

離散要素法による塑性変形性の異なる二成分混合粉体の圧縮特性評価

矢野 武尊, 大崎 修司*, 仲村 英也, 綿野 哲

Numerical Analysis of Compression Properties of the Binary Mixture of Powder with Different Particle Plasticities

Takeru Yano, Shuji Ohsaki*, Hideya Nakamura and Satoru Watano

Received 27 October 2023; Accepted 26 January 2024

Powder compression is the process of obtaining pellets by directly applying pressure to powder beds. The densification phenomenon involving the plastic deformation of particles is still unclear. In this study, the powder compression process of the binary mixture of powder with different plasticity was calculated by using the discrete element method incorporating Edinburgh elasto-plastic adhesion model. The macroscopic and microscopic powder properties were evaluated in the conditions of different volume fraction plastic powders. The calculation method of contact plasticity between elastic and plastic particles, which was proposed in this study, was validated by the data of experimental comparison tests. The result of this study indicated that particle plasticity strongly affected the powder properties, especially contact area inside the powder bed. We hope that this study will be useful for applications where the contact area inside the powder bed is important, such as batteries.

Keywords: Discrete element method, Powder compression, Elastoplastic powder, Contact area.

1. 緒 言

粉体圧縮は薬品[1,2], 食品[3], 冶金[4], 電池[5]といった幅広い分野で用いられるプロセスで, 粉体の緻密化および成形を目的とする操作である。白に粉体を投入し, 上下の杵により圧縮する単軸圧縮はシンプルかつ古典的な圧縮方法である。単軸圧縮は大量生産の簡便さと価格の低さから広く利用されている。粉体圧縮プロセスは充填, 圧縮, 除荷[6], 排出[7]の4つのプロセスで構成され, それぞれのプロセスについて研究が進められている。圧縮プロセスでは, 粒子の再配列と粒子の変形が同時に生じることで粉体層が高密度化する。このとき, 圧縮圧力の増加に伴って粒子間の接触数と接触面積が増加することが報告されている[8]。これらの粒子間接触状態は成形体の強度に大きく関与するため, 圧縮プロセスにおける粒子の充填構造, 接触状態の変化を捉えることはきわめて重要である。圧縮プロセスにおいて, 再配列[9], 弾性変形[10], 塑性変形[11], 粒子の破碎が複合的に生じる[12]。再配列は低圧領域において粒子同士が押し合い,

より安定な位置に転位する現象である。粒子の変形には, 除荷後に粒子が元の形に回復する弾性変形と, 変形を維持する塑性変形がある。このとき, 粒子の変形のしやすさや塑性変形を起こす程度(塑性変形性)は物質によって異なる。また, 高圧領域では, 粒子が圧縮力によって破壊される。これらの現象の寄与割合は粉体によって大きく異なる[13]。

粒子の付着性や機械的特性が圧縮後の成形体の構造に大きな影響を与えることが知られている。近年, 医薬品やセラミックスの分野における微粒子の操作技術の需要が増加し, 粒子の付着性の影響について活発に議論されている。簡便で低コストという利点がある直接打錠法では, 微粉をそのまま直接打錠するために, 主薬の不均一性といったさまざまな問題が報告されている[14]。また, 粒子の付着性は充填を阻害し, 粉体層の空隙率を増加させる[15]。さらに, 粉体の機械的特性のなかでも粒子の塑性変形性は, 粉体圧縮プロセスに大きな影響をおよぼす。微結晶セルロースと乳糖の混合粉体について混合比を変えた粉体の圧縮特性を評価したところ, 顆粒の塑性剛性が圧縮挙動に影響をおよぼすことが報告されている[16]。粉体のバルク評価によって得られる3種の圧縮パラメータと二種材料混合物の組成の間に直線関係があることが報告されている[17]。このように, 粉体のバルク特性と成形体特性の関係については研究が進められているものの, 粒子の微視的な塑性変形挙動に着目した検討

粉体工学会 2023 年度春期研究発表会 BP 賞受賞研究
大阪公立大学大学院 工学研究科 化学工学分野
(〒 599-8531 大阪府堺市中区学園町 1-1)

Department of Chemical Engineering, Osaka Metropolitan University
(1-1 Gakuen-cho, Naka-ku, Sakai, Osaka 599-8531, Japan)

* Corresponding Author shuji.ohsaki@omu.ac.jp

はいまだ不十分である。以上のことから、粒子の付着性および塑性変形性が粉体圧縮プロセスに与える影響を解明することが望まれる。

粉体圧縮プロセスを微視的に評価するために数値シミュレーションは有効な手段である。離散要素法は、粒子の運動を逐次計算することによって粉体挙動を計算することができる数値解析的手法である。離散要素法において、さまざまな粒子間の相互作用を計算するための接触力モデルが提案されている。われわれの先行研究では、付着性弾性モデルである Hertz-Mindlin with JKR モデルを用いた粉体圧縮シミュレーションにより、粒子の付着性が成形体内部の接触数に影響をおよぼすことを明らかにしている[18]。また、塑性変形を考慮することが可能な接触力モデルもいくつか提案されている[19]。たとえば、Thakur らは粒子の塑性変形と付着力を考慮可能な Edinburgh elasto-plastic adhesive (EEPA) モデルを開発した[20]。Zhang らは、リチウムイオン電池の圧縮プロセスを対象として、実験と EEPA モデルを適用した離散要素法の結果を比較し、荷重-変位曲線についてシミュレーション結果と実験結果がよく一致していることを報告した[21]。しかし、弾塑性モデルを用いた先行研究の多くは実際の粉体を対象としたケーススタディであり、粒子の塑性変形性を対象としたパラメトリックな議論は充分でない。特に異種材料を混合した系では、粉体のバルク特性から塑性変形性を決定する必要があるものの、理論的に塑性変形性を求める方法は説明されていない。先行研究において、EEPA モデルを適用した離散要素法により、単一粉体の塑性変形性と粒度分布の影響を検討した[22]。そこで、本研究では、塑性変形性が異なる粉体の混合粉体を対象として、弾塑性圧縮プロセスを離散要素法によって解析した。

