

称号及び氏名 博士（工学） 矢野 武尊

学位授与の日付 2024年3月31日

論文名 「Numerical analysis in densification of cohesive particles during elastoplastic compression」

(弾塑性圧縮過程における付着性粒子の高密度化に関する数値解析)

論文審査委員
主査 綿野 哲
副査 野村 俊之
副査 岩崎 智宏
副査 大崎 修司

論文要旨

粉体圧縮は、粉体に直接圧縮力をかけることで成形体を作製する粉体成形手法の一つである。最も簡易で古典的な方法として、臼に粉体を充填して上杵と下杵により圧縮する単軸圧縮成形法がある。本手法は、低コストで大量生産に向いている利点から、医薬、冶金、食品、電池といった幅広い産業分野において活用されている。粉体圧縮プロセスは、充填、圧縮、除荷、排出から構成される。特に圧縮過程は成形体の構造に大きく影響を与えることが知られているが、因子は極めて多く複雑であるため、まだ十分に粉体圧縮時の緻密化機序は明らかとなっていない。粉体圧縮中では、粒子の再配列、弾性変形、塑性変形、脆性破壊の4つの素過程が同時にかつ複合的に生じることで緻密化が進行する。再配列は、主に低圧領域において粒子がより安定な位置に移動する現象である。粒子の変形は、除荷後に変形が回復する弾性変形と永久的に変形が残余する塑性変形に分けられ、さらに高圧がかかると粒子が破碎される。これらの各素過程は粉体特性や圧縮条件によって発生する割合が異なる。特に粒子付着性や塑性変形性は粉体圧縮後の成形体構造に与える影響が大きいものの、緻密化現象の詳細な解析は不十分である。

粉体の複雑な現象を解明するために数値解析が有効である。有限要素法 (FEM) や離散要素法 (DEM) を用いた数値シミュレーションは、粉体の充填や圧縮プロセスの詳細な解析によく用いられる。FEM は、粉体層を連続体とみなし、有限個の要素に分割し、各要素間の連立方程式を解いて物理現象を解析する方法である。FEM では、大変形を計算することが可能であるものの、粒子情報が保存されないという欠点がある。一方で、DEM は個々の粒子の運動挙動を解析することで

粉体全体の挙動を計算する方法であり、粉体圧縮成形後の粒子の位置情報や粒子間に働く力の解析が可能である。DEM では、実際の接触状態を考慮するために、様々な接触力モデルが提案されている。Johnson-Kendall-Roberts (JKR) 付着力モデルは球の変形から付着力を考慮することが可能であることから、付着性粒子のシミュレーションにおいてよく用いられる。また、近年開発された Edinburgh Elasto-Plastic Adhesion (EEPA) モデルは、粒子の付着性に加えて弾塑性変形を考慮することができることから粉体圧縮シミュレーションに有効である。しかし、これらの接触力モデルは、計算負荷が高いことやモデルが複雑であることから、各接触パラメータが粉体圧縮プロセスに及ぼす影響について充分検討されていない。

そこで、本研究では、付着性粉体の弾塑性圧縮プロセスの緻密化現象を実験と数値シミュレーションにより解析した。粒子の付着性と塑性変形性、粒子径分布に焦点を当てて、圧縮成形挙動と成形体の充填構造を包括的に議論した。まず、実験的に塑性変形性が異なる粉体の圧縮挙動を解析し、異種材料混合粉体の成形性を予測した。さらに、付着性粒子の弾性圧縮および弾塑性圧縮挙動を DEM により解析し、粉体特性が成形体の充填構造に与える影響を検討した。そして、圧縮成形の実産業への応用例として全固体電池を想定し、全固体電池用電極の粉体圧縮プロセスを解析した。本論文はその研究成果をまとめたものであり、以下に本論文を構成する各章の概要を紹介する。

