ce travail dépasse le cadre des SOFCs : la méthodologie est supposée s'appliquer au cas général des céramiques au comportement fragile. Elle suppose que la rupture reste pilotée par les défauts internes contenus dans la zone singulière. Cette approche a été justifiée sur la base de résultats expérimentaux et de considérations théoriques (cf. § discussion de l'annexe 1). Une étape de validation spécifiquement dédiée à cette approche reste cependant à effectuer. Pour ce faire, on rappelle que la théorie développée prévoit une dépendance de la ténacité apparente des céramiques  $k_0$  avec le rayon de fond de fissure  $\rho$  et l'épaisseur de l'éprouvette  $B$  (cf. equ. A1.35) :

$$k_0 \propto \frac{1}{B^{1/m}} \quad \text{et} \quad k_0 \propto \rho^{\frac{1}{2} \frac{2}{m}} \quad (5.4)$$

où  $m$  est le module de Weibull du matériau. Pour valider l'approche, il faudra donc effectuer des tests mécaniques sur des éprouvettes ou structures entaillées en faisant varier ces paramètres. On devrait alors retrouver les évolutions prévues par les équations précédentes.

De manière plus générale, un des objectifs de développement ultérieur des modèles visera à étudier l'impact de l'endommagement mécanique des cellules sur leurs réponses électrochimiques. Des expériences sont par conséquent à prévoir pour valider ce type de développement. La spectroscopie d'impédance semble être une technique expérimentale particulièrement bien adaptée dans ce cas. En effet, à chaque type d'endommagement observé ou prévu par le modèle, des évolutions de spectres spécifiques seront obtenues, donnant des informations sur le type de dégradation électrochimique (perte de surface active, augmentation des surtensions d'activation cathodique ou anodique...).

Une étude préliminaire a été menée sur une cellule à anode support afin d'illustrer la pertinence d'une telle approche. Une fine couche de cermet à l'interface avec l'électrolyte a été oxydée puis réduite plusieurs fois à 800°C. L'oxydation du cermet anodique a été effectuée par voie électrochimique grâce aux ions  $O^{2-}$  migrant au travers de l'électrolyte. Une description détaillée de la méthodologie suivie et des résultats obtenus est présentée en annexe 7. On retiendra ici que les observations *post-mortem* de la cellule après essai ont révélé une fissuration aux interfaces de chaque côté de la couche fonctionnelle anodique. L'oxydation d'une fine couche proche de l'électrolyte se rapproche en effet du cas de l'oxydation d'une cellule à électrolyte support, pour laquelle le modèle prévoit un

délaminage. Cet endommagement a pu être suivi en cours d'essai par l'acquisition de diagrammes d'impédance sous hydrogène. La figure V.7a présente un diagramme typique constitué par :

(i) une résistance purement ohmique  $R_1$  relative au collectage du courant et à la migration des ions  $O^{2-}$  dans l'électrolyte,

(ii) deux arcs de cercles aux plus basses fréquences  $R_2$  et  $R_3$ . Ces deux arcs de cercles correspondent à des contributions liées aux réactions d'électrodes.

Une augmentation simultanée de la résistance haute fréquence  $R_1$  (fig. V.7b) et de la résistance  $R_2$  liée au premier arc de cercle (fig. V.7c) a été observée en fonction du nombre de cycles. On note également que la fréquence caractéristique de cet arc de cercle est restée stable au cours du test : ce résultat signifie que les mécanismes électrochimiques à son origine n'ont pas été modifiés par les cycles d'oxydoréduction. Il a pu être ainsi conclu que ces évolutions sont uniquement provoquées par la perte de surface active locale, liée à la fissuration parallèle et proche des interfaces électrochimiques.

En résumé, la spectroscopie d'impédance a permis d'identifier le type d'endommagement mécanique et d'analyser son effet sur les paramètres électrochimiques de la cellule. Ces premières mesures demanderont bien entendu à être reproduites et complétées. Néanmoins, ces premiers résultats démontrent que la méthodologie suivie permet bien de relier l'endommagement mécanique aux paramètres électrochimiques de la pile.

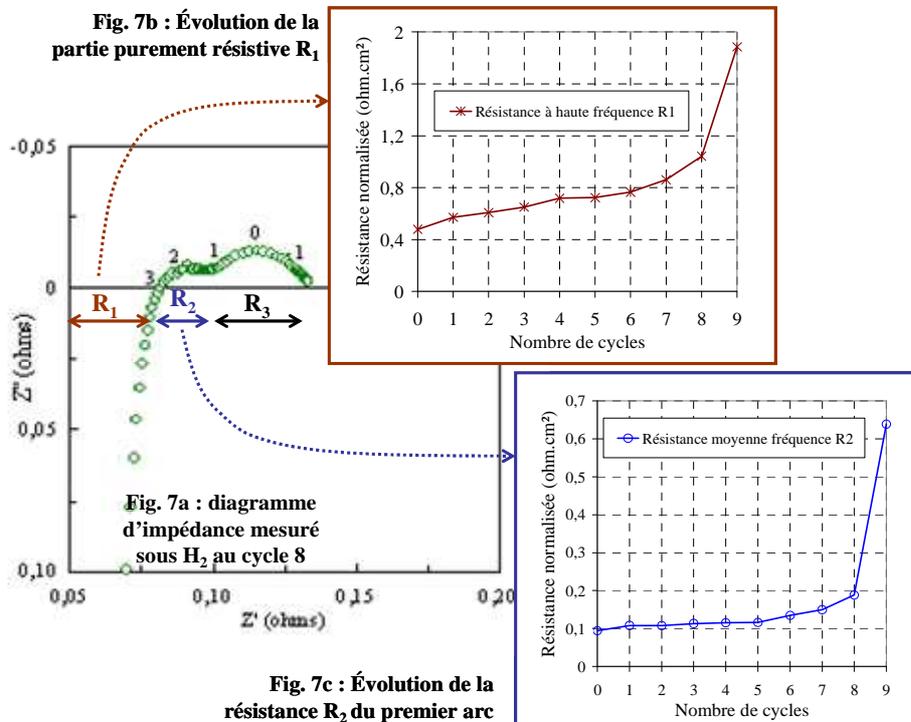


Figure V.7 : Mesure de la fonction de transfert de la cellule (diagramme d'impédance) mesurée autour de la tension d'équilibre sous hydrogène à 800°C (entre deux phases d'oxydation de l'anode : cf. annexe 7 pour les conditions détaillées de la mesure) :

(7a) Diagramme d'impédance typique tracé dans le plan de Nyquist (cycle 8).

(7b) Evolution de la contribution purement résistive  $R_1$ .

(7c) Evolution de la contribution  $R_2$ .

### 3.3 Confirmations expérimentales des simulations

Sur la base des modèles développés et validés, un ensemble de simulations a été effectué pour étudier le fonctionnement et la durabilité d'une pile alimentée sous méthane. Un effort a été porté lors de cette phase du travail pour confirmer les résultats de simulation par des mesures :

- L'effet de l'épaisseur d'anode sur le RID du méthane a été confirmé en comparant les résultats de simulation aux résultats expérimentaux de I. Drescher *et al.*<sup>22,23</sup> (cf. fig. III.9). Par ailleurs, en utilisant les paramètres physiques de la littérature scientifique, le module thermo-électrochimique a permis de retrouver les performances sous hydrogène d'un empilement de deux cellules du centre de recherche FZJ-Jülich (cf. fig. III.15).

- Pour la partie mécanique, l'endommagement prévu lors de l'étape de mise en forme des cellules correspond aux observations. Le modèle prévoit par exemple le faïençage de l'anode pour une configuration à électrolyte support. Cet endommagement a été effectivement observé au MEB (cf. fig. IV.3). Enfin, le seuil de déformation à l'oxydation du cermet induisant la rupture de l'électrolyte mince a été validé sur des cellules à anode support commerciales.

Quelques résultats restent cependant à vérifier :

- La réponse électrochimique d'un SRU possédant de bonnes performances électrochimiques sous hydrogène (*i.e.*  $i=850 \text{ mA/cm}^2$  à  $U_{\text{cell}}=0,7\text{Volts}$  et  $T_{\text{four}}=800^\circ\text{C}$ ) devra être testé pour une alimentation directe sous méthane : on pourra ainsi vérifier que les conditions préconisées dans ce travail permettent effectivement d'atteindre le rendement électrique de 55%. Un test de vieillissement dans les conditions préconisées permettrait également d'établir si les forts taux d'utilisation du combustible dégradent rapidement les performances électrochimiques de la cellule.

- Sur les aspects mécaniques, le mécanisme d'endommagement au cours des cycles d'oxydoréduction du cermet n'a pas été validé dans le cas d'une cellule à électrolyte support. On rappelle que le modèle prévoit un écaillage de la couche anodique (pour des taux d'oxydation du cermet dépendant de l'épaisseur du cermet). Ce résultat pourrait être confirmé en faisant subir une ré-oxydation complète au cermet suivie d'une observation de son endommagement.

## 4 Conclusion

Ce travail a permis de développer un modèle de compréhension des phénomènes électrochimiques, thermiques et mécaniques d'un SRU. Il a été utilisé pour étudier la faisabilité de l'intégration d'une pile au sein du cœur de chauffe d'une chaudière. Les limites actuelles d'une telle application ont pu être établies. Il a été montré que cet outil de

modélisation sera bien adapté pour étudier les solutions proposées pour contourner ces limitations.

La construction de la partie mécanique du modèle nous a conduit à développer une approche statistique concernant l’amorçage de la rupture dans les zones singulières d’une structure céramique. La méthodologie mise en place pourra être utilisée pour étudier la robustesse de géométries innovantes. Néanmoins, une validation expérimentale spécifique à cette approche reste à effectuer.

