Université de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Institut National Polytechnique de Toulouse*
Discipline ou spécialité : *Energétique et Transferts*

Présentée et soutenue par

Loïc CEBALLOS

Le 25 janvier 2011

Caractérisation des propriétés fluidiques des couches de diffusion des piles à combustible PEMFC par une approche numérique de type réseaux de pores et par une analyse d'images issues de la tomographie X

JURY

Marc PRAT	Directeur de recherche au CNRS (IMFT)	Directeur de thèse
Sophie DIDIERJEAN	MCF à l'Université de Nancy (LEMTA)	Rapporteur
Fabien CHERBLANC	MCF à l'Université de Montpellier (LMGC)	Rapporteur
Alexandre VABRE	Ingénieur chercheur au CEA	Membre
Michel QUINTARD	Directeur de recherche au CNRS (IMFT)	Président du jury
Dominique BERNARD	Directeur de recherche au CNRS (ICMCB)	Membre
Joël PAUCHET	Ingénieur chercheur au CEA	Membre invité

Ecole doctorale : *Mécanique, Energétique, Génie civil et Procédés (MEGeP)*
Unité de recherche : *Institut de Mécanique des Fluides de Toulouse (IMFT)*
Directeur(s) de Thèse : Marc PRAT

Résumé

Cette thèse est consacrée à l'étude des propriétés des transports diphasiques au sein des couches de diffusions (Gas Diffusion Layer = GDL) des piles à combustible PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cells). La GDL est faite d'une structure fibreuse (dont l'épaisseur est de quelques centaines de micromètres) traitée généralement avec une matière hydrophobe.

Des images numériques de la GDL réelle obtenues par tomographie X sont d'abord analysées afin d'étudier des propriétés telles que la porosité, la perméabilité, ou le tenseur de diffusion. L'écrasement de la GDL est ensuite simulé en utilisant un algorithme comprimant les fibres dans un plan transversal.

Les transports diphasiques (invasion quasi statique d'eau liquide) sont modélisés dans des réseaux de pores, milieux représentatifs de l'espace poreux de la GDL, en relation avec le problème de la gestion de l'eau dans les piles PEMFC.

Deux algorithmes d'invasion, dénommés algorithmes séquentiel et cinétique, sont développés et comparés pour analyser les distributions de phases au sein des GDL. Un point clé est que l'eau rentre dans la couche poreuse par divers points d'injection indépendants, conduisant à la possibilité de multiples points de percée. Des expériences sur un système microfluidique sont conduites pour valider les algorithmes utilisés. Une étude statistique est menée pour caractériser le nombre de points de percée, les profils de saturation, l'accès au gaz, le transport diffusif, de même que l'influence du piégeage et de la mouillabilité mixte.

Mots clés : Piles à combustible – Couches de diffusion – Milieux poreux – Capillarité – Réseaux de pores – Flux diphasiques - Tomographie

Abstract

This thesis is devoted to the study of transport properties and two-phase flow in the Gas Diffusion Layer (GDL) of Proton Exchange Membrane Fuel Cells (PEMFC). A GDL is a thin fibrous structure (a few hundreds μm thick) treated generally with a hydrophobic agent.

Numerical images obtained from X-ray computed tomography X are first exploited to study properties such as the porosity, permeability and diffusion tensors of a real GDL microstructure. The effect of GDL compression is also investigated using an algorithm mimicking the compression in GDL through plane direction.

Then two phase flow (quasi-static water invasion) is studied in relation with the water management problem in PEMFC, using a structured pore network representation of the pore space.

Two invasion algorithms, referred to as the sequential and the kinetic algorithm respectively, are developed and compared to study the fluid distributions within the GDL. A key point is that water enters the porous layer through multiple independent inlet injection points, leading to the possibility of many breakthrough points. Experiments are conducted on a microfluidic device to validate the algorithms. A numerical statistical study is performed to characterize the breakthrough point statistics, saturation profiles, gas access, diffusion transport as well as the influence of trapping and mixed wettability.

Key words: Fuel Cells - Gas Diffusion Layers - Porous media - Capillarity - Pore network models - Two phase flow– Tomography

Table des matières

1. Introduction 1

1.1. Présentation de la pile à combustible 1
1.2. La problématique de la gestion de l'eau 4

2. Etude bibliographique 9

2.1. Présentation de la GDL 9
2.2. Présentation des réseaux de pores 12
2.3. Distribution des phases pour des écoulements diphasiques 14
2.4. Formation de l'eau dans la pile 16
2.5. Mouillabilité mixte 16
2.6. Tomographie 17
2.7. Conclusions 18

3. Caractérisation des propriétés de transport des GDL par une analyse d'images issues de la tomographie X 21

3.1. Définition du V.E.R. 21
3.2. Visualisation de la GDL par tomographie X 22
3.3. Outils numériques 24
3.4. Covariogramme / anisotropie de la microstructure 24
3.5. Détermination du V.E.R associé à la porosité 26
3.6. Détermination du V.E.R. associé à la diffusion et à la perméabilité 28
3.6.1. Généralités sur la théorie de prise de moyenne volumique 28
3.6.2. Perméabilité 30
3.6.3. Diffusion 35
3.6.4. Résolution numérique de la perméabilité 40
3.6.5. Résolution numérique de la diffusion 42
3.6.6. Comparaisons avec la littérature 44
3.6.7. Etude des zones contenant du PTFE 44
3.7. Effets de la compression de la GDL 46
3.7.1. Compression de la GDL 46
3.7.2. Effets de la compression sur la porosité 49
3.7.3. Effets de la compression sur la perméabilité 49
3.7.4. Effets de la compression sur la diffusion 53
3.7.5. Comparaisons avec la littérature 55
3.8. Conclusions 56

4. Invasion quasi-statique sur réseaux de pores 59

4.1. Notions de base 59
4.1.1. Saturation 59
4.1.2. Angle de contact 60
4.1.3. Capillarité, pression capillaire 60
4.1.4. Drainage 61
4.1.5. Imbibition 62
4.2. Invasion en réseau 62
4.2.1. Drainage 63
4.2.2. Imbibition 64
4.2.3. Mouillabilité mixte 66
4.2.4. Pression capillaire macroscopique et saturation 67
4.3. Construction du réseau 68
4.3.1. En 2 dimensions 68
4.3.2. En 3 dimensions 69
4.4. Algorithmes d'invasion 71
4.5. Structure du code 71
4.5.1. Présentation des objets du code 72
4.5.2. Description de l'algorithme de recherche des amas : 73
4.5.3. Représentation graphique 77
4.5.4. Temps de remplissage d'une structure 78
4.5.5. Algorithme d'invasion pour une injection séquentielle 79
4.5.6. Algorithme d'invasion pour une injection cinétique 80
4.6. Estimations des seuils capillaires (ou potentiels d'invasion) 82
4.6.1. Réseau hydrophobe 83
4.6.2. Réseau en mouillabilité mixte 83
4.7. Piégeage 85
4.8. Diffusion 86
4.9. Perméabilité 89
4.10. Conclusions 90

5. Validation expérimentale des algorithmes d'invasion (sur réseau hydrophobe) 93

5.1. Présentation du modèle expérimental 93
5.1.1. Géométrie du réseau 94
5.1.2. Fraisage 94
5.1.3. Fabrication du réseau en PDMS 95
5.1.4. Capotage du réseau 95
5.1.5. Assemblage final 95
5.1.6. Débits d'injection 96

5.2. Résultats expérimentaux 97
5.2.1. Injections dans les réservoirs 1 et 5 97
5.2.2. Injections dans les réservoirs 5 et 10 100
5.2.3. Discussions sur les expériences 101
5.3. Conclusions 101

6. Etude statistique en invasion quasi-statique 103

6.1. Dimensions du réseau 103
6.2. Algorithmes d'invasion 105
6.2.1. Présentation des algorithmes 105
6.2.2. Equivalence des injections cinétique et séquentiel en milieu hydrophobe 108
6.3. Invasion par percolation avec injections multiples 108
6.3.1. Statistiques sur les points de percée 108
6.3.2. Profils de saturation 116
6.3.3. Percolation de la phase gazeuse 120
6.3.4. Distribution des temps de percée 122
6.4. Invasion par percolation avec piégeage 123
6.4.1. Statistiques sur les points de percée 125
6.4.2. Profils de saturation 127
6.5. Diffusion 128
6.6. Mouillabilité mixte 133
6.6.1. Statistiques sur les points de percée 135
6.6.2. Saturation et diffusion 137
6.7. Statistique des points de percée : comparaison avec des données expérimentales 141
6.8. Conclusions 141

7. Conclusions et perspectives 145

REFERENCES 151

ANNEXE 155

Glossaire

CA	Couche Active
CHAMEAU	CompréHension et AMélioration de la gestion de l'EAU dans les PEMFC
GDL	Gas Diffusion Layer (couche de diffusion)
MPL	Microporous Layer (couche microporeuse)
PDMS	Polydiméthylsiloxane (polymère)
PEMFC	Proton Exchange Membrane Fuel Cell (pile à combustible à membrane échangeuse de protons)
PTFE	Polytétrafluoroéthylène

1. Introduction

Cette thèse s'inscrit dans le projet CHAMEAU (compréhension et amélioration de la gestion de l'eau dans les piles à combustible de type PEMFC), projet du programme PAN-H de l'ANR qui regroupe centres de recherches et instituts privés.

1.1. Présentation de la pile à combustible

Le travail présenté dans cette thèse a pour motivation la gestion de l'eau dans les piles à combustible de type PEMFC (Proton Exchange Membrane Fuel Cell).

Les piles à combustible sont un assemblage (appelé « stack ») de cellules élémentaires qui produisent du courant électrique à partir de la réaction inverse de l'électrolyse de l'eau. L'assemblage est également relié à divers composants afin d'assurer l'injection des gaz combustibles, l'approvisionnement en eau, le conditionnement de la puissance utile, et le contrôle de tous les paramètres du système.

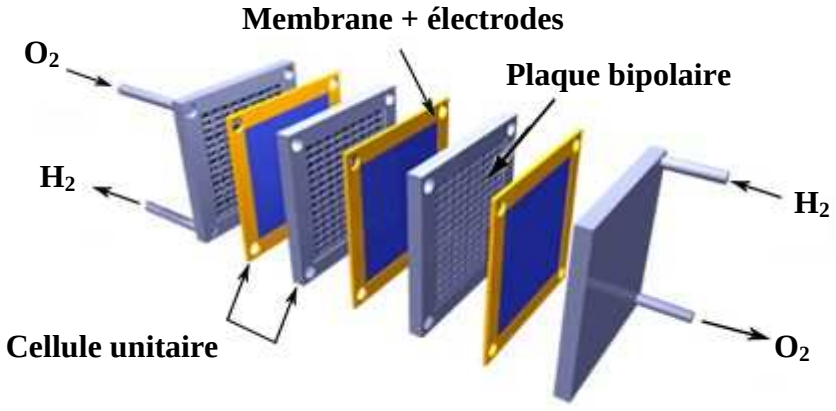


Figure 1.1 : Juxtaposition des cellules élémentaires pour former la pile (image CNRS).

La pile est constituée de cellules élémentaires juxtaposées, chacune produisant de l'électricité (figure 1.1). L'approvisionnement en hydrogène et oxygène se fait aux extrémités de la pile.

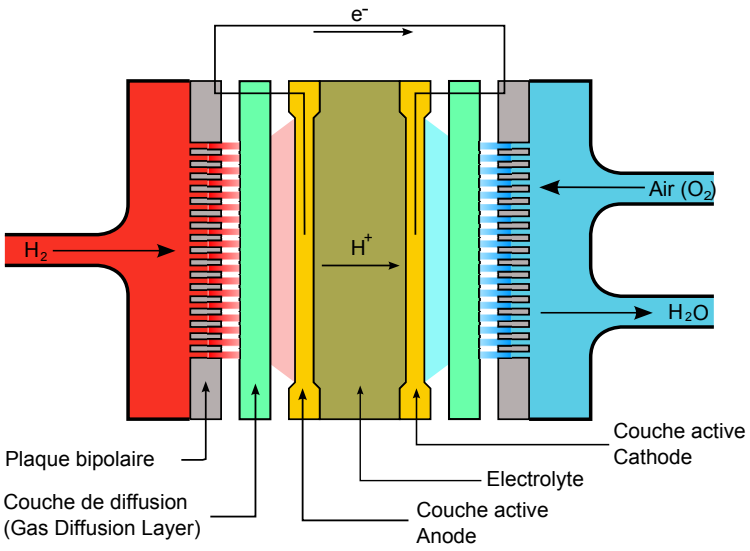


Figure 1.2 : illustration du fonctionnement d'une cellule élémentaire.

La figure 1.2 représente une cellule élémentaire détaillée, avec les différentes couches qui la composent. La cellule est bordée par les plaques bipolaires qui distribuent les gaz. La pile est traditionnellement schématisée tel que sur la figure 1.2, bien qu'en réalité elle soit la juxtaposition de cellules unitaires.

L'alimentation en oxygène et en hydrogène se fait par des canaux gravés dans les plaques bipolaires. L'hydrogène est soit pur, soit obtenu à partir de combustibles embarqués (gaz naturel, méthanol…). L'oxygène utilisé est celui de l'air, il est compressé sous forme liquide ou gazeuse et stocké en entrée de pile. Les plaques bipolaires assurent également l'évacuation de l'eau formée dans la pile.

Les gaz pénètrent dans les couches de diffusion, côtés anode et cathode, via les canaux des plaques bipolaires. Les couches de diffusion (ou Gas Diffusion Layers = GDL) ont pour fonction de :

- Transférer par diffusion les gaz de manière homogène jusqu'aux couches actives
- Transférer les électrons depuis les électrodes jusqu'aux plaques bipolaires
- Garantir une bonne évacuation de l'eau produite dans la pile

Les GDL jouent un rôle essentiel dans la gestion de l'eau : l'eau doit être évacuée, et elle doit humidifier dans le même temps l'électrolyte. Elles doivent donc être à la fois poreuses pour laisser s'écouler les fluides, et conductrices pour le transfert des électrons. C'est pourquoi l'on utilise des tissus en fibres de carbone.

La présente thèse s'attache essentiellement à caractériser les propriétés fluidiques des GDL. Des caractéristiques détaillées des GDL sont fournies dans le chapitre suivant.

A l'anode, pôle négatif de la pile, un catalyseur à base de platine qui recouvre l'électrode permet de fractionner les molécules d'hydrogène en protons et en électrons. La demi équation d'oxydoréduction est :

$$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^- \qquad 1.1$$

Lorsque la GDL est totalement sèche, la quantité d'hydrogène fournie est maximale car la diffusion n'est pas entravée par la présence d'eau.

Les protons produits lors de la réaction 1.1 circulent de l'anode vers la cathode via l'électrolyte (ou membrane). La membrane doit être correctement humidifiée pour favoriser le transfert des protons en phase aqueuse. De plus, les électrons sont dans l'impossibilité de la traverser.

Les membranes ont une épaisseur comprise entre 50 et 200µm. Leur rôle est fondamental, car leurs propriétés de conduction vont conditionner les recombinaisons électrochimiques de l'hydrogène avec l'oxygène. Le mouvement de charges positives à travers la membrane associé au déplacement des électrons dans le circuit extérieur est à l'origine du courant électrique produit.

Les électrons produits à l'anode ne pouvant traverser l'électrolyte, ils empruntent le chemin suivant (voir figure 1.2) : d'abord ils passent dans les fibres de carbone de la GDL (côté anode), puis dans la plaque bipolaire (côté anode), ensuite ils accèdent au circuit extérieur, pour revenir par le côté cathode (plaque bipolaire puis GDL). Le courant électrique provient des électrons présents dans le circuit extérieur.

A la cathode, pôle positif de la pile, les protons, les électrons, et l'oxygène, (en provenance respectivement de la membrane, du circuit électrique extérieur, et de la GDL) se recombinent sur les sites catalytiques pour former de l'eau, selon la demi équation d'oxydoréduction :

$$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O \qquad 1.2$$

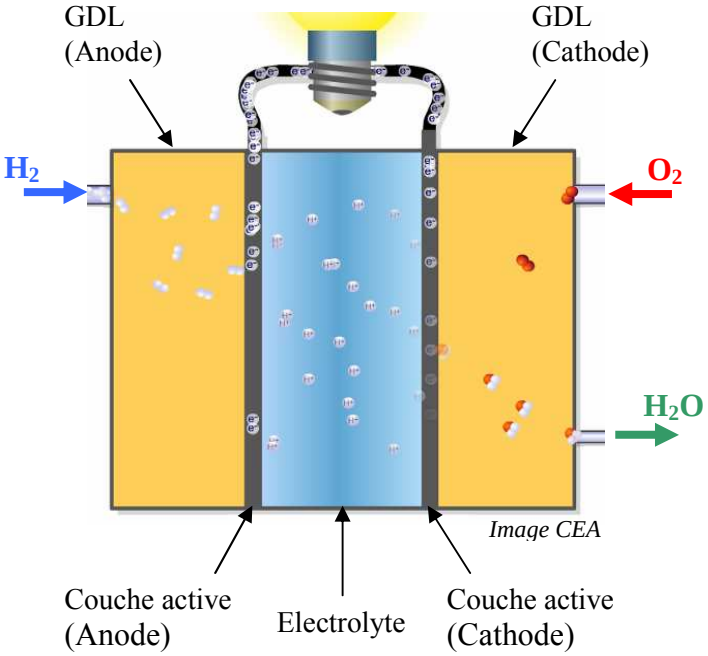


Figure 1.3 : réactions à l'anode et à la cathode.

Lorsque la cathode (en particulier la GDL) est sèche, la quantité d'oxygène fournie est maximale, car l'absence d'eau favorise l'écoulement des gaz. Au contraire, la quantité maximale de protons est apportée lorsque l'électrolyte est totalement humidifié.

Ainsi, le rendement optimal d'une cellule élémentaire est obtenu lorsque l'électrolyte est totalement humidifié et les GDL totalement sèches.

Le transport de l'eau est gouverné par les phénomènes suivants [1]:
- Production d'eau à la cathode par la réduction de l'oxygène
- Diffusion d'eau à travers la membrane (de l'anode vers la cathode et inversement)
- Flux d'eau dû à l'électro-osmose de l'anode à la cathode
- Flux capillaro-convectif d'eau vers les canaux

L'électro-osmose est le transfert d'eau à travers l'électrolyte depuis l'anode jusqu'à la cathode, transfert favorisé par le mouvement des protons.

L'eau est produite au niveau de la cathode, ce qui crée un gradient de concentration d'eau dans la membrane, entraînant sa diffusion de la cathode vers l'anode. De même, un gradient de saturation se crée dans la GDL, provoquant un mouvement du liquide vers la sortie de la GDL.

Ainsi, l'eau liquide est conduite des sites de réaction vers les canaux. Une fois dans les canaux, les flux de gaz chassent les gouttelettes formées à l'interface GDL/canaux.

Deux situations extrêmes doivent être évitées :
- Lorsque l'eau produite n'est pas enlevée à un taux suffisant, il peut en résulter une inondation de la GDL, et l'approvisionnement en gaz en est perturbé. Les performances électriques de la pile sont alors réduites. On parle de noyage de la pile.
- Lorsque la production n'est pas suffisante, les GDL et surtout la membrane sont asséchées. L'échange des protons à travers l'électrolyte est affecté, et la performance de la pile diminue. On parle d'assèchement de la pile.

1.2. La problématique de la gestion de l'eau

La gestion de l'eau a donc pour objectif de maintenir l'électrolyte suffisamment hydraté tout en maintenant l'accès des gaz aussi bon que possible. Une certaine quantité d'eau produite au sein de la pile sert à hydrater les composants, et le trop plein d'eau doit être évacué.

La gestion de l'eau reste en fait à l'heure actuelle un point clé pour le développement des PEMFC, et une meilleure maîtrise des transferts des fluides permettrait d'améliorer les performances, voire de simplifier le système. L'eau a un impact sur tous les aspects actuellement cruciaux du développement des PEMFC, à savoir performance, coût et durée de vie. Des outils numériques sont développés pour tenter d'étudier de façon prédictive les transferts diphasiques dans la pile. Ces modèles, qui font notamment intervenir des paramètres déterminants comme la porosité, la mouillabilité, la perméabilité…, doivent idéalement permettre de proposer des conditions optimales de fonctionnement.

L'objet pile est toutefois particulièrement difficile à modéliser finement en raison de la nature multi-physique des transferts et l'aspect multi-échelle du système. Si à terme, on ne peut imaginer véritablement comprendre les écoulements diphasiques dans les piles sans prendre en compte les couplages entre les couches, une étape clé dans cette perspective est cependant de modéliser correctement chacun des composants seuls, et de caractériser au mieux les phénomènes physiques qui y prennent part.

Les difficultés de modélisation sont aussi très fortement liées aux caractéristiques singulières des constituants de la pile (faible épaisseur, très faibles tailles de pore (couches actives), microstructures mal définies, mouillabilité hétérogène, état de l'eau incertain, etc.).

Dans ce contexte, cette thèse s'attache particulièrement à l'étude d'un des composants des piles à combustible, à savoir les couches de diffusion. Les propriétés de ces couches de diffusion, ainsi que des modèles expérimentaux et numériques permettant de caractériser leurs propriétés fluidiques seront présentés dans le chapitre qui suit.

Les couches de diffusion peuvent être considérées comme les milieux poreux les plus simples intervenant au sein d'une pile du fait de l'absence de réactions électrochimiques. Les phénomènes de transport intervenant dans une couche de diffusion sont le transport électrique au sein de la matrice poreuse, le transport des gaz (O_2, N_2, H_2), les transports d'eau en phase gazeuse et liquide, et le transport de chaleur. Les phénomènes de changement de phase liquide/vapeur sont également à considérer.

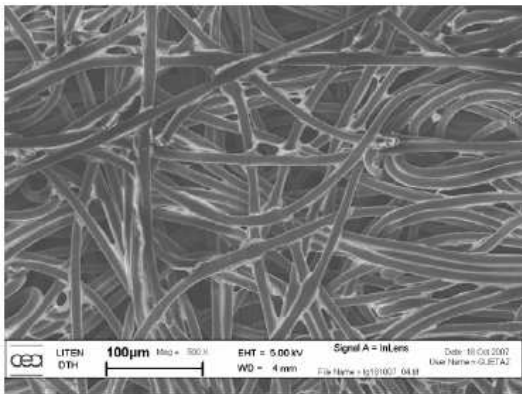


Figure 1.4 : vue d'une couche de diffusion obtenue par microscopie électronique à balayage

Les couches de diffusion sont des milieux fibreux à porosité élevée. Elles sont traitées avec du PTFE afin de les rendre hydrophobes. Le caractère hydrophobe des couches de diffusion est essentiel car il caractérise leur mouillabilité. La mouillabilité des couches de diffusion, c'est-à-dire leur capacité à retenir ou à évacuer l'eau produite, est en effet un des aspects fondamentaux de la gestion de l'eau dans les piles.

Quand elles sont insérées dans le système pile à combustible, les couches de diffusion sont comprimées, ce qui peut modifier leur morphologie et leurs propriétés de transport.

Dans la majorité des travaux de modélisation, une couche de diffusion est vue comme un milieu poreux classique et les phénomènes de transport y sont modélisés à l'aide des équations locales classiques de l'approche continue des milieux poreux. Le principal problème devient alors de renseigner les propriétés de transport intervenant dans les modèles. Ces propriétés étant particulièrement difficiles à déterminer dans des systèmes aussi minces, beaucoup d'auteurs se contentent d'utiliser des relations classiques pour ces propriétés, issues pour la plupart d'expériences avec des milieux comme du sable, qui ne sont donc a priori pas pertinentes pour des milieux fibreux comme les couches de diffusion.

L'approche continue pose en fait un problème plus fondamental du fait de l'absence de séparation d'échelle (mesurée en taille de pore, une GDL n'est épaisse que d'une dizaine de taille de pore) et de la nature des écoulements diphasiques attendus dans les piles (dominés par la capillarité, ces écoulements peuvent conduire à des distributions des phases fractales incompatibles avec l'existence d'un V.E.R.). C'est pourquoi il est important de développer des approches alternatives, permettant le calcul directement à l'échelle de la microstructure. Dans notre cas, il s'agit de l'approche réseau de pores.

Dans ce contexte, nous avons développé deux approches principales pour caractériser les phénomènes de transport dans les GDL.

La première approche est appliquée au cas des GDL « sèches » et consiste à travailler à partir d'images numériques de la couche de diffusion. Ces images sont obtenues par tomographie X, technique non destructive d'acquisition d'images. A partir de ces images, nous calculons les composantes du tenseur de diffusion et de perméabilité sur le volume total de la couche de diffusion à partir de la résolution numérique de problèmes locaux, appelés problème de fermeture dans la cadre de la méthode de changement d'échelle utilisée. Ces problèmes de fermeture sont résolus sur le volume le plus grand possible, dans les limites des capacités informatiques.

La deuxième approche, dédiée à l'étude des écoulements diphasiques eau-gaz, consiste à modéliser la couche de diffusion par un réseau de pores. La couche peut être assimilée à un ensemble de pores et de constrictions interconnectés, dont on simplifie la géométrie pour construire le réseau numérique. L'avantage est de pouvoir simuler à l'échelle de la microstructure les écoulements diphasiques pore par pore, et ainsi d'en déduire des propriétés essentielles telles que la saturation ou la perméabilité (relative).

Le réseau est un maillage régulier de pores, lesquels pores sont reliés entre eux par des liens dont les diamètres sont inférieurs à ceux des pores. Le cheminement de l'eau dépend donc en grande partie de ces constrictions. Sur la face d'entrée du réseau sont situés les points d'injection, et la face de sortie voit les différents chemins liquides percer.

L'algorithme utilisé pour simuler la progression du liquide doit imiter au mieux les déplacements quasi statiques contrôlés par les phénomènes de capillarité qui ont lieu dans les volumes poreux.

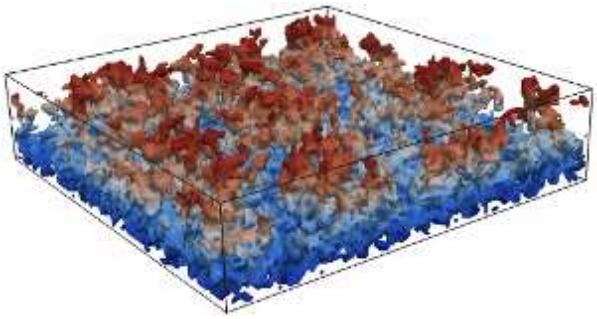


Figure 1.5 : simulation de la distribution des phases dans le réseau de pores

Une approche attractive est évidemment de combiner les deux approches précédentes. L'image 3D obtenue par tomographie X fournit de précieux renseignements sur l'orientation des fibres et sur la distribution en PTFE. On peut espérer obtenir le réseau de pores et des liens sur la structure de la couche de diffusion. Au lieu d'avoir un réseau régulier, ce réseau irrégulier, parfois appelé morphologique, a l'avantage d'être plus proche de la réalité. La localisation des pores et des constrictions est cependant une tâche ardue car l'espace entre les fibres est très ouvert. Cette approche ne sera que brièvement exposée. La couche de diffusion possède une porosité élevée, ce qui rend difficile la distinction entre pores et constrictions. Le CEA a néanmoins extrait les pores et les constrictions sur l'image réelle. Je n'ai cependant pas exploité ces données par manque de temps. Cette méthode serait encore plus efficace si le réseau était extrait à partir de la couche de diffusion compressée.

L'objectif de la thèse est donc de caractériser les propriétés de transport des couches de diffusion (porosité, perméabilité, diffusion…) sèches et également en présence d'eau à partir d'une part de l'exploitation d'images obtenues par tomographie X et d'autre part de simulations sur réseau de pores pour le cas diphasique.

La thèse se présente en 5 parties.

Dans le 2, je recense toutes les données bibliographiques utiles à la problématique de la thèse. Les caractéristiques des GDL y sont présentées. Ensuite, je présente des éléments relatifs à la technique d'acquisition d'images par tomographie X, puis la méthode des réseaux de pores et les algorithmes d'invasion.

Dans le 3, j'exploite l'image numérique de la couche de diffusion obtenue par tomographie X. J'applique des résultats de la théorie de la prise de moyenne volumique pour calculer les composantes des tenseurs de perméabilité et la diffusion de la GDL considérée. Ensuite, je compresse à l'aide d'un algorithme numérique simple cette structure en déplaçant les fibres d'un certain coefficient. L'influence de ce coefficient sur les propriétés de transport de la couche de diffusion compressée est examinée.

Dans le 4, je développe en premier lieu la théorie du drainage et de l'imbibition dans des structures simples, puis je l'applique à des réseaux composés de quelques pores et liens. Ensuite, je commente le code de programmation utilisé pour effectuer les simulations sur réseaux de pores. Les méthodes de calculs des potentiels d'invasion, des perméabilités, et des coefficients de diffusion sont expliquées.

Dans le 5, je construis des réseaux de pores en PDMS afin comparer les résultats expérimentaux avec les résultats issus des algorithmes d'invasion numériques sur quelques cas simples.

Dans le 6, je présente une étude statistique de l'invasion du liquide portant notamment sur le nombre de points de percée, la saturation, et la probabilité de percolation du gaz en 2D comme en 3D. L'épaisseur des réseaux de pores et le nombre de points d'injection sont les deux principaux paramètres analysés. Enfin, l'impact des variations du taux de zones hydrophiles dans le réseau sur la distribution des phases est étudié. Il s'agit en particulier d'étudier comment le taux d'hydrophilie joue sur l'accès en gaz aux sites de la couche active et comment le nombre de points d'injection modifie la saturation à l'entrée de la couche de diffusion.

Ces dernières questions sont essentielles pour comprendre les mécanismes en jeu dans une pile, surtout pour éclaircir les problèmes de blocage des pores par l'eau (phénomène limitant l'accès des gaz) et de noyage (surplus d'eau).

2. Etude bibliographique

2.1. Présentation de la GDL

Les couches de diffusion sont des milieux fibreux réalisées à partir de fibres de carbone (le carbone permet le transport des électrons).

Les tissus en fibres de carbone utilisés constituent un matériau largement éprouvé pour leur efficacité dans les piles à combustible. La GDL idéale doit être de porosité élevée (pour la perméabilité et la diffusion), être largement hydrophobe (nous verrons pourquoi plus loin), posséder une bonne conductivité électrique et thermique, ne pas se fracturer sous la compression, ne pas s'oxyder, et résister à divers phénomènes extrêmes comme le gel.

La figure 2.1 illustre deux types de GDL observés par micrographie SEM [2]. Le type (a) est constitué de fibres rectilignes, tandis que le (b) possède des fibres incurvées et entrelacées. Dans les deux exemples, les fibres sont majoritairement disposées en couches dans le plan du tissu.

Les GDL sont traitées avec du PTFE, afin de les rendre hydrophobes. Une manière classique de caractériser l'hydrophobicité est d'utiliser la notion d'angle de contact, qui est l'angle formé entre une surface et l'interface entre les deux fluides étudiés. Si les deux fluides sont l'air et l'eau, la surface est dite hydrophile lorsque l'angle mesuré dans l'eau est inférieur à 90°, et est dite hydrophobe lorsqu'il est supérieur à 90°. L'angle de contact de l'eau sur le PTFE est environ de 110°, alors qu'il est de 80° sur les fibres de carbone.

L'hydrophobicité a pour fonction d'améliorer l'évacuation de l'eau. Cependant, ce traitement ne permet pas de recouvrir de façon homogène toutes les fibres. De même, les défauts de surface, les impuretés, l'usure des fibres, réduisent l'hydrophobicité de la pile, rendant certaines régions de la GDL hydrophiles. On parle alors de mouillabilité mixte lorsque zones hydrophobes et hydrophiles coexistent au sein du milieu. Les caractéristiques des GDL en mouillabilité mixte ont été l'objet de récentes expériences [3].

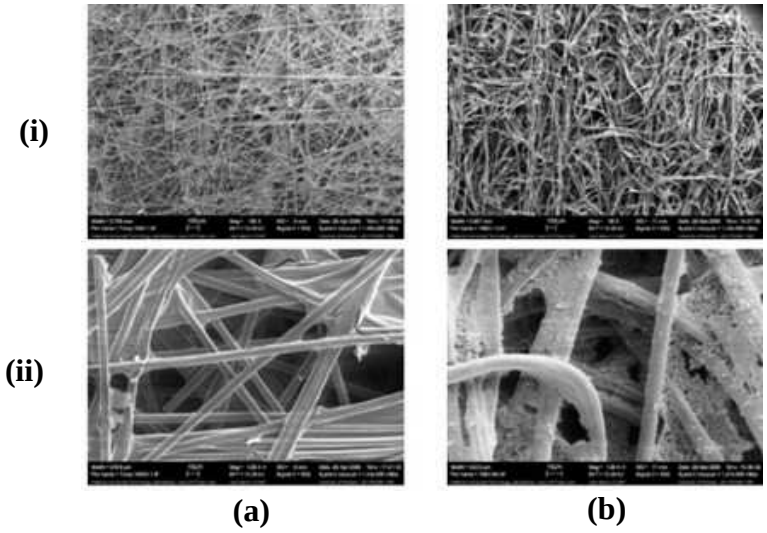


Figure 2.1 : Micrographies SEM de GDL [2] ; (a) matériau Toray 090 ; (b) matériau SGL Sigracet 10BA ; (ii) zooms des 2 GDL.

Propriétés physiques des GDL

Epaisseur (µm)	200-400
Largeur / Epaisseur	≈1000
Porosité	0.7-0.9
Diamètres des fibres (µm)	≈10

La GDL est parfois composée de deux couches juxtaposées. Entre le substrat macro poreux présenté ci-dessus (qu'on appellera désormais le support de GDL) et la couche active est ajoutée une couche micro poreuse (ou Micro Porous Layer = MPL) qui améliore l'évacuation de l'eau et la conductivité électrique. L'utilisation d'un système à deux couches présente l'intérêt de réduire la perte ohmique, et d'empêcher les matériaux constitutifs de la couche active de pénétrer dans les larges pores du support de la GDL.

Les deux couches ne peuvent être représentées comme parfaitement juxtaposées et distinctes. Pour certaines GDL, la MPL rentre dans le support, les deux substrats coexistant alors sur une faible épaisseur.

Alors que les substrats macro poreux sont des tissus de carbone avec des tailles de pore entre 1 et 100µm, les couches micro poreuses sont fabriquées à partir de particules de carbone mélangées à du PTFE, avec des tailles de pores de plusieurs centaines de nanomètres. La MPL est donc plutôt hydrophobe. Son épaisseur est d'environ 20µm, bien inférieure à celle de la GDL externe.

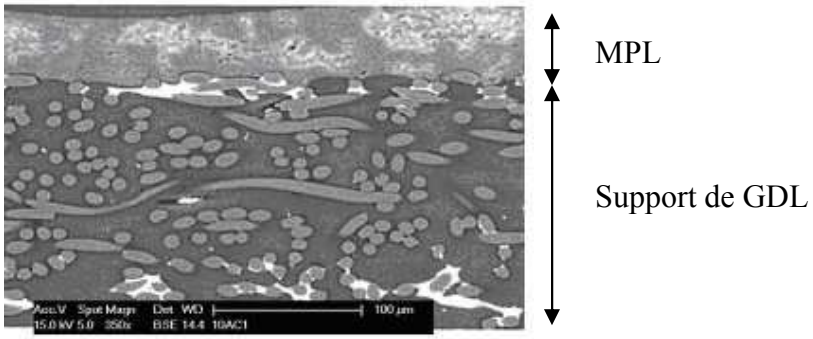


Figure 2.2 : vue par microscope électronique à balayage d'une GDL avec son support et sa MPL (GDL de référence du projet CHAMEAU) [4].

Dans le cadre du projet CHAMEAU, la GDL de référence utilisée pour les expériences a pour caractéristiques :

- GDL Freudenberg H2315T10A, sans MPL, 10% PTFE, épaisseur 200µm (voir figures 2.2 et 2.3)

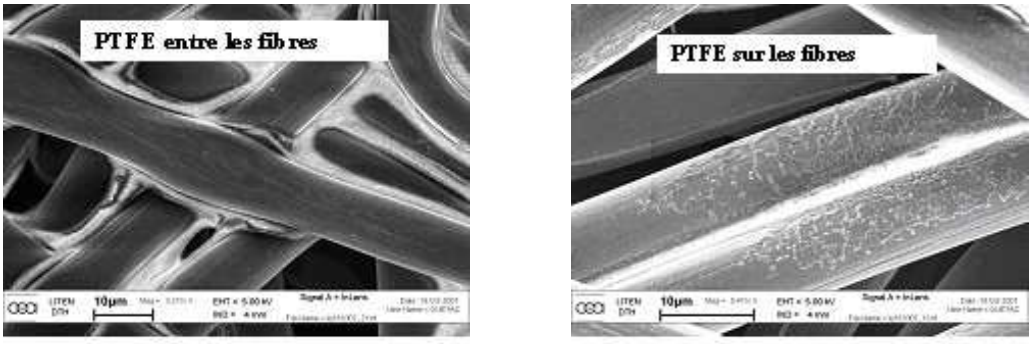


Figure 2.3 : distribution du PTFE sur les fibres de carbone (Freudenberg H2315T10A) [4].

Diverses images par MEB [4] (voir figure 2.3) montrent clairement l'existence d'hétérogénéités de répartition du PTFE à diverses échelles : concentration de PTFE sur les surfaces, au croisement des fibres de carbone, ou sur les fibres de carbone elles-mêmes. Ces hétérogénéités sont principalement liées aux procédés de dépôts de PTFE (imprégnation, enduction, séchage) mais également au matériau (une plus grande porosité et des pores plus larges permettent une meilleure pénétration du PTFE dans l'épaisseur).

Le CEA a obtenu les distributions des diamètres de pores de diverses GDL par porosimétrie Hg [4]. Les pores du support de GDL ont un diamètre autour 20-30µm. La présence de MPL induit une distribution supplémentaire, autour de 50-60nm (voir figure 2.4).

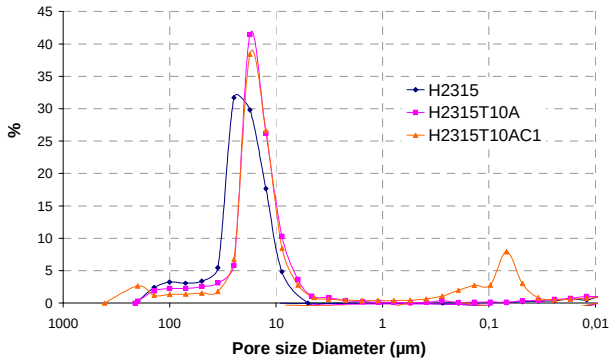


Figure 2.4 : distributions des tailles de pore pour diverses GDL avec la présence de MPL [4].

Lorsque la GDL est insérée entre la couche active et les plaques bipolaires, elle est compressée. Cette compression modifie la porosité, et plus généralement l'ensemble du réseau poral. Plusieurs études, dont [5], ont mis en évidence les pertes croissantes de performance de la pile avec une compression croissante.

La plaque bipolaire appuie sur la GDL de façon inhomogène, car elle est un crénelage formé par l'alternance de canaux et de matrice solide. La surface de sortie de la GDL est ainsi compressée différemment selon qu'elle est sous un canal, ou sous l'armature solide (voir figure 2.5).

Les effets de la compression sur les propriétés de transport ont été étudiés dans le chapitre suivant (on comparera les résultats obtenus avec la littérature [6] [7] [8]…).

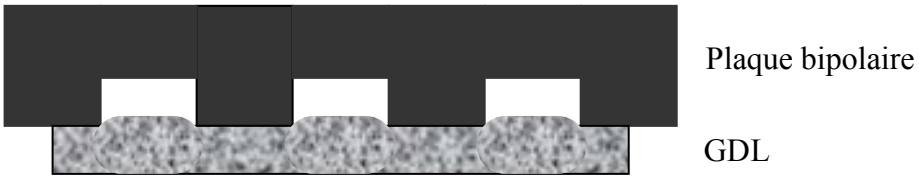


Figure 2.5 : crénelage de la plaque bipolaire. Les créneaux appuient sur la GDL et créent des déformations

Plusieurs recherches ont montré que les performances de la pile pouvaient être considérablement améliorées par la maîtrise de la gestion de l'eau dans la GDL côté cathode. Elles sont basées sur des modèles monodimensionnels simples, soit sur des expériences à l'échelle de la pile, se concentrant sur :

- La porosité et l'épaisseur de la GDL [9]

- La mouillabilité de la GDL et la présence d'un agent hydrophobe [3] [10] [11]
- La stœchiométrie des réactifs [12]
- L'humidité des réactifs [1]

Ces études suggèrent des améliorations du design des GDL en concordance avec les résultats obtenus.

2.2. Présentation des réseaux de pores

Des profils des concentrations des gaz, de saturation, des propriétés fluidiques selon l'épaisseur de la GDL peuvent être obtenus en résolvant des modèles continus à l'échelle de la GDL. Ces modèles ne tiennent cependant compte qu'indirectement de la physique à l'échelle du pore, car ils homogénéisent les phénomènes sur toute l'épaisseur de la GDL. Par exemple, l'influence des différences de mouillabilité entre pores ou bien les effets capillaires ne peuvent être analysés finement avec ce type de modèle.

De plus, ces modèles classiques macroscopiques utilisent très souvent des paramètres (comme la pression capillaire ou la perméabilité relative à l'eau) obtenus en réalité pour des milieux granulaires ou des roches. Ces milieux ont des morphologies totalement différentes de celles des GDL, ce qui remet en cause la pertinence de ces corrélations avec les milieux poreux fibreux. Ceci s'explique par le fait que ces paramètres sont difficiles à mesurer pour des systèmes très minces comme des GDL. On peut cependant noter que cela n'est pas impossible comme le montre des travaux récents [13] [14].

Outre ces problèmes de caractérisation, il y a au moins deux bonnes raisons pour questionner la pertinence des modèles continus pour l'étude des transferts dans les GDL. Avec une épaisseur de l'ordre de 300µm et des tailles moyennes de pores de l'ordre de 30µm, on voit que la séparation des échelles est faible (il peut y avoir moins de 10 tailles de pore sur l'épaisseur). L'autre raison est liée à la nature des écoulements diphasiques (régime de digitation capillaire) qui peut être incompatible avec la description macroscopique (voir plus loin pour plus de détail). Ce dernier point est la raison principale qui nous a poussé à développer des simulations sur une représentation du milieu en termes de réseau de pores.

Dans les roches ou les sols, milieux poreux de faible à moyenne porosité, les vides constituent une fraction du volume qu'il est maintenant classique de représenter par un ensemble de pores reliés entre eux par des constrictions (voir figure 2.6 (a)). Ce type de représentation est toutefois moins évident dans le cas des GDL qui sont des milieux à porosité nettement plus élevée. La fraction solide est faible, et il est plus difficile de discerner des pores et des constrictions. Cependant, les fibres de la GDL forment entre elles des constrictions, on peut donc assimiler le squelette des vides à un enchaînement de pores volumineux et de constructions petites (voir figure 2.1). On se ramène donc ainsi à un problème où l'eau envahit un réseau de pores et de constrictions qui communiquent entre eux.

Les modèles de réseau de pores, cf. [2] [10] [15] [16], constituent une alternative aux modèles continus. L'objet de la simulation est l'envahissement du réseau par un fluide. Le fluide progresse pore par pore, lien par lien, suivant des lois liées aux phénomènes de capillarité (dominants dans le problème considéré, cf. section 2.3).

L'espace des pores du milieu poreux réel est représenté par un maillage irrégulier de pores et de liens auxquels on attribue un site, une forme, et une taille (figure 2.6 (b)). Les modèles numériques simplifient leur forme afin de faciliter l'implémentation des algorithmes de déplacement des fluides. Ces algorithmes se placent à l'échelle du pore et du lien et

tiennent compte de leur morphologie. Les effets de la capillarité sont plus aisés à prédire si la géométrie est simple et correctement spécifiée.Une simplification supplémentaire est de considérer un réseau régulier où la distance inter pore dans chacune des directions principales reste constante (figure 2.6 (c)).Extraire l'information nécessaire à la construction du réseau depuis le matériau brut de la GDL est non trivial. La tomographie X est une voie particulièrement attractive pour d'obtenir ce type d'information à partir d'images numériques 3D de la GDL que l'on veut modéliser (voir 3). On peut espérer construire numériquement un milieu fibreux qui ressemblerait à la GDL réelle. Les paramètres d'ajustement pourraient par exemple être la porosité, le diamètre et la longueur des fibres, l'orientation des fibres…[16] [17]. Cette méthode a l'avantage de travailler sur une morphologie très proche de la réalité, néanmoins il reste difficile d'évaluer correctement où sont précisément les pores et les constrictions.

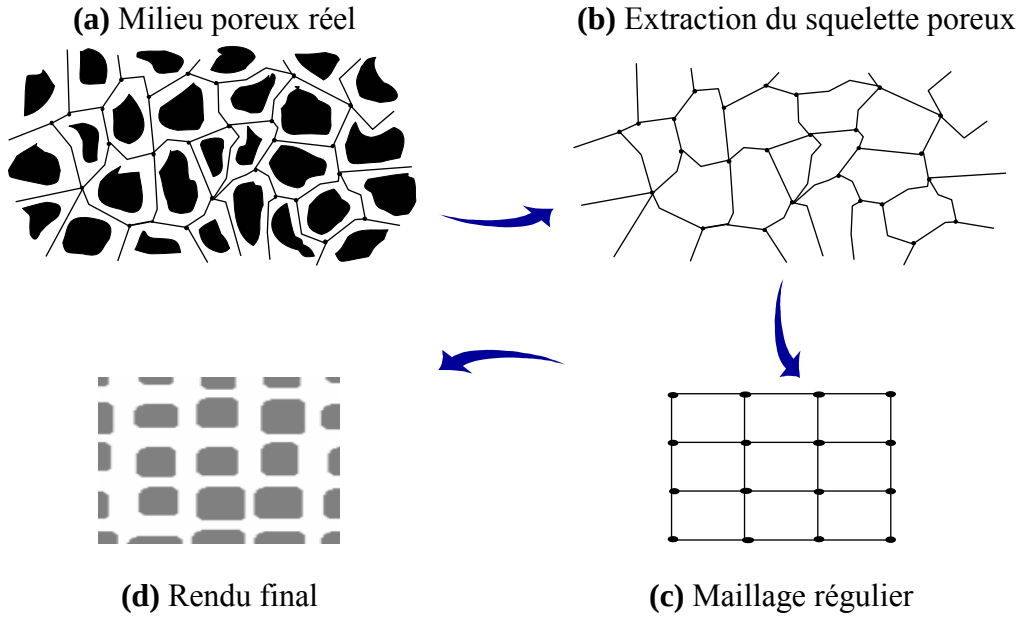


Figure 2.6 : (a) Le milieu poreux réel est constitué d'un domaine solide et d'un domaine poreux ; (b) le squelette poreux est extrait avec les sites des pores et des constrictions ; (c) le maillage irrégulier est simplifié en maillage régulier ; (d) un volume et une forme sont attribués à chacun des sites.

Ainsi il reste difficile d'extraire un squelette, notamment pour des milieux très poreux comme les GDL. En ce qui concerne les GDL, les simulations sur réseau de pores effectuées jusqu'à présent [18] ont été faites sur des maillages (réguliers ou irréguliers) simples (les étapes (a) et (b) de la figure 2.6 sont court-circuitées). Dans cette thèse, tout comme donc dans les articles publiés jusqu'ici [18], des données réelles (dimensions de la GDL, porosité, diamètre des fibres, volume moyen des pores, volume moyen des liens…) sont intégrées directement dans les paramètres du réseau. Celui-ci peut être un maillage régulier de pores et de liens cubiques dont les dimensions sont aléatoirement choisis suivant une loi de distribution uniforme [2] [15] [19], ou bien il peut s'appuyer sur une distribution de cylindres solides régulièrement disposés (2D) [10], etc.

2.3. Distribution des phases pour des écoulements diphasiques

Les écoulements diphasiques en milieux poreux sont gouvernés par les forces capillaires et visqueuses, et la distribution des deux phases dépend de la compétition entre ces forces. On parle de drainage lorsque le fluide qui pénètre dans le réseau est non mouillant, et d'imbibition lorsque le fluide est mouillant (voir 6 pour plus de détails). Le transport de l'eau dans la GDL est du drainage, car l'eau devient un liquide non mouillant en présence de PTFE.

Lenormand *et al.* [20] ont étudié les différentes figures d'écoulements de deux fluides non miscibles lors d'un déplacement de type drainage. Ils ont montré que le déplacement est gouverné par le nombre capillaire *Ca*, et le rapport de viscosité *M* :

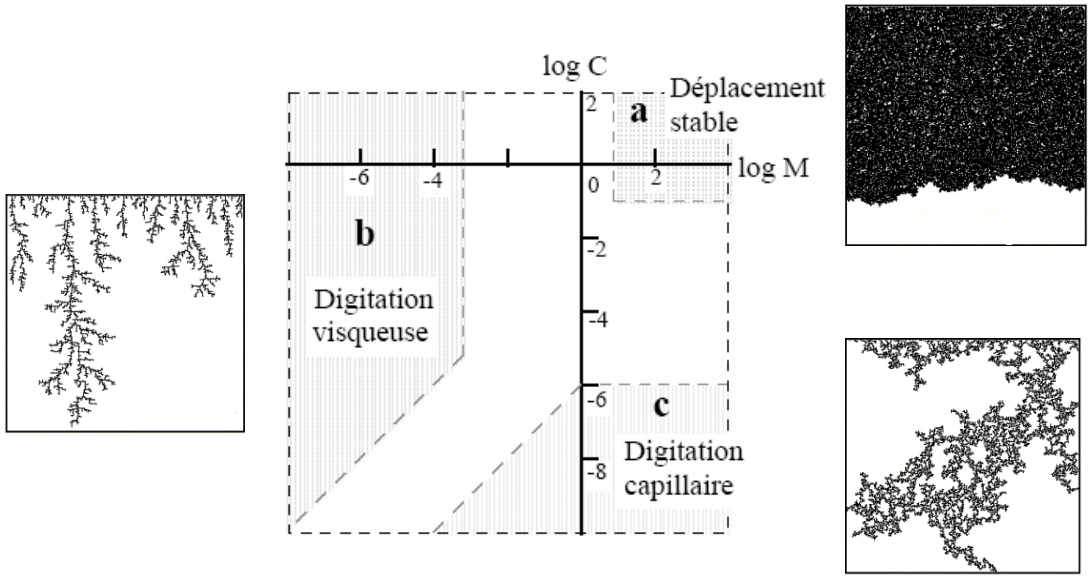


Figure 2.7 : cartographie des régimes de déplacements d'un fluide non mouillant en fonction du nombre capillaire et du rapport de viscosité. Les différents schémas d'invasion sont illustrés (les 3 images d'invasion sont issues de [21]).

$$Ca = \frac{\mu_l U}{\gamma} \qquad 2.1$$

- μ_l est la viscosité dynamique du liquide (Pa·s)
- U est la vitesse de déplacement ($m \cdot s^{-1}$)
- γ est la tension de surface ($N \cdot m^{-1}$)

$$M = \frac{\mu_l}{\mu_g} \qquad 2.2$$

- μ_l est la viscosité dynamique du liquide (Pa·s)
- μ_g est la viscosité dynamique du gaz (Pa·s)

Le fluide non mouillant progresse dans le réseau et forme une structure dont on peut deviner la forme selon la situation dans le diagramme. Trois situations asymptotiques sont possibles :

- Le déplacement stable correspond à un avancement en front plat. La majorité des pores localisés derrière l'interface sont remplis.
- Les digitations visqueuses présentent des chemins liquides rectilignes qui atteignent rapidement la sortie, sans que les ramifications ne s'étendent de trop.

- Les digitations capillaires présentent des chemins liquides avec de nombreuses ramifications. Les chemins sont très tortueux, et semblent suivre des directions aléatoires.

Pour les piles à combustible, le rapport de viscosité est de 1000 et le nombre capillaire vaut environ 10^{-8}. D'après la figure 2.7, le schéma d'invasion est pour ces deux nombres de type digitations capillaires. La progression du liquide dans la GDL est principalement due aux effets capillaires. En conséquence les effets visqueux seront négligés dans la suite de ce document. Le régime de digitation capillaire peut être simulé à l'aide de l'algorithme de percolation d'invasion. [22]. Cet algorithme permet de simuler simplement l'invasion progressive d'un réseau de pore. A chaque étape de l'invasion, l'interface avance dans le lien ou le pore qui a le potentiel d'invasion le plus faible. Les réseaux de pores issus de la modélisation des GDL peuvent donc être envahis à l'aide de l'algorithme de percolation d'invasion, du moins dans le cas d'un réseau hydrophobe.

La figure 2.8 représente un schéma des digitations capillaires au sein de la GDL. On suppose que l'eau apparaît sous forme liquide dans la couche active. L'invasion du liquide jusqu'aux canaux de la plaque bipolaire est contrôlée par les effets capillaires. Les différents chemins liquides parviennent sur la surface de sortie de la GDL, et forment des gouttelettes qui sont emportées par le flux d'oxygène. L'image de droite montre les gouttelettes en sortie de GDL [4].

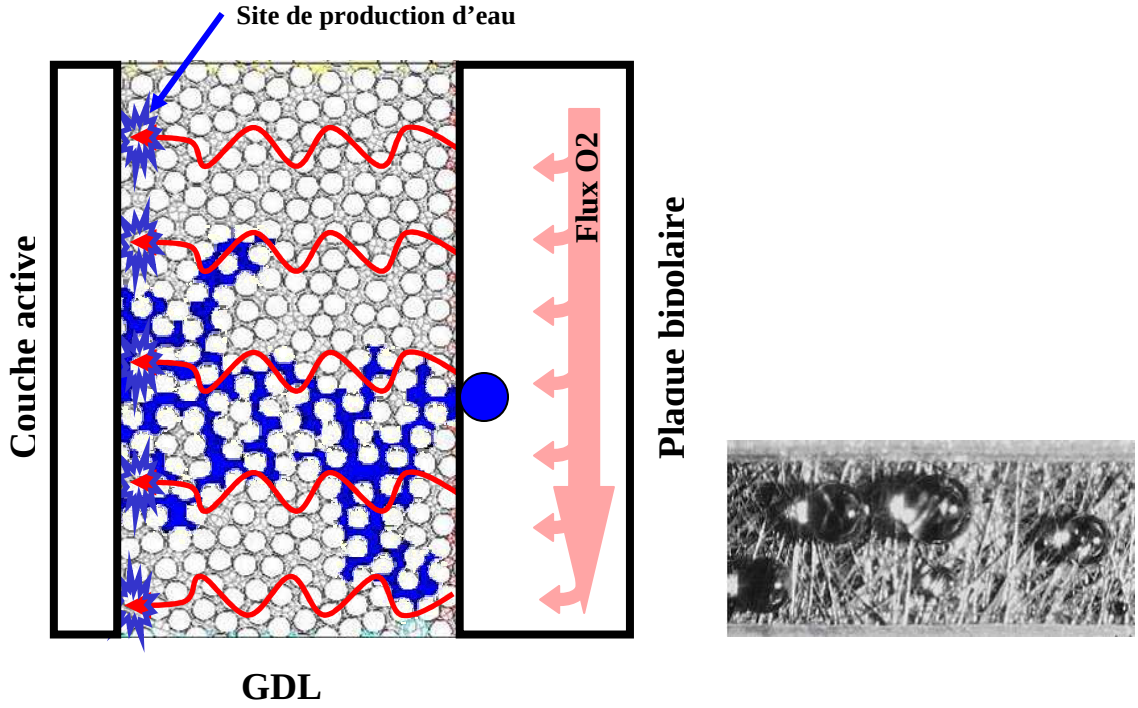


Figure 2.8 : digitations capillaires dans la GDL : l'eau se forme au niveau de la couche active et percole jusqu'à la plaque bipolaire. L'image de droite montre les gouttelettes sur la surface de sortie de la GDL [4].

2.4. Formation de l'eau dans la pile

La formation de l'eau au sein de la pile à combustible est sujette à discussions. Les visualisations in situ ne permettent pas de savoir où se forme l'eau et comment elle se déplace. Deux scénarii principaux sont envisageables :

Le premier scénario, proposé par Nam et Kaviany [23], développe l'idée que l'eau liquide se forme par condensation. De l'eau sous forme de vapeur apparaît au niveau de la couche active, et migre par diffusion vers les canaux de la plaque bipolaire.

La production de chaleur se fait dans la membrane et dans les couches actives. Les GDL et plaques bipolaires ont une température inférieure car ne dégagent aucune chaleur. Il existe donc un gradient de température au sein de la GDL. L'eau apparue sous forme de vapeur dans la couche active diffuse vers la GDL où la température inférieure favorise la condensation de la vapeur. Des microgouttes se forment donc, soit aux endroits où du liquide est déjà présent, soit aux endroits où la GDL présente des défauts de mouillabilité. La condensation augmente la saturation moyenne en liquide dans la GDL. Les microgouttes se rassemblent pour constituer des gouttes plus grosses, et celles-ci percolent vers un chemin liquide préexistant.

On peut imaginer pour une simulation que ces sites sont aléatoirement répartis dans la GDL, et qu'ils sont les points de départ des chemins liquides.

Dans le cas du second scénario, l'eau est produite sous forme liquide dans la couche active. Elle se déplace par capillarité en développant des ramifications complexes de chemins liquides. Les chemins qui atteignent la sortie de la GDL émergent dans le canal sous la forme de gouttelettes. De plus, les températures élevées au sein de la GDL et le flux d'air sec dans les canaux font qu'une partie du liquide progressant dans la GDL est ainsi évaporée.

Si le taux d'évaporation est inférieur au taux de production de liquide, la pile risque d'être noyée. Au contraire, si le taux d'évaporation est supérieur au taux de production du liquide, la pile risque d'être asséchée.

Dans notre thèse, seul le second scénario est étudié, sans toutefois que l'évaporation soit prise en compte. Les sites de production sont situés en entrée de GDL, et seule la capillarité agit sur le liquide.

2.5. Mouillabilité mixte

La répartition du PTFE et donc les propriétés locales de mouillabilité au sein d'une GDL restent grandement inconnues. Deux options peuvent être considérées.

La première consiste à supposer que le PTFE est uniformément réparti au sein de la GDL. L'angle de contact est donc constant sur toute la surface de la matrice poreuse, il peut a priori prendre n'importe quelle valeur entre 80° (GDL sans PTFE) et 110° (GDL parfaitement « téflonisée »).

La seconde option consiste à supposer que certaines régions de la GDL sont hydrophiles (angle de contact 80°), et d'autres hydrophobes (angle de contact 110°). On note f la fraction de zones hydrophiles, 1-f est alors la fraction de zones hydrophobes. L'influence de f sur la distribution de l'eau peut alors être explorée.

Seule la seconde option sera considérée dans cette thèse. Elle est appliquée sur les réseaux de pores : une fraction de pores et de liens sont entièrement hydrophiles, et l'autre

partie est entièrement hydrophobe. La répartition des zones hydrophiles et hydrophobes est aléatoire.

La figure 2.9 est un exemple de la première option (extrait de [10]). Elle montre l'évolution de la distribution des phases à la percée dans un réseau de pores. La figure d'invasion passe d'une figure ramifiée lorsque la GDL est suffisamment hydrophobe à une figure compacte lorsqu'elle est suffisamment hydrophile. La mouillabilité joue donc un rôle primordial dans la saturation du réseau de pores. Moins il y a de PTFE, plus la pile risque d'être noyée. Il est à noter que l'algorithme de percolation d'invasion conduit aux mêmes figures que l'algorithme plus complet utilisé pour obtenir la figure 2.9 lorsque le système est assez hydrophobe (cas des GDL parfaitement téflonisées par exemple), voir [10] pour plus de détails.

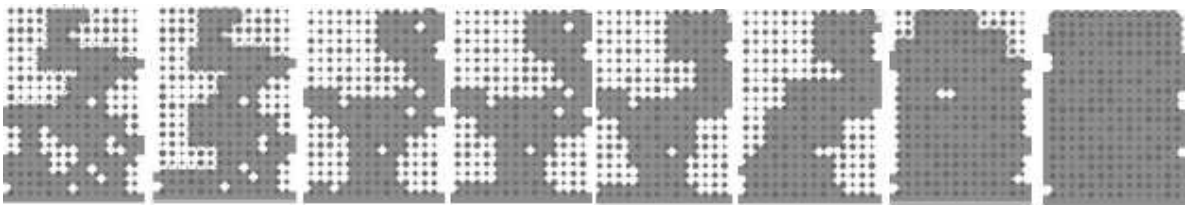


Figure 2.9 : distributions des phases pour une invasion quasi statique en fonction de l'angle de contact. L'eau, injecté par le bas, est le fluide envahissant (en gris foncé) et le fluide déplacé est l'air (en blanc) [10].

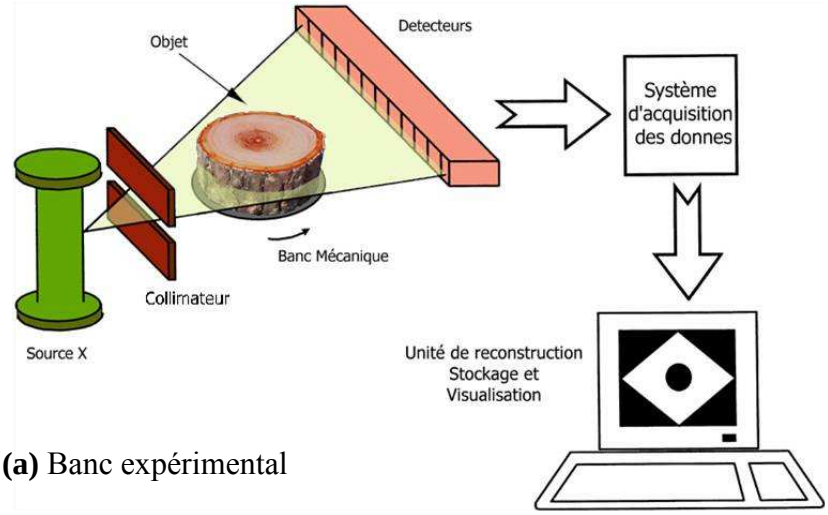
Plus l'angle de contact est faible, plus le déplacement de liquide se fait selon un schéma en front plat, et plus l'accès en gaz depuis la sortie jusqu'à l'entrée devient restreint. Au contraire, des angles de contact élevés laissent de nombreux pores non envahis, favorisant ainsi l'accès des gaz. Ceci explique pourquoi il est bien préférable de rendre la GDL hydrophobe.