2. 計算方法

2.1 離散要素法

離散要素法はニュートンの運動方程式 (Eqs. (1), (2)) により粒子の運動を逐次計算することで粉体全体の運動挙動を計算する方法である。

$$m \frac{dv}{dt} = \sum F + mg \quad (1)$$

$$I \frac{d\omega}{dt} = \sum M \quad (2)$$

ここで、 m , v , F , g , I , ω , M はそれぞれ粒子質量、粒子速度、接触力、重力加速度、慣性モーメント、角速度、トルクである。接触モデルには EEPA モデルを適用した。この接触モデルは粒子の付着性と塑性変形性を粒子間のオーバーラップとして考慮することが可能である。

EEPA モデルの法線方向の力は、EEPA 接触力と粘性力との和で表される。EEPA モデルにおけるオーバーラップと法線方向の EEPA 接触力の関係を Fig. 1 に示す。粒子間に働く接触力は Eq. (3) に示す 3 つの式で表現され、条件によって異なる式が適用される。まず、Eq. (3) の一つ

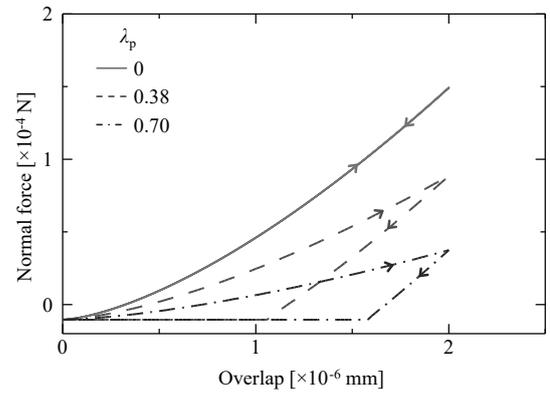


Fig. 1 Force curves of EEPA model

目の式は初期荷重の式であり、これまでに生じた最大接触力を超えると適用される。Eq. (3) の二つ目の式は再荷重および除荷時に適用される式である。Eq. (3) の三つ目の式は粒子同士が離れる方向に移動する際に最小接触力 f_{\min} に到達すると適用される付着力を考慮した式である。

$$f_{\text{hys}} = \begin{cases} f_0 + k_1 \delta_n^n & \text{if } k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) \geq k_1 \delta_n^n \\ f_0 + k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) & \text{if } k_1 \delta_n^n > k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) > -k_{\text{adh}} \delta_n^x \\ f_0 - k_{\text{adh}} \delta_n^x & \text{if } -k_{\text{adh}} \delta_n^x \geq k_2(\delta_n^n - \delta_p^n) \end{cases} \quad (3)$$

f_0 は引き離し力定数、 δ_n は法線方向のオーバーラップ、 δ_p は Eq. (4) によって決定される塑性オーバーラップである。 k_1 , k_2 はそれぞれ初期荷重剛性、除荷/再荷重剛性である。 k_{adh} は付着挙動の剛性であり、Eq. (5) で定義される。 n と x はそれぞれ弾性反発力と付着力の指数である。

$$\delta_p = \lambda_p \frac{1}{n} \delta_n \quad (4)$$

$$k_{\text{adh}} = \frac{(f_{\min} - f_0)}{\delta_{\min}^x} \quad (5)$$

δ_{\min} は最小接触力 f_{\min} から算出されるオーバーラップである。塑性変形性 λ_p は k_1 , k_2 , および換算ヤング率 E^* と換算半径 R^* を用いた以下の Eq. (6) で定義される。

$$\lambda_p = 1 - \frac{k_1}{k_2} = 1 - \frac{\frac{4}{3} E_1^* \sqrt{R^*}}{\frac{4}{3} E_2^* \sqrt{R^*}} = 1 - \frac{E_1^*}{E_2^*} \quad (6)$$

$$\frac{1}{E^*} = \frac{(1 - \nu_i^2)}{E_i} + \frac{(1 - \nu_j^2)}{E_j} \quad (7)$$

$$\frac{1}{R^*} = \frac{1}{R_i} + \frac{1}{R_j} \quad (8)$$

E , R , ν はそれぞれ粒子 i , j のヤング率、粒子半径、ポアソン比である。最小接触力 f_{\min} は接触半径 R_a と付着エネルギー $\Delta\gamma$ を用いて以下の Eq. (9) で定義される。

$$f_{\min} = \frac{3}{2} \pi \Delta\gamma R_a \quad (9)$$

R_a は粒子半径と粒子間のオーバーラップから幾何学的に算出される。

$$R_a = \sqrt{R_i^2 - (R_i - \delta_i)^2} = \sqrt{R_j^2 - (R_j - \delta_n + \delta_i)^2}, \quad (10)$$

δ_i は粒子*i*側のオーバーラップ量であり、以下のEq. (11)で計算できる。

$$\delta_i = \frac{\delta_n^2 - 2R_j\delta_n}{2(\delta_n - R_i - R_j)} \quad (11)$$

法線粘性力 f_{nd} は、Eq. (12)で表される。

$$f_{nd} = -2\sqrt{\frac{5}{6}}\beta\sqrt{k_{nd}m^*v_n^{\text{rel}}} \quad (12)$$

ここで、 v_n^{rel} は法線方向の相対速度である。 β は粘性係数、 m^* は換算質量であり、それぞれEqs. (13), (14)で表される。

$$\frac{1}{m^*} = \frac{1}{m_i} + \frac{1}{m_j} \quad (13)$$

$$\beta = \frac{\ln e}{\sqrt{\ln^2 e + \pi^2}} \quad (14)$$

ここで、 m_i , m_j は粒子*i, j*の質量である。

k_{nd} は反発係数を用いて、Eq. (15)から計算される。

$$k_{nd} = 2E^*\sqrt{R^*\delta_n} \quad (15)$$

接線方向の接触力には、クーロンの摩擦法則を適用した(Eq. (16))。

$$F_t = \begin{cases} f_t + f_{td} & \text{for } f_t \leq \mu_s f_{hys} \\ f_{ct} & \text{for } f_t > \mu_s f_{hys} \end{cases} \quad (16)$$