Le modèle développé dans le cadre de cette étude pourrait finalement être utilisé pour d’autres applications. On pourrait par exemple étudier la réponse électrochimique et thermique d’une pile alimentée directement par un biogaz riche en méthane. Dans ce cas, il conviendra de prendre en compte l’effet de la précipitation du carbone dans la pile. Enfin, en inversant le processus électrochimique, le modèle pourrait aussi servir à l’étude des électrolyseurs à hautes températures (SOEC). On pourrait ainsi établir le comportement électrochimique, thermique et mécanique de l’électrolyseur, afin d’identifier son mode de fonctionnement optimal.

~~~~~

Références bibliographiques

- ¹ P. Vernoux, *Reformage interne progressif du méthane dans les piles à combustible à oxyde électrolyte solide*, thèse INPG, Grenoble, 1998, p. 49-50.
- ² W. Lehnert, J. Meusinger, F. Thom, *Modelling of gas transport phenomena in SOFC anodes*, J. Power Sources, 87, 2000, pp. 57-63.
- ³ P. Aguiar, C.S. Adjiman, N.P. Brandon, *Anode-supported intermediate temperature direct internal reforming solid oxide fuel. Model-based steady state performance*, J. Power Sources, 138, 2004, pp. 120-136.
- ⁴ J.M. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, *Modelling of a SOFC fuelled by methane: from direct internal reforming to gradual internal reforming*, Chem. Engineering Science, 62, 2007, pp. 1636-1649.
- ⁵ Rob J.F. van Gerwen, in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p. 369.
- ⁶ D. Larrain, J. Van Herle, D. Favrat, *Simulation of SOFC stack and repeat element including interconnect degradation and anode reoxydation risk*, J. of Power Sources, 161, 2006, 392-403.
- ⁷ T. Klemenso, C. Chung, P.H. Larsen and M. Mogensen, *The mechanism behind redox instability of anodes in high-temperature of SOFCs*, J. of Electrochem. Soc., 152(11), 2005, pp. A2186-A2192.
- ⁸ F. Smeacetto, M. Salvo, M. Ferraris, V. Casalegno, P. Asinari, *Glass and composite seals for the joining of YSZ to metallic interconnect in solid oxide fuel Cells*, J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2008, pp 611-616.
- ⁹ A. Müller, S. Goswami, W. Becker, D. Stolten, L.G.J. Bert de Haart, R.W. Steinbrech, *Critical cracks in the vicinity of sealing joints*, in: Proceedings of the Sixth European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland (2004), vol. 1, pp. 339-352.
- ¹⁰ Harlan U. Anderson, F. Tietz, in *High temperatures solid oxide fuel cells*, S.C. Singhal and K. Kendall Editors, Elsevier, Oxford, 2003, p. 182.
- ¹¹ L. Blum, H.-P. Buchkremer, S.M. Gross, L.G.J. Bert de Haart, J.W. Quadaekers, U. Reisinger, R. Steinberger-Wilckens, R.W. Steinbrech, *Overview of the development of solid oxide fuel cells at Forschungszentrum Jülich*, in: Proceedings of SOFC IX, the Electrochemical Soc., Quebec, Canada (2005), vol. 1, pp. 39-47.
- ¹² W. Buljalski, C. M. Dikwal, K. Kdall, *Cycling of three solid oxide fuel cell types*, J. Power Sources, 171, 2007, pp. 96-100.
- ¹³ S. Tao, J.T.S. Irvine, *Synthesis and characterisation of $(La_{0.75}Sr_{0.25})Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ a redox stable, efficient perovskite anode for SOFC*, J. Electrochemical Soc., 151(2), 2004, pp. A252-A259.
- ¹⁴ G. Delette, H. Giraud, *Investigation of the electrolyte robustness*, Rapport CEA/DRT/LITEN/DTH/LEV, n°35, 2008.
- ¹⁵ P. Attryde, A. Baker, S. Baron, A. Blake, N.P. Brandon, D. Corcoran, D. Cumming, A. Duckett, K. El-Koury, D. Haigh, M. Harrington, C. Kidd, R. Leah, G. Lewis, *Stacks and system based around metal supported SOFCs operating at 500-600°C*, in: Proceedings of SOFC IX, the Electrochemical Soc., Quebec, Canada (2005), vol. 1, pp. 113-122.
- ¹⁶ Y.B. Matus, L.C. De Jonghe, C.P. Jacobson, S.J. Visco, *Metal-supported solid oxide fuel cell membranes for rapid thermal cycling*, Solid State Ionics, 176, 2005, pp. 443-449.
- ¹⁷ P. Aguiar, D. Chadwick, L. Kershenbaum, *Modelling of an indirect reforming solid oxide fuel cell*, Chemical Engineering Science, 57, 2002, pp. 1665-1667.
- ¹⁸ M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, *Metal supported SOFCs*, in: Proceedings of SOFC X, ECS transaction, Nara, Japon (2007), vol. 7(1), pp. 279-284.

¹⁹ M.C. Tucker, G.Y. Lau, C.P. Jacobson, L.C. De Jonghe, S.J. Visco, *Stability and robustness of metal-supported SOFCs*, J. Power Sources, 175, 2008, pp. 447-451.

²⁰ J. Vulliet, *Contribution à l'étude d'une pile à combustible SOFC alimentée en gaz naturel*, Diplôme de Recherche Technologique, INPG, Grenoble, 2004.

²¹ W. Fisher, J. Malzbender, G. Blass and R.W. Steinbrech, *Residual stresses in planar solid oxide fuel cells*, J. of Power Sources, 150, 2005, pp. 73-77.

²² I. Drescher, W. Lehnert, J. Meusinger, *Structural properties of SOFC anodes and reactivity*, Electrochem. Acta, 43, 1998, pp. 3059-3068.

²³ W. Lehnert, J. Meusinger, E. Riensche, U. Stimming, *Time dependence of methane steam reforming on nickel cermet anodes*, in: Proceedings of the Second European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, Vol. 1, 1996, pp. 143-152.

Conclusion générale

Ce travail a permis le développement d'un modèle numérique complet du fonctionnement d'un SRU alimenté directement sous méthane. Cette approche de modélisation a été employée pour étudier la faisabilité et la pertinence de l'intégration d'une SOFC dans le cœur de chauffe d'une chaudière individuelle fonctionnant au gaz naturel. La faible robustesse des cellules constituant une des limitations majeures au déploiement de la technologie SOFC, une attention particulière a été portée à la compréhension des modes d'endommagement du cœur de pile.

Pour atteindre ces objectifs, le modèle a été divisé en trois modules : électrochimique, thermique et mécanique. La partie électrochimique permet le calcul des surtensions et des cartographies des espèces chimiques au sein des électrodes. Le champ de température dans le SRU et les échanges de chaleur avec le milieu extérieur sont déterminés par la modélisation thermique de la pile. Le module mécanique a été développé pour évaluer l'état de contrainte interne des cellules selon les divers types de sollicitations subies par la pile :

- (i) chargement induit par la mise en forme de la cellule,
- (ii) lors du fonctionnement de la SOFC,
- (iii) et après une ré-oxydation partielle du cermet anodique.

La méthodologie pour estimer l'endommagement de la cellule prend en compte les différents modes de rupture identifiés sur ces structures : dégradation en volume (rupture cohésive) et aux interfaces (rupture adhésive).

Ce travail de modélisation a nécessité le développement et l'approfondissement de deux points spécifiques non traités dans la littérature scientifique:

- La théorie classique de Weibull a été utilisée pour estimer le risque de rupture cohésive des cellules. Néanmoins, ces structures contiennent des zones de discontinuité matérielle et/ou géométrique induisant des singularités en contrainte. Dans ces zones, le traitement mathématique de Weibull ne peut pas s'appliquer directement. Une étude a donc été menée pour contourner cette difficulté. Pour ce faire, les expressions mathématiques de Weibull ont du être affinées en tenant compte de la géométrie locale de la singularité. Sur la base de ces travaux théoriques, une méthodologie a pu être mise au point pour statuer sur la nocivité mécanique des singularités de structure des cellules SOFCs.

- Les paramètres introduits dans le modèle sont relatifs aux matériaux de référence des SOFCs. Seule l'énergie d'adhérence des couches de la cellule n'est pas disponible dans la littérature scientifique. Une méthode de mesure a donc dû être développée pour estimer cette grandeur. Elle a été mise en oeuvre pour évaluer l'énergie d'adhérence de l'interface cathode/électrolyte. Une cellule SOFC a été préalablement assemblée entre deux plaques en acier inoxydable. Pour assurer le décollement à l'interface souhaitée, les éprouvettes ont été chargées mécaniquement dans un montage en flexion 4 points symétriques. L'enregistrement de la force nécessaire au délaminage a permis de remonter à l'adhérence de l'interface cathode/électrolyte. Néanmoins, une correction de cette valeur a dû être effectuée afin de tenir compte de la présence de colle jusqu'à l'interface testée. Une adhérence de $\sim 20 \text{ J/m}^2$ a été finalement obtenue.

Le modèle a été utilisé pour estimer la robustesse mécanique des cellules en configuration planaire. L'analyse des résultats a permis d'expliquer la fragilité des cellules à anode support.

Pour cette géométrie, l'électrolyte ne doit pas dépasser $10 \mu\text{m}$ pour préserver l'intégrité mécanique du tri-couche à température ambiante. On obtient néanmoins une forte contrainte de compression dans l'électrolyte mince. L'énergie élastique associée à cette contrainte contribue à fragiliser la structure. Elle constituera en effet une force motrice au délaminage dès qu'un défaut sera présent dans l'interface anode/électrolyte.

Dans le cas de la géométrie à électrolyte support, le niveau des contraintes internes est beaucoup plus faible : aucun risque de délaminage ou de rupture de l'électrolyte n'est à craindre à température ambiante.

La géométrie à anode support est également moins tolérante vis-à-vis de la ré-oxydation du cermet intervenant lors des phases d'arrêt de la pile. Pour ce type de cellule, cette phase induit un faïençage inévitable de la cathode. Par ailleurs, il est indispensable de préserver des conditions de gaz dans la chambre anodique, de telle sorte que l'on ne dépasse pas un seuil de ré-oxydation du cermet de 45%. Dans le cas contraire, on prévoit un endommagement catastrophique de l'électrolyte mince. Pour la géométrie à électrolyte support, il est prévu que la ré-oxydation du cermet entraîne un décollement de la couche mince anodique. Ce délaminage survient cependant pour des taux d'oxydation plus importants (70% avec $h_{anode}=10 \mu\text{m}$).

Pour les deux configurations, il a été montré que le chauffage à 800°C et la réduction du cermet conduisent à une relaxation générale du niveau des contraintes dans la cellule. Ces deux étapes sont donc sans danger vis-à-vis de l'intégrité mécanique des cellules. Les effets des cycles thermiques ont été également discutés pour montrer que seules les descentes et montées en températures rapides sont dommageables pour la pile.

La dangerosité des singularités des cellules en configuration planaire a été également étudiée. L'angle droit formé par l'électrode et l'électrolyte sur le bord libre de la cellule constitue un lieu privilégié pour l'amorçage de la rupture. Même sous une faible sollicitation, la rupture pourra s'amorcer sur les défauts de l'électrolyte contenus dans la zone singulière. Des modifications géométriques ont donc été proposées pour s'affranchir de ce risque. A titre d'exemple, la singularité purement matérielle formée sur le bord libre rectiligne de la cellule (*i.e.* lorsque l'électrode recouvre complètement l'électrolyte) est sans danger au regard de l'intégrité mécanique de la cellule.

L'intégration d'une SOFC dans le cœur de chauffe d'une chaudière individuelle a été étudiée par l'outil de modélisation :

L'analyse du fonctionnement électrochimique du SRU alimenté directement sous méthane a été effectuée : l'anode doit présenter une épaisseur supérieure à 400-500 μm pour que le RID du méthane ne soit pas un processus limitant. En d'autres termes, l'utilisation de cellules à anode support est indispensable à l'application étudiée.

Dans ce cas et pour un SRU présentant de bonnes propriétés électrochimiques sous hydrogène (*i.e.* $i=850 \text{ mA/cm}^2$ à $U_{\text{cell}}=0,7 \text{ Volts}$ avec $U_c \sim 40\%$ et $T_{\text{four}}=800^\circ\text{C}$), il a pu être montré que la pile intégrée dans le cœur de chauffe de la chaudière peut atteindre un rendement électrique important de 55%. Ce rendement correspond à la valeur spécifiée dans le cahier des charges de l'application établi par l'utilisateur (GdF). Les conditions de fonctionnement permettant d'atteindre ce rendement ont été identifiées et impliquent une polarisation classique des cellules (*i.e.* $0,7 \text{ Volts} < U_{\text{cell}} < 0,8 \text{ Volts}$).

Ces conditions sont également favorables à l'intégration thermique de la pile au sein de la chaudière. En effet, malgré un fonctionnement à fort rendement, la chaleur générée par le processus électrochimique est en grande partie absorbée par l'endothermicité du RID. La pile fournit globalement peu de chaleur à évacuer, et la gestion thermique du système s'en trouve ainsi facilitée.

Par ailleurs, les simulations ont montré que les conditions thermiques imposées par l'environnement de la chaudière conduisent à des gradients de températures limités le long des cellules. L'étude mécanique a montré que ces gradients ne modifient pas dangereusement l'état de contrainte des cellules. Cependant, le fonctionnement à fort rendement électrique implique des taux d'utilisation du combustible importants ($>70\%$). Ce mode de fonctionnement tend à créer les conditions pouvant entraîner une ré-oxydation locale du cermet.

Les résultats obtenus dans cette étude démontrent la pertinence et la faisabilité de l'intégration de la pile dans le cœur de chauffe de la chaudière. Néanmoins, l'utilisation obligatoire des cellules à anode support rend le système peu robuste. Des endommagements mécaniques sont à prévoir notamment lors d'un fonctionnement à fort taux d'utilisation. De

par la sensibilité de ce type de structure à la ré-oxydation du cermet, les phases de marche/arrêt de la chaudière seront également à contrôler.

Des solutions potentielles ont été proposées pour contourner ces difficultés. Ces solutions reposent soit sur l'utilisation de nouvelles géométries de cellules SOFC, soit sur la maîtrise des conditions d'utilisation du système chaudière/pile. Dans les deux cas, on a pu montrer que la modélisation est un outil efficace pour évaluer la pertinence de ces solutions.

Nomenclature

Paramètres utilisés pour la partie électrochimique

$E_{i=0}$: Tension de pile à l'abandon (V).	R_c : Résistance de collectage du courant ($\Omega.m^2$).
E_a^I : Energie d'activation de la réaction chimique I ($J.mol^{-1}$).	R_e : Résistance ionique de l'électrolyte ($\Omega.m^2$).
F : Constante de Faraday ($96500 C.mol^{-1}$).	$\langle r \rangle$: Rayon moyen des pores (m).
i : Densité de courant ($A.m^{-2}$).	T : Température (K).
i_0 : Densité de courant d'échange ($A.m^{-2}$).	U_{cell} : Tension de cellule (V).
I : Courant (A).	U_c : Taux d'utilisation du combustible.
K_e^I : Constante d'équilibre de la réact. chimique I .	v_I : Vitesse de la réaction chimique I ($mol.s^{-1}.m^{-3}$ en volume et $mol.s^{-1}.m^{-2}$ en surface).
k_0^I : Facteur d'orientation de la réact. chimique I ($mol.bar^{-2}.s^{-1}.m^{-2}$ en surface et $mol.bar^{-2}.s^{-1}.m^{-3}$ en volume).	x_i : Fraction molaire de l'espèce i .
n : Nombre d'électrons échangés.	ε : Porosité.
n_i : Débit molaire de l'espèce i ($mol.s^{-1}$).	γ_i : Coefficients stoechiométriques
N_i : Flux molaire ($mol.s^{-1}.m^{-2}$).	τ : Tortuosité.
P_t : Pression totale (atm).	η_{act} : Surtension d'activation (V).
P^0 : Pression de référence (atm).	η_{conc} : Surtension de concentration (V).
P_i : Pression partielle de l'espèce i (atm).	ξ : Rendement électrique de la cellule.
r_i : Vitesse d'apparition ou de disparition de l'espèce i ($mol.s^{-1}.m^{-3}$).	ΔH : Variation d'enthalpie chimique ($J.mol^{-1}$).
R : Constante des gaz parfaits ($8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$).	ΔG : Variation d'enthalpie libre chimique ($J.mol^{-1}$).
R_{ohm} : Résistance ohmique ($\Omega.m^2$).	$\Delta \tilde{G}$: Variation d'enthalpie libre électrochimique ($J.mol^{-1}$).

Paramètres utilisés pour la partie thermique

C_p : Capacité calorifique molaire à pression constante ($J.mol^{-1}.K^{-1}$).	ε : Emissivité.
D_H : Diamètre hydraulique (m).	λ : Conductivité thermique ($J.s^{-1}.m^{-1}.K^{-1}$).
$d\dot{Q}$: Source de chaleur ($J.s^{-1}$).	ρ : Masse volumique ($Kg.m^{-3}$).
$d\dot{q}_{ox}$: Source de chaleur due à l'oxydation électrochimique de l' H_2 ($J.s^{-1}$).	σ : Constante de Stephan-Boltzmann ($5,67.10^{-8} J.s^{-1}.m^{-2}.K^{-4}$).
$d\dot{q}_{ref}$: Source de chaleur due aux réactions chimiques ($J.s^{-1}$).	η : Viscosité dynamique ($kg.m^{-1}.s^{-1}$).
$d\dot{\phi}_{rad}$: Echange de chaleur par rayonnement ($J.s^{-1}$).	η_{act} : Surtension d'activation (V).
$E_{i=0}$: Tension de pile à l'abandon (V).	η_{conc} : Surtension de concentration (V).
h : Coefficient d'échange thermique ($J.m^{-2}.s^{-1}.K^{-1}$).	ΔH_{H_2O} : Enthalpie de formation de l'eau ($J.mol^{-1}$).
i : Densité de courant ($A.m^{-2}$).	ΔH_i : Enthalpie de la réaction chimique i ($J.mol^{-1}$).
N_u : Nombre de Nusselt.	
n_i : Débit molaire de l'espèce i ($mol.s^{-1}$).	
R_c : Résistance de collectage du courant ($\Omega.m^2$).	
R_e : Résistance ionique de l'électrolyte ($\Omega.m^2$) ou nombre de Reynolds.	
T : Température (K).	
U_{cell} : Tension de cellule (V).	
v : Vitesse du fluide ($m.s^{-1}$).	
v_i : Vitesse de la réact. chimique i ($mol.s^{-1}.m^{-3}$).	

Nomenclature

Paramètres utilisés pour la partie mécanique

E	: Module de Young (MPa).	α	: Ouverture de l'entaille (radian) ou coefficient d'expansion thermique (K^{-1}).
G	: Taux de restitution d'énergie ($J.m^{-2}$).	δ_{ij}	: Symbole de Kronecker.
$G_{cathode/electrolyte}$: Adhérence de la cathode sur l'électrolyte ($J.m^{-2}$).	ε	: Porosité ou paramètre d'hétérogénéité élastique du bi-matériau.
K	: Facteur d'intensité de contrainte ($MPa.m^{1/2}$).	ε_{ij}	: Déformation.
K_n	: Facteur de normalisation pour les probabilités de Batdorf ($MPa^{-m}.m^{-3}$).	ε_{ox}	: Déformation à l'oxydation.
k	: Facteur d'intensité de contrainte généralisé ($MPa.m^{1-\lambda}$).	λ	: Ordre de la singularité sur les déplacements.
k_0	: Ténacité apparente statistique ($MPa.m^{1-\lambda}$).	λ^*	: Ordre de la singularité sur les contraintes.
m	: Module de Weibull.	ρ	: Rayon de raccordement en fond d'entaille (m).
P_s	: Probabilité de survie.	σ_{ij}	: Contrainte (MPa).
P_r	: Probabilité de rupture.	σ_w	: Contrainte équivalente de Weibull (MPa).
R_k	: Rayon de k-dominance (m).	σ_0	: Contrainte caractéristique de Weibull (MPa).
R_{ex}	: Rayon de la zone exclue (m).	$\varphi(\sigma)$: Distribution de Weibull.
T	: Température (K).	ν	: Coefficient de Poisson.
V	: Volume (m^3).	μ	: Exposant de singularité pour les champs de Filippi.
V_{sing}	: Volume de la singularité (m^3).	ψ, ψ^*	: Mixité modale (radian).
V_0	: Volume de Weibull (m^3).		

Paramètres géométriques et systèmes de coordonnées

h_{anode}	: Epaisseur de l'anode (m).
$h_{electrolyte}$: Epaisseur de l'électrolyte (m).
$h_{cathode}$: Epaisseur de la cathode (m).

(r, θ, z)	: Système de coordonnées cylindriques rattachées à la cellule.
(ℓ, ω)	: Système de coordonnées polaires rattachées aux singularités de la cellule.
(r, φ, ω)	: Système de coordonnées rattachées aux défauts contenus dans la céramique (Annexe 1).
(r, θ)	: Système de coordonnées polaires rattachées à une entaille quelconque (Annexe 1).

Annexe 1

Développement d'une approche statistique pour l'estimation de la rupture aux singularités d'une structure céramique

Les matériaux céramiques se comportent comme des matériaux fragiles présentant une dispersion statistique sur la contrainte à rupture. Ce comportement s'explique par la présence d'une distribution de défauts à l'échelle des grains cristallographiques (microfissures, pores, films intergranulaires amorphes, *etc...*). Ces défauts se répartissent aléatoirement dans le matériau et constituent autant de sites potentiels pour amorcer la rupture. On notera que plus le volume de l'échantillon testé est grand, plus le risque de rencontrer un défaut critique sous un chargement donné est important. Par conséquent, la contrainte à rupture moyenne diminue avec l'augmentation du volume testé.

Les SOFCs sont des structures céramiques présentant des discontinuités géométriques et matérielles qui créent des zones de très fortes concentrations de contraintes. La divergence du tenseur des contraintes dans le proche voisinage de ces points, appelés singularités, induit un fort risque d'amorçage de la rupture. La question qui est traitée ici est celle de l'amorçage de la rupture probabiliste sur les défauts contenus dans les zones singulières soumises à une forte sollicitation.