2.6. Tomographie

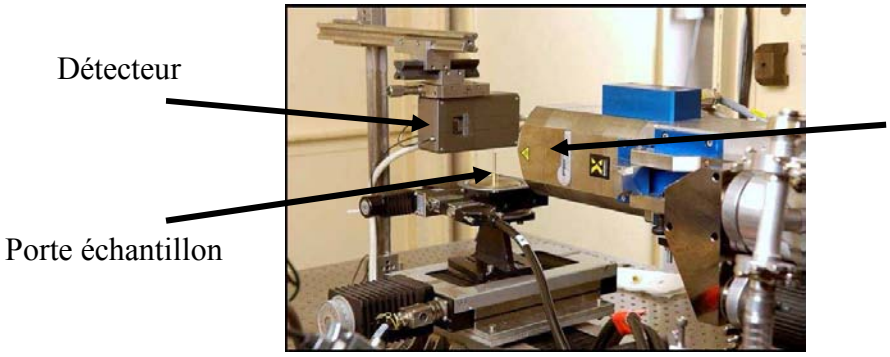
La tomographie aux rayons X est une technique non destructive d'acquisition d'images permettant de visualiser la structure interne d'un matériau en trois dimensions. Basée sur le principe de la radiographie et donc sur la différence d'absorption des phases constitutives, elle est particulièrement bien adaptée aux matériaux pour lesquels le contraste d'absorption entre les deux phases, généralement entre le matériau et l'air, est très marqué. De plus les résolutions des images obtenues sont de l'ordre du micromètre, ce qui en fait un outil parfaitement adapté à la visualisation des structures.

Elle consiste en une reconstruction numérique de coupes provenant d'un jeu de multiples radiographies de l'échantillon prises sous différents angles régulièrement espacés sur une certaine rotation. Le montage expérimental (représenté sur la figure 2.10) initial est composé d'une source de rayonnement qui produit l'énergie excitatrice, d'un système mécanique de positionnement, d'un collimateur et d'un détecteur de rayonnement transmis. Tout le dispositif est associé à un système électronique pour l'acquisition des informations résultantes et à un ordinateur pour la reconstruction, le stockage et l'analyse d'images.

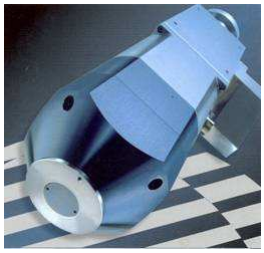
Cette technique d'analyse est basée sur la mesure des coefficients d'atténuation d'un corps traversé par un faisceau de rayons X. Le niveau d'atténuation dépend des propriétés physiques et chimiques de la matière et également des caractéristiques du rayonnement qui peuvent être définies par sa fréquence, sa longueur d'onde ou son énergie.



(a) Banc expérimental



(b) Tomographe du CEA



(c) Générateur X

Figure 2.10 : Dispositif expérimental d'acquisition des données tomographiques

Les GDL sont des objets de très petites dimensions, et les contrastes sur les fibres de carbone sont très faibles (dimensions caractéristiques faibles, faible numéro atomique). Un générateur à nano foyer est donc nécessaire pour un rendu de qualité, un micro foyer n'étant pas suffisant.

Le CEA a obtenu une image de la GDL de référence avec un nanotomographe X (Skyscan 2011). L'image 3D fait 881 * 794 * 731 voxels et la taille du voxel est de 0.450µm.

Cette acquisition permet d'avoir une base de travail pour les calculs des propriétés fluidiques. Les résultats issus de cette base expérimentale pourront être comparés avec les valeurs obtenues par simulation sur réseaux de pores.

2.7. Conclusions

L'étude bibliographique de ce chapitre s'est attachée à présenter :

- Les caractéristiques des GDL
- Les phénomènes physiques intervenant au sein des GDL
- La représentation numérique des GDL selon la technique des réseaux de pores
- Les régimes d'invasion susceptibles de se produire dans les GDL en fonction du taux d'hydrophobicité

Il a été indiqué que la modélisation de l'invasion liquide du réseau de pores était possible en utilisant l'algorithme de percolation d'invasion lorsque la GDL est hydrophobe. La simulation est plus subtile lorsque la GDL est hydrophile en raison d'effets coopératifs entre ménisques adjacents comme cela sera expliqué ultérieurement.

Dans l'état actuel des connaissances, il est raisonnable de supposer que les GDL sont composées de zones hydrophobes et de zones hydrophiles selon la présence ou l'absence de PTFE. Les zones hydrophiles nuisent au bon fonctionnement de la pile car elles favorisent la formation d'amas liquides qui bouchent les pores.

Dans la suite de ce manuscrit, on admet que l'eau entre dans la GDL directement en phase liquide. Les phénomènes d'évaporation et de condensation éventuels ne seront pas pris en compte. A noter enfin que l'étude de la conductivité électrique de la GDL (qui transporte les électrons), que les images issues de la tomographie X rendent possibles à l'instar de sa perméabilité ou de ses propriétés de diffusion, ne sera pas effectuée dans le cadre de cette thèse.

3. Caractérisation des propriétés de transport des GDL par une analyse d'images issues de la tomographie X

Ce chapitre est consacré à l'exploitation d'images numériques 3D de GDL obtenues par tomographie X. Il s'agit notamment d'évaluer les tenseurs de diffusion effectif et de perméabilité ainsi que l'effet de la présence du PTFE et de la compression de la GDL sur ces propriétés.

3.1. Définition du V.E.R.

La taille de la matrice de la GDL obtenue par tomographie est trop grande pour que les temps de calculs de propriétés soient raisonnables. C'est pourquoi il est nécessaire de travailler sur des volumes plus petits.

Le Volume Elémentaire Représentatif ou V.E.R., est le plus petit volume de la structure totale pour lequel la détermination d'une propriété caractéristique à l'échelle du V.E.R. est représentative de la propriété à l'échelle de la macrostructure.

Typiquement, ce V.E.R. doit être assez grand pour que les propriétés étudiées ne dépendent pas de sa taille.

Si on note L_M la longueur macroscopique associée à la structure totale, et L_m la longueur microscopique associée aux hétérogénéités de la microstructure, la longueur caractéristique du V.E.R. doit vérifier :

$$L_m \ll L_{VER} \ll L_M$$

Le V.E.R. dépend :

- de la propriété étudiée
- des constituants de la microstructure
- de la morphologie
- de la précision souhaitée

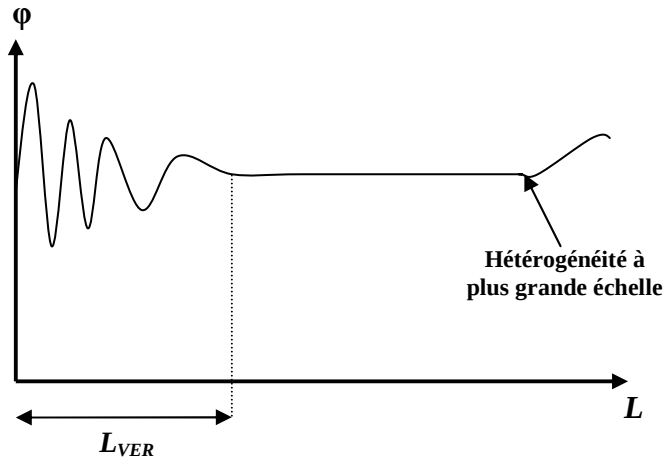


Figure 3.1 : représentation schématique de principe de détermination du VER : une grandeur φ varie selon la taille L du volume étudié.

Nous ne considérons pas ici les variations qui peuvent survenir à plus grande échelle.

3.2. Visualisation de la GDL par tomographie X

Le CEA (A.Vabre) a obtenu une image de la GDL de référence avec un nanotomographe X (Skyscan 2011). Il est à noter que l'échantillon a été découpé dans le plan du tissu de la GDL d'origine et qu'il s'agit d'une GDL non comprimée.

La taille de l'échantillon est 881 * 794 * 731 voxels.

La taille de chaque voxel est 0.450µm × 0.450µm × 0.450µm.

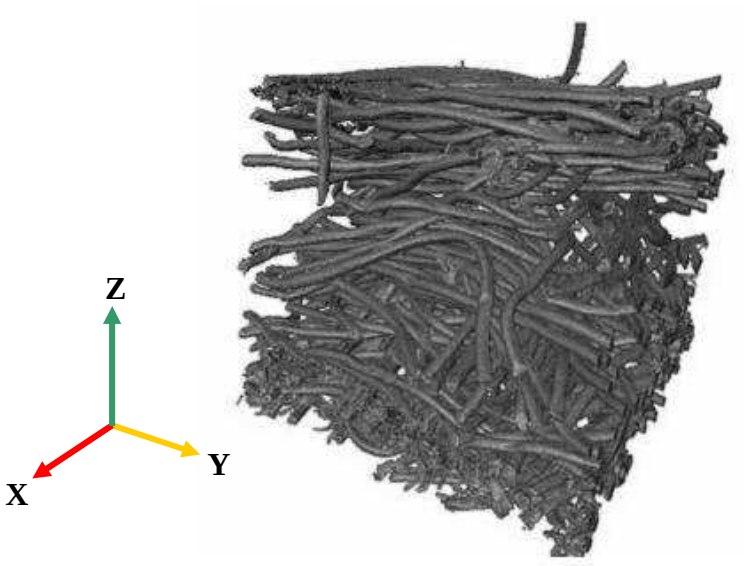


Figure 3.2 : visualisation de la GDL obtenue par nanotomographie.

La plupart des fibres sont parallèles au plan XY, et sont préférentiellement dirigées selon la direction Y. L'écoulement se fait à travers l'épaisseur selon l'axe Z. On peut le voir dans le plan XZ qui est le plan de coupe qui présente le plus de surfaces circulaires.

Les fibres ont des sections transversales quasi circulaires de diamètre 10µm.

Dans le plan YZ, la GDL semble abîmée dans la partie inférieure. Les fibres y ont des contours très irréguliers, elles sont parfois sectionnées, et forment des conglomérats très hétérogènes. De plus, cette zone contient du PTFE en grande quantité, rendant difficile le repérage des fibres.

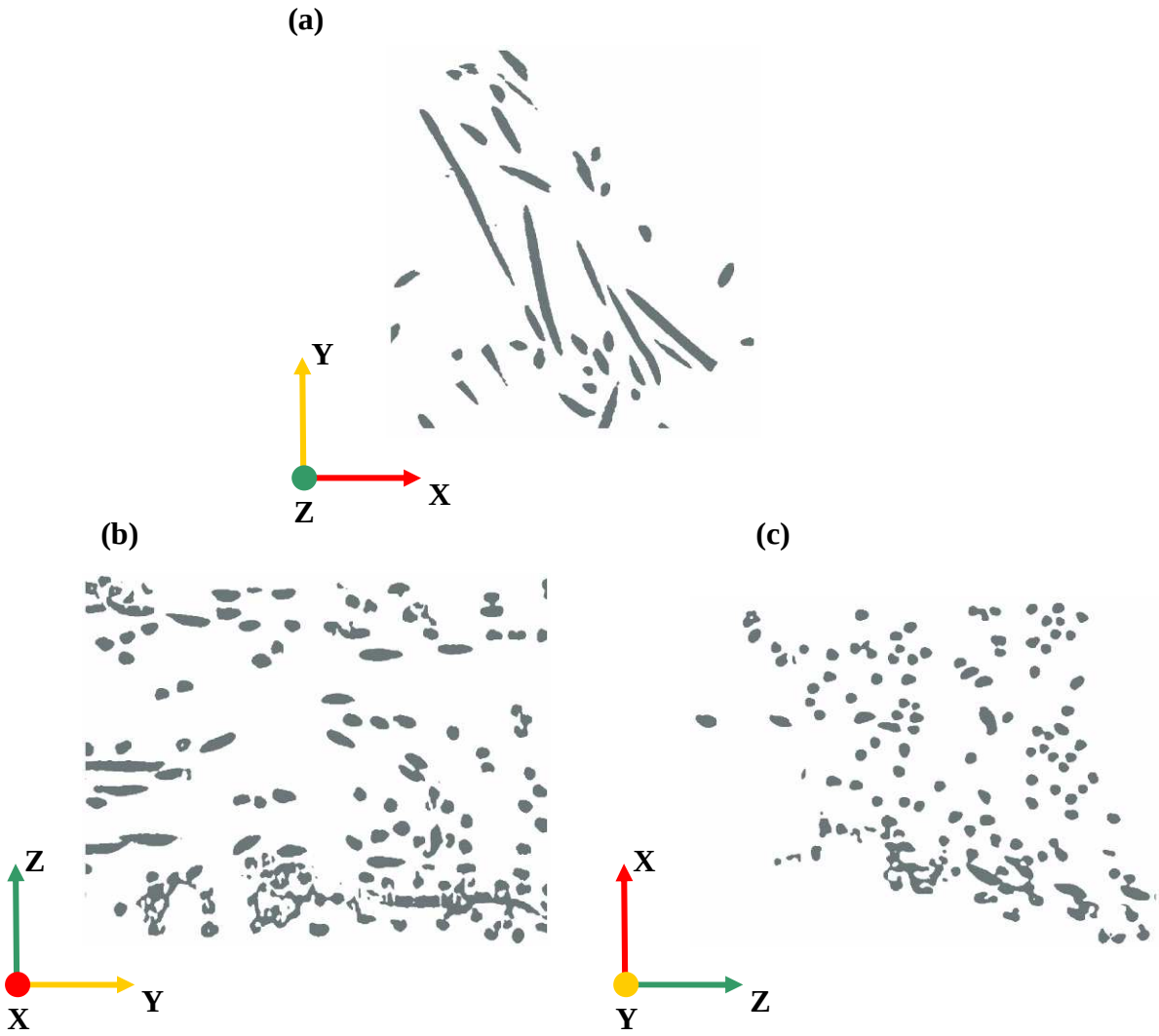


Figure 3.3 : plans de coupe de la GDL ; (a) plan selon XY ; (b) plan selon YZ ; (c) plan selon XZ.

J'ai décidé d'extraire de l'échantillon total une sous-partie qui soit plus adaptée pour obtenir un VER. J'ai sélectionné un volume de 511 * 501 * 421 voxels pour lequel les fibres formaient un ensemble homogène. Les bords où la porosité était trop élevée (peu de fibres en ces endroits), les endroits où les fibres présentaient trop d'hétérogénéités, ainsi que les zones contenant du PTFE, ont été retirés. Cette zone homogène est représentée sur la figure 3.4.

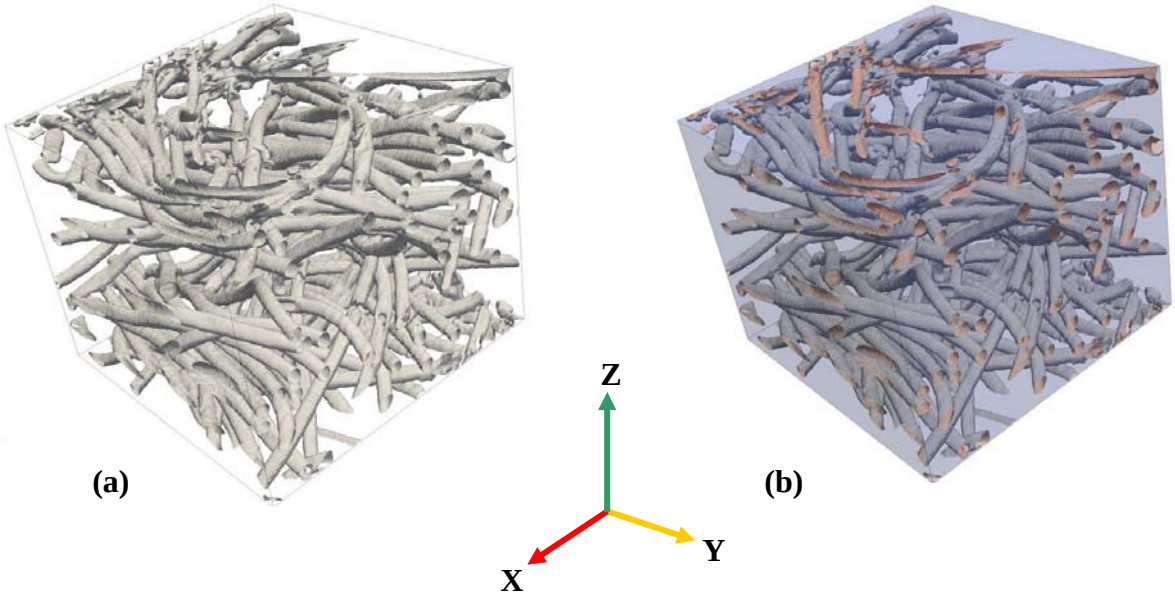


Figure 3.4 : (a) visualisation 3D de la GDL avec le logiciel ParaView ; (b) visualisation des faces de la GDL

3.3. Outils numériques

Les données structurelles de la GDL sont écrites d'un seul bloc avec des 0 et 1 (0 pour la phase poreuse et 1 pour la phase solide), afin de minimiser la taille du fichier contenant les données. Les valeurs 0 et 1 sont écrites d'abord en X croissant, puis en Y croissant, enfin en Z croissant.

Travailler sur les données du fichier pour en extraire certaines propriétés nécessite de travailler sur des flux de fichier. En C++, les flux de type *istream* sont des outils très performants pour balayer des fichiers de grande taille. Ils ont été utilisés pour calculer les covariogrammes et les porosités.

3.4. Covariogramme / anisotropie de la microstructure

Le covariogramme est un outil d'analyse d'images qui permet d'évaluer les longueurs d'hétérogénéités de la structure [24] [25].

La covariance de l'ensemble X C(h) représente la probabilité qu'un point x qui appartient à la phase X soit également dans la phase X si on le déplace d'un vecteur h :

$$C(h) = \Pr\{x \in X, x + h \in X\}$$

Si on note u la phase indicatrice de la phase, u(x) = 0 dans la phase poreuse, et u(x) = 1 dans la phase solide :

$$C(h) = \frac{\int_0^{\infty} u(x)\,u(x+h)\,dx}{\int_0^{\infty} dx}$$

On retrouve une fonction de corrélation.

Si l'on trace $C(h)$, la courbe possède plusieurs propriétés [25]:
- la covariance pour h=0 est égale à la fraction volumique de l'échantillon.
- pour des valeurs de h suffisamment grandes, les corrélations s'estompent et la courbe tend vers l'asymptote $y = (1-\varepsilon)^2$, valeur correspondant à la probabilité que deux points non corrélés soient dans la même phase.
- si l'asymptote n'est pas atteinte à l'échelle de la structure, c'est qu'il existe encore des corrélations à cette échelle. L'échelle d'observation n'est donc pas suffisante.

Pour un vecteur h donné, on peut considérer une longueur d'hétérogénéité (ou longueur de covariance) de la structure dans la direction donnée par le vecteur. Cette longueur est obtenue lorsque la courbe $C(h)$ atteint un point d'inflexion proche de l'asymptote.

La courbe $C(h)$ reproduit les périodicités de l'image, et donc révèle des corrélations éventuelles.

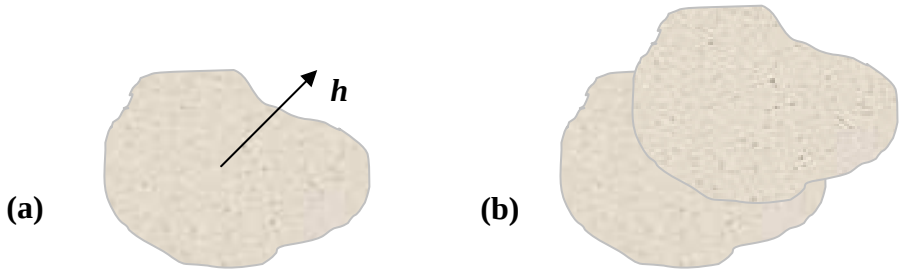


Figure 3.5 : (a) image d'une phase solide ; (b) intersection de l'image initiale et de l'image translatée de h.

La covariance est calculée selon les axes X, Y, Z. Le vecteur h est donc successivement dirigé selon ces 3 axes.

Pour la norme du vecteur h comprise entre 0 et L (L est la taille de la microstructure dans une direction donnée), on calcule

$$C(h) = \frac{\int_V u(x_i)\,u(x_i+h)\,dx}{V}$$

V est le volume de recouvrement entre la matrice initiale et la matrice translatée du vecteur h.

Les différentes covariances sont représentées sur la figure 3.6. La plupart des fibres sont dans le plan XY et sont préférentiellement dirigées selon Y. Pour une distance nulle, la covariance est égale à la fraction volumique de la phase solide = 0.145.

Dans chaque direction, on déduit les longueurs de covariance Lc_x, Lc_y, Lc_z :

- $Lc_x \approx 30$ voxels $\approx 15\mu m$
- $Lc_y \approx 80$ voxels $\approx 40\mu m$
- $Lc_z \approx 20$ voxels $\approx 10\mu m$

La covariance selon Z montre qu'au-delà de 10µm (équivalent au diamètre moyen des fibres), la disposition des fibres dans la direction Z ne présente plus de corrélation.

L'asymptote est atteinte plus rapidement selon la direction Y que selon la direction X, appuyant l'impression que la plupart des fibres ont pour direction Y.

Le rapport Lc_y/Lc_x caractérise l'anisotropie de la structure dans le plan XY.

La longueur d'hétérogénéité est ici soit relevée lorsque la covariance croise la droite $(1-\varepsilon)^2$ (par exemple selon z), soit relevée lorsque la covariance devient constante, dans le cas où celle-ci ne croise pas la courbe $(1-\varepsilon)^2$ (par exemple selon x et y).

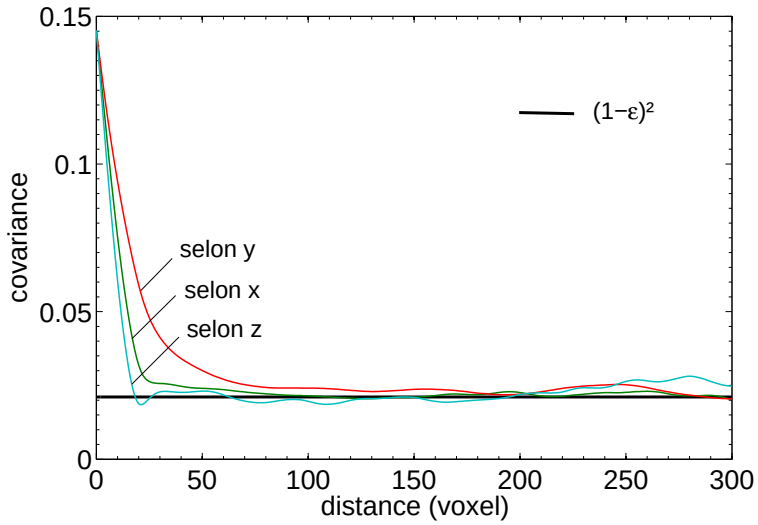


Figure 3.6 : tracés des covariances selon les directions X, Y, et Z, et de l'asymptote $(1-\varepsilon)^2$.

3.5. Détermination du V.E.R associé à la porosité

La porosité d'un volume donné est le rapport entre le nombre de voxels appartenant à la phase poreuse et le nombre total de voxels de ce volume.

De même, on définit la fraction volumique de la phase solide comme le rapport entre le nombre de voxels appartenant à la phase solide et le nombre total de voxels du volume.

La fraction volumique solide de la structure totale vaut 0.145, ce qui correspond à une porosité de 0.855.

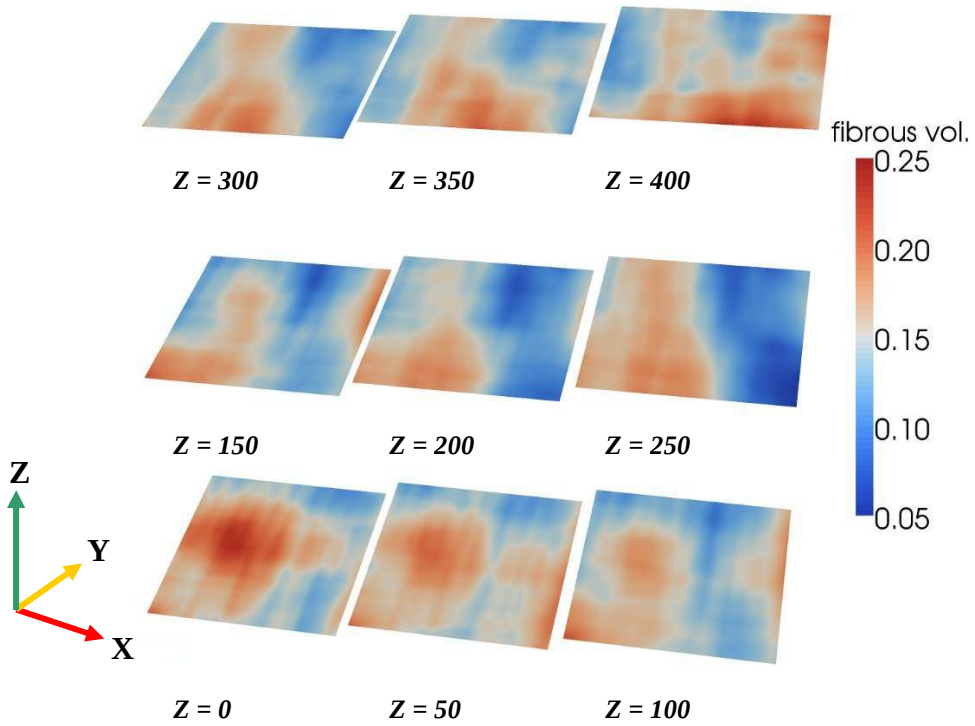


Figure 3.7 : fraction volumique de solide de la structure (511 * 501 * 421 voxels) pour différentes hauteurs selon Z.

La fraction volumique est calculée en chaque point P de la structure en considérant une boîte de volume 200 * 200 * 200 voxels centrée en P. La fraction volumique de ce volume est associée à la porosité du point P.

Sur la figure 3.7, on remarque des hétérogénéités pour la densité de fibres. Dans les couches inférieures et supérieures de la structure, les fibres sont plus nombreuses, laissant au centre des couches moins denses.

Pour déterminer la taille du V.E.R, la porosité est calculée sur un volume dont les dimensions varient. Le calcul des propriétés est effectué sur des volumes gigognes de plus en plus gros, jusqu'à la stabilisation des propriétés [24].

L'estimation du volume du V.E.R est dépendante des variations de répartition de la fraction volumique (voir la figure 3.8), c'est pourquoi les dimensions du V.E.R. changent selon la position du volume choisi dans la structure.

J'ai donc choisi d'étudier l'influence du volume du V.E.R. là où la porosité semble la plus homogène (pour x = [0 :300], y = [0 :300], z = [0 :420]).

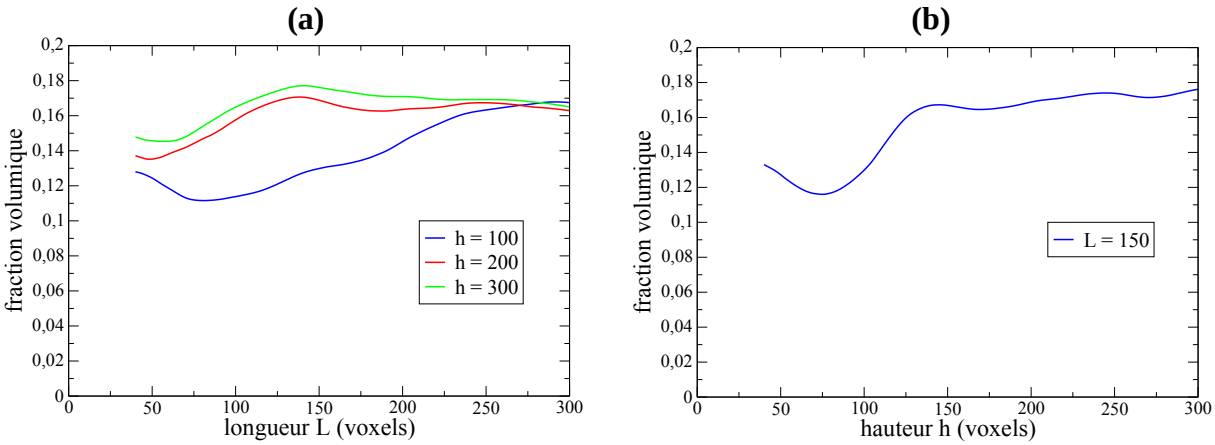


Figure 3.8 : détermination du VER associé à la fraction volumique en faisant varier soit les dimensions de la hauteur du volume (a), soit la base du volume (b).

Le centre du volume est placé en (150; 150 ; 200). D'abord, la hauteur selon Z est fixé à 200, et les longueurs L selon X et Y varient ensemble entre 0 et 300. Ensuite, les longueurs selon X et Y sont fixées à 150, et la hauteur h varie entre 0 et 300.

Lorsque seules les dimensions selon X et Y varient (figure 3.8 (a)), la fraction volumique se stabilise à un plateau pour une longueur supérieure à 150 voxels et pour une hauteur h supérieure à 200. De même, lorsque seule la hauteur h varie (figure 3.8 (b)), la fraction volumique se stabilise pour une hauteur supérieure à 150 voxels.

Le volume du V.E.R associé à la porosité est alors de 150*150*150 voxels, ce qui peut s'écrire $N_1 \cdot Lc_x * N_2 \cdot Lc_y * N_3 \cdot Lc_z$ avec N1 ≈ 5, N2 ≈ 2, N3 ≈ 8, si l'on veut interpréter les longueurs en nombre de longueurs de corrélation.

La petite taille de l'échantillon de GDL et les hétérogénéités de porosité à l'échelle de la structure nous empêchent de réaliser une approche statistique. Cette approche consiste à déterminer une propriété représentative par la moyenne de propriétés apparentes calculées sur des volumes plus petits que le V.E.R. [1].

3.6. Détermination du V.E.R. associé à la diffusion et à la perméabilité

3.6.1. Généralités sur la théorie de prise de moyenne volumique

Si on reprend les 3 longueurs caractéristiques associées à la GDL :

- à l'échelle du pore, on considère un volume contenant quelques pores et quelques morceaux de fibres, et les longueurs caractéristiques sont l_{fibre} et l_{pore}
- à l'échelle microscopique, on considère un volume homogénéisé, contenant un nombre de pores et de fibres suffisamment grand pour être représentatif de la microstructure, mais aussi suffisamment petit pour être comparé au volume entier (VER de longueur caractéristique r_0)

- à l'échelle macroscopique, on considère le volume entier de la GDL, avec pour longueur caractéristique L_M

Résoudre les équations de diffusion directement sur le volume total de la GDL nécessite des ressources informatiques très importantes. La simplification des calculs passe par un changement d'échelle. On prend en compte des valeurs moyennes sur des volumes représentatifs. Les hétérogénéités locales sont donc assimilées dans des valeurs moyennes.

Il existe plusieurs méthodes de changement d'échelle :

- l'approche stochastique [26] [27]
- la théorie de l'homogénéisation [28]
- l'approche variationnelle [29]
- la méthode de prise de moyenne volumique [30] [31]

Dans cette étude, on considère la méthode de prise de moyenne volumique. La méthode est basée sur un principe de séparation des échelles qui s'exprime par :

$$l_{fibre}, l_{pore} \quad « \quad r_0 \quad « \quad L_M \qquad 3.1$$

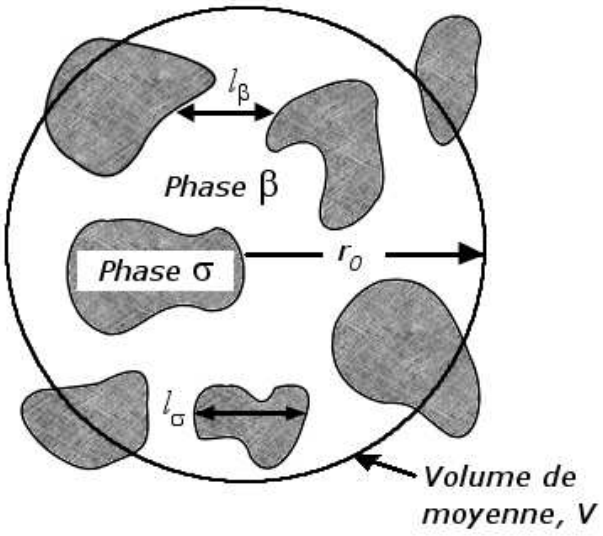


Figure 3.9 : représentation schématique d'un milieu poreux composé de 2 phases avec les différentes longueurs caractéristiques.

Voici quelques définitions et théorèmes qui permettent de calculer des propriétés effectives dans un milieu poreux.

Pour n'importe quelle fonction ψ_β considérée dans une phase β, on définit la moyenne superficielle comme :

$$< \psi_\beta > = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} \psi_\beta \, dV \qquad 3.2$$

Plus précisément, ψ_β vaut :

$$<\psi_\beta>|_x = \frac{1}{V}\int_{V_\beta}\psi_\beta(x+y)\,dV \qquad 3.3$$

- x est le centre du volume de moyenne
- y est le vecteur parcourant le volume de moyenne

De même, on définit la moyenne intrinsèque comme :

$$<\psi_\beta>^\beta = \frac{1}{V_\beta}\int_{V_\beta}\psi_\beta\,dV \qquad 3.4$$

Le théorème de moyenne spatiale pour un scalaire s'écrit :

$$<\nabla\psi_\beta> = \nabla<\psi_\beta> + \frac{1}{V}\int_{A_{\beta\sigma}}\mathbf{n}_{\beta\sigma}\psi_\beta\,d\mathbf{A} \qquad 3.5$$

Le théorème de moyenne spatiale pour un vecteur s'écrit :

$$<\nabla\cdot\mathbf{v}_\beta> = \nabla\cdot<\mathbf{v}_\beta> + \frac{1}{V}\int_{A_{\beta\sigma}}\mathbf{n}_{\beta\sigma}\cdot\mathbf{v}_\beta\,d\mathbf{A} \qquad 3.6$$

3.6.2. Perméabilité

La perméabilité k d'un milieu poreux permet d'exprimer la résistance d'un milieu poreux qui est traversé par un flux. Elle est définie par la loi de Darcy (en régime permanent, pour un milieu homogène et isotrope) :

$$v(x) = -\frac{k}{\mu}\nabla p(x) \qquad 3.7$$

- $v(x)$ (m s^{-1}) est la vitesse moyenne du fluide (ou vitesse superficielle)
- k (m^2) est la perméabilité (ou perméabilité intrinsèque à la matrice solide). k ne dépend pas du fluide, mais seulement de la géométrie du milieu poreux
- μ (Pa s) est la viscosité dynamique
- ∇p est le gradient de pression entre entrée et sortie (Pa m^{-1})

Cette loi s'écrit également :

$$Q = -\frac{kA}{\mu}\frac{\Delta p}{L} \qquad 3.8$$

- Q est le débit (m^3 s)
- A est l'aire de la section du milieu poreux (m^2)
- L est la longueur du système dans le sens de l'écoulement (m)

Whitaker a obtenu une dérivation de la loi de Darcy basée sur une méthode de moyenne volumique [31].

Le milieu poreux considéré est remplacé par un milieu poreux homogène équivalent dont on calcule la perméabilité effective.

Je redonne ici les grandes étapes du raisonnement de Whitaker qui prouvent la validité de la loi de Darcy à l'échelle du VER.

Tout d'abord, l'équation de continuité et de moment pour les fluides, ainsi que les conditions aux limites s'écrivent :

$$-\nabla p_\beta + \rho_\beta \mathbf{g} + \mu_\beta \nabla^2 \mathbf{v}_\beta = 0 \qquad \text{dans la phase } \beta \qquad 3.9$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}_\beta = 0 \qquad \text{dans la phase } \beta \qquad 3.10$$

$$\mathbf{v}_\beta = 0 \qquad \text{sur } A_{\beta\sigma} \qquad 3.11$$

$$\mathbf{v}_\beta = f(r,t) \qquad \text{sur } A_{\beta e} \qquad 3.12$$

- $A_{\beta\sigma}$ est l'interface entre les phase σ et β
- $A_{\beta e}$ représente la surface d'entrée ou de sortie du volume

En appliquant le théorème de moyenne spatiale 3.5 avec $\psi_\beta = 1$, on obtient :

$$\frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \psi_\beta \, d\mathbf{A} = -\nabla \varepsilon_\beta \qquad 3.13$$

Si l'on considère le vecteur vitesse dans la phase β, le théorème de moyenne spatiale donne :

$$< \nabla \cdot \mathbf{v}_\beta > = \nabla \cdot < \mathbf{v}_\beta > + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \mathbf{v}_\beta \, d\mathbf{A} \qquad 3.14$$

La relation entre les moyennes superficielle et intrinsèque pour v_β est :

$$< \mathbf{v}_\beta > = \varepsilon_\beta < \mathbf{v}_\beta >^\beta \qquad 3.15$$

La moyenne superficielle de l'équation de continuité est alors :

$$\nabla \cdot < \mathbf{v}_\beta > = 0 \qquad 3.16$$

L'équation de continuité peut se réécrire ainsi :

$$\nabla \cdot < \mathbf{v}_\beta >^\beta = -\varepsilon_\beta^{-1} \nabla \varepsilon_\beta \cdot < \mathbf{v}_\beta >^\beta \qquad 3.17$$

La pression et la vitesse sont décomposées en une moyenne intrinsèque et une déviation spatiale, selon la décomposition de Gray :

$$p_\beta = < p_\beta >^\beta + \tilde{p}_\beta \qquad 3.18$$

$$\mathbf{v}_\beta = < \mathbf{v}_\beta >^\beta + \tilde{\mathbf{v}}_\beta \qquad 3.19$$

L'équation 3.9 formulée avec des moyennes s'écrit (en négligeant la gravité et en supposant que la viscosité est constante) :

$$- < p_\beta > + \mu_\beta < \nabla \cdot \nabla \mathbf{v}_\beta > = 0 \qquad 3.20$$

L'équation de moyenne spatiale pour la pression et la vitesse peuvent s'écrire ainsi (en négligeant certains termes) :

$$< \nabla p_\beta > = \varepsilon_\beta \nabla < p_\beta >^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{p}_\beta \, d\mathbf{A} \qquad 3.21$$

$$< \nabla \cdot \nabla \mathbf{v}_\beta > = \nabla^2 < \mathbf{v}_\beta >^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\beta \, d\mathbf{A} \qquad 3.22$$

En insérant les deux dernières équations dans l'équation 3.20 :

$$-\nabla < p_\beta >^\beta + \mu_\beta \nabla^2 < \mathbf{v}_\beta >^\beta + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathbf{I} \tilde{p}_\beta + \mu_\beta \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\beta \right) d\mathbf{A} = 0 \qquad 3.23$$

Le problème de fermeture consiste à réécrire l'équation différentielle et les conditions aux limites avec les variables $\tilde{p}_\beta$ et $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$.

Conditions aux limites :

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta = - < \mathbf{v}_\beta >^\beta \qquad \text{sur } A_{\beta\sigma} \qquad 3.24$$

Equation de continuité :

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = \varepsilon_\beta^{-1} \nabla \varepsilon_\beta \cdot < \mathbf{v}_\beta >^\beta \qquad 3.25$$

On considère que le terme de gauche est négligeable :

$$\nabla \cdot \tilde{\mathbf{v}}_\beta = 0 \qquad 3.26$$

Equation de quantité de mouvement :

$$-\nabla \tilde{p}_\beta + \mu_\beta \nabla^2 \tilde{\mathbf{v}}_\beta - \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathbf{I} \tilde{p}_\beta + \mu_\beta \nabla \tilde{\mathbf{v}}_\beta \right) d\mathbf{A} = 0 \qquad 3.27$$

Problème de fermeture local :

Les équations 3.24 à 3.27 ne peuvent être résolues sur un grand volume. Le problème de fermeture est alors résolu sur un volume représentatif du milieu poreux. Les conditions aux limites sont remplacées par des conditions locales associées au volume représentatif. Le volume est alors pris comme spatialement périodique, ce qui donne les équations suivantes :

$$-\nabla\tilde{p}_\beta + \mu_\beta\nabla^2\tilde{\mathbf{v}}_\beta - \frac{1}{V_\beta}\int_{A_{\beta\sigma}}\mathbf{n}_{\beta\sigma}\cdot\left(-\mathbf{I}\,\tilde{p}_\beta + \mu_\beta\nabla\tilde{\mathbf{v}}_\beta\right)d\mathbf{A} = 0 \qquad 3.28$$

$$\nabla\cdot\tilde{\mathbf{v}}_\beta = 0 \qquad 3.29$$

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta = -<\mathbf{v}_\beta>^\beta \qquad \text{sur } A_{\beta\sigma} \qquad 3.30$$

$$\tilde{p}_\beta(\mathbf{r}+l_i) = \tilde{p}_\beta(\mathbf{r}) \qquad \tilde{\mathbf{v}}_\beta(\mathbf{r}+l_i) = \tilde{\mathbf{v}}_\beta(\mathbf{r}) \qquad \text{pour } i = 1,2,3 \qquad 3.31$$

$$<\tilde{\mathbf{v}}_\beta>^\beta = 0 \qquad 3.32$$

Les conditions aux limites permettent d'exprimer $\tilde{p}_\beta$ et $\tilde{\mathbf{v}}_\beta$ comme une source constante, c'est pourquoi ces deux variables peuvent être mises sous la forme :

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta = \mathbf{B}_\beta\cdot<\mathbf{v}_\beta>^\beta + \psi_\beta \qquad 3.33$$

$$\tilde{p}_\beta = \mu_\beta\mathbf{b}_\beta\cdot<\mathbf{v}_\beta>^\beta + \mu_\beta\,\xi_\beta \qquad 3.34$$

On peut montrer que le vecteur ψ_β et le scalaire ξ_β sont nuls, d'où :

$$\tilde{\mathbf{v}}_\beta = \mathbf{B}_\beta\cdot<\mathbf{v}_\beta>^\beta \qquad 3.35$$

$$\tilde{p}_\beta = \mu_\beta\mathbf{b}_\beta\cdot<\mathbf{v}_\beta>^\beta \qquad 3.36$$

b et **B** ne dépendent que de la géométrie de la matrice fibreuse. Ils peuvent être calculés en résolvant les équations suivantes pour un volume unité :

$$-\nabla\mathbf{b}_\beta + \nabla^2\mathbf{B}_\beta - \frac{1}{V_\beta}\int_{A_{\beta\sigma}}\mathbf{n}_{\beta\sigma}\cdot\left(-\mathbf{I}\mathbf{b}_\beta + \mu_\beta\nabla\mathbf{B}_\beta\right)d\mathbf{A} = 0 \qquad 3.37$$

$$\nabla\cdot\mathbf{B}_\beta = 0 \qquad 3.38$$

$$\mathbf{B}_\beta = -\mathbf{I} \qquad \text{sur } A_{\beta\sigma} \qquad 3.39$$

$$\mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}+l_i) = \mathbf{b}_\beta(\mathbf{r}) \qquad \mathbf{B}_\beta(\mathbf{r}+l_i) = \mathbf{B}_\beta(\mathbf{r}) \qquad \text{pour } i = 1,2,3 \qquad 3.40$$

$$< \mathbf{B}_\beta >^\beta = 0 \qquad 3.41$$

Forme fermée :

L'équation 3.23 peut désormais être formulée :

$$-\nabla < p_\beta >^\beta + \mu_\beta \nabla^2 < \mathbf{v}_\beta >^\beta + \mu_\beta \left(\frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathbf{I} \mathbf{b}_\beta + \mu_\beta \nabla \mathbf{B}_\beta \right) d\mathbf{A} \right) \cdot < \mathbf{v}_\beta >^\beta = 0 \qquad 3.42$$

On introduit le tenseur de perméabilité défini par :

$$\frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \left(-\mathbf{I} \mathbf{b}_\beta + \mu_\beta \nabla \mathbf{B}_\beta \right) d\mathbf{A} = -\varepsilon_\beta \mathbf{K}_\beta^{-1} \qquad 3.43$$

On obtient alors la relation de Darcy :

$$< \mathbf{v}_\beta > = -\frac{\mathbf{K}_\beta}{\mu_\beta} \cdot \nabla < p_\beta >^\beta + \mathbf{K}_\beta \cdot \nabla^2 < \mathbf{v}_\beta >^\beta \qquad 3.44$$

En négligeant la correction de Brinkman, on retrouve la loi de Darcy:

$$< \mathbf{v}_\beta > = -\frac{\mathbf{K}_\beta}{\mu_\beta} \cdot \nabla < p_\beta >^\beta \qquad 3.45$$

La résolution numérique s'appuie sur un code développé par Michel Quintard (IMFT). Le code UZAWA3D résout le problème de fermeture (équations 3.38-3.41) pour un milieu poreux avec une phase solide et une phase poreuse. Des conditions périodiques sont imposées aux frontières pour le champ de vitesse.

Le problème de fermeture est résolu sur un maillage 3D régulier selon la méthode du gradient conjugué.

Le fichier d'entrée du code est :
- la matrice (binaire) de la structure

Les fichiers de sortie sont :
- la matrice de la pression et des vitesses d'écoulement

Un gradient de pression est imposé entre l'entrée et la sortie du volume poreux. Afin de déterminer les composantes du tenseur de perméabilité, le gradient de pression est imposé successivement selon les axes X, Y, et Z. Les champs de vitesse et de pression sont donc calculés une fois pour chaque axe.

Le tenseur de perméabilité prend la forme :

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} \mathbf{K}_{xx} & \mathbf{K}_{xy} & \mathbf{K}_{xz} \\ \mathbf{K}_{yx} & \mathbf{K}_{yy} & \mathbf{K}_{yz} \\ \mathbf{K}_{zx} & \mathbf{K}_{zy} & \mathbf{K}_{zz} \end{pmatrix}$$

Le tenseur est symétrique ($\mathbf{K}_{xy} = \mathbf{K}_{yx}$, $\mathbf{K}_{xz} = \mathbf{K}_{zx}$, $\mathbf{K}_{yz} = \mathbf{K}_{zy}$)

Les résultats des calculs pour la GDL montrent que les termes non diagonaux sont environ 100 fois inférieurs aux termes diagonaux. Ils seront donc négligés par la suite. Les termes diagonaux sont donc proches des valeurs propres, c'est donc que le repère de la matrice est proche du repère principal.

3.6.3. Diffusion

On se place dans le cas de la diffusion binaire en monophasique d'un fluide dans un autre fluide. Le gaz, que ce soit de l'oxygène ou de l'hydrogène, diffuse depuis les plaques bipolaires à travers la GDL jusqu'aux couches actives. Coté cathode l'oxygène diffuse dans l'azote qui remplit le volume poreux de la GDL.

Le flux de diffusion d'une espèce dans une mixture est donné par la loi de Fick :

$$\mathbf{J}_i = -D_i \nabla c_i \qquad 3.46$$

- D_i est le coefficient de diffusion de l'espèce *i* dans la mixture
- c_i est la concentration de l'espèce *i*

Nous reprenons le développement de Whitaker [31]. De la même manière que pour l'établissement de la loi de Darcy, l'objectif est d'établir les équations gouvernant les concentrations des espèces par un changement d'échelle. Pour cela, un problème de fermeture sera résolu pour déterminer le tenseur de diffusivité $\mathbf{D}_{\text{eff}}$

Les équations et problèmes aux limites régissant la concentration d'une espèce *A* dans la phase β sont :

$$\frac{\partial c_{A\beta}}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_\beta \nabla c_{A\beta} \right) \quad \text{dans la phase } \beta \qquad 3.47$$

C.L. 1 $\quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla c_{A\beta} = 0 \quad$ sur $A_{\beta\sigma}$ $\qquad 3.48$

C.L. 2 $\quad c_{A\beta} = F(\mathbf{r}, t) \quad$ sur $A_{\beta e}$ $\qquad 3.49$

C.I. $\quad c_{A\beta} = G(\mathbf{r}) \quad$ à $t = 0$ $\qquad 3.50$

- D_β est le coefficient de diffusion de la phase β
- $A_{\beta\sigma}$ est la surface délimitant les phases β et σ
- $A_{\beta e}$ est la surface d'entrée de l'échantillon

On impose par la condition aux limites 1 (Eq.1.48) qu'il n'y a aucune réaction sur la surface σ.

On définit un volume de moyenne *V* par un cercle centré en un point vecteur x.

La porosité au point x est définie par :

$$\varepsilon_\beta = \frac{V_\beta(x)}{V} \tag{3.51}$$

La moyenne superficielle de la concentration de A est définie par :

$$< c_{A\beta} > = \frac{1}{V} \int_{V_\beta} c_{A\beta}\, dV \tag{3.52}$$

La concentration moyenne intrinsèque est définie par :

$$< c_{A\beta} >^\beta = \frac{1}{V_\beta} \int_{V_\beta} c_{A\beta}\, dV \tag{3.53}$$

La relation entre les deux concentrations s'écrit :

$$< c_{A\beta} > = \varepsilon_\beta < c_{A\beta} >^\beta \tag{3.54}$$

L'intégration sur le volume V_β de l'équation 3.47 de diffusion de la concentration donne :

$$\left\langle \frac{\partial c_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle = < \nabla \cdot \left(D_\beta \nabla c_{A\beta} \right) > \tag{3.55}$$

Puisque V_β est constant dans le temps, le théorème de transport permet d'écrire :

$$\left\langle \frac{\partial c_{A\beta}}{\partial t} \right\rangle = \frac{\partial < c_{A\beta} >}{\partial t} \tag{3.56}$$

En utilisant l'équation 3.54 on obtient :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = < \nabla \cdot \left(D_\beta \nabla c_{A\beta} \right) > \tag{3.57}$$

Le terme de gauche exprime la concentration de l'espèce A sous sa forme moyennée, donc dans sa forme finale. Il reste à développer le terme de droite.

Le théorème 3.6 de moyenne spatiale pour un vecteur donne :

$$< \nabla \cdot \left(D_\beta \nabla c_{A\beta} \right) > = \nabla \cdot < D_\beta \nabla c_{A\beta} > + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla c_{A\beta}\, d\mathbf{A} \tag{3.58}$$

La condition aux limites imposée sur la surface $A_{\beta\sigma}$ permet de supprimer le terme intégral, on obtient :

$$\underbrace{\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t}}_{accumulation} = \underbrace{\nabla \cdot < D_\beta \nabla c_{A\beta} >}_{diffusion} \qquad 3.59$$

On peut estimer que le coefficient de diffusion D_β ne varie que très légèrement sur le volume d'intégration V, on peut donc supposer D_β constant sur V :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left(D_\beta < \nabla c_{A\beta} > \right) \qquad 3.60$$

Le théorème de moyenne spatiale appliqué à l'équation précédente donne :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_\beta \left(\nabla < \nabla c_{A\beta} > + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \, c_{A\beta} \, d\mathbf{A} \right) \right] \qquad 3.61$$

Ce qui peut se réécrire :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_\beta \left(\varepsilon_\beta \nabla < \nabla c_{A\beta} >^\beta + < c_{A\beta} >^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \, c_{A\beta} \, d\mathbf{A} \right) \right] \qquad 3.62$$

Décomposition spatiale :

La concentration $c_{A\beta}$ est décomposée selon :

$$c_{A\beta} = < c_{A\beta} >^\beta + \tilde{c}_{A\beta} \qquad 3.63$$

En remplaçant dans l'équation précédente :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_\beta \left(\begin{array}{l} \varepsilon_\beta \nabla < \nabla c_{A\beta} >^\beta + < c_{A\beta} >^\beta \nabla \varepsilon_\beta + \dfrac{1}{V} \displaystyle\int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} < c_{A\beta} >^\beta d\mathbf{A} \\ \\ \quad + \dfrac{1}{V} \displaystyle\int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \tilde{c}_{A\beta} \, d\mathbf{A} \end{array} \right) \right] \qquad 3.64$$

Le terme $<c_{A\beta}>^\beta$ placé dans l'intégrale est développé par une série de Taylor.

$$< c_{A\beta} >^\beta = < c_{A\beta} >^\beta \Big|_{x+y} + \mathbf{y}_\beta \cdot \nabla < c_{A\beta} >^\beta \Big|_x + \frac{1}{2} \mathbf{y}_\beta \mathbf{y}_\beta : \nabla \nabla < c_{A\beta} >^\beta \Big|_x + \ldots \qquad 3.65$$

De nombreux termes apparaissent, des simplifications sont permises à condition que les contraintes d'échelle suivantes soient satisfaites :

$$< y_\beta > \ll r_0 \qquad 3.66$$

$$r_0^2 \ll L^2 \qquad 3.67$$

Sans développer toutes les étapes de la simplification, on arrive à l'équation de diffusion en moyenne volumique :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left[D_\beta \left(\varepsilon_\beta \nabla < \nabla c_{A\beta} >^\beta + \frac{1}{V} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \, \tilde{c}_{A\beta} \, d\mathbf{A} \right) \right] \qquad 3.68$$

Problème de fermeture :

Obtenir une forme fermée de l'équation 3.68 consiste à exprimer cette équation en fonction de $\tilde{c}_{A\beta}$. Ainsi, de nombreuses simplifications permettent d'écrire le problème suivant

$$\nabla^2 \tilde{c}_{A\beta} = 0 \qquad 3.69$$

C.L. 1 $$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla \tilde{c}_{A\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot D_\beta \nabla < c_{A\beta} >^\beta \quad \text{sur } A_{\beta\sigma} \qquad 3.70$$

C.L. 2 $$\tilde{c}_{A\beta} = H(\mathbf{r}, t) \quad \text{sur } A_{\beta e} \qquad 3.71$$

Problème local :

L'ensemble des équations du problème de fermeture ne peut être résolu sur le volume entier, c'est pourquoi la concentration $\tilde{c}_{A\beta}$ est déterminée sur un volume représentatif. Ce volume est une cellule unité qui est reproduite dans l'espace périodiquement.

La condition à l'entrée C.L. 2 du volume entier est alors remplacée par la condition :

$$\mathbf{n}_{\beta\sigma}(\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{n}_{\beta\sigma}(\mathbf{r}) \quad \text{pour } i = 1,2,3 \qquad 3.72$$

Le problème de fermeture peut alors être réécrit :

$$\nabla^2 \tilde{c}_{A\beta} = 0 \qquad 3.73$$

C.L. 1 $$-\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \tilde{c}_{A\beta} = \mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla < c_{A\beta} >^\beta \quad \text{sur } A_{\beta\sigma} \qquad 3.74$$

Périodicité $$\tilde{c}_{A\beta}(\mathbf{r} + l_i) = \tilde{c}_{A\beta}(\mathbf{r}) \quad \text{pour } i = 1,2,3 \qquad 3.75$$

Variables de fermeture :

Selon la méthode de superposition, $\widetilde{c}_{A\beta}$ est écrit sous la forme :

$$\widetilde{c}_{A\beta} = \mathbf{b}_\beta \cdot \nabla < c_{A\beta} >^\beta \Big|_x + s_\beta < c_{A\beta} >^\beta \Big|_x + \psi_\beta \qquad 3.76$$

Le vecteur $\mathbf{b}_\beta$ et le scalaire s_β sont les variables de fermeture qui peuvent être déterminées par les deux problèmes suivants :

Problème I :

$$\nabla^2 \mathbf{b}_\beta = 0 \qquad 3.77$$

C.L. 1 $\quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \mathbf{b}_\beta = \mathbf{n}_{\beta\sigma}$ sur $A_{\beta\sigma}$ 3.78

Périodicité $\quad \mathbf{b}_\beta (\mathbf{r} + l_i) = \mathbf{b}_\beta (\mathbf{r})$ pour $i = 1,2,3$ 3.79

Problème II :

$$\nabla^2 s_\beta = 0 \qquad 3.80$$

C.L. 1 $\quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla s_\beta = 0$ sur $A_{\beta\sigma}$ 3.81

Périodicité $\quad s_\beta (\mathbf{r} + l_i) = s_\beta (\mathbf{r})$ pour $i = 1,2,3$ 3.82

Dans notre cas, la solution de ce problème est $s_\beta = 0$.

Les deux problèmes précédents permettent de développer un troisième problème sur la variable ψ_β :

Problème III :

$$\nabla^2 \psi_\beta = 0 \qquad 3.83$$

C.L. 1 $\quad -\mathbf{n}_{\beta\sigma} \cdot \nabla \psi_\beta = 0$ sur $A_{\beta\sigma}$ 3.84

Périodicité $\quad \psi_\beta (\mathbf{r} + l_i) = \psi_\beta (\mathbf{r})$ pour $i = 1,2,3$ 3.85

Forme fermée :

On insère l'équation 3.76 dans l'équation différentielle 3.68, ce qui donne :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left\{ \varepsilon_\beta D_\beta \left(\nabla < \nabla c_{A\beta} >^\beta + \left(\frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\beta \, d\mathbf{A} \right) \cdot \nabla < \nabla c_{A\beta} >^\beta \right) \right\} \quad 3.86$$

Le tenseur de diffusion effectif est défini par :

$$\mathbf{D}_{eff} = D_\beta \left(\mathbf{I} + \frac{1}{V_\beta} \int_{A_{\beta\sigma}} \mathbf{n}_{\beta\sigma} \mathbf{b}_\beta \, d\mathbf{A} \right) \quad 3.87$$

Ce tenseur est proportionnel au coefficient de diffusion moléculaire et dépend de la géométrie de la matrice poreuse avec le vecteur $\mathbf{b}_\beta$. On peut prouver que ce tenseur est symétrique.

L'équation différentielle finale de la diffusion s'écrit donc :

$$\varepsilon_\beta \frac{\partial < c_{A\beta} >^\beta}{\partial t} = \nabla \cdot \left(\varepsilon_\beta \, \mathbf{D}_{eff} \cdot \nabla < c_{A\beta} >^\beta \right) \quad 3.88$$

La résolution numérique s'appuie sur un autre code développé par Michel Quintard. Le code CV3D résout le problème de fermeture associé à une équation de transfert de chaleur pour un milieu poreux avec une phase solide et une phase poreuse.

Si l'on choisit de négliger la convection dans le paramétrage du code (nombre de Péclet mis à zéro) et de paramétrer le coefficient de diffusion thermique à zéro dans la phase solide, l'équation de transfert de chaleur macroscopique est complètement analogue à l'équation 3.88.

Le problème de fermeture est résolu sur un maillage 3D régulier selon la méthode SOR (Successive Over-Relaxation).

Les fichiers d'entrée du code sont :

- la matrice (binaire) de la structure
- le fichier des paramètres
- la matrice de la pression et la matrice des vitesses d'écoulement (obtenues par le code UZAWA3D de Michel Quintard, ces fichiers n'ont pas besoin d'être corrects, il suffit qu'ils soient de la taille de la matrice structurelle)

3.6.4. Résolution numérique de la perméabilité

Afin de rester dans des temps de calculs raisonnables, le code est utilisé sur des volumes de taille restreinte. La perméabilité est une donnée extensive, c'est pourquoi il est possible de la calculer dans des sous volumes juxtaposés.

Il faut d'abord choisir les dimensions des sous volumes qui nécessitent des temps de calculs corrects. De plus, ces dimensions doivent être équivalentes à celles du VER.

L'estimation de la taille du VER associé à la perméabilité est obtenue à partir de la figure 3.10. Un volume cubique centré en x_0=150, y_0=150, z_0=150 est agrandi pas à pas dans les 3 directions, et à chaque pas, la perméabilité est calculée. A partir d'une taille de 170

pixels, les trois composantes principales du tenseur de perméabilité se stabilisent. C'est donc la valeur limite en deçà de laquelle la perméabilité n'est plus représentative du volume total. Ce résultat est également valable pour des cubes centrés en d'autres points.

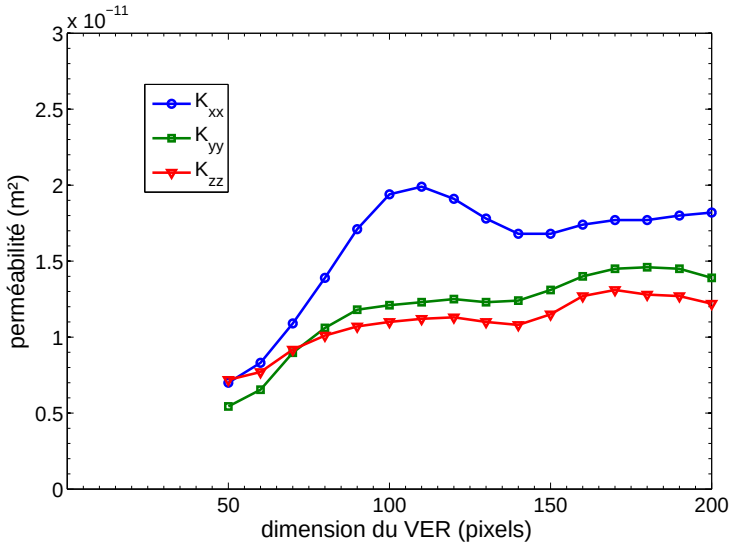


Figure 3.10 : calcul de la perméabilité sur des volumes cubiques de plus en plus grands.

Les dimensions de la structure initiale sont $x_0 = 511$, $y_0 = 501$, $z_0 = 421$ pixels.

La GDL a été découpée en 18 sous volumes (voir figure 3.11), chaque sous volume ayant pour dimensions 170 selon X, 166 selon Y, 210 selon Z. Les dimensions restent proches de celles du VER.

Les centres des sous domaines sont donc :

- selon X [85 ; 255 ; 425]
- selon Y [83 ; 249 ; 315]
- selon Z [105 ; 315]

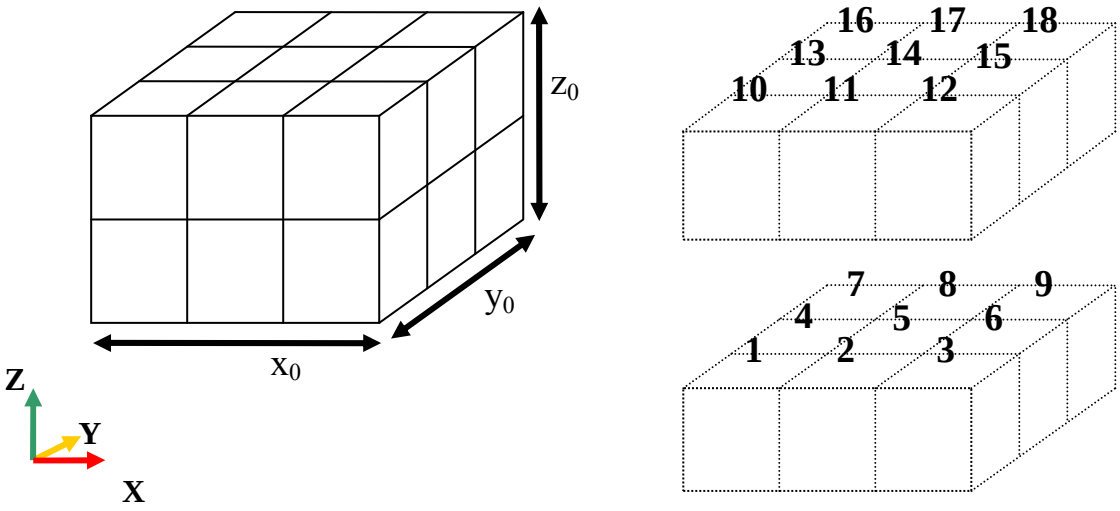


Figure 3.11 : répartition des sous volumes pour le calcul de la perméabilité.

