

aperam

APERAM :

Pauline Girardon – Jean Benoit Moreau

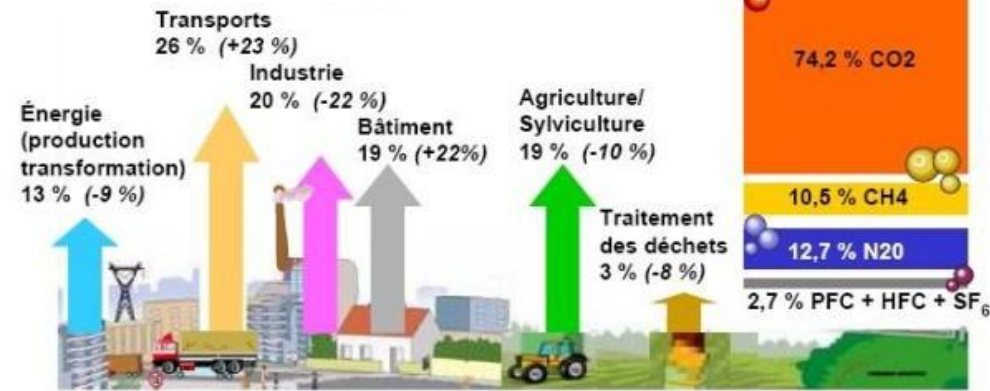
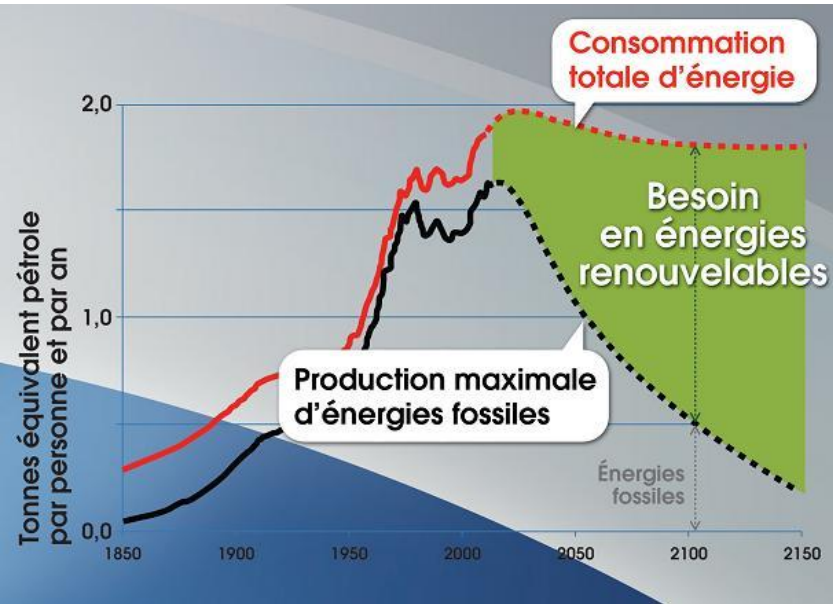
MINES ParisTech :

Marie-Hélène Berger - Vincent Maurel

Aperam Solutions for Fuel Cell Bipolar Plate

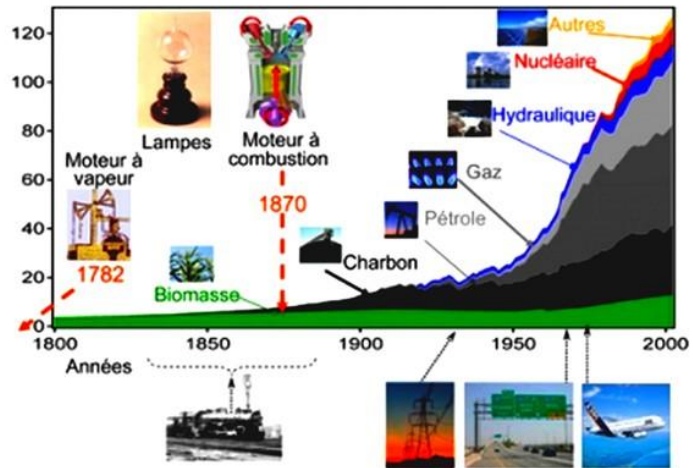


Energie renouvelable

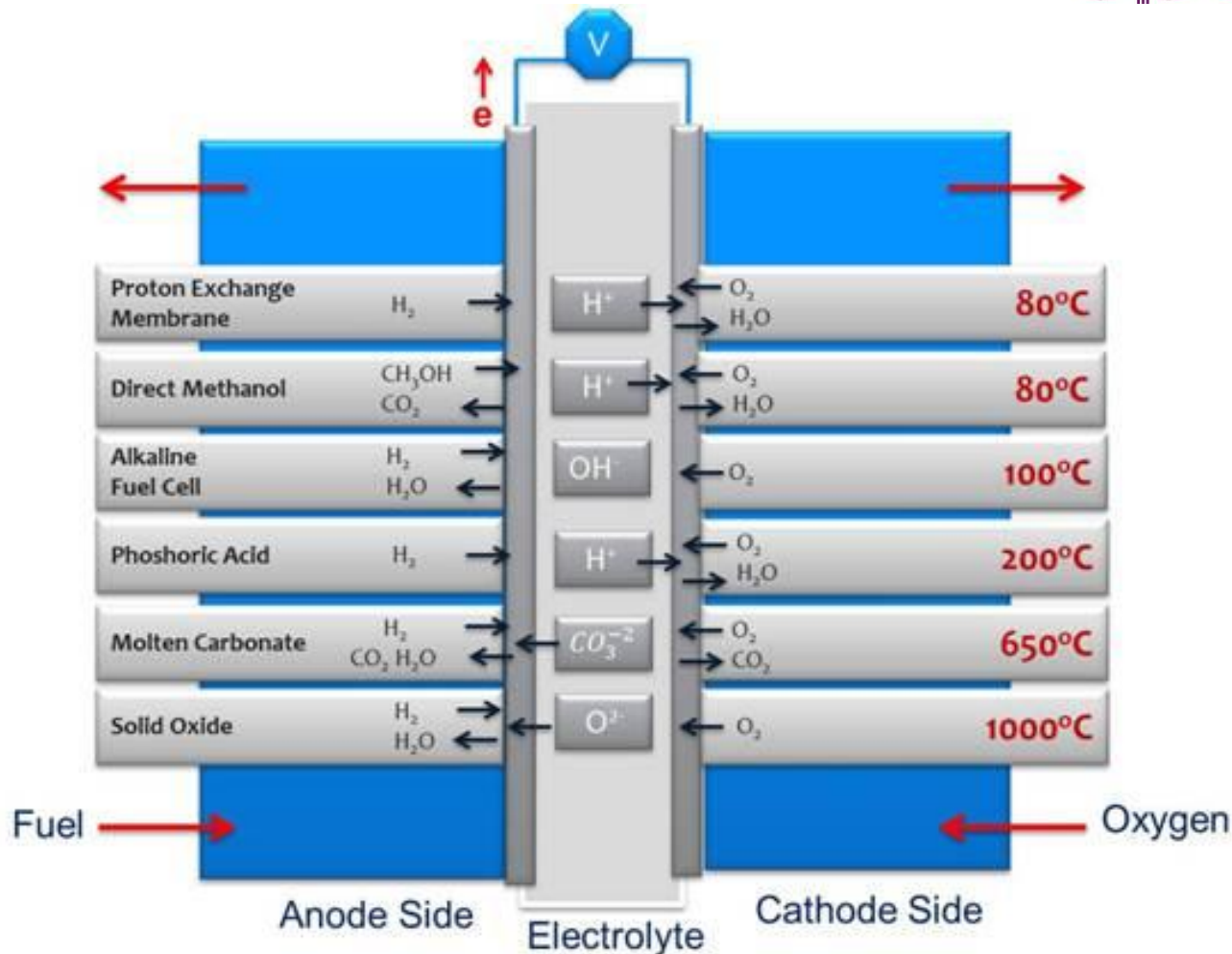


Émissions de gaz à effet de serre en France (y compris DOM/COM) en 2004, par secteur (entre parenthèses, l'évolution depuis 1990 ; source : CITEPA/Inventaire SECTEN/Format PNLC, février 2006)