L'expérience montre que le comportement statistique de la rupture des céramiques s'observe également sur des structures entaillées où la contrainte est pourtant concentrée dans un faible volume. Des travaux ont été menés sur la résistance mécanique d'une série d'éprouvettes entaillées de type SENB (pour *Single Edge Notch Beam*). Au dessus d'un rayon de fond d'entaille critique ($\rho_c > 10 \mu m$), une forte dispersion est observée sur la ténacité apparente des matériaux¹⁻³. Par conséquent, l'approche probabiliste de la rupture reste adaptée pour décrire le comportement d'éprouvettes entaillées et plus généralement pour prédire l'amorçage de la rupture aux singularités d'une structure céramique.

Une approche statistique a été adoptée dans le cadre de cette étude pour décrire l'amorçage de la rupture aux singularités d'une structure céramique tel que les SOFCs. Cette hypothèse signifie que la rupture reste contrôlée par les défauts contenus dans la zone singulière et peut être décrite sur la base de la théorie de Weibull. Néanmoins, pour une céramique donnée, il a été montré que cette approche pose un problème d'intégration mathématique des champs lorsque l'ordre de la singularité devient trop grand⁴⁻⁶ (*i.e.* pour des

champs de contrainte fortement divergents). Une seconde difficulté vient de la triaxialité des contraintes qui peut survenir de manière particulièrement prononcée dans la zone singulière. Dans ce cas, une généralisation de la théorie de Weibull par une approche de type Batdorf doit être envisagée⁷⁻⁹. Cette annexe est dédiée à ces deux limitations de l'approche statistique de la rupture lorsqu'elle est appliquée aux singularités d'une structure céramique. Elle vise à établir une méthodologie numérique qui puisse statuer sur la nocivité de tels points au regard de l'intégrité mécanique des cellules. Ce travail a fait l'objet d'une publication disponible en référence¹⁰.

Dans un premier paragraphe, un rappel des théories de Weibull et de Batdorf appliquées à des champs réguliers quelconques sera effectué. Le second paragraphe est dédié à la limitation de l'approche de Weibull lorsqu'elle est appliquée dans une zone singulière induite par une entaille géométrique. Par un traitement analytique du problème, deux solutions permettant de calculer une probabilité de rupture seront établies sur la base de considérations physiques. La cohérence entre ces deux solutions sera également évaluée. Le troisième paragraphe présentera un ensemble de simulations par éléments finis. L'objectif de ces calculs numériques est double. Premièrement, ils consisteront à valider les développements théoriques du paragraphe précédent. Deuxièmement, ils permettront d'estimer l'effet de la triaxialité du champ de contrainte singulier sur les probabilités de rupture calculées par les approches de Weibull et de Batdorf. A partir de l'ensemble de ces résultats, on proposera une méthodologie numérique applicable aux SOFCs pour estimer le risque de rupture statistique dans une zone singulière. Le domaine de validité d'une telle approche sera également discuté au regard de la mécanique de la rupture déterministe.

1 Rappels sur l'expression des probabilités de survie pour un champ régulier quelconque

1.1 Théorie de Weibull

1.1.1 Comportement statistique de la contrainte à rupture des céramiques

Si l'on mesure la contrainte à rupture sur N échantillons fragiles en traction uniaxiale, on observera que ces N mesures donnent $\sigma_1 \dots \sigma_j \dots \sigma_N$ valeurs de contrainte à rupture. La résistance mécanique moyenne est alors égale à :

$$\bar{\sigma}_r = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N \sigma_j \quad (\text{A1.1})$$

Si la résistance prend n_i valeurs fixes égales à la contrainte σ_i , il vient :

$$\bar{\sigma}_r = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n n_i \sigma_i \quad \text{avec} \quad N = \sum_{i=1}^n n_i \quad (\text{A1.2})$$

La fréquence de rupture f sous une contrainte σ_i peut s'écrire simplement de la manière suivante :

$$f(\sigma_i) = \frac{n_i}{N} \quad \text{avec} \quad \sum_{i=1}^n f(\sigma_i) = 1 \quad (\text{A1.3})$$

On peut alors exprimer la contrainte à rupture moyenne $\bar{\sigma}_r$ en fonction de la fréquence de rupture :

$$\bar{\sigma}_r = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^n \sigma_i n_i = \sum_{i=1}^n \sigma_i \frac{n_i}{N} = \sum_{i=1}^n \sigma_i f(\sigma_i) \quad (\text{A1.4})$$

Pour une distribution continue de la rupture sur un nombre d'échantillons infini, les équations (A1.3) et (A1.4) sont décrites sous formes d'intégrales. On note par $p(\sigma)$ la densité de probabilité de rupture sur l'intervalle $[\sigma, \sigma+d\sigma]$:

$$\int_0^{\infty} p(\sigma) d\sigma = 1 \quad \text{et} \quad \bar{\sigma} = \int_0^{\infty} \sigma p(\sigma) d\sigma \quad (\text{A1.5})$$

Le terme $p(\sigma)d\sigma$ représente la probabilité de rupture sur $[\sigma, \sigma+d\sigma]$. On peut également définir une probabilité cumulée $P_r(\sigma)$:

$$P_r(\sigma) = \int_0^{\sigma} p(\sigma) d\sigma \quad \text{ou} \quad p(\sigma) = \frac{dP_r(\sigma)}{d\sigma} \quad (\text{A1.6})$$

1.1.2 Calcul de la probabilité de rupture en utilisant la distribution de Weibull

Le traitement de Weibull^{11,12} repose sur deux hypothèses fondamentales pour calculer la probabilité de rupture d'une pièce céramique soumise à une contrainte σ . La première hypothèse est dite du « maillon faible ». Elle stipule que la rupture s'amorce sur un défaut contenu dans la céramique et se propage alors à toute la structure. Le solide est donc considéré comme la juxtaposition d'éléments parfaitement indépendants du point de vue de la rupture. Si un seul élément possède une fissure de taille critique sous la contrainte σ , alors le matériau casse. Mathématiquement, cette hypothèse se traduit par une multiplication des probabilités de survie P_s quand on augmente le volume de l'échantillon. On note par $P_s(\sigma, V)$ la probabilité cumulée de survie pour un volume V et $P_s(\sigma, \delta V)$ la probabilité cumulée de survie pour un élément de volume δV . Si $n\delta V = V$, alors l'hypothèse du maillon faible permet d'écrire :

$$P_s(\sigma, V) = \prod_{i=1}^{i=n} P_s(\sigma, \delta V) = (P_s(\sigma, \delta V))^n \quad (\text{A1.7})$$

En sachant que la probabilité de rupture P_r est égale à $1 - P_s$, l'équation précédente peut se réécrire :

$$1 - P_r(\sigma, V) = (1 - P_r(\sigma, \delta V))^n \quad (\text{A1.8})$$

Comme $\delta V = V/n$, l'équation précédente peut s'écrire sous la forme :

$$1 - P_r(\sigma, V) = \left(1 - \frac{V}{n} \varphi(\sigma)\right)^n \quad \text{avec} \quad \varphi(\sigma) = \frac{P_r(\sigma, \delta V)}{\delta V} \quad (\text{A1.9})$$

Lorsque $n \rightarrow \infty$, on divise le volume V en éléments de volume infiniment petits et $1 - P_r(\sigma, V)$ atteint une valeur limite :

$$\lim_{n \rightarrow \infty} \left(1 - \frac{V}{n} \varphi(\sigma)\right)^n = \exp(-V \varphi(\sigma)) \quad \text{soit} \quad 1 - P_r(\sigma, V) = \exp(-V \varphi(\sigma)) \quad (\text{A1.10})$$

La seconde hypothèse de Weibull repose sur le choix de la distribution $\varphi(\sigma)$. Une distribution Gaussienne ne décrit pas correctement le comportement expérimental des céramiques. Weibull a proposé l'expression suivantes pour $\varphi(\sigma)$:

$$\varphi(\sigma) = \frac{1}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m \quad \text{avec} \quad \varphi(\sigma) = 0 \quad \text{pour} \quad \sigma \leq \sigma_u \quad (\text{A1.11})$$

En introduisant cette distribution dans l'équation (A1.10), on obtient :

$$1 - P_r(\sigma, V) = P_s(\sigma, V) = \exp\left(-\frac{V}{V_0} \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad (\text{A1.12})$$

Dans le cas d'une distribution non uniforme de la contrainte σ dans le volume :

$$1 - P_r(\sigma, V) = P_s(\sigma, V) = \exp\left(-\int_0^V \left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0}\right)^m \frac{dV}{V_0}\right) \quad (\text{A1.13})$$

Lorsque $\sigma \leq \sigma_u$ alors $\varphi(\sigma) = 0$ et $P_s = 1$. Par conséquent, le terme σ_u représente le seuil de contrainte en dessous duquel la probabilité de rupture est nulle. Pour la plupart des céramiques $\sigma_u \rightarrow 0$. On supposera donc que ce terme est nul dans la suite de ce document. Par ailleurs, on remarquera que dans la pratique δV doit contenir les défauts du matériau et ne peut tendre vers 0. En d'autres termes, on ne peut pas diviser le matériau en un nombre infini de volumes élémentaires. Néanmoins, le passage à la limite (A1.10) reste vrai pour des valeurs de $n \geq 20$ (l'erreur induite par le passage à la limite est seulement de 2,62% lorsque $n=20$).

La probabilité de survie peut également s'exprimer en considérant une contrainte équivalente de Weibull notée σ_w . A partir de l'équation (A1.13), on peut écrire :

$$P_s(\sigma, V) = \exp\left(-\left(\frac{\sigma_w}{\sigma_0}\right)^m\right) \quad \text{avec} \quad \sigma_w = \frac{1}{V_0^{1/m}} \left\{ \int_V \sigma^m dV \right\}^{1/m} \quad (\text{A1.14})$$

1.1.3 Signification physique des termes V_0 , σ_0 et m

Si l'on considère une contrainte appliquée en traction $\sigma = \sigma_0$ uniforme sur tout le volume de l'échantillon $V = V_0$, alors la probabilité de survie $P_s(\sigma_0, V_0)$ est égale à $1/e$ soit 0,37. Le terme σ_0 représente donc la contrainte appliquée sur un volume V_0 conduisant à une probabilité de survie de 37% des échantillons. L'exposant m est appelé module de Weibull. Il est relié à l'homogénéité du matériau et traduit par conséquent la dispersion sur les contraintes à rupture mesurées.

Si le module m tend vers l'infini, cela signifie que la céramique contient une distribution homogène de défauts. Le comportement à rupture du matériau n'est alors plus statistique. Celui-ci casse pour une contrainte à rupture donnée, indépendamment du volume sollicité. Inversement, plus m est petit, plus grande sera la dispersion sur la taille des défauts et sur les contraintes à rupture mesurées : celle-ci dépendra alors fortement du volume mis sous contrainte. En effet, plus ce volume sera petit, plus faible sera la probabilité de rencontrer un défaut critique, et plus la résistance apparente du matériau sera importante. Par conséquent, une céramique présentant un faible module de Weibull pourra supporter des contraintes d'autant plus fortes que le volume sollicité sera petit.

Il apparaît dans cette discussion que les paramètres V_0 et σ_0 ne sont pas indépendants. Il est en effet important de souligner que seul le produit $V_0 \sigma_0^m$ est un paramètre intrinsèque du matériau considéré.

1.1.4 L'approche de Weibull dans un champ multiaxial

Pour une structure soumise à un état de contrainte multiaxial, la probabilité de survie s'exprime par le produit des probabilités calculées dans les trois directions principales. Cette hypothèse signifie que les trois contraintes principales σ_i agissent indépendamment sur la rupture :

$$P_s(\vec{\sigma}, V) = \prod_{i=1}^{i=3} P_s(\sigma_i, V) \quad \text{avec} \quad P_s(\sigma_i, V) = \exp\left(-\int_V \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0}\right)^m \frac{dV}{V_0}\right) \quad (\text{A1.15})$$

Cette approche n'est pas conservative puisque l'on néglige l'action combinée des contraintes principales sur un défaut orienté aléatoirement. Cette limitation de la théorie de Weibull a été mise en évidence expérimentalement par de nombreux auteurs : on trouvera en référence ⁷ une revue bibliographique sur ce sujet. S.B. Batdorf et J.G. Crose¹³ ont proposé une extension de l'approche de Weibull pour mieux décrire la rupture statistique d'une céramique soumise à un état de contrainte multiaxial. Cette nouvelle approche a été ensuite reprise et améliorée par de nombreux auteurs⁷⁻⁹.

1.2 Théorie de Batdorf

1.2.1 Calcul de la probabilité de survie d'une pièce soumise à un état de contrainte multiaxial

Le modèle de Batdorf¹³ exprime la probabilité de survie d'une pièce en testant la possibilité de propagation de chaque microfissure du matériau subissant localement une contrainte normale et une contrainte de cisaillement. Pour ce faire, on considère que chaque défaut de la céramique peut être modélisé par une microfissure parfaite. Selon l'hypothèse du maillon faible, la rupture totale de l'échantillon se produira si et seulement si une microfissure est soumise à une contrainte équivalente locale qui dépasse un seuil critique. Ce seuil est déterminé au travers d'un critère de propagation à choisir selon la nature du matériau. Les principales étapes pour calculer une probabilité de survie sont synthétisées dans l'organigramme de la figure A1.1.

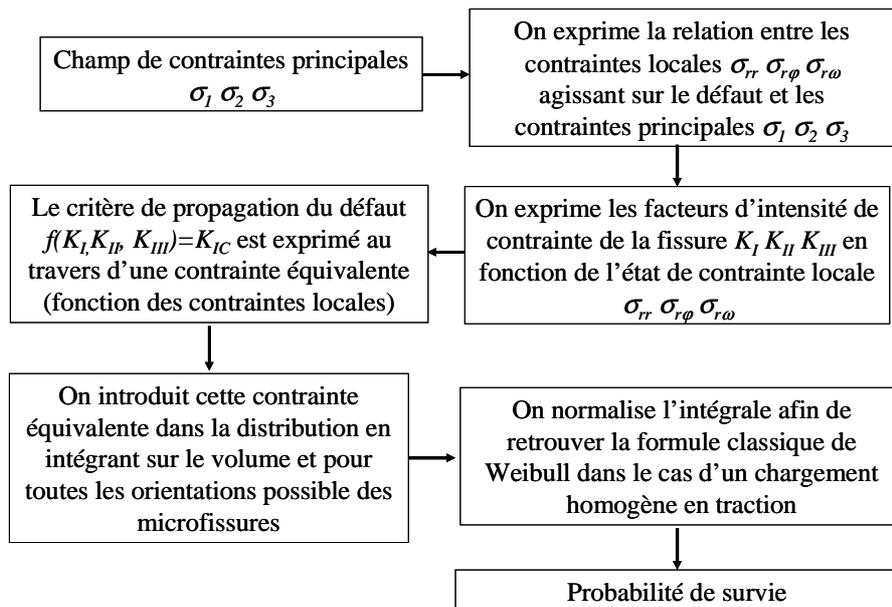


Figure A1.1 : Organigramme présentant les principales étapes pour calculer la probabilité de survie d'une pièce soumise à un champ triaxial hétérogène.

• Les microfissures sont supposées aléatoirement orientées dans le matériau. Comme démontré en annexe 4, on peut exprimer la matrice $[R]$ reliant le tenseur des contraintes locales agissant sur le défaut et celui des contraintes principales σ_1 , σ_2 et σ_3 (fig. A1.2) :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{r\varphi} \\ \sigma_{r\omega} \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad [R] = \begin{bmatrix} \sin^2 \varphi \cos^2 \omega & \sin^2 \varphi \sin^2 \omega & \cos^2 \varphi \\ \sin \varphi \cos \varphi \cos^2 \omega & \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \omega & -\sin \varphi \cos \varphi \\ -\sin \omega \cos \omega \sin \varphi & \sin \varphi \sin \omega \cos \omega & 0 \end{bmatrix} \quad (\text{A1.16})$$

• On suppose que les défauts de la céramique se présentent sous une forme lenticulaire de rayon c . On note par σ la contrainte locale normale au plan de la fissure et par τ la contrainte de cisaillement (fig. A1.3) :

$$\left. \begin{array}{l} \sigma_{rr} = \sigma \quad \text{et} \quad \sigma_{r\varphi} = \tau \cos \psi \\ \sigma_{r\omega} = \tau \sin \psi \end{array} \right\} \text{ avec } \tau = (\sigma_{r\varphi}^2 + \sigma_{r\omega}^2)^{1/2} \quad (\text{A1.17})$$

Dans le cas d'un milieu infini, M.K. Kassir et G.C. Sih¹⁴ ont établi l'expression des facteurs d'intensité de contraintes, K_I , K_{II} et K_{III} relatifs au trois modes de chargement du défaut. Ils s'expriment en fonction des contraintes locales σ et τ :

$$K_I = \frac{2}{\pi} \sigma \sqrt{\pi c} \quad , \quad K_{II} = \frac{4}{\pi(2-\nu)} \tau \cos \psi \sqrt{\pi c} \quad , \quad K_{III} = \frac{4(1-\nu)}{\pi(2-\nu)} \tau \sin \psi \sqrt{\pi c} \quad (\text{A1.18})$$

On note que seules les contraintes σ positives (en traction) sont prises en compte pour calculer K_I .

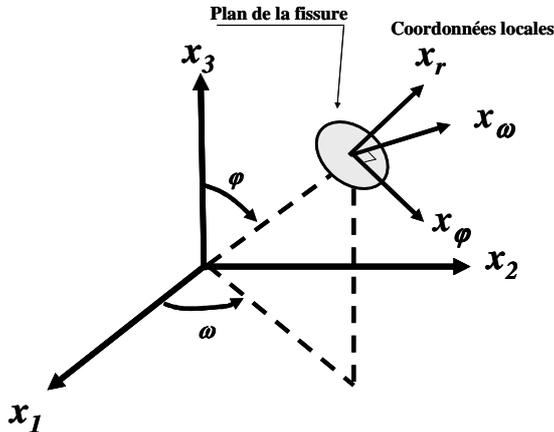


Figure A1.2 : Relations entre les coordonnées des axes principaux (x_1, x_2, x_3) et celles du repère local du défaut (x_r, x_φ, x_ω).

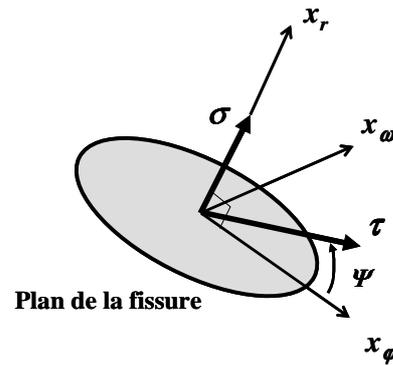


Figure A1.3 : Contraintes normale σ et de cisaillement τ appliquées sur la microfissure lenticulaire.

• La propagation de la fissure se déclenche lorsque le facteur d'intensité de contrainte K , exprimé en fonction de K_I , K_{II} et K_{III} , dépasse un seuil critique dépendant de la ténacité K_{IC} du matériau. Le critère de propagation (*i.e.* le choix de la fonction f tel que $K=f(K_I, K_{II} \text{ et } K_{III}) \geq K_{IC}$ pour la propagation) permet d'explicitier une contrainte équivalente σ_{eq} en fonction des contraintes locales σ et τ . La rupture interviendra lorsque cette contrainte équivalente dépassera une valeur critique reliée à la ténacité du matériau.

• La contrainte équivalente peut alors être introduite dans la distribution des limites à rupture pour calculer une probabilité de survie. Pour ce faire, l'intégrale doit être effectuée sur tout le volume mais également pour toutes les orientations possibles des défauts (soit sur une demi-sphère) :

$$P_S = \exp \left\{ - \int_V \left(K_n \int_{\omega=0}^{\omega=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \sigma_{eq}^m \sin \varphi d\varphi d\omega \right) dV \right\} \quad (A1.19)$$

Le coefficient K_n est un facteur de normalisation permettant de retrouver la probabilité de Weibull pour une éprouvette soumise à un chargement homogène en traction σ_t :

$$\exp \left\{ - \left(\frac{\sigma_t}{\sigma_0} \right)^m \frac{V}{V_0} \right\} = \exp \left\{ - \int_V \left(K_n \int_{\omega=0}^{\omega=\pi} \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \sigma_{eq}^m \sin \varphi d\varphi d\omega \right) dV \right\} \Rightarrow K_n = \frac{1}{\pi \sigma_0^m V_0 I_m} \quad (A1.20)$$

Où I_m est une intégrale dépendant uniquement de m .

La démarche présentée ci-dessus prend en compte l'effet de l'interaction des contraintes principales sur la probabilité de rupture. Cependant, il s'avère nécessaire de retenir un critère de fissuration. Il est évident que ce choix dépend du matériau étudié. Par exemple, T. Thiemer *et al.*¹⁵ ont démontré que le critère basé sur le taux de restitution d'énergie non coplanaire permet une description fidèle du comportement à rupture des Nitrures d'Aluminium. Inversement, A. Brückner-Foit *et al.*¹⁶ ont montré que les défauts du Nitrure de Silicium sont sensibles à un simple critère de rupture en mode I.

Dans une pièce entaillée, un état de contrainte multiaxial peut apparaître dans la zone singulière même si l'entaille de la structure est soumise à un chargement purement symétrique. Un des objectifs de ce travail est d'établir l'effet de la triaxialité des contraintes d'un champ singulier sur la probabilité de rupture. Pour ce faire, on comparera les résultats des calculs donnés par l'approche de Weibull à ceux fournis par l'approche de Batdorf. Trois critères de rupture classiques ont été étudiés. Les contraintes équivalentes σ_{eq} et les intégrales I_m associés à ces trois critères ont été implémentés dans Cast3M¹⁷ par G. Delette.

1.2.2 Présentation des critères étudiés

- Le premier critère est basé sur la propagation du défaut en mode I. Dans ce cas, le critère s'explique simplement par $K_I \geq K_{IC}$. En considérant l'équation (A1.18), il peut également s'écrire :

$$\sigma_{eq} = \sigma \geq \frac{K_{IC}}{\frac{2}{\pi} \sqrt{\pi c}} \quad (A1.21)$$

Le facteur de normalisation K_n est calculé pour une traction homogène, soit pour $\sigma_1 = \sigma_2 = 0$ et $\sigma_3 = \sigma_t$. Dans ce cas, la contrainte locale agissant sur le défaut considéré est calculée avec la matrice $[R]$ donnée par l'équation (A1.16). La contrainte équivalente est alors égale à $\sigma_{eq} = \sigma = \sigma_t \cos^2 \varphi$. En introduisant cette dernière relation dans l'équation (A1.20), on obtient pour I_m :

$$I_m = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \cos^{2m} \varphi \sin \varphi d\varphi = \frac{2}{2m+1} \quad (\text{A1.22})$$

• Pour le second critère, la propagation de fissure survient lorsque la valeur maximum du taux de restitution d'énergie coplanaire dépasse un seuil critique :

$$\left\{ K_I^2 + K_{II}^2 + \frac{1}{(1-\nu)} K_{III}^2 \right\}_{\max} \geq K_{IC}^2 \quad (\text{A1.23})$$

Ce critère se réécrit en considérant les relations (A1.18) :

$$\sigma_{eq} = \left\{ \sigma^2 + \frac{4}{(2-\nu)^2} \tau^2 \right\}^{1/2} \geq \frac{K_{IC}}{\frac{2}{\pi} \sqrt{\pi c}} \quad (\text{A1.24})$$

En traction homogène, la contrainte équivalente est égale à

$\sigma_{eq} = \sigma_t \cos \varphi \left\{ \cos^2 \varphi + \frac{4}{(2-\nu)^2} \sin^2 \varphi \right\}^{1/2}$. On obtient alors pour I_m :

$$I_m = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \cos^m \varphi \left\{ \cos^2 \varphi + \frac{4}{(2-\nu)^2} \sin^2 \varphi \right\}^{m/2} \sin \varphi d\varphi \quad (\text{A1.25})$$

• Le dernier critère est basé sur une propagation non-coplanaire de la fissure dans la direction définie par le taux de restitution d'énergie maximum :

$$\sqrt{\left(K_I^4 + K_{II}^4 + 6K_I^2 K_{II}^2 \right)_{\max}} \geq K_{IC}^2 \quad (\text{A1.26})$$

Ce critère peut se reformuler en utilisant la notion de contrainte équivalente présentée précédemment :