Les valeurs moyennes sur le volume total sont :

K_{xx} (m²)	K_{yy} (m²)	K_{zz} (m²)
$2.05 \cdot 10^{-11}$	$2.57 \cdot 10^{-11}$	$1.48 \cdot 10^{-11}$

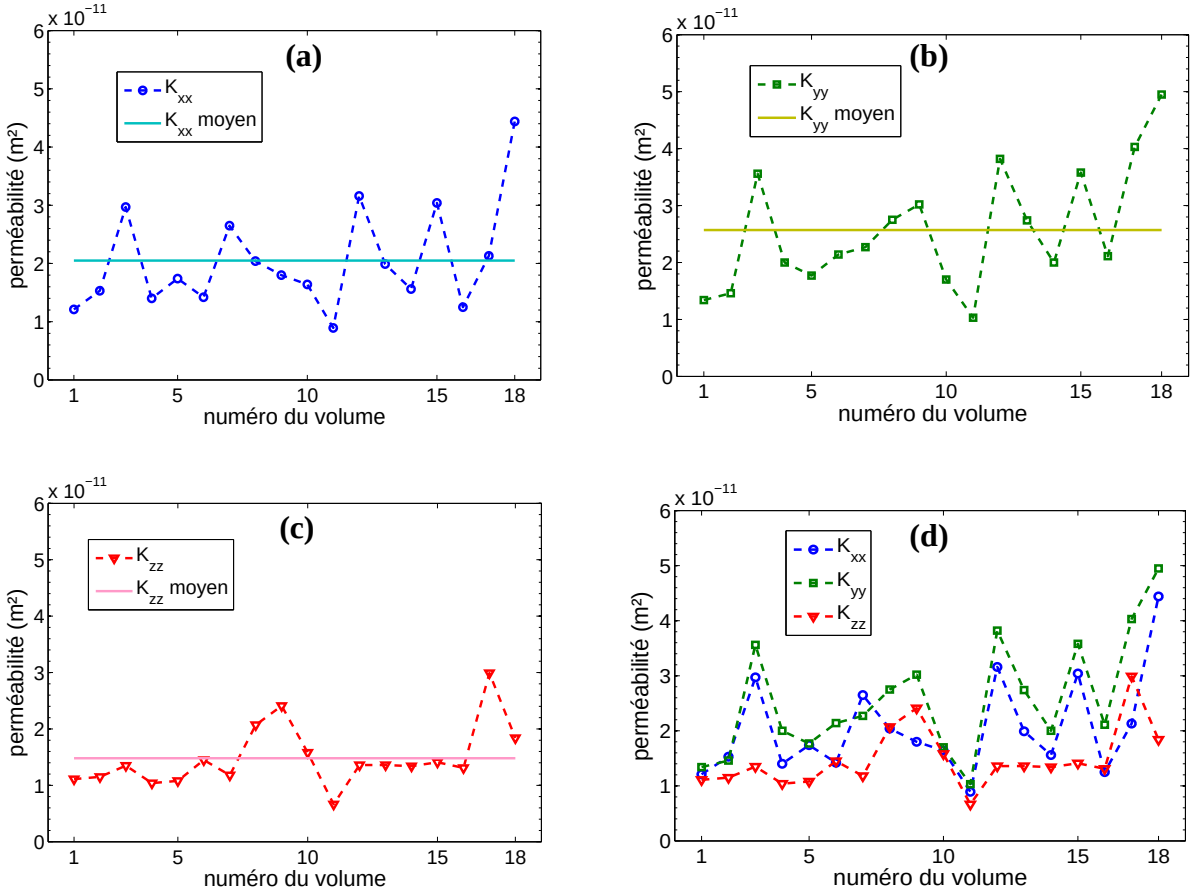


Figure 3.12 : (a) (b) (c) tracés des perméabilités K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} pour chacun des sous volumes et valeur moyenne sur le volume total; (d) tracés précédents sans les valeurs moyennes.

Les coefficients de perméabilité présentent des disparités notables selon la position dans la GDL. K_{xx} et K_{yy} varient entre $1 \cdot 10^{-11}$ et $5 \cdot 10^{-11}$m², alors que K_{zz} varie entre $0.5 \cdot 10^{-11}$ et $3 \cdot 10^{-11}$m². En effet, la disposition des fibres dans la GDL est irrégulière, et certaines zones sont plus poreuses que d'autres.

La perméabilité moyenne K_{zz} est inférieure à K_{xx} et K_{yy}, cela peut s'expliquer par la disposition des fibres majoritairement situées dans le plan XY.

3.6.5. Résolution numérique de la diffusion

Le processus pour obtenir les coefficients de diffusion est le même que pour la perméabilité.

La taille du VER est estimée à partir de la figure 3.13. Les 3 coefficients de diffusion sont à peu près stables pour une taille supérieure à 100 pixels. Les 18 sous volumes utilisés pour la perméabilité conviennent donc pour le calcul du tenseur de diffusion.

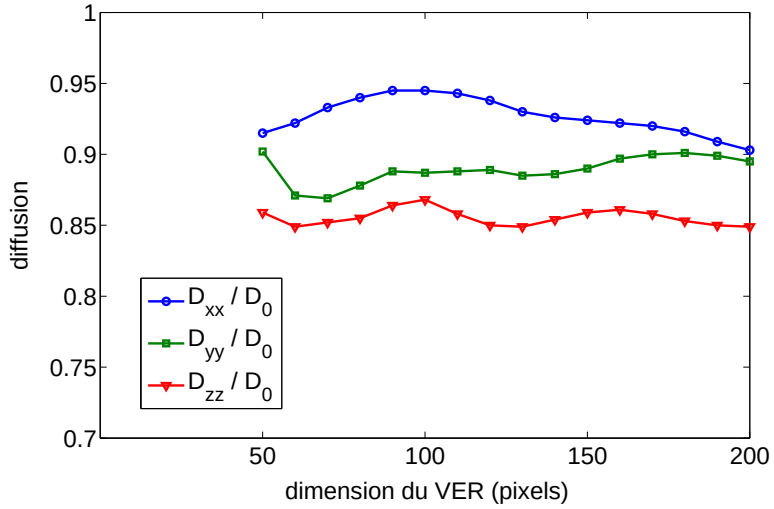


Figure 3.13 : calcul de la diffusion sur des volumes cubiques de plus en plus grands.

Les positions des 18 sous volumes ont été présentées dans la section perméabilité.

La figure 3.14 présente les valeurs des coefficients de diffusion pour chacun des sous volumes.

Les valeurs moyennes sur le volume total sont :

D_{xx}/D_0	D_{yy}/D_0	D_{zz}/D_0
0.892	0.923	0.850

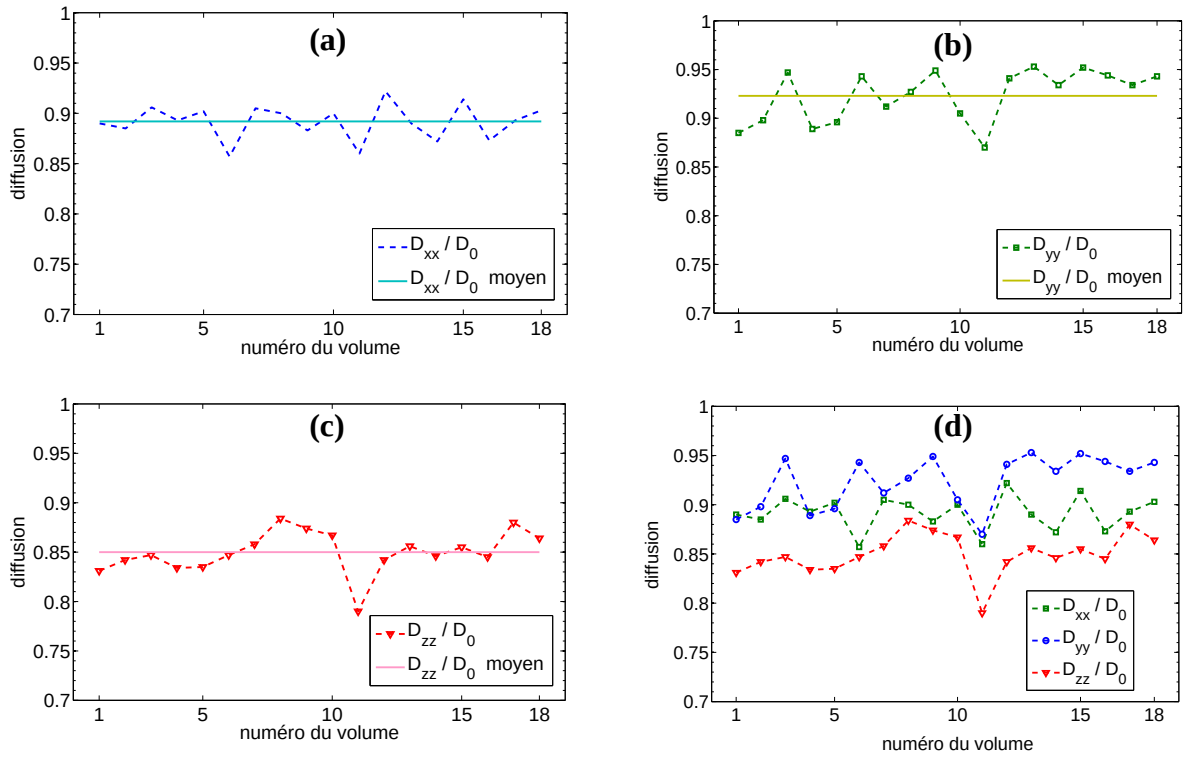


Figure 3.14 : (a) (b) (c) tracés des coefficients de diffusion D_{xx}, D_{yy}, D_{zz} pour chacun des sous volumes et valeur moyenne sur le volume total; (d) tracés précédents sans les valeurs moyennes.

Les coefficients de diffusion calculés sur les différents sous volumes restent proches de la valeur moyenne. Les disparités visibles pour la perméabilité sont moins accentuées ici. Le coefficient de diffusion D_{zz} est inférieur à D_{xx} et D_{yy}, comme c'est le cas pour la perméabilité.

3.6.6. Comparaisons avec la littérature

Les résultats ci-dessus donnent donc une perméabilité valant environ $2 \cdot 10^{-11} m^2$ et un coefficient de diffusion effectif de 0.9.

Je n'ai pas trouvé d'articles exploitant directement une image de GDL obtenue par tomographie pour en extraire les coefficients de perméabilité ou de diffusion par une quelconque méthode numérique. Il existe néanmoins de nombreux résultats dans la littérature, obtenus soit par mesure expérimentale directe sur des GDL, soit par des méthodes numériques sur des représentations de GDL [18].

Gostick et al. [2] ont étudié deux types de matériaux pour les GDL. Le matériau SGL 10BA est de morphologie proche de notre GDL. La porosité est de 0.88-0.90 (légèrement supérieure à la nôtre), les fibres sont incurvées et disposées dans des plans. Un réseau de pores ressemblant au matériau a été développé et caractérisé pour le modèle numérique. Les perméabilités obtenues numériquement et expérimentalement dans cette étude sont équivalentes (environ $4 \cdot 10^{-11} m^2$), de même pour le coefficient de diffusion (environ 0.84). La perméabilité est très sensible à la porosité, et cette valeur 2 fois plus grande peut être retrouvée si l'on considère les perméabilités dans les zones les plus poreuses de notre GDL (voir figure 3.12).

Feser et al. [32] ont obtenu expérimentalement des perméabilités comprises entre 1 et $4 \cdot 10^{-11} m^2$ selon le type de GDL utilisé.

Zamel et al. [33] ont comparé les coefficients de diffusion issus de formules semi empiriques (celle de Bruggeman par exemple) avec les coefficients qu'ils ont obtenus expérimentalement. Les comparaisons indiquent des différences significatives : selon eux, les formules de la littérature surestiment les valeurs du coefficient de diffusion (pour une porosité de 0.75, les formules donnent une valeur de 0.8 et les expérience une valeur de 0.35). Les diffusions que j'obtiens sont beaucoup plus proches des formules semi empiriques que de leurs résultats expérimentaux.

Les données expérimentales fournies par le CEA [4] se rapprochent de celles de Zamel et al. Elles mettent en évidence une forte anisotropie : le coefficient de diffusion est typiquement 3 à 7 fois plus élevée dans le plan que dans l'épaisseur (0.07-0.23 dans le plan et 0.39-0.56 dans l'épaisseur). Ces valeurs sont fortement éloignées des nôtres.

Les GDL utilisées au CEA contiennent du PTFE, et la partie de GDL analysée ici n'est pas obstruée par des dépôts de PTFE. En effet, le volume de GDL que j'ai décidé d'étudier correspond au cœur du support de GDL, et non pas à la zone de surface qui est imprégné de PTFE, zone qui est difficilement exploitable numériquement. Les expériences du CEA sont réalisées avec la présence du PTFE, ce qui explique que la diffusion soit fortement réduite dans l'épaisseur. Cette influence du PTFE est étudiée dans la section suivante.

3.6.7. Etude des zones contenant du PTFE

La GDL de référence étudiée ici contient sur sa face inférieure du PTFE. On peut voir sur la figure 3.15 des films de PTFE recouvrant les fibres. Les pores sont bouchés et les fibres

sont collées entre elles, ce qui engendre une porosité plus faible que dans l'intérieur de la GDL.

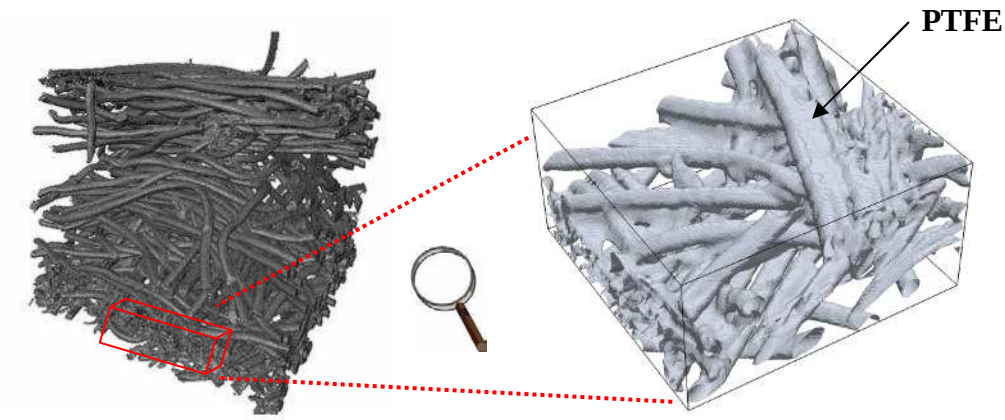


Figure 3.15 : tomographie X de la GDL ainsi qu'un zoom sur la zone contenant du PTFE.

J'ai calculé la perméabilité et la diffusion dans trois sous volumes distincts de dimensions 150*100*100 inclus dans cette zone de la GDL contenant du PTFE.

	Volume 1		**Volume 2**		**Volume 3**		**Moyenne**	
	ε = 0.65		ε = 0.59		ε = 0.68		ε = 0.64	
	K (10^{-12} m²)	**D/D_o**	**K** (10^{-12} m²)	**D/D_o**	**K** (10^{-12} m²)	**D/D_o**	**K** (10^{-12} m²)	**D/D_o**
XX	1.58	0.44	1.32	0.42	1.75	0.45	1.55	0.44
YY	1.47	0.44	0.91	0.34	1.40	0.41	1.26	0.40
ZZ	1.18	0.37	0.72	0.26	1.32	0.39	1.07	0.34

Les porosités sont bien inférieures à celles obtenues pour l'intérieur de la GDL (environ 0.85). Les perméabilités sont 5 à 10 fois inférieures, et les coefficients de diffusion 2 à 3 fois inférieurs.

L'influence du PTFE est déterminante sur les propriétés fluidiques de la GDL. La fine couche de PTFE joue un rôle considérable dans la réduction de la perméabilité et de la diffusion. Même si ces valeurs ne sont pas calculées à l'échelle de la GDL mais seulement pour une sous-région, elles se rapprochent des valeurs du CEA [4].

Il est difficile de comparer des valeurs obtenues sur des matériaux différents, qui ne présentent pas la même morphologie, et qui n'ont pas des quantités de PTFE identiques. De plus, les expériences sur GDL impliquent souvent de comprimer le matériau pour mieux le maintenir, cependant la littérature ne fournit que peu de renseignements sur les taux de compression. Quant aux modélisations numériques, la compression n'est que rarement analysée. Son effet est analysé dans la section qui suit.

3.7. Effets de la compression de la GDL

La GDL initiale représentée par tomographie X a une épaisseur d'environ 250µm, et le sous volume étudié précédemment a une épaisseur de 190µm. Elle est cependant compressée lorsqu'elle est insérée dans la pile entre la couche active et la plaque bipolaire. Les caractéristiques de la GDL dépendent notamment de cette compression.

Dans cette section, je développe un algorithme de compression géométrique qui simule l'écrasement de la GDL.

Notons $\alpha = \frac{\ell_z}{\ell_0}$ le taux de compression de la GDL ($0 \le \alpha \le 1$).

- ℓ_0 est l'épaisseur initiale (190µm)
- ℓ_z est l'épaisseur de la GDL compressée

3.7.1. Compression de la GDL

Lors de la compression, le volume des fibres reste constant. Seul de l'air est retiré.
On note V_a le volume d'air, V_s le volume des fibres, V le volume total, ε la porosité du milieu compressé, et ε_0 la porosité de la GDL initiale.

Considérons en premier lieu la compression en 2D.
Une coupe de la GDL dans le plan XZ est représentée sur la figure 3.16. L'image (a) correspond à la GDL initiale. Les fibres y sont facilement identifiables, la plupart sont distinctes les unes des autres, certaines se touchent. Toutes les fibres sont ainsi repérées, et si deux fibres se touchent, elles ne comptent que pour une seule. Les fibres sont translatées lors de la compression, sans qu'elles soient déformées.
Soit z_o la hauteur du barycentre d'une des fibres (origine en bas de la coupe). Après compression, la hauteur du nouveau barycentre est αz_0, la fibre est translatée de $z_0 - \alpha z_0$.
L'image (b) est le résultat de cette compression. Des fibres se retrouvent superposées. Lorsque deux (ou plus) fibres sont en contact, elles sont légèrement translatées selon l'axe Z, dans des directions opposées, jusqu'à ce qu'elles ne se touchent qu'au minimum (voir image (c)). Le décalage ne peut excéder une valeur limite afin que les fibres restent dans un rayon proche de leur origine. On ne peut alors empêcher qu'il y ait quelques recouvrements de fibres.

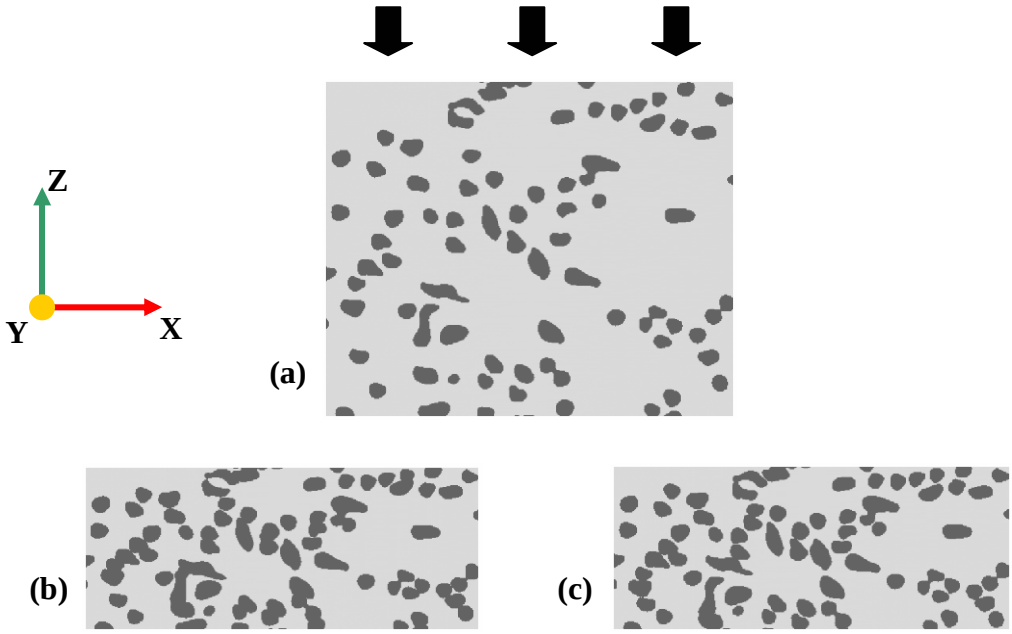


Figure 3.16 : (a) coupe de la GDL initiale ; (b) compression avec α=0.5 ; (c) correction pour éviter les superpositions de fibre.

La même opération pourrait être faite sur toutes les coupes 2D, pour chaque coordonnée y. Cependant, comme la position des fibres est légèrement corrigée après compression pour éviter tout empilement, le décalage d'une fibre dans une coupe n'a pas de raison d'être égal au décalage de cette fibre dans la coupe voisine.

Pour minimiser ces phénomènes de décalage pour une même fibre entre deux coupes voisines, la compression est réalisée non plus sur des coupes 2D, mais sur des volumes d'épaisseur 10 pixels (voir figure 3.17).

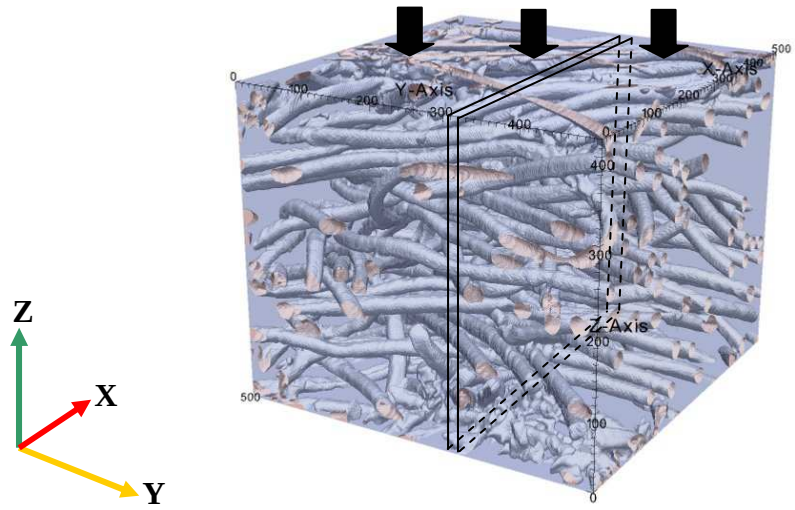


Figure 3.17 : volume initial de la GDL et découpage en sections d'épaisseur 10 pixels selon l'axe Y.

Une méthode identique est donc appliquée, non plus sur une coupe d'épaisseur 1 pixel, mais sur une section d'épaisseur 10 pixels comme précisé ci-dessus. Dans chaque sous volume, les fibres sont identifiées, translatées, puis décalées. Le même problème de décalage

apparaît : entre sections voisines apparaissent des « fractures » de fibres (voir figure 3.18). L'image (b) présente une fibre fractionnée le long des limites de sections. La fibre est reconstruite en inclinant dans chaque section les différentes parties de la fibre, de façon à les emboîter. La fibre est ainsi tordue (différence entre images (a) et (c)). Cet effet de torsion est analogue à celui qu'on retrouve pour une compression réelle : les fibres ne pouvant se superposer, elles se déforment.

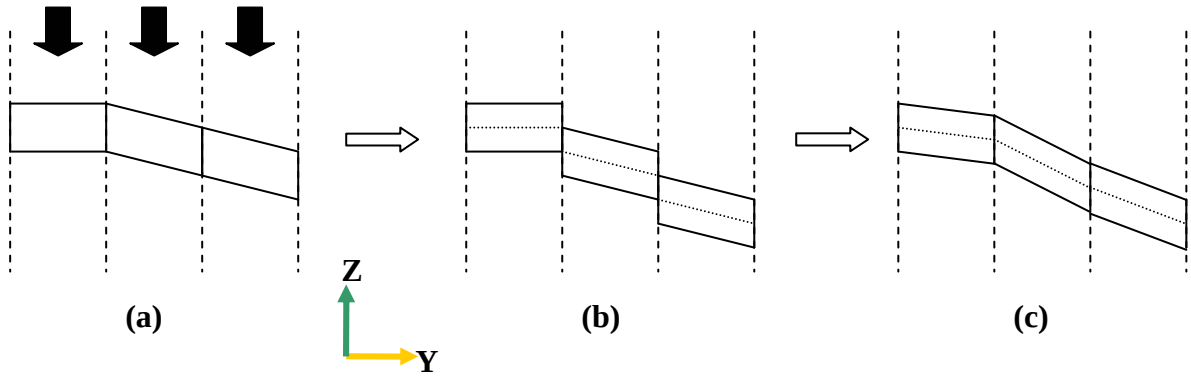


Figure 3.18 : représentation de la compression d'une fibre dans 3 sections voisines ;(a) la fibre est non compressée ; (b) la fibre est compressée et les différentes parties décalées ; (c) les différents morceaux de la fibre sont recollés.

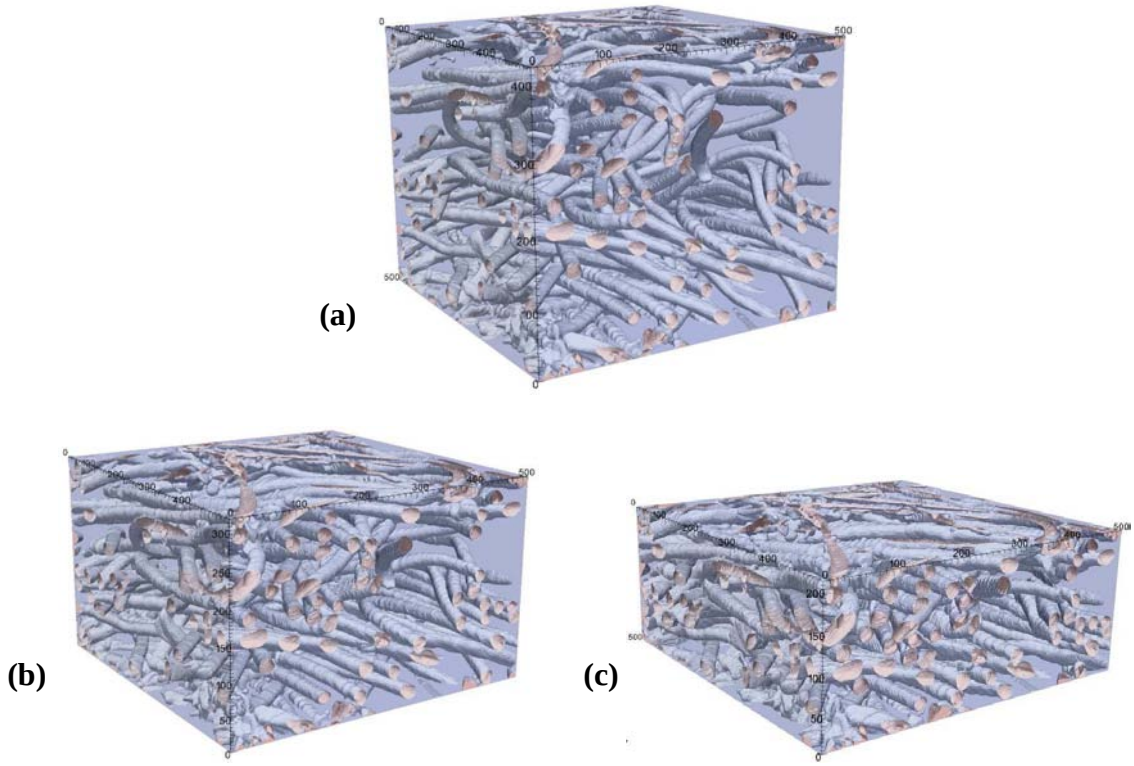


Figure 3.19 : (a) GDL initiale ; (b) compression avec α=0.75 ; (c) compression avec α=0.5.

La GDL est compressée pour des valeurs de α allant de 1 à 0.4, avec des pas de 0.05. Il est difficile de considérer des taux inférieurs à 0.4 car la superposition des fibres est alors trop importante.

3.7.2. Effets de la compression sur la porosité

Pour une compression idéale, c'est-à-dire sans recouvrement de fibres, la porosité en fonction du taux de compression est donnée par :

$$\varepsilon(\alpha) = \frac{\varepsilon_0 - 1 + \alpha}{\alpha} \qquad 3.89$$

- avec $\varepsilon_0 = 0.855$ la porosité de la GDL non compressée

La compression numérique développée ci-dessus s'accompagne de recouvrements de fibres. De plus, lorsque les fibres sont décalées, certaines d'entre elles peuvent sortir du domaine, et du volume de fibres est ainsi perdu. La porosité est alors supérieure à la porosité obtenue dans le cas idéal. Ainsi, pour $\alpha = 0.5$, la différence entre les deux porosités (équation 3.89 et porosité obtenue numériquement pour l'image compressée) est de 0.02 (voir figure 3.20). Les différences restent petites, le modèle de compression utilisé semble donc satisfaisant.

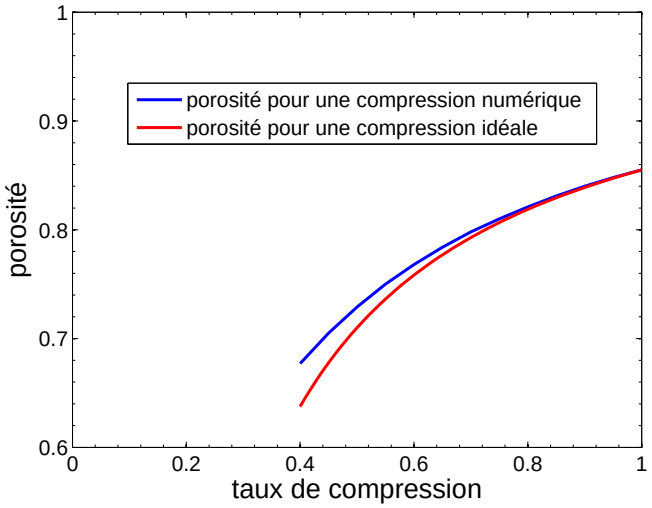


Figure 3.20 : comparaison entre la porosité idéale (compression parfaite) et la porosité obtenue par compression numérique.

3.7.3. Effets de la compression sur la perméabilité

La perméabilité est calculée dans des sous volumes de la GDL. Les axes X et Y sont découpés en 3 sections et l'axe Z en 2 sections.

Les dimensions initiales sont $x_0 = 511$, $y_0 = 501$, $z_0 = 421$ pixels.

Les centres des sous domaines sont :

- selon X [85 ; 255 ; 425]
- selon Y [83 ; 249 ; 315]
- selon Z [0.25*421*α ; 0.75*421*α]

La GDL a donc été découpée en 18 sous volumes (voir figure 3.21)

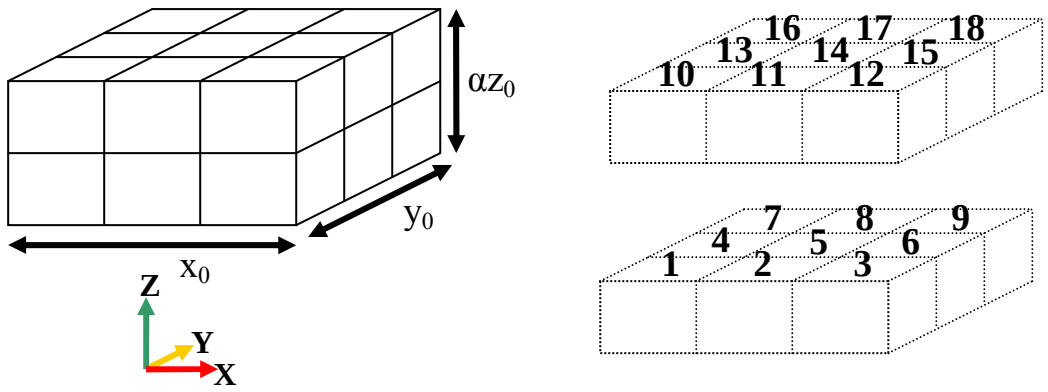


Figure 3.21 : répartition des sous volumes pour le calcul de la perméabilité.

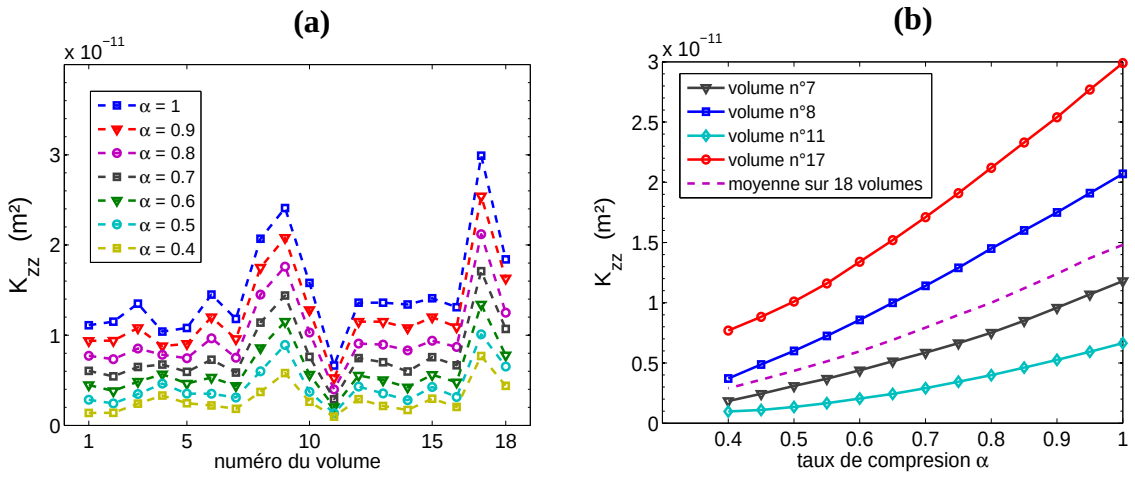


Figure 3.22 : (a) pour les 18 volumes, K_{zz} est calculé pour différents α ; (b) 4 volumes représentatifs sont choisis pour tracer K_{zz} en fonction de α. La moyenne sur les 18 volumes est également tracée.

Sur la figure 3.22 (a), le coefficient K_{zz} est calculé pour différentes compressions du même volume de départ. Pour une compression donnée, K_{zz} est sensiblement égal dans tous les sous volumes, excepté dans les volumes n°8, n°9, n°17, n°18, zones où la porosité est plus importante.

Sur la figure 3.22 (b), le coefficient K_{zz} est tracé en fonction du taux de compression α. Le volume n° 17 est le volume avec les valeurs de K_{zz} les plus grandes, le volume n°11 celui avec les plus petites, les volumes n° 8 et n° 11 ont des valeurs proches de la moyenne (ligne en pointillés).

Il peut être intéressant de regarder l'influence des zones plus poreuses sur la perméabilité. Sur la figure 3.23, le coefficient K_{zz} du volume total est tracé en fonction de α. Il est tracé également pour le volume total moins les zones où il y a une discontinuité importante de K_{zz} (les sous volumes retirés sont les volumes cités plus haut, là où la porosité est la plus élevée). La différence est d'environ 0.2e-11m² pour α=1, et d'environ 0.1e-11m² pour α=0.5.

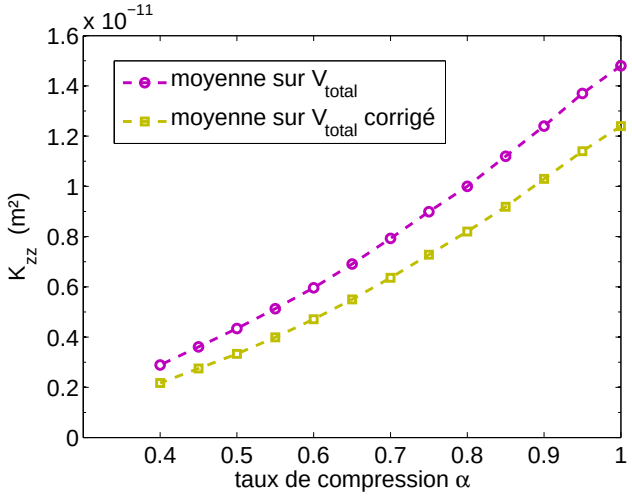


Figure 3.23 : tracés de K_{zz} en fonction de α pour le volume total et pour le volume total moins les zones où K_{zz} est le plus grand.

Sur la figure 3.24 est tracée le coefficient K_{xx}. On constate plus de disparités dans les valeurs de K_{xx} que pour K_{zz}. Pour $\alpha = 1$, les valeurs s'échelonnent entre $0.9 \cdot 10^{-11}$ et $4 \cdot 10^{-11}$ m², et pour $\alpha = 0.5$, entre $1.6 \cdot 10^{-12}$ et $8.2 \cdot 10^{-12}$ m². Sur l'image (b), on remarque que les différentes courbes se rapprochent plus vite les unes des autres lorsque la compression augmente que pour le cas K_{zz}. Pour $\alpha = 0.4$, toutes les courbes de K_{xx} se situent dans une fourchette entre $1 \cdot 10^{-12}$ et $4 \cdot 10^{-12}$m², et pour K_{zz} dans une fourchette entre $1.5 \cdot 10^{-12}$ et $8 \cdot 10^{-12}$m². La compression est donc plus contraignante dans le sens X que dans le sens Z.

Cela s'explique par le fait que les pores sont écrasés selon Z, diminuant ainsi la perméabilité selon X et Y. La perméabilité selon Z est moins affectée par cette compression car la taille des pores selon X et Y ne change quasiment pas. En effet, les fluides passent dans des pores dont la surface n'a pas varié, mais dont la hauteur a été modifiée par la compression, ce qui n'affecte que légèrement l'écoulement selon Z. Si l'on observe néanmoins une diminution de K_{zz}, c'est en grande partie du au fait que les fibres sont plus rapprochées et que les pores ont plus de chance d'être obstrués par des fibres.

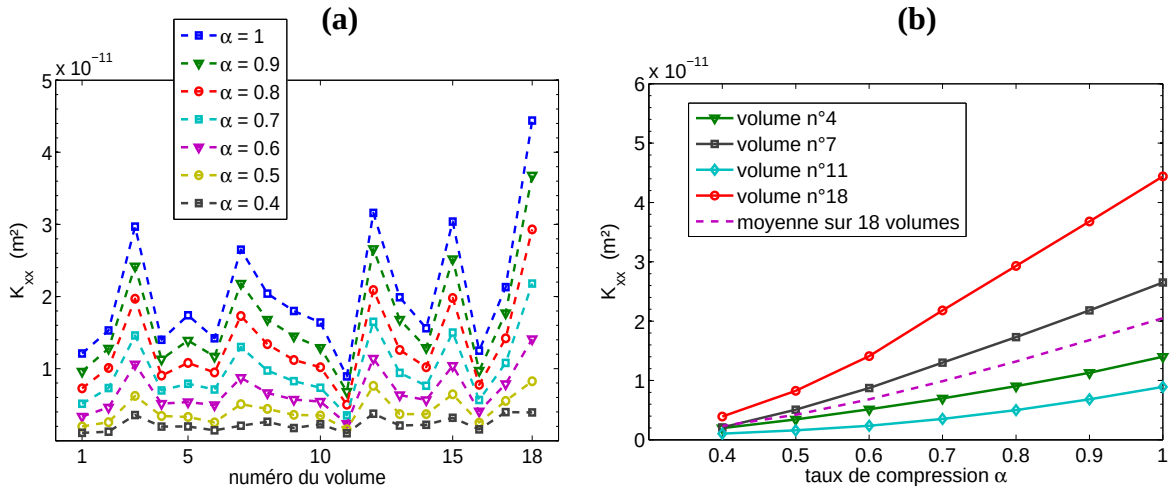


Figure 3.24 : (a) pour les 18 volumes, K_{xx} est calculé pour différents α ; (b) 4 volumes représentatifs sont choisis pour tracer K_{xx} en fonction de α. La moyenne sur les 18 volumes est également tracée.

Sur la figure 3.25 est tracé le coefficient K_{yy}. Les valeurs de Kyy sont proches des valeurs de K_{xx}. Pour α = 1, les valeurs s'échelonnent entre $1{\cdot}10^{-11}$ et $5{\cdot}10^{-11}$ m², et pour α = 0.5, entre $2{\cdot}10^{-12}$ et $1.1{\cdot}10^{-11}$ m². Cette similitude s'explique par la compression selon Z qui affecte l'écoulement selon les directions X et Y de la même manière.

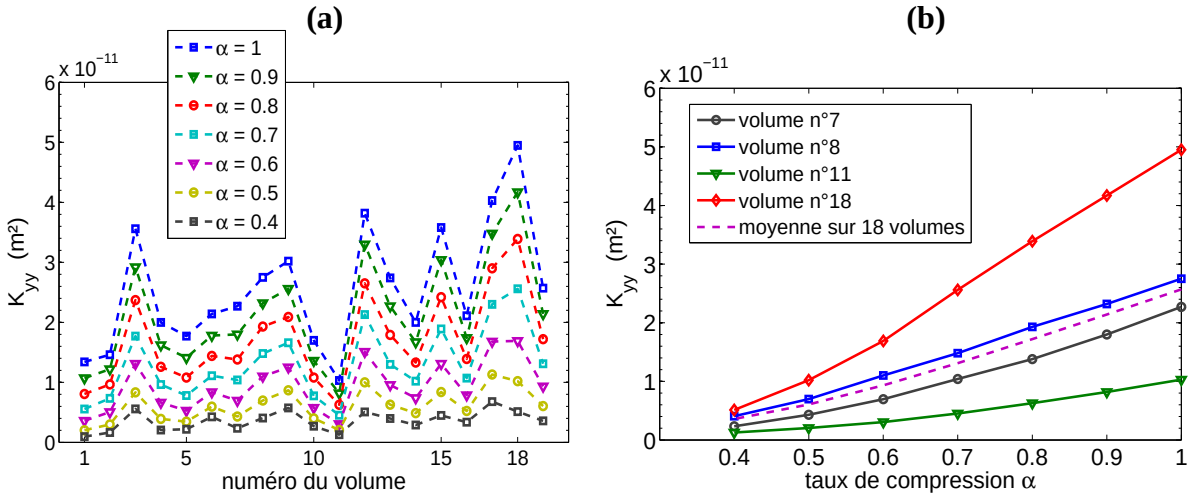
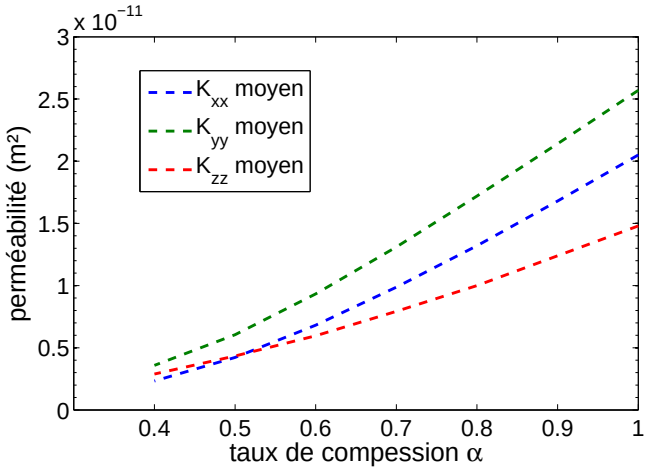


Figure 3.25 : (a) pour les 18 volumes, K_{yy} est calculé pour différents α ; (b) 4 volumes représentatifs sont choisis pour tracer K_{yy} en fonction de α. La moyenne sur les 18 volumes est également tracée.

Les coefficients K_{xx}, K_{yy}, K_{zz} moyens (obtenus dans les courbes précédentes) sont tracés sur la 3.26 en fonction du taux de compression α.

La perméabilité selon Z (sens de l'écoulement) vaut environ 0.6 fois la perméabilité selon Y et 0.8 fois la perméabilité selon X. Les différences s'atténuent avec la compression, K_{xx} devient même inférieure à K_{zz} pour α<0.5. K_{yy} reste supérieure à K_{xx} car les fibres sont préférentiellement dirigées selon Y.

Comme expliqué auparavant, la perméabilité selon Z diminue moins vite que selon X et Y.



α	K_{xx} (m²)	K_{yy} (m²)	K_{zz} (m²)
1.0	$2.05{\cdot}10^{-11}$	$2.57{\cdot}10^{-11}$	$1.48{\cdot}10^{-11}$
0.9	$1.68{\cdot}10^{-11}$	$2.14{\cdot}10^{-11}$	$1.24{\cdot}10^{-11}$
0.8	$1.32{\cdot}10^{-11}$	$1.72{\cdot}10^{-11}$	$1.00{\cdot}10^{-11}$
0.7	$9.87{\cdot}10^{-12}$	$1.31{\cdot}10^{-11}$	$7.93{\cdot}10^{-12}$
0.6	$6.82{\cdot}10^{-12}$	$9.33{\cdot}10^{-12}$	$5.96{\cdot}10^{-12}$
0.5	$4.22{\cdot}10^{-12}$	$6.05{\cdot}10^{-12}$	$4.34{\cdot}10^{-12}$
0.4	$2.33{\cdot}10^{-12}$	$3.58{\cdot}10^{-12}$	$2.84{\cdot}10^{-12}$

Figure 3.26 : comparaison entre les 3 composantes principales du tenseur de perméabilité (valeurs moyennes sur le volume total) en fonction du taux de compression.

3.7.4. Effets de la compression sur la diffusion

La répartition des sous volumes pour calculer la diffusion est la même que pour la perméabilité.

Le tenseur du coefficient de diffusion est calculé pour chacun des 18 volumes, ainsi que la moyenne résultante sur ces 18 volumes. Les composantes du tenseur qui nous intéressent sont les trois composantes diagonales : D_{xx}, D_{yy}, et D_{zz}.

Sur les courbes sont tracées le coefficient de diffusion divisé par le coefficient de diffusion binaire D_0 (ici le coefficient de diffusion binaire de l'oxygène dans l'azote).

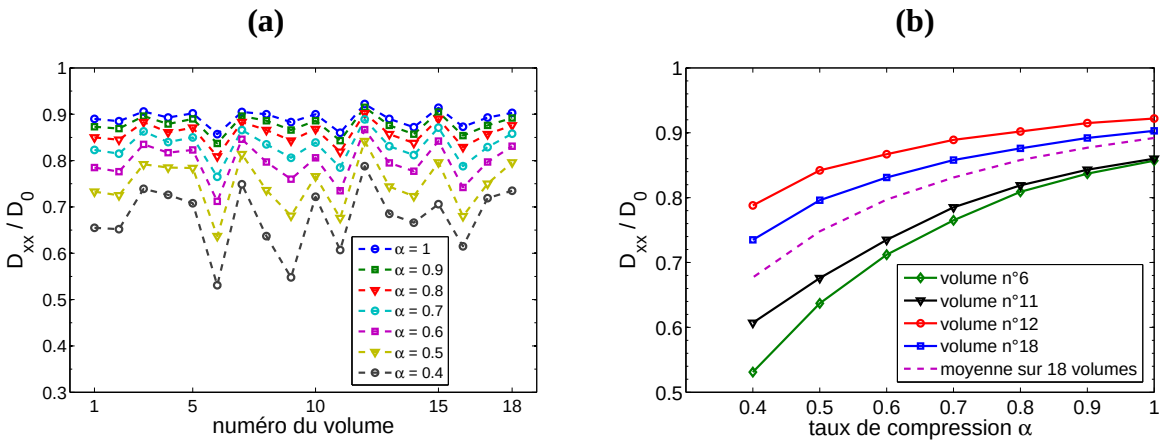


Figure 3.27 : (a) pour les 18 volumes, D_{xx} est calculé pour différents α ; (b) 4 volumes représentatifs sont choisis pour tracer D_{xx} en fonction de α. La moyenne sur les 18 volumes est également tracée.

Sur la figure 3.27 (a), le coefficient D_{xx}/D_0 est tracé pour les 18 volumes, avec le taux de compression qui varie. Sans compression (α=1), D_{xx}/D_0 reste proche de la valeur 0.9 sur les 18 volumes. Plus la compression augmente, plus D_{xx}/D_0 présente de disparités autour de la valeur moyenne. Contrairement à la perméabilité, la compression tend à accentuer les différences de valeurs entre les différents sous volumes.

Sur la figure 3.27 (b), le coefficient D_{xx}/D_0 est tracé pour 4 volumes représentatifs (valeurs maximales, valeurs minimales, et deux valeurs intermédiaires) et pour le volume total (valeur moyenne) en fonction du taux de compression qui varie. De même que pour la figure (a), le spectre des valeurs de D_{xx}/D_0 s'élargit avec la compression.

Sur les figures 3.28 et 3.29, les coefficients D_{yy}/D_0 et D_{zz}/D_0 sont tracés de la même manière. Les écarts de valeurs tendent également à s'accentuer avec la compression, mais moins fortement pour D_{zz}/D_0.

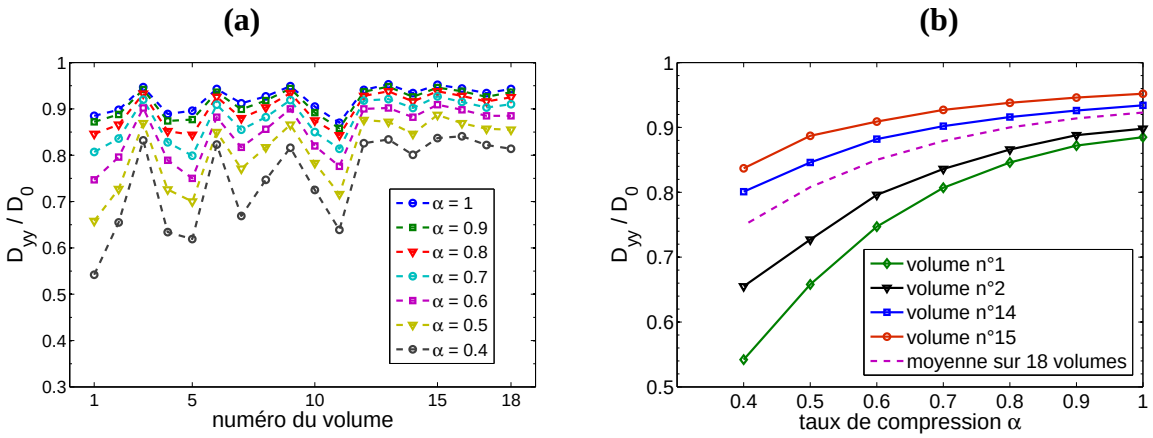


Figure 3.28 : (a) pour les 18 volumes, D_{yy} est calculé pour différents α ; (b) 4 volumes représentatifs sont choisis pour tracer D_{yy} en fonction de α. La moyenne sur les 18 volumes est également tracée.

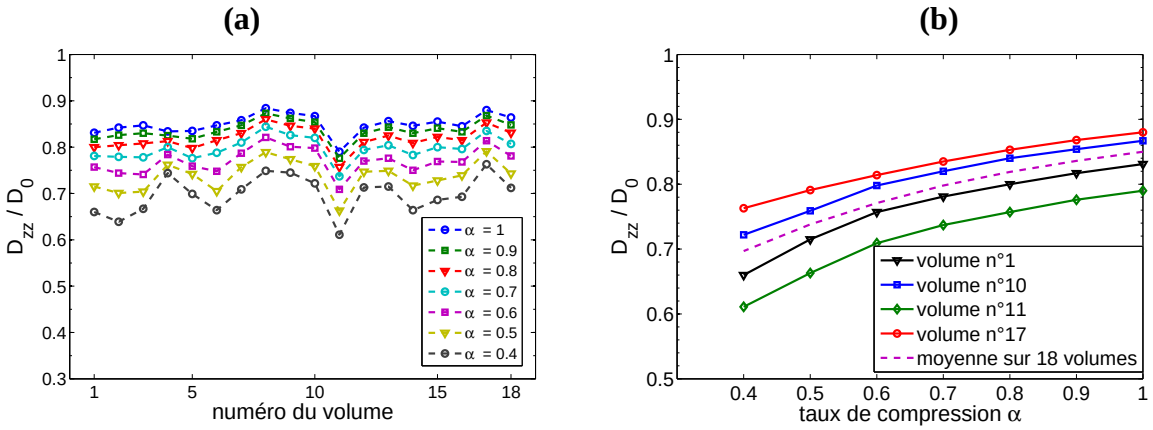
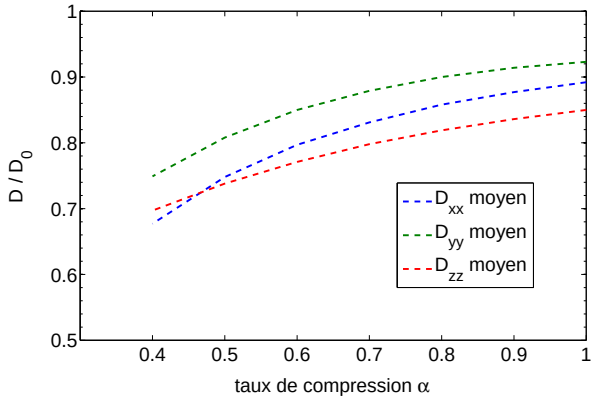


Figure 3.29 : (a) pour les 18 volumes, D_{zz} est calculé pour différents α ; (b) 4 volumes représentatifs sont choisis pour tracer D_{zz} en fonction de α. La moyenne sur les 18 volumes est également tracée.



α	D_{xx}/D_0	D_{yy}/D_0	D_{zz}/D_0
1.0	0.892	0.923	0.859
0.9	0.877	0.914	0.836
0.8	0.858	0.900	0.819
0.7	0.831	0.879	0.798
0.6	0.797	0.850	0.771
0.5	0.748	0.808	0.738
0.4	0.677	0.749	0.697

Figure 3.30 : comparaison entre les 3 composantes principales du tenseur de diffusion (valeurs moyennes sur le volume total) en fonction du taux de compression

La figure 3.30 représente les trois composantes principales du tenseur de diffusion moyennées sur les 18 volumes. La composante D_{zz} est inférieure à D_{xx} et à D_{yy}, cela s'expliquant par l'isotropie transverse de la GDL. De plus, D_{xx} est inférieure à D_{yy}, car il y a anisotropie dans le plan XY, et les fibres sont préférentiellement dirigées selon Y.

D_{zz} diminue moins vite que les deux autres composantes, phénomène que l'on retrouve également pour la perméabilité. L'écrasement des pores affecte plus la diffusion dans les directions X et Y que dans la direction Z, car la compression ne modifie que très peu la taille des ouvertures pour laisser passer les écoulements selon Z.

3.7.5. Comparaisons avec la littérature

Des modèles semi empiriques sont souvent utilisés dans la littérature pour obtenir des valeurs approximatives des coefficients. Pour la diffusion, on peut citer par exemple le modèle de Bruggeman ($D^*_{eff} = D_0 \varepsilon^{1.5}$), qui donne $D^*_{eff} / D_0 = 0.8$ dans notre cas. On trouvera d'autres modèles dans Zamel et al. [33].

Feser et al. [32] ont compressé plusieurs types de GDL : partant de porosités proches de 0.9, ils sont parvenus à des porosités de 0.7. Les perméabilités mesurées sont proches des valeurs que nous avons obtenues numériquement. De plus, on retrouve le profil d'une courbe concave.

Zamel et al. [33] ont augmenté la proportion de Téflon dans la GDL. L'ajout de Téflon a pour effet de diminuer la porosité, mais la morphologie de la matrice solide est modifiée, tandis qu'elle reste inchangée lors d'une compression. Les résultats pourraient en être affectés. Comme vu précédemment, ils trouvent des coefficients de diffusion bien inférieurs aux nôtres. Néanmoins, leur courbe de diffusion en fonction de la compression quasi linéaire a un profil similaire à notre courbe.

Le projet ANR-CHAMEAU [4] obtient une perméabilité de $8 \cdot 10^{-12}$ m² et un coefficient de diffusion autour de 0.1-0.2 dans l'épaisseur et autour de 0.4-0.6 dans le plan. Ces différences s'expliquent par une anisotropie de l'ordre 2 à 3.

Je récapitule les divers résultats de la littérature dans les tableaux suivants :

Sans compression

	K (m²)	D/D_0
Modèle de Bruggeman		0.8
Feser et al. [32]	$2 \cdot 10^{-11}$	
Gostick et al. [2]	$4 \cdot 10^{-11}$	0.85

Avec compression

	K (m²)	D/D_0
ANR-CHAMEAU [4]	$8 \cdot 10^{-12}$	0.2-0.6
Zamel et al. [33]		0.25
Feser et al. [32]	Courbe similaire	

Les valeurs de la perméabilité et du coefficient de diffusion pour une GDL non comprimée sont proches des valeurs que j'ai obtenues. Par contre, quelques divergences apparaissent pour les valeurs avec compression, notamment pour la diffusion. Il faut tenir compte du fait que la plupart des valeurs expérimentales de la littérature sont issues d'une GDL comprimée et qui contient du Téflon.

Si j'effectue une moyenne harmonique sur mon cœur de GDL que je comprime et de ma zone contenant du Téflon que je laisse non comprimée, j'obtiens un coefficient de diffusion selon l'épaisseur de 0.3, soit bien plus proche des valeurs présentées ci-dessus.

3.8. Conclusions

Ce chapitre clôt la partie consacrée à la caractérisation des propriétés fluidiques de la GDL réelle. La porosité, la perméabilité, et la diffusion ont été identifiées à partir d'une image obtenue par tomographie. Les variations de ces propriétés dues à la présence de PTFE et à la compression ont été étudiées.

Il apparaît qu'un grand volume de la GDL, là où l'on n'observe pas de PTFE, présente une perméabilité et des coefficients de diffusion élevés, ceci s'expliquant par une porosité élevée. Les zones contenant du PTFE ont des coefficients beaucoup plus faibles : la porosité n'y est que légèrement inférieure, mais le PTFE qui se répand en films sur les fibres constitue un barrage pour les écoulements. Le PTFE n'a donc qu'un faible impact sur la masse et la porosité de la GDL, mais son influence sur les écoulements est importante. Les valeurs numériques obtenues en tenant compte de la présence de PTFE sont comparables aux valeurs expérimentales de la littérature.

Cependant, les recherches sur la GDL présentent de nombreuses divergences dans leurs résultats, ce qui rend les comparaisons difficiles. On peut noter que selon les études :

- les tissus de GDL ont des morphologies très différentes
- la présence du PTFE est ou n'est pas prise en compte. De plus, sa répartition est difficile à évaluer
- le taux de compression, ou plutôt le rapport entre l'épaisseur de la GDL initiale et l'épaisseur de la GDL comprimée, n'est que rarement connu

Les résultats de cette thèse s'accordent convenablement aux travaux utilisant des GDL semblables à la nôtre, que ce soit pour les zones fortement poreuses ou pour les zones recouvertes de PTFE. Les effets de la compression sont difficiles à comparer avec la littérature, néanmoins les courbes publiées à ce jour ont des allures proches de nos résultats.

Notre étude indique également que la taille du VER est ici de l'ordre de l'épaisseur de la couche. Ce manque de séparation d'échelle incite donc à caractériser les propriétés de transport de la GDL à travers l'épaisseur de façon globale plutôt que via une approche continue classique discrétisée sur l'épaisseur.

Le travail présenté dans ce chapitre pourrait être poursuivi en tenant compte des éléments suivants :

Tout d'abord, la compression de la GDL n'est pas uniforme sur toute sa surface, car la plaque bipolaire qui appuie sur la GDL est constituée alternativement de dents et de canaux. La compression est donc plus forte à l'endroit où les dents appuient sur les fibres. Cette alternance de zones de forte compression et de zones moins compressées laisse supposer que les fluides s'écoulent d'autant mieux que la porosité est grande, et moins facilement dans les zones où les pores sont écrasés [15].

Ensuite, lors de la compression, nous avons supposé que les fibres ne se brisaient pas. Or les expériences de compression montrent des déformations importantes des fibres et surtout des fractures dans les films de PTFE. Ces dommages créés par la compression sont irréversibles et affectent très probablement de façon importante les transports liquide et gazeux [34].

4. Invasion quasi-statique sur réseaux de pores

Ce chapitre aborde l'aspect diphasique (écoulements d'eau dans un volume poreux contenant par exemple de l'air) au sein des GDL. L'espace poreux est ici vu comme un réseau de pores et de constrictions interconnectés. Le liquide envahit progressivement ces pores et constrictions, selon des lois que j'expliciterai. Les mécanismes d'invasion varient selon l'angle de contact, c'est pourquoi je montrerai précisément les différences qui apparaissent selon qu'une zone soit hydrophobe, soit hydrophile.

4.1. Notions de base

Les écoulements de deux fluides non miscibles en milieu poreux se rencontrent dans de nombreux domaines industriels et naturels :

- En génie pétrolier un balayage à eau peut être utilisé afin de provoquer la remontée des hydrocarbures (eau/pétrole non miscibles)
- Ecoulement de l'eau dans les zones non saturées des sols (agronomie, pollution, stockage…)
- Phénomènes d'écoulement et d'évaporation dans les milieux confinés (piles à combustible, boucles diphasiques…)
- …

Cinq types de force agissent sur une particule fluide (selon sa position) :

- Les forces de pression exercées par le fluide entourant la particule
- Les forces de viscosité, interactions entre le fluide en mouvement et le solide
- La gravité
- Les forces inertielles liées à la quantité de mouvement
- Les forces de surface liées aux interactions fluide/fluide appelées forces capillaires

Dans cette étude, les déplacements liquide/air sont quasi-statiques. La faible épaisseur des couches considérées et la petite taille des cavités poreuses conduisent à une prédominance des forces capillaires.

Ainsi, seule la capillarité est prise en compte dans les modélisations.

4.1.1. Saturation

La saturation en liquide dans un volume poreux V est définie comme le rapport du volume de liquide contenu dans V sur le volume de vide dans V :

$$S_l = \frac{V_l}{V - V_s} \qquad 4.1$$

- V est le volume total du milieu poreux
- V_s est le volume de solide dans V
- V_l est le volume de liquide contenu dans V

4.1.2. Angle de contact

Lorsqu'une goutte de liquide est déposée sur une surface, des tensions superficielles apparaissent à l'interface liquide/air et à l'interface liquide/solide. Un angle caractéristique, nommé angle de contact, se forme à l'intersection des interfaces lorsque les tensions s'équilibrent.

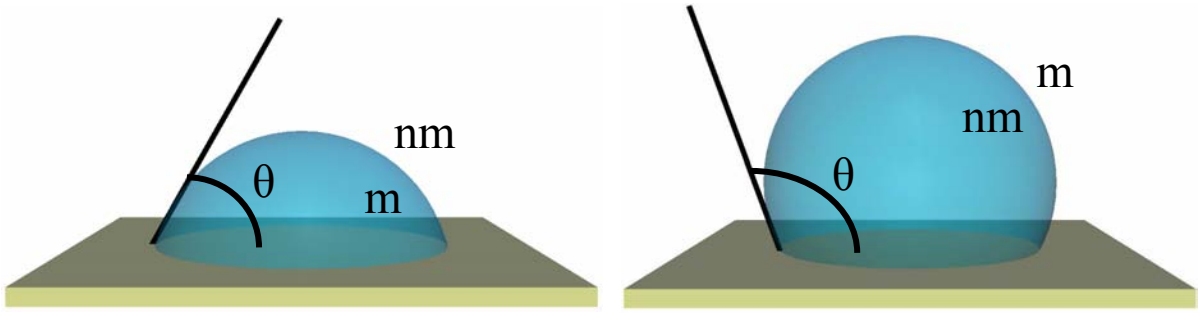


Figure 4.1 : fluide mouillant à gauche et fluide non mouillant à droite.