第1章では、本研究の背景及び目的について述べ、粉体圧縮プロセスに関する既往の研究と社会実装例をまとめた。そして、本研究の位置付けと目的を明確化した。

第2章では、粒子の塑性変形性を基準に選択した医薬品の粉体圧縮特性を評価し、錠剤強度の予測式を提案した。錠剤強度は、錠剤の重要な特性である崩壊性、溶出性、携帯性に強く影響するため特に重要である。しかし、実産業において、十分な錠剤強度を有する成形体を得るための粉体の混合比は経験則に基づいて決定されている。そのため、単一材料の特性から錠剤強度を予測する方法が必要とされている。本章では、粒子の塑性変形性に着目し、異種材料混合粉体の圧縮特性と成形性の関係を定量的に評価することを目的とした。塑性変形性の異なる異種材料混合粉体の圧縮特性は、粉体圧縮試験により得られた荷重-変位曲線から評価した。圧縮特性の評価には、Heckel 解析と圧縮エネルギー解析を用いた。Heckel 解析では、粉体の塑性変形性を表す粉体固有の定数 K に着目した。また、圧縮エネルギー解析では、塑性変形エネルギー E_p と弾性変形エネルギー E_e の比率 E_p/E_e を粉体の塑性変形性と仮定した。そして、圧縮特性と成形体の引張強度との定量的な関係を調査した。得られた関係と単一材料の圧縮特性に基づいて、混合粉体の圧縮性の予測式を提案した。Heckel 解析から得られた K と圧縮エネルギー解析から得られた E_p/E_e を組み合わせて錠剤強度の相関式を提案した。さらに、単一材料の圧縮特性と混合比を提案した式に代入することで、塑性変形性の異なる物質の混合粉体の錠剤強度を予測することに成功した。

第3章では、粒子の付着性を考慮した付着性粒子の弾性圧縮過程の DEM シミュレーションを行った。粒子径分布が充填構造に及ぼす影響を検討するために、最も単純な大小二成分粉体がよく用いられる。大小二成分粉体において、小粒子の体積割合が 0.3 のとき最も空隙率が低下する。これまで粉体層の充填構造に関する多くの先行研究では、微細粒子において重要な粒子間付着力は無視されていた。そこで、サイズ二峰性を有する付着性粒子の弾性圧縮プロセスを計算し、付着力と粒径比が圧縮特性、成形体の空隙率、配位数、接触数に及ぼす影響を検討した。接触モデルには付着性モデルである JKR モデルを適用した。粒径比 4 において、先行研究と同様に非付着性粒子が自然充填時に最密充填を示す小粒子混合割合は 0.3 だったが、付着性粒子では 0.2 に変化した。これは、小粒子間の凝集に起因すると考えられる。また、粒径比 4 の圧縮中の平均配位数は、粒径比 1, 2 の平均配位数に比べて大きかった。理論的な規則充填において、粒径比が 4.5 以上の場合、大粒子の間の空隙に小粒子が入り込む。粉体充填はランダム充填となるため、粒径比 4 で大粒子間に小粒子が入り込むことができるのだと考えられる。さらに、粒子の付着性が強い条件においても、高圧圧縮後は付着による疎充填が改善した。また、大粒子間接触は除荷後に著しく減少した。すなわち、粉体層内部の接触割合が粒子間付着力の有無によって変化した。この結果から、同じような空隙率を示す条件でも、付着性粒子では成形体内部の粒子間接触割合は

異なるということが示された。

第4章では、付着性粒子の塑性変形性を考慮した弾塑性圧縮過程のDEMシミュレーションを行った。粒子の付着性と塑性変形性が粉体の圧縮挙動に及ぼす影響については、複数の因子の相互作用が考えられるため、詳細な解析が求められる。そこで、付着性粒子の弾塑性変形モデルであるEEPAモデルを適用した数値解析により、粒子径と粒子の塑性変形性が異なる二成分混合粉体の混合割合を変化させたときの粉体の圧縮挙動と成形体構造を評価した。まず、異なる塑性変形性を有する粉体に小粒子を添加し、圧縮エネルギーを解析した。単分散条件および大小二成分系ともに、粒子の塑性変形性 λ_p が増加すると、粉体層の塑性変形性を表す E_p/E_e も増加した。また、小粒子の添加によっても、 E_p/E_e が増加した。弾性モデルの場合は小粒子混合割合0.3で最も空隙率が小さくなったが、高い塑性変形性条件では小粒子混合割合0.5が最も空隙率が小さくなった。つまり、粒子の塑性変形性によって最密となる小粒子混合割合が変化することが明らかとなった。また、弾性粉体と塑性粉体の混合粉体において、粉体の混合割合を変化させた粉体圧縮プロセスを計算し、巨視的および微視的な粉体特性を評価した。その結果、塑性粉体の割合が増加すると、弾性粉体同士の接触面積の減少量に比べて、塑性粉体同士の接触面積が著しく増加した。これは、塑性粒子のほうが圧縮力によって塑性変形を起こしやすく、接触界面を増加させやすいことに起因する。以上より、小粒子の塑性変形性が巨視的および微視的な粉体特性の両方に影響を及ぼすことを実証した。材料の塑性変形性に基づいて、最適な小粒子の添加割合を決定することが重要であることが示された。