$$\sigma_{eq} = \left[\sigma^4 + \left(\frac{2}{2-\nu} \right)^4 \tau^4 + 6 \left(\frac{2}{2-\nu} \right)^2 \sigma^2 \tau^2 \right]^{1/4} \geq \frac{K_{IC}}{\frac{2}{\pi} \sqrt{\pi c}} \quad (\text{A1.27})$$

L'intégrale I_m est donnée par :

$$I_m = \int_{\varphi=0}^{\varphi=\pi} \cos^m \varphi \left\{ \cos^4 \varphi + \frac{16}{(2-\nu)^4} \sin^4 \varphi + \frac{24}{(2-\nu)^2} \sin^2 \varphi \cos^2 \varphi \right\}^{m/4} \sin \varphi d\varphi \quad (\text{A1.28})$$

2 Expression de la probabilité de survie dans un champ singulier

Ce paragraphe est dédié à l'étude de l'amorçage de la rupture à la singularité définie par l'apex d'une entaille quelconque en forme de V. L'analyse a été basée sur une approche statistique de la rupture en considérant la théorie de Weibull. Dans un premier temps, la probabilité de survie est calculée pour une entaille de forme idéale. Dans ce cas, il a été

montré qu'une limitation apparaît pour des fortes valeurs de m . Pour surmonter cette difficulté, le rayon de raccordement en fond d'entaille a été introduit dans l'analyse mathématique et son influence sur les probabilités de survie a été étudiée.

2.1 Relation entre le module de Weibull et l'ordre de la singularité pour une entaille idéale en V

On considère les champs singuliers créés par une entaille en V de forme idéale (fig. A1.4). Ces champs sont dominants dans une petite zone entourant la pointe d'entaille. Pour un chargement symétrique correspondant à un mode d'ouverture (mode 1), les champs s'expriment en fonction du facteur d'intensité de contrainte généralisé k_I . Les déplacements u_i et contraintes σ_{ij} sont alors donnés par les équations suivantes¹⁸ :

$$u_i = k_I r^{\lambda_1} g_i(\theta) \quad (\text{A1.29a})$$

$$\sigma_{ij} = k_I r^{-\lambda_1^*} f_{ij}(\theta) \quad \text{avec } \lambda_1^* = 1 - \lambda_1 \quad (\text{A1.29b})$$

où (r, θ) est le système de coordonnées locales rattaché à la pointe d'entaille (fig. A1.4). Les exposants de la singularité λ_1 et λ_1^* correspondent respectivement aux exposants sur les déplacements et les contraintes en mode 1. On notera que le terme λ_1^* est égal à $1/2$ pour une fissure parfaite (pour un angle d'ouverture $2\alpha=0$) et diminue jusqu'à 0 pour un bord libre droit ($2\alpha=\pi$). Il a été démontré que les ordres de la singularité sur les déplacements sont les solutions d'un problème aux valeurs propres^{18,19}. Pour un chargement symétrique (mode 1), l'exposant λ_1 est donné par la plus petite solution de l'équation suivante :

$$\sin\{\lambda_1(2\pi - 2\alpha)\} + \lambda_1 \sin\{2\pi - 2\alpha\} = 0 \quad (\text{A1.30})$$

Les valeurs typiques de λ_1 et λ_1^* ont été calculées en fonction de α et sont données dans le tableau A1-1.

Tableau A1-1 : Valeurs des ordres de la singularité λ_1 et λ_1^* .

2α (°)	Ordre de la singularité sur les déplacements λ_1 (*)	Ordre de la singularité sur les contraintes λ_1^*
90	0,5445	0,4555
120	0,6157	0,3843
140	0,6972	0,3028
150	0,7520	0,2480

(*) Calculé à partir de (A1.30)

Dans l'objectif d'estimer le risque d'amorçage de la rupture dans la zone singulière, les champs singuliers (A1.29b) ont été introduits dans l'expression de la contrainte équivalente de Weibull (A1.14). Par souci de simplification de l'écriture, seule la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ a été considérée :

$$\sigma_w = \left\{ \frac{B}{V_0} \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} \int_{r=0}^{r=R_k} k_1^m r^{-\lambda_1^* m} f_{\theta\theta}^m(\theta) r dr d\theta \right\}^{1/m} \quad (\text{A1.31})$$

où la borne de l'intégrale R_k correspond au rayon de l'aire singulière pour une représentation bidimensionnelle de l'éprouvette. Le terme B représente l'épaisseur de l'échantillon dans la troisième dimension de l'espace (*i.e.* en dehors du plan considéré).

L'intégrale précédente reste bornée si et seulement si $m\lambda_1^* < 2$. Cette condition est vérifiée pour des modules de Weibull suffisamment bas. Dans ce cas, la contrainte à rupture reste fortement dépendante du volume mis sous contrainte (cf § 1.1.3). Le volume défini par la zone singulière est alors suffisamment petit pour se traduire par une forte résistance à la rupture du matériau. Ce dernier peut ainsi supporter la divergence du champ des contraintes sans rompre, et la contrainte équivalente de Weibull reste bornée :

$$\sigma_w = \left\{ \left(\frac{B}{V_0} \right) \left(\frac{k_1^m R_k^{-\lambda_1^* m + 2}}{-\lambda_1^* m + 2} \right) \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} f_{\theta\theta}^m(\theta) d\theta \right\}^{1/m} \quad \text{pour } m\lambda_1^* < 2 \quad (\text{A1.32})$$

Si la condition $m\lambda_1^* < 2$ n'est pas vérifiée, la contrainte de Weibull tend vers l'infini ce qui signifie que la probabilité de survie chute à 0. En effet, si m est trop grand, la contrainte à rupture n'est plus sensible au volume testé et prend une valeur fixe déterministe. Dans ce cas, la contrainte singulière dépassera toujours cette limite et le matériau cassera quel que soit le chargement envisagé. Cette conclusion n'est pas réaliste et n'a pas de sens physique.

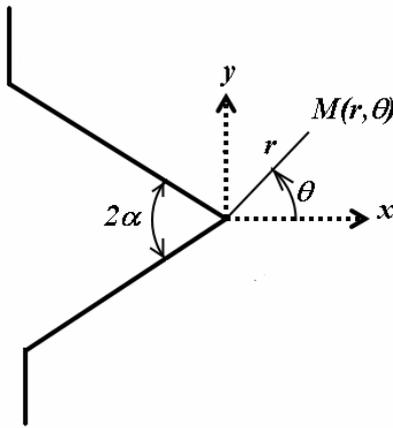


Figure A1.4 : Schéma d'une entaille présentant une forme idéale en V dans un milieu homogène.

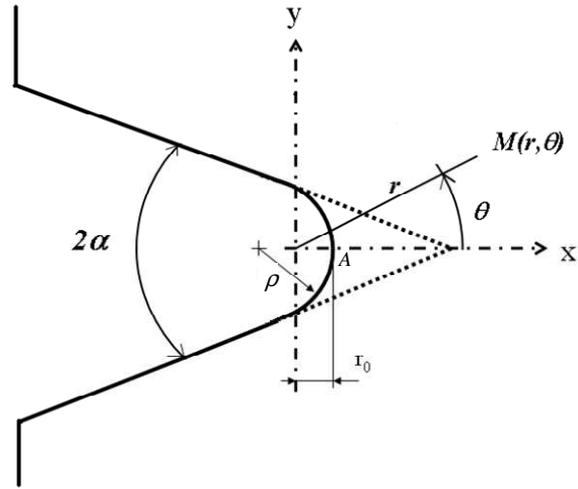


Figure A1.5 : Schéma d'une entaille en V tenant compte de son rayon de raccordement.

Pour surmonter la difficulté lorsque $m\lambda_1^* \geq 2$, on s'est proposé de modifier l'expression de la contrainte équivalente de Weibull par l'introduction d'une longueur caractéristique^{6,20}. Cette longueur doit présenter une signification physique et permettre de borner l'intégrale

(A1.31). La coupure dans le matériau a été considérée jusqu'à maintenant de forme idéale. Dans la réalité, il existe un petit rayon de raccordement qui émousse la pointe de l'entaille. Ce rayon apparaît lors de l'usinage ou de la mise en forme de l'éprouvette. Sa présence perturbe le champ de contrainte de telle sorte qu'il reste égal à celui d'une entaille de forme idéale, excepté dans le très proche voisinage de son apex où le champ reste borné. En d'autres termes, l'introduction de ce rayon supprime la divergence des champs, ce qui devrait également effacer le comportement singulier de la contrainte équivalente de Weibull.

Une seconde stratégie a été proposée dans le cadre de cette étude (lorsque $m\lambda_1^* \geq 2$). Elle consiste à exclure du domaine d'intégration un petit volume entourant l'apex de l'entaille considérée de forme idéale (sans rayon de raccordement). Cette approche repose sur le fait que les défauts du matériau présentent une longueur minimale. Or, il existe en pointe d'entaille une zone très fortement sollicitée à cause des champs singuliers, mais suffisamment petite pour ne pas contenir les défauts de la céramique. Par conséquent, ce volume peut être exclu du domaine d'intégration.

L'effet du rayon de fond d'entaille sur les probabilités de survie sera étudié lors du prochain paragraphe. La seconde approche, qui consiste à exclure un petit volume du matériau pour calculer la contrainte équivalente de Weibull, sera ensuite étudiée. La cohérence entre les deux stratégies sera alors évaluée.

2.2 Influence du rayon de raccordement en fond d'entaille sur les probabilités de survie

S. Filippi *et al.*²¹ ont établi les expressions analytiques des champs élastiques au voisinage d'une entaille présentant un rayon de raccordement ρ . Pour obtenir une solution adéquate, les auteurs ont dû ajouter à l'ordre de la singularité un nouvel exposant μ . En mode d'ouverture, les composantes du tenseur des contraintes restent proportionnelles au facteur k_I :

$$\sigma_{\theta\theta} = k_I r^{\lambda_1 - 1} \left\{ f_{\theta\theta}(\lambda_1, \theta) + \frac{q}{4(q-1)} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\mu_1 - \lambda_1} g_{\theta\theta}(\mu_1, \lambda_1, \theta) \right\} \quad (\text{A1.33a})$$

$$\sigma_{rr} = k_I r^{\lambda_1 - 1} \left\{ f_{rr}(\lambda_1, \theta) + \frac{q}{4(q-1)} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\mu_1 - \lambda_1} g_{rr}(\mu_1, \lambda_1, \theta) \right\} \quad (\text{A1.33b})$$

$$\sigma_{r\theta} = k_I r^{\lambda_1 - 1} \left\{ f_{r\theta}(\lambda_1, \theta) + \frac{q}{4(q-1)} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\mu_1 - \lambda_1} g_{r\theta}(\mu_1, \lambda_1, \theta) \right\} \quad (\text{A1.33c})$$

où $q = (2\pi - 2\alpha)/\pi$ et $r_0 = (\rho(q-1))/q$. Les termes λ , μ , $f(\lambda, \theta)$ et $g(\mu, \lambda, \theta)$ sont donnés en référence²¹. Le système des coordonnées polaires r et θ est décrit en figure A1.5 (avec $r > r_0$ pour $\theta = 0$). Il est important de noter que le rayon de raccordement perturbe les champs uniquement au cœur de l'entaille (soit dans une toute petite région entourant le fond de la coupure). B. Atzori *et al.*²² ont démontré que cette zone perturbée s'étale sur une distance de

$0,4\rho$ depuis le bout d'entaille. En dehors de cette région, le champ de contrainte rejoint le champ singulier « classique ». Pour illustrer cette remarque, la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ a été calculée par l'équation analytique (A1.33a) puis comparée au résultat d'une simulation basée sur la Méthode des Eléments Finis (MEF) (fig. A1.6). La composante $\sigma_{\theta\theta}$ du tenseur a été tracée en coordonnées logarithmiques en fonction de la distance x avec l'origine de l'axe pris en fond d'entaille (point A sur de la fig. A1.5). A partir d'une certaine distance, la courbe présente une évolution linéaire avec une pente égale à l'ordre de la singularité λ_1^* . Cette portion linéaire définit la zone dans laquelle les champs élastiques sont dominés par la solution singulière donnée par les équations (A1.29).

Les formules analytiques (A1.33) du champ de contrainte ont été utilisées pour calculer les contraintes principales agissant en amont de l'apex d'une entaille émoussée :

$$\sigma_{1,2} = \frac{\sigma_{\theta\theta} + \sigma_{rr}}{2} \pm \sqrt{(\sigma_{\theta\theta} - \sigma_{rr})^2 + \sigma_{r\theta}^2} \quad (\text{A1.34a})$$

$$\sigma_3 = \nu(\sigma_1 + \sigma_2) \quad (\text{déformation plane}) \quad (\text{A1.34b})$$

Afin d'évaluer l'effet du rayon de raccordement sur les probabilités de survie, les expressions prises par ces contraintes principales (A1.34) ont été ensuite introduites dans la distribution de Weibull (cf. équation A1.15). Les formules analytiques obtenues présentent des intégrales qui nécessitent une résolution numérique effectuée sous Matlab. La figure A1.7 montre les résultats obtenus pour une fissure émoussée ($\alpha=0$, $\lambda_1^*=0,5$ et $\rho=0,01//0,05//0,1$ mm).

Dans le cas où $m\lambda_1^* \geq 2$ (i.e. $m \geq 4$ pour une fissure), les probabilités de survie sont non nulles pour les trois rayons de fond d'entaille envisagés ($\rho=0,01//0,05//0,1$ mm). Comme prévu, ce résultat indique que la contrainte équivalente de Weibull ne diverge plus malgré la valeur importante de l'ordre de la singularité et du module de Weibull. On observera que la probabilité de survie P_s varie fortement avec le rayon de raccordement en fond d'entaille ρ (P_s décroît lorsque ρ diminue). En effet, dans les conditions $m\lambda_1^* \geq 2$, le calcul de la probabilité de survie est très sensible au champ de contrainte perturbé par le rayon en fond d'entaille. En d'autres termes, le risque de rupture est localisé dans la zone perturbée par le rayon de raccordement. Si celui-ci tend vers 0, on décrit de nouveau une entaille de forme idéale, induisant une probabilité de survie nulle et une contrainte équivalente de Weibull infinie.

Dans le cas où $m\lambda_1^* < 2$ (i.e. $m < 4$ pour une fissure), les probabilités de survie ne sont pas dépendantes du rayon de raccordement en fond d'entaille (fig. A1.7). Elles sont par ailleurs très proches des probabilités calculées en considérant l'expression du champ singulier valide pour une entaille de forme idéale (cf. équations A1.29b). En effet, dans le cas $m\lambda_1^* < 2$, la contrainte équivalente de Weibull n'est pas affectée par le petit volume au cœur de l'entaille émoussée et la densité de probabilité de rupture s'étend au delà de cette zone fortement sollicitée.

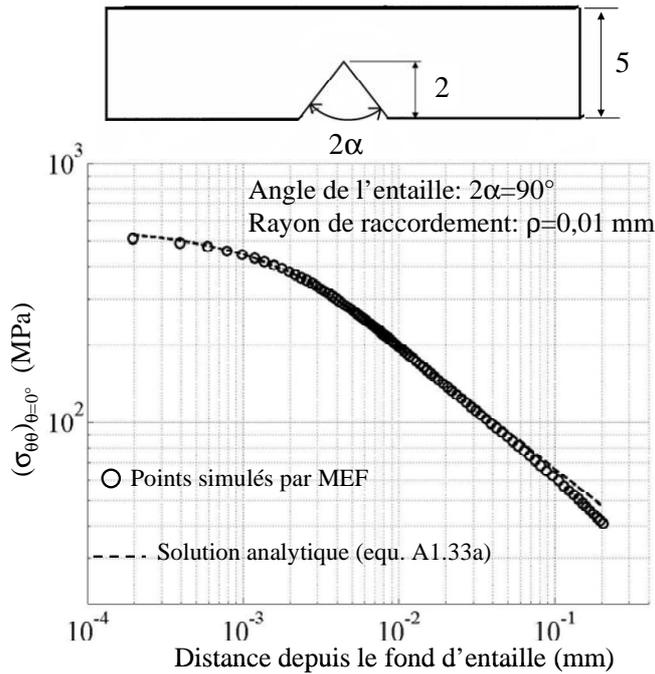


Figure A1.6 : Contrainte circconférentielle tracée le long de la bissectrice de l'entaille ($\theta=0^\circ$). Accord entre la solution analytique de Filippi et al.²¹ et les points simulés avec: $2\alpha=90^\circ$, $\lambda_1=0,5445$, $\mu_1=0,3449$, $\rho=0,01$ mm, $k_1=2,456$ MPa.m^(1-λ₁), (calculs effectués dans la présente étude).

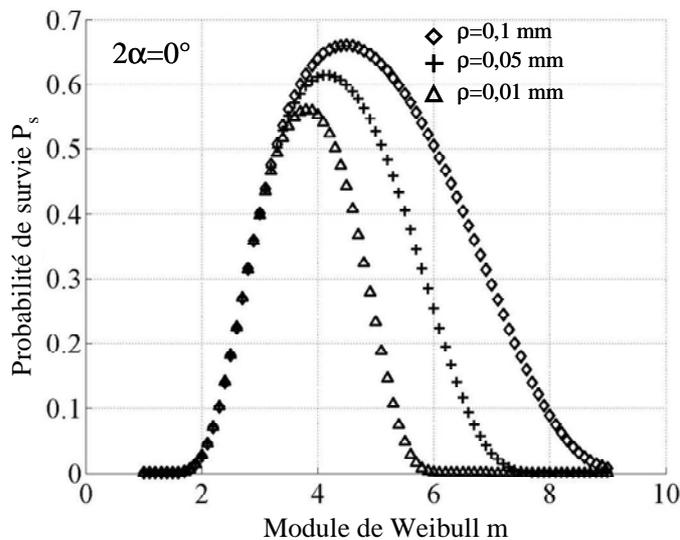


Figure A1.7 : Probabilité de survie calculée dans la zone entourant une pointe de fissure. Trois rayons de raccordement en pointe de fissure ont été étudiés : $\rho=0,01$, $0,05$ and $0,1$ mm ($2\alpha=0^\circ$, $\lambda_1=0,5$, $k_1=0,316$ MPa.√m, $\sigma_0=12,5$ MPa, $V_0=1$ mm³).

2.3 Expression des probabilités de survie dans le cas où les valeurs du module de Weibull et de l'ordre de la singularité sont importantes

L'objectif de ce paragraphe est d'explicitier les formules analytiques de la probabilité de survie dans le cas où $m\lambda_1^* \geq 2$. Ces expressions seront établies en fonction du :

- rayon de raccordement en fond d'entaille (pour une entaille émoussée).
- et de la taille de la zone exclue (pour une entaille de forme idéale).

L'équivalence entre les deux approches sera également établie.

2.3.1 Cas d'une entaille éoussée

Comme montré au paragraphe précédent, la probabilité de survie dépend fortement du rayon de raccordement en fond d'entaille. Afin de déterminer la relation analytique entre P_s et ρ , le champ de contrainte dominant en bout d'entaille éoussée (A1.33) a été introduit dans la distribution de Weibull (A1.13). On trouvera en annexe 5 la démonstration complète du résultat suivant :

$$\ln P_s = - \left[\frac{k_1}{k_0(\rho)} \right]^m \quad \text{avec} \quad k_0(\rho) = \sigma_0 \left[\frac{V_0}{B\Omega_\theta} \right]^{\frac{1}{m}} \rho^{\frac{m\lambda_1^* - 2}{m}} \quad (\text{A1.35})$$

où Ω_θ est un terme sans dimension dépendant du module de Weibull m , de l'ouverture de l'entaille α et des exposants λ_1 et μ_1 . Le terme $k_0(\rho)$ peut être interprété comme la ténacité apparente « statistique » du matériau entaillé d'ouverture α et de rayon de raccordement ρ . En d'autres termes, on obtient 37% de survie des éprouvettes lorsque le facteur d'intensité de contrainte généralisé k_I atteint ou dépasse k_0 .

Une vérification de la relation (A1.35) a été effectuée en simulant une éprouvette entaillée à 90° sur la base d'un calcul de type Eléments Finis. Des rayons de raccordement en fond d'entaille variant entre $\rho=0,01$ et $0,1$ mm ont été pris en compte dans cette analyse numérique. L'évolution de la probabilité de survie ainsi obtenue se trouve être parfaitement décrite par une loi de la forme $\ln P_s \propto \rho^{-m\lambda_1^*+2}$ (fig. A1.8). Ce résultat démontre la véracité de l'équation (A1.35), reliant les probabilités de Weibull aux rayons de raccordement en fond d'entaille.

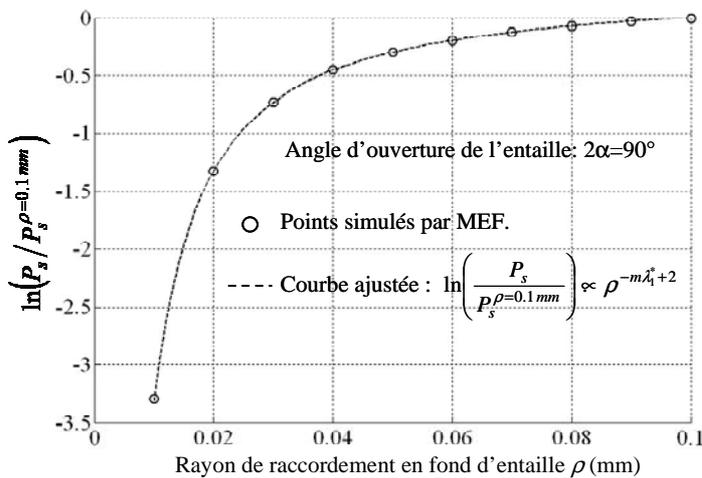


Figure A1.8 : Logarithme de la probabilité de survie normalisée $P_s / P_s^{\rho=0.1\text{mm}}$ tracé en fonction du rayon en fond d'entaille. Les points simulés par MEF ont été comparés à l'équation (A1.35) ($2\alpha=90^\circ$, $\lambda_1=0,5445$, $m=7$).

2.3.2 Cas d'une entaille idéale avec une zone exclue

Malgré la condition $m\lambda_1^* \geq 2$, on se propose de calculer la probabilité de survie en utilisant l'expression des champs singuliers relatifs à une entaille de forme idéale. Pour ce faire, une

petite zone entourant l'apex de la coupure doit être retirée du domaine d'intégration. Le rayon R_{ex} de cette région a été défini de tel sorte que la contrainte équivalente de Weibull calculée à partir des champs singuliers sur la région annulaire $R_{ex} < r < R_k$ soit égale à celle déterminée en présence de rayon de fond d'entaille (fig. A1.9).

L'équation (A1.36) décrit la relation obtenue entre la probabilité de survie calculée en intégrant les champs singuliers (A1.29b) sur le domaine défini par $R_{ex} < r < R_k$. On trouvera en annexe 6 une démonstration détaillée de cette équation :

$$\ln P_s = - \left[\frac{k_1}{k'_0(R_{ex})} \right]^m \quad \text{avec} \quad k'_0(R_{ex}) = \sigma_0 \left[\frac{V_0}{B\Lambda_\theta} \right]^{\frac{1}{m}} R_{ex}^{\frac{m\lambda_1^* - 2}{m}} \quad (\text{A1.36})$$

où Λ_θ dépend de l'ouverture de l'entaille α et de l'ordre de la singularité λ_1 . La relation entre le rayon exclu R_{ex} et le rayon de raccordement en fond d'entaille ρ peut être déduite des équations (A1.35) et (A1.36) :

$$\frac{\rho}{R_{ex}} = \left(\frac{\Omega_\theta(m, \alpha, \lambda_1^*, \mu_1)}{\Lambda_\theta(m, \alpha, \lambda_1^*)} \right)^{\frac{1}{m\lambda_1^* - 2}} \quad (\text{A1.37})$$

Cette dernière équation montre qu'il existe une dépendance linéaire entre le rayon exclu et le rayon de fond d'entaille. La pente de cette droite est fonction du module de Weibull m et de l'angle d'ouverture de l'entaille α . La figure A1.10 illustre l'évolution du ratio ρ/R_{ex} en fonction de m pour une fissure ($\alpha=0$). Cette courbe a été obtenue en déformation plane en tenant compte des trois contraintes principales. Il peut être noté que pour des matériaux présentant des modules de Weibull typique des SOFCs ($m \sim 7$), ce ratio est environ égal à 10. L'équivalence entre ρ et R_{ex} sera utilisée dans une méthodologie numérique pour établir la dangerosité d'une singularité.

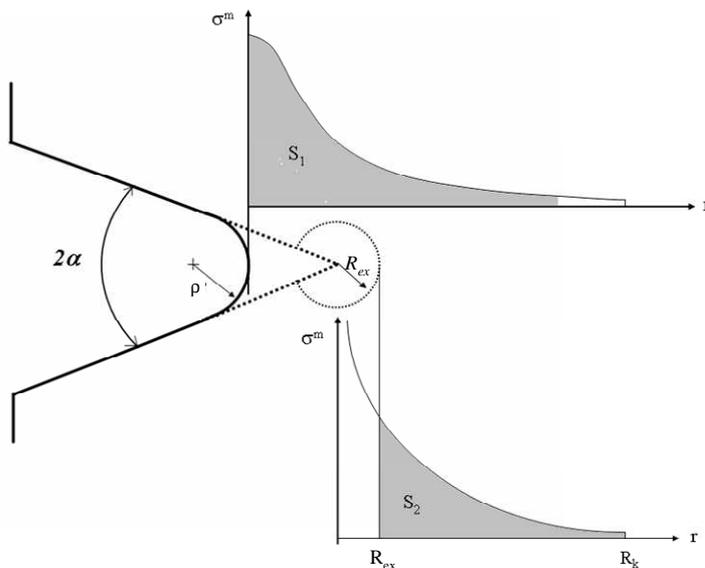


Figure A1.9 : Définition du rayon exclu R_{ex} : la contrainte de Weibull S_2 calculé à partir des champs singuliers sur une région définie par $R_{ex} < r < R_k$ doit être égale à celle déterminée en présence d'un rayon en fond d'entaille S_1 .

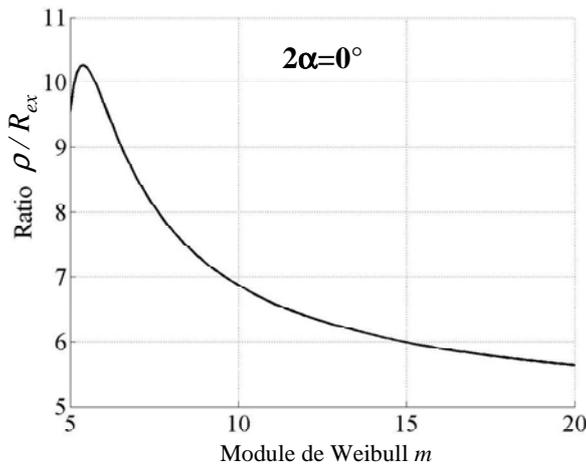


Figure A1.10 : Ratio du rayon de fond d'entaille ρ sur le rayon exclu R_{ex} tracé en fonction du module de Weibull.

3 Analyse numérique (MEF) des probabilités de survie calculées dans un champ singulier

3.1 Introduction : conditions des simulations

Des simulations basées sur la Méthode des Eléments Finis (MEF) ont été menées pour calculer numériquement les probabilités de rupture induites par un champ singulier. Cette étude vise à confirmer les résultats de la section précédente, issus d'une approche analytique. Pour ce faire, une poutre entaillée soumise un chargement en flexion 4 points symétriques a été simulée. L'éprouvette est chargée de telle sorte que l'entaille est sollicitée uniquement dans un mode d'ouverture. Les dimensions de l'échantillon « testé » numériquement sont données en figure A1.11. L'espacement entre les supports extérieurs a été fixé à 40 mm tandis que les points d'appuis intérieurs sont distants de 20 mm. Les caractéristiques du matériau considéré pour cette analyse sont fournies dans le tableau A1-2. Ces paramètres sont ceux de la zircone stabilisée à 8% molaire d'yttrium (8YSZ)^{23,24}. Ils sont donc représentatifs d'un matériau classique pour l'électrolyte des SOFCs. Les simulations ont été menées pour quatre ouvertures angulaires d'une entaille considérée de forme idéale (i.e. $\rho=0$ avec $2\alpha=90, 120, 140$ et 150°). L'effet du rayon de raccordement sur la probabilité d'amorçage de la rupture a été également étudié. Trois rayons ($\rho=0,01, 0,05$ et $0,1$ mm) ont été introduits dans le maillage des éprouvettes respectant le critère $m\lambda_1^* \geq 2$ (i.e. pour $2\alpha=90^\circ$ et 120° : cf. tableau A1-3).

Tableau A1-2 : Coefficients d'élasticité et paramètres de Weibull.

Module de Young E (GPa)	Coefficient de Poisson ν	Module de Weibull m	Contrainte caractéristique σ_0 (MPa)	Volume de référence V_0 (mm^3)
190 ^[23]	0,308 ^[23]	7 ^[24]	446 ^[24]	102

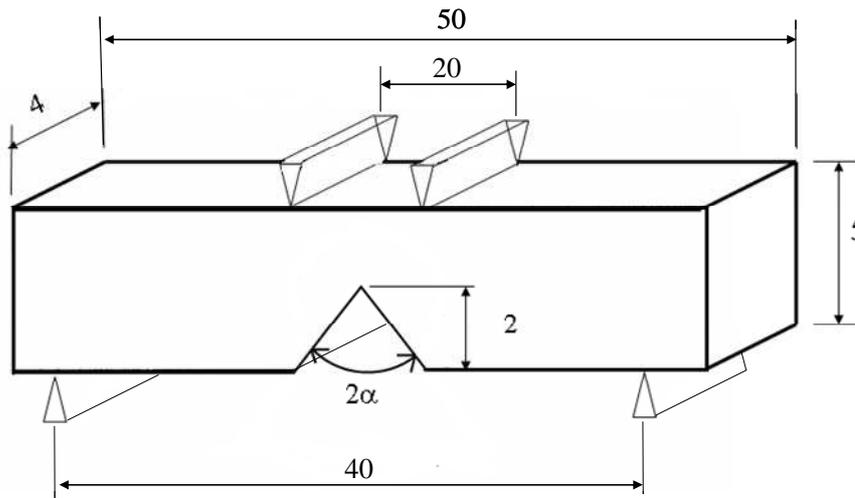


Figure A1.11 : Schéma du test de flexion 4 points. Les longueurs sont données en mm. Les simulations sont exécutées en bloquant les points d'appuis du bas et en imposant un déplacement à ceux du haut.

Tableau A1-3 : Valeurs des ordres de la singularités et des produits $m\lambda_1^*$.

2α (°)	$\lambda_1^* = 1 - \lambda_1$	$m\lambda_1^*$
90	0,4555	3,1885