L'angle θ est mesuré par convention dans le fluide le plus dense. Le fluide est dit mouillant (m sur la figure) si $\theta < 90$ deg., non mouillant (nm sur la figure) si $\theta > 90$ deg., neutre si $\theta = 90$ deg.

Le milieu est dit hydrophile si $\theta < 90$ deg., et est dit hydrophobe $\theta > 90$ deg.

4.1.3. Capillarité, pression capillaire

Lorsque deux fluides non miscibles sont en contact, il existe une discontinuité de pression à travers l'interface, due à la tension superficielle entre les deux phases.

La pression capillaire est par définition la différence de pression entre le fluide non mouillant et le fluide mouillant :

$$P_c = P_{nm} - P_m \qquad 4.2$$

P_{nm} et P_m sont les pressions prises dans chaque fluide au niveau de l'interface.
P_c est toujours positive.

La valeur de la différence de pression en un point de l'interface dépend de la courbure de l'interface en ce point.

On montre que la pression capillaire s'exprime en fonction de la tension superficielle et des rayons de courbure principaux de l'interface au point considéré (formule de Laplace) [35] :

$$P_c = \sigma\left(\frac{1}{R_1}+\frac{1}{R_2}\right) = \frac{2\sigma}{R} \qquad 4.3$$

- R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux de l'interface (l'interface possède une normale **n** et les deux rayons de courbures sont définis dans deux plans contenant **n** et perpendiculaires entre eux)
- R est le rayon de courbure moyen
- σ est la tension superficielle (Pa·m)

Dans le cas particulier d'une interface contenue dans un cylindre, les deux rayons de courbure sont égaux car le ménisque est symétrique par révolution autour de l'axe du cylindre.

On se place ici dans le cas d'un liquide et d'un gaz non miscibles présents dans un tube capillaire. Deux cas se présentent selon que le liquide est soit mouillant, soit non mouillant.

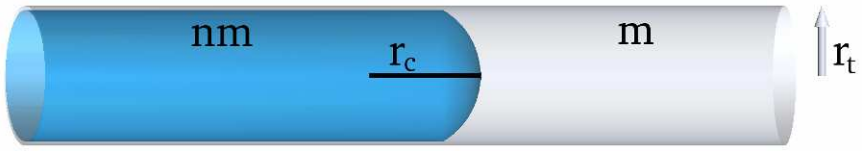


Figure 4.2 : liquide non mouillant et gaz mouillant.

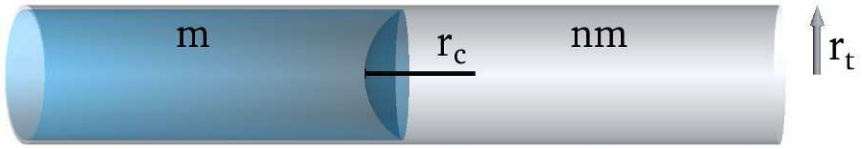


Figure 4.3 : liquide mouillant et gaz non mouillant.

Dans les deux cas, on peut écrire :

$$P_c = P_{nm} - P_m = \frac{2\sigma}{r_c} \qquad 4.4$$

- r_c est le rayon de courbure de l'interface

Si l'équilibre des forces est établi à l'interface, l'angle qui s'est formé à l'interface est l'angle de contact θ. Puisque $\left| \cos(\theta) \right| = \frac{r_t}{r_c}$, on obtient :

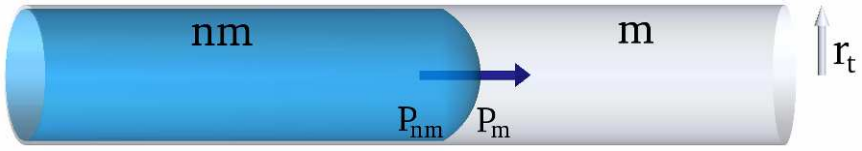
$$\begin{cases} P_c = P_{nm} - P_m = \dfrac{2\sigma\cos(\theta)}{r_t} & \text{si } \theta < 90° \\ P_c = P_{nm} - P_m = -\dfrac{2\sigma\cos(\theta)}{r_t} & \text{si } \theta > 90° \end{cases} \qquad 4.5$$

Si le liquide est non mouillant, cos(θ) est négatif, il faut alors rajouter un signe moins pour retrouver une pression capillaire positive.

4.1.4. Drainage

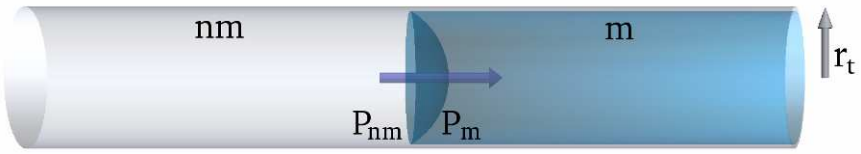
Le drainage est par définition le déplacement d'un fluide mouillant par un fluide non mouillant.

Cas où le fluide non mouillant est incompressible :



On considère un fluide non mouillant incompressible (eau par exemple). Si on pousse infiniment lentement le volume d'eau, les pertes de charge peuvent être négligées. Le ménisque se déplace du volume d'eau ajouté, et se stabilise à une nouvelle position d'équilibre lorsque l'eau cesse d'être poussée. P_{nm} reste constante durant le déplacement.

Cas où le fluide non mouillant est compressible :

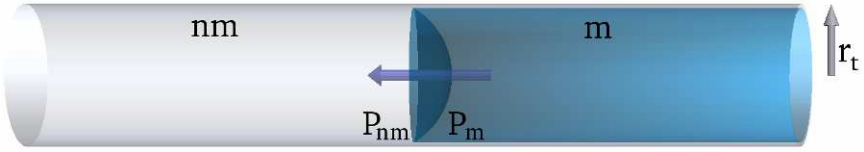


On considère un fluide non mouillant compressible (air par exemple). Si une surpression est appliquée dans le volume d'air, P_{nm} augmente, le ménisque avance, le volume d'air augmente, et P_{nm} décroît jusqu'à sa valeur initiale lorsque le système revient à l'équilibre.

4.1.5. Imbibition

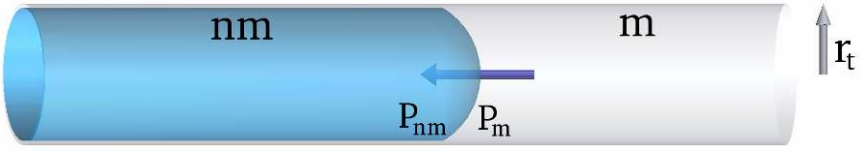
L'imbibition est par définition le déplacement d'un fluide non mouillant par un fluide mouillant.

Cas où le fluide mouillant est incompressible :



On considère un fluide non mouillant incompressible (eau par exemple). Si on pousse infiniment lentement le volume d'eau, les pertes de charge peuvent être négligées. Le ménisque se déplace du volume d'eau ajouté, et se stabilise à une nouvelle position d'équilibre lorsque l'eau cesse d'être poussée. P_m reste constante durant le déplacement.

Cas où le fluide mouillant est compressible :



On considère un fluide non mouillant compressible (air par exemple). Si une surpression est appliquée dans le volume d'air, P_m augmente, le ménisque avance, le volume d'air augmente, et P_m décroît jusqu'à sa valeur initiale lorsque le système revient à l'équilibre.

4.2. Invasion en réseau

Les schémas d'invasion pour les simulations numériques restent les mêmes quelle que soit la forme des structures (nous désignons par « structure » une élément du réseau, c'est-à-

dire un lien ou un pore). Pour les représentations graphiques, j'ai choisi ici des pores sphériques et des liens de section cylindrique (dans les simulations, j'utilise des pores cubiques et des liens cylindriques).

Le réseau est envahi progressivement par de l'eau liquide qui chasse l'air présent initialement.

Si le matériau constituant la matrice solide du réseau est hydrophobe, l'angle de contact de l'eau est supérieur à 90°, on est donc en phase de drainage car le fluide mouillant (la phase gazeuse) est déplacé par le fluide non mouillant (l'eau).

Si le matériau est hydrophile, l'angle de contact est inférieur à 90°, on est en phase d'imbibition car le fluide non mouillant (la phase gazeuse) est déplacé par le fluide mouillant (l'eau).

Il faut distinguer deux notions que sont la pression capillaire et le seuil de pression capillaire (ou seuil d'invasion) d'une structure. L'inverse de ce seuil est également vu comme le potentiel d'invasion de la structure (voir section 4.6).

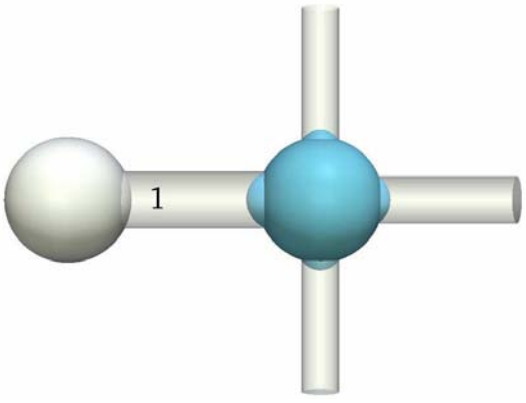
La première est définie sur un ménisque par la différence de pressions entre les deux fluides. Sa variable associée est P_c.

La seconde est un seuil. C'est la différence de pression minimum, pour que le ménisque puisse rentrer dans une structure. Considérons un ménisque qui parvient à l'entrée d'une structure. Si la pression capillaire au niveau du ménisque est supérieure au seuil de pression capillaire de la structure, alors le fluide peut pénétrer dans celle-ci. Si la pression capillaire est inférieure, alors le ménisque reste bloqué. Sa variable associée est $P_{c_structure}$.

Cette notion est équivalente à la notion de potentiel d'invasion. En absence d'autres forces (gravité, forces visqueuses, etc), le potentiel d'invasion d'une structure peut être pris égal au seuil d'invasion capillaire de la structure.

4.2.1. Drainage

On considère une matrice solide hydrophobe constituée de pores et de liens. Le fluide non mouillant (ici l'eau liquide) est initialement présent dans un pore du réseau. Son interface est représentée par un ménisque bombé.



Le pore est initialement totalement rempli. La pression capillaire au niveau du ménisque est :

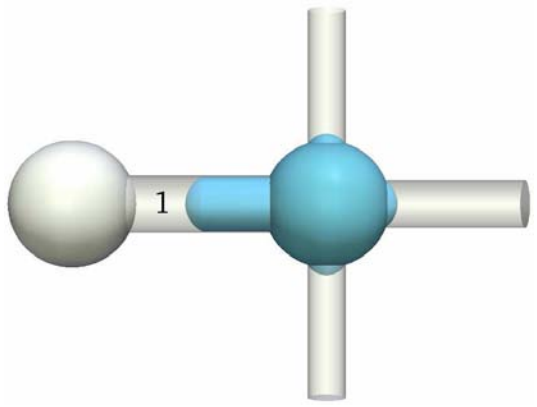
$$P_c = -\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{pore}} \qquad \text{car } \theta > 90°$$

Elle est égale au seuil de pression capillaire du pore P_{c_pore}. En effet, le rayon de courbure du ménisque est égal au rayon du pore divisé par cos(θ).

Pour que l'eau puisse rentrer dans un lien adjacent, il faut augmenter la pression dans le liquide non mouillant (P_{nm}) jusqu'à atteindre la valeur seuil d'invasion du lien :

$$P_c = -\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{lien}} = P_{c_lien}$$

Pour augmenter la pression capillaire, il suffit d'ajouter de l'eau liquide dans le pore.

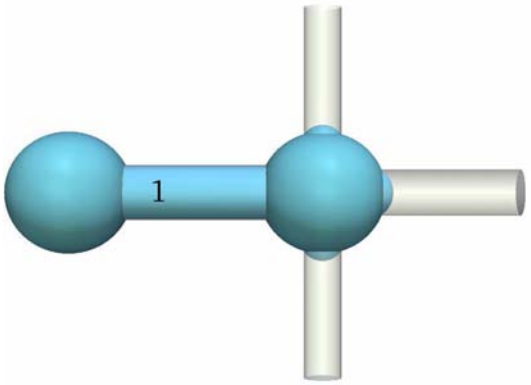


$r_{pore_init} > r_{lien}$, donc $P_{c_lien} > P_{c_pore}$.

Lorsque P_{nm} augmente, $P_c = P_{nm} - P_m$ augmente. Supposons que le lien 1 soit le lien de plus grand diamètre. Il sera donc le premier envahi lorsque P_c augmente. En effet, de tous les liens qui peuvent être envahis, le lien 1 est celui qui a le seuil de pression capillaire le plus bas. La pression capillaire vaut alors :

$$P_c = -\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{lien1}}$$

Si l'on continue d'alimenter le réseau en eau liquide, le lien sera totalement envahi. Le ménisque parvient alors à l'entrée du pore opposé.



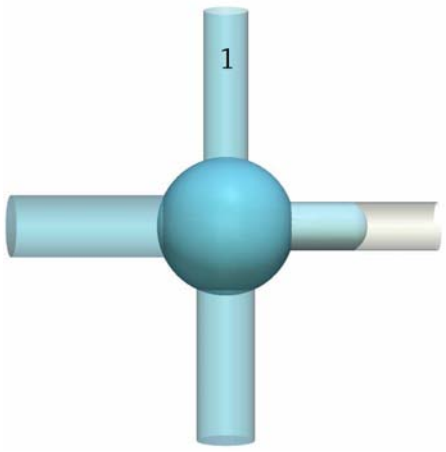
$P_c > P_{c_pore_final}$ car $r_{pore_final} > r_{lien1}$, donc le pore situé au bout du lien sera automatiquement envahi.

La pression capillaire redescend alors au seuil de pression capillaire du pore.

$$P_c = -\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{pore_final}} = P_{c_pore_final}$$

4.2.2. Imbibition

Pour illustrer le schéma d'invasion en imbibition, j'ai choisi de représenter le déplacement d'eau liquide par l'air en milieu hydrophobe. Le raisonnement serait identique si l'on considérait le déplacement d'air par de l'eau liquide dans un milieu hydrophile.



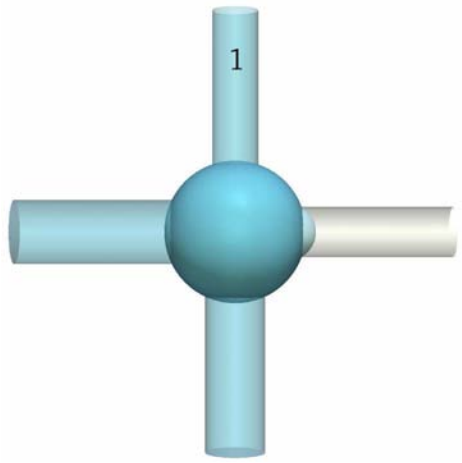
L'air est initialement présent dans le lien de droite.

La pression capillaire à l'interface est :

$$P_c = P_{c_lien_init} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{lien_init}}$$

Elle est égale au seuil de pression capillaire du lien.

Le ménisque parvient à l'entrée du pore. La situation est ici inverse à celle du drainage. Le seuil de pression capillaire du pore est inférieur à celui du lien.

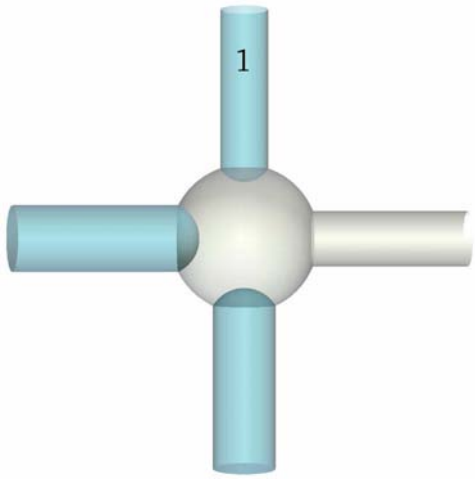


$r_{pore} > r_{lien}$, donc $P_{c_lien} > P_{c_pore}$. Lorsque P_m augmente, $P_c = P_{nm} - P_m$ diminue. Pour que le pore soit envahi, il faut donc diminuer la pression capillaire.

Lorsque le ménisque décroche du lien pour rentrer dans le pore, la pression capillaire vaut :

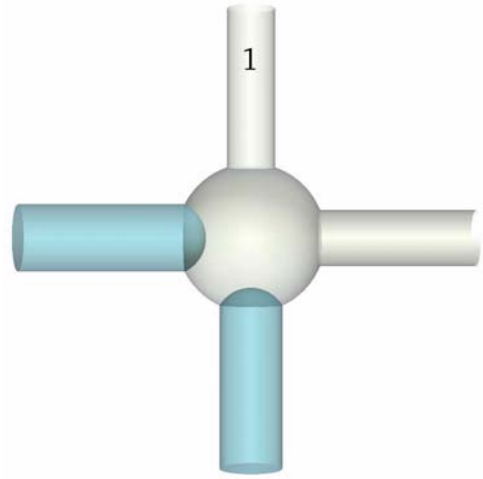
$$P_c = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{pore}}$$

Elle est égale au seuil de pression capillaire du pore.



Dès que l'air pénètre dans le pore, P_m diminue du fait de l'accroissement du volume d'air. La pression capillaire au niveau du ménisque augmente en conséquence.

Mais si la pression capillaire remonte au dessus de P_{c_pore}, les liens contenant de l'eau liquide envahissent à leur tour le pore, rendant possible la situation de drainage de l'air par l'eau.



Il faut plutôt remarquer que dès que le pore a été envahi par l'air, on a $P_c < P_{c_pore} < P_{c_liens}$.

Cela signifie que tous les liens peuvent être envahis, à condition que le volume d'air injecté soit suffisant.

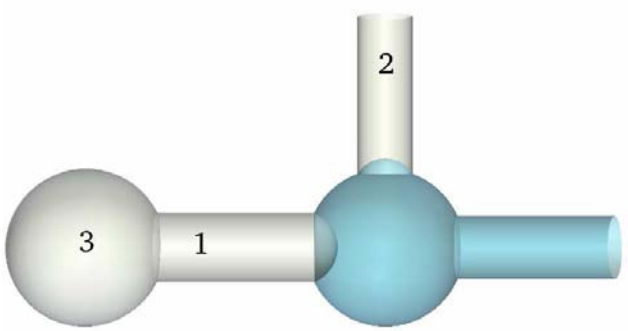
4.2.3. Mouillabilité mixte

On considère ici un réseau de mouillabilité mixte.

L'eau liquide qui pénètre progressivement dans le réseau rencontre des pores et des liens qui sont soit hydrophiles, soit hydrophobes. Les mécanismes d'invasion varient donc selon la nature de la structure, soit l'on est en drainage, soit l'on est en imbibition.

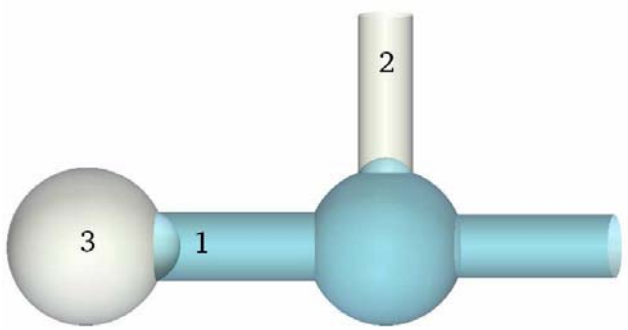
On suppose que chaque structure (pore ou lien) est soit entièrement hydrophobe, soit entièrement hydrophile. La forme du ménisque dans la structure est ainsi parfaitement déterminée. Lorsque le ménisque est à l'intersection d'un pore et d'un lien, j'ai fait le choix que sa forme dépendait de la structure dans laquelle il est susceptible de rentrer.

Voici l'exemple d'un réseau miniature ayant les deux types de mouillabilité :



On considère que le lien 1 et le pore 3 sont hydrophiles et que le lien 2 est hydrophobe.

On suppose initialement que le pore vient d'être rempli de liquide, la pression capillaire au niveau du ménisque est égale au seuil de pression capillaire du pore ($P_c = P_{c_pore}$). Comme cela a été montré dans la section imbibition, le lien 1 est immédiatement envahi, à condition que le volume de liquide ajouté soit suffisant.



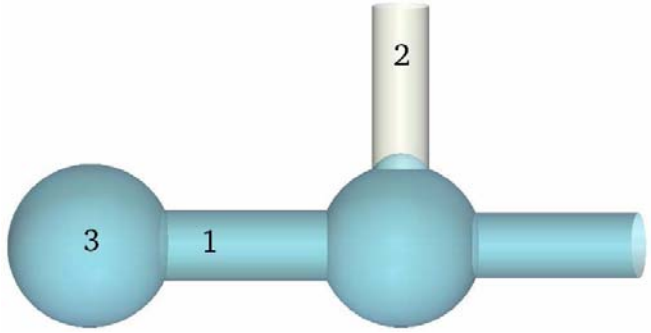
La pression capillaire est alors inférieure à P_{c_lien2} et supérieure à P_{c_pore3} sachant que $r_{pore3} > r_{lien2}$:

$$\begin{cases} P_{c_lien2} = -\dfrac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{lien2}} & (\theta > 90°) \\ P_{c_pore3} = \dfrac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{pore3}} & (\theta < 90°) \end{cases}$$

Le système est à l'équilibre, l'eau ne peut rentrer ni dans le pore, ni dans le lien.

Si la pression dans l'eau augmente, cela signifie que $P_c = P_{nm} - P_m$ augmente à l'entrée du lien 2 car P_{nm} augmente et que P_c diminue à l'entrée du pore 3 car P_m augmente. Le pore 3 et le lien 2 sont donc susceptibles d'être envahis.

Supposons que la pression capillaire atteigne en premier P_{c_pore3} (on a donc $\left|P_c - P_{c_pore3}\right| = \left|P_c - P_{c_lien2}\right|$), le pore 3 est donc envahi.



Si l'on continue d'augmenter la pression dans l'eau, le lien 2 est à son tour envahi.

4.2.4. Pression capillaire macroscopique et saturation

On définit au niveau macroscopique (par exemple à l'échelle d'un réseau de pores) la loi de pression capillaire macroscopique :

$$P_c = \left\langle P_{phase_la_moins_dense} \right\rangle - \left\langle P_{phase_la_plus_dense} \right\rangle \qquad 4.6$$

La pression capillaire est donc reliée aux rayons moyens de l'interface entre les 2 fluides. Notre étude se base sur une injection de fluide dans un réseau de pores. La pression dans le fluide envahissant s'accroît avec le volume injecté, en conséquence la pression capillaire macroscopique augmente car la pression dans le fluide chassé reste inchangée.

Intuitivement, on peut concevoir une relation entre le rayon de courbure moyen et le niveau de saturation :

En drainage :

- Pour une saturation faible en fluide de plus grande densité, les pores les plus petits restent vides et les ménisques se trouvent dans les pores les plus gros. Ces pores sont associés à des rayons de courbure grands, donc à des pressions capillaires faibles.
- Pour une saturation élevée, les pores les plus gros sont remplis et les ménisques se trouvent dans les pores les plus petits. Les rayons de courbure à l'interface sont donc petits, et les pressions capillaires élevées.

En imbibition :

- Pour une saturation faible en fluide de plus petite densité, les pores les plus grands restent vides, ce qui implique une pression capillaire élevée.
- Pour une saturation élevée, les ménisques se trouvent dans les pores les plus gros et les pores plus petits sont remplis, ce qui implique une pression capillaire faible.

4.3. Construction du réseau

J'aborde désormais l'aspect numérique de la construction des réseaux de pores. L'aspect 2D et l'aspect 3D seront traités.

J'ai choisi d'injecter le liquide par des liens (injecter dans des pores serait possible). Ces liens d'injection situés en Z = 0 constituent donc l'entrée du réseau. Les points de percées situés sur la face (bord en 2D) opposée à la face d'entrée sont également formés par des liens.

On peut imposer des conditions de périodicité spatiale latérale, avec le motif du réseau qui se répète indéfiniment. Si le fluide débouche par exemple sur le côté droit du réseau, il rentre à nouveau dans le réseau par le lien correspond sur le côté gauche.

Si aucune périodicité spatiale n'est imposée, les liens situés sur les côtés du réseau (mise à part les faces d'entrée et de sortie) sont des impasses pour le fluide.

A chaque pore et à chaque lien est associé un numéro afin de faciliter l'implémentation de l'algorithme d'invasion.

Les tailles de pores et de liens sont distribuées aléatoirement selon une loi uniforme entre deux valeurs bornes. Ces valeurs bornes sont déterminées par les tailles de pores et de liens que l'on trouve dans la GDL réelle.

4.3.1. En 2 dimensions

En 2 dimensions, les pores sont connectés à 4 liens et chaque lien non situé sur une face est connecté à deux pores. Les liens des faces d'entrée et de sortie ne sont connectés qu'à un pore. L'écoulement est dirigé perpendiculairement au plan XY. L'axe Z représente donc le sens de l'écoulement. Les faces d'entrée et de sortie sont respectivement coloriées en bleu et en violet sur les figures 4.4 et 4.5.

Si une périodicité spatiale est imposée, les liens situés sur les bords à gauche et à droite communiquent entre eux (figure 4.4). Si le fluide envahit par exemple le lien 9 depuis le pore 0, il envahit le lien 9 situé sur le côté droit, et est susceptible d'envahir ensuite le pore 2.

Si aucune périodicité spatiale n'est imposée (figure 4.5), les liens ne communiquent pas entre eux. Si le fluide envahit le lien 9 de puis le pore 0, le fluide sera bloqué dans ce lien et ne continuera pas dans le lien 12.

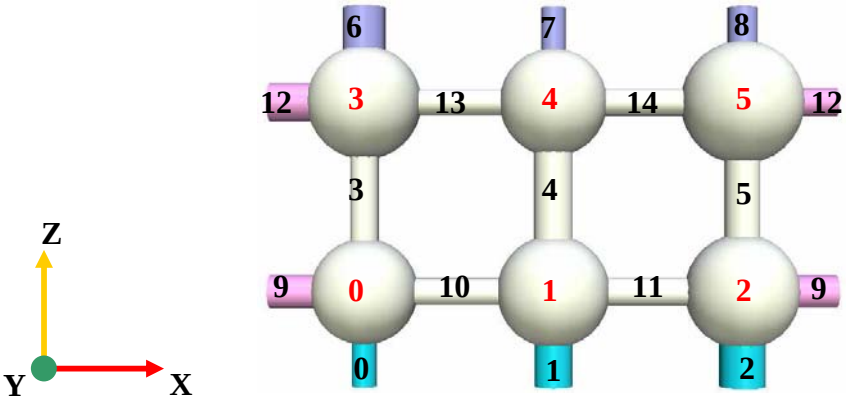


Figure 4.4 : réseau 2D de taille 3*2 pores avec périodicité spatiale.

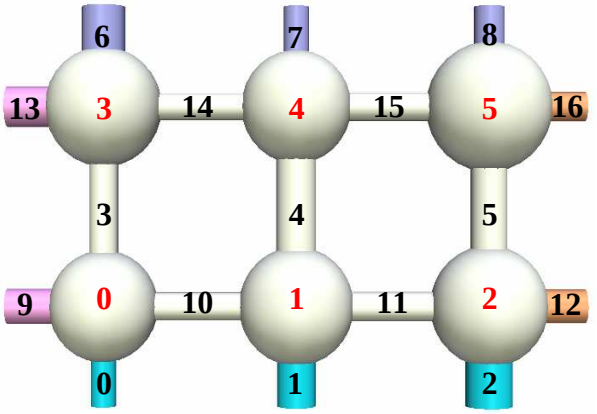


Figure 4.5 : réseau 2D de taille 3*2 pores sans périodicité spatiale.

La numérotation des pores se fait dans le sens des X croissants, puis dans le sens des Z croissants.

La numérotation des liens débute pour les liens parallèles à l'axe Z dans le sens des X croissants, puis dans le sens des Z croissants. La numérotation se poursuit de manière identique avec les liens parallèles à l'axe X.

Pour un réseau de dimensions [x pores, z pores], le tableau suivant donne le nombre total de liens et de pores :

2D	périodique	non périodique
nombre total de pores	xz	xz
nombre total de liens	2xz + x	2xz + x + z

Chaque pore P a 4 liens voisins. Afin de faciliter le repérage de ces voisins par rapport au pore P, les liens sont numérotés comme sur le schéma ci-après.

Les pores autour d'un lien L sont également numérotés. Si le lien est par exemple selon l'axe X, le pore voisin de gauche est numéroté 0 et le pore voisin de droite est numéroté 1.

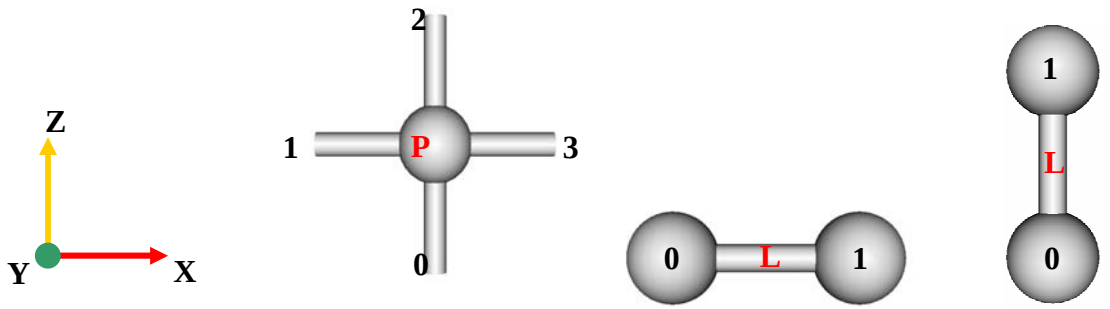


Figure 4.6 : pore P avec les liens qui lui sont rattachés ; liens L avec les pores qui leur sont rattachés selon qu'ils soient horizontal ou vertical.

4.3.2. En 3 dimensions

En 3 dimensions, les pores sont connectés à 6 liens et chaque lien non situé sur une face est connecté à deux pores. Les liens des faces d'entrée et de sortie ne sont connectés qu'à un pore.

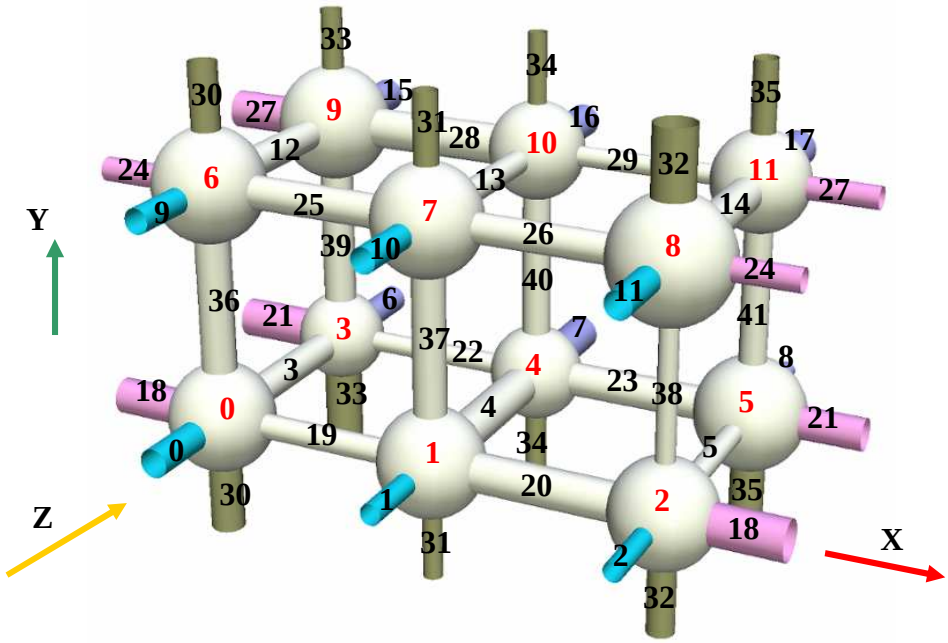


Figure 4.7 : réseau 3D de taille 3*2*2 pores avec périodicité spatiale.

Si une périodicité spatiale est imposée, les liens qui sont en vis-à-vis sur les bords gauche et droit du réseau communiquent entre eux. De même avec les liens situés sur les bords inférieur et supérieur.

La numérotation des pores est identique à celle faite en 2 dimensions, excepté qu'elle se poursuit selon l'axe Y.

Pour un réseau de dimensions [x pores, y pores, z pores], le tableau suivant donne le nombre total de liens et de pores :

3D	périodique	non périodique
nombre total de pores	3xyz	3xyz
nombre total de liens	3xyz + xy	3xyz + xz + yz + xy

La numérotation des voisins de pores et des voisins de lien se fait de la manière suivante :

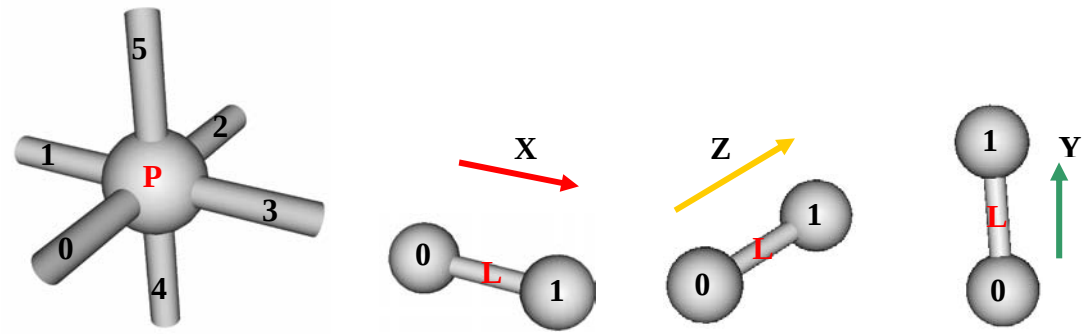


Figure 4.8 : pore P avec les liens qui lui sont rattachés ; liens L avec les pores qui leur sont rattachés selon qu'ils soient horizontal ou vertical.

4.4. Algorithmes d'invasion

On suppose que l'eau liquide se forme dans la couche active de façon indépendante au sein de plusieurs agglomérats et migre ensuite vers la GDL par différents chemins indépendants, conduisant à autant de points d'entrée dans la GDL. Selon ce scénario, l'eau pénètre dans la GDL en différents points le long de l'interface entre la couche active et la GDL. Ceci conduit à la considération des conditions d'injection originales par rapport aux conditions classiquement utilisées qui correspondent typiquement à un milieu poreux en contact avec un réservoir de liquide à pression uniforme. Ces nouvelles conditions sont désignées par conditions d'injection multiple [36].

Il se peut qu'au sein de la GDL plusieurs chemins d'eau provenant de points d'injection distincts se rejoignent pour former un chemin liquide plus important. Ce phénomène de coalescence entre différents chemins liquides explique que l'on a moins de points de percée en sortie de GDL que de points d'injection en entrée. Inversement, deux chemins liquides qui ne se rencontrent pas dans la GDL forment deux points de percée distincts.

Pour simuler ces injections multiples, deux algorithmes distincts ont été développés : soit l'on considère que toutes les injections démarrent au même instant (ce qu'on appellera injection cinétique), soit l'on considère que les injections se font les unes après les autres (ce qu'on appellera injection séquentielle).

Pour une injection séquentielle, les différents points d'entrée sont envahis l'un après l'autre selon les règles suivantes.

Tout d'abord, le lien sur la surface d'entrée correspondant au premier point d'injection est envahi. L'algorithme de percolation débute par ce lien, et le chemin liquide se forme au fur et à mesure que des pores et des liens sont envahis. L'algorithme est arrêté lorsque l'eau a envahi un lien situé sur la surface de sortie (point de percée).

Ensuite, le second point d'injection est le point de départ d'un nouveau chemin liquide. Ce chemin peut rejoindre le premier chemin liquide, et l'invasion se termine car les pores et les liens qui seront par la suite envahis sont les mêmes que ceux envahis par le premier chemin liquide. Dans ce cas, les deux chemins n'en forment plus qu'un, et il n'y a qu'un seul point de sortie. Sinon le chemin ne rencontre pas le premier chemin liquide, et dans ce cas, l'eau atteint un second point de percée.

Le même processus est appliqué pour tous les points d'injection. L'invasion est arrêtée soit par une fusion de chemins liquides, soit par arrivée à un point de sortie.

Pour une injection cinétique, l'injection débute au même instant dans tous les points d'injection choisis. Un débit est imposé dans chaque chemin liquide, dont la progression dépend donc de ce débit. Comme expliqué pour l'injection séquentielle, certains des chemins liquides se formant peuvent se rencontrer et coalescer.

4.5. Structure du code

Une approche orientée objet convient parfaitement pour implémenter un algorithme d'invasion dans un réseau de pores et de liens. C'est pourquoi j'ai décidé de programmer en C++, langage qui permet de traiter en objets les différentes composantes du réseau.

Les pores, les liens, les amas liquides, le réseau sont considérés comme des objets. Chacun d'entre eux possède des attributs : par exemple, un pore a comme attribut un numéro, un volume…

4.5.1. Présentation des objets du code

Les pores et les liens sont définis comme des structures. Les attributs que les structures possèdent appartiennent aussi aux pores et aux liens puisque ceux-ci sont par définition des structures. Par exemple, puisque la structure possède un angle de contact, les liens et les pores le possèdent aussi.

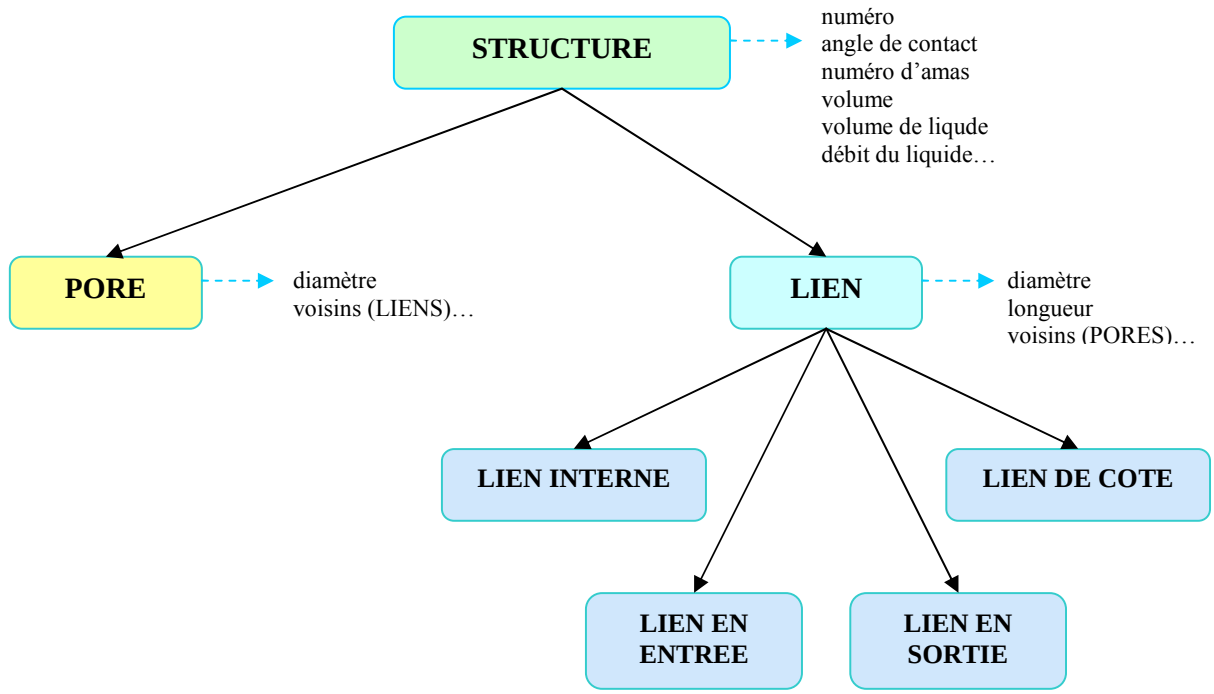


Figure 4.9 : description des différents objets de base du réseau et de leurs principaux attributs.

Un amas liquide est un ensemble de structures connectées entre elles par du liquide. Il est donc constitué de ces structures. Dans le code, un amas est un vecteur contenant les pointeurs des structures (figure 4.9).

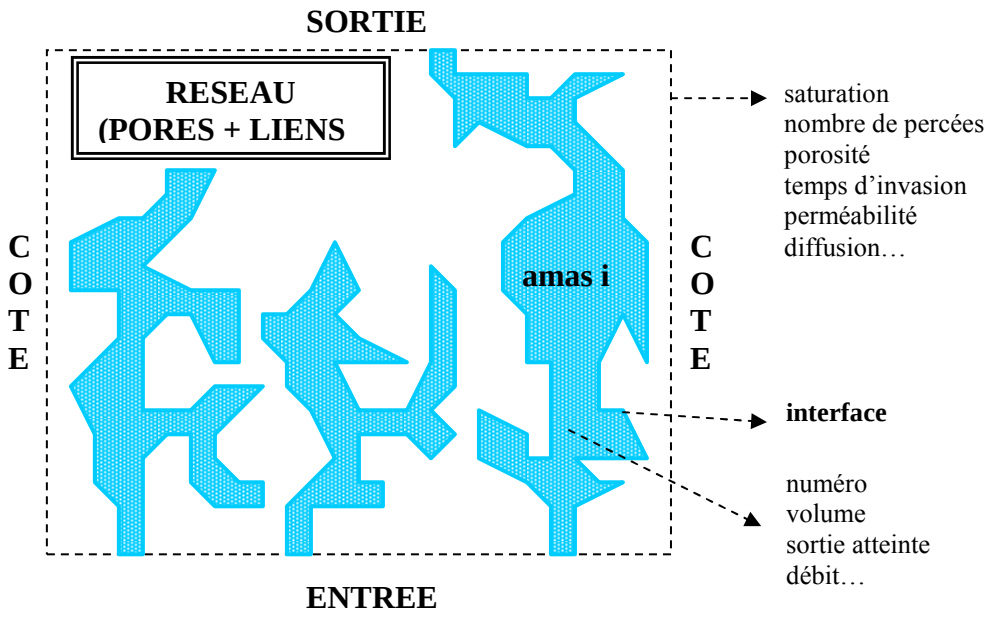


Figure 4.10: représentation du réseau avec les amas liquides.

Chaque amas possède une interface qui regroupe toutes les structures où l'on note la présence d'un ménisque. Si un lien contenant du liquide appartient à l'amas et que le ménisque est bloqué à la frontière du lien et du pore, le pore est incorporé dans l'interface et le lien ne l'est pas. Inversement, si c'est le pore qui est envahi, le lien est inclus dans l'interface et le pore ne l'est pas. Si le ménisque se trouve à l'intérieur d'une structure, alors la structure appartient à l'interface.

L'algorithme d'invasion se base sur le repérage des amas liquides présents dans le réseau. Il peut exister plusieurs amas liquides qui ne soient pas connectés entre eux.

Durant l'invasion, il est parfois nécessaire de repérer tous les amas. L'algorithme que j'utilise est un algorithme de "recherche en profondeur" (voir section 4.5.2). Il est valable pour tous types de réseau (régulier ou irrégulier) contenant des pores et des liens interconnectés entre eux. Il permet de trouver tous les amas liquides ou gazeux, et de les numéroter. Ici je considère uniquement le repérage des amas liquides.

Chaque structure, que ce soit un pore ou un lien, possède un attribut nommé *voisins*, ainsi chaque lien sait à quels pores il est connecté, et inversement chaque pore sait à quels liens il est connecté.

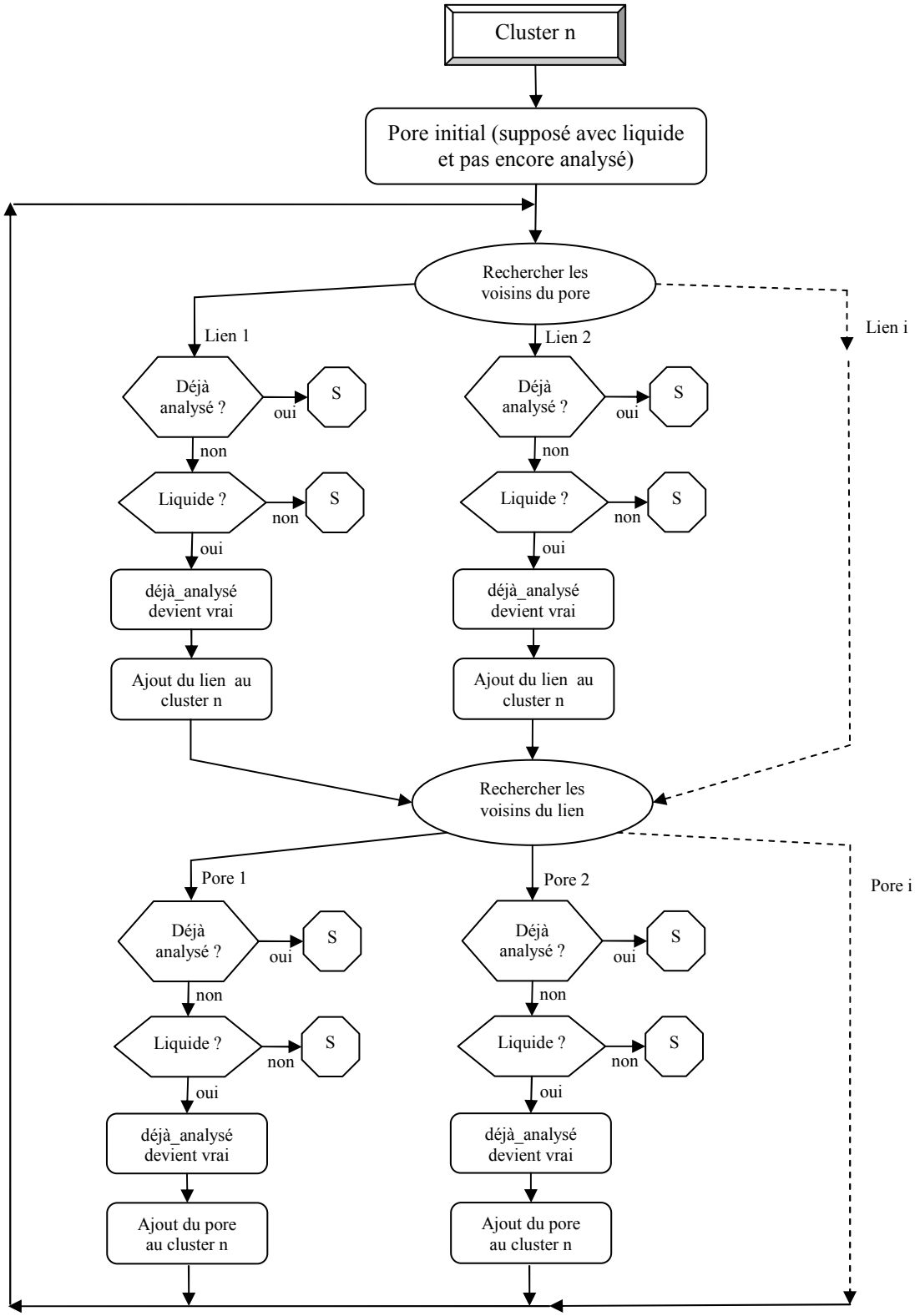
L'algorithme scanne tous les pores et tous les liens du réseau, l'attribut *déjà_analysé* permettant de savoir si l'algorithme est déjà passé dans tel ou tel pore.

4.5.2. Description de l'algorithme de recherche des amas :

1. L'algorithme peut débuter par n'importe quelle structure, sachant que tous les pores et tous les liens seront scannés et que l'ordre n'a pas d'importance (néanmoins il est plus aisé de débuter par le pore numéroté 0 ou le lien numéroté 0). D'abord, l'attribut *déjà_analysé* de cette première structure passe de faux à vrai.
   Si la structure ne contient pas de liquide, voir étape 5.

Si la structure contient du liquide, elle fait donc partie d'un amas. Celle-ci reçoit un numéro d'amas. Passer à l'étape 2.

2. Si la structure contient du liquide, elle fait donc partie de l'amas établi à la fin de l'étape 1. Elle reçoit alors son numéro. L'algorithme se poursuit en scannant un par un les voisins de cette structure (si c'est un pore, les voisins sont des liens, et inversement).
3. Un de ces voisins doit être analysé, passer à l'étape 4.
4. Si le voisin a déjà été scanné, (*déjà_analysé* est vrai), refaire l'étape 3 avec un autre voisin.
   Si le voisin n'a pas encore été scanné, *déjà_analysé* devient vrai. Dans ce cas, s'il contient du liquide, faire l'étape 2 avec ce voisin ; s'il ne contient pas de liquide, refaire l'étape 3 avec un autre voisin.
5. On parvient à cette étape lorsque toutes les structures connectées par du liquide ont été trouvées ou bien lorsque l'étape 1 s'est achevée avec une structure ne contenant pas de liquide. On recommence alors à l'étape 1 en analysant un nouveau pore et un numéro d'amas qui a été incrémenté.


Cluster n
Pore initial (supposé avec liquide et pas encore analysé)
Rechercher les voisins du pore
Lien 1
Lien 2
Lien i
Déjà analysé ?
oui
S
non
Liquide ?
non
S
oui
déjà_analysé devient vrai
Ajout du lien au cluster n
Rechercher les voisins du lien
Pore 1
Pore 2
Pore i
Déjà analysé ?
oui
S
non
Liquide ?
non
S
oui
déjà_analysé devient vrai
Ajout du pore au cluster n

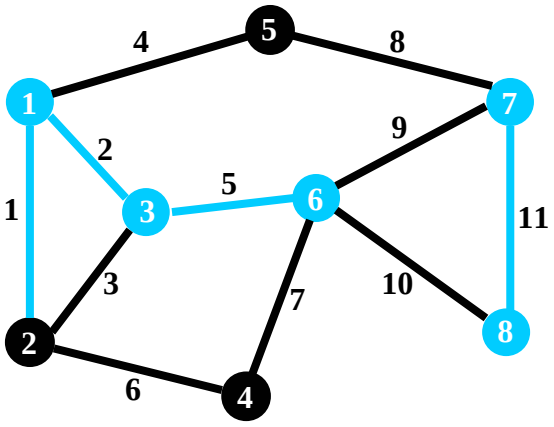


Figure 4.11: exemple de réseau avec deux amas liquides distincts.

Application de l'algorithme sur le réseau présenté sur la figure 4.11 :

L'algorithme débute par l'analyse du pore 1. Son attribut *déjà_analysé* devient vrai Le pore contient du liquide. Il fait donc partie de l'amas numéroté 1. Ses liens voisins sont analysés un par un.

Le lien 1 est analysé en premier. Son attribut *déjà_analysé* devient vrai. Il contient du liquide, il est donc ajouté à l'amas 1. On applique alors au lien 1 la même méthode que celle employée pour le pore 1, à savoir l'analyse des voisins. Les voisins du lien sont les pores 1 et 2. Le pore 1 a déjà été analysé (*déjà_analysé* est vrai), donc la recherche est arrêtée dans cette direction. Ensuite le pore 2 est analysé (*déjà_analysé* devient vrai). Il ne contient pas de liquide, donc la recherche s'arrête.

La recherche dans l'embranchement du lien 1 est terminée, elle se poursuit dans le lien 2. Son attribut *déjà_analysé* devient vrai. Il contient du liquide, il est donc ajouté à l'amas 1. On analyse alors les pores voisins. Seul le pore 3 n'a pas encore été analysé : il contient du liquide, il est donc ajouté à l'amas 1. L'algorithme se poursuit de la même manière, le lien 5 et le pore 6 sont ajoutés à l'amas 1, et l'analyse s'arrête.

Le dernier voisin du pore 1 à analyser est le lien 4. Il ne contient pas de liquide, donc la recherche s'arrête là.

Ainsi, la totalité de l'amas 1 a été identifiée.

L'algorithme redémarre à partir d'un pore qui n'a pas encore été analysé, par exemple le pore 4. Ce pore ne contient pas de liquide, donc l'algorithme est arrêté.

Si l'on redémarre depuis le pore 7, un nouvel amas est trouvé puisque le pore contient du liquide. La poursuite de l'algorithme permet d'identifier l'amas 2 comme l'ensemble des pores 7 et 8, et du lien 11.

Une fois que tous les pores ont été scannés, l'algorithme est terminé.

Cet algorithme est récursif, on peut le voir comme un traceur qui se balade dans le liquide, revenant en arrière lorsqu'il est dans une structure contenant de l'air, poursuivant son chemin lorsque la structure est dans du liquide, ou alors modifiant sa trajectoire lorsqu'il rencontre une structure où il est déjà passé.

Le même type d'algorithme est utilisé pour savoir si un amas de liquide touche la sortie. Le traceur débute dans un lien situé sur la surface d'entrée et appartenant à l'amas que

l'on veut analyser. Si le traceur parvient dans un lien de sortie, c'est qu'il existe un chemin entre l'entrée et la sortie du réseau.

4.5.3. Représentation graphique

Lors de la mise au point du code, il est difficile de vérifier si l'invasion progressive du réseau est correcte, de savoir si les liens et les pores envahis sont bien ceux qui devaient être envahis. Pour une injection séquentielle, la vérification est relativement aisée, du fait de la simplicité des mécanismes d'invasion. Mais pour une injection cinétique, la tâche se complique, et de nombreuses erreurs sont possibles.

Une première méthode pour juger du bon déroulement de l'invasion est de comparer à chaque étape de la progression du liquide le volume total injecté à l'entrée et le volume total de liquide présent dans le réseau.

A chaque étape, le temps t d'invasion est connu, ainsi que les débits des différents amas liquides reliés à l'entrée. On connaît donc le volume total injecté à l'entrée. Pour calculer le volume total de liquide dans le réseau, on additionne simplement les volumes de liquide de chaque pore et lien.

A chaque étape n, on doit donc avoir :

$$t^{(n)} \sum_i Q_i = \sum_{s \in S} v_s^{(n)} \qquad 4.7$$

- Q_i est le débit imposé dans l'amas liquide i
- S est l'ensemble des structures (pores et liens)
- v est le volume de liquide

Cette méthode peut être assimilée à un bilan de masse. Elle indique si du liquide a disparu ou a été artificiellement créé. Elle permet de corriger de nombreuses erreurs.

Cependant, elle ne permet pas de remarquer certains dysfonctionnements, à savoir si telle ou telle structure est la structure qui devait être envahie à ce moment-là, si une jonction entre deux amas liquides s'est bien effectuée…

Une autre méthode de vérification est de représenter graphiquement l'invasion progressive du liquide. Le réseau, rempli d'air et de liquide, est reproduit en conservant les tailles de simulation. On peut ainsi déterminer si le liquide est bien là où il faut.

La librairie VTK (disponible en C++), est une puissante librairie graphique open source pour la visualisation 2D/3D. Dans notre cas, elle permet :

- la construction graphique 3D du réseau
- la localisation des zones liquides
- l'implémentation de différents scalaires pour les structures (diamètre, saturation, débit, numéro d'amas, angle de contact…)
- la gestion des différentes étapes de l'invasion (possibilité de créer des films)

Les fichiers de sortie peuvent être vus avec openGL, ou alors être ouverts avec le logiciel Paraview, procédé que j'ai choisi car pratique pour l'interface utilisateur/machine.

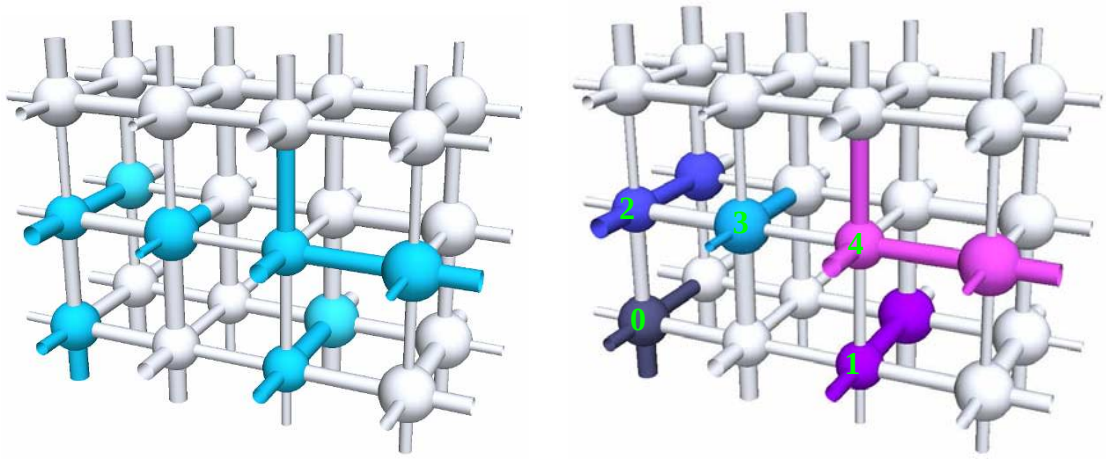


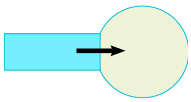
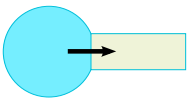
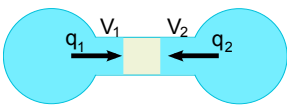
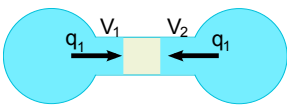
Figure 4.12 : visualisation graphique du réseau avec VTK. L'image de gauche montre la présence des amas liquides et l'image de droite, la numérotation de ces amas.

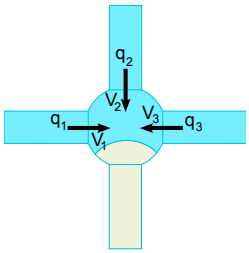
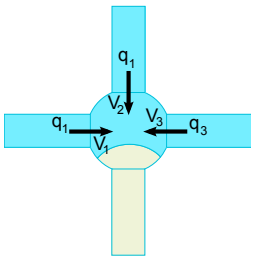
La progression des différents amas liquides peut ainsi être suivie précisément, et permet de repérer toute anomalie.

4.5.4. Temps de remplissage d'une structure

A chaque étape de l'algorithme de l'invasion, il est nécessaire de connaître les temps de remplissage des pores et des liens susceptibles d'être envahis, temps qui ne dépendent que des débits et des volumes des structures.

Le tableau ci-dessous présente les temps d'invasion des prochaines structures à être envahies, selon les différentes configurations possibles (les ménisques sont dessinés pour un angle de contact de 90°, celui-ci n'ayant pas d'influence sur les temps d'invasion).

	Le lien est totalement rempli : $$t_{invasion} = \frac{V_{pore}}{q}$$
	Le pore est totalement rempli : $$t_{invasion} = \frac{V_{lien}}{q}$$
	Le lien est envahi des deux côtés en même temps depuis des amas liquides différents : $$t_{invasion} = \frac{V_{lien} - V_1 - V_2}{q_1 + q_2}$$
	Le lien est envahi des deux côtés en même temps depuis le même amas liquide : $$t_{invasion} = \frac{V_{lien} - V_1 - V_2}{q_1}$$

	Le pore est envahi simultanément depuis plusieurs liens (ici 3 liens). On suppose que les différents ménisques ont coalescé dans le pore pour n'en former plus qu'un. $$t_{invasion} = \frac{V_{pore} - V_1 - V_2 - V_3}{q_1 + q_2 + q_3}$$
	Le pore est envahi simultanément depuis plusieurs liens. Deux liens proviennent du même amas liquide et le troisième d'un autre amas : $$t_{invasion} = \frac{V_{pore} - V_1 - V_2 - V_3}{q_1 + q_3}$$

Les deux dernières configurations impliquent que les ménisques coalescent entre eux dès qu'ils rentrent dans le pore. Cela est vrai pour un liquide mouillant, mais dans le cas d'un liquide non mouillant, plusieurs ménisques peuvent progresser simultanément dans le pore sans qu'il y ait coalescence.

Pour les simulations numériques, la forme des ménisques et la coalescence n'ont pas d'importance. Seuls la quantité de liquide présente dans le pore et les débits des différent liens sont à considérer. Par défaut, on supposera qu'il y a coalescence des ménisques.

4.5.5. Algorithme d'invasion pour une injection séquentielle

Un amas liquide n'est initialement composé que d'un seul élément, c'est un lien situé sur la surface d'entrée. L'injection se fait par ce lien, et l'amas liquide progresse au fur et à mesure que du liquide rentre dans le lien.

Dans le cas de l'injection séquentielle, un seul amas liquide progresse au sein du réseau (les amas déjà constitués du fait des injections précédentes ont atteint la sortie et restent figés).

A chaque étape de l'algorithme, l'amas progresse par invasion complète d'une structure (pore ou lien).

On suppose que dès que la structure à envahir a été déterminée, elle commence immédiatement à être envahie. Théoriquement, le ménisque peut rester bloqué en entrée de structure pendant un certain temps, temps de latence nécessaire pour que la pression capillaire augmente jusqu'au seuil de pression capillaire de la structure. Ce temps n'est pas pris en compte ici.

Description de l'algorithme :

Soit un amas liquide n'ayant pas encore atteint la sortie, possédant un numéro et un débit d'invasion. Toutes les structures appartenant à l'amas sont reliées entre elles par du liquide. Son interface a été identifiée lors de l'étape précédente.

Toutes les structures appartenant à l'interface sont classées selon leur potentiel d'invasion, du plus petit au plus grand (pour l'estimation des potentiels d'invasion, voir la section 4.6). Si l'on choisit par exemple de considérer le diamètre des structures comme

unique facteur d'invasion, le dernier élément de l'interface correspond au plus grand diamètre. La dernière structure de l'interface est celle qui sera complètement envahie.

La structure est envahie entièrement en ajoutant le volume de liquide adéquat. Elle est incorporée à l'amas liquide si elle n'y était pas déjà incluse. Elle reçoit de plus le numéro et le débit de l'amas.

Le temps d'invasion de la structure est ajouté au temps total depuis le commencement de l'injection (pour le calcul du temps d'invasion, voir paragraphe 4.5.4)

La structure envahie est-elle un lien situé sur la surface de sortie ? Si c'est le cas, l'invasion est terminée, et le débit dans l'amas liquide devient nul.

La structure envahie a-t-elle rejoint un amas liquide déjà présent dans le réseau qui provenait d'une injection précédente ? Si c'est le cas, l'invasion est également terminée car cet amas liquide avait déjà atteint la sortie. Le débit dans l'amas liquide devient nul.

Sinon, la nouvelle interface de l'amas est identifiée, à laquelle on retire la structure juste envahie. Les potentiels d'invasion de chacun des éléments de l'interface sont recalculés, et sont classés.

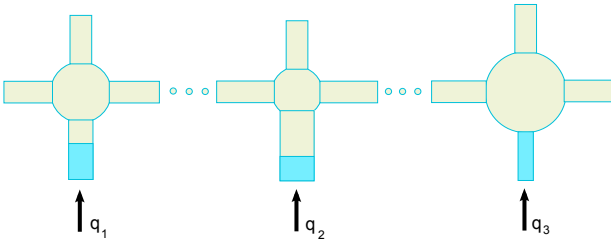
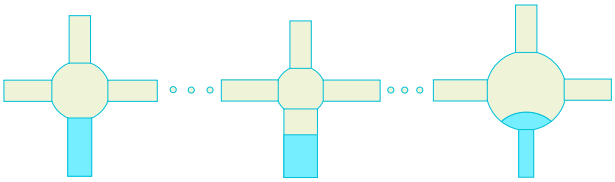
L'étape est achevée et l'algorithme reprend à son début.