ここで、 μ_s は静止摩擦係数であり、 f_t , f_{td} および f_{ct} はそれぞれ接線弾性力 (Eq. (17)), 接線粘性力 (Eq. (18)), 接線動摩擦力 (Eq. (19)) である。

$$f_t = f_{t(n-1)} + \Delta f_t \quad (17)$$

$$f_{td} = -2\sqrt{\frac{5}{6}}\beta\sqrt{k_t m^* v_t^{\text{rel}}} \quad (18)$$

$$f_{ct} = \mu |f_{hys} + k_{adh}\delta_n^n - f_0| \quad (19)$$

ここで、 v_t^{rel} は接線方向の相対速度である。 $f_{t(n-1)}$ はひとつ前のタイムステップにおける接線弾性力である。

接線方向の剛性 k_t は換算剛性 G^* を用いてEq. (22)から、 Δf_t はEq. (21)より計算される。

$$E^* = 2G^*(1 + \nu) \quad (20)$$

$$\Delta f_t = k_t \delta_t \quad (21)$$

$$k_t = \zeta_{tm}(8G^*\sqrt{R^*\delta_n}) \quad (22)$$

接線剛性係数 ζ_{tm} は法線剛性と接線剛性の比率であり、実在弾性体の場合2/3から1の値をとる。特に、2/3は非線形弾性物質に理想的な値であることが先行研究から報告されている[23,24]。

2.2 計算条件

本研究のDEM計算には、EDEM 2023.0 (Altair Engineering Inc.) を使用した。また、CPU (central processing unit)

とGPU (graphics processing unit)にそれぞれ、Xeon W-2155 (Intel) と GeForce RTX 2080Ti (NVIDIA) が搭載された計算機を用いて計算した。圧縮シミュレーションで用いた計算条件をTable 1に示す。粒子の物性には、全固体電池用正極である $\text{LiNi}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ (NCM) の粒子物性を用いた[25]。また、計算負荷低減のため、ヤング率のみ半減した。ヤング率は圧縮特性に影響をおよぼすことが考えられるものの、本報告では λ_p の影響を検討することが目的であるため、ヤング率を一定の値に設定した。ここで、EDEMにおいて入力するヤング率はEEPAモデルにおける E_1 として用いられるのに対し、一般的なヤング率は E_2 に相当する。今回は便宜的にヤング率として E_2 を表記したが、実際にEDEMのパラメータとして入力した値はEq. (6)に E_2 を代入し、算出された E_1 である。EEPAパラメータをTable 2に示す。 x と $\Delta\gamma$ は今回の系では影響が小さいことを確認しているため、一定の値で検討した。これらのパラメータは粒子同士を引き離す際に適用される式に含まれ、成形体排出後の成形体強度に大きな影響をおよぼすと考えられる。今回の系では圧縮および除荷挙動に着目したために大きな影響を与えなかったと考えられる。 f_0 は、先行研究の結果において充填構造に影響をおよぼした付着力を用いた。具体的には、付着性弾性モデルであるHertz-Mindlin with JKRモデル (以下、JKRモデル)において表面エネルギーが 0.1 J/m^2 の条件でオーバーラップ量が0のときに生じる付着力と同等の付着力を示す f_0 を設定した。JKRモデルにおける付着を考慮した接触力はEq. (23)で示される。

$$F_{JKR} = -4\sqrt{\pi\gamma_{JKR}E^*}a^{\frac{3}{2}} + \frac{4E^*}{3R^*}a^3 \quad (23)$$

ここで、 γ_{JKR} は表面エネルギーであり、EEPAモデルの付着エネルギー $\Delta\gamma$ とは異なることに留意する。 a は接触半径であり、Eq. (24)から求められる。

$$\delta_n = \frac{a^2}{R^*} - \sqrt{\frac{4\pi\gamma a}{E^*}} \quad (24)$$

粒子間のオーバーラップ δ_n が0のとき、Eq. (24)は \sqrt{a} の四次方程式であるとみなすことができるため、その解は4つ得られる。4つの解のうち、2つは虚数解であり接触半径として不適、1つは0である。最後の1つは0でない正の整数であるため解は一意に決定する (Eq. (25))。

$$a = \sqrt[3]{\frac{4\pi\gamma R^{*2}}{E^*}} \quad (25)$$

Eq. (25)をEq. (23)に代入することで f_0 を計算した (Eq. (26))。

$$f_0 = -\frac{8}{3}\pi\gamma R^* \quad (26)$$

なお、JKRモデルではオーバーラップに応じて付着力が増加するが、EEPAモデルでは定数として付着力を考慮するため、原理的にまったく同じ付着現象を再現することはできない。本研究では充填構造に影響をおよぼす付着力を設定する必要があったため、Eq. (26)を使用した。なお、壁面と粒子間の付着力は無視した。

Table 1 Particle and geometry settings

	Parameters	Units	Values
Particle	Diameter of particles	μm	50
	Number of particles	-	3077
	Particle density	g/cm^3	4.75
	Total particle volume	mm^3	0.201
	Poisson's ratio	-	0.25
	Young's modulus	GPa	71
	Coefficient of restitution	-	0.25
	Coefficient of static friction	-	0.5
	Coefficient of rolling friction	-	0.01
Geometry	Internal diameter of cylinder	mm	0.9
	Cylinder volume	mm^3	0.636
Calculation Settings	Total simulation time	s	0.07
	Time step	s	2×10^{-9}
	Number of CPU cores	-	8
	Number of GPU device	-	1

Table 2 EEPA parameters for DEM simulation

Parameters	Units	Values	
Contact Plasticity Ratio	-	Elastic-Elastic	0.38
		Elastic-Plastic	0.38, 0.60, 0.70
		Plastic-Plastic	0.70
Constant pull-off force	N	-1.05×10^{-5}	
Meso-surface energy	J/m^2	0	
Exponents of the elastic force	-	1.5	
Exponents of the cohesive force	-	1	
Tangential Stiff Multiplier	-	0.67	