120	0,3843	2,6901
140	0,3028	2,1196
150	0,248	1,736

L'approche de Batdorf a été appliquée sur les résultats des simulations afin d'évaluer l'influence de la triaxialité des contraintes sur les probabilités de rupture. Ces variantes de l'approche de Batdorf reposent sur le choix du critère de propagation des défauts dans la céramique (cf § 1.2.2). Les critères étudiés dans le cadre de ce travail sont basés sur :

- Une rupture du défaut critique en mode I avec $K_I \geq K_{IC}$,
- Une propagation coplanaire du défaut lorsque le taux de restitution d'énergie dépasse un seuil critique (soit $G_{coplanaire} \geq G_c$),
- Une extension non-coplanaire du défaut critique avec $G_{non-coplanaire} \geq G_c$.

A partir des trois contraintes principales simulées en cours de test, la probabilité de survie est calculée à partir des équations (A1.19-A1.28). Cette analyse requiert une intégration angulaire I_m de fonctions trigonométriques. Pour le critère en mode I, l'intégrale présente une solution analytique (A1.22). Par contre, les intégrales I_m des deux autres critères nécessitent un calcul numérique. Une attention particulière a été portée au choix du pas d'intégration angulaire. En effet il doit être suffisamment petit pour obtenir la convergence du calcul vers la solution de l'intégrale.

Un modèle basé sur un comportement élastique de la céramique a été choisi pour exécuter les simulations. Les calculs ont été menés en 2D dans l'hypothèse des déformations planes. Le maillage de l'éprouvette a été construit avec des éléments quadrangulaires à 8 nœuds pouvant être dégénérés en éléments triangulaires à 6 nœuds. La taille des mailles a été affinée

en bout d'entaille afin de décrire au mieux la divergence des champs (fig. A1.12). Le code éléments finis Cast3M¹⁷ a été utilisé pour cette étude.

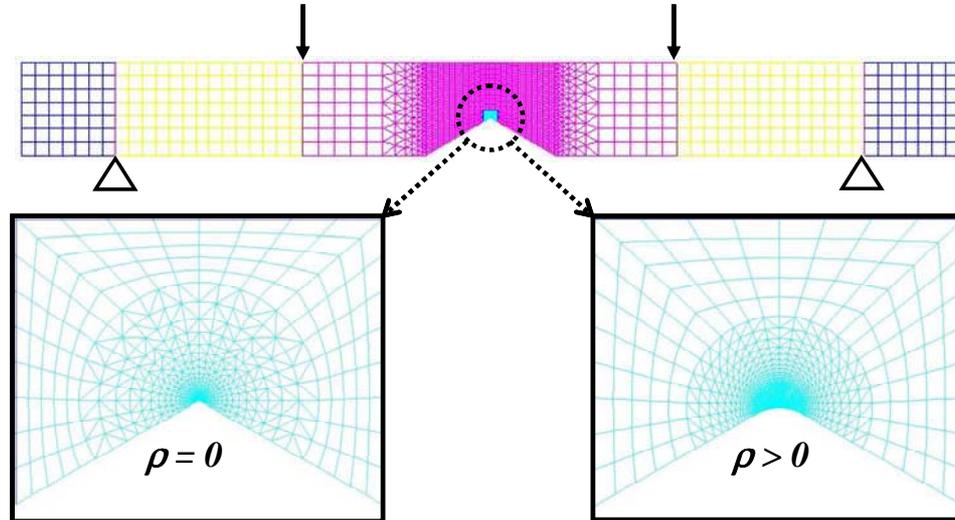


Figure A1.12 : Maillage de l'éprouvette de flexion. Agencement des éléments en bout d'entaille (pour une forme idéale – $\rho=0$ – et pour une entaille émoussée – $\rho>0$ –).

3.2 Résultats des simulations

3.2.1 Probabilités de Weibull pour une entaille de forme idéale ($\rho=0$)

La coupure dans le matériau induit une singularité en contrainte comme observé en figure A1.13, où le logarithme de la contrainte circonférentielle a été tracé le long de la bissectrice de l'entaille ($\theta=0$, $r>0$ et $2\alpha=0$). La partie linéaire de la courbe définit le rayon de k-dominance à l'intérieur duquel les champs sont gouvernés par la singularité. On notera que R_k est égal à environ 0,2 mm, valeur correspondante à 1/10 de la profondeur d'entaille^(*). Selon l'équation (A1.29b), la pente de la partie linéaire de la courbe A1.13 doit correspondre à l'ordre de la singularité en contrainte λ_1^* . Cette pente a été estimée à environ 0,3853. Elle est en bon accord avec l'exposant de singularité calculé par l'équation (A1.30) (cf table A1-1). Ce résultat prouve que les champs singuliers calculés numériquement sont exacts.

^(*) Le rayon de k-dominance est en effet fonction que de la géométrie de l'éprouvette : on peut proposer de le définir par $\sigma_{\theta\theta}^{sing}(R_k) \geq \sigma^{régulier}$ soit $k_1 R_k^{-\lambda_1^*} f_{\theta\theta} \geq \sigma^{régulier}$ (avec k_1 proportionnel à $\sigma^{régulier}$ et fonction de la géométrie de l'éprouvette). Par exemple, pour une fissure de longueur a dans un milieu infini, on obtient facilement $R_k = \pi a (f_{\theta\theta})^2$.

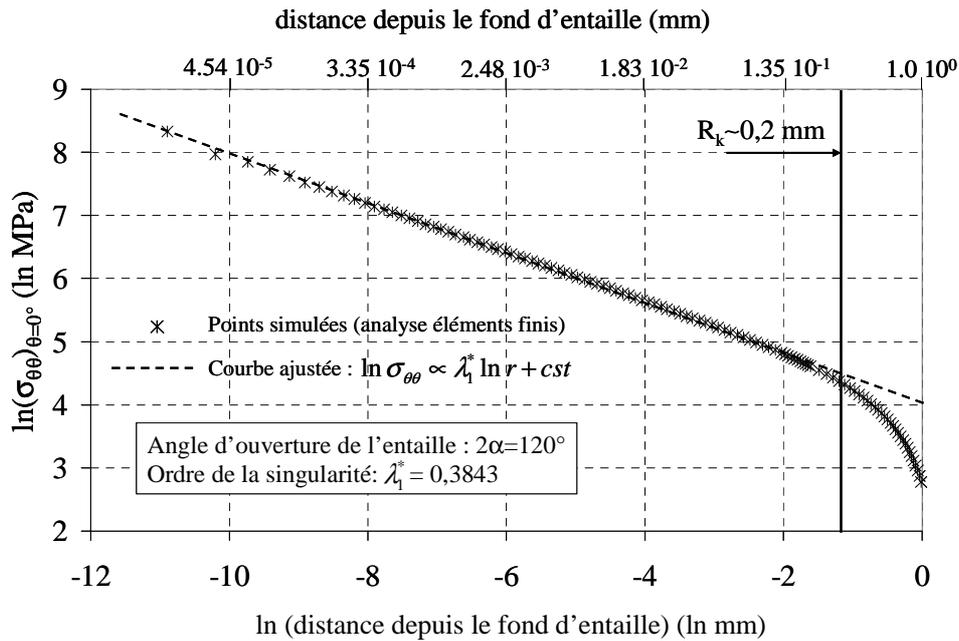


Figure A1.13 : Logarithme de la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ tracé en fonction de la distance à la pointe d'entaille dans le plan bissecteur de la coupure ($\theta=0$, $r>0$ et $2\alpha=0$).

Comme discuté au paragraphe 2.1, la contrainte équivalente de Weibull diverge vers l'infini lorsque le terme $m\lambda_1^*$ est supérieur ou égal à 2. Ce résultat doit se traduire par une dépendance de la probabilité de survie calculée numériquement, avec la taille des mailles décrivant la zone singulière. Dans le cas d'une entaille d'ouverture $\pi/2$, la probabilité de survie a été tracée en fonction du déplacement imposé lors du test de flexion. Différentes densités de maillage ont été envisagées. Cette densité est représentée par la taille R_{min} de la première couronne d'éléments entourant le point singulier (fig. A1.14). Comme prévu, la probabilité de survie diminue (tend vers 0) quand la taille des mailles décroît.

En figure A1.15, la probabilité de survie a été divisée par une valeur de référence $P_{s,max}$ choisie arbitrairement à 0,42. Pour chaque ouverture d'angle et dans le cas du maillage le plus grossier, les déplacements appliqués ont été ajustés pour obtenir une probabilité P_s égale à $P_{s,max}=0,42$. Cette probabilité normalisée $P_s/(P_{s,max}=0,42)$ a été tracée en fonction de R_{min} pour les ouvertures d'entailles envisagées (fig. A1.15). On observera que lorsque $m\lambda_1^*$ est plus grand que 2, la probabilité est dépendante du maillage. Cependant, cette dépendance disparaît dès que le terme $m\lambda_1^*$ devient inférieur à 2. Comme prévu théoriquement, ce résultat illustre le rôle limite défini par l'équation $m\lambda_1^*=2$ sur le comportement statistique de la rupture d'une éprouvette entaillée.

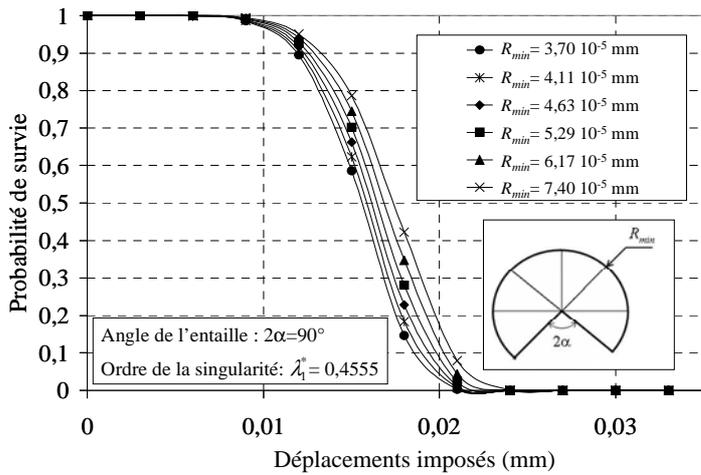


Figure A1.14 : Probabilité de survie P_s tracé en fonction des déplacements imposés. P_s a été calculée pour différentes tailles de maillage (R_{min} est le rayon des éléments entourant la singularité, $m=7$).

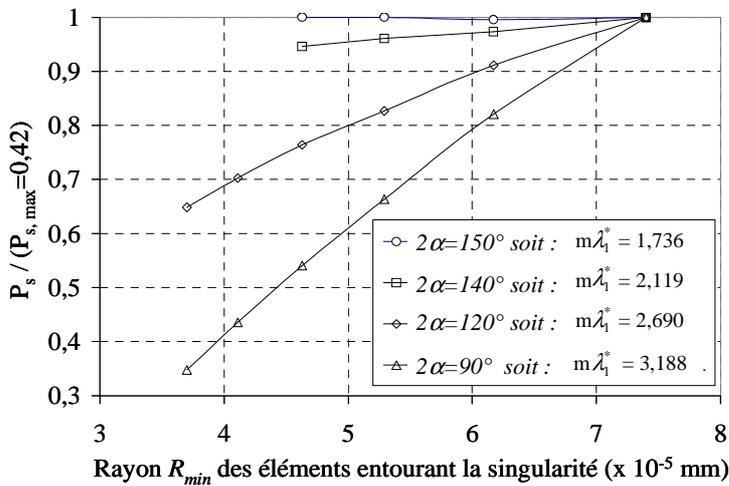
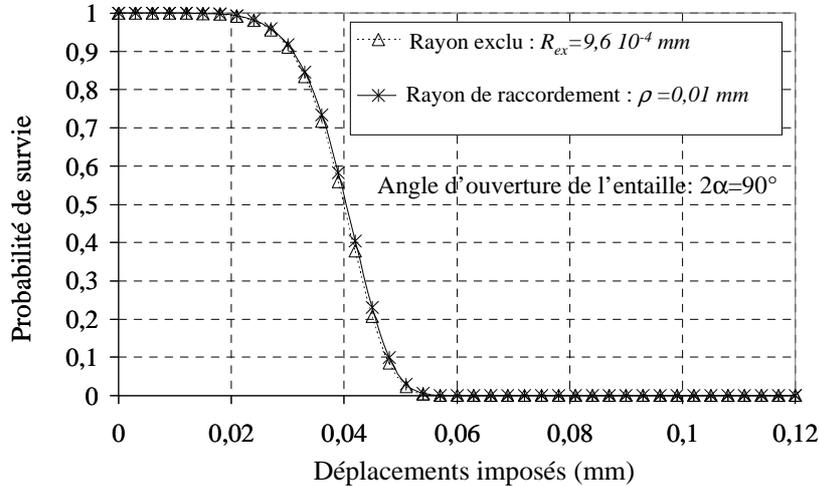


Figure A1.15 : Probabilité de survie normalisée tracée en fonction du rayon des éléments R_{min} entourant le point singulier. L'effet de l'angle de l'entaille 2α sur la dépendance de P_s avec le maillage a été étudié.

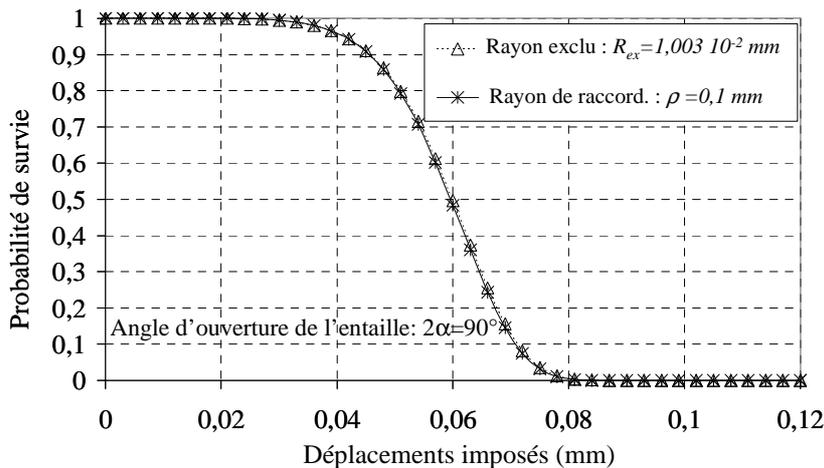
3.2.2 Probabilités de Weibull pour une entaille émoussée ($\rho \neq 0$)

Dans le cas où $m\lambda_1^* \geq 2$, l'impact du rayon de raccordement ρ sur les probabilités d'amorçage de la rupture a été étudiée. Dans cet objectif, les probabilités de survie ont été calculées numériquement pour une éprouvette présentant une entaille émoussée d'ouverture $\pi/2$. Les rayons de raccordement envisagés ont été fixés à $\rho=0,01$ et $0,1$ mm. Les résultats ainsi établis ont été comparés avec ceux obtenus en considérant l'entaille sous sa forme idéale et en excluant une petite zone autour du point singulier (fig. A1.16). Après un ajustement de l'étendue de la zone exclue, on observe une bonne adéquation entre les probabilités de survie calculées par les deux approches. Le rayon de la zone exclue R_{ex} est trouvé être environ 10 fois plus petit que le rayon de raccordement en fond d'entaille ρ . Par ailleurs, on notera que la taille de la zone de k-dominance est grande devant le confinement de la zone exclue autour du point singulier. On rappelle en effet que R_k est environ égale à $0,2$ mm tandis que les rayons exclus R_{ex} varient entre 10^{-2} et 10^{-3} mm. Ces résultats issus d'une analyse purement numérique

sont logiques et compatibles avec les développements théoriques présentés en § 2.3. Ils tendent donc à les valider.



(a)
Rayon de raccordement :
 $\rho = 0,01 \text{ mm}$,
Rayon zone exclue :
 $R_{ex} = 9,6 \cdot 10^{-4} \text{ mm}$



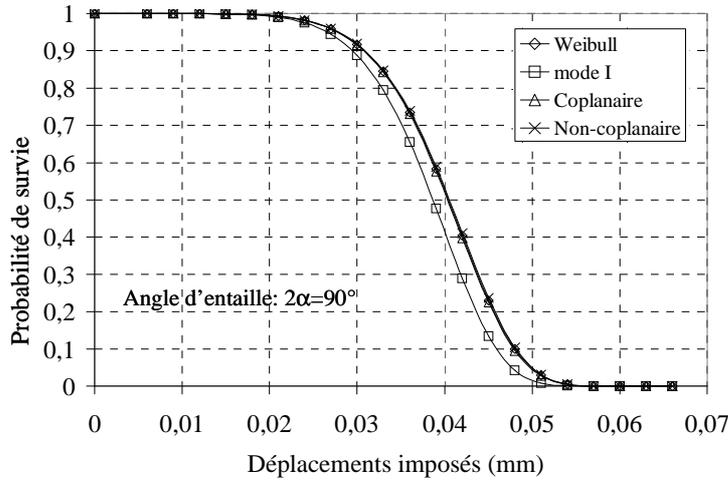
(b)
Rayon de raccordement :
 $\rho = 0,1 \text{ mm}$
Rayon zone exclue :
 $R_{ex} = 1,0 \cdot 10^{-2} \text{ mm}$

Figure A1.16 : Probabilité de survie P_s tracé en fonction du déplacement imposé ($2\alpha = 90^\circ$). Les probabilités ont été calculées :

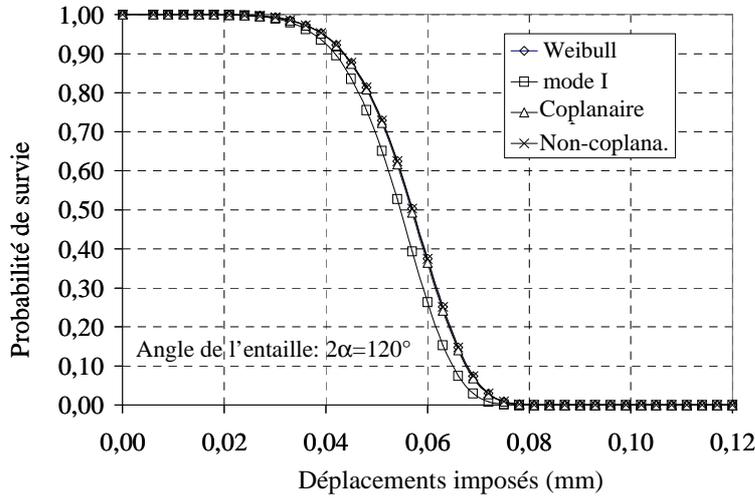
- (i) pour une entaille éoussée,
- (ii) en excluant une zone autour de la singularité d'une entaille idéale.

3.2.3 Probabilités de survie calculées par l'approche de Batdorf

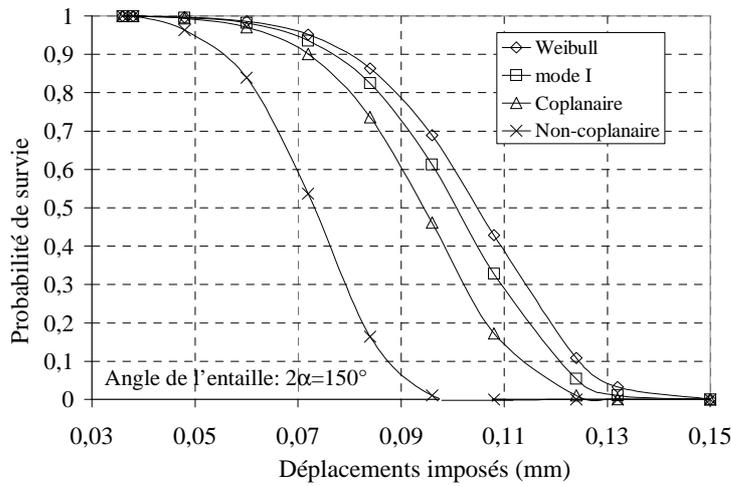
Une comparaison entre les probabilités de survie calculées à partir de l'approche de Weibull et Batdorf est montrée en figure A1.17. Pour les entailles à 120° et 90° , les probabilités se trouvent être similaires les unes aux autres (fig. A1.17a et A1.17b). Par contre, si l'angle de l'entaille est de 150° , une forte différence apparaît selon l'approche envisagée (fig. A1.17c). Dans ce cas, le choix du critère de propagation des défauts dans la céramique affecte fortement les probabilités de rupture calculées.



(a)
Angle de l'entaille : $2\alpha=90^\circ$
(avec $\rho=0,01\text{ mm}$)



(b)
Angle de l'entaille : $2\alpha=120^\circ$
(avec $\rho=0,01\text{ mm}$)



(c)
Angle de l'entaille : $2\alpha=150^\circ$
(sans rayon de raccordement)

Figure A1.17 : Probabilité de survie P_s tracée en fonction du déplacement imposé pour trois ouvertures angulaires de l'entaille. Comparaison des probabilités calculées par les approches de Weibull et Batdorf.

4 Discussion

4.1 Effet du champ singulier sur l'amorçage de la rupture d'une céramique

4.1.1 Eléments de validation de la rupture aux singularités d'une céramique par une approche statistique

Il a été montré que la probabilité de rupture est indépendante de la géométrie locale en fond d'entaille lorsque la condition $m\lambda_1^* < 2$ est remplie. Cette condition correspond simultanément à un faible module de Weibull et à un faible ordre de la singularité. A titre d'exemple, pour le matériau d'électrolyte des SOFCs (*i.e.* 8YSZ avec $m=7$), un angle d'ouverture de l'entaille 2α supérieur à 150° induit un exposant de singularité tel que la relation $m\lambda_1^* < 2$ est vérifiée. Dans ce type de configuration, les champs sont suffisamment peu divergents pour que l'approche statistique de Weibull puisse s'appliquer directement. En d'autres termes, la contrainte équivalente de Weibull est bornée et son calcul numérique ne dépend pas du maillage en pointe d'entaille. Dans le cas contraire ($m\lambda_1^* \geq 2$), le haut niveau de contrainte atteint dans le cœur de la singularité entraîne une divergence de la contrainte équivalente de Weibull. Il devient alors nécessaire, soit de limiter la divergence des champs par l'introduction d'un rayon en fond d'entaille, soit d'exclure du domaine d'intégration une zone en pointe de singularité.

Dans le cas où $m\lambda_1^* \geq 2$, il a été montré que la ténacité caractéristique k_0 évolue en fonction du rayon de fond d'entaille ρ mis à l'exposant $(\lambda_1^* - 2/m)$ (*i.e.* $k_0(\rho) \propto \sigma_0 \rho^{\lambda_1^* - 2/m}$: cf. § 2.3). Dans le cas d'une fissure ($2\alpha=0$ et $\lambda_1^*=1/2$) et pour des valeurs de m typiques des céramiques techniques ($m \sim 10-20$)²⁵, la ténacité k_0 augmente alors selon une loi proche de ρ mis à l'exposant de l'ordre de la singularité λ_1^* (*i.e.* $k_0(\rho) \propto \sigma_0 \rho^{1/2}$). Cette évolution est retrouvée par de nombreux auteurs^{1,2,26,27} pour un rayon d'émoussement supérieur à un rayon critique ρ_c . En effet, comme illustré en figure A1.18 pour $\rho > \rho_c$, la ténacité moyenne mesurée évolue linéairement en fonction de la racine carrée du rayon de fond d'entaille. De plus, on observe généralement une forte dispersion des résultats expérimentaux. Cette remarque tend là encore à prouver que l'approche statistique de la rupture s'applique même si la relation $m\lambda_1^* < 2$ n'est pas vérifiée.

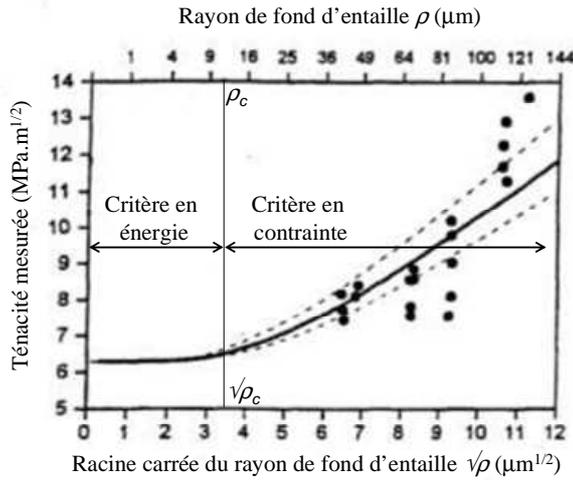


Figure A1.18 : Illustration de l'évolution de la ténacité mesurée en fonction du rayon en de fond de fissure ρ ($2\alpha=0$). Résultats établis par R. Damani *et al.*¹ (matériau : ZrO_2).

On note que la valeur expérimentale typique des rayons critiques de raccordement en fond de fissure ρ_c est d'environ de $10 \mu m^{1,26,27,28}$. En d'autres termes, en dessous de cette valeur, l'approche statistique ne peut plus être appliquée. Cette condition se traduit par un rayon minimum d'environ $1 \mu m$ de la zone en coupe du volume exclu (cf. § 2.3.2).

4.1.2 Taille de la zone de k-dominance requise pour appliquer l'approche statistique

Deux conditions relatives à la taille de la zone de k-dominance doivent être respectées pour pouvoir appliquer l'approche statistique de la rupture proposée par Weibull :

- Il faut que la taille de la zone de k-dominance puisse être divisée en un nombre d'éléments de volume δV suffisamment grand pour que le passage à la limite $\lim_{n \rightarrow \infty} (1 - x/n)^n = \exp(-x)$ du traitement de Weibull soit vérifié (cf. § 1.1.2 equ. (A1.10)).
- Chaque élément de volume δV doit de plus présenter une taille suffisante pour contenir un défaut quelconque de la distribution.

a) Estimation de l'élément de volume δV minimal pouvant contenir un défaut quelconque de la distribution en taille des défauts du matériau :

La contrainte caractéristique σ conduisant à une probabilité de survie P_s sur un élément de volume δV se déduit de l'équation (A1.12) :

$$\sigma = \left\{ \frac{-\ln P_s \times \sigma_0^m V_0}{\delta V} \right\}^{1/m} \quad (A1.38)$$

Cette contrainte a été tracée en fonction du rayon de l'élément de volume supposé sphérique δV et en considérant le matériau d'électrolyte des SOFCs (*i.e.* 8YSZ : cf. données en annexe 2) (fig. A1.19). Pour des rayons supérieurs à $1 \mu m$, la contrainte caractéristique de rupture reste très inférieure à la contrainte théorique de clivage²⁹ du matériau considéré. En effet,

cette contrainte est estimée varier en entre $E/5$ et $E/10$ soit entre 6 et 19GPa. En d'autres termes, pour des volumes dont le rayon est supérieur à $1\ \mu\text{m}$, la contrainte de rupture reste gouvernée par la propagation des défauts contenus dans la céramique. Ce résultat signifie également que la distribution en taille des défauts est telle qu'elle peut être incluse dans cet élément de volume minimum. Cette dernière remarque est cohérente avec la valeur critique (minimum) du volume exclu en pointe de singularité. En effet, on ne peut pas descendre en dessous de cette valeur. Dans le cas contraire, cela signifierait que l'on applique l'approche statistique de la rupture sur un élément de volume fortement soumis à contrainte par les champs singuliers, mais dans lequel on ne peut plus rencontrer les défauts de la céramique. En conclusion, il faut que le rayon de k-dominance R_k soit supérieur au rayon exclu critique $R^{critique} \approx 1\ \mu\text{m}$ (i.e. $R_k > R^{critique} \approx 1\ \mu\text{m}$).

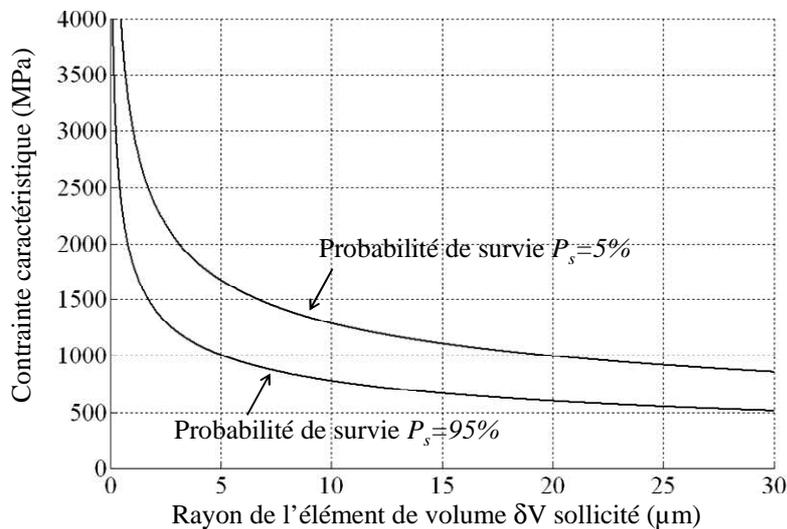


Figure A1.19 : Contrainte caractéristique tracée en fonction du rayon de l'élément de volume sollicité pour une probabilité de survie de 5 et 95% (matériau : 8YSZ à temp. de fonctionnement des SOFCs : cf. données en annexe 2).

b) Taille de la zone de k-dominance requise pour appliquer le traitement mathématique de Weibull :

Par ailleurs, il faut également veiller à ce que la taille de la zone de k-dominance soit suffisamment grande pour pouvoir contenir un nombre convenable d'éléments de volume δV . En effet, on rappelle que le traitement de Weibull nécessite que la relation $V_{sing}(R_k) - V_{exclu} > 20 \times \delta V$ soit vérifiée pour assurer le passage à la limite donné par l'équation (A1.10). Sachant que l'élément de volume δV doit être supérieur au volume minimum pouvant contenir la distribution en défauts de la céramique, on aboutit à la relation suivante :

$$V_{sing}(R_k^{mini}) - V_{exclu}^{critique}(R^{critique} \approx 1\ \mu\text{m}) > 20 \times \delta V^{critique}(R^{critique} \approx 1\ \mu\text{m}) \quad (\text{A1.39})$$

Soit en considérant, la largeur B de l'éprouvette, la relation précédente s'exprime par :

$$\pi(R_k^{mini})^2 B - \pi(R^{critique})^2 B > 20 \times \pi(R^{critique})^2 R^{critique}$$

$$\text{soit } R_k^{mini} > R^{critique} \sqrt{1 + 20 \frac{R^{critique}}{B}} \quad (\text{A1.40})$$

En d'autres termes, si cette dernière relation est vérifiée, on pourra alors diviser le volume singulier en un nombre suffisant d'éléments de volume δV contenant les défauts du matériau. En pratique, cette condition sera facilement vérifiée pour les longueurs B « classiques » des lignes singulières des cellules SOFCs.

4.1.3 Relation avec les critères déterministes de la mécanique linéaire de la rupture

Dans le cas particulier d'une macro-fissure émoussée ($2\alpha=0$ et $\rho>0$) placée dans un matériau déterministe ($m \rightarrow \infty$), l'approche statistique donnée par l'équation (A1.35) se réduit au critère de rupture suivant :

$$\sigma_\infty \geq \beta \sigma_0 \sqrt{\frac{\rho}{a}} \quad (\text{A1.41})$$

où σ_∞ correspond à la contrainte appliquée à longue distance, β est une constante dépendant de la géométrie et a la longueur de la fissure macroscopique. La relation (A1.41) correspond à un critère de rupture en contrainte. Il est équivalent à l'approche classique du facteur de concentration de contrainte pour prévoir la rupture déterministe d'une fissure émoussée dans un milieu homogène³⁰.

Le critère en contrainte, qu'il soit statistique ou déterministe, n'est pas applicable aux fissures dont le rayon de raccordement tend vers 0. En effet, en dessous de ρ_c , la ténacité mesurée devient indépendante du rayon de raccordement ρ (fig. A1.18). Dans ce cas, la rupture n'est plus déclenchée sur les défauts contenus dans la zone singulière mais par la propagation de la macro-fissure elle-même. Ce mode de rupture est classiquement décrit par le critère en énergie de Griffith³¹.

On peut supposer que le comportement observé pour une fissure peut se généraliser à une entaille vérifiant la condition $m\lambda_1^* \geq 2$. L'approche statistique s'appliquera si le rayon en fond d'entaille dépasse un seuil critique. En dessous de ce seuil, une approche déterministe telle que celle développée par D. Leguillon³² devra s'appliquer.

Pour un ordre de la singularité faible (soit pour une ouverture d'entaille tendant vers un bord libre droit) et pour un faible module de Weibull (soit pour un matériau présentant un fort comportement statistique à la rupture), la relation $m\lambda_1^* < 2$ est vérifiée. Dans ce cas, il semble raisonnable de penser que l'approche statistique est légitime pour décrire la rupture

4.2 Méthodologie pour prédire la rupture d'une structure céramique telle que les SOFCs

Les singularités de structure d'une cellule SOFCs sont typiquement des entailles à 90° (cf. chap. II). Par ailleurs, les procédés de mise en forme des couches induisent forcément des rayons de raccordement en fond d'entaille. Dans ces conditions, l'approche statistique proposée dans cette étude semble bien appropriée pour évaluer la nocivité de telles singularités.

La méthodologie proposée repose sur un calcul par éléments finis, et exploite le rôle d'un volume exclu en cœur de la zone singulière sur les probabilités de Weibull. Le diagramme de la figure A1.20 synthétise les étapes de cette méthode.

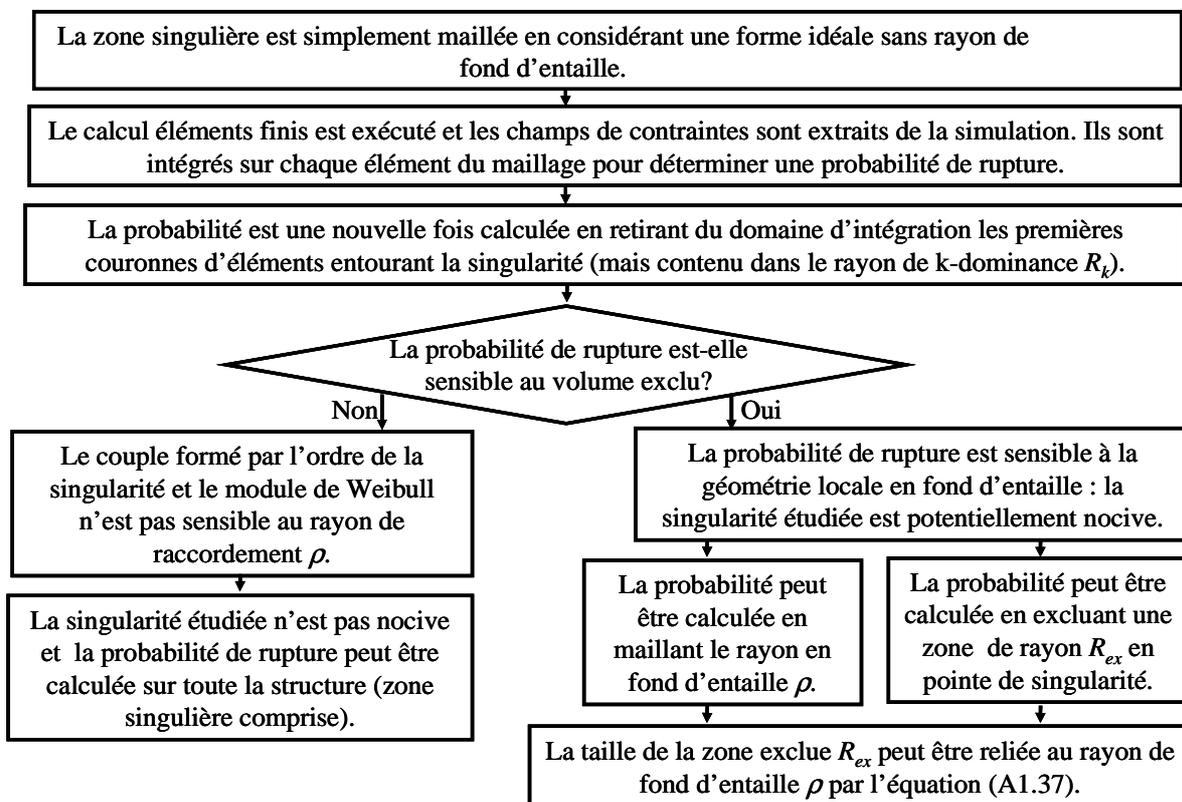


Figure A1.20 : Diagramme décrivant la méthodologie numérique pour étudier le risque d'amorçage de la rupture sur les défauts contenus dans la zone singulière.

4.3 L'approche de Batdorf appliquée aux singularités

Sous un mode de chargement symétrique (mode d'ouverture), il a été montré que la probabilité calculée à partir de l'approche de Batdorf se réduit à celle de Weibull pour des ouvertures d'entailles suffisamment faibles ($2\alpha < 120^\circ$: cf. fig. A1.17). Pour expliquer ce résultat, les probabilités de Weibull et Batdorf ont été de nouveau estimées en considérant

uniquement la zone singulière (soit le domaine tubulaire entourant la ligne singulière dont la coupe correspond à une surface circulaire de rayon $R_k \sim 0,2$ mm).

La figure A1.21 illustre les résultats obtenus pour des faibles angles d'ouverture d'entaille (*i.e.* $2\alpha=90^\circ$). Une comparaison entre les probabilités calculées dans le volume complet de l'éprouvette et celles déterminées uniquement dans le volume singulier est donnée en figure A1.22. Cette comparaison est fournie pour un chargement correspondant à un déplacement imposé de 0,039 mm. On observe que les probabilités de Weibull et celles calculées pour chaque critère de l'approche de Batdorf sont identiques (fig. A1.21). Les probabilités calculées sur la zone singulière sont par ailleurs égales à celles déterminées sur le volume complet de l'éprouvette (fig. A1.22). Ce dernier résultat montre que le risque de rupture de l'échantillon est entièrement localisé dans le volume singulier. Dans cette région, la contrainte principale σ_y – perpendiculaire à la bissectrice de l'entaille – est en traction à cause du mode de chargement symétrique. Qui plus est, cette contrainte est forcément grande devant la contrainte principale dans la direction x (cf. coordonnées fig. A1.4). Dans ces conditions, les probabilités calculées à partir de l'approche de Batdorf doivent nécessairement se réduire aux probabilités de Weibull.