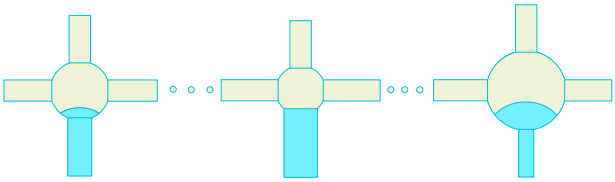
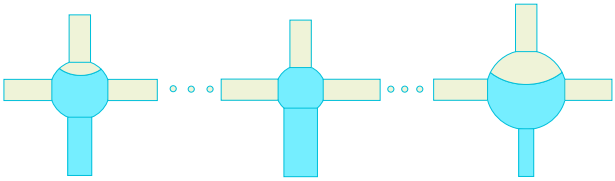
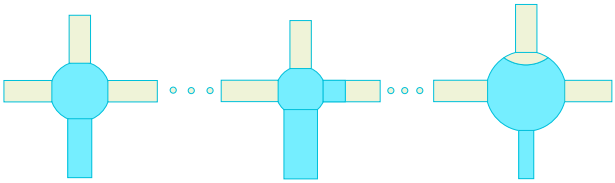
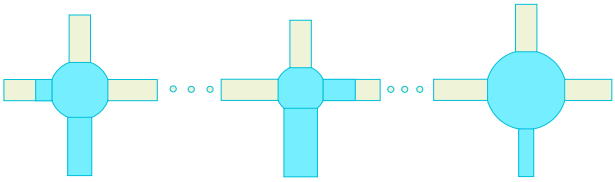
4.5.6. Algorithme d'invasion pour une injection cinétique

Pour une injection cinétique, plusieurs amas liquides progressent en même temps. Dans chaque amas, le liquide est injecté dans un lien situé sur la surface d'entrée à un débit donné. La vitesse de progression d'un amas dépend en grande partie de son débit.

Voici à titre d'exemple le processus d'invasion pour une injection cinétique dans 3 liens dès la phase initiale. Les débits d'injection q_1, q_2, q_3 sont choisis ici comme égaux.

Comme pour une injection séquentielle, chaque étape de l'algorithme consiste par envahir complètement une structure. Pour chaque amas, on calcule le temps d'invasion de la prochaine structure à envahir. La structure correspondant au temps d'invasion minimum est celle qui est complètement envahie. Il faut alors ajouter aux autres structures le volume de liquide injecté pour la structure entièrement envahie.

	Les liens ont des volumes différents. Le premier lien entièrement rempli est celui dont le temps d'invasion est le plus petit (le lien 3 ici). On ajoute aux autres liens la quantité de liquide ajoutée pour le lien 3.
	Le temps d'invasion minimum est atteint par l'amas liquide 1. Le lien 1 est alors entièrement envahi, et les autres structures sont envahies du volume correspondant.

	Le lien 2 est totalement envahi. La quantité de liquide correspondante est ajoutée aux pores 1 et 3.
	Le pore 2 est celui qui est complètement rempli (diamètre largement inférieur aux 2 autres pores).
	Le pore 1 est complètement rempli. Pour l'amas liquide 2, le prochain lien à être envahi est celui qui a le potentiel d'invasion le plus grand (par exemple l'invasion se fait par les diamètres les plus larges).
	Le pore 3 est complètement rempli.

Description de l'algorithme :

Soit l'étape n.

Soit un ensemble d'amas liquides : certains ont atteint la sortie et sont stabilisés, les autres continuent de progresser. Toutes les interfaces des différents amas liquides ont été identifiées lors de l'étape précédente.

Seules les interfaces des amas liquides en progression sont analysées.

Toutes les structures de chacune des interfaces sont classées selon leur potentiel d'invasion, du plus petit au plus grand (voir section 4.6 pour l'estimation des potentiels d'invasion). Les dernières structures des différentes interfaces verront leur volume de liquide augmenter. Les temps d'invasion de ces structures sont comparés, et le minimum de ces temps détermine le temps d'injection durant cette étape de l'algorithme.

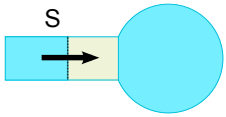
Une fois la durée d'injection calculée, les volumes de liquide sont ajoutés dans chacune des structures devant être envahies. La seule structure entièrement envahie est celle qui possède le temps d'invasion minimum établi précédemment. Notons S cette structure.

Le temps d'injection est ajouté au temps total depuis le commencement de la simulation (pour le calcul du temps d'invasion, voir paragraphe 4.5.4)

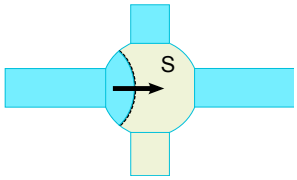
Si S est un lien sur la surface de sortie, alors l'amas liquide auquel appartient S est immobilisé, son débit devient nul. Cet amas est retiré de l'analyse pour le restant de l'invasion. On passe à l'étape n+1.

L'envahissement de S peut avoir créer une jonction entre deux (ou plus) amas distincts. Si l'un des voisins de S est totalement rempli de liquide et qu'il appartient à un amas différent, les amas sont alors réunis.

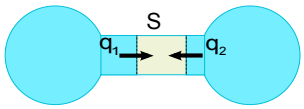
Plusieurs configurations de jonction sont possibles :



- S est un lien et le pore voisin est totalement rempli (aucun débit du pore dans le lien).

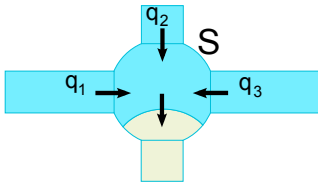


- S est un pore et un ou plusieurs liens voisins sont totalement remplis (sur le schéma, aucun débit des liens du dessus et de droite dans le pore, le pore est seulement alimenté par le lien de gauche).



- S est un lien qui possède 2 ménisques provenant de 2 amas liquides différents. Les ménisques avancent tous les 2 ou seul l'un d'entre eux avance (q1 ou q2 est nul).

- S est un pore et plusieurs ménisques progressent dans le pore depuis des amas liquides différents. Comme précisé dans le paragraphe 4.5.4, la représentation graphique ne correspond pas à la réalité. Il est difficile d'établir la forme des ménisques dans le pore, et de savoir à quel moment ils coalescent. La jonction entre plusieurs amas pourrait être définie par la coalescence des ménisques. Pour les simulations numériques, j'ai choisi par simplicité de considérer la réunification des amas une fois que le pore est entièrement rempli. Lorsque le pore est en cours de remplissage, les amas sont encore distincts, même si en réalité, il est fort probable que la coalescence ait déjà eu lieu.



Les amas concernés par la jonction sont réunis en un seul. L'amas final a un nouveau numéro, un débit qui est la somme des débits des amas.

Si cet amas touche la sortie (un des amas rejoints avait atteint la sortie avant la jonction), alors son débit devient nul, et il est retiré de l'analyse pour le restant de l'invasion. On passe à l'étape n+1.

S'il n'y a ni jonction, ni sortie, il faut identifier la nouvelle interface de l'amas auquel S appartient.

Les potentiels d'invasion des structures de toutes les interfaces sont recalculés et classés.

L'étape est achevée et l'algorithme reprend à son début.

L'invasion est terminée lorsque tous les amas ont atteint la sortie.

4.6. Estimations des seuils capillaires (ou potentiels d'invasion)

C'est le seuil de pression capillaire d'entrée dans la structure qui détermine l'avancement du liquide. Plus ce seuil est petit, plus la structure est facile à envahir.

On dira par la suite que le potentiel d'invasion d'une structure est grand lorsque la structure est facile à envahir. La définition des seuils (ou de façon équivalente des potentiels d'invasion) dépend de la mouillabilité locale de la structure.

4.6.1. Réseau hydrophobe

Le réseau est uniquement composé de structures hydrophobes.

Le seuil de pression capillaire dans un lien hydrophobe est :

$$P_{c_lien} = -\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{lien}} \qquad (\theta > 90°) \tag{4.8}$$

Le seuil de pression capillaire dans un pore hydrophobe est :

$$P_{c_pore} = -\frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{pore}} \qquad (\theta > 90°) \tag{4.9}$$

Le liquide ne peut rentrer dans un pore ou un lien hydrophobe que si la pression capillaire au niveau du ménisque est supérieure respectivement à P_{c_pore} ou P_{c_lien}.

Comme $P_{c_pore} < P_{c_lien}$, dès qu'un lien hydrophobe est envahi, le pore hydrophobe situé à son extrémité est également envahi, à condition que le volume de liquide injecté soit suffisant et que la pression capillaire reste supérieure à P_{c_pore}. Si c'est un pore hydrophobe qui vient d'être envahi, les différents liens hydrophobes situés autour du pore ne peuvent être envahis. Les ménisques sont coincés aux entrées des liens.

Le diamètre est le seul facteur déterminant dans le calcul des seuils de pression capillaire. Plus le diamètre est grand, plus le seuil capillaire est petit, et plus la structure est susceptible d'être envahie.

Ainsi, lorsque l'on considère un réseau entièrement hydrophobe, tous les potentiels d'invasion peuvent être calculés et triés avant même que l'invasion n'ait débuté.

Pour résumer, voici les différentes structures, classées selon leur potentiel d'invasion (du plus facile à envahir au plus difficile) :

1. pore hydrophobe (plus le diamètre est grand plus le potentiel est grand)
2. lien hydrophobe (plus le diamètre est grand plus le potentiel est grand). On suppose que le plus petit des pores possède un diamètre supérieur au diamètre du plus large des liens.

4.6.2. Réseau en mouillabilité mixte

Le liquide rencontre sur son parcours des structures hydrophiles et hydrophobes.

Lorsque le liquide parvient dans une structure hydrophobe, le schéma d'invasion est celui décrit dans la section précédente.

La gestion de l'imbibition (invasion par l'eau d'une zone hydrophile) est plus complexe que pour le drainage. Lorsque le liquide est suffisamment mouillant, la présence de films liquides peut considérablement compliquer la simulation de l'invasion [37] [20]. Dans

notre cas, l'angle de contact est élevé dans les zones hydrophiles ($\theta \sim 80°$), si bien qu'il parait tout à fait légitime de négliger l'effet des films liquides. Même en l'absence des films, la simulation de l'imbibition reste cependant plus complexe que celle du drainage à cause d'effets coopératifs entre ménisques adjacents.

J'ai donc considéré que la présence de films liquides n'intervient pas dans le calcul des seuils de pression capillaire

Le seuil de pression capillaire dans un lien hydrophile est donc:

$$P_{c_lien} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{r_{lien}} \qquad (\theta < 90°) \qquad 4.10$$

Le liquide ne peut rentrer dans un lien hydrophile que si la pression capillaire au niveau du ménisque est inférieure à P_{c_lien}.

Pour les pores, les films liquides provenant des liens voisins se rejoignent et modifient la forme du ménisque. Le seuil de pression capillaire dépend donc de la présence de liquide dans les liens voisins. Plus il y a de voisins envahis, plus le rayon de courbure du liquide à l'intérieur du pore est petit, et le seuil de pression capillaire augmente en conséquence.

Blunt et al. ont présenté un modèle paramétrique pour calculer le seuil de pression capillaire d'un pore [37]. On considère un modèle dérivé de la formule de Blunt et al. [38] :

$$P_{c_pore} = \frac{2\sigma\cos(\theta)}{r} \qquad (\theta < 90°) \qquad 4.11$$

$$r = r_p + \sum_{i=1}^{n} b_k x_i r_i \qquad 4.12$$

- n est le nombre de liens voisins remplis d'air autour du pore
- r_i est le rayon du lien voisin
- x_i est un nombre aléatoire pris uniformément entre 0 et 1, et reste constant pendant l'invasion
- b_k est un paramètre permettant de jouer sur l'influence des films liquides, plus il est grand, plus le rayon résultant est grand. b_k dépend de la valeur de n et reste le même pour chaque valeur de i

	b_1	b_2	b_3	b_4	b_5
2D	0	5	100	-	-
3D	0	5	10	50	100

Il faut prendre garde de ne pas utiliser la formule de Blunt pour calculer la valeur exacte des seuils de pression capillaire. Les paramètres b_i sont en grande partie choisis arbitrairement, ils sont juste un moyen d'échelonner convenablement les différents potentiels d'invasion. Il faut donc considérer les seuils de manière relative, et non absolue.

Par un raisonnement identique à celui qui a été fait dans le cas hydrophobe, dès qu'un pore hydrophile est envahi, les liens connectés au pore et qui sont hydrophiles sont également envahis.

Un ménisque reste bloqué à l'entrée d'un lien hydrophobe ou d'un pore hydrophobe lorsque la pression capillaire au niveau de ce ménisque n'est pas suffisante. Il est nécessaire d'augmenter la pression dans le liquide pour débloquer le ménisque.

Au contraire, lorsqu'un ménisque progresse sans être arrêté par un seuil capillaire trop important, la pression capillaire au niveau du ménisque reste faible. En effet, le volume de liquide qui s'étend empêche la pression au sein du liquide d'augmenter.

Un amas liquide possède plusieurs ménisques qui sont chacun en contact avec une structure soit hydrophobe, soit hydrophile. La pression capillaire au niveau du ménisque restant relativement faible au cours de l'invasion, les structures hydrophiles seront les premières à être envahies. Pour envahir une structure hydrophobe, il faut que tous les ménisques soient bloqués à l'entrée de structures hydrophobes.

Pour résumer, voici les différentes structures, classées selon leur potentiel d'invasion (du plus facile à envahir au plus difficile) :

1. lien hydrophile
2. pore hydrophile (plus le nombre de liens envahis de liquide autour du pore est important, plus celui-ci est facile à envahir)
3. pore hydrophobe
4. lien hydrophobe

Quelques situations peuvent modifier ce classement, mais elles restent marginales.

4.7. Piégeage

Jusqu'à présent, nous n'avons pas considéré le piégeage.

Lorsqu'un amas gazeux est compris dans un amas liquide, soit on décide que les structures contenant le gaz peuvent être envahis, soit on décide qu'elles ne le peuvent pas. Dans le dernier cas, on parle alors de piégeage. Le fait de ne pouvoir envahir est justifié par le fait que le gaz entouré par du liquide n'a pas de chemin de fuite.

On dira plus généralement qu'un amas gazeux est piégé s'il n'est pas connecté à la sortie. Un amas situé sur la face d'entrée ou sur un bord du réseau est dit piégé lorsque toutes les structures qui l'entourent sont remplis de liquide, même si une partie de ses frontières n'est pas constituée de liquide (les frontière peuvent être les bords du réseau par exemple).

D'un point de vue numérique, il est plus difficile de créer des amas gazeux piégés en 3D qu'en 2D. En effet, pour un pore par exemple, il suffit en 2D que ses 4 pores voisins soient envahis de liquide pour être piégé, et en 3D, il faut que ses 6 pores voisins soient envahis. De plus, cette différence s'accroît avec le volume de l'amas piégé : il est moins probable d'avoir de grands volumes gazeux complètement entourés par du liquide en 3D qu'en 2D.

Par contre, un seul lien a autant de chance d'être piégé en 2D qu'en 3D car dans les deux cas, il est entouré de deux pores.

Si les simulations tiennent compte du piégeage, les schémas d'invasion sont modifiés : toute structure qui n'est pas connectée à la sortie par un chemin gazeux, ne peut être envahie.

L'algorithme d'invasion est modifié en conséquence. A chaque étape de l'invasion, on regarde si la structure qui vient d'être envahie a créé le piégeage d'une ou plusieurs structures, auquel cas ces structures sont marquées comme non connectées à la sortie. L'interface de chaque amas liquide qui progresse est constituée des structures qui peuvent être envahies. Celles qui ne sont pas connectées à la sortie sont donc retirées des interfaces.

La morphologie réelle de la GDL n'est pas propice à la formation d'amas gazeux piégés. Les pores et les liens ont des formes complexes, les fibres présentent des rugosités, ce qui empêche le liquide de remplir entièrement les structures. De plus, les volumes des pores et des liens sont assez ouverts pour considérer qu'il y reste toujours quelque passage gazeux, même quand les surfaces sont hydrophiles. Par exemple, un lien coincé entre deux fibres n'est pas assez parfaitement dessiné pour qu'un ménisque parte d'un pore pour aller dans l'autre pore. Si les deux pores voisins sont envahis, il y a de fortes chances pour que les deux interfaces rentrent en contact et que le lien se remplisse.

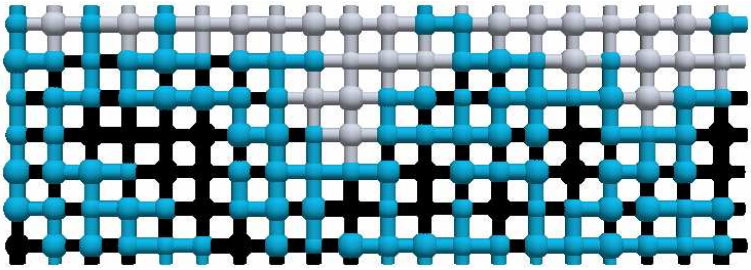


Figure 4.13 : distribution des phases dans un réseau 2D. Les structures en noir sont les zones piégées, elles ne peuvent pas être envahies. La majorité des structures piégées sont des liens.

Le piégeage est donc peu probable pour la percolation en GDL réelle. C'est pourquoi je ne le considérerai pas pour la plupart des simulations numériques. J'ai toutefois étudié l'influence du piégeage sur les distributions de phases en considérant deux cas (voir le 6) : le cas du piégeage parfait décrit précédemment, et le cas du piégeage partiel où tout lien gazeux entouré par deux pores de liquide peut être envahi. Le second cas est plus plausible car la petitesse des liens fait que les interfaces situées de chaque côté du lien se rejoignent.

4.8. Diffusion

Tant que le liquide ne bouche pas totalement la surface d'entrée de la GDL, la phase gazeuse peut traverser la GDL. La diffusion depuis le canal d'alimentation jusqu'à la couche active n'est possible que si la surface d'entrée laisse des passages libres de liquide. Le calcul du transport par diffusion en phase gaz sur le réseau est effectué comme suit.

On considère ici la diffusion d'oxygène dans de l'azote, correspondant au flux côté cathode. La loi de Fick s'écrit :

$$q = -D_{O-N}\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}l} \qquad 4.13$$

Dans notre cas, dans un pore i, la loi s'écrit (régime stationnaire) :

$$q_i = \sum_{j=1}^{n} g_{d,ij}\left(c_j - c_i\right) = 0 \qquad 4.14$$

- i est l'indice du pore où le flux est calculé
- j est l'indice d'un pore voisin
- n est le nombre de voisins
- q_i est le débit molaire d'oxygène net dans le pore i (mol s^{-1})
- c est la concentration en oxygène (mol m^{-3})
- $g_{d,ij}$ est la conductivité diffusive entre les pores i et j (m^3 s^{-1})

La conductivité diffusive doit être calculée entre les deux points où sont relevées les concentrations, c'est-à-dire les centres des pores *i* et *j*. Gostick et al [2] appliquent la formule suivante :

$$\frac{1}{g_{d,ij}} = \frac{1}{g_{d,pi}} + \frac{1}{g_{d,l}} + \frac{1}{g_{d,pj}} \qquad 4.15$$

La conductivité dépend donc de la conductivité des structures que le fluide traverse (un lien plus deux moitiés de pore). J'ai choisi par simplicité de considérer une conductivité équivalente à celle d'un lien qui relierait les deux centres de pore, et donc de ne pas prendre en compte la conductivité dans les pores. Ici on est surtout intéressé par l'impact de l'invasion de l'eau et non par une prédiction précise de l'état sec. La prise en compte des conductivités liées aux pores affecterait la valeur du coefficient moyen à l'état sec mais a priori n'aurait que peu d'impact sur l'évolution du coefficient de diffusion macroscopique en fonction de la saturation.

La conductivité diffusive résultante est donc :

$$\frac{1}{g_{d,ij}} = \frac{1}{g'_{d,l}} \quad \text{et} \quad g'_{d,l} = D_{O-N} \cdot \frac{\pi r^2}{a} \qquad 4.16$$

- $D_{O\text{-}N}$ est le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'azote
- r est le rayon du lien
- a est la distance inter pores

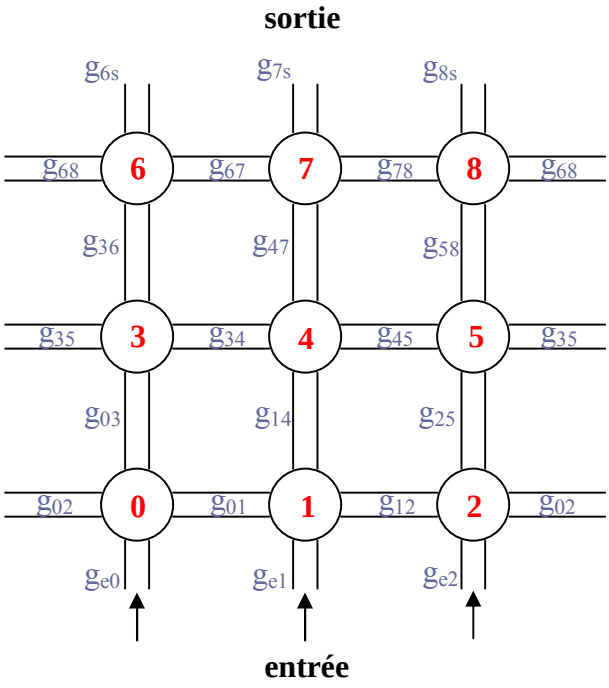


Figure 4.14 : représentation d'un réseau 2D avec les conductivités diffusives associés aux liens

L'équation 4.14 est écrite pour chacun des pores du réseau.
Si on reprend la figure 4.14, l'équation s'écrit par exemple pour le pore 1 :

$$g_{e1}(c_e - c_1) + g_{01}(c_0 - c_1) + g_{14}(c_4 - c_1) + g_{12}(c_2 - c_1) = 0 \quad 4.17$$

$$g_{01}c_0 + g_{14}c_4 + g_{12}c_2 - (g_{e1} + g_{01} + g_{14} + g_{12})c_1 = -g_{e1}c_e \quad 4.18$$

Pour le pore 3, elle s'écrit (en tenant compte de la périodicité spatiale) :

$$g_{03}(c_0 - c_3) + g_{35}(c_5 - c_3) + g_{36}(c_6 - c_3) + g_{34}(c_4 - c_3) = 0 \quad 4.19$$

$$g_{03}c_0 + g_{35}c_5 + g_{36}c_6 + g_{34}c_4 - (g_{03} + g_{35} + g_{36} + g_{34})c_3 = 0 \quad 4.20$$

L'ensemble des équations constitue un système linéaire de la forme :

$$GC = B \quad 4.21$$

La matrice G des conductivités est de dimensions (n*n) avec n le nombre total de pores. Elle est composée de quatre bandes non nulles en 2D et de six bande non nulles en 3D. Elle est symétrique et est composée en grande partie de valeurs nulles.
Le vecteur C est le vecteur solution. Il est de dimension (n).
Le vecteur B est le vecteur des conditions aux limites. Il est de dimension (n).

La résolution du système matriciel est effectuée avec la librairie gmm++ [39]. Cette librairie écrite en C++ a l'avantage de gérer des matrices de grandes tailles (un réseau de taille 40*10*40 donne une matrice G de dimensions 16000*16000) et d'obtenir des temps de résolution très rapides.
Plusieurs méthodes de résolution sont possibles. Pour le type de système utilisé ici, un gradient conjugué précédé d'un préconditionnement ILU est la méthode la plus efficace.

A l'échelle macroscopique, le coefficient de diffusion effectif du réseau est calculé à partir de la loi de Fick qui s'écrit ainsi :

$$Q = \varepsilon D_{eff} A \frac{\Delta c}{\ell} = D^*_{eff} A \frac{\Delta c}{\ell} \quad 4.22$$

- Q est le débit total à travers le réseau (mol s^{-1})
- ε est la porosité du réseau
- D_{eff} est le coefficient de diffusion effectif du réseau (m^2 s^{-1})
- A est l'aire de la surface perpendiculaire à l'écoulement (m^2)
- ℓ est la longueur du réseau dans le sens de l'écoulement (m)

$$\Delta c = c_e - c_s \quad 4.23$$

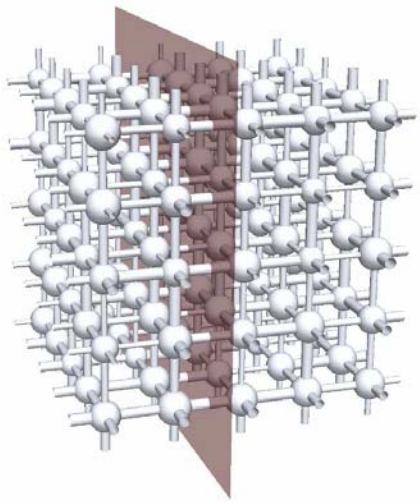
- c_e est la concentration en oxygène à l'entrée du réseau (mol m^{-3})
- c_s est la concentration en oxygène à la sortie du réseau (mol m^{-3})

Le débit Q est constant sur la longueur du réseau, il peut être calculé en divers plans transversaux, à condition que ces plans recoupent le réseau au niveau de liens parallèles à l'écoulement. Il est égal à la somme des débits des liens appartenant au plan transversal :

$$Q = \sum_{s \in C} q_s \qquad 4.24$$

$$q_s = g_{d,jk}\left(c_j - c_k\right) \qquad 4.25$$

- q_s est le débit pris dans un lien de la coupe C, il est déterminé à partir des concentrations obtenues dans les deux pores voisins



Finalement, le coefficient de diffusion calculé selon le sens de l'écoulement vaut :

$$D^*_{eff} = \frac{\ell}{A\Delta c} \sum_{s \in C} q_s \qquad 4.26$$

4.9. Perméabilité

Le calcul de la perméabilité est analogue à celui de la diffusion.

Dans un pore *i*, la loi de conservation de la masse s'écrit

$$q_i = \sum_{j=1}^{n} g_{h,ij}\left(p_j - p_i\right) = 0 \qquad 4.27$$

- *i* est l'indice du pore où le flux est calculé
- *j* est l'indice d'un pore voisin
- *n* est le nombre de voisins
- q_i est le débit massique d'oxygène dans le pore *i* ($m^3\ s^{-1}$)
- *p* est la pression (Pa)
- $g_{h,ij}$ est la conductivité hydraulique entre les pores *i* et *j* ($m^3\ Pa^{-1}\ s^{-1}$)

La loi de Hagen-Poiseuille permet d'exprimer la conductivité hydraulique dans un cylindre (voir [40] pour obtenir les conductivités hydrauliques associées à différentes formes géométriques) :

$$g_{h,ij} = \frac{\pi r^4}{8\mu a} \qquad 4.28$$

L'équation 4.27 est écrite pour tous les pores du réseau afin d'établir un système linéaire. Le système est résolu de la même manière que pour la diffusion.

La perméabilité absolue du réseau est identifiée à partir de la loi de Darcy :

$$Q = \frac{KA}{\mu \ell} \Delta P \qquad 4.29$$

- Q est le débit total à travers le réseau ($m^3\ s^{-1}$)
- K est la perméabilité absolue du réseau (m^2)
- A est l'aire de la surface perpendiculaire à l'écoulement (m^2)
- ℓ est la longueur du réseau dans le sens de l'écoulement (m)

$$\Delta P = P_e - P_s \qquad 4.30$$

- P_e est la pression à l'entrée du réseau
- P_s est la pression à la sortie du réseau

En reprenant le raisonnement fait pour la diffusion, la perméabilité absolue calculée selon le sens de l'écoulement vaut :

$$K = \frac{\mu \ell}{A \Delta P} \sum_{s \in C} q_s \qquad 4.31$$

4.10. Conclusions

Ce chapitre présente des éléments relatifs à la théorie du drainage et de l'imbibition quasi-statique dans les réseaux de pores. L'eau liquide envahit progressivement un réseau initialement rempli d'air, selon un drainage si le réseau (ou la partie du réseau considéré) est hydrophobe, ou selon une imbibition si le réseau est hydrophile.

Drainage et imbibition ne sont pas des processus inverses. Si par exemple de l'eau chasse de l'air dans un réseau hydrophobe (drainage), et qu'en retour l'air est injecté pour chasser l'eau (imbibition), la progression de l'air ne sera pas l'inverse de la progression initiale de l'eau. En effet, le drainage est principalement piloté par la taille des liens, et l'imbibition par la taille des pores.

A chaque étape de l'algorithme d'invasion la structure qui a le potentiel d'invasion le plus grand est déterminée. C'est cette structure qui est complètement envahie. L'invasion est terminée lorsque les chemins issus de tous les points d'injection ont atteint la sortie.

Deux types d'invasion ont été décrits : séquentiel, on injecte point par point, et cinétique, on injecte dans tous les points simultanément. Comme on le verra dans le 6, ces deux algorithmes ne conduisent pas aux mêmes résultats, du moins dans des réseaux de mouillabilité mixte.

Le code de calcul développé durant cette thèse a été adapté pour obtenir des résultats moyennés sur un grand nombre de réalisations. A chaque réalisation, un nouveau réseau est construit et est envahi, et les propriétés sont extraites. Chaque propriété est donc moyennée sur un nombre d'essais choisi tel que la moyenne de cette propriété se soit stabilisée. Certaines propriétés, comme le nombre de points de sortie, nécessitent plus de réalisations que d'autres, comme la saturation.

Je n'ai cessé d'améliorer le code pour abaisser les temps de calcul. Certaines configurations sont plus économes que d'autres. Par exemple une injection séquentielle est beaucoup plus rapide qu'une injection cinétique. Ou bien calculer les coefficients de diffusion ou la perméabilité peut être long car il faut résoudre des systèmes linéaires parfois conséquents.

J'ai également développé un moyen de visualiser le réseau et le cheminement de l'eau liquide. A chaque étape de l'algorithme d'invasion par percolation, un fichier contenant la géométrie du réseau ainsi que toutes les données scalaires de chaque structure (volume de liquide, débit, numéro de l'amas liquide, pression…) est enregistré. L'interface graphique est essentielle pour percevoir toutes les erreurs de programmation ou bien pour saisir dans une vue d'ensemble la distribution des phases.

5. Validation expérimentale des algorithmes d'invasion (sur réseau hydrophobe)

L'algorithme numérique proposé dans le chapitre précédent considère que l'injection se fait en divers points indépendants et que les amas liquides peuvent coalescer.

L'objectif est de réaliser des expériences de drainage eau/air dans un réseau de pores et de liens afin d'évaluer le bien-fondé des algorithmes de simulation en milieu hydrophobe. L'eau envahit progressivement le réseau et chasse l'air initialement présent. L'injection peut se faire de façon séquentielle ou cinétique. Un point clé de l'observation des expériences est de savoir si les différents amas liquides coalescent.

5.1. Présentation du modèle expérimental

Les micromodèles expérimentaux utilisés ici sont bidimensionnels. Il est toutefois possible de travailler sur des réseaux 3D grâce à la technique de l'impression 3D (sténolithographie). Cette technique est cependant onéreuse, et les matériaux de fabrication sont généralement hydrophiles.

Le type de réseau 2D le plus usuel à l'IMFT est celui dénommé « rues américaines » (voir figure 5.1 (A) (B) (C)). Les modèles peuvent être hydrophobes, hydrophiles, ou bien de mouillabilité mixte.

Le réseau de cylindres (figure 5.1 (D)) est plus facile à fabriquer, il ressemble davantage à une structure fibreuse. Les sites des cylindres peuvent constituer un maillage soit régulier, soit irrégulier. Pour ce type de réseau, les liens n'ont pas de volume.

Notre objectif est de comparer le cheminement de l'eau entre les expériences et les simulations. Le réseau expérimental qui s'adapte le mieux aux simulations est un mélange entre le type rues américaines et les cylindres. Les carrés découpés par les rues sont arrondis aux coins, leur forme se rapproche alors de celle des cylindres (voir figure 5.2).

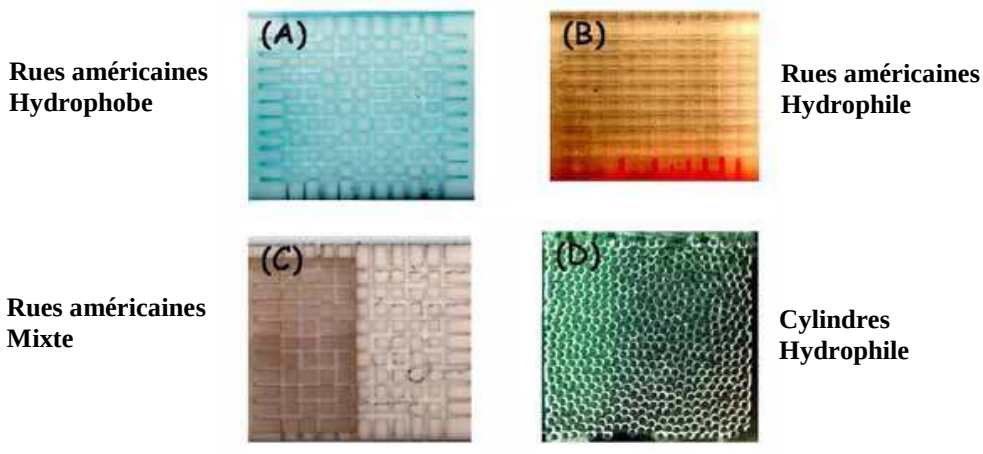


Figure 5.1 : Différents types de réseaux et de liens (images issues de [41])

Le réseau est constitué d'une résine de polymère. Il est fabriqué à partir d'un moulage dans du plexiglas. La résine est versée dans le moule, et le réseau est extrait par démoulage, après le durcissement de la résine.

Une des difficultés dans le cas de ces expériences est d'avoir un réseau totalement hydrophobe. Toutes les surfaces en contact avec l'eau doivent être hydrophobes, car la moindre partie hydrophile attirerait le liquide, et modifierait le schéma d'invasion.

Les expériences ont été réalisées avec l'aide de Paul Duru, maître de conférences présent dans notre groupe à l'IMFT.

5.1.1. Géométrie du réseau

Les dimensions du réseau sont 20*10 pores, l'espacement entre deux pores voisins est de 2mm. La taille du réseau est donc de 4cm selon X et 2cm selon Y. La profondeur des canaux est de 1mm.

Il faut d'abord construire le moule en plexiglas dans lequel le PDMS sera versé. Le réseau constitué par le PDMS est donc le négatif de la partie gravée dans le plexiglas. La figure 5.2 représente la géométrie qui sera gravée avec la fraiseuse.

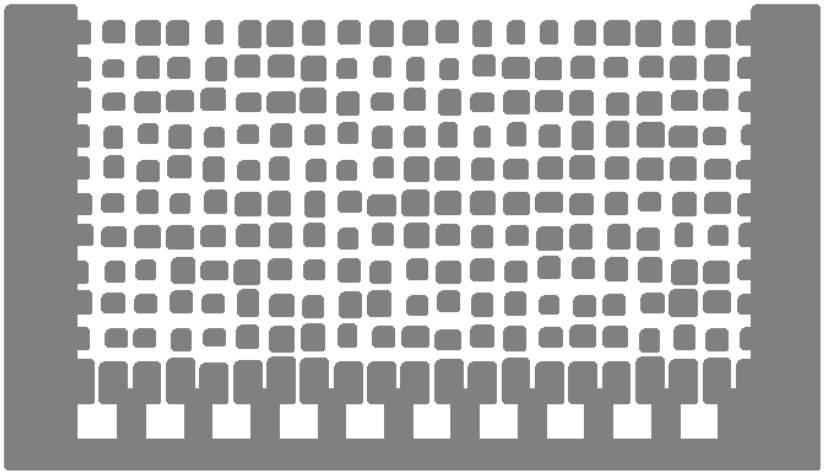


Figure 5.2 : géométrie du réseau créée avec le logiciel GALAAD. La partie grisée est la partie gravée. Le réseau apparaît en négatif (la partie blanche)

Le moulage permet de construire des canaux de largeur variable : plus les blocs gravés sont proches, plus les gorges entre les blocs sont étroites.

La largeur des canaux est choisie aléatoirement selon une loi uniforme entre 0.2 et 0.9mm. Des réservoirs sont placés tout le long de la surface d'entrée. Ils communiquent avec les pores de la première rangée par des liens larges de 0.2mm, largeur choisie la plus petite possible afin d'éviter qu'un amas liquide présent dans le réseau ne puisse rentrer dans un réservoir autre que celui de son point de départ. Les bords du réseau sont fermés, le liquide ne peut déboucher que dans des liens qui sont des impasses. La sortie du réseau est libre.

5.1.2. Fraisage

Le moule dans lequel sera versé le PDMS est gravé à l'aide d'une fraiseuse de prototypage ISEL CPM4030 pilotée par le logiciel GALAAD [42]. L'image gravée correspond au négatif de la géométrie du réseau.

Le matériau brut utilisé est du plexiglas. L'avantage du plexiglas est qu'il présente une surface plane et lisse, et que le fraisage permet d'obtenir des surfaces usinées assez lisses.

La fraise choisie est une fraise 2 dents de diamètre 0.4mm. Le fraisage s'effectue en 10 passes de 0.1mm à une vitesse d'avancement de 2mm/s. Le temps d'usinage est d'environ une dizaine d'heures.

5.1.3. Fabrication du réseau en PDMS

Le matériau utilisé pour constituer le réseau est du PDMS, résine de silicone, qui présente les avantages suivants :

1. l'angle de contact de l'eau sur le PDMS est relativement élevé (≈110°), proche des valeurs de l'eau sur le téflon
2. le réseau peut être réutilisé de nombreuses fois pour différentes expériences
3. facilité de fabrication
4. le PDMS convient parfaitement pour réaliser des moulages

Le protocole de fabrication est le suivant :

1. mélanger le polymère avec l'agent de durcissement à un ratio de 10 pour 1 dans un récipient
2. dégazer le mélange dans une pompe à vide
3. verser le mélange dans le moule
4. dégazer à nouveau le mélange contenu dans le moule (lorsque le PDMS est versé, des bulles d'air restent coincées sur la surface du moule)
5. cuire le PDMS 1 à 2 heures (selon l'épaisseur du réseau) à 60°C

5.1.4. Capotage du réseau

Le liquide doit rester en contact avec des surfaces hydrophobes pour que le schéma d'invasion ne soit pas perturbé. De plus, le capot doit empêcher toute fuite, et il ne doit être fixé au réseau qu'en exerçant une légère compression afin d'éviter que celui-ci ne se déforme.

La méthode employée ici est d'utiliser un fin capot de PDMS. Ce capot est précuit environ 30min à 60°, et est retiré du four lorsque sa consistance s'est légèrement durcie, tout en étant encore suffisamment molle. Le capot est déposé sur le réseau déjà cuit sans aucune compression, et le tout est remis dans le four jusqu'à cuisson complète.

Le capot adhère parfaitement au réseau, empêchant ainsi les fuites. Les deux surfaces en contact ont collé, et il est impossible de les séparer.

5.1.5. Assemblage final

L'assemblage final est présenté sur la figure 5.3, avec une vue de côté et une vue de dessus.

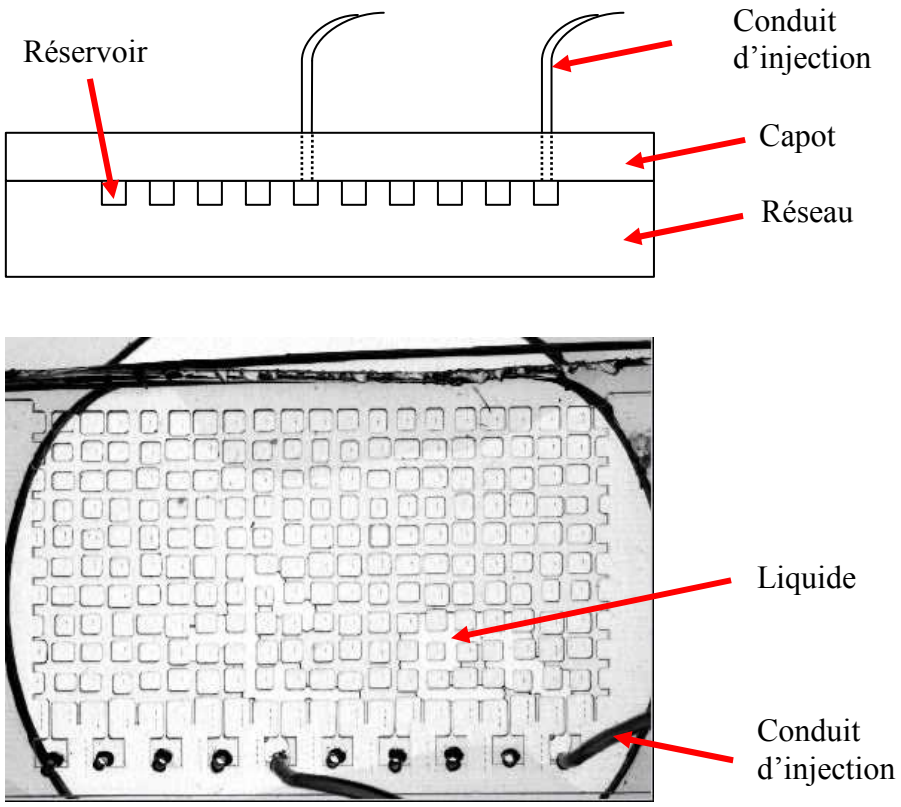


Figure 5.3 : vue de côté et vue du dessus du réseau en PDMS avec pointages des principaux éléments

5.1.6. Débits d'injection

Si l'on regarde le diagramme établi par Lenormand et al. [20], il faut un nombre capillaire très faible pour être dans le régime des digitations capillaires (figure 5.4).

Le ratio de viscosité est défini par :

$$M = \frac{\mu_l}{\mu_g} \qquad 5.1$$

- μ_l est la viscosité dynamique de l'eau ($\approx 1 \cdot 10^{-3}$ Pa·s)
- μ_g est la viscosité dynamique de l'air ($\approx 18 \cdot 10^{-6}$ Pa·s)

M vaut 55, ce qui donne $log(M) \approx 1.7$

Le nombre capillaire Ca est défini par :

$$Ca = \frac{\mu_l U}{\gamma} \qquad 5.2$$

- γ est la tension de surface eau-air (≈ 0.072 N·m^{-1})
- U est la vitesse de déplacement (m·s^{-1})

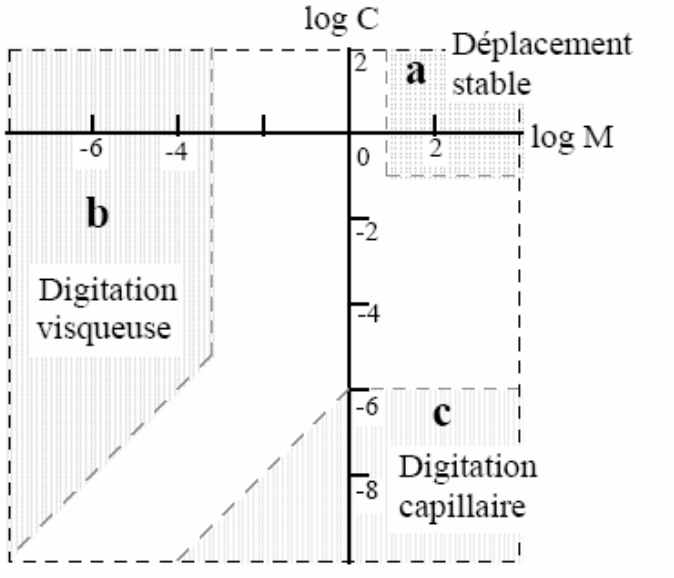


Figure 5.4 : cartographie des régimes de déplacements en fonction du nombre capillaire et du ratio de viscosité

Pour être dans un régime de digitations capillaires, si on tient compte du fait que $log(M) \approx 1.7$, il faut $Ca < 10^{-6}$.

Donc la vitesse U doit être inférieure à $7.2 \cdot 10^{-5} m \cdot s^{-1}$.

Le débit d'injection doit alors être inférieur à :

$$q < \rho SU \approx 1000 \cdot 1 \cdot 10^{-6} \cdot 7.2 \cdot 10^{-5} \, kg \cdot s^{-1}$$
$$\approx 7.2 \cdot 10^{-8} \, kg \cdot s^{-1}$$
$$\approx 2.6 \cdot 10^{-1} \, mL \cdot h^{-1}$$

5.2. Résultats expérimentaux

Deux injections dans le réseau sont réalisées simultanément. Le débit est le même pour les deux amas liquides.

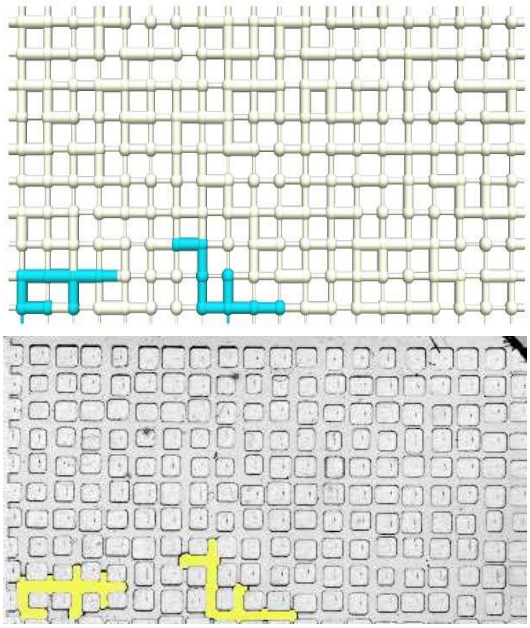
Les débits d'injection sont de $6 \cdot 10^{-3} mL \cdot h^{-1}$, soit bien inférieurs au débit minimal imposé pour être dans le régime de digitations capillaires. Le débit ne doit cependant pas être trop faible afin d'éviter que l'évaporation ne devienne trop importante.

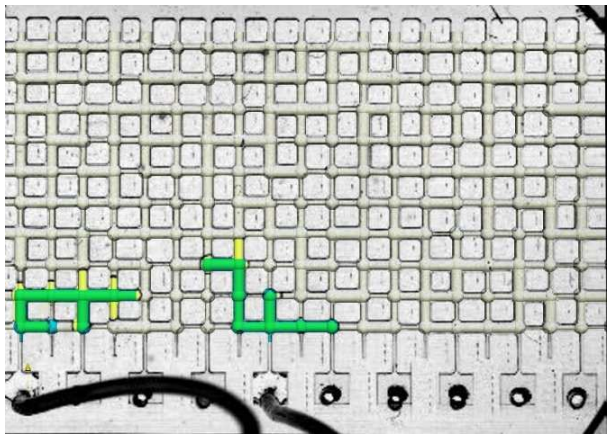
La reproductibilité des expériences a été vérifiée, même pour des débits légèrement supérieurs.

Les simulations sont comparées aux expériences : le bleu correspond aux simulations, le jaune aux expériences, et le vert est la superposition des deux.

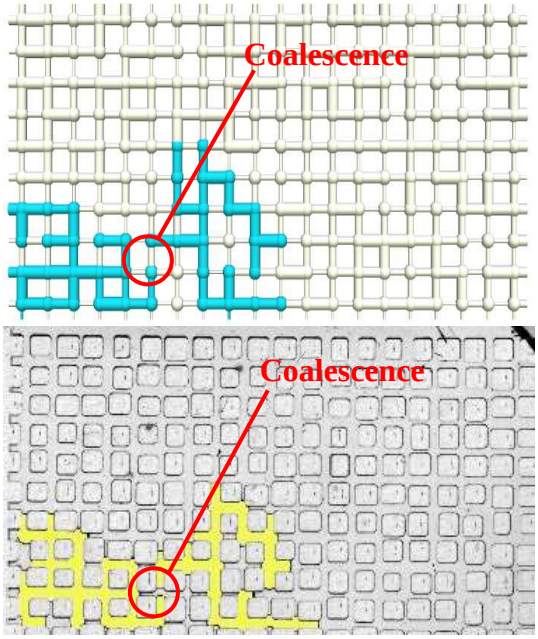
5.2.1. Injections dans les réservoirs 1 et 5

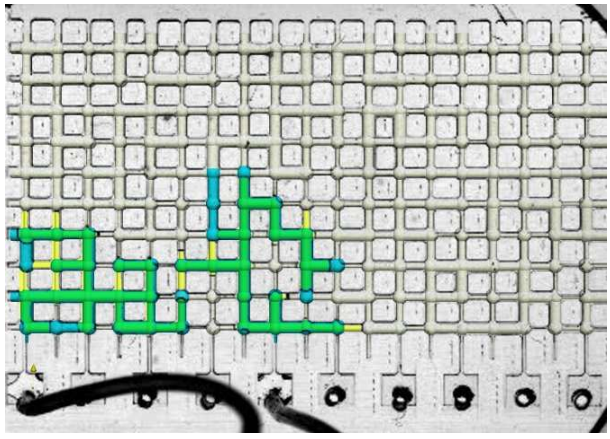
L'injection se fait dans les réservoirs 1 et 5. Différentes étapes de l'invasion sont représentées, dont la coalescence et la percée.



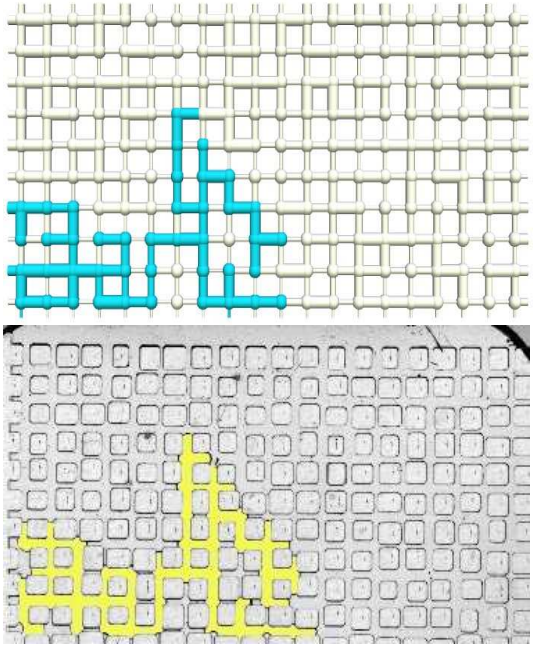


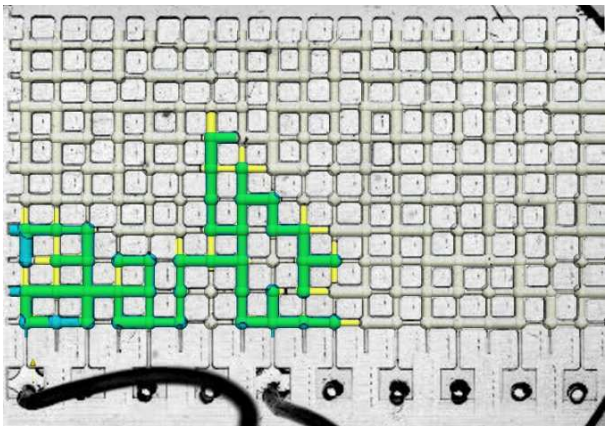
Début de l'injection



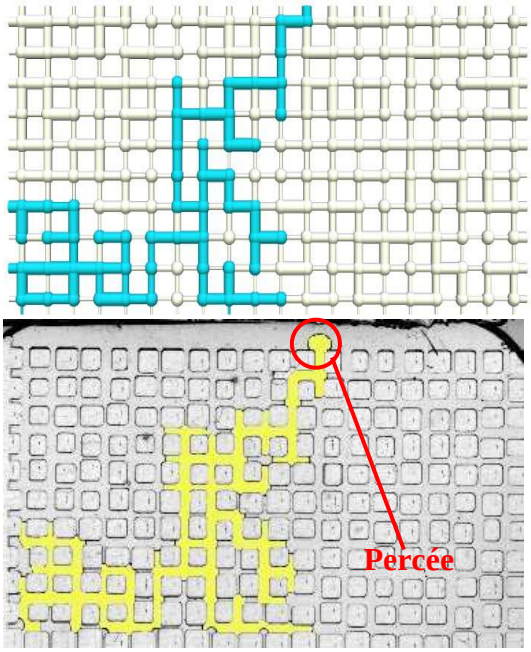


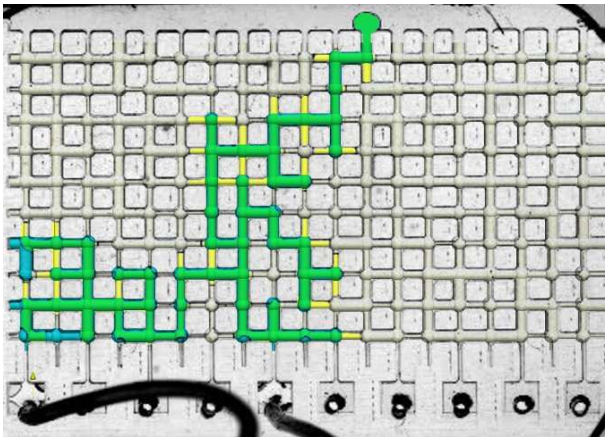
Juste avant la coalescence





Juste après la coalescence

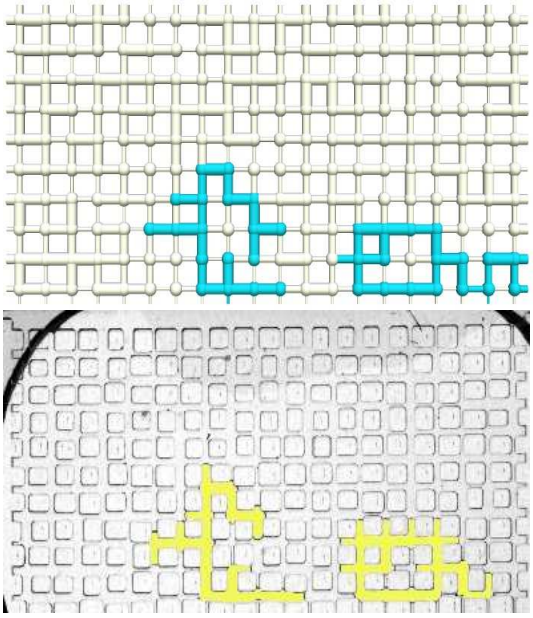


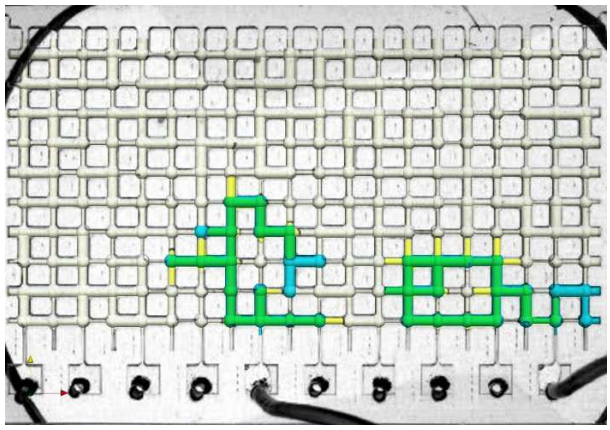


A la percée

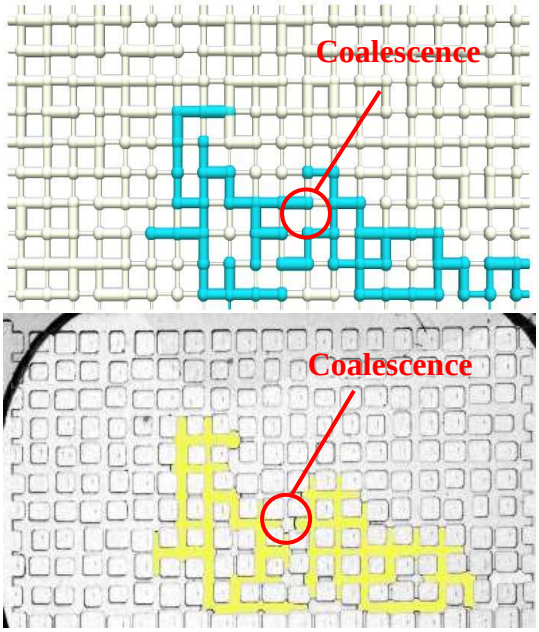
5.2.2. Injections dans les réservoirs 5 et 10

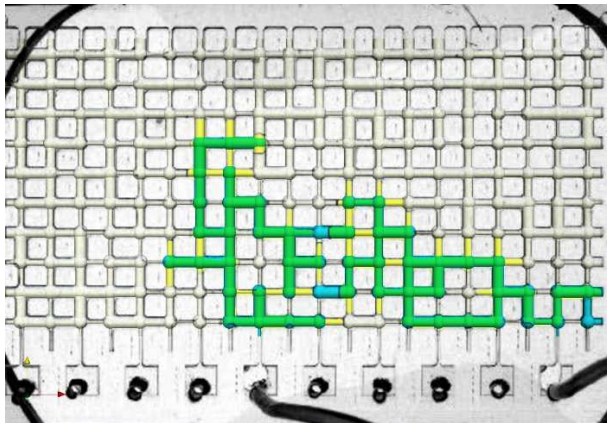
L'injection se fait dans les réservoirs 5 et 10.



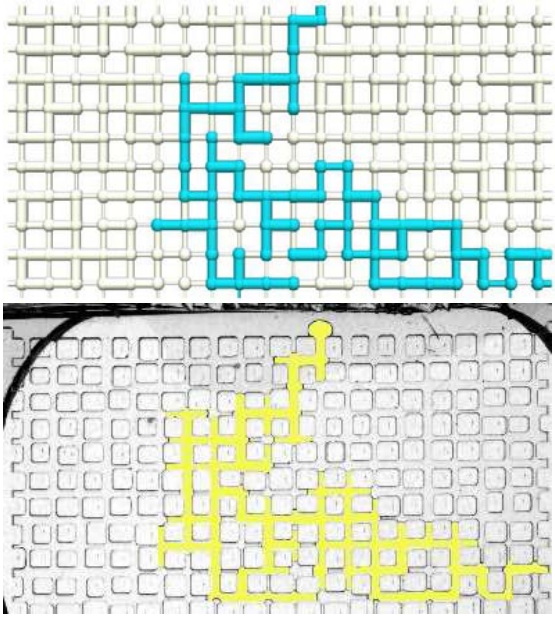


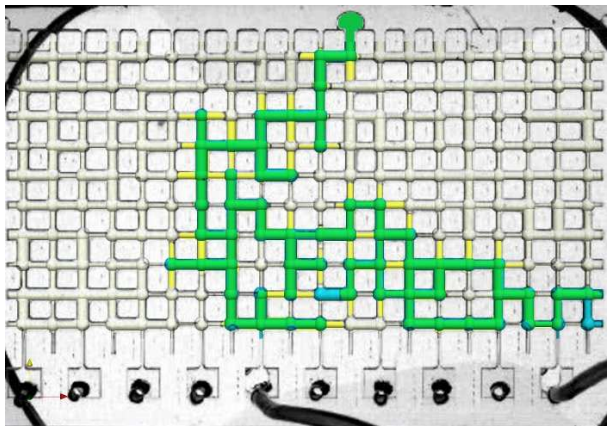
Début de l'injection





Coalescence





Percée

5.2.3. Discussions sur les expériences

La comparaison entre la simulation et l'expérience conduit à des résultats satisfaisants. Peu de différences apparaissent entre les deux schémas d'invasion. Les pores envahis sont exactement les mêmes dans les deux cas. On remarque cependant que de nombreux liens sont envahis dans le cas expérimental et ne le sont pas pour le cas numérique. Cette différence peut s'expliquer par un angle de contact de l'eau sur le PDMS trop proche de 90°.

Pour une invasion en milieu hydrophobe, le schéma d'invasion théorique est qu'un lien envahi provoque aussitôt l'envahissement du pore situé après le lien. Or les expériences montrent des liens qui viennent d'être envahis et des ménisques qui se bloquent à l'entrée du pore. Le ménisque devrait poursuivre sa route en rentrant dans le pore, mais il reste bloqué à son seuil. La courbure du ménisque n'est pas assez prononcée (angle de contact faible) et les parois ne sont pas assez lisses (rugosités dues au fraisage), ce qui provoque l'arrêt du ménisque lorsqu'un léger défaut apparaît sur les parois. En effet, l'angle de la paroi entre le lien et le pore est arrondi, mais pas assez lisse pour que le ménisque puisse passer sans encombre.

Expérimentalement, les coalescences ont lieu dans les pores. Elles ne sont pas possibles dans les liens. En effet, deux ménisques qui arrivent l'un en face de l'autre dans le lien coincent une bulle d'air qui est piégée. Les modèles numériques supposent ici que les coalescences peuvent se produire partout. Ces différences n'ont que peu d'influence sur la progression du liquide.

5.3. Conclusions

Dans ce chapitre, j'ai construit un réseau de pores entièrement hydrophobe afin de prouver la validité du modèle de l'invasion par percolation. L'injection cinétique a permis de voir différents amas liquides progresser à travers le réseau, coalescer, et atteindre la sortie. Deux essais ont été effectués à partir de points d'injection différents, avec des débits infimes pour se rapprocher de déplacements quasi-statiques.

Malgré des petites disparités avec le schéma théorique, ces expériences prouvent le bien-fondé de l'algorithme d'invasion. Les chemins d'invasion sont identiques, les vitesses d'invasion (ou débits) sont identiques, les points de coalescence sont très proches. La théorie de la percolation d'invasion peut donc être appliquée aux réseaux de pores hydrophobes.

Les diamètres des canaux étaient ici suffisamment petits pour que les forces capillaires soient dominantes. Si l'on veut toutefois diminuer les diamètres des liens (tailles de l'ordre de quelques dixièmes de micromètres), il est possible d'utiliser la technique de lithographie sur silicium. Une plaque de silicium est gravée avec grande précision par un rayonnement, et forme ainsi le moule dans lequel est versé le PDMS [43].

Enfin, il est à noter que nous n'avons comparé simulations et expériences que pour des réseaux hydrophobes. Il serait intéressant de développer ce type de comparaison pour des réseaux hydrophiles et surtout pour des réseaux de mouillabilité mixte.

6. Etude statistique en invasion quasi-statique

L'objet de ce chapitre est de présenter une étude statistique de l'invasion d'eau quasi-statique dans des couches minces poreuses à partir de simulations sur réseau de pores en liaison avec le problème de la gestion de l'eau dans les PEMFC. On s'intéresse en particulier à la statistique des points de percée (points correspondant à la formation de gouttelettes à la surface de la GDL) pour différentes conditions : réseaux hydrophobes ou de mouillabilité mixte hydrophile / hydrophobe, avec piégeage ou sans piégeage.

L'aspect clé et original de l'étude est que l'eau entre dans la couche poreuse via des points d'injection multiples indépendants.

6.1. Dimensions du réseau

Je reprends globalement les dimensions de réseaux prises dans un travail précédent [15].