本研究では塑性変形性の異なる粒子の混合粉体の圧縮特性を評価するために、塑性変形性 λ_p 以外の物性は同じ粒子設定を適用した。粉体層として全固体電池の電極層である正極活物質と固体電解質の2種混合粉体を想定した。正極活物質であるNCMと固体電解質である Li_3PS_4 (LPS)の λ_p を、ナノインデンテーションの報告から計算したところ、それぞれ0.38[26]、0.70[27]だった。そこで、弾性材料同士の接触における λ_p を0.38、塑性材料同士の接触における λ_p を0.70とした。以後、便宜上、前者を弾性粒子、後者を塑性粒子と呼ぶ。さらに、本研究では、異種材料間の接触における塑性変形性 $\lambda_{p,E-P}$ を独自に定義して導入した。Eq. (7)よりそれぞれの粒子の圧縮挙動での換算ヤング率 E_1^* と除荷時の換算ヤング率 E_2^* を算出し、Eq. (6)に代入することで換算塑性変形性 λ_p^* を求めたところ0.60となった。本研究では $\lambda_{p,E-P}$ として同種材料間の λ_p である0.38、0.70と λ_p^* である0.60に変更して検討した。また、本研究では高圧部での圧縮挙動の解析に主眼を置いたため、事前の初期検討において高圧圧縮時の充填構造に対する影響が小さかった摩擦に関するパラメータについてはキャリブレーションを行っていない。より実験を想定した系においてはキャリブレーションが必要であるが、初期検討で傾向に大きな影響はなかったことから本論文では一定の値を用いた結果を議論した。

円筒容器上部に粒子をランダムに生成し、自然充填さ

せた。上杵を移動速度25 mm/sで移動させることで粉体を圧縮し、上杵圧力が300 MPaに達したところで0.02秒間保持した後、除荷した。

2.3 評価方法

巨視的評価として応力-歪み曲線 (S-S curve) と圧縮エネルギー解析を、微視的評価として空隙率、配位数、接触数、接触面積を評価した。

S-S curveは圧縮開始時点から粉体にかかる応力と粉体層のひずみをプロットすることで得られる曲線であり、この曲線から粉体の機械的特性を把握することが可能である。粉体の真ひずみは、Eq. (27)により定義される。

$$\epsilon_{\text{strain}} = \ln \frac{h}{h_0} \quad (27)$$

ここで、 h_0 、 h はそれぞれ粉体の初期高さとする時点での粉体高さである。

粉体圧縮において、杵が粉体に与えたエネルギーから粉体の変形エネルギーを推算することができる (Fig. 2)。圧縮エネルギーは、弾性回復エネルギー、塑性変形エネルギー、摩擦仕事に分けられる。これまでに、圧縮エネルギー解析により打錠障害の一つであるキャッピングが予測可能であることが報告されている[28]。まず、粉体を圧縮した際に得られる杵応力と杵位置の関係 (force-displacement curve; F-d curve) を求める。操作杵 (本研究

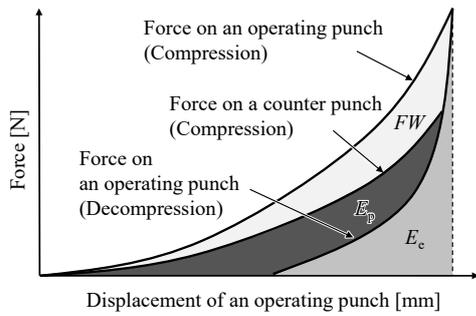


Fig. 2 Schematic diagram of compression energy analysis

では上杵)の圧縮曲線下の面積が総圧縮エネルギーである。固定杵への圧力の伝達には損失が生じることが知られており、これは粉体の摩擦消散に起因すると考えられる (FW)。操作杵の除荷曲線下の面積は粉体の弾性回復に起因するエネルギーであり、粉体の弾性回復エネルギー E_e である。圧縮総エネルギーから弾性エネルギーと摩擦仕事を引いた分が粉体の塑性変形エネルギー E_p である。ここで、弾性回復エネルギーと塑性変形エネルギーの比 E_p/E_e を粉体の塑性変形性とみなし、各条件で比較した。

空隙率は領域内に中心がある粒子の総体積を判定領域体積で割った値であり、平均配位数は領域内粒子の総接触数を領域内粒子数で割った値である。また、空隙率、平均配位数は壁面の影響を無視するため、粉体層の直径および高さの0.8倍の円筒を判定領域とした。

接触数、接触面積は、粉体層全体を判定領域とした。一粒子あたりの接触面積 S_a は、以下の Eqs. (28), (29) から求めた。本研究では、粉体層全体の総接触面積を評価した。

$$S_a = \pi R_a^2 \quad (28)$$

$$R_a^2 = \frac{R_i(\delta_n^2 - 2R_j\delta_n)}{(\delta_n - R_i - R_j)} - \left\{ \frac{\delta_n^2 - 2R_j\delta_n}{2(\delta_n - R_i - R_j)} \right\}^2 \quad (29)$$

本計算では、粒子の変形を球形粒子のオーバーラップとして表現する soft sphere model を適用した。そのため、塑性モデルを導入したとしても配位数や接触面積は実験と定量的に一致するわけではないと考えられる。本研究

は形状、粒度分布を考慮しておらず、もっとも単純に粒子の塑性変形性の影響を評価する基礎的検討が目的である。実験と完全な一致はしないものの、粒子間の接触状態に対する異種材料の混合割合の定性的な影響を議論した。

2.4 実験との比較

正極活物質である NCM (NME-1051, (株) 戸田工業) と固体電解質のモデル物質である Na_2SO_4 (富士フィルム和光純薬 (株)) の混合粉体の圧縮特性を評価した。 Na_2SO_4 は LPS と類似した高い塑性変形性を示す材料であり、LPS に比べて大気安定性に優れることから固体電解質のモデル物質として利用されている[29]。なお、 Na_2SO_4 は 355 μm 篩で篩過し、ハンマーミル (ラボミル LM-05, 株式会社ダルトン) により粉砕後、さらにマルチリング媒体型超微粉砕機 (MIC-0, 株式会社奈良機械製作所) によりエタノール中で湿式粉砕した。粉砕条件を Table 3 に示す。得られた粉砕物を 60°C の恒温槽で一晩乾燥させた後、電気炉にて 250°C で 2 時間乾燥させた。試料は体積割合で $\text{NCM}:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 100:0, 77.6:22.4, 47.3:52.7, 27.8:72.2$ (質量割合で $\text{NCM}:\text{Na}_2\text{SO}_4 = 100:0, 90:10, 70:30, 50:50$) となるよう袋混合した。混合粉体 1.0 g を直径 11.3 mm の臼杵を搭載した粉体圧縮試験機 (CRUX033L, 株式会社菊水製作所) に投入し、最大圧縮力 25 kN となるまで圧縮した。得られた圧縮プロファイルに対して装置ひずみを考慮した補正を行い、S-S curve を評価した。