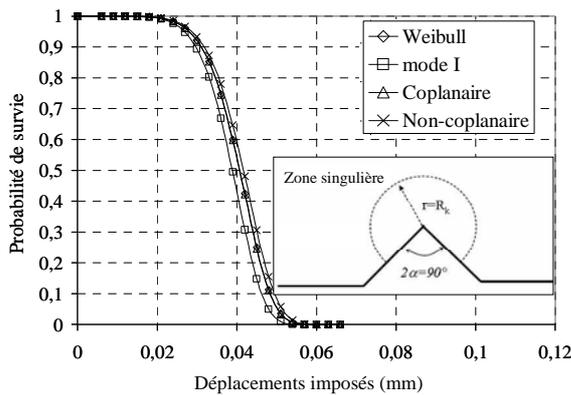


Figure A1.21 : Probabilité de survie calculée sur la zone singulière (de k-dominance : $R_k=0,2$ mm) et tracée en fonction du déplacement imposé ($2\alpha=90^\circ$ et $\rho=0,01$ mm).

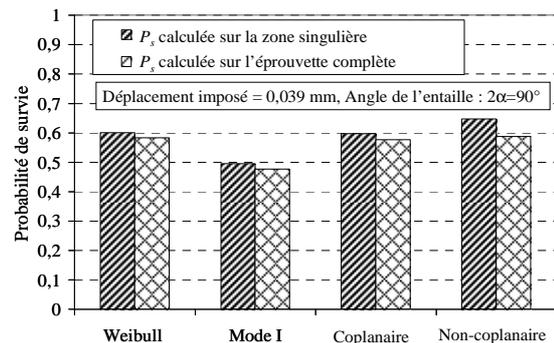


Figure A1.22 : Comparaison entre les probabilités de survies calculées sur toute l'éprouvette et celle déterminées sur la zone singulière ($2\alpha=90^\circ$, $\rho=0,01$ mm et dépl. imposé=0,039 mm).

Pour un angle d'ouverture de l'entaille $2\alpha=150^\circ$, les théories de Batdorf et Weibull conduisent à des prédictions sensiblement différentes (fig. A1.17c). L'évolution des probabilités de survie calculées uniquement sur le volume singulier est reportée en figure A1.23. Une comparaison entre la contribution de la zone singulière par rapport au volume de l'éprouvette est fournie en figure A1.24. On observe que les probabilités de Weibull sont similaires qu'elles soient calculées dans le volume singulier ou sur l'ensemble de l'échantillon. On note également que les prévisions obtenues par l'approche de Batdorf se réduisent à celles de Weibull sur le domaine singulier. En conséquence, pour les trois critères de l'approche de Batdorf, la région définie par une forte densité de probabilité de rupture

s'étend au-delà de la zone de k-dominance. Inversement, pour l'approche de Weibull, le risque reste uniquement localisé dans le volume singulier. Ces résultats démontrent que les différences survenant entre les prévisions de Weibull et Batdorf sont dues à la contribution de probabilités de rupture non négligeables calculées à l'extérieur de la zone singulière.

En conclusion, les critères de l'approche de Batdorf donnent les mêmes résultats que la théorie de Weibull pour un mode de chargement symétrique (mode 1) et pour des angles d'ouvertures suffisamment petits ($2\alpha < 120^\circ$). Pour ces conditions, les probabilités de survie peuvent être directement déterminées par l'approche de Weibull. Dans le cas contraire, les effets pris en compte par l'approche de Batdorf ne sont pas négligeables et doivent être évalués.

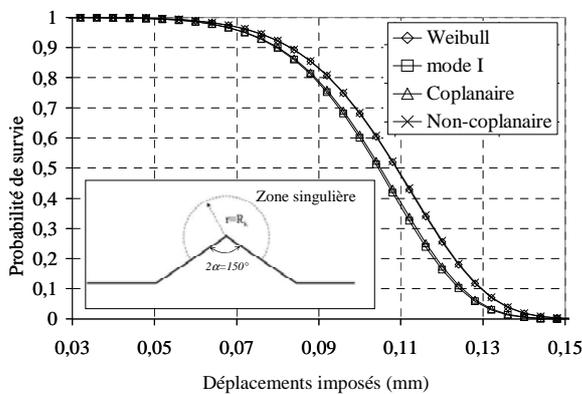


Figure A1.23 : Probabilité de survie calculée sur la zone singulière (de k-dominance : $R_k=0,2$ mm) et tracée en fonction du déplacement imposé ($2\alpha=150^\circ$).

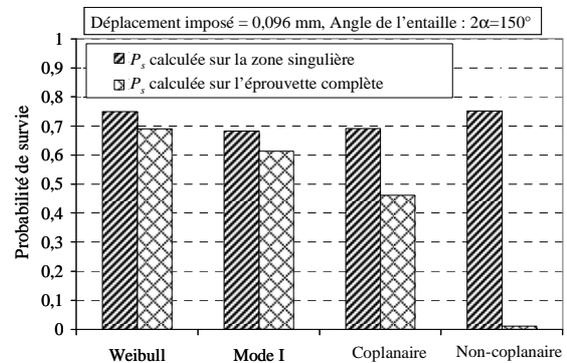


Figure A1.24 : Comparaison entre les probabilités de survies calculées sur toute l'éprouvette et celle déterminées sur la zone singulière ($2\alpha=150^\circ$ et dépl. imposé=0,096 mm).

5 Conclusion

Les limitations de l'approche statistique de la rupture appliquée à des entailles de formes idéales ont été établies. L'effet du rayon de raccordement en fond d'entaille a été introduit dans l'analyse afin de surmonter ces limitations. Les expressions analytiques du champ de contrainte en amont d'une entaille émoussée ont été introduites dans l'analyse de Weibull. Il a été ainsi démontré que pour un faible ordre de la singularité ($\lambda_1^* \rightarrow 0$ ou $2\alpha \rightarrow \pi$) et un faible module de Weibull, la probabilité de survie dépend uniquement du facteur d'intensité de contrainte généralisé (*i.e.* du chargement extérieur et de la géométrie de la structure). Dans le cas opposé, soit pour un fort module de Weibull et une faible ouverture d'entaille ($\lambda_1^* \rightarrow 1/2$ ou $2\alpha \rightarrow 0$), il a été montré que la probabilité P_s dépend d'un second paramètre lié à la géométrie locale en fond d'entaille (*i.e.* le rayon de fond d'entaille).

La relation mathématique entre P_s et le rayon de raccordement ρ a été établie et se trouve être en bon accord avec les tendances expérimentales. Il a été également montré que l'effet de ce rayon revient à exclure du domaine d'intégration un petit volume au cœur de la singularité. Le domaine d'application de cette approche statistique a été également discuté. On a pu ainsi établir que l'estimation statistique de la rupture d'une céramique ne s'applique pas lorsque les champs sont fortement divergents et que le rayon de fond d'entaille est inférieur à un seuil critique d'environ $10 \mu\text{m}$ (i.e. $\lambda_1^* \rightarrow 1/2$ ou $2\alpha \rightarrow 0$ avec $\rho < \rho_c \approx 10 \mu\text{m}$). Par ailleurs, il a été montré que cette grandeur correspond à des tailles de volumes exclus en pointe de singularité en dessous desquels on ne peut plus introduire les défauts de la céramique.

L'effet de l'approche de Batdorf a été également évalué. Il a été ainsi montré que pour une entaille sollicitée en mode I et dont l'angle est suffisamment aigu ($2\alpha < 120^\circ$), les critères classiques de l'approche de Batdorf donnent les mêmes résultats que l'approche de Weibull. Dans le cas inverse ($2\alpha > 120^\circ$), les probabilités calculées par la théorie de Batdorf peuvent sensiblement différer de celles déterminées par l'approche de Weibull.

Pour les structures céramiques tel que les SOFCs, une méthodologie numérique a été mise au point et a été utilisée pour estimer la nocivité des singularités des cellules à anode et électrolyte supports (cf. chap. IV). Sachant que les cellules SOFCs présentent des entailles aiguës à 90° , seule l'approche de Weibull a été retenue dans l'analyse du risque de rupture associée à ces singularités. Par ailleurs, il faut également souligner un manque de résultats expérimentaux pour pouvoir appliquer l'approche de Batdorf. Il serait à ce titre intéressant d'identifier sur les matériaux classiques des SOFCs, le critère de propagation des défauts de la céramique le plus approprié pour décrire au mieux la rupture probabiliste.



Références bibliographiques

- ¹ R. Damani, R. Gstrein, R. Danzer, *Critical notch-root radius effect in SENB-S fracture toughness testing*, J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, pp. 695-702.
- ² J. Kübler, ESIS TC6, *Round robin on fracture toughness of ceramics using the SEVNB method*, Vamas report No. 37, ESIS Document D2-99, sept. 1999.
- ³ D. Hertel, T. Fett, D. Munz, *Strength predictions for notched alumina specimens*, J. Eur. Ceram. Soc., 18, 1998, pp. 329-338.
- ⁴ A. Towse, K.D. Potter, M.R. Wisnom, R.D. Adams, *The sensitivity of a Weibull failure criterion to singularity strength and local geometry variations*, Int. J. Adhesion and Adhesive, 19, 1999, pp. 71-87.
- ⁵ L. Afferante, M. Ciavarella, E. Valenza, *Is Weibull's modulus really a material constant? Example case with interacting collinear cracks*, Int. J. of Solids and Structures, 43, 2006, pp. 5147-5157.
- ⁶ N.P. O'Dowd, Y. Lei, E.P. Busso, *Prediction of cleavage failure probabilities using the Weibull stress*, Engineering Fracture Mechanics, 67, 2000, pp. 87-100.
- ⁷ J. Lamon, *Statistical approaches to failure for ceramic reliability assessment*, J. Am. Ceram. Soc., 71(2), 1988, pp. 106-112.
- ⁸ A.G. Evans, *A general approach for the statistical analysis of multiaxial fracture*, J. Am. Ceram. Soc., 61(7-8), 1977, pp. 302-308.
- ⁹ Y. Matsuo, *A probabilistic analysis of the brittle fracture loci under bi-axial stress state*, Bulletin of JSME, 24(188), 1981, pp. 290-294.
- ¹⁰ J. Laurencin, G. Delette et M. Dupeux, *An estimation of ceramic fracture at singularities by a statistical approach*, J. Euro. Ceram. Soc., 28, 2008, pp. 1-13.
- ¹¹ W. Weibull, *A statistical distribution function of wide applicability*, J. Appl. Mech., 18(3), 1951, pp. 293-297.
- ¹² John B. Wachtman, *Mechanical properties of ceramics*, Ed. Wiley, New York, 1996, pp 89-115.
- ¹³ S.B. Batdorf, J.G. Crose, *A statistical theory for the fracture of brittle structures subjected to polyaxial stress states*, J. Appl. Mech., 41, 1974, pp. 459-465.
- ¹⁴ M.K. Kassir, G.C. Sih, *Three-dimensional stress distribution around an elliptical crack under arbitrary loadings*, J. Appl. Mech., 1966, 33[3], pp. 601-611.
- ¹⁵ T. Thiemeier and A. Brückner-Foit, H. Kölker, *Influence of the fracture criterion on the failure prediction of ceramics loaded in biaxial flexure*, J. of the Am. Soc., 74[1], 1991, pp. 48-52.
- ¹⁶ A. Brückner-Foit, T. Fett, K.-S. Schirmer, D. Munz, *Discrimination of multiaxiality criteria using brittle fracture loci*, J. Eur. Ceram. Soc., 16, 1996, pp. 1201-1207.
- ¹⁷ <http://www-cast3m.cea.fr/cast3m/index.jsp>
- ¹⁸ D. Leguillon, E. Sanchez-Palencia, *Computation of singular solutions in elliptic problems and elasticity*, J. Wiley (New York) and Masson (Paris), 1987.
- ¹⁹ M.L. Williams, *Stress singularities resulting from various boundary conditions in angular corners of plates in tension*, J. Appl. Mech., 19, 1952, pp. 526-528.
- ²⁰ Y. Lei, N.P. O'Dowd, E.P. Busso, G.A. Webster, *Weibull stress solutions for 2-D cracks in elastic and elastic-plastic materials*, Int. J. of Fracture, 89, 1998, pp. 245-268.
- ²¹ S. Filippi, P. Lazzarin, R. Tovo, *Developments of some explicit formulas useful to describe elastic stress fields ahead of notches in plates*, Int. J. of Solids and Structures, 39, 2002, pp. 4543-4565.
- ²² B. Atzori, P. Lazzarin, S. Filippi, *Cracks and notches: analogies and differences on the relevant stress distribution and practical consequences in fatigue limit predictions*, Int. J. of Fatigue, 23, 2001, pp. 355-362.

- ²³ A. Atkinson, A. Selçuk, *Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes*, Solid State Ionics, 134, 2000, pp. 59-66.
- ²⁴ A. Selçuk, A. Atkinson, *Strength and toughness of tape cast yttria stabilized zirconia*, J. Am. Soc., 83(8), 2000, pp. 2029-2035.
- ²⁵ M.F. Ashby, D.R.H. Jones, *Matériaux, Tome 2 : microstructure et mise en oeuvre*, Dunod, 1991, pp. 169-171.
- ²⁶ D. Picard, D. Leguillon, C. Putot, *A method to estimate the influence of the notch-root radius on the fracture toughness measurement of ceramics*, J. Eur. Ceram. Soc., 26, 2006, pp. 1421-1427.
- ²⁷ H. Fischer, A. Waindich, R. Telle, *Influence of preparation of ceramic SEVNB specimens on fracture toughness testing results*, Dentals Mater., 24, 2008, pp. 618-622.
- ²⁸ C. Vasconcelos Rocha, C. Albano da Costa, *Effect of notch-root radius on the fracture toughness of composite Si_3N_4 ceramics*, J. of Mater. Engineering and Performances, 15(5), 2006, 591-595.
- ²⁹ W.D. Kingery, H.K. Bowen, D.R. Uhlmann, *Introduction to ceramics*, Seconde édition, J. Wiley, 1976, pp. 783-785.
- ³⁰ T.L. Anderson, *Fracture Mechanics, fundamentals and applications*, Second edition, CRC Press, New York, 1995, pp 38-41.
- ³¹ A.A. Griffith, *The phenomena of rupture and flaw in solids*, Phil. Trans., Royal Soc., A 221, 1920, pp. 163-198.
- ³² D. Leguillon, *Strength or toughness? A criterion for crack onset at a notch*, Euro. J. of Mechanics A/solids, 21, 2002, pp. 61-72.

Annexe 2

Paramètres de référence utilisés pour les modèles électrochimique, thermique et mécanique

Tableau A2-1 : Principaux paramètres du module électrochimique.

<i>Paramètres électrochimiques</i>			
R_c	Résistance de contact électrique (ohm.cm ²)		De 0,2 à 0,1 ^[1]
i_0	Courant d'échange de la cellule (mA.cm ⁻²)		De 100 à 200 ^[2-6]
σ_i	Conductivité ionique de l'électrolyte (YSZ) (ohm ⁻¹ .cm ⁻¹)		0,035 (T=800°C) ^[7]
<i>Paramètres microstructuraux</i>			
ε	Porosité des électrodes		0,4
τ	Tortuosité des électrodes		4
$\langle r \rangle$	Rayon moyen des pores (µm)		1
<i>Paramètres cinétiques</i>			
k_0	Facteur d'orientation	Réaction de vapo-reformage	$2,10^{13}$ mol.bar ⁻² s ⁻¹ m ⁻² ^[8]
		Réaction de reformage à sec	$2,10^{13}$ mol.bar ⁻² s ⁻¹ m ⁻² ^[9]
		Réaction de gaz à l'eau	$2,10^8$ mol.bar ⁻² s ⁻¹ m ⁻³ ^[8]
E_a	Energie d'activation	Réaction de vapo-reformage	225 KJ/mol ^[8]
		Réaction de reformage à sec	225 KJ/mol ^[9]
		Réaction de gaz à l'eau	104 KJ/mol ^[8]

Tableau A2-2 : Principaux paramètres du module thermique.

	<i>Anode</i>	<i>Electrolyte</i>	<i>Cathode</i>	<i>Interconnecteur</i>
Conductivité λ (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)	6 ^[10]	3,8 ^[11]	11 ^[10]	25 ^[12]
Emissivité ε	0,4 ^[10]	-	0,4 ^[10]	0,7

Tableau A2-3 : Paramètres du module mécanique du calcul des contraintes.

	<i>Module de Young E</i> (GPa)	<i>Coefficient de Poisson</i> ν	<i>Coefficient d'expansion thermique</i> α (x 10 ⁻⁶ K ⁻¹)
<i>NiO-YSZ (Anode oxydée)</i>	112,3 ^[13,14]	0,284 ^[13,14]	12,5 ^(*)
<i>Ni-YSZ (Anode réduite)</i>	56,8 ^[13,14]	0,258 ^[13,14]	12,5 ^[15]
<i>YSZ (Electrolyte)</i>	190,0 ^[16]	0,308 ^[16]	10,8 ^[17,20]
<i>LSM (Cathode)</i>	35,0 ^[18]	0,36 ^[19]	11,7 ^[20]

(*) Supposé équivalent à Ni-YSZ

- ⁹ K. Girona, J. Laurencin, B. Morel, M. Petitjean, Y. Bultel, F. Lefebvre-Joud, *Solid oxide fuel cell operated under bio-gas: simulation and experimentation*, in: Proceedings of the Seventh European Solid Oxide Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2006, File No. B113.
- ¹⁰ J.M. Klein, Y. Bultel, S. Georges, M. Pons, *Modelling of a SOFC fuelled by methane: from direct internal reforming to gradual internal reforming*, Chem. Engineering Science, 62, 2007, pp. 1636-1649.
- ¹¹ Science and technology of zirconia, A.H. Heuer and L.W. Hobbs ed., *The Am. Ceramic Society*, Vol. 5, p. 655.
- ¹² D. Larrain, J. Van Herle, F. Maréchal, D. Favrat, *Generalized model of a planar SOFC repeat element for design optimization*, J. Power Sources, 131, 2004, pp. 304-312.
- ¹³ M. Radovic and E. Lara-Curzio, *Mechanical properties of tape cast nickel-based anode materials for solid oxide fuel cells before and after reduction in hydrogen*, Acta Materialia, 52, 2004, pp. 5747-5756.
- ¹⁴ M. Radovic and E. Lara-Curzio, *Elastic properties of nickel-based anodes for solid oxide fuel cells as a function of the fraction of reduced NiO*, J. Am. Ceram. Soc., 87(12), 2004, pp. 2242-2246.
- ¹⁵ F. Tietz, *Thermal expansion of SOFC materials*, Ionics, 5, 1999, pp. 129-139.
- ¹⁶ A. Atkinson and A. Selçuk, *Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes*, Solids State Ionics, 134, 2000, pp. 59-66.
- ¹⁷ S.T. Aruna, M. Muthuraman and K.C. Patil, *Synthesis and properties of Ni-YSZ cermet: anode material for solid oxide fuel cells*, Solids State Ionics, 111, 1998, pp. 45-51.
- ¹⁸ T. Nishikawa, D. Ogawa, S. Honda and H. Awaji, *Mechanical and electrical properties of porous lanthanum strontium manganite at operating temperature*, J. Soc. Mat. Sci. (Japan), 52(6), 2003, pp. 587-591.
- ¹⁹ G. Fehring, S. Janes, M. Wildersohn and R. Clasen, *Proton-conducting ceramics as electrode/electrolyte materials for SOFCs: preparation, mechanical and thermal-mechanical properties of thermal sprayed coatings, material combination and stacks*, J. Euro. Ceram. Soc., 24, 2004, pp. 705-715.
- ²⁰ A. Nakajo, C. Stiller, G. Härkegard and O. Bolland, *Modelling of thermal stresses and probability of survival of tubular SOFC*, J. of Power Sources, 158, 2006, pp. 287-294.
- ²¹ A. Atkinson and A. Selçuk, *Mechanical properties of ceramic materials for solid oxide fuel cells*. In Proceedings of the 5th International Symposium on SOFC (SOFC V), 97-18, 1997, pp. 671-680.
- ²² A. Selçuk and A. Atkinson, *Strength and toughness of tape-cast yttria stabilized zirconia*, J. Am. Ceram. Soc., 83(8), 2000, pp. 2029-2035.
- ²³ D. Sarantaridis and A. Atkinson, *Mechanical modeling of redox cycling damage in solid oxide fuel cells*, In the 7th European Fuel Cell Forum, Lucerne, Switzerland, 2006, paper P0728.
- ²⁴ G. Delette, J. Laurencin, M. Dupeux et J.B. Doyer, *Measurement of the fracture energy at the interface between porous cathode and electrolyte in planar solid oxide fuel cells*, Scripta Mater., 59/1, 2008, pp. 31-34.

Annexe 3

Mécanique des interfaces et calcul de la mixité modale

1 Rappels théoriques

1.1 Conventions et définition des coefficients de Dundurs

On considère une fissure qui s'est développée le long d'une interface séparant deux matériaux. Comme illustré en figure A3.1, la fissure est incluse dans un plan xOz du côté du demi-plan $x < 0$. Les points du plan xOy sont repérés soit par leurs coordonnées cartésiennes (x, y) soit par leur coordonnées cylindriques (r, θ) .

Il a été montré par J. Dundurs¹ que les solutions en élasticité plane pour un bi-matériau ne dépendent que de deux paramètres sans dimension. Si l'on adopte la convention de la figure A3.1, ces paramètres s'expriment par les deux équations suivantes :

$$\alpha = \frac{\mu_1(\kappa_2 + 1) - \mu_2(\kappa_1 + 1)}{\mu_1(\kappa_2 + 1) + \mu_2(\kappa_1 + 1)} \quad (\text{A3.1})$$

$$\beta = \frac{\mu_1(\kappa_2 - 1) - \mu_2(\kappa_1 - 1)}{\mu_1(\kappa_2 + 1) + \mu_2(\kappa_1 + 1)} \quad (\text{A3.2})$$

où $\kappa_i = 3 - 4\nu_i$ en déformations planes et $\kappa_i = (3 - \nu_i)/(1 + \nu_i)$ en contraintes planes (avec ν_i et μ_i correspondant respectivement au coefficient de Poisson et module de cisaillement du matériau i). α et β mesurent le contraste qui existe entre les coefficients élastiques des deux solides assemblés. Ils tendent vers une valeur nulle lorsqu'il n'y a pas de différence entre les matériaux, et changent de signe si on intervertit le matériau du haut avec celui du bas.

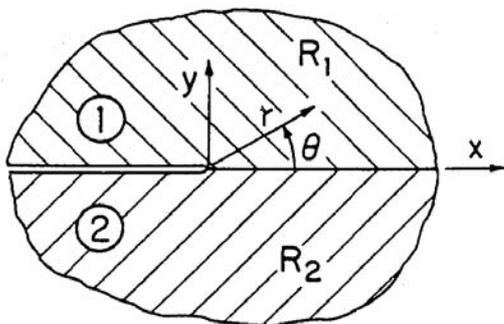


Figure A3.1 : Convention adoptée pour une fissure d'interface. L'indice 1 correspond au matériau du « haut » de l'assemblage ($y > 0$) tandis que l'indice 2 désigne le matériau du « bas » ($y < 0$).

1.2 Expression du champ des contraintes en pointe de fissure et définition de la mixité modale

En 1959, M.L. Williams² utilisa une approche par fonctions propres pour exprimer qualitativement le champ des contraintes en pointe de fissure interfaciale. La forme complète des champs fut établie ultérieurement grâce à l'utilisation des potentiels complexes³⁻⁷. On trouvera en référence⁸ la démonstration établissant le tenseur des contraintes σ_{ij} en pointe de fissure :

$$\sigma_{ij} = \text{Re}\{Kr^{1/2}r^{i\varepsilon}f_{ij}(\theta, \varepsilon)\} \quad (\text{A3.3})$$

où i représente le nombre imaginaire pur et f_{ij} correspond à des fonctions sans dimensions. Le terme ε est une constante du bi-matériau exprimée par la relation suivante :

$$\varepsilon = \frac{1}{2\pi} \ln\left(\frac{1-\beta}{1+\beta}\right) \quad (\text{A3.4})$$

A cause de la singularité matérielle, les modes I et II sont couplés : le facteur d'intensité de contrainte K est alors décrit par un nombre complexe égal à $K_I + iK_{II}$. Il a été introduit de telle sorte que les contraintes dans le plan de l'interface ($\theta=0^\circ$) s'expriment par :

$$(\sigma_{yy} + i\sigma_{xy})_{\theta=0^\circ} = \frac{Kr^{i\varepsilon}}{(2\pi r)^{1/2}} \quad (\text{A3.5})$$

Une décomposition de (A3.3) permet d'aboutir à :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{\sqrt{r}} \{ \text{Re}(K)A_{ij}^I(\theta, \varepsilon, r) + \text{Im}(K)A_{ij}^{II}(\theta, \varepsilon, r) \} \quad (\text{A3.6})$$

Le premier terme de ce développement est relatif au mode I. Le second se rapporte au mode II. Afin de définir la proportion de mode I par rapport au mode II, on peut introduire la grandeur ψ , appelée mixité modale, comme l'argument du nombre complexe K :

$$\psi = \arg(K) = \arctg \frac{K_{II}}{K_I} \quad (\text{A3.7})$$

Lorsque la fissure s'ouvre en mode I pur, alors l'imaginaire de K est nul : la mixité modale vaut zéro. Inversement, lorsque l'on se rapproche du mode II pur, alors K_I tend vers une valeur nulle et ψ vaut $\pi/2$. Le problème lié à cette définition de la mixité modale vient du fait que sa valeur dépend du choix des unités⁶. Pour surmonter cette difficulté, il a été proposé d'utiliser la mixité ψ^* issu d'une seconde décomposition de (A3.3)^{6,8,9} :

$$\psi^* = \arg(Kr^{i\varepsilon}) = \psi + \varepsilon \ln r \quad (\text{A3.8})$$

La valeur ψ^* dépend de la position r à la pointe de fissure. Cependant, elle est indépendante du choix des unités. Un second avantage de cette définition de la mixité modale est qu'elle présente une signification physique. En effet, en considérant l'équation (A3.5) et (A3.8), on aboutit à :