La GDL présente une surface d'entrée ou de sortie de forme carrée de dimension L et une épaisseur ℓ avec $L \approx 2$mm (cette distance est de l'ordre de grandeur de l'écartement entre deux canaux de la plaque bipolaire) et $\ell \approx$ [170-400]µm. Le diamètre typique d'une fibre est 10µm alors que la taille de pore moyenne est de l'ordre de 50-60µm. Si on considère que la distance inter pores est de 50µm, la dimension du réseau est de 40*40*N pores avec N compris entre 4 et 10 (si N = 4, l'épaisseur est de 200µm, et si N=10, l'épaisseur est de 500µm).

Les simulations présentées dans ce qui suit ont été faites avec :

- a = 50µm (distance inter pores)
- $\phi_{pore_\min} = 30\,\mu m$ (diamètre minimum qu'un pore puisse avoir)
- $\phi_{pore_\max} = 45\,\mu m$ (diamètre maximum qu'un pore puisse avoir)
- $\phi_{lien_\min} = 15\,\mu m$ (diamètre minimum qu'un lien puisse avoir)
- $\phi_{lien_\min} = 25\,\mu m$ (diamètre maximum qu'un lien puisse avoir)

Les liens sont des cylindres, et les pores sont des cubes. D'autres choix sont possibles, par exemple les pores peuvent être sphériques. L'avantage des pores cubiques est la possibilité d'obtenir des porosités élevées.

A chaque pore est attribué une longueur choisie dans une distribution uniforme entre $\phi_{pore_\min}$ et $\phi_{pore_\max}$. Le diamètre d'un lien est également choisi dans une distribution uniforme entre $\phi_{lien_\min}$ et $\phi_{lien_\max}$. L'unique restriction imposée est d'avoir un diamètre de lien toujours inférieur à un diamètre de pore ($\phi_{lien_\max} \leq \phi_{pore_\min}$).

La longueur d'un lien est alors déterminé par :

$$l_{lien} = a - \frac{\phi_{pore1}}{2} - \frac{\phi_{pore2}}{2} \qquad 6.1$$

- a est la distance inter pores
- ϕ_{pore1} et ϕ_{pore2} sont les diamètres des pores connectés au lien

On notera N_x, N_y, et N_z les dimensions en nombre de pores dans chaque direction. En 2D, le réseau est de dimensions $N_x \times N_z$, et en 3D $N_x \times N_y \times N_z$.

Considérons maintenant les dimensions de la couche micro poreuse (MPL). Son épaisseur varie entre 10 et 20µm. Les tailles de pores sont de l'ordre de 0.5µm. La distance entre deux pores peut être estimée à 2µm. La répartition des tailles de pores et liens est équivalente à celle de la GDL.

Les dimensions sont donc 1000*1000*M pores avec M compris entre 5 et 10 (en considérant toujours une cellule représentative d'extension latérale L.

Les tailles des pores de la MPL sont environ 100 fois plus petites que celles de la GDL, et environ 10 fois plus grandes que celles de la couche active. Comme expliqué dans la section 2.4, on suppose que la production d'eau se fait dans la couche active et entre dans la GDL à l'interface GDL/Couche active via une série de points d'injection indépendants (voir la figure 6.1).

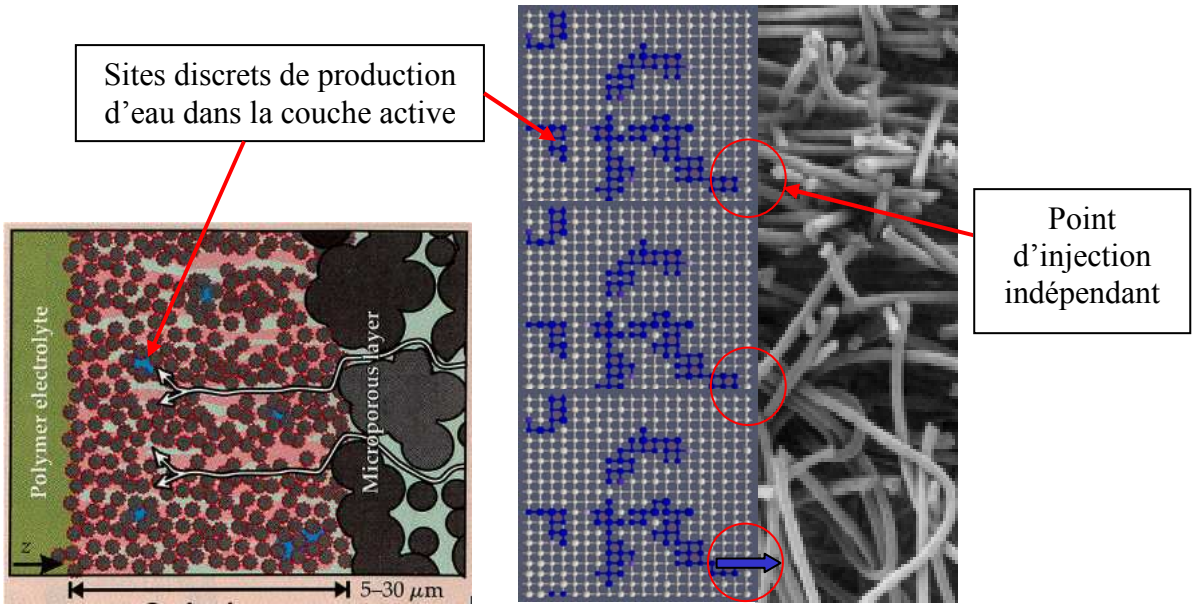


Figure 6.1 : l'eau est produite en divers sites dans la couche active. Les amas liquides percolent jusqu'à l'entrée de la MPL ou bien de la GDL (en absence de MPL) formant plusieurs points d'injection indépendants (image de gauche issue de [44]).

On peut distinguer deux cas, selon la présence ou l'absence de MPL :

- Sans MPL, la couche active est directement en contact de la GDL. Les points d'injection sont donc choisis directement en entrée de la GDL (support de GDL) et constituent les points de départ pour l'algorithme d'invasion.
- Avec MPL, les points d'injection sont choisis en entrée de MPL. A l'interface MPL/GDL, les différents chemins ont percé et sont prêts à rentrer dans la GDL. Le liquide issu de la MPL sort d'un pore petit pour rentrer dans un pore plus grand de la GDL qui lui fait face. Ainsi, les différents points de sortie de la MPL correspondent aux points d'injection dans la GDL. L'algorithme d'invasion est de nouveau appliqué, cette fois-ci à la GDL.

On impose une périodicité spatiale : les liens situés sur les faces autres que l'entrée et la sortie communiquent entre eux. Si par exemple le fluide envahissant débouche dans un lien de la face gauche, il ressort et pénètre dans le lien opposé situé sur la face droite.

L'anisotropie de la structure réelle de la GDL n'est pas prise en compte dans nos simulations.

Un angle de contact est attribué aux pores et aux liens afin de jouer sur le niveau d'hydrophobicité du réseau. J'ai choisi des angles de contact de 80° pour des surfaces hydrophiles (carbone) et de 110° pour des surfaces hydrophobes (téflon).

Entre un réseau entièrement hydrophile et un réseau entièrement hydrophobe, la quantité de pores et de liens hydrophiles peut être adaptée (les détails sur ce point sont donnés plus loin dans le chapitre).

Le cheminement de l'invasion dépend des dimensions particulières attribuées aux structures du réseau. A chaque réalisation est associé un réseau qui est unique. C'est pourquoi les propriétés qui nous intéressent sont typiquement des moyennes calculées sur un ensemble de réalisations.

6.2. Algorithmes d'invasion

6.2.1. Présentation des algorithmes

Comme indiqué auparavant, notre étude se distingue par la condition à la limite utilisée (injection multiple). Cette condition est différente de la condition traditionnelle qui revient à supposer que la surface d'entrée du réseau de pores est en contact avec un réservoir de liquide à pression uniforme. La pression augmente pas à pas dans le réservoir (ou augmente en conséquence du débit injecté), et le liquide pénètre dans les structures (liens ou pores) susceptibles d'êtres envahies.

Il est désormais établis que plusieurs gouttelettes peuvent se former à la surface de la GDL coté canaux [12] [45] [46]. Or plusieurs points de sortie ne peuvent être prédits avec un algorithme quasi-statique utilisant une condition aux limites traditionnelle de type réservoir. Ce type de condition conduit à seulement un point de sortie. En effet, dans ce cas, un seul amas liquide est présent, et il ne peut donc y avoir qu'un point de sortie.

Plusieurs hypothèses peuvent être évoquées pour expliquer la multiplicité des points de sortie.

Tout d'abord, les effets de condensation : entre l'entrée et la sortie de la GDL, le gradient de température est suffisant pour que des gouttelettes se condensent sur les fibres. Des amas liquides se constituent ainsi au sein de la GDL et percolent jusqu'en sortie.

Ensuite, les effets visqueux : ces effets engendrent la progression simultanée de plusieurs ménisques, ce qui rend possible la formation de plusieurs points de percée. Ici, le nombre capillaire est suffisamment petit pour que les effets visqueux soient négligeables.

Dans cette étude, je me concentre davantage sur le choix des conditions d'entrée (les effets de condensation et les effets visqueux ne sont pas envisagés).

Les conditions en entrée imposées par l'injection traditionnelle ne sont pas adaptées pour les piles à combustible, comme précisé ci-dessus. En effet, l'eau qui rentre dans la GDL provient de la couche active ou bien de la couche micro poreuse (s'il y en a une), et elle est

surtout présente en amas qui ne sont pas connectés entre eux. On peut considérer que l'eau se forme dans des sites poreux de la couche active, créant ainsi des amas liquides qui parviennent à l'interface entre la couche active et la GDL. L'eau est alors injectée en entrée de GDL en des points indépendants.

On s'attend à ce que la distribution des phases en soit affectée de façon notable, ainsi que l'obstruction des pores par l'eau [15] [47]. Un algorithme d'invasion quasi-statique peut engendrer plusieurs points de sortie si l'on suppose qu'il y a de multiples points d'injection indépendants en entrée de GDL [47] [19].

Le travail se concentre donc sur l'évolution du nombre de points de sortie en fonction du nombre de points d'injection.

On notera N_i le ratio de points d'injection sur la surface d'entrée (fraction des liens d'entrée du réseau considérés comme points d'injection, c'est donc aussi la probabilité qu'un lien sur la face d'entrée du réseau soit un lien d'injection). Ce ratio sera exprimé en %.

Deux scénarios d'injection sont étudiés et comparés :

- L'injection séquentielle : tous les points d'entrée sont envahis successivement, mais une nouvelle injection ne se fait que si la précédente s'est terminée (quand le chemin liquide a atteint la sortie ou lorsque il a fusionné avec un chemin déjà en place).
- L'injection cinétique : tous les points d'entrée sont envahis (activés) au même instant

En séquentiel, les débits d'injection n'ont pas d'importance sur les schémas d'invasion. Par contre, en cinétique les amas évolueront d'autant plus vite que les débits d'injection sont grands (dans la gamme des débits compatibles avec l'hypothèse d'invasion quasi-statique). On suppose par la suite que ces débits sont pris comme égaux (le même débit est injecté dans chacun des liens d'injection).

A chaque étape de l'invasion, une seule structure (pore ou lien) est en cours d'envahissement pour chaque amas liquide. Il est impossible d'avoir deux structures dont le volume de liquide augmente pour un même amas.

Lorsqu'une structure vient d'être totalement envahie, l'amas auquel appartient cette structure doit poursuivre sa progression dans une autre structure. Pour la déterminer, il faut calculer tous les potentiels d'invasion des structures situées à l'interface de l'amas. Celle qui possède le potentiel d'invasion le plus petit est celle qui est envahie. Si deux structures ont des potentiels d'invasion égaux (situation fort improbable en réalité), le liquide choisit aléatoirement l'une des deux.

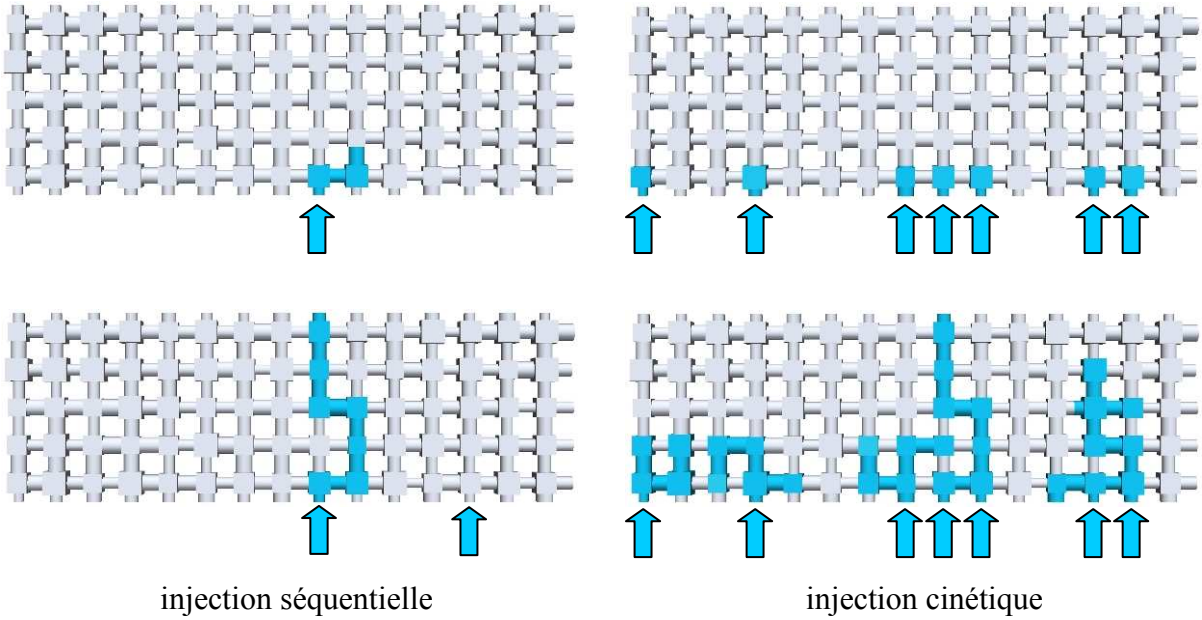


Figure 6.2 : injection séquentielle à gauche et injection cinétique à droite. Les images du haut correspondent au début de l'injection, et les images du bas correspondent au moment du premier point de percée

Le piégeage (voir section 4.7 pour plus de détails) peut également être pris en compte. Quelques cas de piégeage seront analysés plus loin dans l'étude.

Lorsqu'un amas liquide perce en sortie, celui-ci devient alors figé. D'autres amas peuvent le rejoindre. Si deux amas se réunissent et qu'aucun des deux n'a atteint la sortie, on attribue alors à l'amas global la somme des débits des deux amas.

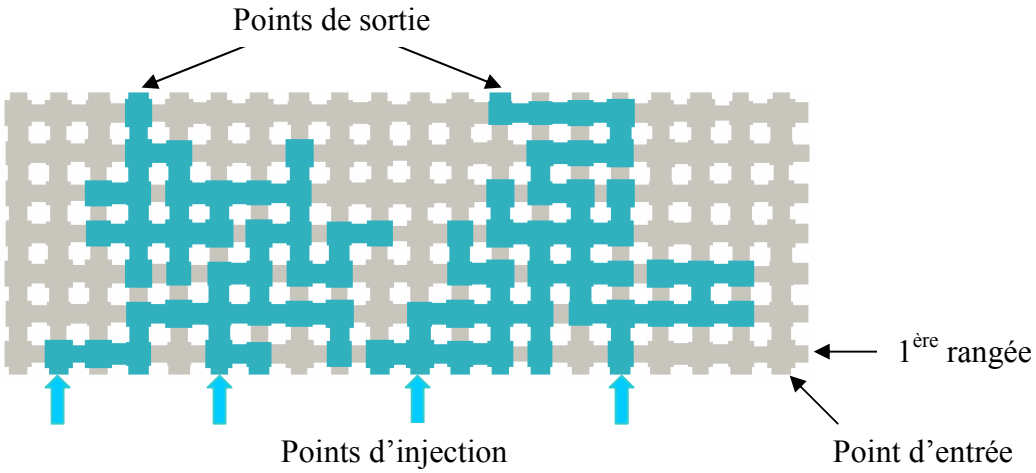


Figure 6.3 : les dimensions du réseau sont N_x = 20 et N_z =7, avec 4 points d'injection, ce qui donne Ni=20%. L'injection est ici séquentielle.

6.2.2. Equivalence des injections cinétique et séquentiel en milieu hydrophobe

On compare ici les schémas d'invasion pour le séquentiel et le cinétique, sachant que pour ces deux types d'algorithme, le milieu est hydrophobe, les points d'injection sont les mêmes, et que le piégeage n'est pas pris en compte.

On peut montrer que les distributions de phase sont identiques à la fin de l'invasion dans les deux cas, quels que soient les débits d'injection.

Voici comment cela peut être expliqué.

Considérons d'abord l'algorithme séquentiel avec deux amas liquides issus de deux points d'injection. On suppose que les deux amas se rejoignent (s'ils ne se rejoignent pas, l'équivalence est évidente).

Le premier amas a atteint la sortie, le second rejoint celui qui est déjà en place. Le premier sera dénommé l'amas receveur, et le second sera dénommé l'amas donneur.

Lorsque l'amas donneur rejoint l'amas receveur, il passe par un lien (lien de jonction) dont le diamètre est le plus grand parmi tous les diamètres des liens situés sur son interface. Puisque ce lien n'a pas été choisi lorsque l'amas receveur était en cours d'envahissement, cela signifie que toutes les structures de l'amas receveur (après invasion du pore adjacent au lien de jonction) sont plus grandes que lui, et donc plus grandes que les liens de l'interface de l'amas donneur au moment qui précède la jonction.

Considérons maintenant la situation inverse avec l'amas donneur qui est désormais le premier à être envahi. Il va d'abord suivre le chemin pris dans le premier cas avant d'arriver à la jonction. Une fois parvenu à la jonction, il rentre dans le pore qui est inclus dans la zone de l'amas receveur. L'amas ne peut alors envahir que des structures appartenant à l'amas receveur. En effet, comme vu précédemment, ces structures sont plus larges que toutes celles situées à l'interface de l'amas donneur. Lorsque le premier amas a atteint la sortie et que le second rejoint le premier, la situation est identique au premier cas.

Un raisonnement similaire montre que l'ordre et la vitesse d'envahissement des différents amas (en séquentiel ou en cinétique) n'influent pas sur les distributions.

L'équivalence montre que sans piégeage les statistiques sont identiques en cinétique et en séquentiel. L'avantage est que l'on peut se restreindre à ne calculer qu'en séquentiel, type d'invasion qui est le plus rapide numériquement. Il est à noter que des tests numériques ont confirmé que l'état d'occupation du réseau à la fin de la simulation était identique quel que soit l'algorithme utilisé, séquentiel ou cinétique. Comme on le verra, ce n'est cependant vrai dans le cas hydrophobe et en absence de piégeage.

6.3. Invasion par percolation avec injections multiples

Je présente ici les résultats obtenus pour des réseaux 2D et 3D, principalement les statistiques sur les points de percée et sur les profils de saturation pour des réseaux hydrophobes. Dans ce qui suit, N_{BT} désigne le nombre de points de percée.

6.3.1. Statistiques sur les points de percée

La figure 6.4 présente l'évolution de $< N_{BT} > / N_x$ en 2D ($< N_{BT} > / (N_x * N_y)$ en 3D), c'est-à-dire la probabilité qu'un lien de sortie soit un point de percée, en fonction de l'épaisseur N_z du réseau. Les crochets < > indiquent une moyenne de valeurs sur de

nombreuses réalisations, moyenne qui dépend de la taille du réseau ($N_x = 100$, $N_x = 200$, $N_x = 300$ en 2D, et $N_x = N_y = 20$, $N_x = N_y = 30$, $N_x = N_y = 40$ en 3D). Le nombre de réalisations pour chaque taille est de 5000 ($N_x = 100$), 2000 ($N_x = 200$, $N_x = N_y = 20$, $N_x = N_y = 30$), 1000 ($N_x = N_y = 40$), et 500 ($N_x = 300$) respectivement.

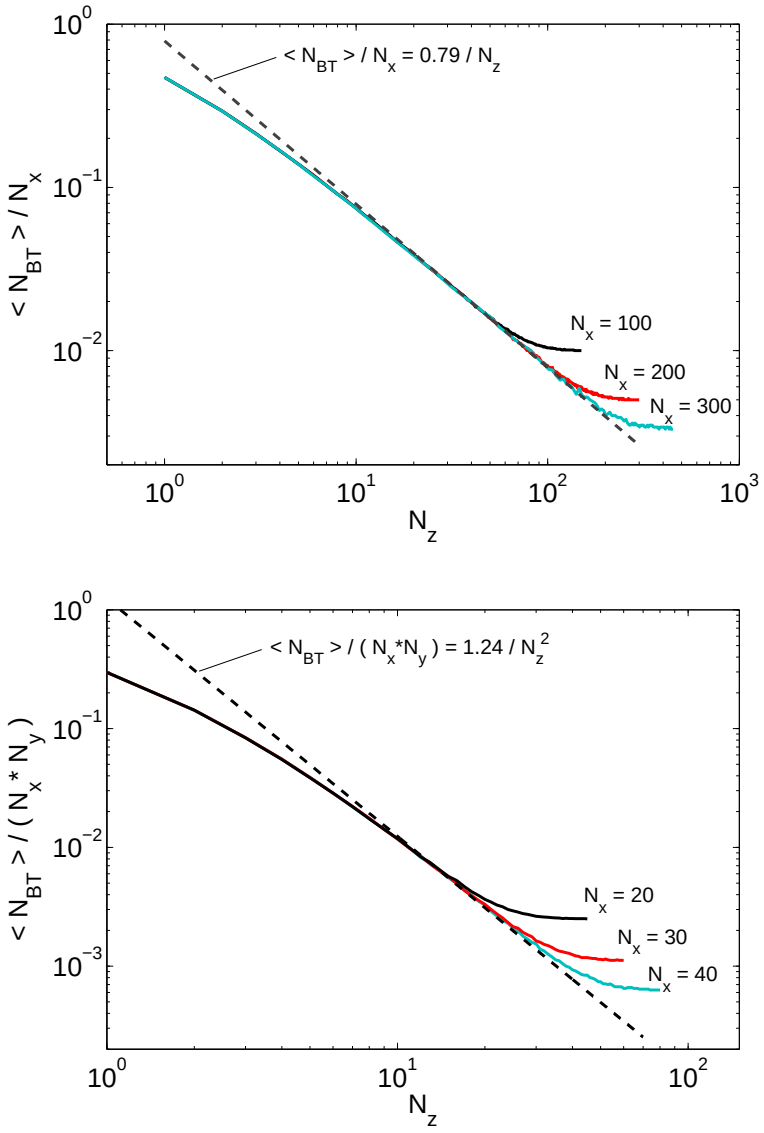


Figure 6.4 : évolution de la fraction moyenne du nombre de points de percée en fonction de l'épaisseur N_z du réseau, lorsque tous les points d'entrée sont actifs (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

La figure montre que le nombre moyen de points de percée est toujours significativement plus petit que le nombre de points d'injection (ici l'injection se fait sur toute la surface d'entrée, N_i=100%), ce qui indique que les coalescences sont fréquentes lors de l'invasion. Le milieu poreux agit comme un filtre diphasique. Par analogie avec la filtration, où le nombre de particules traversant un filtre est moindre par rapport au nombre de particules y rentrant, le nombre de points de percée est plus petit que le nombre de points d'injection actifs.

Quatre régions peuvent être distinguées sur la figure 6.4, selon l'épaisseur du système.

La région centrale va de $N_z = 15$ (en 2D et 3D) jusqu'à $N_z / N_x \approx 0.5$ (en 2D) et $N_z / N_x \approx$ 0.5-0.6 (en 3D) (voir figure 6.5). Les frontières de cette région sont donc à peu près équivalentes en 2D et 3D. La formule suivante s'adapte correctement à cette zone :

$$< N_{BT} > \approx \lambda \left(\frac{N_x}{N_z} \right)^{d-1} \qquad 6.2$$

- λ est un préfacteur numérique ($\lambda \approx 0.79$ en 2D et $\lambda \approx 1.24$ en 2D)
- d est la dimension (2 ou 3)

Dans cette région, $< N_{BT} >$ varie en N_z^{-1} (2D) et en N_z^{-2} (3D), ce qui correspond au taux de décroissance du nombre de points de percée le plus grand avec l'épaisseur.

Pour des épaisseurs plus importantes, le nombre moyen de points de percée devient inférieur à 2 ou 3 (2D ou 3D) et tend vers 1, valeur minimale que l'on puisse atteindre. Cette transition correspond à la troisième région.

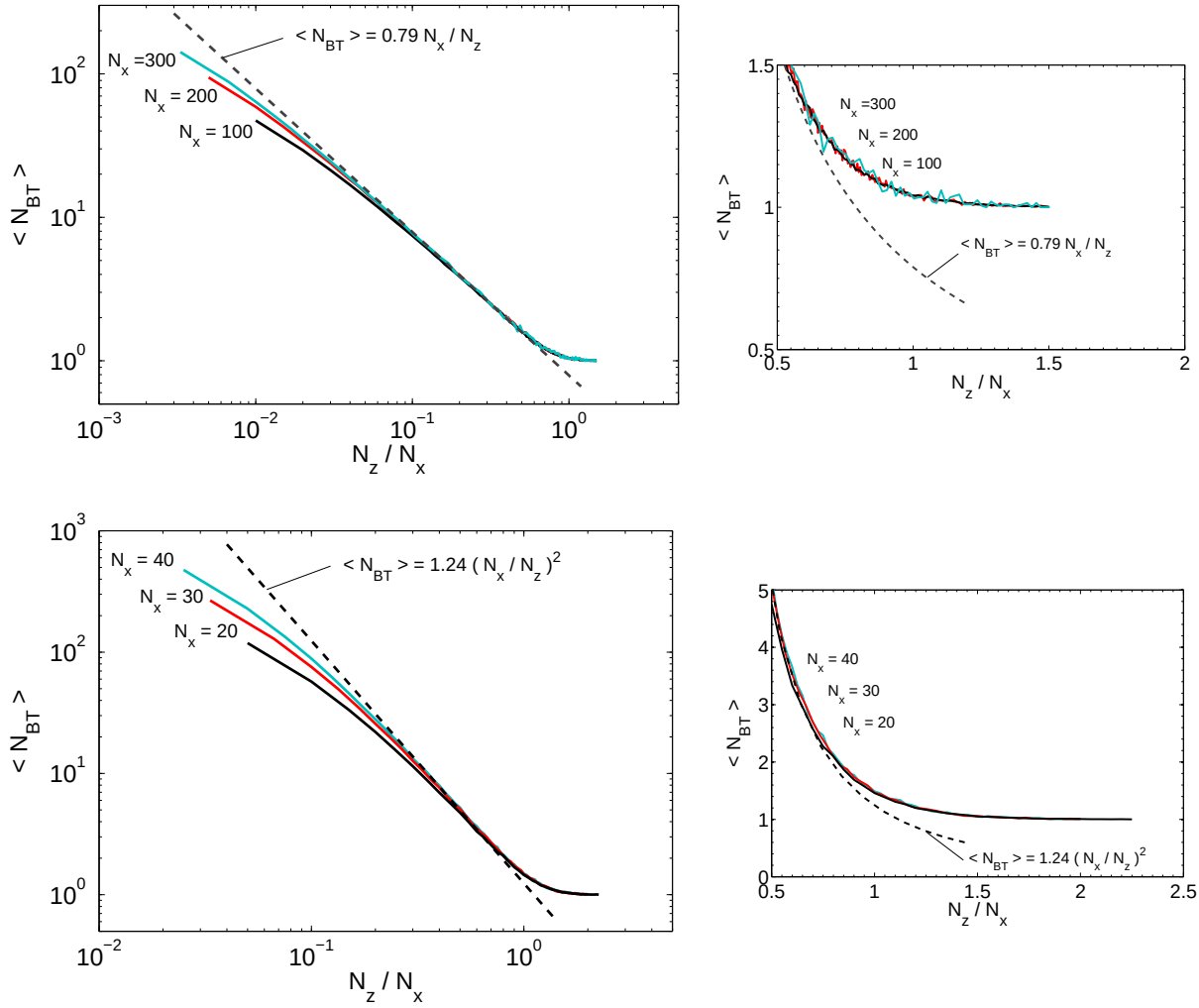


Figure 6.5 : évolution de la fraction moyenne du nombre de points de percée en fonction de l'épaisseur relative N_z / N_x du réseau, lorsque tous les points d'entrée sont actifs (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D). Les figures de droite sont des agrandissements des zones où les courbes décrochent de la partie linéaire.

La figure 6.6 montre entre autres l'évolution de la probabilité que le nombre de points de percée soit 1 en fonction de l'épaisseur N_z pour $N_x = 100$ en 2D et $N_x = N_y = 40$ en 3D.

Une quatrième région correspond à des schémas d'invasion où il n'y a qu'un point de percée. En 2D, il faut des épaisseurs relatives N_z / N_x supérieures à 1.5, et en 3D supérieures à 2.25.

Alors que la quatrième région est caractérisée par un unique point de percée, la troisième région présente soit 1 ou 2 points de sortie en 2D, soit 1,2, voire plus en 3D comme cela est montré sur la figure 6.6.

La première région ($N_z \leq 15$) correspond aux systèmes très fins, systèmes de dimensions analogues aux GDL. Ici l'évolution du nombre moyen de points de percée n'est pas inversement proportionnelle à l'épaisseur, mais de pente plus douce. La probabilité d'y avoir plus de deux points de percée est très grande (voir figure 6.6). Une probabilité supérieure à 0.9 pourrait être considérée comme la définition d'un système fin en 2D. En 3D, la situation est quelque peu différente, puisque la probabilité d'avoir plus de 2 points de percée reste grande jusqu'à $N_z / N_x \approx 0.5$, c'est-à-dire au-delà des première et deuxième régions.

D'après la figure 6.4, on a $< N_{BT} > / N_x \approx 0.47$ en 2D (le nombre de points de percée est environ la moitié du nombre d'injections) et $< N_{BT} > / (N_x * N_y) \approx 0.30$ en 3D, lorsque $N_z = 1$.

Pour différentes dimensions latérales N_x, le nombre moyen de points de percée $< N_{BT} >$ peut être obtenu en fonction de N_z :

$$< N_{BT} > \approx N_x^{d-1} \, g_1(N_z) \qquad 6.3$$

- g_1 est une fonction discrète dont les valeurs sont données dans tableaux 6.1 et 6.2

N_z	g_1
1	0.4718
2	0.2943
3	0.2140
4	0.1678
5	0.1390
6	0.1189
7	0.1029
8	0.0912
9	0.0828
10	0.0745
11	0.0678
12	0.0633
13	0.0580
14	0.0542
15	0.0505

Tableau 6.1 : fonction g_1 en 2D

N_z	g_1
1	0.2975
2	0.1427
3	0.0837
4	0.0553
5	0.0388
6	0.0286
7	0.0219
8	0.0175
9	0.0142
10	0.0117
11	0.0099
12	0.0083
13	0.0072
14	0.0064
15	0.0055

Tableau 6.2 : fonction g_1 en 3D

Lorsque le nombre de points de percée n'est pas trop petit (régions 1 et 2), le ratio $< N_{BT} > / N_x^{d-1}$ ne dépend que de N_z. Ce ratio peut être vu comme la probabilité qu'un lien situé sur la surface de sortie soit un point de percée, il est indépendant de N_x.

Pour la région 3, d'après les agrandissements de la figure 6.5, le nombre moyen de points de percée varie entre 1 et 2 en 2D, et entre 2 et 3 en 3D.

La figure 6.6 montre l'évolution des probabilités qu'il y ait 1, 2, 3 ou 4 points de percée. Lorsque N_z / N_x est supérieur à 0.5 en 2D et supérieur à 1.25 en 3D, la probabilité d'avoir plus de 3 points de percée est très faible.

Pour N_z / N_x supérieur à 0.65 en 2D et 1.25 en 3D, la probabilité d'avoir plus de 2 points de percée devient inférieure à 1%, et le nombre moyen de points de percée peut donc être exprimé par :

$$< N_{BT} > \approx 2 - P_1\left(N_z / N_x\right) \qquad 6.4$$

La probabilité P_1 d'avoir un unique point de percée est essentiellement une fonction croissante de l'épaisseur N_z, alors que les probabilités P_2, P_3, P_4, etc., sont caractérisées par l'existence d'un maximum comme cela est montré sur la figure 6.6.

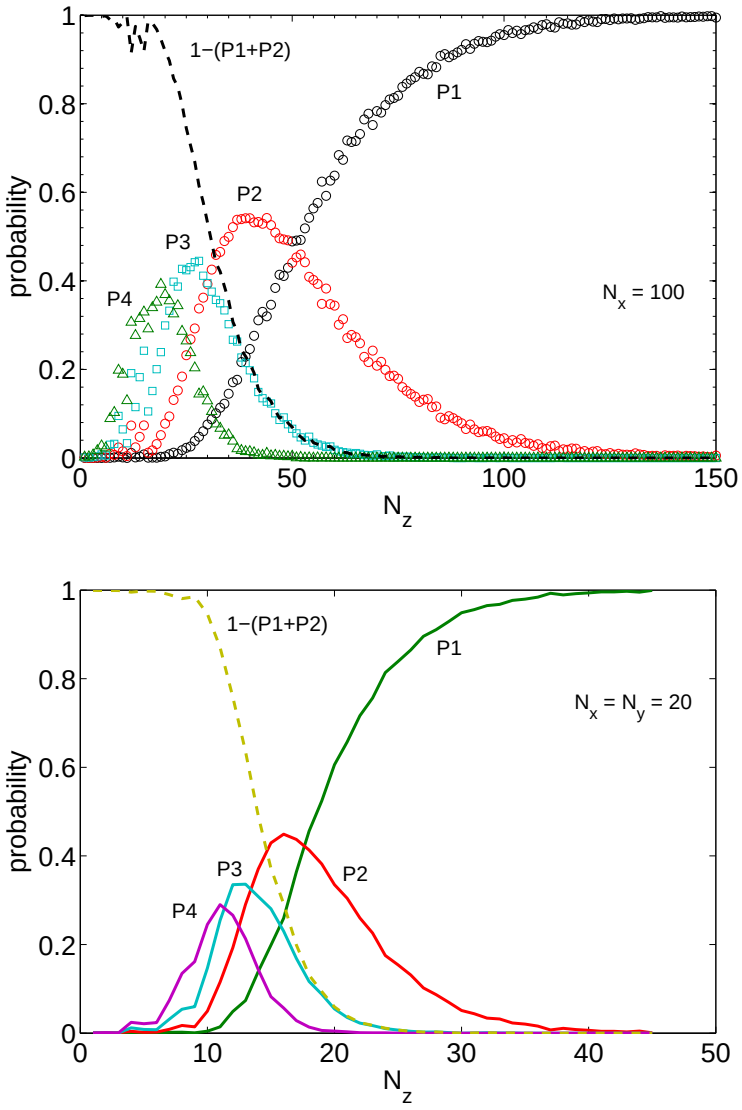


Figure 6.6 : probabilités d'avoir 1, 2, 3, ou 4 points de sortie en fonction de l'épaisseur N_z du réseau (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

Il est intéressant de tracer la distribution de N_{BT}, en particulier pour des valeurs de $<N_{BT}>$ assez grandes (région 1 et commencement de la région 2). Les distributions de N_{BT}

pour des systèmes de dimensions $N_x = 100$ en 2D et $N_x = N_y = 40$ en 3D sont représentées sur la figure 6.7. Les distributions sont de type gaussiennes, et le sont d'autant plus que les épaisseurs sont petites. Pour des épaisseurs plus grandes, les distributions deviennent bimodales (1 ou 2 points de percée).

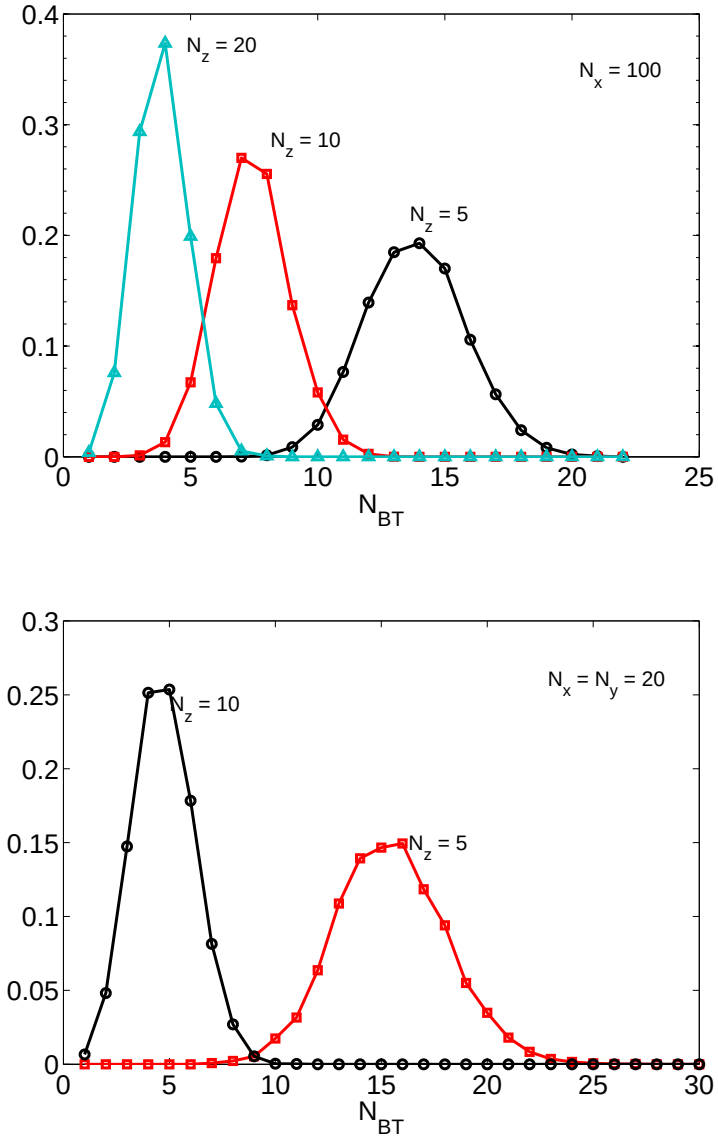


Figure 6.7 : distribution de N_{BT} pour des systèmes de dimensions $N_x = 100$ en 2D et $N_x = N_y = 40$ en 3D en fonction de l'épaisseur N_z du réseau (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

L'écart type σ de N_{BT} (représenté sur la figure 6.8) peut s'écrire ainsi :

$$\frac{\sigma}{< N_{BT} >} \approx g_\sigma(N_z / N_x) \qquad 6.5$$

La fonction g_σ est maximale pour $N_z / N_x \approx 0.53$ en 2D et 0.91 en 3D. Ces valeurs donnent un nombre de points de percée compris entre 1 et 3, ce sont donc des régions où la distribution de N_{BT} ne peut réellement être qualifiée de gaussienne. On pourrait de même dire qu'une distribution typiquement gaussienne est une définition d'un système fin.

Si l'on considère un réseau de dimension N_{x2} avec une épaisseur fine, l'équation 6.3 donne le nombre moyen de points de percée. Si l'on considère maintenant un réseau de dimension N_{x1} possédant la même épaisseur, en choisissant N_{x1} inférieur à N_{x2} (avec $N_{x1}\geq 15$), on peut extraire le nombre moyen de percée par un moyen autre que l'équation 6.3. Le réseau de dimension N_{x2} peut être vu comme la juxtaposition de $\left(N_{x2} / N_{x1}\right)^{d-1}$ systèmes de dimension N_{x1}. Donc la variable N_{BT} du réseau le plus large est la somme des N_{BT} de chacun des sous-systèmes indépendants de dimension N_{x1}.

Alors on en déduit :

$$< N_{BT2} > \approx \left(\frac{N_{x2}}{N_{x1}}\right)^{d-1} < N_{BT1} >$$
$$\sigma_2^2 \approx \left(\frac{N_{x2}}{N_{x1}}\right)^{d-1} \sigma_1^2 \qquad 6.6$$

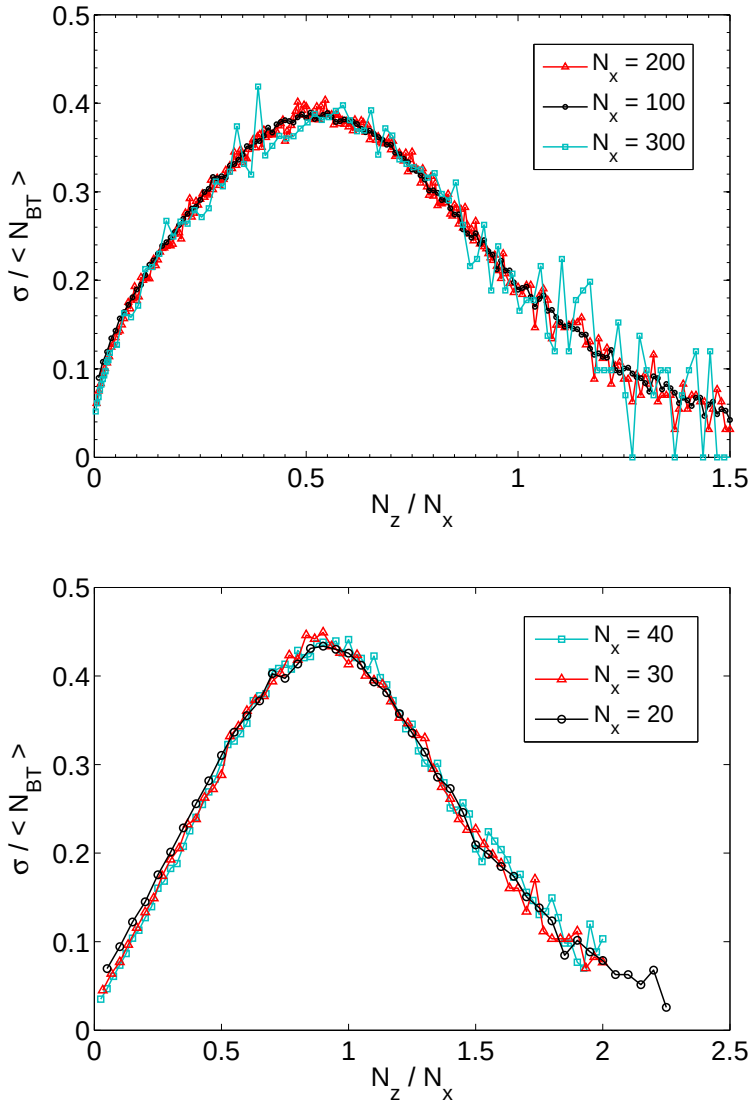


Figure 6.8 : évolution de l'écart type de N_{BT} en fonction de l'épaisseur relative N_z / N_x du réseau, pour différentes tailles N_x (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

Jusqu'à présent, nous avons considéré que tous les liens de la surface d'entrée étaient des points d'injection. Comme expliqué dans la section 6.2.1, on peut penser que la fraction de liens actifs à l'entrée varie (en fonction de la production d'eau par exemple).

L'influence de N_i est étudiée en supposant que les points d'injection sont aléatoirement répartis sur la surface d'entrée.

La figure 6.9 montre l'évolution de $<N_{BT}>$ en fonction de N_z pour différentes valeurs de N_i. En 2D, les réseaux sont de dimensions $100\times N_z$, et en 3D, les dimensions sont $20\times 20\times N_z$.

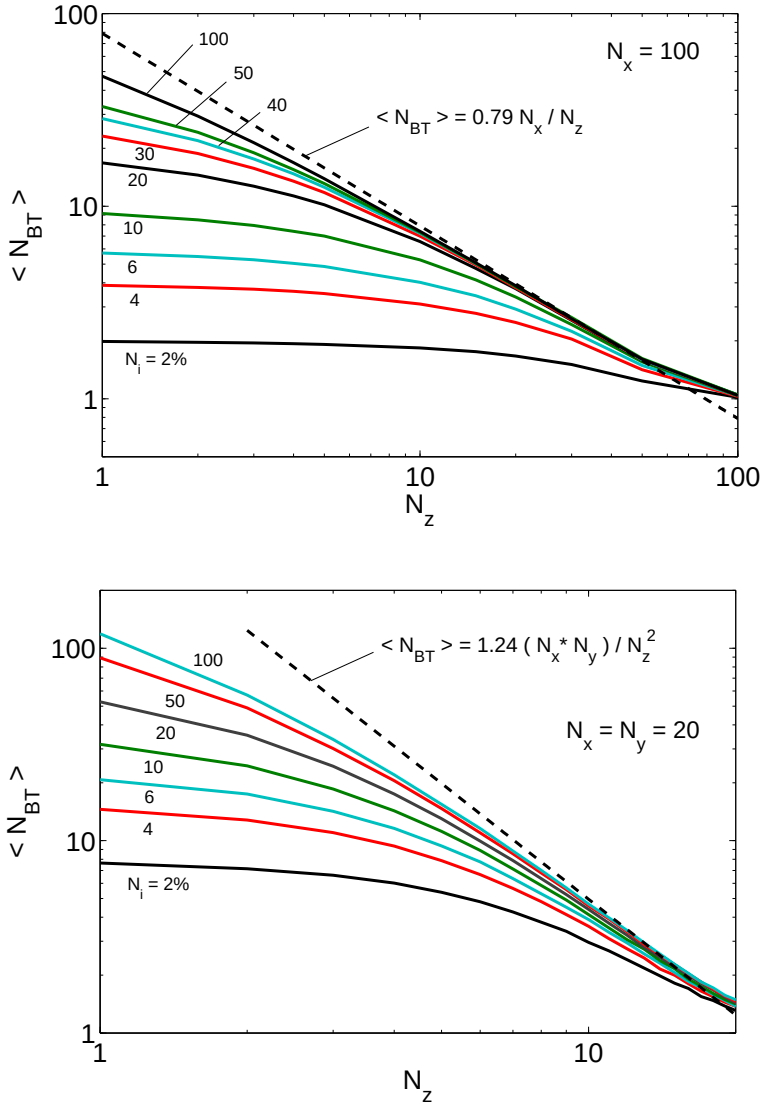


Figure 6.9 : évolution de $<N_{BT}>$ en fonction de l'épaisseur N_z pour différentes valeurs de N_i (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

Pour des N_z au-delà de la zone 15-20 (en 2D et 3D) et des N_i supérieurs à 20%, l'évolution de $<N_{BT}>$ peut être déduite de l'équation 6.2. Le nombre moyen de points de percée est alors indépendant de N_i. Pour une fraction plus basse de points d'injection, la gamme d'épaisseurs pour laquelle l'équation 6.2 s'applique est beaucoup plus étroite et disparaît même pour des valeurs N_i inférieurs à 6%. Dans cette gamme, le nombre moyen de points de percée dépend à la fois de N_z et de N_i. La distinction entre systèmes épais et systèmes fins devient alors inadaptée pour des N_i suffisamment petits.

Cela est également illustré sur la figure 6.10 qui présente de manière plus détaillée la saturation de $<N_{BT}>$ en fonction de N_i pour des systèmes assez épais.

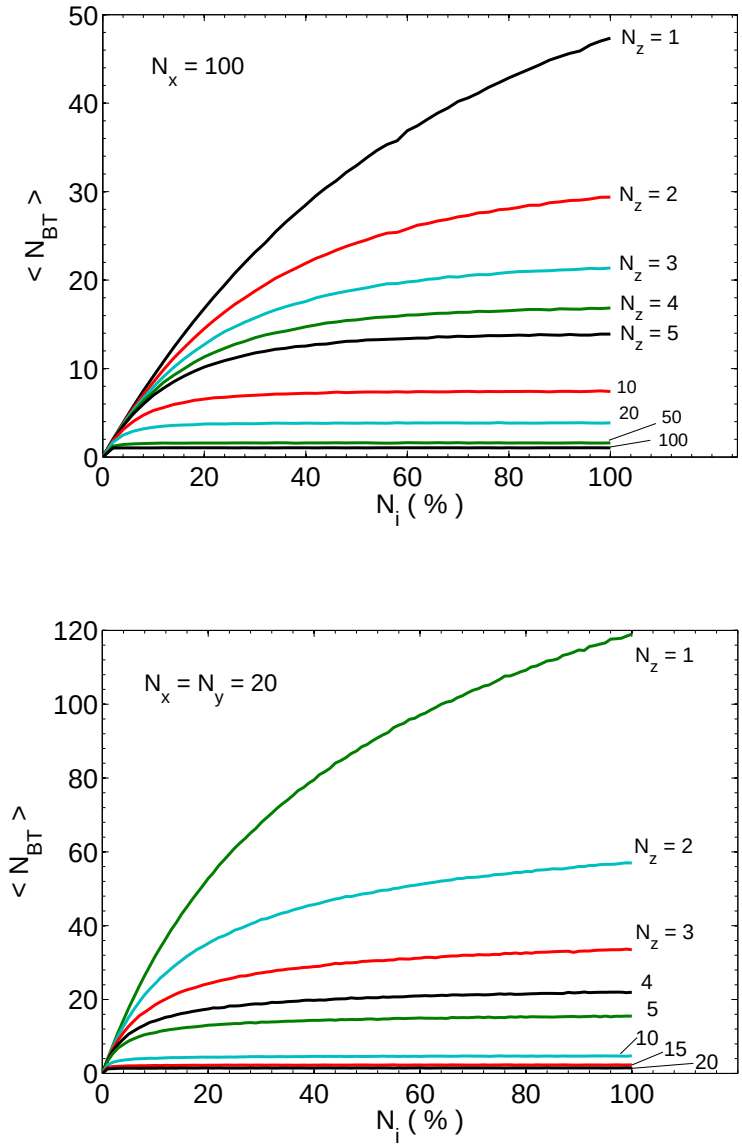


Figure 6.10 : évolution de $<N_{BT}>$ en fonction de la fraction d'injection N_z pour différentes épaisseurs (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

6.3.2. Profils de saturation

La répartition de l'eau dans la GDL peut être étudiée en analysant les distributions de phases au sein du réseau à la fin de l'invasion. On définit la saturation globale S du système à la fin de l'invasion comme le rapport du volume de liquide contenu dans toutes les structures sur le volume de ces structures.

Tout d'abord, la saturation est calculée pour N_i=100%. D'après la figure 6.11, S ne dépend que de N_z pour des systèmes suffisamment fins (voir encart du haut). Pour des systèmes plus épais, la saturation dépend de l'échelle, c'est-à-dire qu'elle dépend non seulement de N_z, mais également de N_x. Contrairement à $<N_{BT}>$ qui dépend simplement de

l'épaisseur relative N_z/N_x, l'évolution de S peut s'écrire selon la loi d'échelle $S \propto N_x^{D-2}$, avec D est la dimension fractale de l'amas percolant [22].

En l'absence de piégeage, D = 1.89 en 2D et D = 2.52 en 3D, ce qui donne $S \propto N_x^{-0.11}$ et $S \propto N_x^{-0.48}$. Comme présenté sur la figure 6.11, ces lois sont pertinentes puisque pour les différentes dimensions considérées, que ce soit en 2D ou en 3D, les courbes se superposent parfaitement (cf. insert central des figures 6.11).

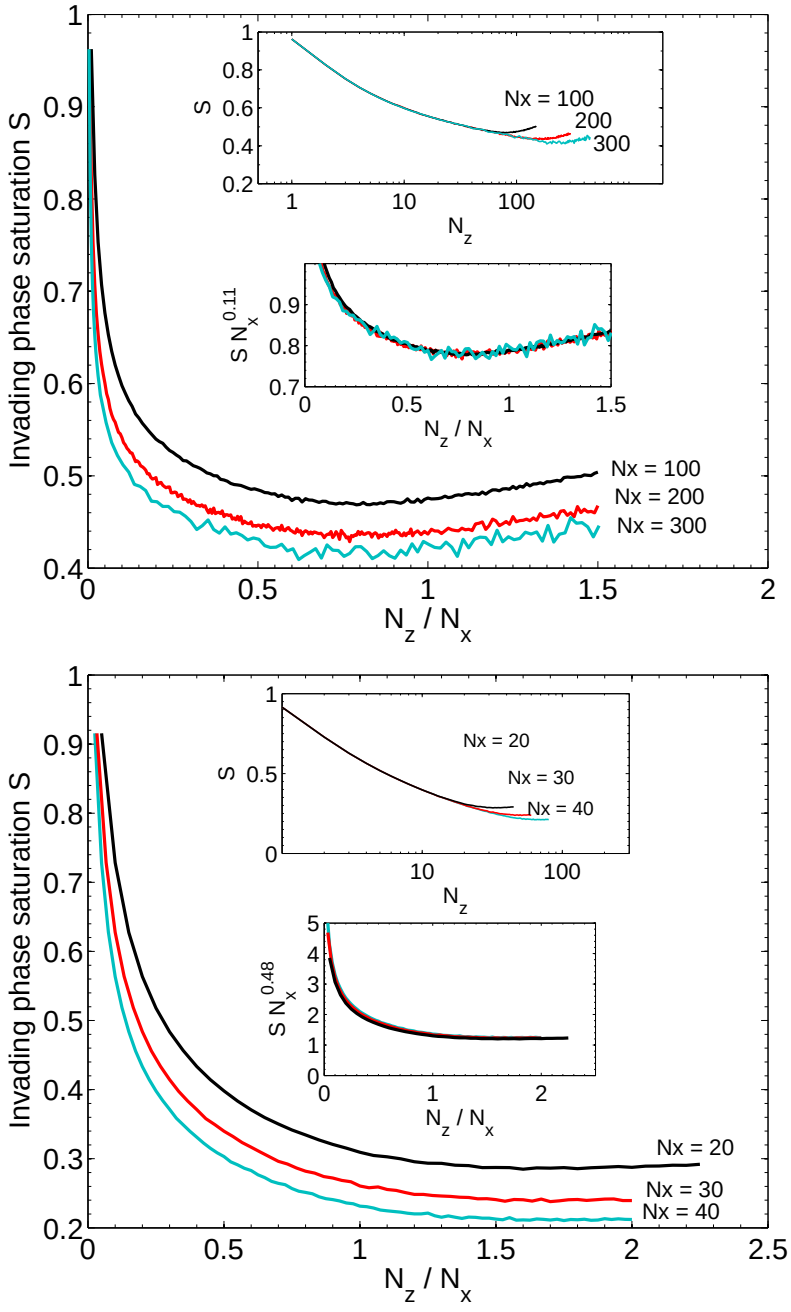


Figure 6.11 : évolution de la saturation globale S en fonction de l'épaisseur relative N_z / N_x du réseau, pour N_i=100% et différentes tailles N_x (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

La figure 6.12 présente l'évolution de la saturation de la phase envahissante en fonction de N_z et de N_i. Pour des systèmes fins, ($N_z \leq 20$), la saturation est sensible aux changements d'épaisseur et de la fraction d'injection N_i.

Par contre, pour des systèmes plus épais, S devient indépendant de N_i, du moins pour des valeurs de N_i supérieures 20% en 2D et en 3D.

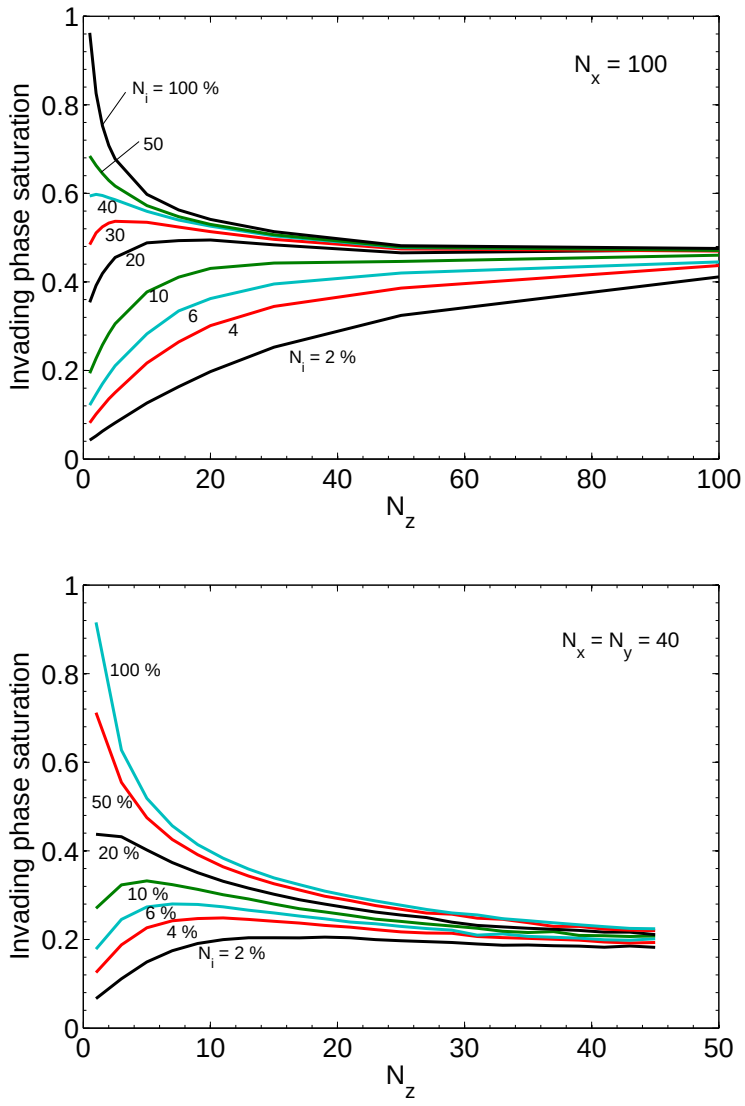


Figure 6.12 : évolution de la saturation globale S en fonction de l'épaisseur relative N_z du réseau, pour différents ratio d'injection N_i (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

Sur les figures 6.13 et 6.14 les profils de saturation sont tracés le long de l'épaisseur. Pour un système d'épaisseur Z, la saturation est calculée dans chacune des couches, c'est-à-dire des couches 1 à Z. La figure illustre les différences entre systèmes fins et ceux épais. Tout d'abord, pour des systèmes épais, il existe un profil limite pour lequel les saturations convergent, profil qui n'est pas observable pour des systèmes fins. L'influence de la fraction d'injection N_i est plus importante pour des valeurs inférieures à 50% que pour des valeurs supérieures.

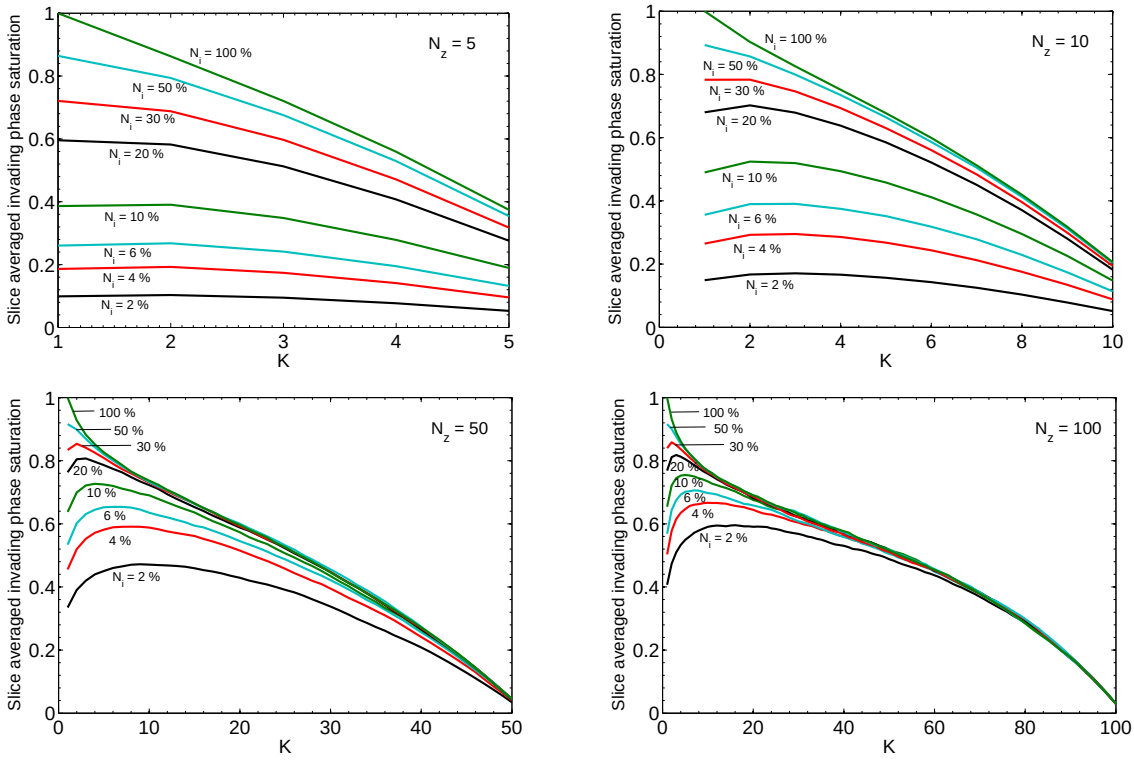


Figure 6.13 : profils de saturation pour différents réseaux en 2D. Pour chacun des cas, N_x=100, et N_z={5 ;10 ;50 ;100}. La saturation est calculée le long de l'épaisseur pour tous les K compris entre 1 et N_z.

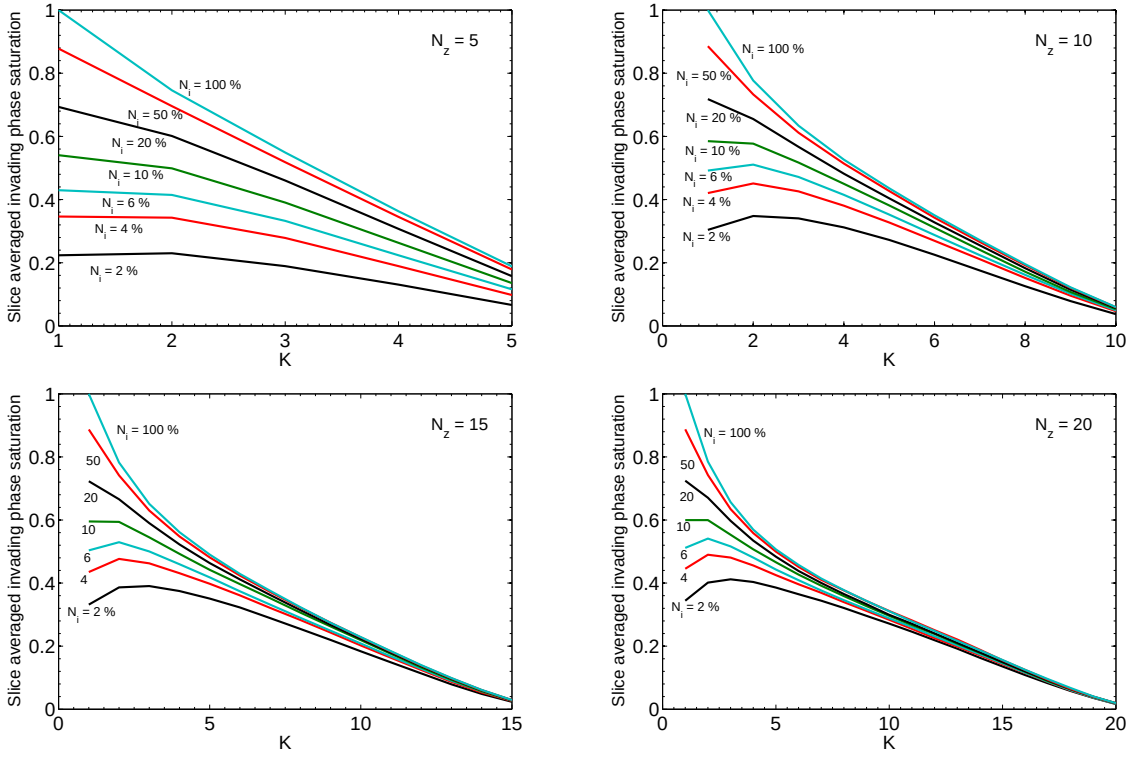


Figure 6.14 : profils de saturation pour différents réseaux en 3D. Pour chacun des cas, N_x=N_y=20, et N_z={5 ;10 ;15 ;20}. La saturation est calculée le long de l'épaisseur pour tous les K compris entre 1 et N_z.