3. 実験結果および考察

3.1 圧縮挙動の巨視的評価

塑性変形性の異なる粉体の混合割合を変化させて、圧縮シミュレーションをした。数値解析により得られた粉体層のスナップショットを Fig. 3 に示す。 V_e, V_p はそれぞれ弾性粒子と塑性粒子の体積混合割合であり、 $\lambda_{p, E-P}$ は 0.60 とした。塑性粒子の割合が大きくなるほど、粉体の高さが低くなっている。粉体体積は等しいため、粉体が緻密化していることがわかる。 $\lambda_{p, E-P} = 0.6$ の条件において塑性粒子の割合を変化して得られた S-S curve を Fig. 4 に示す。塑性粒子の割合が増加するほど、粉体の

Table 3 Milling conditions of Na_2SO_4

	Parameters	Units	Values
Hammer mill	Tip speed of rotor	rpm	16000
	Pore diameter of screen	mm	0.5
	Geometry of stator concave	deg	0
	Number of hammer	-	12
	Feed rate	g/min	5
	Pass	-	1
	Total amount of Na_2SO_4	g	30
Multi-ring media mill	Rotating velocity	rpm	2000
	Operating time	h	4
	Mass concentration	mass%	10
	Total amount of slurry	g	300

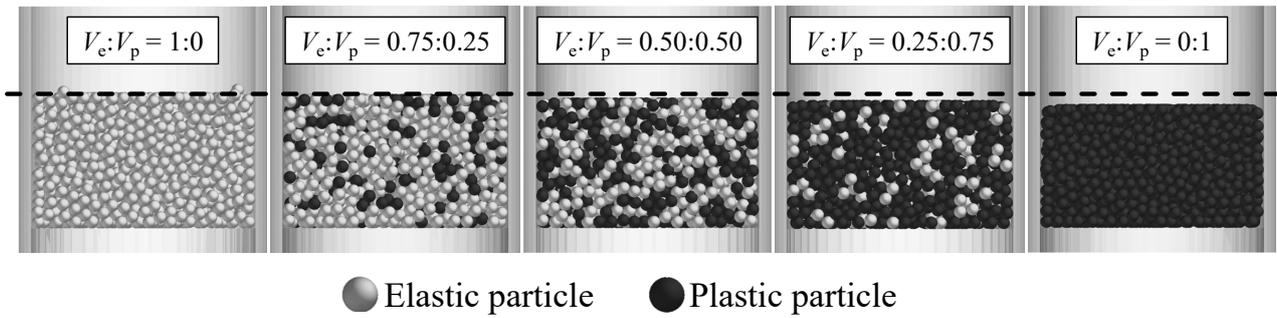


Fig. 3 Snapshots of powder beds with different volume fraction of plastic particles

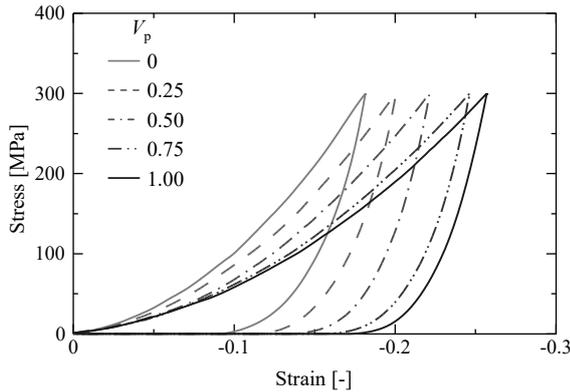


Fig. 4 S-S curves of powder with different volume fraction of plastic particles

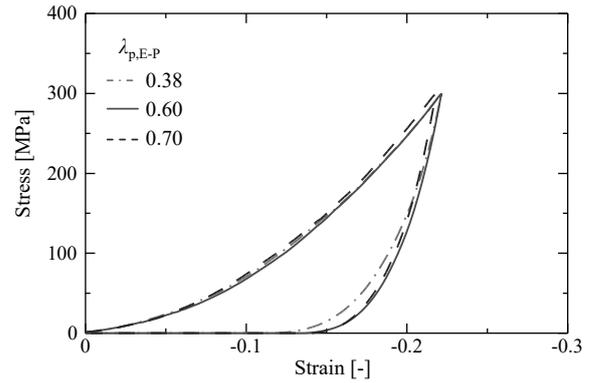


Fig. 5 S-S curves under the different conditions of $\lambda_{p,E-P}$

真ひずみは大きくなっていることがみてとれる。また、0 MPa まで除荷された際のひずみを比べると、塑性粒子の増加に伴って除荷後の塑性変形量が大きくなっていることがわかる。今回の系において転がり摩擦はきわめて小さい値を使用しているため、粒子の初期充填状態は粒子の付着力によって決定される。低圧領域においては粒子の再配列が生じるものの、単分散粒子では大幅な構造変化が生じにくいので、ただちに再配列過程が終了する。その結果、いずれの系においても再配列の影響はきわめて小さく、粉体層の塑性変形に対して粒子の塑性変形性が顕著に影響をおよぼしたと考えられる。

$\lambda_{p,E-P}$ の妥当性を検証するため、 $\lambda_{p,E-P}$ を同種粒子間接触の λ_p と同じ値である0.38, 0.70と λ_p^* である0.60に変更してDEM計算を行った。このとき、 $\lambda_{p,E-P}$ がS-S curveにもっとも影響を与えたと考えられる $V_p = 0.5$ の条件で計算した。得られたS-S curveをFig. 5に示す。 $\lambda_{p,E-P}$ が大きくなるとわずかに除荷時の傾きが大きく、弾性回復が起きにくくなることがわかる。これは $\lambda_{p,E-P}$ が増加すると、予想される通り粉体層全体の塑性変形性が大きくなったことを示す。しかし、 $\lambda_{p,E-P}$ を変更したときの差は V_p を変更したときの差 (Fig. 4) に比べて非常に小さく、 $\lambda_{p,E-P}$ が圧縮挙動へ与える影響は小さかった。理論的に妥当であると考えられる点から、以降の検討では $\lambda_{p,E-P}$ は0.6とした。