$$\psi_r^* = \operatorname{arctg} \left(\frac{\sigma_{yy}}{\sigma_{xy}} \right)_{r, \theta=0^\circ} \quad (\text{A3.9})$$

En d'autres termes, ψ_r^* représente la mixité modale locale qui s'exerce sur une facette interfaciale du ligament à la distance r de l'apex de la fissure. On notera que cette relation n'est valide que dans la zone de rayon R_K entourant la pointe de fissure, où l'expression des champs singuliers (A3.3) reste dominante sur les termes réguliers (soit pour $r \leq R_K$).

1.3 Expression du champ des déplacements en pointe de fissure et calcul du taux de restitution d'énergie G

Les déplacements relatifs des lèvres de la fissure (fig. A3.2) sont comme pour les contraintes exprimés dans le plan complexe¹⁰⁻¹² :

$$\Delta u_y + i\Delta u_x = \left\{ \frac{1}{\sqrt{1+4\varepsilon^2} \cosh(\pi\varepsilon)} \frac{4|K|}{E^*} \sqrt{\frac{2r}{\pi}} \right\} e^{i\{\psi + \varepsilon \ln r - \operatorname{arctg}(2\varepsilon)\}} \quad (\text{A3.10})$$

Le module de Young effectif E^* est donné par $\frac{2}{E^*} = \frac{1}{E_1} + \frac{1}{E_2}$ avec $\bar{E} = E$ en contraintes planes et $\bar{E} = E/(1-\nu^2)$ en déformation plane.

Une fissure piégée dans une interface se propage dans son propre plan. Le travail δw pour refermer la fissure sur une distance δa est alors égal au produit du taux de restitution d'énergie G par l'aire de la surface refermée (soit $B\delta a$, B étant l'épaisseur de l'éprouvette) :

$$G = \frac{\delta w}{B\delta a} \quad \text{avec} \quad \delta w = \frac{B}{2} \int_0^{\delta a} \left\{ \sigma_{yy}^{r=x, \theta=0} \times \Delta u_y^{r=\delta a-x, \theta=\pi} + \sigma_{xy}^{r=x, \theta=0} \times \Delta u_x^{r=\delta a-x, \theta=\pi} \right\} dx \quad (\text{A3.11})$$

En introduisant l'expression des déplacements (A3.10) et des contraintes (A3.5) dans l'équation précédente, on aboutit à :

$$G = (1 - \beta^2) \frac{|K|^2}{E^*} \quad (\text{A3.12})$$

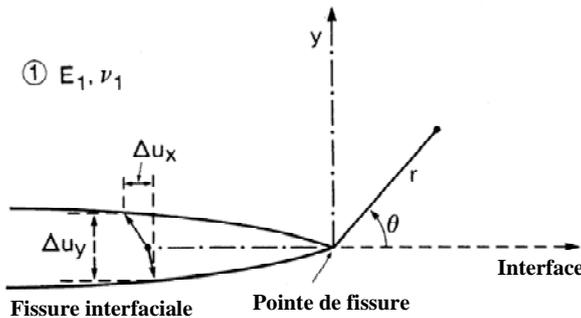


Figure A3.2 : Déplacements relatifs des lèvres de la fissure.

2 Calcul de la mixité modale

2.1 Présentation de la méthode « semi-énergétique »

La méthode « semi-énergétique » a été initialement proposée par P.P.L. Matos et *al.*¹¹. Elle est basée sur une analyse des déplacements relatifs des lèvres de la fissure. On notera dans la suite de cette annexe le module et l'argument du nombre complexe $\Delta u_y + i\Delta u_x$ respectivement par $|\Delta u|$ et Φ . En considérant l'équation (A3.10), on aboutit immédiatement aux deux égalités suivantes :

$$\psi = \Phi - \varepsilon \ln r + \operatorname{arctg}(2\varepsilon) \quad (\text{A3.13})$$

$$|K| = \frac{|\Delta u|}{A\sqrt{r}} \quad \text{avec} \quad A = \frac{1}{\sqrt{1+4\varepsilon^2} \cosh(\pi\varepsilon)} \frac{4}{E^*} \sqrt{\frac{2r}{\pi}} \quad (\text{A3.14})$$

Le champ des déplacements calculé par la Méthode des Eléments Finis (MEF) permet de déterminer, au point considéré, le déplacement relatif des lèvres supérieures et inférieures de la fissure, soit $|\Delta u|$ et Φ . Il devient alors possible d'évaluer le module et la phase de K grâce aux équations (A3.13) et (A3.14). La partie réelle K_I et imaginaire K_{II} du facteur d'intensité de contrainte sont égales respectivement à $|K| \cos \psi$ et $|K| \sin \psi$.

Le problème lié à cette méthode en déplacement, est de savoir à quelle distance r de la pointe de fissure elle doit être appliquée (on rappelle que r est pris sur les lèvres « ouvertes » de la fissure, le long du demi-axe $x < 0$). Si l'on se rapproche trop de la singularité, le champ réel qui tend vers l'infini, est mal décrit par le champ des déplacements calculé numériquement. Inversement, plus on s'éloigne de la singularité, moins les équations (A3.13) et (A3.14) sont valides. Il existe donc une distance critique, d_c , où la justesse du calcul est optimale.

Le calcul numérique du taux de restitution G par la méthode de la perturbation¹³ implémenté dans Cast3M donne d'excellents résultats. Une détermination fiable du module de K donc est facilement obtenue en appliquant l'équation (A3.12). La distance critique d_c correspond alors à l'intersection de la courbe représentant le module de K déterminé par la méthode en déplacement en fonction de r et la droite représentant le module de K calculé à partir de G (fig. A3.3). On obtient au final une bonne estimation du facteur d'intensité de contrainte complexe à la distance critique d_c .

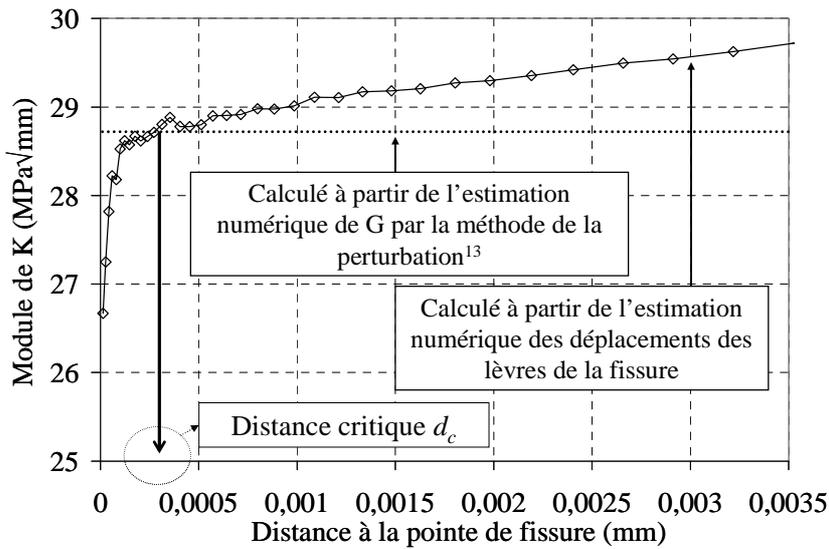


Figure A3.3 : Illustration de l'estimation de la distance critique d_c . Ce graphe a été tracé à partir des résultats de la simulation du test de flexion 4 points de l'éprouvette présentant une cathode imprégnée par la colle (longueur de fissure = 5 mm, cf. § 4 chap. II).

2.2 Validation de la méthode « semi-énergétique »

Afin de valider la méthode présentée au paragraphe précédent, une éprouvette bi-matériau de type DCB (pour *Double Cantilever Beam*) a été simulée. La figure A3.4 donne les caractéristiques dimensionnelles de l'éprouvette et fournit les valeurs des coefficients d'élasticité des matériaux fictifs du haut et bas de l'assemblage. La simulation du test a été effectuée en déformation plane pour un chargement P de 10 MPa (appliqué sur une distance de 2 mm).

Les facteurs d'intensité de contrainte K_I et K_{II} ont été calculés par la méthode « semi-énergétique » puis comparés aux résultats de la méthode de l'intégrale H proposée par P.E.W. Labossière et M.L. Dunn¹⁴ d'une part et de celle développée par C.F. Shih et R.J. Asaro¹⁵ d'autre part. Le tableau A3-1 synthétise les résultats obtenus. Une excellente adéquation entre les valeurs des facteurs d'intensité de contrainte a été obtenue pour les trois méthodes envisagées.

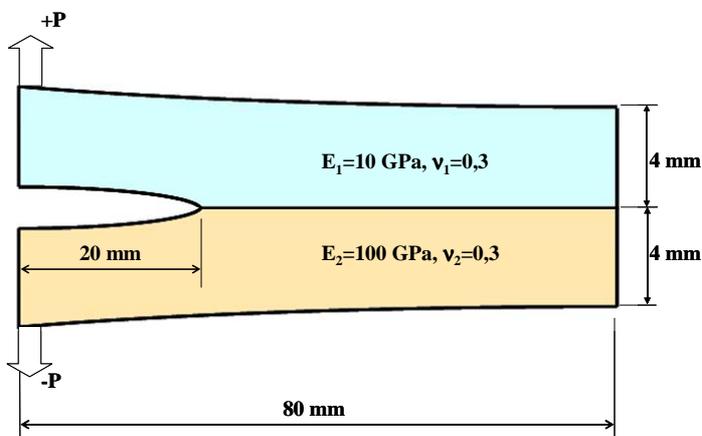


Figure A3.4 : Caractéristiques dimensionnelles et matérielles de l'éprouvette DCB simulée.

Tableau A3-1 : Facteurs d'intensité de contrainte complexe

	<i>Facteur d'intensité de contrainte K</i> (MPa.mm ^{1/2-iε})
<i>Méthode « semi énergétique » (cast3M)</i>	171,7-i.77,5
<i>Méthode de C.F. Shih (Abaqus) (*)</i>	172,5-i.78,1
<i>Méthode de l'intégrale H (Modulef) (**)</i>	171,5-i.76,1

(*) Calcul effectué par D. Daudon (Laboratoire Sols, Solides, Structures, ENSHMG, Grenoble)

(**) Calcul effectué par D. Leguillon (Laboratoire de Modélisation Mécanique, Université Pierre et Marie Curie, Paris)



Références bibliographiques

- ¹ J. Dundurs, *Edge-bonded dissimilar orthogonal elastic wedges*, J. Appl. Mech., 36, 1969, pp. 650-652.
- ² M.L. Williams, *The stresses around a fault or crack in dissimilar media*, Bulletin of the seismological society of America, 49, 1959, pp. 199-204.
- ³ F. Erdogan, *Stress distribution in a nonhomogeneous elastic plane with cracks*, J. of applied mechanics, 30, 1963, pp 232-236.
- ⁴ J.R. Rice, G.C. Sih, *Plane problems of cracks in dissimilar media*, J. of applied mechanics, 32, 1965, pp.418-423.
- ⁵ J.W. Hutchinson, M.E. Mear, J.R. Rice, *Crack paralleling an interface between dissimilar materials*, Journal of applied mechanics, 54, 1987, pp. 828-832.
- ⁶ J.R. Rice, *Elastic fracture mechanics concepts for interfacial cracks*, J. of applied mechanics, 55, 1988, pp. 98-103.
- ⁷ J.R. Rice, Z. Suo, J.S. Wang, “*Mechanics and thermodynamics of brittle interfacial failure in bimaterial systems*”, In “Metal-Ceramic Interfaces” (M. Rühle, A.G. Evans, M.F. Ashby and J.P. Hirth, eds) Pergamon Press, 1990, New York, pp.161-179.
- ⁸ J. Laurencin, *Amorçage et propagation d'une fissure à l'interface d'un bi-matériau*, Mémoire CNAM Grenoble, France (2002).
- ⁹ D. Leguillon, J. Laurencin, M. Dupeux, *Failure initiation in an epoxy joint between two steel plates*, Euro. J. Mech. A/Solids, 22, 2003, pp. 509-524.
- ¹⁰ J.W. Hutchinson, Z. Suo, *Mixed mode cracking in layered materials*, Advances in applied mechanics, 29, 1992, pp. 63-191.
- ¹¹ P.P.L. Matos, R.M. Mc-Meeking, P.G. Charalambides, M.D. Drory, *A method for calculating stress intensities in bimaterial fracture*, International J. of fracture, 40, 1989, pp. 235-254.
- ¹² C.F. Shih, *Cracks on bimaterial interfaces: elasticity and plasticity aspects*, Materials science and engineering, A143, 1990, pp. 77-90.
- ¹³ D.M. Parks, *a stiffness derivative finite element technique for determination of crack tip stress intensity factor*, International J. Fracture, 10, 1974, pp. 487-502.
- ¹⁴ P.E.W. Labossiere, M.L. Dunn, *Stress intensities at interface corners in anisotropic bimaterials*, Engineering Fracture Mechanics, 62, 1999, pp. 555-575.
- ¹⁵ C.F. Shih, R.J. Asaro, *Elastic-Plastic analysis of cracks on bimaterial interfaces : Part I – Small scale yielding*, J. of Applied Mechanics, 55, 1988, pp. 299-316.

Annexe 4

Relations entre le tenseur des contraintes locales et celui des contraintes principales

On note \vec{T} le vecteur contrainte tel que $\vec{T} = [\sigma] \vec{n}$. Dans la base B des axes principaux, le vecteur \vec{T} s'exprime par (fig. A4.1) :

$$\vec{T}_B = [\sigma_B] \vec{n}_B \quad \text{soit} \quad \begin{bmatrix} T_1 \\ T_2 \\ T_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_1 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_2 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_3 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A4.1})$$

La base B' correspond à celle du repère local de la fissure :

$$\vec{T}_{B'} = [\sigma_{B'}] \vec{n}_{B'} \quad \text{soit} \quad \begin{bmatrix} T_r \\ T_\varphi \\ T_\theta \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\varphi} & \sigma_{r\omega} \\ \sigma_{\varphi r} & \sigma_{\varphi\varphi} & \sigma_{\varphi\omega} \\ \sigma_{\omega r} & \sigma_{\omega\varphi} & \sigma_{\omega\omega} \end{bmatrix} \begin{bmatrix} n_1 \\ n_2 \\ n_3 \end{bmatrix} \quad (\text{A4.2})$$

On cherche la relation $[R]$ entre les contraintes principales et celles qui agissent sur le plan de la fissure soit $(\sigma_{rr} \ \sigma_{r\varphi} \ \sigma_{r\omega})$. La méthodologie est la suivante :

- 1) Calcul de la matrice de changement de base tel que $\vec{T}_B = [S] \vec{T}_{B'}$
- 2) Calcul du tenseur des contraintes dans le repère local soit $[\sigma_{B'}] = [S^{-1}] [\sigma_B] [S]$
- 3) Identification de la relation $[R]$ entre les contraintes principales et les contraintes locales appliquées sur le plan de la fissure $(\sigma_{rr} \ \sigma_{r\varphi} \ \sigma_{r\omega})$.

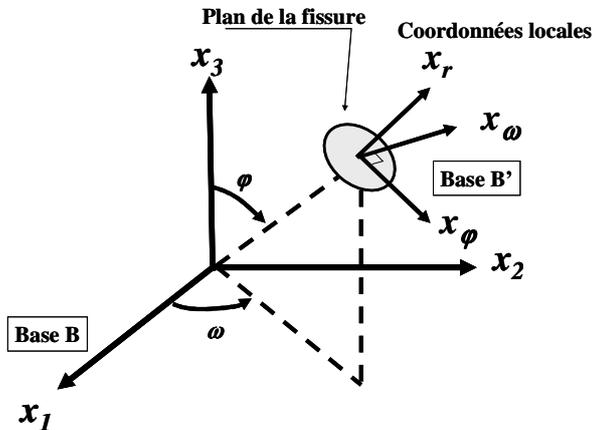


Figure A4.1 : Relation entre les coordonnées des axes principaux $(x_1 \ x_2 \ x_3)$ et celles du repère local du défaut $(x_r \ x_\varphi \ x_\omega)$.

Les vecteurs de la base B' du repère local exprimés dans le repère des axes principaux sont les suivants :

$$\begin{aligned} \vec{x}_r = \begin{vmatrix} \sin \varphi \cos \omega \\ \sin \varphi \sin \omega \\ \cos \varphi \end{vmatrix} \quad \vec{x}_\varphi = \begin{vmatrix} \cos \varphi \cos \omega \\ \cos \varphi \sin \omega \\ -\sin \varphi \end{vmatrix} \quad \vec{x}_\omega = \begin{vmatrix} -\sin \omega \\ \cos \omega \\ 0 \end{vmatrix} \\ d'où \quad [S] = \begin{bmatrix} \sin \varphi \cos \omega & \cos \varphi \cos \omega & -\sin \omega \\ \sin \varphi \sin \omega & \cos \varphi \sin \omega & \cos \omega \\ \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (A4.3)$$

Les vecteurs de la base B exprimés dans le repère local de la fissure permettent d'exprimer la matrice de changement de base $[S^{-1}]$:

$$\begin{aligned} \vec{x}_1 = \begin{vmatrix} \sin \varphi \cos \omega \\ \cos \varphi \cos \omega \\ -\sin \varphi \end{vmatrix} \quad \vec{x}_2 = \begin{vmatrix} \sin \varphi \sin \omega \\ \cos \varphi \sin \omega \\ \cos \omega \end{vmatrix} \quad \vec{x}_3 = \begin{vmatrix} \cos \varphi \\ -\sin \varphi \\ 0 \end{vmatrix} \\ d'où \quad [S^{-1}] = \begin{bmatrix} \sin \varphi \cos \omega & \sin \varphi \sin \omega & \cos \varphi \\ \cos \varphi \cos \omega & \cos \varphi \sin \omega & -\sin \varphi \\ -\sin \varphi & \cos \omega & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (A4.4)$$

A partir des équations (A4.3) et (A4.4), on peut calculer le tenseur des contraintes dans le repère local :

$$\begin{aligned} [\sigma_{B'}] = [S^{-1}] [\sigma_B] [S] \quad \text{soit :} \\ \begin{bmatrix} \sigma_{rr} & \sigma_{r\varphi} & \sigma_{r\omega} \\ \sigma_{\varphi r} & \sigma_{\varphi\varphi} & \sigma_{\varphi\omega} \\ \sigma_{\omega r} & \sigma_{\omega\varphi} & \sigma_{\omega\omega} \end{bmatrix} = \\ \begin{bmatrix} \sigma_1 \sin \varphi \cos \omega & \sigma_2 \sin \varphi \sin \omega & \sigma_3 \cos \varphi \\ \sigma_1 \cos \varphi \cos \omega & \sigma_2 \cos \varphi \sin \omega & -\sigma_3 \sin \varphi \\ -\sigma_1 \sin \varphi & \sigma_2 \cos \omega & 0 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \sin \varphi \cos \omega & \cos \varphi \cos \omega & -\sin \omega \\ \sin \varphi \sin \omega & \cos \varphi \sin \omega & \cos \omega \\ \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \end{bmatrix} \end{aligned} \quad (A4.5)$$

A partir de l'équation précédente, on en déduit la relation entre les contraintes locales agissant sur le défaut et les contraintes principales :

$$\begin{bmatrix} \sigma_{rr} \\ \sigma_{r\varphi} \\ \sigma_{r\omega} \end{bmatrix} = [R] \begin{bmatrix} \sigma_1 \\ \sigma_2 \\ \sigma_3 \end{bmatrix} \quad \text{avec} \quad [R] = \begin{bmatrix} \sin^2 \varphi \cos^2 \omega & \sin^2 \varphi \sin^2 \omega & \cos^2 \varphi \\ \sin \varphi \cos \varphi \cos^2 \omega & \sin \varphi \cos \varphi \sin^2 \omega & -\sin \varphi \cos \varphi \\ -\sin \omega \cos \omega \sin \varphi & \sin \varphi \sin \omega \cos \omega & 0 \end{bmatrix} \quad (A4.6)$$

Annexe 5

Relation entre le rayon de raccordement en fond d'entaille et les probabilités de survie pour $m\lambda_1^* > 2$

Par souci de simplification de l'écriture, seulement la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ est prise en compte dans cette analyse :

$$\sigma_{\theta\theta} = k_1 r^{\lambda_1 - 1} \left\{ f_{\theta\theta}(\lambda_1, \theta) + \frac{q}{4(q-1)} \left(\frac{r}{r_0} \right)^{\mu_1 - \lambda_1} g_{\theta\theta}(\mu_1, \lambda_1, \theta) \right\} \quad (\text{A5.1})$$

avec $q = (2\pi - 2\alpha)/\pi$ et $r_0 = (\rho(q-1))/q$. La composante précédente du tenseur des contraintes a été introduite dans la distribution de Weibull. La calcul de la probabilité de survie s'exprime alors au travers d'une intégrale J définie par :

$$P_s = \exp\left(-\frac{J}{\sigma_0^m V_0}\right) \quad (\text{A5.2})$$

$$\text{avec } J = B \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} \int_{r=r_0}^{r=R_k} k_1^m f_{\theta\theta}^m(\lambda_1, \theta) \left\{ r^{\lambda_1 - 1} + \frac{q}{4(q-1)} \frac{r^{\mu_1 - 1} g_{\theta\theta}(\mu_1, \lambda_1, \theta)}{r_0^{\mu_1 - \lambda_1} f_{\theta\theta}(\lambda_1, \theta)} \right\}^m r dr d\theta$$

où B représente l'épaisseur de l'éprouvette. La fonction doit être développée avant intégration. Avec la relation $(a+b)^m = \sum_{p=0}^{p=m} \frac{m!}{p!(m-p)!} a^p b^{m-p}$, on obtient :

$$J = B \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} \int_{r=r_0}^{r=R_k} k_1^m f_{\theta\theta}^m \left\{ \sum_{p=0}^{p=m} \frac{m!}{p!(m-p)!} \left(\frac{q}{4(q-1)} \frac{g_{\theta\theta}}{f_{\theta\theta}} \right)^{m-p} \frac{r^{p(\lambda_1 - 1) + (m-p)(\mu_1 - 1) + 1}}{r_0^{(m-p)(\mu_1 - \lambda_1)}} \right\} dr d\theta \quad (\text{A5.3})$$

Pour des rayons de raccordement ρ petits devant la profondeur de l'entaille, la condition $R_k \gg r_0$ est toujours vérifiée. On suppose également vraie la relation suivante : $p(\lambda_1 - 1) + (m-p)(\mu_1 - 1) + 2 < 0$. Cette condition est remplie quelle que soit la valeur de p si $m(\lambda_1 - 1) < -2$ (soit $m\lambda_1^* > 2$). Dans ces conditions, l'intégration de J donne :

$$J = B k_1^m r_0^{m(\lambda_1 - 1) + 2} I_\theta$$

$$\text{avec } I_\theta = \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} f_{\theta\theta}^m \sum_{p=0}^{p=m} \frac{m!}{p!(m-p)!} \left(\frac{q}{4(q-1)} \frac{g_{\theta\theta}}{f_{\theta\theta}} \right)^{m-p} \frac{-1}{p(\lambda_1 - 1) + (m-p)(\mu_1 - 1) + 2} d\theta \quad (\text{A5.4})$$

Sachant que $r_0 = (\rho(q-1))/q$, la probabilité de survie s'exprime finalement par :

$$P_s = \exp\left(-\frac{Bk_1^m \rho^{m(\lambda_1-1)+2} \Omega_\theta}{\sigma_0^m V_0}\right) \quad (\text{A5.5})$$

Le terme Ω_θ dépend du module de Weibull m , de l'angle d'ouverture de l'entaille α et des exposants de contrainte λ_1 et μ_1 :

$$\Omega_\theta = \left(\frac{q-1}{q}\right)^{m(\lambda_1-1)+2} I_\theta$$

$$\text{avec } I_\theta = \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} f_{\theta\theta}^m \sum_{p=0}^{p=m} \frac{m!}{p!(m-p)!} \left(\frac{q}{4(q-1)} \frac{g_{\theta\theta}}{f_{\theta\theta}}\right)^{m-p} \frac{-1}{p(\lambda_1-1) + (m-p)(\mu_1-1) + 2} d\theta \quad (\text{A5.6})$$

La démonstration ci-dessus suppose que seule la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ agit sur la rupture. Cependant, il est important de noter que cette hypothèse ne change pas la relation entre P_s et ρ . La prise en compte des autres composantes du tenseur des contraintes dans l'expression de la contrainte principale n'affecte que l'expression de Ω_θ .

La relation (A5.5) peut se réécrire en utilisant une ténacité caractéristique k_0 . Cette ténacité signifie simplement que 37 % des échantillons survivent lorsque $k_I = k_0$. En considérant, l'ordre de la singularité sur les contraintes $\lambda_1^* (= 1 - \lambda_1)$, on obtient :

$$\ln P_s = -\left[\frac{k_1}{k_0(\rho)}\right]^m \quad \text{avec} \quad k_0(\rho) = \sigma_0 \left[\frac{V_0}{B\Omega_\theta}\right]^{\frac{1}{m}} \rho^{\frac{m\lambda_1^*-2}{m}} \quad (\text{A5.7})$$

Cette dernière relation se réduit à celle établie par N.P. O'Dowd *et al.** pour des fissures ($\lambda_1^* = 1/2$).

* N.P. O'Dowd, Y. Lei, E.P. Busso, *Prediction of cleavage failure probabilities using the Weibull stress*, Engineering Fracture Mechanics, 67, 2000, pp. 87-100.



Annexe 6

Relation entre le rayon exclu R_{ex} et les probabilités de survie pour $m\lambda_1^* > 2$

Par souci de simplification de l'écriture, seulement la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ est prise en compte dans cette analyse :

$$\sigma_{\theta\theta} = k_1 r^{-\lambda_1^*} f_{\theta\theta}(\theta) \quad (\text{A6.1})$$

Cette contrainte est introduite dans l'expression des probabilités de Weibull. Le domaine d'intégration est restreint à une région annulaire entourant la singularité définie par $R_{ex} < r < R_k$:

$$P_s = \exp\left(-\frac{J}{\sigma_0^m V_0}\right) \quad (\text{A6.2})$$

$$\text{avec } J = B \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} \int_{r=R_{ex}}^{r=R_k} k_1^m r^{-m\lambda_1^*} f_{\theta\theta}^m(\theta) r dr d\theta$$

Si la zone exclue est petite devant la zone de k-dominance ($R_{ex} \ll R_k$) et si $m\lambda_1^* > 2$, alors J peut être intégrée :

$$J = B k_1^m R_{ex}^{-m\lambda_1^*+2} \Lambda_\theta \quad \text{avec} \quad \Lambda_\theta = \int_{\theta=-(\pi-\alpha)}^{\theta=+(\pi-\alpha)} \frac{-f_{\theta\theta}^m(\theta)}{-m\lambda_1^*+2} d\theta \quad (\text{A6.3})$$

Le terme Λ_θ dépend du module de Weibull m , de l'ouverture d'entaille α et de l'ordre de la singularité sur les contraintes λ_1^* . La probabilité de survie s'exprime finalement par :

$$P_s = \exp\left(-\frac{B k_1^m R_{ex}^{-m\lambda_1^*+2} \Lambda_\theta}{\sigma_0^m V_0}\right) \quad (\text{A6.4})$$

Seule l'expression de la contrainte circonférentielle $\sigma_{\theta\theta}$ a été prise en compte dans cette démonstration. Pour une solution plus exacte, l'expression des trois contraintes principales aurait du être introduite dans le calcul de la probabilité. Néanmoins, cette correction n'affecte que le terme $\Lambda_\theta(m, \alpha, \lambda_1^*)$.

Comme effectué en annexe 5, La probabilité de survie (A6.4) peut être réécrite en fonction d'une ténacité caractéristique k_0' :

$$\ln P_s = - \left[\frac{k_1}{k_0'(R_{ex})} \right]^m \quad \text{avec} \quad k_0'(R_{ex}) = \sigma_0 \left[\frac{V_0}{B\Lambda_\theta} \right]^{\frac{1}{m}} R_{ex}^{\frac{m\lambda_1^*-2}{m}} \quad (\text{A6.5})$$

Cette ténacité signifie que 37 % des échantillons survivent lorsque $k_l = k_0'$.