La forme du profil de saturation passe d'une forme concave à convexe avec l'accroissement de N_i. Alors que le nombre de points d'entrée est une donnée difficile à obtenir expérimentalement, les profils de saturation peuvent être tracés selon différentes techniques. Les résultats présentés sur les figures 6.13 et 6.14 suggèrent donc qu'il est possible de déduire des profils de saturation le nombre de points d'injection.

6.3.3. Percolation de la phase gazeuse

Un aspect crucial dans la gestion de l'eau est l'accès des gaz depuis les canaux de distribution jusqu'à la couche active, condition essentielle au bon fonctionnement de la pile à combustible. Une fois le réseau envahi, il est donc intéressant de regarder si le gaz percole depuis la surface de sortie jusqu'à celle de l'entrée.

Il est déjà évident que l'accès en gaz est impossible lorsque tous les points d'entrée sont actifs (N_i=100%), puisque tous les pores de la première rangée sont nécessairement envahis.

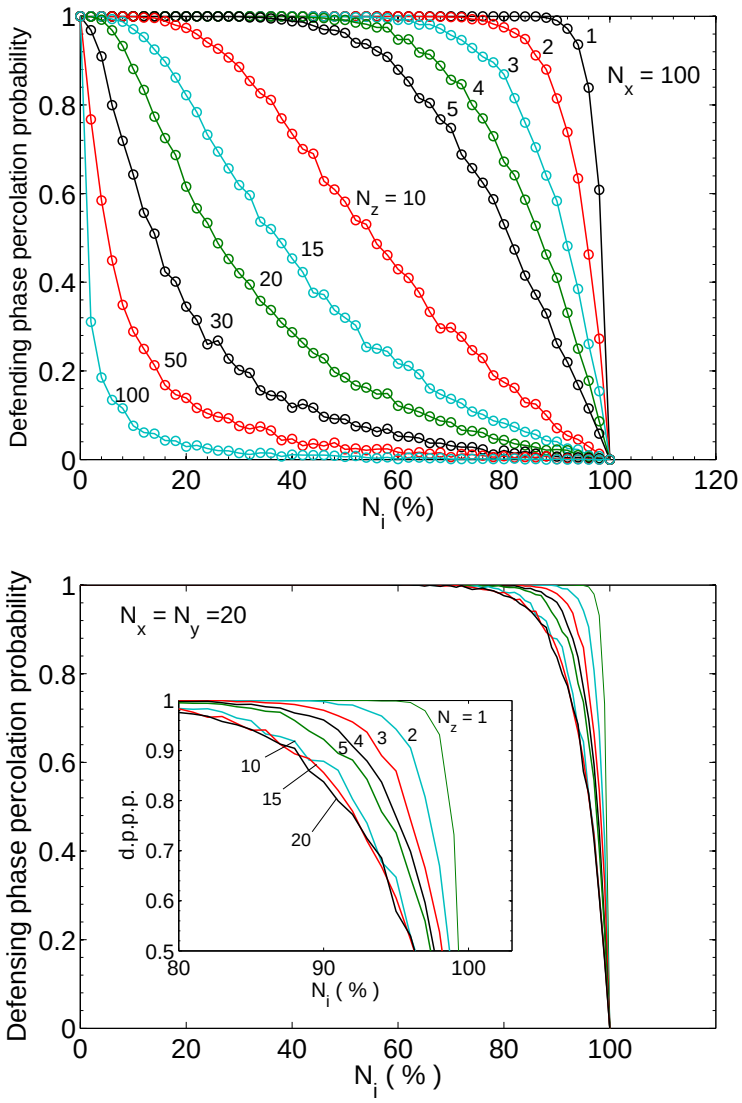


Figure 6.15 : probabilité que le gaz percole en fin d'invasion. Les différents profils correspondent à différents taux d'injection (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

La figure 6.15 illustre la probabilité que le gaz percole depuis la surface de sortie jusqu'à la surface d'entrée à la fin de l'invasion.

En 2D, cette probabilité ne fait que décroître avec l'augmentation de N_i et de N_z. Autour de la zone N_z = [15-20], le profil de la courbe passe de concave à convexe, zone limite entre systèmes fins et systèmes épais.

La situation en 3D est différente. La probabilité est égale à 1 pour une large gamme de N_i. Il faut des valeurs de N_i supérieures 80% pour voir la probabilité décroître. Il est donc notable de remarquer qu'en 3D, le gaz aura de grandes chances de percoler, même si la fraction d'injection est importante.

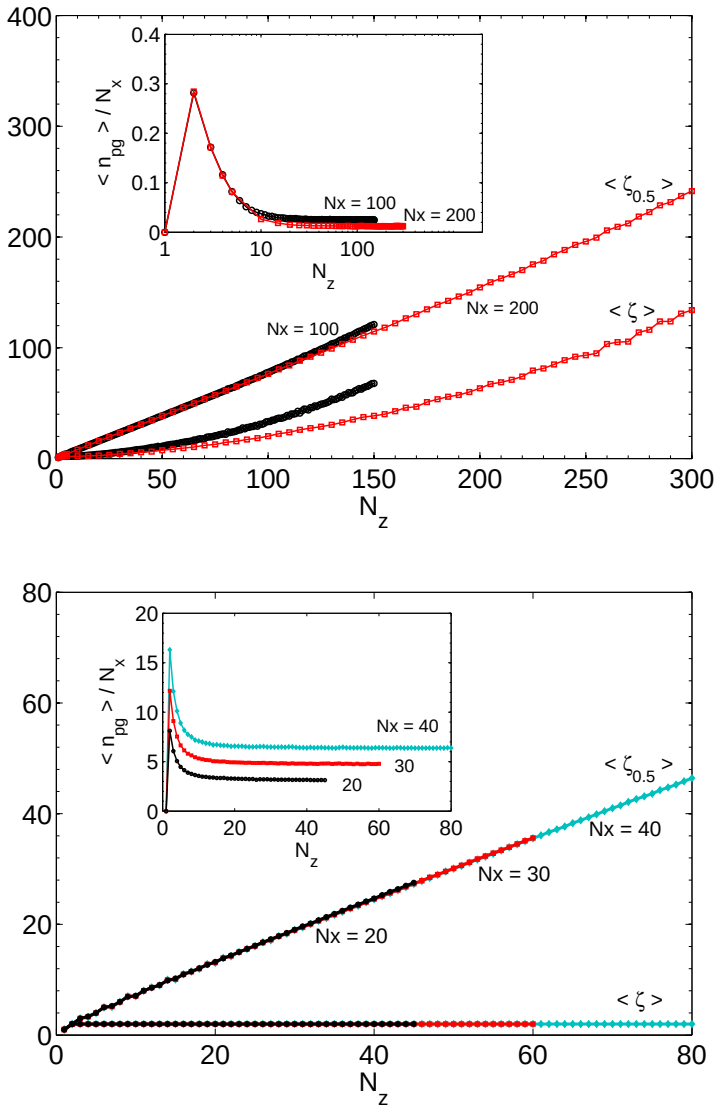


Figure 6.16 : répartition de la phase gazeuse qui est connectée à la sortie en fonction de l'épaisseur N_z pour N_i=100%. <ζ> est la position selon Z du point le plus bas de l'amas gazeux. <$\xi_{0.5}$> est la position selon Z du point de gravité de l'amas gazeux. <n_{pg}> indique le nombre de pores inclus dans la rangée la plus basse de l'amas gazeux (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D). On remarque que pour différents N_x, les courbes se superposent.

La figure 6.16 donne des indications sur la répartition de l'amas gazeux connecté à la sortie. Ici toute la surface d'entrée est active, ce qui rend impossible la percolation du gaz. La grandeur qui nous intéresse est <ζ>, distance entre la surface d'entrée et le point le plus bas de

l'amas gazeux (équivalent à la position selon Z si l'on considère que la surface d'entrée est à 0). On remarque qu'en 2D, $<\xi>$ augmente significativement avec l'épaisseur, le gaz est donc de plus en plus éloigné de la surface d'entrée, les premières couches s'étant totalement remplies de liquide. En 3D, $<\xi>$ reste constante et égale à 2, ce qui signifie que le gaz à accès à la deuxième couche de pores, et ceci même pour des systèmes épais. La première couche étant nécessairement envahie du fait que tous les points d'entrée sont actifs, la deuxième couche ne l'est pas entièrement.

Il est donc logique que pour des N_i inférieurs à 80% en 3D, le gaz ait un accès à un pore vide de la première rangée.

6.3.4. Distribution des temps de percée

L'algorithme séquentiel ne permet pas de traiter les aspects cinétiques. L'intérêt de l'algorithme cinétique est illustré ici à partir du calcul des temps de percée.

Les gouttelettes qui apparaissent sur la surface de sortie de la GDL correspondent aux points de percée des simulations. Les chemins liquides ne parviennent pas tous au même moment sur la surface de sortie, notamment par le jeu des coalescences qui modifient les débits des amas. Il pourrait alors être utile de comparer des observations expérimentales avec des résultats numériques.

On suppose par simplicité que tous les débits d'injection (m^3/s) sont identiques et que les liens d'entrée ont le même diamètre.

Les systèmes sont de dimensions $100\times N_z$ en 2D et $20\times20\times N_z$ en 3D. Le temps d'apparition de chaque gouttelette est noté t_i et est calculé selon l'algorithme cinétique avec tous les liens d'entrée actifs ($N_i = 100$ %).

La figure 6.17 montre que le temps d'apparition de la première gouttelette varie de façon quasi-linéaire avec l'épaisseur du système, à la fois en 2D et en 3D. Cela signifie que le volume de liquide injecté dans le réseau à l'instant de la première percée varie également linéairement avec l'épaisseur.

$<t_2-t_1>/t_{ref}$ donne le temps moyen entre la première et la deuxième percée (t_{ref} est le temps de référence choisi tel que $t_{ref} = <t_1>$ pour $N_z = 50$ en 2D et $N_z = 20$ en 3D). Ce temps augmente avec l'épaisseur N_z.

On peut distinguer 2 régions pour le cas 3D. Une première région ($N_z \leq 10$) où $<t_2>=<t_1>$, les deux première gouttelettes apparaissent en même temps. Puis $<t_2-t_1>/t_{ref}$ augmente de manière significative ($N_z \geq 10$), le temps d'apparition de la seconde goutte est alors plus du double de celui de la première goutte.

$<t_{max}-t_1>/t_{ref}$ donne le temps moyen entre la première et la dernière percée. La courbe croît avec l'épaisseur pour des systèmes suffisamment fins (en 2D et en 3D). Pour des systèmes plus épais, ce temps moyen se stabilise en 2D et tend vers la courbe $<t_2-t_1>/t_{ref}$. La situation est différente en 3D car pour des systèmes épais, $<t_{max}-t_1>/t_{ref}$ décroît après être passé par un maximum (ici $N_z = 9$). Une autre différence notable entre le 2D et le 3D est qu'il y a un ordre de grandeur entre les valeurs maximales en 2D et 3D.

Encore une fois, ces résultats suggèrent que des corrélations avec l'observation des croissances de gouttelettes en sortie de GDL seraient bénéfiques.

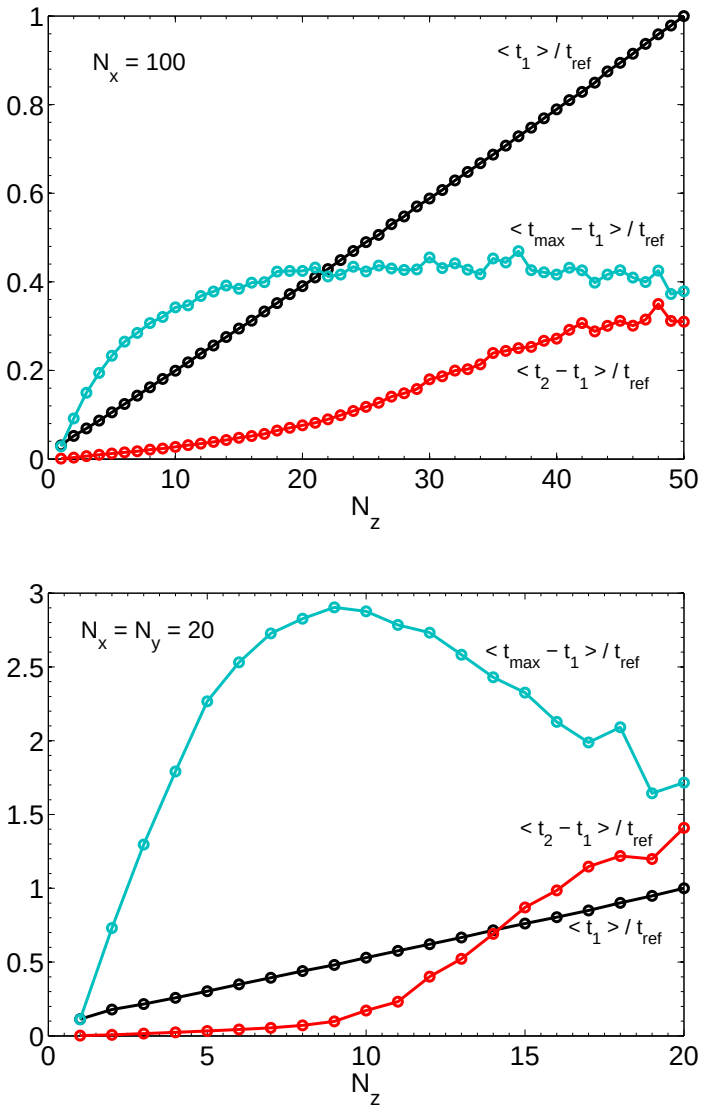


Figure 6.17 : évolution de $<t_1>/t_{ref}$, temps moyen d'apparition de la première goutte en fonction de N_z ; évolution de $<t_2-t_1>/t_{ref}$, temps moyen entre les apparitions de la première goutte et de la deuxième; et évolution de $<t_{max}-t_1>/t_{ref}$ pour l'apparition de la dernière gouttelette (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

6.4. Invasion par percolation avec piégeage

Dans cette section, le piégeage est incorporé dans l'algorithme d'invasion (voir section 4.7 pour plus de précisions).

Deux types de piégeages peuvent être considérés :

- Le piégeage partiel où tout amas gazeux entouré de liquide ne peut être envahi, excepté si l'amas n'est constitué que d'un lien (cas d'un lien de gaz entre deux pores liquides).
- Le piégeage parfait où tout amas gazeux entouré de liquide ne peut être envahi.

La différence essentielle entre le piégeage parfait et le piégeage partiel réside donc dans la gestion des liens isolés occupés par du gaz entre deux pores occupés par du liquide.

Ces derniers sont considérés comme envahissables en piégeage partiel et comme non envahissables en piégeage parfait. Dans ce dernier cas, le phénomène de piégeage parfait a pour conséquence de limiter très sérieusement les phénomènes de coalescence entre chemins liquides (ils deviennent même impossibles avec l'algorithme séquentiel). La coalescence est cependant encore possible avec l'algorithme cinétique lorsque deux chemins liquides se rejoignent dans un pore. La coalescence dans un pore avec l'algorithme séquentiel est impossible puisqu'un pore ne peut être partiellement rempli (l'invasion d'un pore ou d'un lien est toujours complète).

Contrairement à un schéma sans piégeage, il est donc clair que les algorithmes séquentiel et cinétique ne mènent pas à des distributions de phases équivalentes.

Pour des milieux poreux où les liens forment des canaux relativement étroits et longs, le piégeage parfait est probable. Pour des milieux fibreux à porosité élevée, le piégeage partiel est plus pertinent pour des liens dont la longueur est petite comparée aux tailles des pores adjacents.

Il pourrait être tentant de dire que l'algorithme séquentiel avec piégeage parfait donne nécessairement un nombre de points de percée égal au nombre de points d'injection, puisque la coalescence n'est pas possible. Ceci est cependant faux. On peut montrer cela par un exemple simple. En effet, l'injection se fait dans un lien d'entrée et il se peut que le pore adjacent au lien ait déjà été rempli par une injection précédente. En conséquence, le lien est actif mais est piégé et ne peut être envahi. Le nombre de points de percée est donc inférieur au nombre de points d'entrée actifs.

Sur la figure 6.18 sont distingués 5 cas : sans piégeage, piégeage partiel en séquentiel, piégeage partiel en cinétique, piégeage parfait en séquentiel, piégeage parfait en cinétique.

Le réseau est identique pour tous les cas. L'ordre des injections en séquentiel est également identique. Tous les points d'entrée sont actifs. Les zones piégées sont en noir.

Pour l'algorithme cinétique, tous les liens actifs de l'entrée sont activés simultanément. Considérons l'algorithme séquentiel et supposons que les deux premiers chemins liquides générés ont coalescé. Les deux chemins ont piégé une zone en contact avec la surface d'entrée. Tout lien actif inclus en bordure de cette zone est piégé et ne peut donc pas être envahi. En cinétique, cette zone est envahie partiellement puisque tant que les chemins n'ont pas coalescé, elle n'est pas piégée, et les liens d'entrée restent actifs.

Les distributions de phase pour les invasions sans piégeage, et avec piégeage partiel (séquentiel et cinétique) sont quasiment similaires. Seuls différent les volumes des zones piégées : en séquentiel, une large zone piégée s'est formée sur la gauche, alors qu'en cinétique cette zone ne s'est formée qu'après l'avancée d'un chemin liquide.

En piégeage parfait, les distributions sont très différentes, le nombre de points de percée et la saturation sont supérieurs, cela étant encore plus remarquable en cinétique. Empêcher les chemins liquides de pouvoir rentrer dans un lien piégé réduit considérablement le nombre de coalescences. En cinétique, les chemins privilégient même une avancée directe vers la sortie. En effet, un chemin liquide coincé entre deux autres chemins, ne peut que continuer tout droit, puisqu'il ne peut coalescer sur les côtés.

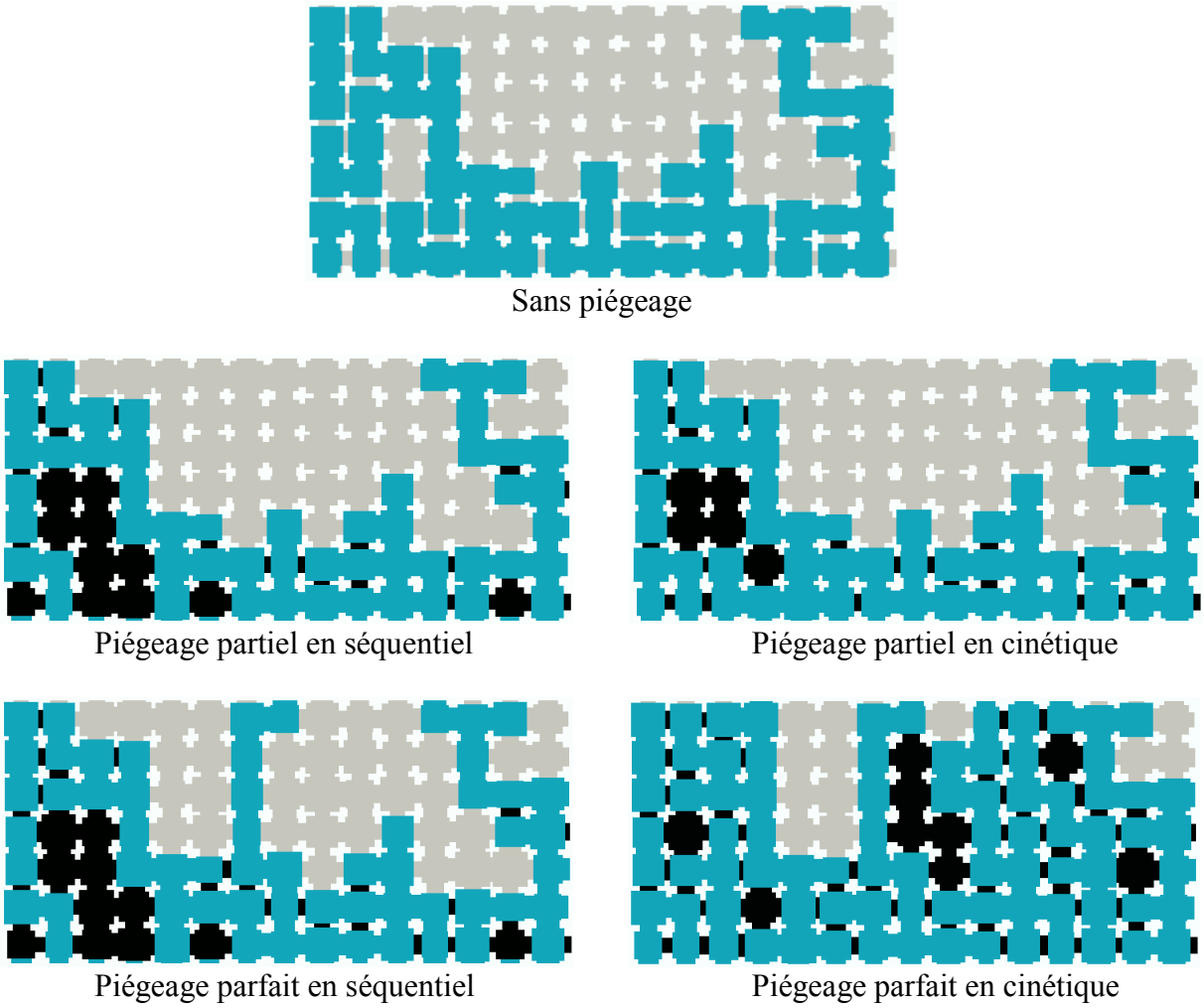


Figure 6.18 : différentes invasions selon le type de piégeage considéré. Les réseaux sont identiques pour toutes les invasions.

6.4.1. Statistiques sur les points de percée

Sur la figure 6.19, les nombres moyens de points de percée sont tracés en 2D (N_x=100) et en 3D ($N_x = N_y = 20$) pour les différents types de piégeages.

En 2D, les 5 courbes sont distinctes, elles ont cependant des évolutions similaires. On remarque sur chacune des courbes les 4 régions identifiées pour l'invasion sans piégeage.

Le nombre moyen de points de percée pour le piégeage partiel n'est que très légèrement supérieur à celui sans piégeage. Comme précisé dans la section précédente, les zones piégées, que ce soit en séquentiel ou en cinétique, réduisent le nombre de coalescence, et donc augmentent les points de percée. De plus, le nombre moyen de points de percée est plus grand en séquentiel qu'en cinétique, ceci s'expliquant également par un volume supérieur de zones piégées.

En piégeage parfait, ce nombre est largement supérieur aux autres cas. Cette fois, ce sont les liens piégés entre deux pores liquides qui empêchent les coalescences. Ces liens piégés sont bien plus nombreux en cinétique qu'en séquentiel, du fait qu'en cinétique les

chemins liquides ont tendance à avancer en parallèle formant ainsi des liens piégés, d'où un nombre moyen de points de percée plus grand.

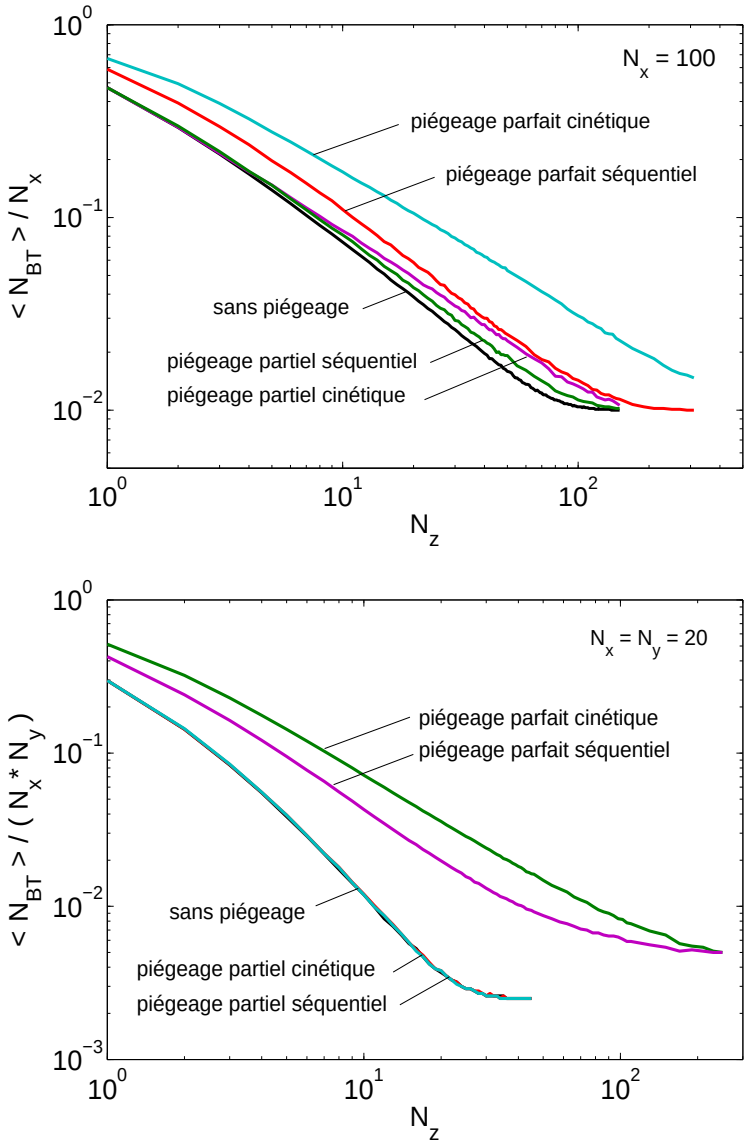


Figure 6.19 : évolution de la fraction moyenne du nombre de points de percée en fonction de l'épaisseur N_z du réseau, lorsque tous les points d'entrée sont actifs (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

En 3D, la situation est quelque peu différente, puisque les cas sans piégeage et piégeage partiel donnent des courbes quasi superposées. Il est beaucoup moins probable de piéger un amas gazeux en 3D qu'en 2D, ce qui explique ces similarités.

Seul le piégeage parfait présente un nombre moyen de points de percée bien supérieur. Les différentes régions sont fortement décalées, par exemple pour être dans la quatrième région, il faut attendre $N_z \geq 200$ alors que sans piégeage, il faut avoir $N_z \geq 60$.

6.4.2. Profils de saturation

Les profils de saturation sont tracés sur la figure 6.20 en 2D ($N_x = 100$) et en 3D ($N_x = N_y = 20$) pour les différents types de piégeages.

En 2D, les saturations en piégeage partiel sont inférieures aux saturations sans piégeage. Les zones piégées abaissent le niveau de la saturation, et cela est d'autant plus vrai que l'on est en séquentiel, car elles y sont plus nombreuses.

En piégeage parfait, les saturations sont au contraire supérieures aux saturations sans piégeage. En effet, les liens piégés empêchent les coalescences et favorisent la progression des chemins liquides. Les amas liquides étant plus nombreux, la saturation est plus élevée. Le cas cinétique présente des saturations plus grandes que le cas séquentiel, car l'invasion en séquentiel provoque la formation de larges zones piégées inexistantes en cinétique.

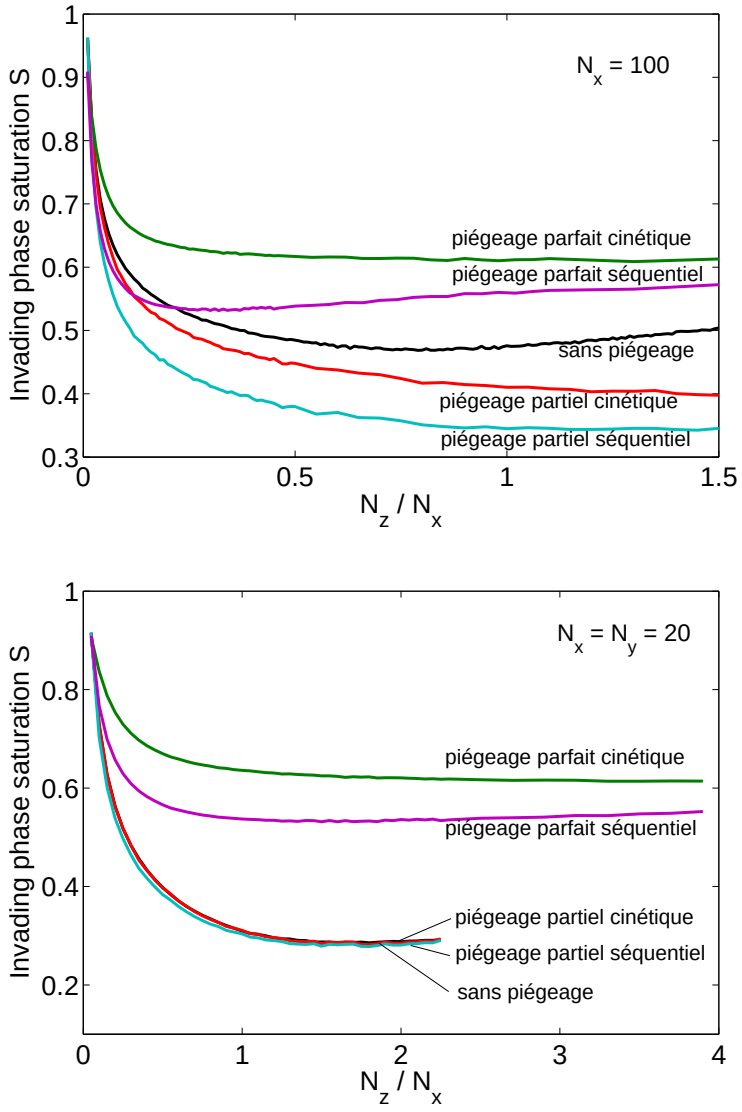


Figure 6.20 : évolution de la saturation globale S en fonction de l'épaisseur relative N_z / N_x du réseau, pour différentes tailles N_x (figure du haut en 2D et figure du bas en 3D).

En 3D, le piégeage partiel présente des saturations comparables au cas sans piégeage. C'est la faible probabilité de formations de larges zones piégées en 3D qui explique ces similarités. Les courbes sont donc identiques pour la saturation et pour le nombre moyen de points de percée, ce qui laisse à penser que les distributions de phases sans piégeage et en piégeage partiel sont quasiment identiques.

En piégeage parfait, la saturation élevée s'explique de la même manière que le cas 2D.

Si en 2D des différences apparaissent entre les invasions sans piégeage et en piégeage partiel, elles disparaissent en 3D. La formation de zones piégées est donc négligeable dans une invasion en piégeage partiel en 3D.

Le piégeage parfait est par contre très influent sur la distribution des phases, que ce soit en 2D ou en 3D. Il est cependant difficile de saisir la transposition réelle du piégeage parfait, car il est très peu probable dans une GDL de piéger des liens entre deux ménisques. C'est la morphologie des pores et des liens qui empêche les bulles d'air de se coincer. On peut donc raisonnablement penser que le piégeage peut être négligé pour l'étude des GDL à partir de réseaux de pores 3D.

Pour des morphologies de microstructure différente, une possibilité pour généraliser nos résultats serait d'introduire une probabilité d'envahissement d'un lien piégé et entouré de deux pores liquides. Il en résulterait des schémas d'invasion situés entre des distributions sans piégeage et des distributions avec piégeage parfait.

6.5. Diffusion

Le coefficient de diffusion effectif D^*_{eff} du réseau est calculé selon la méthode explicitée dans la section 4.8.

Le coefficient de diffusion effectif dépend fortement du nombre de points d'injection, car l'amas liquide restreint d'autant plus l'accès du gaz à la couche active que les sites d'injection sont nombreux (voir figure 6.15). On ne s'intéresse ici qu'à des réseaux en 3D, puisqu'en 2D l'accès en gaz est rapidement bloqué, même avec un petit nombre de points d'injection.

D'après la figure 6.15, pour un réseau de dimensions $N_x = N_y = 20$, la probabilité que le gaz puisse accéder à la surface d'entrée commence à décroître à partir de $N_i = 80\%$. On peut donc supposer que pour des $N_i > 80\%$, le coefficient de diffusion moyen s'approche de zéro.

Sur la figure 6.21 sont tracées les évolutions des saturations de l'amas de gaz qui percole depuis la surface de sortie jusqu'à la surface d'entrée en fonction de l'épaisseur N_z du réseau. Les différentes courbes correspondent à différents ratio d'injection (N_i = 2%, 4%, 10%, 20%, 50%, 90%).

On retrouve les différences entre systèmes fins et ceux épais. Tout d'abord, pour des systèmes épais, il existe un profil limite pour lequel les saturations convergent, profil qui n'est pas observable pour des systèmes fins.

On retrouve également les formes de profil de saturation qui passent d'une forme convexe à concave avec l'accroissement de N_i.

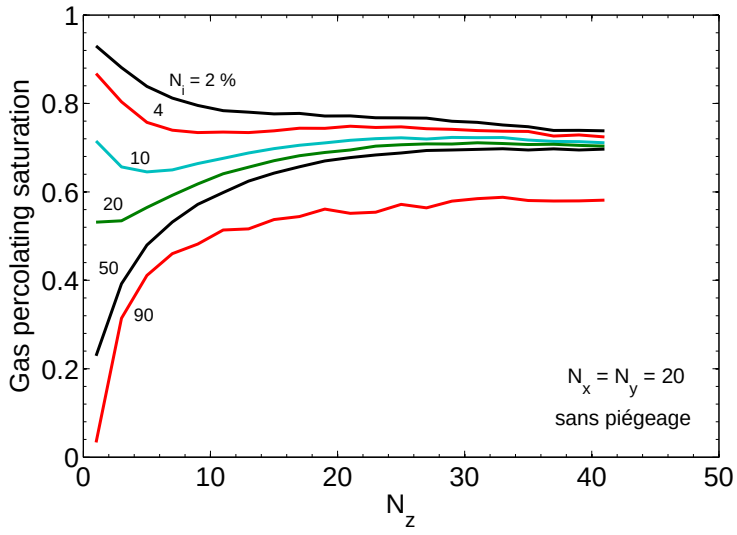


Figure 6.21 : évolutions des saturations de l'amas de gaz percolant en fonction de l'épaisseur N_z du réseau, et ceci pour différents ratios d'injection.

Les évolutions des coefficients de diffusion moyens sont tracées sur la figure 6.22 en fonction de l'épaisseur N_z. D^*_{eff} décroît rapidement pour des systèmes fins, puis se stabilise pour des systèmes épais.

On remarque que pour N_i>10%, les coefficients de diffusion moyens augmentent légèrement avec N_z. En effet, pour ces valeurs, d'après la figure 6.21, la saturation de l'amas de gaz percolant augmente également.

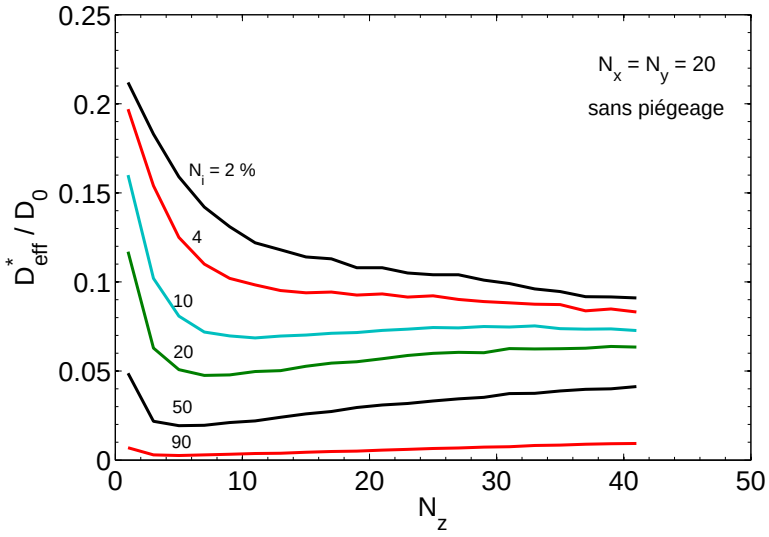


Figure 6.22 : évolutions du coefficient moyen de diffusion moyen en fonction de l'épaisseur N_z du réseau, et ceci pour différents ratios d'injection.

J'ai également examiné l'influence du piégeage sur le coefficient de diffusion moyen. Si l'on considère un piégeage partiel, les courbes sont similaires à celles de la figure 6.22 (en effet, comme vu précédemment, le piégeage partiel a peu d'influence sur la distribution des phases).

Le piégeage parfait est traité sur la figure 6.23. D^*_{eff} décroît très fortement avec N_z, ceci restant vrai pour des N_i très faibles. Le piégeage parfait induit des niveaux de saturation liquide très élevés, provoquant l'obstruction de l'entrée du réseau.

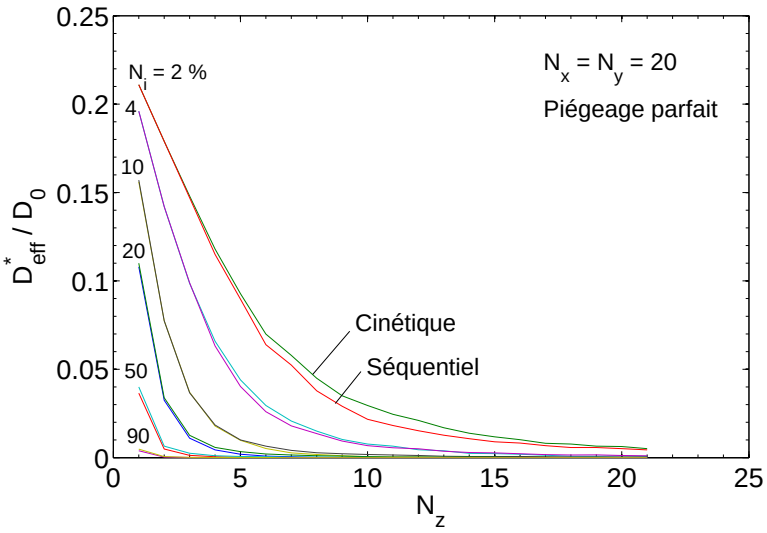


Figure 6.23 : évolutions du coefficient de diffusion en fonction de l'épaisseur N_z du réseau, et ceci pour différents ratios d'injection. Le piégeage est ici un piégeage parfait.

La saturation de l'amas de gaz percolant en fonction du ratio d'injection est tracée sur la figure 6.24 pour différentes épaisseurs (N_z = 1, 2, 5, 10, 20, 40).

On remarque trois phases dans l'évolution de la saturation.

Une première phase où la saturation chute brusquement de 1 à 0.7.

Une seconde phase (5%<N_i<80%) où la saturation tend à se stabiliser, pour N_z>10.

Une troisième phase (pour N_i>80%), où la saturation décroît d'autant plus que le système est épais. En effet, pour N_i>80%, la probabilité que le gaz puisse accéder à la surface d'entrée commence à décroître. Pour certaines réalisations, le gaz percole, pour d'autres, il y a obstruction complète (saturation nulle) ; en moyenne la saturation du gaz percolant diminue.

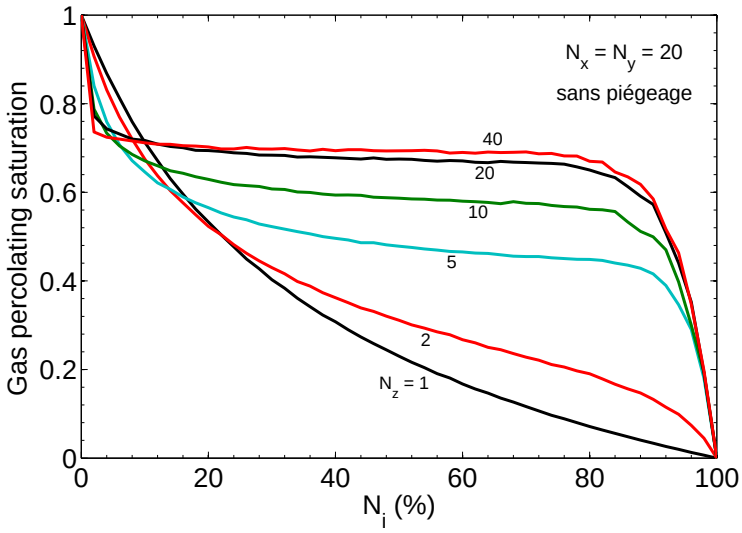


Figure 6.24 : évolutions des saturations de l'amas de gaz percolant en fonction du ratio d'injection N_i, et ceci pour différentes épaisseurs N_z.

Les coefficients de diffusion moyens sont tracés sur la figure 6.25 en fonction de N_i. Les 3 phases présentes sur la figure 6.24 sont ici moins nettes. La première phase est assez prononcée, mais les deux phases suivantes sont fondues en une seule phase, celle-ci étant en décroissance assez linéaire.

On peut considérer qu'une diminution du coefficient de diffusion moyen signifie une augmentation de l'obstruction des pores de l'entrée.

Pour la première phase, les premières injections influent de manière significative sur le blocage des pores.

L'augmentation du nombre de points d'injection tend à favoriser l'obstruction du gaz, mais ne modifie pas la saturation de la phase gazeuse percolante. Le rétrécissement de l'accès au gaz joue sur le coefficient de diffusion moyen, par contre il n'influe en rien sur le volume de gaz percolant (du moins pour N_i<80%).

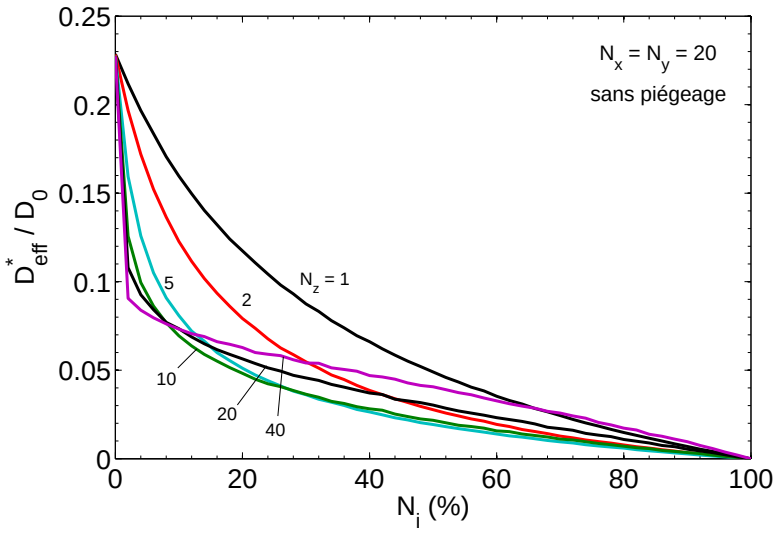


Figure 6.25 : évolutions du coefficient de diffusion moyen en fonction du ratio d'injection N_i, et ceci pour différentes épaisseurs N_z.

Sur la figure 6.26 sont tracées les évolutions de la saturation en liquide en fonction de la saturation de l'amas de gaz percolant. A chaque N_i correspond une invasion pour laquelle on relève les deux saturations.

Pour N_i = 0, la saturation en liquide est nulle, et tout le gaz contenu dans le réseau percole.

Lorsque N_i augmente, la saturation liquide s'élève et la saturation du gaz percolant décroît. Arrivé à un certain seuil, la saturation liquide parvient à un palier.

Ce n'est qu'avec N_i>80% que la saturation de l'amas de gaz percolant décroît (par exemple, pour N_z = 40, la saturation liquide reste quasiment constante à 0.28, et la saturation en gaz passe de 0.7 à 0). Comme vu précédemment, c'est l'obstruction des derniers pores qui provoque la chute de la saturation en gaz.

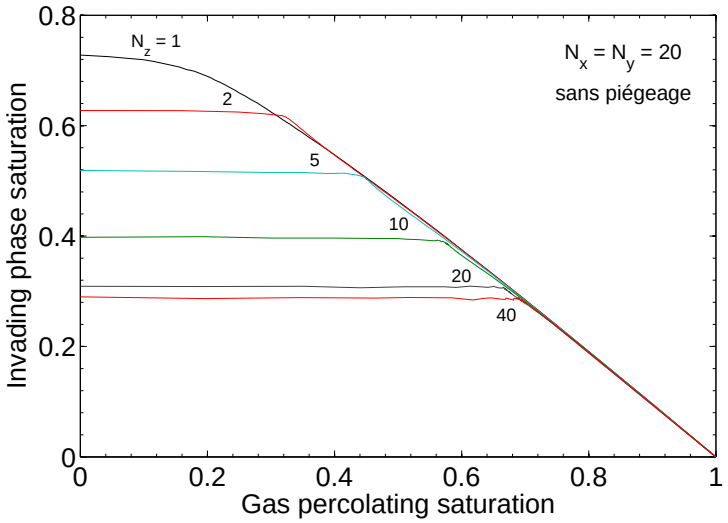


Figure 6.26 : évolutions de la saturation en liquide en fonction de la saturation du gaz percolant, et ceci pour différentes épaisseurs N_z. Pour un N_z donné, différentes invasions du réseau sont effectuées avec différents N_i, et pour chaque invasion, les saturations en liquide et du gaz percolant sont relevées.

Finalement, on a porté sur la figure 6.27 le coefficient de diffusion moyen en fonction de la saturation en liquide comme cela est généralement considéré dans la grande majorité des modèles. La méthode est identique à celle de la figure précédente : à chaque N_i correspond une invasion pour laquelle on relève la saturation en liquide et le coefficient de diffusion.

Pour des systèmes fins, le coefficient de diffusion moyen décroît linéairement lorsque la saturation en liquide augmente.

Pour des systèmes épais, 2 phases peuvent être discernées : une première où la décroissance est linéaire et une seconde ou la décroissance est quasi verticale. La seconde phase correspond au palier de la saturation liquide présenté sur la figure 6.26. Lorsque N_i est supérieur à 80%, la saturation liquide n'augmente que très peu, et les pores de l'entrée se remplissent, conduisant à un rétrécissement de l'accès au gaz au niveau de la surface d'entrée.

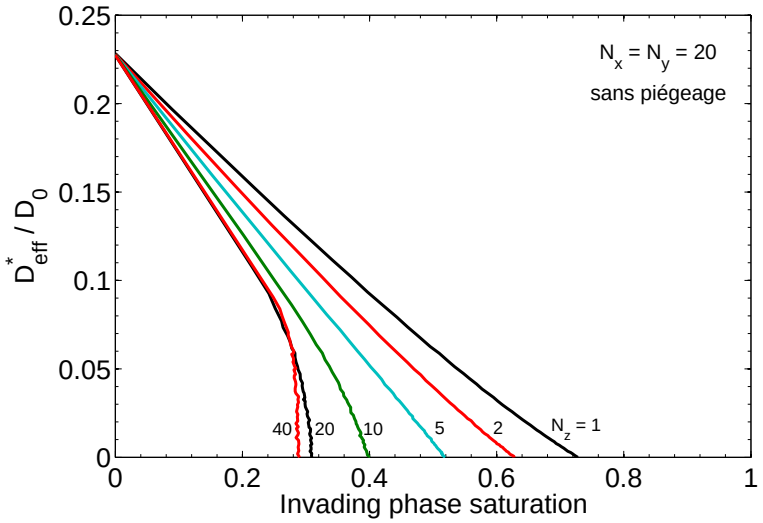


Figure 6.27 : évolutions du coefficient de diffusion moyen en fonction de la saturation en liquide, et ceci pour différentes épaisseurs N_z. Pour un N_z donné, différentes invasions du réseau sont effectuées avec différents N_i, et pour chaque invasion, les coefficients de diffusion et les saturations en liquide sont relevées.

On a donc montré que le coefficient de diffusion moyen dépendait fortement du nombre de points d'injection. La figure 6.25 étaye ce propos : les premières injections ont une importance capitale (surtout pour les systèmes épais), car les volumes de liquide injectés sont tels qu'ils provoquent une forte obstruction de la face d'entrée. Des injections supplémentaires ne font pas énormément varier la saturation liquide, mais participent au remplissage de pores au niveau de l'entrée, diminuant ainsi le coefficient de diffusion moyen. Lorsque N_i est proche de 100% (N_i>80% pour N_x=N_y=20 et N_i>90% pour N_x=N_y=40), la probabilité qu'il y ait un accès pour le gaz décroît fortement. C'est dans cette zone que se produit le noyage de la GDL.

Enfin, la figure 6.27 illustre clairement et spectaculairement que le coefficient de diffusion ne dépend de la saturation liquide que pour les systèmes suffisamment épais. Pour les systèmes minces, le coefficient de diffusion effectif (apparent) dépend non seulement de la saturation mais également de l'épaisseur.

6.6. Mouillabilité mixte

Dans cette section, le piégeage n'est pas pris en compte, et seuls des réseaux 3D sont considérés (à l'exception de quelques images d'explication obtenues avec des réseaux 2D).

Un nouveau paramètre f est introduit pour indiquer la fraction de structures hydrophiles. Si f vaut 20%, alors 20% des pores et 20% des liens sont hydrophiles. Les liens et pores restants sont hydrophobes. La répartition est aléatoire. Pour f=0%, on retrouve un réseau hydrophobe. Pour une structure hydrophile, l'angle de contact est fixé à 80°, et pour une structure hydrophobe à 110°.

Les potentiels d'invasion des structures dépendent désormais de l'angle de contact, ce qui induit des modifications dans les schémas d'invasion (voir section 4.6 pour plus de détails). Les structures hydrophiles sont de préférence envahies devant les structures hydrophobes. Ainsi, s'il existe un chemin hydrophile de l'entrée jusqu'à la sortie, alors le liquide empruntera ce chemin sans jamais passer par une structure hydrophobe.

Des distributions de phase obtenues avec l'algorithme cinétique pour différentes valeurs de f sont représentées sur la figure 6.28. Un premier réseau entièrement hydrophobe (f=0%) est construit, puis est envahi avec N_i = 100%. La première image correspond à la fin de l'invasion. Ensuite, 10% des structures du même réseau deviennent hydrophiles, et le réseau est envahi avec ces nouvelles conditions. La démarche est répétée en incrémentant f de 10% jusqu'à ce que le réseau soit entièrement hydrophile. Pour chaque incrémentation, 10% de structures hydrophiles (distribuées aléatoirement) sont ajoutées aux structures hydrophiles déjà implémentées lors des incrémentations précédentes.

Les structures hydrophobes sont en gris clair et celles hydrophiles en gris foncé. La condition f = 0% est celle d'une invasion en milieu hydrophobe, présentant des distributions de phase de type digitations capillaires.

Les liens et les pores devenus hydrophiles voient leur potentiel d'invasion modifié. Le caractère hydrophile augmente le potentiel d'invasion et favorise donc le passage de l'eau liquide. Le liquide ira de préférence vers les zones hydrophiles, et ne rentrera dans une structure hydrophobe que si son interface n'est pas en contact avec des structures hydrophiles.

On peut concevoir un seuil f_c pour lequel apparaît un chemin entièrement hydrophile depuis la surface d'entrée jusqu'à la surface de sortie. Au-delà de ce seuil, la probabilité est grande d'avoir un chemin hydrophile percolant.

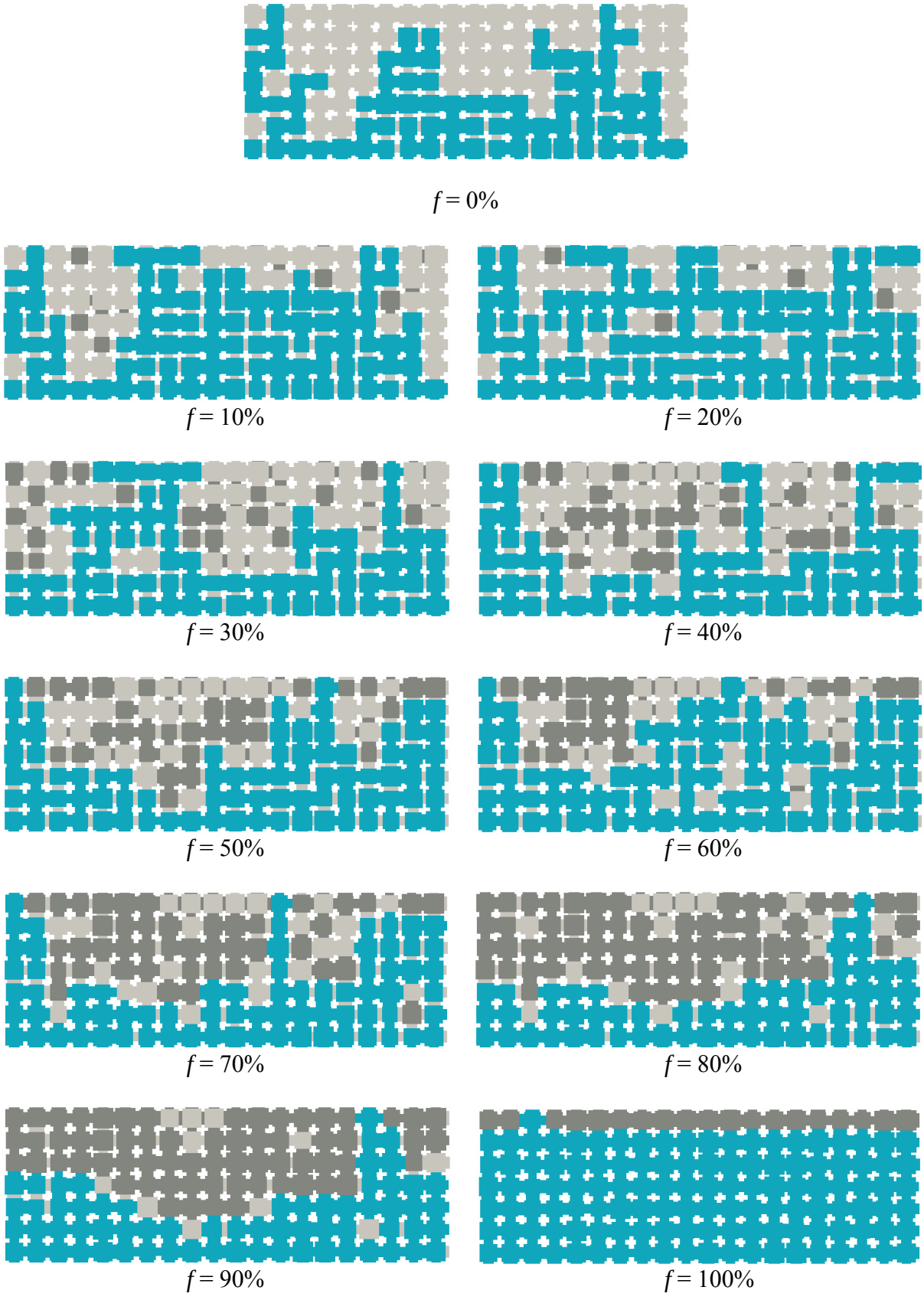


Figure 6.28 : distributions de phases pour différentes valeurs de *f*. La géométrie du réseau est identique pour toutes les invasions, seule la fraction *f* de structures hydrophiles change. Pour chaque incrémentation de *f*, 10% de structures hydrophiles sont ajoutées aux structures hydrophiles déjà implémentées lors des incrémentations précédentes.

On remarque que pour des valeurs de *f* jusqu'à 80%, la distribution de l'eau est assez ramifiée, ce n'est que pour des valeurs de *f* proches de 100% que les distributions de phases sont de type front plat. Le ratio de structures hydrophiles devient suffisant pour que de larges zones hydrophiles apparaissent. L'avancée du liquide dans ces zones hydrophiles se fait selon un schéma en front plat, car la présence de films favorise la coalescence de ménisques voisins (voir section 4.6.2). Ce phénomène est pris en compte dans notre algorithme par la formule de Blunt [37].

On peut donc voir ici que les propriétés de mouillabilité ont un grand impact sur les figures d'invasion. Les phénomènes coopératifs entre ménisques voisins qui caractérisent l'invasion en milieu hydrophile conduisent à des figures d'invasion très compactes tandis que les zones hydrophobes favorisent les digitations capillaires (voir [48] pour plus de détails).

6.6.1. Statistiques sur les points de percée

Pour un réseau hydrophobe, les algorithmes cinétiques et séquentiels sont équivalents (si l'on ne s'intéresse qu'à l'état du réseau à la fin du déplacement). Ce n'est plus le cas pour des réseaux de mouillabilité mixte.

La figure 6.29 montre une divergence entre les deux algorithmes lorsque *f* dépasse 25%. Avant ce seuil, les distributions de phases sont identiques entre cinétique et séquentiel, après ce seuil, elles ne le sont plus. Les courbes du nombre moyen de points de percée évoluent différemment, les valeurs avec l'algorithme cinétique étant inférieures. La différence tend à s'estomper avec l'épaisseur, ce qui est normal puisque le nombre de percée tend vers 1 pour un système suffisamment épais quelle que soit sa mouillabilité.

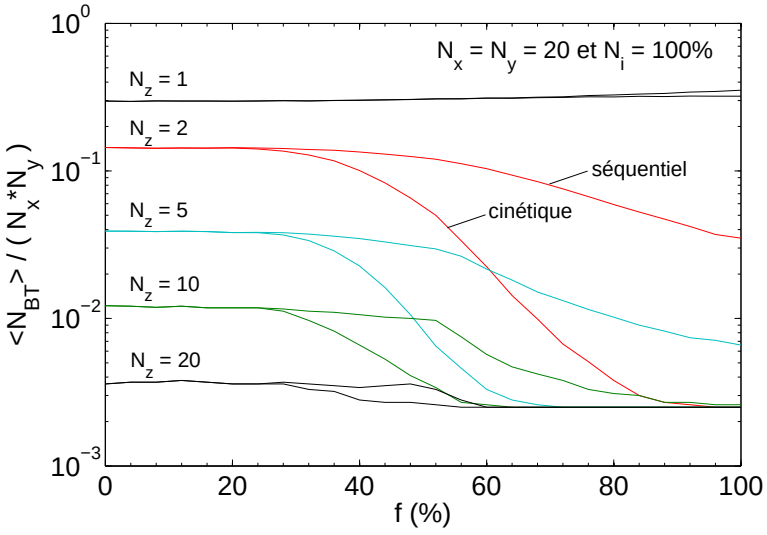


Figure 6.29 : évolutions du nombre moyen de points de percée en fonction de la fraction hydrophile *f*, et ceci pour différentes épaisseurs N_z. Algorithmes cinétique et séquentiel sont comparés.

A partir de f = 25%, la fraction hydrophile est assez importante pour que les effets coopératifs entre ménisques adjacents rentrent en jeu. Considérons un pore hydrophile. En cinétique, il se peut que deux chemins liquides parviennent à l'entrée du pore, son potentiel d'invasion augmente alors (cf. formule de Blunt). Notons P_1 ce potentiel. Dans ce cas les deux ménisques coalescent et le pore se remplit. En séquentiel, un seul chemin liquide parvient à l'entrée du pore. Son potentiel d'invasion P_2 est alors inférieur à celui qu'il a en

cinétique lorsque deux ménisques sont à son seuil. Mais il se peut qu'à l'interface de l'amas liquide se trouve une structure dont le potentiel d'invasion soit compris entre P_1 et P_2. Le liquide rentrera donc dans cette structure au lieu d'aller dans le premier pore. Le schéma en séquentiel dévie donc du schéma en cinétique.

Les pores hydrophiles favorisent donc les coalescences en cinétique. C'est pourquoi le nombre moyen de point de percée décroît plus vite en cinétique qu'en séquentiel.

La figure 6.30 montre les évolutions du nombre moyen de points de percée en fonction de l'épaisseur N_z. A chaque évolution correspond une fraction hydrophile f incrémentée de 10%.

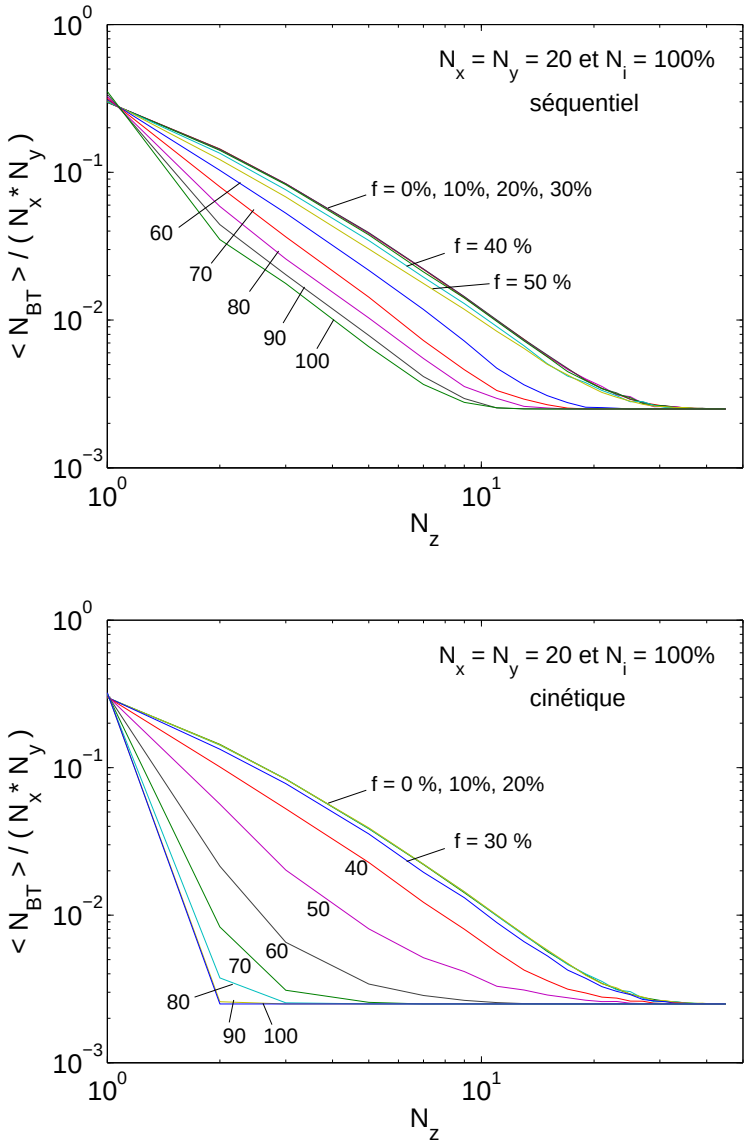


Figure 6.30 : évolutions du nombre moyen de points de percée en fonction de l'épaisseur N_z, et ceci pour différentes fractions hydrophiles f (image du haut en séquentiel et image du bas en cinétique).