Besoin d'énergie alternative: énergie propre, empreinte carbone nulle. Besoin énergétique grandissant



Les différents types de piles



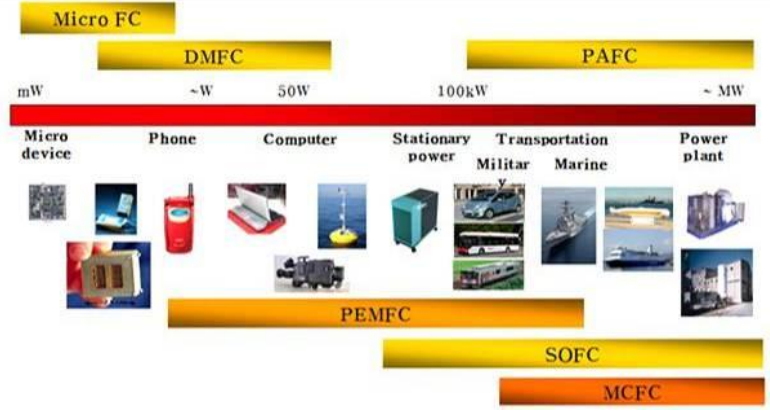
Aperam works on SOFC/EHT and PEMFC Fuel Cell types

Name of Fuel Cell: depending on the electrolyte:

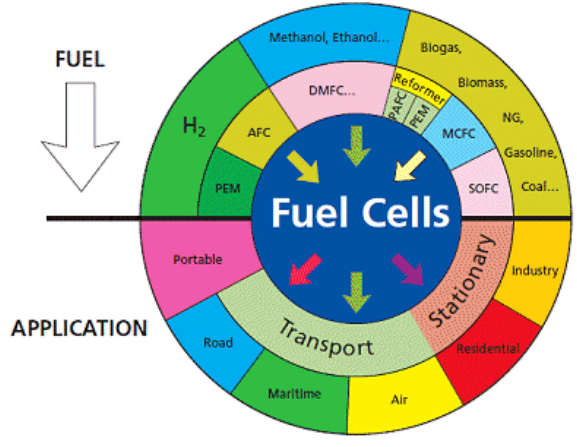
SO for Solid Oxide (O^{2-} anionic conduction)

PEM for Proton Exchange Membrane (H^+ protonic conduction)

Power needed = Fuel cell type



Which fuel cell for which applications ?



Abbreviations	
AFC	Alkaline Fuel Cell
DMFC	Direct Methanol Fuel Cell
HT PEMFC	High Temperature Proton Exchange Membrane Fuel Cell
MCFC	Molten Carbonate Fuel Cell
PAFC	Phosphoric Acid Fuel Cell
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell

http://www.chemistryviews.org/details/ezone/4817371/Fuel_Cell_Capacity_and_Cost_Trends.html

Fuel cell time scale

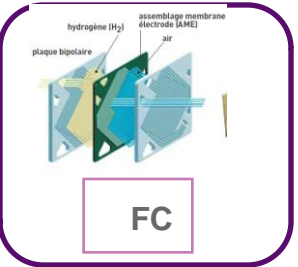


Short - Middle term

- Thermal market Micro cogeneration, cogeneration, Electrolyse, power plant, portable
- forklifts
- Auxiliary Power Unit

Long term

- Car market



Fuel Cell global market :

- 2014 = 1.22 Mrds \$
- 2017 = 4.2 Mrds \$
- 2022 = 14.1 Mrds \$

(Source SBI Energy)

Fuel Cells in Transportation?

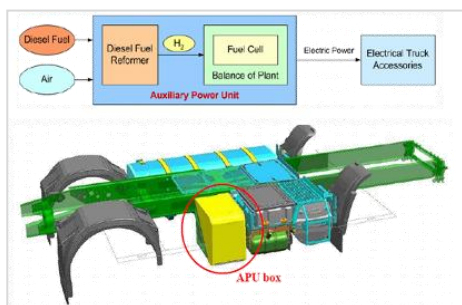


Applications:

➤ Auxiliary Power Unit

First for truck

ICE (Diesel) + Auxiliary Power Unit **5-10kW**



➤ Range Extender (Electric + **~20KW**)

➤ Fuel Cell Vehicle (**50-200kW**)



Aperam Product:

In the stack :

- SOFC: interconnect
- PEMFC: Bipolar plate

Others parts:

Reformer, burner, gas desulfurization tube, ...

≈ 40-80kg SS/Fuel Cell

Take-off is planned for 2020 !

Plaques bipolaires PEMFC: Cahier des charges



Fonctions multiples des Plaques Bipolaires

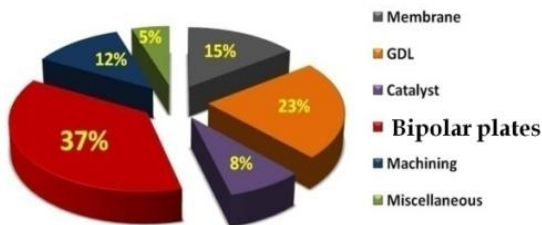
- Collecteur et transport des électrons
- Distribution H₂ et Air
- Evacuation de l'eau
- Management Chaleur (refroidissement)
- Assure intégrité de la PEM

... De multiples propriétés

- Conductivité électrique : bulk et contact
- Conductivité thermique
- Résistance à la corrosion
- Diffusion minimale des cations
- Mise en forme
- Recyclable
- COUT

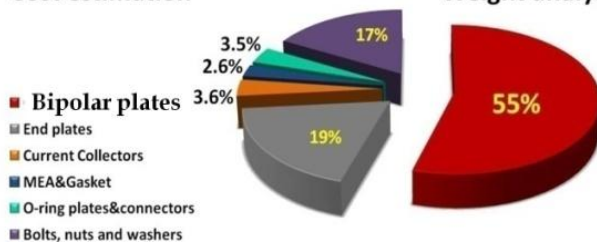
Milieu PEM:

Température 60-90°C,
pH=3-6, H₂, H₂O, O₂



Cost estimation

Weight analysis



Commercialisation des PEMFC:
Des plaques bipolaires low cost !!!

Solution APERAM



1 plaque bipolaire = 2 plaques d'inox embouties

Inox mince

☺ Bonne propriétés mécaniques, emboutissable, soudable, imperméable gaz, forte conductivité électrique (bulk) et thermique, *couche d'oxyde protectrice*, coût

☹ Couche passive isolante donc frein électrique entre chaque cellule (90% de diminution des performances électriques!!!!): **besoin d'un revêtement conducteur avec même propriété que l'inox**

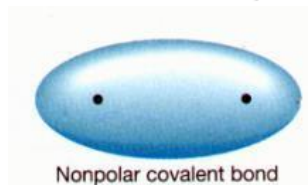
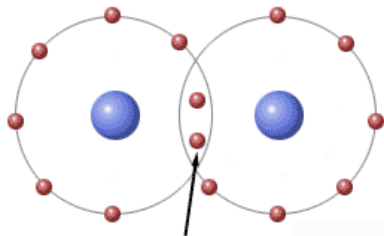
Liaisons inter-atomiques !