実験によって得られた NCM と Na_2SO_4 の混合粉体の

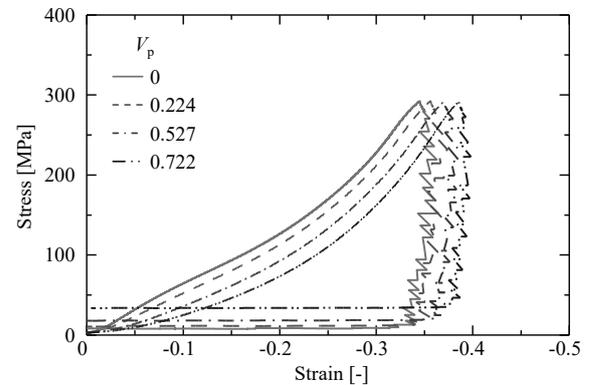


Fig. 6 S-S curves of NCM- Na_2SO_4 mixture obtained by experiment

S-S curveをFig. 6に示す。塑性粒子が増加することで、粉体の真ひずみが増加していく傾向があることがわかる。粉体層のひずみには再配列や各粒子間の接触にかかる力の分布による影響が考えられるため、粒子の塑性変形量に比べて粉体層のひずみのほうが大きくなったと考えられる。また、実験とシミュレーションの圧縮後の真ひずみの差は、粒子の再配列に由来すると考えられる。真ひずみはある時点の粉体高さとの初期高さの比に相当する。粉体の初期高さが弾性回復量に対してきわめて大きい場合には、弾性回復挙動が小さく表現される。シミュレーションにおいても粒子間付着に起因する再配列は生じるものの、粉体量が少ないために再配列の影響が実験

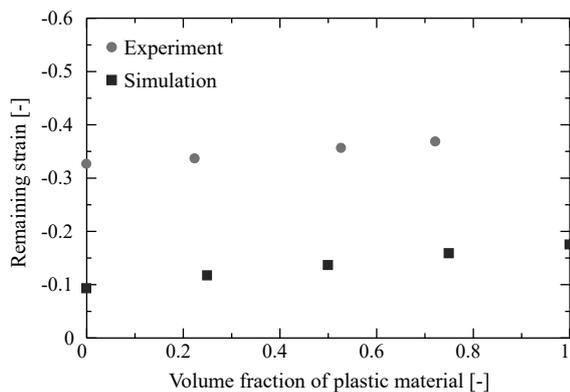


Fig. 7 Remaining strain after compression as a function of volume fraction of plastic material

に比べて小さかったと考えられる。また、 Na_2SO_4 の割合が増加するほど圧縮後の残留応力が増加している。これは粒子の塑性変形に伴って粉体と臼内壁との付着力が大きくなったためと考えられる。塑性粒子の混合割合と除荷後の残留ひずみの結果を Fig. 7 に示す。塑性粒子の添加量が増加するにつれて、残留ひずみが増加した。圧縮後の除荷歪みの変化の傾きは実験と数値解析においてそれぞれ -0.0824 と -0.0591 だった。計算において粒子の形状や割れ、粒度分布を無視していることを考慮すると、この差は小さいと考えられる。また、絶対値に差が生じている原因には再配列の違いが挙げられる。再配列の量は、ゆるめかさ密度といった粉体の初期充填状態に影響を受ける。本来であれば、ゆるめかさ密度のフィッティングも行うことが必要である。しかし、本計算では特に高圧圧縮時の影響を評価することに注目したため、粒子の転がり摩擦や引き離し力定数といったゆるめかさ密度に影響をおよぼすと考えられるパラメータは変更していない。また粉体量や投入方法によっても再配列の量は変化するため、実験と数値解析の差は再配列の影響によるものだと考えられる。以上のことより、本モデルは高圧圧縮の影響については大きな問題はなく適用可能であるものの、低圧領域での再配列に着目した検討をする場合には設定したパラメータについて改善の余地があると考えられる。実験と数値解析は粒子形状や粒度分布といった粉体特性の違いから完全な一致とはならないものの、塑性粒子の増加が粉体の真ひずみの増加につながる傾向は類似した結果が得られた。このことから、計算により得られた結果は妥当であることがわかる。

数値解析で得られた F-d curve より、圧縮エネルギーを解析した。塑性粒子の体積割合と各エネルギーとの関係を Fig. 8 に示す。塑性粒子が増加することで塑性変形エネルギーと摩擦仕事が増加している。粒子が塑性変形を起こすことで壁面との接触が増加した結果、摩擦仕事が増加したと考えられる。一方で、塑性粒子が増えると弾性回復エネルギーは減少した。今回の数値計算において、壁面と粒子間の付着力は考慮していない。接線弾性力・粘性力は考慮されているため、Fig. 8 に示すように塑性粒子の増加に伴って塑性変形によって摩擦仕事は増加し

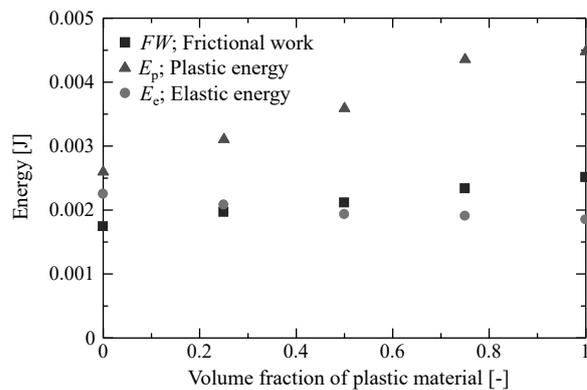


Fig. 8 Compression energy of powder with different volume fraction of plastic particles

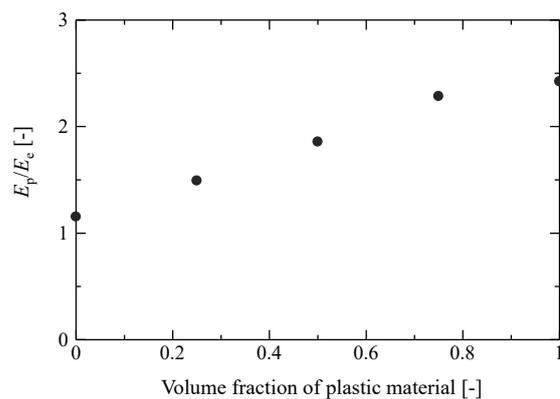


Fig. 9 Relationship between volume fraction of plastic material and E_p/E_e .