En séquentiel, f influe sur $<N_{BT}>$ à partir de 50% (valeur que l'on retrouve sur la figure 6.29). Pour f = 100%, le nombre moyen de points de percée vaut 1 pour $N_z \geq 10$. Pour $N_z \leq 10$, bien que le liquide avance en front plat, les différents points d'injection parviennent à créer des amas liquide distincts, et donc plusieurs percées.

En cinétique, f influe significativement sur $<N_{BT}>$ à partir de 40%. Le nombre moyen de points de percée décroît alors plus rapidement qu'en séquentiel. Pour $f \geq 70\%$, $<N_{BT}>$ vaut 1 à partir de $N_z = 3$. Les différents chemins liquides se réunissent alors dans les premières rangées de pores, formant ainsi un front plat.

Ces courbes montrent donc l'importance de l'algorithme choisi, notamment pour les systèmes fins. Lorsque f est supérieure à 50%, l'algorithme cinétique tend à accélérer les coalescences et diminue donc le nombre moyen de points de percée.

6.6.2. Saturation et diffusion

Comme vu précédemment, la saturation du gaz percolant et le coefficient de diffusion effectif dépendent grandement du nombre de points d'injection N_i. J'ai cependant choisi d'analyser l'influence de f pour une valeur fixée de N_i à 10%, valeur qui permet d'obtenir des coefficients de diffusion qui ne soient pas trop petits.

La figure 6.31 présente les évolutions de la saturation du gaz percolant en fonction de l'épaisseur N_z, et ceci pour différentes fractions hydrophiles f. On remarque tout d'abord que les courbes sont assez proches pour le séquentiel et le cinétique, excepté pour $f \geq 90\%$.

Pour f compris entre 0 et 60%, la saturation du gaz percolant dépend assez faiblement de N_z. Pour $f > 60\%$, la saturation décroît d'autant plus vite avec l'épaisseur que f est élevée. On peut donc raisonnablement penser que pour ces valeurs, les zones hydrophiles créent des agglomérats de liquide, bloquant ainsi l'accès au gaz. N_i vaut ici 10%, donc pour des réseaux fins, l'espace libre laissé pour le gaz dans les premières rangées de pores est encore conséquent, par contre pour des systèmes épais, la saturation liquide est plus importante dans ces premières rangées, et l'accès au gaz est restreint.

Pour $f < 60\%$, on observe une augmentation de la saturation en gaz percolant lorsque f est incrémentée. On aurait pu penser que l'ajout de zones hydrophiles provoque au contraire un blocage des pores. En fait les zones hydrophiles forment des amas isolés dont la structure est assez ténue. Ces amas hydrophiles forment des raccourcis progressivement de plus en plus efficaces pour le transfert d'eau, ce qui permet de laisser d'importantes zones hydrophobes libres pour le gaz.

La valeur seuil f_c est la valeur pour laquelle apparaît un chemin entièrement hydrophile depuis la surface d'entrée jusqu'à la surface de sortie. Pour f proche de f_c, les amas liquides suivent donc au mieux les chemins hydrophiles, ce qui permet de libérer de l'espace dans les zones hydrophobes et donc de conserver un large accès pour le gaz. f_c se situe donc dans la zone [50-60%], lorsque la saturation du gaz atteint son maximum.

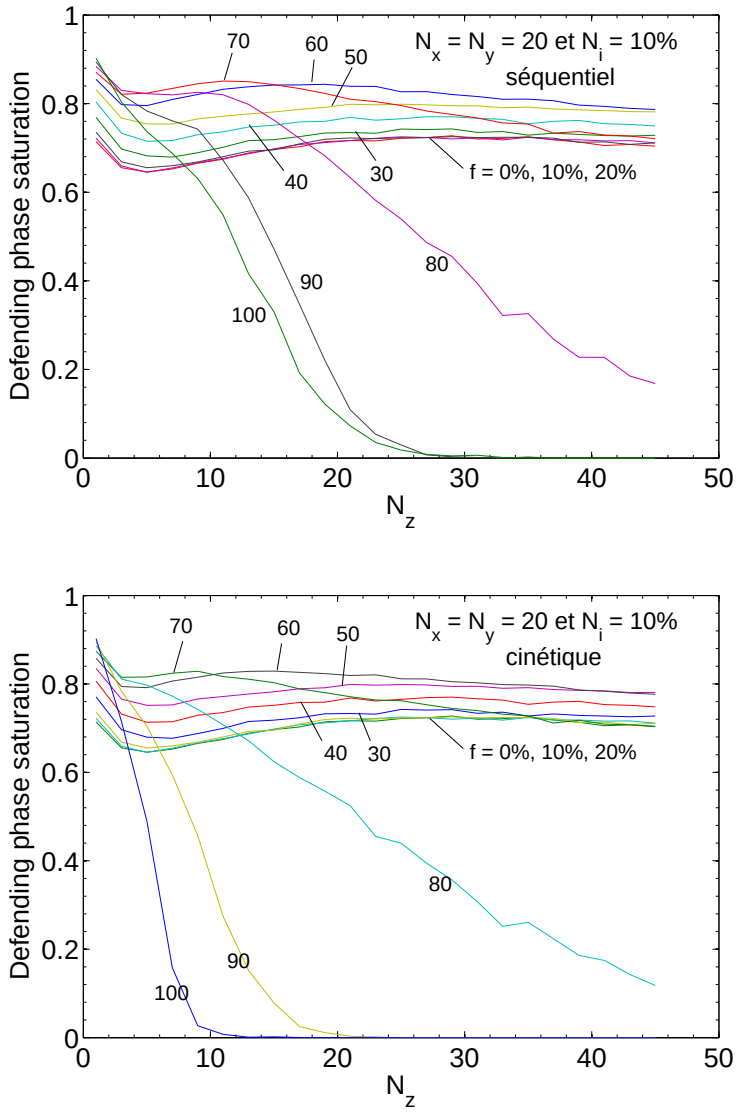


Figure 6.31 : évolutions de la saturation du gaz percolant en fonction de l'épaisseur N_z, et ceci pour différentes fractions hydrophiles *f* (image du haut en séquentiel et image du bas en cinétique).

La figure 6.32 présente les évolutions du coefficient de diffusion en fonction de l'épaisseur N_z. Les évolutions sont similaires à celles de la saturation de l'amas de gaz percolant. Lorsque la fraction hydrophile *f* est supérieure à 60%, le coefficient de diffusion décroît et devient de plus en plus sensible à l'épaisseur au fur et à mesure que *f* est augmentée.

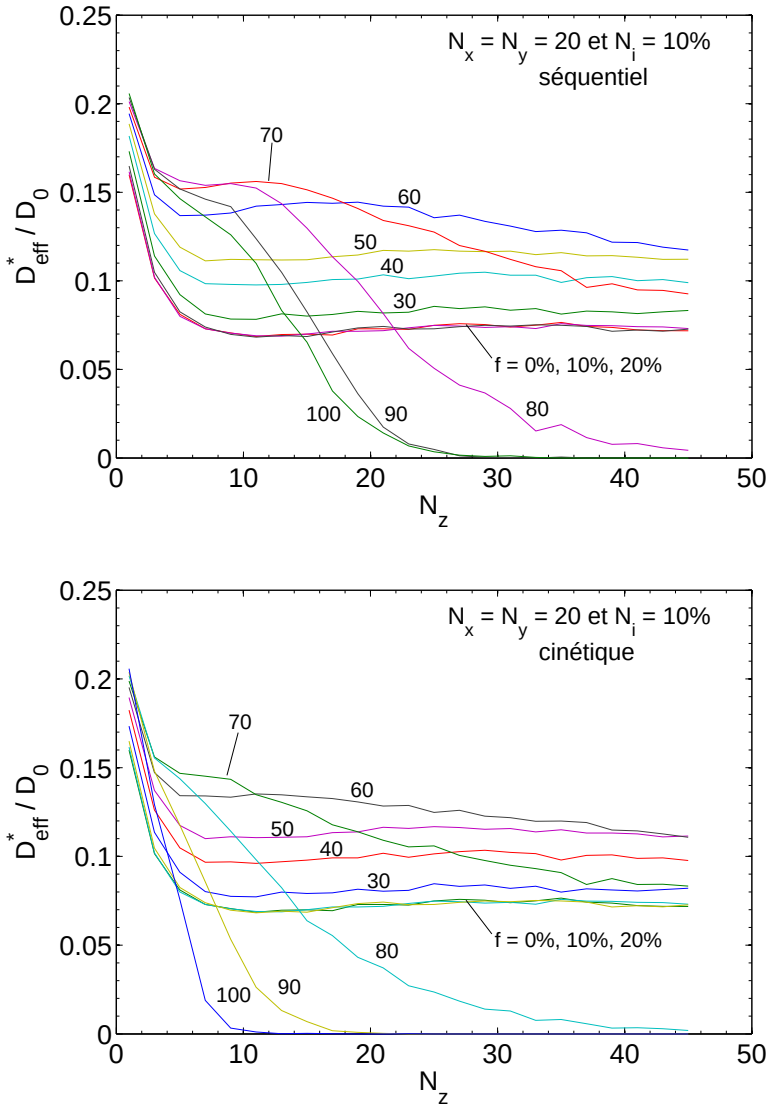


Figure 6.32 : évolutions du coefficient de diffusion en fonction de l'épaisseur N_z, et ceci pour différentes fractions hydrophiles f (image du haut en séquentiel et image du bas en cinétique).

Sur la figure 6.33 sont tracées les évolutions de la saturation en liquide en fonction de la saturation de l'amas de gaz percolant. A chaque f correspond une invasion pour laquelle on relève les deux saturations.

Pour des valeurs de f inférieures à 60%, la saturation du gaz percolant reste dans la fourchette [0.7-0.8], ce qui correspond à une saturation liquide compris entre 0.1 et 0.3.

Lorsque f est supérieure à 60%, la saturation liquide s'élève et la saturation du gaz percolant décroît. Pour $N_z \geq 10$, la saturation du gaz devient inférieur à 0.5 et atteint même 0 lorsque f = 100%. Pour $N_z \leq 10$, la saturation du gaz percolant reste supérieure à 0.5, et la saturation liquide inférieure à 0.5.

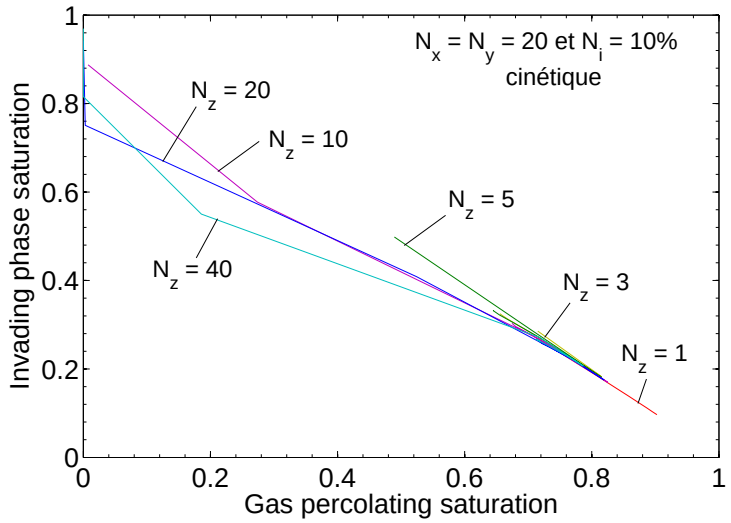


Figure 6.33 : évolutions de la saturation en liquide en fonction de la saturation du gaz percolant, et ceci pour différentes épaisseurs N_z. Pour un N_z donné, différentes invasions du réseau sont effectuées avec différents *f*, et pour chaque invasion, les saturations en liquide et du gaz percolant sont relevées.

Sur la figure 6.34, le coefficient de diffusion moyen est tracé en fonction de la saturation en liquide. Pour un N_z fixé, la courbe fait un aller-retour : lorsque *f* passe de 0% à 60 %, la saturation liquide diminue (voir figure 6.31), et le coefficient de diffusion augmente ; lorsque *f* devient supérieure à 60%, la courbe s'inverse puisque la saturation liquide augmente et le coefficient de diffusion diminue. Le retour est d'autant plus prolongé que le réseau est épais : pour $N_z = 40$, le coefficient de diffusion est rapidement nul.

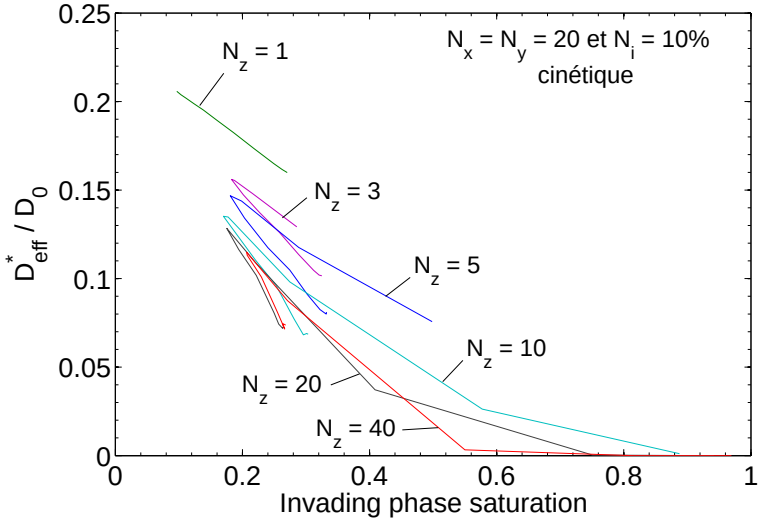


Figure 6.34 : évolutions du coefficient de diffusion moyen en fonction de la saturation en liquide, et ceci pour différentes épaisseurs N_z. Pour un N_z donné, différentes invasions du réseau sont effectuées avec différents f, et pour chaque invasion, les coefficients de diffusion et les saturations en liquide sont relevées.

6.7. Statistique des points de percée : comparaison avec des données expérimentales

L'algorithme séquentiel a été utilisé pour des tailles de réseaux représentatives d'une cellule unité de GDL et de MPL (voir Annexe A pour la définition de la cellule unité) afin de comparer les résultats obtenus avec des données de la littérature. Ceci a fait l'objet de l'article présenté en Annexe A. Le réseau de pores est hydrophobe (ceci implique l'équivalence des algorithmes cinétique et séquentiel) et le piégeage n'est pas pris en compte.

L'article se concentre particulièrement sur les statistiques du nombre moyen de points de percée. Plusieurs travaux expérimentaux se sont penchés sur l'observation des gouttelettes sur la surface de sortie de la GDL [12] [45] [46].

Pour des épaisseurs de GDL comparables à celles utilisées dans ces travaux, on trouve à partir de nos simulations un nombre de points de percée en accord avec le nombre de gouttelettes observées à l'interface GDL/canal [46].

6.8. Conclusions

Quand on considère les phénomènes de transport dans les milieux poreux, on peut s'interroger sur la définition d'un système mince. Par exemple, les systèmes minces constituent-ils une classe à part dans le domaine des milieux poreux ?

La réponse dépend grandement a priori du phénomène de transport considéré et bien sur des propriétés structurales. A titre d'exemple, nous avons considéré le cas de l'invasion liquide quasi-statique dans une couche poreuse hydrophobe « homogène », avec de multiples points d'injection indépendants.

Nous avons étudié la statistique du nombre moyen de points de percée et montré que les résultats étaient différents entre systèmes minces et systèmes épais. Par exemple, ce nombre varie en $N_z{}^{d-1}$ (avec d la dimension de l'espace et N_z l'épaisseur du système mesuré en pas de réseau), pour des systèmes suffisamment épais. L'évolution est différente lorsque le système est mince : le nombre moyen de points de percée varie plus lentement que $N_z{}^{d-1}$. Une épaisseur « critique », qui vaut environ $N_z = 15$ dans notre étude, est identifiée et sépare les systèmes minces et les systèmes épais.

D'autres propriétés, telles que les distributions du nombre moyen de points de percée, la saturation globale, la probabilité d'accès au gaz percolant, ou bien le coefficients de diffusion moyen ont été analysées et montrent également un comportement différent suivant que le système est mince ou épais. Ainsi le coefficient de diffusion apparent d'une couche mince est fonction non seulement de la saturation mais également de l'épaisseur de la couche, alors qu'il ne dépend que de la saturation pour un système plus épais.

Cette étude révèle ainsi que pour le type d'invasion considéré ici, les milieux poreux minces forment une classe à part, car leurs propriétés sont nettement différentes de celles des milieux plus épais.

Plusieurs arguments ont été avancés en faveur d'une faible probabilité des phénomènes de piégeage dans une GDL (notamment la petitesse des fibres (par rapport au

pores) et la porosité élevée). On conclut donc qu'une invasion sans piégeage ou une invasion avec piégeage partiel sont les modèles les plus pertinents pour simuler l'invasion d'eau quasi-statique dans une GDL. On peut noter de plus que les simulations ont montré que le piégeage partiel n'influait que très peu sur les distributions de phase, du moins en trois dimensions.

L'étude des réseaux de mouillabilité mixte amène un degré de complexité en plus avec l'ajout d'une fraction de structures hydrophiles. Il a été montré que l'augmentation de cette fraction jusqu'à 60% n'influait que très peu sur l'accès au gaz, et donc sur le coefficient de diffusion, et qu'au contraire, elle améliorait légèrement ces propriétés car plus la fraction est importante, plus la possibilité d'avoir un chemin hydrophile est grande. Au-delà de 60%, l'accès au gaz est restreint par des amas liquides de plus en plus compacts et de grande taille.

Ici encore, nos résultats suggèrent qu'il est préférable de caractériser globalement le comportement de la GDL sur toute son épaisseur. Ceci est d'autant plus vrai que les modèles diphasiques continus ont peu de chance de conduire à des approximations raisonnables des champs de saturation, étant donné les régimes considérés et l'effet de la condition discrète d'injection.

7. Conclusions et perspectives

La gestion de l'eau reste un point clé pour le développement des PEMFC, et une meilleure maîtrise des transferts des fluides permet d'améliorer les performances de la pile. Les couches de diffusion sont au cœur de cette problématique. Elles doivent favoriser l'évacuation de l'eau par leur haute porosité et leur traitement hydrophobe, afin de permettre aux gaz d'accéder aux sites de réactions dans la couche active.

On s'est intéressé dans cette thèse aux transports d'eau en phase liquide et aux transports de la phase gazeuse (O_2, N_2, H_2).

Des images numériques de la GDL réelle obtenues par tomographie X ont été analysées afin d'étudier des propriétés telles que la porosité, la perméabilité, ou le tenseur de diffusion, ainsi que les variations de ces propriétés dues à la présence de PTFE et à la compression.

Il apparaît que les zones de la GDL sans PTFE présentent une perméabilité et des coefficients de diffusion plus élevés (car la porosité y est importante). Les zones contenant du PTFE ont des coefficients beaucoup plus faibles : la porosité n'y est que légèrement inférieure, mais le PTFE qui se répand en films sur les fibres constitue un barrage pour les écoulements.

Les valeurs expérimentales issues de la littérature sont obtenues sur des GDL qui sont comprimées, il était donc logique de traiter également les effets de la compression sur la GDL.

Les résultats de cette thèse s'accordent convenablement aux travaux utilisant des GDL semblables à la nôtre, que ce soit pour les zones fortement poreuses ou pour les zones recouvertes de PTFE. Les effets de la compression sont difficiles à comparer avec la littérature : d'une part il est difficile d'y connaître les taux de compression, d'autre part peu de travaux ont abordé une étude numérique de compression de GDL réelle.

Il est à rappeler sur ce point que la plaque bipolaire qui appuie sur la GDL est constituée alternativement de dents et de canaux, induisant ainsi des efforts de compression discontinus. L'alternance de zones de forte compression et de zones moins compressées laisse supposer que les fluides s'écoulent d'autant mieux que la porosité est grande, et moins facilement dans les zones où les pores sont écrasés. Ainsi, de l'eau liquide pourrait s'accumuler sous les dents de la plaque bipolaire.

Il n'est pas forcément aisé d'inclure dans l'algorithme de compression utilisé dans ce travail ces discontinuités. Il faudrait imaginer des cassures de fibres, telles que l'on peut les observer sur des GDL après compression.

Une autre idée serait de créer de fines couches entourant les fibres numériques afin d'imiter le recouvrement en PTFE. Il serait alors possible d'analyser l'influence du volume de ces couches sur les propriétés fluidiques de la GDL.

Les écoulements diphasiques ont été étudiés en supposant que l'eau entrait dans la GDL directement en phase liquide via des points d'injection multiples indépendants et en négligeant les phénomènes de changements de phase. La modélisation a été développée en s'appuyant sur le concept de réseaux de pores. Nous avons considéré des réseaux réguliers

(appelés aussi structurés) de pores connectés entre eux par des liens. Les transports de fluides sont simulés par des algorithmes d'invasion quasi-statique.

Cette approche est plus pertinente que l'approche continue classique en raison de l'absence de séparation d'échelle liée à la minceur de la GDL (typiquement épaisse d'une dizaine de tailles de pore seulement) et à la nature des écoulements diphasiques attendus dans les piles (dominés par la capillarité).

Deux types d'invasion ont été décrits et comparés : séquentiel, les points d'injection sont activés les uns après les autres, et cinétique, l'injection est simultanée dans tous les points. L'algorithme séquentiel est suffisant pour étudier la distribution des phases dans un réseau hydrophobe en absence de piégeage. Pour les cas plus compliqués, il faut préférer l'algorithme cinétique.

Un code de calcul de l'invasion d'eau a été ainsi développé durant cette thèse et adapté pour obtenir des résultats moyennés sur un grand nombre de réalisations. J'ai également développé un moyen de visualiser le réseau et le cheminement de l'eau liquide. Cette visualisation graphique est essentielle pour percevoir les erreurs de programmation. Il est à noter qu'un grand nombre de réalisations est nécessaire pour obtenir des moyennes d'ensemble statistiquement représentatives. Les temps de calculs doivent donc être réduits au maximum. Considérons les calculs sur un seul processeur Intel Core Inset 2.6 GHz. Il faut environ 1 seconde pour envahir un réseau de taille 40*40*20 avec un algorithme séquentiel et tous les points d'entrée actifs, 5 fois plus de temps avec un algorithme cinétique. Il faut ajouter 2 secondes supplémentaires si l'on considère le piégeage, et 1 seconde si l'on veut calculer le coefficient de diffusion à la fin de l'invasion.

Les temps de calculs suivent une loi en n^2, avec n l'épaisseur du réseau. Plus le système est épais, plus les amas liquides sont volumineux, et plus les interfaces des amas sont étendues. L'invasion est d'autant plus longue que les interfaces sont grandes, car à chaque étape, il faut rechercher dans l'interface les structures susceptibles d'être envahies.

Afin de valider l'algorithme d'invasion, un système comparable à un réseau de pores 2D en PDMS a été fabriqué. Deux essais ont été effectués à partir de points d'injection différents, avec des débits très faibles pour se rapprocher de déplacements quasi-statiques. Malgré des petites disparités avec le schéma théorique, ces expériences prouvent le bien-fondé de l'algorithme d'invasion, validant notamment ainsi la théorie de la percolation d'invasion avec injection multiple dans les réseaux de pores hydrophobes.

La technique de lithographie sur silicium permettrait de travailler sur des canaux plus fins (de l'ordre de quelques dizaines de micromètres), et surtout permettrait d'obtenir des surfaces moins rugueuses que celles obtenues par fraisage. La rugosité perturbe légèrement les schémas d'invasion par des blocages non désirés de ménisques dans des anfractuosités. Une augmentation de la pression capillaire est alors nécessaire pour décoincer les ménisques.

Dans le même esprit, il serait également intéressant de travailler sur des réseaux de mouillabilité mixte. Des zones hydrophobes du réseau pourraient être traités afin de les rendre hydrophiles. La répartition des zones hydrophiles serait régulière ou bien aléatoire. Ceci permettrait, outre l'intérêt intrinsèque de telles expériences, d'apporter des éléments de comparaison pour les algorithmes d'invasion dans de ce type de réseau (mouillabilité mixte).

La présence de zones hydrophiles dans les GDL nuit en effet au bon fonctionnement de la pile car cela favorise la formation de conglomérats d'eau qui bouchent les pores.

L'étude de l'influence du pourcentage de zones hydrophiles dans le réseau a montré qu'il existait deux régimes distincts. L'un pour une fraction hydrophile inférieure à une fraction seuil et l'autre pour une fraction hydrophile supérieure. Pour le première, l'accès du gaz à la surface d'entrée reste libre, et devient même meilleur lorsque la fraction d'éléments hydrophiles s'approche de la valeur seuil. Cette amélioration s'explique par l'existence de chemins hydrophiles qui permettent aux amas liquides d'éviter les zones hydrophobes. Pour le second régime, la fraction hydrophile est trop élevée pour laisser un passage aux gaz, et le coefficient de diffusion chute.

Finalement, cette étude statistique a révélé l'importance de la mouillabilité des fibres de GDL. Le PTFE et son caractère hydrophobe jouent un rôle essentiel dans l'évacuation de l'eau, d'abord en réduisant l'espace des pores, ensuite en abaissant le nombre de coalescences. Les zones hydrophiles, si elles sont peu nombreuses, ne perturbent pas les schémas de distribution de l'eau. Elles ont même tendance à mieux répartir les amas liquides et à libérer ainsi de l'espace pour le gaz.

La conception des GDL tirerait donc un avantage à ce que le PTFE soit convenablement réparti. De plus, même si cette idée semble difficile à mettre en oeuvre, la mise en place contrôlée des chemins hydrophiles serait un plus pour améliorer l'évacuation de l'eau.

Enfin, lors du vieillissement de la GDL, on s'attend à ce que de nombreuses sollicitations arrachent le PTFE des fibres, accentuant ainsi la fraction hydrophile. Si les zones hydrophiles prédominent, la pile risque de se noyer bien plus facilement. Ceci peut expliquer en partie la dégradation des performances des piles au cours du temps.

D'un point de vue plus général, l'étude statistique du nombre moyen de points de percée, de saturation, de la probabilité que la phase gazeuse, du coefficient de diffusion a montré que les tendances étaient distinctes entre systèmes minces et systèmes épais.

Ainsi, cette étude révèle que pour le type d'invasion considéré ici, les milieux poreux minces, tels que les GDL forment une classe à part, car leurs propriétés sont nettement différentes de celles des milieux épais.

Il a été notamment montré qu'en 3D les propriétés de diffusion du réseau dépendaient grandement du nombre de points d'injection. Plus ce nombre augmente, plus les pores situés à l'entrée se bouchent, provoquant un rétrécissement de l'accès au gaz percolant. Le noyage de la pile peut s'expliquer par une accumulation excessive d'eau en entrée de GDL, par un surplus d'eau dans les premières rangées de pores. Une visualisation in-situ d'une pile en cours de noyage serait de ce point de vue riche d'enseignements. Nos résultats en terme de statistique de point de percée sont cependant cohérents avec les observations expérimentales disponibles.

Plusieurs améliorations dans la modélisation des réseaux de pores peuvent être développées.

Par exemple, il serait utile de prendre en compte l'anisotropie de la structure liée à la disposition en couches des fibres dans les GDL. Les visualisations montrent que les pores sont écrasés entre les couches, et que les fibres ont une direction privilégiée. Une solution serait par exemple d'élargir les liens dans cette direction. Le réseau numérique pourrait également être compressé en diminuant les diamètres des liens situés dans le plan de l'écrasement.

Seule l'injection d'eau liquide en entrée de réseau a été considérée ici. La condensation de la vapeur d'eau (plus probable à l'anode qu'à la cathode) a été négligée, mais il serait aisé

d'introduire dans notre algorithme des points d'injection au sein du réseau. Les effets visqueux, également négligés ici, pourraient jouer un rôle dans la formation des gouttelettes. Ce point reste à éclaircir.

Une amélioration plus générale serait la considération de réseaux irréguliers (réseaux non structurés), où chaque pore est connecté à un nombre variable de liens, construits à partir des images numériques issues de la tomographie X. Même si la construction du squelette est plus difficile dans les espaces très ouverts (en effet, les liens y sont trop larges pour être facilement identifiés), le CEA (A. Vabre) a extrait le squelette de pores et de liens à partir de l'image issue de la tomographie considérée dans la première partie de cette thèse. Le réseau ainsi obtenu (voir figure 7.1) peut être traité comme un réseau de pores non structuré, et les règles d'invasion y seraient globalement inchangées. Ceci permettrait d'établir un lien entre les résultats du 3 et la technique de réseaux de pores.

Je n'ai pas eu le temps d'utiliser ce réseau, mais cette voie semble la plus prometteuse, car la plus susceptible de représenter fidèlement les phénomènes physiques.

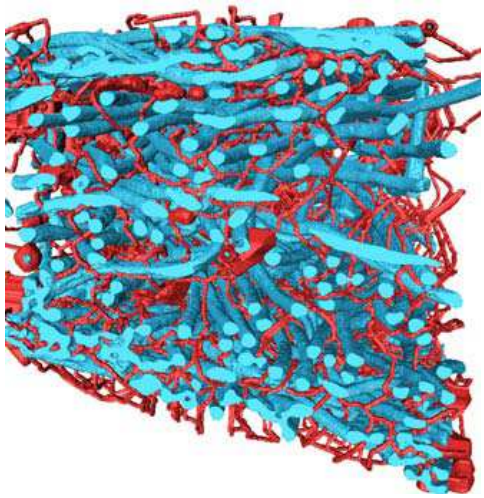


Figure 7.1: extraction du squelette des pores et des liens dans l'espace poreux de la GDL à partir d'une visualisation issue de la tomographie (A. Vabre CEA).

Références

[1] U. Pasaogullari et C. Y. Wang, “Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 151, n°. 3, p. A399, 2004.

[2] J. T. Gostick, M. A. Ioannidis, M. W. Fowler, et M. D. Pritzker, “Pore network modeling of fibrous gas diffusion layers for polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 173, n°. 1, p. 277-290, Nov. 2007.

[3] J. Gostick, M. Fowler, M. Ioannidis, M. Pritzker, Y. Volfkovich, et A. Sakars, “Capillary pressure and hydrophilic porosity in gas diffusion layers for polymer electrolyte fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 156, n°. 2, p. 375-387, 2006.

[4] “Rapport final de synthèse du projet PAN'H 2006 CHAMEAU,” 2010.

[5] J. Ge, A. Higier, et H. Liu, “Effect of gas diffusion layer compression on PEM fuel cell performance,” *Journal of Power Sources*, vol. 159, n°. 2, p. 922-927, Sep. 2006.

[6] Z. Su, C. Liu, H. Chang, C. Li, K. Huang, et P. Sui, “A numerical investigation of the effects of compression force on PEM fuel cell performance,” *Journal of Power Sources*, vol. 183, n°. 1, p. 182-192, Aoû. 2008.

[7] S. Y. Lee, K. Lee, et S. Um, “The structural variation of the gas diffusion layer and a performance evaluation of polymer electrolyte fuel cells as a function of clamping pressure,” *Journal of Mechanical Science and Technology*, vol. 22, n°. 3, p. 565-574, 2008.

[8] J. Lin, W. Chen, Y. Su, et T. Ko, “Effect of gas diffusion layer compression on the performance in a proton exchange membrane fuel cell,” *Fuel*, vol. 87, n°. 12, p. 2420-2424, Sep. 2008.

[9] H. Lee, J. Park, D. Kim, et T. Lee, “A study on the characteristics of the diffusion layer thickness and porosity of the PEMFC,” *Journal of Power Sources*, vol. 131, n°. 1, p. 200-206, Mai. 2004.

[10] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, et N. Mayer, “Two-phase flow and evaporation in model fibrous media: Application to the gas diffusion layer of PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 178, n°. 1, p. 258-268, Mar. 2008.

[11] S. Park, J. Lee, et B. N. Popov, “Effect of PTFE content in microporous layer on water management in PEM fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 177, n°. 2, p. 457-463, Mar. 2008.

[12] K. Tüber, “Visualization of water buildup in the cathode of a transparent PEM fuel cell,” *Journal of Power Sources*, vol. 124, n°. 2, p. 403-414, 2003.

[13] P. Cheung, J. D. Fairweather, et D. T. Schwartz, “Characterization of internal wetting in polymer electrolyte membrane gas diffusion layers,” *Journal of Power Sources*, vol. 187, n°. 2, p. 487-492, Fév. 2009.

[14] J. D. Fairweather, P. Cheung, et D. T. Schwartz, “The effects of wetproofing on the capillary properties of proton exchange membrane fuel cell gas diffusion layers,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, n°. 3, p. 787-793, 2010.

[15] M. Rebai et M. Prat, “Scale effect and two-phase flow in a thin hydrophobic porous layer. Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 192, n°. 2, p. 534-543, 2009.

[16] V. P. Schulz, J. Becker, A. Wiegmann, P. P. Mukherjee, et C. Wang, “Modeling of Two-Phase Behavior in the Gas Diffusion Medium of PEFCs via Full Morphology Approach,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 154, n°. 4, p. B419, 2007.

[17] G. Inoue, T. Yoshimoto, Y. Matsukuma, et M. Minemoto, “Development of simulated gas diffusion layer of polymer electrolyte fuel cells and evaluation of its structure,”

Journal of Power Sources, vol. 175, n°. 1, p. 145-158, Jan. 2008.
[18] P. P. Mukherjee, Q. Kang, et C. Wang, “Pore-scale modeling of two-phase transport in polymer electrolyte fuel cells—progress and perspective,” *Energy & Environmental Science*, 2010.
[19] K. Lee, J. H. Nam, et C. Kim, “Pore-network analysis of two-phase water transport in gas diffusion layers of polymer electrolyte membrane fuel cells,” *Electrochimica Acta*, vol. 54, n°. 4, p. 1166-1176, Jan. 2009.
[20] R. Lenormand, E. Touboul, et C. Zarcone, “Numerical Models and Experiments on Immiscible Displacements in Porous Media,” *journal of fluid mechanics*, vol. 189, n°. 1, p. 165-187, 1988.
[21] R. P. Ewing et B. Berkowitz, “Stochastic pore-scale growth models of DNAPL migration in porous media,” *Advances in Water Resources*, vol. 24, n°. 3, p. 309-323, Fév. 2001.
[22] D. Wilkinson et J. Willemsen, “Invasion percolation - a new form of percolation theory,” *Journal of Physics A*, vol. 16, p. 3365-3376, 1983.
[23] J. H. Nam et M. Kaviany, “Effective diffusivity and water-saturation distribution in single- and two-layer PEMFC diffusion medium,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 46, n°. 24, p. 4595-4611, Nov. 2003.
[24] M. Decain, “Contribution à l'étude des relations microstructures-propriétés thermiques et d'écoulement pour les matériaux fibreux cellulosiques,” Institut Polytechnique de Grenoble, 2009.
[25] S. Degallaix, *Caractérisation expérimentale des matériaux: Propriétés physiques, thermiques et mécaniques*. PPUR presses polytechniques, 2007.
[26] G. Matheron, *Eléments pour une théorie des milieux poreux*, Masson et Cie. Paris: , 1967.
[27] G. Dagan, “The generalization of Darcy's Law for nonuniform flows,” *Water Resources Research*, vol. 15, n°. 1, p. PP. 1-7.
[28] E. Sanchez-Palencia, *Nonhomogenous Media and Vibration Theory*, Springer. Berlin: , 1980.
[29] S. Torquato et J. Rubinstein, “Diffusion-controlled reactions. II. Further bounds on the rate constant,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, n°. 3, p. 1644, 1989.
[30] T. B. Anderson et R. Jackson, “Fluid Mechanical Description of Fluidized Beds. Equations of Motion,” *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals*, vol. 6, n°. 4, p. 527-539, Nov. 1967.
[31] S. Whitaker, *The method of volume averaging*, Kluwer Academic Publishers. Dordrecht, The Netherlands: , 1999.
[32] J. Feser, A. Prasad, et S. Advani, “Experimental characterization of in-plane permeability of gas diffusion layers,” *Journal of Power Sources*, vol. 162, n°. 2, p. 1226-1231, Nov. 2006.
[33] N. Zamel et al., “Experimental measurements of effective diffusion coefficient of oxygen-nitrogen mixture in PEM fuel cell diffusion media,” *Chemical Engineering Science*, vol. 65, n°. 2, p. 931-937, Jan. 2010.
[34] A. Bazylak, D. Sinton, Z. Liu, et N. Djilali, “Effect of compression on liquid water transport and microstructure of PEMFC gas diffusion layers,” *Journal of Power Sources*, vol. 163, n°. 2, p. 784-792, Jan. 2007.
[35] É. Guyon, J. Hulin, et L. Petit, *Hydrodynamique physique*. L'Editeur : EDP Sciences, 2001.
[36] L. Ceballos et M. Prat, “Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 195, n°. 3, p. 825-828, Fév. 2010.

[37] M. J. Blunt et H. Scher, “Pore-level modeling of wetting,” *Physical Review E*, vol. 52, n°. 6, p. 6387, Déc. 1995.
[38] P. K. Sinha et C. Wang, “Liquid water transport in a mixed-wet gas diffusion layer of a polymer electrolyte fuel cell,” *Chemical Engineering Science*, vol. 63, n°. 4, p. 1081-1091, Fév. 2008.
[39] “Gmm++ HomePage — GetFEM++.” [Online]. Available: http://download.gna.org/getfem/html/homepage/gmm.html.
[40] M. Anduze, “Etude expérimentale et numérique de microécoulements liquides dans les microsystèmes fluidiques,” Thèse, INSA, 2000.
[41] O. Chapuis, “Influence des conditions de mouillage sur les déplacements quasi-statiques eau-air et l'évaporation en milieux poreux modèles. Application à la gestion de l'eau dans les piles à combustibles de type PEMFC,” Thèse, 2006.
[42] “GALAAD / Integrated CAD-CAM-CNC software for Windows.” [Online]. Available: http://www.galaad.net/home-fra.html.
[43] “Lithographie à faisceau d'électrons - Wikipédia.” [Online]. Available: http://fr.wikipedia.org/wiki/Lithographie_%C3%A0_faisceau_d%27%C3%A9lectrons.
[44] M. Eikerling, A. Kornyshev, et A. Kucernak, “Water in polymer electrolyte fuel cells : Friend or foe?,” *Physics Today*, vol. 59, p. 38-44, 2006.
[45] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, et C. Y. Wang, “Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC,” *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 7, n°. 11, p. A408-A411, Nov. 2004.
[46] F. Y. Zhang, X. G. Yang, et C. Y. Wang, “Liquid Water Removal from a Polymer Electrolyte Fuel Cell,” *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 153, n°. 2, p. A225-A232, Fév. 2006.
[47] J. H. Nam, K. Lee, G. Hwang, C. Kim, et M. Kaviany, “Microporous layer for water morphology control in PEMFC,” *International Journal of Heat and Mass Transfer*, vol. 52, n°. 11, p. 2779-2791, Mai. 2009.
[48] S. P. Kuttanikkad, M. Prat, et J. Pauchet, “Pore-network simulations of two-phase flow in a thin porous layer of mixed wettability: Application to water transport in gas diffusion layers of proton exchange membrane fuel cells,” *Journal of Power Sources*, vol. 196, n°. 3, p. 1145-1155, Fév. 2011.

Annexe

Journal of Power Sources
Volume 195, Issue 3, 1 February 2010, Pages 825-828

Invasion percolation with inlet multiple injections and the water management problem in Proton Exchange Membrane Fuel Cells

Loic Ceballos, Marc Prat
Université de Toulouse ; INPT, UPS ; IMFT
Avenue Camille Soula 31400, Toulouse, France
CNRS, IMFT 31400, Toulouse, France

Abstract

Liquid water transport in the diffusion porous layers of Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) is analyzed as a process of quasi-static invasion from multiple interfacial injection sources. From pore network simulations based on a new version of the invasion percolation algorithm it is shown that a porous layer acts as a two phase filter: the number of breakthrough points is significantly lower that the number of injection points owing to the merging of liquid paths within the porous layer. The number of breakthrough points at the gas diffusion layer / gas channel interface obtained with this model is consistent with the available experimental observations.

Keywords: Polymer electrolyte fuel cells; Micro-porous layer, Gas diffusion layer; Two-phase flow; Pore network model, Invasion percolation

1. Introduction

Polymer electrolyte membrane fuel cells (PEMFC) are regarded as one of the most promising devices to solve the energy and environmental pollution issues [1]. As discussed in many works, e.g. [1-2] and references therein, water is essential for the operation of PEMFC and the so-called water management problem is one of the key –issue for the operation of PEMFC. The water management problem refers to the fact that the membrane should be sufficiently hydrated whereas excessive condensed water should be avoided in other parts of the device, such as the catalyst layer (CL) or the gas diffusion layer (GDL), so as to maintain a good access of reactant gas to reaction sites. A popular approach to this problem is to rely on numerical simulations so as to predict and to analyse the effects of various parameters on pore blockage by the water. Most of these studies are based on the traditional continuum

models describing two-phase flow in porous media. However, there are evidences that this type of model can be seriously in error, notably owing to the thin nature of the porous layers (lack of length scale separation) or because the water flow regime is dominated by capillary effects, a regime which cannot be described using continuum models, see [3] and references therein for more details. As considered in several previous works [3-6], an alternative for a better understanding of water invasion in PEMFC porous layers is to rely on pore network models and associated theories. Since water invasion is dominated by capillary effects and the porous layers are generally assumed as hydrophobic (this aspect is commented at the end of the paper) water invasion in the GDL has been simulated using the invasion percolation (IP) algorithm [7] since it is well established that the capillarity dominated displacement of a wetting fluid (the gas phase in the PEMFC problem) by a non-wetting one (water in the PEFMC problem) can be adequately simulated with the IP algorithm. However, as pointed out in [2] and [3], there is a fundamental difference between the PEMFC problem and the traditional situations involving a drainage (drainage refers to the process of displacing a wetting fluid by a non-wetting one) process at very low capillary numbers in porous media (the capillary number characterizes the competition between capillary and viscous forces, the later can be neglected for a sufficiently small capillary number). In the traditional use of the IP algorithm, all pores at the porous medium inlet are supposed to be connected to a reservoir and the invasion is simulated increasing steps by steps very gently the pressure of the non-wetting fluid in the reservoir. In the PEMFC problem, water entering a porous layer, for example the GDL, comes from an adjacent porous layer, the micro-porous layer (MPL) or the CL, and not from a reservoir at uniform pressure. Hence the injection conditions in the PEMFC problem are markedly different from the traditional injection condition. It is therefore surmised that this has a great impact on the phase distribution and therefore the pore blockage by the water [2-3]. A well-known fact in favour of this fundamental difference is that emergence of several liquid water droplets is generally observed at the GDL/gas channel interface [8-10]. This cannot be predicted when the IP algorithm is used with the traditional "connected reservoir" boundary condition since only one breakthrough droplet is predicted in this case. If condensation effects and viscous effects can be neglected, one obvious possibility for predicting multiple breakthrough points with the IP algorithm is to consider that water enters into a porous layer through multiple independent inlet injection points [2], [11]. One argument in favour of this scenario is that the MPL pores are approximately about 100 times smaller than those in the GDL and that the size of pores between the agglomerates in the CL is in turn at least 10 times smaller than the average pore size in the MPL. Because of this hierarchy in pore sizes liquid water produced in the CL can enter the MPL from many pores. This leads to the possibility of formation of several liquid paths into the MPL. If there is no complete merging of those liquid paths inside the MPL, this leads in turn to the possibility of several injection points into the GDL and eventually, if again there is no complete merging of liquid paths within the GDL, to the possible emergence of several droplets at the GDL/ gas channel interface. In this article, we explore the relevance of this scenario from IP simulations with a new inlet boundary condition considering that liquid water can enter each porous layer from multiple injection points.

2. IP algorithm with multiple inlet injections

As in a previous work [3], we consider that the size of a unit cell of the system is fixed by the mean distance L between two channels in the bipolar plate (assuming for simplicity a system of parallel channels) with L ≈ 2mm. This leads to study the liquid invasion in porous systems of size $L \times L \times \ell$ where ℓ is the porous layer thickness. As discussed in [3], a representative mean distance a between two pores in the GDL can be estimated as a ≈ 50μm

whereas ℓ is typically in the range [170 – 400] μm. If for simplicity we do not take into account the GDL microstructure anisotropy (this aspect will be considered in a future work), this leads to the consideration of 40 × 40 × N pore networks with N varying in the range [4, 40] (with a lattice spacing a of 50 μm, N = 4 corresponds for example to a GDL thickness of 200 μm). The MPL is made of particles and has pore sizes of the order of 0.5 μm whereas its thickness is typically in the range 10 – 20 μm. As a reasonable guess of mean distance between two pores in MPL, we take 2 μm. This leads to 1000 × 1000 × M pore networks with M varying in the range [5, 10] (with a lattice spacing of 2 μm, M = 5 corresponds for example to a MPL thickness of 10 μm). As in [3], the simulations are performed over simple cubic networks of pores connected by throats, with the throat and pore sizes randomly distributed over the network as explained in [3].

Since water is produced in the agglomerates of the CL, i.e. potentially everywhere in the CL, and since the size of secondary pores in the CL (the secondary pores are the pores between the agglomerates) is about 10 times smaller than the pore size in the MPL, we assume here for simplicity that water enters the MPL in liquid form at the CL/MPL interface through all pores of MPL located at the CL/MPL interface. Hence we assume that the number n_{mi} of pores at the CL/MPL interface where liquid water penetrates into the MPL is n_{mi} = 1000 × 1000. In fact we expect that n_{mi} varies with the current density but this would be explored in a future work. To determine the number of breakthrough points n_{mb} at the MPL outlet (MPL/GDL interface), we use the following IP algorithm. We determine the flow path using the standard IP algorithm without trapping [7] starting with only one injection point (the first pore in the first pores row at the MPL inlet). Then we repeat the simulation starting from the second pore in the first row. We stops this second simulation either when the flow path generated from this second injection point merges into the flow path associated with the first inlet injection pore or at breakthrough, i.e. when the liquid injected from the second inlet pore reaches the MPL/GDL interface through a path independent from the path connected to the first injection point. Then we repeat this procedure starting successively from all the other pores at the CL/MPL interface. Spatial periodicity boundary conditions are imposed on the lateral sides of network.

3. Results

So as to take into account the statistical fluctuations inherent to a IP process on a finite size structure, the simulations are performed over 200 realizations, unless otherwise mentioned, of the cubic lattice for each size M considered. The results are analyzed in terms of the "penetration" f (by analogy with particles filtration problems), which is defined as f = $\frac{n_{mb}}{n_{mi}}$. Thus f represents the fraction of pores at the porous medium outlet where a breakthrough occurs, or alternatively the probability that a pore at the porous medium outlet is a breakthrough pore. The evolution of $\langle f \rangle$, where $\langle f \rangle$ is the penetration averaged over the number of realizations considered, is shown in Fig. 1 as a function of M. As can be seen from Fig. 1, $\langle f \rangle$ drops rapidly with M. The MPL acts in fact as a quite efficient two-phase filter since the fraction $\langle f \rangle$ of breakthrough pores at the MPL outlet is significantly lower than 1, even for M as small as 1 for which $\langle f \rangle \approx 0.3$. As shown in the inset in Fig.1, the variation of $\langle f \rangle$ with M is consistent with a power law of the form $\langle f \rangle = p\left(\frac{\ell}{a}\right)^{-1.87}$ with p ≈ 0.882, except

for M = $\frac{\ell}{a}$ < 6. It is expected that this scaling holds only over a limited range of M for M > 6 since the number of breakthrough pore n_{mb} cannot be lower that 1. This is illustrated further below when the GDL smaller network is considered. This indicates that the merging of liquid flow paths eventually leads to leave many pores free of water and therefore accessible to gas even for the extreme case considered here where all pores at the inlet are injection points. Owing to the randomness in the throats size, the number of breakthrough pores n_{mb}, and therefore the penetration f , are random variables. As will be illustrated below, the probability density function (p.d.f.) of the number of breakthrough points is Gaussian. The values of $\langle n_{mb} \rangle$ and of the standard deviation σ_n of n_{mb} obtained from our simulation are summarized in Table 1.

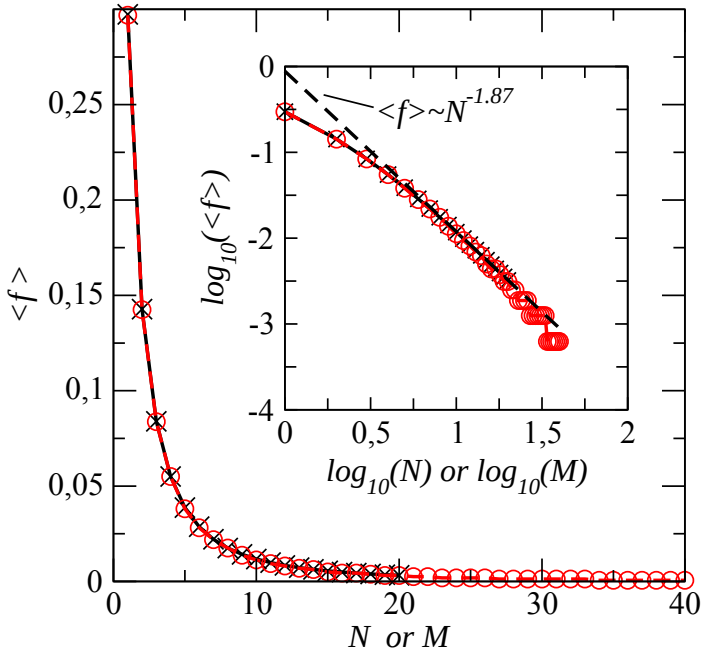


Figure 1. Evolution of average penetration $\langle f \rangle$ as a function of layer thickness M (MPL) or N (GDL) measured in lattice spacing unit. The results for the MPL 1000×1000 ×M networks (black crosses) and for the GDL 40×40 ×N networks (red circles) collapse in a single curve except for the larger values of N for which there are less than 10 breakthrough points. The inset shows a log-log plot of the same data together with a best linear fit showing that $\langle f \rangle \sim N^{-1.87}$ for N or M ≥ 6.

M	$\langle n_{mb} \rangle$	σn
1	297320.0	443.0
2	142789.0	290.5
3	83945.8	200.2
4	55020.0	166.5
5	38744.2	127.8
6	28705.4	108.8
7	22096.5	110.7
8	17504.8	87.4
9	14200.7	87.2
10	11741.1	72.91
11	9877.0	63.25
12	8404.0	56.97
13	7249.18	57.7186
14	6307.5	50.0264
15	5542.54	49.1651
16	4907.28	52.6406
17	4380.52	41.3396
18	3927.34	42.3106
19	3538.76	38.949
20	3211.23	35.2427

Table 1 Evolution of average number of breakthrough points $\langle n_{mb} \rangle$ at MPL outlet and standard deviation of n_{mb} as a function of MPL thickness (measured in lattice spacing)

To determine the number of breakthrough points n_{gb} at the GDL outlet, we use the same IP algorithm as before. A possible essential difference is that not all pores at the GDL inlet (MPL/ GDL interface) are necessarily injection points since water exits the MPL through a limited number of breakthrough points, see Table 1. As noted before, the mean distance between two pores is of the order of 2 μm in the MPL and 50 μm in the GDL. The simulations show that the breakthrough points are randomly distributed over the MPL outlet surface. Hence when the number of breakthrough points n_{mb} at the MPL outlet is lower than $40 \times 40 = 1600$, a reasonable assumption is that there is n_{mb} injection pores into the GDL since it is likely that each breakthrough points from the MPL is connected to a different pore of the GDL at the MPL/GDL interface, that is $n_{gi} = n_{mb}$. When n_{mb} is greater than 1600, then several MPL breakthrough pores can be connected to the same interfacial pore of the GDL and therefore $n_{gi} = 1600$ since n_{gi} cannot be greater than 1600. The values reported in Table 1 show that n_{mb} is greater than 1600 for the range of MPL thickness considered and when all MPL inlet pores are injection pores. We therefore explore first the case $n_{gi} = 1600$.

The evolution of average penetration $\langle f \rangle$ for the GDL network is shown in Fig. 1 (red line with circles) while the inset in Fig. 1 shows the same data in log-log coordinates. As can be seen there is a perfect collapse of the data obtained from the MPL $1000 \times 1000 \times M$ network and from the GDL $40 \times 40 \times N$ network except for the larger values of N for which the number of breakthrough points becomes lower than 10, that is too small for observing a quasi-continuous evolution of $\langle f \rangle$ with N . Hence the staircase evolution of $\langle f \rangle$ reflects the fact that there are only a few breakthrough points for the larger N (see Table 2). As mentioned before and shown in the inset in Fig. 2, the p.d.f of the number of breakthrough

pores is Gaussian. Contrary to the evolution of $\langle f \rangle$, which is independent of L/a, there is a significant effect of network size L/a on the standard deviation of f. This is shown in Fig. 2. As can be seen, $\sigma_f / \langle f \rangle$ decreases with network size with $\sigma_f / \langle f \rangle$ in the range [10^{-3},10^{-2}] for L/a=1000 and $\sigma_f / \langle f \rangle$ two orders of magnitude greater for L/a = 40. This aspect will be explored in more detail in a forthcoming work.

N	$\langle n_{gb} \rangle$	σn	Breakthrough number densities (pores per mm^2)
1	475.4	17.43	119
2	228.4	9.91	57
3	134.8	8.158	33
4	88.07	6.447	22
5	61.67	5.604	15
6	45.87	4.645	11
7	35.76	4.026	8
8	28.12	3.417	7
9	22.93	3.333	5
10	18.67	2.98	4
11	15.82	2.794	3
12	13.63	2.521	3
13	11.61	2.441	3
14	10.23	2.086	2
15	8.72	2.018	2
16	7.88	1.961	1.75
17	7.1	1.944	1.75
18	6.415	1.686	1.5
19	5.805	1.666	1.25
20	5.285	1.563	1.25
21	4.725	1.562	1
22	4.075	1.375	1
23	3.84	1.365	0.75
24	3.665	1.274	0.75
25	3.265	1.29	0.75
26	3.08	1.214	0.75
27	2.87	1.124	0.50
28	2.76	1.115	0.50
29	2.665	1.001	0.50
30	2.42	1.115	0.50
31	2.32	0.9042	0.50
32	2.175	0.8913	0.50
33	2	0.8544	0.50
34	1.855	0.7576	0.25
35	1.78	0.7427	0.25
36	1.795	0.7956	0.25
37	1.645	0.7609	0.25
38	1.645	0.7064	0.25
39	1.55	0.6225	0.25
40	1.395	0.5648	0.25

Table 2. Evolution of average number of breakthrough points $\langle n_{gb} \rangle$ at GDL outlet, standard deviation of n_{gb} and breakthrough number density as a function of GDL thickness (measured in lattice spacing)

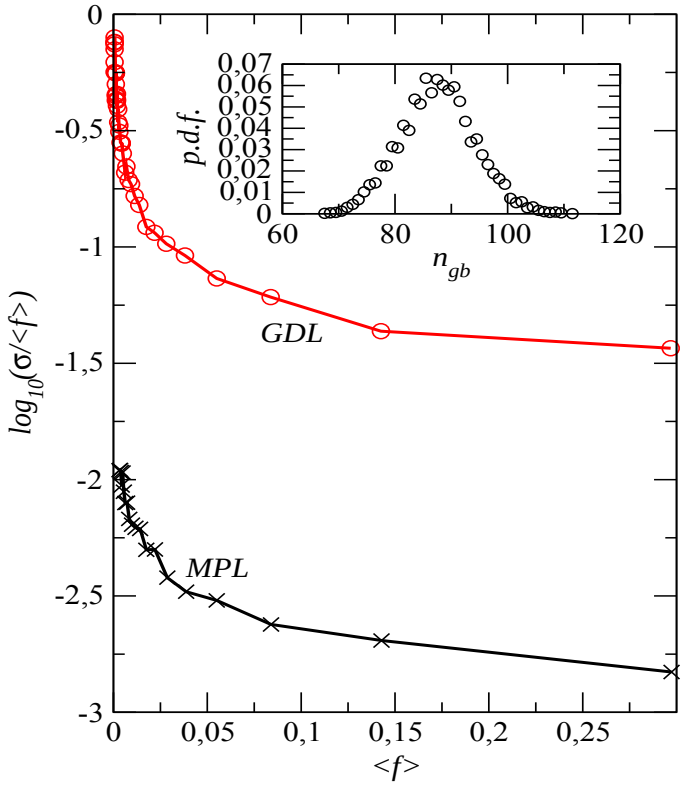


Figure 2 Semi-log plot of standard deviation σ of penetration f as a function of average penetration $\langle f \rangle$ (the red solid line with crosses corresponds to the GDL 40×40 ×N networks whereas the black solid line with circles is for the MPL 1000×1000 ×M networks). The inset shows the p.d.f. (probability density function) of n_{gb} for N = 4 obtained from 5000 realizations of the GDL network.

The breakthrough density d_n (number of breakthroughs per unit area) at the GDL outlet (GDL/ Channel interface) obtained in our simulations is reported in Table 2. As can be seen, $\langle d_n \rangle$ is in the range [4-22] pores per mm^2 for porous layer thicknesses representative of those of GDLs. This is in very good agreement with the observations of droplet formations at the GDL/channel interface reported in [10].

As a final result, Fig. 3 shows the liquid saturation profiles along the GDL thickness for N = 10. These profiles are obtained by determining the saturation in successive slices of the network along the GDL thickness. As stated before, it can be surmised that the number of injection points varies with the current density. So as to have a first insight into the impact of the number of injection points, the profiles corresponding to various average numbers of injection points are shown in Fig. 3. Interestingly, the profile shape changes from concave to convex as the number of injection points decreases. As discussed for example in [3] and [11], the shape of the saturation profile is an important indication as regards the analysis of two-phase flow in GDL. Hence our results can explain why profiles deduced from in situ experiments [13-14] are not concave. Also, it can be seen from Fig. 3 that the saturations along the GDL thickness are here significantly greater than when the traditional "connected reservoir" boundary condition is used (see for example Fig.14 in [3]), especially in the second half of profiles. Hence the traditional use of the IP model with the "connected reservoir" boundary condition leads to seriously underestimate the pore blockage by the water. The inlet independent injection points boundary condition appears as much more appropriate for analyzing two-phase flows in a GDL as well as in the MPL.

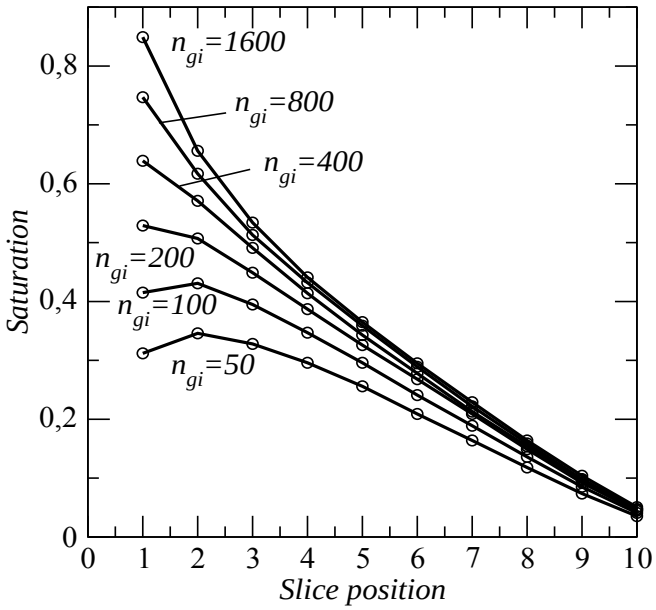


Figure 3. Water saturation profiles along the GDL for N=10 for various average number of inlet injection points n_{gi} (1600, 800, 400, 200, 100, 50) randomly distributed over the GDL inlet face. Each profile is an average over 200 realizations of the GDL network. The saturation fluctuations are small, so that a variation of one standard deviation about the average values would not be discernible in the figure.

4. Conclusion

We have explored a possible scenario of droplet generations at the GDL/ gas channel interface assuming that water invasion into the GDL and the MPL could be described using the IP algorithm. Contrary to classical IP simulations, the present simulations are based on the concept that liquid water enters the porous layer through multiple independent injection sources at the inlet. The results are consistent with the available data on the density of droplets forming at the GDL/ gas channel interface as well as with the saturation profile shape observed in in–situ experiments. The algorithm proposes in this article provides one tool to better analyze the water management problem in PEMFC. However, the droplets generation process at the surface of a porous layer described in this article is probably not the only one taking place in PEMFC. Condensation processes (more likely however on the anode side than on the cathode side [2]) and viscous effects [11] (neglected in the present effort) could also play a role in the droplet formations. Also, we have assumed perfectly hydrophobic porous layers and isotropic microstructures. As considered for example in [14], there are evidences that the GDL is only partially hydrophobic and it is well known that the GDL microstructure is not isotropic. The effects of a mixed wettability and anisotropy on droplets generations would deserve to be explored using an approach similar to the one described in this article.

Acknowledgements

Financial supports from GIP ANR (project ANR-06-PANH-022-02 “Chameau”) are gratefully acknowledged.

References

[1] F. Barbir, PEM Fuel Cells: theory and practice (Elsevier Academic Press, 2005)
[2] J.H.Nam, K.J.Lee, G.S.Hwang, C.J.Kim, and M. Kaviany, Int. J. of Heat and Mass Transfer, in press (2009).
[3] M.Rebai, M.Prat, J. of Power Sources in Press, Corrected Proof, Available online 14 March 2009 (2009).
[4] O. Chapuis, M. Prat, M. Quintard, E. Chane-Kane, O. Guillot, and N. Mayer, J. Power Sources, 178, 258, (2008).
[5] J.T.Gostick, M.A.Ioannidis, M.W.Fowler, and M.D.Pritzker, J. Power Sources, 173, 277 (2007).
[6] V.P. Schulz, J. Becker, A. Wiegmann, P.P. Mukherjee, and C.Y. Wang, J.of Electrochem. Soc., 144 (4) B419 (2007).
[7] D. Wilkinson and J.F. Willemsen, J.Phys.A-Math.Gen.,16, 3365 (1983).
[8] K.Tüber, D.Pocza, and C.Hebling, J. Power Sources, 124, 403 (2003).
[9] X.G.Yang, F.Y.Zhang, A.L. Lubawy, and C.Y.Wang, Electrochem. and Solid-State Letters, 7 (11) A408 (2004).
[10] F.Y.Zhang, X.G.Yang, and C.Y.Wang, J. Electrochem. Soc., 153 (2) A225 (2006).
[11] K.J.Lee, J.H.Nam, and C.J.Kim, Electrochimica Acta, 54 1166 (2009).
[12] M.A.Hickner, N.P. Siegel, K.S. Chen, D.S. Hussey, D.L. Jacobson, M. Arif, J. Electrochem.Soc. 155 B427 (2008).
[13] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, N. Kardjilov, J. Banhart, W. Lehnert, Appl. Phys. Lett. 92 134106 (2008).
[14] H.Chraibi, L.Ceballos, M.Prat, M.Quintard, and A.Vabre, Proceedings of Fundamentals & Developments of Fuel Cells (FDFC) 2008 Conference, Nancy, December 10-12th ,2008.