à l'origine de la différence entre les céramiques et les métaux

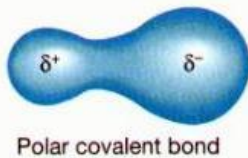


Covalente:

faible différence
d'électro-négativité
liaison directionnelle



ex : SiC, diamant



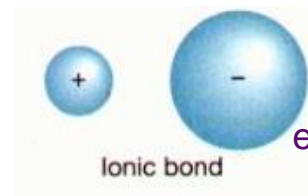
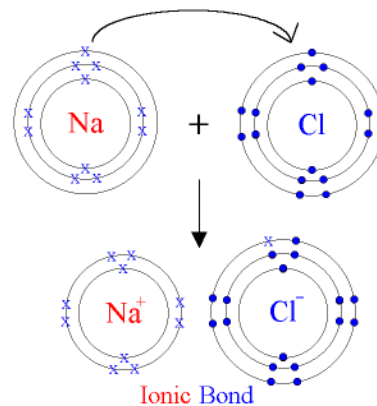
ex: H₂O

Iono-covalente

ex Al₂O₃

Ionique:

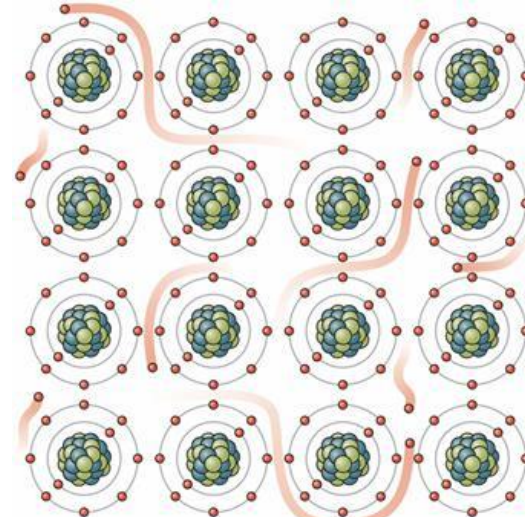
grande différence
d'électro-négativité
non directionnelle –
symétrie sphérique



ex : NaCl

Métallique

électrons faiblement liés,
mobiles , délocalisés
Interactions électrostatiques
entre les ions et le nuage
elec-tronique → liaison
métallique



Copyright © 2006 Pearson Prentice Hall, Inc.

ex : Fe, Cu, Ag

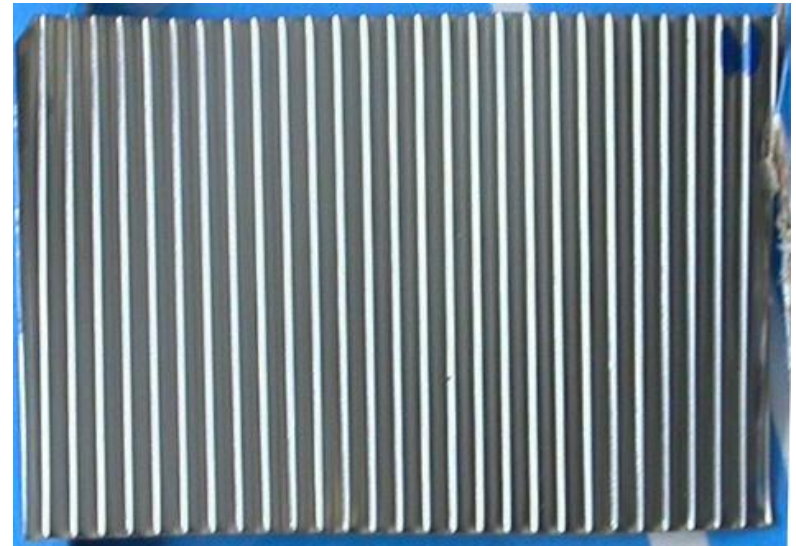
High

BOND STRENGTH

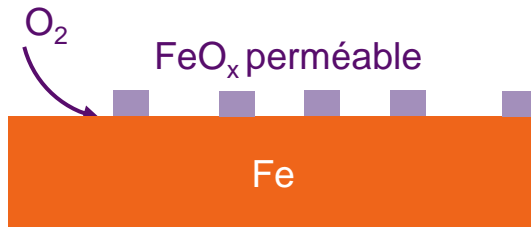
Low

Aciers :

force des liaisons métalliques ↘

☺ **DUCTILE**☺ **ténacité élevée**☺ **flexible, emboutissable**

force des liaisons métalliques ↘

☹ **faible résistance à l'oxydation, à la corrosion**

Appellations commerciales	Compositions chimiques (valeurs typiques)					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
K30	0,05	0,35	0,40	16,50		
18-12MS	≤0,03	0,50	1,35	16,80	2,60	11,10

Aciers inoxydables : + Cr

Cr a une plus grande affinité pour l'oxygène que Fe

formation d'une couche passive, diffusion de O vers Fe fortement ralentie



- Cr α -gène : cubique centré aciers ferritiques
- + 10 % Ni : Ni γ -gène cubique face-centré aciers austénitiques

Mais couche isolante électrique, n'assure plus la collection du courant électrique

Appellations commerciales	Compositions chimiques (valeurs typiques)					
	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni
K30	0,05	0,35	0,40	16,50		
18-12MS	$\leq 0,03$	0,50	1,35	16,80	2,60	11,10

Choisir une céramique semi-conductrice

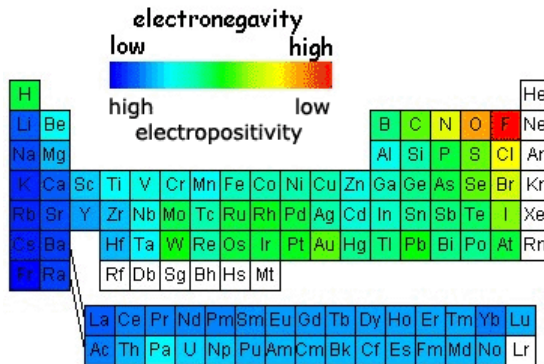
Céramique

Element électropositif combiné avec

- Oxygen (Al_2O_3 , ZrO_2)
- Carbon (SiC , B_4C)
- Nitrogen (Si_3N_4 , BN)
- halides (LiF , KBr), and S (FeS_2)

→ iono-covalent

meilleure résistance à l'oxydation



Thin regular adhesive layer (no pinhole defects)

Conducting (metallic or semiconductor)