第5章では、粉体圧縮の産業への応用として全固体電池を想定し、全固体電池用電極の粉体圧縮プロセスを解析した。実験では、高い塑性変形性を有する固体電解質であるLPSCIの粒子径分布を変化させ、相対密度と電気化学特性を評価した。LPSCIの粒子径分布は粉碎処理により分布幅が小さくなった。LPSCI原末と粉碎したLPSCIの混合割合を変更して混合し、得られた成形体をインピーダンス測定により評価した。固体電解質の粒子径分布の分布幅が大きい場合、イオン伝導性が改善することが明らかとなった。さらに、固体電解質の粒子径分布が電極構造に及ぼす影響を調べるため、実際の粒子径分布を考慮したDEMシミュレーションを行い、得られた電極の空隙率や屈曲度を評価した。EEPAパラメータは第4章で得られたパラメータ決定法を用いて設定し、圧縮プロセスは無限平板を仮定して計算した。相対密度は実験の傾向と一致したが、絶対値は実験値と異なった。また、数値解析より得られた粉体層を用いて、最短経路探索アルゴリズムにより屈曲度を評価した。得られた電極構造の屈曲度は、実験の屈曲度と定量的には一致しなかった。これは数値解析において粒界抵抗を無視していることに起因していると考えられたため、イオンが通過する粒子数を考慮した修正屈曲度を定義した。その結果、LPSCIの粉碎量が増加するにつれて通過する粒子数が増加するため、屈曲度も増加することがわかった。粒界抵抗を考慮した最短経路探索と組み合わせたDEM解析により、全固体電池用電極の構造と電気化学特性の評価が可能であることが示唆された。

第6章では、本研究で得られた知見を総括した。

審査結果の要旨

粉体圧縮は、粉体に直接圧縮力をかけることで成形体を作製する粉体成形手法の一つである。低コストで大量生産に向いている利点から幅広い産業分野において活用されている。本論文は、付着性粉体の弾塑性圧縮プロセスの緻密化現象を実験と数値計算により解析し、圧縮成形挙動と成形体の充填構造を包括的に議論したものであり、以下の成果を得ている。

(1) 粒子の塑性変形性を基準に選択した医薬品の粉体圧縮特性を実験的に評価し、錠剤強度の予測式を提案した。まず、粉体圧縮試験により得られた荷重-変位曲線から Heckel 解析と圧縮エネルギー解析を用いて、異種材料混合粉体の圧縮特性を評価した。そして、圧縮特性と成形体の引張強度との定量的な関係を調査することで、2種類の解析手法を組み合わせ、錠剤強度の相関式を提案し、塑性変形性の異なる物質の混合粉体の錠剤強度を予測することに成功した。

(2) 粒子の付着性を考慮した付着性粒子の弾性圧縮過程の数値シミュレーションを行い、大小二成分粉体の粒径比と付着力が充填・圧縮過程に及ぼす影響を検討した。付着性粒子では、粉体層が最密となる小粒子混合割合が小さくなることを明らかにした。また、異なる付着力の粒子からなる粉体層は同じ空隙率を示す場合でも、成形体内部の粒子間接触割合は異なるということを実証した。

(3) 付着性粒子の塑性変形性を考慮した弾塑性圧縮過程の数値シミュレーションを行い、粒子径と粒子の塑性変形性が異なる二成分混合粉体の混合割合を変化させたときの粉体の圧縮挙動と成形体構造を評価した。高い塑性変形性の粒子の場合、小粒子添加によって粉体層が最密となる小粒子混合割合が大きくなることを明らかにした。また、塑性粒子の割合が増加すると、塑性粉体同士の接触面積が著しく増加することを見出した。以上より、材料の塑性変形性に基づいた、最適な小粒子混合割合の決定の重要性を示した。

(4) 粉体圧縮の産業への応用として全固体電池を想定し、全固体電池用電極の粉体圧縮プロセスを解析した。高い塑性変形性を有する電池材料粒子の粒子径分布が圧縮成型体の空隙率と電池性能に与える影響を実験と数値計算を用いて検討した。実験的に、粒子径分布の分布幅が大きい粒子を用いた場合、イオン伝導性が改善することを明らかにした。また、粒界抵抗を考慮した最短経路探索と組み合わせた数値解析により、全固体電池用電極の構造と電気化学特性の評価が可能であることが示唆された。

以上の諸成果は、全固体電池の電極活物質と固体電解質の界面構築に関して重要な知見を提供するものであり、全固体電池の学術・産業上の発展に大きく貢献するものである。また、申請者が今後自立して研究活動を行う上で必要とされる能力と学識が備わっていることを証したものである。