た。本検討で統一しているのは上枠にかかる応力であり、圧縮エネルギーは条件に応じて変化する。塑性変形や摩擦消散が起きた場合にはその分圧縮エネルギーが増加するため、弾性エネルギーが減少していればより圧密される。粉体の塑性変形性を表す E_p/E_e と V_p の関係を Fig. 9 に示す。塑性粒子が増加するとともに、 E_p/E_e も増加した。われわれの先行研究[22]では単一材料において λ_p を増加させた際の影響を検討した。本報告の異種材料添加で見られた E_p/E_e の増加挙動は、先行研究の挙動に類似していた。すなわち、塑性粒子を添加することは、粉体に含まれる粒子の塑性変形性を増加させた結果と相関があるといえる。

以上より、異種材料混合粉体の圧縮シミュレーションにおいて、粉体層の巨視的な評価をすることで、数値解析の妥当性が示された。また、異種材料を添加することは単一材料の塑性変形性を変化させた場合と類似した挙動をすることが明らかとなった。

3.2 粉体層の微視的構造評価

弾性粒子と塑性粒子の混合割合を変化させて得られた粉体層の微視的構造を評価した。まず、塑性粒子の混合割合と空隙率および平均配位数の関係を Fig. 10 に示す。空隙率 (Fig. 10 (a)) について、数値計算と実験で絶対値に違いはあるものの、塑性粒子の増加に伴って空隙率が低下する類似した傾向が得られた。なお、充填時には V_p

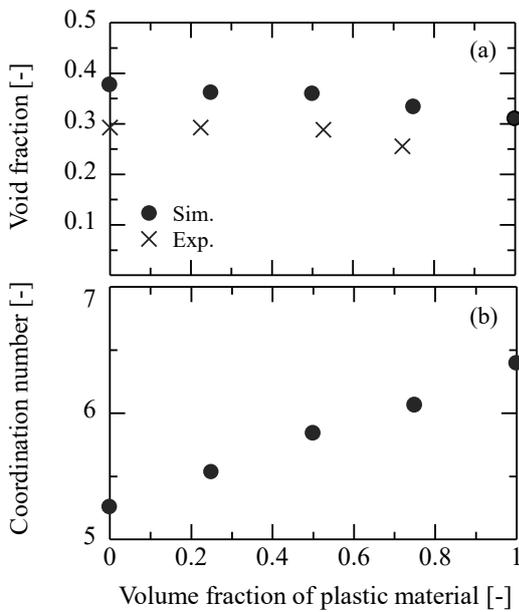


Fig. 10 Effect of volume fraction of plastic material on (a) void fraction and (b) coordination number

が空隙率に与える影響はきわめて小さいことが確認されている。一方で、平均配位数は増加した (Fig. 10 (b))。これは粉体層が緻密化していることを示している。また、純物質の結果を線形補間した値をシミュレーション結果と比較したところ、良好な相関が得られた。以上より、粉体の空隙率、平均配位数についてそれぞれの単一物質の粉体特性を線形的に補間することで実用上は混合物の粉体特性を予測できることが示唆された。

粉体内部の総接触数と接触の種類ごとの割合を Fig. 11 に示す。塑性粒子の増加に伴い粉体内部の総接触数は増加している。接触の割合を見ると、2 種材料の混合系では異種材料間接触が十分多いことがわかる。 $V_p = 0.25$ において弾性粒子同士の接触が 54.9% であり、異種材料間接触、塑性粒子同士の接触に比べ高い値を示した。このことから、少量の塑性粒子の添加時には弾性粒子間の接触が支配的であり、弾性粒子間でネットワークが形成していることが示唆される。この弾性粒子のネットワークにより、弾性回復エネルギーに大きな変化がなかったと考えられる (Fig. 8)。また、 $V_p = 0.5$ では同種の粒子間の接触の割合が 24.5% 程度 (Elastic-Elastic: 24.1%, Plastic-Plastic: 25.0%) であるのに比べ、異種粒子間接触は 50.9% と高かった。これは、二種類の粒子を完全混合状態で投入した場合、同種材料接触と異種材料接触が均一に生じるためである。したがって、圧縮成形体内部における接触の割合に塑性変形性の異なる粉体の混合物の混合割合は影響していないといえる。

混合割合を変化させたときの接触面積の変化を Fig. 12 に示す。塑性粒子が増加すると弾性粒子間の接触面積は低下した。これは弾性粒子の個数が減少すること、塑性粒子との接触により弾性粒子間の接触数が減少することに起因する。反対に、塑性変形によって塑性粒子間の接触面積は大幅に増加した。弾性粒子と塑性粒子間の接触

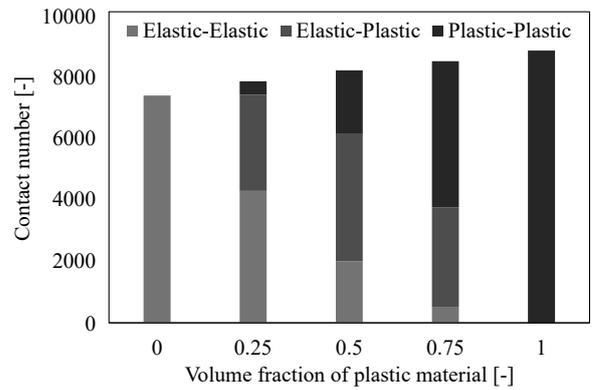


Fig. 11 Contact number of powder beds in different conditions of volume fraction of plastic material

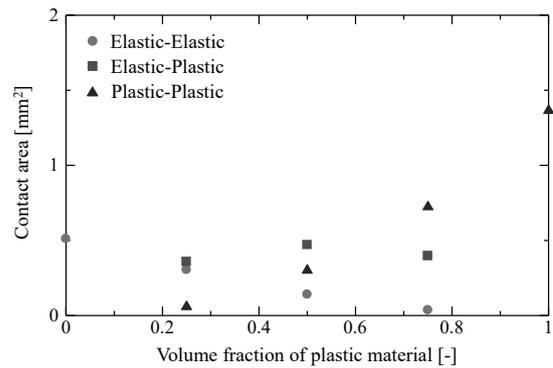


Fig. 12 Contact area of powder beds as a function of volume fraction of plastic material