Low contact resistance with Gas Diffusion Layer

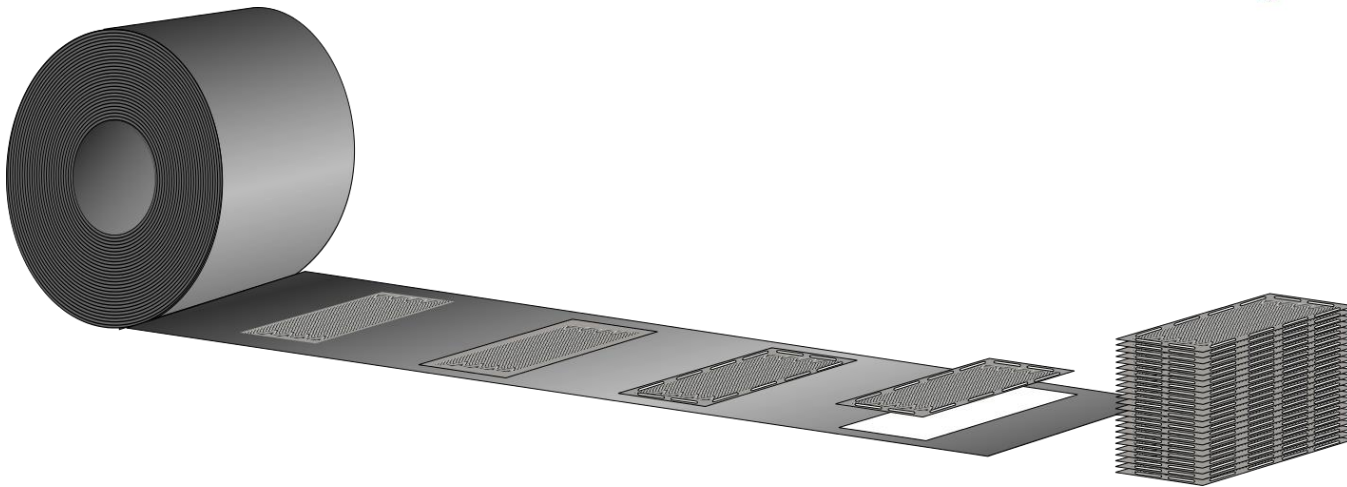
Corrosion protection

Good wetting vs H_2O

...

Deformable? Deposited before or after stamping ??

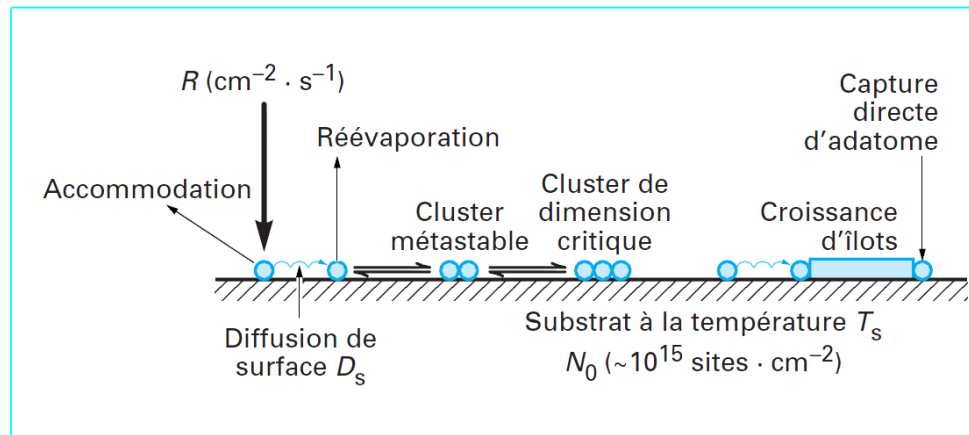
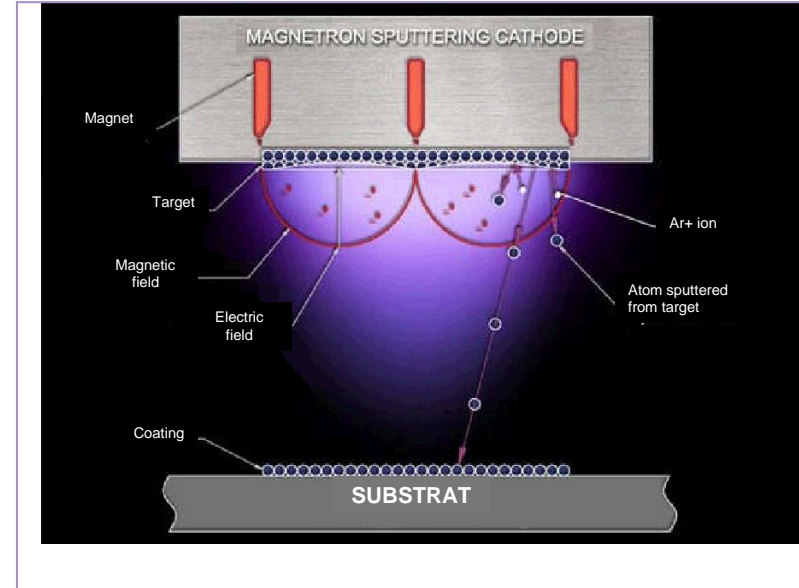
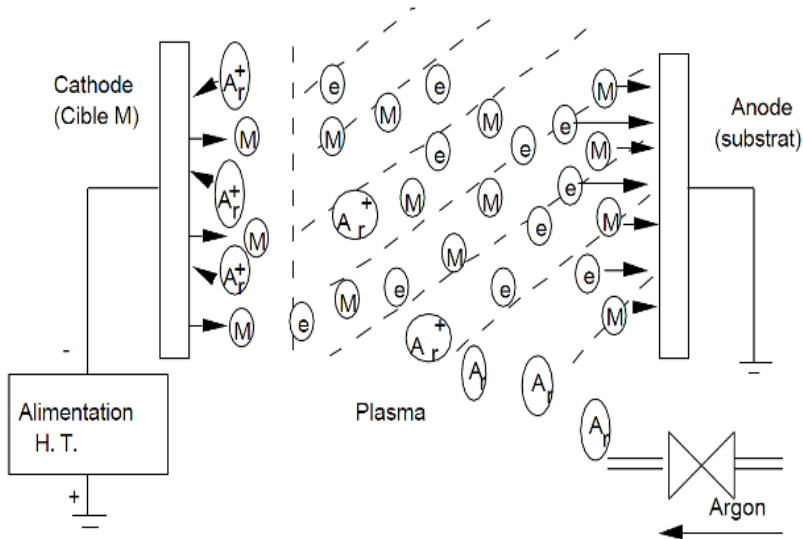
The choice of pre-coated coil

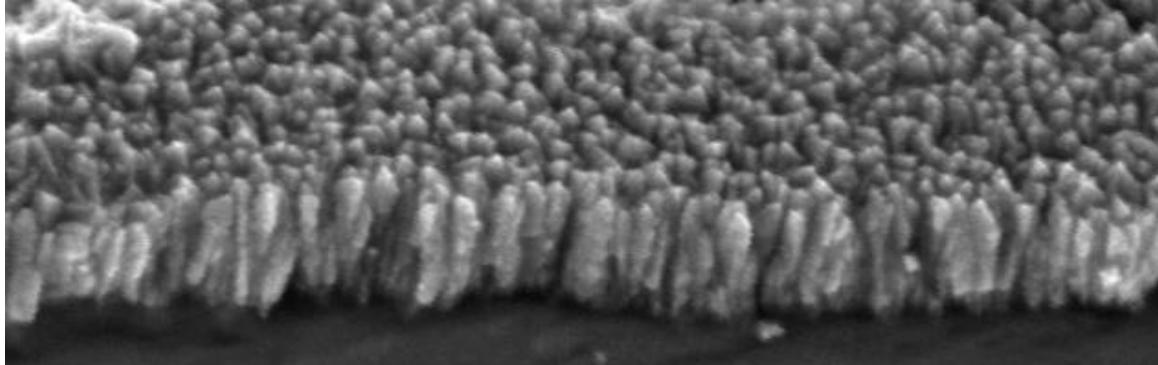


- **PVD coating (nm) on coil**
 - To fit Contact / surface conductivity (low interfacial contact resistance ICR)
 - With guaranty of Durability : ICR constant with time (>5y) , still good after post electrochemical and stack test
- **That fit DOE performance requirements**
- **Capability to deliver coil** for stamping / hydroforming of BP plates