~~~~~

## Annexe 7

### Etude préliminaire portant sur la ré-oxydation électrochimique d'un cermet Ni-YSZ

Cette étude préliminaire a porté sur la dégradation d'une cellule lorsque que le nickel contenu dans le cermet est ré-oxydé par les ions oxygène traversant l'électrolyte. Ce cas survient lorsque la quantité d'hydrogène disponible est beaucoup moins importante que la consommation de combustible nécessaire à la puissance électrique demandée. L'évolution de la dégradation a été suivie par spectroscopie d'impédance. Outre l'étude de l'endommagement des cellules, un des objectifs de ce travail a été de montrer la pertinence de cette technique d'analyse pour relier la dégradation aux paramètres électrochimiques de la cellule.

#### 1 Protocole expérimental

##### 1.1 La cellule testée

Le test a été conduit en utilisant une cellule à anode support réalisée avec les matériaux classiques des SOFCs. Les électrodes sont constituées par une couche fonctionnelle de 10  $\mu\text{m}$  et une couche collectrice de courant. La cathode en manganite de lanthane dopée strontium (LSM) présente une épaisseur totale  $\sim 40 \mu\text{m}$ . Le substrat anodique est un cermet à base de nickel et zircone yttrée à 8% molaire (8YSZ) présentant une épaisseur totale de 1,5 mm. L'électrolyte est une couche mince de 10  $\mu\text{m}$  en 8YSZ dense (fig. A7.1). La surface active de la cellule est de 12,5  $\text{cm}^2$ .

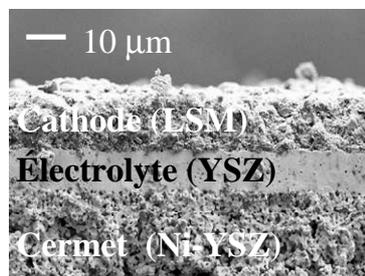


Figure A7.1 : Fractographie observée au MEB (électrons secondaires) d'une cellule représentative de la cellule testée.

##### 1.2 Méthodologie suivie pour la ré-oxydation cyclique de la cellule

La dégradation de la cellule a été obtenue en imposant plusieurs cycles d'oxydoréduction du cermet. Chaque oxydation a été exécutée en coupant l'alimentation en hydrogène et en

imposant un courant ionique au travers de l'électrolyte. De cette manière, on oxyde une couche de cermet se développant depuis l'interface avec l'électrolyte selon la demi-réaction électrochimique suivante :



Le protocole décrit ci-dessous a été répété 9 fois avec une température du four maintenue constante à 800°C :

- (i) Balayage sous hydrogène humidifié à 3% ( $n_{h_2} = 219 \text{ ml.min}^{-1}$  à 20°C).
- (ii) Balayage de 10 min sous Argon hydrogéné ( $n_{Ar} = 45 \text{ ml.min}^{-1}$  et  $n_{h_2} = 5 \text{ ml.min}^{-1}$  à 20°C).
- (iii) Arrêt des gaz en imposant un courant de  $80 \text{ mA.cm}^{-2}$  pendant un temps  $\Delta t$ .
- (iv) Reprise du point (i).

La durée  $\Delta t$  du palier d'oxydation a été contrôlée de telle sorte que l'épaisseur de cermet oxydée reste petite devant l'épaisseur totale de la couche anodique. On trouvera dans le tableau A7-1 un récapitulatif des durées et hauteurs de cermet oxydées. Ces hauteurs  $h$  ont été estimées par l'équation (A7.2) établie en supposant une oxydation à cœur des grains métalliques de Ni :

$$h = \frac{\Delta m}{0,4 \times (1 - \varepsilon) S_{cell} d_{Ni}} \quad \text{avec } \Delta m = \frac{I}{2F} \Delta t M_{Ni} \quad (A7.2)$$

Où  $M_{Ni}$  est la masse molaire du Nickel,  $d_{Ni}$  sa densité,  $\varepsilon$  la porosité du cermet (prise à 20% pour la couche fonctionnelle et 40% pour la couche collectrice). On notera que le calcul précédent suppose que le cermet contient 40% en volume de Nickel.

Tableau A7-1 : durée  $\Delta t$  des paliers d'oxydation et pourcentage de l'épaisseur du cermet anodique oxydé ( $100 \times h/h_{anode}$ ).

| Numéro du cycle                                    | 1  | 2  | 3  | 4  | 5  | 6  | 7  | 8  | 9  |
|----------------------------------------------------|----|----|----|----|----|----|----|----|----|
| Durée d'oxydation<br>$\Delta t$ (min)              | 20 | 20 | 20 | 27 | 37 | 58 | 30 | 36 | 33 |
| Pourcentage de<br>l'épaisseur<br>d'anode oxydé (%) | 8  | 8  | 8  | 11 | 15 | 23 | 12 | 14 | 13 |

### 1.3 Suivi et caractérisation de la dégradation

La tension de la cellule a été enregistrée au cours de l'essai. Des diagrammes d'impédance ont été mesurés sous hydrogène entre chaque palier d'oxydation. Ces diagrammes ont été obtenus à courant nul en imposant une variation de courant  $\Delta i = 9,6 \text{ mA.cm}^{-2}$  sur une plage de

fréquence variant de 0,01 Hz à 10kHz. L'endommagement *post-mortem* de la cellule a été ensuite caractérisé au MEB.

## 2 Résultats

### 2.1 Evolution de la tension de cellule au cours de l'essai

La figure A7.2 montre l'évolution typique de la tension de cellule lors d'un cycle d'oxydoréduction. La tension chute dès que l'on impose un courant au travers de la cellule. Dans un premier temps, les traces résiduelles de combustible sont consommées. On note ensuite sur la courbe une rupture de pente à ~0,65Volts. Cette valeur correspond à la tension théorique du couple électrochimique Ni/Air à 800°C :

$$E_{i=0}^{Ni+1/2O_2 \leftrightarrow NiO} = \frac{RT}{4F} \ln \frac{P_{O_2}^{air}}{P_{O_2}^{combustible}} \quad (A7.3)$$

où  $P_{O_2}^{combustible}$  est la pression partielle d'oxygène à l'anode calculée en utilisant l'équation (5.2).

A partir du seuil de 0,65Volts, le nickel sert de combustible et se transforme en oxyde. On note que la tension chute continuellement sans atteindre de palier malgré un courant imposé constant. En effet, la croissance de la couche isolante en oxyde de nickel augmente la résistance ohmique de la cellule. La différence de potentiel mesurée sous hydrogène à courant nul (*i.e.* tension à l'abandon de la pile) est égale à ~1,08Volts et correspond à la tension théorique du couple H<sub>2</sub>/air à 800°C. Cette tension à l'abandon de la cellule n'a jamais été perdue au cours de l'essai. Ce résultat signifie que l'électrolyte est resté étanche au gaz et qu'il n'a donc pas été fissuré au cours des cycles.

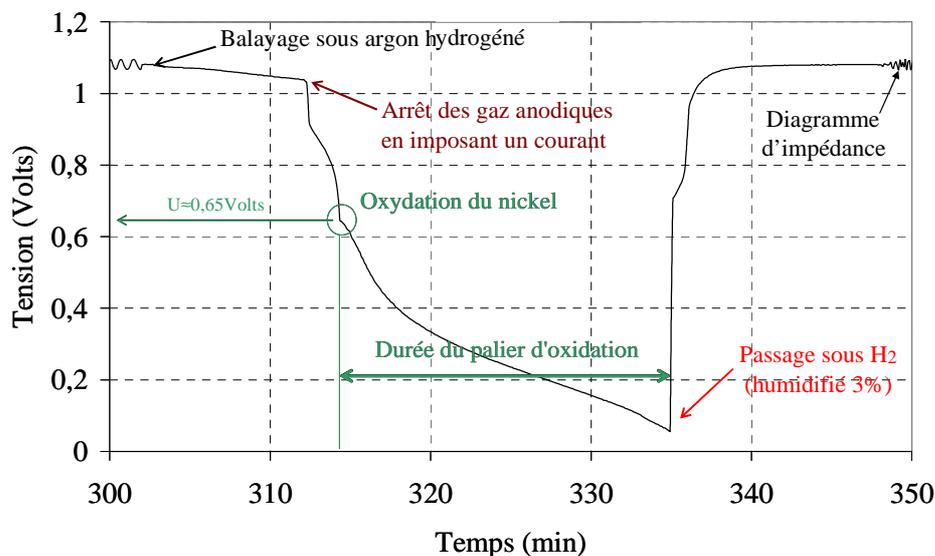


Figure A7.2 : Evolution typique de la tension de cellule lors d'un cycle d'oxydoréduction (T=800°C).

## 2.2 Suivi de la dégradation par spectroscopie d'impédance

Les spectres d'impédances obtenus sous hydrogène ont été tracés dans le plan de Nyquist (fig. A7.3). Ils présentent à haute fréquence une partie résistive et inductive. La partie résistive est liée aux résistances ohmiques de la cellule tandis que les phénomènes d'induction sont liés au montage. Le diagramme se termine aux plus basses fréquences par deux arcs de cercles liés aux réactions d'électrodes.

Les diagrammes ont été identifiés par le circuit équivalent présenté en figure A7.3. Afin de s'affranchir des phénomènes d'induction, l'identification a été effectuée sur une gamme de fréquence réduite, s'étalant de 100Hz à 0,01Hz. Le circuit équivalent est composé par la mise en série :

- (i) d'une résistance à haute fréquence notée  $R_1$ ,
- (ii) d'une résistance et d'un CPE (pour *Constant Phase Element*) en parallèle à moyenne fréquence, notés respectivement  $R_2$  et  $CPE_2$ ,
- (ii) d'une résistance et d'un CPE en parallèle à basse fréquence, notés respectivement  $R_3$  et  $CPE_3$ .

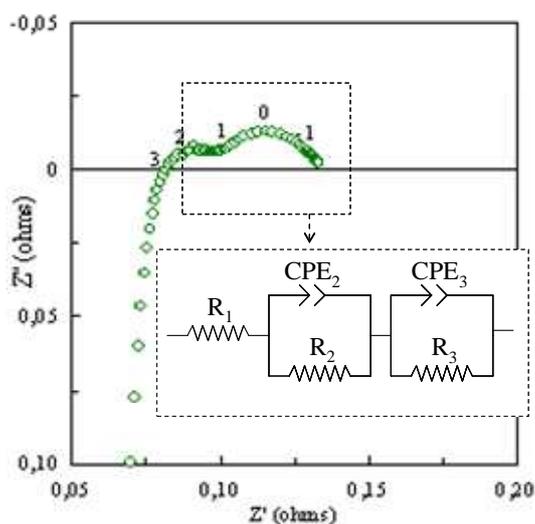
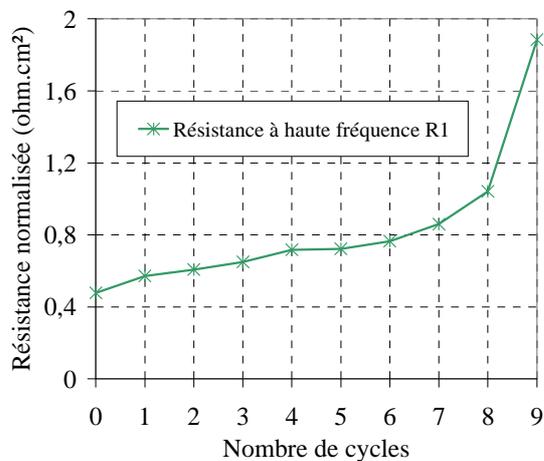


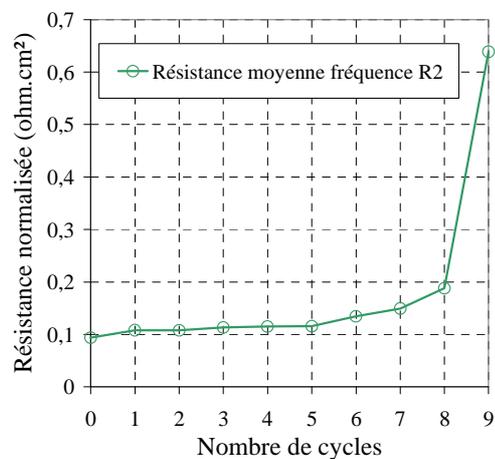
Figure A7.3 : Diagramme d'impédance typique obtenu sous hydrogène ( $T=800^{\circ}\text{C}$ , cycle n°8). Le diagramme a été tracé dans le plan de Nyquist et paramétré selon le logarithme décimal de la pulsation. Le circuit électrique équivalent utilisé pour ajuster les spectres est également représenté.

L'arc de cercle aux plus basses fréquences est resté stable au cours de l'essai. Par contre, après chaque cycle, on observe une augmentation simultanée du premier arc de cercle et de la partie purement résistive du diagramme (fig. A7.4). Néanmoins la fréquence de coupure de cet arc n'évolue pas avec le nombre de cycles et reste égale à  $f_c=89,3 \pm 4,5\text{Hz}$  (pour un intervalle de confiance de 68,27%). Cette stabilité de la fréquence de coupure indique que les mécanismes physiques à l'origine de l'arc ne sont pas modifiés. Sachant que la tension à l'abandon n'a jamais été perdue, on peut conclure que les évolutions du diagramme sont

certainement dues à une perte de surface géométrique locale, liée à l'apparition de fissures parallèles et proches des interfaces électrochimiques.



(a) Résistance  $R_1$  (haute fréquence)

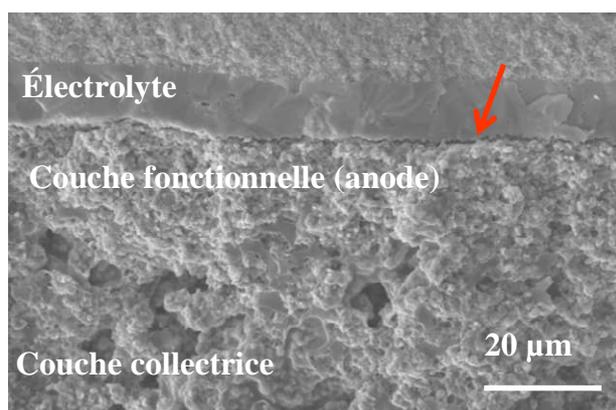


(b) Résistance  $R_2$  (moyenne fréquence)

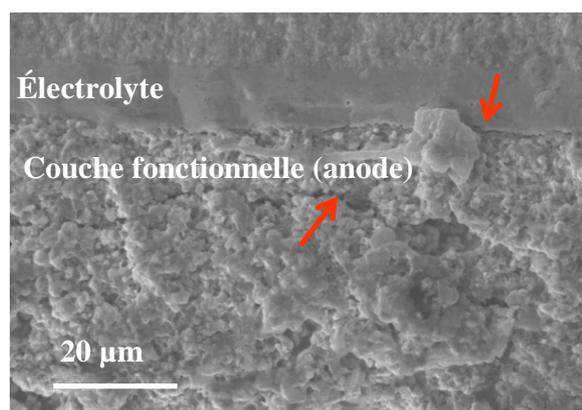
Figure A7.4 : Evolution des résistances  $R_1$  et  $R_2$  avec le nombre des cycles d'oxydoréduction du cermet.

### 2.3 Caractérisation microstructurale de l'endommagement

Les caractérisations au MEB révèlent l'apparition de fissures d'interfaces de chaque côté de la couche fonctionnelle anodique (fig. A7.5). Ces observations confirment les conclusions établies à partir de l'analyse des diagrammes d'impédance.



(a) Fissure à l'interface anode/électrolyte



(b) Fissuration de part et d'autre de la couche fonctionnelle de l'anode

Figure A7.5 : Observations au MEB de l'endommagement des cellules après test.

### 3 Conclusion

Un protocole d'essai a été défini afin de ré-oxyder par voie électrochimique une fine couche d'anode adjacente à l'électrolyte. Le suivi de la dégradation par spectroscopie d'impédance et les observations MEB ont montré une fissuration aux interfaces de part et d'autre de la couche fonctionnelle anodique.

Ces premiers résultats seront bien entendu à reproduire et à valider. Néanmoins, ils montrent que la spectroscopie d'impédance est une technique expérimentale pertinente pour relier les dégradations électrochimiques à l'endommagement mécanique des cellules.

~~~~~