面積は上に凸の変化を示した。これは弾性粒子-塑性粒子間の接触数の変化に対応している。塑性粒子割合が 0.25 の結果では弾性-塑性粒子間の接触面積がもっとも大きかったのに対して、塑性粒子割合が 0.75 のときには塑性粒子間の接触面積がもっとも大きかった。以上より、どのような塑性変形性を有する粒子を添加するかによって粉体層内部の接触面積の比率が異なることが示唆された。これは、たとえば全固体電池のように成形体内部において各物質の接触関係が重要になる系においてきわめて役立つ知見である。

以上より、粉体層内の接触面積を評価することで、粒子の塑性変形性が粉体層内部の接触面積の割合に大きな影響をおよぼすことが示唆された。

4. 結 言

本研究では、離散要素法において付着性弾塑性変形モデル (Edinburgh elasto-plastic adhesion モデル) を適用し、接触パラメータである塑性変形性 λ_p を変更することで、弾塑性混合粉体の圧縮特性を検討した。塑性変形性の異なる粉体材料の混合物について圧縮シミュレーションを行い、粉体特性評価を行った。S-S curve と圧縮エネルギー解析によって、弾塑性混合粉体の圧縮挙動に粒子の塑性変形性がおよぼす影響を検討した。また、空隙率や平均配位数について、単一物質のデータを線形補間する

- DEM-based elasto-plastic cohesive model, *Granul. Matter* 21 (2019) 98.
- [10] D. Portnikov, H. Kalman, Determination of elastic properties of particles using single particle compression test, *Powder Technol.* 268 (2014) 244–252.
- [11] A. F. Fedotov, Elastic and plastic properties of powder materials: A continuum model, *Powder Metall. Met. Ceram.* 50 (2011) 301–312.
- [12] H. Kalman, Phenomenological study of particulate materials compression – From individual through bed compression to tableting, *Powder Technol.* 372 (2020) 161–177.
- [13] U. V. Shah, V. Karde, C. Ghoroi, J. Y. Y. Heng, Influence of particle properties on powder bulk behaviour and processability, *Int. J. Pharm.* 518 (2017) 138–154.
- [14] Z. Li, L. J. Zhao, X. Lin, L. Shen, Y. Feng, Direct compaction: An update of materials, trouble-shooting, and application, *Int. J. Pharm.* 529 (2017) 543–556.
- [15] Y. He, A. Hassanpour, A. E. Bayly, Combined effect of particle size and surface cohesiveness on powder spreadability for additive manufacturing, *Powder Technol.* 392 (2021) 191–203.
- [16] M. Tofiq, J. Nordström, A. S. Persson, G. Alderborn, Effect of excipient properties and blend ratio on the compression properties of dry granulated particles prepared from microcrystalline cellulose and lactose, *Powder Technol.* 399 (2022) 117207.
- [17] S. Berkenkemper, S. Klinken, P. Kleinebudde, Investigating compressibility descriptors for binary mixtures of different deformation behavior, *Powder Technol.* 424 (2023) 118571.
- [18] T. Yano, S. Ohsaki, H. Nakamura, S. Watano, Numerical study on compression processes of cohesive bimodal particles and their packing structure, *Adv. Powder Technol.* (2021) 1362–1368.
- [19] C. Thornton, S. J. Cummins, P. W. Cleary, On elastic-plastic normal contact force models, with and without adhesion, *Powder Technol.* 315 (2017) 339–346.
- [20] S. C. Thakur, J. P. Morrissey, J. Sun, J. F. Chen, J. Y. Ooi, Micromechanical analysis of cohesive granular materials using the discrete element method with an adhesive elasto-plastic contact model, *Granul. Matter* 16 (2014) 383–400.
- [21] J. Zhang, H. Huang, J. Sun, Investigation on mechanical and microstructural evolution of lithium-ion battery electrode during the calendaring process, *Powder Technol.* 409 (2022) 117828.
- [22] T. Yano, S. Ohsaki, H. Nakamura, S. Watano, Compression properties of bimodal powders with different plasticities in the elastoplastic powder compression process: A numerical analysis, *Adv. Powder Technol.* 34 (2023) 104245.
- [23] A. Di Renzo, F. Paolo Di Maio, An improved integral non-linear model for the contact of particles in distinct element simulations, *Chem. Eng. Sci.* 60 (2005) 1303–1312.
- [24] H. Kruggel-Emden, S. Wirtz, V. Scherer, A study on tangential force laws applicable to the discrete element method (DEM) for materials with viscoelastic or plastic behavior, *Chem. Eng. Sci.* 63 (2008) 1523–1541.
- [25] C. Sangrós Giménez, B. Finke, C. Schilde, L. Froböse, A. Kwade, Numerical simulation of the behavior of lithium-ion battery electrodes during the calendaring process via the discrete element method, *Powder Technol.* 349 (2019) 1–11.
- [26] E. J. Cheng, K. Hong, N. J. Taylor, H. Choe, J. Wolfenstine, J. Sakamoto, Mechanical and physical properties of LiNi_{0.33}Mn_{0.33}Co_{0.33}O₂ (NMC), *J. Eur. Ceram. Soc.* 37 (2017) 3213–3217.
- [27] L. L. Baranowski, C. M. Heveran, V. L. Ferguson, C. R. Stoldt, Multi-scale mechanical behavior of the Li₃PS₄ solid-phase electrolyte, *ACS. Appl. Mater. Interfaces* 8 (2016) 29573–29579.
- [28] H. Nakamura, Y. Sugino, T. Iwasaki, S. Watano, Development of a novel tablet machine for a tiny amount of powder and evaluation of capping tendency, *Chem. Pharm. Bull.* 59 (2011) 1518–1522.
- [29] T. Kawaguchi, H. Nakamura, S. Watano, Dry coating of electrode particle with model particle of sulfide solid electrolytes for all-solid-state secondary battery, *Powder Technol.* 323 (2018) 581–587.