Stainless steel coated continuously with <100 nm ceramic

Process chosen : Physical Vapor Deposition (PVD)





100 nm céramique
semiconductrice



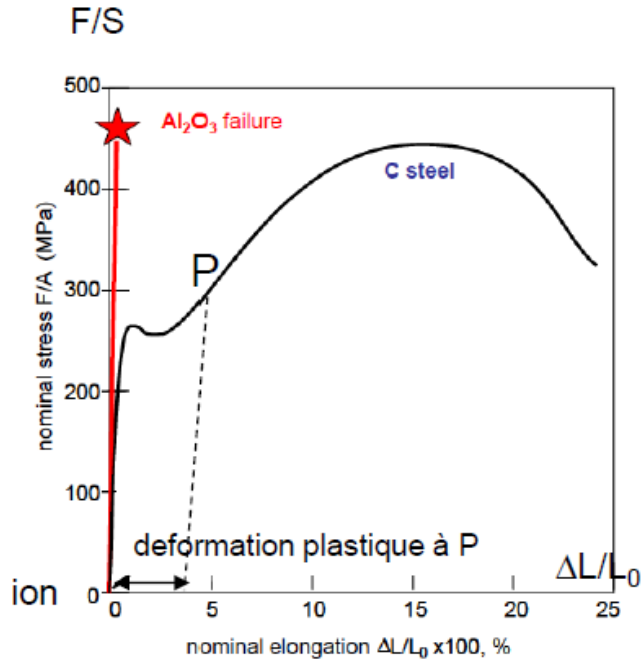
acier

structure colonnaire typique

Pourrait-on déposer par PVD le film après emboutissage ?

• La fabrication des plaques bipolaires PEM nécessite l'emboutissage des tôles. Les déformations peuvent atteindre 30%.

- quel est le type de courbe contrainte déformation d'une céramique aux liaisons ionocovalentes, puis de notre substrat métallique. Les dessiner schématiquement sur un même graphe



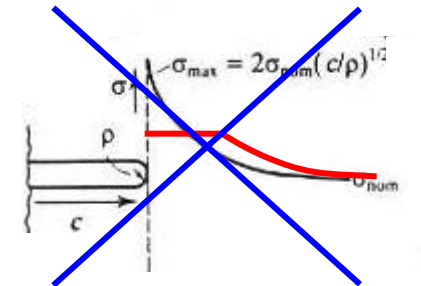
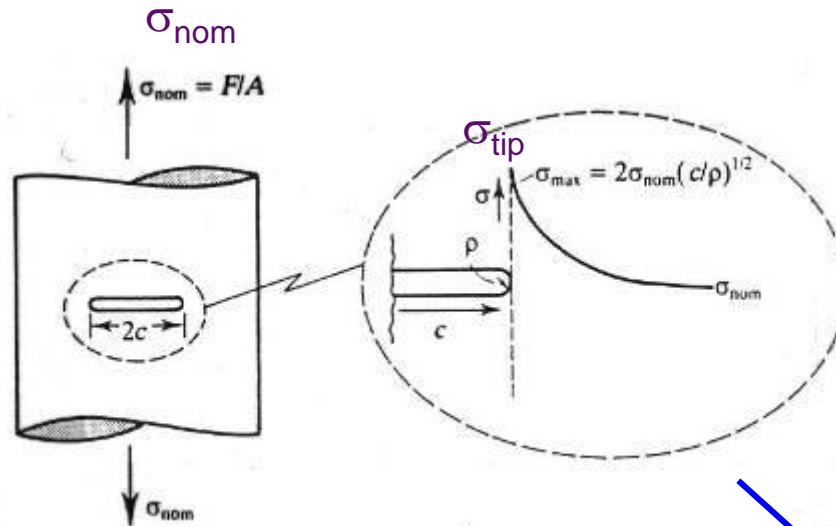
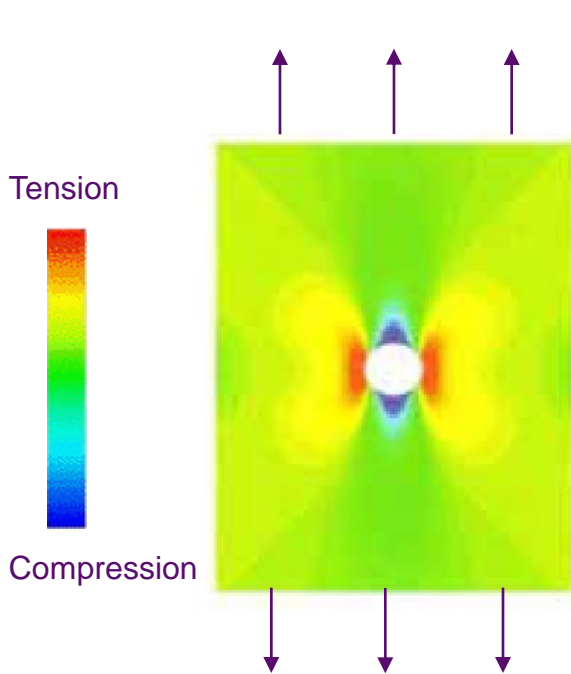
$$\epsilon_{R,ceramic} \ll \epsilon_{R,acier} \quad !!!!$$

- Si l'emboutissage est effectué après le revêtement que peut on attendre du film céramique.

- Pourrait-on déposer par PVD le film après emboutissage

Les céramiques rompent à des contraintes << contraintes de clivage

Défauts – Concentration de contrainte – Absence de relaxation



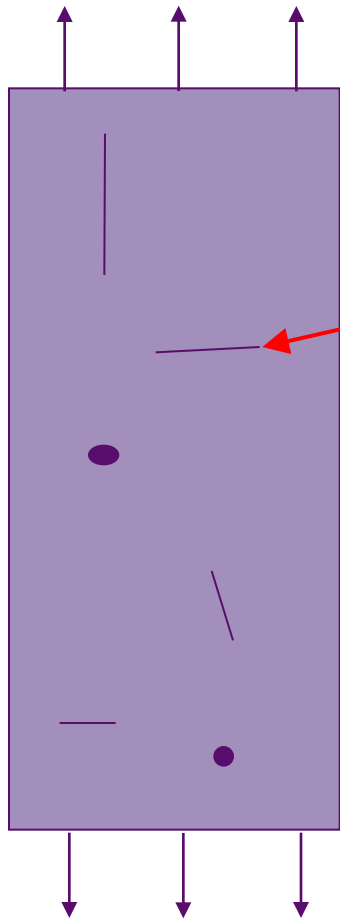
$$\sigma_{tip} = \sigma_{nom} \left[1 + 2\sqrt{\frac{c}{\rho}} \right]$$

pore circulaire x3
 microfissure x100
 ($c=1\mu\text{m}$, $\rho=0.4\text{ nm}$)

Céramique :
 pas de plasticité →
 pas de relaxation
 pas de ductilité
 (≠métaux)

Rupture si σ_{tip} (et non σ_{nom}) atteint σ_{cliv}

La rupture d'une céramique est initiée sur un défaut extrinsèque
Le défaut de « c/ρ » le plus élevé (vs direction chargement)
dans le volume testé initiera la rupture.



This one will dictate
the failure stress value

Critical defect

No intrinsic value for ceramic strength

Depends on defect size
i.e. on processing parameters

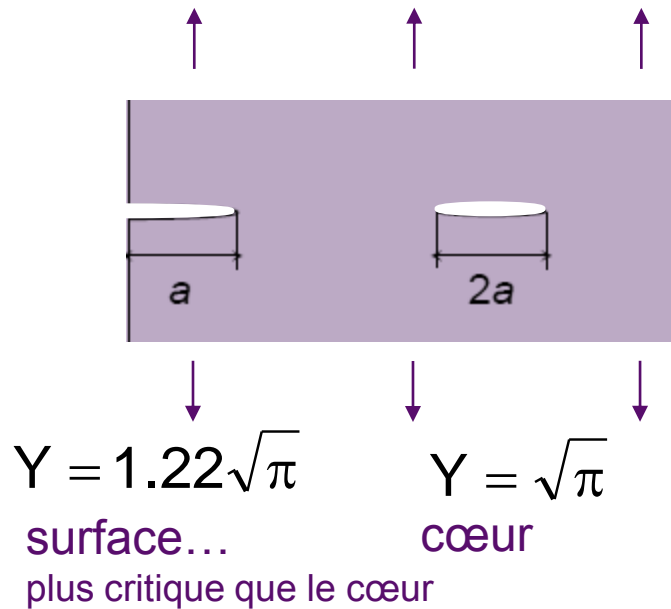
Catastrophic failure

Les céramiques rompent sur des défauts EXTRINSEQUES



La capacité d'un matériau à résister à la propagation d'une fissure est une propriété INTRINSEQUE

C'est la TENACITE (Toughness)



Mode I :

$$K_{IC} = \sigma_R Y \sqrt{a}$$

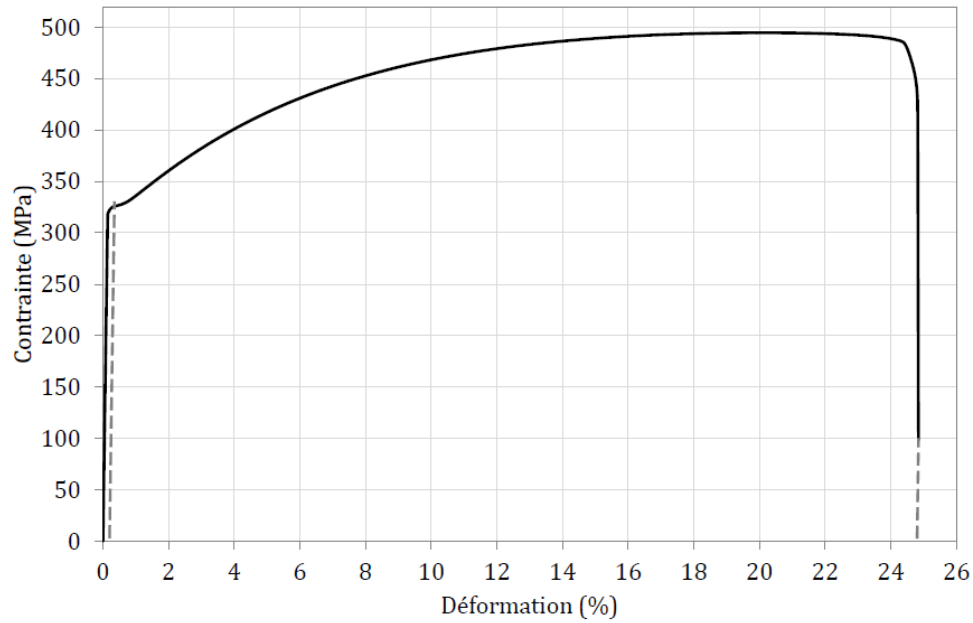
unité $\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$

- Pour étudier l'impact d'une déformation du système tôle/film nous allons effectuer deux essais de traction) sur la tôle ferritique K30 revêtue.

Le premier essai est réalisé avec un éprouvette parallélépipédique (Section constante S_0 , Longueur L_0), vous enregistrez la charge appliquée F en fonction du déplacement de la traverse ΔL , ce jusqu'à la rupture de l'éprouvette.

- Convertir cette courbe en contrainte et déformation conventionnelles (resp F/S_0 et DL/L_0)
- En déduire les valeurs de E , $R_{e,0,2}$, R_m et A (document 7.1)
- Discuter l'influence du dépôt sur les caractéristiques mécaniques en traction du couple substrat/dépôt.
- Décrire le dépôt au microscope optique/électronique à balayage,

Appellations commerciales ASTM		Caractéristiques mécaniques État recuit (valeurs typiques)		
		R_m	$R_{p0,2}$	A%
Aciers inoxydables ferritiques	K30 (F17) 430	490	340	26
Aciers inoxydables austénitiques	18-12MS 316L	610	310	49



premier essai sur éprouvette rectangulaire
→ $\sigma = f(\epsilon)$

Caractéristiques méca.	Exp.	Th.
R_m (MPa)	490	490
$R_{p0,2}$ (MPa)	330	340
A (%)	25	26

au microscope optique on regarde à quel z la multifissuration de la couche céramique est visible
 rq: on pourra le faire au MEB...

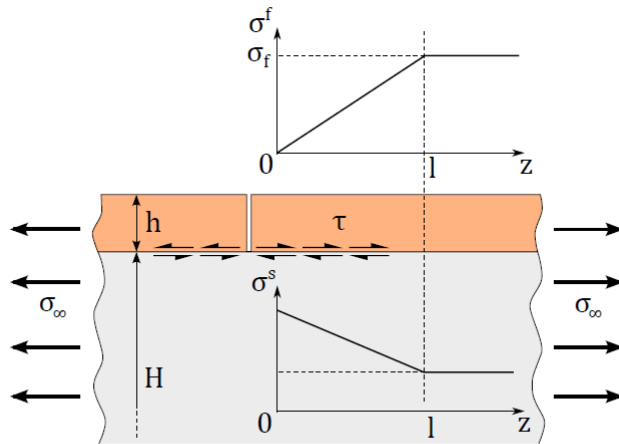
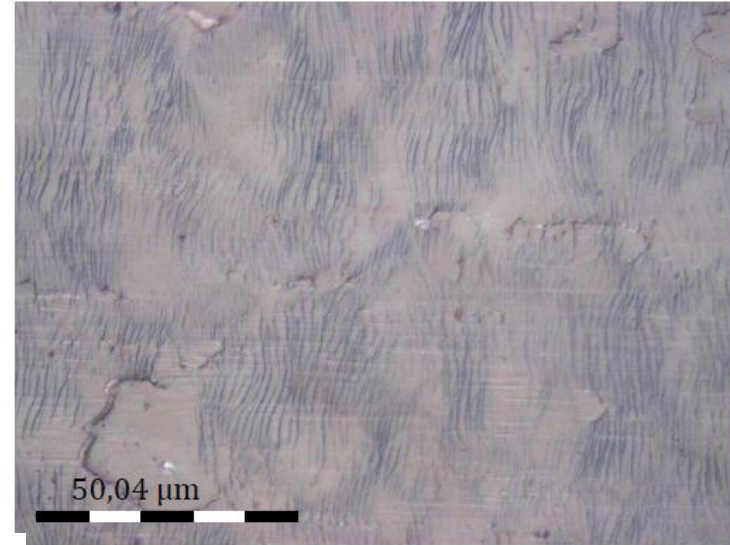
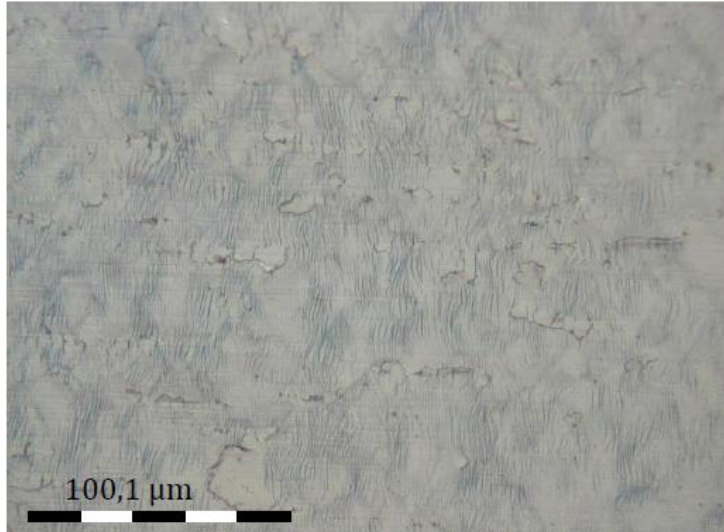
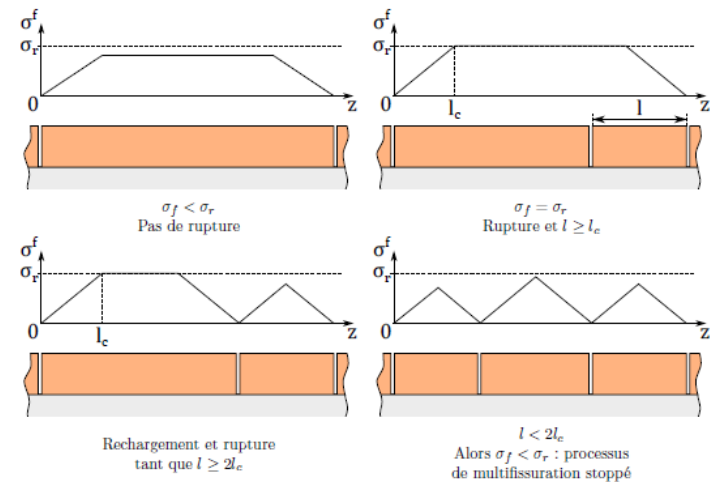


FIGURE 3.11 – Fissure dans le revêtement



rechargement du dépôt autour d'une fissure :
transfert de charge de matrice vers dépôt par cisaillement interfacial

Rappel shear-lag modèle

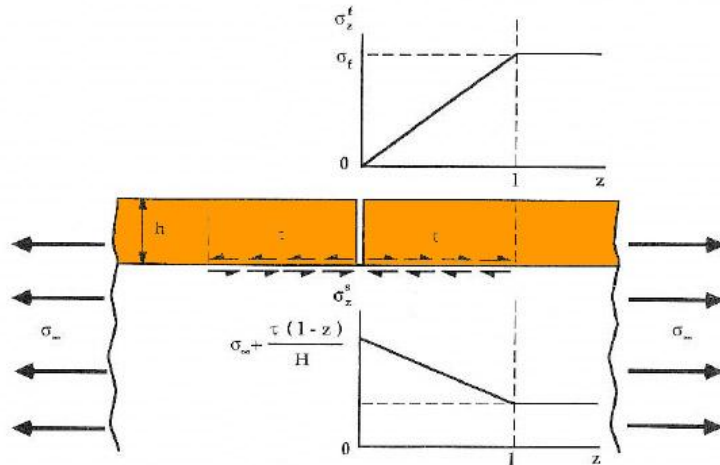


Fig. 3. A schematic illustrating the shear lag behavior used to model film cracking with plasticity at the interface.

h : epaisseur film, H celle du substrat $H \gg h$
 τ : limite d'élasticité en cisaillement de l'interface

An estimate of G_s in the presence of *yielding* can be obtained for very *thin* films ($h \ll H$) by allowing interface sliding at a constant shear stress, governed by the yield strength in shear τ , and using a shear lag approximation [7-9] (Fig. 3). This result would apply when the material near the interface either yields or slides, while the remaining substrate is still elastic.

Fully plastic solutions have yet to be derived. For this analysis, it is convenient to separate the applied and residual stress. The stress in the cracked thin film is

$$\begin{aligned} \sigma_z^f &= \tau z/h \quad (z < l) \\ \sigma_z^f &= \sigma_f \quad (z > l) \end{aligned} \quad (9)$$

where z is the distance from the crack, l is the slip length

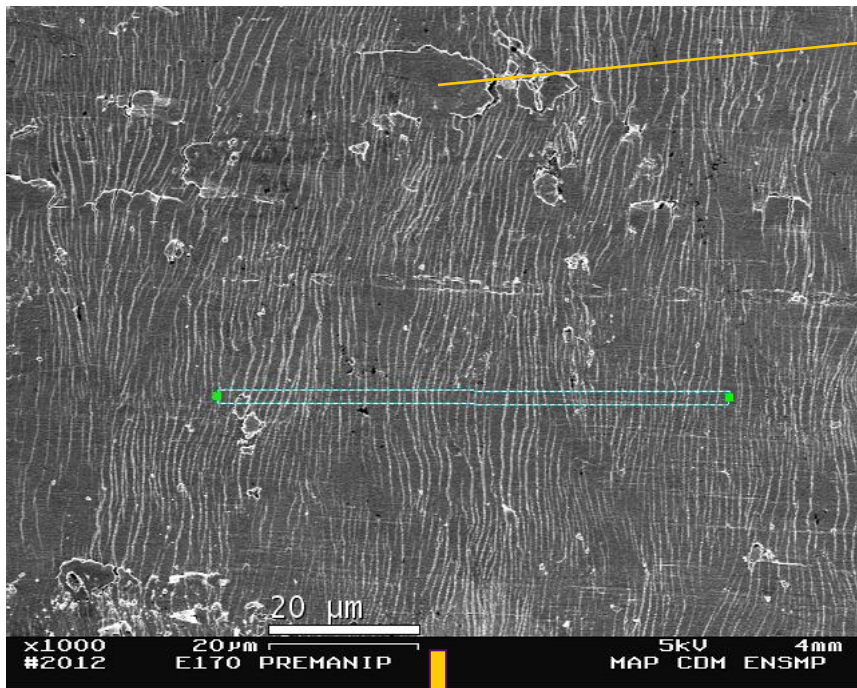
$$l = \sigma h / \tau. \quad (10)$$

For a *thin* film

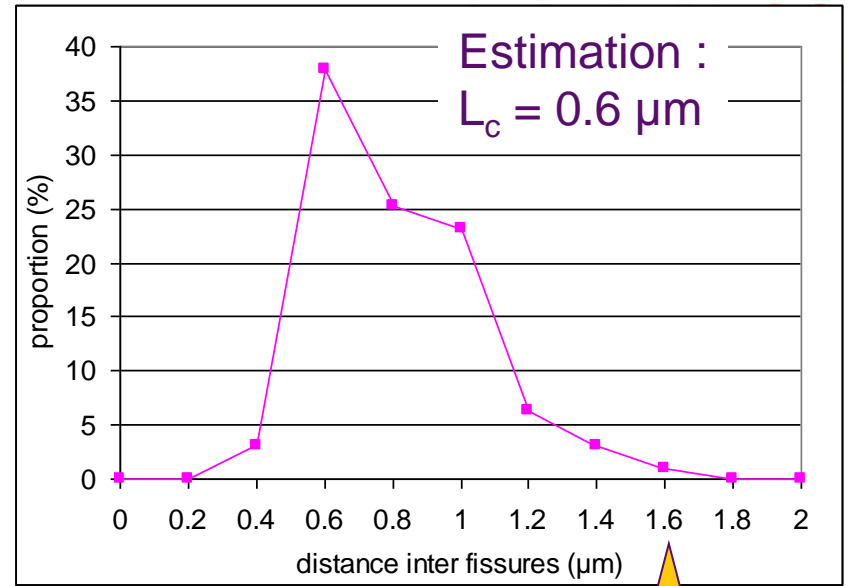
$$\sigma \approx \sigma_0 + \sigma_\infty E^f / E^s \quad (11)$$

where σ_∞ is the applied tension and σ_0 the residual tension. The corresponding stresses in the *thick* substrate are

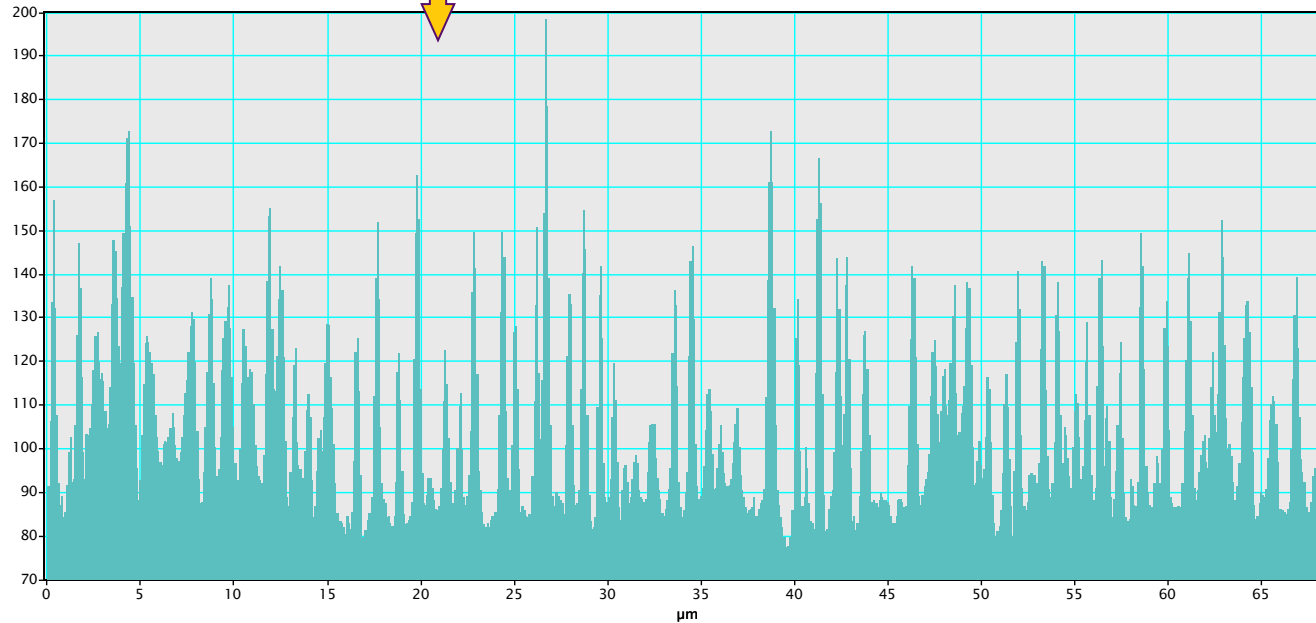
$$\begin{aligned} \sigma_z^s &= \sigma_\infty + \tau(l - z)/H \quad (z < l) \\ \sigma_z^s &= \sigma_\infty \quad (z > l). \end{aligned} \quad (12)$$



zone non fissurée, pourquoi ?



histogramme de niveau de gris sur la zone sélectionnée

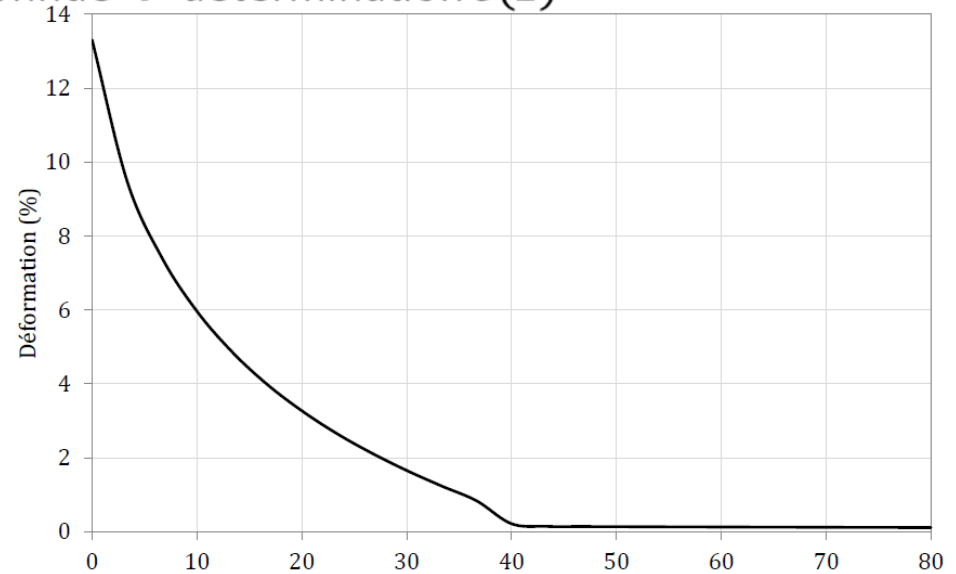
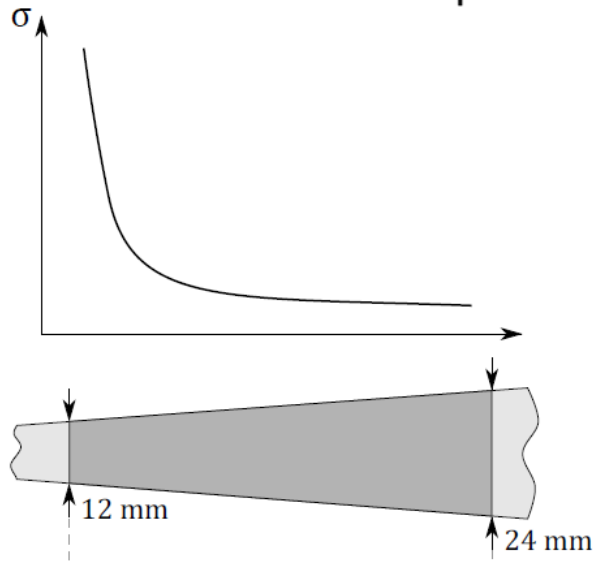


Analyse automatique de la distance entre maxima

Quel géométrie de l'éprouvette permettrait d'obtenir un gradient de déformation longitudinale?



Deuxième essai : rupture à charge connue \rightarrow détermination $\epsilon(z)$



rechercher à quelle abscisse la multifissuration est visible

- Le deuxième essai est effectué avec la géométrie définie précédemment
 - 28) Effectuer l'essai de traction. Le stopper dès l'apparition d'une striction (cf document 7.1
 - 29) Calculer la déformation en chaque point de l'axe longitudinal médian, à l'arrêt de l'essai.
 - 30) Observer par microscopie optique la surface de l'éprouvette côté dépôt et décrire sa morphologie sur un axe longitudinal, coupler ces informations avec les réponses à la question précédente

*Quel sont les défauts critiques (initiant la rupture) ?
quel est leur taille ?
en déduire la ténacité du film*

*Quelle conséquence cette multifissuration peut-elle avoir sur
- la résistance électrique de contact
- sur la tenue à la corrosion*